

物理化学 实验指导

主 编 董迨传 郑新生



河南大学出版社

064-33

269-

448268

物理化学实验指导

主 编 董迨传 郑新生

副主编 (按姓氏笔画排列)

王 岩 刘双月

胡付欣 陈定法

江苏工业学院图书馆
藏书章

河南大学出版社

0110062

物理化学实验指导

主 编 董迨传
郑新生
责任编辑 马尚文

河南大学出版社出版
(开封市明伦街 85 号)
河南省新华书店发行
河南大学出版社电脑照排
河南大学印刷厂印刷

开本:850×1168 1/32 印张:9.625 字数:241 千字
1997 年 9 月第 1 版 1997 年 9 月第 1 次印刷
印数:1—2000 定价:9.30 元

ISBN7-81041-425-9/O · 105

前 言

物理化学实验是高等学校化学系及其相近专业本、专科学生必修的一门基础课。为了提高物理化学实验教师驾驭教材的能力,提高物理化学实验教学的质量,我们在广泛收集了各高校物理化学实验教改成果的基础上,系统总结我们十几年来来的教学经验,深入研讨物理化学实验技术,编着了这部方便教与学的《物理化学实验指导》。

本书按照《物理化学实验教学大纲》的要求,结合大多数高等学校仪器设备现状,针对常开的 26 个实验进行编写。每一实验指导内容的编写,分为实验体系与方法评述、影响实验结果因素或实验条件选择、实验注意事项、实验结果要求与文献值、实验故障分析与排除、思考题解答以及附录等项目。本书拓宽了物理化学实验的深度和广度,深化了师生对物理化学研究方法全貌的了解及对实验基本设计思想的理解,是物理化学实验教材的补充和延伸,可与物理化学实验教材配套使用。

本书既便于教师进行实验前的准备和实验中的指导,又能开拓学生视野,有利于学生更好地完成物理化学实验。

本书可作为综合性大学和高等师范院校化学系师生的教学参考书,亦可供其他大专院校及从事物理化学实验工作的人员参考。

参加本书编写工作的有董迨传(实验一、五、十八、二十和二十三)、郑新生(实验二、十、二十和二十二)、胡付欣(实验三、四、九和十七)、王岩(实验十一、十二、十五和十六)、骆定法(实验七、八、十三、二十四和二十五)、唐乃红(实验十九和二十六)及刘双月(实验六、十四和二十五)等同志,许春董同志参加了附录及部分实验的

编写工作,全书最后由董迥传同志统稿。在编写过程中,得到了郑州大学苏运来副教授的支持和帮助,谨此表示衷心感谢。

本书经河南省高等学校教材管理委员会评审,列为高等学校教参教材,并按国家和河南省有关文件规定给予了出版补贴。

由于我们的水平有限,书中存在的缺点和错误在所难免,热情希望读者给予批评指正。

编 者

1997年3月

目 录

I 热 力 学

实验一	液体饱和蒸气压的测定	(1)
实验二	燃烧热的测定	(12)
实验三	溶解热的测定	(28)
实验四	挥发性双液系 T - x 相图的绘制	(41)
实验五	二组分金属相图的绘制	(55)
实验六	三液系相图的绘制——溶解度法	(65)
实验七	差热分析	(72)
实验八	用分光光度法测定弱电解质的电离常数	(88)
实验九	气相色谱法测定无限稀释溶液的活度系数	(95)
实验十	凝固点降低法测定摩尔质量	(108)

I 动 力 学

实验十一	过氧化氢分解反应速率常数的测定	(118)
实验十二	蔗糖水解反应速率常数的测定	(129)
实验十三	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	(138)
实验十四	催化剂活性的测定——甲醇分解	(145)
实验十五	丙酮碘化反应速率常数的测定	(154)

I 电 化 学

实验十六	离子迁移数的测定·····	(163)
实验十七	电导法测定弱电解质的电离常数·····	(173)
实验十八	电动势的测定及其应用·····	(185)
实验十九	阳极极化曲线的测定·····	(196)

