

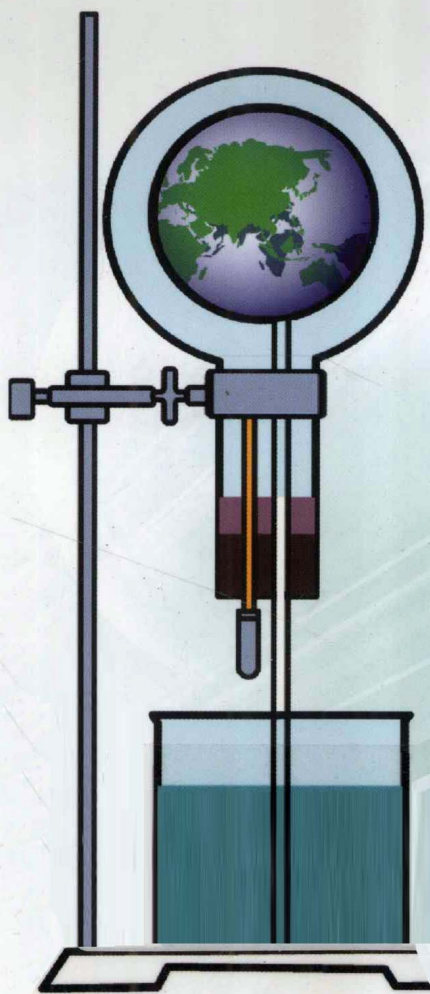
高等学校教材

大学通用化学实验技术

Universal Experimental Technology in College Chemistry

下册

宋光泉 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

大学通用化学实验技术

Daxue Tongyong Huaxue Shiyan Jishu

下 册

宋光泉 主编



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本教材在化学一级学科层面上融合了无机化学实验、有机化学实验、化学分析实验、物理化学与胶体化学实验、高分子化学实验、仪器分析实验和计算机在化学实验中的应用等化学分支学科的化学实验,以及化学信息学等内容。教材以操作技能的系统训练为主线,分为化学实验基础知识、化学基础实验技术、化学仪器分析技术、化学拓展实验、化学实验技术仿真等五大模块,并以 152 个实验为基础贯穿到十大化学实验技术板块中。

本书为方便导教、导学,外延教材内容,把实验教材与 Internet 接轨,创建了实验导航辅助教学系统,构建了校际与校企间基础化学实验的教学资源共享圈和实时互动平台(<http://jpkc.zhku.edu.cn/guetcc/index.html>)。

本书分上下两册出版,每册均配有《实验导航》辅助教学系统 CD-ROM 光盘捆绑发行,方便自学。

本书适合化学、化工、应用化学、农业、林业、水产及生物、环境、医学、土木工程、材料等专业作为教材;也可作为职业技能上岗培训、考证和提高的教材;同时,还具备了化学工具书的基本功能。

图书在版编目(CIP)数据

大学通用化学实验技术. 下册 / 宋光泉主编. —北京:高等教育出版社, 2010. 5

ISBN 978-7-04-028804-9

I. ①大… II. ①宋… III. ①化学实验—高等学校—教材 IV. ①O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 075972 号

策划编辑 郭新华 责任编辑 赵 熙 封面设计 宋阳晴 赵 阳 责任绘图 尹 莉
版式设计 王艳红 责任校对 王效珍 责任印制 韩 刚

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京民族印务有限责任公司

开 本 787 × 1092 1/16
印 张 16.75
字 数 340 000

购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2010 年 5 月第 1 版
印 次 2010 年 5 月第 1 次印刷
定 价 28.00 元(含光盘)

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 28804-00

教材编写委员会成员

主 编 宋光泉

副主编(以姓氏笔画为序)

尹庚明	刘弋潞	严志云	李先文	吴 纓
陈 迁	尚小琴	周红军	徐 莱	徐勇军
黄 忠	阎 杰	彭少洪	温欣荣	

编著者(以姓氏笔画为序)

