

高等学校试用教材

物理化学实验

中国地质大学（武汉） 肖文丁 吴金平 杨问华 合编

地质出版社

E

高等学校试用教材

物理化学实验

中国地质大学(武汉)
肖文丁 吴金平 杨问华 合编

地质出版社

内 容 简 介

本书是作为修订的《物理化学》第三版一书的配套实验教材,包括燃烧热的测定、液体饱和蒸气压的测定、双液系的气液平衡相图、锡-铅系统相图、三组分液体相图、电动势的测定及应用、溶液表面张力的测定、乙酸乙酯的皂化反应、电泳、固体在溶液中的吸附等十个实验,还编有数据处理和仪器设备等内容。可供高等学校各地质类专业的物理化学实验课选用。

高等学校试用教材

物理化学实验

中国地质大学(武汉)

肖文丁 吴金平 杨问华 合编

责任编辑:陈 磊

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所发行

开本: $787 \times 1092^{1/16}$ 印张: 2.5 字数: 53,200

1989年3月北京第一版·1989年3月北京第一次印刷

印数: 1—4,420册 定价: 0.80元

ISBN 7-116-00380-0/P·327

前 言

本书是根据我校使用多年的物理化学实验讲义修订而成的。书中实验二至七、实验十由肖文丁编写，实验八和九、误差和数据处理由吴金平编写，实验一由肖文丁、吴金平编写，仪器设备部分由杨问华、肖文丁编写。

本书是中国地质大学（武汉）孙作为修订的《物理化学》第三版（1989）一书的配套实验教材，其广度和深度符合国家教委化学课程指导委员会物理化学组制定的《工科物理化学课程基本要求》（1986），有热化学、相平衡、电化学、动力学、表面及胶体等方面的内容。各地质类专业可根据各自的具体学时数选用。

在编写过程中，始终得到了孙作为教授的具体指导、支持和审稿。华萍讲师和龚云舟老师为本书的脱稿作出了许多贡献，编者在此向他们表示衷心感谢！

编者水平有限，如有错误和不当之处望使用本书的教师和读者提出宝贵意见。

肖文丁 吴金平 杨问华

1986.6.于中国地质大学（武汉）

目 录

一、误差和数据处理	(1)
二、实验	(4)
实验一 燃烧热的测定	(4)
实验二 液体饱和蒸气压的测定	(8)
实验三 双液系气-液平衡相图	(9)
实验四 锡-铅系统相图	(11)
实验五 三组分液体相图	(12)
实验六 电动势的测定及应用	(14)
实验七 溶液表面张力的测定	(15)
实验八 乙酸乙酯的皂化反应	(17)
实验九 电泳	(19)
实验十 固体在溶液中的吸附	(21)
三、仪器设备	(23)
(一) 水银温度计	(23)
(二) 贝克曼温度计	(23)
(三) 福廷式气压计	(25)
(四) 恒温槽	(26)
(五) 阿贝折射仪	(28)
(六) 标准电池	(30)
(七) 电位差计	(31)
(八) DDS-11型电导仪	(34)

一、误差和数据处理

误差分类 测量值与真实值的差别称作误差。任何测量都存在误差。误差一般可分为如下三类：

1. **系统误差** 又称恒定误差。这种误差使得在同一条件下多次测量的结果总是偏向一方（偏大或偏小）。系统误差产生的原因主要有：（1）仪器构造不够完善，如温度计、移液管、滴定管的刻度不够准确，天平的砝码不准、仪器漏气等等；（2）对实验原理探讨不够充分，或对影响实验结果的因素考虑不全面；（3）所用试剂纯度不够；（4）测量者个人的习惯性误差，如对滴定终点的观察总是滞后等。

系统误差不能通过增加实验次数来消除。为消除系统误差，一般可采取的措施有：使用不同的实验技术或方法、或改变实验条件、检修或调换实验仪器以及提高试剂纯度等等。

2. **过失误差** 是由于实验者在测量过程中犯了某种不应犯的的错误引起的误差。如看错了刻度，写错了记录等。过失误差是应该避免的，只要实验时多加警惕，仔细认真，也是完全可以避免的。

3. **偶然误差** 在测量中即使完全清除了前面两类误差，仍会有一定的误差存在。这种误差是由于许多不可能预料的偶然因素对测量的影响所造成的，其绝对值和符号的变化呈现出随机性。因而称这种误差为偶然误差。

偶然误差的特点有：（1）在一定的测量条件下，其绝对值不会超过一定的界限；（2）绝对值相同的正负误差出现的机会相等；（3）绝对值愈小的误差出现的机率愈大；（4）对某量作重复测量，其误差的算术平均值随测量次数的无限增加而趋于零。

偶然误差是不可能消除的，但根据其特点，可以通过增加重复测量的次数来减少它对测量结果的影响。

误差表示方法 前面已指出误差是测量值对真实值的偏离。若系统误差和过失误差已消除，根据偶然误差的特点，还须作无限多次测量、取其测量结果的算术平均值才能作为某量的真实值。然而实际测量只可能是有限次的，这就不得不以有限次测量的平均值代替其真实值来计算误差（严格地说这时应称为偏差）。

