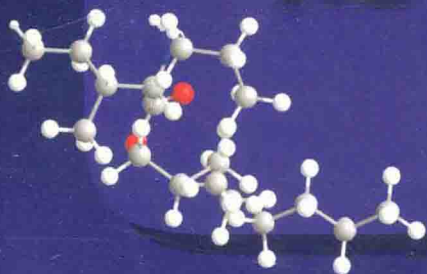


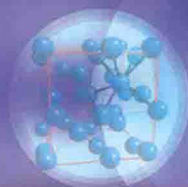
“十二五”普通高等教育本科规划教材

WULI HUAXUE SHIYAN ZHIDAO

物理化学 实验指导



徐平如 郭 兵 编著

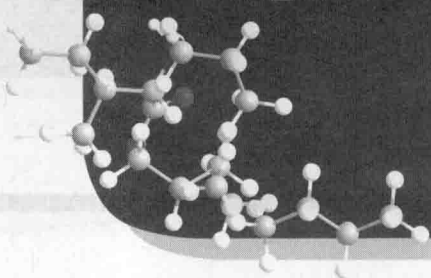


化学工业出版社

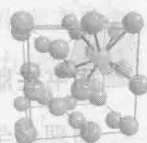
“十二五”普通高等教育本科规划教材

WULI HUAXUE SHIYAN ZHIDAO

物理化学 实验指导



徐平如 郭 兵 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书目的是针对小学时的物理化学教学。具体指导常做的6个方面的主要物理化学实验。同时本书对各实验具体的操作细节描述详细,能更好地指导学生完成实验,以此解决物理化学实验中学生实验与授课脱节的矛盾。本书适合高等理工科院校化学化工、环境工程、材料、生物、食品等相关专业的学生使用,也可供相关技术人员参考。

野外化学实验指导

徐平如 郭兵 编著

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验指导/徐平如,郭兵编著. —北京:化学工业出版社,2015.3
ISBN 978-7-122-22992-2

I. ①物… II. ①徐…②郭… III. ①物理化学-化学实验-高等学校-教学参考资料-汉、英 IV. ①O64-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第028192号

责任编辑:杨 菁
责任校对:吴 静

文字编辑:徐雪华
装帧设计:张 辉

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 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张5 字数108千字 2015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:19.00元

版权所有 违者必究

前 言

物理化学实验是与物理化学课同时进行或稍后于物理化学课进行的一门独立的实验课程。本实验课程的主要目的是使学生系统地了解 and 掌握基本物理化学实验方法和物理化学实验技能,加深对物理化学中一些重要基本理论的理解,并初步学会处理物理化学实验数据、分析与归纳实验现象和实验结果的方法,以进一步培养解决实际问题的能力和严肃认真的科学态度。

由于物理化学实验近年来在方法上更新较快,比如电脑已广泛使用到实验过程的控制与数据的处理之中,各类仪器也在朝着更科学更精密的方向迈进,因此,对实验教材也要求不断更新,与时俱进。本物理化学实验指导便在内容上力求紧跟发展趋势,同时本教材减少了过多的理论叙述以及学生可以通过各种资料和网络等渠道轻易获取的各类物理化学参数,使得教材篇幅大幅缩减。这样大大方便了学生携带,减少对冗长教材的厌烦心理,并同时培养了学生在学习过程中综合利用信息资源的意识和能力,因此本教材针对培养实用型人才的大学更为适合。

物理化学实验所应用的仪器一般比较贵重,每一实验的仪器套数不可能备有很多,因此,每班同学不可能同时做一样的实验,而是采用循环的方式。这样势必产生学生实验和老师讲课脱节的现象,给学生的学习造成一定困难。为了解决这个矛盾,本教材对每一实验的细节进行了较详细的说明,以求能真正具体指导学生的实验过程,实验室是学生进行独立工作的地方,且每次实验课的时间不够充足,所以要求学生仍要在进入实验室以前务必要做好一切预习准备,例如复习理论,仔细阅读本实验指导,将实验原理、实验步骤彻底弄懂。并到实验室参观仪器设备,拟订实验方案,写出预习报告。

