实验的误差和数据处理基本要求

在化学实验中,由于仪器和感觉器官的限制,实验条件的变化,实验测得的数据只能 达到一定的准确程度,测量值与真实值的差叫误差。在实验前了解测量所能达到的准确度, 实验后科学地分析实验误差,对提高实验的质量可起一定的指导作用。

1、误差的种类及其起因

一般测量误差可分为系统误差和偶然误差两类。

系统误差产生于测量仪器的不准确性(如玻璃容器的刻度不准确、砝码未经校正等);测量方法本身存在缺点(如所依据的理论或所用公式的近似性)及观察者本身的特点(如有人对颜色感觉不灵敏,滴定终点总是偏高等)。系统误差的特点在于重复测量多次时,其误差的大小总是差不多,所以一般可以找出原因,设法消除或减少之。

偶然误差主要产生于观察者感官的灵敏度的限制或技巧不够熟练,实验条件的变化(如实验时温度、压力都不是绝对不变的)。因此偶然误差是实验中无意引入的,无法完全避免。但在相同实验条件下进行多次测量,绝对值相同的正、负误差出现的可能性是相等的。因此,在无系统误差存在时,重复测量,取多次测量的算术平均值,就可消除误差,使结果更接近于真实值,且测量的次数愈多,也就愈接近真实值。

除上述二类误差外,有时还提出所谓"过失误差",这是由于实验中犯了某种不应犯的错误所引起的,如标度看错、记录写错,这种错误应完全避免。

由上可见,实验时的系统误差可以设法消除,错误可以避免,但在任何测量中偶然误差总是存在的。所以我们不能以任何一次的观察值作为测量的结果,为了使测量的结果具有较大的可靠性、常取多次测量的算术平均值。设 N_1 、 N_2 …… N_K 是各次的测量值,测量次数是K,则其算术平均值N为:

$$N = \frac{N_1 + N_2 + K K + N_K}{K}$$

N最接近于真实值。

每次测量值与平均值的差 (N:称作第i次测量的绝对偏差(也常与绝对误差通用)

$$\triangle N_1 = | N - N_1 |$$
 $\triangle N_2 = | N - N_2 |$

各次测量值的绝对偏差的算术平均值,称为平均绝对偏差

$$\triangle N = \frac{\Delta N_1 + \Delta N_2 + K K + \Delta N_K}{K}$$

平均相对偏差为平均绝对偏差与算术平均值之比。

$$\rho = \frac{\Delta N}{N}$$

化学实验中要求计算测量结果的平均相对偏差(以百分数表示),以衡量实验的精密度(即测量的数据的重现性如何),同时尽可能计算结果的平均相对误差(已知真实值的情况下)以衡量实验的准确度(即测量数据的准确性如何)。一个精密的测量不一定是准确的测量,而一个准确的测量必须是精密的测量。

2、测量值计算结果的误差

在大多数情况下,要对几个物理进行测量,将所得测量数据加以计算,才能得到所需要的结果,比如,由冰点下降法测定溶质的摩尔质量(M),就是通过溶质及溶剂的质量g及G和冰点下降值 \triangle T,由公式M=1000 K_f g/G \bullet \triangle T计算而求得M。由于这些直接测量的物理量本身都有一定的误差,所以计算得到的M也会有一定的误差。下面我们讨论如何由测量值的误差计算结果的误差。

设直接测量的数据为 x 及 y, 其绝对误差为 dx,dy,而最后结果为 u.

u=f(x • y)
du=
$$(\frac{\partial f}{\partial x})_y dx + (\frac{\partial f}{\partial y})_x dy$$

因此运算过程中,误差 $dx \cdot dy$ 会影响结果 u,具有误差 du,下面将常见的几种运算情况和结果的误差列表如下,以供参考。

例如:用冰点下降法测溶质的摩尔质量

根据积与商的误差公式

| 运算法 | 最大绝对误差 du | 最大相对误差 $\frac{du}{u}$ |
|--------------------------------------|---|-----------------------------------|
| u=x+y(和) | dx + dy | $\frac{ dx + ay }{x + y}$ |
| u=x-y(差) | dx + dy | $\frac{ dx + dy }{x - y}$ |
| u=x·y(积) | x dy +y dx | $\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y}$ |
| $u = \frac{x}{y} (\hat{\mathbf{n}})$ | $\frac{y \mid dx \mid + x \mid dy \mid}{y^2}$ | $\frac{dx}{x} + \frac{dy}{y}$ |
| u=x ⁿ (幂) | $nx^{n-1} dx $ | $n \frac{dx}{x}$ |
| u=lnx(对数) | $\frac{ dx }{x}$ | $\frac{dx}{x \ln x}$ |

$$M = \frac{1000 K_f g}{G \cdot \Delta T}$$

这里直接测量的数值是 g、G、 \triangle T。溶质重量 g 约 0.2 克左右,在分析天平上称量, 其绝对误差 \triangle g=0.0002 克;溶剂重量 G 约 20 克,在粗天平上称量, \triangle G=0.05 克;溶液的 冰点下降值 \triangle T 约 0.2 \bigcirc ,用贝克曼温度计测定 \triangle (\triangle T)=0.005

$$\rho_{M} = \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta g}{g} + \frac{\Delta G}{G} + \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}$$

$$= \frac{0.002}{0.2} + \frac{0.05}{20} + \frac{0.025}{0.2}$$

$$= 0.001 + 0.0025 + 0.025$$

$$= 0.025 \quad (\text{BJ } 2.5\%)$$

可见三个测量数值中主要决定结果误差的是温度,因此测温就是该实验的关键,必须 正确地选择测温的仪器并确定正确的实验方法,以提高实验质量。

3、测量结果的正确记录和有效数字。

测量的误差问题紧密地与正确地记录测量结果联系在一起,由于测得的物理量或多或少都有误差,所以测量值与数学上的数值有不同的意义。

例如:数学上 1.35=1.350000。

物理上 (1.35±0.01)米≠(1.3500±0.0001) 米

因为物理量的数值不仅能反映两量的大小,而且还反映了观测仪器的精确度(即数据的可靠程度)。如(1.35±0.01)米是用普通米尺测得的数据,而(1.3500±0.0001)米则是用螺旋测径器测得的,因此物理量的每一位都是有实际意义的,有效数字就指明了该测量值的准确度(测量值的准确度决定于测量仪器的最小测量单位(最小分刻度),比如用分析天平可称至0.1mg;所以称10克样品其准确度可达1×10⁻⁵。有效数字的位数包括测量中可靠的几位和最后估计的一位(可疑数字)。现将实验数据的表示及有效数字的运算规则分述如下:

- (1) 误差只有一位有效数字,最多写二位。
- (2) 任一物理量数据,其有效数字的最后一位,在位数上应与绝对误差的最后一位划齐。 如: 1.35±0.01 正确。
 - 1.351±0.01 扩大了结果的准确度。
 - 1.3±0.01 缩小了结果的准确度。
- (3)有效数字的位数与十进制单位的变换无关,与小数点的位置无关,如: (1.35±0.01) 米与(135±1)厘米完全一样,都有 0.7%的误差。但在另一种情况下,如 153000 这个数值后面三个 0,究竟是用来表示有效数字的还是用以标志小数的位置的呢? 我们无法判断,为了避免这种困难,常采用指数表示法。如有三位有效数字,则可写成 1.58×10⁵。
- (4)任何一个直接测量值都要记到仪器刻度的最小估计读数,即记到第一位可疑数字,如滴定管的最小估计读数是 0.01mL; 测得溶液体积的误差是 0.02mL, 故记录的数字都必须包括这一位的数字。
- (5)加减运算法则在运算前各数中所应保留的小数点以下的有效数字可与各数中小数点 以下有效数字位数最少的相同(其余按四舍五入凑整)。

例如: 四个电阻串联 r_1 =100.12±0.01, r_2 =249.61±0.02, r_3 =1001.2±0.1, r_4 =10003±1。总阻值的绝对误差 \triangle R=0.01+0.02+0.1+1=1.13,可见个位数都是不准确的,结果最多保留一位可疑数字。

 \therefore R=100+250+1001+10003=11354 Ω

 $\triangle R = \pm 1 \Omega$

(6)乘除运算法则,各数所保留的有效数字只需和其中有效数字位数最小的相同。所得结果的有效数字也与原数中有效数字最小者相同。

例如
$$I=32.8\pm0.1$$
mA $R=210.2\pm0.1$ Ω $\rho_{I}=\frac{0.1}{32.8}=0.3\%$ $\rho_{R}=\frac{0.1}{210.22}\approx0.05\%$

计算 E=IR ρ_E=0.3%+0.05%=0.35%

E 的相对误差已达千分之三,故 E 的有效数字只有三位.

$$E=32.8\times210=6.89\times10^3 \text{mV}$$

(7)测量值与常数相乘所得结果与测定值的有效数字相同。

在计算过程中应严格遵守有效数字运算规则,如果乘除数中最少的有效数字是四位,则可用四位对数表运算。

4、实验结果的表示法

化学实验结果的表示法常用的有二种方式: (1)列表法, (2)作图法。

(1)列表法

做完实验后,所得的大量数据,应该尽可能地列表整齐地规律地表达出来,使得全部数据能一目了然,便于处理运算,便于检查而减少差错。

利用列表法表达实验数据时,最常见的是列出自变量和因变量间的相应数值,每一表格都应有简明完备的名称,在表的每一档上,都应详细地写上名称,数量单位。自变量的选择可以是时间、温度、浓度……等等变量。选择时最好能使其数值依次等量的递增。在每一行中,数字的排列要整齐,位数和小数点要对齐,有效数字和位数应特别注意。

(2)作图法

利用图形来表达化学实验结果时,有许多优点。首先能直接显示出各变量之间的相互 关系,如极大、极小、转折点等;其次能够利用图形作切线,求面积,将数据进行进一步的 处理。因此,作图法的用处极为广泛,作图的步骤及一般规则如下:

(i)、选择坐标

以自变量为横坐标,应变量为纵坐标。横、纵坐标的读数一般不一定从 0 开始,视其 具体情况进行选定,以保证图形落于图纸中央。

(ii)、选择比例尺

要能表示出测量值的全部有效数字,以使从作图法求得的量的准确度与测量的准确度相当,坐标的最小分格应与测量值的最后一位可靠数字相当。比如用 1/10 温度计测量温度,则最小分格应表示 1/10 度,用有毫米刻度的米尺测压力则最小分格应表示 1/10 cm。某些情况由于图纸的限制或其他原因,作图时降低了测量准确度的,应注明清楚。若作直线,则比例尺的选择应使其斜率接近 1。

(iii)、画出坐标轴

选定比例尺后,画出坐标轴,在轴旁注明该轴所代表变量的名称及单位。在纵轴之左面 及横轴的下面每隔一定距离写下该处变量的数值,以便作图和读数(注意不应将实验值写于 坐标轴旁)。读数横轴自左至右,纵轴自下而上。

(iv)、作代表点

将相当于测得数量的各点绘于图上,在点的周围画上圆圈,方块或其他符号,其大小应与测量值的准确度相当(注意:不应将实验数据写于代表点旁)。在一张图纸上如有数组不同的测量值时,各组测量值的代表点应用不同符号表示,以资区别,并须在图上注明。

(v)、连曲线

作出各代表点后、用曲线板或曲线尺作出尽可能接近于诸实验点的曲线,曲线应光滑均匀、细而清晰、曲线不必通过所有各点,但各点在曲线两旁的分布在数量上应近似相等,且曲线两侧各代表点与曲线间距离亦应近似相等。

(vi)写图名

写上清楚而完备的图名及标比例尺,图上除图名、比例尺、曲线、坐标轴及读数外,一般不再写其他的字及其他的辅助线,以免使主要部分反而不清楚。数据也不要写在图上,但 在实验报告上应附有完整的数据表。

5、线性方程式诸常数的测定

直线是曲线中最易作的线,用起来也很方便,因此,在处理数据,根据变量间的关系作图时,常将变量加以变换,使所得图形尽可能为一直线。在实验中作图时常采用①y 对 x 作图;②1ny 对 x 作图;③1ny 对 $\frac{1}{x}$ 作图,从而得到二变量间的线性关系。

确定线性方程各常数的方法有多种,最常用的是图解法,首先作出准确的直线,设其方程为

$$y=mx+b$$

m 是直线斜率
$$m=(y_2-y_1)/(x_2-x_1)$$

 (x_1,y_1) 及 (x_2,y_2) 为从直线上取的两点,两点间距离应值大些为好。b为截距,即x=0 时,直线在y轴上的截距,但在实际作图时,坐标原点的x并不一定等于 0,此时可由直线的斜率 m及线上任一点的坐标(x',y')求出,即b=y'-mx'。

实验二十四 色谱法测无限稀溶液的活度系数

实验目的

了解气相色谱仪的基本原理及构造,并初步掌握其使用方法,应用气液色谱法测定无限 稀溶液中溶质的比保留体积和活度系数,并了解它们与热力学函数的关系。

实验原理

1、活度系数 γ^0 和比保留体积 V_g 的求算

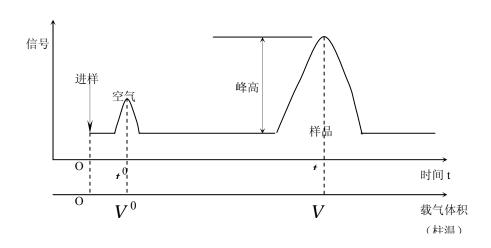


图 24-1 典型色谱图

图 24—1 为典型的色谱图。样品经过色谱柱的分离,在出口处出现一个对称的样品峰。从进样开始历经保留时间 t_r 恰好出现峰顶,在这时候,正好有一半的溶质成为蒸汽通过了色谱柱,另一半还留在柱中。留柱部分分布于柱的气相空隙,即死体积 V_R^0 和液相 V_t 中。这三部分溶质存在如下关系式:

$$V_R C_g = V_r^o C_g + V_l C_l \tag{24-1}$$

式中: V_R 为柱温下的保留体积, V_R 0为死体积, V_l 为固定液体积, C_g 为气相中溶质的浓度, C_l 为液相中溶质的浓度。令 $K=C_l/C_g$,即为溶质在液、气二相中的分配系数,将式(24 -1)代入上式得:

$$K = \frac{V_R - V_R^0}{V_L} \tag{24-2}$$

设 x_l 和 x_g 分别为液相和气相中溶质的摩尔分数;气相总压力为p,溶质的分压即为 $x_g \cdot p$; P_s 是溶质在柱温下的饱和蒸汽压。如液相为非理想溶液,那么气液平衡便有

$$x_g \cdot p = \gamma x_l p_s \tag{24-3}$$

$$\gamma = \frac{x_g \cdot p}{x_l \cdot p_s} \tag{24-4}$$

这里γ就是该溶液中溶质的活度系数。根据定义:

$$K = \frac{C_l}{C_g} = \frac{\left(\frac{n_l^s}{V_l}\right)}{\left(\frac{n_g^s}{V_R^0}\right)} = \frac{x_l}{x_g} \cdot \frac{n_l \cdot V_R^0}{n_g \cdot V_l}$$
(24-5)

$$\frac{x_g}{x_l} = \frac{1}{K} \cdot \frac{n_l}{V_l} \cdot \frac{V_R^0}{n_o} \tag{24-6}$$