若第 i 次测量的值为 x_i ， n 次测量的算术平均值为 $\langle x \rangle$ ，则：

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^n x_i / n$$

于是几种误差的定义为：

$$\text{绝对误差 } d_i = x_i - \langle x \rangle$$

$$\text{相对误差 } \delta_i = d_i / \langle x \rangle$$

$$\text{平均误差 } \epsilon = \sum_{i=1}^n |d_i| / n$$

$$\text{标准误差 } \sigma = \left\{ \sum_{i=1}^n d_i^2 / (n-1) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{相对平均误差 } \epsilon_{\text{相对}} = (\epsilon / \langle x \rangle) \times 100\%$$

$$\text{相对标准误差 } \sigma_{\text{相对}} = (\sigma / \langle x \rangle) \times 100\%$$

测量的精密度和准确度 测量的精密度是指多次测量中所得数据的重现性，即各次测量值相互接近的程度。偶然误差越小，数据重现性就越好，测量的精密度就愈高。准确度是指测量值与真实值符合的程度。精密度和准确度的关系可由图1示意。由图1(B)易看出，精密度高的测量，其准确度不一定高。只有当各种误差都小时测量的准确度才高（如图1中的A），换言之，若系统误差和过失误差已完全清除，则当测量的精密度高时，其准确度必定高。

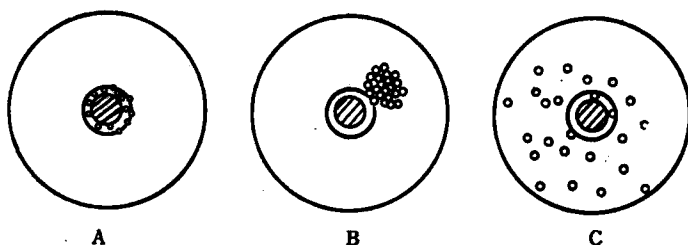


图1 准确度与精密度示意图

A—精密度和准确度都高；B—精密度好但准确度差；C—精密度和准确度均差

测量结果的精密度可表成以下几种形式：

$$\langle x \rangle \pm \epsilon, \langle x \rangle \pm \sigma, \langle x \rangle \pm \epsilon_{\text{相对}}, \langle x \rangle \pm \sigma_{\text{相对}}$$

平均误差计算简便，但它对测量数据重现性的反应不够灵敏，而标准误差则灵敏得多，因此在科学技术中更常用标准误差表示精密度。

间接测量中的误差传递 在实际测量中，有些物理量是直接通过实验测得的，这种测量称为直接测量；有些量则是将一个或几个直接测得的量代入一定的关系式中加以运算后才得出的，这种测量称为间接测量。间接测量中每一直接测量结果的准确性都会影响到最终结果的准确性。这种现象称为误差的传递。下面简要介绍有关计算误差传递的基本公式。

由数学分析可知，当间接测量的量 (N) 与直接测量的量 (x, y, z) 的函数关系为 $N = N(x, y, z)$ 时，其微分为：

$$dN = (\partial N / \partial x) dx + (\partial N / \partial y) dy + (\partial N / \partial z) dz$$

若直接测量的误差 ($\epsilon_x = \Delta x, \epsilon_y = \Delta y, \epsilon_z = \Delta z$) 很小，则有

$$\Delta N \approx (\partial N / \partial x) \Delta x + (\partial N / \partial y) \Delta y + (\partial N / \partial z) \Delta z$$

于是，考虑到可能出现的最大误差，得间接测量的平均误差 ($\epsilon_N = \Delta N$) 与相对平均误差 (ϵ_N / N) 分别为：

$$\epsilon_N = |\partial N / \partial x| |\epsilon_x| + |\partial N / \partial y| |\epsilon_y| + |\partial N / \partial z| |\epsilon_z|$$

$$\epsilon_N / N = N^{-1} \{ |\partial N / \partial x| |\epsilon_x| + |\partial N / \partial y| |\epsilon_y| + |\partial N / \partial z| |\epsilon_z| \}$$

对于标准误差的传递，若用 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ 分别代表 x, y, z 的标准误差， σ_N 表示 N 的标准

误差, 则有

$$\sigma_N = \{(\partial N / \partial x)^2 \sigma_x^2 + (\partial N / \partial y)^2 \sigma_y^2 + (\partial N / \partial z)^2 \sigma_z^2\}^{1/2}$$

根据以上计算误差传递的一般关系式, 可求出任一间接测量的误差。

数据处理 数据处理就是将实验所测得的原始数据, 根据一定的理论方程或经验公式, 通过适当的数学处理而求得最终结果。

原始数据是指实验中所记录的直接测量的数据。显然数据处理的结果好坏与原始数据的记录正确与否密切相关。因此, 原始数据必须用有效数字来正确记录。对个别偏差特别大以致引起怀疑的原始数据, 当且仅当该偏差 $\geq \sigma$ 或 $\geq 4\sigma$ 时, 数据处理前可将它舍弃。数据处理过程也应严格按照有效数字的运算法则进行, 以保证不降低原始数据的测量精密程度。关于有效数字及其运算法则一般书籍中均有介绍, 在此就不作讨论了。

物理化学实验数据处理一般采用列表法、图解法和方程式法, 下面仅对前两种方法作一简要介绍。

1. 列表法 列表法是数据表达的最简单的一种方式, 其它两种方式也常用它作为过渡。表列得要清楚、简洁, 表格中每一列数字要排列整齐, 位数和小数点要对齐。对于缺少的数据应在相应的空格处画上“—”;