物理化学实验是建立在过去所学过的三大基础实验课(无机化学、分析化学、有机化学等)基础之上的,这里要用到过去学过的实验技能和实验方法,如天平、冷凝管、移液

管的使用，实验中污染的防治等。本书不作详细讲解，要求学生将过去所学的知识正确运用到实验中去。

本书由徐平如、郭兵编著，本书参考了已出版的多本物理化学实验教材，在此对这些教材的作者表示感谢。由于时间仓促，疏漏之处敬请广大读者指正。

编著者
2015 年 1 月

前 言

物理化学实验是化学专业的一门必修课程，也是化学专业的一门重要课程。物理化学实验是物理化学理论的重要基础，也是物理化学理论的重要应用。物理化学实验是物理化学理论的重要基础，也是物理化学理论的重要应用。物理化学实验是物理化学理论的重要基础，也是物理化学理论的重要应用。

物理化学实验是物理化学理论的重要基础，也是物理化学理论的重要应用。物理化学实验是物理化学理论的重要基础，也是物理化学理论的重要应用。物理化学实验是物理化学理论的重要基础，也是物理化学理论的重要应用。物理化学实验是物理化学理论的重要基础，也是物理化学理论的重要应用。

物理化学实验是物理化学理论的重要基础，也是物理化学理论的重要应用。物理化学实验是物理化学理论的重要基础，也是物理化学理论的重要应用。物理化学实验是物理化学理论的重要基础，也是物理化学理论的重要应用。物理化学实验是物理化学理论的重要基础，也是物理化学理论的重要应用。

目 录

热力学部分

实验一	测定液体摩尔汽化热	1
实验二	凝固点降低法测摩尔质量	4
实验三	燃烧热的测定	7
实验四	溶解热的测定	11
实验五	挥发性双液系 $T-X$ 图的绘制	16
实验六	二组分简单共熔体系相图的绘制	20
实验七	差热分析	23

动力学部分

实验八	蔗糖水解速率常数的测定	27
实验九	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	30

电化学部分

实验十	弱电解质电离度的测定	34
实验十一	电动势的测定及其应用	36

表面性质与分散体系性质部分

实验十二	表面张力法测定分子横截面积	39
------	---------------	----

实验十三	流体黏度的测定	43
实验十四	胶体电泳速度的测定	46
实验十五	黏土颗粒的分析	50

结构化学部分

实验十六	折射率的测定	56
实验十七	磁化率的测定	60

综合性实验部分

实验十八	酪氨酸酶的提取及其酶促反应动力学研究	65
实验十九	计算机联用研究 BZ 化学振荡反应	69

参考文献

参考文献

1. 王德林, 李永年, 孙德明. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.
2. 王德林, 李永年, 孙德明. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.
3. 王德林, 李永年, 孙德明. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.
4. 王德林, 李永年, 孙德明. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.
5. 王德林, 李永年, 孙德明. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.
6. 王德林, 李永年, 孙德明. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.
7. 王德林, 李永年, 孙德明. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.
8. 王德林, 李永年, 孙德明. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.

参考文献

9. 王德林, 李永年, 孙德明. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.
10. 王德林, 李永年, 孙德明. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.

参考文献

11. 王德林, 李永年, 孙德明. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.
12. 王德林, 李永年, 孙德明. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.

参考文献

13. 王德林, 李永年, 孙德明. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.

热力学部分

实验一 测定液体摩尔汽化热

1.1 实验目的

- (1) 了解用静态法（亦称等位法）测定异丙醇在不同温度下蒸气压的原理，进一步理解纯液体饱和蒸气压与温度的关系。
- (2) 掌握真空泵、恒温槽的使用。
- (3) 学会用图解法求所测温度范围内的平均摩尔汽化热及正常沸点。

1.2 实验原理

一定温度下，在一真空的密闭容器中，液体很快和它的蒸气建立动态平衡，即蒸气分子向液面凝结和液体分子从表面逃逸的速度相等，此时液面上的蒸气压力就是液体在此温度时的饱和蒸气压。液体的蒸气压与温度有一定关系，温度升高，分子运动加剧，因而单位时间内从液面逸出的分子数增多，蒸气压增大；反之，温度降低时，则蒸气压减小。当蒸气压与外界压力相等时，液体便沸腾，外压不同时，液体的沸点也不同。我们把外压为 101325Pa 时沸腾温度定为液体的正常沸点。液体的饱和蒸气压与温度的关系可用克劳修斯-克拉贝龙（Clausius-Clapeyron）方程式来表示

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad (1-1)$$

式中, p 为液体在温度 T 时的饱和蒸气压, Pa; T 为热力学温度, K; ΔH_m 为液体摩尔汽化热; R 为气体常数, $8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

