

第3章 物理化学量的测定

实验6 阿伏加德罗常数的测定

大家都知道原子和分子论是物质结构理论的基本内容,但是在阿伏加德罗提出分子论后的50年里,人们的认识却不是这样。原子这一概念及其理论在当时得到了多数化学家的认可,并被广泛地运用来推动化学的发展,而关于分子的假说却遭到了冷遇。阿伏加德罗发表的关于分子论的第一篇论文没有引起任何反响。3年后的1814年,他又发表了第二篇论文,继续阐述他的分子假说。阿伏加德罗认识到自己提出的分子假说在化学发展中的重要意义,因此在1821年他又发表了分子假说的第三篇论文,在文中写道:“我是第一个注意到盖·吕萨克气体实验定律可以用来测定分子量的人,而且也是第一个注意到它对道尔顿的原子论具有意义的人。”尽管阿伏加德罗作了再三的努力,但是还是没有如愿,直到他1856年逝世,分子假说仍然没有被大多数化学家所承认。

1860年9月在德国卡尔斯鲁厄召开了国际化学会议。来自世界各国的140名化学家在会上对“分子的假说”争论很激烈,但没达成一致。这时意大利化学家康尼查罗散发了他所写的小册子,希望大家重视研究阿伏加德罗的学说。阿伏加德罗的分子论终于被确认,可惜此时他已溘然长逝了。

1. 实验目的

- (1) 学习电解法测定阿伏加德罗常数的基本原理和实验方法。
- (2) 学习使用气压计和分析天平。

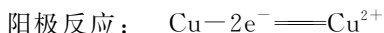
2. 仪器和药品

烧杯(250mL)1个,量筒(100mL,10mL)各一个,吸耳球,酸式滴定管(50mL)1支,玻璃棒,温度计,铜片,粗铜导线,砂纸,直流稳压电源,导线3根,铁架台,滴定管夹,气压计,吹风机,分析天平,浓 H_2SO_4 , $\text{HCl}(6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$,酒精。

3. 实验原理

阿伏加德罗常数是一个常用的重要常数。其含义为1mol任何物质所包含的粒子数目。测定阿伏加德罗常数的方法很多。本实验采用电解法测定。电解

法测定阿伏加德罗常数以铜为电极,稀硫酸为电解液,其两极反应如下。



根据阳极消耗的电量及阳极铜片失去的质量以及阴极消耗的电量 and 产生氢气物质的量可分别计算出阿伏加德罗常数的实验值。

阳极: 电解时,当电流强度为 $I(\text{A})$,通电时间为 $t(\text{s})$,则通过电极的电量为 $Q(\text{C})$ 。

$$Q = It$$

若阳极铜片质量减少 $m(\text{g})$,则铜片每减少 1g 质量所需的电量为 It/m 。铜的摩尔质量 $M(\text{Cu})$ 为 $63.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,铜片每减少 1mol 质量所需的电量为:

$$Q = 63.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times It/m$$

一个 1 价离子所带的电量与 1 个电子所带的电量相当,为 $1.60 \times 10^{-19}\text{C}$,一个 2 价离子(Cu^{2+})所带的电量为 $2 \times 1.60 \times 10^{-19}\text{C}$,所以 1mol 铜所含的原子数目 N_A 为:

$$N_A = \frac{63.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times It}{m \times 2 \times 1.6 \times 10^{-19}\text{C}}$$

式中, N_A 为阿伏加德罗常数。

阴极: 阴极放出的氢气可以用量气管收集。在温度、压力恒定的情况下,电解前后量气管的读数之差即为电解放出的氢气体积 $V(\text{H}_2)$ 。

量气管中氢气的压力:

$$p(\text{H}_2) = p(\text{大气压}) - p(\text{水蒸气}) - p(\text{水柱})$$

式中, $p(\text{大气压})$ 为大气压,可从气压计量得。

测得电解液温度后,由附录查出电解温度下的饱和水蒸气压 $p(\text{水蒸气})$ 。用直尺量出量气管液面到电解槽液面间的一段水柱高度 h ,单位为 mm,由下式求出 $p(\text{水柱})$:

$$p(\text{水柱}) = \frac{h}{0.102\text{mm} \cdot \text{Pa}^{-1}} \quad (1\text{Pa} = 0.102\text{mmH}_2\text{O})$$

