

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/夏海涛主编. —南京:南京大学出版社, 2006. 10

21 世纪应用型高等院校示范性实验教材

ISBN 7-305-04866-6

I. 物... II. 夏... III. 物理化学—化学实验—高等学校—教材 IV. 064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 118480 号

出 版 者 南京大学出版社
社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093
网 址 <http://press.nju.edu.cn>
出 版 人 左 健
丛 书 名 21 世纪应用型高等院校示范性实验教材
书 名 物理化学实验
主 编 夏海涛
责任编辑 潘新华 编辑热线 025-83597141
照 排 南京南琳图文制作有限公司
印 刷 丹阳教育印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 17.5 字数 428 千
版 次 2006 年 10 月第 1 版 2006 年 10 月第 1 次印刷
印 数 1~3000
ISBN 7-305-04866-6
定 价 30.00 元
发行热线 025-83592169 025-83592317
电子邮件 sales@press.nju.edu.cn(销售部)
nupress1@public1.ptt.js.cn

* 版权所有,侵权必究

* 凡购买南大版图书,如有印装质量问题,请与所购
图书销售部门联系调换

序

进入新世纪,随着社会经济的发展,各行各业对人才的需求呈现出多元化的特点,对应用型人才的需求也显得十分迫切,因此我国高等教育的建设面临着重大的改革。就目前形势看,大多数的理、工科大学,高等职业技术学院,部分本科院校办的二级学院以及近年来部分由专科升格为本科层次的院校,都把办学层次定位在培养应用型人才这个平台上,甚至部分定位在研究型的知名大学,也转为培养应用型人才。

应用型人才是将理论和实践结合得很好的人才,为此培养应用型人才需理论教学与实践教学并行,尤其要重视实践教学。

针对这一现状及需求,教育部启动了国家级实验教学示范中心的评审,江苏省教育厅高教处下达了《关于启动江苏省高等学校基础课实验教学示范中心建设工作的通知》,形成国家级、省级实验教学示范体系,意在促进优质实验教学资源的整合、优化、共享,着力提高大学生的学习能力、实践能力和创新能力。基础课教学实验室是高等学校重要的实践教学场所,开展高等学校实验教学示范中心建设,是进一步加强教学资源建设,深化实验教学改革,提高教学质量的重要举措。

我们很高兴地看到很多相关高等院校已经行动起来,除了对实验中心的硬件设施进行了调整、添置外,对近几年使用的实验教材也进行了修改和补充,并不断改革创新,使其有利于学生创新能力培养和自主训练。其内容涵盖基本实验、综合设计实验、研究创新实验,同时注重传统实验与现代实验的结合,与科研、工程和社会应用实践密切联系。实验教材的出版是创建实验教学示范中心的重要成果之一。为此南京大学出版社在为“示范中心”出版实验教材方面予以全面配合,并启动“21 世纪应用型高等院校示范性实验教材”项目。该系列教材旨在整合、优化实验教学资源,帮助示范中心实现其示范作用,并希望能够为更多的实验中心参考、使用。

教学改革是一个长期的探索过程,该系列实验教材作为一个阶段性成果,提供给同行们评议和作为进一步改革的新起点。希望国内广大的教师和同学能够给予批评指正。

孙尔康

2006 年 3 月

前 言

本书为适应教学需要,在第一版的基础上,对内容作了较大的改动,增加了两个基础实验:恒温槽性能测试和摩尔质量的测定;一个综合性实验:废液中环己烷的回收。将原 KCl 溶解焓的测定、Pb-Sn 系统相图的绘制、离子迁移数的测定、电池电动势法测定氯化银的溶度积、溶胶的电泳、临界胶束浓度的测定、溶液吸附法测定固体比表面积改为设计性实验;将原配合物组成及稳定常数的测定、电导法测定难溶盐溶解度、碳钢在碳酸铵溶液中极化曲线的测定、旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数改为综合性实验。

本书由淮海工学院、北京航空航天大学 and 齐齐哈尔大学三所院校共同编写。淮海工学院夏海涛任主编,北京航空航天大学许越、齐齐哈尔大学郝治湘、淮海工学院李咏梅和周丽华任副主编。其中淮海工学院夏海涛编写实验 2.18,2.20,2.21,2.22,2.23,2.31,2.32,2.33,2.34,4.5,北京航空航天大学许越编写实验 2.2,2.24,2.25,2.30,齐齐哈尔大学郝治湘编写实验 2.6,2.19,2.27,2.28,2.29,3.2,3.6,3.7,4.1,淮海工学院李咏梅编写实验 2.1,2.3,2.7,2.8,2.13,2.14,2.15,2.26,3.3,3.5,4.2,4.3 和基础知识及技能,淮海工学院周丽华编写绪论和实验 2.4,2.5,2.9,2.10,2.11,2.12,2.16,2.17,3.1,3.4,4.4。另外,齐齐哈尔大学的韩成利、吴也平、李喆、邬洪源、陈伟、梁敏也参加了部分编写工作,在此深表感谢。全书由淮海工学院夏海涛统编定稿。

由于我们的水平有限,书中还存在许多缺点和错误,恳请广大师生和各位读者批评指正。

编 者

2006 年 1 月

目 录

第 1 章 绪论	(1)
§ 1.1 物理化学实验课的教学目的和基本要求	(1)
§ 1.2 物理化学中设计性实验的实验设计方法	(2)
§ 1.3 物理化学实验的安全防护	(3)
§ 1.4 数据记录及有效数字的运算	(4)
§ 1.5 测量误差及测定结果的数据处理	(6)
第 2 章 基础实验	(25)
实验 2.1 恒温槽性能测试	(25)
实验 2.2 燃烧热的测定	(30)
实验 2.3 Victor Meyer 法测定摩尔质量	(34)
实验 2.4 中和热的测定	(37)
实验 2.5 凝固点降低法测定固体物质摩尔质量	(41)
实验 2.6 静态法测定液体饱和蒸气压	(45)
实验 2.7 液相反应平衡常数的测定	(50)
实验 2.8 合成氨反应平衡常数的测定	(54)
实验 2.9 差热分析	(57)
实验 2.10 氨基甲酸铵分解反应平衡常数和热力学函数的测定	(65)
实验 2.11 气相色谱法测无限稀释活度系数和偏摩尔溶解焓	(69)
实验 2.12 乙醇-环己烷气-液平衡相图	(78)
实验 2.13 强电解质极限摩尔电导的测定——电导测定法	(87)
实验 2.14 电导法测定弱电解质的电离常数	(92)
实验 2.15 原电池电动势的测定	(94)
实验 2.16 电动势法测量化学反应的热力学函数	(104)
实验 2.17 电动势法测定电解质溶液的平均活度系数	(106)
实验 2.18 过氧化氢分解反应速率常数的测定	(110)
实验 2.19 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	(114)
实验 2.20 环戊烯气相热分解反应	(117)
实验 2.21 丙酮碘化反应动力学	(122)
实验 2.22 甲酸氧化动力学	(129)
实验 2.23 过渡金属配离子的离解速率	(136)
实验 2.24 催化剂活性的测定——甲醇分解	(145)