2. 图解法 图解法在物理化学实验中有重要应用, 它包括两方面的工作, 一是将测量数据通过正确的作图方法绘出图线, 形象直观而又准确地表达测量数据之间的关系; 二是根据所作图线经过进一步处理和运算, 如进行内插、外推、求直线的斜率和截距、图解微分和积分以及曲线直化等, 以求得所需的结果(数据或数字关系式)。前者称为作图, 后者称为图解。显然, 作图是图解的前提, 下面就作图过程中需要注意的事项作些简单地介绍:

(1) 坐标分度的选取要能(也只要能)表示出测量数据的全部有效数字。还要考虑充分利用图纸, 适当选择原点坐标, 使全图布局匀称、合理。

(2) 原始数据绘于图上后, 在每点的周围应再画上圆圈或其它符号。如 $\odot$ $\square$ $\triangle$ 等, 且使其大小与测量值的误差相近。若在同一图中有几种不同的数据则需用不同的符号, 以资区别, 并在图中注明。然后根据所绘的点描出曲线、曲线要粗细适当, 光滑清晰, 并使各个点尽可能均匀地分布在平滑曲线的两邻侧。

(3) 求解非线性方程的参数时, 先将其非线性关系变换为线性关系, 然后再作图。例如阿仑尼乌斯公式 $k = A \exp(-E_a/RT)$, 若令 $y = \ln k$ 、 $x = 1/T$ 、 $a = -E_a/R$ 、 $b = \ln A$, 则有线性关系 $y = ax + b$ 。绘出该直线可得 a 、 b , 进而易得 A 、 E_a 。这样求解参数方便又准确。

图作完后, 若还需要图解, 可根据具体情况选择图解方法。本书涉及的图解方法将在有关实验中介绍。

二、实 验

实验一 燃烧焓的测定

实验目的 测定萘的燃烧焓,了解热化学实验的有关知识。

实验原理 1mol 物质在一定温度和压力下完全燃烧时的反应焓[变]称为摩尔燃烧焓[变]。“完全燃烧”现规定为分子中的碳、氢、硫、氮诸元素燃烧后完全转变成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{SO}_2(\text{g})$ 和 $\text{NO}_2(\text{g})$ 。有些数据表规定与此略有不同。

本实验用氧弹式量热计先测定萘的恒容热效应(即 $\Delta_c U_m$),然后按下式换算成摩尔燃烧焓[变] ($\Delta_c H_m$):

$$\Delta_c H_m = \Delta_c U_m + \sum_B \nu_B(\text{g}) RT \quad (1-1)$$

式中 $\nu_B(\text{g})$ 是燃烧反应方程式中气体反应物和气体产物的计量数。

实验时被测样品置于氧弹(一种特制的钢瓶)内,氧弹被密封并充有高压氧气。弹内装有一根用来点燃样品的金属丝(常称为点火丝),点火丝与外电路相连通。氧弹放在盛有一定量水的金属桶(简称水桶)内,桶内还装有一温度计,水桶周围是隔热层。测量时,接通电源,点火丝被加热燃烧熔断,样品即被引燃,点火丝和样品燃烧放出的热量传给周围的吸热介质(水和其它物件),引起介质的温度上升。所装温度计便反映出介质的温度变化。

若介质与外界完全没有热交换,燃烧前后介质的温度变化为 ΔT ,视介质的热容 W 为常数,则点火丝通电燃烧产生的热量 Q'_v 和样品燃烧放出的热量 Q_v 之和的绝对值应等于介质所吸收的热量 $W\Delta T$ ① 即

$$Q'_v + Q_v = -W\Delta T$$

于是,若点火丝燃烧掉的质量为 m' ,单位质量点火丝的热效应为 q ,燃烧样品的质量为 m ,样品的摩尔质量为 M ,则样品的摩尔恒容热效应 $\Delta_c U_m$ 应满足如下关系:

$$(m/M)\Delta_c U_m = -W\Delta T - m'q \quad (1-2)$$

式中 M 、 q 为已知量(铁丝的 q 为 -6678.40Jg^{-1} 、镍丝为 -3242.60Jg^{-1}), m 、 m' 由分析天平精确称量得到, ΔT 由温度计测出,若还知 W ,便可由该式求出样品的 $\Delta_c U_m$ 。

确定(或称标定)量热计的吸热介质的热容 W ,是量热实验中必不可少的重要环节。最常用的标定方法是取一定量已知热效应 ($\Delta_c U_m$) 的标准物质,精确称量后,在所使用的量热计上进行实验,其操作步骤与测定未知热效应样品的完全相同,实验条件也尽可能相近。将所测得的数据代入式1-2,便可求出 W

$$W = -\{(m/M)\Delta_c U_m + m'q\} \quad (1-3)$$

本实验是用苯甲酸作为标准物质标定量热计的 W 的。

① 严格地处理还应考虑氧气中少量氮气燃烧的热效应。

仪器试剂 氧弹式量热计一台；贝克曼温度计一支，台称；分析天平；压片机；点火丝；1000cm³容量瓶1个；氧气；苯甲酸（A.R.）；萘（A.R.）。

实验步骤 首先，熟悉仪器装置。如图1—1(a)所示，水桶2内装有一定量的水，中间是氧弹（氧弹的结构如图1—1b所示）。这一部分（包括水桶在内）是吸热介质，是量热计的核心，是进行量热实验时所实际研究的系统。该系统与外界以空气层隔热。为减少空气对流、水蒸发、热辐射及环境温度变化的影响，系统被封闭起来，上方盖有带反光镜的热绝缘胶板盖，周围包有与系统温度相近的内壁抛光的恒温水套1。水桶下面垫有绝热塑料垫脚U。桶内还装有搅拌器S₁，以便使系统温度快速达到均匀。系统的温度变化由精密贝克曼温度计T₁测量，温度计附有读数放大镜T₂和为避免水银附着在温度计的毛细管壁的电振动器T₃。搅拌、振动、点火等由附加的电器控制箱所控制；参阅仪器设备部分，了解贝克曼温度计结构、功能、使用方法及注意事项。调整好贝克曼温度计备用。