将实验条件下的氢气近似看做理想气体,由理想气体状态方程求出电解时所放出氢气物质的量 $n(\text{H}_2)$:

$$n(\text{H}_2) = p(\text{H}_2)V(\text{H}_2)/RT$$

式中,体积 $V(\text{H}_2)$ 的单位为 m^3 ,温度 T 的单位为 K,摩尔气体常数 R 为 $8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

若通入电量 $Q = It$,在阴极得到氢气的物质的量为 $n(\text{H}_2)$,则得到 1mol 氢分子所需电量为 $It/n(\text{H}_2)(\text{C} \cdot \text{mol}^{-1})$,由于两个氢离子被还原为一个氢分子,它所需电量为 $2 \times 1.6 \times 10^{-19}\text{C}$,因此,实验测得每摩尔氢气所具有的分子数

N_A 为:

$$N_A = It / [n(\text{H}_2) \times 2 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{C}]$$

4. 实验内容

1) 称量电极

将铜片及阴极粗铜导线裸露部分用砂纸擦去表面氧化物, 浸入 $\text{HCl}(6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 中, 取出后用自来水冲洗, 水洗后放入酒精中浸泡, 用吹风机吹干。将铜片放在分析天平上称得电解前的质量。

2) 电解液的配制

用 145mL 去离子水和 5mL 浓 H_2SO_4 配成稀硫酸电解液。

3) 实验装置

本实验装置由 3 部分组成: 电源、电解槽、量气装置。如图 3-1 所示, 电解槽由阳极铜片和两端裸露的阴极铜导线以及电解液 H_2SO_4 组成。量气装置为倒置的酸式滴定管。在酸式滴定管的尖嘴处接一乳胶管。

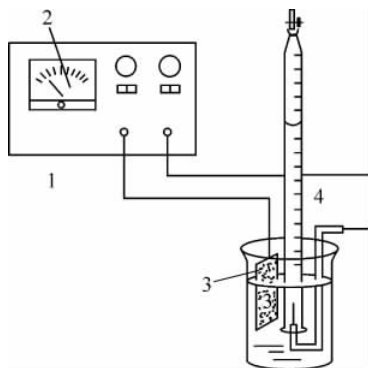


图 3-1 阿伏加德罗常数的测定装置图

1—电源; 2—电流表; 3—铜电极; 4—量气管

4) 检查漏气

把吸耳球插入乳胶管中, 打开酸式滴定管的旋塞, 将硫酸溶液吸满滴定管 (注意, 吸液时要慢, H_2SO_4 吸满滴定管后, 立即关闭旋塞, 以免 H_2SO_4 吸至乳胶管处将其腐蚀)。等片刻, 观察液面是否下降。如有下降, 检查接口处是否严密, 消除漏气原因后, 重新将滴定管吸满 H_2SO_4 。

5) 电解

按图连接电路 (不连接电源), 电解前再复查电解槽正负极是否接错。阳极夹子不要浸入电解液中。接通电源, 迅速调节电流旋钮, 使电流为 200mA, 同时记录电解开始的时间, 全部电解过程中维持电流恒定。电解 15min, 稍冷却片

刻,记录电解液温度。

6) 量气管液面的测量

待氢气泡全部集中后,读出滴定管液面刻度,并记录滴定管 50mL 刻度处与旋塞之间的体积(数值可由实验室提供),求出氢气体积。

读出烧杯液面位于滴定管上的刻度,然后用直尺量出此刻度至电解完毕后滴定管内液面刻度的高度。

7) 称量阳极铜片失重

取出铜片,用自来水清洗,再放入无水酒精中浸泡,取出后用吹风机吹干,不要用滤纸擦干。为减少称量误差,铜片前后两次称量用同一台分析天平。

8) 数据处理和计算结果

记录大气压力,把所得数据按实验概述中公式计算阿伏加德罗常数。

5. 思考题

(1) 测定阿伏加德罗常数的实验需要测定哪些数据?

(2) 若电解前滴定管中充满了电解液,问电解后滴定管中气体是否是纯氢气? 气体的压力是否是氢气压力?

(3) 实验中测定两个温度,每个温度各有什么用途?

