

实验八 凝固点降低法测摩尔质量

一、目的要求

1. 测量萘的凝固点降低值，计算萘的摩尔质量。
2. 掌握凝固点降低法的测量原理及测量方法。
3. 掌握凝固点降低法的测量溶剂凝固点下降常数的测量方法。

二、基本原理

溶液具有两大类性质，一类与溶质的本身性质有关，另一类性质与溶质的本身性质无关，而与溶液中的溶质的粒子数目（浓度）有关，该性质称为溶液的通性，即溶液的依数性。其中，凝固点降低是溶液的依数性一种。

当溶质与溶剂不生成固熔体，而且浓度很稀时，溶液的凝固点降低与溶质的质量摩尔浓度成正比，如式 1。

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f m_B \tag{1}$$

其中， T_f^* 为纯溶剂的凝固点， T_f 为溶液的凝固点， m_B 为溶液的质量摩尔浓度， K_f 为溶剂的凝固点下降常数。

凝固点下降常数 K_f 只与溶剂性质有关，常见的几种溶剂的 K_f 值见表 1。

表 1 几种常见溶剂的 K_f 值

溶剂	水	苯	环己烷	醋酸	萘
凝固点 T_f^*/K	273.15	278.65	279.65	289.75	353.35
$K_f/(K \cdot kg \cdot mol^{-1})$	1.86	5.12	20.00	3.90	6.94

称取 W_A 克溶剂与 W_B 克(摩尔质量为 M_B)溶质配成稀溶液，则

$$m_B = \frac{W_B \times 1000}{M_B W_A} \tag{2}$$

将式（2）代入式（1），整理得

$$M_B = \frac{K_f W_B \times 1000}{\Delta T_f W_A} \tag{3}$$

纯溶剂的凝固点是其液-固共存的平衡温度。在未凝固时，纯溶剂冷却过程中温度将随时间均匀下降。开始凝固后，由于放出热量而补偿了热损失，体系将保持液固两相共存的平衡

温度不变，直到全部凝固，再继续均匀下降（如图 1a），但在实际过程中经常发生过冷现象，其冷却曲线如图 1b 所示。

溶液的凝固点是溶液与溶剂的固-液两相共存的平衡温度，其冷却曲线与纯溶剂不同。当有溶剂凝固析出时，剩下溶液的浓度逐渐增加，因而溶液的凝固点也逐渐下降，如图 1c。在实际测量过程中也经常会出现过冷现象，如图 1d、e 所示。因此，溶液的凝固点 (T_f) 常用作图外推法求得。

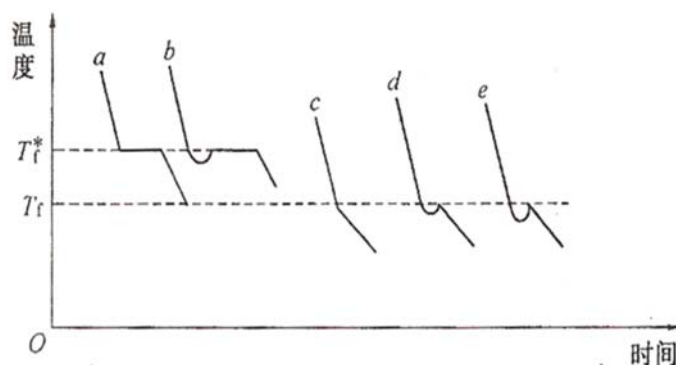


图 1 溶剂与溶液的冷却曲线。a, b 溶剂；c-e 溶液。

三、仪器试剂

仪器

ZR-3N 自冷式凝固点实验仪，500 mL 烧杯一个，25 mL 移液管一支，分析天平，压片机。

试剂

环己烷，萘，冰。

四、实验步骤

1. 仪器准备

先将冰浴场上盖板打开，取出样品管，分别用水、乙醇洗净内壁并吹干（注意不要清洗和触碰样品管外侧电阻丝，否则生锈损坏）。

在冰浴场中放入去离子水，高度离上盖板 1 公分左右（约需 300 mL）。

依次打开电源开关，循环泵电源开关，在保证水流循环通畅（否则重开几次循环泵电源开关）的情况下，打开制冷电源开关。

2. 样品准备

取 25 mL 环己烷样品倒入样品管中（操作时尽量不要碰触加热丝），插入样品温度探头，

设定冰浴场温度为 3.2 度左右（目标温度），调节样品搅拌旋钮到合适的位置（注意搅拌要匀速，不要太快，中途不要改变速度）。

3. 测量

（1）溶剂凝固点的测定

测量时观察样品温度温差显示窗口的温度变化，当温度下降到接近凝固点（如溶剂为环己烷时为 6.6℃ 左右）时可观察到结晶体出现，此时发生相变过程，试液温度逐渐平衡至稳定，即为环己烷的近似凝固点。