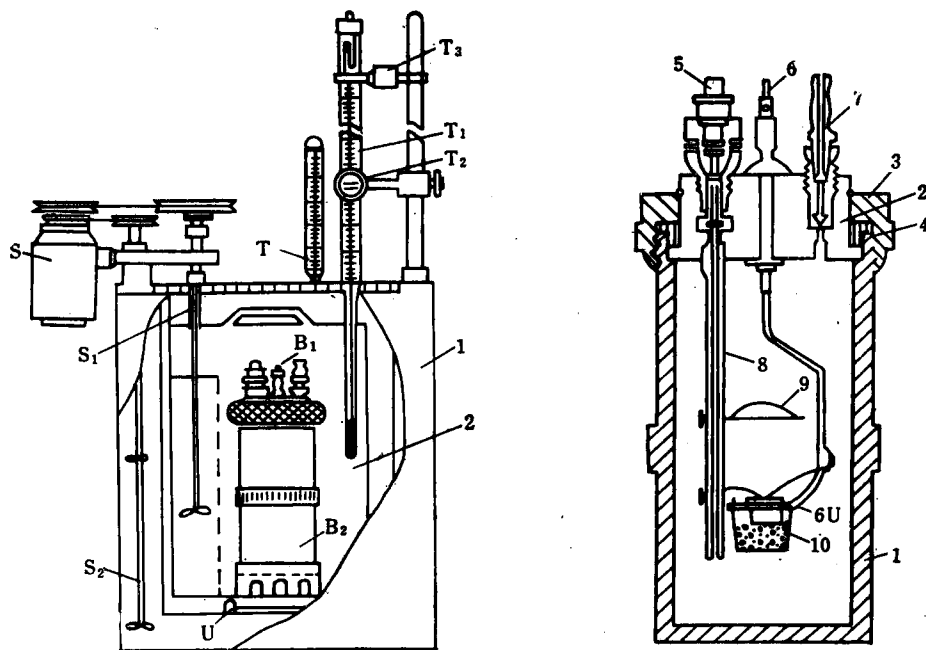


图 1—1 量热计装置图

(a) 氧弹量热计装置图

1—水套；2—水桶；B₁—氧弹盖；B₂—氧弹体；T₁—贝克曼温度计；T₂—读数放大镜；T₃—电振动器；T₃—外筒温度计；S—搅拌马达；S₁—内筒搅拌器；S₂—外壳搅拌器；U—热绝缘垫脚

(b) 氧弹结构图

1—厚壁圆筒；2—弹盖；3—螺帽；4—橡皮垫圈；5—进气孔（兼作电极之一）；6—电极（下部为6U，可兼作坩埚支架等）；7—排气孔；8—5的延伸（供作电极通气及夹持点火丝等用）；9—火焰遮板；10—坩埚（其中盛装样品）

用台称称取1g苯甲酸，在压片机上压片成型。用分析天平精确称量成型样品（先称坩埚，后把样品放入坩埚称出总量，总量与坩埚量之差即为样品质量），得苯甲酸的质量 m 。量取长约15cm的点火丝并精确称量。记录数据。

按照图1—2装样，把V形点火丝两端紧缠在两电极上，中间部位紧触样品。装毕后用

万用电表检查两电极是否导通。若已导通,则放入氧弹筒内,拧紧弹盖。

按图1—3所示向氧弹内充氧气。将氧弹瓶上的充气管接在氧弹的进气口处,打开氧气出口阀,此时表1所示压力为氧气瓶内的压力。然后略为旋紧减压阀(即打开减压阀),同时打开氧弹的排气孔,排出弹内的空气,然后关闭排气孔,调节减压阀使表2指示的压力为 $15-20 \times 10^5 \times \text{Pa}$,充气约一分钟。然后关闭减压阀,取下氧弹,关闭氧气出口阀,再打开减压阀放掉管道中的余气,然后再关闭减压阀。再次用万用电表检查电极的通路情况。

