

高等学校教材

基础化学实验 4 物性参数与测定

马志广 庞秀言 主编



化学工业出版社

高等学校教材

基础化学实验 4

物性参数与测定

马志广 庞秀言 主编

霍树营 王 静 李 妍 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书为“基础化学实验”系列教材的一个分册。基础化学实验中所有物理量与反应参数测定的实验均集中在该分册。内容包括热力学、动力学、电化学、表面及胶体、物质结构、化学工程 6 部分,共 58 个实验。

本书可作为综合性大学化学、应用化学、高分子、材料、生物、环境、医学和药学等专业学生的教材,也可供相关领域的科研和技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学实验 4:物性参数与测定/马志广,庞秀言
主编.—北京:化学工业出版社,2009.5
高等学校教材
ISBN 978-7-122-02349-0

I. 基… II. ①马…②庞… III. 化学实验-高等学校-
教材 IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 027964 号

责任编辑:刘俊之
责任校对:陶燕华

文字编辑:陈 雨
装帧设计:杨 北

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张 11 字数 267 千字 2009 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

根据教育部《关于进一步深化本科教学改革、全面提高教学质量的若干意见》、《高等学校本科教学质量与教学改革工程》、《普通高等学校本科化学专业规范》等相关要求,在知识传授、能力培养、素质提高、协调发展的教育理念和以培养学生创新能力为核心的实验教学观念指导下,在研究化学实验教学与认知规律的基础上,将实验内容整合为基础型实验、综合型实验和研究创新型实验三大模块,形成“基础—综合—研究创新”交叉递进式三阶段实验教学新体系。学生在接受系统的实验基本知识、基本技术、基本操作训练的基础上,进行一些综合性、设计性实验训练,而后通过创新实验进入毕业论文与设计环节,完成实验教学与科研的对接。

《基础化学实验》系列教材是在上述实验教学体系框架下,以强化基础训练为核心,以培养学生良好的科学实验规范为主要教学目标,以化学实验原理、方法、手段、操作技能和仪器使用为主要内容,逐步培养学生文献查阅、科研选题、实验组织、实验实施、实验探索、结果分析与讨论、科研论文的撰写能力,培养学生创新能力,为综合化学实验和研究创新实验打下良好的基础。在实验教学内容上增加现代知识、现代技术容量,充分融合化学实验新设备、新方法、新技术、新手段,将最新科研成果转化为优质实验教学资源,从宏观上本着宽领域、渐进式、交互式、创新式、开放式来编排,将原隶属于《无机化学实验》、《有机化学实验》、《物理化学实验》、《分析化学实验》、《仪器分析实验》和《化工基础实验》的相关内容按照新的实验教学体系框架综合整编为《基础化学实验 1——基础知识与技能》、《基础化学实验 2——物质制备与分离》、《基础化学实验 3——分析检测与表征》、《基础化学实验 4——物性参数与测定》、《基础化学实验 5——综合设计与探索》五个分册,力争实现基础性和先进性的有机结合,教学与科研和应用的结合。

本系列图书可作为高等学校化学、化工、应用化学、材料化学、高分子材料与工程、药学、医学、生命科学、环境科学、环境工程、农林、师范院校等相关专业本科生基础化学实验教材,也可作为有关人员的参考用书。在使用时各校可结合具体的教学计划、教学时数、实验室条件等加以取舍,也可根据实际需要增减内容或提高要求等。

《基础化学实验 4——物性参数与测定》分册的第 1 章由王静、霍树营编写;第 2 章由霍树营编写,第 3 章由马志广编写,第 4 章、第 5 章由李妍编写,第 6 章由庞秀言编写,全书由马志广教授统稿。书中包括旧体系中无机化学实验、物理化学实验、化工基础实验等有关物性及反应参数测定等方面的内容。实验原理部分较为详细,力求实验前通过预习对有关

