



北京大学
PEKING UNIVERSITY

溶液表面吸附的测定

刘松瑞 2100011819

组号: 24 组内编号: 5

化学与分子工程学院

实验日期: 2023 年 10 月 11 日

温度: 21.2 °C

大气压强: 101.49 kPa

关键词: 表面吸附 表面张力 正丁醇 最大气泡压力法 吊片法

摘要:

本次实验使用最大气泡压力法与吊片法，测量了纯水以及不同浓度的正丁醇溶液的表面张力大小并通过实验数据，求得两种方法的水的饱和吸附量，并对计算进行误差分析。再计算两种方法下吸附分子的横截面积，并对高浓度下考虑溶质分子的横截面积进行计算。

1 引言

1.1 实验目的、原理

实验目的、原理详见预习报告图 1。[1]

[实验目的]

- ① 掌握 Gibbs 吸附公式计算溶液表面吸附量与吸附时每个分子所占表面面积的方法。
- ② 掌握最大气泡压力法与吊片法测定表面张力方法。
- ③ 了解气泡压力与半径及表面张力的方法。
- ④ 了解测量溶液表面张力的不同方法。

[实验原理]

① 溶液的表面吸附

对两组分溶液: $\Gamma = -\frac{1}{2303RT} \frac{\partial \sigma}{\partial \lg C}$.
其中 Γ 为表面吸附量 mol m^{-2} 为其单位 γ 为表面张力。
用 γ 对 $\lg C$ 作图, 曲线因存在线性区域, 不通过曲线斜率求得极限吸附量 Γ_∞ , 则每个分子在表面上所占的面积为 $a = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}$
考虑到溶质表面上原有的溶剂分子则有

$$q_c = \frac{10^8}{\Gamma N_A + 100 \times (C N_A)^{3/2}}$$

② 溶液表面张力测定

① 最大气泡压力法

$\Delta P = P - P_0 = \frac{2\gamma}{r}$
 $\rho g \Delta h' = \frac{2\gamma k}{r} \quad \frac{\Delta h'}{1h} = \frac{\gamma}{r}$
 $\rho g \Delta h = \frac{2\gamma}{r}$
 $\Delta h'$ 为纯水体系产生最大气泡压力的压力计高度差。

② 吊片法测表面张力

当吊片悬挂在细丝天平时, 沿吊片周边作用的液体的表面张力
 $F = 2\gamma(l+d) \cos \theta$
 $\gamma = \frac{F}{2(l+d) \cos \theta}$ 接触角需保持为 θ

图 1: 实验的目的、原理

1.2 实验方法

用最大气泡压力法与吊片法测定表面张力。

2 实验部分

2.1 实验步骤

实验步骤详见预习报告图 2 与图 3。

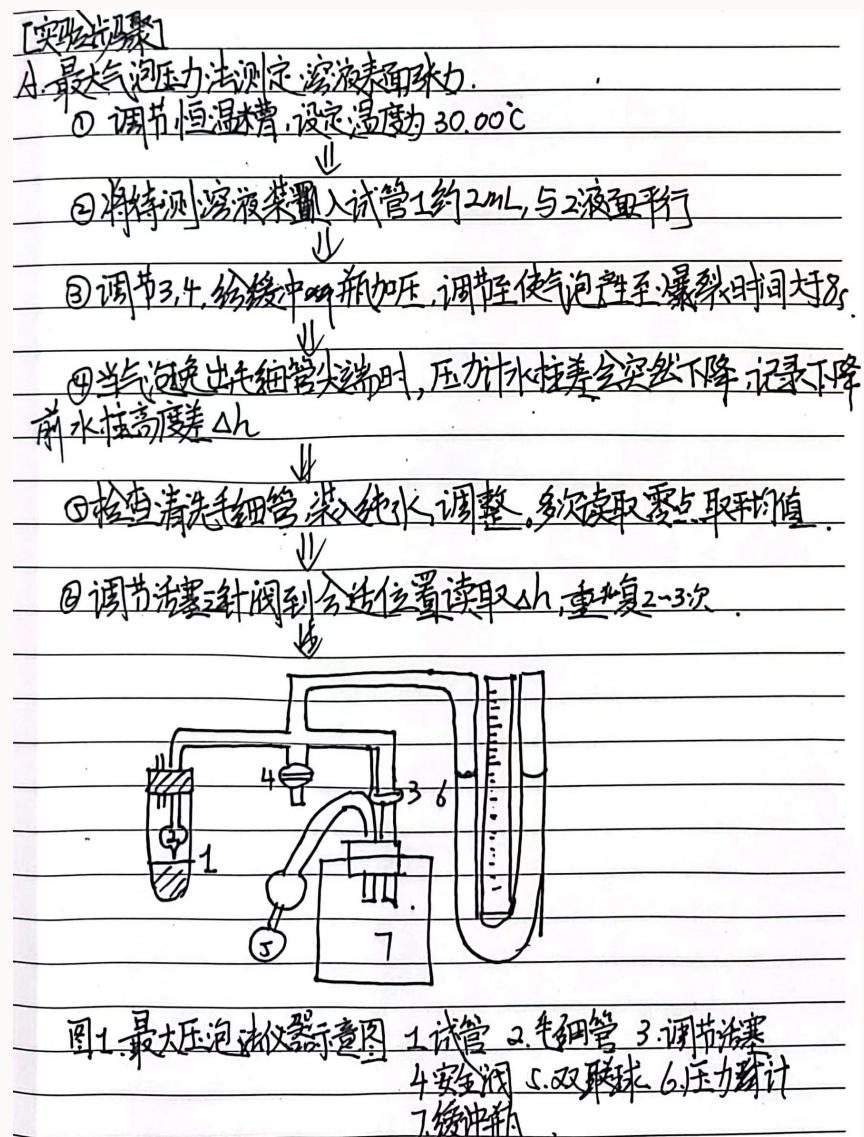


图 2: 实验步骤

B. 吊片法测量溶液表面张力

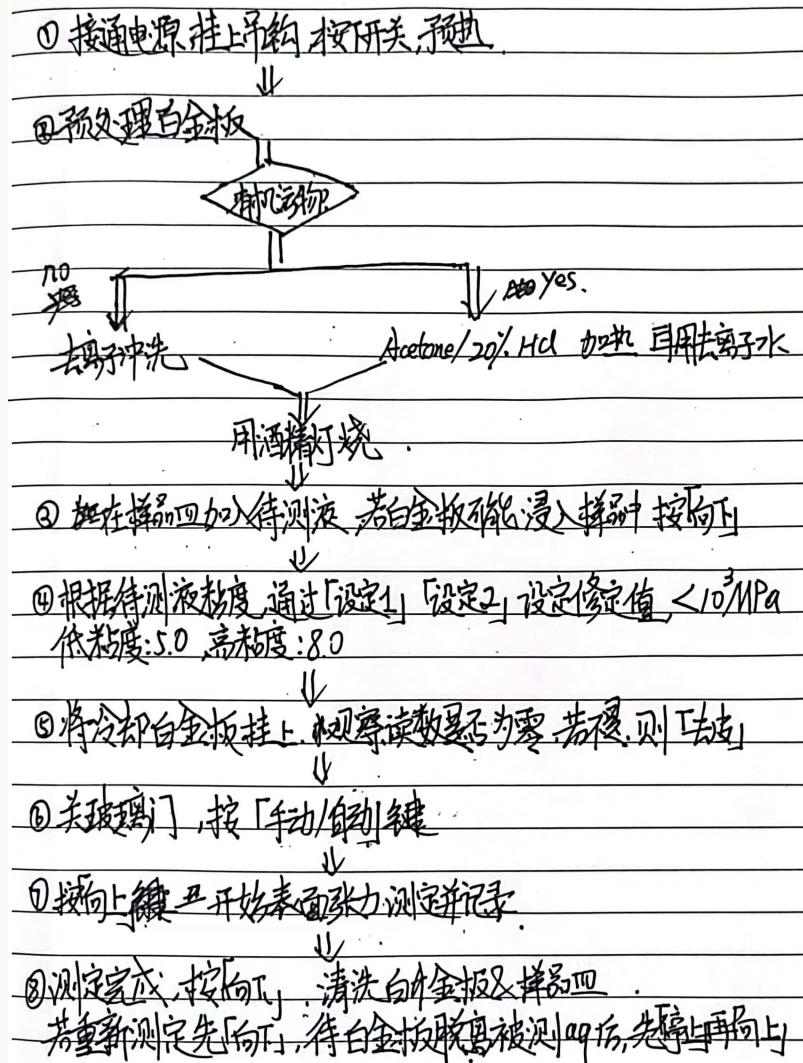


图 3：实验步骤（续）

2.2 仪器与药品

1. 试剂

不同浓度的正丁醇溶液(0.0218 mol/L, 0.0547 mol/L, 0.111 mol/L, 0.220 mol/L, 0.329 mol/L, 0.439 mol/L, 0.550 mol/L, 0.740 mol/L)。

2. 仪器

最大气泡压力法表面张力测量装置，QBZY-2型表面张力仪。

3 实验现象与数据处理

3.1 最大气泡压力法

清洗毛细管和试管，装入去离子水。将装置与大气压联通，恒定装置温度为30 °C，读取零点位置为

$$h_0 = 22.73\text{cm}$$

关闭阀门，调节活塞3的针阀位置至合适位置，读取气泡破裂前最大压力计高度三次。更换溶液重复上述操作，记录浓度与压力计高度读数平均值，并计算左右压力计高度差如下表 1。

表 1：最大气泡压力法的测量结果

c/mol · L ⁻¹	ln c	h _{left} /cm	h _{right} /cm	Δh/cm	γ/mN · m ⁻¹
0.00	—	18.00	27.49	9.49	71.18
0.0218	-3.83	18.39	27.05	8.66	64.95
0.0547	-2.91	18.82	26.65	7.83	58.73
0.111	-2.20	19.23	26.19	6.96	52.20
0.220	-1.51	19.80	25.63	5.83	43.73
0.329	-1.11	20.17	25.28	5.11	38.33
0.439	-0.82	20.48	25.03	4.55	34.13
0.550	-0.60	20.60	24.85	4.25	31.88
0.740	-0.30	20.91	24.55	3.64	27.30

由于在最大气泡压力法中

$$\Delta P = \rho g \Delta h = 2\gamma/r$$

因此，查表可知，纯水的表面张力为 71.18 mN · m⁻¹。可以通过

$$\gamma = \gamma_{H_2O} \cdot \frac{\Delta h}{\Delta h_{H_2O}}$$

计算得到不同浓度下的表面张力。

3.2 吊片法

使用表面张力仪测量纯水和不同浓度正丁醇溶液的表面张力，如表 2 所示。

表 2：吊片法的测量结果

c/mol · L ⁻¹	ln c	γ/mN · m ⁻¹
0.00	—	71.00
0.0218	-3.83	30.43
0.0547	-2.91	34.12
0.111	-2.20	36.77
0.220	-1.51	40.56
0.329	-1.11	45.84
0.439	-0.82	53.94
0.550	-0.60	60.87
0.740	-0.30	66.50

本次实验的吊片法为本组成员共同完成，每人负责测定 1 - 2 组数据。测量温度取室温 21°C

3.3 水的饱和吸附量的计算

使用最大气泡压力法，用表 1 的数据将 γ 对 $\ln c$ 作图，如图 4，并对高浓度的线性部分做线性回归结果为

$$\gamma = 23.424 \pm 0.341 + (-13.395 \pm 0.354) \cdot \ln c \quad R^2 = 0.9972$$

由公式

$$\Gamma_\infty = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c}$$

且

$$\frac{d\gamma}{d \ln c} = -13.395$$

可得

$$\Gamma_\infty = -\frac{-13.395 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 303.15} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} = 5.3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

对其进行误差分析

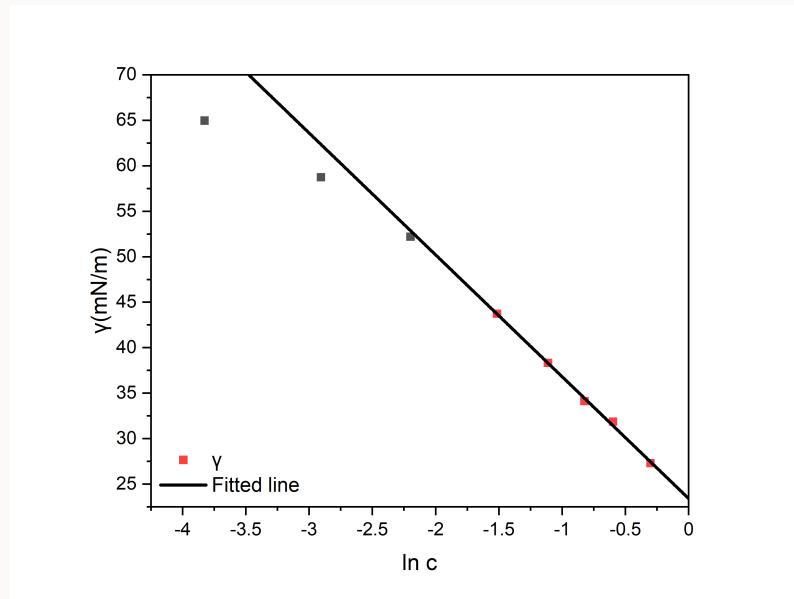


图 4: 最大气泡压力法的 $\gamma - \ln c$ 图

$$\begin{aligned}\sigma_{\Gamma_\infty} &= \sqrt{\left(\frac{1}{RT} \cdot \sigma_T\right)^2 + \left(\frac{1}{RT} \cdot \sigma_{\frac{d\gamma}{d\ln c}}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{1}{8.314 \cdot 303.15} \cdot \frac{0.01}{303.15}\right)^2 + \left(\frac{1}{8.314 \cdot 303.15} \cdot 0.354 \cdot 10^{-3}\right)^2} \\ &= 1.41 \cdot 10^{-7}\end{aligned}$$

因此最大气泡压力法饱和吸附量为 $(5.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

使用同样的处理步骤对吊片法数据作 $\gamma - \ln c$ 图如图 5 所示。线性回归结果为

$$\gamma = 26.502 \pm 0.148 + (-12.698 \pm 0.154) \cdot \ln c \quad R^2 = 0.9996$$

处理可得

$$\Gamma_\infty = -\frac{-12.698 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 294.15} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} = 5.19 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

对其进行误差分析

$$\begin{aligned}\sigma_{\Gamma_\infty} &= \sqrt{\left(\frac{1}{RT} \cdot \sigma_T\right)^2 + \left(\frac{1}{RT} \cdot \sigma_{\frac{d\gamma}{d\ln c}}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{1}{8.314 \cdot 303.15} \cdot \frac{0.01}{303.15}\right)^2 + \left(\frac{1}{8.314 \cdot 303.15} \cdot 0.154 \cdot 10^{-3}\right)^2} \\ &= 6.25 \cdot 10^{-8}\end{aligned}$$

因此吊片法饱和吸附量为 $(5.19 \pm 0.06) \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$

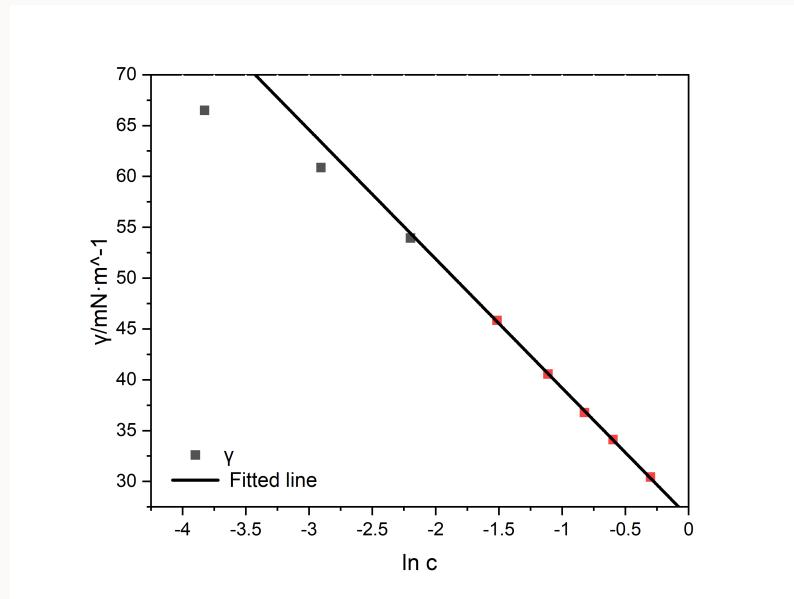


图 5: 吊片法 $\gamma - \ln c$ 图

可以看出使用最大气泡压力法的误差稍高于吊片法，最大气泡压力法可能带来误差的原因是压力计的读数存在误差，并且不同浓度溶液控制气泡冒出的时间有所不同，随着正丁醇浓度增大，其气泡越来越稳定，可能会不破裂并积蓄在液面上，也会对读数造成影响。此外，毛细管插入深度的差异也会对测量的压力带来误差。由于吊片法仪器给出的是一段表面张力的范围，吊片法的误差来源可能为不同人的读数选取存在差异，样品皿没有完全清洗干净等。

3.4 表面吸附分子的横截面积

使用最大气泡压力法，若不考虑表面原有的溶质分子，由公式可得表面吸附分子的横截面积为

$$q = \frac{1}{N_A \Gamma_\infty} = \frac{1}{5.3 \cdot 10^{-6} \cdot 6.023 \cdot 10^{23}} = 3.1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 = 0.31 \text{ nm}^2$$

其误差分析方法为

$$\sigma_q = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\Gamma_\infty}}{\Gamma_\infty^2 N_A}\right)^2} = \frac{1.41 \cdot 10^{-7}}{(5.3 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 6.023 \cdot 10^{23}} = 8.33 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 = 0.00833 \text{ nm}^2$$

因此若不考虑表面溶质分子，最大气泡压力法表面吸附分子的横截面积为 $0.31 \pm 0.01 \text{ nm}^{-2}$ 。

当溶液浓度较高，表面会存在原有溶质分子，此时由如下公式溶液表面吸附分子的横截面积

$$q_c = \frac{1}{N_A \Gamma + (c N_A)^{2/3}}$$

其误差分析公式为

$$\sigma_{q_c} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\Gamma_\infty} N_A}{(\Gamma_\infty N_A + (c N_A)^{2/3})^2}\right)^2 + \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{c^{-1/3} N_A^{2/3} \sigma_c}{(\Gamma_\infty N_A + (c N_A)^{2/3})^2}\right)^2}$$

对各组数据使用如上公式计算。结果如表 3。

表 3: 最大气泡压力法高浓度下的饱和吸附分子横截面积

c/mol · L ⁻¹	q _c /nm ²	σ _{q_c} /nm ²
0.220	0.308	0.008
0.329	0.306	0.008
0.439	0.305	0.008
0.550	0.303	0.008
0.740	0.301	0.008

使用吊片法，使用同样的公式计算溶液表面吸附分子的横截面积

$$q = \frac{1}{N_A \Gamma_\infty} = \frac{1}{5.19 \cdot 10^{-6} \cdot 6.023 \cdot 10^{23}} = 3.20 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 = 0.320 \text{ nm}^2$$

对其进行误差分析

$$\sigma_q = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\Gamma_\infty}}{\Gamma_\infty^2 N_A}\right)^2} = \frac{1.41 \cdot 10^{-7}}{(5.3 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 6.023 \cdot 10^{23}} = 3.85 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 = 0.00385 \text{ nm}^2$$

因此吊片法表面吸附分子的横截面积为 $0.320 \pm 0.004 \text{ nm}^2$ 。

同样地，考虑溶质分子的影响，不同浓度下饱和吸附分子横截面积如下表 4 所示。

表 4: 吊片法高浓度下的饱和吸附分子横截面积

c/mol · L ⁻¹	q _c /nm ²	σ _{q_c} /nm ²
0.220	0.314	0.004
0.329	0.313	0.004
0.439	0.311	0.004
0.550	0.310	0.004
0.740	0.308	0.004

对比忽略分子影响与考虑溶质分子的数据，可以发现在高浓度下，溶质分子的参与会对数据造成较大的偏离，因此在浓度较高时应当考虑溶质分子的影响。

4 实验结果与讨论

4.1 结论

本次实验使用最大气泡压力法与吊片法，测量了纯水以及不同浓度的正丁醇溶液的表面张力大小并通过实验数据，作 $\gamma - \ln c$ 图来计算 $d\gamma/d\ln c$ ，从而求得水的饱和吸附量，并对计算进行误差分析。得到最大气泡压力法饱和吸附量为 $(5.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ，吊片法饱和吸附量为 $(5.19 \pm 0.06) \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。最后，再计算两种方法下吸附分子的横截面积。其中最大气泡压力法表面吸附分子的横截面积为 $0.31 \pm 0.01 \text{ nm}^{-2}$ ，吊片法表面吸附分子的横截面积为 $0.320 \pm 0.004 \text{ nm}^2$ ，并计算了高浓度下考虑溶质分子的横截面积 q_c 。

参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 5.



磁化率的测定

刘松瑞 2100011819

组号: 24 组内编号: 5

化学与分子工程学院

实验日期: 2023 年 12 月 7 日

温度: 20.6 °C

大气压强: 99.70 kPa

摘要: 本实验采用 Guoy 磁天平法, 并以莫尔盐为标准样品, 在室温 $21.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 测得了计算得到硫酸铜的摩尔磁化率 $1.93 \pm 0.04 \times 10^{-8}\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 亚铁氰化钾的摩尔磁化率 $-0.1 \pm 0.1 \times 10^{-8}\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 样品的比磁化率 $1.75 \pm 0.04 \times 10^{-7}\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。计算分析得到硫酸铜的分子磁矩为 $1.89\text{ }\mu\text{B}$, 有一个不成对电子; 亚铁氰化钾为反磁性物质, 没有不成对电子。实验的主要误差来自于质量变化的测量误差。

关键词: Guoy 磁天平法 硫酸铜 磁化率 亚铁氰化钾

1 引言

1.1 实验目的、原理与方法

1.1.1 实验目的

1. 掌握 Guoy 磁天平法测定磁化率的原理与方法。
2. 利用 Guoy 磁天平测定几种固体物质的磁化率，计算其摩尔磁化率，并估算离子的不成对数。

1.1.2 实验原理与方法

实验原理与方法详见预习报告图 1。[1]

【实验步骤】
励磁电流调 0. 工细调最小。干净的空样品管挂于悬线上
调板缝使两磁极等距，调节吊线长使样品管候处于或略
高于板缝中心。
在 $I=0A$ 时称重，再缓慢调 $I=3A/4A$ 称重。工调 $4.5A$
并使停留至少 1min，将工调小，再依次在 $I=4A, 3A, 0A$ 下称
重，同时观察 m 是否随 I 变化。
装莫尔盐粉 5cm 高在 $I=0A, 3A, 4A$ 下测 m 记录 B 与 T
调工 -4.5A，停留调下小工，在 $I=4A, 3A, 0A$ 下测 m ，回扣
仍观察 m 是否变化。
装样品 6cm，同法测。
倒出莫尔盐，样品管用脱脂棉擦净，装入 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 或
 $Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 粉，保持装样高度，粗细程度与莫尔盐一致。
测量。
测样品时每高度测两次，算均值。

图 1：实验的目的与原理

2 实验部分

2.1 实验步骤

实验步骤详见预习报告图 2。

[实验原理]

物质于磁场中被磁化

$$B = B_0 + B' = \mu_0 H + \mu_0 K H$$

摩尔磁化率由此定义为:

$$\chi_m = \frac{\mu}{H}$$

物质分为顺磁性反磁性等磁性类

$$\chi_m = \chi_{m\text{顺}} + \chi_{m\text{反}} = \chi_{m\text{顺}} = \frac{N_A \mu_B^2 \mu_0}{3kT}$$

可得

$$\mu = 791.7 \times \sqrt{\chi_{m\text{顺}} \cdot T \mu_B} = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$$

故有

$$n = (791.7^2 \cdot \chi_{m\text{顺}} \cdot T + 1)^{\frac{1}{2}} - 1$$

Cuoy 天平法 $F = (\Delta m_{\text{样}} - \Delta m_{\text{空}})g = -\frac{1}{2}KA(\text{CH}_4^2 - \text{H}_2^2)$

可以测磁化率

$\text{A}(\text{CH}_4^2 - \text{H}_2^2)$ 不用称标样标定

$$\chi_{m\text{样}} = \chi_{m\text{标}} \cdot \frac{\Delta m_{\text{样}} - \Delta m_{\text{空}}}{\Delta m_{\text{标}} - \Delta m_{\text{空}}} \frac{M_{\text{样}}}{m_{\text{样}}}$$

[实验方法]

采用 Cuoy 天平法, 以 Mohr 盐为标样, 测定磁化率。

图 2: 实验的目的与原理

2.2 仪器与药品

1. 试剂

莫尔盐 (AR), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR), $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AR), 未知样;

2. 仪器

磁天平 (配电子天平), 研钵, 试管。

3 实验现象与数据处理

3.1 数据记录

实验温度为 $T = 20.6^\circ\text{C} = 293.15\text{ K}$ ，实验中物质的质量与磁场强度如表1所示，并计算不同励磁电流下质量变化如表2。

表 1: 实验过程中的磁场强度与各物质的质量

励磁电流/A		0	3	4	4.5	4	3	0
空管	B_0	1.9	218.8	291.0	/	291.4	220.1	2.0
	m	8.5037	8.5026	8.5020	/	8.5020	8.5029	8.5037
莫尔盐	B_0	2.0	218.5	290.9	/	291.4	220.1	2.0
	m	10.5620	10.5950	10.6195	/	10.6196	10.5956	10.5631
	B_0	1.9	219.0	291.3	/	291.9	219.5	2.0
	m	11.0332	11.0681	11.0944	/	11.0950	11.0683	11.0337
硫酸铜	B_0	1.8	219.2	290.8	/	292	220.1	2.0
	m	11.0916	11.0995	11.1050	/	11.1054	11.0995	11.0917
	B_0	1.8	218.8	291.0	/	291.8	219.6	1.8
	m	11.6642	11.6726	11.6787	/	11.6789	11.6727	11.6644
亚铁氰化钾	B_0	1.9	218.7	291.3	/	291.7	219.7	1.9
	m	10.6849	10.6837	10.6829	/	10.6827	10.6838	10.6849
	B_0	1.8	218.8	291.3	/	291.6	220.1	1.8
	m	11.1839	11.1828	11.1815	/	11.1818	11.1826	11.1840
样品	B_0	1.8	219.3	291.1	/	291.8	220.0	1.8
	m	10.6367	10.6488	10.6579	/	10.6578	10.6488	10.6367
	B_0	2.0	219.3	290.9	/	291.8	220.1	1.8
	m	10.5887	10.6010	10.6099	/	10.6102	10.6012	10.5888
	B_0	1.8	218.6	290.8	/	291.5	219.6	2.0
	m	11.1541	11.1675	11.1777	/	11.1778	11.1678	11.1545
	B_0	1.8	219.5	292.0	/	292.0	220.0	1.8
	m	11.1658	11.1791	11.1902	/	11.1901	11.1800	11.1660

3.2 磁化率的计算

由公式，

$$\chi_{Mohr} = \frac{4\pi \cdot 9.500 \times 10^{-6}}{T + 1} = 4.584 \times 10^{-7} m^3 \cdot kg^{-1}$$

计算得到，莫尔盐的磁化率为 $4.584 \times 10^{-7} m^3 \cdot kg^{-1}$ ，通过以下公式可以计算比磁

表 2: 不同条件下样品的质量变化

		m/g	$\Delta m_{3A}/g$	$\Delta m_{4A}/g$	$\Delta m_{4A}/g$	$\Delta m_{3A}/g$	$\Delta m_{0A}/g$
空管		8.5037	-0.0011	-0.0017	-0.0017	-0.0008	0.0000
莫尔盐	5 cm	10.5620	0.0330	0.0575	0.0576	0.0336	0.0011
	6 cm	11.0332	0.0349	0.0612	0.0618	0.0351	0.0005
硫酸铜	5 cm	11.0916	0.0079	0.0134	0.0138	0.0079	0.0001
	6 cm	11.6642	0.0084	0.0145	0.0147	0.0085	0.0002
亚铁氰化钾	5 cm	10.6849	-0.0012	-0.0020	-0.0022	-0.0011	0.0000
	6 cm	11.1839	-0.0011	-0.0024	-0.0021	-0.0013	0.0001
样品	5 cm	10.6367	0.0121	0.0212	0.0211	0.0121	0.0000
	5 cm	10.5887	0.0123	0.0212	0.0215	0.0125	0.0001
	6 cm	11.1541	0.0134	0.0236	0.0237	0.0137	0.0004
	6 cm	11.1658	0.0133	0.0244	0.0243	0.0142	0.0002

化率

$$\dot{\chi}_{m_{sample}} = \chi_{m_{standard}} \frac{\Delta m_{sample} - \Delta m_{blank}}{\Delta m_{standard} - \Delta m_{blank}} \times \frac{m_{standard}}{m_{sample}}$$

样品的磁化率可以由下计算得到

$$\chi_{m_{sample}} = \dot{\chi}_{m_{sample}} \times M_{sample}$$

计算得到硫酸铜、亚铁氰化钾在不同条件下的摩尔磁化率如下表 3 所示，由于不知道样品的摩尔质量，因此只能计算得到比磁化率如下表 4 所示

表 3: 硫酸铜、亚铁氰化钾在不同条件下的摩尔磁化率

样品	样品高度	励磁电流	$\chi/10^{-8}m^3 \cdot mol^{-1}$
硫酸铜	5 cm	3A	1.90
		4A	1.90
	6 cm	3A	1.94
		4A	1.96
亚铁氰化钾	5 cm	3A	-0.03
		4A	-0.06
	6 cm	3A	0.00
		4A	-0.13

观察各个样品的摩尔磁化率与比磁化率，硫酸铜与未知样的平行度较好，极差均在 $0.1 \times 10^{-8}m^3 \cdot mol^{-1}$ 与 $0.1 \times 10^{-7}m^3 \cdot kg^{-1}$ 以内

表 4: 未知样的比磁化率

	$\chi_{3A}' / 10^{-7} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	$\chi_{4A}' / 10^{-7} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	$\chi_{4A}' / 10^{-7} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	$\chi_{3A}' / 10^{-7} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
5 cm	1.71	1.71	1.70	1.66
5 cm	1.78	1.75	1.77	1.75
6 cm	1.76	1.76	1.75	1.77
6 cm	1.74	1.81	1.78	1.82

由于下行时样品会存在剩磁现象，因此只取硫酸铜与亚铁氰化钾的上行部分求平均值，得：

$$\chi_{\text{CuSO}_4} = 1.93 \times 10^{-8} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\chi_{\text{KFe}(\text{CN})_6} = -0.06 \times 10^{-8} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

同样地我们对样品的比磁化率求平均值，得：

$$\chi_{\text{sample}}' = 1.75 \times 10^{-8} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

3.3 分子磁矩与单电子数的计算

由公式，

$$\mu = 797.7 \times \sqrt{\frac{\chi_p}{\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \frac{\text{T}}{\text{K}}} \mu_B$$

由表 3 的数据，可以计算得到硫酸铜的分子磁矩如下表 5。

表 5: 硫酸铜在不同条件下的分子磁矩

	μ_{3A}/μ_B	μ_{4A}/μ_B
5 cm	1.88	1.88
6 cm	1.90	1.91

可以得到硫酸铜的平均磁矩为 $1.89 \mu_B$ 。

若将亚铁氰化钾的数据代入公式中，根号下为负数，没有意义。这是由于亚铁氰化钾是一种反磁性物质，测得的 χ_m 为反磁性的磁矩 χ_d ，因此亚铁氰化钾的分子磁矩是 0，无单电子。

又由于

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

可以计算硫酸铜的单电子数如下表 6 所示。

表 6: 硫酸铜在不同条件下的单电子数

	n_{3A}	n_{4A}
5 cm	1.13	1.13
6 cm	1.15	1.16

可以得到硫酸铜的测量的平均单电子数为 1.14，因此硫酸铜分子的单电子数为 1 个，这与硫酸铜的实际分子结构相吻合。

由于未知样的摩尔质量未知，因此无法进行分子磁矩与不成对电子数的计算。

3.4 误差计算

本次实验误差的主要来源为磁场强度的误差，天平称量的误差。查阅^[2]文献，可以得到

$$\chi_{\text{CuSO}_4}^0 = 1.835 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

虽然实验所用的天平较为精准，为万分之一分析天平，但是由于实验中样品在磁场下的质量变化很小，称量误差仍然较大，称量误差为 $\pm 0.1 \text{ mg}$ 。

$$\chi_{m_{sample}} = \chi_{m_{standard}} \frac{\Delta m_{sample} - \Delta m_{blank}}{\Delta m_{standard} - \Delta m_{blank}} \times \frac{m_{standard} M_{sample}}{m_{sample}}$$

$$\sigma_{m_{standard}} = \sqrt{2} \sigma_m = 0.1 \text{ mg}$$

$$\sigma_{m_{sample}} = \sqrt{2} \sigma_m = 0.1 \text{ mg}$$

$$\sigma_{\Delta m_{sample} - \Delta m_{blank}} = \sigma_{\Delta m_{standard} - \Delta m_{blank}} = \sqrt{4} \sigma_m = 0.2 \text{ mg}$$

$$\begin{aligned} \sigma_\chi &= \chi_{m_{sample}} \sqrt{\left(\frac{\sigma_{m_{standard}}}{m_{standard}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{m_{sample}}}{m_{sample}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta m_{sample} - \Delta m_{blank}}}{\Delta m_{sample} - \Delta m_{blank}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta m_{standard} - \Delta m_{blank}}}{\Delta m_{standard} - \Delta m_{blank}}\right)^2} \\ &= 0.04 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\chi_{\text{CuSO}_4} = 1.93 \pm 0.04 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算得到硫酸铜的摩尔磁化率 $1.93 \pm 0.04 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，然后同理得到亚铁氰化钾的摩尔磁化率 $-0.1 \pm 0.1 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，样品的比磁化率 $1.75 \pm 0.04 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。可以看出，亚铁氰化钾的摩尔磁化率测量误差较大，这是因为亚铁氰化钾的摩尔磁化率很低，测量时质量变化很小，导致质量变化的相对误差很大。

可能的误差来源有：

1. 每次装样的时候都要求粗细紧密程度一致，但实际操作误差很大。
2. 由于磁滞效应，在励磁电流减小的过程中，读数可能会偏大。
3. 电流调至相同值时，磁场强度存在波动。
4. 样品管每次悬挂的高度不一定相同。

4 实验结果与讨论

4.1 结论

本实验采用 Guoy 磁天平法，并以莫尔盐为标准样品，在室温 $21.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下，测得了计算得到硫酸铜的摩尔磁化率 $1.93 \pm 0.04 \times 10^{-8}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，亚铁氰化钾的摩尔磁化率 $-0.1 \pm 0.1 \times 10^{-8}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，样品的比磁化率 $1.75 \pm 0.04 \times 10^{-7}\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。计算分析得到硫酸铜的分子磁矩为 $1.89\text{ }\mu\text{B}$ ，有一个不成对电子；亚铁氰化钾为反磁性物质，没有不成对电子。实验的主要误差来自于质量变化的测量误差。

5 附录

[数据记录]										
I/A	0.30	3.218.8	4.291.0	4.5	4	3	0	2.3		
空	B/mT	0.20	2.18.6.	290.9	>	291.4	220.1	2.0		
m/g	8.5002	8.5026	8.5020	>	8.5020	8.5029	8.5026			
5cm	B/mT	2.0	218.5.	290.9	>	291.4	220.1	2.0	37	
Mohr盐	5cm	m/g	10.5620	10.5850	10.6185	>	10.6196	10.5956	10.5631	
6cm	B0	1.9	219.1	291.3	>	291.9	219.5	2.0		
m	11.0332	11.0681	11.0944	>	11.0950	11.0683	11.0337			
CuSO ₄	5cm	B0	1.8	219.2	290.8	>	292.0	220.1	2.0	1.8
m	11.0916	11.0995	11.1050	>	11.1054	11.0995	11.0917			
6cm	B0	1.8	218.8	291.0	>	291.8	219.6	1.8		
m	11.1642	11.1726	11.1786	>	11.1789	11.1727	11.1632			
Fe(ОН) ₃	5cm	B0	1.9	218.7	291.3	>	291.7	219.7	1.9	44
m	10.6848	10.6838	10.6829	>	10.6827	10.6838	10.6849			
6cm	B0	1.8	218.8	291.3	>	291.6	220.1	1.8		
m	11.1824	11.1828	11.1815	>	11.1818	11.1826	11.1822			
未知	5cm	B0	1.8	219.3	291.1	>	291.8	220.0	1.8	
m	10.6363	10.6488	10.6579	>	10.6578	10.6488	10.6367			
未知	5cm	B0	2.0	219.3	290.9	>	291.8	220.1	1.8	
m	10.5887	10.6010	10.6099	>	10.6102	10.6012	10.5888			
未知	6cm	B0	1.8	218.6	290.8	>	291.5	219.6		
m	11.1541	11.1675	11.1777	>	11.1778	11.1678	11.1545			
未知	6cm	B0	1.8	219.5	292.0	>	292.0	220.0	1.8	
m	11.1658	11.1791	11.1902	>	11.1901	11.1800	11.1660			
未知	5cm	B0	avg	m	10.6127	10.6249	10.6339	1.71×10^{-6}		
未知	6cm	B0	avg	m	11.1800	11.1733	11.1840	1.51×10^{-6}		

图 3: 数据记录图片

参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 5.
- [2] WEAST, ROBERTC. Crc handbook of chemistry and physics[M]. CRC handbook of chemistry and physics, 1988.