(4) 用铜的质量和氢气的体积得到的两个阿伏加德罗常数数值是否一样? 为什么?

(5) 为使阿伏加德罗常数测得准确,实验要注意哪些事项?

实验 7 醋酸解离常数的测定

阿仑尼乌斯(H. A. Arrhenius)生于瑞典。1878 年大学毕业后,在瑞典科学院物理研究所担任埃德伦德教授的助手。自此,阿仑尼乌斯开始了溶液电导的研究。在埃德伦德教授的指导下,完成了博士论文《电解质的电导性研究》,提出了电解质在水溶液中自动解离成游离的带电粒子的概念。他在电离理论方面的研究不断取得成果,但多次被否定。然而,他始终坚持不懈,相信电离理论的正确性。最终,对阿仑尼乌斯电离理论持否定意见的科学家也改变了初衷,对电离理论心悦诚服,认为电离理论是物理化学的新的重要理论,对物理化学的发展作出了重大贡献。

1. 实验目的

(1) 了解测定弱酸解离常数的原理和方法。

(2) 加深理解弱酸解离常数和解离度的关系。

(3) 学习使用酸度计的方法。

2. 仪器和药品

移液管,烧杯,滤纸,容量瓶,缓冲溶液($\text{pH}=4\sim 5$),准确浓度(约 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 HAc 溶液,酸度计(使用方法见附录 D)。

3. 实验原理

醋酸是弱电解质,在水溶液中存在下列解离平衡: $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$
平衡常数表达式为

$$K_{\text{a}}^{\ominus} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

若 c 为 HAc 起始浓度, $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Ac}^-]$ 、 $[\text{HAc}]$ 分别为氢离子、醋酸根、醋酸的平衡浓度, $K_{\text{a}}^{\ominus}$ 为解离平衡常数。在纯水中 $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-]$, $[\text{HAc}] = c - [\text{H}^+]$ 。当解离度 $\alpha < 5\%$ 时,可以近似处理为 $[\text{HAc}] = c$ 。

实验中用酸度计测出已知浓度 HAc 的 pH ,即可求出 HAc 的解离常数和解离度。

4. 实验内容

(1) 配制不同浓度的醋酸溶液

用移液管取 25mL、5mL 和 2.5mL 已经标定浓度的 HAc 溶液,分别放入 50mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。计算出各 HAc 溶液的浓度。

(2) 测定 HAc 溶液的 pH

将稀释好的三种 HAc 溶液和标准 HAc 溶液,分别倒入四个干燥的小烧杯中,按从稀至浓的次序,分别在 pH 计上测定 pH (准确至 0.01)。

5. 数据处理

将所测数据和处理结果填入表 3-1 中。

表 3-1 测定 HAc 溶液数据记录与结果

溶液编号	c	pH	$[\text{H}^+]$	α	$K_{\text{a}}^{\ominus}$
1					
2					
3					
4					
$K_{\text{a}}^{\ominus}$ 平均值					

6. 思考题

- (1) 用测定数据说明弱电解质的解离度随浓度改变的关系。
- (2) 酸度计的操作应注意什么?

实验8 化学反应速率和活化能的测定

1889年阿仑尼乌斯首先注意到温度对反应速率的强烈影响,并对反应速率随温度变化的规律的物理意义作出解释。他用“活化分子”和“活化能”的概念来阐明温度对反应速率的影响,并得出“反应速率的指数定律”,即阿仑尼乌斯公式。

1. 实验目的

- (1) 测定过二硫酸铵与碘化钾的反应速率,计算反应级数、反应速率常数和活化能。
- (2) 试验浓度、温度和催化剂对反应速率的影响。

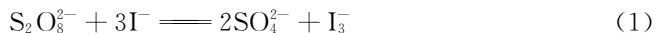
2. 仪器和药品

温度计,秒表,恒温水浴锅,烧杯,量筒,搅拌棒。

KI(0.20mol·L⁻¹),KNO₃(0.20mol·L⁻¹),(NH₄)₂S₂O₈(0.20mol·L⁻¹),
(NH₄)₂SO₄(0.20mol·L⁻¹),Na₂S₂O₃(0.010mol·L⁻¹),Cu(NO₃)₂(0.02mol·L⁻¹),2%淀粉溶液。

