



北京大学

物理化学实验报告

题目： 氢氧化铁溶胶的制备及其性质研究

姓 名：	王宇哲
学 号：	1800011828
组 别：	11 组
实验日期：	2020.11.25
室 温：	290.75 K
大气压强：	103.05 kPa

摘 要 本实验使用凝结法制备了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶，利用热渗析法对其进行了初步纯化，使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶电导降为 $396 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。利用上一组同学制备的电导为 $20.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶进行聚沉实验，计算 KCl 、 K_2SO_4 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的聚沉值分别为 $(4.3 \pm 0.8) \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $(0.06 \pm 0.01) \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $(0.019 \pm 0.004) \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。通过溶胶电泳实验，计算溶胶电动电势 $\zeta = (58 \pm 3) \text{ mV}$ 。

关键词 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶；胶体聚沉；溶胶电泳；电动电势

1 引言

略

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

FeCl_3 溶液 (10%), AgNO_3 溶液 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, KSCN 溶液 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, KCl 溶液 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, K_2SO_4 溶液 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 20000Da 透析袋;

滴管, 单口烧瓶, 烧杯, 试管, 5mL 量筒, 透析袋夹子;

电加热套, 电磁搅拌器, 电导率仪, U 型电泳管, 稳压电泳仪, 铂电极, 水浴锅, 秒表。

2.2 实验内容¹

2.2.1 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备

在洁净的 250 mL 单口烧瓶中加入 100 mL 去离子水与搅拌磁子, 加热至沸。一边搅拌一边缓慢滴加 5.0 mL 10% FeCl_3 溶液, 加完后保持微沸状态继续搅拌加热 5 min, 得到红棕色的氢氧化铁溶液。过程中不可补加水。

2.2.2 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的纯化

将剪好的透析袋在去离子水中浸泡至变柔软, 将透析袋一端用夹子夹好, 装入去离子水试漏, 浸泡在去离子水中备用。

将制得的氢氧化铁溶胶倒入透析袋中, 并将透析袋另一端用夹子夹好并测试是否有漏液。将密封好的透析袋置于装有已预热去离子水 ($60 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$) 的 1000 mL 烧杯中, 在电磁搅拌下进行透析。尽可能使透析袋转动起来以提高透析效率。

在透析的前一个小时中, 每隔 30 min 更换一次水 (水事先在水浴锅中预热备用)。第二次换水用 KSCN 溶液检测透析液中的 Fe^{3+} 离子, 用 AgNO_3 溶液检测 Cl^- 离子, 直至透析液中的 Cl^- 离子浓度基本检测不出来为止, 改为使用电导率仪测量透析液的电导率变化来监测透析速度, 当电导率变化缓慢时可更换新的去离子水。直至透析液电导 $< 30 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$, 再用电导率仪测量溶胶的电导率。

将装有溶胶的透析袋置于盛有新换去离子水的烧杯中, 并将写好溶胶电导值、姓名、学号信息的标签纸贴于该烧杯内壁。烧杯杯口用保鲜膜密封。放在指定位置储存, 供下周实验的同学使用。

2.2.3 溶胶聚沉实验

用电导率仪测量上一组同学制备好的溶胶的电导,记录电导率值为 $20.1 \mu\text{S}/\text{cm}$,符合实验要求。用量筒量取三份已经纯化好的溶胶各 5 mL 装入三个试管中,分别滴加 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液, $0.002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 K_2SO_4 溶液, $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液,不断摇动充分摇匀,用一个试管盛放 5 mL 原溶胶做参比,记录开始出现明显聚沉现象所滴溶液的滴数。

2.2.4 溶胶电泳实验

配制电导值与溶胶电导值相同的 KCl 溶液作为辅助液,用电导率仪测量辅助液电导率值为 $20.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