北京大学
PEKING UNIVERSITY

Fe(OH)₃溶胶的制备与性质研究

刘松瑞 2100011819

组号: 24 组内编号: 5 合作者: 万乘

化学与分子工程学院

实验日期: 2023 年 10 月 25 日

温度: 21.25 °C

大气压强: 101.74 kPa

关键词: 氢氧化铁溶胶 电导 聚沉 电泳 ζ 电势

摘要: 本次实验中, 首先通过水解 FeCl₃ 制备 Fe(OH)₃ 溶胶, 然后使用透析法纯化溶胶至符合电泳的电导率要求。然后使用电泳法实验测定 Fe(OH)₃ 溶胶的 ζ 电势, 但是与文献值对比存在较大误差, 产生误差的原因可能有: 界面清晰度较差, 第二次测量吸出了一定量辅助液-胶体混合物, 电泳时温度、浓度与 pH 值的影响等等。

1 引言

1.1 实验目的与原理

实验目的与原理详见预习报告图 1。[1]

【实验目的】

1. 了解溶胶性质特点和制备方法与原理
2. 凝胶法进行制备并用透析净化。
3. 掌握界面电泳法测 Fe(OH)_3 胶体的电动势及相关原理
4. 了解电解质对溶液胶体稳定性的影响。

【实验原理】

1. 溶胶及其性质。
胶粒大小在 $1\text{-}100\text{ nm}$ 之间，存在巨大的表面积，热力学不稳定。 Fe(OH)_3 是液溶胶。
- (1) 光学性质：丁达尔效应。
- (2) 电学性质：带负电，有双电层结构与电动势。
2. 测定 Zeta 电势。
$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r}$$

 ϵ_r : 相对介电常数 ϵ_0 : 真空介电常数。
- 静电驱动力 $f_1 = Eq$ $\Rightarrow \zeta = \frac{K\pi\eta v}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r}$
- 摩擦阻力 $f_2 = K\pi\eta rv$
- K : 常数 v : 粒子速度 η : 介质粘度 $E = \frac{\varphi}{r}$
3. 聚沉：发生沉降，价数 \rightarrow 聚沉能力 \uparrow 。
4. 制备
利用 FeCl_3 溶液水解得到不溶解的 Fe(OH)_3 ，再凝结形成溶胶。
$$\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 3\text{HCl}$$

$$\text{Fe(OH)}_3(\text{胶体}) + \text{HCl} \xrightarrow{\text{聚沉}} \text{FeOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{FeOCl} \rightarrow \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$$
- 使用半透膜纯化

图 1：实验的目的与原理

1.2 实验方法

制备并纯化 Fe(OH)_3 胶体，并使用上一组同学制备的 Fe(OH)_3 胶体进行电泳实验。

2 实验部分

2.1 实验步骤

实验步骤详见预习报告图 2 与图 3。

- 实验步骤
- ① Fe(OH)₃制备
清洗仪器，在 250mL 烧瓶中加入 100mL 蒸馏水，加热沸腾，
一边搅拌，一边缓慢滴加 10% FeCl₃ 5mL。
↓
微沸 5min，得到 Fe(OH)₃ aq
- ② 胶体纯化
1) 处理透析袋
根据需要剪下合适的透析袋，水浸泡至柔软。
↓
一端夹好，放入离子水试漏。
2) 纯化
Fe(OH)₃ 倒入透析袋，另一端夹好，测试是否漏液。
↓
透析袋置于 60-80°C H₂O 的 600-1000mL 烧杯，开磁搅拌。
↓
前 1h，20min 换一次水，用 KSCN 检验 Fe³⁺，AgNO₃ 检验 Cl⁻。
↓
用电导仪，缓慢换水，至透析液电导小于 30 μS/cm
- ③ 电泳
配制电导值与胶体电导相同的 KCl 溶液 / 透析液。
↓
彻底清洗电泳管至不挂壁。
↓
电泳固定于支架，中间管加入淀粉至 4cm。
↓
滴管交替添加辅助液至 8-9cm。
↓
打开电泳仪，U=100V 插入两管液面下 1cm，记录。

图 2：实验步骤

电极位置与界面位置 将电极插入电泳仪+ -插孔，开始电泳，并计时，观察溶胶与辅助液的界面位置，每隔约1min 分别记录正负两极的界面位置。

关闭电源，测三次两电极距离。

图 3：实验步骤（续）

2.2 仪器与药品

1. 试剂

10% FeCl_3 溶液， $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液， $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN 溶液， $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液，尿素。

2. 仪器

滴管，单口烧瓶，烧杯，试管，5 mL 量筒，透析袋，透析袋夹子；电加热套，电磁搅拌器，电导率仪，U 形电泳管，稳压电泳仪，铂电极，水浴锅，秒表，电子天平。

3 实验现象与数据处理

3.1 Fe(OH)_3 溶胶的制备与纯化

在煮沸的去离子水中滴加 FeCl_3 得到红棕色 Fe(OH)_3 溶胶后，对其进行透析纯化。透析过程中，每间隔一定时间更换一次水，并用试剂检测透析液中的残余离子或用电导率仪测量透析液和溶胶的电导率，相关数据记录于表 1 中。

表 1：溶胶的热透析数据

次数	t/min	Fe^{3+}	Cl^-	透析液电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	溶胶电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
0	0	-	+	-	-
1	17	-	+	-	-
2	54	-	+	-	-
3	82	-	+	-	-
4	100	-	+	-	-
5	122	-	+	24.9	-
6	150	-	+	<30	-
7	194	-	+	<20	-
8	216	-	-	-	156.9

表中 Fe^{3+} 与 Cl^- 两列，+ 表明滴加 KSCN 溶液或 AgNO_3 溶液有沉淀析出，- 表示无沉淀析出。由于使用的透析袋过于陈旧，出现很多破损与漏液现象。因此在第五次换水后，我们更换了透析袋。由于透析过程中，透析液的电导率在时刻地变化，因此在第六组之后仅描述一个大致的范围。在经过 216 分钟透析后，得到溶胶电导率为 $156.9 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的红棕色 Fe(OH)_3 溶胶。

3.2 测量 Fe(OH)_3 溶胶的 ζ 电势

测量待测溶胶的电导率为 $25.6 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，为使得其液面更加清晰，向溶液中加入 0.98 g 尿素。在加入尿素后，可能是由于加入过程中引入了电解质杂质，溶胶发生了聚沉，产生大量絮状沉淀，无法继续实验。更换溶胶，测量待测溶胶的电导率为 $20.5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，配置电导率为 $20.8 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 KCl 溶液辅助液，未加入尿素。

在第一次测定时，由于加入辅助液速度过快与未使用尿素保护等原因，使得胶体界面模糊无法进行读数。吸出一定量辅助液-胶体混合物，再小心地滴加辅助液，进行第二次测量。由于界面清晰度依旧有限，测量的数据仅保留两位有效数字。测得电极位置 $h_{(-)} = 7.90 \text{ cm}$, $h_{(+)} = 8.00 \text{ cm}$ 。用软尺测量两电极之间的距离，如下表 2 所示。可得 $\bar{l} = 22.84 \text{ cm}$, $\sigma_l = 0.09 \text{ cm}$ 。因此得到电极间的距离为 $(22.84 \pm 0.09) \text{ cm}$ 。

表 2: 电极间距离测量数据

次数	l/cm
1	22.87
2	22.90
3	22.74

电泳时两极间电势差恒定为 103 V ，电泳实验结果如下表 3 所示。

利用如上数据，作 $\Delta h_{(-)} - t$ 图与 $\Delta h_{(+)} - t$ 图，并对其进行线性回归，如下图 4 所示得到

$$\Delta h_{(-)} = (0.129 \pm 0.006)t + 0.089 \pm 0.034 \quad R^2 = 0.978$$

$$\Delta h_{(+)} = (0.181 \pm 0.005)t + 0.075 \pm 0.029 \quad R^2 = 0.991$$

在电泳过程中，正负极均出现细密的气泡。由于氢氧化铁溶胶粒子带正电，会向负极迁移，因此正极界面下降，负极界面上升，在负极一侧逐渐出现絮状沉淀。

由于界面清晰度的原因，负极界面较为模糊，因此数据线性程度不佳， $R^2 = 0.978$ 。因此后续我们采用正极的线性回归数据进行计算。电泳实验中的界面迁移速度可作为胶粒的电迁移速度，因此 $v = 0.181 \pm 0.005 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$

表 3: 溶胶电泳速率测定数据

t/min	$h_{(-)}/\text{cm}$	$\Delta h_{(-)}/\text{cm}$	$h_{(+)} / \text{cm}$	$\Delta h_{(+)} / \text{cm}$
0	3.8	0.0	3.8	0.0
1	4.0	0.2	3.5	0.3
2	4.2	0.4	3.4	0.4
3	4.3	0.5	3.1	0.7
4	4.5	0.7	3.0	0.8
5	4.5	0.7	2.8	1.0
6	4.7	0.9	2.6	1.2
7	4.8	1.0	2.5	1.3
8	4.9	1.1	2.3	1.5
9	5.0	1.2	2.1	1.7

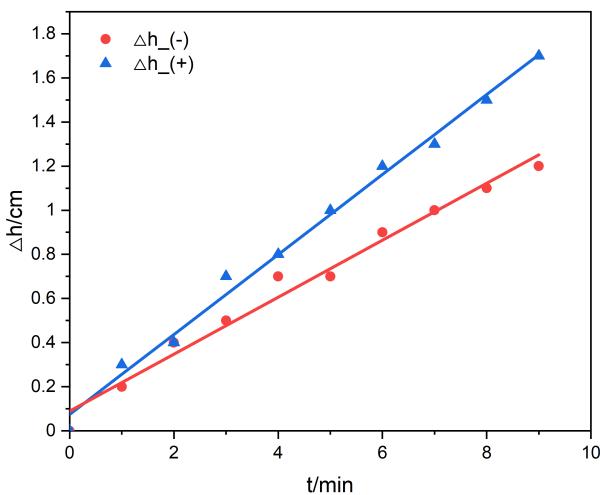


图 4: $\Delta h - t$ 图

Fe(OH)_3 溶胶 ζ 电势的计算公式为

$$\zeta = \frac{K\pi\eta\nu}{4\pi E\epsilon_r\epsilon_0} = \frac{\eta\nu l}{\varphi\epsilon_r\epsilon_0}$$

其中 K 为粒子形状常数，对于 Fe(OH)_3 为 4， η 为介质粘度， ν 为胶体运动速度， φ 为电极间电势差。查阅文献可得^[2]，在 20°C ， 100 kPa 时，水的粘度系数为 $\eta = 1.0016 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，水的相对介电常数为 $\epsilon_r = 80.223$ 。因此可以计算得到

$$\begin{aligned}\zeta &= \frac{\eta\nu l}{\varphi\epsilon_r\epsilon_0} = \frac{1.0016 \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot 0.181 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 22.84 \text{ cm}}{103 \text{ V} \cdot 80.223 \cdot 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}} = 0.09432 \text{ V} \\ \sigma_\zeta &= \zeta \sqrt{\left(\frac{\sigma_\nu}{\nu}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_l}{l}\right)^2} = 0.0026 \text{ V}\end{aligned}$$

由此可得，测量得到的电动电势为 94 ± 3 mV

4 实验结果与讨论

4.1 讨论

4.1.1 误差分析

本次实验中，测量得到 ζ 电势为 94 ± 3 mV。查阅文献^[3]，可以得到理想条件下电泳法测得的 ζ 电势应为 43.0 mV 左右。因此本次实验存在较大的误差。

误差的主要来源为滴加辅助液的速率过快，导致界面清晰度较差，难以分辨正负极界面导致无法准确读数。此外，第二次测量吸出一定量辅助液-胶体混合物这对胶体的量产生影响，第一次测定已经对溶胶进行了部分电解，负极已经产生了一些絮状沉淀。即使交换正负极也会对测量产生不可忽略的影响。另外根据文献中的讨论可知^[3]，溶液的浓度，电解的 pH 值，溶胶的电导率均会对胶体的 ζ 电势产生影响，因此在特定的温度、浓度与 pH 值等条件下才能准确地反应测量 ζ 电势的误差。

4.1.2 聚沉原因

在第一次测定前，我们将尿素加入溶胶中来提高界面的清晰度，不料在加入尿素之后却发生了聚沉。经过分析讨论，产生聚沉可能有以下原因：仪器未清洗足够干净引入了电解质，使得胶体聚沉；加入尿素的过程中引入了杂质导致聚沉；在转移的过程中发生震荡等引起溶胶聚沉；该组同学制备溶胶不稳定。

4.1.3 改进方案

本次实验中透析法纯化 Fe(OH)_3 溶胶消耗了大量的时间，因此可以考虑通过改进实验方案来提高效率。文献提出了一种使用 1:1 强酸、强碱型离子交换树脂对其纯化的方法，能较好地解决透析法时间过长、操作繁复的问题。^[4] 具体操作为将混合树脂装入漏斗中，底部加少量玻璃纤维以避免树脂流失，控制溶胶流速在胶体稳定性不被破坏的范围内，反复倒入溶胶至溶胶电导率达到电泳实验要求。

本次试验的另一大难点为保证电泳法中胶体与辅助液的界面清晰，在实验中采用了加入一定量尿素来提高溶胶的密度，使溶胶和辅助液更好的分层。另外还可以使用注射器等方法减少液体的流量，避免冲坏界面。

4.2 结论

本次实验中，首先通过水解 FeCl_3 制备 Fe(OH)_3 溶胶，然后使用透析法纯化 Fe(OH)_3 溶胶，得到溶胶电导率为 $156.9 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的红棕色 Fe(OH)_3 溶胶。然后使用电泳法实验测定 Fe(OH)_3 溶胶的 ζ 电势，测量得到的电动电势为 $94 \pm 3 \text{ mV}$ 。实验中产生误差的原因可能有：界面清晰度较差，第二次测量吸出了一定量辅助液-胶体混合物，电泳时温度、浓度与 pH 值的影响等等。

参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 5.
- [2] WEAST, ROBERTC. Crc handbook of chemistry and physics[M]. CRC handbook of chemistry and physics, 1988.
- [3] 沈鹤柏. 关于氢氧化铁溶胶电泳实验的几个问题[J]. 大学化学, 1992(2): 43.
- [4] 范文琴, 周晓慧. Fe(OH)_3 溶胶制备及其纯化新方法[J]. 大连交通大学学报, 2009, 30(1): 38-40.



稀溶液法测定极性分子的偶极矩

刘松瑞 2100011819

组号: 24 组内编号: 5

化学与分子工程学院

实验日期: 2023 年 12 月 14 日

温度: 18.0 °C

大气压强: 102.21 kPa

摘要: 本实验通过稀溶液法测定正丁醇的偶极矩，通过测定密度和电容，求出其总摩尔极化度为 $(8.5 \pm 0.6) \times 10^{-5} m^3/mol$ ；利用阿贝折射仪测定正丁醇的折射率，进而求出其电子极化度也就是摩尔折射度为 $(2.2281 \pm 0.0007) \times 10^{-5} m^2 \cdot mol^{-1}$ 。进一步计算其偶极矩为 $(1.72 \pm 0.08)D$ 。实验的误差主要来自于电容的测量和实验的原理误差，可以通过减小实验体系的浓度，维持实验温度为一定值，来提高偶极矩的测量准确性。

关键词: 偶极矩 正丁醇 介电常数 折射率

1 引言

1.1 实验目的、原理与方法

实验目的、原理与方法详见预习报告图 1。[1]

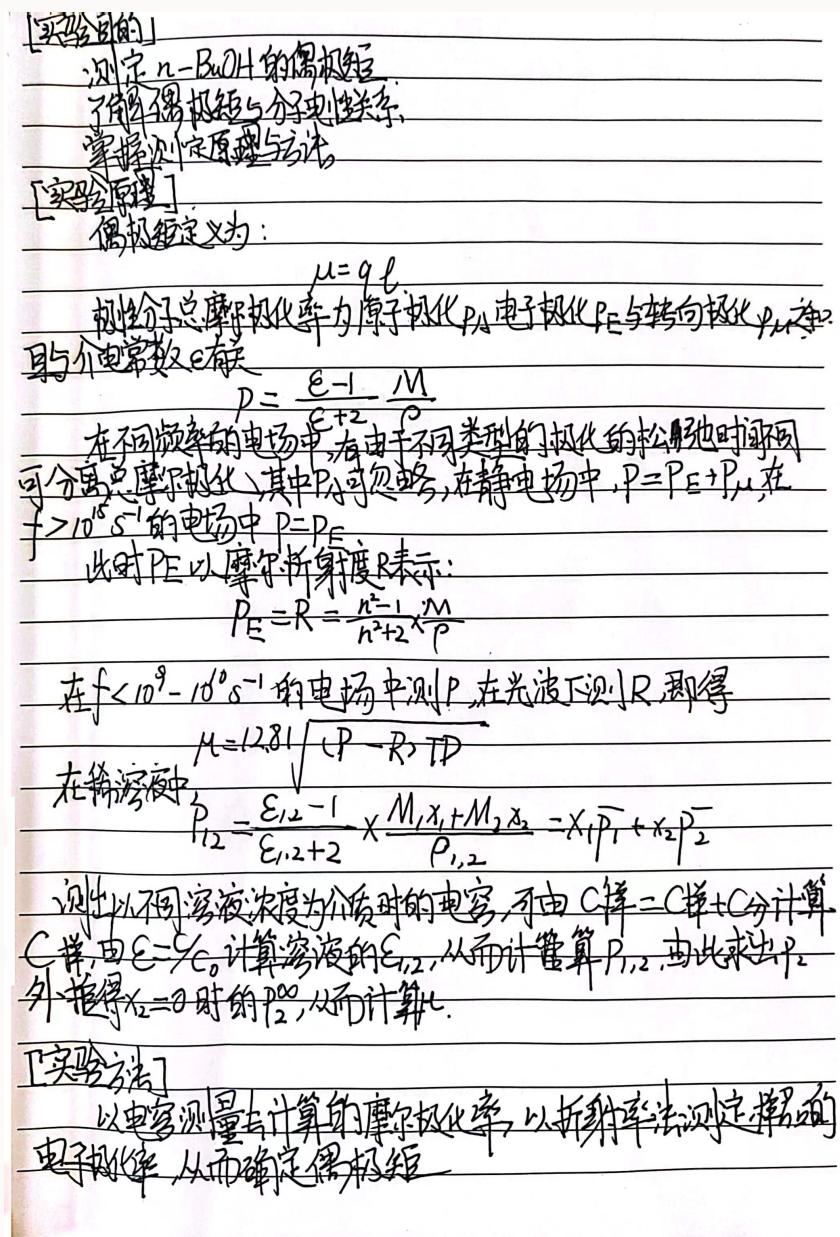


图 1：实验的目的与原理

2 实验部分

2.1 实验步骤

实验步骤详见预习报告图 2。

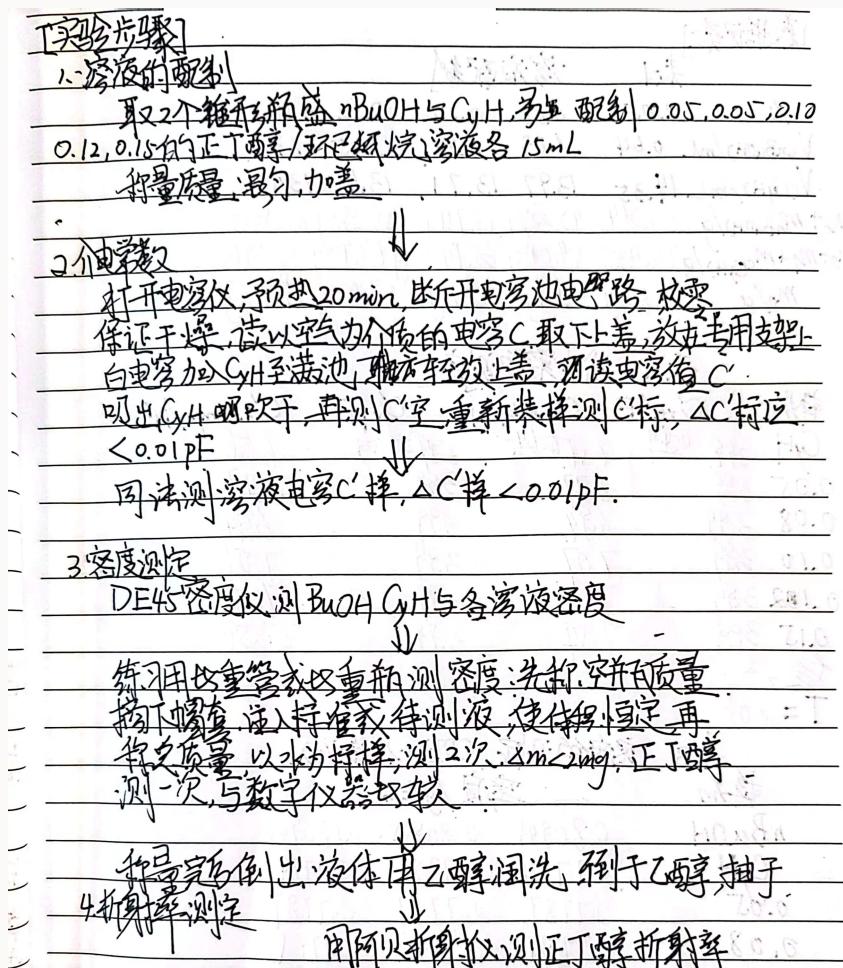


图 2：实验的目的与原理

2.2 仪器与药品

1. 试剂

正丁醇，环己烷，丙酮，乙醇。

2. 仪器

PCM-1 型精密电容测量仪，电容池，注射器，洗耳球，50 mL 磨口锥形瓶（7 个），滴管，吸量管，烧杯（50 mL, 200 mL 各 1 个），电子天平，阿贝折射仪，循环水真空泵，DE45 型数字密度计，D50 型数字密度计。

3 实验现象与数据处理

3.1 溶液配制

配置不同浓度的正丁醇溶液，实验记录空瓶重，加入正丁醇的瓶重与加入正丁醇与环己烷的瓶重。可以计算瓶中正丁醇与环己烷的重量与正丁醇摩尔分数，列于表 1 中

$$x = \frac{m_{BuOH}/M_{BuOH}}{m_{BuOH}/M_{BuOH} + m_{CyH}/M_{CyH}} \quad (1)$$

表 1: 称量数据和各溶液的摩尔分数

x_0	V_{BuOH}	V_{CyH}	m_{BuOH}	m_{CyH}	x
0.05	0.64	14.35	0.590	13.710	0.049
0.08	1.03	13.97	0.950	12.940	0.078
0.10	1.29	13.71	1.190	12.420	0.098
0.12	1.55	13.45	1.430	11.900	0.117
0.15	1.95	13.05	1.800	11.100	0.149

3.2 电容测量与介电常数计算

通过实验测得电容的实验数据列于表 2。

表 2: 以不同物质为介质的电容数值

x	C'_0/pF	C'_{sample}/pF	C'_0/pF	C'_{sample}/pF	$\overline{C'_{sample}}/pF$
0.000	3.99	6.56	3.99	6.56	6.56
0.049	3.99	6.77	3.99	6.77	6.77
0.078	3.99	6.94	3.99	6.94	6.94
0.098	3.99	7.07	3.99	7.07	7.07
0.117	3.99	7.20	3.99	7.20	7.20
0.149	3.99	7.54	3.99	7.54	7.54

环己烷的相对介电常数可以由经验公式给出，并将其作为标准介电常数

$$\varepsilon_{CyH} = 2.023 - 0.0016(T - 293) = 2.026 \text{ pF} = \varepsilon_{standard} \quad (2)$$

实测平均空气电容可以计算得到

$$C'_{air} = \bar{C}'_0 = 3.99 \text{ pF}$$

分布电容为

$$C_d = C'_{air} - \frac{\overline{C'_{standard}} - C'_{air}}{\varepsilon_{standard} - 1} = 1.49 \text{ pF} \quad (3)$$

又由于

$$C_{sample} = \overline{C'_{sample}} - C_d \quad (4)$$

由公式4，可以推导

$$\varepsilon = \frac{C_{sample}}{C_{air}} = \frac{\overline{C'_{sample}} - C_d}{\overline{C'_{air}} - C_d} \quad (5)$$

可以计算各个溶液的相对介电常数，如表 3 所示。

表 3：以不同物质为介质的介电常数

x	ε
0.000	2.0262
0.049	2.110053
0.078	2.177934
0.098	2.229843
0.117	2.281752
0.149	2.417514

3.3 密度测量

表 4：环己烷、正丁醇和不同浓度溶液的密度

x	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	$\bar{\rho}/g \cdot cm^{-3}$		
0.000	0.7784	0.7784	0.7784	0.7784
0.049	0.7787	0.7787	0.7787	0.7787
0.078	0.7791	0.7791	0.7791	0.7791
0.098	0.7794	0.7795	0.7795	0.7795
0.117	0.7797	0.7798	0.7798	0.7798
0.149	0.7803	0.7804	0.7804	0.7804
1.000	0.80945	0.80945	0.80944	0.80945

测量密度时，测量纯正丁醇时首先使用了 DE45 型数字密度计，测量其他样品时，由于仪器被占用，使用 D50 型数字密度计。得到的结果如表 4，表中可以看出 DE45 型数字密度计较为精准，可以确定溶液的密度至五位有效数字，D50 型数字密度计可以确定溶液的密度至四位有效数字。

此外，还使用了密度计来测量了正丁醇的密度。查阅文献^[2]，可以得到水在 18 °C 时，密度为 0.99860 g/cm³。由公式

$$\rho_{BuOH} = \frac{m_{BuOH}}{m_{H_2O}} \rho_{H_2O} = 0.817 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (6)$$

可以计算得到正丁醇密度为 $0.8173 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。与机器测量结果相近，误差可能来源于未能干燥完全、与称量误差等。

表 5: 比重管测定正丁醇密度

	m_0/g	$m_{(l)} + m_0/\text{g}$	$m_{(l)}/\text{g}$
H_2O	20.840	25.345	4.505
H_2O	20.840	25.344	4.504
BuOH	20.841	24.523	3.682

3.4 折射率的测量

使用阿贝折射仪测定折射率的结果如下表 6 所示，可以得到正丁醇的折射率为 1.4012° 。

表 6: 正丁醇的折射率测量

	α_{BuOH}	$\overline{\alpha}_{\text{BuOH}}$
1	1.4012	
2	1.4011	1.4012
3	1.4012	

因此，我们可以计算正丁醇的折射度，正丁醇的电子极化度可以使用折射度来表示。笔者选取机器测量的密度计算，公式为

$$P_E = R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{\rho} = 2.2281 \times 10^{-5} \text{ } m^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (7)$$

因此，我们得到正丁醇的折射度为 $2.2281 \times 10^{-5} \text{ } m^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3.5 偶极矩计算

作出 $\varepsilon - x$ 与 $\rho - x$ 图，线性方程如下表所示。

$$\varepsilon = 1.94 \pm 0.03 + (3.0 \pm 0.3) * x \quad R^2 = 0.95$$

$$\rho = 0.77783 \pm 0.00006 + (0.0168 \pm 0.0006) * x \quad R^2 = 0.995$$

得到两条直线的截距与斜率

$$\varepsilon_1 = 1.94 \pm 0.03 \quad a = 3.0 \pm 0.3$$

$$\rho_1 = 0.77783 \pm 0.00006 \text{ } kg/m^3 \quad b = 0.0168 \pm 0.0006 \text{ } kg/m^3$$