内容能有较深的理解。通过这些实验使学生掌握物性及反应参数测定的基本方法和技能，巩固和加深学生对相关化学原理的理解，从而提高对化学知识灵活运用能力。

本书的编写，参考了相关教材、国家标准和期刊文献等有关内容，在此深表谢意。

感谢河北大学化学与环境科学学院和化学工业出版社给予的大力支持。由于编者水平有限，本书肯定会有不少缺点，恳切希望读者批评指正。

编者
2009 年 2 月

目 录

第 1 章 热力学	1
实验 1 气体密度法测定二氧化碳的分子量	1
实验 2 阿伏加德罗常数的测定	3
实验 3 KNO_3 溶解度的测定	5
实验 4 纯液体的饱和蒸气压的测定	6
实验 5 凝固点降低法测量分子量	9
实验 6 重量法测定硫酸铜结晶水数目	11
实验 7 磺基水杨酸铁配合物稳定常数的测定	12
实验 8 离子交换法测定硫酸钙的溶度积	15
实验 9 液体或固体密度的测定	18
实验 10 热分析法测定含水盐的脱水温度和脱水量	20
实验 11 二元金属相图的绘制	23
实验 12 双液系的气液平衡相图	25
实验 13 滴定法绘制苯-乙酸-水三组分体系等温相图	28
实验 14 燃烧热的测定	31
实验 15 滴定法测定碘和碘离子平衡常数	33
实验 16 氨基甲酸铵分解平衡常数的测定	35
实验 17 化学反应热效应的测定	37
实验 18 气相色谱法测定二元溶液系活度系数	39
第 2 章 动力学	42
实验 19 溶液中化学反应速率常数的测定	42
实验 20 过氧化氢分解速率常数的测定	45
实验 21 蔗糖转化反应速率常数的测定	47
实验 22 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	49
实验 23 丙酮碘化反应速率常数的测定	52
实验 24 酶催化反应动力学参数的测定	54
实验 25 化学振荡反应动力学参数的测定	57
第 3 章 电化学	60
实验 26 用酸度计测定乙酸电离常数和电离度	60
实验 27 电导法测定弱电解质的电离常数	61
实验 28 氯离子选择电极法测定氯化铅的溶度积	64

实验 29	界面移动法测定离子迁移数	67
实验 30	电池电动势的测定和溶度积的测定	70
实验 31	阳极极化曲线的测定	73
实验 32	阴极极化曲线的测定	75
实验 33	电位-pH 曲线的测定	77
实验 34	氢超电位的测定	80
实验 35	电动势法测定化学反应的热力学函数变化值	82
第 4 章	表面及胶体	85
实验 36	电导法测定水溶液表面活性剂的临界胶束浓度	85
实验 37	溶液吸附法测定硅胶比表面	87
实验 38	溶液表面张力的测定	88
实验 39	黏度法测定高分子化合物的分子量	91
实验 40	胶体的制备及电泳	95
实验 41	沉降分析法测定碳酸钙的粒径分布	97
第 5 章	物质结构	102
实验 42	摩尔折射度的测定	102
实验 43	磁化率的测定	104
实验 44	分子偶极矩的测定	107
实验 45	X 射线衍射法测定晶胞常数	110
实验 46	分光光度法测定配合物的分裂能	113
第 6 章	化学工程	116
实验 47	液体流量测定与流量计校验	116
实验 48	离心泵特性曲线的测定	120
实验 49	固体流态化实验	124
实验 50	流化干燥速率曲线的测定	128
实验 51	管道流体阻力的测定	132
实验 52	液-液热交换系数及膜系数的测定	135
实验 53	连续填料精馏柱分离能力的测定	141
实验 54	气-固相内循环反应器的无梯度检验	144
实验 55	连续搅拌釜式反应器液体停留时间分布实验	149
实验 56	填料塔吸收传质系数的测定	155
实验 57	恒压过滤常数测定	159
实验 58	中空纤维超滤膜分离能力测定	162
参考文献		166

第 1 章 热 力 学

实验 1 气体密度法测定二氧化碳的分子量

一、实验目的

1. 巩固分析天平的称量操作。
2. 练习使用气体发生器。
3. 了解气体密度法测定气体分子量的原理和方法。

二、实验原理

分子量是指组成分子的所有原子的原子量的总和，分子量的符号为 M_r 。对于分子量的单位有两种说法。一种说法是：单位是道尔顿 (Dalton, Da, D)；另一种说法是：分子量为无量纲量，单位为 1。目前，分子量在中国的规范名称为“相对分子质量”。

分子量是物质分子或特定单元的平均质量与核素 ^{12}C （原子量为 12 的碳原子）原子质量的 $1/12$ 之比，等于分子中原子的原子量之和。如二氧化硫 (SO_2) 的分子量为 64.06，即一个硫原子和两个氧原子的原子量之和。

测定物质的分子量的常用方法有以下几种：气体密度法，杜马法，还有利用稀溶液的依数性来测定物质的分子量等方法。本实验采用气体密度法测定二氧化碳的分子量。

根据阿伏加德罗定律，在同温度和压力下，同体积的各种气体都含有相同数目的分子。因此在相同温度和相同压力下，两种相同体积的不同气体的质量 m_1 和 m_2 之比就等于它们的分子量 (M_1 和 M_2) 之比。

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad \text{或} \quad M_1 = \frac{m_1}{m_2} M_2 \quad (1)$$

这样，只要知道某气体在一定温度、压力下一定体积的质量 (m_1)，又知道另一种气体（已知的分子量为 M_2 ）在相同的条件下不同体积的质量，便可根据式(1) 求出气体的分子量 (M_1)。