式中: $n_l^s \to n_g^s$ 分别代表液相和气相中溶质的物质的量; $n_l \to n_g$ 分别代表液相和气相中各组分的总物质的量。

根据理想气体方程,在柱温Tc时,式(24-6)可变为:

$$\frac{x_g}{x_l} = \frac{1}{K} \cdot \frac{n_l}{V_l} \cdot \frac{RT_c}{p} \tag{24-7}$$

将式(24-2)和(24-7)代入式(24-4),得

$$\gamma = \frac{RT_c}{\underbrace{\left(V_R - V_R^0\right)}_{n_t} \cdot p_s} \tag{24-8}$$

若溶质在固定液的浓度可视为无限稀,即 $n_l^s \to 0$,可以认为液相中只有固定液一个组分, 其分子量为 M,质量为 W,那么某溶质在无限稀时的活度系数 γ^0 可表示为.

$$\gamma^{0} = \frac{RT_{c}}{\frac{(V_{R} - V_{R}^{0})}{W} \cdot M \cdot p_{s}} = \frac{R \cdot 273.2}{\left[\frac{(V_{R} - V_{R}^{0})}{W} \cdot \frac{273.2}{T_{c}}\right] \cdot M \cdot p_{s}}$$
$$= \frac{R \cdot 273.2}{V_{c} \cdot M \cdot p_{s}}$$
(24-9)

这里的Ve就是样品的比保留体积,其测定结果按下式计算:

$$V_{g} = \frac{273.2}{T_{c}} \cdot \frac{p_{o} - p_{w}}{p_{o}} \cdot j \cdot F' c_{0} \cdot \frac{t_{r} - t_{r}^{0}}{W}$$
(24-10)

式中: T_r 为皂膜流速计温度 (K); P_o 为色谱柱出口压力; p_w 为温度 T_r 时水的饱和蒸气压;

j为压力校正值, $j = \frac{3}{2} \left[\frac{\left(P_i / P_0 \right)^2 - 1}{\left(P_i / P_0 \right)^3 - 1} \right]$, p_i 为色谱柱进口压力; $F'c_0$ 为皂膜流速计测得的

色谱柱出口载气流速; t_r^0 为死时间; t_r 为溶质保留时间。

2、 V_g 和 γ^0 与热力学函数的关系

把式(24-9)取对数,得

$$\ln V_g = \ln \frac{R \cdot 273.2}{M} - \ln p_s - \ln \gamma^0$$

再对 $\frac{1}{T}$ 作微分

$$\frac{d \ln V_g}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{d \ln p_s}{d\left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{d \ln \gamma^0}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_{vap} H_m}{R} - \frac{\left(\bar{H}_s - \tilde{H}_s\right)}{R}$$
(24-11)

式中: $\Delta_{vap}H_m$ 是温度为 T 时的摩尔气化热, \overline{H}_s 为纯溶质的摩尔焓; \widetilde{H}_s 为溶液中溶质的偏摩尔焓, $(\overline{H}_s-\widetilde{H}_s)$ 为溶质的偏摩尔混合热。

若溶液是理想气体, $\gamma=1$, $\ln V_g$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图有线性关系,其斜率只与摩尔气化热有关; 若体系为非理想气体,根据斜率和某溶质的摩尔气化热,可以计算 $(\overline{H}_s-\widetilde{H}_s)$ 。

仪器、试剂和材料

气相色谱仪 (1套,如图 24-2 所示);气压计;真空泵;微型注射器 (10 μ L);停表;红外灯。

环丁砜,色谱试剂; 氯仿(分析纯); 丙酮(分析纯); 苯(色谱纯); 甲苯(色谱纯); 正己烷(色谱纯); 正庚烷(色谱纯); 环己烷(色谱纯); 甲基环己烷(色谱纯); 101 白色 担体或 101 硅烷化白色担体。

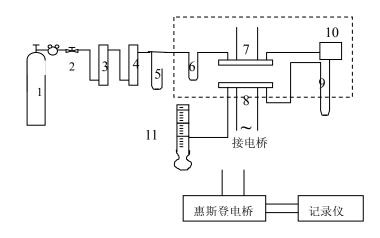


图 24-2 气相色谱装置图

1 氢气钢瓶 2 针形阀 3 干燥器 4 转子流量计 5 水银压差计 6 预饱和器 7 参考池 8 鉴定池 9 色谱柱 10 进样口 11 皂膜流速计(虚线内表示恒温系统)

实验内容

- 1、配制以环丁砜为固定液的色谱柱,称取一定量的环丁砜,在蒸发皿中加入适量氯仿(或酮)以稀释环丁砜,按环丁砜:担体为25:100称取担体,倒入蒸发皿,在红外灯下缓慢加热,使溶剂蒸发,在蒸发过程中要严防固定液和担体丢失。
- 2、装填色谱柱,将已蒸发干燥涂好固定液的担体装入已洗净并干燥的色谱柱中,色谱柱长一般为 1-1.5m,柱管直径 3-5mm,装柱前先在柱管一端以少量玻璃棉,接上真空泵抽空系统,不断从柱另一端加入担体,同时不断震动柱管,以减小死体积,填满后同样塞以少量玻璃棉。准确记录装入色谱固定液的重量。以同样方法装填预饱和柱,预饱和柱的作用是为了减少实验时色谱柱中固定液的流失。
- 3、按图 24-2 装配仪器,气路连接完毕后首先检查系统是否漏气,方法如下:打开气源钢瓶,利用减压阀和针形阀调节流速至 30-60mL/min,然后堵死柱的出口,观察柱前流量计是否指示流速为零的位置,若流量计指示为零,表示气路气密性良好;否则,表示有漏气,必须仔细用肥皂水检查各接头处,直至不漏气为止。
- 4、在气源接通色谱仪气路后,开启电源开关,调节热导电流,一般用氢气作载气时电流可选 180 毫安,柱温度控制在 60±0.1℃,待记录仪基线稳定后便可开始进样。
- 5、用微型注射器分别注射空气、苯、甲苯、正己烷、正庚烷、环己烷、甲基环己烷。 每种样品都要先确定最合适的进样量。进样量大小与保留时间长短、鉴定器检出量以及 色谱装置灵敏度等因素有关。保留时间愈短,进样量宜愈小。在一定条件下,过多的进样量 将导致峰形不对称,不利于精确测定保留时间。

在操作中,常可对各样品作"预进样"试验,观察峰的形状,并逐次减少进样量,直到峰形接近对称后才开始正式进样。每次进样均应注意记录皂膜流量计的温度、柱前压、大气压,实验中要多次测量柱后流速。

6、保留时间的测定。从理论上可以证明,保留时间应等于色谱峰重心出现的时间。峰形对称时,色谱峰顶出现的时间就是保留时间。然而色谱峰往往不完全对称,那么可把色谱峰近似看作三角形,其重心应位于中线上距离底边的三分之一处,因此色谱峰的重心也约略在峰高的三分之一处,由图 24-3 示意。

测定保留时间可用两个停表。如图 24-4,第一个表从进样开始记时,到A点停止,时间为t_{OA};第二个表从A点开始记时,到B点停止,时间为t_{AB},保留时间为:

$$t_R = t_{OA} + \frac{1}{2}t_{AB}$$

所选 A 点,以接近峰高的三分之一处为宜,这样可以消除峰形略微不对称所引起的误差。

每个样品重复两次,保留时间误差不超过1%,取所测得值平均值作计算。

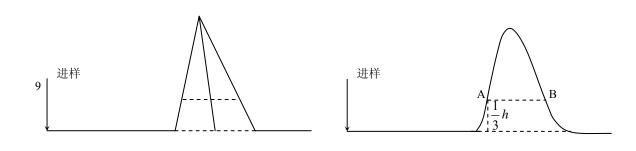


图 24-3 不对称色谱的重心

图 24-4 保留时间的测定

- 7、升高柱温。测不同柱温下的 V_g ,以计算 $(\overline{H}_s-\widetilde{H}_s)$,柱温可以 5℃间隔变化,共作五个温度。
- 8、为检查实验过程中固定液是否流失,可在实验结束后从色谱柱中倒出担体称量,然 后置于马福炉灼烧,根据灼烧前后质量求出担体中所含固定液质量与原装填量比较。

实验数据和结果处理

1、将所测数据列表(固定液质量 克; 固定液分子量)

| 组分 | 柱温 (℃) | 柱进口压力 p _i (mmHg) | 柱出口压力 p₀(mmHg) | 出口流速 $F'c_0$ (mL/秒) | 出口温度 | 死时 间t _r ° | 样品保留 时间 t _r (秒) |
|----|-----------|--------------------------------|-------------------|---------------------|------|-------------------------|----------------------------------|
| | | | | | | | |

- 2、根据公式计算苯、甲苯、正己烷、正庚烷、环己烷、甲基环己烷于不同温度时在环丁砜中的 V_{g} 和 γ^{0} 。
 - 3、作各组分的 $\ln V_{\rm g} \sim rac{1}{T}$ 图,求 $(\overline{H}_{s}-\widetilde{H}_{s})$ 。

思考题

- 1、各种实验条件(如柱温、流速、室温、大气压)对本实验所测的 V_{s} 和 γ^{0} 有何影响?
- 2、从实验装置及进样量与固定液量的关系讨论如何尽可能使溶质在固定液中的含量即 $n_l^s
 ightharpoonup 0$ 。
- 3、根据分子间作用力简单讨论各溶质在环丁砜中的 $(\overline{H}_s-\widetilde{H}_s)$ 为何会有差别?
- 4、是否一切溶液均可用色谱法测定溶质的无限稀 V_g 和 γ^0 ?

实验讨论

1、在进行色谱实验时,必须按照实验规程操作。实验开始前,首先通入载气,后开启电源开关,实验结束时,先关闭电源,待层析室和检测室温度降至室温时,再关闭载气,以防烧坏热导电池元件。

2、微量注射器使用要谨慎,切忌把针芯拉出简外,取样时,用待测液洗涤三次,取样后,用滤纸吸去针头外的余样,使用完毕用丙酮洗净,注入样品时,动作要迅速。

参考文献

- 1 大连化学物理研究所,气相色谱法,科学出版社,1972
- 2 J. M. White, Physical Chemistry Laboratory Experiments, P230, Prentice-Hall, Inc., Engle-wood Cliffs, New Jersey (1975).
- 3 D. H. Desty, W. T. Swanton, J. Phys. Chem., 65 766, (1961).

实验二十五 葡萄糖变旋性的测定

实验目的

加深对葡萄糖变旋性的理解, 学会测定葡萄糖变旋性的实验方法, 初步掌握旋光仪的使用方法。

实验原理

葡萄糖广泛存在于自然界中,以游离状态存在于蜂蜜和多种水果中,以化合状态存在于淀粉、各种糖和植物纤维中,葡萄糖在血液中占 0.08%至 0.15%,是正常血液的必要组成,若含量偏离此数值,过高或过低,都会患病。葡萄糖在溶液中显现旋光性,即当一束偏振光透过溶液时便发生了旋转。表 25-1 中列出了一些糖在水溶液中的旋光率。

| | 74=4 714=141 | | |
|-----|--------------------------------------|-----|--|
| 糖 | $[lpha]^{20}_{\scriptscriptstyle D}$ | 糖 | $[lpha]^{20}_{\!\scriptscriptstyle D}$ |
| 半乳糖 | +83.9° | 乳糖 | +52.4° |
| 葡萄糖 | +52.5° | 麦芽糖 | +136.0° |
| 甘露糖 | +14.1° | 蔗糖 | +66.5° |

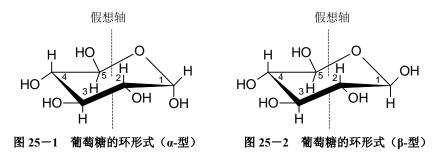
表 25-1 某些糖在水溶液中的旋光率

葡萄糖这一名称只用于 2, 3, 4, 5, 6-五羟基己醛的一对非对映立体异构体。只有葡萄糖的 (+) -旋光形式存在于生物体中。(+) -旋光葡萄糖将平面偏振光向右旋转,其旋光率为 $\left[\alpha\right]_D^{20}=+52.5^{\circ}$ 。

葡萄糖表现出醛基和醇基的典型反应,同时也表现出其特有的性质,这是由于同一分子中存在着两种类型的官能团的缘故。葡萄糖分子中自身能互相反应,这种现象对于研究碳水化合物化学是很重要的。复习醛和醇的反应生成半缩醛和缩醛的内容,其主反应是

醇 R′OH 加到醛的羰基上,葡萄糖分子中含有羟基和醛基,其正键角以及 其围绕碳-碳键的旋转使第 4 号和第 5 号碳原子上的一OH 基与羰基非常靠近。 这样,在葡萄糖分子内部,就为生成半缩醛提供了极好的机会。如果是 5-碳原 子上的一OH 加在>C=O 上,便形成了一个由 5 个碳原子和一个氧原子组成的 六元环。这样,产品半缩醛中就出现了与氧相距很远的、与实际不符的"长键"。

与碳原子相同,氧原子也能以大致为正四面体角度形成共价键,因此氧取代环中的碳并不会引起结构的严重变形。上述反应中形成的六元环,其形状和大小都与环己烷的环大致相同。因此,可以假定葡萄糖环有两种形体:船形体和椅形体,其中椅形体更为稳定。当葡萄糖关闭成为环状半缩醛时,一种是1-碳上的 H 相对于环的平面来说称为 α型(图 25-1)。另一种构型如图 25-2 所示,H 处于垂直位置,OH 处于水平位置,称为 β-型。任何环状形式的葡萄糖样品都同时存在 α型和 β-型。



