

物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

高丕英 李江波 编



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

物理化学实验

高丕英 李江波 编

上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书共六章。绪论主要介绍物理化学实验的目的、要求、注意事项和实验室安全知识。物理化学实验包括热力学、化学动力学、电化学、表面与胶体化学、结构测定等共 16 个实验。实验数据处理与表示包括有效数字、误差与误差传递、实验数据的处理与表示和数据处理软件在实验中的应用等内容。基本测量原理与技术部分简要介绍了温度测量技术、压力测量技术、电学测量技术和光学测量技术。部分实验仪器设备使用简介包括相关仪器的简介、使用方法和注意事项。物化实验复习题包括填空题和简答题,以期能帮助学生温故知新。附录部分为物理化学实验的常用数据表,便于学生查阅。

本书内容丰富、叙述简洁,突出强调基础知识和基本技能,注重培养学生分析、解决问题的能力 and 动手能力,可作为高等院校化学、化工、材料、生命、医学、药学、环境和农学等专业的物理化学实验教材,亦可供从事相关研究的人员参考使用,对相关专业复习考研的学生也有很好的帮助。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/高丕英,李江波编. —上海:上海交通大学出版社,2010

ISBN 978-7-313-06598-8

I. 物... II. ①高... ②李... III. 物理化学—化学实验—高等学校—教材 IV. O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 119786 号

物理化学实验

高丕英·李江波 编

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 951 号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:韩建民

常熟市梅李印刷有限公司印刷 全国新华书店经销

开本:787mm×960mm 1/16 印张:9.25 字数:172 千字

2010 年 8 月第 1 版 2010 年 8 月第 1 次印刷

印数:1~3 030

ISBN 978-7-313-06598-8/O 定价:20.00 元

版权所有 侵权必究

前 言

物理化学实验是高等院校化学、化工、材料、生命、医药、环境和农学等专业的重要实验课程。随着实验技能与技术的发展,旧教材中的一些实验内容和操作方法亟须更新;此外,越来越多的新型仪器设备不断被引进我校实验室,旧教材中介绍的一些仪器设备已与实际应用的仪器设备不相匹配,给学生预习和教师授课带来诸多不便。因此,编写一本适应我校教学实际情况的新教材非常必要。本书是在上海交通大学物理化学教研室编写的物理化学实验讲义的基础上,根据上海交通大学 2009 版化学及相关专业学生的培养计划,结合编者多年的教学实践成果和学生的部分“PRP 项目”成果,并参考近几年广大兄弟院校的相关物理化学实验教材编写而成。

本书分绪论、物理化学实验、实验数据处理与表示、基本测量原理与技术、部分实验仪器设备使用简介、物理化学实验复习题和附录七个部分。绪论介绍物理化学实验的目的、要求、注意事项和实验室安全知识。物理化学实验包括热力学、化学动力学、电化学、表面与胶体化学、结构测定等共 16 个最基本的物化实验。实验数据处理与表示部分包括有效数字、误差与误差传递、实验数据的处理与表示等内容。基本测量原理与技术部分简要介绍了温度测量技术、压力测量技术、电学测量技术和光学测量技术。部分实验仪器设备使用简介包括相关仪器的简介、使用方法和注意事项。物理化学实验复习题包括填空题和简答题,总体上涵盖了各个实验的要点并有所拓展,以期能帮助学生温故知新。附录收录了物理化学实验的常用数据表,以便学生查阅。

本书第 2 章由高丕英编写,第 1 章、第 3 章、第 4 章、第 5 章和第 6 章由李江波编写。骆姿参加了本书所有实验的实验重复工作,王颖同学在文字编排等方面做了大量工作。全书由李江波统稿。编者在此对所有支持本书编写的领导和同志表示衷心的感谢。