本实验是把同体积的二氧化碳气体与空气（其平均分子量为 29.0）相比，这时，二氧化碳的分子量可根据下式计算。

$$M_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{air}}} \times 29.0 \quad (2)$$

m_{CO_2} 、 m_{air} 分别为同体积的二氧化碳和空气的质量， M_{CO_2} 为二氧化碳的分子量，当将一个玻璃容器，例如锥形瓶（其中充满了空气），先进行称重 (G_1)，然后将其充满二氧化碳并在同一温度和压力下称重 (G_2)，两者的质量之差 ($G_2 - G_1$) 也就是同体积的二氧化碳与

空气的质量之差，即：

$$m_{\text{CO}_2} - m_{\text{air}} = G_2 - G_1$$

所以

$$m_{\text{CO}_2} = (G_2 - G_1) + m_{\text{air}} \tag{3}$$

至于空气的质量 m_{air} ，可以用理想气体状态方程式，由瓶的容积 V ，实验时的温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 和压力 $p(\text{Pa})$ 计算出来，即：

$$m_{\text{air}} = \frac{29.0 p V}{R(273 + T)} \tag{4}$$

为了求出瓶的容积，可将瓶内充满水并称重 (G_3)，充满水的瓶（带塞）重和充满空气的瓶（带塞）重之差便是水与空气的质量之差。即 $m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{air}}$ ，实际上也就是水的质量（略去 m_{air} ）， $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 除以水的密度 ($1.00\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)，使得瓶的体积 V 。

这样，将 V 、 p 和 t 值代入式(4) 便求出 m_{air} ，进一步由式(3) 求出 m_{CO_2} ，最后将 m_{CO_2} 和 m_{air} 代入式(2) 便求出二氧化碳的分子量。

三、仪器与试剂

启普发生器；锥形瓶（150mL）；托盘天平；分析天平；大理石。

浓盐酸（工业）；浓硫酸（工业）；饱和 NaHCO_3 溶液。

四、实验步骤

1. 取一个洁净而且干燥的具塞锥形瓶，在分析天平上准确称量锥形瓶和塞子的质量 G_1 （准确至 0.0001g ）。

2. 从启普发生器中以大理石和浓盐酸为原料制取 CO_2 （或使用钢瓶中的二氧化碳气体），通过缓冲瓶、水、饱和 NaHCO_3 溶液、浓硫酸和玻璃丝，成为纯净干燥的 CO_2 之后，导入锥形瓶内。因为二氧化碳气体的相对密度大于空气，所以只需要把导气管插入瓶底，就可以把空气赶尽，等 $3\sim 4\text{min}$ 后，慢慢取出导气管，用塞子塞住瓶口（记住塞子应达到原来塞入的位置），再在分析天平上称得质量 G_2 （准确至 0.0001g ），然后重复通入二氧化碳气体和称重的操作，直到前后两次的质量差在 $1\sim 2\text{mg}$ 为止，这时可以认为瓶内的空气已完全被二氧化碳排出。此时的质量即为充满 CO_2 的锥形瓶和瓶塞的质量。

3. 往锥形瓶内装满水，塞好塞子（注意位置！）。再在托盘天平上称量 (G_3)。此时 G_3 为装满水的锥形瓶和瓶塞的质量。从求得的水的质量计算出锥形瓶的容积 V ，记下实验时的温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 和大气压 $p(\text{kPa})$ 。

五、数据处理

1. 根据测定结果，填写下列表格。

实验时的室温 $T/^{\circ}\text{C}$		实验时的大气压 p/kPa	
充满空气的瓶和塞重 G_1/g		充满 CO_2 的瓶和塞重 G_2/g	
充满水的瓶和塞重 G_3/g		瓶的容积 $V = \frac{G_3 - G_1}{1.00} / \text{mL}$	
空气重 m_{air}/g		$m_{\text{CO}_2} = (G_2 - G_1) + m_{\text{air}}/\text{g}$	
$M_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{air}}} \times 29.0$		误差/%	

2. 分析产生误差的主要原因。

六、思考题

1. 从气体发生器出来的二氧化碳中可能含有哪些杂质？如何除去它们？
2. 为什么充满二氧化碳的锥形瓶和塞子的质量要在分析天平上称量，而充满水的锥形瓶和塞子的质量可以在托盘天平上称量？

实验 2 阿伏加德罗常数的测定

一、实验目的

1. 了解电解法测定阿伏加德罗常数的原理和方法。
2. 练习电解操作以及分析天平的使用。

二、实验原理

阿伏加德罗常数是一个基本物理常数，它是指 1mol 物质所包含的实物粒子个数。阿伏加德罗常数在数值上与 0.012kg 基态¹²C 的原子数目相等。测定阿伏加德罗常数就是要准确确定一定质量物质所包含的原子个数，这是一个极富挑战性的课题。阿伏加德罗常数是联系宏观世界与微观世界的桥梁，也是实现用原子质量重新定义千克的有效途径。它的测定已经成为现代物理化学领域的前沿课题。对于在原子、分子层次和量子水平上研究和解决计量基准问题十分重要。