IV 表面性质与胶体化学

实验二十	液体表面张力的测定·····	(213)
实验二十一	沉降分析·····	(226)
实验二十二	胶体电泳速度的测定·····	(237)
实验二十三	粘度法测定高聚物的分子量·····	(252)

V 结 构 化 学

实验二十四	偶极矩的测定·····	(266)
实验二十五	磁化率的测定·····	(273)
实验二十六	X 射线衍射法测定晶胞常数——粉末法·····	(280)

物理化学实验教学基本要求·····	(295)
参考文献·····	(299)

1 热 力 学

实验一 液体饱和蒸气压的测定

一、实验方法与体系评述

压力是体系的一个重要参数,许多物质的物理化学性质,如熔点、沸点,以及吸附、溶解、扩散、化学平衡移动等物理化学过程都与压力有着密切的关系。压力测量是物理化学实验的主要操作技术之一,因此,体系压力的测量具有实用价值^[3]。

在一定温度下,与液体处于平衡状态时的蒸气压力,称为该温度下的饱和蒸气压。这里的平衡状态是指动态平衡。在某一温度下,被测液体处于密闭真空容器中,液体分子从表面逃逸成蒸气,同时蒸气分子因碰撞而凝结成液相。当两者的速率相等时,就达到了动态平衡,此时气相中蒸气密度不再改变,因而具有一定的饱和蒸气压。

测定液体饱和蒸气压,可深入了解纯液体饱和蒸气压和温度的关系——克劳修斯-克拉贝龙方程式,求算被测液体在实验温度范围内的平均摩尔气化热与正常沸点。

测定液体饱和蒸气压的方法主要有以下三种：

1. 饱和气流法

在一定温度和压力下，通过一定体积已被待测液体所饱和的气流，用某物质完全吸收，然后称量吸收物质增加的重量，便可计算蒸气的分压，这个分压就是该温度下被测液体的饱和蒸气压。此法一般适用于蒸气压比较小的液体。

2. 静态法

在某一温度下将被测液体放在一个密闭的体系中，直接测量其饱和蒸气压，此法一般适用于蒸气压比较大的液体。

3. 动态法

利用当液体的蒸气压与外压相等时液体沸腾的原理，测定液体在不同外压时的沸点就可求出不同温度下的蒸气压。

这些方法中以静态法准确性较高，即便蒸气压只有 $1\ 333\text{Pa}$ (10mmHg) 左右也可测定。静态法以等位计的两臂液面等高来观察平衡较灵敏，被测液体所吸收或溶解的气体和比欲测液体有更大挥发性的杂质能大部分被除去。但对较高温度下的蒸气压测定，由于温度难以控制而准确度较差。动态法的优点是对温度的控制要求不高，对于沸点低于 100°C 的液体，如四氯化碳、丙酮、氯仿、乙酸乙酯、乙酸等亦可达到一定的精确度。饱和气流法不仅可测液体的饱和蒸气压，亦可测定固态易挥发物质，如碘的蒸气压。它的缺点是通常不易达到真正的饱和状态，因此实测值偏低。故这种方法通常只用来求溶液蒸气压的相对降低。

在基础物理化学实验中，“液体饱和蒸气压的测定”是典型实验之一。对于这一实验，以往的被测物质是苯，热浴介质是水。以苯作为被测物质，其缺陷有三：其一是苯蒸气对人体有害，其二是苯会造成环境污染，其三是苯作为实验材料其实验费用高。因此，在“液体饱和蒸气压的测定”实验中，改进和选择新的被测物质和热浴介质很有必要。

现在,被测物质一般为异丙醇、环己烷或四氯化碳。有的学校经过多次实验,将被测物质由苯改为水,将热浴物质改为氯化钠稀溶液,也可以达到同样的教学目的和效果,而且新的被测物质水和热浴介质氯化钠稀溶液均无毒,对人体和环境无污染,价格便宜,实验费用较低,克服了以往这一实验的缺陷。

