

图书在版编目(CIP)数据

大学化学实验·基础化学实验Ⅱ/兰州大学化学化工学院编著. —兰州:兰州大学出版社,2004.8

ISBN 7-311-02458-7

I.大... II.兰... III.化学实验—高等学校—教材 IV.06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 082459 号

大学化学实验——基础化学实验Ⅱ

兰州大学化学化工学院 编著

兰州大学出版社出版发行

兰州市天水路 308 号 电话:8912613 邮编:730000

E-mail:press@cnbook.com.cn

http://www.cnbook.com.cn

兰州大学出版社激光照排中心照排

兰州新华印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:24.5

2004年8月第1版 2004年8月第1次印刷

字数:560千字 印数:1-1000册

ISBN7-311-02458-7/O·179 全套定价:100.00元

前 言

化学是一门实验科学，化学中的规则定律、理论学说都源于实验，同时又为实验所检验。虽然近几十年化学的发展，其理论起了十分重要的作用，但还是可以说，没有实验就没有化学。因此，化学实验在培养未来化学工作者的大学本科教育中，占有特别重要的地位。

化学实验课按无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、结构化学、仪器分析、专业方向与理论课相匹配依次单独开设，在历史上对化学学科和教育的发展起过重要作用。但随着知识快速更新，科学技术交叉发展，实验和理论可能发展到并重地位，以验证化学原理和训练单科实验技能为主的旧的化学实验体系与内容已不适宜形势，必须进行改革，应当建立以提高学生综合素质和创新能力为主的新体系和新内容。

1985年以来，兰州大学化学系作为参加和负责单位之一，先后参加了由浙江大学、北京大学、南京大学、清华大学等十所高校承担的“大学基础化学实验课程系统改革的研究与实践”的教学改革课题。十多年来，我们经过小改、中改模式，在不断总结成功经验和改进不足的基础上，于1998年又提出了将大学化学实验教学转为“体系重组、增新减旧、融会贯通、综合提高、资源共享”大改模式的改革思路，将原在二级学科单独设置的实验课全部合并重组为基础化学实验I、基础化学实验II和综合化学实验三门课。同时提出了在此三门实验课的框架内，增设一个穿插性的开放、创新教学实验室。基础化学实验I开设基础性强的实验，一个或几个教学班可同时使用同类实验装置，如无机、有机、分析在内的化学实验基本操作技能训练，各类化合物的合成及初步表征，经典的化学分析技术训练和小型综合开放实验，在一、二学年开设。基础化学实验II因所需仪器设备有限，一个教学班也不能同时进行，而需引进大循环排课模式的实验，如物化、仪器分析、高分子、化工、生化等，在三学年开设。综合化学实验开设涉及化学各学科，即将化学作为一级学科来开设实验，融综合性、设计性、先进性于一体的实验，四学年开设。开放、创新教学实验室的开放实验环节主要面对那些学有余力、对化学实验兴趣浓厚的学生，由学生在现有的基础化学实验内容范围内自选项目、自约实验时间，在计划学时以外的时间开设；创新实验环节则偏重于对化学科学极具探索精神、创新动力萌发较早的学生，其中包括基地班的学生，适当利用计划学时并结合计划外的时间开设，实验项目以自主探索性、研究性为主，对二年级以上学生开设。开设实验课的这种开设层次与化学理论课的学习进度能较好地吻合，也符合学生学习实验知识和技能的教学规律。为适应上述实验教学的改革，编写了本教材。

本教材共分五册：《大学化学实验——基本知识与技术》、《大学化学实验——基础化学实验 I》、《大学化学实验——基础化学实验 II》、《大学化学实验——综合化学实验》和《大学化学实验——附录》。

《大学化学实验——基础化学实验 II》分为五章，第一章为物理化学实验，第二章为仪器分析实验，第三章为化工原理实验，第四章为生物化学实验及高分子合成，第五章为计算机化学实验。物理化学实验部分包括化学热力学、电化学、动力学、表面及胶体化学和结构化学与物性测定；仪器分析部分包括原子光谱分析法、分子光谱分析法、核磁共振分析法、质谱分析法、X-射线分析法、电化学分析法、分离与分析技术等；化工原理实验部分包括流体力学实验、传热实验、传导实验、反应工程实验；高分子合成部分包括几种常见的高分子化合物的合成；计算机化学实验部分包括分子模型软件 Hyperchem 及线性拟合实验。

基础化学实验 II 是按照教育部化学与化工教学指导委员会所制定的相关专业教学基本内容文件编写的。在“淡化二级学科专业概念、强化一级学科实验基础”的改革理念下，力争保证“基本教学内容”中规定的相关实验质量。同时考虑到我院化学专业办学历史较早、在国内外有一定影响、目前已发展成为理工兼容并存格局的现状，在更高标准上适当增加了一些与新理论、新仪器、新技术有关的前瞻性、应用型、理工通用性实验；在教材的编写上，既考虑与目前理论教材的衔接，又考虑本套教材的相对独立性；既考虑本套教材的系统性，又考虑各册的特殊性。克服了以前部分内容在不同实验课（如物化实验、化工实验、仪器分析实验、计算机化学实验等）中零散、重复的弊端，使之更加系统、规范和有条理，更有利于学生全面掌握理解、融会贯通、灵活应用及学生素质的全面培养。