测定阿伏加德罗常数的方法有很多种，如 X 射线晶体密度法，功率天平法，单分子膜法，电解水法，电解铜法等。这些方法理论成熟，精确度较高。本实验采用电解 CuSO₄ 溶液法进行测定。

在实验中使用两块已知质量的铜片分别作阴极和阳极，以 CuSO₄ 溶液作电解质进行电解，则在阴极上 Cu²⁺ 获得电子后析出金属铜，沉积在铜片上，使 Cu 电极的质量增加；在阳极上等质量的金属铜溶解生成 Cu²⁺，进入溶液，因而铜片的质量减少。

阴极反应：
$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}$$

阳极反应：
$$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-}$$

电解时，电流强度为 $I(\text{A})$ ，则在时间 $t(\text{s})$ 内通过的总电量 $Q(\text{C})$ 是：

$$Q = It \quad (1)$$

假设在阴极上铜片的增加质量为 $m(\text{g})$ ，则每增加 1g 质量所需的电量为 $It/m(\text{C} \cdot \text{g}^{-1})$ ，因为 1mol 铜的质量为 63.5g，所以电解得到 1mol 铜所需的电量为：

$$Q \frac{It}{m} \times 63.5(\text{C}) \quad (2)$$

已知一个一价离子所带的电量（即一个电子带的电量）是 $1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ ，一个二价离子（Cu²⁺）所带的电量是 $2 \times 1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ ，则 1mol 铜所含的原子数为：

$$N_{\text{A}} = \frac{It \times 63.5}{m \times 2 \times 1.60 \times 10^{-19}} \quad (3)$$

同理，在阳极上铜的减重为 $m'(\text{g})$ ，则每消耗 1g 质量所需的电量为 It/m' ，同样也得出

1mol 铜所含的原子数目为：

$$N'_A = \frac{It \times 63.5}{m' \times 2 \times 1.60 \times 10^{-19}} \quad (4)$$

理论上，阴极上 Cu^{2+} 得到的电子数目和阳极上 Cu 失去的电子数目应该相等，因此在无副反应的情况下，阴极增加的质量应该等于阳极减少的质量，但往往因铜片不纯，含有一些重金属杂质，因而使阳极减少的质量一般比阴极增加的质量偏高，所以从阳极失重称得的结果有一定的误差，一般从阴极增重称得的结果计算的数据较为准确。

三、仪器与试剂

分析天平；毫安表；变阻箱；直流电源；电线；开关；烧杯（100mL）；量筒（100mL）。

CuSO_4 溶液（ $125\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）；无水酒精；纯紫铜片（ $3\text{cm} \times 5\text{cm}$ ）；砂纸；棉花。

四、实验步骤

1. 取 $3\text{cm} \times 5\text{cm}$ 纯紫铜片两块，分别用砂纸擦去表面氧化物，然后用水洗净，再用蘸有酒精的棉花擦净，晾干，待完全干后（放在一个干净、干燥的表面皿内），在分析天平上称重（精确至 0.0001g ）。一片作阴极，另一片作阳极（一黑色的接线柱连接阴极，以红色接线柱连接阳极）。

2. 在 100mL 烧杯中加入 80mL CuSO_4 溶液，将每个铜片的 $\frac{2}{3}$ 浸没在 CuSO_4 溶液中，两极的距离保持 1.5cm。然后按图 1 装好。

3. 直流电源的电压控制约 10V，实验开始时，电阻控制在 70Ω 左右。按下开关，迅速调节电阻使毫安表指针在 100mA 处，同时准确记下时间，通电 30min，拉下开关，停止电解，在整个电解期间，电流应保持稳定，如有变动可调节电阻以维持恒定。

4. 取下阴、阳极铜片放进水中漂洗，再在乙醇中漂洗，空气中晾干。不得擦拭电极表面，尤其要防止阴极上新生成的铜层脱落而产生误差。待完全干后，在分析天平上称量。

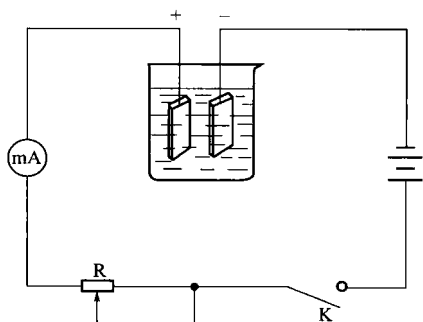


图 1 电解装置

mA—毫安表；K—开关；R—变阻器

五、数据处理

1. 根据测定结果，填写下列表格。

电极质量改变值/g	阴极	阳极
	电解后	电解前
	电解前	电解后
	阴极增重 $m =$	阳极失重 $m' =$
电解时间		
电流强度 I/A		
N_A 值		
误差/%		

2. 分析产生误差的主要原因。

六、思考题

1. 如果在电解过程中电流不能维持恒定, 对实验结果将有何影响?
2. 电解之后的电极, 特别是阴极为何要用水漂洗而不能冲洗?
3. 计算阿伏加德罗常数时, 为什么要以阴极增重为准?