二、静态法测定液体饱和蒸气压仪器装置

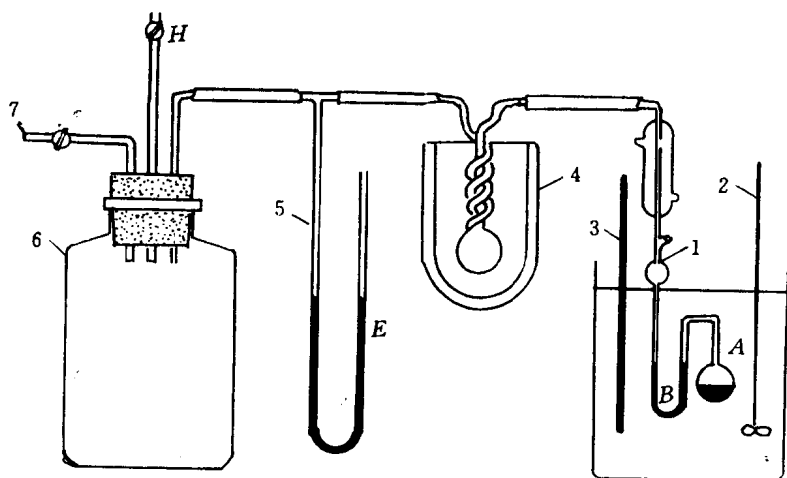


图 1-1 测定液体饱和蒸气压装置

1. 等位计 2. 搅拌器 3. 温度计 4. 冷阱 5. U 型水银压力计
6. 稳压瓶 7. 接真空泵

三、实验注意事项(静态法)^[2]

【1】真空泵在开泵前,必须观察油标窗中油面的高低。若油面

低于油标直径的 $3/4$, 不可启动。

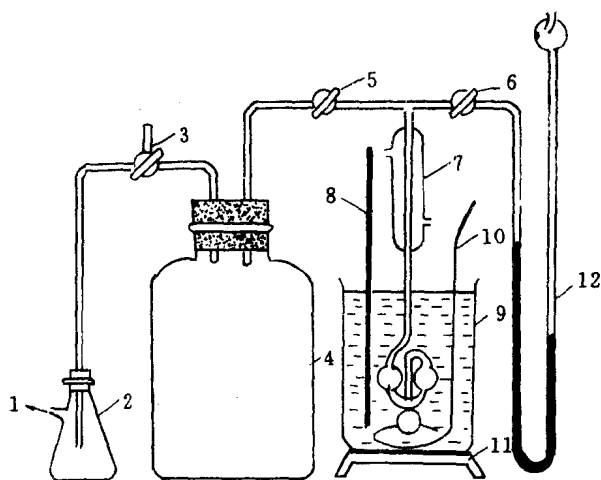


图 1-2 测定液体蒸气压装置图

1. 接抽气泵 2. 干燥瓶 3. 三通活塞 4. 贮气瓶 5, 6. 二通活塞
7. 连冷凝管的等压计 8. 水银温度计 9. 水浴 10. 搅拌器
11. 电炉 12. 水银压力计

【2】开泵前,必须用手将主轮按箭头方向旋转数圈,以排出泵中的存油,否则将喷油闷车。

【3】在开泵前,首先将三通(或 H 或 3)活塞慢慢与系统接通,抽气的速度以气泡一个个逸出为宜,这样可以避免等位计内液体沸腾过剧,致使 B 管内的液体抽尽(完)。

【4】等位计中 A, B 液面间的空气必须排除干净(图 1-1)。

【5】液体蒸气压与温度有关,故测定过程控温精度须在 $\pm 0.1 \sim \pm 0.2 \text{K}$ 。

【6】在升温时需随时注意调节活塞 H 使等位计 B 管液面保持等位,不发生沸腾,也不能使液体倒灌入 A 球内。

【7】在停止实验时,应缓慢地先将三通活塞打开,使系统通大

气,再使抽气泵通大气(防止泵中的油倒灌),然后切断电源,最后关闭冷却水,使实验装置复原。为使系统通入大气或使系统减压以缓慢速度进行,可将三通活塞通大气的管子拉成尖口;如图 1-4^[1]。