当平台出现 1 分钟左右（不要使平台过长以免溶剂固化冻住搅拌子），按一下样品加热开关（自动定时加热 30 s，不用一直按着），使溶剂熔化。当观察到试样温度离开平台 0.5-0.6 度时（注意：不要使体系温度升得过高，以便后面的实验顺利进行，取得较好的结果），即可进入下一个凝固点曲线测试过程。同时开始计时，每隔 30 S 读取一次温度值。待温度进入平台（或者开始出现温度下降）后测量 5 分钟即可停止实验。重复上述操作 1 次，用作图法来确定环己烷的凝固点。

（2）溶液凝固点的测定

按样品加热开关使环己烷晶体熔化，称取 0.1 克左右的纯萘（可选择压片防止溅到样品管壁），用分析天平称取准确质量后，由上口投入样品管中，搅拌使其完全溶解，按照上述测量环己烷的方法测定含萘溶液的凝固点，测定 2 次。

在此溶液的基础上，再加入用分析天平准确称量过的 0.1 克左右的纯萘，测定 2 次，用作图法来确定溶液的凝固点（如图 3 所示）。

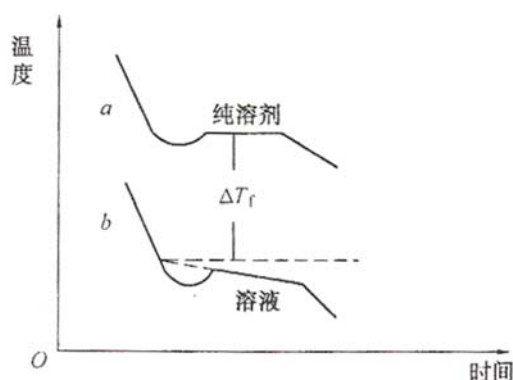


图 3 作图法测量纯溶剂与溶液凝固点

五、数据处理

1. 将实验获得的冷却数据分别作出纯溶剂和溶液的步冷曲线，用外推法求凝固点 T_f^* 、 T_f ，然

后求出凝固点的降低值 ΔT_1 、 ΔT_2 。

2. 某温度下环己烷的密度 $\rho_t/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})=0.7971-0.8879\times 10^{-3}t$ (t 表示摄氏温度), 计算环己烷的质量 W_A 。
3. 计算萘在环己烷中的摩尔质量。
4. 将实验值与理论值比较, 计算测量的相对误差。

六、注意事项及提示

1. 如不用外推法求溶液的凝固点, 则 ΔT 一般都偏高, 所测得的萘摩尔质量在 $124\sim 128\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间
2. 高温、高湿季节作此实验时, 因水蒸汽易进入体系中, 容易造成测量结果偏低。

七、预习思考题

1. 当溶质在溶液中有离解、缔合和生成络合物的情况下, 对摩尔质量测定值的影响如何?
2. 根据什么原则考虑加入溶质的量, 太多或太少影响如何?
3. 浴槽温度调节到 3.2°C , 过高或过低有什么不好?
4. 在本实验中搅拌的速度如何控制? 太快或太慢有何影响?
5. 用凝固点降低法测定相对质量, 在选择溶剂时应考虑哪些因素?
6. 在冷却过程中, 凝固点管内液体有哪些热交换存在? 它们对凝固点的测定有何影响?
7. 空气套管的作用是什么?

八、实验设计

请设计实验测水的凝固点下降常数, 并给出具体设计方案。

九、数据记录

实验数据记录表

环己烷/mL			第一片萘质量/g			第二片萘质量/g		
时间	温度/ $^\circ\text{C}$		时间	温度/ $^\circ\text{C}$		时间	温度/ $^\circ\text{C}$	
t/S	1	2	t/S	1	2	t/S	1	2