在温度变化较小的范围内, 则可将 ΔH_m 视为常数, 当作平均摩尔汽化热, 将上式积分得:

$$\lg p = -\frac{\Delta H_m}{2.303RT} + A \quad (1-2)$$

式中, A 为积分常数, 与压力 p 的单位有关。由 (1-2) 式可知, 在一定温度范围内, 测定不同温度下的饱和蒸气压, 以 $\lg p$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 可得一直线, 而由直线的斜率可以求出实验温度范围的液体平均摩尔汽化热 ΔH_m 。

静态法测蒸气压的方法是调节外压以平衡液体的蒸气压, 求出外压就能直接得到该温度下的饱和蒸气压。其实验装置如图 1-1 所示。所有接口必须严密封闭。

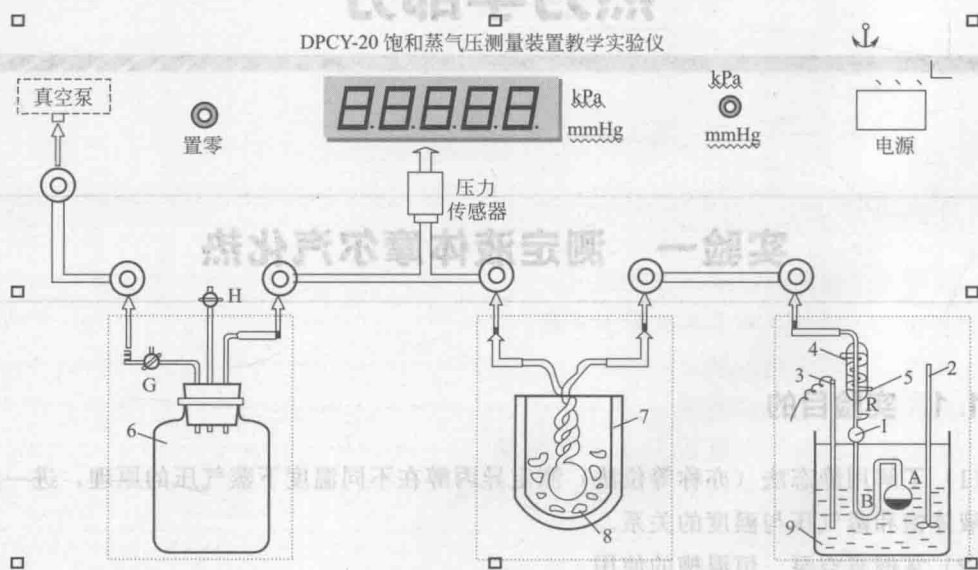


图 1-1 实验装置组成图

1—等位计; 2—搅拌器; 3—温度计; 4—冷凝管出水口;

5—冷凝管入水口; 6—稳压瓶; 7—冷阱; 8—冰水; 9—恒温槽

1.3 仪器与药品

DPCY-2C 型饱和蒸气压测量实验装置 1 套 (恒温装置 1 套, 真空泵及附件 1 套, 气压计 1 台, 等位计 1 只); 异丙醇 (分析纯)。

1.4 实验步骤

(1) 装样。从等位计 R 处注入异丙醇液体, 使 A 球中装有 $\frac{2}{3}$ 的液体, B 的双臂大

部分有液体。

(2) 检漏。将装妥液体的等位计，按图 1-1 接好，打开冷却水，关闭活塞 H，G。打开真空泵抽气系统，打开活塞 G，使低真空测压仪上显示压差为 4000~5300Pa (300~400mmHg)。关闭活塞 G，注意观察压力测量仪的数字的变化。如果系统漏气，则压力测量仪的显示数值逐渐变小。这时须细致分段检查，设法消除。

(3) 测量。调节恒温槽至所需温度后，打开活塞 H，待测压器上数据稳定后，按下面板的置零按钮校零。关闭活塞 H，重新开启真空泵，打开活塞 G 缓缓抽气，使 A 球中液体内溶解的空气和 A、B 空间内的空气呈气泡状通过 B 管中液体排出。抽气若干秒后，关闭活塞 G，调节 H，使空气缓慢进入测量系统，直至 B 管中双臂液面等高，从压力测量仪上读出压力差。同法再抽气，再调节 B 管中双臂等液面，重读压力差，直至两次的压力差读数相差无几，则表示 A 球液面上的空间已全被异丙醇充满，记下压力测量仪上的读数。