由于编者的水平有限,书中不妥和错误之处恳请读者不吝赐教。

编 者

2010 年 8 月于上海交通大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 物理化学实验的目的、要求和注意事项	1
1.2 实验室安全知识	3
第 2 章 物理化学实验	6
2.1 实验一 无机盐溶解热的测定	6
2.2 实验二 燃烧热的测定	11
2.3 实验三 纯液体饱和蒸气压的测定	15
2.4 实验四 二组分体系气液平衡相图	19
2.5 实验五 二组分体系液固平衡相图	23
2.6 实验六 氨基甲酸铵分解平衡常数的测定	27
2.7 实验七 乙酸乙酯皂化反应速率系数的测定	31
2.8 实验八 丙酮碘化反应的速率方程	34
2.9 实验九 化学振荡反应	39
2.10 实验十 原电池电动势及其温度系数的测定与应用	42
2.11 实验十一 线性电位扫描法测定镍在硫酸介质中的钝化曲线	45
2.12 实验十二 最大泡压法测定溶液的表面张力	49
2.13 实验十三 黏度法测定水溶性高聚物的相对平均摩尔质量	54
2.14 实验十四 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体制备及电泳法测定胶粒 ζ 电势	59
2.15 实验十五 相对介电常数和分子偶极矩的测定	63
2.16 实验十六 配合物的磁化率测定	69
第 3 章 实验数据处理与表示	76
3.1 有效数字	76
3.2 误差与误差传递	77
3.3 实验数据的处理与表示	82
3.4 数据处理软件在实验中的应用	86

第 4 章 基本测量原理与技术	87
4.1 温度的测量与控制	87
4.2 压力的测量与控制	93
4.3 电学测量	100
4.4 光学测量	104
第 5 章 部分实验仪器设备使用简介	108
5.1 阿贝折光仪	108
5.2 DDS-11A 型电导率仪	110
5.3 722 型分光光度计	112
5.4 EM-3C 型数字式电子电位差计	114
5.5 UJ-25 型电位差计	116
5.6 PCM-1A 型精密电容测量仪	117
5.7 古埃磁天平	119
第 6 章 物理化学实验复习题	121
6.1 填空题	121
6.2 简答题	128
附录	134

第1章 绪 论

1.1 物理化学实验的目的、要求和注意事项

1.1.1 目的

- (1) 使学生了解物理化学实验的基本研究方法。
- (2) 通过实验掌握物理化学的基本实验技能,学会通用仪器的操作等;继而培养学生的动手能力。
- (3) 在掌握实验测定物质特性的基本方法后,通过实验操作、现象观察和数据处理,加深对物理化学基本理论和概念的理解,尤其是通过实验锻炼学生分析问题、解决问题的能力,培养学生创新思维能力与进行初步科学研究的能力。
- (4) 加深对物理化学基本原理的理解,为学生提供理论联系实际和理论应用于实践的机会。
- (5) 培养学生勤奋学习、求真、求实的优良品德和科学精神。

1.1.2 要求和注意事项

1. 做好预习

物理化学实验是由学生自己预习相关实验教材、参考书和仪器说明书之后,写出预习报告,并独立完成的实验。因此要求学生实验前认真预习,明确实验目的和要求,理解实验所依据的基本原理和方法,明确实验所要测定的数据及操作步骤;在此基础上,将实验目的、原理、仪器、试剂、操作步骤、注意事项、原始数据记录表及预习中产生的疑难问题等写成实验预习报告。实践证明,实验前的预习是否充分,不仅关系到实验能否正常进行,而且直接影响实验效果。

进入实验室后,首先要对照实验书查对仪器,看是否完好,发现问题及时向指导教师提出,然后对照仪器进一步预习,并接受教师的提问和讲解。

2. 实验操作

只有仪器、试剂和其他实验物品做到符合要求,并且经指导教师同意之后方可进行实验。

仪器的使用要严格按照有关规定的操作规程进行,不可盲目操作。实验过程

中要仔细观察实验现象,发现异常现象应仔细查明原因,或请教指导教师帮助分析处理。实验结果必须经教师检查,数据不合格的应及时重做,直至获得满意结果,实验数据应随时记录在预习报告上,记录数据要实事求是、详细准确,并且注意整洁清楚,不得任意涂改。尽量采用表格形式。

实验完毕后,要清洁并整理所用仪器、试剂及其他相关物品,经指导教师检查、同意并签字后,方可离开实验室。

3. 实验报告

(1) 实验报告的内容包括:实验目的、实验原理、实验装置简图(可用方块图表示)、操作步骤、注意事项、数据处理、结果讨论和思考题。

(2) 数据处理包括:原始数据记录表、计算过程和计算结果。

(3) 作图包括:坐标刻度、变量、实验数据点(两条线以上的点要区别)、图底部应写有图名。

(4) 结果讨论包括:对实验现象的分析解释,查阅文献的情况,对实验结果误差的定性分析或定量计算,对实验的改进意见和做实验的心得体会等。实验报告是实验工作的总结,写好实验报告可以培养学生分析问题和解决问题的能力,应予以重视。