附 ZR-3N 自冷式凝固点实验仪说明书

一、仪器构造

ZR-3N 自冷式凝固点测定仪，用于完成凝固点降低法测摩尔质量的实验。仪器构造如图 4 所示。主要包括前面板，样品管冰浴场和后面板三个部分。

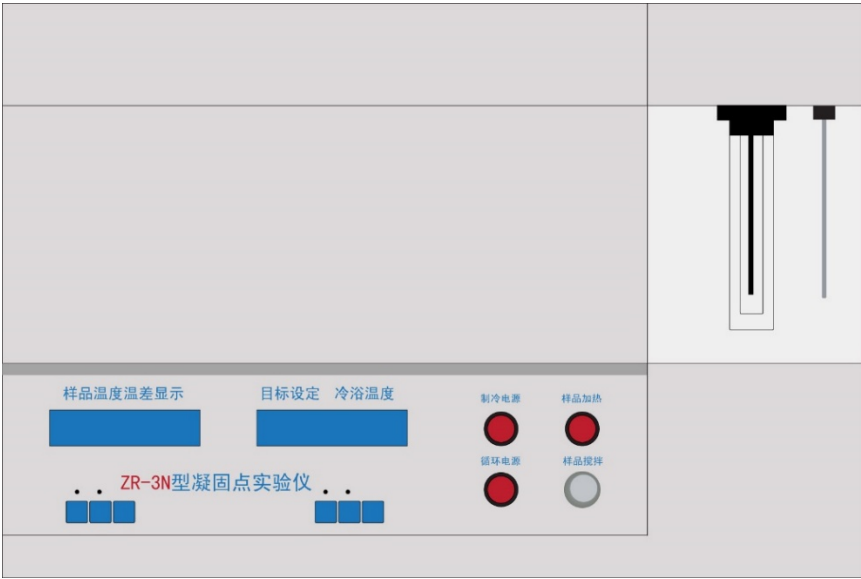


图 4 ZR-3N 自冷式凝固点测定仪

前面板（图 5）

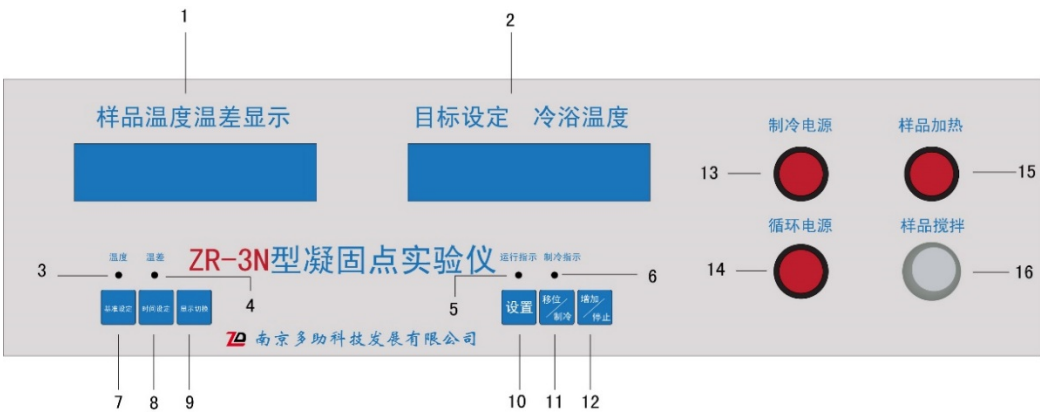


图 5 前面板

1—样品温度温差显示窗口；2—冰浴场温度显示窗口；3—温度指示灯；4—温差指示灯；5—运行指示灯；6—制冷指示灯；7—基准设定键；8—时间设定键；9—显示切换键；10—冰浴场目标温度设定键；11—移位制冷复用键；12—增加停止复用键；13—制冷电源开关；14—循环泵电源开关；15—样品加热开关；16—样品搅拌钮