因为醛转化成半缩醛是可逆的,故葡萄糖溶液中分子的开链形式和环状形式之间存在着动态平衡。

室温时平衡浓度如上所示。在酸或碱的催化下,平衡可以快速达到。单独的 α-型或 β -型都可以用结晶的方法以纯固体形式从适当的溶剂中分离出来。

碳水化合物的 α -型或 β -型之间的平衡称为变旋作用。之所以如此称呼,是因为由任一种 纯旋光形式配成的溶液都会转化成具有两种旋光形式的平衡组成。因此,原来的旋光性质发生了改变。

 α -葡萄糖的水溶液变旋作用进行得相当缓慢,加入酸或碱能够加快达到平衡的速度。能买到的大多数葡萄糖固体样品(特别是结晶状样品)中, α -型在其中总是占多数,被 β -型 "玷污"的量则多少不一。

仪器、试剂和材料

旋光仪(1台);葡萄糖;果糖;蔗糖

实验内容

- 1、取 100mL 蒸馏水至锥形瓶中,加入 10.0g α-型葡萄糖,摇荡至全部溶解。
- 2、按下列操作进行旋光度的测定
- (1) 取一10cm 旋光仪液槽,充满蒸馏水后放至仪器中。
- (2)调节标尺旋转读数为零。大多数仪器的目镜视野都分为两半,测量时转动检偏器至视野的两半,半亮度相等,便可读下读数。为熟悉掌握两半亮度相等的技术,可多练习几次。将视野分为两半便于从仪器上得到重复的读数,因为眼睛对并排的光强比对单一光束强度的改变更易于鉴别。
- (3) 用少量的 10g/100mL 糖溶液涮洗旋光仪液槽二次, 然后盛满, 擦干液槽的外部, 放入仪器中。
- (4)转动检偏器棱镜表盘至视野的两半光强再次相等。当旋光仪液槽中装有旋光性物质时,检偏器棱镜一定要向右或向左旋转,才能得到两半相等的光强。廉价旋光仪的读数可读至 0.1°,性能较好的仪器则经常可读至 0.01°。表盘从零点向右转动(顺时针)读数为 "+",向左转动(逆时针)读数为 "—"。记录浓度为 10g/100mL的糖溶液的转动方向和转动度数。且有:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{cl}$$

实验时长度1的值为1分米(液槽厚度)。

- 3、计算溶液的旋光率,将测得值与纯α-葡萄糖的值 $\left[\alpha\right]_D^{20}$ =+113°进行比较。注意,实验是在室温下进行的,而查得的值是在 20℃时测定的,而且样品中也可能含有一些 β-葡萄糖,其 $\left[\alpha\right]_D^{20}$ =+19.7°。
- 4、将旋光仪液槽中的溶液倒回至原来的溶液中,加入 2~3 滴浓氨溶液,搅匀,再次进行测量。旋光度是否发生了变化?变化了多少度?
- 5、将溶液保留在旋光仪中。如果变化极快,可每隔 2~3 分钟测量一次旋光度;如果变化不快,则可每隔 15~20 分钟测量一次。在旋光度数值稳定下来以后,读取最后的读数。
- 6、从最后的旋光度数值计算旋光率,并将所得旋光率数值与表 25-1 所列的 α-葡萄糖 和 β -葡萄糖平衡值相比较。

实验数据和结果处理

- 1、将上述测量结果列成表
- 2、讨论葡萄糖的变旋性

思考题

- 1、什么叫变旋性?如何测定葡萄糖的变旋性?
- 2、旋光仪测定旋光度的原理是什么?
- 3、测量葡萄糖的变旋性有什么实际意义?

实验讨论

果糖是另一种单糖,以自由态和结合态两种形式广泛存在于自然界,与葡萄糖及其有关的甘露糖和半乳糖不同,果糖除了五个羟基外,还含有位于 2-碳原子上的一个酮羰基。注意,果糖其实是葡萄糖的结构异构体,又是其官能异构体。

果糖表现出很强的左旋,其旋光率的平衡值为 $\left[\alpha\right]_{D}^{20}$ =-92°。长久以来果糖一直被称为左旋糖,与使用葡萄糖作右旋糖相对应。

用通过分子中的一个-OH 羟基加至酮羰基上而生成环的方法,可以使果糖出现变旋光性。这是因为生成了半缩酮,半缩酮有两种形式,取决于加成发生在羰基的哪一侧。但是果糖比葡萄糖的情况要复杂得多,因为果糖根据用于加至羰基上的-OH 羟基是 5-碳原子的、或是 6-碳原子的,既可生成五元环,也可生成六元环。

参考文献

1、复旦大学等校编,物理化学实验,上册,人民教育出版社,1979

实验二十六 电导法测定弱电解质电离平衡常数

实验目的

了解溶液电导的基本概念,掌握用电桥法测量溶液电导的实验方法和技术,用电导法测定醋酸的电离平衡常数。

实验原理

醋酸在溶液中电离达到平衡时,其电离平衡常数K。与浓度C和电离度α有以下关系。

$$K_c = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \tag{26-1}$$

在一定温度下 K_c 是一个常数,因此可以通过测定醋酸在不同浓度下的电离度,代入(26 -1)式计算得到 K_c 的值。

醋酸溶液的电离度可以用电导法来测定,图 26-1 是用来测定溶液电导的电导池。电导的物理意义是: 当导体两端的电位差为 1 伏特时所通过的电流强度,亦即:

因此电导是电阻的倒数。在电导池的情况下,电导 L 的大小与两电极之间的距离 l 成反比,与电极的面积 A 成正比:

$$L = L_0 \frac{A}{I} \tag{26-2}$$

 L_0 称为电导率或比电导,即l为 1 厘米、A为 1 厘米 2 时溶液的电导,因此电导率这个量值与电导池的结构无关。

电解质溶液的电导率不仅与温度有关,而且还与溶液的浓度有关,因此通常用摩尔电导这个量值来衡量电解质溶液的导电能力。

摩尔电导的定义如下: 1 摩尔/升的电解质溶液,全部置于相距为 1 厘米的两个电极之间,在这样的实验条件下,两电极之间电导率称为摩尔电导 Λ 。摩尔电导与电导率之间有如下的关系:

$$\Lambda = \frac{L_0 \times 1000}{C} \tag{26-3}$$

式中C为溶液的摩尔浓度。

根据电离学说,弱电解质的电离度 α 随溶液的稀释而增大,当溶液无限稀释时,则弱电解质全部电离, $\alpha \to 1$ 。在一定温度下,溶液的摩尔电导与离子的真实浓度成正比,因而也与电离度 α 成正比,所以弱电解质的电离度 α 应等于溶液在浓度为C时的摩尔电导 Λ 和溶液在无限稀释时之摩尔电导 Λ α 之比,即

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \tag{26-4}$$

将(26-4)式代入(26-1)式得:

$$K_c = \frac{C\Lambda^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)} \tag{26-5}$$

图 26-1 浸入电

导池

K。值即可通过(26-5)式由实验测得。

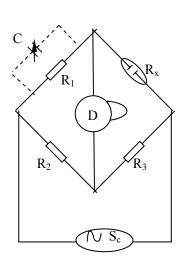
由电导的物理意义可知:电导是电阻的倒数。对电导的测量就是对电阻的测量,但测定电解质溶液的电阻时有其特殊性,当直流电流通过电极时会引起电极的极化,因此必须采用较高的交流电,其频率一般应取在 1000 赫兹上。另外,构成电导池的两个电极应是惰性的,一般用铂电极,以保证电极与溶液之间不发生电化学反应。

精密的电阻测量通常均采用电桥法,其精度一般可达 0.0001 以。图 26-2 是常用的交流平衡电桥的电路图,其中 R_x 为电导池两电极间的电阻, R_1 、 R_2 、 R_3 在精密测量中均为 交流电阻箱(或高频电阻箱),在简单的情况下 R_2 、 R_3 可用 均匀的滑线电阻代替。显然,当电桥被调整到平衡点时,桥路中的电阻就符合下列关系:

$$\frac{R_1}{R} = \frac{R_2}{R_2}$$

$$(26-6)$$

如 R_2 、 R_3 换为均匀的滑线电阻时, R_2/R_3 的电阻之比变换为长度之比,并直接从与滑线电阻固定在一起的长度标尺



上读出。从误差分析可看出, R_2/R_3 应调节在接近于 1,此时测量误差较小。

严格来说,交流电桥的平衡,应该是四个臂上阻抗的平 **图 26-2 交流电桥电路图** 衡,对交流电来说电导池的两个电极相当于一个电容器,因此须在R₁上并联一个可变电容器 C,以实现阻抗平衡。

在交流平衡电桥内,示零器D通常用示波器或灵敏的耳机,如用放大器放大,则可用 6E5 一类的调谐指示管示零。电源Sc通常用音频振荡器或峰鸣器。

由(26-6)式可求得溶液的电导 L:

$$L = \frac{1}{R_x} = \frac{R_2}{R_1 \cdot R_3} \tag{26-7}$$

但L值必须换算成电导率 L_0 ,才能通过(26-3)式求得摩尔电导 Λ 。由(26-2)式可知:

$$L_0 = \frac{l}{A}L = KL \tag{26-8}$$

式中 K 称为电导池常数,它是电导池两个电极间的距离与电极表面积之比。为了防止极化,通常将铂电极镀上一层铂黑,因此真实面积 A 无法直接测量,通常可将已知电导率的电解质溶液(如 KCl 溶液)注入电导池中,然后测定其电导 L,即可从(26-8)式算得该电导池的常数 K。

当电导池常数K确定后,就可用该电导池测定某一浓度C的醋酸溶液的电导L,再用(26 -8)式算出 L_0 。如C为已知,则将C、 L_0 值代入(26-3)式算得该浓度下醋酸溶液的摩尔电导 Λ 。因此只要知道无限稀释时醋酸溶液的摩尔电导 Λ_0 ,就可应用(26-5)式最后算得醋酸的电离常数 K_c 。

在这里 Λ_0 的求测是一个重要问题,对于强电解质溶液,可测定其在不同浓度下的摩尔电导再外推而求得,但对于弱电解质溶液则不能用外推法,通常是将该弱电解质正、负两种离子的摩尔电导相加而得: $\Lambda_0 = \Lambda_{+0} + \Lambda_{-0}$ 。在 25 °C 时,醋酸的 Λ_0 为 390.8 欧姆 $^{-1}$ 厘米 2 • 摩尔 $^{-1}$ 。

仪器、试剂和材料

交流电桥 1 套; 电导池; 恒温槽; 0.01000mol •L⁻¹ KCl标准溶液; 0.1000 mol •L⁻¹、0.0250 mol • L⁻¹、0.0250 mol • L⁻¹醋酸溶液。

实验内容

- (1) 调节恒温槽温度在 25±0.1℃。
- (2) 按图 26-2 接好交流电桥线路, 频率选择在 1000 赫兹。
- (3) 测定电导池常数 K。

倒出电导池中的蒸馏水(电导池在不使用时,应把它浸在蒸馏水中,以免干燥后难以洗除被铂黑所吸附的杂质,并且避免干燥的电极浸入溶液时,表面不易完全浸润,引起小气泡,使表面积发生改变,影响测量结果),用少量 $0.01000~\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}~\text{KCl}$ 溶液洗涤电导池和铂电极,一般洗三次,然后倒入 $0.01000~\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KCl溶液,使液面超过电极 1-2~厘米,再将电导池置于 25~C的恒温槽中,恒温 5-10~分钟后,进行测量。将交流电桥的 R_2 、 R_3 两个桥臂调节在相同数值,调整 R_1 至指零器显示零值,记下 R_1 值,重复测定三次。

(4) 测定醋酸溶液的电导。

倒出电导池中的 KCl 溶液,将电导池和铂电极用蒸馏水洗涤,再用少量的被测的醋酸

溶液洗涤三次,然后注入被测的醋酸溶液,使溶液超过电极 1-2 厘米,再将电导池置于 25 ℃恒温槽中,恒温 5-10 分钟,进行测量。同法测定另两种浓度醋酸溶液的电导。

(5) 醋酸溶液的电导测量完毕后,再次测定电导池常数(l/A),以鉴定实验过程中电导池常数有否改变。

实验数据和结果处理

1、电导池常数 K

0.01000mol • L⁻¹标准KCl溶液的电导率L₀= $0.0014106\,\Omega^{-1}$ cm⁻¹(在 25℃时)。将原始数据及处理结果填入下表:

| 实验次数 | | $R_x(\Omega)$ | | I (O ⁻¹) | K (cm ⁻¹) |
|------|---|---------------|-----|-----------------------|-----------------------|
| | | 测量值 | 平均值 | $L(\Omega^{-1})$ | K (cm) |
| | 1 | | | | |
| 实验开始 | 2 | | | | |
| | 3 | | | | |
| | 1 | | | | |
| 实验结束 | 2 | | | | |
| | 3 | | | | |

2、醋酸溶液的电离常数

将原始数据及处理结果填入下表:

| C (M) | R_x (Ω) | R_x | L (Ω^{-1}) | L_0 ($\Omega^{-1} \bullet \text{cm}^{-1}$) | $\Lambda \label{eq:lambda} (\Omega^{-1} \bullet {\rm cm}^2 \bullet {\rm mol}^{-1})$ | α | K _c |
|----------|--------------------|-------|---------------------|--|---|---|----------------|
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

思考题

1. 为什么电桥的交流电源通常选择在 1000 赫兹,如为防止极化,频率更高一点不是更好吗,试权衡其利弊。

实验讨论

- 1、温度对电导的影响很大,故本实验必须严格恒温。
- 2、本实验可用电导率仪取代交流电桥测量溶液的电导。

参考文献

1 G. Jones and B. C. Bradshaw, J.A.C.S., Vol.55., P. 1780, (1933).

- 2 B. P. Leavitt, Findlay's physical chemistry. 9 th Ed. Longman Group Limited, London, P. 241, (1973).
- 3 J. M. White, Physical Chemistry Laboratory Experiments, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, P. 466 (1975).