卜宪章	丁爱琴	王 欣	王新爱	毛淑才
尹国强	尹庚明	白 旭	司靖宇	刘小华
刘弋潞	刘光斌	刘汝锋	刘展眉	许河峰
孙媚华	严志云	杨 兵	李先文	李红山
杨海鹏	吴 纓	吴东平	何 晗	何 蓉
宋光泉	张 琳	陆益民	陈 迁	陈 红
陈 思	陈 睿	林海琳	尚小琴	周亚明
周红军	郝红元	徐 莱	徐勇军	凌育赵
黄 忠	黄运凤	黄莎华	曹树贵	龚 圣
符史良	阎 杰	彭 滨	彭少洪	葛建芳
蒋旭红	韩红梅	覃 杨	鲁 红	温欣荣
廖列文	穆筱梅			

主 审 孙尔康 高盘良 陈海德

前 言

本书为适应新时期创新型人才培养的需要,在《通用化学实验技术》(上、下册)(宋光泉主编,1998年和1999年由广东高等教育出版社出版)的基础上,集编著者们近十年化学实验教学改革经验和成果编写而成。

本书在综合研究各高校教学大纲和人才培养方案的基础上,融合了化学专业的七大化学实验,强化了高分子化学、仪器分析技术,增补了波谱分析技术、实验室废物的预处理、滴定分析量器的校准、化学信息资源导航、化学实验数据的分析和职业技能实验,并重新编写了计算机仿真化学实验,在一级学科层面上创建了大融合与大集成的实验教材新体系。

为凸显本书的先进性和时代性,编著者们在教材中创建了实验导航及化学信息导航等现代信息技术,并把每个实验与 Internet 接轨,把原版的静态实验教学模式变为动态的立体化实验教学新模式。

为凸显本书的开放性和化学实验教育资源的共享性,编著者们还着力构建了教材资源、教学资源、网络资源、教师资源、社会/企业资源和信息资源的实时共享圈,创建了开放性教学系统,而且每个实验(包括基础实验、拓展实验和仿真实验)都有来自经验丰富的教师或工程师的远程或实时互动的导教和导学。

非常荣幸,本书承蒙原教育部高校化学教育研究中心学术委员北京大学高盘良教授、原全国高等学校实验室研究会实验教学和实验技术委员会常务副主任南京大学孙尔康教授和仲恺农业工程学院陈海德先生主审。他们对本书的编写给予了极大的支持、帮助和悉心指导。此外,我们也不能忘记,中国科技大学的张懋森,中山大学的杨燕生,广西大学的张淑琼、谢天俊、蒋林斌,华南农业大学的周家容、谷文祥,广东高等教育出版社的余荣阵,合肥学院的董强,仲恺农业工程学院的卢婉贞、向梅梅、肖畴阡、梁世强、刘开启、杨瑞香、凌志华、肖爱平、黄霞,高等教育出版社的郭新华、赵熙等曾先后为本书的编写和出版所作的贡献。仲恺农业工程学院的宋阳晴参与了本书和实验导航光盘的封面设计;在读研究生刘勇参与了教材的组稿;05级高分子专业的赖建宏参与了《实验导航》辅助教学系统 CD-ROM 光盘的设计与制作。在此,谨向他们表示衷心感谢。

本书的编著工作是一项系统工程,涉足面广、内容丰富、工程量大,共有 21 个单位的 57 位教学第一线的骨干教师或业内专家参与了此项工作。他们分别是:中国科学院广州生物医学与健康研究院陈迁;北京东方仿真软件技术有限公司何晗、陈思、覃杨;美国 TA 仪器公司何蓉;美国 Waters 公司白旭;英国 HEL 公司(中国区)杨海鹏;瑞士梅特勒——托利多公司黄莎华;瑞士万通中国有限公司广州分公司的曹树贵;盈思仪器(广州)有限公司杨兵;日本岛津公司广州分公司刘小华和上海分公司郝红元;中山大学卜宪章;广东海洋大学李先文、符史良、张琳、许河峰;五邑大学尹庚明、彭滨、王欣;广州大学尚小琴、刘汝锋;江西农业大学黄忠、吴东平、刘光斌;合肥学院吴纛、陈红、司靖宇、丁爱琴;嘉应学院温欣荣、李红山;东莞理工学院徐勇军、周亚明;佛山科学技术学院刘弋潞;江西科技师范学院徐莱;广州城市职业学院彭少洪、黄运凤;仲恺农业工程学院宋