用上述方法测定 6 个不同温度时异丙醇的蒸气压 (每个温度间隔为 5℃)。在实验开始时，记录当天的大气压。

1.5 注意事项

- (1) 整个实验过程中，应保持等位计 A 球液面上空的空气排净。
- (2) 抽气的速度要合适。必须防止等位计内液体沸腾过剧，致使 B 管内液体被抽尽。
- (3) 蒸气压与温度有关，故测定过程中恒温槽的温度波动需控制在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。
- (4) 实验过程中需防止 B 管液体倒灌入 A 球内，带入空气，使实验数据偏大。
- (5) 测量过程中不可再校零。
- (6) 避免系统中气压有急剧变化 (否则会缩短传感器的使用寿命)。

1.6 数据处理

- (1) 自行设计实验数据记录表，既能正确记录全套原始数据，又可填入演算结果。
- (2) 计算蒸气压 p 时： $p = p' + E$ 。式中， p' 为室内大气压 (可由气压计读出后加以校正)， E 为压力测量仪上读数。
- (3) 以蒸气压 p 对温度 T 作图，在图上均匀读取 8 个点，并列出相应表格，绘制 $\lg p - 1/T$ 图。
- (4) 从直线 $\lg p - 1/T$ 上求出实验温度范围的平均摩尔汽化热及正常沸点。
- (5) 以最小二乘法求出异丙醇蒸气压和温度关系式 $\left(\lg p = -\frac{B}{T} + A\right)$ 中的 A 、 B 值。

1.7 思考题

本实验方法能否用于测定溶液的蒸气压，为什么？

1.8 讨论

- (1) 测定蒸气压的方法除本实验介绍的静态法外，还有动态法、气体饱和法等，但以

静态法准确性较高。

(2) 动态法是利用测定液体沸点求出蒸气压与温度的关系,即利用改变外压测得不同的沸腾温度,从而得到不同温度下的蒸气压,对于沸点较低液体,用此法测定蒸气压与温度关系是比较好的。

(3) 气体饱和法是利用一定体积的空气(或惰性气体)以缓慢的速率通过一个易挥发的预测液体,空气被该液体蒸气饱和。分析混合气体中各组分的量以及总压,再按道尔顿分压定律求算混合气体中蒸气的分压,即是该液体的蒸气压。此法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。

实验二 凝固点降低法测摩尔质量

2.1 实验目的

- (1) 用凝固点降低法测定萘的摩尔质量。
- (2) 通过实验掌握溶液凝固点的测量技术,并加深对稀溶液依数性质的理解。

2.2 实验原理

稀溶液具有依数性,凝固点降低是依数性的一种表现。固体溶剂与溶液成平衡时的温度称为溶液的凝固点。在溶液浓度很稀时,确定了溶剂的种类和数量后,溶剂凝固点降低值仅仅取决于所含溶质分子的数目。

稀溶液的凝固点降低(对析出物为纯固相的溶剂体系)与溶液成分的关系式为

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^{*2}}{\Delta H_m} \times \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (2-1)$$

式中, ΔT_f 为凝固点降低值; T^* 为以绝对温度表示的纯溶剂的凝固点; ΔH_m 为摩尔凝固热; n_1 为溶剂的摩尔数; n_2 为溶质的摩尔数。

当溶液很稀时, $n_2 \ll n_1$, 则

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^{*2}}{\Delta H_m} \times \frac{n_2}{n_1} = \frac{RT_f^{*2}}{\Delta H_m} \times M_1 m_2 = K_f m_2 \quad (2-2)$$

式中, M_1 为溶剂的摩尔质量; m_2 为溶质的质量摩尔浓度; K_f 称为溶剂的凝固点降低常数。

如果已知溶剂的凝固点降低常数 K_f , 并测得该溶液的凝固点降低值 ΔK_f , 溶剂和溶质的质量 W_1 , W_2 , 就可以通过下式计算溶质的摩尔质量 M_2 。

$$M_2 = K_f \times \frac{W_2}{\Delta T_f W_1} \quad (2-3)$$

凝固点降低值的多少, 直接反映了溶液中溶质的质点数目。溶质在溶液中有离解、缔合、溶剂化和络合物形成等情况存在, 都会影响溶质在溶剂中的表观摩尔质量。因此溶液的凝固点降低法可用于研究溶液的电解质电离度、溶质的缔合度、溶剂的渗透系数和活度系数等。

凝固点测定方法是已知浓度的溶液逐渐冷却成过冷溶液, 然后促使溶液结晶; 当晶体生成时, 放出的凝固热使体系温度回升, 当放热与散热达成平衡时, 温度不再改变, 此固液两相达成平衡的温度, 即为溶液的凝固点。本实验测定纯溶剂和溶液的凝固点之差。