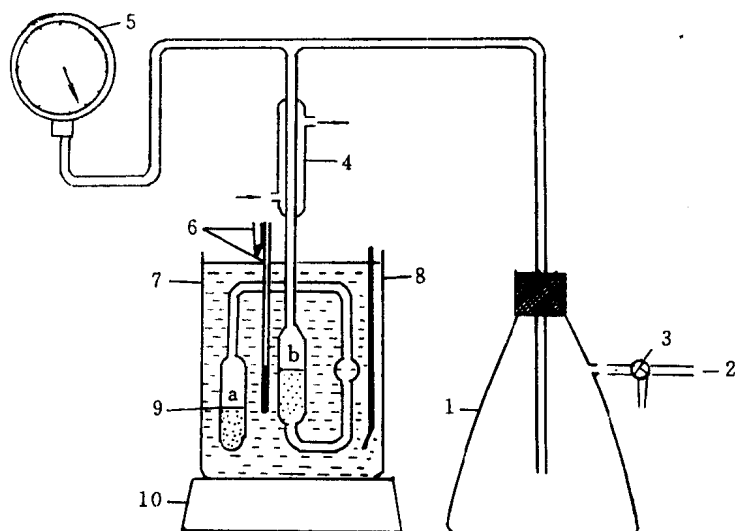


图 1-3 纯液体饱和蒸气压测定装置示意图

1. 缓冲瓶 2. 通抽气泵 3. 三通活塞 4. 冷凝管 5. 真空表
6. 测温温度计及露茎校正温度计 7. 盛水大烧杯 8. 电加热器
9. 平衡管 10. 磁力搅拌器

【8】标准汞柱高是指 0°C 时的汞柱高。由于汞的密度随温度改变以及刻度尺的热膨胀,因此当使用汞柱压力计时温度若不是 0°C ,则必须对压力计进行校正。

【9】整个实验过程中,要严防空气倒灌,否则,实验要重做。为了防止空气倒灌,在每次读取平衡温度和平衡压力数据前,应先关闭活塞 G,然后缓慢减压,使空气缓缓进入测量系统。

【10】等压计的封闭液,过去一般使用水银或液体石蜡。但水

银在灌装时容易散落外面,污染环境,而液体石蜡本身有一定蒸气压,会影响测量结果,所以建议采用蒸气压极小的硅油做封闭液。

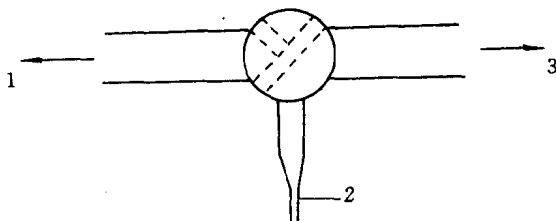


图 1-4 三通活塞工作状态示意图

1. 接系统 2. 通大气的毛细管 3. 接抽气泵

四、影响实验结果的因素

1. ΔH_m 的误差传递表达式

实验最大相对误差

已知
$$\Delta H_m = \frac{2.303RT_1T_2 \lg(p_2/p_1)}{T_2 - T_1}$$

则
$$\frac{d(\Delta H_m)}{\Delta H_m} = \frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} + \frac{d(\lg(p_2/p_1))}{\lg(p_2/p_1)} + \frac{d(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1}$$

即
$$\begin{aligned} \frac{\Delta(\Delta H_m)}{\Delta H_m} = & \frac{\Delta T_1}{T_1} + \frac{\Delta T_2}{T_2} + \frac{\Delta p_1}{2.303p_1 \lg(p_2/p_1)} \\ & + \frac{\Delta p_2}{2.303p_2 \lg(p_2/p_1)} + \frac{\Delta T_2 + \Delta T_1}{T_2 - T_1} \end{aligned} \quad (1)$$