(5) 其他要求:独立完成,计算正确,字迹清晰,条理分明。切忌拼凑伪造数据。

4. 实验室规则

(1) 遵守纪律,不迟到、不早退,保持室内安静,不到处乱走,不许在实验室内嬉闹。

(2) 遵守操作规则,保证实验安全进行。

(3) 实验过程中,要集中注意力,认真操作,仔细观察,积极思考,实验数据要及时如实详细地记在预习报告上,不得涂改和伪造,如有记错可在原数据上划一杠,再在旁边记下正确值。

(4) 未经老师允许不得乱动精密仪器,使用时要爱护仪器,如发现仪器损坏,立即报告指导教师并寻找原因。

(5) 使用水、电、煤气(天然气)、药品试剂等都应本着节约原则。

(6) 随时注意室内整洁卫生,纸张等废物只能丢入废物缸内,不能随地乱丢,更不能丢入水槽,以免堵塞。实验完毕将玻璃仪器洗净,把实验桌打扫干净,公用仪器、试剂药品等都要摆放整齐。

(7) 实验结束后,由同学轮流值日,负责打扫整理实验室,检查水、煤气(天然气)、门窗是否关好,电闸是否拉掉,以保证实验室的安全。

实验室规则是人们长期从事化学实验工作的总结,它是保持良好环境和工作

秩序、防止发生意外事故、做好实验的重要前提,也是培养学生优良素质的重要措施。

1.2 实验室安全知识

掌握实验室安全知识是每一个化学实验工作者必须具备的素质。因为在化学实验室里有许多试剂和仪器,它们常常潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等事故的危险性,只有掌握了相关的安全知识,才能防止这些事故的发生,以及在万一发生时能得心应手地进行急救。这是对他人和自己的生命,以及公共财产安全负责。

下面根据物理化学实验的特点,对安全用电、安全使用化学试剂和防止环境污染等方面的基础知识作简单介绍。

1.2.1 安全用电常识

违章用电常常可能造成人身伤亡,火灾,损坏仪器设备等严重事故。为了保障人身安全,一定要遵守实验室安全规则,主要有以下几点:

1. 防止触电

(1) 操作仪器时,手要保持干燥,切忌用手直接触摸电源;电源裸露部分应有绝缘装置(例如电线接头处应裹上绝缘胶布);所有电器的金属外壳都应保护接地。

(2) 安装和拆除接线的操作一定要在断电状态下进行,以防止发生触电和电路短路;实验结束后,应关闭仪器电源,并且关闭仪器接线插座上的电源开关;修理或安装电器时,应先切断电源。