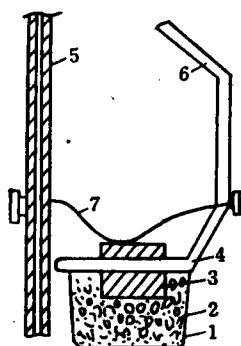


图 1—2 样品安放图

1—坩埚(不锈钢或石英); 2—酸洗石棉; 3—样品
4—支架坩埚圈架; 5、6—电极; 7—燃烧丝

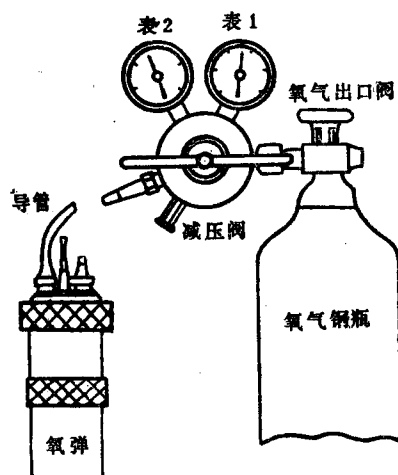


图 1—3 氧弹充气示意图

将已充气的氧弹置于量热计的水桶内,用容量瓶取 3000cm^3 水装入水桶中。将点火线的插头插在氧弹的两电极上。把已调好的贝克曼温度计通过支架孔插入水桶至其水银球全部浸没水里,盖上胶板盖。然后,先检查控制箱上振动-点火键所处的位置,(应特别注意,该键除点火时扳向点火位置外,点火前后均应使它处于振动位置。)再打开总电源开关。搅拌1min后便可开始记录温度。温度的变化可分为初期(点火前)、主期(燃烧时)、末期(燃烧完后)三个阶段。在初期,将记时指示键扳向1min处,这样贝克曼温度计每分钟被振动一次,每次振动完毕便记录一次温度。初期温度变化很小或几乎不变化,读取5个温度数据后便可点火使进入主期。点火前,把点火电流控制旋钮旋到适当位置,将记时指示扳向半分钟处,然后将振动-点火键扳到点火位置,这时点火指示灯因电流通过发亮,灯熄灭后,燃烧丝即被熔断。此时迅速将振动-点火键扳回振动位置,以便及时记下记时读数。若样品已被引燃,这时贝克曼温度计上指示的温度将会迅速上升(半分钟温度上升大于 0.3°C ,否则,样品未点燃或燃烧不完全,需重做实验)。主期温度变化快,读取温度时要集中注意力。温度上达到一最大值后将缓慢降低,此时已进入末期。将记时指示键扳向1min的位置。记录5个数据后停止记录。关闭搅拌开关和总电源开关,小心取出贝克曼温度计,擦干,放回盒内。取出氧弹,卸下搅拌器,倒掉水桶里的水,将水桶、搅拌器重新装好以供下次实验使用。

打开氧弹排气孔,放掉废气,拧开氧弹盖,检查样品燃烧完全否(若坩埚内有许多黑色灰烬,则燃烧不完全,实验失败)。然后仔细收集剩余的点火丝,用分析天平精确称量,

点火丝燃烧前的量减去剩余的量即为点火丝燃烧掉的质量 m' 。将氧弹、坩埚擦净，备下次实验使用。

以上为标定量热计的热容 W 的实验操作。接着测定萘的燃烧热，用台称称取0.6g的萘，按照上述步骤实验，记下各种数据。

数据处理 式1—2、1—3中的 ΔT 是系统（吸热介质）与外界完全无热交换下的温度变化，但实际上所使用的量热计在量热过程中系统与外界存在热交换，另外还有搅拌器不断工作，使得贝克曼温度计测量的燃烧前后的温差并不和 ΔT 完全相等，而是有些偏差，因此在用式1—2、1—3进行计算时应先对所记录的温度变化加以校正。

校正温度通常采用雷诺图法，如图1—4所示。以时间为横坐标，温度为纵坐标作图，得温度变化曲线abcd。b是开始燃烧时刻的温度，c是样品燃烧完毕时的温度。曲线ab、cd常发生倾斜，这表明整个过程均存在热交换。其交换的热量可通过校正记录的温度来消除，其方法是在曲线bc上取点O，O点对应的温度为 $T = (T_1 + T_2)/2$ ， T_1 、 T_2 分别为点b、c对应的温度。过O点作纵坐标的平行线AB，作线ab、cd的延长线分别与直线AB交于点E和F。E、F两点所对应的温度之差即为所求的校正的 ΔT 。

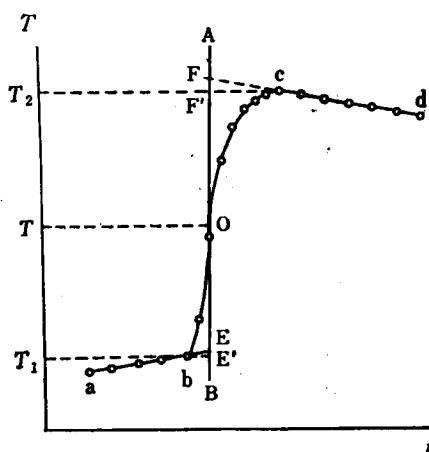


图 1—4 雷诺校正图

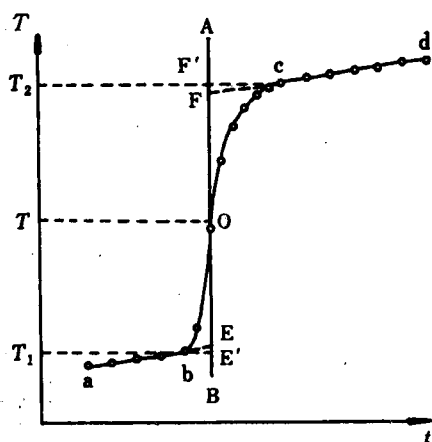


图 1—5 雷诺校正图

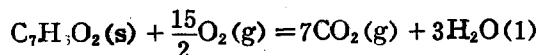
在图1—5中， $E'E$ 和 FF' 对应的温差分别反映外界辐射热给系统和系统辐射热给外界引起的系统温度变化，前者是应扣除的，后者是应补偿的。经过这样校正的温差才接近完全没有热交换条件下的温差。更严格地处理可参阅有关量热学专著。

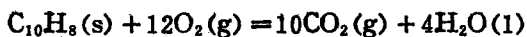
有时温度-时间曲线如图1—5所示，其校正方法也见该图。

校正燃烧苯甲酸所记录的温度变化，把得到的 ΔT 同其它数据一起代入式1—3确定出 W （一般， W 应取多次测量的平均值，这里只作一次测量）。

校正萘燃烧时所记录的温度变化，所得的 ΔT 同其它有关数据代入式1—2求出萘的 $\Delta_c U_m$ ，然后进一步通过式1—1求出萘的 $\Delta_c H_m$ 。

苯甲酸和萘的燃烧反应式如下：





思考题

你所测定的燃烧焓[变]是否就是 $\Delta_c H_m^\circ$?