参与《基础化学实验 II》编写的教师有朱超、何疆、王春明、常希俊、刘惠涛、张原、黄永忠、宁悦、丁生龙、屈学敏、陈兴国、张海霞、陈阳、王守玉、阎肖华、常彦龙、曹小平、刘兴好、刘满仓、贾学庆等，由何疆统稿，吴集贵教授审订。王春明、唐宁、吴集贵教授前期提出了与本教材有关的整体编写思路。

限于编者学术水平和经验，书中难免存在错误与不妥之处，惠请有关专家和读者批评指正。

编者

2004年5月

目 录

第一章 物理化学实验	(1)
第一节 化学热力学	(1)
实验1.1.1 恒温装置	(1)
实验1.1.2 中和热测定	
选做设计性实验—弱酸弱碱电离热的测定	(5)
实验1.1.3 燃烧热的测定	(13)
实验1.1.4 溶解度的测定	(17)
实验1.1.5 差热分析	(20)
实验1.1.6 液体饱和蒸气压的测定	(26)
实验1.1.7 凝固点降低法测摩尔质量	(31)
实验1.1.8 分解反应平衡常数的测定	(37)
实验1.1.9 偏摩尔体积的测定	(42)
实验1.1.10 分配系数及平衡常数测定	(46)
实验1.1.11 无限稀活度系数的测定	(49)
实验1.1.12 双液系气—液平衡相图	(55)
实验1.1.13 合金相图	(59)
实验1.1.14 DTA法绘制二元体系固液平衡相图	(65)
实验1.1.15 二元体系的相互溶解度	(68)
实验1.1.16 三元体系的相互溶解度	(70)
第二节 电化学	(73)
实验1.2.1 交流电桥法测电解质溶液的电导	(74)
实验1.2.2 原电池电动势的测定	(80)
实验1.2.3 原电池势力学	(85)
实验1.2.4 电动势法测活度系数	(87)
实验1.2.5 镍在硫酸溶液中的钝化	(92)
第三节 动力学	(96)
实验1.3.1 $S_2O_8^{2-}$ 与 I^- 反应动力学(碘钟反应)	(96)
实验1.3.2 蔗糖转化反应	
选做设计性实验—旋光法测定蔗糖转化反应的动力学数据 ...	(101)

实验1.3.3	乙酸乙酯皂化反应	(106)
实验1.3.4	丙酮碘化反应动力学(设计实验)	(110)
实验1.3.5	酵母酶催化反应 K_M 和 r_{om} 测定	(114)
第四节	表面及胶体化学	(117)
实验1.4.1	溶胶的制备和性质	(117)
实验1.4.2	胶体体系电性质的研究—电泳	(121)
实验1.4.3	最大气泡压力法测定溶液表面张力	(124)
实验1.4.4	乳状液	(128)
实验1.4.5	气相色谱法测定固体表面的吸附热	(131)
实验1.4.6	表面活性剂临界胶束浓度(CMC)的测定	(136)
实验1.4.7	粘度法测定高聚物相对分子质量	(137)
第五节	实验化学与物性测定	(141)
实验1.5.1	摩尔折射度的测定	(141)
实验1.5.2	磁化率的测定	(144)
实验1.5.3	偶极矩的测定	(148)
实验1.5.4	粘度的测定	(152)
第二章	仪器分析	(156)
第一节	原子发射光谱分析法	(156)
实验2.1.1	矿物样品的发射光谱定性分析	(156)
实验2.1.2	泥沙样品的发射光谱半定量分析	(158)
实验2.1.3	感光板乳剂特性曲线的制作和应用	(160)
实验2.1.4	电感耦合等离子体原子发射光谱测定钢样中的Mn、Ni、Cu杂质元素	(163)
实验2.1.5	ICP—AES测定矿样中Cr、V、Ti等痕量元素	(165)
第二节	原子吸收与原子荧光光谱分析法	(166)
实验2.2.1	原子吸收光谱分析法测量条件的选择	(166)
实验2.2.2	火焰光度法测定在然水中钙、镁	(168)
实验2.2.3	火焰原子吸收光谱法测定人发中的锌	(171)
实验2.2.4	石墨炉原子吸收光谱法测定汽油中微量铅	(173)
实验2.2.5	石墨炉原子吸收光谱法测定牛奶中的微量铜	(176)
实验2.2.6	原子荧光光谱法测定血清中的镁	(177)
实验2.2.7	冷原子荧光法测定废水中痕量汞	(179)
实验2.2.8	双道原子荧光光度计测定水中的砷、硒	(180)