实验二十七 金属在海水中阴极极化曲线的测定

实验目的

掌握三电极测定极化曲线的原理和方法,根据极化曲线分析金属在海水中极化电位随极 化电流变化的规律及其在阴极保护中的意义,熟悉计算机测控系统测量电化学实验的技术。

实验原理

测量电池电动势时若构成电池的各电极均处于平衡状态(电荷与物质的同时平衡),则电极的电极电位称为平衡电位。但是当电流通过电极时,电极原来的平衡状态就被破坏了,电极电位向着偏离平衡电位的方向移动,即发生了电极的极化。实验表明:电极上通过的电流密度越大,电极电位偏离平衡电位的绝对值也越大。

通过实验可测定出极化电位与极化电流两个变量之间的对应数据,然后便可绘出极化曲线。如研究电极为阴极,所得曲线称为阴极极化曲线,其形状依研究电极、介质及实验条件

的不同而异。从极化曲线的形状可以分析电极极化的程度,从而判断电极反应过程的难易。 故极化曲线的测定对于电解、电镀及金属腐蚀的研究都有实际意义。

仪器、试剂和材料

- 1、研究电极,辅助电极(铂电极),饱和甘汞电极,人造海水,计算机测控系统(图 27-1)。研究电极表面均匀涂上环氧树脂,待环氧树脂固化后,用金相砂纸将电极空出的表面磨成镜面,然后用沾有丙酮或乙醇的棉球擦净镜面,经自然干燥或用电吹干后将电极置于干燥器中备用。
- 2、本实验采用计算机测控系统(由华中科技大学化学系研制)测量金属在海水中的阴极极化曲线,该系统由样品系统、电化学测试系统及计算机三部分组成。样品系统是一个的四口(磨口)烧瓶,一个口中插入研究电极,一个口中插入毛细管,一个口中插入辅助电极(铂电极),另一个口中插入一根玻璃管,用来通入惰性气体(氮气或氦气)以驱赶溶解于溶液中的氧气。为了消除电化学实验测量中液接电位的影响,对毛细管进行了巧妙的设计,结构见图 27-2。

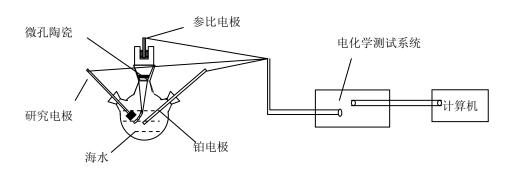
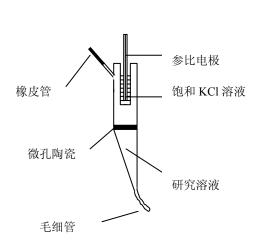


图 27-1 电化学实验计算机测控系统示意图

实验内容

- 1、将配好的人造海水(也可采用 3%NaCl 溶液代替)倒入四口烧瓶中(体积约为容积的 1/2),将研究电极表面打磨光亮并擦净后插入海水中,用洗耳球将饱和 KCl 吸入毛细管中,将参比电极插入毛细管中,然后将毛细管插入海水中,注意毛细管的下端对着研究电极表面并尽量接近研究电极,但不要接触电极表面,将铂电极插入海水中,注意也要正对研究电极表面。
 - 2、按系统要求将研究电极,参比电极,辅助电极接入计算机测控系统。
- 3、开启测控系统电源,打开计算机,进入 Windows 界面,打开 CorrTest 电化学测试系统。
- 4、打开"系统设置"菜单,选择"电解池"菜单,在"电极参数"菜单下,设置"电极面积","材料密度","材料化学当量"等参数,在"电解池"菜单下,设置"参比电极","温度"以及"SternB"值,一般取 20~28V 即可。
- 5、打开"测试方法"菜单,选择"稳态测试"下的"动电位扫描"菜单,分别设置"文件名","初始电位","终止电位","扫描速度","扫描周期",以及"测试结束方式",根据"初始电位"和"终止电位"以及"扫描速度"计算"周期#1"。
- 6、点击"开始"按钮,出现"CorrTest 扫描延迟"提示,待 60 秒后,即开始进行动电位扫描,出现"多通道实时图形"界面,在"图形"菜单下,可选择不同的选项,分别可以出现"电位-时间","电流-时间","电位-电流","电位-log 电流"图形。
 - 7、扫描结束后,可单击鼠标右键选择"在光标之间 Tafel 拟合",结果就会示于图上(见

图 27-3。



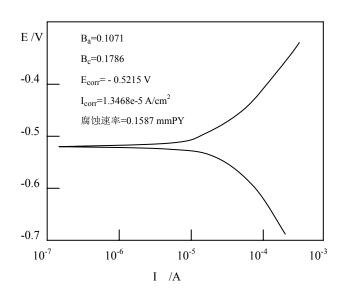


图 27-2 毛细管的结构

图 27-3 极化曲线图

实验数据和结果处理

如图 27-3 所示,图中给出了 Tafel 斜率,自腐蚀电位,自腐蚀电流以及腐蚀速率等,分析极化曲线可以得出如下结论:

- 1、随阴极电流密度的增大,研究电极的电极电位不断向负方向移动。
- 2、电位-电流极化曲线可分为三段:第一段为极化过渡区,电位随阳极电流密度的增大变化缓慢;第二段电位随电流密度的增大而急剧变负,此时阴极上积累了大量电子,阴极极化加强,金属可能得到保护;第三段尽管电位随阴极电流密度的增大继续向负方向移动,但变化速度明显减慢。
- 3、若对实验钢材进行阴极保护(介质为海水),曲线第二段对应的电流和电位为最小保护电流和电位区间。

思考题

- 1、什么叫电极的极化?产生极化的主要原因及影响因素有哪些?
- 2、平衡电位、稳定电位(静止电位)、极化电位三者的联系和区别是什么?
- 3、举例说明电极的极化理论和极化曲线的测定在电解、电镀及金属腐蚀与防腐中的应用。

参考文献

- 1 李德忠,金属在海水中阴极极化曲线的测定,大学化学新实验,浙江大学出版社,1990
- 2 吉林大学等校编,物理化学(下册),人民教育出版社,1979
- 3 张承忠主编,金属的腐蚀与保护,冶金工业出版社,1985

实验二十八 电动势的测定及其应用

实验目的

通过实验加深对可逆电池、可逆电极、盐桥等概念的理解,熟悉有关电动势的基本计算, 学会用电动势法测定溶液的 pH 值。

实验原理

1、电池除可用作电源外,又可用来研究构成该电池的化学反应的热力学性质。 从热力学可知,在恒温恒压可逆条件下,电池电动势 E 和电池反应的 △ G 有如下关系:

$$\Delta G = -nFE \tag{28-1}$$

因此测定 E,可求 Δ G,进而求出其它热力学性质。以上公式必须在恒温恒压可逆条件下才能成立,这就要求电池反应本身是可逆的,即两个电极必须是可逆的。测量电池电动势时,必须使电池反应在热力学可逆条件下进行,即只限于有无限小的电流通过电池。因此应用电化学方法研究化学反应的热力学性质时,所设计的电池应尽量避免产生液体接界电位(在精确度不太高的测量中,常用"盐桥"来减少双液电池的液接电位)。为了使测量在接近热力学可逆条件下进行,应采用按补偿法原理设计的电位差计,而不能用伏特计来直接测量。

在无液接电位时,电池的电动势是两个电极的电极电势的代数和。又由于氢电极使用不大方便,所以常用一些次标准电极(如甘汞电极,银-氯化银电极等)作为参比电极。只要测出由参比电极与待测电极所构成的电池的电动势,就可求得待测电极的电极电位。例如Cu-Zn 电池符号为:

$$Zn|ZnSO_4$$
 (1mol • L⁻¹) $||CuSO_4$ (1mol • L⁻¹) $|Cu$

电池总反应为

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

$$E = E^{\theta} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{Zn^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}}}$$
(28—2)

电动势为

本实验内容之一就是分别制备 Cu、Zn 半电池,并组成原电池,测其电动势。

2、用醌氢醌电极测定溶液的 pH 值

电动势法利用各种不同的氢离子指示电极与参比电极组成电池测量其电动势,由此得溶液的 pH 值,一般作为氢离子指示电极的有氢电极、氢醌电极及玻璃电极等,本实验采用氢醌电极作氢离子指示电极。氢醌电极的制法是将待测 pH 值的溶液用醌氢醌饱和,并以一光亮铂片浸入此溶液。醌氢醌为醌和氢醌的等分子化合物:

氢醌为一弱酸,它在溶液中形成如下的电离平衡:

$$C_6H_4(OH)_2 \longleftrightarrow C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+$$

氡醌的离子也可以被氧化成醌:

$$C_6H_4O_2^{2-} \rightarrow C_6H_4O_2 + 2e$$

若在化学电池中醌氢醌作为正极,则电极反应为:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow C_6H_4(OH)_2$$

氢醌的氧化电极电位为:

$$\varphi_{QH_2} = \varphi_{QH_2}^{\theta} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_H^2 \cdot \alpha_Q}{\alpha_{QH_2}}$$

$$= \varphi_{QH_2}^{\theta} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_Q}{\alpha_{QH_2}} + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{H^+}$$
(28—3)

在水溶液里,氢醌的电离度很小,因此醌和氢醌的活度可认为相等,因此有:

$$\varphi_{QH_2} = \varphi_{QH_2}^{\theta} + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{H^+}$$
(28—4)

已知 25 \mathbb{C} 时, $\varphi^{\theta}_{QH_2}=0.6994$ V,如果把醌氢醌电极和甘汞电极组成电池,在 $\mathrm{pH}=7.67$ 以下醌为还原电极,且知 25 \mathbb{C} 时饱和甘汞电极电位 $\varphi_c=0.2458$ V,因此这个电池的电动势 E 如下:

$$E = \varphi_{QH_2} - \varphi_c$$

$$= \left(0.6994 + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{H^+}\right) - 0.2458$$

$$= 0.4536 - 0.0591 pH \qquad (28-5)$$

$$pH = \frac{0.4536 - E}{0.0591} \qquad (28-6)$$

在 pH=7.67 以上, 醌氢醌电极为氧化电极, 饱和甘汞电极为还原电极。

值得注意的是: 醌氢醌电极仅能用于弱酸或碱性溶液, 在氧化剂或还原剂存在时, 会发生误差。

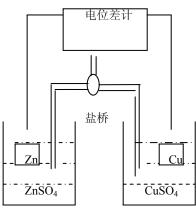


图 28-1 电动势测定示意图

仪器、试剂和材料

电位差计(包括检流计、标准电池、工作电池等1套);饱和甘汞电极;锌电极;铜电极;玻璃电极;铂电极;盐桥(内装饱和KCl琼胶);万用电表;酸度计。

 $ZnSO_4(1 \text{ mol} \cdot L^{-1}); CuSO_4(1 \text{ mol} \cdot L^{-1}); HAc(0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1}); HAc(0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}); 醌氢醌 (A.R.); pH标准溶液。$

实验内容

- 1、熟悉仪器,特别是电位差计的使用方法,接好测量线路。
- 2、分别将 Zn、Cu 电极抛光 (使用金相砂纸),用蒸馏水洗净,干燥后浸入相应的盐溶液中。
 - 3、按图 28-1 安装好电池,接好电位差计,测定电池的电动势。
 - 4、用饱和甘汞电极作参比电极,分别与 Zn、Cu 组成电池,并测定其电动势。

Zn|ZnSO₄||KCl(饱和)||Hg₂Cl₂|Hg Hg|Hg₂Cl₂||KCl(饱和)||CuSO₄|Cu

- 5、取两个小烧杯分别注入适量待测pH值的HAc溶液(浓度分别为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。用醌氢醌饱和(分别加入少量醌氢醌用玻璃棒搅拌约 10 分钟)。然后插入饱和甘汞电极和铂电极组成电池,并测定其电动势。
 - 6、用 pH 计测量上述两个溶液 pH 值,并与用电动势测量的结果比较。

实验数据和结果处理

- 1、根据测量结果计算 Zn、Cu 的电极电位,从理论上计算 Zn-Cu 电池的电动势,并将实 测值与文献数据比较。
- 2、依测量结果计算两种不同浓度 HAc 溶液的 pH 值,并与用 pH 计直接测量的结果进行 比较。

思考题

- 1、电位差计、标准电池、检流计和工作电池各有什么作用?操作要领是什么?
- 2、测量过程中,如果检流计总是朝一个方向偏转,可能是什么问题?