实验二 液体饱和蒸气压的测定

实验目的 测定纯水在不同温度下的饱和蒸气压, 求出在此温度范围内水的平均摩尔汽化焓。熟悉单组分系统的气-液平衡。

实验原理 一定温度下单组分液体与其蒸气达到平衡时液面上该组分气相的压力, 称为此温度下纯液体的饱和蒸气压, 简称蒸气压。两相平衡时蒸气压与温度的关系可用 Clausius-Clapeyron 方程表示

$$d\{\ln(p/p^\circ)\}/dT = \Delta_f^\circ H_m / (RT^2)$$

这里, $\Delta_f^\circ H_m$ 是相变时的摩尔汽化焓, 它是温度的函数。温度变化不大时, 可视为此温度范围内的平均摩尔汽化焓。单位为 Jmol^{-1} 。R 是摩尔气体常数, T 是热力学温度, P° 是标准态压力。将上式作不定积分可得到

$$\ln(p/p^\circ) = -\Delta_f^\circ H_m / (RT) + B$$

这里, $\ln(p/p^\circ)$ 与 $1/T$ 成直线关系。若以 $\ln(p/p^\circ)$ 对 $1/T$ 作图, 由斜率可求出 $\Delta_f^\circ H_m$ 。因此可以通过测定纯物质在不同温度下的蒸气压来确定其摩尔相变焓。

测定饱和蒸气压的方法有饱和气流法, 静态法和动态法。本实验采用动态法。动态法是通过改变系统的压力来确定相应的温度。单组分气-液两相达到平衡时, 若改变系统的压力, 温度也随之改变。直至到达新的平衡点。每一个平衡点所对应的温度和压力, 就是纯液体在此平衡点的沸点和蒸气压。实验装置见图2—1。图中, 待测样品置于加热瓶中, 整个系统经真空泵抽空形成负压后, 加热瓶中的水。当瓶中有大量气泡逸出时, 表示水在该压力下已达沸点, 气-液两相达到平衡。因为双管汞压力计有一端与大气相通, 所以大气压等于蒸气压加压力计的汞压差, 从而可算出该温度下水的蒸气压。改变双管汞压力计的压差时, 沸点又相应改变, 直至到达新的平衡。因此可测出各温度下水的蒸气压。

仪器与试剂 蒸气压测定装置一套; 真空泵一台; 重蒸馏水若干。

实验步骤 记下当日室温及大气压。开动真空泵。打开活塞10抽气, 直至双管压力计8两侧汞柱高差约50cm后关闭活塞10。若压力计汞柱高差有变动, 表示系统漏气, 则应检查处理。若5min内汞柱高差基本不变, 则可进行实验。再次抽气至两侧汞柱高差约60cm, 关闭活塞10, 打开回流冷凝管4(回流冷凝是防止蒸气蒸发过快)的冷却水。然后接通电源, 加热瓶1中的水。当瓶中有大量气泡逸出时, 观察温度计, 若温度停止上升并保持不变, 记录温度与汞压力计两侧的汞柱高度。此为首次测定。然后小心地打开活塞7, 放入一点空气, 使压力计高端降低约2—3cm后关闭活塞7。继续如前次那样读数。按同法依次进行5次读数(每次压力降低应较前次稍大一点)。最后一次不再关闭活塞7, 所测温度即为水的正常沸点。

数据处理 将每次测得的温度及相应的汞柱差列成表格。算出每个温度下水的蒸气压及相应的对数值。以 $\ln(p/p^\circ)$ 对 $1/T$ 作图。由直线的斜率算出 $\Delta_f^\circ H_m(\text{H}_2\text{O})$ 。

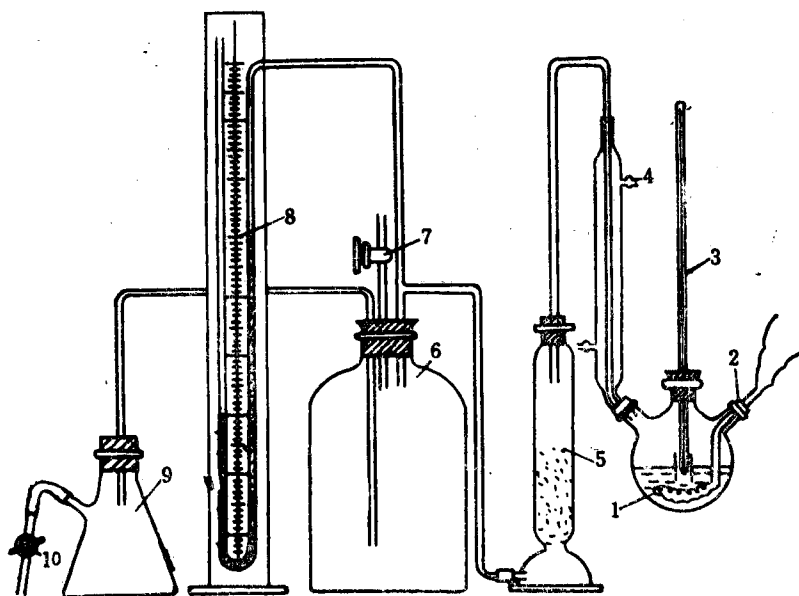


图 2—1 沸点法蒸汽压测量装置

1—样品加热瓶；2—加热器（接变压器后再到电源）；3—精密温度计（0.1℃，50~100℃）；4—直型冷凝管；5—可放玻璃棉的小缓冲瓶；6—大缓冲瓶；7—放空活塞；8—双管水银压力计；9—抽滤瓶；10—活塞接真空泵