实验2.2.9 氢化物—原子荧光法光谱法测定铁矿中砷、锑	(182)
第三节 紫外—可见分光光度法	(184)
实验2.3.1 有机化合物的吸收光谱及溶剂效应	(184)
实验2.3.2 紫外吸收法测定苯甲酸、山梨酸和未知物	(187)
实验2.3.3 三氯苯酚存在时苯酚含量的紫外分光光度法测定	(188)
实验2.3.4 双波长分光光度法测定间苯二甲酸中的对苯二甲酸	(190)
实验2.3.5 双波长分光光度法同时测定锰和镍	(193)
实验2.3.6 邻-羟基苯甲酸甲酯水解反应的动力学测定	(195)
第四节 红外光谱法	(199)
实验2.4.1 红外光谱法测定未知化合物的主要结构	(199)
实验2.4.2 间、对二甲苯的红外吸收光谱定量分析	(201)
实验2.4.3 用红外光谱法测定包装薄膜中醋酸乙烯的含量	(204)
第五节 核磁共振波谱法	(206)
实验2.5.1 用 ¹ H-NMR鉴定化合物中典型的氢质子	(206)
实验2.5.2 核磁共振法测定有机化合物分子结构	(207)
实验2.5.3 核磁共振波谱法研究乙酰丙酮的互变异构现象	(210)
第六节 质谱法	(212)
实验2.6.1 质谱法测定同位素组成及有机物的结构	(212)
实验2.6.2 色谱_质谱联用法分离和鉴定川桂皮化学组成	(215)
第七节 分子发光分析法	(219)
实验2.7.1 荧光分光光度法测定维生素C的含量	(219)
实验2.7.2 荧光分析法测定血清中的镁	(222)
实验2.7.3 同步荧光法同时测定荧光黄、罗丹明6G和罗丹明B	(223)
实验2.7.4 荧光分析法测定邻-羟基苯甲酸和间-羟基苯甲酸混合物二组 分的含量	(225)
实验2.7.5 奎宁的荧光特性和含量测定	(227)
实验2.7.6 痕量钴的化学发光法测定	(229)
实验2.7.7 化学发光法测定鞣革废液中的三价铬及六价铬	(231)
第八节 X射线分析法	(234)
实验2.8.1 X射线荧光光谱法测定炼钢炉渣中的镁、铝、硅、钛、磷	(234)
实验2.8.2 X射线荧光光谱法测定土壤中微量钒、钛	(235)
实验2.8.3 X射线荧光光谱法—定性分析	(237)
实验2.8.4 X射线衍射光谱法—多晶体物相分析	(239)

第九节 电化学分析法	(241)
2.9.1 直接电导法测定去离子水的纯度	(241)
2.9.2 电导滴定法在混合酸分析中的应用	(242)
2.9.3 工业废水中氟的离子选择性电极测定	(243)
2.9.4 酱油中氯离子的电位测定法测定	(245)
2.9.5 电重量分析法测定铜	(247)
2.9.6 库仑滴定法测定西药中抗坏血酸的含量	(248)
2.9.7 $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 的循环伏安法	(250)
2.9.8 Sb(III)于银电极上的循环伏安法	(252)
2.9.9 对-氨基苯酚、苯酚的循环伏安法	(254)
2.9.10 单扫描示波极谱法测定矿石中的铜	(256)
2.9.11 铈于银电极上的欠电位沉积方波阳极溶出伏安法测定	(258)
第十节 分离及分析技术	(260)
实验2.10.1 正乙烷 正庚烷 正丁醇混合物的分离测定	(260)
实验2.10.2 环境水中苯系物(苯,甲苯,邻二甲苯,间二甲苯,对二甲苯,乙苯) 的分离及甲苯,对二甲苯的含量测定	(263)
实验2.10.3 中药秦艽中龙胆苦苷含量的测定	(264)
实验2.10.4 饮料中添加剂苯甲酸钠、山梨酸钾、糖精钠的测定	(265)
实验2.10.5 天然矿泉水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的测定	(268)
实验2.10.6 饮用水中 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 的测定	(270)
实验2.10.7 薄层色谱法定量普鲁卡因和硝基卡因	(271)
实验2.10.8 薄层色谱法定性测定碱金属和碱土金属的氯化物	(273)
实验2.10.9 毛细管电泳分离测定邻位卤代苯甲酸	(274)
实验2.10.10 毛细管电泳-激光诱导荧光分离检测氨基酸	(277)
实验2.10.11 流动注射分光光度法测定钢铁中铬的含量	(278)
实验2.10.12 微波流动注射快速测定药物中维生素C的含量	(281)
第三章 化学原理实验	(284)
第一节 流体力学实验	(284)
3.1.1 流动流体之机械能转换测定	(284)
3.1.2 流体流动阻力的测定	(288)
3.1.3 离心泵性能的测定	(292)
第二节 传热实验	(295)
3.2.1 换热器传热系数的测定	(295)

3.2.2	沸腾传热及无相变传热中对流传热系数的测定	(299)
第三节	传导实验	(303)
3.3.1	填料吸收塔吸收系数的测定	(303)
3.3.2	精馏塔的操作与塔效率的测定	(309)
3.3.3	板式塔流动特性实验	(312)
3.3.4	干燥曲线和干燥速率曲线的测定	(318)
3.3.5	液—液萃取塔的操作	(320)
第四节	反应工程实验	(325)
3.4.1	脉冲响应法测定非均相反应器的停留时间分布	(325)
3.4.2	脉冲法测定连续搅拌釜停留时间分布	(328)
3.4.3	固体流态化的流动特性实验	(333)
3.4.4	串联连续搅拌釜反应器转化率的测定	(339)
第四章	生物化学实验及高分子合	(343)
第一节	生物化学实验	(343)
实验4.1.1	血清蛋白醋酸纤维素薄膜电泳	(343)
实验4.1.2	甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	(349)
第二节	高分子合成	(353)
实验4.2.1	乙酸乙烯酯溶聚合及高分子官能团反应	(353)
实验4.2.2	甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	(353)
实验4.2.3	环己内酰胺阴离子开环聚合—Mc尼龙-6的制备	(356)
实验4.2.4	ϵ -己内酰胺的开环聚合	(358)
第五章	计算机化学实验	(359)
实验5.1	分子模型软件Hyperchem的使用	(359)
实验5.2	线性拟合	(375)