实验 2.25	脉冲式微型催化反应器评价催化剂活性	(153)
实验 2.26	黏度法测定高聚物摩尔质量	(158)
实验 2.27	溶胶的制备、纯化及聚沉值的测定	(162)
实验 2.28	电渗	(166)
实验 2.29	BET 静态重量法测定固体物质的比表面	(170)
实验 2.30	溶液表面张力的测定——最大气泡压力法	(173)
实验 2.31	分子磁化率测定	(177)
实验 2.32	苯及其衍生物的紫外光谱测定	(181)
实验 2.33	偶极矩的测定	(183)
实验 2.34	X 射线衍射法测定晶胞常数	(188)
第 3 章	设计性实验	(192)
实验 3.1	KCl 溶解焓的测定	(192)
实验 3.2	Pb-Sn 系统相图的绘制	(194)
实验 3.3	离子迁移数的测定	(200)
实验 3.4	电池电动势法测定氯化银的溶度积	(204)
实验 3.5	溶胶的电泳	(206)
实验 3.6	临界胶束浓度的测定	(209)
实验 3.7	溶液吸附法测定固体比表面积	(212)
第 4 章	综合性实验	(216)
实验 4.1	废液中环己烷的回收	(216)
实验 4.2	配合物组成及稳定常数的测定	(219)
实验 4.3	电导法测定难溶盐溶解度	(222)
实验 4.4	碳钢在碳酸铵溶液中极化曲线的测定	(226)
实验 4.5	旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	(231)
第 5 章	基本知识与技能	(239)
§ 5.1	温度的测量和控制	(239)
§ 5.2	气体压力的测量	(248)
§ 5.3	真空技术	(253)
§ 5.4	标准电池	(261)
§ 5.5	盐桥	(262)
§ 5.6	甘汞电极	(263)
§ 5.7	电源	(264)
§ 5.8	汞的安全使用	(268)
附录	t 分布表	(269)

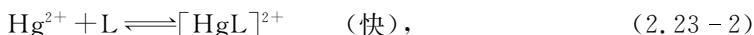
实验 2.23 过渡金属配离子的离解速率

一、目的

1. 用分光光度法测定过渡金属配离子的离解速率常数。
2. 掌握 751 型分光光度计的使用方法。

二、基本原理

过渡金属离子 Cu^{2+} 及 Co^{2+} 等与邻非啰啉-[1,10]形成配离子在不考虑水分子时简写为 $[\text{ML}]^{2+}$, 当有其他离子如 Hg^{2+} 存在时会离解, 与 Hg^{2+} 离子反应形成更稳定的 $[\text{HgL}]^{2+}$ 配离子, 其过程可用下列简式表示:



反应的总方程式为



由于第二步是快反应, 因而整个反应的速率由第一步决定, 即由 $[\text{ML}]^{2+}$ 配离子的离解速率所决定。

如果 $[\text{ML}]^{2+}$ 配离子的离解反应为一级反应, 则由 (2.23-1) 式可得其速率方程为

$$-\frac{d[(\text{ML})^{2+}]}{dt} = k[(\text{ML})^{2+}],$$

积分得

$$\ln \frac{[(\text{ML})^{2+}]_0}{[(\text{ML})^{2+}]_t} = kt, \quad (2.23-4)$$

式中: $[(\text{ML})^{2+}]_0$ 为过渡金属配离子的起始浓度; $[(\text{ML})^{2+}]_t$ 为过渡金属配离子在 t 时刻的浓度; k 为离解反应的速率常数。

一切可以用来测知配离子浓度的物理方法, 原则上都能作为测定离解常数 k 的依据。但在各种方法中, 用紫外分光光度法来确定配离子的浓度最为理想。

配位体 L、配离子 $[\text{ML}]^{2+}$ 及 $[\text{HgL}]^{2+}$ 在紫外光区都有一定的吸收光谱, 因而可用分光光度法测定反应中溶液光密度的变化, 从而确定它们的浓度。

由比尔定律得知, 光密度 E 与试样 i 的吸光系数 ϵ_i 、浓度 c_i 及光程 l 的关系为:

$$E = \sum_i (\epsilon_i c_i) l. \quad (2.23-5)$$

本实验中由于光的吸收涉及到配位体邻非啰啉-[1,10]的隔离电子, 在配位体与金属离子配合时, 电子能级被微扰而移动了吸收光谱, 不同的金属离子移动的能量不同, 所以在同一波长下, 不同金属配合物的吸光系数是不同的。

为保证形成 1:1 的配离子, 在制备配离子时, 配位体的浓度比金属离子的浓度小得多, 这样在离解反应体系中, 没有多余的配位体 L。另外, 金属离子在紫外区的吸收很弱, 这样, 反应体系的光密度可以认为只由 $[\text{ML}]^{2+}$ 和 $[\text{HgL}]^{2+}$ 的浓度来确定。由 (2.23-3) 式, 按化学计量关系, 有

$$[(\text{HgL})^{2+}]_t = [(\text{ML})^{2+}]_0 - [(\text{ML})^{2+}]_t, \quad (2.23-6)$$