纯溶剂在凝固前温度随时间均匀下降, 当达到凝固点时, 固体析出, 放出热量, 补偿了对环境的热散失, 因而温度保持恒定, 直到全部凝固后, 温度再均匀下降, 其冷却曲线见图 2-1(a)。实际上纯液体凝固时, 由于开始结晶出的微小晶粒的饱和蒸气压大于同温度下的液体饱和蒸气压, 所以往往产生过冷现象, 即液体的温度要降到凝固点以下才析出固体, 随后温度再上升到凝固点, 见冷却曲线图 2-1(b)。

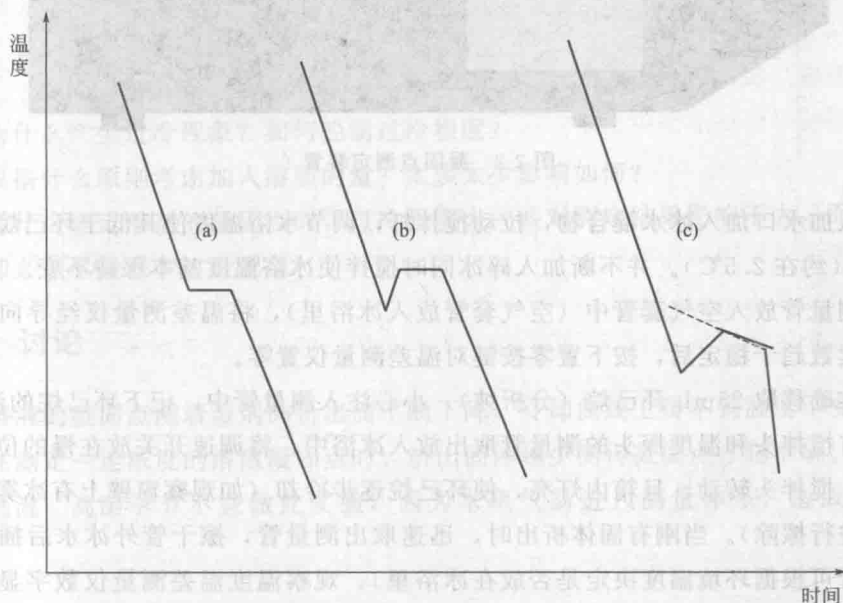


图 2-1 冷却曲线

溶液的冷却情况与此不同, 当溶液冷却到凝固点, 开始析出固态纯溶剂。随着溶剂的析出, 溶液浓度相应增大。所以溶液的凝固点随着溶剂的析出而不断下降, 在冷却曲线上得不到温度不变的水平线段。当有过冷情况发生时, 溶液的凝固点应从冷却曲线上待温度回升后外推而得, 见冷却曲线图 2-1(c)。

2.3 仪器与药品

FPD-2D 型凝固点测定仪一台, JDT-2A 型温度温差仪 1 台, 25mL 移液管 1 支; 环己烷 (分析纯), 萘 (分析纯)。

2.4 实验步骤

- (1) 将电源开关拨至“断”的位置。
- (2) 按图 2-2 所示, 将装置相应接口接上(包括电源线, 搅拌头线等)。

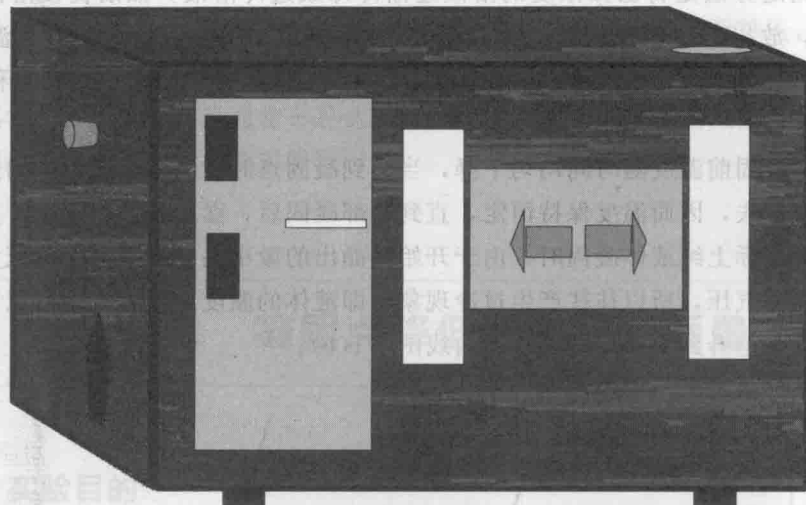


图 2-2 凝固点测定装置

(3) 从加水口加入冰水混合物, 拉动搅拌杆, 调节水浴温度使其低于环己烷凝固点温度 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ (约在 2.5°C)。并不断加入碎冰同时搅拌使冰浴温度基本保持不变。