第一章 物理化学实验

第一节 化学热力学

实验 1.1.1 恒温装置

实验目的

1. 了解恒温装置的构造及恒温原理,初步掌握其装配和调试的基本技术。
2. 熟练掌握恒温装置的调节方法,正确使用恒温装置控制一定的温度。
3. 绘制恒温装置的灵敏度曲线,计算恒温装置的灵敏度并分析恒温装置的恒温精度及各部件对恒温精度的影响。

实验原理

物质的许多物理性质和化学性质,如折光率、粘度、蒸气压、表面张力、化学反应速率常数等,都与温度有关。因此许多物理化学实验均须在恒温下进行。

利用物质相变温度的恒定性来控制温度,是恒温的重要方法之一。例如水和冰的混合物,各种蒸汽浴等等,都是非常简便而又常用的办法。但是温度的选择却受到一定的限制。

不同的恒温装置其恒温精度不同,因此要根据实验精度的要求和所需恒温的温度选择不同规格的恒温装置。

根据所恒定温度的不同,可以选取不同的工作物质:一般在 0°C 以上, 100°C 以下多采用水浴,为了避免水份的蒸发, 50°C 以上的恒温水浴常在水面上加一层液体石蜡油,超过 100°C 的恒温装置往往用液体石蜡、甘油或豆油代替水做恒温介质;至于更高温的恒温装置,则可使用沙浴、盐浴、金属浴或空气浴等做恒温介质。

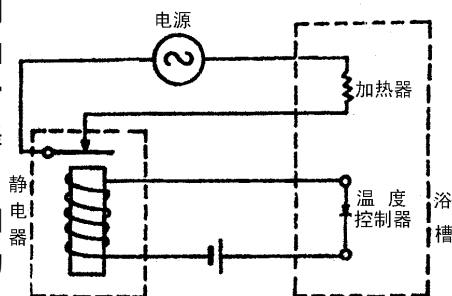


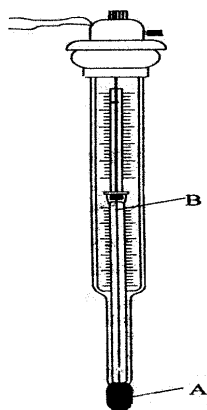
图 1 恒温装置示意图

恒温装置一般是由浴槽、温度控制器、继电器、加热器、搅拌器、温度计等部分组成。它的控温原理示于图 1, 被恒温的系统放在浴槽中, 当浴槽的温度低于恒定温度时, 温度控制器即通过继电器的作用, 使加热器加热, 浴槽温度高于所恒定的温度时, 即停止加热。因此, 浴槽温度在一微小的区间内波动, 而被恒温系统的温度也限制在相应的微小区间内波动。

现将恒温装置各部分的设备分别加以介绍:

1. 温度控制器 这是恒温装置的感觉中枢, 是决定恒温精度的关键。温度控制器的种类很多。例如, 可以利用热电偶的热电势、两种不同金属膨胀系数的不同、物质受热体积膨胀等不同性质来控制温度。实验室常用的温度控制器是由水银接点温度计和继电器来实现的, 介绍如下:

(1) 水银接点温度计(如图 2 所示): 其结构类似于一般的水银温度计, 图中 A 为水银球, B 为金属丝, 在控制器顶端放置一磁铁以调节金属丝的高低位置。当温度升高时, A 中的水银膨胀, 使毛细管中的水银柱上升, 与金属丝接触, 温度控制器接通, 继电器线圈通过电流, 继电器工作, 加热回路断开, 停止加热。当温度降低时, A 中的水银收缩, 水银与金属丝断开, 继电器线圈中的电流断开, 继电器上的弹簧片弹回, 加热回路开始工作。



(2) 继电器: 实验室中常用晶体管继电器达到控制温度的目的。

2. 加热器 实验室中常用的是电加热器。加热器加热功率大小的选择, 视恒温装置的大小和所需恒定的温度的高低而定, 恒温装置大或所需恒定的温度高, 加热器的加热功率应选择大一些, 反之应选择小一些。一般容量为 20 升、恒温在 25°C 的小型恒温装置, 用 100W 的电灯泡做加热器, 调节温度即可。加热器要求热惰性小、面积大。

图 2 水银接点温度计型温度控制器

3. 温度计 温度计是用来测量恒温装置温度的, 应根据所需测量的精度选择温度计, 普通恒温装置中常以一支 $1/10$ 刻度的温度计测量恒温温度, 但是要测恒温装置的恒温精确度, 则需要选择贝克曼温度计、 $1/100$ 温度计、热敏电阻温度计、精密温度温差测量仪等。

4. 搅拌器 搅拌器以电动机带动, 搅拌电动机的大小和功率视恒温装置的大小而定。一般小型恒温装置用功率为 25W 或 40W 的搅拌电动机即可, 要求电动机带调压变压器, 可调节其搅拌速度。同时要求震动小、噪音低、长久连续转动而不过热。

