

高等学校试用教材

应用物理化学 实 验

冯仰婕 邹文樵 主编

高等教育出版社

高等学校试用教材

应用物理化学实验

冯仰婕 邹文樵 主编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是为高等工业学校应用化学专业编写的教材。

本书在实验内容和实验技术等方面都比基础物理化学实验具有较高的层次。

全书共分六章,内容包括:热化学实验、相平衡实验、表面化学与胶体化学实验、化学反应动力学实验、电化学实验及结构化学实验。共编选了四十个实验。

本书除用作应用化学专业教材外,也可供其他专业学生及有关科技人员参考。

高等学校试用教材

应用物理化学实验

冯仰婕 邹文樵 主编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

祝桥新华印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 10.5 字数 252,000

1990年3月第1版 1990年3月第1次印刷

印数 0001—1,420

ISBN 7-04-002756-2/O·374

定价 2.60元

前 言

应用化学专业应培养学生具有较好的化学基础和较强的应用研究及技术开发能力。鉴于应用化学专业目前尚缺乏通用的教材,全国高等工业学校应用化学专业教材委员会经过调查研究,确定依照化学的四大学科选题,而不是按照某类产品或生产工艺组织编写专业基础课和专业课教材,以利于学生熟悉四大化学某些学科的应用。本书就是基于上述认识,根据1986年10月在清华大学召开的全国高等工业学校应用化学专业教材委员会第二次会议上制订的应用化学教材基本要求编写的。

本书的特点是以普通物理化学实验教材为基础,而在实验原理、实验技术与实验系统的选择上都力求比物理化学实验有较高的层次,并能更接近生产实际与科研的需要。全书分六章共有40个实验,内容涉及到物理化学各主要领域,即热化学实验、相平衡实验、表面化学与胶体化学实验、化学反应动力学实验、电化学实验和结构化学实验等。作为一门物理化学实验课程,为便于学生能较全面地了解上述各领域的实验本身系统,每章分“原理”和“实验”两大部分进行编写,并附有主要的参考资料。各校可根据自己特点与实验条件灵活选用。

参加编写本书的有:华东化工学院冯仰婕、邹文樵、王世容、方国女、宦全根、夏明思、陈涛、钟天耕、陈大勇等。南京化工学院殷琦;浙江大学宗汉兴、乔亦男;重庆大学张知臣;福州大学戴闽光等也提供了个别实验。最后,全书由冯仰婕、邹文樵统一整理汇编。

本书由北京大学刘万琪同志审阅,他提出了许多宝贵意见。华东化工学院秦松麟、高永煜、金丽萍、郑树亮、虞大红等也参加了有

关实验的组装与调试工作。在此,对他们的大力协助表示衷心感谢。

本书除作为应用化学专业实验教材外,也可供有关科技工作者参考。由于编者水平有限,书中有不当之处敬请读者批评指正。

编者 1988年4月

目 录

一、热化学实验

原理部分	1
1.1 量热基本原理	1
1.2 量热计类型	3
1.3 热漏的校正	7
1.4 量热实验中能当量的测定	11
实验部分	12
实验一 液体混合焓的测定	12
实验二 固体恒压平均摩尔热容的测定	18
实验三 温度滴定法测求弱酸的离解热	23
实验四 非量热法测求液体的比热	28
参考资料	33

二、相平衡实验

原理部分	34
2.1 相平衡的基本原理	34
2.2 气液平衡实验分类与方法	42
实验部分	55
实验五 二元气液平衡相图	55
实验六 低压下二元气液平衡相图	59
实验七 气相缔合的平衡常数	64
实验八 静态法溶液饱和和蒸气压测定	68
实验九 三元液-液平衡相图	71

实验十 固体饱和蒸气压测定	74
参考资料	77

三、表面与胶体化学实验

原理部分	79
3.1 表面张力	79
3.2 润湿与接触角	81
3.3 胶粒的电动电位	83
3.4 固体表面对气体的吸附	88
实验部分	97
实验十一 溶液表面吸附的测定	97
实验十二 临界胶束浓度(CMC)的测定	105
实验十三 固体临界表面张力的测定	107
实验十四 固体在液体中浸湿热的测定	113
实验十五 固体粉末接触角的测定	117
实验十六 胶粒 ζ 电位测定	120
实验十七 迎头色谱法测定多孔性固体的孔径分布	123
实验十八 重量法测定固体比表面和孔分布	128
实验十九 多孔高聚物膜流动电位的测定	133
实验二十 高聚物孔径分布的测定	142
参考资料	150