实验 3 KNO_3 溶解度的测定

一、实验目的

1. 学习硝酸钾溶解度的粗略测定方法。
2. 绘制溶解度曲线, 了解 KNO_3 溶解度与温度的关系及其性质。

二、实验原理

盐类在水中的溶解度是指在一定温度下它们在饱和水溶液中的浓度, 一般以每 100g 水中溶解盐的质量 (g) 来表示。测定溶解度一般是将一定量的盐加入一定量的水中, 加热使其完全溶解, 然后令其冷却到一定温度 (在不断搅拌下) 至刚有晶体析出, 此时的溶液浓度就是该温度下的溶解度。

溶解度曲线变化规律: ①大多数固体物质的溶解度随温度升高而增大, 曲线为“陡升型”, 如硝酸钾; ②少数固体物质的溶解度受温度的影响很小, 曲线为“缓升型”, 如氯化钠; ③极少数固体物质的溶解度随温度的升高而减小, 曲线为“下降型”, 如氢氧化钙; ④气体物质的溶解度均随温度的升高而减小, 曲线也为“下降型”, 如氧气。通过溶解度曲线, 便可以看出溶解度与温度的关系。

本实验将相同质量的固体硝酸钾分别溶解在不等量的水中, 加热使其全部溶解, 得到一系列高温下的浓溶液, 当冷却到一定温度开始有晶体析出时, 溶液已达饱和。此时溶液的浓度便是该温度下的溶解度。然后, 以溶解度为纵坐标, 以温度为横坐标, 作溶解度随温度变化的曲线, 即为该物质的溶解度曲线。

三、仪器与试剂

吸量管; 烧杯 (400mL); 酒精灯; 温度计 (0~100℃); 大试管。

$\text{KNO}_3(\text{s})$ 。

四、实验步骤

1. 如图 1 所示, 预备干净大试管一支 (高 20cm), 配一双孔软木塞 (或橡皮塞)。一孔插入 100℃ 温度计, 使水银球距离管底 5mm, 另一孔插入有圈的细玻璃棒 (上下抽动起搅拌作用)。在托盘天平上准确称量 $\text{KNO}_3(\text{s})$ 5.0g 倒入大试管中, 并用吸量管准确加入蒸馏水 4mL, 装好带有温度计和

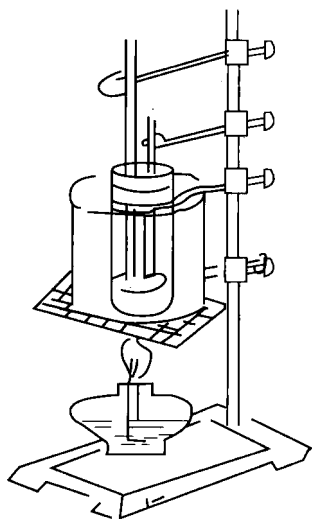


图 1 KNO_3 溶解度的测定装置图

搅拌棒的塞子，放在盛有 300mL 水的 400mL 的烧杯中（注意试管内液面略低于烧杯内水面！），搅拌管内液体，并在水浴加热条件下使其全部溶解。

2. 当试管内 $\text{KNO}_3(\text{s})$ 刚刚完全溶解后，将试管升起，离开水浴，任其自然冷却并不断搅拌，记录溶液内最初出现晶体时的温度 T_1 ，重复加热和冷却，使两次结果相符合。

3. 再继续补加三次蒸馏水，每次补加 2mL，重复上述操作，并记录溶液内结晶最初出现的温度 T_2 、 T_3 、 T_4 。

4. 将实验结果填入表 1 内，并以溶解度为纵坐标，以温度为横坐标，作出 KNO_3 溶解度曲线，并与标准溶解度曲线作对比。

5. 实验完毕，将 KNO_3 倒进回收瓶中。

五、数据处理

将测定结果添入下面表格。

表 1 溶解度测定结果

晶体质量/g	加水质量/mL	结晶出现的温度/℃	溶解度/(g/100g)
5	4		
5	6		
5	8		
5	10		

六、思考题

1. 在观察随温度下降有无晶体析出时，搅拌与不搅拌有何不同？
2. 在加热过程中，如果是管内的水有显著的蒸发时，对实验结果将有何影响？
3. 测定溶解度时，硝酸钾的质量及水的体积是否需要准确？测定装置应选用什么样的玻璃器皿较为合适？