式中 $[(\text{HgL})^{2+}]_t$ 为 $[\text{HgL}]^{2+}$ 配离子在 t 时刻的浓度。

将(2.23-6)式代入(2.23-5)式可得反应在任一时刻 t 时溶液的光密度,即

$$\begin{aligned} E_t &= \{\epsilon_1 [(\text{ML})^{2+}]_t + \epsilon_2 [(\text{MgL})^{2+}]_t\} \cdot l \\ &= \{\epsilon_1 [(\text{ML})^{2+}]_t + \epsilon_2 [(\text{ML})^{2+}]_0 - \epsilon_2 [(\text{ML})^{2+}]_t\} \cdot l, \end{aligned} \quad (2.23-7)$$

式中: ϵ_1 为 $[\text{ML}]^{2+}$ 配离子溶液的吸光系数; ϵ_2 为 $[\text{HgL}]^{2+}$ 配离子溶液的吸光系数。

如果反应进行到底,即 $t \rightarrow \infty$ 时,则 $[(\text{ML})^{2+}]_\infty = 0$, (2.23-6)式变为

$$[(\text{HgL})^{2+}]_\infty = [(\text{ML})^{2+}]_0, \quad (2.23-8)$$

此时测得的溶液的光密度为 E_∞ , 则

$$\begin{aligned} E_\infty &= \{\epsilon_1 [(\text{ML})^{2+}]_\infty + \epsilon_2 [(\text{MgL})^{2+}]_\infty\} \cdot l \\ &= \epsilon_2 [(\text{MgL})^{2+}]_\infty \cdot l \\ &= \epsilon_2 [(\text{ML})^{2+}]_0 \cdot l. \end{aligned} \quad (2.23-9)$$

由(2.23-7)式和(2.23-9)式联立,解之得

$$[(\text{ML})^{2+}]_t = \frac{E_t - E_\infty}{(\epsilon_1 - \epsilon_2) \cdot l} \quad (a_1 \neq a_2). \quad (2.23-10)$$

由于 $E_0 = \epsilon_1 [(\text{ML})^{2+}]_0 \cdot l$, 代入(2.23-9)式并整理得

$$[(\text{ML})^{2+}]_0 = \frac{E_0 - E_\infty}{(\epsilon_1 - \epsilon_2) \cdot l} \quad (a_1 \neq a_2). \quad (2.23-11)$$

将(2.23-10), (2.23-11)式代入(2.23-4)式,并整理得

$$\ln\left(\frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty}\right) = kt,$$

即有

$$-\ln(E_t - E_\infty) = kt - \ln(E_0 - E_\infty). \quad (2.23-12)$$

对于同一体系, $E_0 - E_\infty$ 为常数。以 $-\ln(E_t - E_\infty)$ 对 t 作图,如果是直线,则可验证配离子离解反应是一级的,该直线的斜率便是过渡金属配离子离解反应的反应速率常数 k 。

k 值的大小,表征过渡金属配离子的稳定性。 k 值越大,配离子的稳定性越差;反之, k 值越小,配离子的稳定性越好。从结构化学配位场理论的学习可知,根据配合物中心离子的大小,电荷数和 d 电子的结构,可从理论上讨论其稳定性。

本实验以 751 型分光光度计为分析手段,在同温度下测定 $[\text{CuL}]^{2+}$ 及 $[\text{CoL}]^{2+}$ 配离子的离解速率常数,并进行比较。

测定中,可供选择的参比液原则上有空气、蒸馏水、配离子 $[\text{ML}]^{2+}$ 与水为 1:1 的溶液,以及 $[\text{ML}]^{2+}$ 与 Hg^{2+} 进行离解反应达平衡的溶液。在离解进行时,光密度变化差值约 0.1,若参比液以 0 为满度值,在用水或空气作参比液时,当紫外光通过样品液相对水和空气将有很大的光密度值。在 751 型光度计刻度盘上光密度值变化集中在 1.5~1.4 之间,此段刻度划分精度较低,为 0.1,若换挡又不便于操作。实验最好采用 $[\text{ML}]^{2+}$ 与水为 1:1 的溶液或反应体系的平衡液作为参比液,这时样品液与这二种参比液的光密度值较接近,实测时光密度值变化范围在 0.15~0.1,精度为 0.01。

按习惯,参比液一般取光密度值为 0 值作为满度值,但本实验是测同一样品反应中光密度值的差值 $(E_t - E_\infty)$, 所以参比液也可取其他值作为满度(取 0.3 或 0.5),对实验结果并无

影响,只注意读数精度及以方便读数为原则。

三、仪器与试剂

751 型(紫外—可见)分光光度计 1 台(配有注射孔及小漏斗的暗盒盖 1 个,装置如图 2.23-1),停表 1 块,烧杯(100 mL)4 只,容量瓶(100,50 mL)各 3 只,注射器(2 mL)3 支,移液管(25 mL)4 支。

$0.002\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(A. R.), $0.002\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(A. R.), $0.0002\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻非啰啉-[1,10]溶液(A. R.)(配制时可加热 $60\sim70^\circ\text{C}$ 以加速溶解), $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(A. R.)(先加几滴稀硝酸使硝酸汞溶解,然后再加水稀释)。

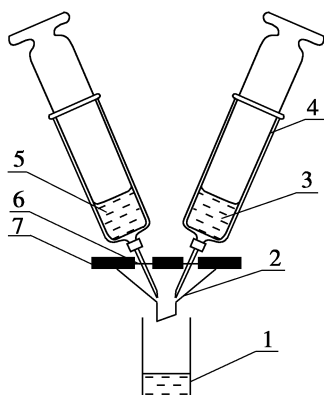


图 2.23-1 751 型分光光度计暗盒盖构造及实验装置简图

1. 比色皿;2. 小漏斗;3. $[\text{CuL}]^{2+}$ (或 $[\text{CoL}]^{2+}$) 溶液;4. 注射器;
5. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液;6. 橡胶薄膜;7. 塑料板

四、实验步骤

1. 配离子及配位体溶液吸收光谱的测定

分别移取 25 mL, $0.002\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 25 mL, $0.0002\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻非啰啉-[1,10]溶液于 100 mL 的容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,放置 5 min,让其完全配合后,注入光程为 1 cm 的石英比色皿中,以蒸馏水为参比液,在波长为 $230\sim310\text{ nm}$ 间测定 $[\text{CuL}]^{2+}$ 配离子溶液的吸收光谱。