光泉、阎杰、周红军、严志云、廖列文、陈睿、蒋旭红、王新爱、毛淑才、穆筱梅、凌育赵、陆益民、鲁红、龚圣、尹国强、葛建芳、韩红梅、刘展眉、林海琳、孙媚华等。全书(下册)由宋光泉、陈海德、阎杰、周红军和严志云统稿和定稿。

本书不仅是编著者多年来实验教学成果的总结,也是博采众长合力笔耕的成果,希望受到广大师生的关注和欢迎。虽编著者们用心构建、精雕细琢、精益求精,力求做到融合创新、拓展创新、开放创新,但鉴于水平有限,书中仍有不完善之处,敬请教者、读者斧正,以利再版时修正或完善。不论是批评还是建议,我们都会复函致谢。

最后,欢迎广大读者进入融入编著者们智慧,求真、求善、求美,共享、立体、互动的网站学习:
<http://jpkc.zhku.edu.cn/guetcc/index.html>。

作者 E-mail:s54y@163.com, s54y@zhku.edu.cn;QQ 号:1169234490。

宋光泉

2010年3月14日

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

反盗版举报传真：(010) 82086060

E - mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100120

购书请拨打电话：(010)58581118

目 录

第三部分 通用化学仪器分析技术	1
一、电化学分析技术	2
(一) 电化学分析法的分类	3
(二) 电化学分析法的特点	3
(三) 电化学分析法的应用	3
实验 77 化学电池温度系数的测定	4
实验 78 胶体的制备和电泳	6
实验 79 离子迁移数的测定	10
实验 80 电导法测定弱电解质的解离常数及难溶盐的溶解度	15
实验 81 原电池电动势的测定及应用	18
实验 82 酸度计测定乙酸的解离常数及自来水的 pH	22
实验 83 酸度计测定沉淀滴定曲线及氯离子的含量	25
实验 84 电势滴定法测定混合酸	27
实验 85 离子选择电极法测定自来水中微量氟离子的含量	29
实验 86 极谱定性分析实验	32
实验 87 阳极溶出伏安法测定溶液中的金属铜离子的含量	35
二、光化学分析技术	39
(一) 光化学分析法的分类	39
(二) 光化学分析法的特点	40
(三) 光化学分析法的应用	40
实验 88 分光光度法测定邻二氮菲-铁(II)配合物的组成	41
实验 89 可见分光光度法测定碘酸铜的溶度积常数	42
实验 90 分光光度法测定磷的含量	45
实验 91 可见分光光度法测定铁的含量	48
实验 92 紫外分光光度法测定水中苯酚的含量	50
实验 93 紫外分光光度法测定水果(或蔬菜)中维生素 C(V _C)的含量	52
实验 94 原子吸收分光光度法测定饮用水中钙、镁的含量	54
实验 95 火焰光度法测定自来水中钾和钠的含量	56
实验 96 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定人发中铜、铅的含量	58
实验 97 桑色素荧光分析法测定水样中铍的含量	59
三、色谱分析技术	62
(一) 色谱法的分类	62
(二) 色谱法的特点	64
(三) 色谱法的应用	64
实验 98 离子色谱法测定自来水中氯离子和硫酸根离子的含量	65
实验 99 气相色谱法测定混合醇	67
实验 100 气相色谱法测定饮料中苯甲酸和山梨酸的含量	68
实验 101 气相色谱法对苯系物的分离与定量分析	71
实验 102 高效液相色谱法测定饮料中的咖啡因的含量	73
实验 103 对羟基苯甲酸酯类混合物的反相高效液相色谱分析	75
实验 104 凝胶渗透色谱(GPC)测定聚苯乙烯的相对分子质量及相对分子质量分布	78
四、波谱分析技术	82
(一) 波谱分析法的分类	82