(3) 如有人触电,应迅速切断电源,然后进行抢救。

2. 防止引起火灾

(1) 使用的保险丝要与实验室允许的用电量相符。

(2) 电线的安全通电量应大于用电功率。

(3) 实验室内有易燃易爆气体,应避免产生电火花。继电器工作和开、关电闸时易产生电火花,要特别小心。电器接触点(如电插头)接触不良时,应及时修理或更换。

(4) 如遇电线起火,切勿用水或导电的酸碱泡沫灭火器等灭火。要立即切断电源,用沙或二氧化碳、四氯化碳灭火器灭火。

3. 防止短路

(1) 安装和拆除接线的操作一定要在断电状态下进行,以防止电路短路。

(2) 线路中各接点应牢固,电路元件两端接头不要互相接触,以防短路。

(3) 电线、电器不能被水淋湿或浸在导电液体中。

4. 电器仪表的安全使用

(1) 仪表量程应大于待测量。若待测量大小不明时,应从最大量程开始测量。

(2) 实验之前要检查线路连接是否正确,经教师检查同意后方可接通电源。

(3) 在电器仪表使用过程中,如发现有不正常声响、局部温升加剧或嗅到绝缘漆过热产生的焦味,应立即切断电源,并报告教师进行检查。

(4) 要严格按照说明书使用仪器仪表,没有特殊情况,应避免在使用过程中断电。

1.2.2 使用化学试剂的安全防护

1. 防毒

(1) 高汞盐、重金属盐等剧毒试剂,应妥善保管,使用时要特别小心。

(2) 有些药品(如苯、汞等)能透过皮肤、消化道和呼吸道进入人体,防毒的关键是减少或杜绝直接接触化学试剂。

(3) 为防止被毒物污染,不允许在实验室内喝水、吃东西;饮具、餐具不得带进实验室,离开实验室及饭前要洗净双手。

2. 防火

(1) 许多有机溶剂如乙醇、苯等非常容易燃烧,大量使用时要远离火源。实验室内不可存放过多这类药品,用后要及时回收处理,不可倒入下水道,以免积聚引起火灾。

(2) 实验室如果着火不要惊慌,应根据情况进行灭火。比水轻的易燃液体,如苯、丙酮等着火,可用泡沫灭火器灭火;电器设备或带电系统着火,应先切断电源,然后可用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火器灭火。

3. 防爆

(1) 可燃气体与空气混合,当两者比例达到爆炸极限时,受到热源(如电火花)的诱发,就会引起爆炸,因而在实验室内要尽量减少可燃性气体的挥发,并且要做到室内通风良好。

(2) 操作大量可燃性气体时,严禁同时使用明火,还要防止发生电火花及其他撞击火花。

(3) 有些固体试剂如高价态氧化物、过氧化物等受热或撞击时容易引起爆炸,使用时应按要求进行操作且要特别小心。

(4) 在教师指导下正确使用高压钢瓶。

4. 防灼伤

强酸、强碱、强氧化剂等都会腐蚀皮肤,特别要防止溅入眼内。使用时要小心,

应有适当的防护措施,并且严格遵守操作规定。万一灼伤应及时治疗。

1.2.3 防止环境污染

因为化学试剂大多数有毒性,随意排放会造成环境污染,所以实验后废弃试剂应回收或处理,达到环保要求后再排放。

第 2 章 物理化学实验

2.1 实验一 无机盐溶解热的测定

2.1.1 实验目的

(1) 掌握摩尔积分溶解热、摩尔微分溶解热、摩尔积分稀释热和摩尔微分稀释热的定义。

(2) 熟悉电热补偿法测定过程热效应的基本原理和方法。了解计算机控制化学实验的方法。

(3) 用电热补偿法借助微机控制测定硝酸钾在水中的摩尔积分溶解热。掌握作图法求解硝酸钾在水中的摩尔微分溶解热、摩尔积分稀释热和摩尔微分稀释热。

2.1.2 实验原理

恒温恒压下 1mol 纯物质溶解于一定量的溶剂中形成溶液时所产生的热效应称为此物质在该条件下的摩尔积分溶解热,用 $\Delta_{\text{sol}}H_m$ 表示。摩尔积分溶解热不仅与溶质、溶剂的本性有关,而且还与所形成溶液的浓度有关。随着溶液浓度减小,摩尔积分溶解热趋于定值,此值称为该物质的无限稀释摩尔积分溶解热。物质在 25℃ 时以水为溶剂的无限稀释摩尔积分溶解热可从手册中查得。

恒温恒压下,在一定量某浓度的溶液中加入 dn_2 量的溶质,产生的热效应 $d(\Delta_{\text{sol}}H_m)$ 与 dn_2 之比称为摩尔微分溶解热。由于加入溶质的量为 dn_2 ,可以认为溶液的浓度不变。因此,摩尔微分溶解热亦可以认为是在一定浓度的大量溶液中加入 1mol 溶质所产生的热效应。

恒温恒压下,将一定量溶剂加入到含 1mol 溶质的溶液中形成较稀溶液时的热效应为摩尔积分稀释热或摩尔积分冲淡热,用 $\Delta_{\text{dil}}H_m$ 表示。摩尔积分稀释热为稀释前后溶液的摩尔积分溶解热之差

$$\Delta_{\text{dil}}H_m = \Delta_{\text{sol}}H_m(2) - \Delta_{\text{sol}}H_m(1) \quad (2.1.1)$$

若加入溶剂的量为 dn_1 ,则产生的热效应 $d(\Delta_{\text{sol}}H_m)$ 与 dn_1 之比称为摩尔微分稀释热或摩尔微分冲淡热。显然摩尔积分稀释热和摩尔微分稀释热均与所形成溶液的浓度有关。