实验讨论

电动势的测量不仅可求算化学反应的热力学函数,如 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m \mathcal{D}$ $\Delta_r H_m$ 等,且有许多实际应用,如测溶度积 K_{sp} 、溶解度等。教学中可依实际情况,改变和增加新的实验内容。

参考文献

- 1 傅献彩,物理化学(下册)(第四版),高等教育出版社,1990
- 2 北京大学化学学院物理化学实验教学组,物理化学实验,北京大学出版社,2002

实验二十九 希托夫法测定离子迁移数

实验目的

用希托夫法测定 NO_3 、 Ag^+ 等离子的迁移数,掌握测定离子迁移数的原理和方法及库仑计的使用。

实验原理

当电流通过电解池的电解质溶液时,两极发生化学变化,溶液中阳离子和阴离子分别向阴极与阳极迁移。假若两种离子传递的电量分别为q+和q-,通过的总电量:

$$Q = q_{+} + q_{-} \tag{29-1}$$

每种离子传递的电量与总电量之比,称为离子迁移数。

阴离子的迁移数
$$t_{-} = \frac{q_{-}}{O}$$
 (29-2)

阳离子的迁移数
$$t_{+} = \frac{q_{+}}{O} \tag{29-3}$$

$$t = t_{-} + t_{\perp} \tag{29-4}$$

在包含数种阴、阳离子的混合电解质溶液中,t-和t+各为所有阴、阳离子迁移数的总和,一般增加某种离子的浓度,则该离子传递电量的百分数增加,离子迁移数也相应增加。但对仅含一种电解质的溶液,浓度改变使离子间的引力场改变,离子迁移数也会改变,但变化的大小与正负因不同物质而异。

温度改变,迁移数也会发生变化,一般温度升高时,t-和t+的差别减少。

电解某电解质溶液时,由于两种离子运动速度不同,它们分别向两极迁移的物质的量就不同,因而输送的电量也不同,同时两极附近溶液浓度改变也不同。

例如两个金属电极M,浸在含电解质MA的溶液中。设 M^+ 和 A^- 的迁移数分别为 t_+ 和 t_- 。设想两极间可以分成三个区域,阳极区、阴极区和中间区,如图 29—1 所示。

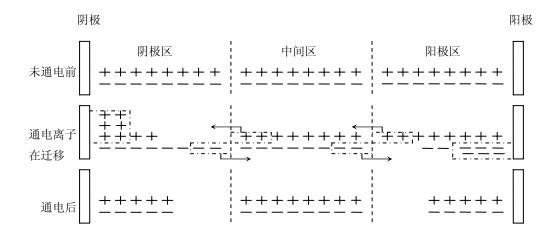


图 29-1 离子迁移图示

为了简便起见,假定电解质为 1-1 价的,并假设阳离子的淌度为阴离子的二倍。若通过总电量为 6 法拉第时,电极上发生氧化还原反应,反应的当量数可用法拉第定律求算。在溶液中,阴阳离子搬运电荷的数量因它们的淌度不同而不同,如图 29-1 所示。由图可见,通电电解后,阴阳两极区浓度都减少,中间区不变。阴极区浓度减少的数值等于迁移出阴离子的当量数,即等于阴离子搬运的电量的法拉第数。同样,阳极区浓度的减少在数值上也等于迁出的阳离子的当量数,即阳离子搬运的电量的法拉第数。

根据定义,某离子的迁移数就是该离子输送的电量与通过的总电量之比。而离子输送的电量的法拉第数又等于同名电极区浓度减小的当量数。通过的总电量的法拉第数又等于库仑计中沉积物质的当量数。因此,迁移数即可通过下式算出:

 $t_{+} = \frac{\text{阳极区MA减少的当量数}}{\text{库仑计中沉积物的当量数}}$ $t_{-} = \frac{\text{阴极区MA减少的当量数}}{\text{库仑计中沉积物的当量数}}$

如果电极反应只是离子放电,在中间区浓度不变的条件下,分析通电前原始溶液及通电后的阳极区溶液的浓度(当量/克溶剂),比较通电前后同等重量溶剂中所含的 MA 的当量数,其差值即阳极区 MA 减少的当量数,而总电量可由串联在电路中的电流计或库仑计求出,阴阳离子迁移数即可由此求出。

必须注意希托夫法测定迁移数至少包含了两个假定:(1)电的输送者只是电解质的离子,而溶液(水)不导电。这和实际情况较接近。(2)离子不水化。否则,离子带水一起运动,而阴阳离子带水不一定相同,则极区浓度改变,部分是由水分子迁移所致。这种不考虑水合现象测得的迁移数称为希托夫迁移数。本实验是用希托夫法测NO₃⁻及Ag⁺的迁移数。

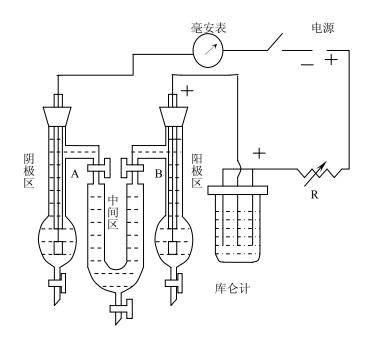


图 29-2 希托夫法测离子迁移数

仪器、试剂和材料

希托夫测定仪;铜库仑计;晶体管直流稳压电源(10-50V,2.5A);毫安计;电阻箱;金相砂纸(0#);250mL锥形瓶;50mL锥形瓶;CuSO₄•5H₂O固体(分析纯);0.1mL•dm⁻³AgNO₃;HNO₃(AR);硫酸铁铵饱和溶液;KCNS溶液。

实验内容

准备好铜库仑计。为使铜在阴极上沉积牢固,使阴极首先镀上一层铜。方法是把铜阴极用水洗净,放入电解质溶液中(100mL水中含 15 克CuSO₄•5H₂O,5mL浓硫酸,5mL乙醇),用电流密度为 10-15 毫安/厘米²,电镀 1 小时。取出用蒸馏水洗后,再用乙醇洗。在热空气中吹干,温度不能太高,以免铜氧化。然后在分析天平上称重得 g_1 克,仍放回库仑计中。

用少量0.1mol dm^{-3} AgNO₃溶液荡洗迁移管两次后,将迁移管中充满0.1mL dm^{-3} AgNO₃溶液。注意:切勿让气泡留在管中。按图接好线路,通电。

调节电阻 R,使线路中电流保持在 10-15 毫安之间。通电 1 小时后,停止通电。立即关上活塞 A 和 B (防止扩散)。将阴阳两区溶液放入已知重量的 50mL 锥形瓶中称重(准确至 0.01 克)。先取 25mL 中间区硝酸银溶液,分析其浓度。若与原来浓度相差很大,实验要重做。

将两极区溶液分别移入 250mL锥形瓶中,加入 5 毫升 6mol·dm⁻³HNO₃溶液和 1mL硫酸铁铵饱和溶液,用KCNS溶液滴定,至溶液呈浅红色,用力摇荡不褪色为止,再取 25mL原始溶液称重后进行分析。

停止通电后,立即取出铜库仑计中的阴极,按前述方法洗净,干燥和称重得go克。

实验数据和结果处理

1、由库仑计中铜阴极的增重计算总电量,公式如下:

$$Q = \frac{g_1 g_2}{31.77} F$$

式中,31.77 是铜的电学当量,F是法拉第常数。

- 2、由阳极区溶液的重量及分析结果,计算出阳极区的AgNO3量。
- 3、由原溶液之重量及分析结果,计算出通电前阳极部分的AgNO3量。
- 4、从上面结果算出NO₃⁻及Ag⁺的迁移数。

思考题

在希托夫法中, 若通电前后中间区浓度改变, 为什么要重做实验?

实验讨论

测定离子迁移数还有多种方法,实验者可以考考有关文献资料,比较各种方法的优缺点。

参考文献

- 1、傅献彩, 物理化学(下册)(第四版), 高等教育出版社, 1990
- 2、杨文治, 电化学基础, 北京大学出版社, 1982

实验三十 微机控制循环伏安曲线的测定

实验目的

了解计算机控制电极极化的基本方法,作 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 体系循环伏安曲线图。

实验原理

对某一组电极,外加极化电势按一定扫描速度变化到某一确定值后,再反向扫描,便得到极化电势与极化电流的关系,其相应的曲线称为循环伏安图(见图 30-1)。

电化学反应适合于计算机控制,因为信息的传输均为电信号,只要解决彼此间的信号匹配问题,即可对实验进行控制。图 30-2 是计算机控制极化实验的接口电路原理图。计算机、接口电路、电化学实验装置组成控制系统的硬件部分,微机控制程序操纵实验装置。

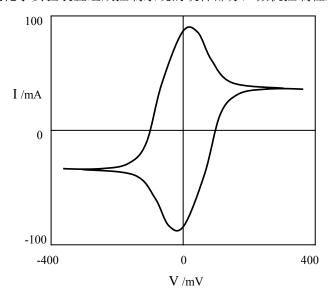


图 30-1 循环伏安图

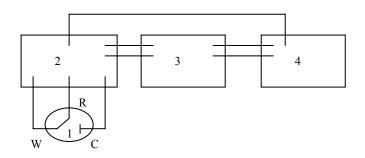


图 30-2 循环伏安实验接口电路示意图

1、电解池 2、恒电位仪 3、标准接口 4、计算机 (W 为工作电极, R 为参比电极, C 为辅助电极)

极化实验采用三电极体系(见图 30-3)。工作电极和辅助电极均采用 Pt 电极,极化电流随加在工作电极和参比电极间的极化电势而变化,极化电势由 D/A 数模转换提供。辅助电极的信号由电流跟随器变成电压信号,再送入 A/D 模数转换器。由于电信号很小,故在输入输出端各加一级放大器,将信号放大器至 A/D(或 D/A)模数转换器能够接受的范围。图 30-3 中恒电势放大器和电流跟随器可由恒电势仪代替。

最后对实验数据进行处理,打印并显示循环伏安图(见图 30-1)。

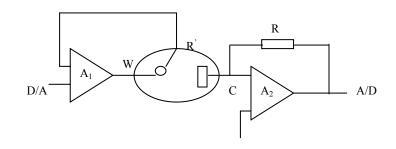


图 30-3 三电极体系测量响应电路

A₁-恒电势放大器 A₂-电流跟踪器

仪器、试剂和材料

微型计算机;恒电势仪;程序控制放大器;三室电解池;工作电极 Pt 丝;饱和甘汞电极;辅助电极 Pt 片。

铁氰化钾 (0.05mol·dm⁻³); 亚铁氰化钾 (0.05mol·dm⁻³) 和KCl (2mol·dm⁻³)。

实验内容

1、系统测试

首先检查各电极连线是否正确。应特别注意的是当恒电势仪工作时不能将电极连线开路,以免烧坏仪器。确定线路和装置无误后,依次打开计算机、恒电势仪、程序控制放大器的电源。恒电势仪上的电流档设定为 1mA,将程序调入计算机内并开始运行。

2、实际测量

按显示器上提示的"菜单",分别输入各种实验条件。根据实验条件,控制系统自动进行电势扫描,并采集全部数据。屏幕上立即显示极化电势与极化电流相关曲线。扫描结束后,打印出循环伏安图和实验数据。

实验完毕,依次关闭恒电势仪,程控放大器和计算机,电极洗净后用蒸馏水浸泡。

思考题

- 1、简述该实验控制系统的基本原理和主要控制步骤。
- 2、如果极化电流较大时,放大器应采取什么措施?

实验讨论

循环伏安法是电化学研究中的重要实验技术,可参考文献了解循环伏安法在电解、电镀、电池、金属腐蚀与防护等领域的应用。

参考文献

1 王苏文,袁立新,化学实验中的微机辅助测量及数据处理系统,计算机与应用化学,1995(4):294~298

实验三十一 固体电池性能测定

实验目的

通过固体电池在不同温度下电动势值的测定,掌握求得电池反应的一系列热力学函数的方法。

实验原理

对于化学反应 $2Ag + Se \rightarrow Ag_2Se$,设计固体 电池 $Pt|Ag|AgI||Ag_2Se|Se|C$ 。在恒温恒压可逆条件 下,电池反应的自由能改变为:

$$\Delta G = -nFE \tag{31-1}$$

根据吉布斯-亥姆霍茨公式:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{31-2}$$

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{P} = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P} \quad (31-3)$$

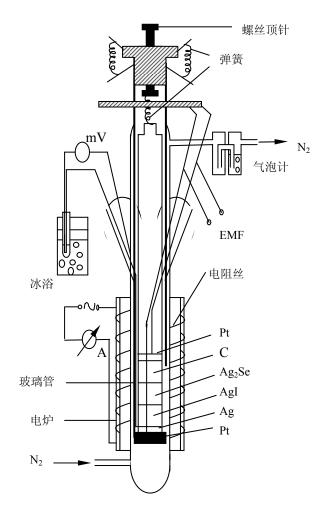
将 (31-1)、(31-3) 式代入 (31-2),即得:

$$\Delta \mathbf{H} = -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P} = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P} - E \right]$$
(31-4)

本实验用对消法测定这一固体电池在不同温度下的电动势 E, 并以 E 对 T 作图, 从曲线斜率

再求得任一温度下
$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P}$$
的值,根据(31-1),

(31-3),(31-4) 式便可求得该反应的热力学函数 ΔG 、 ΔS 、 ΔH 。



仪器、试剂和材料

固体电池系统, NiCr-Ni热电偶, N₂钢瓶, 电炉, 计泡器。Ag₂Se, Pt, Ag, AgI, Se。

图 31-1 固体电池电动势测定装置图

实验内容

利用样品压片技术,首先将AgI, Ag_2Se ,C等做成圆柱片状,然后在测定固体电池电动势装置内放好电池: $Ag|AgI||Ag_2Se|C$

如图 31-1 所示,实验装置片与片之间靠弹簧压力做到接触良好。开启氮气钢瓶,控制氮气在计泡器中气泡以一个一个冒出为好。打开加热电炉,把系统升温到 150℃(系统的温度测量可用热电偶温度计,建议用NiCr-Ni热电偶,使温差电动势值在 11mV内。加热时要注意温度不能太高,因为当温度高于 260℃时硒蒸汽太大,须谨慎测定。)。这样电池中固体电介质AgI和Ag₂Se就都处于a相。然后用电解的方法,在电池内电解Ag₂Se制备纯硒。具体步骤为:把碳的一端作为正极,靠近AgI的一端为负极。用 1mA的电流电解 30 秒,这样就使得在Ag₂Se与C层之间有少量的硒。电解完毕进行测定,从 150℃到 260℃,每升高 10℃用对消法测定一次电池电动势值。电解之后在恒温下测定电池电动势。如果电池电动势值下降,则有可能电解硒不够。同样在测定过程,如果恒定温度下读不出稳定的电池电动势,也有可能是Ag₂Se C界面上硒不够,须重复电解。

实验数据和结果处理

根据公式,求出各不同温度下的 ΔG 、 ΔS 、 ΔH 和它们的平均值,填写下表:

| 温差电动势ΔE | | | |
|-----------------------------|--|--|--|
| 温度 T (K) | | | |
| 电池电动势 E | | | |
| $(\partial E/\partial T)_P$ | | | |
| ΔΗ | | | |
| ΔG | | | |
| ΔS | | | |

思考题

- 1. 为什么在测定电池电动势时,不用毫伏表直接测定,而用检流计采用对消法来进行测定?
- 2. 在本实验测定电动势的过程中,若检流计的光点总是向一个方向偏转,则可能是什么原因?