思考题

正常沸点与沸腾温度有何区别？

实验三 双液系气-液平衡相图

实验目的 采用回流冷凝法测定环己烷-乙醇系统的沸点和气、液两相平衡组成。绘制 $T-x$ 图。掌握阿贝折射仪和超级恒温器的使用方法。

实验原理 一个完全互溶双液系统的沸点与组成的关系有以下几种情况。溶液沸点介于两纯组分沸点之间，例如苯和甲苯系统；溶液有最低恒沸点，例如苯与乙醇、水与乙醇，环己烷与乙醇系统；溶液有最高恒沸点，例如水和氯化氢系统。图3—1表示具有最低恒沸点的双液系相图。图中下方区域表示液相区，上方区域表示气相区。曲线所围的区域表示气-液两相平衡区。下面的凹形曲线表示液相线，上面的凸形曲线表示气相线。等温的水平线段与气、液相线的交点表示该温度下互为平衡的两相的组成。绘制 $T-x$ 图的方法如下：当总组成为 X 的溶液开始蒸馏时，系统的温度沿虚线上升直至到达沸点。这时组分为 Y 的气相开始形成。X、Y 两点即代表互为平衡的气液两相的组成。继续加温蒸馏，气相量逐渐增加，沸点沿虚线继续上升，气、液两相组成分别在气、液相线上沿箭头指示方向变化。当两相组成分别达到 X' 和 Y' 时，若维持系统的总量不变，系统的气、液两相又重新达到平衡。平衡时两相内的物质量按杠杆原理分配。从相律来看，当压力恒定时，两组分系统在气-液两相共存区域中，自由度等于 1。若温度一定，两相的相对量也一定。所以，

待两相平衡后取出两相的样品，用物理或化学方法分析两相的组成，可得到在该温度下两相的组成坐标位置。然后改变系统的总组成，再如上法找出另一对坐标点。依次测得若干对坐标点后，分别按气相点和液相点连成气相线和液相线，即得 $T-x$ 平衡相图。本实验是在沸点仪中蒸馏待测溶液，用阿贝折射仪分别测定馏出液中气相组成和母液中液相组成。所用系统为环己烷-乙醇系统，也可以用苯-乙醇系统和水-乙醇系统。

仪器与试剂 沸点仪一套（见图3—2）；阿贝折射仪一台；超级恒温器一台；温度计一支；50cm³量筒一个；15cm³、20cm³、1.0cm³移液管各一支；电吹风一个；长短滴管各十支；试管、烧杯若干；环己烷（A. R.）；无水乙醇（A. R.）；冰。

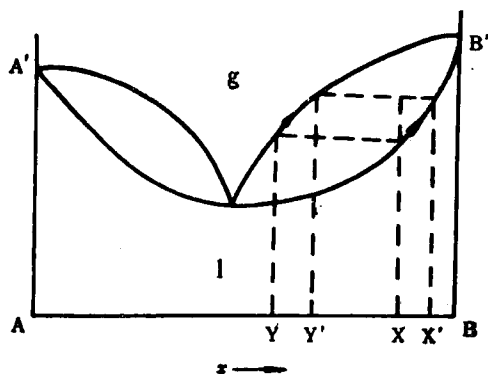


图 3—1 双液系相图

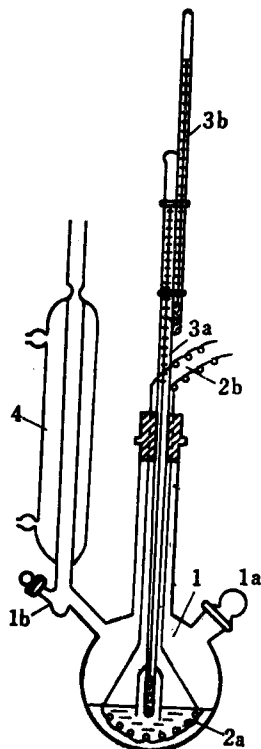


图 3—2 沸点仪

1—沸点仪测定瓶；1a—残存液取样活塞；1b—馏出液及其取样活塞；2a—加热电阻丝；2b—电阻丝连变压器；3a—精密温度计；3b—校正用温度计；4—冷凝管

实验步骤 在已洗净烘干的蒸馏瓶内加入20cm³环己烷，按图3—2装好仪器。温度计的水银球三分之二浸入液体中。向冷凝管中通入冷水。接通电源加热蒸馏瓶中的水使温度升高并沸腾。待温度稳定后，记下温度及压力。切断电源，用两支洁净干燥的滴管分别取出馏出液储槽内的液体和蒸馏瓶内的母液，立即用阿贝折射仪测定其折光率（重复三次，取其平均值）。然后向蒸馏瓶内加入0.5cm³乙醇，按前述方法测定沸点及气液两相的折光率。再依次加入1, 2, 3, 5, 10cm³乙醇，作同样实验（加液均用移液管进行）。