若以 CCl_4 作为实验体系,假定

$$T_1 = 313.0 \pm 0.1 \text{ K}, \quad p_1 = 216 \pm 1 \text{ mmHg}^*$$

$$T_2 = 323.0 \pm 0.1 \text{ K}, \quad p_2 = 317 \pm 1 \text{ mmHg}$$

将数值代入(1)得

$$\frac{\Delta(\Delta H_m)}{\Delta H_m} = \frac{0.1}{313} + \frac{0.1}{323} + \frac{1}{2.030 \times 216 \times \lg(317/216)}$$

* 现用物理化学实验仪器仍用 mmHg 表示压力,故本书保留旧压力单位。

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2.303 \times 317 \times \lg(317/216)} + \frac{0.1+0.1}{323-313} \\
& = 0.00032 + 0.00031 + 0.02 + 0.0121 + 0.0082 \\
& = 0.041 \approx 4\%
\end{aligned}$$

实验最大相对误差为4%。由计算可看出,误差主要来源于温度的测量,因此要严格注意控温和测温。

2. 液体上方空气没抽尽,影响饱和蒸气压测定值的准确度。

五、实验分析与故障排除(静态法)

实验现象:在排除液体上方空气的过程中,当抽气抽到一定时间后,U型压力计中 Δh 的数值不再发生变化。

分析:这有两种可能。(1)若B管液体中有气泡通过,这表明空气已经排尽,A,B液面上的空间已全部为液体蒸气充满;(2)若B管液体中无气泡通过,可能是系统已达到机械真空泵的极限真空(事实上机械真空泵可达到的极限真空为0.1333Pa, Δh 几乎接近101325Pa,一般的实验达不到这样高的真空度)。出现这种现象通常是真空泵年久失修,极限真空度显著下降所致。应维修或更换真空泵。

六、实验结果要求及文献值^[2]

1. 结果要求

实验所得 $\lg p-1/T$ 图线性良好,所求出的平均摩尔气化热的相对误差应在3%以内。以异丙醇作为实验体系,正常沸点是 $(355.7 \pm 1)\text{K}$ 。

2. 文献值

异丙醇在247.1~355.7K范围内的蒸气压见下表:

T/K	247.1	275.6	297.0	312.7	341.0	355.7
p/Pa	133.32	1333.2	5332.8	13332	53328	101323

摘自: Handbook of Chemistry and Physics. 58th ED. D-194

按上述文献所列的 p 和 T 值用最小二乘法处理所得在 247.1 ~ 355.7 K 间的平均摩尔气化热为 $\Delta_v H_m = 42.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 正己烷和环己烷的某些热力学数据

	正己烷	环己烷
b. P. $^{\circ}\text{C}$	68.95	80.75
$\Delta_v H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	31.91	32.76

七、实验参考数据与计算结果

实验体系为异丙醇^[2]

室温 295.2 K, 大气压 101.75 kPa, 温度校正系数 = 0.9960

T/K	$\Delta h / \text{kPa}$
298.2	95.792
303.2	93.926
308.2	91.326
313.2	87.819
318.2	83.806
323.2	78.034

计算结果:

$$\Delta_v H_m = 42.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_{\text{正常沸点}} = 3.557 \times 10^2 \text{ K}$$

八、测定纯液体饱和蒸气压实验的改进^[4]

在纯液体饱和蒸气压的测定中, 在调节[图 1-5(a)] B, C 两管中液面或降低环境温度时, 容易引起空气或液体倒吸入 A 腔中而失败。为了防止这一点, 可采用图 1-5(b) 型平衡管, 可以有效地克

服倒吸现象,使实验操作简便易行,结果准确。其优点如下:

(1) 可以方便地加入或取出被测液体。

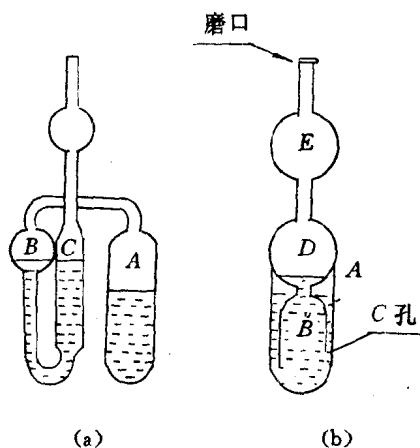


图 1-5 平衡管

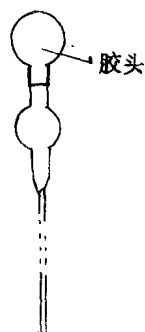


图 1-6 长毛细滴管

(2) 被测液体易于达成热平衡。当 A 中的压力大于 D 中时, A 中液面下降, B 中液面上升。当 A 中液面降至 C 孔时, 气体从 C 孔进入 B 腔中, 使 A 中液面又上升封闭住 C 孔。这样, 迫使 A 中的气体呈一个一个气泡, 从 C 孔冒出, 搅动被测液体, 使体系的温度趋于均匀, 较快地达成热平衡。

(3) 不会发生倒吸。当 D 中压力大于 A 中压力时, 被测液体至多充满 A 腔, 而 B 中的液面尚在 C 孔之上, 空气无法进入 A 腔, 这就不致于引起倒吸。

(4) 可直接观察 A 腔内空气排出的程度。由于不会引起倒吸, 因而可以增大 D 腔中压力, 使 A 腔内被测液的蒸气液化。观察不能被液化的气泡的大小即可判断空气是否排除到了实验误差允许的程度。实验证明在 A 腔中残留一个直径为 1mm 左右的小气泡, 便可认为 A 中的空气排到了实验允许的误差范围之内。但需注意, 不可使 A 腔中的气泡完全消失, 否则, A 中的液体将因无气化

中心而很难气化。为了重复进行实验,可用长毛细滴管(图 1-6)向 A 腔中吹入一个气泡。

九、思考题解答

1. 静态法能否用于测定溶液的蒸气压? 为什么?

本实验方法不能用于测定溶液的蒸气压。这是因为该法事先必须排除等位计中溶液上方空间的空气,当溶液蒸气充满溶液上方空间时,溶液的浓度已不是原来的浓度,此时测定的蒸气压与初始溶液的浓度不平衡,也就不是初始溶液的饱和蒸气压。

2. 温度愈高测出的蒸气压误差愈大,为什么?

有两个原因:(1)温度愈高,体系与环境间的热交换愈快,温度控制精度下降,测出的蒸气压误差较大;(2)温度愈高,液体的饱和蒸气压愈大,U 型压力计上 Δh 的读数愈小,则 $\Delta(\Delta h)/\Delta h$ 较大,导致最终结果 p 误差增大。

3. 在读水银柱压力差时是否能用一边的高度变化值的 2 倍来表示,为什么?

在读水银柱压力差时不能用一边的高度变化值的 2 倍来表示。这是因为 U 型管中两水银面上方的气相压力不一样,一个为大气压,一个为液体的饱和蒸气压,因此 U 型管中两边水银面高度变化值不一样,故不能用一边的高度变化值的 2 倍来表示 Δh 。

4. 测定液体饱和蒸气压装置中有一缓冲瓶,其作用是什么?

缓冲瓶的作用是:当抽气活塞开得过大时,可防止平衡管中的液体(例如苯、酒精液、异丙醇)或开口 U 型水银压力计中的汞抽到泵中和大气中去,使其暂存于缓冲瓶内;其次,可使整个系统真空度保持平稳。

十、附录

表 1-1 几种物质的蒸气压

物质的蒸气压按下式计算:

• 10 •