(二) 波谱分析法的特点	83	实验 122 薄层色谱法分离鉴定	
(三) 波谱分析法的应用	83	叶绿素	134
实验 105 红外光谱仪测定有机化合		实验 123 乙酸乙酯的合成、含量测定及	
物的结构	83	皂化反应速率常数的测定 ...	137
实验 106 有机化合物的紫外吸收光		实验 124 奶粉中亚硝酸盐含量的	
谱及溶剂性质对吸收光谱		测定	141
的影响	87	实验 125 大豆中钙、镁、铁含量的	
实验 107 有机化合物的核磁共振氢谱		测定	144
(^1H NMR)和核磁共振碳谱		实验 126 巯基棉分离富集—原子吸收	
(^{13}C NMR)分析	90	法测定废水中镉的含量	146
实验 108 高分辨飞行时间质谱仪的定		实验 127 水溶液聚合法合成聚丙烯	
性和定量分析	92	酸钠类聚合物	149
实验 109 GC/MS 联用仪分析苯系物 ...	95	实验 128 肥皂和洗涤剂的合成与	
五、其他分析技术	98	比较	157
实验 110 RC1e 全自动实验室反应		实验 129 驱蚊剂 N,N -二乙基-间	
量热器进行醋酸酐水解反		甲基苯甲酰胺的合成与驱	
应量热实验	98	避实验	162
实验 111 采用调制式差示扫描量热		实验 130 阿司匹林的合成、含量测定	
(MDSC)法准确测量半结		和红外光谱分析	166
晶聚合物的初始结晶度	101	实验 131 中草药高良姜中活性有机	
实验 112 平行反应器在过程优化的		化合物的分离、纯化及结构	
应用	104	鉴定	169
第四部分 通用化学拓展实验	108	二、通用化学设计性实验	176
一、通用化学综合性实验	109	实验 132 化妆品配方设计及制备	
实验 113 胃舒平药片中铝、镁含量的		工艺	176
测定——配位滴定法	109	实验 133 混合酸碱体系测定方法	
实验 114 草酸根合铁(Ⅲ)酸钾的制备		的设计	179
及其组成的确定	111	附:实验方案设计实例	181
实验 115 从含碘废液中回收碘	115	实验 134 电镀废水的水质测定及	
实验 116 水泥中铁、铝、钙、镁含量的		处理方案设计	183
测定	117	实验 135 印染废水的水质测定及	
实验 117 水质评价综合实验	122	净化方法设计	185
实验 118 漂白粉有效氯的测定	124	三、通用化学研究性实验	190
实验 119 呋喃甲醇和呋喃甲酸的合成		实验 136 沐浴露的配制	190
及呋喃甲酸的含量测定	126	实验 137 二氧化钛(纳米材料)的	
实验 120 非酒精类饮料中合成色素		制备与光催化降解染料	
的测定	129	废水的研究	192
实验 121 从牛奶中分离干酪素和		实验 138 餐饮废油化学法制备生	
乳糖	132	物柴油的研究	195
		实验 139 柚皮/橘皮深度加工研究	197

实验 140 从猪血中提取 SOD 和凝血酶	199	(二) 化学结构式的绘制	229
实验 141 从米糠中提取植酸钙和干酪素	202	三、计算机仿真技术的概念、特点及发展	231
实验 142 EDTA 处理虾壳制备甲壳素的研究	205	四、仿真实验软件介绍	233
实验 143 固体酒精的制备	207	实验 145 容量分析及色谱技术仿真	233
第五部分 计算机在通用化学实验技术中的应用	210	(一) 容量分析操作技术仿真	233
一、计算机对化学实验数据的处理技术	212	(二) 薄层色谱与纸色谱操作技术仿真	237
(一) 启动与简介	212	实验 146 原子吸收仿真	239
(二) 数据的输入	214	实验 147 气相色谱仿真	241
(三) 数据的处理分析	214	实验 148 高效液相色谱仿真	243
(四) 实例学习	216	实验 149 紫外分析技术仿真	245
二、化学结构式的绘制	221	(一) 紫外分析技术仿真	245
实验 144 数据处理与化学结构式的绘制	228	(二) 紫外-可见光度法仿真	246
(一) 化学实验数据的处理与实验数据的统计分析	228	实验 150 红外分析技术仿真	248
		实验 151 ICP 原子发射光谱仿真	250
		实验 152 质谱分析技术仿真	252
		(一) 质谱分析技术仿真	252
		(二) 气-质联用仿真	254