样品管及冰浴场（图 6）

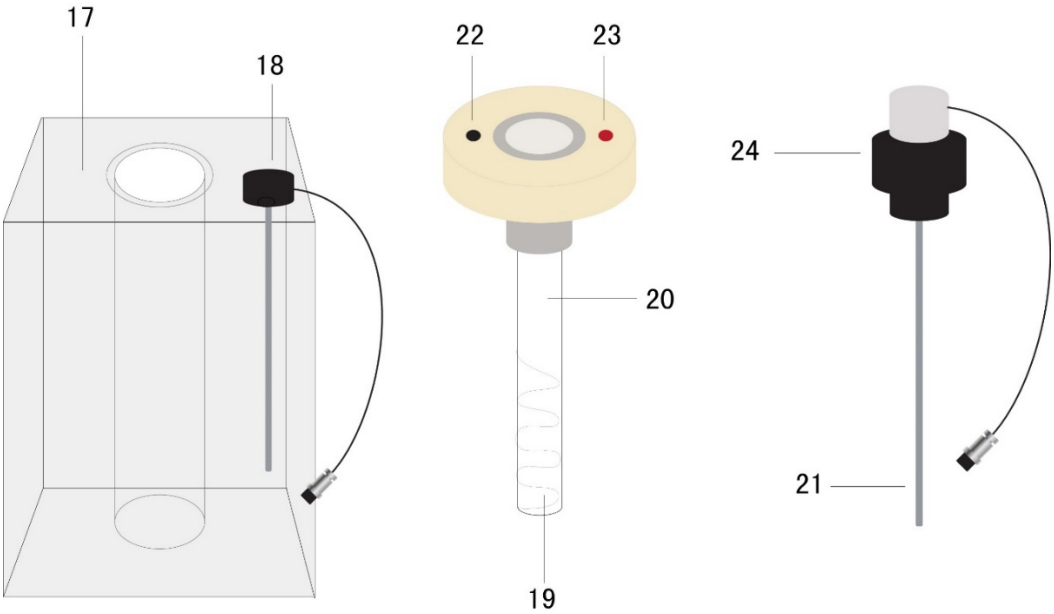


图 6 样品管及冰浴场

17—冰浴场上盖板；18—冰浴场温度探头；19—样品管加热丝；20—样品管；21—样品温度探头；22—样品管加热丝插孔；23—样品管加热丝插孔；24—样品温度探头支架

后面板（图 7）

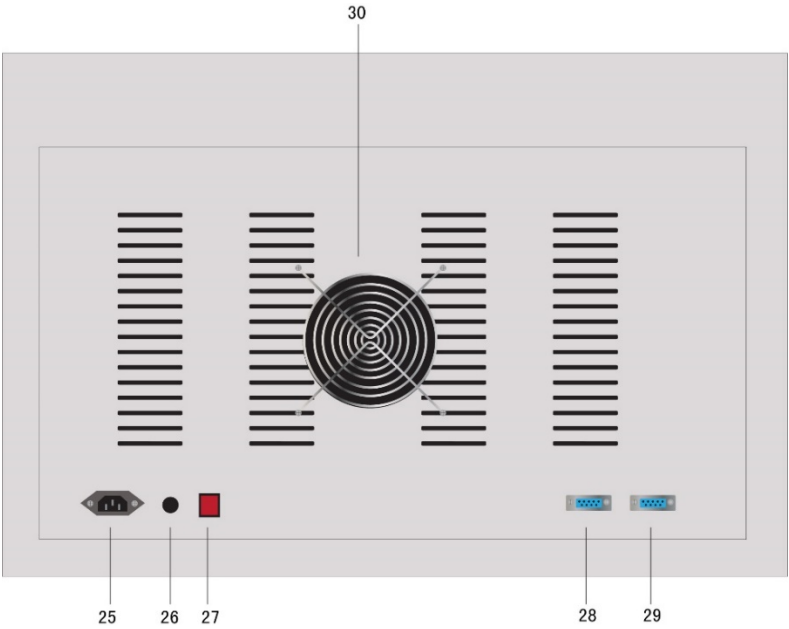


图 7 后面板

25—电源插座；26—保险丝盒；27—电源开关；28—通讯口 1；29—通讯口 2；30—风扇

二、操作步骤

1. 将冰浴场上盖板打开，放入冷冻液（水），高度离上盖板 1 公分左右。
2. 打开电源开关，循环泵电源开关。保证水循环正常工作的前提下，开启制冷电源开关。
3. 按一下冰浴场目标温度设定键，光标在冰浴场温度显示窗口闪烁，按移位制冷复用键可使光标移动到需要的位置，按增加停止复用键可从 0-9 选择所在位的温度值。
4. 再按一下冰浴场目标温度设定键，光标消失，表示退出冰浴场温度设定。按一下移位制冷复用键，制冷指示灯亮，表示正在制冷。按一下增加停止复用键，制冷指示灯灭，表示停止制冷。
5. 取样品（如环己烷 25 ml）倒入样品管中（操作时尽量不要碰触加热丝），插入样品温度探头，设定好冰浴场温度（溶剂为环己烷时设定 3.2℃左右），调节样品搅拌纽到合适的位置（注意不要太快，中途不要改变速度）。
6. 手动测量时观察样品温度温差显示窗口的温度变化，按一下显示切换键，温差指示灯亮，表示显示窗口显示的是千分之一精度的温度，再按一下显示切换键，显示的是基准温度，再按一下显示切换键，显示的是百分之一精度的温度。按一次时间设定键，时间显示值增加 1 秒（范围 5-99 秒），时间设定值确定后自动倒计时（如设定 30 秒自动倒计时到 0）。同时按下时间设定键和显示切换键，在样品温度温差显示窗口最左边出现“！”，表示在倒计时到 0 时发出提示音，此时可记录数据。