四、化学反应动力学实验

原理部分	152
4.1 概述	152
4.2 气固催化反应	156
4.3 气液相反应	165
4.4 热分析动力学	169

4.5 色谱催化反应动力学	176
实验部分	180
实验二十一 一氧化碳催化氧化反应动力学	180
实验二十二 乙醛液相氧化反应动力学	184
实验二十三 量热法测求液相反应动力学参数	189
实验二十四 非等温 DSC 研究固相热分解反应动力学	192
实验二十五 断流色谱研究气固催化反应动力学	196
参考资料	199

五、电 化 学 实 验

原理部分	200
5.1 电极极化的基本方法	200
5.2 三电极测量系统	204
5.3 稳态极化曲线的测量	207
5.4 暂态法测定电化学参数	214
5.5 动电位扫描法	222
5.6 交流阻抗法	228
实验部分	234
实验二十六 电动势法测求水溶液中盐酸的平均活度系数	234
实验二十七 静态法测定卤素对金属钝化过程的影响	239
实验二十八 多孔活性阴极制备及其活性测试	243
实验二十九 旋转圆盘电极测定电极过程动力学参数	247
实验三十 分解极化曲线研究平行反应的动力学	253
实验三十一 连续三角波电位扫描测定银在碱性溶液中的电化学 行为	258
实验三十二 交流电桥法测定金属-溶液的界面阻抗	262
实验三十三 暂态法测量多孔电极表面积	266
参考资料	270

六、结构化学实验

原理部分	271
6.1 光谱概述	271
6.2 双原子分子光谱	273
6.3 吸收定律	284
6.4 核磁共振(NMR)	285
6.5 顺磁共振	288
实验部分	294
实验三十四 氯化氢气体的红外光谱	294
实验三十五 红外氢键效应的观察	298
实验三十六 碘分子在可见光区的吸收光谱	300
实验三十七 共轭菁染料分子吸收光谱与一维势阱模型	306
实验三十八 乙基苯核磁共振谱的研究	311
实验三十九 电子顺磁共振——波谱参数的测量方法	315
实验四十 X射线晶体结构分析	319
参考资料	327

一、热化学实验

热化学是研究化学变化或物理变化中的热效应规律，它是化学热力学的一个重要分支。测定这些热效应的实验称为量热实验。

热化学数据主要通过量热实验获得。例如，物质的热容、生成热、相变热以及过程的自由焓变化等都可通过量热的手段而得到。对于化学过程的开发、能量的衡算与反应动力学的研究，热化学数据都是不可缺少的。

过程的热效应是用量热计(卡计)测定的。量热计的种类根据文献中公开报道的已有上百种之多，因操作模式与样品处理方法的不同而各具特色。本章除了介绍量热原理与常见的量热计类型外，结合有关实验介绍了量热实验的基本技术与方法。

原 理 部 分

1.1 量热基本原理

当在系统中进行一定的化学变化或物理变化时，系统与环境间的相互作用一般为体积功。在无非体积功交换时，按热力学第一定律，内能的变化 $dU = dQ - p_{\text{外}}dV$ 。如果过程在等容条件下进行，则 $dU = dQ_V$ ， $\Delta U = Q_V$ 。若在等压条件下进行，则 $dH = dQ_p$ 或 $\Delta H = Q_p$ 。在量热实验中，如果用等容量热计，实质上就是测系统的内能变化 ΔU ，用等压量热计就是测系统的焓变 ΔH 。

量热学中化学反应的内能变化与焓变分别为：

$$\Delta U = U(T, V, \xi_f) - U(T, V, \xi_i) \quad (1-1)$$

$$\Delta H = H(T, p, \xi_f) - H(T, p, \xi_i) \quad (1-2)$$

式中 ξ_i, ξ_f 分别代表最初和最终反应进度。

在化学反应的量热实验中,反应的始末状态必须确定,而有时往往这一步是很困难的,一般可从化学角度鉴别物质的化学式、结构式,或用物理方法如电性、光性、磁性等来确定反应的进度。