实验 4 纯液体的饱和蒸气压的测定

一、实验目的

1. 用平衡管测定不同温度下液体的饱和蒸气压。
2. 了解纯液体的饱和蒸气压与温度的关系，明确克劳修斯-克拉贝龙（Clausius-Clapeyron）方程式的意义，并学会由图解法求其平均摩尔气化热和正常沸点。
3. 了解真空泵、恒温槽、气压计的使用及注意事项。

二、实验原理

在通常温度下（距离临界温度较远时），纯液体与其蒸气达平衡时的蒸气压称为该温度下液体的饱和蒸气压，简称蒸气压。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，液体分子中表面逃逸出蒸气，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，此时气相中的蒸气密度不再改变，因而具有一定

的饱和蒸气压。蒸发 1mol 液体所吸收的热量称为该温度下液体的摩尔气化热 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 。

液体的蒸气压随着温度的变化而变化，温度升高时，蒸气压增大，温度降低时，蒸气压降低，这主要与分子的动能有关。当蒸气压等于外界压力时，液体便沸腾，此时的温度称为沸点，外压不同时，液体沸点将相应改变，当外压为标准大气压 p_0 时，液体的沸点称为该液体的正常沸点。

液体的饱和蒸气压 p 与温度 T 的关系用克劳修斯-克拉贝龙方程式表示：

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT^2} \quad (1)$$

式中， R 为摩尔气体常数； $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 为在热力学温度 T 时纯液体的摩尔气化热。

假定 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 与温度无关（或因温度变化范围较小， $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 近似为常数），积分上式，得：

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT} + C \quad (2)$$

其中 C 为积分常数。

由此式可以看出，以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图，应为一直线，由斜率可求算液体的 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 。由直线上任一点 $M(x_1, y_1)$ 和直线斜率可求得对应 $N(1/T_b, \ln p^\ominus)$ 点的正常沸点 T_b 。

测定液体饱和蒸气压的方法很多，如：

(1) 静态法 在一定温度下，直接测量饱和蒸气压。此法适用于具有较大蒸气压的液体。

(2) 动态法 测量沸点随施加的外压力而变化的一种方法。液体上方的总压力可调，而且用一个大容器的缓冲瓶维持给定值，汞压力计测量压力值，加热液体待沸腾时测量其温度。

(3) 饱和气流法 在一定温度和压力下，用干燥气体缓慢地通过被测纯液体，使气流为该液体的蒸气所饱和。用吸收法测量蒸气量，进而计算出蒸气分压，此即该温度下被测纯液体的饱和蒸气压。该法适用于蒸气压较小的液体。

本实验采用静态法，即在某一温度下，直接测量饱和蒸气压。

实验中用普通恒温槽控制温度，利用压力计求得达平衡时丙酮的蒸气压。平衡管的封闭部分要浸在水中，实验所用仪器是纯液体饱和蒸气压测定装置，如图 1 所示。平衡管由 a 球和 U 形管 b、c 组成。平衡管以橡皮管与压力计相连。a 内装待测液体，当 a 球的液面上纯粹是待测液体的蒸气，而 b 管与 c 管的液面处于同一水平时，则表示 c 管液面上的（即 a 球液面上的蒸气压）与加在 b 管液面上的外压相等。此时，体系气液两相平衡的温度称为液体在此外压下的沸点。根据当时的大气压和压力计读数，即可求得该温度下液体的饱和蒸气压。

三、仪器与试剂

纯液体饱和蒸气压测定装置 1 套（图 1）；吸管一支。

丙酮（分析纯）。

四、实验步骤

1. 将待测液体装入样品管中，a 球约 2/3 体积，b 和 c 管各 1/2 体积。

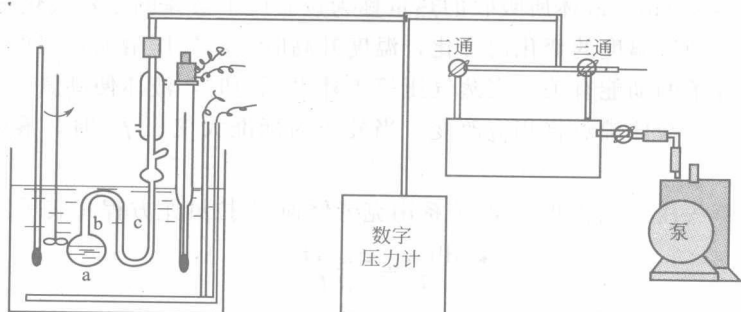


图1 液体饱和蒸气压测定装置示意图

2. 系统气密性检查。关闭活塞，旋转三通活塞使系统与真空泵连通，开动真空泵，抽气减压至压力计读数为 -50kPa 左右时，关闭活塞，使系统与真空泵、大气皆不通。观察压力计数字变化，判断系统是否漏气。如果漏气应设法消除漏气原因。