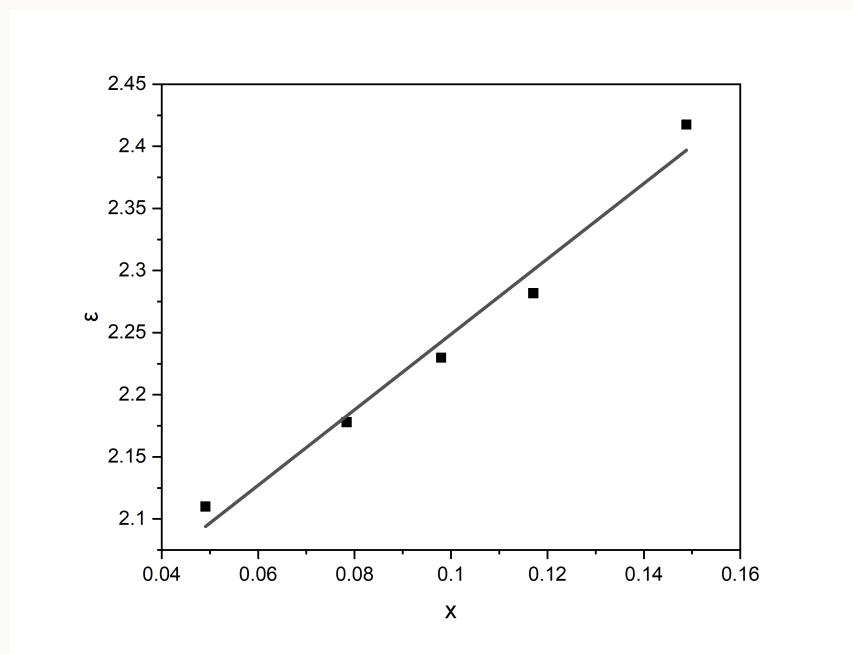


图 3: 相对介电常数与浓度关系

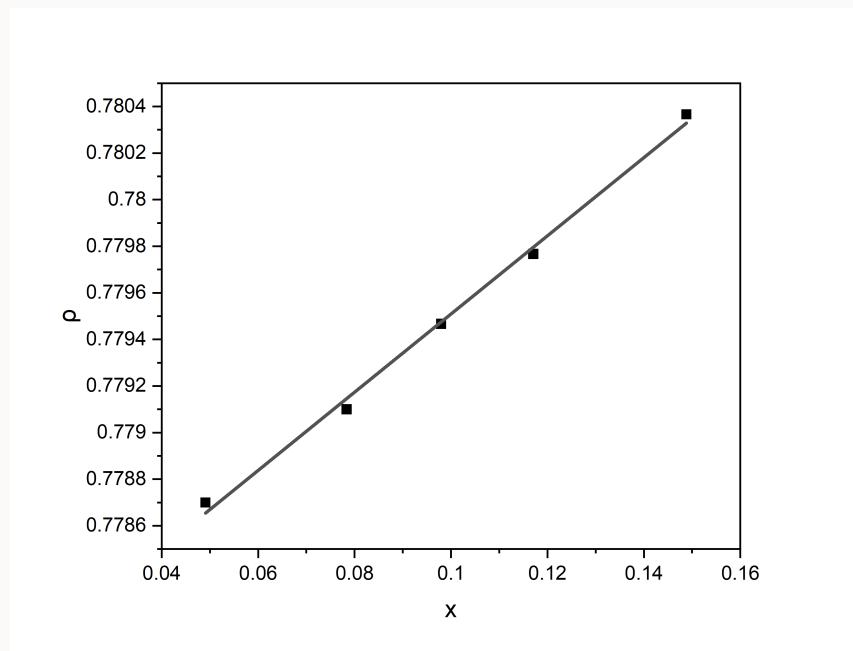


图 4: 密度与浓度关系

由公式

$$\bar{P}_2^\infty = A(M_2 - bB) + aC \quad (8)$$

其中

$$A = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \times \frac{1}{\rho_1} = 3.06 \times 10^{-4} m^3/kg$$

$$B = \frac{M_1}{\rho_1} = 1.082 \times 10^{-4} m^3/mol$$

$$C = \frac{3M_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2 \rho_1} = 2.09 \times 10^{-5}$$

因此代入公式 8 ,

$$\bar{P}_2^\infty = A(M_2 - bB) + aC = 8.48 \times 10^{-5} m^3/mol$$

得到 \bar{P}_2^∞ 为 $8.48 \times 10^{-5} m^3/mol$, 由公式

$$\mu = 12.81 \sqrt{(\bar{P}_2^\infty - R)T} = 1.72D \quad (9)$$

得到正丁醇的偶极矩为 1.72 D。由文献^[2]，正丁醇的偶极矩为 1.66 D，实验值与理论值有一定偏差，误差分析详见讨论部分。

4 实验结果与讨论

4.1 讨论

4.1.1 误差分析

实验中计算了正丁醇的折射度，计算其误差为

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{\rho} = 2.2281 \times 10^{-5} m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\sigma_R = \sqrt{(\sigma_n \frac{\partial R}{\partial n})^2 + (\sigma_\rho \frac{\partial R}{\partial \rho})^2} = 7 \times 10^{-9} m^2 \cdot mol^{-1}$$

因此，我们得到正丁醇的折射度为 $(2.2281 \pm 0.0007) \times 10^{-5} m^2 \cdot mol^{-1}$

计算 \bar{P}_2^∞ 误差为

$$\sigma_{\bar{P}_2^\infty} = \sqrt{(\sigma_a \frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial a})^2 + (\sigma_b \frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial b})^2 + (\sigma_{\varepsilon_1} \frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial \varepsilon_1})^2 + (\sigma_{\rho_1} \frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial \rho_1})^2}$$

$$= \sqrt{(\sigma_a C)^2 + (\sigma_b AB)^2 + (\sigma_{\varepsilon_1} \frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial \varepsilon_1})^2 + (\sigma_{\rho_1} \frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial \rho_1})^2}$$

$$\sigma_{\varepsilon_1} = 0.03 \quad \sigma_a = 0.3$$

$$\sigma_{\rho_1} = 0.00006 \text{ kg/m}^3 \quad \sigma_b = 0.0006 \text{ kg/m}^3$$

$$\sigma_{\bar{P}_2^\infty} = 6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

得到 \bar{P}_2^∞ 为 $(8.5 \pm 0.6) \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$

$$\sigma_\mu = \sqrt{(\sigma_{\bar{P}_2^\infty} \frac{\partial \mu}{\partial \bar{P}_2^\infty})^2 + (\sigma_R \frac{\partial \mu}{\partial R})^2} = 0.08D$$

因此偶极矩为 $(1.72 \pm 0.08)D$ 。

4.2 误差讨论

得到正丁醇的偶极矩为 $(1.72 \pm 0.08)D$ 。由文献^[2]，正丁醇的偶极矩为 1.66 D，实验值的误差与偏差都很大，可能的原因如下

1. 本实验在计算中忽略了原子极化率，在总摩尔极化率中原子极化率大概占 5~15%，因此将引入较大的偏差，如果假设原子极化率占诱导极化率的 5%，则偶极矩为

$$\mu = 12.81 \sqrt{(\bar{P}_2^\infty \times 0.9 - R)T} = 1.67D$$

这样修正与结果相近，但是原子极化率比例不易确定。

2. 本实验在计算中认为溶液均为理想溶液。理想溶液近似仅对稀溶液成立但是本实验中摩尔分数最大为 0.15。因此会明显偏离理想溶液，在图 3 与图 4 中可以看出溶液在摩尔分数为 0.15 时在一定程度上偏离拟合直线。观察两条拟合曲线可以发现，拟合出来是接近二次曲线关系，这可能是溶液配制较浓导致的，因此，可以考虑将溶液的浓度梯度降低一些，可能会有更好的结果。
3. 本次实验的主要误差来源为电容的测量误差。

$$\sigma_{\varepsilon_1} = 0.03 \quad \sigma_a = 0.3$$

造成误差的原因是计算得到的相对介电常数的线性关系不好。可能的原因是溶液配制较浓，偏离理想溶液以及精密电容测量仪本身的误差较大。测量时的吹风机使得溶剂蒸发带走热量，降低了温度，也会引入误差。

4. 温度对实验的影响也较大，经过测量，实验室的室温为 18 °C，若使用 D50 型数字密度计，测量时温度为 20 °C。使用阿贝折射仪时，由于靠近门口，测量温度为 14 °C。在进行不同实验步骤时，温度差异较大，都会给实验带来一定的误差。文献中给出的偶极矩值均为在 25 °C 下的结果，也会对精度造成影响。

4.3 结论

本实验通过稀溶液法测定正丁醇的偶极矩，利用 D50 型与 DE45 型数字密度仪和精密电容测量仪来测定正丁醇溶液的密度和电容，从而求出其总摩尔极化度为 $(8.5 \pm 0.6) \times 10^{-5} m^3/mol$ ；利用阿贝折射仪测定正丁醇的折射率，进而求出其电子极化度也就是摩尔折射度为 $(2.2281 \pm 0.0007) \times 10^{-5} m^2 \cdot mol^{-1}$ 。进一步计算其偶极矩为 $(1.72 \pm 0.08)D$ 。通过对实验结果的误差分析可知，实验的误差主要来自于电容的测量和实验的原理误差，可以通过减小实验体系的浓度，维持实验温度为一定值，来提高偶极矩的测量准确性。

5 附录

[数据记录]						
表1 溶液配制						
X	0.05	0.08	0.10	0.12	0.15	
V _{c(nBuOH)} /mL	0.64	1.03	1.29	1.55	1.85	
V _{C₆H₆} /mL	14.35	13.97	13.71	13.45	13.05	
m ₀ +m _{nBuOH} /g	63.364g	43.229g	62.711g	59.280g	60.505g	
m ₀ +m ₁ +m _{C₆H₆} /g	74.430g	54.043g	62.74.353g	69.702g	70.591g	
m ₀ /g	62.861g	42.419g	62.693g	58.083g	58.952g	

表2 介电常数测定				
样品	C' _{r+} /pF	C' _{sample} /pF	C' _r /pF	C' _{sample} /pF
C ₆ H	3.99	6.56	3.99	6.56
0.05	3.99	6.77	3.99	6.77
0.08	3.99	6.94	3.99	6.94
0.10	3.99	7.07	3.99	7.07
0.102	3.99	7.26	3.99	7.26
0.15	3.99	7.54	3.99	7.54
误差	1			
T = 20.0 °C				

表3 密度的测定 (CDF45仪器法)			
样品	密度 / g/cm ³		
nBuOH	0.80945	0.80945	0.80944
C ₆ H	0.7784	0.7784	0.7784
0.05	0.7787	0.7787	0.7787
0.08	0.7791	0.7791	0.7791
0.10	0.7794	0.7795	0.7795
0.12	0.7798	0.7798	0.7798
0.15	0.7803	0.7804	0.7804

图 5: 数据记录图片

参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 5.
- [2] WEAST, ROBERTC. Crc handbook of chemistry and physics[M]. CRC handbook of chemistry and physics, 1988.



北京大学
PEKING UNIVERSITY

燃烧热的测定

刘松瑞 2100011819

组号: 24 组内编号: 5

化学与分子工程学院

实验日期: 2023 年 11 月 30 日

温度: 16.3 °C

大气压强: 102.26 kPa

摘要: 本实验有三轮实验, 分别测定蔗糖、苯甲酸以及奶片的燃烧热。通过已知的苯甲酸燃烧热测定了氧弹的水当量, 使用雷诺校正法修正了燃烧过程中环境热交换, 最后测定奶片的恒容燃烧热。

实验得到, 得到每克蔗糖温升值为 $\Delta T_m = 0.098 \text{ K/g}$, 量热计常数为 $W = 2553 \pm 9 \text{ J/K}$, 奶片的燃烧热 $Q_V = 1.972 \times 10^4 \pm 2 \times 10^1 \text{ J/g}$, 实验中误差的主要来源是容量瓶的定容误差。

关键词: 氧弹式量热计 燃烧热 雷诺校正

1 引言

1.1 实验目的、原理与方法

实验目的、原理与方法详见预习报告图 1。[1]

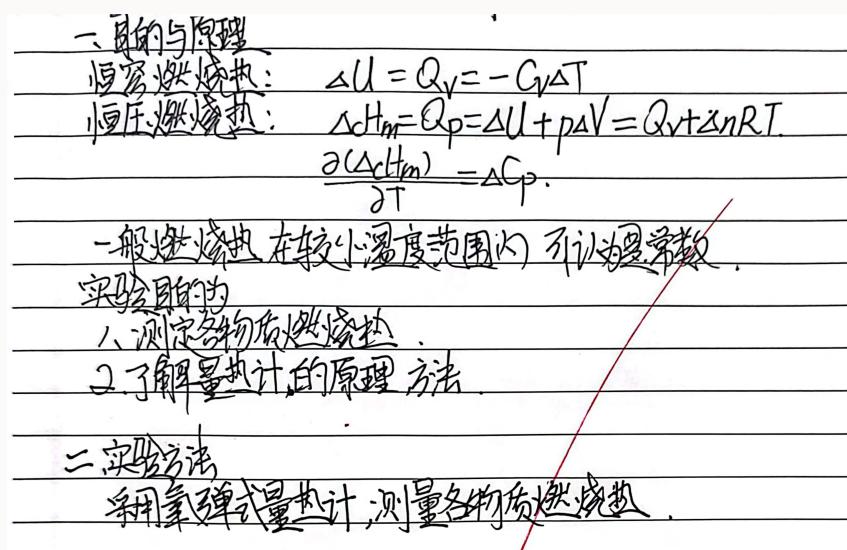


图 1: 实验的目的与原理

2 实验部分

2.1 实验步骤

实验步骤详见预习报告图 2 和 3。

2.2 仪器与药品

1. 试剂

镍丝，棉线，苯甲酸，蔗糖，奶片；

2. 仪器

氧弹式量热计，氧气钢瓶，压片机，温差测量仪，容量瓶，万用表。

3 实验现象与数据处理

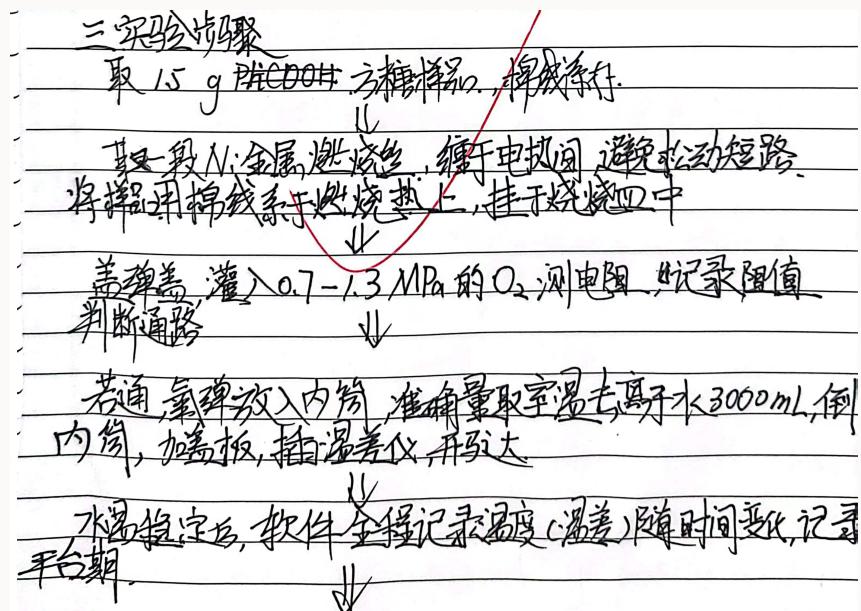


图 2: 实验的目的与原理

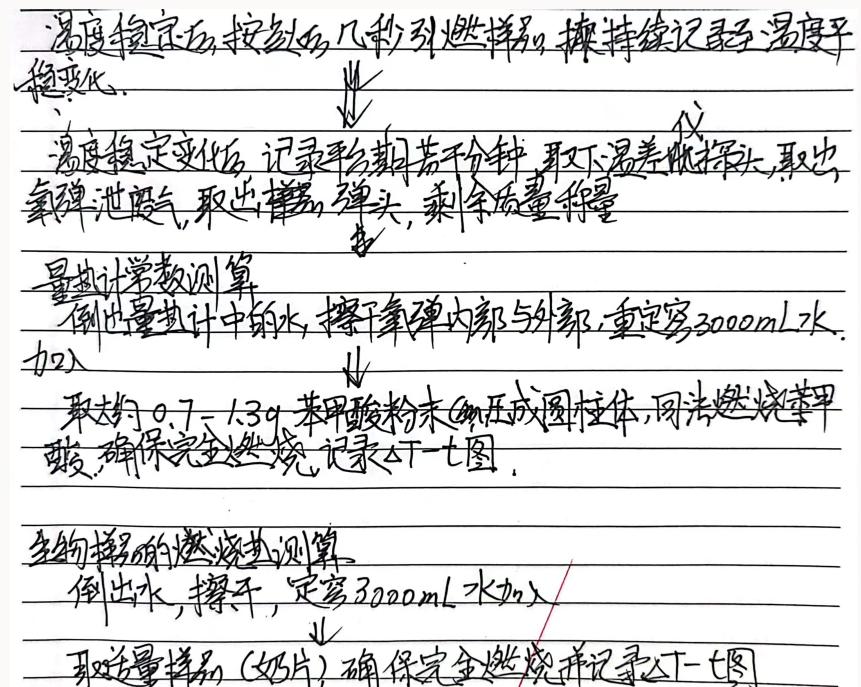


图 3: 实验的目的与原理

3.1 第一轮实验

使用氧弹式量热计测量蔗糖的燃烧热，称量蔗糖 1.5037 g，测得固定的棉线 0.0179 g，燃烧丝镍丝 0.0183 g。点燃，测得燃烧的温差随时间变化图如图 4 所示。

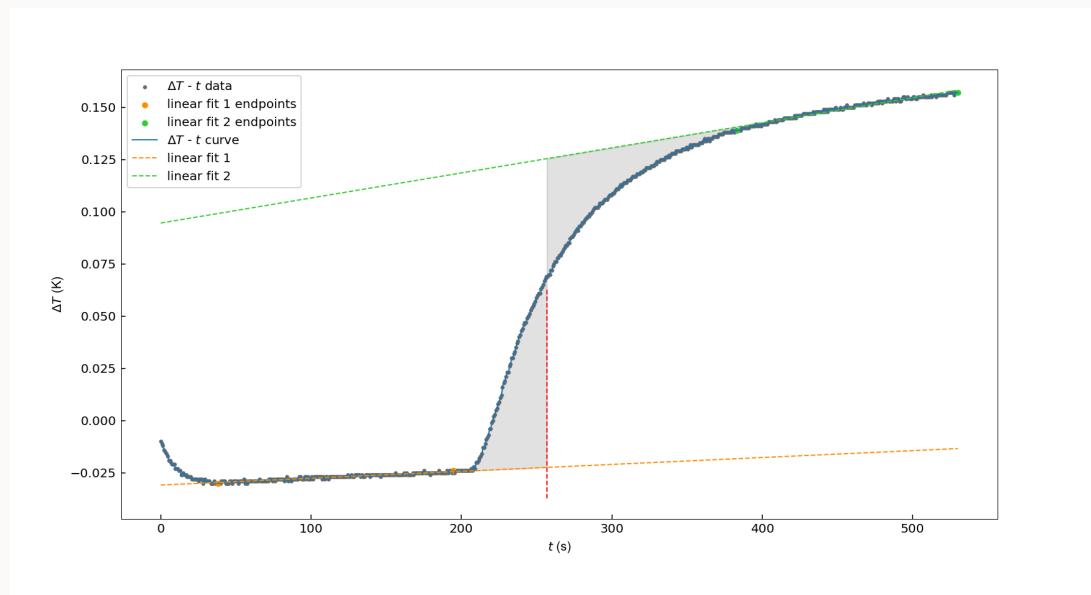


图 4：第一轮实验温差随时间变化图

使用雷诺校正可以得到燃烧前后的温度 $T_{before} = -0.022 K$ $T_{after} = 0.125 K$ ，温差为 $\Delta T = 0.147 K$ 。得到每克样品温升值为：

$$\Delta T_m = 0.098 K/g$$

本次燃烧得到的升温量相比于同组成员显著小，得到的燃烧后物质为深黄色液体如图 5，粘度较高，有淡香味。疑似由于燃烧不充分得到了焦糖液体。可能导致出现这样的原因为：

1. 氧弹式量热计漏气，没有充分充入氧气，但是在加热前已经灌入 1 MPa 的氧气，若存在严重漏气应当在浸入水中有气泡产生，因此可能性较小
2. 氧弹式量热计漏水，但是充入氧气后体系呈负压，很难有水进入。
3. 在加热时，按下加热键时间过短，燃烧丝加热时间较短。可能反应过程为：燃烧丝引燃了棉线，但是没有引燃蔗糖，蔗糖掉落，棉线的燃烧加热体系温度，使蔗糖变成焦糖。

综上，笔者倾向于第三种原因。在后面的实验均延长了加热时间，使样品充分燃烧。



图 5：第一轮实验燃烧产物图片

3.2 第二轮实验

使用氧弹式量热计测量苯甲酸的燃烧热，称量苯甲酸 0.8849 g，测得固定的棉线 0.0226 g，燃烧丝镍丝 0.0141 g。点燃，测得燃烧后的镍丝质量为 0.0069 g，温差随时间变化图如图 6 所示。

使用雷诺校正可以得到燃烧前后的温度 $T_{before} = 0.083 K$, $T_{after} = 1.660 K$ ，温差为 $\Delta T = 1.577 K$ 。得到每克样品温升值为：

$$\Delta T_m = 1.782 K/g$$

由公式

$$(W + DC_{H_2O})\Delta T = -Q_V G - \sum q$$

可得

$$W = \frac{-Q_V G - \sum q}{\Delta T} - DC_{H_2O}$$

由此公式可以计算量热计常数。查阅文献^[2] 可知，在室温 18.6 °C 附近，水的密度为 0.998896 g · cm⁻³，因此水的质量为 2997 g，水的比热容为 4.1852 J · g⁻¹ · K⁻¹，

由实验书^[1] 中给出，苯甲酸的恒压燃烧热为 -26460 J/g，镍丝的恒容燃烧热为 -3243 J/g，棉丝的恒容燃烧热为 -16736 J/g，由下列公式可以求得苯甲酸的恒容燃烧热

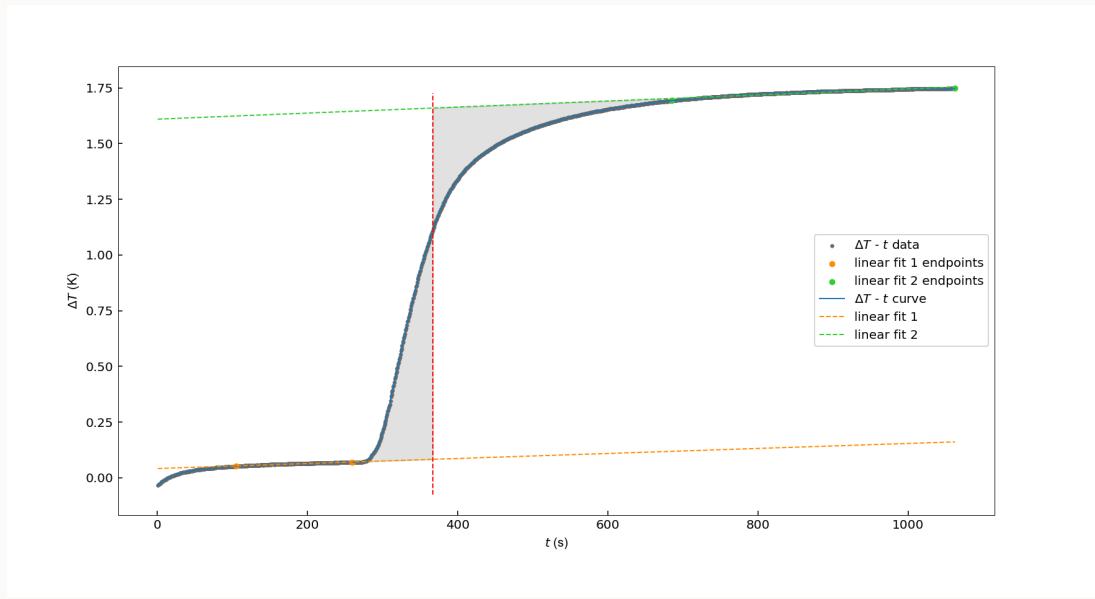
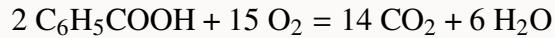


图 6：第二轮实验温差随时间变化图

$$Q_V = Q_p - \frac{\Delta n RT}{M} = -26460 + \frac{0.5}{122.12} \times 8.314 \times 289.45 = -26450 \text{ J/g}$$

反应的方程式为



可得反应前后气体分子数差为 $\Delta n = -0.5$ ，因此量热计常数为

$$\begin{aligned} W &= \frac{-Q_V G - \sum q}{\Delta T} - DC_{H_2O} \\ &= \frac{-0.8849 \times (-26450) - (0.0141 - 0.0069) \times (-3243) - 0.0226 \times (-16736)}{1.577} - 2997 \times 4.1852 \\ &= 2553.5 \text{ J/K} \end{aligned}$$

量热计常数可能的误差来源有：

1. 实验中的苯甲酸的燃烧温度偏离标态，查阅文献^[2]可知，苯甲酸燃烧反应的 ΔC_p 为 $118.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 由于

$$\frac{\partial \Delta_c H_m}{\partial T} = \Delta C_p$$

可以测得 $\Delta_c H_m$ 误差为 $1029.21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.42 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 因此相对偏差为

$$E_r(\Delta_c H_m) = -8.42/26460 = -0.04\%$$

2. 燃烧丝与棉线的质量测定误差。分析天平的误差为 0.0001 g，因此

$$\sigma_{\sum q} = \sqrt{(Q_{cot} \times \frac{e}{\sqrt{3}})^2 + (Q_{Ni} \times \frac{2e}{\sqrt{3}})^2} = 2.14 \text{ J/g}$$

$$\sigma_{W_{PhCOOH}} = \sigma_{\sum q} / \Delta T = 1.36 \text{ J/K}$$

3. 水的定容误差。3000 mL 容量瓶误差为 3 mL，因此

$$\sigma_{W_{H_2O}} = C_{H_2O} \times \frac{e}{\sqrt{3}} = 7.25 \text{ J/g}$$

对比可知，笔者认为主要的误差来源为水的定容误差，可得量热计常数为 $W = 2553 \pm 9 \text{ J/K}$ 。

3.3 第三轮实验

使用氧弹式量热计测量奶片的燃烧热，称量奶片 2.0285 g，测得固定的棉线 0.0148 g，燃烧丝镍丝 0.0132 g。点燃，测得燃烧后的镍丝质量为 0.0102 g，温差随时间变化图如图 6 所示。

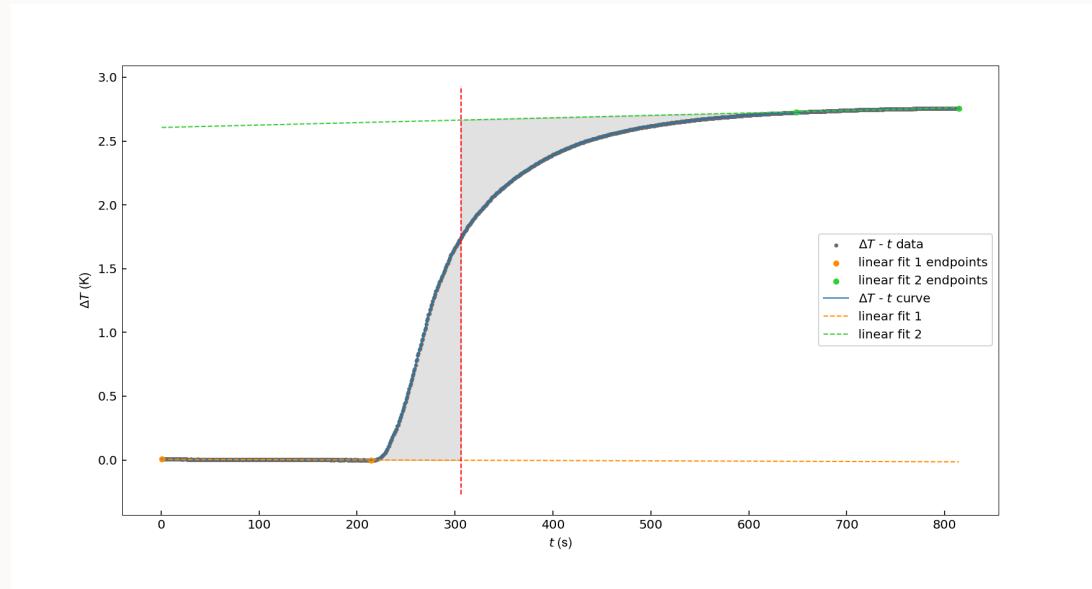


图 7：第三轮实验温差随时间变化图

使用雷诺校正可以得到燃烧前后的温度 $T_{before} = -0.002 \text{ K}$, $T_{after} = 2.665 \text{ K}$ ，温差为 $\Delta T = 2.667 \text{ K}$ 。得到每克样品温升值为：

$$\Delta T_m = 1.314 \text{ K/g}$$

由上可知，氧弹式量热计常数为 2553.5 J/K ，因此量热计吸热为 6810 J 。水的比热容为 $4.1852 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，因此水的吸热为 33452 J 。

由公式

$$\begin{aligned} Q_V &= -\frac{(W + DC_{H_2O})\Delta T + \sum q}{G} \\ &= \frac{6810 + 33452 + (0.0132 - 0.0102) \times (-3243) + 0.0148 \times (-16736)}{2.0285} \\ &= 19721 J/g \end{aligned}$$

可以计算得到奶片的燃烧热为 19721 J/g 。由 3.2 的讨论可知，主要的误差来源为水的定容误差与水的量热器常数误差。

$$\sigma_{Q_V} = \frac{\Delta T}{G} \times (C_{H_2O} \times \frac{e}{\sqrt{3}} + \sigma_W) = 2 \times 10^1 \text{ J/g}$$

因此奶片的燃烧热 $Q_V = 1.972 \times 10^4 \pm 2 \times 10^1 \text{ J/g}$ 。由于查询不到伊利奶片的摩尔燃烧热的真实值，因此不能计算与真实值的误差分析。

3.4 不使用软件的雷诺校正

使用软件 Origin 对第三轮实验的数据进行雷诺校正，对实验中的两段平台期进行线性拟合，结果为：

$$\Delta T = (-2.44 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-7})t + (0.00506 \pm 5 \times 10^{-5}) \quad R^2 = 0.926$$

$$\Delta T = (1.90 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-6})t + (2.607 \pm 0.002) \quad R^2 = 0.954$$

绘制图像图所示。取第一段平台期最后一个点的纵坐标与第二段平台期第一个点的纵坐标，取其平均值并作出垂线与曲线图以及两条拟合直线。可以测得经雷诺校正后的温差为得到温差为 2.575 K 。

4 实验结果与讨论

4.1 结论

本实验有三轮实验，分别测定蔗糖、苯甲酸以及奶片的燃烧热。通过已知的苯甲酸燃烧热测定了氧弹的水当量，使用雷诺校正法修正了燃烧过程中环境热交换，最后测定奶片的恒容燃烧热。

实验得到，得到每克蔗糖温升值为 $\Delta T_m = 0.098 \text{ K/g}$ ，量热计常数为 $W = 2553 \pm 9 \text{ J/K}$ ，奶片的燃烧热 $Q_V = 1.972 \times 10^4 \pm 2 \times 10^1 \text{ J/g}$ ，实验中误差的主要来源是容量瓶的定容误差。

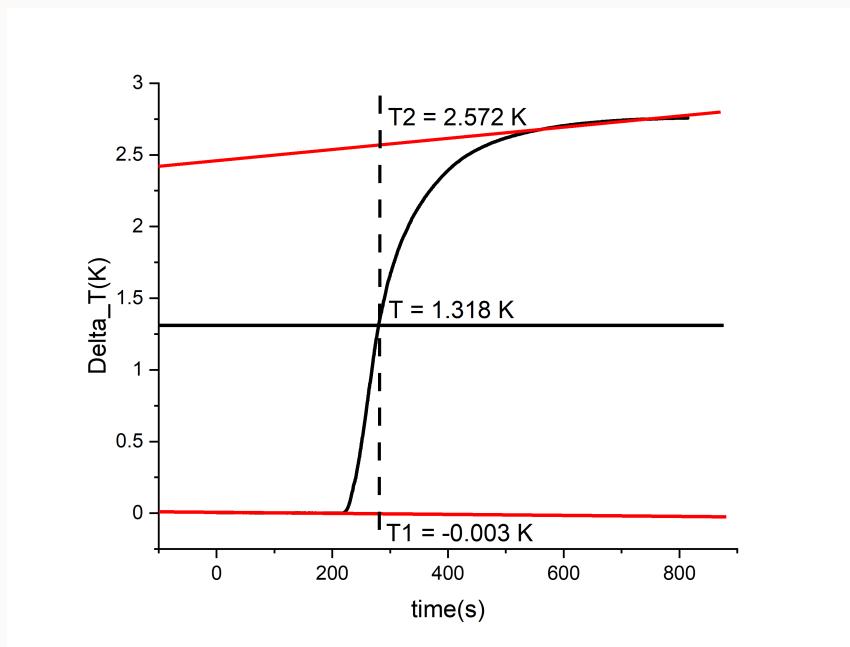


图 8：第三轮实验不使用软件的雷诺校正

参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 5.
- [2] WEAST, ROBERTC. Crc handbook of chemistry and physics[M]. CRC handbook of chemistry and physics, 1988.