彻底清洗电泳管至内壁不挂水珠,用去离子水洗 3 次,再用少量溶胶润洗 2 次;将电泳管固定在支架上,从中间管加溶胶至刻度 4 cm 附近;用滴管交替向左右两管沿管壁小心滴加辅助液,直至液面达刻度 $8 \sim 9 \text{ cm}$ 。开始加辅助液时较慢,使液滴沿管壁流下,防止液面振荡。当发生液面振荡界面模糊,应立即停下来,等稳定后再加。当液面高度离界面较高时,可适当加快滴加速度。

将电极插入电泳仪的“+”、“-”插孔中,打开电泳仪预热。将两电极插入装有辅助液的烧杯中,调节两极间电压稳定在 $100 \pm 5 \text{ V}$ 。断开回路,小心地将电极插入电泳管中大约液面下 1 cm ,正极插入左管,负极插入右管,记录电极位置和界面位置。连通电路开始电泳实验并计时。观察溶胶与辅助液的界面位置,每隔 1 min 记录正极和负极的界面位置,测 6 组以上数据,同时观察并记录界面状态以及电极表面的变化。

测完后关闭电源,用棉线沿电泳管的中心线测量两电极间距离,测量三次取平均值,计算电动电势。

3 数据与结果

3.1 实验数据记录及处理

3.1.1 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的纯化

记录 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶纯化过程中更换水的次数、时间间隔及离子检测结果,检测不出 Cl^- 后用电导率仪测量并记录每次换水时透析液及最后溶胶的电导率,结果如表 1 所示,其中“+”表示离子检出,“-”表示离子未检出。

3.1.2 溶胶聚沉实验与聚沉值的计算

向 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶中分别滴加 $c = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液、 $c = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 K_2SO_4 溶液、 $c = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液,记录胶体发生聚沉时所加入的电解质溶液的滴数 n ,按 $0.05 \text{ mL}/\text{滴}$ 计算加入电解质溶液的体积 V ,结果如表 2 所示。

表 1 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的纯化过程Table 1 Purification process of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol

编号	透析时长 t/min	Cl^- 检测	Fe^{3+} 检测	透析液电导/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	胶体电导/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
1	38.2	+	+		
2	31.0	+	+		
3	20.4	+	—		
4	29.4	—	—	346	
5	16.4			82.9	
6	31.3			100.8	
7	21.0			29.2	396

表 2 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶聚沉实验数据Table 2 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol coagulation experiment data

编号	溶液种类	$c/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	n	V/mL
1	KCl	0.040	12	0.6
2	K_2SO_4	0.0020	3	0.15
3	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0.0010	2	0.1

聚沉值 a 是一定条件下刚刚足以引起某种溶胶聚沉的电解质浓度，单位一般为 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。试管中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体溶液的体积 $V_0 = 5.0 \text{ mL}$ ，加入电解质溶液的体积为 V ，浓度为 c ，则聚沉值的计算公式为

$$a = \frac{cV}{V + V_0}$$

认为 V_0 的不确定度 $\sigma_{V_0} = 0.1 \text{ mL}$ ，每一滴电解质溶液体积的不确定度 $\sigma_{V_n} = 0.01 \text{ mL}$ ，加入电解质溶液的滴数为 n ，则加入电解质溶液体积的不确定度为

$$\sigma_V = n\sigma_{V_n} = 0.01n$$

故计算聚沉值 a 的不确定度

$$\sigma_a = \frac{cV_0V}{(V_0 + V)^2} \sqrt{\frac{\sigma_{V_0}^2}{V_0^2} + \frac{\sigma_V^2}{V^2}}$$

以 KCl 溶液为例，计算聚沉值

$$a = \frac{0.040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.6 \text{ mL}}{0.6 \text{ mL} + 5.0 \text{ mL}} = 4.3 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

聚沉值的不确定度

$$\sigma_a = \frac{0.040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 5.0 \text{ mL} \times 0.6 \text{ mL}}{(0.6 \text{ mL} + 5.0 \text{ mL})^2} \sqrt{\frac{0.1^2}{5.0^2} + \frac{0.12^2}{0.6^2}} = 0.8 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