上述实验结束后，将母液放入回收瓶内。用少量乙醇洗涤蒸馏瓶，并用电吹风吹干。待其冷却至室温后，注入20cm³乙醇测定其沸点。然后依次加入0.5, 1, 2, 3, 5cm³环己烷，分别测定它们的沸点及气液相样品的折光率。

欲将所测折射率换算成组成需要制作折射率—组成曲线，称为标准工作曲线。用内插法在曲线上找出被测试样的组成。具体制作方法如下：洗净烘干 8 个小滴瓶，冷却后准确称量其中 6 个。分别加入 1, 2, 3, 4, 5, 6cm³ 的乙醇并分别称重。再依次加入 6, 5, 4, 3, 2, 1cm³ 的环己烷并分别称重。旋紧瓶盖后摇匀。另外两个空的滴瓶分别加入纯乙醇和环己烷。即刻用阿贝折射仪测定这些样品的折射率。可作出折射率—重量百分组成工作曲线。

如果样品来不及分析，可放入试管中用包有锡纸的塞子塞严，放入冰水中，待有空时再分析。

数据处理 按下表记录数据。作沸点-组成图。确定最低恒沸点的组成。

混合溶液之体积组成		沸点	气相冷凝液分析		液相分析	
环己烷 V/cm ³	每次加乙醇 V/cm ³	t/℃	折光率	环己烷%	折光率	环己烷%
20	0					
—	0.5					
—	1					
—	2					
—	3					
—	5					
—	10					
每次加环己烷 V/cm ³	乙醇用量 V/cm ³	t/℃	折光率	乙醇%	折光率	乙醇
0	20					
0.5	—					
1	—					
2	—					
3	—					
5	—					

阿贝折射仪，超级恒温器的使用方法见仪器设备部分。

思 考 题

实验中气液两相是如何达到平衡的？

实验四 锡-铅系统相图

实验目的 用步冷曲线法绘制锡-铅系统相图，了解有关热分析原理。

实验原理 凝聚系统相图的绘制，常采用冷却曲线法。冷却曲线又称步冷曲线，是在冷却过程中，系统的温度随时间变化的曲线。系统在均匀冷却过程中，若不发生相变则温度是均匀下降的。若发生相变，则由于相变热的作用使得冷却曲线的斜率发生改变，出现折点或水平线段。因此利用冷却曲线的形状，可以确定系统的相变温度，连同系统的组成

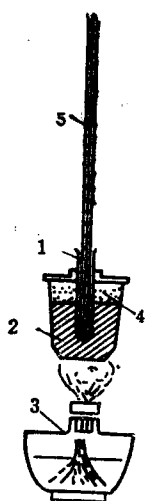


图 4—1 实验装置图
1—瓷套管, 2—样品, 3—酒精灯,
4—乙炔黑, 5—温度计

而绘出相图。具体的分析可参阅课本的有关章节。

仪器试剂 坩埚 6 个; 温度计 (0—360℃) 6 支; 支架、放大镜、秒表、酒精灯、坩埚钳、泥三角各一个; 火柴; 锡粒 (C. P.) 铅粒 (C. P.)。

实验步骤 洗净坩埚, 依次装入锡含量为 100%、90%、70%、50%、30%、0% 的锡铅混合物各 50g。将坩埚编号。按图 4—1 依次加热坩埚内样品至完全熔融后移去酒精灯, 开始测温。每隔 10 s 记录一次温度, 直至熔体全部凝固后才停止记录。为防止温度计因高温破裂, 同时节省时间, 熔化和冷却的温度范围可按下表控制。

数据处理 绘制六条冷却曲线。根据冷却曲线的转折点的温度及所对应的组成绘制相图。从图中找出锡—铅系统低熔点和低共熔体的组成。锡—铅系统是形成有限互溶固体混合物的系统, 有一个低共熔点, 低共熔体由两种固体混合物构成。一种以含

铅为主, 锡的含量 $< 19.15\%$ 。另一种以含锡为主, 锡的含量 $> 97.42\%$ 。由于实验中配制的组成间隔较宽, 固体混合物的相区不能在相图中反映出来。

样品编号	样品 $m(\text{Sn})\%$	熔化时 $t/^\circ\text{C}$	冷却时 $t/^\circ\text{C}$
1	100	250	190
2	90	240	155
3	70	230	155
4	50	260	155
5	30	300	155
6	0	340 ± 3	280

思 考 题

如何用相律解释步冷曲线?

实验五 三组分液体相图

实验目的 绘制苯—水—乙醇三组分系统的相图。熟悉三角坐标的应用。

实验原理 苯—水—乙醇系统中, 苯和水是完全不互溶的, 乙醇和苯、乙醇和水则是完全互溶的。在苯和水的二组分系统中加入乙醇可以促进苯与水的相互溶解。若有一苯和水的二组分系统, 组成为 K (如图 5—1 所示), 于其中逐渐加入乙醇, 系统变为三组分, 其总组成将沿图 5—1 中 KB 虚线变化 (苯与水的比例保持不变)。系统的总组成在曲线 AdhC 以下区域时, 系统存在着互不相溶的两个共轭相。振荡溶液, 会出现浑浊状态。继续滴加