溶解热的测定

刘松瑞 2100011819

组号: 24 组内编号: 5

化学与分子工程学院

实验日期: 2023 年 11 月 23 日

温度: 16.9 °C

大气压强: 101.76 kPa

关键词: 积分溶解热 硝酸钾 电热补偿法

摘要: 本实验利用了电热补偿法测定了硝酸钾在不同浓度的水溶液中的溶解热, 绘制了 $T - t$ 图、 $Q_s - n_0$ 图、 $Q_s^{-1} - n_0^{-1}$ 图以及 $Q_s - n_0^{-1}$ 图, 并拟合了 $Q_s^{-1} - n_0^{-1}$ 以及 $Q_s - n_0^{-1}$ 的线性关系。通过经验式, 得到 $Q_s^0 = 47.6 \text{ kJ/mol}$ 、 $n_0 = 0.078 \text{ mol/kJ}$, 并与真实值相比较, 并进一步地计算了其他溶解过程的热效应。

1 引言

1.1 实验目的与原理

实验目的与原理详见预习报告图 1。[1]

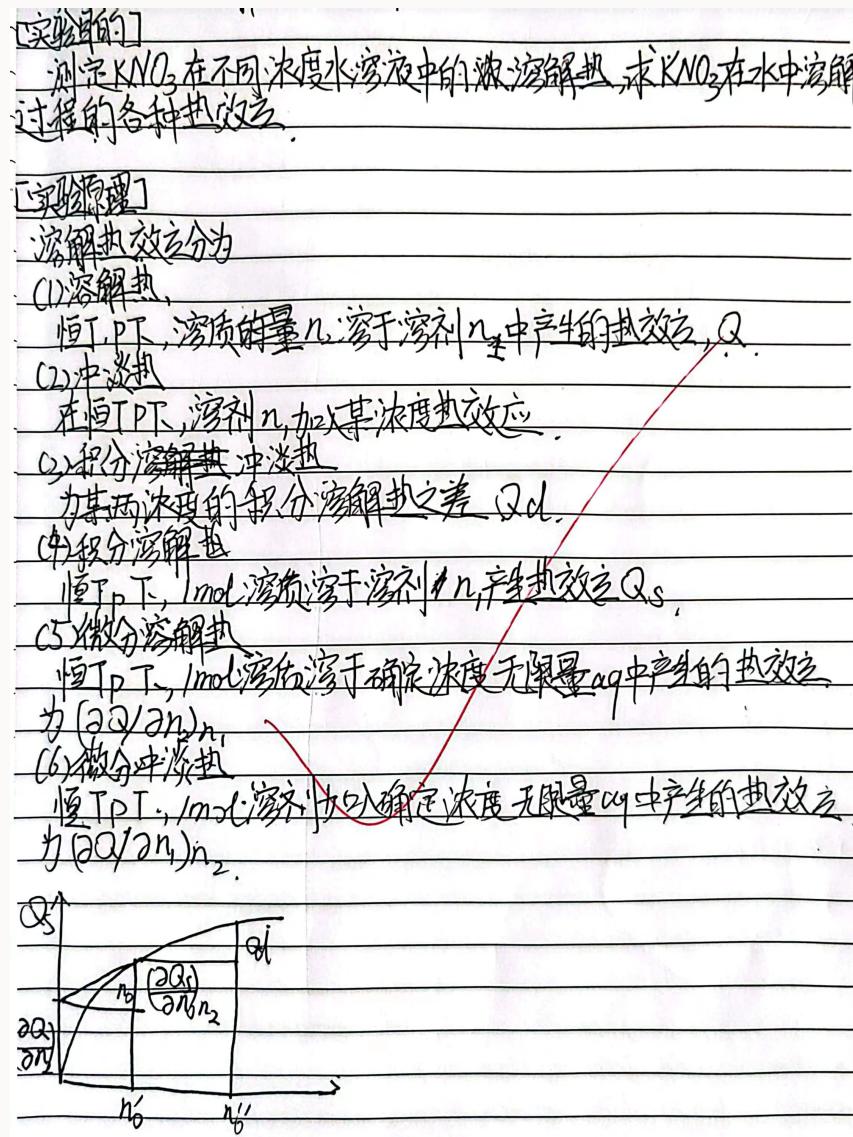


图 1: 实验的目的与原理

1.2 实验方法

通过数字温差仪进行两轮实验，计算硝酸钾的溶解热，作图探究 Q_s 与 n_0 关系。

2 实验部分

2.1 实验步骤

2.1.1 第一轮实验

1. 用容量瓶准确量取 500.00 mL 去离子水，加入保温瓶中，连接好仪器。
2. 在分析天平上准确称取 10 g 左右硝酸钾，打开电磁搅拌器，待示数稳定后将温差置零，使用软件记录体系温度-时间关系
3. 打开加料口塞子，通过漏斗加入样品，盖好盖子，待温度降至最低点，读数稳定变化后，记录一段平台期，测定溶液电阻。
4. 打开电阻丝加热开关，记录时间及电流，待温度上升至原温度后断开加热，记录一段平台期。
5. 用相同方法再加入 3 个样品

2.1.2 第二轮实验

1. 按照第一轮实验的方法，先在去离子水中加入 10 g 硝酸钾，再依次加入 3 g, 3 g, 4 g, 7 g, 13 g, 30 g 硝酸钾
2. 作出 $1/Q_s - 1/n_0$ 图。

2.2 仪器与药品

1. 试剂

氯化钾，去离子水。

2. 仪器

广口保温瓶，磁子，电磁搅拌器，数字温差仪，加热电阻丝，直流稳压电源，漏斗，秒表，500 mL 容量瓶，公用万用表。

3 实验现象与数据处理

3.1 溶液浓度计算

我们使用 n_0 来计算溶液的浓度，由下式可得加入溶质质量与 n_0 的关系。

$$n_0 = \frac{n_1}{n_2} = \frac{0.9988 \text{ g/mL} \cdot 500 \text{ mL}}{m/101.1 \text{ g/mol}} = \frac{2802}{m} \quad (1)$$

3.2 第一轮实验

称取 10 g 左右硝酸钾加入去离子水，重复四组，记录温度-时间关系图如图 2。

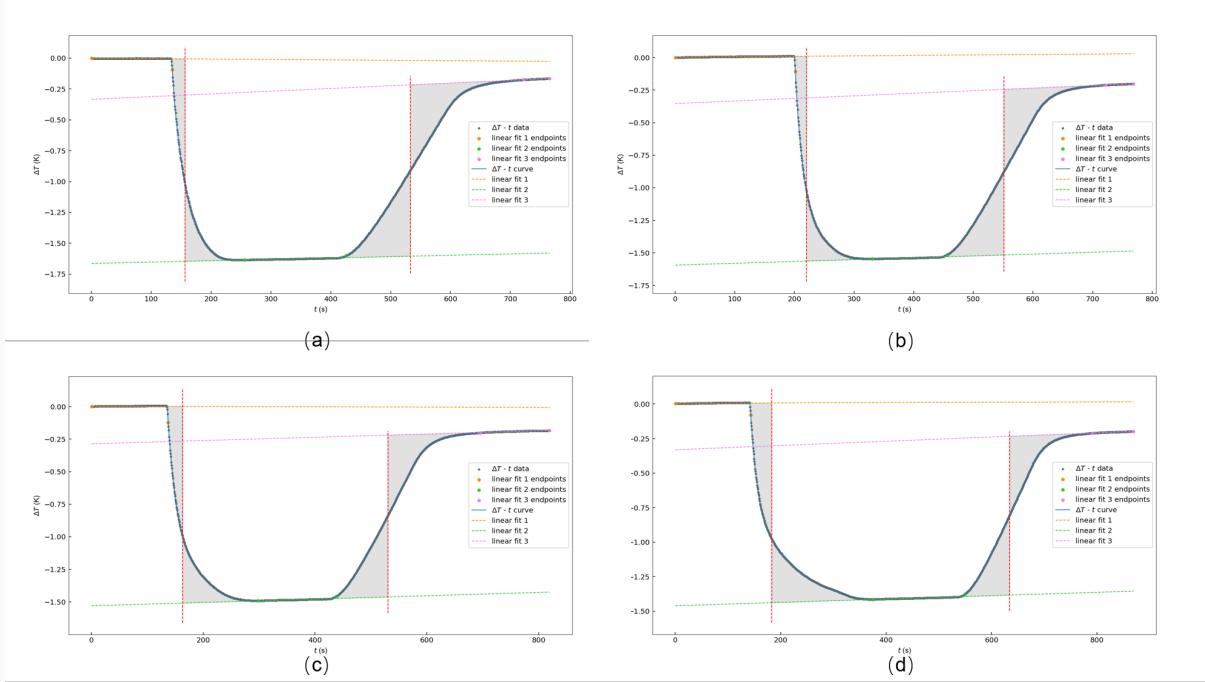


图 2: 第一轮实验温差随时间变化图 ((a) - (d) 分别为第 1 至第 4 次实验)

由公式 1 可以计算在第一轮实验中各组的溶液浓度，如表 1 所示。

表 1: 第一轮实验加料后溶液浓度

组	加入溶质质量/g	总溶质质量/g	n_0
1	10.0230	10.0230	279.604
2	10.0123	20.0353	139.877
3	10.0272	30.0625	93.2215
4	9.9925	40.0550	69.9656

在加热时记录加热前电阻与加热后电阻以及加热电流，由公式

$$Q = Q \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1} \quad (2)$$

$$Q' = I^2 R t \quad (3)$$

$$Q_s = \frac{\sum Q}{\sum n_2} \quad (4)$$

可以计算得到体系吸收的热量 Q 和积分溶解热 Q_s ，如表 2。

作出 $1/Q_s - 1/n_0$ 图，如图 3，得到线性关系如下。

$$Q_s^{-1} = (0.0212 \pm 0.0003) + (0.29 \pm 0.03) * n_0^{-1} \quad R^2 = 0.961 \quad (5)$$

表 2: 第一轮实验溶解热计算

组	电流/A	R_{before}/Ω	R_{after}/Ω	加热时间/s	Q'/kJ	Q/kJ	$Q_s/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	1.45	9.54	9.54	189.947	3.81	4.50	45.4
2	1.44	9.74	9.64	157.775	3.17	3.92	42.5
3	1.44	9.66	9.63	154.328	3.09	3.75	40.9
4	1.45	9.64	9.64	139.233	2.82	3.55	39.7

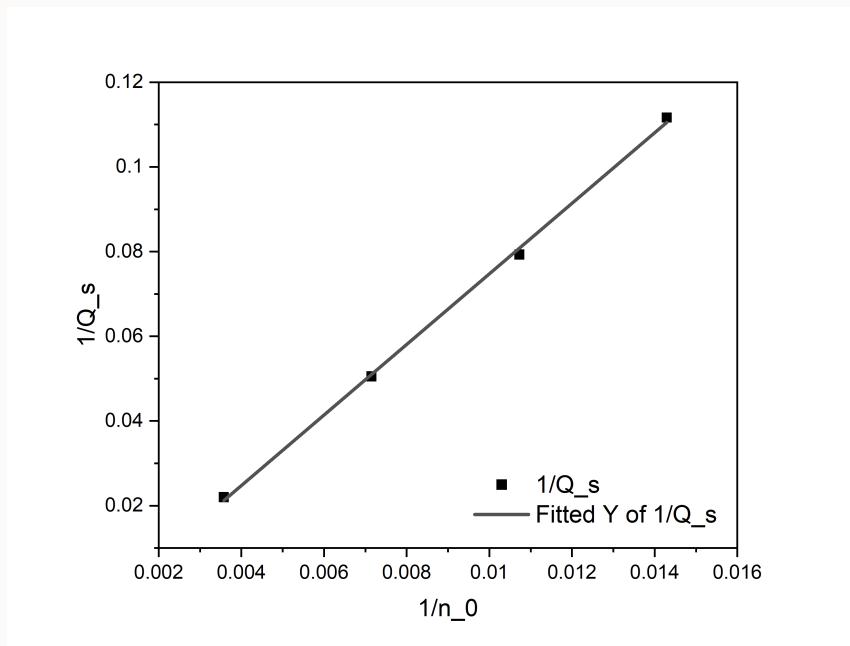


图 3: 第一轮实验 $Q_s^{-1} - n_0^{-1}$ 图

3.3 第二轮实验

为使加料次序让 n_0 的上升更为平稳，笔者先在去离子水中加入 10 g 硝酸钾，再依次加入 3 g, 3 g, 4 g, 7 g, 13 g, 30 g 硝酸钾。记录温度-时间关系图如图 4。

由公式 1 可以计算在第二轮实验中各组的溶液浓度，如表 3 所示。

同样地，也可以计算得到体系吸收的热量 Q 和积分溶解热 Q_s ，如表 2 所示。

据此作出 $1/Q_s - 1/n_0$ 图，如图 5，得到线性关系如下。

$$Q_s^{-1} = (0.0210 \pm 0.0002) + (0.27 \pm 0.02) * n_0^{-1} \quad R^2 = 0.983 \quad (6)$$

不使用课程提供的软件，笔者对第二组数据进行分段线性拟合，得到图像如图 6 三段拟合直线方程如公式 7 - 9，方程的斜率分别为 k_1, k_2, k_3 。

$$T = (0.00120 \pm 0.00006) + (1.263 \times 10^{-4} \pm 7 \times 10^{-7}) * t \quad R^2 = 0.993 \quad (7)$$

$$T = (-0.4697 \pm 0.0002) + (1.248 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-7}) * t \quad R^2 = 0.996 \quad (8)$$

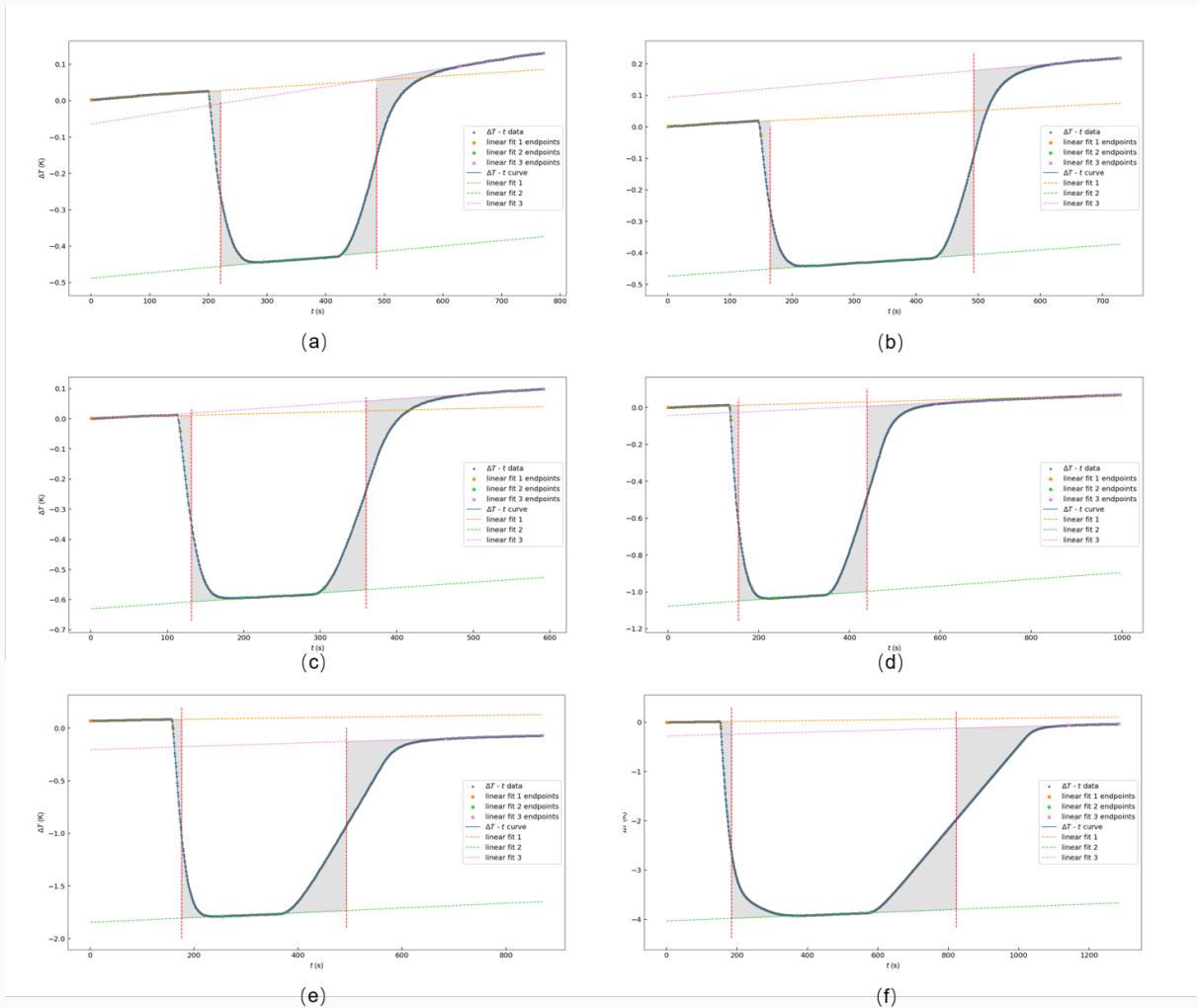


图 4: 第二轮实验温差随时间变化图 ((a) - (f) 分别为第 1 至第 6 次实验)

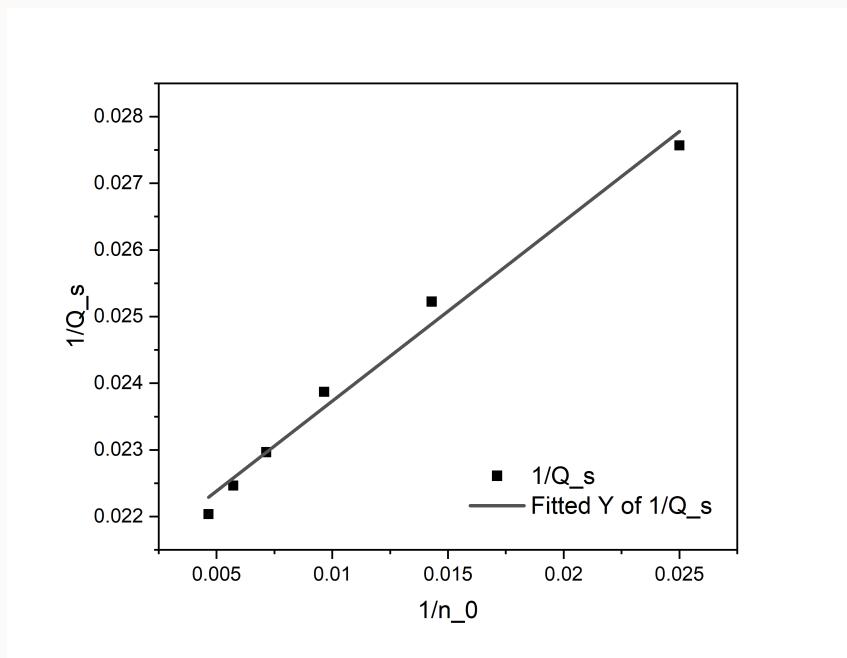


图 5: 第二轮实验 $Q_s^{-1} - n_0^{-1}$ 图

表 3: 第二轮实验加料后溶液浓度

组	加入溶质质量/g	总溶质质量/g	n_0
1	3.0175	13.0408	214.900
2	2.9935	16.0343	174.780
3	3.9934	20.0277	139.930
4	7.0105	27.0382	103.649
5	13.0288	40.0670	69.9450
6	29.9935	70.0605	40.0010

表 4: 第二轮实验溶解热计算

组	电流/A	R_{before}/Ω	R_{after}/Ω	加热时间/s	Q'/kJ	Q/kJ	$Q_s/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	1.43	9.54	9.55	68.329	1.33	1.35	45.4
2	1.43	9.52	9.50	77.207	1.50	1.21	44.5
3	1.43	9.51	9.51	81.428	1.58	1.57	43.5
4	1.43	9.51	9.52	125.516	2.44	2.58	41.9
5	1.43	9.52	9.52	196.837	3.83	4.51	39.6
6	1.43	9.51	9.50	446.152	8.67	9.43	36.3

$$T = (-0.082 \pm 0.002) + (1.89 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-6}) * t \quad R^2 = 0.975 \quad (9)$$

对于加料引起的降温过程，环境引起的升温速率可以使用 k_1 和 k_2 的平均值 \bar{k}_a 表示。而对于电加热过程中环境引起的升温速率，环境引起的升温速率可以使用 k_3 和 k_2 的平均值 \bar{k}_b 表示。平台期间的温度差可由公式 12 得到。

$$\bar{k}_a = \frac{k_1 + k_2}{2} = \frac{1.263 \times 10^{-4} + 1.248 \times 10^{-4}}{2} = 1.256 \times 10^{-4} \text{ K/s} \quad (10)$$

$$\bar{k}_b = \frac{k_2 + k_3}{2} = \frac{1.89 \times 10^{-4} + 1.248 \times 10^{-4}}{2} = 1.569 \times 10^{-4} \text{ K/s} \quad (11)$$

$$\Delta T_{ij} = |(T_j - T_i) - \bar{k}_{ij} \cdot (t_j - t_i)| \quad (12)$$

由于第二组 $Q = 1.50 \text{ kJ}$ ，通过温差可以计算得到

$$Q = Q' \frac{\Delta T_{12}}{\Delta T_{23}} = 1.21 \text{ kJ}$$

表 5: 第二轮实验温差计算

t/s	T/K	$\bar{k}_{ij}/\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta T_{ij}/\text{K}$
143.337	0.019	1.26×10^{-4}	0.472
244.390	-0.440		
393.033	-0.421	1.57×10^{-4}	0.586
639.219	0.204		

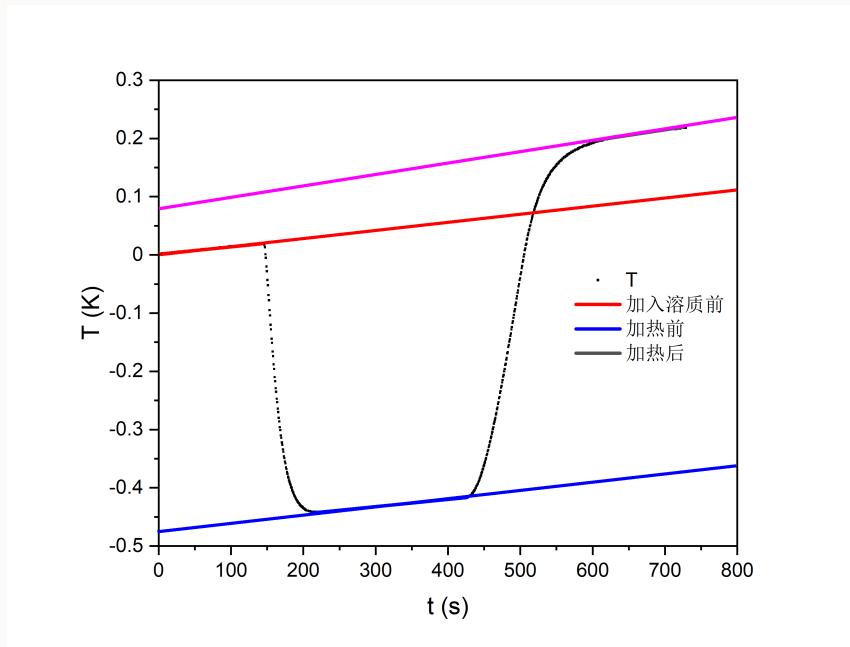


图 6: 第二轮实验第 2 次温差随时间变化图

在课程提供软件中使用了雷诺校正得到温度差，而笔者拟合时未使用雷诺校正，得到结果与通过软件计算相同。因此可以说明在溶解热实验中与环境的热交换影响不大。

4 实验结果与讨论

4.1 讨论

4.1.1 第一轮实验

在第一轮实验中，每次加入的溶质的量相同。计算溶解降温的温差与电热丝升温的温差如表 6 所示。可以看出溶解降温的温差每组并不相同，且呈现递降的趋势。

表 6: 第一轮实验温差计算

T_1/K	T_2/K	T_3/K	T_4/K	$\Delta T_1/K$	$\Delta T_2/K$
-0.006	-1.647	-1.605	-0.216	1.641	1.389
0.01	-1.563	-1.516	-0.244	1.573	1.272
0.001	-1.509	-1.462	-0.219	1.510	1.243
0.008	-1.438	-1.383	-0.233	1.446	1.150

为得到较好的数据，我们采用梯度加料的方法，保证每一段的 n_0 变化相同。加料顺序详见实验步骤。率先加入的 10 g 硝酸钾所造成的的热效应使用了第一轮的数据计算。

4.1.2 第二轮实验

实验结束后，可以绘制第二轮的 $Q_s - n_0^{-1}$ 图，拟合得到图像如图7，得到拟合曲线如下

$$Q_s = (46.7 \pm 0.5) + (4.4 \times 10^2 \pm 4 \times 10^1) * n_0^{-1} \quad R^2 = 0.960 \quad (13)$$

可以看出线性程度不佳，若剔除第六组数据得到

$$Q_s = (47.8 \pm 0.3) + (5.9 \times 10^2 \pm 3 \times 10^1) * n_0^{-1} \quad R^2 = 0.987 \quad (14)$$

绘制其95%置信区间，可以看出第六组数据不在前五组数据线性拟合的95%置信区间内，因此应当剔除，最后一组数据偏离线性。

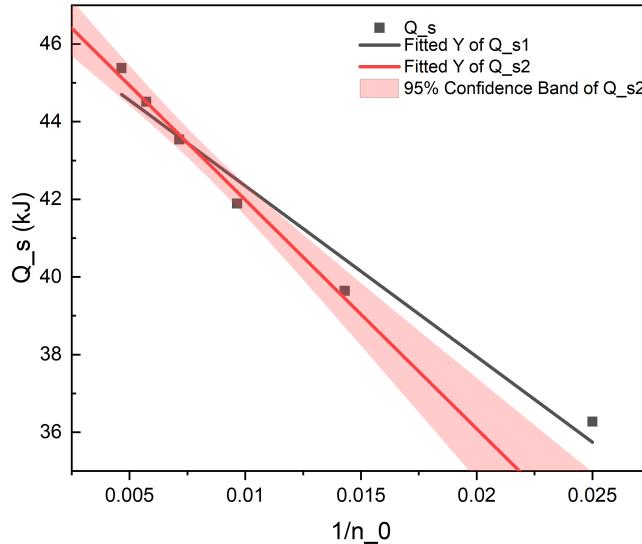


图7：第二轮实验 $Q_s - n_0^{-1}$ 图

可以绘制第一轮和第二轮的 $Q_s^{-1} - n_0^{-1}$ 图，如图3和图5，线性拟合关系如公式5和6，且线性关系较好。由图像可以看出 Q_s 随浓度上升而下降其对应的微观机制为：硝酸钾浓度越高，离子强度高，水的化学势降低，导致水和能的下降，因此 Q_s 随浓度上升而下降。

根据给出的 Q_s 和 n_0 的经验公式有：

$$Q_s = Q_s^0 \frac{an_0}{1 + an_0} \implies Q_s^{-1} = \frac{1}{Q_s^0 a} n_0^{-1} + \frac{1}{Q_s^0} \quad (15)$$

对于第一轮实验可以计算得到

$$Q_s^0 = \frac{1}{b} = 47.2 \text{ kJ/mol} \quad n_0 = \frac{b}{k} = 0.073 \text{ mol/kJ} \quad (16)$$

对于第二轮实验可以计算得到

$$Q_s^0 = \frac{1}{b} = 47.6 \text{ kJ/mol} \quad n_0 = \frac{b}{k} = 0.078 \text{ mol/kJ} \quad (17)$$

可以绘制第一轮和第二轮的 $Q_s - n_0$ 图，如图 8，拟合曲线可以参考公式 6。由拟合曲线可以利用 GeoGebra 软件来绘制曲线，如图 9 所示，可以计算微分冲淡热，微分溶解热和积分冲淡热如下表 7 所示。可以看出，微分溶解热逐渐趋近于 Q_s ，微分冲淡热逐渐趋近于 0。

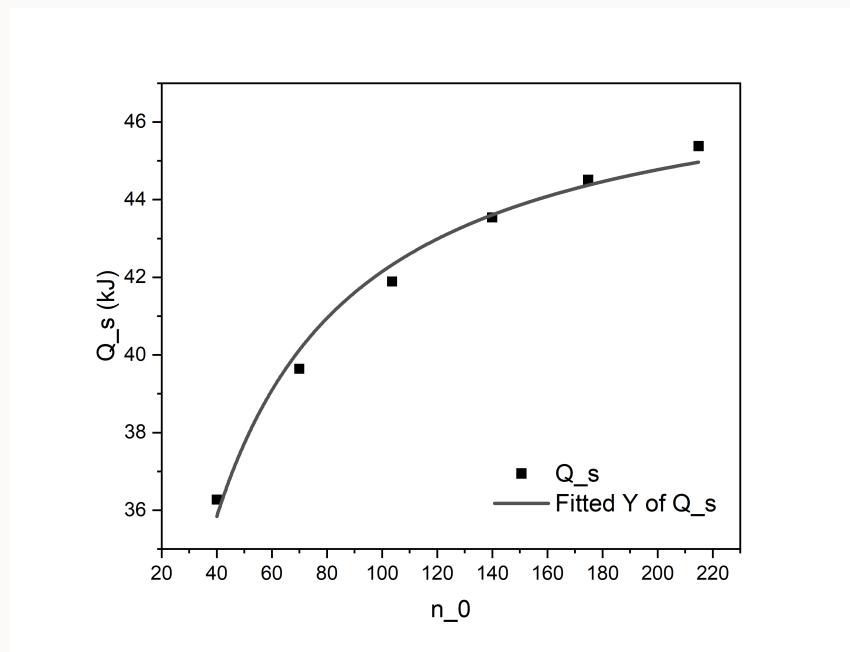


图 8：第二轮实验 $Q_s - n_0$ 图

表 7：第二轮实验微分溶解热、微分冲淡热和积分冲淡热计算

n_0	微分冲淡热/kJ	微分溶解热/kJ	积分冲淡热/kJ
50	0.15	30.13	3.15
80	0.07	35.35	1.17
100	0.05	37.39	1.67
150	0.02	40.40	0.88
200	0.01	42.04	—

4.1.3 与标准值的比较与误差分析

由文献^[2]可以得到硝酸钾无限稀溶液的溶解热为 37.25 kJ/mol。根据第二次实验可以得到无限稀溶液的溶解热为 47.2 kJ/mol。

$$E_r = \frac{37.25 - 42.7}{37.25} = -14.6 \text{ kJ/mol}$$

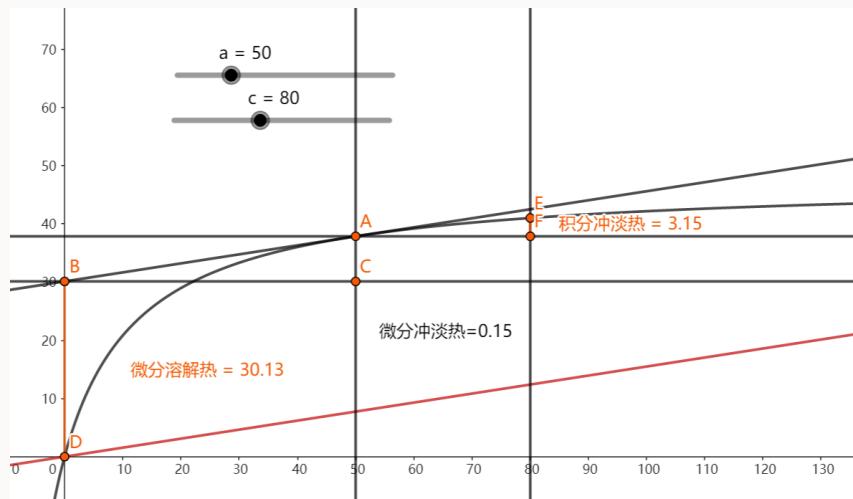


图 9: GeoGebra 软件对微分溶解热、微分冲淡热和积分冲淡热计算 ($n_0 = 50, n_0' = 80$)

可以看出误差较大，可能的误差来源有，电学量的测量的误差、各种物质的称量误差、温度和时间的读数误差以及体系与环境的热交换以及磁子搅拌做功造成的误差。由于电学量以及称量误差相对可控，温度和时间都是通过软件自动给出，因此笔者认为主要的误差来源是由于体系与环境的热交换造成的。又由于前文已经给出的是雷诺校正后的相关结果，因此雷诺校正并不能有效地改善测量的误差。

4.2 结论

本实验中，利用电热补偿法测定了硝酸钾在不同浓度的水溶液中的溶解热，绘制了 $T - t$ 图、 $Q_s - n_0$ 图、 $Q_s^{-1} - n_0^{-1}$ 图以及 $Q_s - n_0^{-1}$ 图，并拟合了 $Q_s^{-1} - n_0^{-1}$ 以及 $Q_s - n_0^{-1}$ 的线性关系。通过经验式，得到 $Q_s^0 = 47.6 \text{ kJ/mol}$ 、 $n_0 = 0.078 \text{ mol/kJ}$ ，并与真实值相比较，并进一步地计算了其他溶解过程的热效应。

参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 5.
- [2] 戴可. 关于硝酸钾的溶解热[J]. 广东化工, 2019, 46(18): 155-156.