故 KCl 的聚沉值

$$a = (4.3 \pm 0.8) \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

依此计算三种溶液的聚沉值，结果如表 3 所示。

表 3 不同电解质聚沉值的计算结果

Table 3 Calculation results of different electrolyte coagulation values

编号	溶液种类	$c/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$a/\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1	KCl	0.040	4.3 ± 0.8
2	K_2SO_4	0.0020	0.06 ± 0.01
3	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0.0010	0.019 ± 0.004

KCl、 K_2SO_4 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 分别为 1-1、2-1、3-1 型电解质，负离子分别带 1、2、3 个负电荷。在聚沉实验中，带正电的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体在电解质溶液中负离子的作用下发生聚沉，从表 3 可以看出，负离子所带电荷越高，聚沉值 a 越小，说明该电解质溶液使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体聚沉的能力越强。

3.1.3 溶胶电泳实验与两电极间距离的测量

在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶电泳实验过程中，记录正负两极的界面位置随时间的变化，结果如表 4 所示，其中 t 为电泳实验进行的时间， h_L 为左侧界面位置， h_R 为右侧界面位置。

表 4 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶电泳实验数据

Table 4 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol electrophoresis experimental data

编号	t/s	h_L/cm	h_R/cm
1	0	3.84	3.55
2	65	3.76	3.68
3	129	3.62	3.75
4	188	3.57	3.82
5	247	3.45	3.90
6	309	3.36	4.01
7	370	3.27	4.18
8	430	3.15	4.26
9	489	3.08	4.39
10	550	2.94	4.50

在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶电泳实验进行过程中，观察界面状态以及电极表面的变化。随着电泳实验的进行，左侧界面在下降过程中越来越模糊，而右侧界面在上升过程中越来越清晰；两侧电极表面有少量气泡产生，右侧比左侧产生的气泡更多。

测量完成后关闭电源，用棉线沿电泳管的中心线测量两电极间的距离 l ，重复测量三次，结果如表 5 所示。

表 5 两电极间距离测量数据

Table 5 Measurement data of distance between two electrodes

编号	1	2	3
l/cm	22.65	23.30	23.25

计算两电极间距离 l 的平均值

$$l = \frac{22.65 + 23.30 + 23.25}{3} \text{ cm} = 23.07 \text{ cm}$$

两电极间距离 l 的不确定度

$$\sigma_l = \sqrt{\frac{(22.65 - 23.07)^2 + (23.30 - 23.07)^2 + (23.25 - 23.07)^2}{3 - 1}} \text{ cm} = 0.4 \text{ cm}$$

故

$$l = (23.1 \pm 0.4) \text{ cm}$$

3.2 数据处理结果与分析

3.2.1 胶体界面时间-迁移距离关系图与平均泳动速度计算

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体左侧界面迁移距离

$$s_L = h_{L_0} - h_L$$

右侧界面迁移距离

$$s_R = h_R - h_{R_0}$$

根据以上公式及表 4 数据, 计算左右两侧胶体界面的迁移距离随时间 t 的变化, 结果如表 6 所示。

根据表 5 数据作出 $s_R - t$ 、 $s_L - t$ 关系的散点图, 并用 python SciPy lingress 进行线性拟合, 作出拟合直线, 如图 1 所示。

拟合直线的方程为

$$s_L/\text{cm} = (0.00161 \pm 0.00003)t/\text{s} - (0.01 \pm 0.01), R = 0.9984$$

$$s_R/\text{cm} = (0.00172 \pm 0.00006)t/\text{s} - (0.02 \pm 0.02), R = 0.9947$$

表 6 Fe(OH)₃ 溶胶电泳界面迁移距离的计算结果Table 6 Calculation result of migration distance of Fe(OH)₃ sol electrophoresis interface

编号	t/s	s_L/cm	s_R/cm
1	0	0	0
2	65	0.08	0.13
3	129	0.22	0.20
4	188	0.27	0.27
5	247	0.39	0.35
6	309	0.48	0.46
7	370	0.57	0.63
8	430	0.69	0.71
9	489	0.76	0.84
10	550	0.90	0.95