第三部分

通用化学仪器分析技术

本部分介绍了各种仪器分析技术,包括:电化学分析技术(电导分析、电位分析、极谱分析等);光化学分析技术(可见分光光度法、紫外分光光度法、原子吸收分光光度法、火焰光度法、等离子体发射光谱法、荧光分析法等);色谱分析技术(离子色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、凝胶渗透色谱法等);波谱分析技术(红外光谱法、紫外光谱法、核磁共振法、液相色谱-质谱联用法、气相色谱-质谱联用法等);部分其他仪器分析技术。每项技术选编了一些有代表性的实验供参考选用。掌握这5大类仪器分析技术,就基本能满足对物质进行分离、定性、定量或结构分析等要求。

仪器分析发展概况

从 20 世纪 30 年代后期以来的几十年间,由于原子能工业、半导体工业以及其他新兴工业的需要,仪器分析得到了迅速的发展,并逐渐成为分析化学的主要组成部分。在这一时期中,科学技术的进步,特别是一些重大的科学发现,为许多新的仪器分析方法的建立和发展提供了良好的基础。

现代仪器分析的发展,为分析化学的内容带来了革命性的变化。在过去,分析化学长期以来是以化学方法为主,而今天则毫无疑问地是以仪器方法为主;过去是以单纯的分析方法的研究为主,而今天则进一步要求对各种新技术及其有关理论进行研究;过去是以无机物分析为主,今天则更侧重于有机及生物物质的结构分析;过去是以成分分析为主,今天更要求兼顾物质的结构分析、状态和价态分析、微区分析及表面分析等。

综观仪器分析的历史和现状,可以预计,它今后会得到更迅速的发展和更广泛的应用,并在许多领域中发挥更重要的作用。仪器分析的发展趋势可能有以下几个方面:

(1) 计算机技术在仪器分析中的应用将更加普遍和深入,智能化的仪器分析方法将逐渐成为常规分析的重要手段。

(2) 仪器分析方法的灵敏度和选择性将进一步提高,许多新的超痕量分析方法和超微量分析技术将逐步建立。

(3) 仪器分析方法将在更大程度上应用于物质的结构分析、状态和价态分析、表面分析及微区分析等,同时许多学科的研究工作中将得到愈来愈广泛的应用。

(4) 仪器分析中各种方法的联用,将进一步发挥各种方法的效能。这种联用方法无疑是解决复杂分析问题的有力手段。

(5) 仪器分析将进一步与生物学相结合,用于生命过程的研究,并作为有效的临床诊断方法。另一方面,生物学中的酶催化反应与免疫反应等技术和成果也将进一步用于仪器分析,进而开拓新的研究领域和方法,如酶电极、免疫传感器、免疫伏安法、免疫发光分析法等。

(6) 仪器分析方法将在各种工业流程及特殊环境(例如生物活体组织)中的自动监控或遥感检测中发挥重大的作用。在这一领域中,各种新型化学传感器的研制将是十分重要的。

一、电化学分析技术

将化学变化与电的现象紧密联系起来的学科便是电化学。应用电化学的基本原理和实验技术进行分析,就形成了电化学分析法。电化学分析是仪器分析的一个重要组成部分。它是将被测组分以适当形式置于电化学反应器——化学电池中进行检出和测定的方法。电化学分析法所要检测的通常是电阻(或电导)、电位、电流等电参量,或者某种电参量在变化过程中的变化情况,或者某一组分在电极上析出的固相质量,然后根据检测的电参量与被测物质含量之间的关系,对样品进行定量、定性分析。