3. 排除 ac 弯管空间内的空气。ac 弯管空间内的压力包括两部分：一部分是待测液的蒸气压；另一部分是空气的压力。测定时，必须将其中的空气排除后，才能保证 c 管液面上的压力为液体的蒸气压。排除方法为：先将恒温槽温度调至第一个温度值（一般比室温高 $2\sim 3^\circ\text{C}$ 左右），抽气降压至液体轻微沸腾，此时 ab 弯管内的空气不断随蒸气经 b 管逸出，如此沸腾数分钟，可认为空气被排除干净。注意 ac 管必须放置于恒温水浴中的水面以下，否则其温度与水浴温度不同。

4. 饱和蒸气压的测定。当空气被排除干净，且体系温度恒定后，打开与平衡管相连的活塞，缓缓放入空气（切不可太快，以免空气倒灌入 ac 弯管中，如果发生空气倒灌，则须重新排除空气），直至 b 管、c 管中液面平齐，关闭活塞，当液面平齐且变化缓慢时，记录温度与数字压力计读数（如果放入空气过多，b 管中液面低于 c 管的液面，须抽气或升高温度，再调平齐）。然后，将恒温槽温度升高 $2\sim 3^\circ\text{C}$ ，因温度升高后，液体的饱和蒸气压增大，液体会不断沸腾。为了避免 b、c 管中液体大量蒸发，应随时打开调节平衡的活塞，缓缓放入少量空气，保持 b 管中气泡缓缓冒出。当体系温度恒定后，再次放入空气使 b、c 管液面平齐，记录温度和数字压力计读数。然后依次每升高 $2\sim 3^\circ\text{C}$ ，测定一次压差，总共测 $7\sim 8$ 个值。

五、数据处理

1. 数据记录及处理

大气压 $p_c = \underline{\hspace{2cm}} \text{kPa}$; 蒸气压 = 大气压 + 压力计读数

温度/ $^\circ\text{C}$	温度/K	$(1/T)/(\times 10^{-3} \text{K}^{-1})$	数字压差计读数/kPa	蒸气压 p/kPa	$\ln p(p/\text{kPa})$

2. 以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图，求出直线斜率，进而求出此温度间隔内丙酮的平均摩尔气化热 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 。利用外推法或直线方程可以求算出丙酮的正常沸点。

六、思考题

1. 为什么 ab 弯管中的空气要排除净？怎样防止空气倒灌？

2. 何时读取压力计数值, 所读数值是否是丙酮的饱和蒸气压?

实验 5 凝固点降低法测量分子量

一、实验目的

1. 测定水的凝固点降低值, 计算蔗糖的摩尔质量。
2. 掌握溶液凝固点的测定技术, 并加深对稀溶液依数性质的理解。

二、实验原理

物质的摩尔质量 (数值上为分子量) 是一个重要的物理化学数据, 其测定方法有许多种。凝固点降低法测定物质的摩尔质量是一个简单而比较准确的测定方法, 在实验和溶液理论的研究方面都具有重要意义。

对非挥发性溶质的二组分非电解质溶液, 当指定溶剂种类和数量后, 溶液的沸点升高值、凝固点降低值及渗透压数值等只取决于溶液中所含溶质分子的数目, 而与溶质本性无关。稀溶液的这种性质称为依数性。

溶剂的凝固点是指固态溶剂与液态溶剂达平衡时的温度。

溶液的凝固点是指固体溶剂与溶液达平衡时的温度 (这里只讨论固态是纯溶剂的情况)。

在非挥发性溶质形成的稀溶液中, 当凝固析出纯固体溶剂时, 则溶液的凝固点低于纯溶剂的凝固点, 如果溶质是非电解质, 则凝固点降低值 ΔT_f 与溶液的质量摩尔浓度 m_B 成正比。即:

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f m_B \quad (1)$$

式中, T_f^* 为纯溶剂的凝固点; T_f 为溶液的凝固点; m_B 为溶液中溶质 B 的质量摩尔浓度; K_f 为溶剂的质量摩尔凝固点降低常数。 K_f 的数值仅与溶剂的性质有关。表 1 给出了部分溶剂的凝固点降低常数。

表 1 几种溶剂的凝固点降低常数

溶剂	水	乙酸	苯	环己烷	环己醇	苯	三溴甲烷
T_f^*/K	273.15	289.75	278.65	279.65	297.05	383.5	280.95
$K_f/K \cdot kg \cdot mol^{-1}$	1.86	3.90	5.12	20	39.3	6.9	14.4