无机盐类的溶解通常包含晶格的破坏和离子的溶剂化两个过程。前者为吸热过程,后者为放热过程,盐类的溶解热是这两种热效应的总和。测量盐类的溶解热是在绝热式热量计中进行的。本实验测定硝酸钾在水中的溶解热,由于硝酸钾的溶解过程为吸热过程,故根据电热补偿法原理采用 NDRH-2S 型微机测定溶解热实验系统进行溶解过程热量测定,该系统能自动完成 KNO_3 溶解热实验数据的测量、记录及处理全过程。该系统主要由系统软件和热量测定两部分构成,基本装置如图 2.1.1 所示。

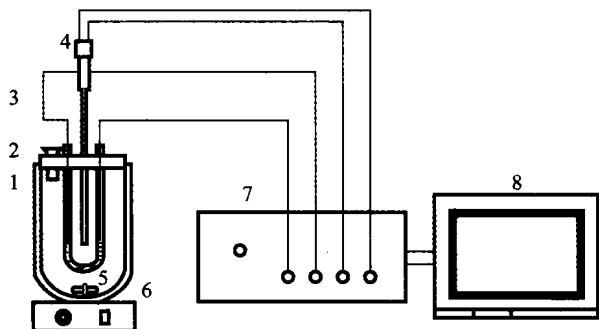


图 2.1.1 电热补偿法测定物质溶解热示意图

1-保温杯; 2-加样孔; 3-加热电热丝; 4-温度传感器; 5-搅拌子;
6-磁力搅拌器; 7-NDRH-2S 型微机测定溶解热实验系统; 8-计算机

其原理为先测定含有确定量水的绝热体系的起始温度 T , 在绝热恒压条件下向水中加入一定质量的硝酸钾, 随着溶解过程的不断进行, 体系的温度不断下降, 为了使体系回复到实验前的起始温度需要不断由电热丝加热体系, 根据所消耗的电便能求出溶解过程的热效应

$$Q = I^2 R t = IVt \quad (2.1.2)$$

式中: I 为通过电阻为 R 的电热丝的电流强度, V 为电热丝两端所加的电压, t 为通电时间。此 Q 值即为所加入硝酸钾在此溶解过程中吸收的热量。根据摩尔积分溶解热的定义, 硝酸钾的摩尔积分溶解热

$$\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}} = \frac{Q}{n_{\text{KNO}_3}} = \frac{IVt}{m_{\text{KNO}_3} / M_{\text{KNO}_3}} \quad (2.1.3)$$

式中: n_{KNO_3} 为硝酸钾的物质的量, m_{KNO_3} 为硝酸钾的质量。若定义溶解每摩尔硝酸钾所用水的量为 n_0

$$n_0 = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{KNO}_3}} \quad (2.1.4)$$

则由实验测定不同 n_0 下的 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}$ 可作如图 2.1.

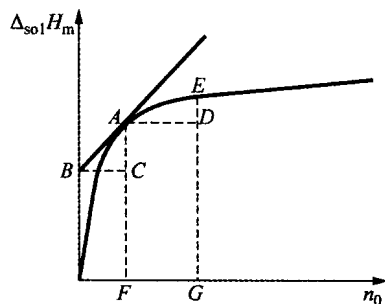


图 2.1.2 硝酸钾在水中的摩尔积分溶解热曲线

2 所示的硝酸钾的摩尔积分溶解热曲线。

若将纯溶剂和纯溶质的摩尔焓分别表示为 $H_m(1)$ 和 $H_m(2)$, 溶液中溶剂和溶质的偏摩尔焓分别表示为 $H_{1,m}$ 和 $H_{2,m}$, 则恒压下将 n_2 量的溶质溶解于 n_1 量的溶剂时, 过程的热效应

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H = n_1 H_{1,m} + n_2 H_{2,m} - [n_1 H_m(1) + n_2 H_m(2)] \\ &= n_1 [H_{1,m} - H_m(1)] + n_2 [H_{2,m} - H_m(2)] \\ &= n_1 \Delta H_m(1) + n_2 \Delta H_m(2) \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

式中: $\Delta H_m(1)$ 为摩尔微分稀释热, $\Delta H_m(2)$ 为摩尔微分溶解热。

由摩尔积分溶解热的定义得

$$\Delta_{\text{sol}} H_m = \frac{\Delta H}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} \Delta H_m(1) + \Delta H_m(2)$$