5. 浴槽: 一般情况下浴槽可用玻璃制作, 便于观察恒温物质的变化情况。浴槽的大小和形状则视需要而定。利用上述设备装置恒温装置时, 先将温度控制器浸入水中, 再将两端用导线和继电器的两端连接并将加热器、搅拌器温度计等装好, 装置时还应注意各个设备的布局, 因为恒温装置恒温的精度要看控制器的灵敏度、搅拌器的性能、加热器的加热情况、继电器的优劣、水槽散热的快慢以及恒温装置中各个设备布局的妥善与否等因素而

定。如果各零件都很灵敏,但没有很好的布局,仍不能达到很好的恒温目的。在恒温装置中,加热器和搅拌器应放得较近,这样一有热量放出立刻能传到恒温装置的各部分,调节器要放在它们附近,不能放远,因为这一区域温度变化幅度最大,若放在远处则幅度小,会减弱调节器的作用。至于测量系统,不宜放在边缘。

除上述的一般恒温装置以外,实验室中常用一种超级恒温器(或叫万用恒温器)。其恒温的原理和构造与上述相同,只是它附有循环水泵,能将浴槽中恒温的水循环地流过待测体系。例如将恒温水送入阿贝折光仪的棱镜的夹层水套内,使样品恒温,而不必将整个仪器浸入浴槽。

为了对一个恒温装置的控温精度有所了解,在使用前应先测其灵敏度曲线(即温度随时间变化的曲线),曲线振幅的大小,即表示恒温装置的灵敏度。

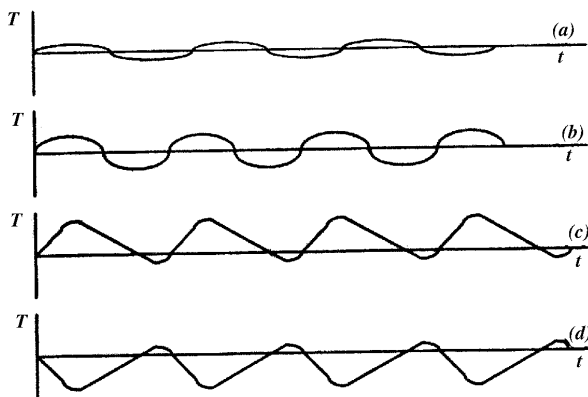


图3 灵敏度曲线的几种形式

控温性能良好的恒温装置的灵敏度曲线应有图3(a)的形式;(b)表示恒温装置的灵敏度稍差需要更换较灵敏的温度控制器;(c)则表示加热器的功率太大,需换用较小功率的加热器,而(d)则表示加热器功率太小,或浴槽散热太快。

装好恒温装置后,测出温度随时间变化的曲线,通过曲线选出最合适的温度控制器和加热器。

随着科学技术的发展,要求所控制的温度以及程序升温或降温的范围日益广泛,要求温度恒定的精度也高了。在通常温度下,使用如前面所说的断续式两位控制的恒温装置还是方便的。但由于加热器内电流只有通与断两种状态,所以电流大小无法自动调节。特别是被控对象环境的温差越大,控温精度就越差。目前控温的手段和控温所能达到的精度均有了新的进展。广泛采用比例——积分——微分(简称PID)调节器,再利用可控硅特性,使加热器电流能随被控对象与环境温差而引起的偏差信号的大小而作相应变化,从而提高了控温的精确度。

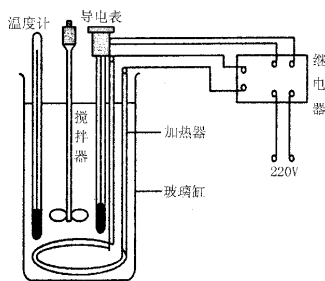


图 4 恒温装置组装简图

仪器与药品

玻璃缸 1 个, 电动搅拌器 1 台, 搅拌器控制器 1 个, 继电器 1 个, 导电表 1 只, 水 (0~50℃) 1/10 刻度温度计 1 支, 贝克曼温度计 1 支 (或热敏电阻温度计 1 支, 精密温差测定仪一台), 数字万用表 1 台, 1000W 加热器 1 个, 100W 加热器 1 个, 铁架台 1 套。(包括双顶丝, 万向夹)

实验步骤

1. 恒温装置控制温度的具体操作

恒温装置组装好后的简图如图 4, 按图 4 所示接好线路, 玻璃缸内装入水, 开动搅拌器和继电器, 开始加热。若水温已超过所需温度, 设法冷却 (如通入蛇形冷凝管等)。如水温接近所需温度, 可以调节导电表, 转动表顶端的马蹄形磁铁, 使铂丝与水银柱接通。若水温 (从温度计读出) 低于所需温度, 顺时针转动磁铁, 使铂丝与水银面断开, 加热器开始工作, 继电器的红灯亮。若温度已达到所需温度时红灯仍然亮着, 要迅速按逆时针方向转动磁铁使铂丝和水银面接触, 停止加热, 绿色信号灯亮, 红色信号灯熄灭。

温度调节好后, 用磁铁上的小螺丝将磁铁固定, 开始使用恒温装置以前要测定恒温装置的控温精度 (或灵敏度)。方法如下:

温度调好后, 注意红灯亮后介质的最高温度是多少, 用 t_{\max} 表示, 绿灯亮了以后, 介质的最低温度是多少, 用 t_{\min} 表示。这两个数的差用 2 除得到恒温装置的精度的绝对值, 用 t_F 表示。即:

$$t_F = \frac{t_{\max} - t_{\min}}{2}$$

$\pm t_F$ 就是恒温装置的灵敏度。

2. 在恒温装置内选取五个点, 其中一点靠近加热器, 另一点远离加热器并靠近恒温装置边缘, 其余三点在恒温装置的中间区域。用贝克曼温度计或热敏电阻温度计观察这些点的温度变化, 记下温度变化的最大和最小值。

3. 在恒温装置中间区域的三个点中, 选取灵敏度最差的一点, 利用功率不同的加热

器(1000W 电炉丝和 100W 灯泡),测定恒温装置的灵敏度曲线。每隔 30 秒读取一次数值,每条灵敏度曲线作 5~6 个峰即可。

4. 实验完毕后,断开电源,拆掉线路,松开磁铁上的小螺丝,断开导电表中的钢针。

数据处理及讨论

1. 图示恒温装置内各元件的布局,并在图中指明所选五个点的位置。

2. 用表列出上述五个点的最高与最低温度,若用热敏电阻温度计应换算成相应的摄氏温度,求平均温度及最高最低温度差值,求出恒温装置的灵敏度,并对恒温装置的控温精度进行讨论。

3. 列出贝克曼温度计(或热敏电阻温度计)的读数与时间的数据表,分别绘制不同功率加热器、不同温差、不同位置的灵敏度曲线,并讨论加热器功率、温差、位置对恒温装置灵敏度的影响。

实验 1.1.2 中和热的测定

实验目的

1. 了解变温型量热计和恒温型量热计的基本原理。
2. 掌握变温型量热计的使用方法,用电热补偿法测定 HCl 与 NaOH 反应的热效应。
3. 学习使用雷诺图解校正法。

实验原理

在指定温度下,若浓度足够稀,1 mol 强碱被强酸完全中和时所放出的热量,称为该温度及浓度下的中和热,单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (焦耳·摩尔⁻¹)。一般而言,热效应的测定都是在量热计(也称卡计)中进行的。量热计的种类很多,基本上可以归纳为两大类:变温型量热计和恒温型量热计。

(1) 变温型量热计(或称测温型量热计)

在测量热量的过程中,量热计的温度发生变化,而环境的温度保持恒定。如外套恒温型量热计,绝热型量热计等。比较型的热导式量热计,也属于变温型量热计。

(2) 恒温型量热计

这类量热计在测量热量的过程中,不仅量热计环境的温度恒定,而且量热计本身的温度也不发生变化。如冰—水量热计,恒温槽以“冰—水”两相的平衡来维持 0℃,量热计同样以“冰—水”两相平衡来维持 0℃,产生的热效应使“冰—水”中某一相的量发生变化,而温度保持不变,热效应的大小可根据“冰—水”体系的体积变化来确定。

本实验采用变温型量热计,它是一个用保温瓶做量热容器的量热计,在保温瓶内放置塑料烧杯(做反应器)、玻璃搅拌器、电加热器、测温元件(是热敏电阻温度计)、样品管等,如图 1 所示,这是一个简单的绝热量热计,从量热计的温度改变值,可以算出应从量热计

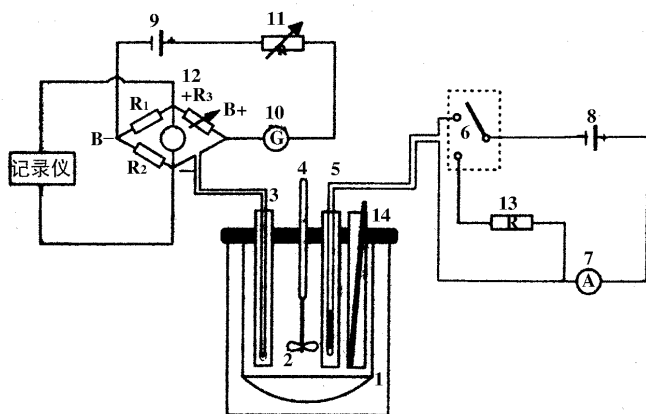


图 1 量热实验装置的简图

1. 杜瓦瓶 2. 塑料烧杯 3. 热敏电阻 4. 搅拌器 5. 加热电阻
6. 开关 7. 安培表 8. 9. 直流稳压电流 10. 毫安表
11. 可变电阻 12. 电桥 13. 辅助加热电阻 14. 样品管

中取出或加入多少热量,才能恢复到物质发生变化前的温度,这一热量(取出或加入的)就是在给定温度下,给定量的物质发生变化时的热效应。

本实验可以认为是在恒压下进行的,应用热力学第一定律的有关公式,可得:

$$Q_P = C_P \Delta T \quad (1)$$

在量热实验中为了获得 Q_P , 必须求得 C_P 和 ΔT , 显然, 这里的 C_P 是量热容器中各种物质的热容(包括反应器、样品管、电加热器、搅拌器、测温元件及各反应物等各个部分)总和, 称为卡计常数, 用 K 表示, K 是一个难于计算的物理量, 一般是在与待测热量接近相等的 ΔT 范围内, 对量热系统引入一个已知热量 $Q_{\text{已知}}$, 则:

$$Q_{\text{已知}} = K \Delta T' \quad (2)$$

可见, 若求得 ΔT_1 , 即可算出 K 值。

如果使待测热效应 $Q_{\text{待}}$ 在同一量热计中实现, 其温度改变值为 ΔT , 则:

$$Q_{\text{待}} = K \Delta T \quad (3)$$

将式(2)代入式(3), 得: $Q_{\text{待}} = \frac{Q_{\text{已知}} \Delta T}{\Delta T'}$ (4)