(一) 电化学分析法的分类

电化学分析始于 19 世纪初,但到 20 世纪才得以迅速发展。目前,在不同领域中应用的分析方法已有数十种。由于各种电化学分析法的基本原理和检测电参量的手段不同,电化学分析的分类方法有多种多样。一般是根据所测得的电讯号的不同来进行划分的。最重要的电化学分析方法有:

- (1) 电导分析:直接电导法,电导滴定法,高频电导滴定法。
- (2) 电位分析:直接电位法,电位滴定法,离子选择性电极分析法。
- (3) 电解分析:恒电流电重(质)量分析法,恒电压电重(质)量分析法,控制阴极电位电重(质)量分析法,汞阴极电解分析法。
- (4) 库仑分析:控制电位库仑分析法,控制电流库仑分析法(库仑滴定),精密库仑分析法。
- (5) 极谱分析:经典极谱法,示波极谱法,极谱催化波法,方波极谱法,脉冲极谱法,溶出伏安法。

(二) 电化学分析法的特点

电化学分析法具有下述特点:

1. 分析速度快

电化学分析法一般都具有快速的特点,如极谱分析法有时 1 次可以同时测定数种元素。样品的预处理手续一般也比较简单。

2. 灵敏度高

电化学分析法适用于痕量甚至超痕量组分的分析,如脉冲极谱法、溶出伏安法和极谱催化波法等都具有非常高的灵敏度,有的项目可测定浓度低至 $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、含量为 10^{-9} 的组分。

3. 选择性好

电化学分析法的选择性一般都比较好,这也是使分析快速和易于自动化的一个有利条件。

4. 所需样品的量较少,适用于进行微量操作

微型离子选择性电极可直接刺入生物体内,测定血液甚至细胞内原生质的组成,进行活体分析和监测。

5. 仪器设备简单,易于自动控制

由于电化学分析法是根据所测量的电参量来进行分析的,因此易于采用电子系统进行控制,适用于工业生产流程的监测和自动控制以及环境保护监测等方面。而与许多现代化仪器分析方法比较,电化学分析法一般无需大型、昂贵的仪器设备,它所用的仪器都比较简单,调试和操作也比较简便。

(三) 电化学分析法的应用

电化学分析的方法很多,应用也非常广泛,本书仅选用了其中最常用的电导分析法、电位分析法、极谱分析法等。

实验 77 化学电池温度系数的测定

I. 实验目的

(1) 测定化学电池在不同温度下的电动势, 计算电池反应的热力学函数 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 。

(2) 掌握电位差计的测量原理和使用方法。

II. 实验用品

仪器: SDC- II 数字电位差综合测试仪, 恒温槽, 温度计, 饱和甘汞电极, 锌电极

药品: 氯化钾, 硫酸锌 ($0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

III. 实验原理

电池除可用来作为电源外, 还可用来研究构成此电池的化学反应的热力学性质。从化学热力学知道, 在恒温、恒压、可逆条件下, 电池反应应该有如下关系:

$$\Delta G = -nFE \quad (1)$$

根据吉布斯-亥姆霍兹 (Gibbs-Helmholtz) 公式, ΔG 、反应热 ΔH 、熵变 ΔS 和温度 T 的关系为

$$\Delta G - \Delta H = -T\Delta S \quad (2)$$

代入(1)式可得

$$\Delta H = -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

因此, 在恒压下 (一般在常压下), 测量一定温度 T 时的电池电动势 E , 即可求得电池反应的 ΔG 。测量不同温度下的电动势, 以电动势对温度作图, 即可从曲线上求得电池的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ 。利用(3)式和(4)式, 即可得到 ΔH 和 ΔS 。

如果电池反应中反应物和生成物的活度均为 1, 温度为 298 K, 则所测量的电动势和热力学函数即为 $E^\ominus$ 、 $\Delta G_{298}^\ominus$ 、 $\Delta H_{298}^\ominus$ 和 $\Delta S_{298}^\ominus$ 。例如:

电池符号 $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnSO}_4(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \parallel \text{KCl(饱和)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{Hg(l)}$