即

$$\Delta_{\text{sol}} H_m = n_0 \Delta H_m(1) + \Delta H_m(2) \quad (2.1.6)$$

在摩尔积分溶解热曲线图中, 不同 n_0 点对应的切线斜率为该浓度下溶液的摩尔微分稀释热。即在图 2.1.2 中, A 点对应浓度下的摩尔微分稀释热

$$\left[\frac{\partial(\Delta_{\text{sol}} H_m)}{\partial n_0} \right]_{T,p,n_2} = \frac{AC}{BC} \quad (2.1.7)$$

该切线在纵坐标上的截距 OB 即为对应于该浓度溶液的摩尔微分溶解热。

在含有 1mol 溶质的溶液中加入溶剂所产生的摩尔积分稀释热, 就是两浓度下积分溶解热的差值。即在图 2.1.2 中, 由 A 点相应浓度稀释至 E 点相应浓度, 过程的摩尔积分稀释热

$$\Delta_{\text{dil}} H_m = EG - AF \quad (2.1.8)$$

2.1.3 仪器与试剂

NDRH-2S 型微机测定溶解热实验系统 1 套; 计算机 1 台; 最大称量为 101g 和 610g 的电子天平各 1 台; 20×40mm 称量瓶 8 个; 毛笔 1 支; 洗瓶 1 只。

经研细、110℃ 烘干的硝酸钾(A. R.)。

2.1.4 实验步骤

依次在最大称量为 101g 的电子天平上准确称取 2.5、1.5、2.5、3.0、3.5、4.0、4.0 和 4.5g KNO_3 样品于已标号的称量瓶中。注意称量过程应盖上称量瓶盖子以防止样品吸潮, 盛有样品的称量瓶应放入干燥器中备用。在最大称量为 610g 的电子天平上准确称取 216.2g 去离子水于干净、干燥的保温杯中备用。

打开 NDRH-2S 型微机测定溶解热实验系统电源, 预热 10min。

启动计算机至桌面状态。点击“溶解热数据测量系统”，进入系统界面，再点击“继续”，出现反应热测量系统界面，在上方的菜单栏点击“开始实验”，之后继续点击“开始实验”按钮，将干净、干燥的温度传感器置于空气中，此时系统开始自动测量室温。

待室温稳定后将温差置零，开启磁力搅拌器电源，调节磁力搅拌至中等速率，搅拌去离子水。根据计算机提示将加热装置连同温度传感器等一起置于保温杯内中的去离子水中，注意温度传感器探头不要与搅拌磁子和加热电热丝相接触。调节恒流电源，使加热器功率在 2.25W 到 2.3W 之间。此时体系开始升温。

当温度传感器采样到水温高于室温 0.5℃ 时，计算机提示加入第一份 KNO_3 样品，加入后记录下加热器功率，同时计算机会实时记下此时水温和加热开始时间。加入 KNO_3 样品后，由于样品溶解吸热使水温下降，电热丝的加热使水温回升。当温度传感器探测到水温回升至第一份样品加入前的温度时，计算机提示加入第二份 KNO_3 样品，同时计算机给出第一份 KNO_3 样品溶解过程中的电热补偿通电时间。按计算机提示重复加样操作，直至加完 8 份 KNO_3 样品，计算机显示实验完成为止。注意，样品加入应少量连续，防止加样管被样品堵塞，每次加样后用毛笔将称量瓶和加样漏斗上残留的样品刷入加样孔。

加样结束后按计算机提示点击对话框右下方的“退出”按钮退出实验。将 NDRH-2S 型微机测定溶解热实验系统的电流调节旋钮调至零，停止搅拌并关闭搅拌器电源。在计算机菜单栏中点击“数据处理”按钮进入数据处理步骤，按计算机提示输入 KNO_3 和水的实际称量值、电热丝实际加热功率，点击“当前数据处理”按钮由计算机根据实际数据处理出本次实验结果，记录下计算机处理所得全部相关数据及实验结果。点击“下一页”可看到计算机画出的如图 2.1.2 所示的硝酸钾的摩尔积分溶解热曲线。