用同样的方法分别测定 $[\text{CoL}]^{2+}$ 配离子、 $[\text{HgL}]^{2+}$ 配离子溶液和 $0.00005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 配位体溶液的吸收光谱。

2. $[\text{CuL}]^{2+}$ 和 $[\text{CoL}]^{2+}$ 配离子离解速率常数的测定

(1) 分别移取 25 mL, $0.002\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 25 mL, $0.0002\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 配位体溶液于 50 mL 的容量瓶中,摇匀,使其配合 5 min。

(2) 向光程为 1 cm 的石英比色皿中注入步骤 1 中配得的 $[\text{CuL}]^{2+}$ 配离子溶液,根据它的吸收光谱图把波长调到合适的数值,调节 751 型分光光度计的狭缝,使光密度 $E\approx0.5$ 。

(3) 将一只光程为 1 cm 的空白石英比色皿推入光路中,用 2 支注射器分别吸取 2 mL 操作步骤 2(1)中配得的 $[\text{CuL}]^{2+}$ 配离子溶液及 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,同时注入

空比色皿中。当各注入一半溶液时开始计时,以后每隔 10 秒记录光密度一次,约记录 10 次,经 5 min 后测定溶液的 E_{∞} 。

(4) 用同样的方法测定 $[\text{CoL}]^{2+}$ 配离子溶液。

注意事项:

- (1) 所有溶液要新配制。
- (2) 反应进行很快,配合物溶液与硝酸汞溶液要快速、充分地混合,光密度的测定要快速、准确。必要时可事先进行练习。

五、数据处理

1. 作 $[\text{CuL}]^{2+}$, $[\text{CoL}]^{2+}$, $[\text{HgL}]^{2+}$ 配离子及配位体溶液的吸收光谱。

将实验数据填入表 2.23-1 中。

表 2.23-1 溶液的 E 与 λ 的关系

实验温度: _____

波 长 / nm	样 品 光 密 度	$[\text{CuL}]^{2+}$	$[\text{CoL}]^{2+}$	$[\text{HgL}]^{2+}$	L
230					
240					
250					
⋮					
310					

根据表中的数据绘制 $E-\lambda$ 曲线。

2. 求配离子离解速率常数

(1) 求 $[\text{CuL}]^{2+}$ 配离子离解速率常数。

将 $[\text{CuL}]^{2+}$ 配离子溶液的 $-\ln(E_t - E_{\infty})$ 与 t 关系填入表 2.23-2。

表 2.23-2 $[\text{CuL}]^{2+}$ 配离子溶液的 $-\ln(E_t - E_{\infty})$ 与 t 关系

实验使用波长: _____ 温度: _____ $E_{\infty} =$ _____

时间/s	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
E_t										
$E_t - E_{\infty}$										
$-\ln(E_t - E_{\infty})$										

作 $-\ln(E_t - E_{\infty})-t$ 图,得一直线,求直线的斜率,从而求得 $[\text{CuL}]^{2+}$ 配离子的离解速率常数 k 。

(2) 求 $[\text{CoL}]^{2+}$ 配离子的离解速率常数。

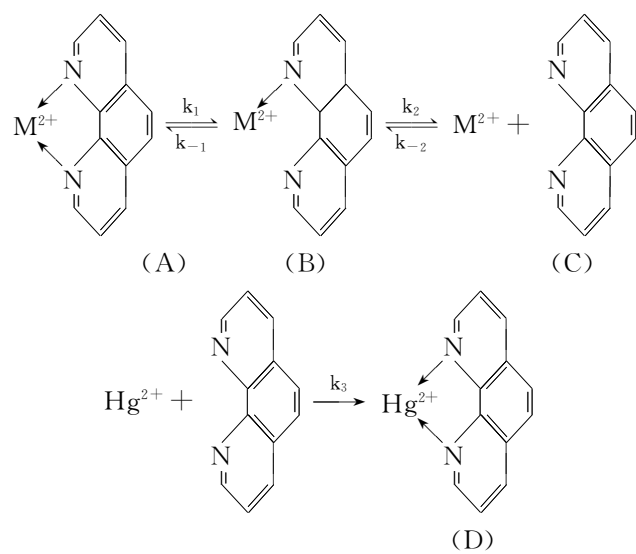
方法同上。

(3) 比较上述两种配离子的 k 值。

六、讨论

1. 配合物的稳定性一般与中心离子的大小、电荷的多少与 d 电子结构有关。电荷越

大,或离子半径越小,配位体结合较紧,离解速率慢。 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 具有相同的电荷,离子半径分别为 0.082 nm 和 0.072 nm,用半径—电荷法则判断离解速率应有 $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$,而实验结果却是 $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$,说明过渡金属配离子中 d 电子结构是不可忽略的因素。略去配位的水分子,离解反应可写为:



M^{2+} 为过渡金属,其 d 轨道的几何构型在自由金属状态中,能量是简并的。但由于金属—配位体键的形成,不仅降低了所组成金属—配位体系统的位能,而且引起金属离子 d 轨道的分裂(简并性的排除)。总裂距可由量子力学微扰理论给出:

$$10\text{Dq}=\frac{5e\mu a^4}{r^6},$$

式中: e 为电子电荷; μ 为配位体偶极矩; a 为 d 轨道离核距; r 为配位体距金属离子距离。

一个已知配合物的稳定性与实际占有分裂能级的电子数有密切关系, Cu^{2+} 和 Co^{2+} 有不同数目的 d 轨道电子,可以根据各配合物选择电子及占有的方式,算出过渡金属配合物的有效晶体场稳定化能(CFSE)。