拟合直线的斜率即为两侧界面迁移的平均速度，即

$$v_L = (0.00161 \pm 0.00003) \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_R = (0.00172 \pm 0.00006) \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

计算两侧界面迁移的平均速度

$$v = \frac{v_L + v_R}{2} = 0.00166 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

界面迁移速度的不确定度

$$\sigma_v = \sqrt{\sigma_{v_R}^2 + \sigma_{v_L}^2} = 0.00007 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

即平均泳动速度为

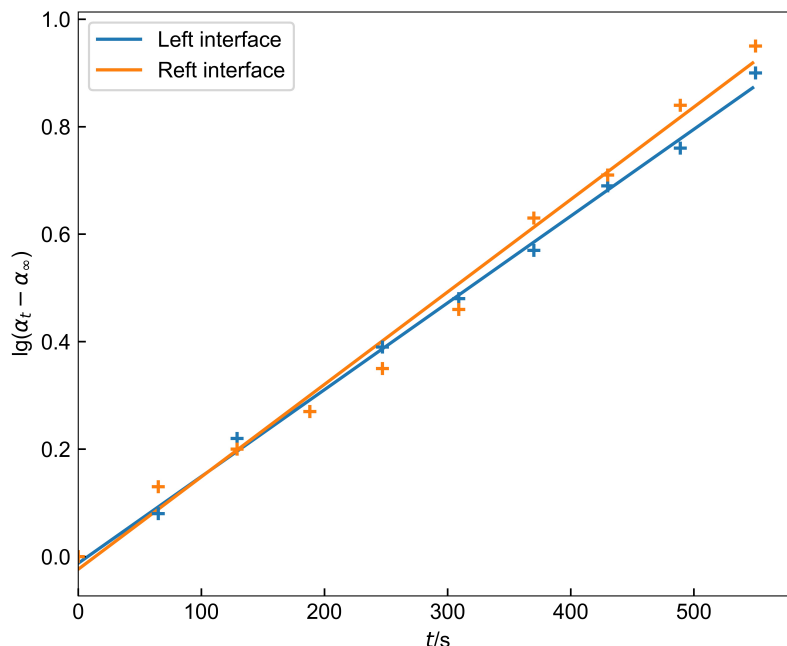
$$v = (0.00166 \pm 0.00007) \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

3.2.2 电动电势的计算

利用公式

$$\zeta = \frac{\eta sl}{\varphi t \varepsilon_r \varepsilon_0} = \frac{\eta vl}{\varphi \varepsilon_r \varepsilon_0}$$

计算 Fe(OH)₃ 胶体的电动电势，其中两电极间距离 $l = (23.1 \pm 0.4) \text{ cm}$ ，平均泳动速度（界面迁移平均速度） $v = (0.00166 \pm 0.00007) \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ，两电极间电势差 $\varphi = 100 \text{ V}$ 。查阅 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*²，得到真空介电常数 $\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ，20 °C 时水的相对介电常数 $\varepsilon_r = 80.10$ ；查阅《物理化学实验（第四版）》书后附录表 D.4-15³，知 $t = 17 \text{ °C}$ 时，水的黏度 $\eta = 1.083 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ， $t = 18 \text{ °C}$ 时，水的黏度 $\eta = 1.056 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，实验

图 1 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶电泳时间 t -界面迁移距离 s 关系图Fig. 1 $s - t$ Diagram of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol electrophoresis interface

室实际温度 $t = 17.6\text{ }^\circ\text{C}$ ，近似认为 $17\text{ }^\circ\text{C} \sim 18\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内水的黏度与温度呈线性关系，计算 $t = 17.6\text{ }^\circ\text{C}$ 时水的黏度

$$\eta = 1.083 + \frac{1.083 - 1.056}{17 - 18} \times 0.6\text{ mPa} \cdot \text{s} = 1.067\text{ mPa} \cdot \text{s}$$