负极反应 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(a_{\text{Zn}^{2+}}) + 2\text{e}^-$

正极反应 $\text{Hg}_2^{2+}(a_{\text{Hg}_2^{2+}}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}$

总电池反应 $\text{Zn} + \text{Hg}_2^{2+}(a_{\text{Hg}_2^{2+}}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(a_{\text{Zn}^{2+}}) + 2\text{Hg}$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{(\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+})} - \varphi_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = \varphi_{(\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+})}^{\ominus} - \varphi_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})}^{\ominus} = E^{\ominus}$$

由此可知,如果在 298 K 测定电池电动势,即可得 $E^{\ominus}$,由(1)式求得 $\Delta G_{298}^{\ominus}$ 。

根据不同温度下测得的电动势,绘制 $E-T$ 曲线,并通过作切线斜率求取 20 °C、30 °C、40 °C 和 50 °C 四个温度下 E 和 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$,进而算出 $\Delta H_{298}^{\ominus}$ 和 $\Delta S_{298}^{\ominus}$ 。

IV. 实验步骤

在 20 °C、30 °C、40 °C 和 50 °C 等温度下,采用数字电位差综合测试仪,测定下列电池的电动势: $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnSO}_4(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \parallel \text{KCl(饱和)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{Hg(l)}$

1. 以内标为基准进行测量

(1) 校验

① 将“测量选择”旋钮置于“内标”。

② 将“ 10^0 ”位旋钮置于“1”,“补偿”旋钮逆时针旋到底,其他旋钮均置于“0”,此时,“电位指标”显示“1.000 00”V,若显示小于“1.000 00”V 可调节补偿电位器以达到显示“1.000 00”V,若显示大于“1.000 00”V 应适当减小“ $10^0 \sim 10^{-4}$ ”旋钮,使显示小于“1.000 00”V,再调节补偿电位器以达到“1.000 00”V。

③ 待“检零指示”显示数值稳定后,按一下“采零”键,此时,“检零指示”显示为“0000”。

(2) 测量

① 将“测量选择”置于“测量”。

② 用测试线将被测电动势按“+”、“-”极性与“测量插孔”连接。

③ 调节“ $10^0 \sim 10^{-4}$ ”五个旋钮,使“检零指示”显示数值为负且绝对值最小。

④ 调节“补偿旋钮”,使“检零指示”显示为“0000”,此时,“电位显示”数值即为被测电动势的值。

注意

① 测量过程中,若“检零指示”显示溢出符号“OU. L”,说明“电位指示”显示的数值与被测电动势值相差过大。

② 电阻箱 10^{-4} 挡值若稍有误差,可调节“补偿”电位器达到对应值。

2. 以外标为基准进行测量

(1) 校验

① 将已知电动势的标准电池按“+”、“-”极性与“外标插孔”连接。

② 将“测量选择”旋钮置于“外标”。

③ 调节“ $10^0 \sim 10^{-4}$ ”五个旋钮和“补偿”旋钮,使“电位指示”显示的数值与外标电池数值相同。

④ 待“检零指示”数值稳定后,按一下“采零”键,此时,“检零指示”显示为“0000”。

(2) 测量

① 拔出“外标插孔”的测试线,再用测试线将被测电动势按“+”、“-”极性接入“测量插孔”。

② 将“测量选择”置于“测量”。

③ 调节“ $10^0 \sim 10^{-4}$ ”五个旋钮,使“检零指示”显示数值为负且绝对值最小。

④ 调节“补偿旋钮”,使“检零指示”为“0000”,此时,“电位显示”数值即为被测电动势的值。

3. 关机:首先关闭电源开关(OFF),然后拔下电源线。

清洗电极并用滤纸擦干,放回盒内。

V. 实验结果

1. 根据不同温度下测得的电动势,绘制 $E-T$ 曲线,并通过作切线斜率求取 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 四个温度下 E 和 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 。

2. 计算 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 。

VI. 问题讨论

1. 本实验中,如果采用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液,对电池电动势测量有否影响? 为什么?

2. 如何用测得的电动势数据来计算电池反应的平衡常数?