北京大学
PEKING UNIVERSITY

双液体系沸点-成分图的绘制

刘松瑞 2100011819

组号：24 组内编号：5

化学与分子工程学院

实验日期：2023年11月9日

温度：18.4 °C

大气压强：102.98 kPa

关键词：双液系 乙醇-环己烷 相图 阿贝折射仪

摘要：本实验通过配制不同浓度的乙醇-环己烷的标准溶液，测量了乙醇-环己烷双液系的工作曲线，并通过测量乙醇-环己烷恒沸体系气相和液相的沸点与折射率，从而确定其质量分数，绘制了乙醇-环己烷双液系的相图，求得这个体系的最低恒沸点为 64.31 °C，对应的乙醇的质量分数为 0.3123，与文献值接近。

1 引言

1.1 实验目的与原理

实验目的与原理详见预习报告图 1。[1]

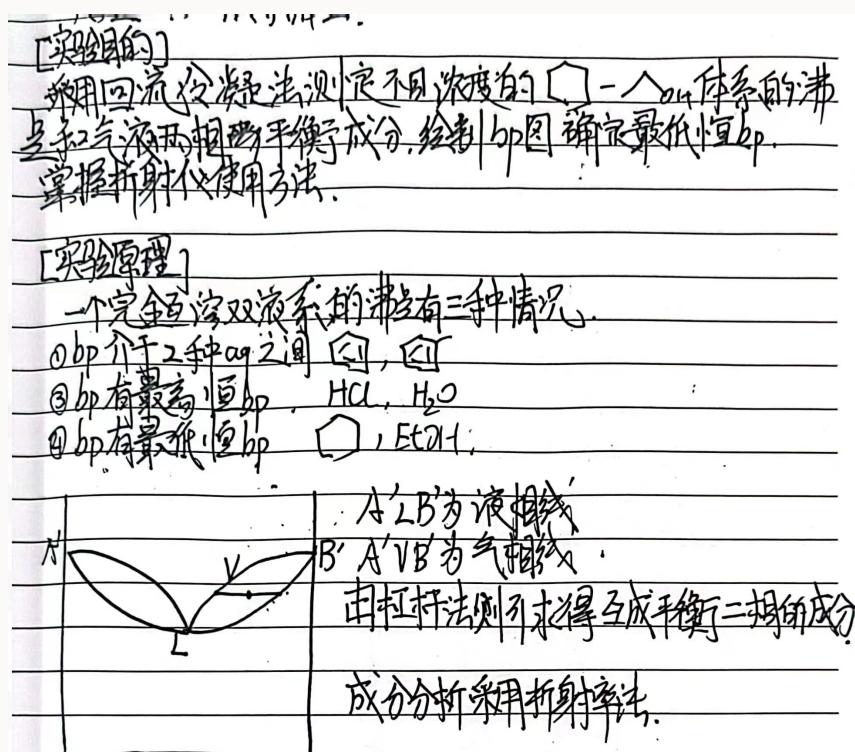


图 1：实验的目的与原理

1.2 实验方法

使用恒沸点仪，阿贝折光仪测定在不同比例的环己烷与乙醇溶液的沸点，绘制双液系沸点-成分图。

2 实验部分

2.1 实验步骤

实验步骤详见预习报告图 2 和图 3。

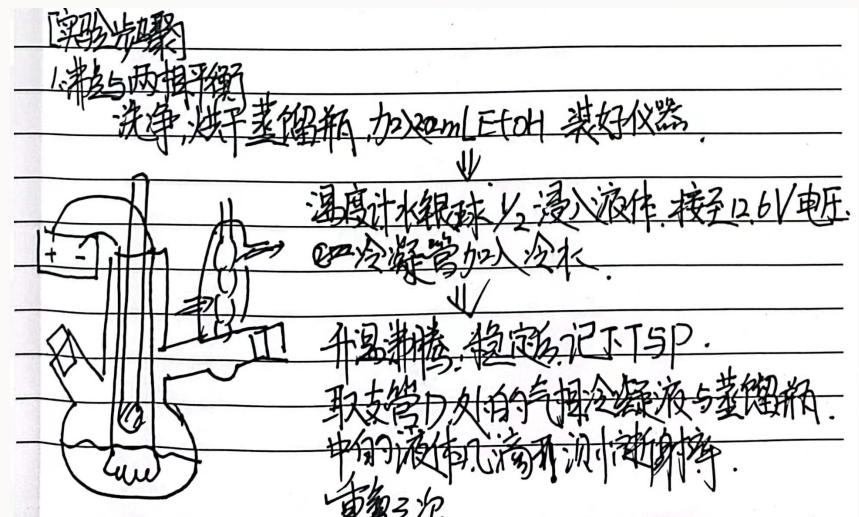


图 2: 实验步骤

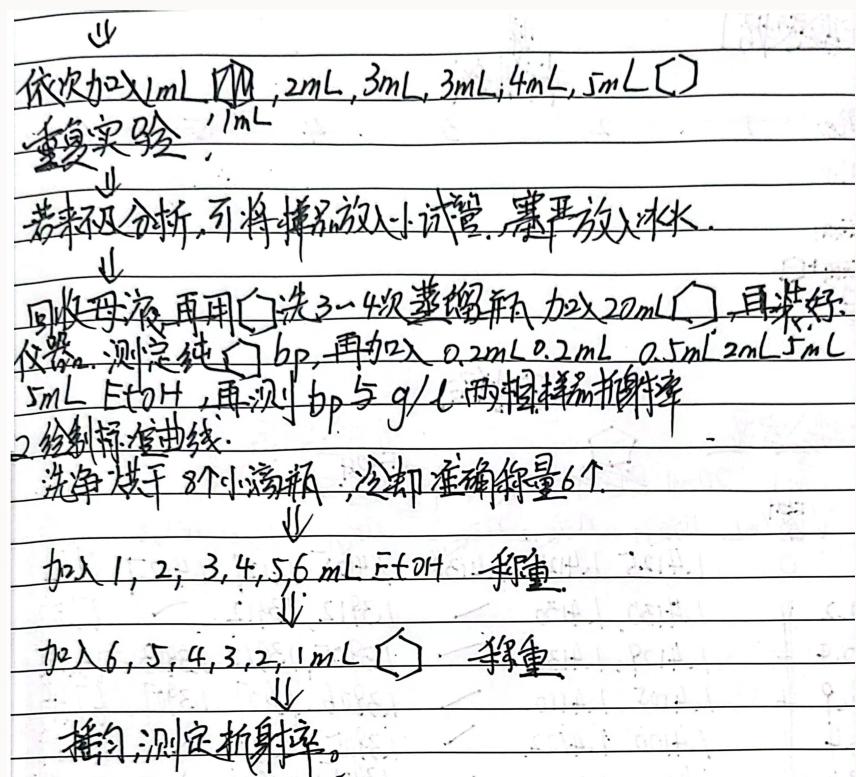


图 3: 实验步骤

2.2 仪器与药品

1. 试剂

环己烷 (AR), 无水乙醇 (AR), 丙酮 (AR)。

2. 仪器

恒沸点仪, 阿贝折射仪, 温度测定及加热控制装置, 导线, 30 mL 滴瓶 (公用), 1、2、5 和 20 mL 移液管各两只, 滴管。

3 实验现象与数据处理

3.1 绘制标准曲线

在 29.9°C 下, 纯组分的折射率测定结果如表 1, 不同成分标准溶液的质量与折射率的测定结果如表 2。

表 1: 纯组分的折射率

次数	1	2	3	平均
n_{EtOH}	1.3494	1.3495	1.3493	1.3494
n_{Cy}	1.4132	1.4130	1.4131	1.4131

表 2: 不同成分标准溶液的质量

V_{EtOH}/mL	V_{Cy}/mL	m_{bottle}/g	$m_{bottle+EtOH}/\text{g}$	$m_{bottle+EtOH+Cy}/\text{g}$	ω_{EtOH}
1	8	28.6165	29.3876	35.5713	0.1109
2	7	28.9018	30.4918	35.8657	0.2283
3	6	33.3803	35.8620	40.5020	0.3485
4	5	35.5137	38.6506	42.5012	0.4489
5	4	27.3403	31.2458	34.3420	0.5578
6	3	32.6657	37.3899	39.6904	0.6725
7	2	32.0160	37.4172	38.9588	0.7780
8	1	32.2458	38.5282	39.2967	0.8910

由文献可知, 标准溶液的质量分数与折射率的关系可使用三次方程^[2]、六次方程^[3]等高次方程描述, 但是由于本次实验数据较少, 若使用高次方程拟合会导致出现过拟合现象因此选用二次多项式拟合标准溶液的质量分数与折射率的关系, 得到结果如图 4 , 拟合曲线方程如下

$$\bar{n} = (1.4133 \pm 0.0012) + (-0.080 \pm 0.006) \cdot \omega_{EtOH} + (0.018 \pm 0.005) \cdot \omega_{EtOH}^2 \quad R^2 = 0.995$$

表 3: 不同成分标准溶液的折射率

V_{EtOH}/mL	V_{C_y}/mL	n_1	n_2	n_3	\bar{n}
1	8	1.4046	1.4048	1.4047	1.4047
2	7	1.3963	1.3965	1.3962	1.3963
3	6	1.3879	1.3878	1.3880	1.3879
4	5	1.3810	1.3808	1.3809	1.3809
5	4	1.3732	1.3732	1.3735	1.3733
6	3	1.3670	1.3670	1.3671	1.3670
7	2	1.3610	1.3611	1.3610	1.3610
8	1	1.3595	1.3594	1.3596	1.3595

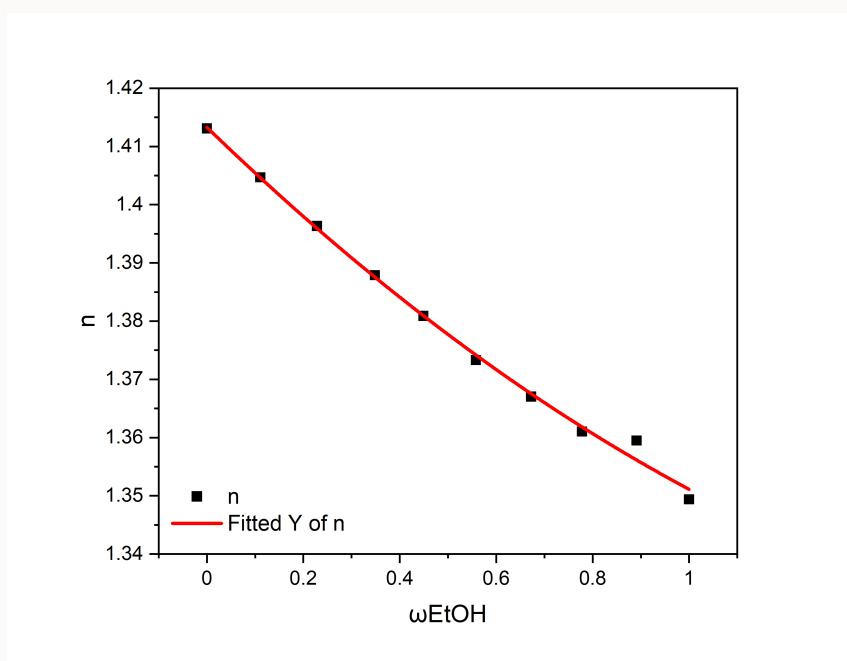


图 4: 标准溶液的质量分数与折射率的关系

观察图像发现，在 $\omega_{EtOH} = 0.9$ 附近存在离群值，偏离了拟合曲线较大，同时我们观察残差图 5，可以得到一致的结论。因此我们剔除离群值后再次进行回归得到图像如图 6，拟合曲线方程如下

$$\bar{n} = (1.4133 \pm 0.0003) + (-0.078 \pm 0.001) \cdot \omega_{EtOH} + (0.015 \pm 0.001) \cdot \omega_{EtOH}^2 \quad R^2 = 0.9998$$

可以看出乙醇的质量分数与折射率有较好的二次曲线关系， R^2 为 0.9998。离群值的出现可能是由于配制溶液出现的误差，以及测量时加入溶液速度较慢造成的误差导致。观察前后的拟合曲线方程，可以看出对曲线方程的影响并不大，但是显著降低了参数的误差并提高了 R^2 值，因此选择使用剔除后的方程。

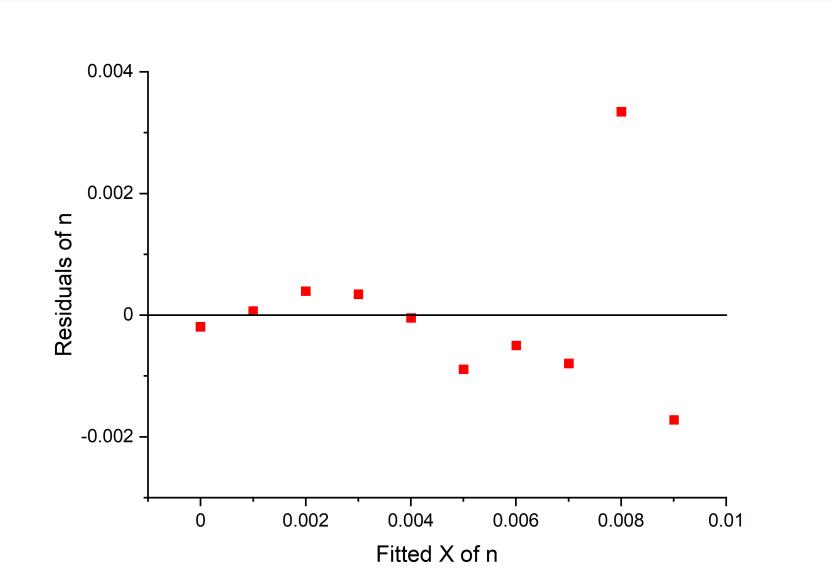


图 5: 标准溶液的质量分数与折射率的关系的残差图

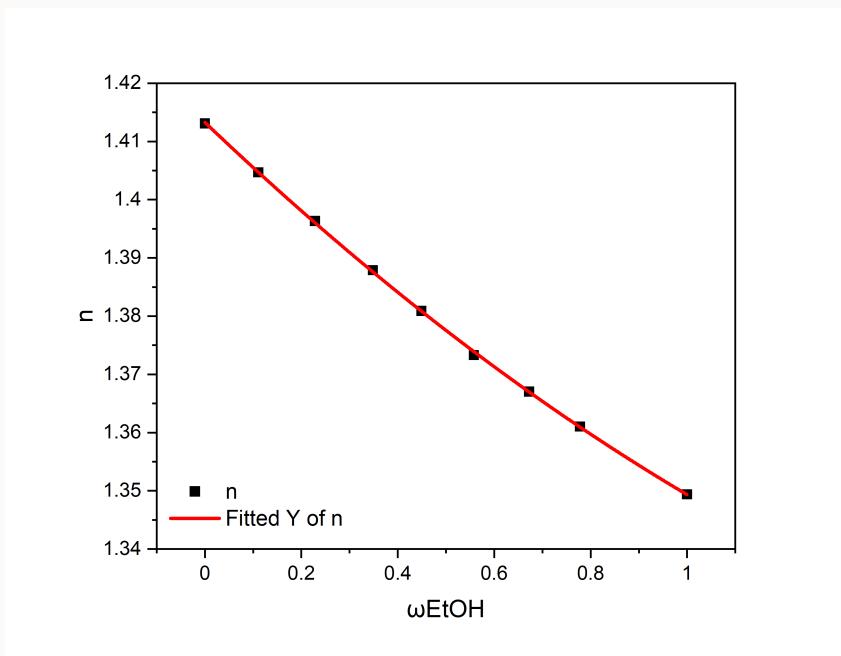


图 6: 标准溶液的质量分数与折射率的关系 (剔除离群值)

3.2 测定沸点与两相成分

测定乙醇-环己烷体系的沸点、冷凝液与恒沸液的折射率如表 3。在实验中，由于气相凝结的液体有限，测定三次会带来较大的困难，并且多次测量时溶液再次平衡会带来较大的误差。我们采用每一组测定两组气相与液相溶液的旋光度数据的方法。

根据标准曲线方程，可以计算得到冷凝液与恒沸液的质量分数如表 5。

表 4: 乙醇-环己烷的恒沸点和气液两相折射率的测量结果

V_{EtOH}/mL	V_{Cy}/mL	$n_{(l),1}$	$n_{(l),2}$	$\bar{n}_{(l)}$	$n_{(g),1}$	$n_{(g),2}$	$\bar{n}_{(g)}$	$\text{bp}/^\circ\text{C}$
20	0	1.3494	1.3495	1.3495	1.3495	1.3496	1.3496	76.95
20	1	1.3515	1.3509	1.3512	1.3675	1.3680	1.3678	73.90
20	2	1.3532	1.3528	1.3530	1.3760	1.3765	1.3763	72.30
20	4	1.3566	1.3570	1.3568	1.3802	1.3800	1.3801	68.93
20	7	1.3630	1.3635	1.3633	1.3865	1.3860	1.3863	66.86
20	10	1.3677	1.3678	1.3678	1.3870	1.3870	1.3870	65.71
20	14	1.3729	1.3729	1.3729	1.3885	1.3885	1.3885	65.37
20	19	1.3795	1.3792	1.3794	1.3896	1.3896	1.3896	64.77
0	20	1.4125	1.4126	1.4126	1.4125	1.4127	1.4126	79.62
0.2	20	1.4130	1.4130	1.4130	1.3912	1.3912	1.3912	77.32
0.4	20	1.4129	1.4130	1.4130	1.3905	1.3910	1.3908	73.99
0.9	20	1.4105	1.4110	1.4108	1.3906	1.3907	1.3907	67.49
1.4	20	1.4100	1.4102	1.4101	1.3905	1.3906	1.3906	64.94
3.4	20	1.4120	1.4125	1.4123	1.3905	1.3906	1.3906	64.51
8.4	20	1.3900	1.3900	1.3900	1.3897	1.3900	1.3899	64.34
13.4	20	1.3825	1.3824	1.3825	1.3900	1.3902	1.3901	64.31

3.3 绘制沸点-两相成分图

使用表 5 的数据绘制沸点-两相成分图，以乙醇质量分数为横坐标，温度为纵坐标作图，用贝塞尔样条曲线（B-spline）进行拟合如图 7。

从图中可以看出，该体系的最低恒沸点为：

$$T = 64.31^\circ\text{C} \quad \omega_{EtOH} = 31.23\%$$

根据文献^[4]，在压强 102.26 kPa 下，EtOH-环己烷的双液体系的最低恒沸点为 64.80 °C，此时乙醇的摩尔分数为 0.4540，由此可以计算得到乙醇的质量分数为 0.3128。因此，实验测得的最低恒沸点与文献值较为吻合。

表 5: 气、液相中乙醇的质量分数与沸点

bp/°C	$\omega_{EtOH,l}$	$\omega_{EtOH,g}$	bp/°C	$\omega_{EtOH,l}$	$\omega_{EtOH,g}$
76.95	0.998	0.996	64.31	0.425	0.312
73.90	0.963	0.660	64.34	0.314	0.316
72.30	0.927	0.521	64.51	0.013	0.306
68.93	0.854	0.461	64.94	0.041	0.306
66.86	0.737	0.368	67.49	0.032	0.304
65.71	0.660	0.357	73.99	0.004	0.303
65.37	0.574	0.335	77.32	0.004	0.297
64.77	0.472	0.320	79.62	0.009	0.009

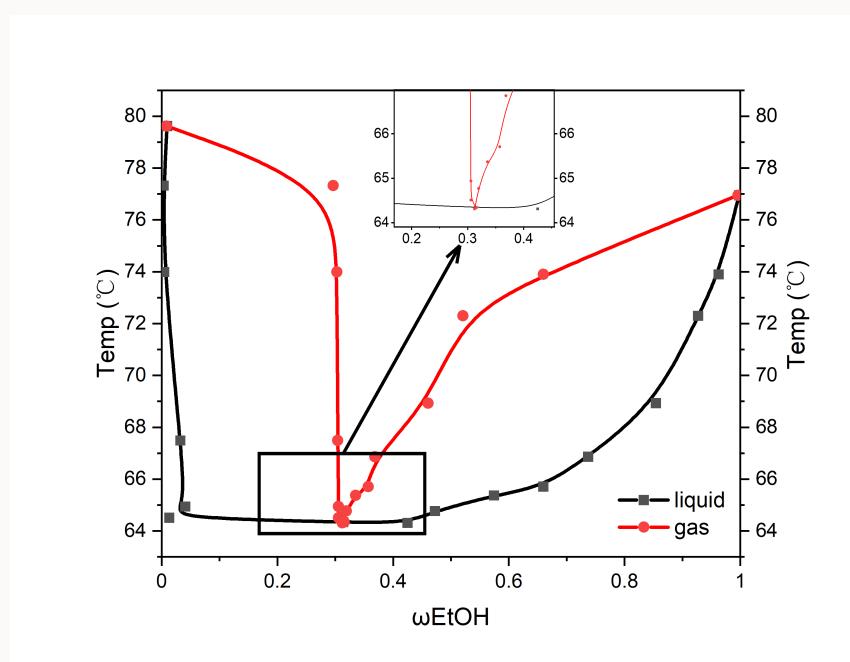


图 7: 乙醇-环己烷双液体系沸点-两相成分图

观察图像可以看到，曲线右侧沸点温度并不随着乙醇液相质量分数上升单调下降，可能的原因是每次测定时取出气相与液相的溶液时间不能保证相同，且此时液相十分接近纯环己烷，但是同沸点下气相的溶液环己烷质量分数较低，取出气相溶液时就消耗了大部分加入溶液中的乙醇，并且旋光仪的误差也会显著影响接近纯相溶液的质量分数测定，因此会出现如上的现象。

4 实验结果与讨论

4.1 讨论

标准溶液经过多人的多次测量，可能会出现溶剂的挥发，导致实验数据准确性不佳。因此我们对比了标准溶液在使用前与使用后的旋光度结果如下表所示。我们可以看出使用前后的旋光度之差均小于0.0006，说明标准溶液在使用过程中挥发造成的误差较小，因此可以忽略这种误差的影响。

表 6: 标准溶液在使用前与使用后的旋光度

	n_{before}	n_{after}	Δn
1	1.4133	1.4130	0.0003
2	1.3985	1.3984	0.0001
3	1.3957	1.3955	0.0002
4	1.3890	1.3890	0.0000
5	1.3735	1.3733	0.0002
6	1.3745	1.3739	0.0006
7	1.3683	1.3689	0.0006
8	1.3630	1.3629	0.0001

另外，注意到其他试验台人所测量得到的标准溶液数据与本实验报告中有较大的出入，这是由于不同实验台的仪器的系统误差造成的。因此不能直接挪用其他试验台的测量数据与工作曲线测量质量分数与绘制相图。

4.2 结论

本实验通过配制不同浓度的乙醇-环己烷的标准溶液，通过阿贝折射仪测量溶液的折射率，绘制乙醇-环己烷体系的折射率-质量分数工作曲线，并通过测量不同质量分数的乙醇-环己烷恒沸体系气相和液相的折射率从而确定其质量分数，绘制了乙醇-环己烷双液系的相图，求得这个体系的最低恒沸点为 64.31 °C，对应的乙醇的质量分数为 0.3123，与文献值接近。

参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 5.
- [2] 粟智. 双液系折光率-组成-温度间的关系模型及应用[Z]. 沈阳, 2003: 34-35,41.
- [3] 曾国勇. 甲醇-乙醇双液系折光率-组成的模型研究[J]. 广州化工, 2011, 39(5): 103-105,119.
- [4] HAYNES W. Crc handbook of chemistry and physics[M]. CRC Press, 2016.



物理化学实验小结

刘松瑞 2100011819

组号: 24 组内编号: 5

化学与分子工程学院

1 实验小结

在这次物理化学综合实验中，我们涉及了偶极矩、紫外光谱仪搭建、磁化率、燃烧热、表面吸附、溶解热、蔗糖转化、饱和蒸气压、胶体制备性质、双液系和电化学反应等十一个实验。通过这些实验，我不仅深入了解了物理化学领域的多个方面，而且学到了丰富的实验技能和科学方法。

1.1 仪器原理与使用方法

实验涉及了各种仪器，如紫外光谱仪、密度测量仪等，让我深刻理解了其原理和操作方法。这为我今后的实验工作提供了坚实的基础，并拓宽了我的实验技能。

1.2 软件运用

学习了多种科学软件，包括Origin、Gaussian等，为数据处理和分析提供了强大的支持。尤其是通过使用 \LaTeX 语言，我能够规范而美观地撰写实验报告，提高了科学文献写作的水平。

1.3 实验思想

通过实验，我感悟到了从不可测量量到可测量量的转换。通过使用仪器进行测量和分析，我们能够获取实验数据，进而揭示物质性质的奥秘。此外，通过实验数据的误差分析，有助于我分析如何提高实验结果的可靠性，也使我能够更加谨慎地处理实验中的各种因素。

这次实验让我全面认识了物理化学的广度和深度，提高了实验设计和数据分析的能力。未来，我将继续深入学习物理化学理论，运用所学知识解决实际问题，为科学的研究和应用领域做出更多贡献。这次实验不仅拓宽了我的知识面，也培养了我的实验操作和科学研究能力。期待在未来的学和研究中，能够运用这些经验，不断进步。



北京大学
PEKING UNIVERSITY

循环伏安法解析电极极化

刘松瑞 2100011819

组号: 24 组内编号: 5

化学与分子工程学院

实验日期: 2023 年 11 月 2 日

温度: 22.31 °C

大气压强: 100.39 kPa

关键词: 循环伏安法 ORR MOR 铂电极 直接甲醇燃料电池

摘要:

本次实验采用循环伏安法与线性扫描伏安法, 对氧气电化学还原反应与甲醇电化学氧化反应进行测量。通过实验数据分析, 扫描速率越快电流峰值时的电压值近乎不变, 而电流峰值升高; 搅拌速率升高, 传质速率升高, 反应速率加快因此还原电流升高。同时由于浓度分布不均, 还原电流会出现振荡现象。进一步可以计算出铂电极的电化学活性面积为 $ESA = 2.39 \text{ mm}^2$ 。通过 ORR 与 MOR 的 CV 曲线可以计算得到甲醇直接燃料电池的极化曲线与输出功率-输出电压曲线。在甲醇直接燃料电池最大功率时, 电压为 0.35 V, 功率为 0.243 μW 。

1 引言

1.1 实验目的与原理

实验目的与原理详见预习报告图 1。[1]

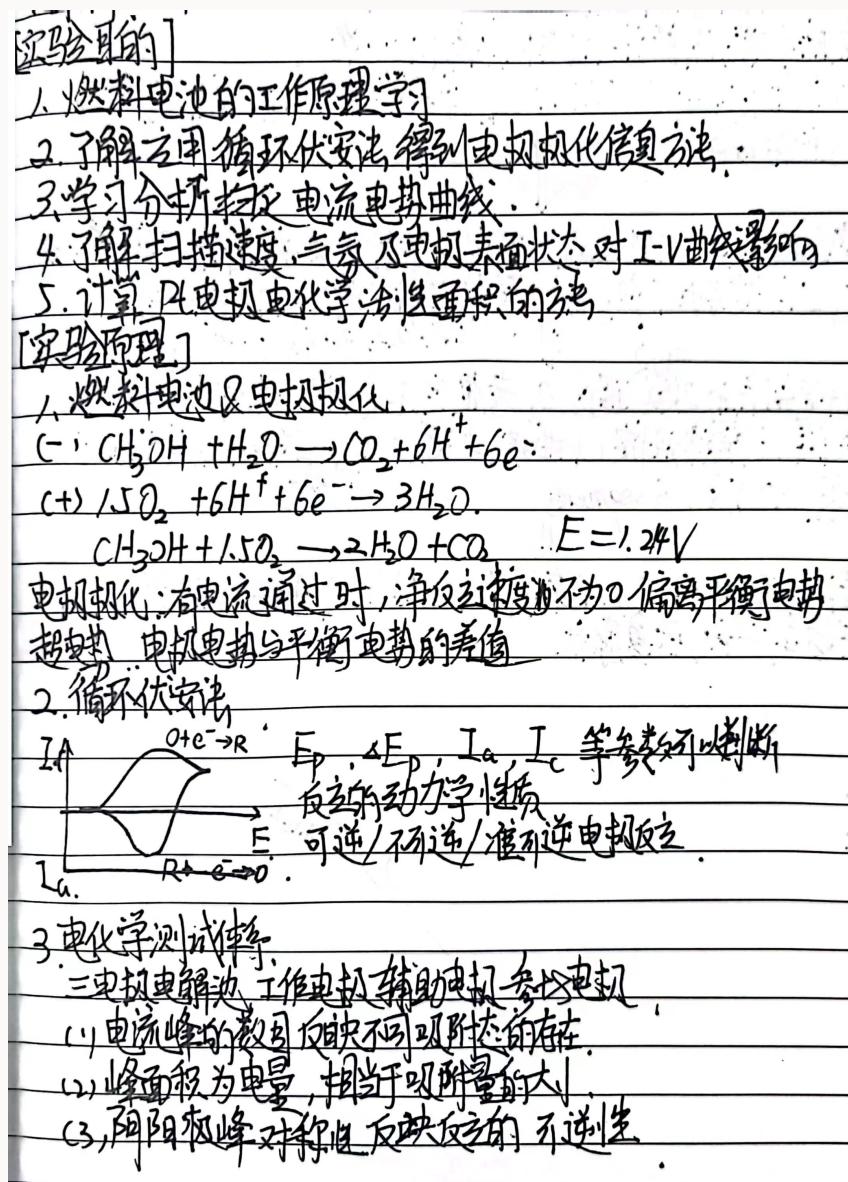


图 1：实验的目的与原理

1.2 实验方法

使用循环伏安法与线性扫描伏安法对铂电极表面的氧还原反应与铂电极表面的甲醇电化学氧化反应进行测定伏安曲线。

2 实验部分

2.1 实验步骤

实验步骤详见预习报告图 2。

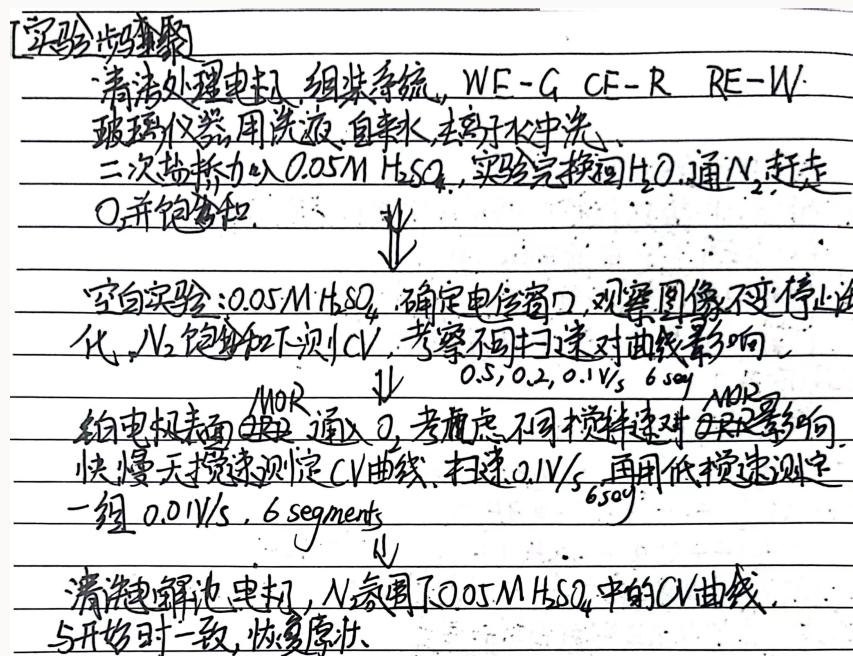


图 2：实验步骤

2.2 仪器与药品

1. 试剂

0.05 mol/L 硫酸，0.10 mol/L 硫酸，0.10 mol/L 甲醇水溶液。

2. 仪器

三电极电解池，W.E. 为铂盘电极，C.E. 为铂片电极，R.E. 为双盐桥饱和甘汞电极。

CHI 电化学工作站，磁力搅拌恒温槽，温度计，氧气钢瓶，氮气钢瓶。

3 实验现象与数据处理

本次实验使用参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂片电极，工作电极为铂盘电极，下面所描述的电势均为相对于饱和甘汞电极的相对电势，不再在正文中赘述。

3.1 氮气饱和下测定不同扫速的 CV 曲线

在 N₂ 饱和下，测定不同扫速（0.5 V/s、0.2 V/s、0.1 V/s）的 0.05 mol/L 硫酸溶液的 CV 曲线，取 Segments 7、8 的数据，如图 3。

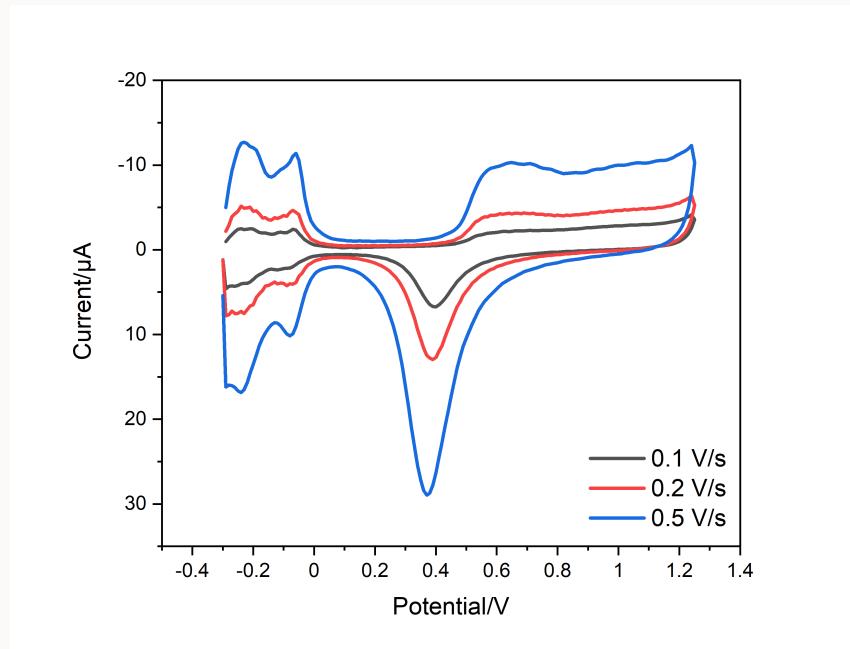


图 3：不同扫速 0.05 mol/L 硫酸溶液的 CV 曲线图

观察图 3 可以得出，电流最大处的电势大小与扫速无关，但是电流的峰值大小则与扫速有关，扫速越快峰值越大。左侧两峰氢区的对称性较好，说明反应的可逆性好，也即氢的吸附-脱附可逆性好；右侧氧区峰型无对称峰，说明发生了不可逆的还原反应。