代入各项数据，得

$$\zeta = \frac{\eta v l}{\varphi \varepsilon_r \varepsilon_0} = \frac{1.067\text{ mPa} \cdot \text{s} \times 1.66 \times 10^{-3}\text{ cm} \cdot \text{s} \times 23.1\text{ cm}}{100\text{ V} \times 80.10 \times 8.8542 \times 10^{-12}\text{ F} \cdot \text{m}^{-1}} = 58\text{ mV}$$

不确定度

$$\sigma_\zeta = \zeta \sqrt{\frac{\sigma_l^2}{l^2} + \frac{\sigma_v^2}{v^2}} = 58 \times \sqrt{\frac{0.4^2}{23.1^2} + \frac{0.00007^2}{0.00166^2}}\text{ mV} = 3\text{ mV}$$

故 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的电动电势

$$\zeta = (58 \pm 3)\text{ mV}$$

4 讨论与结论

4.1 实验讨论

4.1.1 计算电动电势 ζ 的误差分析

在计算电动电势的过程中, σ_l 和 σ_v 都对电动电势的不确定度 σ_ζ 造成了贡献。其中, 电极间距 l 的贡献为

$$\frac{\sigma_l^2}{l^2} / \frac{\sigma_\zeta^2}{\zeta^2} = 14.4\%$$

电泳速度 v 的贡献为

$$\frac{\sigma_v^2}{v^2} / \frac{\sigma_\zeta^2}{\zeta^2} = 85.6\%$$

可见电动电势的不确定度主要是由电泳速度 v 的不确定度造成的。在计算电泳速度时, 通过对电泳时间 t -界面迁移距离 s 进行直线拟合, 根据斜率得到电泳速度 v , 在此过程中, 可能的误差来源有:

(1) 电泳过程中界面迁移并非匀速, 是由静止状态逐渐开始迁移的, 拟合得到的界面迁移速度与稳恒状态时的界面迁移速度有所不同, 造成误差;

(2) 在电泳过程中, 胶体与辅助液的分界面不够清晰 (尤其是左管, 因为左管的界面随电泳进行而变模糊), 导致读数时难以分辨界面位置, 造成误差;

(3) 实验过程中读取界面迁移距离 s 和从计时器读取时间 t 不完全同步, 两者有时间上的先后, 且每次测量时情况不同, 导致 $s-t$ 图直线的位置发生偏移, 误差变大。

需要说明的是, 在计算电动电势时, η 、 φ 等物理量也具有一定的误差, 例如由于未准确测定胶体的温度, 仅以室温作为胶体温度, 使水的黏度 η 的实际值与代入值不完全一致; 并且作为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体的黏度与纯水有一定的不同, 但在实验过程中认为该不同可以忽略, 未测量胶体的黏度, 引入了一定的误差。但这些误差与界面迁移速度 v 的不确定度相比是较小的, 为减小 ζ 测定的不确定度, 关键是更准确地测量 v 。

4.1.2 实验改进

根据上述分析, 在实际实验中, 为了减小电动电势 ζ 测量的不确定度, 可以采取以下措施:

- (1) 尽可能缓慢小心滴加辅助液, 保持胶体与辅助液界面清晰, 再开始电泳实验;
- (2) 用手机等将整个电泳过程录像, 事后仔细估读胶体界面的位置, 通过这种方法也能够避免读取界面位置与读取时间的不同步。

4.2 实验结论

本实验使用凝结法制备了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶,利用热渗析法对其进行了初步纯化,使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶电导降为 $396 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。利用上一组同学制备的电导为 $20.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶进行聚沉实验,计算 KCl 、 K_2SO_4 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的聚沉值分别为 $(4.3 \pm 0.8) \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $(0.06 \pm 0.01) \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $(0.019 \pm 0.004) \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。通过溶胶电泳实验,计算溶胶电动电势 $\zeta = (58 \pm 3) \text{ mV}$ 。

参考文献

- [1] 北京大学化学与分子工程学院物理化学实验教学组, 物理化学实验; 2020.
- [2] Haynes, W. M. *CRC handbook of chemistry and physics*; CRC press, 2014.
- [3] 北京大学化学与分子工程学院物理化学教研组, 物理化学实验 (第 4 版); 北京大学出版社, 2002.