(4) 测量管放入空气套管中(空气套管放入冰浴里), 将温差测量仪经导向孔插入测量管中待读数趋于稳定后, 按下置零按键对温差测量仪置零。

(5) 准确移取 25mL 环己烷(分析纯), 小心注入测量管中, 记下环己烷的温度值。

将带有搅拌头和温度探头的测量管取出放入冰浴中, 将调速开关放在慢的位置, 打开电源开关, 搅拌头转动, 且箱内灯亮, 使环己烷逐步冷却(如观察窗壁上有冰雾可打开观察窗玻璃进行擦除)。当刚有固体析出时, 迅速取出测量管, 擦干管外冰水后插入空气管中(空气管可根据环境温度决定是否放在冰浴里), 观察温度温差测量仪数字显示值, 趋于稳定, 读数即为环己烷的凝固点参考温度。

(6) 取出测量管, 待管中固体完全熔化(可用手焐热), 再将测量管插入冰浴中, 温度降至略高于凝固点参考值 0.5°C 时, 迅速取出测量管, 擦干后放入空气套管中, 使环己烷的温度均匀下降, 当温度低于凝固点参考值时, 将调速开关拨到快挡(防止过冷温度太大), 到有温差微小上升或下降减缓, 调速开关拨到慢挡, 注意观察读数直到稳定, 即为环己烷的凝固点。

(7) 以上步骤重复三次, 要求平均误差小于 $\pm 0.003^{\circ}\text{C}$ 。

(8) 溶液凝固点的测量。取出测量管, 使环己烷熔化按步骤(6)的方法, 加入压成片的 $0.2\sim 0.3\text{g}$ 的萘, 待其溶解后, 重复步骤(5)、(6)、(7), 测出溶液的凝固点(理论值萘溶液的凝固点下降约 0.5°C)。

(9) 实验完毕, 将电源开关置于断的位置, 排净冰水混合物, 倒出溶液样品, 清洗试管。

2.5 注意事项

- (1) 冰浴温度不低于溶液凝固点 3°C 为宜。
- (2) 测定凝固点温度时, 注意防止过冷温度超过 0.5°C 。可以采用加入少量溶剂的微小晶体作为晶种的方法, 以促使晶体生成。
- (3) 溶剂、溶质的纯度都直接影响实验的结果。
- (4) 实验时保持搅拌头不与试管壁摩擦。

2.6 数据处理

(1) 用 $\rho(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) = 0.7971 \times 10^3 - 0.8879t$ 计算室温时环己烷密度, 然后算出所取环己烷的质量 W_1 。

(2) 由测定的纯溶剂、溶液凝固点 T_f^* 、 T_f 计算萘的摩尔质量。

已知环己烷的凝固点 $T_f^* = 279.7\text{K}$; $K_f = 20.1\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$

2.7 思考题

- (1) 为什么产生过冷现象? 如何控制过冷程度?
- (2) 根据什么原则考虑加入溶质的量? 太多太少影响如何?
- (3) 为什么测定溶剂的凝固点时, 过冷程度大一些对测定结果影响不大, 而测定溶液凝固点时却必须尽量减少过冷现象?

2.8 讨论

- (1) 溶液的凝固点随着溶剂的析出而不断下降, 冷却曲线上得不到温度不变的水平线段, 因此在测定一定浓度的溶液凝固点时, 析出固体越少测得凝固点才越准确。
- (2) 高温、高湿季节不宜做此实验, 因为水蒸气易进入测量体系, 造成测量结果偏低。

实验三 燃烧热的测定

3.1 实验目的

- (1) 用氧弹式量热计测定萘的燃烧热, 明确燃烧热的定义, 了解恒压燃烧热与恒容燃烧热的差别及相互关系。
- (2) 掌握有关热化学实验的一般知识和测量技术, 了解氧弹式量热计的原理, 构造及