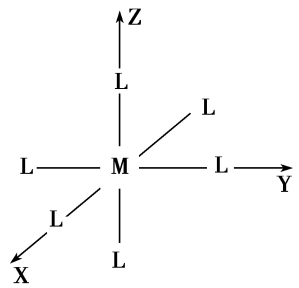


图 2.23-2 正八面体配合物的几何构型

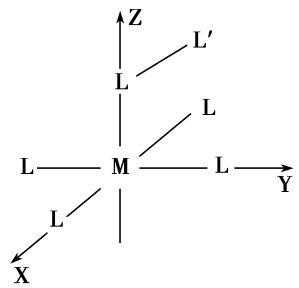


图 2.23-3 正方棱锥体的几何构型

过渡金属离子完全被配位时,形成八面体配合物,(A)的几何构型如图 2.23-2,四个水分子及配位体邻非啰啉-[1,10]的双基位于 x,y,z 轴两侧并与原点距离相同。反应 k_1 中,它的离解产物(B)的几何构型是低晶体场的正方棱锥体如图 2.23-3(L' 为双基配位体的双

基),以上二种配合物均可根据晶体场分裂情况分别算出它们的有效晶体场稳定化能(CFSE),此时反应 k_1 的活化能(CFAE)低限可以用正八面体晶场稳定化能减去正方棱锥体晶场稳定化能得出。整个历程中,离解速率由 k_1 所控制,因此可以从 k_1 反应所得活化能低限比较不同过渡金属配离子离解常数的大小(见表 2.23-3)。

表 2.23-3 离解时晶场稳定化能(CFSE)及活化能(CFAE)

金属离子	构型	正八面体配合物 晶体场稳定化能 CFSE(Dq)	正方棱锥体 晶体场稳定化能 CFSE(Dq)	反应活化能 CFAE(Dq)	实际离 解情况
Co ²⁺	D ⁷	18	19.14	-1.14	较快
Cu ²⁺	D ⁹	6	9.14	-3.14	非常快

实验结果证明了晶体场理论的解释。

2. 对此实验,还有一些问题有待深入研究,如:(1) 溶液 pH 对离解的影响;(2) 形成配离子时,各试剂用量比例对离解的影响;(3) 其他离子存在时对离解的影响;(4) 不同取代基团对配离子离解的影响等。另外,可根据实际情况,设计更高效的恒温装置,以达到较好的实验效果。

七、思考题

- 1. 为什么要使配位体的浓度远比金属离子的浓度小？
- 2. 溶液的紫外光谱是何种物质产生的？
- 3. 影响本实验结果的主要因素有哪些？怎样控制实验条件,以提高实验的准确度？

八、附录:751 型分光光度计

用 751 型分光光度计可测定物质在紫外光区,可见光区及近红外光区的吸收光谱,借此可对许多物质进行定性及定量分析。

1. 751 型分光光度计的工作原理

由光源发射出来的连续辐射光,经单色光器色散成一定波长的单色光后,从出射狭缝射出,通过标准溶液照射在光电管上。将此时的透光率 T 定为 100%(光密度 $E=0$),然后用改变狭缝宽度或测量系统灵敏度的方法使零点指示电表指零。再令同样波长的单色光通过待测溶液,若其对光有吸收,则光能将减小,转动读数电位器以改变补偿电压,使电表再次指零,此时读数电位计的指示值即为待测溶液的透光率(读数刻度盘上,上行为透光率 T 值,下行为光密度 E 值)。

2. 仪器的结构

751 型分光光度计的结构可用图 2.23-4 表示:

751 型分光光度计主要由光学系统和电子系统两大部分组成。

(1) 光学系统

光学系统如图 2.23-5 所示,它采用单光束自准式光路,在波长为 200~230 nm 范围内使用氢弧灯为光源,在波长为 320~1 000 nm 范围内使用钨丝白炽灯泡为光源。

由光源 1 或 3 发出的连续辐射光依次经聚光凹面镜 2、平面反射镜 4 反射后,经狭缝 5 落在球面准直物镜 7 的焦面上,再经其反射成为一束平行光照射到背面镀铝的石英棱镜 8

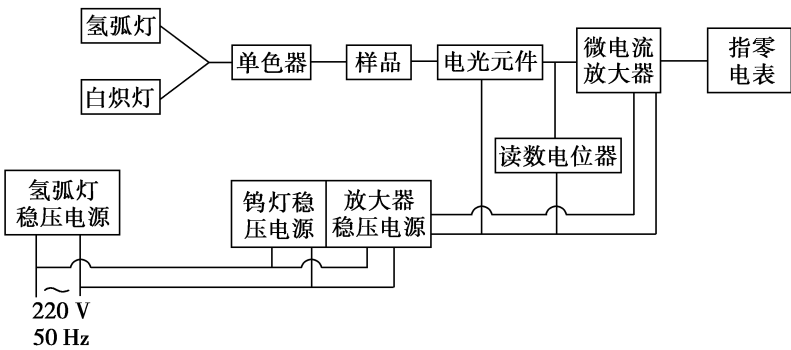


图 2.23-4 751 型分光光度计结构简图

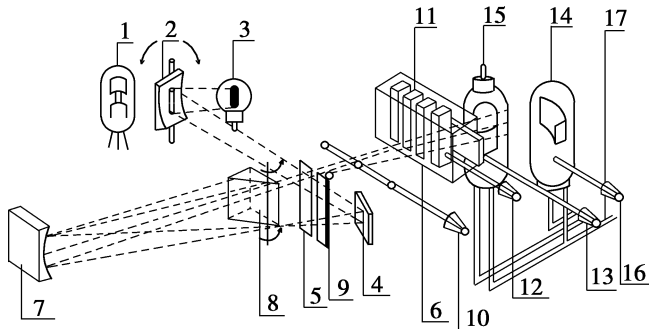


图 2.23-5 751 型分光光度计光学系统

1. 氢弧灯;2. 凹面聚光镜;3. 钨丝灯;4. 平面反射镜;5. 弯面狭缝;6. 比色皿架;7. 球面准直物镜;
8. 石英棱镜;9. 石英聚光镜;10. 滤光片架;11. 比色皿;12. 比色皿架拉杆;13. 暗电流控制闸;
14. 紫敏光管;15. 红敏光管;16. 光电管滑动架;17. 接放大器接线