3. 实验原理

过二硫酸铵溶液与碘化钾溶液发生反应:

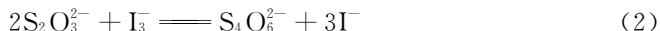


反应的平均速率 r 与反应物浓度的关系为:

$$r = -\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m[\text{I}^-]^n$$

式中, $\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 为 Δt 时间内 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度的改变量, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 和 $[\text{I}^-]$ 分别为两离子的初始浓度, k 为反应速率常数, $(m+n)$ 为反应级数。

为了测出 Δt 时间内 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度的改变量,在过二硫酸铵与碘化钾混合前,先在碘化钾溶液中加入一定体积已知浓度的硫代硫酸钠溶液和淀粉溶液。这样,由反应(1)生成的碘被硫代硫酸钠还原:



反应(1)为慢反应,而反应(2)进行得非常快,瞬间完成。由反应(1)生成的 I_3^- 立即与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 作用,生成无色的 I^- 和 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。因此,在反应开始一段时间内,看不到碘与淀粉作用的蓝颜色。但是,一旦硫代硫酸钠耗尽,由反应(1)继续生成的微量碘立即与淀粉作用,使溶液变蓝。

从反应方程式(1)和(2)的关系可以看出,消耗 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的浓度为消耗 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的一半。即

$$\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{2}$$

当硫代硫酸钠耗尽时 $\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ 就是开始时 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度。

实验中,每份混合液中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的起始浓度都是相同的,因而 $\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ 不变。这样,只要记下反应开始到溶液出现蓝色所需要的时间 Δt ,即可求出反应速率 $\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/\Delta t$ 。

根据速率方程: $r = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m[\text{I}^-]^n$ 求出反应速率。

利用求出的反应速率,计算 m 和 n ,进一步可求出速率常数 k 值。 k 与 T 有如下关系:

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + A$$

式中, E_a 为反应的活化能, R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度。测出不同温度下的 k 值,以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图可得一直线,由直线的斜率可求出反应的活化能 E_a 。

4. 实验内容

1) 浓度对反应速率的影响

在室温下,用量筒分别量取 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KI 溶液 20mL , $0.010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 8mL 和 0.2% 淀粉溶液 4mL ,都加到 100mL 烧杯中,混匀。再用另一个量筒取 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 20mL ,快速加到盛有混合溶液的 100mL 烧杯中,同时开动秒表,并搅匀。当溶液刚出现蓝色时,立即停表,记下反应时间和温度。

用同样的方法按表 3-2 中的用量,完成序号 2~5 的实验。为使每次实验中溶液离子强度和总体积不变,不足的量分别用 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 溶液和 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液补足。

2) 温度对反应速率的影响

按表 3-2 中实验序号 4 的用量,把 KI , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KNO_3 和淀粉溶液加到烧杯中,把 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液加到大试管中,并把它们放在比室温高 10°C 的恒温水

浴锅中,当溶液温度与水的温度相同时,把 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液迅速加到 KI 混合溶液中,记录反应时间。

表 3-2 浓度对反应速率的影响

实 验 序 号	1	2	3	4	5
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$					
$V((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)/\text{mL}$	20	10	5	20	20
$V(\text{KI})/\text{mL}$	20	20	20	10	5
$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{mL}$	8	8	8	8	8
$V(0.2\%\text{淀粉})/\text{mL}$	4	4	4	4	4
$V(\text{KNO}_3)/\text{mL}$	0	0	0	10	15
$V((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)/\text{mL}$	0	10	15	0	0
反应时间/s					

在高于室温 20°C 、 30°C 条件下重复以上操作。这样共得到四个温度下的反应时间,结果列于表 3-3。

表 3-3 温度对反应速率的影响

实验序号	1	2	3	4
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$				
反应时间/s				

3) 催化剂对反应速率的影响

Cu^{2+} 可以使 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化 KI 的反应速率加快。按表 3-2 中实验序号 4 的用量,先在 KI 混合溶液中加 2 滴 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,混匀,然后迅速加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,搅拌同时记录反应时间,同没有加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的相同条件的反应结果进行比较,了解催化剂对反应速率的影响。