3.2 计算铂电极电化学活性面积

选取扫速为 0.1 V/s 的氮气饱和下的 CV 曲线来进行计算，对其的氢脱附区积分如图 6 所示。取双电层的上基线作为积分基线，积分可得： $|S| = 0.593 \mu\text{A} \cdot \text{V}$ ，减去双电层的电流可得 $|S| = 0.502 \mu\text{A} \cdot \text{V}$ ，则氢的脱附电量为

$$Q = \int \frac{I}{v} dv = \frac{|S|}{v} = \frac{0.502}{0.1} = 5.02 \mu\text{C}$$

因此，铂电极的电化学活性面积为

$$\text{ESA} = \frac{Q}{2.10 \mu\text{C} \cdot \text{mm}^{-2}} = \frac{5.02 \text{ C}}{2.10 \mu\text{C} \cdot \text{mm}^{-2}} = 2.39 \text{ mm}^2$$

3.3 氧气饱和下测定不同搅拌速度的 CV 曲线

在 O_2 饱和下，测定不同搅拌速度的 CV 曲线，扫速为 0.1 V/s ，取 Segment 8 的数据，如图 4。并将同扫速下 O_2 与 N_2 饱和的硫酸溶液中铂电极的 CV 曲线还原支进行对比并求两者的电流差，如图 5 与 6。由图 6 可得，起始还原电位为 0.590 V 。在起始还原电位后差值明显上升。

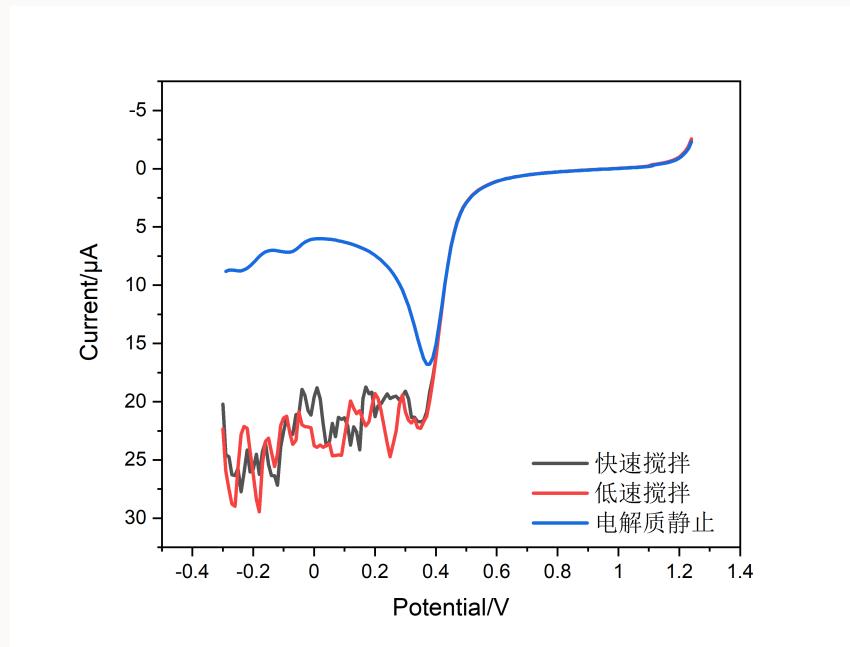


图 4：不同搅拌速度下 O_2 饱和的 0.05 M 硫酸水溶液中的 CV 曲线还原部分

由图 4 可以看出，当电势大于起始还原电位时，三条曲线几乎重合。此时决速步为电极反应，传质速率对电流值的影响小，因此不同搅拌速度对结果的影响就也小。当电势小于起始还原电位时，搅拌+通氧气的高速搅拌组与通氧气的低速搅拌组相似，而无搅拌的电解质静止组在电势较低时电流值较低。在搅拌时，若过于剧烈， O_2 在电解质中分布不均，反应速率出现较大的波动，因此搅拌+通氧气组与通氧气组波动较大。同时曲线也反应出，搅拌越快，传质越快使得反应速率升高，还原电流升高。

在同条件下，使用 $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度测定 LSV 曲线，如图 7 所示。可以看出，可以得到与 CV 相同的结论，但是由于扫速较慢，得到起始还原电位为 0.430 V ，相比于 CV 曲线较低。

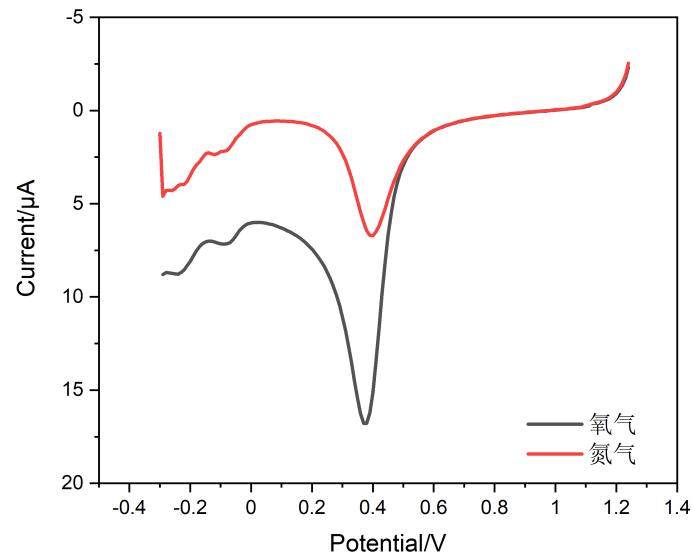


图 5: O_2 与 N_2 饱和的硫酸溶液中铂电极的 CV 曲线还原支的叠加

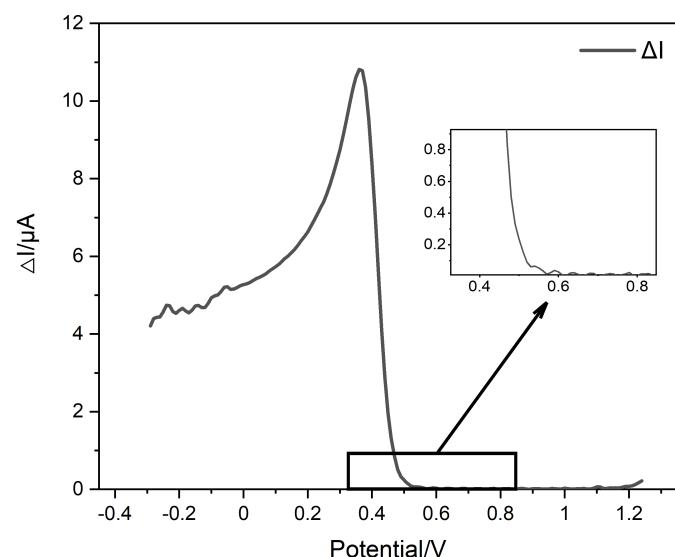


图 6: O_2 与 N_2 饱和的硫酸溶液中铂电极的 CV 曲线还原支电流差

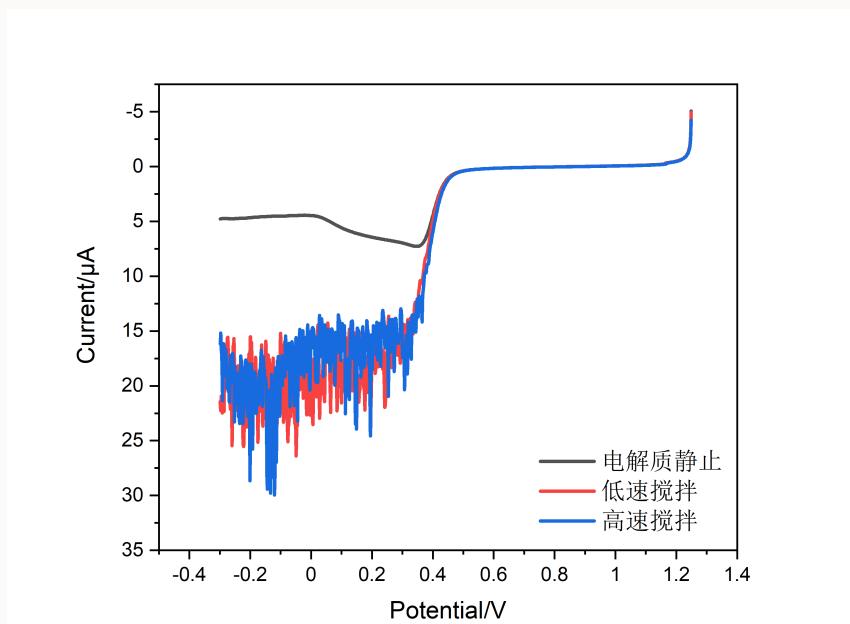


图 7: 不同搅拌速度下 O_2 饱和的 0.05 M 硫酸水溶液中的 LSV 曲线

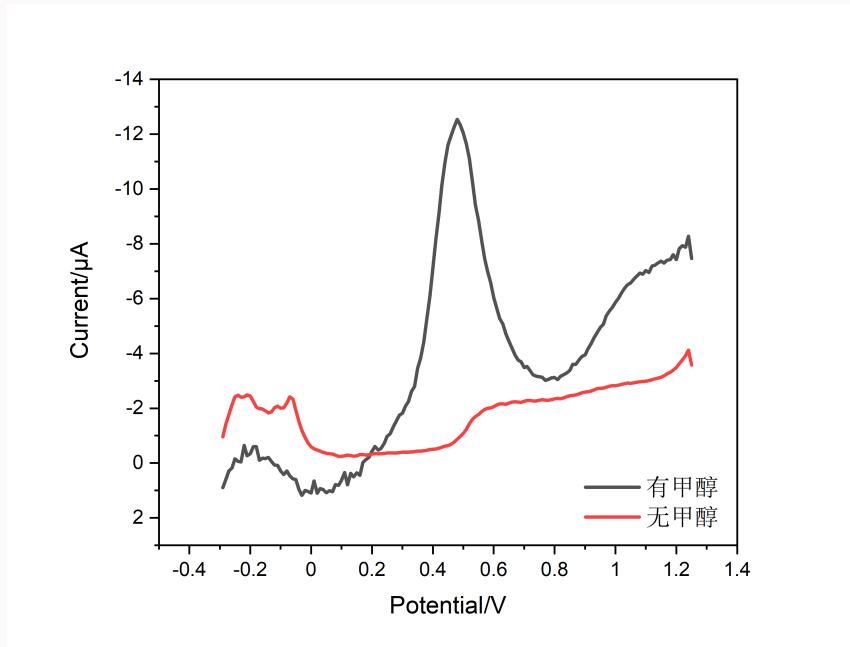


图 8: 有无甲醇的氮气下饱和硫酸溶液中铂电极的 CV 曲线

3.4 测定甲醇水溶液的 CV 曲线

在氮气饱和下，测量 0.1 mol/L 硫酸和 0.1 mol/L 甲醇水溶液等体积混合溶液的 CV 曲线，扫速为 0.1 V/s，取 Segment 7 作图如图 8 所示。由图可得，起始氧化电位为 0.210 V

3.5 绘制 DMFC 电池的 U-P 曲线

首先，需要确定 DMFS 的工作范围，DMFC 正常工作时，O₂ 的还原电位应当高于 MeOH 的氧化电位。因此，叠加扫速为 0.1 V/s 去除空白的甲醇硫酸溶液中 CV 曲线与 O₂ 的饱和硫酸溶液中 CV 曲线的相反数。取两者的重叠部分即为工作范围。工作范围为 0.190 - 0.990 V，工作电流为 0 - 9.861 μA，二者的交点处电压为 0.430 V。

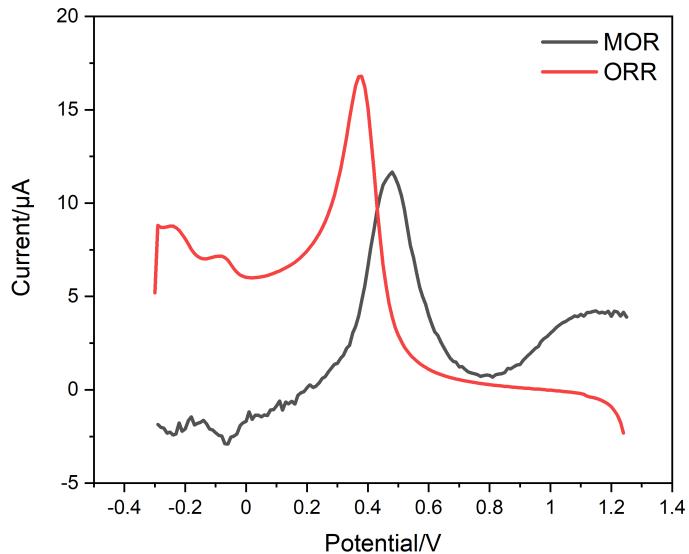


图 9：确定 DMFC 工作范围

对工作范围内的两种曲线进行作图，得到 DMFC 极化曲线，如图 10 所示。

对曲线上取点，由公式

$$P = UI$$

得到可得输出电压-输出功率曲线如下图 11 所示。输出功率随着电压的增大先增大后减小，但是图像右侧有些许抖动，应该为 MOR 的 CV 曲线不太平滑导致的。由图中可以得到最大功率时，电压为 0.35 V，功率为 0.243 μW。

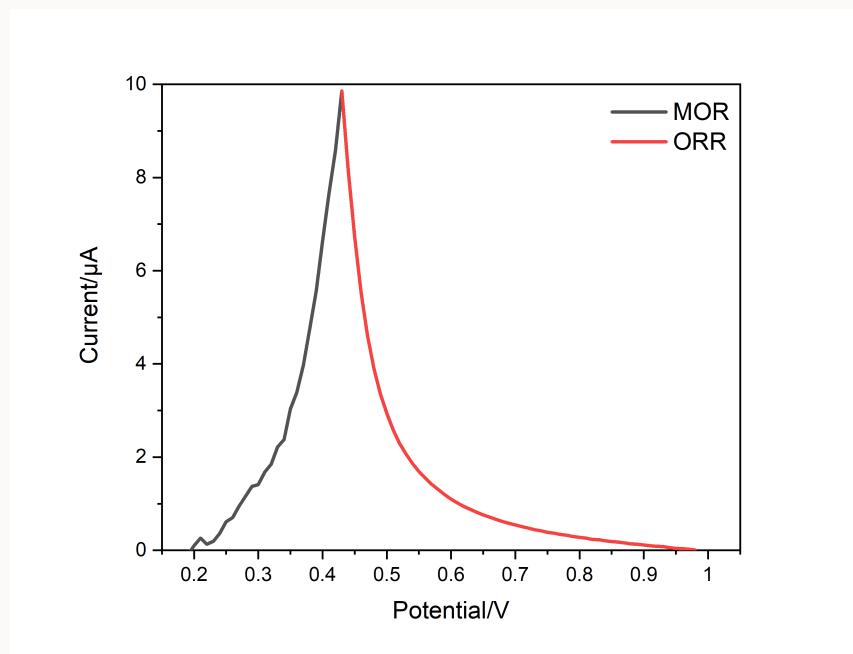


图 10: DMFC 极化曲线

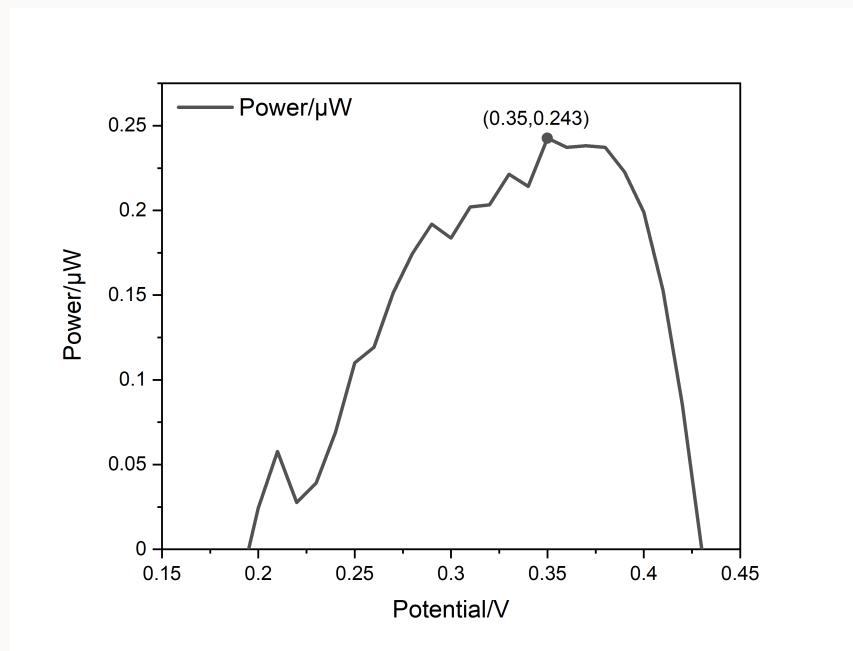


图 11: DMFC 电池的 P-U 曲线

4 实验结果与讨论

4.1 结论

本次实验采用循环伏安法与线性扫描伏安法，对氧气电化学还原反应 (ORR) 与甲醇电化学氧化反应 (MOR) 进行测量。得到 ORR 在扫速为 0.1 V/s 下起始还原电位为 0.590 V，MOR 在扫速为 0.1 V/s 下起始氧化电位为 0.210 V。通过实验数据分析，我们可以观察得到扫描速度与搅拌速率对 CV 曲线的影响。扫描速率越快电流峰值时的电压值近乎不变，而电流峰值升高；搅拌速率升高，传质速率升高，反应速率加快因此还原电流升高。同时由于浓度分布不均，还原电流会出现振荡现象。

根据实验数据还可以计算出铂电极的电化学活性面积为 $ESA = 2.39 \text{ mm}^2$ 。通过 ORR 与 MOR 的 CV 曲线，利用取点法可以计算得到甲醇直接燃料电池的极化曲线与输出功率-输出电压曲线。在甲醇直接燃料电池最大功率时，电压为 0.35 V，功率为 0.243 μW 。

参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 5.



北京大学
PEKING UNIVERSITY

蔗糖的转化

刘松瑞 2100011819

组号: 24 组内编号: 5

化学与分子工程学院

实验日期: 2023 年 10 月 11 日

温度: 20.1 °C

大气压强: 101.38 kPa

关键词: 化学动力学 反应级数 半衰期 旋光仪

摘要: 本实验测量了蔗糖转化反应中蔗糖的反应级数, 表观速率常数等化学反应动力学性质, 并研究了对氢离子浓度的反应级数。实验方法上借助对旋光度的测量, 间接地测量溶液中蔗糖浓度的变化, 并以此来计算该反应的化学反应动力学常数。通过对不同氢离子浓度下的蔗糖转化反应, 可以得到对蔗糖的反应级数为一级反应, 对氢离子为二级反应。

1 引言

1.1 实验目的、原理和方法

实验目的、原理和方法详见预习报告图 1 与图 2。

[实验目的]

- 1. 了解一级反应的动力学特征。
- 2. 测定蔗糖转化的反应级数、速率常数和半衰期。
- 3. 掌握旋光仪的测量原理与使用方法。

[实验原理]

1. 一级反应动力学。

$$r = -\frac{dc}{dt} = kc \rightarrow \ln\left(\frac{c_0}{c_t}\right) = kt. \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-\frac{1}{2}a} = \frac{0.693}{k}$$

$t_{\frac{1}{2}}$ 为半衰期，它仅与反应的速率常数 k 有关，与起始浓度无关。

2. 蔗糖转化反应。

$$\text{C}_12\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

(蔗糖) (葡萄糖) (果糖)

反应速率与蔗糖浓度、水以及 H^+ 的浓度有关。

固定 H^+ 浓度， H_2O 浓度不变，可视为一级反应。

3. 旋光度 $\alpha = K_c$, K 与物质的旋光度、溶剂性质、溶液厚度、温度均有关系。蔗糖右旋，葡萄糖左旋，果糖左旋。

$$\alpha_0 = K_{\text{react}} c_0 \quad \alpha_\infty = K_{\text{product}} c_\infty$$
$$\alpha_t = K_{\text{react}} c + K_{\text{product}} (c_0 - c)$$

↓

$$t = \frac{1}{K} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$
$$g(\alpha_t - \alpha_\infty) = \frac{K}{2.303} t + g(\alpha_0 - \alpha_\infty)$$

图 1：实验的目的、原理

[实验方法]

测定 t 时 α_0 的旋光度 α_t ；测量 α_t 与 α_∞ ，得 $g(\alpha_t - \alpha_\infty)$

对 t 作图，求得 k 与 $t_{\frac{1}{2}}$ ；改变 $[\text{H}^+]$ 求得 H^+ 的反应级数。

作 $K - c\text{H}^+$ 图，外推可得 K 。作 $g(K - K_0) - g[\text{H}^+]$ 图，求 n 。
 $K = k_0 + K(c\text{H}^+)^{n-1}$

图 2：实验的方法

2 实验部分

2.1 实验步骤

实验步骤详见预习报告图 3。

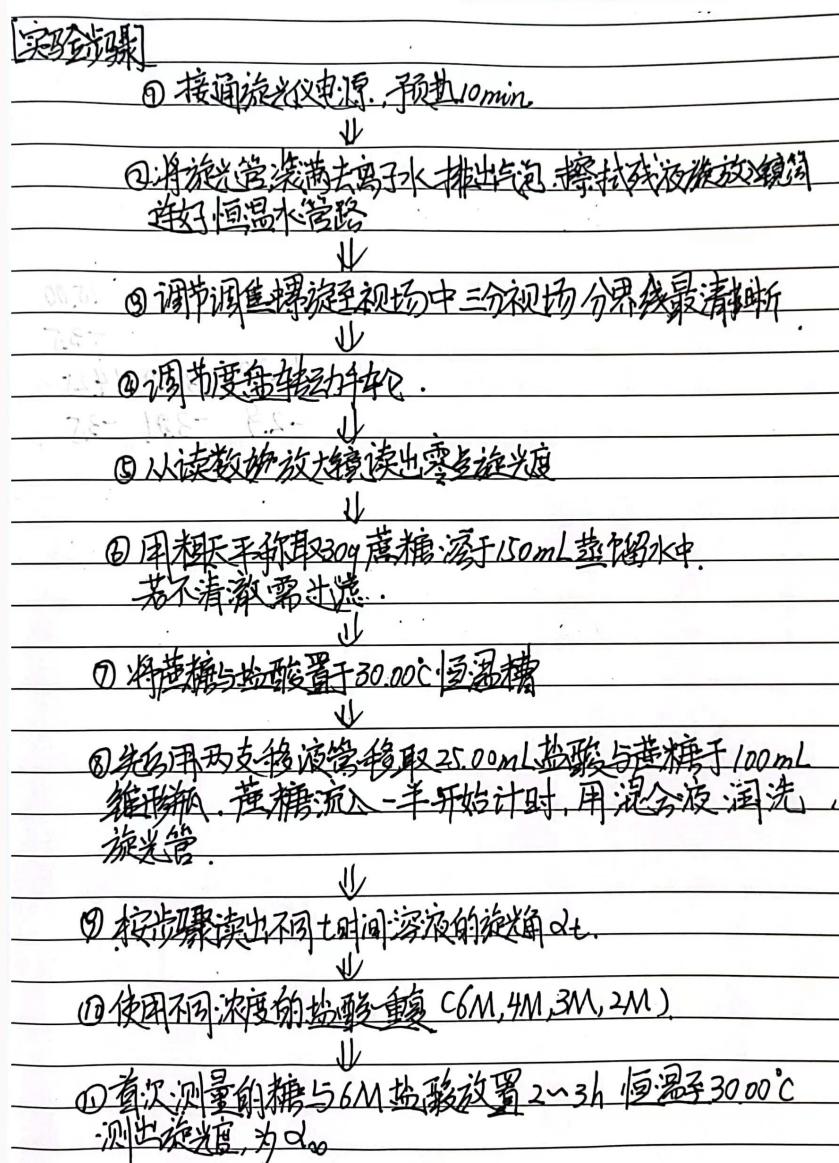


图 3：实验步骤

2.2 仪器与药品

1. 试剂

蔗糖 (AR)，盐酸 (3.12 mol/L, 4.19 mol/L, 6.16 mol/L)。

2. 仪器

旋光仪，秒表，恒温旋光管，500 mL 烧杯，25.00 mL 移液管，100 mL 磨口锥形瓶，100 mL 量筒，水浴装置，0.01 g 电子台秤。

3 实验现象与数据处理

3.1 准备工作

首先将恒温旋光管加满去离子水，测定旋光仪的零点。测定三次取得平均值为

$$\alpha_0 = -0.1^\circ$$

称量30.06 g蔗糖溶解于150 mL去离子水中得到蔗糖溶液。

3.2 测定旋光度

当盐酸浓度为 3.12 mol/L 时，测量旋光度随时间的变化如表 1。

表 1：测定 $M = 3.12 \text{ mol/L}$ 的旋光度

t/s	$\alpha_t / ^\circ$	$\alpha_t - \alpha_\infty / ^\circ$	$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$	t/s	$\alpha_t / ^\circ$	$\alpha_t - \alpha_\infty / ^\circ$	$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$
153	12.5	17.1	1.233	664	5.9	10.5	1.021
212	10.3	14.9	1.173	702	5.8	10.4	1.017
282	9.8	14.4	1.158	779	4.9	9.5	0.978
390	8.4	13.0	1.114	810	5.1	9.7	0.987
447	8.1	12.7	1.104	870	4.5	9.1	0.959
542	7.1	11.7	1.068	920	3.8	9.1	0.924
612	6.3	10.9	1.037				

当盐酸浓度为 4.19 mol/L 时，测量旋光度随时间的变化如表 2。

表 2：测定 $M = 4.19 \text{ mol/L}$ 的旋光度

t/s	$\alpha_t / ^\circ$	$\alpha_t - \alpha_\infty / ^\circ$	$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$	t/s	$\alpha_t / ^\circ$	$\alpha_t - \alpha_\infty / ^\circ$	$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$
139	9.5	14.1	1.149	510	4.5	9.1	0.959
191	9.2	13.8	1.140	540	4.1	8.7	0.940
249	8.9	13.5	1.130	579	3.5	8.1	0.908
282	8.2	12.8	1.107	630	3.1	7.7	0.886
302	7.8	12.4	1.093	680	2.4	7.0	0.845
379	6.1	10.7	1.029	729	2.0	6.6	0.820
418	5.5	10.1	1.004	786	1.7	6.3	0.799
453	5.2	9.8	0.991	855	1.2	5.8	0.763
486	5.0	9.6	0.982	900	0.7	5.3	0.724

当盐酸浓度为 6.16 mol/L 时，测量旋光度随时间的变化如表 3。

表 3: 测定 $M = 6.16 \text{ mol/L}$ 的旋光度

t/s	$\alpha_t/^\circ$	$\alpha_t - \alpha_\infty/^\circ$	$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$	t/s	$\alpha_t/^\circ$	$\alpha_t - \alpha_\infty/^\circ$	$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$
160	6.6	11.2	1.049	514	-1.1	3.5	0.544
198	5.5	10.1	1.004	543	-1.4	3.2	0.505
220	4.2	8.8	0.944	588	-1.8	2.8	0.447
266	3.5	8.1	0.908	632	-2.2	2.4	0.380
313	3.0	7.6	0.881	675	-2.7	1.9	0.279
350	2.0	6.6	0.820	744	-3.0	1.6	0.204
390	0.7	5.3	0.724	774	-3.2	1.4	0.146
420	0.5	5.1	0.708	816	-3.3	1.3	0.114
453	-0.1	4.5	0.653	868	-3.5	1.1	0.041
490	-0.8	3.8	0.580	900	-3.6	1.0	0.000

将蔗糖溶液与 6.16 mol/L 盐酸混合 3 小时以上后测定其旋光度即为 α_∞ 。测定三次取平均值为

$$\alpha_\infty = -4.7^\circ$$

3.3 旋光度数据处理

将 α_t 对 t 作图如图 4 所示。可以发现， α_t 对 t 无显著线性关系，随着时间的推移旋光度的变化均越来越慢。

将 $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对 t 作图，并进行线性回归如图 5 所示，线性回归的结果如下所示。

$[\text{H}^+] = 3.12 \text{ M}$ 时，

$$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) = (1.264 \pm 0.008) + (-3.602 \pm 0.127) \cdot 10^{-4} \cdot t \quad R^2 = 0.985$$

$[\text{H}^+] = 4.16 \text{ M}$ 时，

$$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) = (1.258 \pm 0.007) + (-5.892 \pm 0.124) \cdot 10^{-4} \cdot t \quad R^2 = 0.993$$

$[\text{H}^+] = 6.16 \text{ M}$ 时，

$$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) = (1.299 \pm 0.011) + (-14.60 \pm 0.196) \cdot 10^{-4} \cdot t \quad R^2 = 0.997$$

在不同氢离子浓度下， $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对 t 的线性关系较好，可以判断该反应对蔗糖浓度为一级反应。

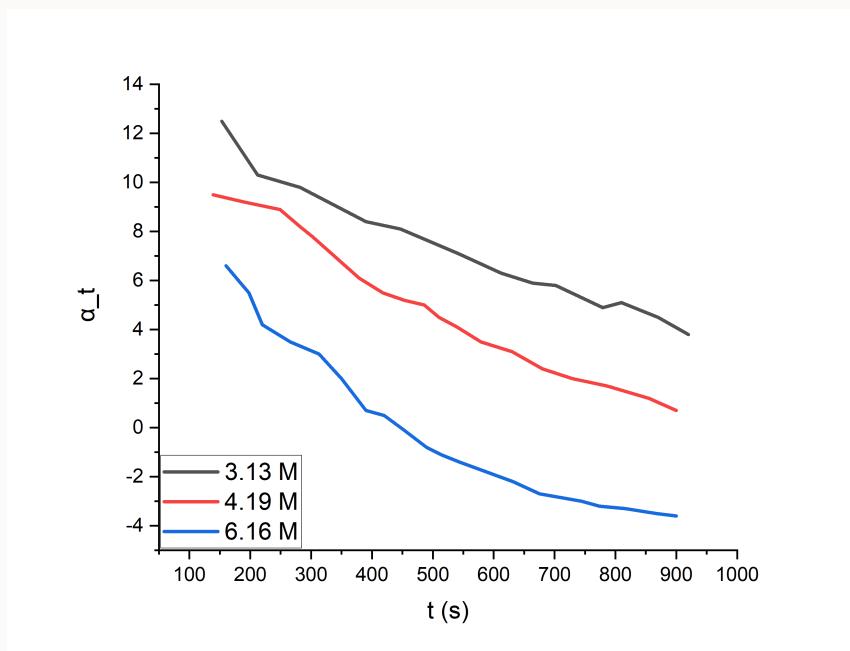


图 4: 三种氢离子浓度下的 $\alpha_t - t$ 图

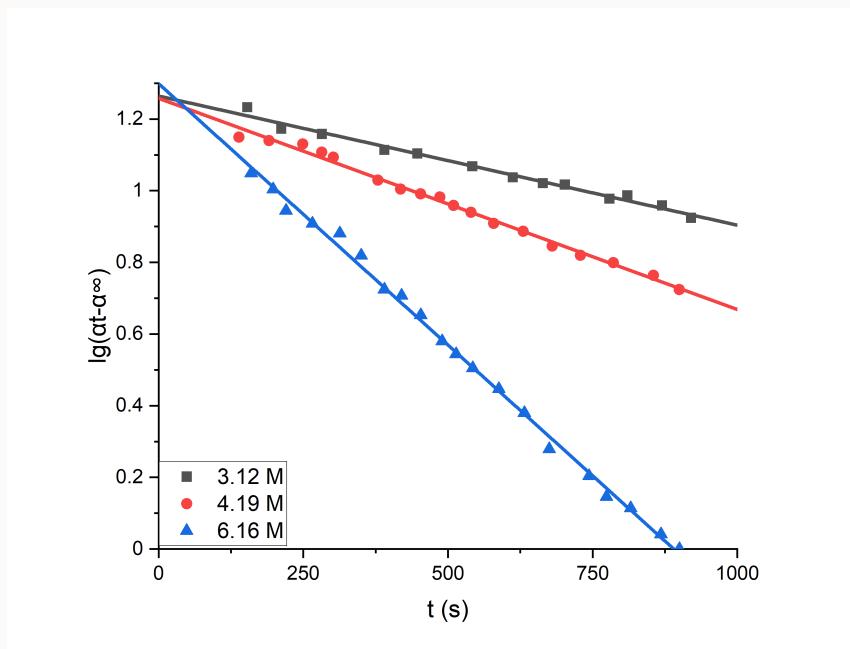


图 5: 三种氢离子浓度下的 $lg(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ 图

由数学推导可知

$$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) = -\frac{k}{2.303}t + \lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