这就是热效应测定的基本过程。由上述可知, 要获得可靠的热效应数据, 主要是要求测出准确的卡计常数 K 和测量量热过程中温度的改变值 ΔT 。

1. 量热计标定(能量标定)

所谓量热计的标定, 就是求出卡计常数 K 的值。通常有两种方法可以求出 K 值, 分别简述如下:

(1) 标准物质法, 用一已知其标准热效应为 $Q_{\text{标}}$ 的反应, 使其在量热计中进行, 如果其温度改变为 $\Delta T_{\text{标}}$, 则可由公式: $Q_{\text{标}} = K \Delta T_{\text{标}}$ 求出 K 值。

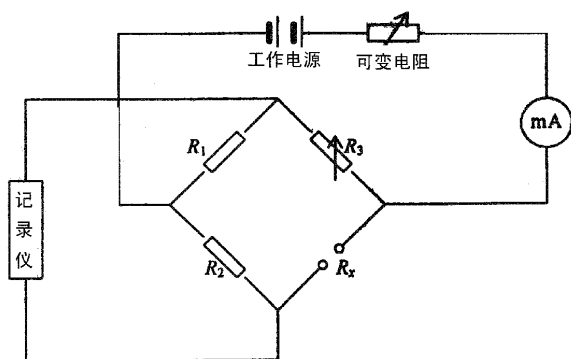


图2 直流电桥工作原理图

(2)通电加热法 在已知电阻为 $R_n(\Omega)$ 的加热器中,通过一恒定电流 $I(A)$ 经过 t 秒钟后,温度改变值为 $\Delta T'$ 根据焦耳定律,这时所产生的热量 $Q = I^2 R_n t (J)$ 则由公式(2)可知:

$$K = \frac{I^2 R_n t}{\Delta T'} \quad (5)$$

再由式(4)得:

$$Q_p = - \frac{I^2 R_n t \Delta T}{\Delta T'} \quad (6)$$

这是量热实验的基本公式。式中负号是因为在热化学中规定吸热为正,放热为负值。

2. 温度改变值的获得和校正

量热过程中,除对热效应必须指定温度外,不一定要确定温度的绝对值,但无论是第一步求卡计常数和第二步测定反应的热效应,都要通过测量温度,以确定量热计温度的改变值。在严格的测量过程中,应该使第一步的 $\Delta T'$ 和第二步工作中的 ΔT 尽可能落在同一温度区间内,其数值也应尽量接近。

本实验采用热敏电阻温度计测量实验过程中温度的改变值,其基本原理如图2所示。已知热敏电阻和温度的关系可用下式表示:

$$R_t = B e^{\frac{A}{T}} \quad (7)$$

式中 B 和 A 为与热敏电阻性质有关的参数,根据需要,可用标准物质的相变温度或用标准温度计进行标定。在温度范围很小的区间内,热敏电阻的阻值 R_t 与温度呈线性关系,即:

$$R_t = R_0(1 + \alpha t)$$

其中 R_0 为零摄氏度时的电阻, α 为温度系数, R_t 为温度 $t(^\circ C)$ 时的电阻值。

通常用检流计或自动平衡记录仪为平衡指示器的直流电桥(惠斯顿电桥)来测量(见图2),本实验采用后者。因为量热实验的温度变化值一般比较小,因此,反应前(物质变

化前)调节直流电桥,即固定 R_1 和 R_2 的比值。调节 R_3 ,使自动平衡记录仪的记录笔在零点附近,当物质发生变化时,体系的温度也发生相应的改变,热敏电阻的阻值 R_t 会发生改变(对于半导体型热敏电阻,温度升高, R_t 值减小),这时电桥偏离平衡,引起自动平衡记录仪记录笔发生偏移。当温度变化范围不大时,自动平衡记录仪记录笔偏移的距离 h (以厘米或毫米表示)与温度差 ΔT 成正比,即:

$$\Delta T = gh$$

其中比例常数 g 为换算因子($K \cdot mV$),代入式(6)得:

$$Q_P = -\frac{I^2 R_n t g h}{gh'} \quad (8)$$

$$Q_P = -\frac{I^2 R_n t g h}{gh'}$$

式(8)中 h 和 h' 分别为测定中和反应热效应及测定卡计常数时自动平衡记录仪记录笔偏移的距离。因为其它物理量是已知的,所以由反应的热效应即可求得中和热:

$$\Delta H = Q_P \times \frac{1000}{NV} \quad (9)$$

式中 N 和 V 分别为 HCl 的浓度和体积。

由于热传导、蒸发、对流、辐射、体系与环境的温差所引起的热交换以及搅拌器运转时所引入的搅拌热等等对温度改变值测量的影响,因此对 ΔT 及 $\Delta T'$ 值必须进行校正。本实验采用雷诺图解校正法(一种经验方法)。其校正方法如下:

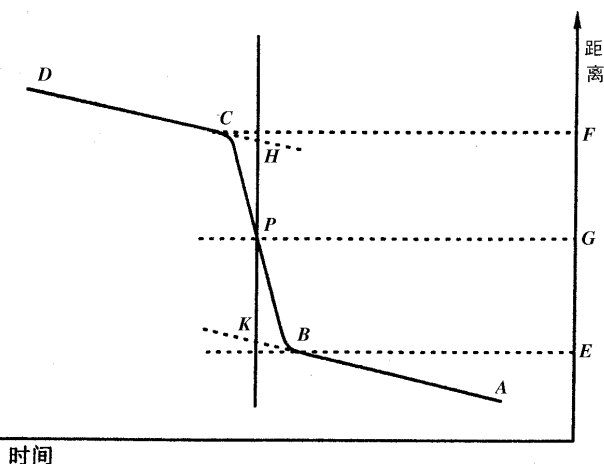


图3 距离—时间校正示意图

1. 将实验所得到的距离—时间曲线

图(如图3)。联成 $ABPCD$ 曲线, B 点相当于热效应开始之点。 C 点相当于热效应终了之点, BC 称为主期, AB 称为前期, CD 称为后期。

2. 通过 B 和 C 两点分别作纵轴的垂线交 E 、 F 点。在 EF 的中点 G 作纵轴的垂线交 BC 于 P 点。

3. 通过 P 点作横轴的垂线交两主切线(前期 AB 和后期 CD)的延长线于 HK , 则 HK 即代表校正后的 h 值。同理可校正得到 h' 值。

仪器与药品

晶体管直流稳压电源 2 台, 惠斯顿电桥 1 台, 自动平衡记录仪 1 台, 调压变压器 1 台 (0.5KVA), 电动搅拌器 1 台, 秒表 1 只, 安培表(多头) 1 个, 电阻箱 1 只, 辅助加热电阻 1 个, 热敏电阻 1 个, 加热电阻 1 支, 杜瓦瓶 1 个, 玻璃缸 1 个, 塑料烧杯 2 个, 样品管 2 个, 玻璃棒 1 支, 洗瓶 1 个, 导线若干, 由以上仪器组装量热实验装置 1 套(见图 1), 10mL 移液管 1 支, 5mL 移液管 1 支(公用), 250mL 量筒 1 个, 酒精灯 1 个(公用), 石蜡锅一个(公用), 吸耳球 1 个, 蜡纸, 封蜡, 滤纸, $0.5000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCl}$ 溶液, 略大于 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ 溶液, 蒸馏水等。

实验步骤

1. 用量筒量取 235mL 蒸馏水注入塑料烧杯内, 再用移液管吸取 10mL HCl 溶液注入此 235mL 蒸馏水中, 放置 10min(为什么?)后, 将烧杯放入量热计中。
2. 用蜡纸将样品管(试管)的底部用熔化的石蜡封好, 并用移液管注入 5mL NaOH 溶液, 插入量热计中, 在试管中放入一洗净的玻璃棒。
3. 安装好搅拌器(应保证转动灵活, 高低适中), 装好热敏电阻(R_t)及电加热器(R_n)。按图 1 连接好线路(注意此时所有电源开关及电键均应断开)。
4. 调节调压器, 使搅拌马达以适中的转速转动(由于电源电压不稳, 需时刻注意控制变压器的电压, 防止搅拌器转速突然变化)。
5. 将可变电阻箱的电阻值调至最大值, 将直流稳压电源粗、细调旋钮按反时针方向调至最小。
6. 开启直流稳压电源开关, 将电压调至 8V 左右。按下直流电桥的 B 键并锁住(使用前请详细阅读仪器盖上的使用说明书), 使电路接通, 调节可变电阻箱, 使毫安表的电流在 0.9mA 附近。
7. 开启自动平衡记录仪的电源开关, 按下直流电桥的 G 键并锁住, 将直流电桥比例臂放在 1 处, 调节测量臂的电阻, 使记录仪的记录笔距记录纸的左端约 2 厘米处, 把记录仪的走纸速度放在每小时 $30\times 10\text{mm}$ 处, 开启记录仪的走纸开关观察记录笔位置的变化, 若记录笔绘的线段与记录纸边平行, 此为最理想状态(为什么?), 若记录笔绘出的线段偏向左端, 可调节直流电桥测量臂的电阻, 使记录笔再往右移动约 2cm。一般情况下, 记录笔绘出的线段偏向右边(为什么?), 这时可不必再调节直流电桥测量臂的电阻。
8. 调节可变电阻箱, 使毫安表的电流准确指示值为 0.9mA, 并注意在整个实验过程中使工作电流保持不变。再调节直流电桥测量臂的电阻, 使记录仪的记录笔在上述所需的位置上。
9. 把连接电加热器的直流稳压电源的粗、细调旋钮反时针方向旋至最小, 将单刀双置开关 K 接通 K_1 , 开启直流稳压电源开关, 用粗、细调旋钮尽量调节, 使安培计的指示电流为 0.300 安培。断开 K 键接通 K_2 , 使电源通过辅助加热电阻放电, 以保证电压稳定。若接通 K_1 时间过长, 体系温度升高, 记录笔右移, 这时可调节直流电桥测量臂的电阻, 使记录笔回到所需的位置上。