参考文献

- 1 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 物理化学(下册)(第四版), 高等教育出版社, 1990
- 2 P. 哈根穆勒等蓍, 固体电解质, 科学出版社, 1984

实验三十二 一级反应-----蔗糖的转化

实验目的

测定蔗糖转化的反应速度常数和半衰期,了解该反应的反应物浓度与旋光度之间的关系,了解旋光仪的基本原理,掌握旋光仪的正确操作技术。

实验原理

蔗糖转化反应方程式如下:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$
 (32-1)
(蔗糖) (葡萄糖) (果糖)

该反应是一个二级反应,在纯水中此反应的速度极慢,通常需在H⁺离子的催化作用下进行。由于反应时水是大量存在的,尽管有部分水分子参加了反应,但可近似认为整个反应过程中水浓度是恒定的。而且,H⁺离子是催化剂,其浓度也保持不变,因此蔗糖转化反应可看作为一级反应,一级反应速度方程可由下式表示:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \tag{32-2}$$

式中: k为反应速度常数, C_A为时间t时的反应物浓度。

对 (32-2) 式积分得:

$$\ln C_A = -kt + \ln C_A^0 \tag{32-3}$$

式中: C_A^0 为反应开始时蔗糖的浓度。

当 $C_A = \frac{1}{2}C_A^0$ 时,t可用 $t_{1/2}$ 表示,即为反应的半衰期:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \tag{32-4}$$

蔗糖及其转化产物都含有不对称的碳原子,它们都具有旋光性,但是它们的旋光能力不同,故可以利用体系在反应过程中旋光度的变化来度量反应的进程。

测量物质旋光度所用的仪器称为旋光仪,溶液的旋光度与溶液中所含旋光物质之旋光能力、溶剂性质、溶液的浓度、样品管长度、光源波长及温度均有关系。当其它条件均固定时,旋光度 α 与反应物浓度C呈线性关系,即:

$$\alpha = \mathbf{K} \cdot \mathbf{C} \tag{32-5}$$

式中比例常数 K 与物质之旋光能力、溶剂性质、样品管长度、温度等有关。 物质的旋光能力用比旋光度来度量,比旋光度可用下式表示:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot C} \tag{32-6}$$

式中: 20 为实验时温度 20° 、D 是指所用钠灯光源 D 线,波长 589 毫微米, α 为测得的旋光度(度); l 为样品管的长度(cm), C 为浓度(g/100mL)。

作为反应物的蔗糖是右旋性的物质,其比旋光度 $[\alpha]_D^{20}=66.6^\circ$ 。生成物中葡萄糖也是右旋性的物质,其比旋光度 $[\alpha]_D^{20}=52.5^\circ$,但果糖是左旋性的物质,其比旋光度 $[\alpha]_D^{20}=-91.9^\circ$,由于生成物中果糖之左旋性比葡萄糖右旋性大,所以生成物呈现左旋性质,因此,随着反应的进行,体系的右旋角不断减小,反应至某一瞬间,体系的旋光度可恰好等于零,而后就变成左旋,直到蔗糖完全转化,这时左旋角达到最大值 α_0 。

设最初体系的旋光度为

$$\alpha_0 = K_{\mathbb{Z}} C_A^0$$
 (t=0 时蔗糖尚未转化) (32-7)

最终体系的旋光度为

$$\alpha_{\infty} = K_{\pm} C_{A}^{0}$$
 (t=∞时蔗糖完全转化) (32-8)

上两式中K_E和K_±分别为反应物与生成物之比例常数。

当时间为t时,蔗糖浓度为 C_A ,此时旋光度 α ,为:

$$\alpha_t = K_{\bar{\aleph}} C_A + K_{\pm} \left(C_A^0 - C_A \right) \tag{32-9}$$

由(32-7)、(32-8)、(32-9) 式联立可以解得:

$$C_A^0 = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{K_{\text{fo}} - K_{\text{ff}}} = K(\alpha_0 - \alpha_\infty)$$
(32-10)

$$C_{A} = \frac{\alpha_{t} - \alpha_{\infty}}{K_{\mathbb{R}} - K_{\pm}} = K(\alpha_{t} - \alpha_{\infty})$$
(32-11)

将(32-10)、(32-11)两式代入(32-3)式可得:

$$\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty}) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$$
 (32–12)

若以 $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$ 对t作图则为一直线,从直线的斜率可求得反应速度常数k,代入(32 -4)式可求出半衰期 $t_{1/2}$ 。

仪器、试剂和材料

旋光仪;恒温槽;150mL 锥形瓶(3 个);25mL 移液管(2 支);50mL 移液管;天平葡萄糖(AR);蔗糖(AR);HCl溶液(4.000mol·L⁻¹);

实验内容

1、用蒸馏水校正旋光仪的零点

蒸馏水为非旋光物质,可用来校正仪器的零点(即 $\alpha=0$ 时仪器对应的刻度)。校正时,先洗净样品管,将管一端加上盖子,并向管内灌满蒸馏水。使液体形成一凸出液面,然后在样品管另一端盖上玻璃片,此时管内不应有空气泡存在,再旋上套盖,使玻璃片紧贴于旋光管,勿使漏水,但必须注意旋紧套盖时不能用力过猛。以免玻璃片压碎,用滤纸将样品管擦干,再用擦镜纸将样品管两端的玻璃片擦净,将样品管放入旋光仪内。打开光源,调整目镜聚焦,使视野清楚,然后旋转检偏镜旋钮至观察到的三分视野暗度相等为止。记下检偏镜之旋角 α ,重复测量数次取其平均值,此平均值即为零点,用来校正仪器的系统误差。

2、室温下蔗糖转化反应及反应过程中旋光度的测定

在锥形瓶内称取 10g蔗糖,并加蒸馏水 50mL,使蔗糖溶解,若溶液混浊则需要过滤,用移液管吸取蔗糖溶液 25mL,置于干燥锥形瓶内。用移液管吸取 25mLHCl溶液(4.000 mol·L⁻¹)加到蔗糖溶液内,并使之均匀混合。注意应从HCl溶液由移液管内流出一半时开始计时,迅速用少量反应液荡洗样品管两次,然后将反应液装满样品管,盖好盖子并擦净,立刻放进旋光仪内,测量各时间的旋光度。第一个数据要求离开反应起始时间 2-3 分钟,测量时将三分视野调节暗度相等后,先记录时间,再读取旋光度。

为了多读一些数据,所以反应开始 15 分钟内每分钟测量一次,以后由于反应物浓度降低使速度变慢,可以每次测量的时间间隔适当放长,从反应开始大约需连续测量 1 个小时。

3、 α_{∞} 的测量

反应完毕后,将样品管内的溶液与在锥形瓶内剩余的反应混合液合并,放置 48 小时,然后在相同温度下恒温后测量其旋光度,即为 α_{∞} 值。

为了缩短时间,可以将合并后的混合液,置于 50-60 \mathbb{C} 水浴内加热 30 分钟,加热时用橡皮塞盖住锥形瓶以免溶液蒸发影响浓度,然后冷却至室温,测其旋光度即为 α_{∞} 值。但必须注意水浴温度不要过高,否则产生副反应,颜色变黄。

由于反应混合液的酸度很大,因此样品管一定要擦净后才能放入旋光仪,以免管外沾附的反应液腐蚀旋光仪,实验结束后必须洗净样品管。

实验数据和结果处理

- 1、将反应过程所测得的旋光度 α₁和时间t列表,并作出 α₁~t的曲线图。
- 2、从 α_t ~t曲线图上,等时间间隔取 8 个 α_t 数值,并算出相应的(α_t - α_∞)和 $\ln(\alpha_t$ - α_∞)的数值。
- 3、以ln(α_t-α_∞)对t作图,由直线斜率求出反应速度常数k,并计算反应的半衰期t_{1/2}。

思考题

- 1、实验中,我们用蒸馏水来校正旋光仪的零点,问蔗糖转化反应过程中所测的旋光度 α₁是否需要零点校正?为什么?
- 2、在混合蔗糖溶液和 HCl 溶液时, 我们将 HCl 溶液加到蔗糖溶液里去,可否把蔗糖溶液加到 HCl 溶液中去? 为什么?

参考文献

- 1 F. Daniels et al. Experimental Physical Chemistry. 6th Ed. McGraw-Hill Book Company, Ino., New York ,P. 139 (1962).
- 2 J. Heilly et al., Physico-chemical Methods Vol. II 5th Ed., Methuen and Co. Ltd., London, P. 317, (1954).

实验三十三 过氧化氢催化分解

实验目的

用静态法测定 H_2O_2 分解反应的速度常数,学会用图解法计算一级反应速度常数,了解反应浓度、温度和催化剂等因素对反应速度的影响。

实验原理

过氧化氢在水溶液中分解反应如下:

$$2 H_2 O_2 \rightarrow 2 H_2 O + O_2$$
 (33-1)

上述反应在没有催化剂时进行得很慢,加入催化剂后则 H_2O_2 的分解速度加快,例如加入催化剂KI,其分解按下列步骤进行:

$$KI + H_2O_2 \rightarrow KIO + H_2O$$
 (慢) (33-2)

KIO → KI +
$$\frac{1}{2}$$
O₂ (快) (33-3)

由于反应(33-2)较反应(33-3)慢得多,所以整个反应速度由反应(33-2)决定, 因而反应速度方程式可写成:

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = k_2 C_{KI} C_{H_2O_2}$$
 (33-4)

而催化剂在反应前后浓度不变, 故上式可写成

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{d_{t}} = kC_{H_2O_2} \tag{33-5}$$

即 H_2O_2 分解为一级反应,k无疑会随 C_{KI} 的不同而异。但对 H_2O_2 的分解本身来说,则仍然是一级反应,积分上式得:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \tag{33-6}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - x} \tag{33-7}$$

式中k为 H_2O_2 分解反应速度常数。 C_0 为 H_2O_2 的初始浓度($mol \cdot dm^{-3}$),C为t时刻 H_2O_2 的浓度,x为在t时刻每升中的 H_2O_2 已分解的物质的量数。

分解过程中,放出的氧气体积与分解了的 H_2O_2 的物质的量数成正比,其比例常数为定值,所以 H_2O_2 催化分解中,t时刻 H_2O_2 的浓度C可以通过测定相应的时间t内分解放出氧气体积得到。

令 V_{∞} 表示 H_2O_2 全部分解放出的氧气体积,V表示在t时刻分解放出的氧气体积。则

$$C_0 \propto V_{\infty}$$
 $C_0 \propto (V_{\infty} - V_t)$

代入 (33-6) 得:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_{t}} \tag{33-8}$$

或
$$\ln(V_{\infty} - V_{t}) = \ln V_{\infty} - kt \tag{33-9}$$

以 $ln(V_{\infty}-V_{t})$ 对t作图得一直线,由直线的斜率可求得反应速度常数k。 V_{∞} 可用下面方法之一求出:

- 1. 外推法: $\frac{1}{t}$ 对V作图,将直线外推至 $\frac{1}{t}$ = 0,其截距即为 V_{∞} 。
- 2. 加热法: 在测定若干个数据后,将 H_2O_2 溶液加热至 $50\sim60$ °C约 15 分钟,则可认为 H_2O_2 已分解完全,待冷却后,记下量气管读数,即为 V_{∞} 。
 - 3. 可由H₂O₂的初始浓度及体积算出:

$$V_{\infty} = \frac{C_{H_2O_2} \cdot V_{H_2O_2}}{4} \cdot \frac{RT}{p} (ml)$$
 (33-10)

式中: $C_{H_2O_2}$ 是 H_2O_2 的初始浓度,是用 $KMnO_4$ 标准溶液标定后计算得到的; $V_{H_2O_2}$ 为所用 H_2O_2 溶液的体积(毫升); p为氧气的分压,即外界大气压减去实验温度下水的饱和蒸气压; T为实验温度(K); R为气体常数。

仪器、试剂和材料

仪器装置如图 33-1 所示; 秒表; 滴定管; 容量瓶 (100mL); 锥形瓶 (250mL)。 过氧化氢溶液 (1mol • L^{-1}); KI溶液; H_2SO_4 溶液; KMnO₄溶液。

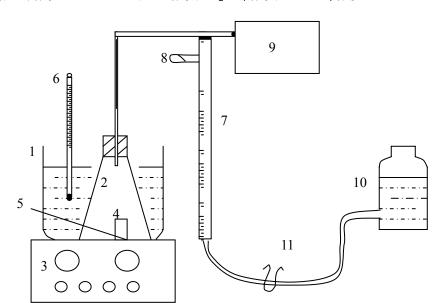


图 33-1 过氧化氢分解速率测定装置图

1 水浴槽 2 锥形瓶 3 电磁搅拌器 4 小塑料瓶 5 搅拌子 6 温度计 7 量气管 8 放气活塞 9 压力计 10 水位瓶 11 夹子

实验内容

- 1. 先在水位瓶中装入有红色染料的水溶液,其量要使水位瓶提起时量气管 7 和水位瓶 10 中的水面能同时到量气管的最高读数处。
- 2. 移取 25mL0.05 mol L⁻¹ KI溶液于干净的锥形瓶中,旋转三通活塞与大气相通,使量气管和水位瓶中的水面在量气管的最高读数刻度处,再将水位瓶下面的橡皮管用夹子夹好。然后旋转三通活塞,使其处于三不通的位置。
- 3. 将H₂O₂溶液移取 10mL于锥形瓶中,立即塞紧瓶塞,并将活塞旋至与量气管相通的位置(但不能与外界大气相通),同时记录量气管读数和时间。整个反应过程中,要将锥形瓶不断均匀摇动(或用电磁搅拌器搅拌)。量气管液面每降低 5mL记录一次时间t,直至气管液面降至约 50mL为止,在整个测量过程中应尽量保持量气管与水位瓶二者液面在同一水平上。
 - 4. 更换试剂浓度和用量后,重复上述操作。
 - (1) 25mL (0.1 mol·L⁻¹) KI+10mL (约 1 mol·L⁻¹) H₂O₂;
 - (2) 25mL (0.1 mol·L⁻¹) KI+5mL (约 1 mol·L⁻¹) H₂O₂;
- 5. 标定 H_2O_2 的初始浓度:移取实验用的约 1 mol ${}^{\bullet}L^{-1}H_2O_2$ 溶液 10mL放入 100mL容量瓶中,加水冲淡至刻度,摇动使其均匀后,移取 25mL放入锥形瓶内,加 10mL 3 mol ${}^{\bullet}L^{-1}H_2SO_4$,然后用 0.1 mol ${}^{\bullet}L^{-1}$ KMnO₄标准溶液滴定至显淡红色为止,其反应如下:

$$5 \text{ H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$$

实验数据和结果处理

- 1. 计算 H_2O_2 初始浓度及 V_{∞} 。
- 2. 以ln(V_∞-V₁)为纵坐标,t为横坐标作图,从所得直线的斜率求得反应速度常数k。
- 3. 计算半衰期t_{1/2}。

思考题

- 1. 本实验中气体逸出是否均匀? 为什么?
- 2. 为什么可用 $\ln(V_{\infty}-V_{t})\sim t$ 代替 $\ln C_{A}\sim t$ 作图?
- 3. 讨论反应药品浓度和催化剂浓度对反应速度的影响, H_2O_2 要求在实验时(或稍前或稍后)标定,理由如何?
 - 4. 讨论 KI 浓度对反应速度的影响。
 - 5.实验系统不能漏气,但又必须使反应体系均匀,这就要搅拌,你认为如何才能实现