因此可以计算得到三种氢离子浓度下的反应速率常数与半衰期如下表 4。

表 4: 三种氢离子浓度下的反应的速率常数与半衰期

$[H^+]/M$	速率常数/ s^{-1}	半衰期/s
3.12	$8.295 \cdot 10^{-4}$	835.40
4.19	$1.357 \cdot 10^{-3}$	510.71
6.16	$3.362 \cdot 10^{-3}$	206.10

如考虑氢离子对反应速率的影响，则有

$$k = k_0 + k(H^+) \cdot [H^+]^n$$

由于碱性条件下蔗糖溶液稳定，不会分解，因此近似认为 $k_0 = 0$ ，因此

$$\ln(k - k_0) = \ln(k(H^+)) + n \cdot \ln([H^+])$$

其中 k_0 为 $[H^+]$ 趋于 0 时的速率常数， $k(H^+)$ 为酸催化速率常数， k 为表观速率常数， n 为氢离子的反应级数。由表 4 作 $\ln(k - k_0)$ 对 $\ln([H^+])$ 的图，并进行线性回归如图 6 所示，拟合直线为

$$\ln(k - k_0) = -9.496 \pm 0.2879 + (2.072 \pm 0.193) \ln([H^+]) \quad R^2 = 0.99137$$

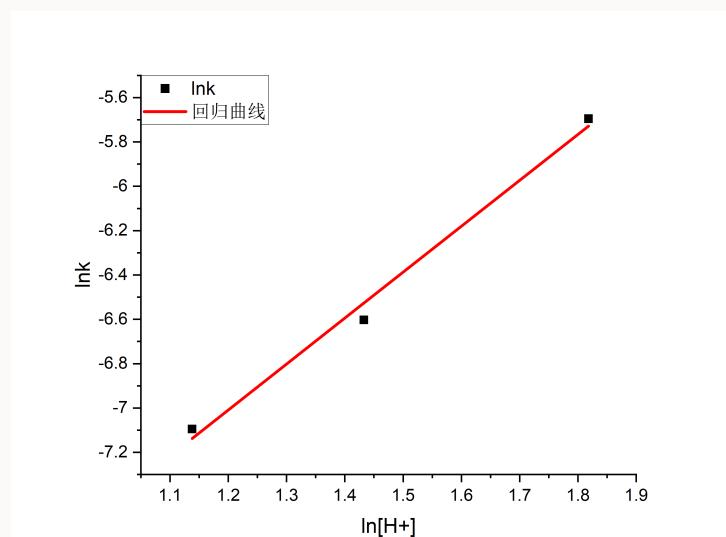


图 6: 三种氢离子浓度下的 $\ln(k - k_0) - \ln([H^+])$ 图

线性回归曲线的斜率即为反应级数， $n = 2.072 \approx 2$ ，因此氢离子的反应级数为 2。

4 实验结果与讨论

4.1 讨论

4.1.1 另一种数据处理方式

这里阐述一种不利用 α_∞ 的数据处理方法。由于 $c = c_0 e^{-kt}$, 可得

$$c_1 - c_2 = c_0 e^{-kt} (1 - e^{-k\Delta t})$$

对上式取对数, 然后使用旋光角代替浓度 c 可得

$$\lg(\alpha_1 - \alpha_2) = -\frac{k}{2.303}t + \lg[Kc_0(1 - e^{-k\Delta t})]$$

我们取 $\Delta t = 370s$, 以氢离子浓度为6.16 M为例, 得到数据如下表所示

表 5: $M = 6.16 \text{ mol/L}$ 的旋光度与差值对数值

t/s	α_1	$t + \Delta t / s$	α_2	$\lg(\alpha_1 - \alpha_2)$
160	6.6	530	-1.4	0.90309
198	5.5	568	-1.8	0.863323
220	4.2	590	-1.8	0.778151
266	3.5	636	-2.2	0.755875
313	3	683	-2.7	0.755875
350	2	720	-2.9	0.690196
390	0.7	760	-3.2	0.591065
420	0.5	790	-3.2	0.568202
453	-0.1	823	-3.3	0.50515
490	-0.8	860	-3.5	0.431364
514	-1.1	884	-3.6	0.39794

作 $\lg(\alpha_1 - \alpha_2) - t$ 图如图 7。得到回归直线为

$$\lg(\alpha_1 - \alpha_2) = 1.133 \pm 0.0298 + (-0.00138 \pm 8.218 \cdot 10^{-5})t \quad R^2 = 0.9658$$

由于测量时间的随机性, 部分数据并不准确, 取对应时间的临近值。因此得到的线性关系较为一般, 但是也具有一定线性。由此可以得到 $k = 3.18 \cdot 10^{-5}$ 。与表4中的结果对比较为接近, 可以认为这是一种有效的反应速率常数的计算方法。

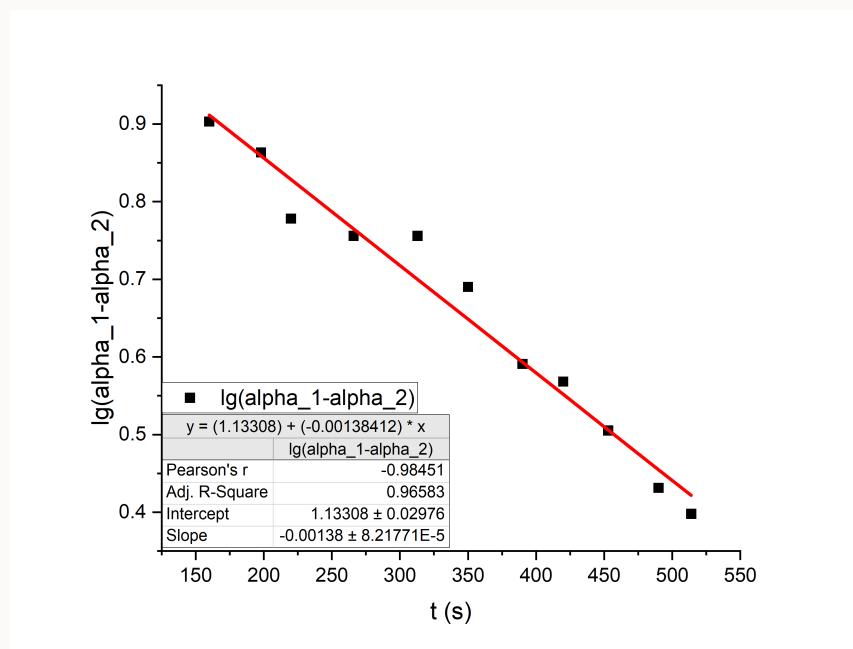


图 7: $[H^+] = 6.16M$ 下 $\lg(\alpha_1 - \alpha_2)$ - t 图

4.1.2 误差的定性分析

本实验操作简单，但是在旋光仪三分界限消失时，对应的螺旋测微器上是一段区域，而非一点。因此在这里存在误差。同时，在测量时间上并不能完全看到视界消失时就记录对应的时间，因此时间记录上也存在误差。因此本次实验的线性程度并不很好， R^2 在 0.985 - 0.997 之间。这些误差可以通过提高操作熟练度，增加数据记录数量来提高准确度，三次测量的 R^2 逐次增加也可以佐证这一结论。

4.2 结论

本实验通过旋光度来确定溶液中蔗糖的浓度，将不易观测的物理量转化为可以测量的物理量。并通过这种方法，较为精确地计算出蔗糖的反应级数，表观反应速率常数和半衰期以及氢离子的反应级数。在报告中还阐述一种不利用 α_∞ 的数据处理方法，也可以通过这种方法来得到蔗糖的表观反应速率常数。通过误差分析，在操作熟练的基础上，旋光仪法是一种优良的测定反应动力学性质的方法。

参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 5.



北京大学
PEKING UNIVERSITY

液体饱和蒸气压的测定

刘松瑞 2100011819

组号: 24 组内编号: 5

化学与分子工程学院

实验日期: 2023 年 11 月 16 日

温度: 18.3 °C

大气压强: 102.05 kPa

关键词: 饱和蒸气压 摩尔气化焓 摩尔气化熵 褚鲁统规则

摘要: 本实验在不同温度下, 采用静态法测定四氯化碳的饱和蒸气压, 计算得到四氯化碳的正常沸点为 $(76.5 \pm 0.9)^\circ\text{C}$, 摩尔气化焓为 $(31.43 \pm 0.07) \text{ kJ/mol}$, 摩尔气化熵为 $(89.9 \pm 0.3) \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; 然后采用动态法测定水的饱和蒸气压, 水的正常沸点为 $(99 \pm 2)^\circ\text{C}$, 摩尔气化焓为 $(41.3 \pm 0.2) \text{ kJ/mol}$, 摩尔气化熵为 $(111.0 \pm 0.8) \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。最后探究了温度计插入深度对动态法测量结果的影响, 若插入过深会对测得的沸点温度造成显著误差, 因此应当将温度计置于液面处。

1 引言

1.1 实验目的与原理

实验目的与原理详见预习报告图 1。[1]

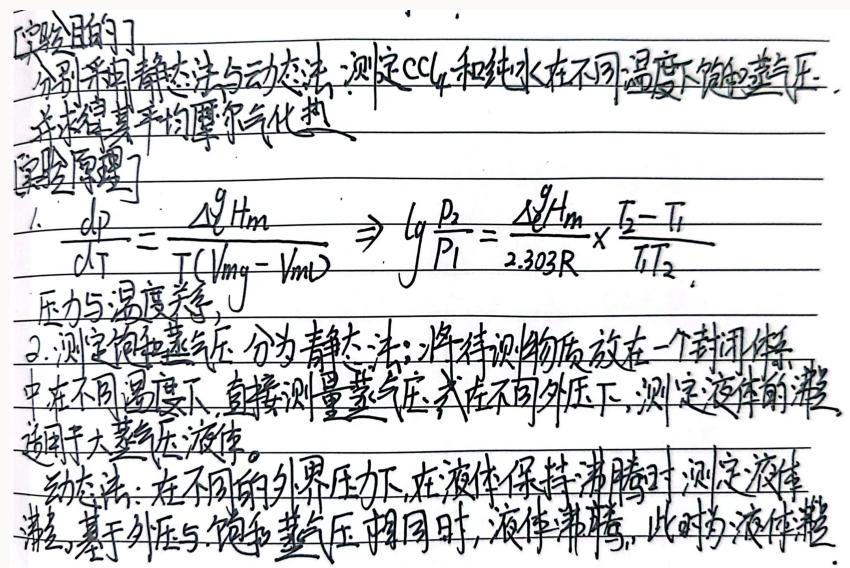


图 1：实验的目的与原理

1.2 实验方法

使用静态法与动态法测定 CCl_4 与 H_2O 的饱和蒸气压，得到工作曲线，并计算 $\Delta_g^f H_m$ 。

2 实验部分

2.1 实验步骤

2.1.1 静态法实验步骤

1. 向平衡管中加入适量四氯化碳，组装好实验装置，打开冷凝水，打开真空泵，打开真空泵连接储气罐的活塞，对体系减压约 50 kPa
2. 关闭阀门，记录关闭阀门三分钟前后压力值变化为 0.01 kPa，说明装置气密性良好。
3. 使体系与大气相通，将平衡管水浴加热至水浴温度达 80 °C 左右，保持加热数分钟，排除平衡管中空气与蒸气。

- 停止加热，不断搅拌。温度下降至两管液面达到同一水平的瞬间，立即记下此时的温度和压力，得到对应压力下的沸点。重复测定三次。
- 关闭通大气的活塞。打开通水泵的活塞减压约 5 kPa，冷却并不断搅拌。记录两管液面达到同一水平的瞬间的温度和压力。继续实验，每次减压 5 kPa，直到内外相差 50 kPa 时停止实验，此时再读一次大气压力。

2.1.2 动态法实验步骤

- 组装测量系统并检查气密性：将两口圆底烧瓶加入约 200 mL 二次水，放入一个磁力搅拌子，适当搅拌防止暴沸。
- 减压至 50 kPa，记录关闭阀门三分钟前后压力值变化为 0.00 kPa，说明装置气密性良好。
- 调节外压，测量不同外压下的沸点，当烧瓶中水沸腾且温度不再上升时，记下温度压力数值，停止加热。
- 开启缓冲罐通大气的活塞，至压力值升高 5 kPa 左右，关闭活塞，重新加热。
- 最后一次使系统与大气完全相通，继续加热，记下沸腾时的温度。

2.2 仪器与药品

1. 试剂

四氯化碳，二次去离子水，1000 mL 烧杯，250 mL 两口圆底烧瓶。

2. 仪器

数字式温度-压力测定仪 (WXI-04 型)，电加热器，循环水真空泵，带电热套的磁力搅拌装置，冷凝水循环系统，真空缓冲罐，直形冷凝管，搅拌磁子，真空脂。

3 实验现象与数据处理

3.1 静态法测四氯化碳的饱和蒸气压

3.1.1 常压下四氯化碳的沸点

排气后，测量常压下四氯化碳的沸点，如表 1 所示，由此可知：

$$\bar{T} = 101.92 \text{ kPa} \quad \bar{p} = 76.68^\circ\text{C}$$

表 1: 常压下四氯化碳的沸点

	T/°C	p/kPa
1	76.64	101.93
2	76.67	101.93
3	76.72	101.89

3.1.2 不同气压下四氯化碳的饱和蒸气压

测量不同气压下四氯化碳的沸点如表 2，对数据处理并线性回归得到图 2，可以得到 $\ln(\frac{p}{p^o}) - \frac{1}{T}$ 线性关系为

$$\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) = (10.81 \pm 0.02) + (-3780 \pm 8) * \frac{1}{T} \quad R^2 = 0.99996$$

表 2: 不同气压下四氯化碳的沸点

p/kPa	T/°C	$\ln(p/p^o)$	T/K	T^{-1}/K^{-1}
101.92	76.68	0.0059	349.83	0.002859
91.97	73.41	-0.0969	346.56	0.002886
82.54	69.91	-0.2051	343.06	0.002915
78.12	68.21	-0.2601	341.36	0.002929
73.31	66.24	-0.3236	339.39	0.002946
68.26	64.11	-0.3950	337.26	0.002965
62.76	61.61	-0.4790	334.76	0.002987
57.40	59.02	-0.5683	332.17	0.003011
50.14	55.14	-0.7035	328.29	0.003046

数据测定结束后，测定大气压为 101.80 kPa，室温为 20.4 °C。

计算在标准压力下，四氯化碳沸点为

$$T_b = \frac{A}{\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) - B} = 349.7 K$$

$$\sigma_{T_b} = T_b \sqrt{\left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_B}{\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) - B}\right)^2} = 0.9 K$$

有 $T_b = 349.7 \pm 0.9 K$ ，即 $76.5 \pm 0.9 ^\circ C$

由于 Clapeyron-Clausius 方程可知

$$\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) = \frac{\Delta_g^l H_m}{RT} + B$$

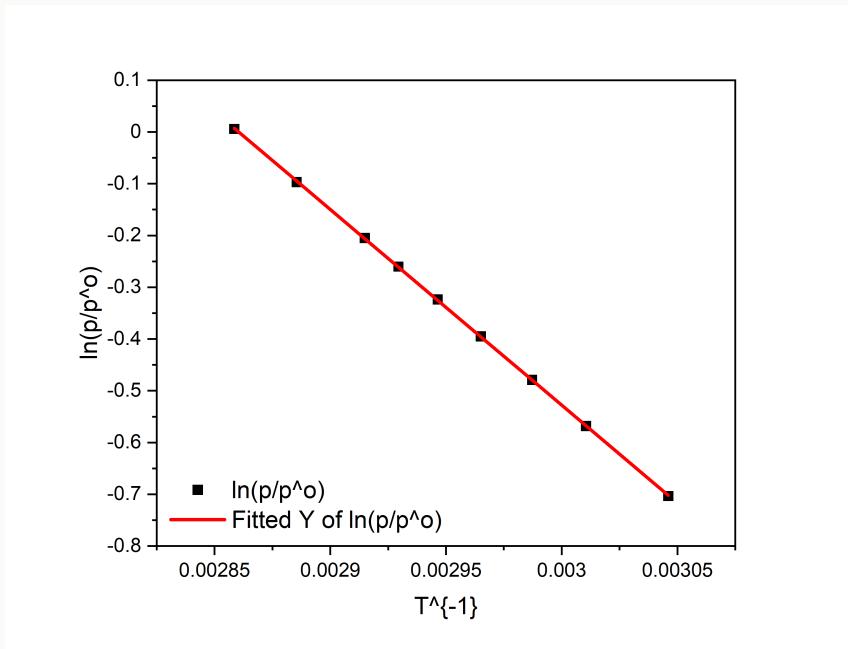


图 2: 四氯化碳的 $\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) - \frac{1}{T}$ 图

可得

$$\Delta_g^l H_m = -A \cdot R = (3.143 \times 10^4 \pm 7 \times 10^1) \text{ J/mol} = (31.43 \pm 0.07) \text{ kJ/mol}$$

因此

$$\begin{aligned}\Delta_g^l S_m &= \frac{\Delta_g^l H_m}{T_b} = 89.9 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \\ \sigma_{\Delta_g^l S_m} &= \Delta_g^l S_m \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\Delta_g^l H_m}}{\Delta_g^l H_m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_b}}{T_b}\right)^2} = 0.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}\end{aligned}$$

有 $\Delta_g^l S_m = 89.9 \pm 0.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, 这与褚鲁统规则基本一致。

3.2 动态法测水的饱和蒸气压

测量不同气压下水的沸点如表 3, 对数据处理并线性回归得到图 3, 可以得到 $\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) - \frac{1}{T}$ 线性关系为

$$\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) = (13.36 \pm 0.06) + (-4.97 \times 10^3 \pm 2 \times 10^1) * \frac{1}{T} \quad R^2 = 0.9992$$

数据测定结束后, 测定大气压为 101.73 kPa, 室温为 20.7 °C。

计算在标准压力下, 水的沸点为

$$T_b = \frac{A}{\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) - B} = 372 \text{ K}$$

表 3: 不同气压下水的沸点

p/kPa	T/°C	$\ln(p/p^o)$	T/K	T^{-1}/K^{-1}
51.00	80.20	-0.6865	353.35	0.002830
56.75	83.07	-0.5797	356.22	0.002807
64.28	86.34	-0.4551	359.49	0.002782
77.04	90.93	-0.2740	364.08	0.002747
82.71	92.95	-0.2030	366.10	0.002731
84.17	93.46	-0.1855	366.61	0.002728
91.22	95.49	-0.1051	368.64	0.002713
95.59	96.81	-0.0583	369.96	0.002703
101.80	98.59	0.0047	371.74	0.002690

$$\sigma_{T_b} = T_b \sqrt{\left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_B}{\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) - B}\right)^2} = 2 K$$

有 $T_b = 372 \pm 2 K$, 即 $(99 \pm 2) ^\circ C$ 。

摩尔气化焓为

$$\Delta_g^l H_m = A \cdot R = (4.13 \times 10^4 \pm 2 \times 10^2) J/mol = (41.3 \pm 0.2) kJ/mol$$

因此摩尔气化熵为

$$\Delta_g^l S_m = \frac{\Delta_g^l H_m}{T_b} = 111.0 J/(mol \cdot K)$$

$$\sigma_{\Delta_g^l S_m} = \Delta_g^l S_m \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\Delta_g^l H_m}}{\Delta_g^l H_m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_b}}{T_b}\right)^2} = 0.8 J/(mol \cdot K)$$

有 $\Delta_g^l S_m = 111.0 \pm 0.8 J/(mol \cdot K)$, 这与褚鲁统规则相差较大。

4 实验结果与讨论

4.1 讨论

4.1.1 与标准值的比较与误差分析

查阅文献^[2]可知, 对四氯化碳有

$$T = 349.85 K \quad \Delta_g^l H_m = 29.82 J/mol \quad \Delta_g^l S_m = 85.24 J/(mol \cdot K)$$

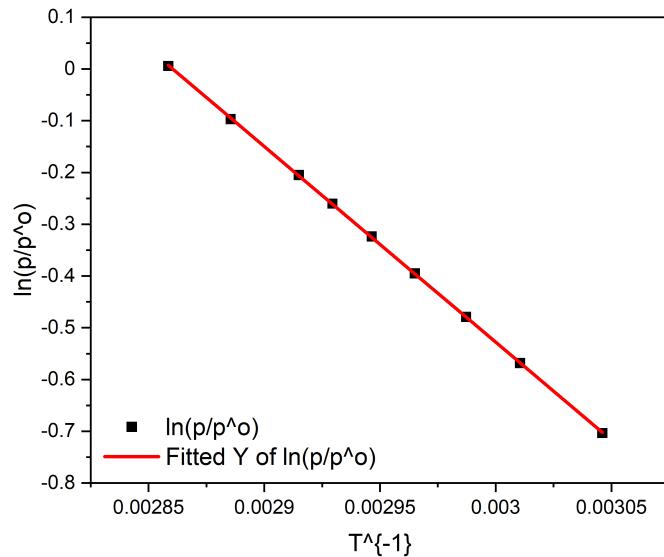


图 3: 水的 $\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) - \frac{1}{T}$ 图

可以以此计算测量误差

$$E_r(T) = \frac{349.7 - 349.85}{349.85} = 0.04\%$$

$$E_r(\Delta_g^l H_m) = \frac{31.43 - 29.82}{29.82} = 5.4\%$$

$$E_r(\Delta_g^l S_m) = \frac{89.9 - 85.24}{85.24} = 5.5\%$$

对水有

$$T = 373.15 \text{ K} \quad \Delta_g^l H_m = 40.65 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_g^l S_m = 108.95 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$E_r(T) = \frac{373 - 373.15}{373.15} = -0.3\%$$

$$E_r(\Delta_g^l H_m) = \frac{41.3 - 40.65}{40.65} = 1.6\%$$

$$E_r(\Delta_g^l S_m) = \frac{111.0 - 108.95}{108.95} = 1.9\%$$

由于两种液体在升温过程中摩尔气化焓和摩尔气化熵会发生变化，而我们使用的 Clapeyron - Clausius 方程忽略了这一点，近似认为摩尔气化焓和摩尔气化熵不变，因此在于沸点时的真实值进行比较会有显著的误差。此外，在计算时近似认为气体为理想气体也会带来一定误差。

对于四氯化碳这样的非极性分子，分子间相互作用小，因此可以较好地符合褚鲁统规则。水分子间有氢键相互作用且为极性分子，与理想液体的偏离较大。因此水的摩尔气化熵显著偏离常数，不符合褚鲁统规则。

4.1.2 温度计插入深度对动态法测量的影响

对于正常情况，温度计应当放置在液面处，但是液体沸腾时存在一定的温度梯度，可能会造成一定的误差。因此，笔者探究温度计放置位置对测量结果的影响。在实验中，笔者将温度计伸入液面，进行动态法测量。同样地，得到不同气压下水的沸点如表 4，对数据处理并线性回归得到图 4，可以得到 $\ln(\frac{p}{p^o}) - \frac{1}{T}$ 线性关系为

$$\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) = (13.37 \pm 0.05) + (-5.00 \times 10^3 \pm 2 \times 10^1) * \frac{1}{T} \quad R^2 = 0.9999$$

表 4: 不同气压下水的沸点

p/kPa	T/°C	$\ln(p/p^o)$	T/K	T^{-1}/K^{-1}
50.55	82.03	-0.6954	355.18	0.002815
54.75	84.22	-0.6156	357.37	0.002798
59.60	86.39	-0.5307	359.54	0.002781
65.18	88.77	-0.4412	361.92	0.002763
69.66	90.49	-0.3747	363.64	0.002750
74.73	92.40	-0.3045	365.55	0.002736
79.28	93.94	-0.2453	367.09	0.002724
84.80	95.74	-0.1780	368.89	0.002711
89.46	97.21	-0.1245	370.36	0.002700
94.42	98.67	-0.0706	371.82	0.002689
101.73	100.64	0.0040	373.79	0.002675

计算在标准压力下，水的沸点为

$$T_b = \frac{A}{\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) - B} = 374 \text{ K}$$

$$\sigma_{T_b} = T_b \sqrt{\left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_B}{\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) - B}\right)^2} = 2 \text{ K}$$

有 $T_b = 374 \pm 2 \text{ K}$ ，即 $(101 \pm 2) \text{ °C}$ 。

反应的摩尔气化焓为

$$\Delta_g^l H_m = A \cdot R = (4.13 \times 10^4 \pm 2 \times 10^2) \text{ J/mol} = (41.3 \pm 0.2) \text{ kJ/mol}$$

因此摩尔气化熵为

$$\Delta_g^l S_m = \frac{\Delta_g^l H_m}{T_b} = 110.4 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

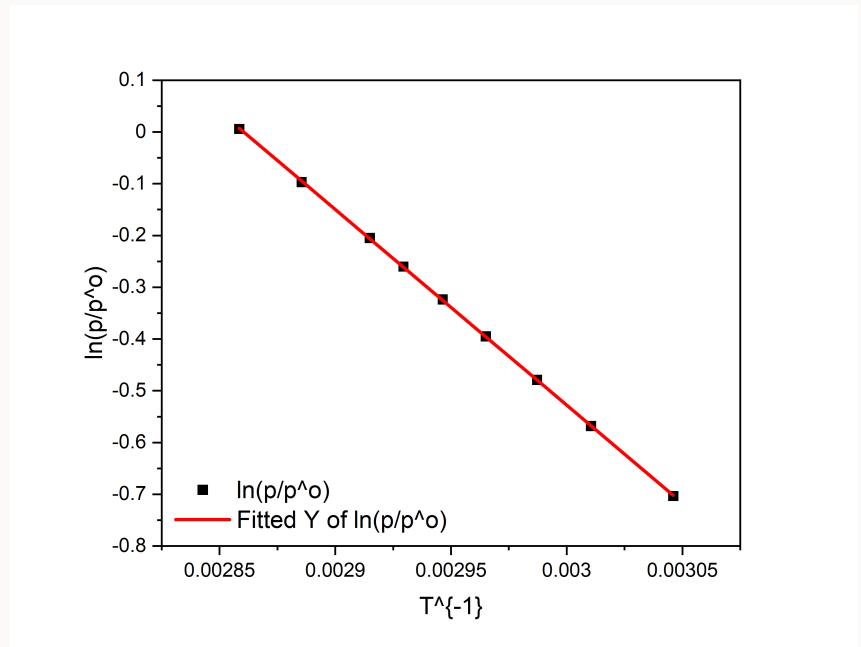


图 4: 水的 $\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) - \frac{1}{T}$ 图

$$\sigma_{\Delta_g^l S_m} = \Delta_g^l S_m \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\Delta_g^l H_m}}{\Delta_g^l H_m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_b}}{T_b}\right)^2} = 0.7 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

得到 $\Delta_g^l S_m = 110.4 \pm 0.7 \text{ J/(mol} \cdot \text{K})$ 。

与标准沸点相比较

$$E_r(T) = \frac{374 - 373.15}{373.15} = 0.2\%$$

对比两次试验结果，可以发现，将温度计插入较深会导致测得的沸点升高，因为此时温度计更接近热源，液体发生过热现象。而我们得到的摩尔气化熵与摩尔气化焓与之前的差异并不明显，仅摩尔气化熵略微增加。综上，我们在进行实验时为得到准确的蒸气温度，仍然应当将温度计置于液面处，若插入过深会对测得的沸点温度造成显著误差。

4.2 结论

本实验在不同温度下，采用静态法测定四氯化碳的饱和蒸气压，计算得到四氯化碳的正常沸点为 $(76.5 \pm 0.9)^\circ\text{C}$ ，摩尔气化焓 $\Delta_g^l H_m = (31.43 \pm 0.07) \text{ kJ/mol}$ ，摩尔气化熵 $\Delta_g^l S_m = (89.9 \pm 0.3) \text{ J/(mol} \cdot \text{K})$ ；然后采用动态法测定水的饱和蒸气压，水的正常沸点为 $(99 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，摩尔气化焓 $\Delta_g^l H_m = (41.3 \pm 0.2) \text{ kJ/mol}$ ，摩尔气化熵 $\Delta_g^l S_m = (111.0 \pm 0.8) \text{ J/(mol} \cdot \text{K})$ 。最后探究了温度计插入深度对动态法测量结果的影响，若插入过深会对测得的沸点温度造成显著误差，因此应当将温度计置于液面处。

参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 5.
- [2] WEAST, ROBERTC. Crc handbook of chemistry and physics[M]. CRC handbook of chemistry and physics, 1988.