5. 数据处理

(1) 求出各反应的反应速率、反应级数 $m+n$ 、反应速率常数 k 。填入表 3-4。

表 3-4 数据处理

实 验 序 号		1	2	3	4	5
溶液总体积/mL						
初始浓度 $/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$					
	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$					
	KI					
反应时间 $\Delta t/\text{s}$						

续表

实 验 序 号	1	2	3	4	5
反应速率 r					
$\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$					
反应速率常数 k					
反应级数 [*]	$m = \quad n =$				
k 平均值					

* m 和 n 取正整数。(2) 计算反应的活化能 E_a 。

将实验数据列于表 3-5, 以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图, 通过直线的斜率求出反应的活化能 E_a 。

表 3-5 实验数据

实 验 序 号	1	2	3	4
反应温度 T/K				
$(1/T) \times 10^3/\text{K}^{-1}$				
速率常数的对数 $\lg k$				
活化能 $E_a/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$				

6. 思考题

(1) 反应中定量加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的作用是什么?

(2) 若不用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 而用 I^- 或 SO_4^{2-} 的浓度变化来表示反应速率, 则速率常数 k 是否相同?

(3) 下列情况对实验结果有什么影响?

- ① 取用溶液的量筒没有分开。
- ② 溶液混合后不搅拌、搅拌搅匀或不断搅拌。
- ③ 先加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 后加 KI 溶液。
- ④ 慢慢加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液。

附注

本实验对试剂的要求:

(1) KI 溶液应为无色透明溶液, 若有 I_2 析出, 溶液变为浅黄色则不能用。一般应在实验前配制。

(2) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液易分解, 要用新配制的溶液。如所配制的 pH 小于 3, 说明原固体试剂已有分解, 不适合本实验用。

(3) 所用试剂如混有少量 Cu^{2+} , Fe^{3+} 等杂质, 则对反应有催化作用, 必要时滴加几滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 溶液。

实验9 氧化还原和电极电势测定

能斯特(Nernst)是德国卓越的物理化学家, 是奥斯特瓦尔德的学生, 1887年毕业于维尔茨堡大学, 并获博士学位。第二年, 他得出了电极电势与溶液浓度的关系式, 即能斯特方程。他的研究成果有: 发明了闻名于世的白炽灯(能斯特灯), 建议用铂氢电极电势为零电位电势, 能斯特方程, 热力学第三定律等, 并因在热化学方面的研究贡献而获 1920 年诺贝尔化学奖。他把成绩的取得归功于导师奥斯特瓦尔德的培养, 因而他也把知识毫无保留地传给他的学生, 这其中先后产生了三位诺贝尔物理奖获得者(米利肯、安德森和格拉泽)。

1. 实验目的

- (1) 通过实验验证氧化还原反应规律。
- (2) 学习使用酸度计测量电极电势的方法。
- (3) 加深对电极电势与能斯特方程的理解。

2. 仪器和药品

酸度计, 锌电极, 铜电极, 甘汞电极, 盐桥, 烧杯(100mL) 2 个, 烧杯(50mL) 1 个, 量筒(50mL、10mL), 玻璃棒, 白点滴板一块, 滤纸。

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), CuSO_4 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), KCl (饱和溶液), ZnSO_4 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), ZnSO_4 ($0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), H_2SO_4 ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), NaOH ($6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), KBr ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), KMnO_4 ($0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), KI ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), Na_2SO_3 , $\text{Br}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{I}_2 - \text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 (3%), CCl_4 , KSCN 溶液, $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液, 硫酸亚铁铵固体, FeCl_3 ($0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), HAc ($6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

3. 实验原理

1) 氧化还原与电极电势

电极电势表示氧化还原电对中物质得失电子的能力。电对的电极电势代数值越大, 氧化态物质的氧化能力越强, 还原态物质的还原能力越弱。相反, 电对的电极电势代数值越小, 氧化态物质的氧化能力越弱, 还原态物质的还原能力越强。

标准状态下, 可用标准电极电势来衡量: 当 $\varphi^\ominus$ (氧化剂电对) $>$ $\varphi^\ominus$ (还原剂电对) 时, 反应可自发进行。但当氧化剂电对与还原剂电对的标准电极电势相差较小时 ($-0.2 \sim +0.2\text{V}$), 应考虑溶液中离子浓度对电极电势的影响。