上(入射角在最小偏向角)。入射光穿过石英棱镜,被棱镜底面所反射,再穿过棱镜时,发生色散,色散后的光经准直镜 7 反射,便聚于出射狭缝 5 的 S_2 上(为减少谱线通过棱镜后的弯曲,改善分辨能力,消除杂散光对测量结果的影响,在出射狭缝后装有滤光片架 10,架上装有 365 nm 及 580 nm 波长的滤光片各一片及一个无滤光片的圆孔)。光线通过滤光片后进入试样室,室内装有比色皿架 6(架中可置比色皿四只),当光部分被试样吸收后,剩下部分再照射到光电管的阴极上。

(2) 电学系统

751 型分光光度计采用紫敏 GD-5 和 GD-6 真空光电管作为光的接收元件,并把光能转变成电能。其中 GD-5 为铯铯阴极面,对紫光灵敏,使用波长为 200~625 nm;GD-6 为银铯铯阴极面,对红光灵敏,使用波长为 625~1 000 nm。

751 型分光光度计电学系统包括放大器测量系统,钨灯稳压电源和氢灯稳压电源三大部分:

① 放大器测量系统

光电管受光后产生的电流流经一高值电阻。由于采用了高值电阻,因而可使数量很小的光电流形成一个比较大的电压降。751 型分光光度计通过测量这一电压降,从而间接地

测定产生的光电流。

为了测定高值电阻的电压降,在电路中采用了电势差计的工作原理,即使一个精密电位器上的电压与光电管上输出的电压进行比较,当放大器的输出零位计($100\ \mu\text{A}$ 电表)指零时,读数电位器的转角(即透光率、光密度盘)便能作为一个待测电压的量度,为提高电位计的灵敏度,采用一个高放大倍数的直流放大器。由于高值电阻的阻值高达 $2\times 10^3\ \text{M}\Omega$,因而要求第一级放大管不仅要栅流小,且需稳定、放大性能好。

② 钨灯稳压电源

该稳压电源系统全部采用半导体器件及集成稳压器件。

供给暗电流灵敏度电势差计补偿系统工作的二组 $6\ \text{V}$ 及供给放大器工作的 $\pm 12\ \text{V}$ 稳压电子线路均采用二级硅稳压管的并联式电压结构,后一级用 $2\text{PW}_7\text{C}$ 具有温度补偿稳压管的标准稳压管,以得到稳定的电压输出。

供给钨灯工作的稳压系统采用放大单元具有较高倍数的 WA715B 型硅集成稳压器件为核心所组成的串联式稳压线路,使其具有较好的电压调整率,较高的输出稳定性能,所以工作电压在 $198\sim 240\ \text{V}$ 范围内,该稳压系统的输出电压能满足主机的要求,使本机正常工作,并确保其稳定性及精度。

③ 氢灯稳压电源

氢灯稳压电源是用以点燃氢弧灯的一组独立的电源装置,当工作电压在 $198\sim 240\ \text{V}$ 时,在连接氢灯后,输出电流可稳定在 0.1% 精度内,使主机正常工作。

这部分分为灯丝加热、高压直流电、稳流主回路及高压触发四个部分,它们是由半导体器件及集成稳压器件组成。当电源开关按“ $\downarrow$ ”方向按下后,高压直流电、灯丝加热及稳流主回路立即开始工作,在氢灯的正极及负极间形成较高的电势差。待氢灯灯丝加热数秒钟后,由于温度逐渐升高,灯内呈离子态的氢气的数目增加到一定程度,即形成电离击穿起弧,发出能量较高的紫外辐射光谱。此时灯丝加热系统的 D406 可控硅二极管上的触发极由于受到主回路中电流的影响,发生了触发电压的相应改变,而立即截止,便切断了氢灯丝的加热电流。在高压系统及稳流主回路中,由于氢灯的起辉而形成了电流,此电流的平衡稳定是由集成稳压器件 W715B 控制的。改变电位器 W401 的中心电势,能选择所需的氢灯工作电流。当氢灯的起辉电压偏高而不易点燃时(在接通电源开关数秒钟后蓝色指示灯不亮),可按下“ $\swarrow$ ”按钮,即能引入更高的直流电压,以加速起辉。当蓝色指示灯亮及电流表指示值约 $300\ \text{mA}$ 时,即证明氢灯已起辉工作。

3. 751 型分光光度计的使用

(1) 在检查整机的连接线路后,接通电源预热 $20\ \text{min}$ 。

(2) 将暗电流闸门控制拉杆拉到“关”的位置上。

(3) 将选择开关旋至“校正”位置。

(4) 将波长刻度盘旋至所需波长位置。

(5) 选择所需波长的光电管及光源。手柄推入为紫敏光电管(波长为 $200\sim 625\ \text{nm}$),手柄拉出为红敏光电管(波长为 $625\sim 1\ 000\ \text{nm}$)。同时,根据使用的波长选用相应的光源灯(波长为 $200\sim 320\ \text{nm}$ 选用氢弧灯,波长为 $320\sim 1\ 000\ \text{nm}$ 选用钨灯)。根据需要,可将相应的滤光片推入光路中,以减少杂散光(在通常情况下可不使用滤光片)。

(6) 根据使用波长选择比色皿:使用波长在 $350\ \text{nm}$ 以上的可用玻璃比色皿;波长在

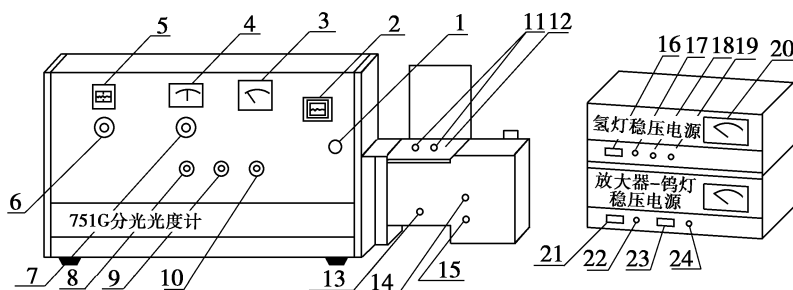


图 2.23-6 751 型分光光度计面板图

1. 狭缝选择钮;2. 狭缝宽度读数盘;3. 电表;4. 测量读数刻度盘;5. 波长刻度盘;6. 波长选择旋钮;
7. 读数电位器旋钮;8. 选择开关;9. 灵敏度旋钮;10. 暗电流调节旋钮;11. 样品注入孔;12. 自制暗盒盖;
13. 比色皿架拉杆;14. 光门钮;15. 光电管选择钮;16. 氢灯电源开关;17. 交流电指示灯;18. 氢灯指示灯;
19. 复位开关;20. 电流表;21. 电源开关;22. 电源指示灯;23. 钨灯开关;24. 钨灯指示灯