2.1.5 数据记录与处理

(1) 由实验数据作出硝酸钾的摩尔积分溶解热曲线图。

(2) 在所作曲线图求 n_0 在 80、100、200、300 和 400 时硝酸钾的摩尔微分溶解热和摩尔微分稀释热。

(3) 由硝酸钾摩尔积分溶解热曲线图求 n_0 在 80~100、100~200、200~300 和 300~400 区间的摩尔积分稀释热。

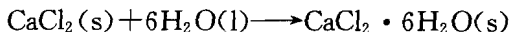
注意：所有计算均应有运算过程，计算结果允许与计算机处理结果有差异。

室温_____ 系统温度_____ 水的质量_____ 实际加热功率_____

实验标号	1	2	3	4	5	6	7	8
m_{KNO_3}								
累计 n_{KNO_3}								
加热时间								
累计时间								
$\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}$								
$n_0 = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{KNO}_3}}$								

2.1.6 思考题

- (1) 本实验装置是否适用于放热过程的热效应测定?
- (2) 若实验开始设定为水温与室温相等时计算机提示加入第一份 KNO_3 样品, 则对实验结果是否会有影响?
- (3) 若实验结束后发现加样管中残留了一些 KNO_3 固体或 KNO_3 固体没有经过干燥处理, 则这两种情况对实验结果有何影响?
- (4) 如何获得反应



的热效应?

2.1.7 实验注意事项

- (1) 由于硝酸钾容易吸潮, 故样品应事先研细、烘干, 置于干燥器中保存。
- (2) 实验前应确保实验用保温杯、加热装置、温度传感器等均处于干净、干燥的备用状态。
- (3) 摩尔微分溶解热通过镜像法作切线求取。即将边缘为直线的镜面垂直于纸面置于曲线上某点, 曲线在镜面里有一个映像, 在该点位置上改变镜面边缘与曲线之间的相交关系, 直至曲线与镜面里的映像呈光滑连接, 沿镜面边缘画一直线, 该直线就是曲线上该点切线对应的法线, 再画经过该点的垂线就得到切线。详细内容参见第3章3.3节。

2.2 实验二 燃烧热的测定

2.2.1 实验目的

- (1) 掌握燃烧热的定义,了解恒压燃烧热与恒容燃烧热的差别及其相互关系。
- (2) 熟悉热量计的构造及主要部件的原理和作用。
- (3) 掌握氧弹式热量计的实验技术。
- (4) 掌握精密温差温度计的使用方法。

2.2.2 实验原理

标准态下将化学计量数 $\nu_B = -1$ 的物质 B 完全氧化时的反应焓称为物质 B 的标准摩尔燃烧焓,用 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \text{相态}, T)$ 或 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \text{相态})$ 表示,下标 c 表示燃烧。 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \text{相态})$ 是物质的特性,它是温度的函数。涉及 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \text{相态})$ 时不仅物质 B 的相态要指定,而且要保证物质 B 氧化成指定产物——完全氧化产物。所谓完全氧化是指物质中的 C 变为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、H 变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、S 变为 $\text{SO}_2(\text{g})$ 、N 变为 $\text{N}_2(\text{g})$ 等。常见物质的 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \text{相态}, 298.15\text{K})$ 可从手册中查得。

燃烧热可以在恒容或恒压条件下测定,通常凝聚态物质的燃烧热在恒容条件下测定,气态物质的燃烧热在恒压条件下测定。由热力学第一定律可知,对只做体积功的封闭体系,恒容燃烧热 $Q_V = \Delta U$; 恒压燃烧热 $Q_p = \Delta H$ 。因 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$,对摩尔反应,若把气态反应物视为理想气体,忽略凝聚态物质的体积,则有

$$\Delta_c H_m = \Delta_c U_m + (\Delta_r n)_g RT \quad (2.2.1)$$

式中: $(\Delta_r n)_g = \sum n_g(\text{产物}) - \sum n_g(\text{反应物})$, R 为摩尔气体常量, T 为反应温度。

用于测定过程热效应的仪器称为热量计。热量计的种类很多,本实验所用氧弹式热量计是一种环境恒温式热量计,实验测定装置如图 2.2.1 所示,图 2.2.2 为氧弹式热量计的剖面图。

实验时将装好样品、充了氧气的氧弹放在装有一定量水的不锈钢盛水桶中,水桶外面为空气隔热层,再外面是温度恒定的水夹套。样品完全氧化所释放的热量、引火丝燃烧放出的热量和氧气中微量氮气氧化成硝酸所放出的热量的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,在热量计与环境没有热交换的情况下,通过测量实验前后介质温度的变化值可以计算样品的恒容燃烧热。在体积固定的不锈钢氧弹中燃烧放出的热量可由如下热量平衡式求出