VII. 实验导航

- 预习导航: <http://jpkc.zhku.edu.cn/guetcc/CAIS/vol2/preview/77.html>
- 教学课件: <http://jpkc.zhku.edu.cn/guetcc/CAIS/vol2/courseware/77.html>
- 在线答疑: 刘弋潞 ly11300@sina.com; 周亚民 zym963@126.com

实验 78 胶体的制备和电泳

I. 实验目的

- (1) 了解氢氧化铁溶胶的制备和纯化方法。
- (2) 观察溶胶的电泳现象,掌握用宏观电泳方法测定胶粒移动速度及 ζ 电势。
- (3) 验证胶粒的带电性质。

II. 实验用品

仪器: DYJ 型电泳仪,秒表,电导率仪,电炉,烧杯(250 mL , 1000 mL),量筒(100 mL),漏斗,棕色试剂瓶(250 mL),锥形瓶(150 mL),直尺

药品: FeCl_3 溶液(10%),稀 KCl 辅助液

材料: 火棉胶,导线若干。

III. 实验原理

胶体分散系统是一个高度分散的多相体系。其分散相粒子大小在 1~100 nm 之间。制备溶胶的方法主要有两类：一类是使固体粒子变小的分散法，常用的有研磨法、超声波法、胶溶法和电弧法等；另一类是将分子或离子聚结成胶粒的凝聚法，常用的有化学反应法、改换溶剂法等。本实验采用化学反应法制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。

新制的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶，在纯化前含有很多的电解质或其他杂质，其中除了部分电解质与胶粒表面所吸附的离子维持平衡外，过量的电解质和杂质却会影响溶胶的稳定性，因此，刚制备的溶胶需经纯化。最常用的纯化方法是渗析法，它是利用半透膜具有能透过离子和某些分子，而不能透过胶粒的特性，将溶胶中过量的电解质和杂质分离出来，半透膜可由火棉胶制得。纯化时，将刚制备的溶胶，装在半透膜袋内，浸入蒸馏水中。由于电解质和杂质在膜内的浓度大于在膜外的浓度，因此，膜内的离子和其他能透过膜的分子向膜外迁移，这样就降低了膜内溶液中的电解质和杂质的浓度。多次更换蒸馏水，即可达到纯化的目的。适当提高温度，可以加快纯化过程。

实验表明，几乎所有胶体体系的颗粒都带电荷，在外电场中，这些荷电的胶粒与分散介质间会发生相对运动，若分散介质不动，胶粒会向正极（胶粒带负电荷）或负极（胶粒带正电荷）移动，称为电泳。

电泳说明胶体粒子是带电的。这主要是因为当分散相固体与分散介质液体接触时，分散相固体从溶液中选择性地吸附离子，或固体表面分子本身的解离作用使离子进入溶液，以致固、液两相分别带有不同符号的电荷，在界面上形成了双电层结构。由于静电吸引作用和热运动两种效应的共同影响，结果使得在溶液中，与固体表面电荷相反的离子只有一部分紧密地排列在固体表面上（距离约为一个离子的厚度），称为紧密层。在紧密层中，反离子分布的情况可用朗格缪尔（Langmuir）吸附公式表示；另一部分反离子与固体表面的距离则可以超过一个离子的厚度分散到本体溶液之中，称为扩散层（见图 3.1.1）。在扩散层中反离子分布的情况可用玻耳兹曼（Boltzmann）分布式表示。从紧密层的外界面到本体溶液间的电势差，称为 ζ （读作“zeta”）电势。

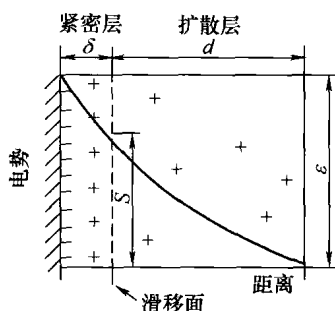


图 3.1.1 扩散双电层的 ζ 电势

以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶为例，其胶体粒子的结构可用下列胶团表达式表示：