350 nm 以下的应使用石英比色皿。

(7) 调节暗电流旋钮,使电表指零。为得到较高的准确度,每测量一次应进行一次暗电流校正。

(8) 把灵敏度旋钮调节在适当的位置上,一般可将旋钮按顺时针方向转动约 3 周(此时读数刻度盘转动 1%透光率,电表指针可偏转约 3 小格)。

(9) 移动比色皿架拉杆,把标准溶液移入光路。

(10) 调节读数电位器旋钮,使透光率为 100%。

(11) 把选择开关扳到“ $\times 1$ ”位置。

(12) 拉开暗电流闸门,使单色光射经试样后,再射到光电管上。

(13) 调节狭缝,使电表大致指零,再细致调节灵敏度旋钮,使电表准确指零。

(14) 移动比色皿架拉杆,将试液推入光路中,此时电表指针偏离零位。

(15) 旋转读数电位器旋钮,使电表重新准确指零。

(16) 待平衡后,即将暗电流闸门关上,以保护光电管。

(17) 从读数刻度盘上读取透光率或光密度值。当选择开关放在“ $\times 1$ ”位置时,透光率范围为 0~100%,相应的光密度值范围为 $\infty \sim 0$,透光率或光密度数值可直接从刻度盘上读取,当试液浓度太大,其透光率值小于 10%或光密度大于 1.0,不能正确读取数据时,可把选择开关放到“ $\times 0.1$ ”的位置上,以得到准确的读数,此时所读取的透光率值应为“ $\times 0.1$ ”,光密度值应“ $+1.0$ ”,即为试液的实际测量值。可用同样方法测量使用同一标准溶液的其他试样。

在测量过程中,必须经常用标准溶液校准仪器的 100%透光率。

(18) 测定完毕,使仪器恢复使用前状态。

参考文献

1. John M. White. Physical Chemistry Laboratory Experiments. 1975:274
2. G. Brumfitt, J. Chem. Educ. 46. 250(1969).
3. Horace D. Crockford, etc., Laboratory Manual of Physical Chemistry. 1975

4. 东北师范大学等. 物理化学实验(第二版). 北京:高等教育出版社,1998
5. 吴子生,严忠. 物理化学实验指导书. 长春:东北师范大学出版社,1995
6. 钱三鸿,吕颐康译. 物理化学实验. 北京:人民教育出版社,1982

实验 2.24 催化剂活性的测定——甲醇分解

一、目的

1. 测定氧化锌催化剂对甲醇分解反应的催化活性。了解制备条件对催化剂活性的影响。
2. 熟悉动力学实验中流动法的特点和关键,掌握流动法测量催化剂活性的实验方法。
3. 掌握流速计,流量计,稳压管等的原理和使用。

二、基本原理

催化剂的活性,是指催化剂在某一确定的反应条件下所进行催化反应的产率、转化率或指有催化剂存在时反应速率增加的程度。通常,由于非催化反应的速率可以忽略不计,故催化剂的活性仅取决于催化反应的速率。严格地讲,催化剂活性是对在某一确定条件下所进行的具体反应而言的,离开了具体的反应条件,任何定量的催化剂活性比较都是毫无意义的。根据需要选择的催化剂,其适宜的反应条件应由实验来选择。因此,我们根据生产上的需要,既要研制高效率的催化剂,又要从实验中选择催化剂所适宜的反应条件,作为扩大生产时确定工艺条件的依据。

同一种催化剂,常可通过许多不同的途径来制取。例如要制取某金属氧化物催化剂,可以直接利用其硝酸盐、碳酸盐、有机酸盐的干法灼烧分解来制得,也可以将其溶液沉淀成氢氧化物再进一步热分解得到;可以在制得金属氧化物后直接加工成型,也可以将其沉积在惰性载体上得到载体催化剂。从不同途径制取的某一金属氧化物催化剂,用经典化学分析法常不能加以区别。但它们的催化活性却可能相差悬殊。这往往与它们的活性表面结构有关。

催化反应可以分为均相催化和复相催化。本实验是研究固相氧化锌催化剂对气相甲醇的复相催化分解反应。

制备大部分复相催化剂,都必须将催化剂放在特定温度下进行灼烧处理,这样才能使它处于活性的中间过渡态,而催化剂活性表面形成时的这种温度和灼烧的时间往往是影响其活性的重要因素。各种催化剂其最合适的灼烧温度与时间,必须由实验确定。

对于复相催化反应,由于实际反应在固体催化剂表面上进行,因此催化剂的比表面大小,往往又起着主要作用。工业上常用单位质量或单位体积的催化剂对反应物的转化百分率来表示催化剂活性。这种表示活性的方法虽然并不确切,然而十分直观,故经常采用。

测定催化剂活性的实验装置可大致分为静态法和流动法两类。静态法是将反应物和催化剂放入一封闭容器中,测量体系的组成与反应时间关系的实验方法。流动法是指反应物不断稳定地流过反应器,并在其中发生反应,离开反应器后即有产物混杂其间。然后设法分离和分析产物。流动法的许多优点是静态法所无法做到的。如容易模拟大规模的生产工

艺、便于对反应体系进行自动控制、反应效率高以及产物质量稳定等。在石油炼制、石油化工和基本有机合成等现代化工业生产中,已普遍采用流动法进行生产。由于在工业连续生产中,使用的装置与条件和流动法比较类似,因此,在探讨反应速率,研究反应机理的动力学实验及催化剂活性测定的实验中,流动法使用较广。

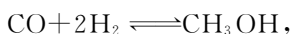
但是,流动法本身也有不少麻烦。首先要产生和控制稳定的气流,气流速度既不能太大,也不能太小。因为太大反应进行不完全;太小则有气流扩散的影响,产生副反应。其次,要长时间控制整个反应系统各处的实验条件(温度、压力、浓度等)不变,也颇为困难。最后,流动法实验数据的处理也较静态法麻烦。