这两方面的要求。

参考文献

1 复旦大学等校编,物理化学实验,高等教育出版社,1993

实验三十四 反应速度常数及活化能的测定

实验目的

在不同温度下测定碘化钾与过氧化氢反应的反应速度常数,并计算反应的活化能

实验原理

在化学反应动力学中,反应速度常数 k、活化能 E、温度 T 之间满足阿累尼乌斯公式

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \tag{34-1}$$

式中: A 为指前因子, R 为气体常数。

当温度变化范围不大时,反应速度常数与温度的关系式如下:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \tag{34-2}$$

公式中, k_1 、 k_2 为温度 T_1 、 T_2 时的反应速度常数,E为反应的活化能,若测定了两个温度下的反应速度常数,便可由公式(34-2)计算出反应的活化能E。

本实验化学反应为:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$$
 (34-3)

测定的方法是:在KI的酸性溶液中,加入一定量的淀粉溶液和已知浓度的 $Na_2S_3O_3$ 溶液,然后一次加入一定量的 H_2O_2 溶液,溶液中进行以下反应:

$$I^{-} + H_2O_2 \rightarrow IO^{-} + H_2O$$
 (34-4)

$$IO^{-} + I^{-} + 2H^{+} \rightarrow I_2 + H_2O$$
 (34-5)

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$
 (34-6)

当溶液中的 $Na_2S_3O_3$ 未消耗完时,溶液是无色的,溶液中的 $Na_2S_3O_3$ 一经消耗完全,反应(34-5)所产生的 I_2 和溶液中的淀粉作用,溶液立即变蓝色。这时如果在溶液中继续加入一定量的 $Na_2S_3O_3$,则溶液又变成无色,记下各次蓝色出现的时间,就可得到各次蓝色出现时溶液中 H_2O_2 的浓度。因为反应(34-4)进行得很慢,反应(34-5)、(34-6)及碘与淀粉作用使

溶液变为蓝色的反应进行得很快。所以反应速度方程可以写成:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_{I^{-}}C_{H_2O_2}$$
 (34-7)

式中, C_{I^-} 为碘离子的浓度, C_{H,O_2} 为过氧化氢的浓度,k为反应速度常数。

当蓝色未出现时,溶液中 Γ 浓度保持不变,故 C_L 是一常数。因此,原来的二级反应就

成为一级反应,在 (34-7) 式中,令
$$kC_{r} = k'$$
 (34-8)

则
$$-\frac{dC}{dt} = k'C_{H_2O_2}$$
 (34-9)

积分后得 $-lnC_t = k't + B \tag{34-10}$

 C_t 为t秒时溶液中 H_2O_2 的浓度,B为积分常数。

因此,只要测出不同时间t时 H_2O_2 的浓度 C_t (C_t 可以通过记录各次蓝色出现的时间而求得)。以 lnC_t 对t(秒)作图,就可以求出直线的斜率。

从而可以求出在该温度下的反应速度常数k。

仪器、试剂和材料

10mL移液管 2 支,10mL量筒,250mL容量瓶 2 个,500mL烧杯 2 个,橡皮球,温度计,集热式恒温磁力搅拌器,25mL酸式滴定管,秒表,淀粉溶液(0.5%),标准 H_2O_2 溶液,标准KI溶液(0.4M),标准 $Na_2S_2O_3$ 溶液, H_2SO_4 (3M)。

实验内容

- 1. 用移液管取 10mL 0.4mol L⁻¹KI溶液,加到 250mL容量瓶中,用水稀释到体积约为容量 瓶体积的 2/3,
- 2. 用量筒量取 2mL 3 mol L⁻¹的H₂SO₄,加蒸馏水稀释至 10mL,然后倒入装有KI的容量瓶中,并滴加 10 滴淀粉溶液,再用蒸馏水稀释到容量瓶刻度,摇匀此溶液后,倒入 500mL 烧杯内,放在恒温磁力搅拌器上搅拌溶液。
- 3. 调节恒温磁力搅拌器的温度控制,使得反应溶液温度达到 30℃,待温度平衡后,从滴定管中滴下 2mL标准Na₂S₂O₃溶液,记下温度,随即从移液管加入 10mL标准H₂O₂的同时,打开秒表,当溶液出现蓝色时,记下秒表的时间t。
- 4. 一面记下蓝色出现的时间的同时,一面迅速从滴定管中加入 2mL $Na_2S_2O_3$ 溶液,此后每 当烧杯中反应溶液出现蓝色时记下时间,并加入 2mL $Na_2S_2O_3$,直到所加入的 $Na_2S_2O_3$ 总 量达 16mL时,停止实验。
- 5. 如前所述配制溶液,使反应溶液在 40℃的条件下,以同样的方法重复实验(此时反应进行较快,要注意加Na₂S₂O₃溶液与记时间的配合)。

实验数据和结果处理

- 1. 根据 $H_2O_2 + 2H^+ + 2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2H_2O$ 求出与 $10mL\ H_2O_2$ 溶液完全反应所需的标准 $Na_2S_2O_3$ 溶液的毫升数为 V_0 。
- 2. 加入溶液中的 $Na_2S_2O_3$ 总毫升数为 V_t (V_t 为变数),若以 $ln(V_0-V_t)$ 为纵坐标,以t(秒)为横坐标,得一直线,由其斜率即可求得反应速度常数,理由如下:

在此反应中,任一时刻所消耗 H_2O_2 的量是不能直接读出的,而是以用去 $Na_2S_2O_3$ 的量求得的,所以,在任一时间t出现蓝色时溶液中含 H_2O_2 的物质的量为: $\frac{1}{2}C_{Na_2S_2O_3}(V_0-V_t)$,

则

$$C_{t} = \frac{\frac{1}{2}C_{Na_{2}S_{2}O_{3}}(V_{_{0}} - V_{_{t}})}{\tilde{R}\tilde{n}\dot{\otimes}\dot{\Phi}\mathcal{H}} = \frac{C_{Na_{2}S_{2}O_{3}}(V_{_{0}} - V_{_{t}})}{2V_{\ddot{s}\dot{s}}}$$
(34-12)

$$\overline{m}$$

$$-\frac{dC}{dt} = kC_{I^{-}} \cdot C_{H_2O_2} = k'C_{H_2O_2} \tag{34-13}$$

积分得 $\ln \frac{C_0}{C_t} = k't \tag{34-14}$

$$\ln C_t + k't - \ln C_0 = 0 \tag{34-15}$$

把 (34-12) 式中的Ct代入 (34-15) 式,得:

$$\ln(V_0 - V_t) + \ln\frac{C_{Na_2S_2O_3}}{2V_{k}} + k't - \ln C_0 = 0$$
 (34-16)

$$\frac{1}{2V_{5}} - \ln C_{0} = -A$$
(34-17)

则
$$\ln(V_0 - V_t) = -k't + A \tag{34-18}$$

以 $\ln (V_0-V_t)$ 为纵坐标,以t(秒)为横坐标,作图得一直线,其斜率m为

$$m = -k' = -kC_{r} (34-19)$$

则

$$k = -\frac{m}{C_{I^-}} \tag{34-20}$$

其中 C_{r} 为 KI 浓度,可由下式计算:

$$C_{I^{-}} = \frac{C_{KI} \times V_{KI}}{V_{\text{th}}} \tag{34-21}$$

3. 求得两个不同温度下的反应速度常数 k 值后, 代入式(34-2), 便可求得此反应的活化能。

思考题

实验中每次加入的Na₂S₂O₃溶液太多,会对实验带来什么影响?

实验讨论

1. 配好溶液后,先加入 $2mL Na_2S_2O_3$,再加入 $10mL H_2O_2$ 溶液(同时打开秒表),在 t_1 时间,溶液出现蓝色,则说明经过时间间隔(t_1 -0),有($C_{Na_2S_2O_3}$ ×2)的毫摩尔的 $Na_2S_2O_3$ 被作用

掉了,同时有 $(\frac{1}{2} \times C_{Na_2S_2O_3} \times 2)$ 毫摩尔的 H_2O_2 被消耗掉。所以,在任一时刻,溶液出现蓝色时,(若加入的 $Na_2S_2O_3$ 毫升为 V_t),则说明在t时刻内,溶液中作用了的 H_2O_2 的物质的量为 $\frac{1}{2} \times C_{Na_2S_2O_3} \times V_t$,这样所消耗的 H_2O_2 可用反应了的 $Na_2S_2O_3$ 的体积来表示。

2. 由于实验过程中 V_t 是个变数,因而 C_{I^-} 也是个变数,即在不同时间间隔时I浓度不相同(但在同一时间间隔内 C_{I^-} 是个常数)。这样在作图时就要把每次的 C_{I^-} 求出,较为麻烦。为了简便起见,我们采取平均值进行计算,即在实验过程中视溶液总体积为一常数来近似进行比较。

实验数据可按下表记录

温度 T= ℃

与 10mL H_2O_2 溶液完全反应所需的标准 $Na_2S_2O_3$ 溶液的毫升数 V_0 =____mL

| 实验 | 出现蓝色 | 每次加Na ₂ S ₂ O ₃ | 共加入Na ₂ S ₂ O ₃ | V_0 - V_t | |
|----|-------|--|--|---------------|---------------|
| 次数 | 时间(秒) | 毫升数 (mL) | 毫升数 V_t (mL) | (mL) | $Ln(V_o-V_t)$ |
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| 4 | | | | | |
| 5 | | | | | |
| 6 | | | | | |
| 7 | | | | | |
| 8 | | | | | |

参考文献

1 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 物理化学(下册)(第四版), 高等教育出版社, 1990

实验三十五 乙酸乙酯皂化反应动力学参数的测定

实验目的

掌握电导率法测量反应速率常数和活化能的基本原理。掌握计算机在线测量乙酸乙酯皂化反应动力学参数的方法和技术。

实验原理

初始浓度相等的乙酸乙酯和氢氧化钠发生皂化反应,反应时间为t时两者均消耗了x摩尔。反应过程中各反应物和产物的浓度关系为:

| | CH ₃ COOC ₂ H ₅ + | NaOH — | → CH ₃ COONa | $+$ C_2H_5OH |
|-----|--|------------|-------------------------|----------------|
| t=0 | a | a | 0 | 0 |
| t=t | a-x | <i>a-x</i> | x | x |

$$t \rightarrow \infty$$
 0 $x \rightarrow a$ $x \rightarrow a$

若反应为二级反应,则速率方程为: $r = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$

积分后为:
$$kt=x/a(a-x)$$
 (1)

已知 a,测得不同反应时间 t 及对应 x,速率常数 k 可由上式计算。

本实验用测定不同反应时间体系的电导来"跟踪"反应。体系的电导与x的关系由以下分析可知:反应体系中起导电作用的是 Na^+ , OH^- , CH_3COO^- 。 Na^+ 在反应前后浓度不变, OH^- 浓度随反应进行不断减小, CH_3COO^- 浓度则不断增加。由于 OH^- 的电导率比 CH_3COO^- 大得多,反应体系的电导率将随反应进行而不断下降。在稀溶液中,离子的电导率与其浓度成正比,且溶液的总电导率为组成该溶液各离子电导率之和。设 G_o 为起始电导, G_t 为t时的电导, G_c 为 $t\to\infty$ 时的电导,则有:

t=t
$$\exists t$$
: $x = K(G_0 - G_t)$ (2)

$$t \to \infty$$
时: $a = K(G_0 - G_x)$ (3)

(2) — (1)
$$\theta$$
: $a - x = K(G_t - G_x)$ (4)

式中 K 为比例常数

将 (2)、(4) 式代入 (1) 得,
$$kt = \frac{(G_0 - G_t)}{a(G_t - G_{\infty})}$$
,或 $G_t = \frac{1}{ka} \times \frac{(G_0 - G_t)}{t} + G_{\infty}$

作 $G_t \sim (G_0 - G_t)/t$ 图,求得斜率m = 1/ka,从而求出反应速度常数k = 1/am,测定两个不同温度下

反应的
$$k$$
值,即可求出活化能: $E_a = \frac{\ln(k_2/k_1)RT_1T_2}{T_2-T_1}$ 。

仪器、试剂和材料

DDS-12A 型电导率仪(附电导电极), 计算机, 玻璃恒温水浴, 双管反应器, 电吹风, 试剂瓶, 移液管。

0.0200mol·L⁻¹NaOH溶液, 0.0200 mol·L⁻¹CH₃COOC₂H₅溶液。

实验步骤

- 1. 了解电导率仪的使用方法。
- 2. 熟悉计算机在线测量乙酸乙酯皂化反应的基本原理和使用方法。
- (1) 原理简介

计算机在线电导率测量仪主要是由电导率接口仪和相应的软件组成。电导率接口仪除了 具有一般电导率仪的功能外,还在其内部加装有 CPU 单片机、高精度 A / D 数模转换器、

高精度放大器和高精度定时器,可以定时通过串行口(com 2 或 com l)向计算机发送所测的电导率数据。在计算机中通过相应的软件,就可以把数字显示出来,并进行有关的运算,把数据结果、图形实时地显示出来,数据图形可以存盘、查询、打印。

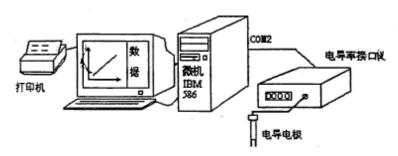


图 35-1 计算机在线电导率测量装置示意图

(2)使用说明

当程序运行时,会出现一个窗口,该窗口主要是为了测量乙酸乙酯皂化反应动力学而设计的,它由快捷键、图形窗、数据窗等组成。快捷键可用来快速执行各种命令,数据窗可显示即时所测量的电导率及时间和经过复杂运算的另一些相关的数据,图形窗可显示有关数据作图的结果。

当点击快捷键的"读Go"键时,仪器会每秒读一个电导率值,连续读 7 个数、取平均后显示于Go值窗。当乙酸乙酯与氢氧化钠溶液混合后,点击"开始测量"键,仪器开始计时,每分钟都会把测得的时间t、电导率 G_t 及运算后的(G_0 - G_t)×1000 / t数值放于数据窗,同时以 G_t 为纵坐标、(G_0 - G_t)×1000 / t 为横坐标作图,在图形窗上画一圆点,实验数据的好坏在