使用方法。

3.2 实验原理

在适当的条件下,许多有机物都能迅速而完全地进行氧化反应,这就为准确测定它们的燃烧热创造了有利条件。

为了使被测物质能迅速而完全地燃烧,就需要有强有力的氧化剂。在实验中经常使用压力为 2.5~3MPa 的氧气作为氧化剂。用氧弹量热计进行实验时,氧弹放置在装有一定量水的铜水桶中,水桶外是空气隔热层,再外面是温度恒定的水夹套。样品在体积固定的氧弹中燃烧放出的热、引火丝燃烧放出的热,大部分被水桶中的水吸收;另一部分则被氧弹、水桶、搅拌器及温度计等所吸收。在量热计与环境没有交换的情况下,可写出如下的热量平衡式:

$$-Q_V a - qb = Wh \Delta t + C_{\text{总}} \Delta t \quad (3-1)$$

式中, Q_V 为被测物质的定容热值, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; a 为被测物质的质量, g ; q 为引火丝的热值, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ (铁丝为 $-6694 \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$); b 为烧掉了的引火丝质量, g ; W 为水桶中水的质量, g ; h 为水的比热容, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $C_{\text{总}}$ 为氧弹、水桶等的总热容, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; Δt 为与环境无热交换时的真实温度。

如在实验时保持水桶中水量一定,把 (3-1) 式右端常数合并得到下式:

$$-Q_V a - qb = K \Delta t \quad (3-2)$$

式中, $K = Wh + C_{\text{总}}$, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, 称为量热计常数。

标准燃烧热是指在标准状态下, 1mol 物质完全燃烧成同一温度的指定产物 [C 和 H 的燃烧产物是 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$] 的焓变化, 以 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示。在氧弹量热计中可测得物质的定容摩尔燃烧热 $\Delta_c U_m$ 。如果把气体看成是理想的, 且忽略压力对燃烧热的影响, 则可由下式将定容燃烧热换算为标准摩尔燃烧热。

$$\Delta_c H_m^\ominus = \Delta_c U_m + \Delta n RT \quad (3-3)$$

式中, Δn 为燃烧前后气体的物质的量的变化。

实际上, 氧弹式量热计不是严格的绝热系统, 加之由于传热速度的限制, 燃烧后由最低温度达最高温度需一定的时间, 在这段时间里系统与环境难免发生热交换, 因而从温度计上读得的温差就不是真实的温差 Δt 。为此, 必须对读得的温差进行校正, 下面是常用的经验公式:

$$\Delta t_{\text{校正}} = \frac{V + V_1}{2} \times m + V_1 r \quad (3-4)$$

式中, V 为点火前, 每半分钟量热计的平均温度变化; V_1 为样品燃烧使量热计温度达到最高而开始下降后, 每半分钟的平均温度变化; m 为点火后, 温度上升很快 (大于每半分钟 0.3°C) 的半分钟间隔数; r 为点火后, 温度上升较慢的半分钟间隔数。

在考虑了温差校正后, 真实温差 Δt 应该是:

$$\Delta t = t_{\text{高}} - t_{\text{低}} + \Delta t_{\text{校正}} \quad (3-5)$$

式中, $t_{\text{低}}$ 为点火前读得的量热计的最低温度; $t_{\text{高}}$ 为点火后, 量热计达到最高温度后, 开始下降的第一个读数。

从(3-2)式可知,要测得样品的 Q_v ,必须知道仪器常数 K 。测定的方法是以一定量的已知燃烧热的标准物质(常用苯甲酸,其燃烧热以标准试剂瓶上所标明的数值为准)在相同的条件下进行实验,测得 $t_{低}$ 、 $t_{高}$,并用(3-4)式算出 $\Delta t_{校正}$ 后,就可按(3-2)式算出 K 值。

3.3 仪器和试剂

GR-3500 型氧弹量热计(附压片机)1台,电子天平1部,1L、2L容量瓶各1个;苯甲酸(分析纯),有标准热值,萘(分析纯),引火丝。

3.4 实验步骤

3.4.1 量热计常数的测定

(1) 用布擦净压片模,在台秤上称约1g的苯甲酸,另剪取约15cm引火丝一根在电子天平上准确称量后,布在压片机垫板上以便和苯甲酸一起进行压片。样品若被沾污,可用小刀刮净,然后在干净的玻璃板上敲击2~3次,再在电子天平上准确称量。