以常见的等压绝热式量热计为例,其工作原理可用图 1-1 表示。

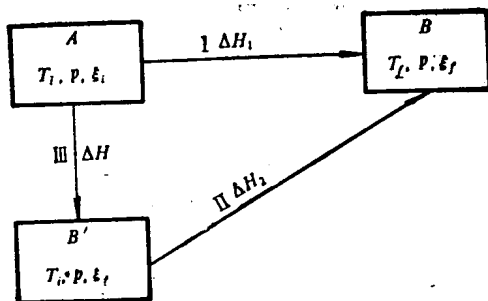


图 1-1 绝热式量热计工作原理示意图

在图 1-1 中,过程 I 是在绝热条件下由于反应焓变化而引起系统由状态 $A(T_i, p, \xi_i)$ 变化到状态 $B(T_f, p, \xi_f)$,过程 III 是假设状态 $A(T_i, p, \xi_i)$ 等温变化到状态 $B'(T_i, p, \xi_f)$ 。如果供给系统一定电能,则可使系统由状态 $B'(T_i, p, \xi_f)$ 变化到状态 $B(T_f, p, \xi_f)$ 。由于热漏是不可避免的,因此过程 I 的焓变不是零,而是热漏 Q_{L1} ,即

$$\Delta H_1 = H(T_f, p, \xi_f) - H(T_i, p, \xi_i) = Q_{L1} \quad (1-3)$$

对过程 II,即当供给系统一定的电能,使得从起始温度 T_i 变化到终了温度 T_f ,此时系统的焓变为:

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= H(T_f, p, \xi_f) - H(T_i, p, \xi_i) \\ &= W^{el} + Q_{L1} \end{aligned} \quad (1-4)$$

式中 W^{el} 为输入系统的电功, Q_L 为该过程的热漏。

将式(1-3)减去式(1-4), 可得等温反应焓变, 即:

$$\begin{aligned}\Delta H &= H(T_i, p, \xi_f) - H(T_i, p, \xi_i) \\ &= -W^{el} + Q_{L_i} - Q_{L_f}\end{aligned}\quad (1-5)$$

显然, 若是等容量热计, 则

$$\begin{aligned}\Delta U &= U(T_i, V, \xi_f) - U(T_i, V, \xi_i) \\ &= -W^{el} + Q_{L_i} - Q_{L_f}\end{aligned}\quad (1-6)$$

由上两式可求得等压或等容化学反应焓变。

1.2 量热计类型^[1]

量热计有各种类型, 但它们的基本组成都是相同的。所有量热计都有一个本体部分, 它包括搅拌器、加热器(或致冷器)以及温度测量装置等。被研究的过程就在它的内部发生。本体的周围如恒温夹套、真空夹套等就称为环境。根据本体部分与环境之间热交换的程度不同, 可把量热计分为三类: 绝热量热计、等温量热计、热导式量热计。

1. 绝热量热计

这类量热计的本体与环境之间没有热交换, 当然这只是一种理想模型, 因为, 本体与环境之间不可能绝对没有热交换, 所以一般只能近似视为绝热。为了达到绝热的效果, 一般采用真空夹套, 或在量热计的外壁表面涂以光亮层, 以尽量减少由于对流和辐射引起的热漏。另外, 也有把量热计的绝热套(环境)在整个量热过程中始终保持与量热体系的温度相同, 称为夹套跟踪量热计, 以达到绝热的目的。如果有一反应在绝热量热计中进行, 当一个放热或吸热的反应发生时, 量热计本体的温度要发生变化, 假如知道量热计本体以及其中所包含物质的总热容, 就可从其温度的变化方便地求出反应过程放出或吸收的热量。图 1-2 为该类型量热计的

一般结构。

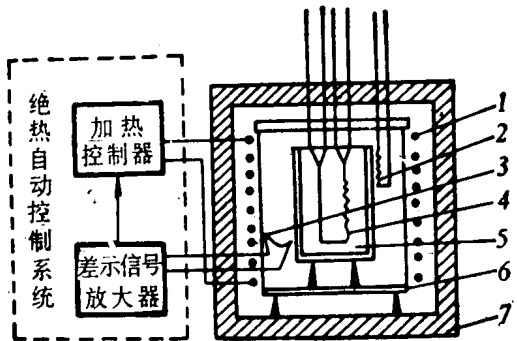


图 1-2 绝热量热计

1. 绝热套加热器 2. 电阻温度计 3. 热电偶 4. 加热器 5. 量热体系
6. 绝热套 7. 恒温夹套

绝热式量热计有结构简单、计算方便等优点，它的应用较为广泛，特别适宜于测量反应速度快且热效应大的反应。

2. 等热量热计

等热量热计一般又称相变量热计。这种量热计的本体与环境之间进行热交换时，两者的温度始终保持不变，并且等于环境的温度。过程放出或吸收的热量是借助于恒定温度的环境中所发生的某物理量变化来计算的。本生 (Bunsen) 冰量热计就是一种典型的等热量热计，如图 1-3 所示。冰量热计的本体被一层纯的固体冰所包围，而这固体冰与液相水处于相平衡。若在量热计本体中发生放热反应，则部分冰就溶化为水，反之若发生吸热反应，