流动法的关键是要产生和控制稳定的流态。如流态不稳定,则实验结果不具有任何意义。流动法的另一个关键是要在整个实验时间内控制整个反应系统各部分实验条件(温度、压力等)稳定不变。

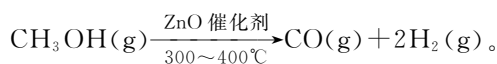
为了满足流动条件,必须等速加料,常用饱和蒸气带出法,即用稳定流速的惰性气体通过恒温的液体,使惰性气体为液体的饱和蒸气所饱和。由于在一定温度时液体的饱和蒸气压恒定,因此控制气体的流速和液体的温度就能使反应物等速注入反应器。

流动法按催化剂是否流动又可分为固定床和流化床,而流动的流态情况又可分为气相和液相,常压和高压。 ZnO 催化剂对甲醇分解反应所用的是最简单的气相、常压、固定床的流动法。

甲醇可由 CO 和 H_2 作原料合成,反应式如下:



这是一个可逆反应,反应速率很慢,关键是要找到优良的催化剂,但按正向反应进行实验需要在高压下进行,而且还有生成 CH_4 等的副反应,对实验不利。按催化剂的特点,凡是对正向反应是优良的催化剂,对逆向反应也同样是优良的催化剂,而甲醇的分解反应可在常压下进行,因此在选择催化剂的(活性)实验中往往利用甲醇的催化分解反应,即



这种为了便于实验的进行,用逆向反应来评价用于正向反应催化剂的性能是催化实验中常用的方法。

本实验用单位质量的 ZnO 催化剂在一定的实验条件下,使 100 g 甲醇中所分解掉的甲醇克数来表示催化剂的活性。以恒定的甲醇蒸气送入系统,由于反应物和产物可经冷凝而分离,所以催化剂活性愈大,则由甲醇分解所生成的氢气和一氧化碳愈多。因此只要测量流动的气流经过催化剂、捕集器(其作用是将未分解掉的甲醇蒸气在器内冷凝成液体而除去)后的体积增量,便可比较催化剂活性的大小。

三、仪器与试剂

ZnO 催化剂:取 80 g ZnO (A. R.)加 20 g 皂土(作粘结剂)和约 50 mL 蒸馏水研压混合使均匀,成型弄碎,过筛,取粒度约 1.5 mm(12~14 目)的筛分,在 383.2 K 烘箱内烘 2~3 h,分成两份,分别放入 573 K 和 773 K 的马福炉中焙烧 2 h,取出放入真空干燥器内备用。

甲醇(A. R.), KOH (C. P.), 食盐, 碎冰。

四、实验步骤

1. 按图 2.24-1 所示连接仪器,并做好下列准备工作。

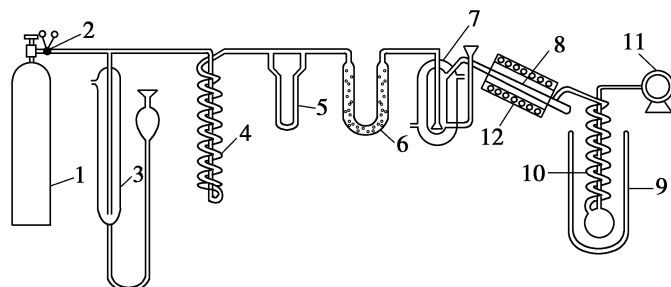


图 2.24-1 实验装置简图

1. 氮气钢瓶;2. 减压阀;3. 石蜡油稳压管;4. 缓冲管;5. 毛细管流速计;6. 干燥管(内装 KOH);7. 液体挥发器;
8. 反应管(用硬质玻璃制成,与水平线约成 15° 仰角);9. 杜瓦瓶(内储细冰和食盐混匀制成的冰盐冷却剂,一般可冷至 -12°C);
10. 捕集器;11. 湿式流量计(记录 N_2 及 H_2 、 CO 的体积);12. 管式电炉

(1) 用量筒向各液体挥发器(本实验中为保证甲醇蒸气饱和,共串联三个液体挥发器)内加入甲醇至充满 $2/3$ 的量。

(2) 向杜瓦瓶内加食盐及碎冰的混合物作为冷却剂。

(3) 调节超级恒温槽温度到 $40^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$, 打开循环水的出口,使恒温水沿挥发器夹套进行循环。

(4) 调节湿式气体流量计至水平位置,并检查计内液面。

2. 检查整个系统有无漏气,其方法如下:小心开启 N_2 气钢瓶的减压阀,使用小股 N_2 气流通过系统(毛细管流速计上出现压力差)。这时把湿式气体流量计和捕集器间的异管闭死,若毛细管流速计上的压力差逐渐变小直至为零,则表示系统不漏气,否则要分段检查,直至无漏。

3. 检漏后,缓缓开启 N_2 气钢瓶的减压阀,调节稳压管内液面的高度,并使气泡不断地从支管经石蜡油逸出,其速度约为每秒 1 个(这时稳压管才起到稳压作用)。根据已校正毛细管的流速计校正曲线,使 N_2 气流速度稳定为每分钟 50 mL,准确读下这时毛细管流速计上的压力差读数,作为下面测量时判断流速是否稳定为某数值的依据。每次测定过程中,自始至终都需要保持 N_2 气流速的稳定,这是本实验成败的关键之一。

4. 测定

(1) 空白曲线的测定

通电加热并调节电炉温度为 $573 \pm 2 \text{ K}$,在反应管中不放催化剂,调节 N_2 气流为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,稳定后,每 5 min 读湿式气体流量计一次,共计 40 min,以流量读数 $V(\text{N}_2)$ (L) 对时间 t (min) 作图,得图 2.24-2 上直线 I。重复测定空白曲线,使二次测定结果重复为止。

(2) 样品活性的测定

称取存放在真空干燥器内、粒度为 1.5 mm 左右、经 573 K 焙烧的 ZnO 催化剂约 2 g 装入反应管内(管两端填放玻璃布,催化剂放在其中。装催化剂时应沿壁轻轻倒入,并把反应