图形窗上一目了然,皂化反应的数据结果在此图上应为直线。在"终止时间"框填上反应终止时间(以秒为单位),程序执行到此时会自动停止,但未到此时间也可点击"停止"键提前结束。

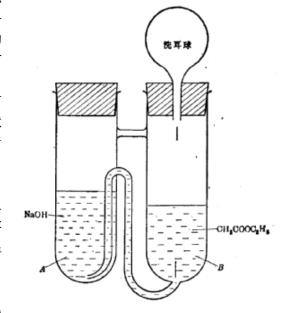
当运行停止后,数据可以存盘、打印,打印机可以是任何在 Win95、Win98 系统中己默认的打印机。点击"数据读出"即可把存盘后的数据重新读出、作图、打印。

(3) Go 的测量

将洁净、干燥的双管反应器固定恒于温水浴中。取 10m1 的 0.0200 $mol \cdot L^{-1}$ 的NaOH溶液及 10mL蒸馏水于双管反应器B管中,恒温5min,直接测量电导率,测量值均为 G_o 。

(4) Gt 的测量

用移液管取 10mL 的 0.0200 mol • L-1乙



酸乙酯溶液于A管中,用另一支移液管取 10mL 0.0200 $mol \cdot L^{-1}$ NaOH溶液于B管中,恒温 5 分钟。用洗耳球将A管中的乙酸乙酯液全部压入B中,再迅速用洗耳球采用压吸方式使A、B 管中的溶液来回混合三次,将混合液压入B管

中,混合时将电极拿出来,混合完毕后,将电极放

入B管中,同时开始读数,实验时间为30分钟。

图 35-2 双管反应器

- (5) 在另一温度下重复3、4步骤。
- (6) 实验结束后将电极浸入蒸馏水中,将双管反应器洗净后吹干,以便下次实验使用。

实验数据及结果处理

本实验的数据由计算机记录,用Origin作图软件对实验数据进行处理,作 $G_t \sim (G_0 - G_1)$

×1000/t直线,直线的斜率可直接读出,然后由斜率求出反应速率常数和活化能。直线图由打印机打印。

实验讨论

有的人认为皂化反应在碱性介质中反应可以进行到底。本实验显然不满足此条件。随着 反应时间的延长,反应的可逆性对总反应的影响逐渐变得明显。由此可见,要保证反应的单 方向性,应该使碱过量。

皂化反应为吸热反应,混合后体系温度降低,使得 $G_t \sim (G_o - G_t) \times 1000 / t$ 作图为一抛物线,不是直线。因此最好在混合后 $4min \sim 6min$ 后记录数据。

思考题

- 1. 若乙酸乙酯和氢氧化钠溶液的浓度较大,仍用电导法测皂化反应的速度常数是否妥当?
- 2. 皂化反应能否单方向进行到底?说明理由。

参考文献

- 1. 孙尔康等编. 物理化学实验. 南京大学出版社, 1997。
- 2. 傅献彩等编. 物理化学,下册. 人民教育出版社,1979。
- 3. 李德忠, 皂化反应动力学实验中几个问题的讨论, 化学通报, 1992, 第9期。

实验三十六 复杂反应 丙酮溴化反应

实验目的

测定用酸作催化剂时丙酮溴化反应的反应速度常数;通过本实验加深对复杂反应特征的理解;掌握721型光电分光光度计的正确使用方法。

实验原理

只有少数化学反应,是由一个基元反应组成的简单反应,大多数化学反应并不是简单 反应,而是由若干个基元反应组成的复杂反应。大多数复杂反应的反应速度和反应物浓度(严格说是活度)间的关系不能用质量作用定律表示,用实验测定反应速度和反应物浓度间的计 量关系,是研究反应动力学很重要的一步。对复杂反应,当知道反应速度方程的形式后,就 可能对反应机理进行某些推测。如该反应究竟由哪些步骤完成,各个步骤的特征和相互联系 如何等。

丙酮溴化反应是一个复杂反应, 其反应式为:

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3 CH_3 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3 CH_3 CH_4 CH_5 CH_5

实验测定表明,反应速度在酸性溶液中随H⁺浓度增大而增大。由于反应式中包含产物 H⁺,故在非缓冲溶液中,若保持反应物浓度不变,则反应速度将随反应的进行而增大。实 验还表明,除非在很高酸度下,丙酮卤化反应的反应速度与卤素的浓度无关,并且反应速度 随卤素氯、溴、碘的不同而异(在百分之几误差范围内)。实验测得丙酮溴化反应的速度方程 为

$$\frac{dC_E}{dt} = k_{\mathbb{H}} C_A \cdot C_{H^+} \tag{2}$$

式中: C_E 为溴代丙酮浓度; C_A 为丙酮浓度; C_H ⁺为H⁺离子浓度; $k_{\bar{a}}$ 为反应速度常数。 由以上实验事实,可对丙酮溴化反应的机理作如下推测:

$$\begin{bmatrix}
CH_{3} - C - CH_{3}
\end{bmatrix}^{+} \xrightarrow{k_{1}} CH_{3} - C = CH_{2} + H^{+}$$
(4)

B D

OH

$$CH_3 - C = CH_2 + Br_2 \xrightarrow{k_2} CH_3 - C - CH_2Br + Br^- + H^+$$
(5)

因为丙酮是很弱的碱, 所以方程(3)中间物 B 是很少的, 故有:

$$C_{B} = kC_{A} \cdot C_{H^{+}} \tag{6}$$

烯醇式 D 和产物 E 的反应速度方程是:

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_B - (k_{-1} C_{H^+} + k_2 C_{Br_2}) \cdot C_D \tag{7}$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k_2 C_{Br_2} \cdot C_D \tag{8}$$

合并 (6)、(7)、(8) 三式,并应用稳定态条件,即令 $\frac{dC_D}{dt} = 0$, 得到:

$$\frac{dC_E}{dt} = \frac{k_1 k_2 k C_A \cdot C_{H^+} \cdot C_{Br_2}}{k_{-1} C_{H^+} + k_2 C_{Br_2}}$$
(9)

若烯醇式 D 与卤素的反应速度比烯醇式 D 与氢离子的反应速度大得多,即 $k_2C_{Br_2}>>k_{-1}C_{H^+}$,则(9)式取以下简单的形式:

$$\frac{dC_E}{dt} = k_1 k C_A \cdot C_{H^+} = k \otimes C_A \cdot C_{H^+} \tag{10}$$

式(10)与实验测定结果式(2)完全一致。因此上述推测的反应机理可能是确的。

本实验用光学方法测定丙酮溴化反应的反应速度常数,由于反应并不停留在一元卤化丙酮上,而要继续进行下去,故应测量开始一段时间的反应速度。

由方程(5)可知: $\frac{dC_E}{dt} = -\frac{dC_{Br_2}}{dt}$ 。如果测得反应过程中各时间溴的浓度。就以求出:

 $\frac{dC_E}{dt}$ 。而溴在可见区中有一个很宽的吸收带。因此可以方便地用分光光度计来测丙酮溴化

反应的反应速度常数。

若在反应过程中,丙酮的浓度(0.1-0.6M)和酸的浓度(0.05-0.5M)比溴的浓度(0.001-0.0IM) 大得多,则丙酮和酸的浓度可以看作常数,由式(10)积分可得:

$$C_{E_2} - C_{E_1} = k_{\mathbb{R}} C_A \cdot C_{H^+} \cdot (t_2 - t_1) \tag{11}$$

或
$$C_{Br_2} - C_{Br_1} = k_{\mathbb{R}} C_A \cdot C_{H^+} \cdot (t_2 - t_1)$$
 (12)

而按比尔定律:某指定波长的光线通过溴溶液后的光强I于通过蒸馏水后的光强I。及溴浓

度间有下列关系: $T = \frac{I}{I_0}$ (13)

$$\lg T = -k' l C_{Br_2} \tag{14}$$

式中: T为透过率; l是样品池光径长度; k是取 10 为底的对数时的吸光系数。将(13)式代入(12)式,并整理后得:

$$\lg T_2 - \lg T_1 = k_{\text{B}}[k'l]C_A \cdot C_{H^+} \cdot (t_2 - t_1)$$
(15)

$$k_{E} = \frac{\lg T_2 - \lg T_1}{(t_2 - t_1)} \times \frac{1}{k'l} \times \frac{1}{C_A \cdot C_{H^+}}$$
 (16)

因此,实验时只要求得已知丙酮浓度、酸浓度及丙酮,酸、溴的反应混合溶液在不同时间t时对指定波长光的透光率,就可以从(16)式求出丙酮溴化反应的反应速度常数k&来

本实验光波长取在 460 纳米处,可用己知浓度的 Br_2 溶液求出 $k^{\prime}l$ 。

仪器、试剂和材料

721 型光电分光光度计:超级恒温槽:外有保温套的样品池(依实验要求决定):100

毫升容量瓶 2 只: 50 毫升容量瓶 3 只: 10 毫升移液管 3 只: 50 毫升量筒, 停表。

丙酮溶液,将分析纯丙酮用蒸馏水稀释五倍,得约 2.5mol·L⁻¹丙酮溶液备用。丙酮溶液的浓度可由丙酮与蒸馏水的密度及两者混合体积算出。

盐酸溶液,用分析纯盐酸,以蒸馏水稀释六倍,得约 2 mol·L⁻¹盐酸溶液。用硼砂(含 10 个结晶水)标定此盐酸溶液浓度。

溴溶液: 66.4 毫升分析纯溴水,加 100 克分析纯KBr,加一升蒸馏水。得约 1 $mol \cdot L^{-1}$ 溴储备液,实验前将此溴储备液冲稀十倍,得约 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 溴溶液备用。此溴溶液先以过量 KI作用,然后用已知浓度的硫代硫酸钠溶液进行标定。

实验内容

- 1、熟悉 721 分光光度计的原理和使用。
- 2、测定k[']l值

在洗净的 100 毫升容量瓶中,用洗净干燥的移液管移入 10 毫升约 0.1 mol •L-1的溴备用液(溴备用液浓度事先标定)。再用蒸馏水稀释至刻度,混和均匀后,将此溶液盛入一样品池(样

品池应事先洗净干燥)。将盛放溴溶液的样品池放入单色光器入口狭缝前的光路中。测定光通过已知溴浓度的样品池后光强I,并重复测定三次。每次测定I前,都要将溴溶液的样品池换成另一盛蒸馏水的样品池,并使I₀准确调至其光强度为 100(通过调节光量调节器)。将各次测定的光强I取平均值,代入式:

$$\lg T = \lg \frac{I}{100} = -k' l C_{Br_2}$$

就可求出 $k^{\prime}l$

3、测定丙酮溴化反应的反应速度常数k

将测定过k1值的样品池中溴溶液倒入回收瓶,再用蒸馏水洗涤样品池并干燥之,把此样品池置于入射狭缝前的光路中,接通超级恒温槽的恒温水,使样品池外保温套内通过指定温度的恒温(25 $^{\circ}$)水。

在一洗净的 50 毫升容量瓶中,用洁净、干燥的移液管移入 5 毫升上述丙酮备用液,盖上瓶塞,置于 25℃的恒温槽中恒温,再在一只洗净的 50 毫升容量瓶中,用移液管移入 50 毫升溴备用液,置于 25℃的恒温槽中恒温,再在一只洗净的 50 毫升容量瓶中,用另一只洗净、干燥的移液管移入 5 毫升用硼砂标定过的 HCl 溶液,盖上瓶塞,亦放置于 25℃的恒温槽中恒温。

待达到恒温要求(约 10 分钟)后,将 50 毫升容量瓶从恒温槽中取出,小心将其中已盛 5 毫升用硼砂标定过的HCl溶液倒入已盛 5 毫升丙酮溶液的 50 毫升容量瓶中,再用已恒温的 溴备用液将 50 毫升的HCl容量瓶洗涤 3 次。洗涤液均倒入丙酮和盐酸的混合液中,再用已恒温的 溴备用液定容至恰为 50 毫升,将瓶中混合反应液震摇均匀后,迅速地小心倒入样品 池中。此时可读取光通过反应液后的光强I,并同时启开停表作为反应的时间起点. 以后每隔半分钟读数一次,读数接近 100 时为止。反应完毕后,再将反应液样品池换为内盛蒸馏水的样品池,重新测定 I_0 值,此时标尺读数应为 100 ± 1 范围内,否则上述测定数据无效,必须重测。然后将超级恒温槽温度调至 $35\,^{\circ}$ 、重复上述测定。

实验数据和结果处理

- 1、由已知浓度溴溶液的lgT算出k'l值。
- 2、由每一时间测得的反应液 1gT 对时间 T 作图,应得一直线,求此直线斜率。
- 3、将直线斜率除以 $k^{'}$ l及丙酮、盐酸浓度,即得反应速度常数kk

4、将 $k_{\&}$ (25℃)和 $k_{\&}$ (35℃),代入阿累尼乌斯式

活化能=2.303
$$R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_{\sharp} (35^{\circ} C)}{k_{\sharp} (25^{\circ} C)}$$

算出丙酮溴化反应的表现活化能。

实验讨论

通过实验确定反应速率的方法很多,大体可分为化学分析法和物理化学分析法。化学分析法是在一定反应时间后,取出部分式样,用骤冷或稀释的方法停止反应,然后进行分析,直接求出浓度。该方法设备简单,但时间长,要中断反应,比较麻烦。物理化学分析法,有旋光、折光、电导、分光光度等方法,根据反应体系的不同情况可用不同仪器。此方法的优点是快速,可不中断反应,实验时间短,还可以采用自动化的装置。但需要一定的仪器设备,并只能得到与浓度有关的间接数据。

思考题

- 1、动力学实验中,正确计量时间是实验的关键。本实验中,将反应物开始混合,到开始记录反应时间,中间有一段不算很短的操作时间,这对实验结果有无影响?为什么?
- 2、在实验过程中, 若乌丝灯光源强度不稳定, 对实验结果有何影响?
- 3、本实验可否提出新的反应机理,而推得丙酮溴化反应的动力学方程不变。

参考文献

- 1. F. Danieleetc., Experimental physical chemistry, 6th Ed., P 143, McGraw-HiilBook. company, Inc. New York, 1962.
- 2, K. J. Laidler, chemical Kinetics, 1st Ed. {1950}.