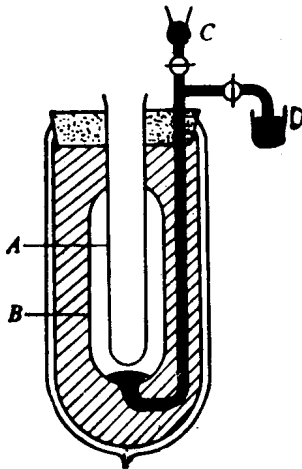


图 1-3 等热量热计

- A. 反应器 B. 冰套 C. 加料水银杯 D. 排汞储器

则部分水就凝结为冰。只要测量出作为环境的冰水平衡系统中，由于冰融化或水结冰所引起的体积变化，就可计算出反应过程的热效应。Bunsen 量热计除用 0°C 的冰水为环境介质外，更多的是使用高纯的二苯醚(熔点 28.9°C)、二苯甲烷(熔点 24.7°C)作为工作介质。

等温量热计适宜于测量一些反应时间长的慢反应，例如，聚合反应等。这类量热计具有准确度及灵敏度高的优点，一般最小可测至 0.01J，其精确度可达 0.05%。

除了相变量热计外，现在还发展了电补偿的等温量热计，如测混合焓的稀释型等温量热计就是其中之一^[6]。

3. 热导式量热计^[2]

此类量热计的本身与环境之间用导热性能良好的热导体联系起来。当量热计本身由于反应放出或吸收热量时，在热导体中就产生“热流”，直到反应结束又重新建立起热平衡。热导式量热计要求环境应是具有很大热容的受热器，它的温度不因“热流”的流入或流出而改变。沿热导体流过的热量大小可以由热导体的某物理量的变化而计算出来，通常是测量热导体与反应管(量热容器)之间温差来求得。图 1-4 热导式量热计是一个典型的例子。图中整个量热计完全被一个受控恒温块所包围，在反应室中产生热量传至金属块，引起均匀分布之中的热电偶产生一电动势，其值正比于两端温差，而传热速率也正比于温差的大小，因此，电动势也就正比于传热速率。如果将电动势(或温差)与时间作图 1-5，则曲线下的面积正比于反应中流出的总热量。

热量在量热计内产生之后，一部分向环境传递热量，另一部分则使体系温度升高，过程可用 Tian 方程来描述。

$$W = \frac{dQ}{dt} = \frac{K}{g} \Delta + \frac{C}{g} \cdot \frac{d\Delta}{dt} \quad (1-7)$$

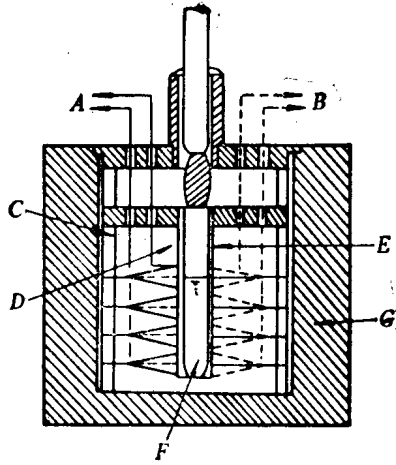


图1-4 热导式量热计

- A. 热电偶 B. 致冷器 C. 恒温导热体 D. 内室 E. 镀银夹套
F. 反应管 G. 恒温外套

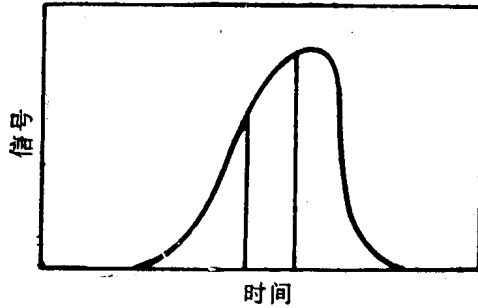


图1-5 热导式量热计热谱图

式中 W 为热功率, K 为导热系数, Δ 为环境中某物理量信号偏转量, 它与温差成正比, g 为一常数, C 为量热体系的热容。从图 1-5 可见, 整个过程热谱曲线从基线开始, 经过最高点又回到基线, 则 $d\Delta = 0$, 因此式(1-7)可简化为:

$$Q = \frac{K}{g} \cdot A = K_c \cdot A \quad (1-8)$$

式中 K 为量热计的“热量常数”， A 为热谱线包围的面积。由此可见，热导式量热计所测热量与热谱曲线的面积成比例，常数 K 可通过输入一定量的电能来标定求得。

热导式量热计不仅可用于测量一般过程的热量，而且更适用于研究速度慢、热量小的过程。例如，生物过程热效应，测量时间可长达 20 多小时。另外，此类量热计还可用来进行动力学研究。我国生产的 RD-3 型热导式自动量热计，它的精度可达 0.5%—1%，可测量 4J 以上的热效应。另外还有一种 RD-496 型示差热流微热量热计，工作温度范围从 -196—200°C，测温选用由 496 对热电偶组成的热电堆，具有灵敏度高的优点。

1.3 热漏的校正^[8]

量热计热漏是不可避免的，要准确进行热量测定就必须设法进行校正。通常的方法是假定在温度差较小的条件下，热漏遵从牛顿冷却规则，即：

$$Q = -K \int (T - T_e) dt \quad (1-9)$$

式中 K 为一热交换常数， T_e 为环境温度， t 为时间。根据热漏量大小程度，可采用下列几种不同的校正方法。

1. K 值大的量热计的热漏校正

假定有一放热反应，过程中压力保持恒定，反应进度从 ξ_i 变为 ξ_f ，并且假定这个量热计的 K 值足够大，反应后通过热交换回复到最初温度 T_i ，则过程的焓变为：

$$\Delta H = H(T_i, p, \xi_f) - H(T_i, p, \xi_i) = Q_{L_i} \quad (1-10)$$

若将实验测得的温度 T 与环境温度 T_e 之差对时间 t 作图，可得图 1-6。按照牛顿(Newton)冷却规则， Q_{L_i} 可由图中峰面积 A 求得，即：

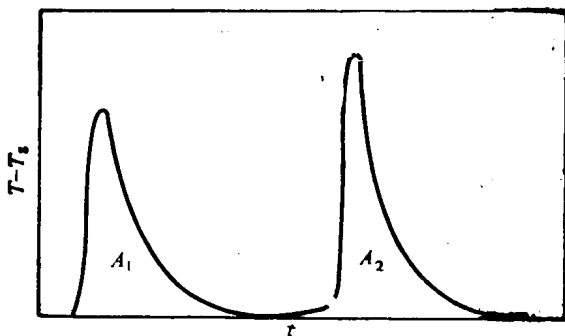


图 1-6 量热实验的温差($T - T_s$)对时间的热谱图

$$Q_{L_1} = -K \int_{t_1}^{t_2} (T - T_s) dt = -KA_1 \quad (1-11)$$

为了求得 K 值,可对量热计做一定量电功 W^{el} ,并且使它回复到最初温度 T_i ,则

$$H(T_i, p, \xi_f) - H(T_i, p, \xi_i) = W^{el} + Q_{L_1} = 0 \quad (1-12)$$

式中 Q_{L_1} 同样为热漏量,亦可按牛顿(Newton)冷却规则计算。

$$Q_{L_1} = -K \int_{t_1}^{t_2} (T - T_s) dt = -KA_2 \quad (1-13)$$

式中 A_2 为图(1-6)中对应的热谱图面积。结合式(1-12)与式(1-13)可求得 K 值,即

$$KA_2 = W^{el} \\ K = W^{el}/A_2 \quad (1-14)$$

$$\therefore Q_{L_1} = -KA_1 = -W^{el} \cdot A_1/A_2 \quad (1-15)$$

$$\Delta H = H(T_i, p, \xi_f) - H(T_i, p, \xi_i) = -W^{el} \cdot A_1/A_2 \quad (1-16)$$

这种校正方法须用积分法求出 A_1 与 A_2 的面积值,若在过程中还有如搅拌功等其它功加入,则在 A_1 、 A_2 中还要相应地加以扣除,因此是一个比较麻烦的方法。通常,我们总是千方百计使量热计的 K 值愈小愈好,以尽可能减少热漏。

2. K 值小的量热计的热漏校正