北京大学
PEKING UNIVERSITY

紫外可见光吸收光谱仪的搭建与 量子一维势阱方程的检验

刘松瑞 2100011819

组号: 24 组内编号: 5 合作者: 万乘

化学与分子工程学院

实验日期: 2023 年 9 月 28 日

温度: 20.1 °C

大气压强: 101.38 kPa

关键词: 紫外-可见光谱 一维势阱模型 花菁染料 TDDFT

摘要: 本实验通过搭建紫外可见光谱仪, 测定多种分子的最大吸收波长与紫外可见吸收光谱。并讨论光源、浓度等因素对吸收光谱的影响。最后使用一维势阱模型和量子化学计算的方法对实验的结果进行比较, 并研究大共轭分子的跃迁波长规律以及与一维势阱模型之间的联系。

1 引言

1.1 实验目的、原理

实验目的、原理详见预习报告图 1。

【实验目的】

1. 了解量子力学一维势阱模型
2. 了解紫外可见光谱仪的原理和构成
3. 学习紫外可见光谱仪的搭建与调试
4. 测定共轭分子的紫外可见光谱并验证一维势阱能级公式

【实验原理】

1. 一维势阱中粒子的能量量子化: $E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$

n 为量子态, m 为粒子质量, L 为势阱长度, h 为普朗克常数

在线性共轭分子中, π 轨道上的电子可以近似看作一维势阱中的粒子。

2. 紫外可见吸收光谱

UV-vis 可以测量电子跃迁, 其中波长与跃迁能级差: $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$

ΔE 为能级差, λ 为吸收峰波长

电子对光子的吸收量一般用 Lambert-Beer 定律计算: $A = \lg \frac{I_0}{I} = Ecb$

图 1: 实验的目的、原理

1.2 实验方法

搭建紫外可见光谱仪, 并测定一系列溶液的吸光度。通过紫外可见光谱仪的数据验证量子一维势阱的结论。

2 实验部分

2.1 实验步骤

实验步骤详见预习报告图 2 与图 3。

1. 搭建调试紫外可见光谱仪
- ① 将图1中的各个光学元件放在元件架上固定，注意戴手套，放回光学支撑套件上
 - ② 打开氘灯电源，将凸透镜固定在光源左侧约75mm处，调整至平行光。固定样品池瓶子于凸透镜后，在凸透镜与光源中间安装光阑。在样品池后安装凸透镜，使光束会聚。
 - ③ 用白纸板确定焦距并将狭缝固定于此，在狭缝后100mm固定第一个凹面镜，使反射光与入射光夹角尽量小，并使反射光近似平行
 - ④ 安装光栅于凹透镜后，在光栅后用白纸板至得到彩色条纹一级衍射，在一级衍射方向上固定第二个凹透镜组。用白纸板确定焦距位置，固定CCD于此处，调整至凹透镜与CCD可接收全部光谱范围。
 - ⑤ 遮光：用遮光罩使狭缝及之后的光路遮光，狭缝开孔，罩好仪器。
 - ⑥ 标定：连接CCD，调节光路，找到特征峰。（注意保存数据）

2. 共轭分子的紫外可见吸收光谱测定

图 2：实验步骤

- ① 配制(A,B)分子不同浓度乙OHaq，使吸光度分别为0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0，只开氘灯测吸收光谱；稳光源0.5h，调节积分时间获得强信号；测定样品与空白溶剂差扣除背景，空白测定得1.0。
- ② 配制(A,B)分子的乙醇aq，吸光度在0.5左右，分别只开氘灯，同时开氘灯与氘灯，再测吸收光谱。
- ③ 配制CA, CB组其他吸光度约0.5左右的溶液，使用适当光源，测定各个分子的吸收光谱。

3. 结束实验

拷贝数据，关电脑，拆仪器，恢复原状。

图 3：实验步骤

2.2 仪器与药品

1. 试剂

无水乙醇，标准浓度的六种染料（如图 4）的乙醇溶液。

2. 光谱仪部件

光源（氘灯，钨灯，汞灯），光阑，平凸透镜，样品池架，狭缝，凹面镜，光栅，CCD 检测器，光学平台（面包板），光学元件架，光学支杆套件，遮光器材，安装工具。

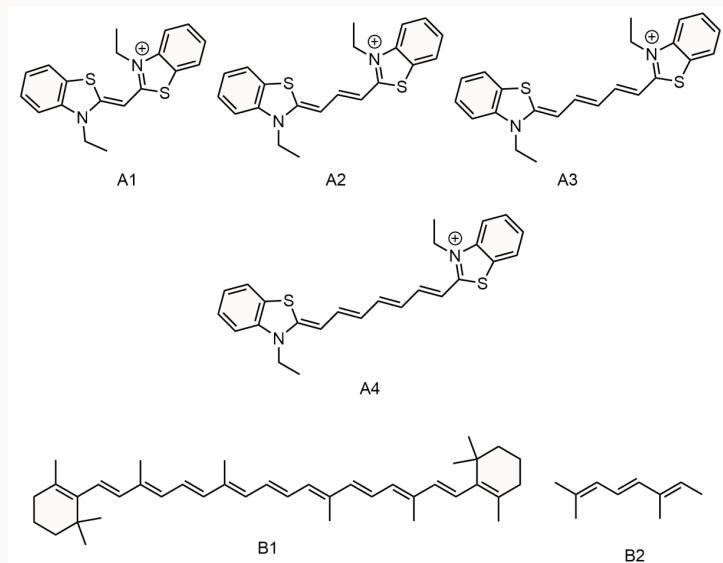


图 4：待测样品分子

3 实验现象与数据处理

3.1 光谱仪的标定

按照实验步骤进行紫外可见光谱仪器的搭建，打开氘灯，调整 CCD 的位置至出现三个明显的特征峰，并与标准图谱 6 比对，如下图 5 所示。

将三个特征峰与标准谱图进行比对如表 1，线性拟合如图 7，可以得到 λ 与 Pixel 线性关系为：

$$\lambda = (347.88694 \pm 1.14631) + (0.13069 \pm 0.00063) * \text{Pixel} \quad R^2 = 0.99996 \quad (1)$$

实验所用的 CCD 像素点范围为 1 - 3648，则有可测量的光谱范围为 348.07 - 824.60 nm。考虑到两侧的信噪比较高，实际测量范围为 350 - 750 nm，可以准确测定偏向于红外光区的分子。

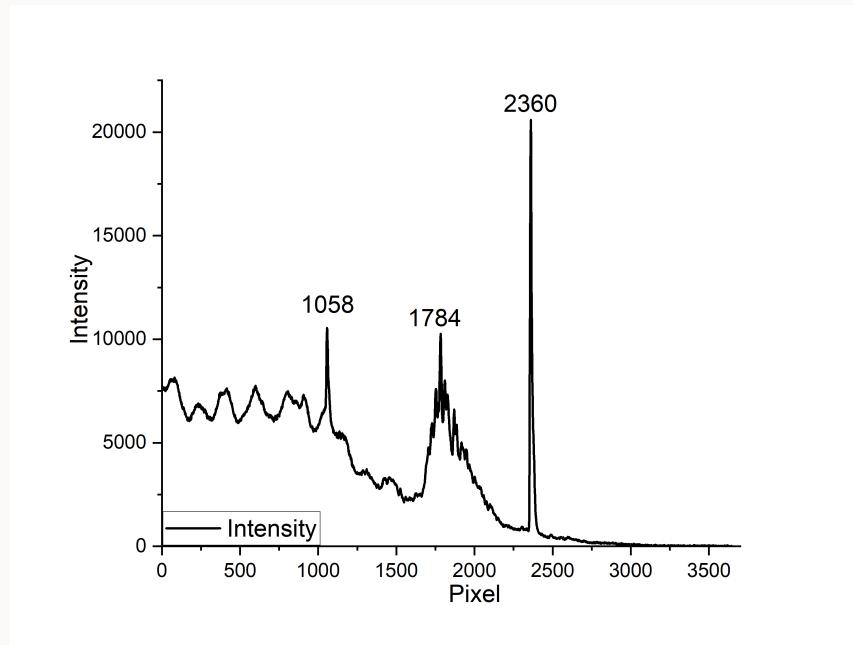


图 5: 氙灯标定下的光强-像素图

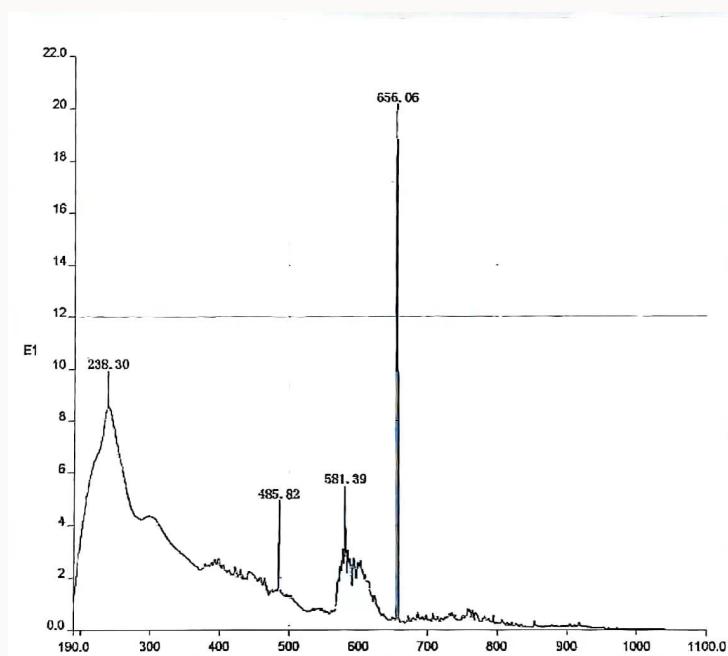


图 6: 氙灯的标准光强-像素图

表 1: 特征像素峰与标准谱对应的波长

	1	2	3
像素值	1058	1784	2360
波长 λ /nm	485.82	581.39	656.06

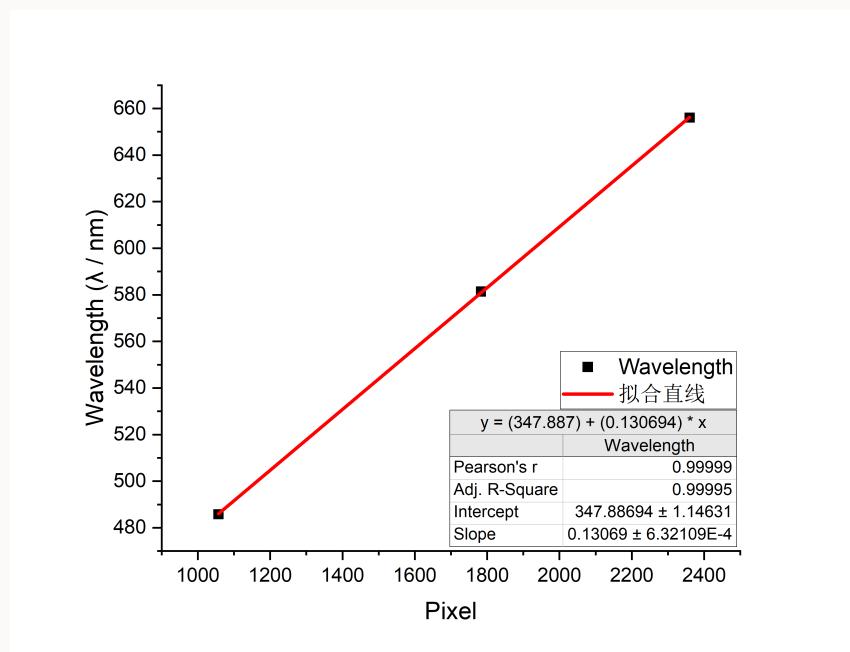


图 7: 氙灯标定标准波长-像素拟合曲线

3.2 共轭分子的紫外可见吸收光谱的测定

3.2.1 不同浓度 A3 分子乙醇溶液的吸收光谱

使用 3.1 中标定的紫外可见吸收光谱仪，使用卤钨灯作为光源，扣除背景后，测定空白样品与不同浓度的 A3 分子样品的吸收光谱，得到吸收度 I 与 Pixel 的关系。通过 3.1 中的拟合曲线(1)与 Lambert-beer 定律

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c b \quad (2)$$

得到不同浓度 A3 分子波长与吸光度关系如图 8 所示。观察光谱，随着浓度升高，分子的最大吸收波长几乎不变，约为 637 nm，计算可得不同浓度下峰值吸光度如表 2。

表 2: 不同浓度的 A3 分子对应的最大吸收波长和吸光度

浓度 / $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	波长 / nm	吸光度
0.5	637.35	0.098
1	637.35	0.172
5	638.00	0.748
10	637.74	1.512
20	638.13	2.054
50	638.13	2.691

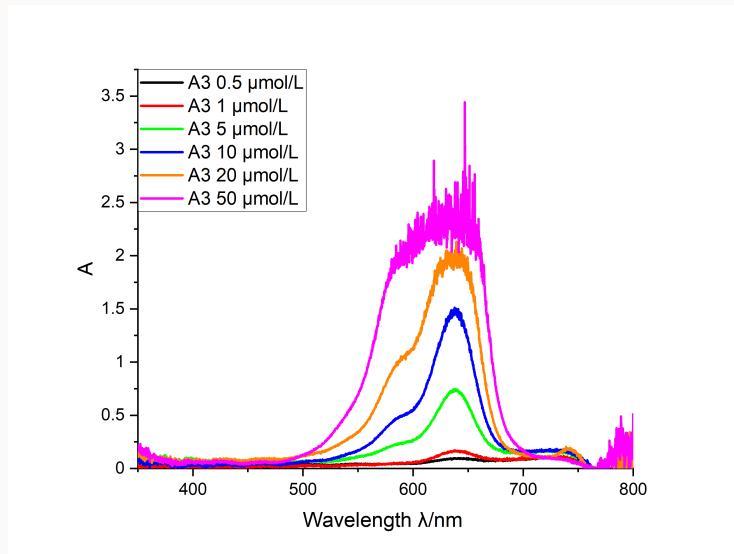


图 8：不同浓度的 A3 分子乙醇溶液的吸收光谱

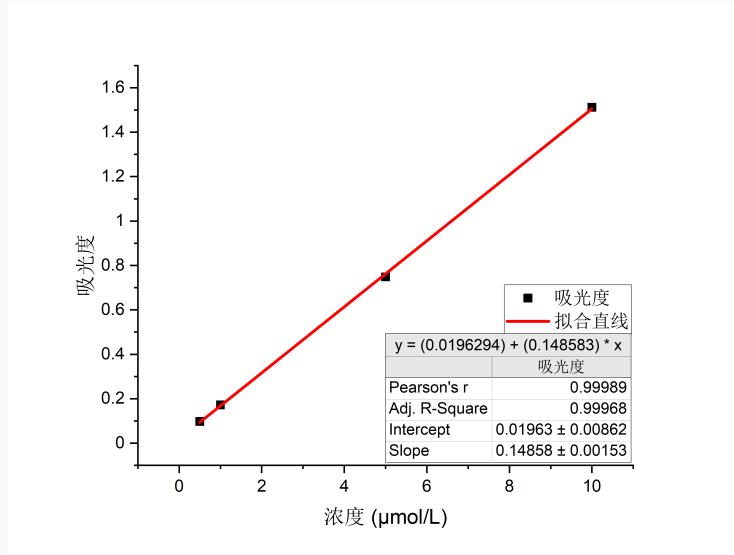


图 9：低浓度 A3 分子的浓度-吸光度拟合直线

观察图 8 可以发现，当浓度大于 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，由于吸光度过高，导致图像的噪声偏大，没有有效的数据点，且不适用于 Lambert-Beer 定律，无法准确地判断峰值的吸光度。而当浓度较小时吸光度过低，也无法准确地判断峰值的吸光度。对低浓度的 A3 分子的吸光度进行线性拟合，得到图像如图 9 所示，吸光度与波长的线性关系为：

$$A = (0.01963 \pm 0.00862) + (0.14858 \pm 0.00153) * c \quad R^2 = 0.9997 \quad (3)$$

具有良好的线性关系，说明在低浓度下，吸光度与浓度成正比，符合 Lambert-Beer 定律，但是在高浓度下有偏离。由(2)可以计算得到，A3 分子的摩尔吸光系数 ε 为 $1.49 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

3.2.2 不同分子的吸收光谱的测定

调节凹面镜、光栅与 CCD 的位置可以测定不同波长范围下的吸收光谱。超出或低于光谱仪可接收的波长范围将会有较高的信噪比或无法接受到吸收光谱信号。因此我们重复标定两次紫外可见光谱，用于测定在其他波长范围有吸收峰的分子。得到第二次氘灯标定下的光强-像素图如图 10 和 11。

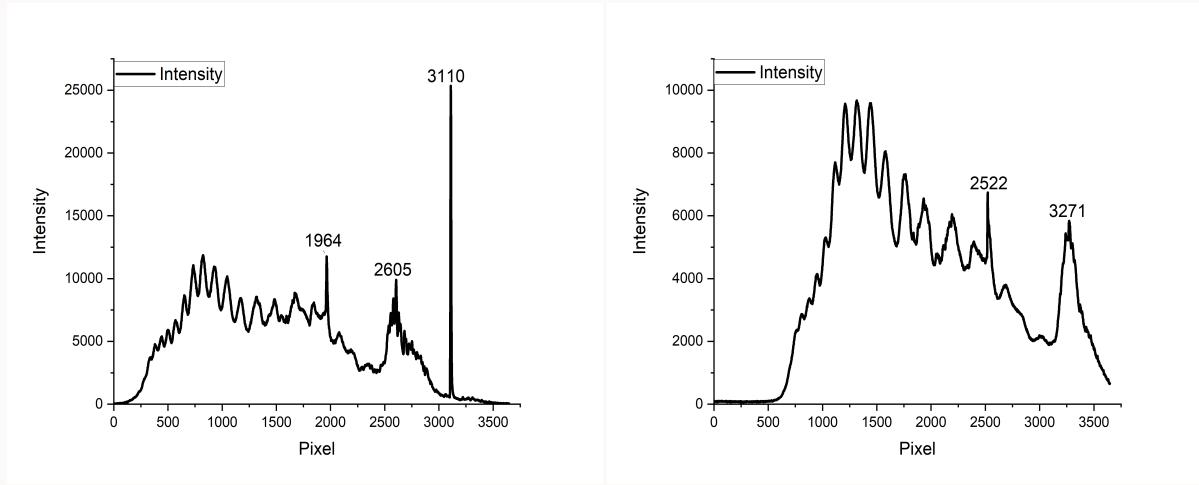


图 10：第二次氘灯标定下的光强-像素图

图 11：第三次氘灯标定下的光强-像素图

表 3：特征像素峰与标准谱对应的波长

	1	2	3
像素值-2	1964	2605	3110
像素值-3	2522	3271	-
波长 λ / nm	485.82	581.39	656.06

为尽可能多地测定紫外区域的吸收峰，在第三次标定时我们舍弃了 656.06 nm 处的特征峰，使用两个特征峰来标定。将两图中的特征峰与标准谱图进行比对如表 3，可以得到 λ 与 Pixel 线性关系为：

$$\lambda_2 = (194.11976 \pm 0.9095) + (0.14858 \pm 0.00035) * \text{Pixel} \quad R^2 = 0.99996 \quad (4)$$

$$\lambda_3 = (164.02088) + (0.1276) * \text{Pixel} \quad (5)$$

第二次标定的可测量的光谱范围为 190.27 - 736.14 nm，由于两侧的信噪比较高，实际测量范围仅为 375 nm - 730 nm。第三次标定的可测量的光谱范围为 164.15 - 629.50 nm，实际测量范围为 240 nm - 580 nm。我们使用第一次标定下的光谱仪测定 A3 与 A4 分子，使用第二次标定的光谱仪测定 A2 分子，使用第三次标定的光谱仪测定 A1、B1 和 B2 分子。得到分子的紫外可见吸收光谱如下图所示。

观察图像得到不同分子的最大吸收波长并计算其吸光度与摩尔吸光系数，如表 5 所示。对于同一组分子，随着共轭体系的增长，分子的最大吸收波长逐渐红移，摩尔吸

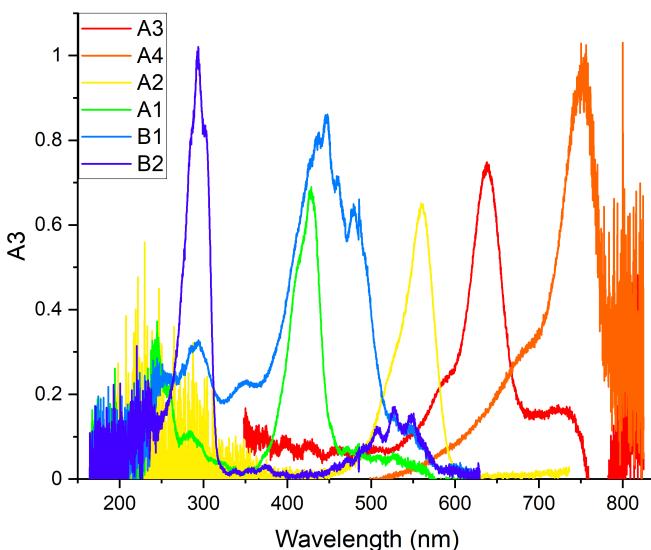


图 12: 不同分子的吸收光谱

光系数增大。此外，对于部分分子可以观察到主峰的旁边还有副峰的存在。在 A1 分子的左侧，B1 分子的左侧和 B2 分子的右侧均可以观察到这种现象的存在，位置分别为 244.79 nm，294.68 nm 和 526.92 nm。

表 4: 不同分子的最大吸收波长与对应的吸光度

分子	波长 / nm	吸光度	浓度 / $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\varepsilon / 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
A1	428.53	0.690	10	6.900
A2	560.37	0.646	5	12.920
A3	637.35	0.747	5	14.940
A4	756.43	1.024	3	34.133
B1	445.76	0.860	10	8.600
B2	293.92	1.021	10	10.210

3.3 一维势阱模型的验证

由薛定谔方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi = E\psi \quad (6)$$

在一维势阱中可得

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \Delta E = \frac{(n_1^2 - n_2^2)h^2}{8mL^2} \quad (7)$$

对于含有 $2n$ 个 π 轨道电子的线性共轭分子， π 轨道电子可以近似认为是在一维势

箱中的粒子，占据了一维势阱 n 个能级，那么最大吸收波长的势阱长度为：

$$L = \sqrt{\frac{(n_1^2 - n_2^2)h^2}{8m\Delta E}} = \sqrt{\frac{(2n+1)h\lambda_{max}}{8mc}} \quad (8)$$

A 组分子通式如下图所示。若考虑苯环对线性共轭分子的影响，那么显然不满足一维势阱模型。因此线性共轭分子的 π 电子个数主要受到噻唑环参与共轭电子对数的影响。因此有 $k+1$ 至 $k+3$ 三种情况。

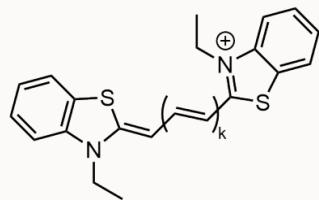


图 13: A 组分子的通式

共轭烯烃中，碳碳双键键长为 1.34 \AA ，碳碳单键键长为 1.48 \AA ，因此可以假设在分子中碳碳键的平均长度为 1.41 \AA 。考虑 A 组分子中的共轭电子对数为 $k+1$ 至 $k+3$ 的情况，如下表 5 所示，并计算一维势阱理论模型的结果如表 6。

表 5: A 组分子一维势阱模型的势阱长度

分子	最大吸收波长 / nm	k	势阱长度 / \AA		
			$n = k+1$	$n = k+2$	$n = k+3$
A1	428.53	0	6.242	7.208	15.069
A2	560.37	1	9.215	10.094	19.948
A3	637.35	2	11.628	12.431	23.362
A4	756.43	3	14.364	15.141	27.807

表 6: 不同电子对数对应的势阱长度

n	1	2	3	4	5	6	7	11
势阱长度 / \AA	4.23	7.05	9.87	12.69	15.51	18.33	21.15	32.43

两者对比得到理论与实际势阱长度差如表 7。可以看出，当采用 $n = k+2$ 时，理论计算与实际势阱长度差异较小，平均差异为 0.253 \AA ，而当电子对为其他数量时差异较大。考虑到键长差异等误差影响，A 组分子可以近似看作所有芳环外的双键参与形成的一维势阱，一维势阱理论模型可以较好描述 A 组分子。

表 7: 理论与实际势阱长度差异

分子	k	势阱长度差 / Å		
		$n = k + 1$	$n = k + 2$	$n = k + 3$
A1	0	2.012	0.158	0.956
A2	1	2.165	0.224	-0.102
A3	2	1.758	-0.259	-2.684
A4	3	1.674	-0.369	-4.496

B组分子为纯碳碳双键，由(8)计算可以得到

$$L_{B1,n=11} = \sqrt{\frac{(2n+1)h\lambda_{max}}{8mc}} = 17.627 \text{ Å} \quad (9)$$

$$L_{B2,n=3} = \sqrt{\frac{(2n+1)h\lambda_{max}}{8mc}} = 7.896 \text{ Å} \quad (10)$$

与表 6 相对比，发现两个分子实际与理论计算的差别均较大。 $\Delta L_{B1} = |32.43 - 17.624| = 14.81 \text{ Å}$, $\Delta L_{B2} = |9.87 - 7.896| = 1.97 \text{ Å}$ 因此一维势箱理论模型不能描述 B 组分子。

综上所述，一维势箱理论模型可以较好地描述 A 组硫菁碘盐类分子，但是不能很好地估测由单纯共轭碳碳键形成的B组分子。

3.4 理论计算

由于设备的客观因素，使用较大的基组与复杂的泛函将会消耗大量的时间。若使用 B3LYP 泛函与 6-31g(d) 基组，在不考虑溶剂化作用计算A2分子将会消耗1个小时以上的时间因此本次理论计算考虑使用半经验方法 AM1 进行结构优化，再使用相同的方法优化激发态几何结构，得到结果如下表 8。

表 8: 使用 AM1 方法计算 A 组与 B 组分子最大吸收波长

	能量差 / Hartree	波长 / nm	实际波长 / nm	波长差 / nm
A1	0.062	736.41	428.53	307.88
A2	0.065	703.89	560.37	143.52
A3	0.057	802.49	637.35	165.14
A4	0.050	909.66	756.43	153.23
B1	0.087	579.55	445.76	133.79
B2	0.122	403.13	293.92	109.21

可以看出，通过半经验方法得到的波长结果与实际有显著的区别，差距一般在 130 nm 左右。在 A1 分子中，由于 N 上的乙基使得整个分子较为拥挤。为得到相对可靠的结果，将两个乙基调整为顺式结构，否则将会产生更大的误差。比较 A2 - A4 分子的计算波长可以发现，相邻分子的波长差（如 $\lambda_{A3} - \lambda_{A4}$ ）与实际结果较为吻合，波长差较为稳定，具有明显的单调性，由此可以说明这样的理论计算结果也可以支持一维势箱近似的结论。但是用这种方法计算得到 A 组分子误差实在过大，做出紫外可见光谱图与进一步的讨论没有实际意义。

我们使用 Multiwfn 软件对如上的 B1 与 B2 分子计算紫外可见光谱图，如下图 14 与 15 所示。^[1]

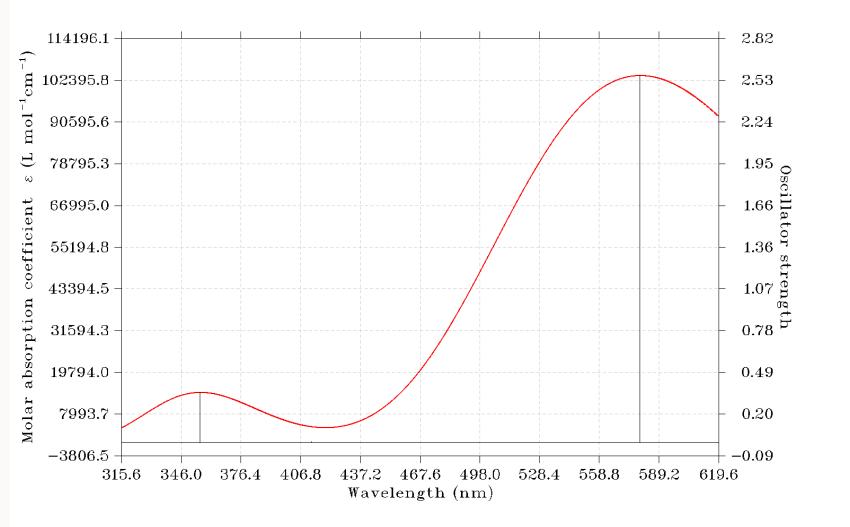


图 14: B1 分子紫外可见光谱图

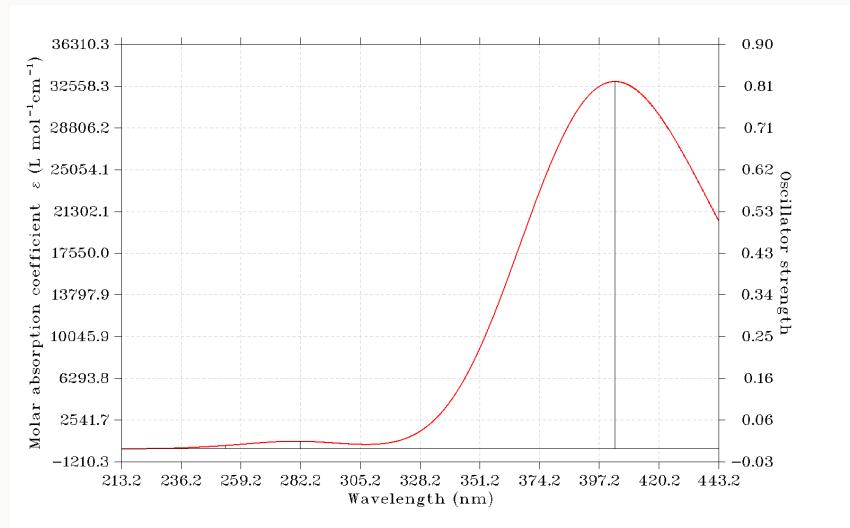


图 15: B2 分子紫外可见光谱图

注意到两图中在光谱左侧还存在一个肩峰，这一点可以在实际测量的 B1 光谱图中观测到，说明使用这一计算方法对于纯碳链的共轭双键的计算是有一定参考意义的。而

对于这些分子在有充足计算资源的情况下应当如何计算，将在讨论部分进行进一步阐述。

4 实验结果与讨论

4.1 讨论

4.1.1 吸光度的选择

由 Lambert-Beer 定律(2)，测量吸光度的相对误差为

$$E_r = \frac{dA}{A}, dA = -\lg e \frac{dT}{T} \Rightarrow E_r = 0.434 \frac{dT}{T \lg T}$$

因此，当 $T = 36.8\%$, $A = 0.434$ 时，吸光度相对误差最小。由表 2 并结合 A3 分子的吸收光谱图 8，选取浓度为 $5 \mu\text{mol/L}$ 的溶液会较为准确。

4.1.2 光源的选择

我们分别使用卤钨灯与卤钨灯氘灯混用两种条件，对 $10 \mu\text{mol/L}$ A3 分子测定吸收光谱，如下图 16 所示。

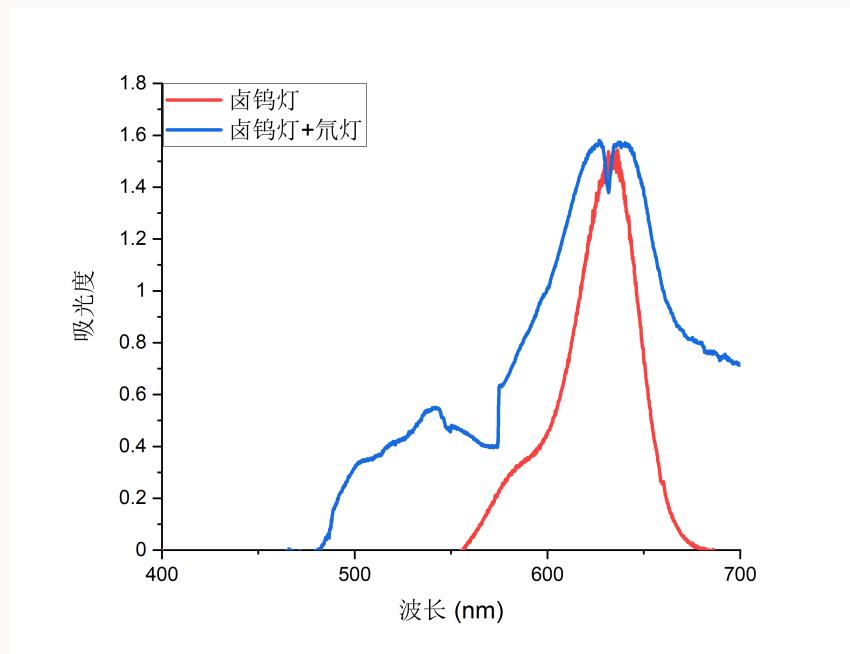


图 16：不同光源下 A3 分子吸收光谱

从图中可以得到在两种光源下最大吸收波长几乎相同，但是卤钨灯与氘灯合用后的亮度过高，导致峰的噪音很大。应当适当调节狭缝大小以得到更好的结果。使用卤

钨灯能够得到信噪比较低的结果，因此在接下来的测量中均使用卤钨灯作为光源进行实验。

4.1.3 一维势阱的微扰模型

在利用花青染料等分子进行一维势阱的验证中，我们看到 A 组分子可以较好地符合一维势阱模型，但仍有一些误差，而 B 组分子与一维势阱模型的结论相差甚远。在 Utschbash 等人的工作中^[2]，考虑到芳环对此类分子的离域作用。使用了微扰理论对简单的一维势箱进行了修正，对 A 组分子考虑使用简谐势作为微扰势，则对每一个能级的一阶微扰修正为

$$E'_n = \int_0^L \psi_n^*(x) V'(x) \psi_n(x) dx, \quad V'(x) = A \cos\left(\frac{2m\pi}{L}x\right) \quad (11)$$

其中 A 为微扰势的强度，经过计算可以得到

$$E'_n = \frac{An^2}{\pi} \frac{\cos(m\pi) \sin(m\pi)}{mn^2 - m^3} \quad (12)$$

在计算势箱长度时，引入偏移量 b 对芳环参与共轭进行了修正，我们利用已有的 A1 分子数据对其进行拟合得到下表 9 的结果

表 9：微扰修正后的吸收波长

分子	势阱长度 / Å	微扰能量 / atomic units	波长 / nm	实验波长 / nm
A1	-	-	-	428.53
A2	13.309	0.0858	530.89	560.37
A3	15.803	0.0719	633.35	637.35
A4	18.297	0.0619	735.83	756.43

通过对比可以看出，这一修正对 A3 与 A4 拟合较好，但是对 A2 分子有较大的误差。文献中提到该方法对聚烯烃型双键也有较好的拟合效果。但是由于 B 组分子的数量较少，B1 与 B2 在结构上的相似性不大，因此在此不进行计算。总之，本方法是一种对一维势箱模型的修正方法，具有较好的普遍性与准确性。

4.1.4 理论计算方法探究

在理论计算部分，由于设备的局限仅仅是用了半经验的方法对分子进行了模拟。接下来考虑在有充足计算资源的情况下应当如何计算两组分子的结构与紫外可见光谱图。

本次实验中的 A 组与 B 组分子均为大共轭分子，包含大量的离域 π 电子。对于这类分子，使用纯泛函和未极化的基组可能会出现较大的离域化误差和自相互作用误

差，运用这些方法进行激发态计算可能会产生不准确的结果。因此我们可以考虑使用 LC- ω PBE, ω B97X-D, CAM-B3LYP 等长短分程泛函对这些分子进行计算。

基组上可以考虑使用一些极化基组，如 6-31g(d,p)，若计算资源充足也可以考虑使用 cc-pVTZ 等较大的基组。最后，在计算中也要考虑溶剂化作用，可以使用 SMD 隐式溶剂模型考虑体系的溶剂化。

使用以上方法可以较好地计算 A 组与 B 组分子，然而，最终的计算结果还将受到计算参数的选择、初始结构的准确性以及数值方法的影响。因此，最终的计算方法也应当结合实际计算结果进行进一步的调整。

4.2 结论

在本次试验中，我们搭建了紫外可见光谱仪，测量了不同浓度下的 A 组与 B 组分子的紫外可见吸收光谱。最终确定了合适的吸光度大小与光源，得到与文献报道相接近的结果。结合实验的数据，我们通过一维势箱模型，修正后的一维势箱模型以及理论计算的方法对实验结果进行了验证一维势箱理论模型可以较好描述 A 组分子，但是不能很好地拟合 B 组分子。我们使用修正后的一维势箱模型也可以对 A 组分子给出较好的结果。再通过 Gaussian 与 Multiwfn 等计算软件，对这些分子用 AM1 方法进行半经验的理论计算。囿于计算资源的局限性，A 组分子的模拟结果较差，B 组分子虽然存在一定的波长差异，但是给出了相对准确的波形。

参考文献

- [1] LU T, CHEN F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. J. Comput. Chem., 2012, 33(5): 580-592.
- [2] AUTSCHBACH J. Why the particle-in-a-box model works well for cyanine dyes but not for conjugated polyenes [J]. Journal of Chemical Education, 2007, 84(11): 1840.
- [3] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 5.