若称取一定量的溶质 $W_B(kg)$ 和溶剂 $W_A(kg)$, 配成稀溶液, 则此溶液的质量摩尔浓度为:

$$m_B = \frac{W_B}{M_B W_A} \quad (2)$$

式中, M_B 为溶质的摩尔质量, $kg \cdot mol^{-1}$ 。将该式代入式(1), 整理得:

$$M_B = K_f \frac{W_B}{W_A \Delta T_f} \quad (3)$$

若已知某溶剂的凝固点降低常数 K_f 值, 通过实验测定该溶液的凝固点降低值 ΔT_f , 即可根据式(3) 计算溶质的摩尔质量 M_B 。

显然, 全部实验操作归结为凝固点的精确测量。其方法是: 将溶液逐渐冷却成为过冷溶液, 然后通过搅拌 (或加入晶种) 促使溶剂结晶, 放出的凝固热使体系温度回升, 当放热与

散热达到平衡时，温度不再改变，此时固液两相平衡共存的温度，即为溶液的凝固点。本实验测纯溶剂与溶液凝固点之差，由于差值较小，所以测温应采用精密温度（温差）测量仪。

从相律看，溶剂与溶液的冷却曲线形状不同。对纯溶剂两相共存时，自由度 $f^* = 1 - 2 + 1 = 0$ ，冷却曲线形状如图 1(a) 所示，水平线段对应着纯溶剂的凝固点。对溶液两相共存时，自由度 $f^* = 2 - 2 + 1 = 1$ ，温度仍可下降，但由于溶剂凝固时放出凝固热而使温度回升，并且回升到最高点又开始下降，其冷却曲线如图 1(b) 所示，所以不出现水平线段。由于溶剂析出后，剩余溶液浓度逐渐增大，溶液的凝固点也要逐渐下降，在冷却曲线上得不到温度不变的水平线段。如果溶液的过冷程度不大，可以将温度回升的最高值作为溶液的凝固点；若过冷程度太大，则回升的最高温度不是原浓度溶液的凝固点，严格的作法应作冷却曲线，并按图 1(b) 中所示的方法加以校正。

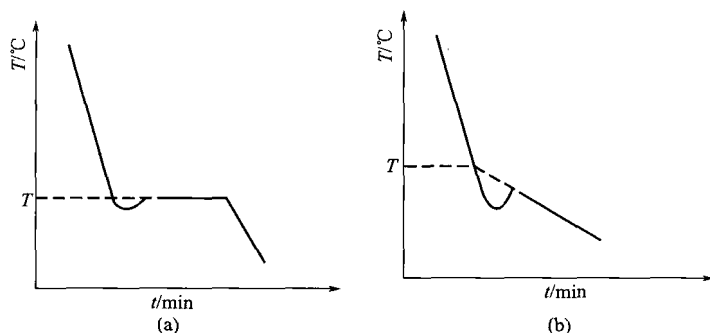


图 1 溶剂与溶液的冷却曲线

三、仪器与试剂

凝固点测定装置 1 套；分析天平 1 台；普通温度计 ($0 \sim 50^\circ\text{C}$ ，1 支)；压片机 1 台；移液管 2(5mL，1 支)。

蔗糖（分析纯）；粗盐。

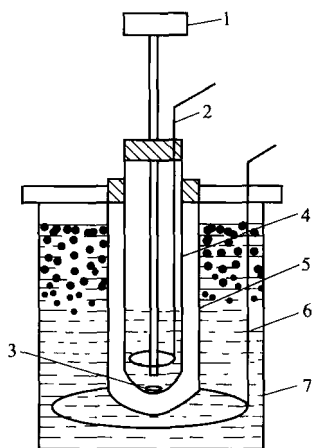


图 2 凝固点降低实验装置示意图

- 1—温度传感器；2—内管搅棒；
3—磁珠；4—凝固点管；
5—空气套管；6—寒剂
搅棒；7—冰槽

四、实验步骤

1. 调节寒剂的温度。取适量粗盐与冰水混合，使寒剂温度为 $-3 \sim -4^\circ\text{C}$ ，在实验过程中不断搅拌并不断补充碎冰，使寒剂保持此温度。寒剂温度对实验结果有很大影响，过高会导致冷却太慢，过低则测不出正确的凝固点。

2. 打开凝固点装置电源开关和数据处理程序。

3. 溶剂凝固点的测定。

测量装置如图 2 所示。用移液管向干净的凝固点管内加入已知温度的 25mL 纯水，插入温度传感器。将样品管直接插入寒剂中，开动搅拌，拉动搅棒。待温度回升后，缓慢均匀地搅拌，同时注意观察温差测量仪的数字变化，直到温度回升稳定为止，此温度即为水的近似凝固点。根据降温速度，调整寒剂温度。

取出凝固点管，使管中固体全部熔化，将凝固点管放在