(2) 氧弹的构造见图3-1,用手拧开氧弹盖,将盖放在专用架上,装好坩埚。

(3) 将引火丝两端在引火电极上缠紧,使药片放置在坩埚内,引火丝不和坩埚接触。盖好并用手拧紧弹盖,关好出气口,拧下进气管上的螺钉,换接上导气管的螺钉,导气管的另一端与氧气钢瓶上的氧气减压阀连接。打开钢瓶上的阀门及减压阀缓缓进气,当气压达2.5~3MPa后,关好钢瓶阀门及减压阀,拧下氧弹上导气管的螺钉,把原来的螺钉装上,用万用表检查氧弹上导电的两极是否通路,若不通,则需放出氧气,打开弹盖进行检查。

(4) 于量热计水夹套中装入自来水。用容量瓶准确量取3L自来水装入干净的铜水桶中,水温应较夹套水温低0.5℃左右。用手扳动搅拌器,检查桨叶是否与器壁相碰。在两极上接上点火导线,装上温度探头,盖好盖子,开动搅拌器。

(5) 待温度变化基本稳定后,开始读取点火前最初阶段的温度,每隔半分钟读一次,共10个间隔,读数完毕,立即按电钮点火。指示灯熄灭表示着火(如不着火可适当增大电流,重新点火),继续每半分钟读一次温度读数,至温度开始下降后,再读取最后阶段的10次读数,或记录笔走过5min直线段,便可停止实验。温度上升很快阶段的温度读数可较粗略,最初阶段和最后阶段则需精密到0.002℃。

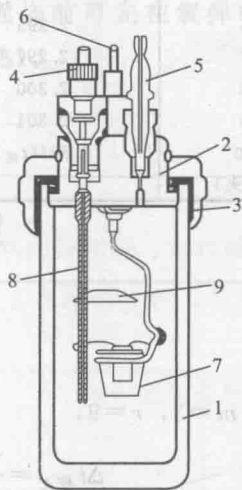


图 3-1 氧弹的构造

- 1—厚壁圆筒; 2—弹盖; 3—螺栓;
4—进气孔; 5—排气孔; 6—电极;
7—燃烧皿; 8—电极(同时也是
进气管); 9—火焰盖板

(6) 停止实验后关闭搅拌器，先取下温度计，再打开量热计盖，取出氧弹并将其拭干，打开放气阀缓缓放气。放完气后，拧开弹盖，检查燃烧是否安全，若弹内有炭黑或未燃烧的试样时，则应认为实验失败。若燃烧完全，则将燃烧后剩下的引火丝在电子天平上称量，最后倒去铜水桶中的水，用毛巾擦干全部设备，以待进行下一次实验。

3.4.2 萘的燃烧热的测定

在台秤上称约 1.0g 萘进行压片。其余操作与前相同。

以某次测量量热计常数为例：

苯甲酸质量：1.0280g；铁丝质量：0.0130g；剩余铁丝质量：0.0090g；燃掉铁丝：0.0040g；苯甲酸热值 $Q_V = -26.43\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

读数序号 (每半分钟)	温度读数	读数序号 (每半分钟)	温度读数	读数序号 (每半分钟)	温度读数
0	2.283	11	2.51	23	4.524
1	2.285	12	3.5	24	4.523
2	2.287	13	4.1	25	4.521
3	2.290	14	4.31	26	4.520
4	2.291	15	4.43	27	4.518
5	2.293	16	4.503	28	4.517
6	2.295	17	4.520	29	4.515
7	2.297	18	4.525	30	4.514
8	2.300	19	4.527	31	4.512
9	2.301	20	4.528	32	4.510
10	2.304($t_{\text{低}}$)	21	4.528		
(点火)		22	4.525($t_{\text{高}}$)		

$$V = \frac{2.283 - 2.304}{10} = -0.0021^{\circ}\text{C}$$

$$V_1 = \frac{4.525 - 4.510}{10} = 0.0015^{\circ}\text{C}$$

而 $m = 3, r = 9,$

$$\Delta t_{\text{校正}} = \frac{-0.0021 + 0.0015}{2} \times 3 + 0.0015 \times 9 = 0.013^{\circ}\text{C}$$

$$K = \frac{26430 \times 1.028 + 0.0040 \times 6694}{4.525 - 2.304 + 0.013} = 12.18\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.5 数据处理

- (1) 列出温度读数记录表格，按 (3-4) 式计算 $\Delta t_{\text{校正}}$ ，计算量热计常数。
- (2) 计算萘的标准摩尔燃烧热 $\Delta_c H_m^{\ominus}$ ，并与文献值比较。

3.6 注意事项

- (1) 待测样品需干燥，受潮样品不易燃烧且称量有误。
- (2) 注意压片的紧实程度，太紧不易燃烧。燃烧丝需压在片内，如浮在片面上会引起