

任务一 熔点的测定

【任务描述】

在生活中,我们经常听到“熔点”这个词,并且熔点在外界一定条件影响下会发生变化。在自然界中,大多数纯的化合物拥有比较固定的熔点,可以通过测定化合物的熔点进行物质的鉴别。因此,在本任务中,我们将一起来学习有关熔点的知识,以及常见物质熔点的测定原理和方法。

【任务目标】

知识目标

- 掌握熔点的定义及测定意义;
- 学会目视毛细管熔点测定法。

技能目标

- 掌握熔点测定的原理和操作方法;
- 能准确测定化合物的熔点并规范、准确撰写检测报告;
- 了解新型熔点测定的方法。

素质目标

- 培养职业技能及崇尚科学、精益求精的精神;
- 培养科学严谨、实事求是的工作态度;
- 培养健康、安全、环保意识。

◀知识准备▶

一、熔点的定义

将固体物质加热到从固态转变为液态时的温度(固液两相在 101.325kPa 下平衡共存时的温度)即为该物质的熔点。严格地说,熔点是固液两态在标准大气压下处于平衡时的温度。熔点是化合物的重要物理常数之一。纯净的固体化合物一般都有固定的熔点,且熔程(固体刚刚开始熔化到全部熔化时的温度差称为熔点距,也称为熔点范围或熔程)不超过 1°C 。若含有杂质,则其熔点往往较纯物质低,且熔程也较大。因此可以通过测定熔点来鉴定有机化合物,并根据熔程来检验其纯度。

【知识窗】

根据拉乌尔定律,在一定压力和温度下,溶质的加入将导致溶剂的蒸气分压降低,因此当有杂质存在时,有机化合物的熔点比纯物质的熔点低是普遍情况。但在能形成新的化合物或固溶体时,两种熔点不同的物质混合后熔点会升高。

少数易分解的有机化合物尽管很纯,但也没有固定熔点。它们在未到达熔点之前已经

分解,此时有颜色变化或气体产生,这类化合物的熔点实际上就是它们的分解点。

【知识窗】

同系物中,熔点随相对分子质量的增大而增高。但是,有以下几种情况应该注意。

(1) 在含多元极性官能团的同系列化合物中,—CH₂—基增多,熔点反而相对降低。这是由于极性基团之间有较强的作用力,引入—CH₂—原子团后,虽然相对分子质量增大,但是减弱了这种作用力。

(2) 随着碳链的增长,特性官能团的影响效应逐渐减弱,所以同系列中高级成员的熔点趋近于同一极限。

(3) 有些同系列,如二元脂肪族羧酸、二酰胺、二羟醇、烃基代丙二酸及酯等类化合物,随着相对分子质量的增大,熔点有交替上升的现象。一般含偶数碳原子的,熔点上升较高;含奇数碳原子的,熔点上升较低。

分子中引入能形成氢键的官能团后,熔点也会升高,形成氢键的机会越多,熔点越高。所以羧酸、醇、胺等总是比其母体烃的熔点高。

分子结构越对称,越有利于排成有规则的晶格,从而有更大的晶格力,所以熔点越高。

二、熔点测定的意义

熔点是晶体物质的重要物理常数之一。晶体物质又分为晶体有机物和晶体无机物。根据样品性质可分为不带结晶水的、带结晶水的、易升华的晶体物质;根据稳定性又可分为在空气中稳定的晶体物质与不稳定的晶体物质两种。通过测定化合物的熔点,可以定性检验化合物,了解其分子结构的特征,也可以初步判断化合物的纯度。

【知识窗】

地球上什么物质的熔点最高呢?经科学家们研究发现,单质中熔点最高的金属是钨,达到 3410℃;熔点最高的非金属是碳(石墨,金刚石略低,3550℃),达到 3850℃;钨合金(Ta4HfC5)是已知熔点最高的物质(约 4215℃),这种物质的熔点高达 4215℃。

20% HfC 和 80% TaC 合金是已知物质中熔点最高的,达到 4400℃,1 份碳化钨和 4 份碳化钽的混合物,其熔点高达 4215℃,这种材料常用作喷气发动机和导弹上的结构材料。

那么,什么物质的熔点最低呢?人们发现汞是熔点最低的金属,为-39.3℃。其实每一周期都是稀有气体单质的熔点最低,常见的物质中气体的熔点比较低,固态氮的熔点达到了-272℃,这个温度已经接近宇宙中温度的下限,即绝对零度-273℃了。

三、熔点的测定原理

以加热的方式,使熔点管中的样品从低于其初熔时的温度逐渐升温至其终熔时的温度,通过目视观察毛细管中试样的熔化情况,试样出现明显的局部液化现象时的温度为初熔点,试样全部熔化时的温度为终熔点。以初、终熔温度确定样品的熔点范围。

四、熔点的测定方法

(一) 目视毛细管熔点测定法

目视毛细管熔点测定法是最常用的基本方法,适用于结晶或粉末状的有



微课:熔点管
安装位置讲解

有机物熔点的测定。它具有操作方便、装置简单的特点,因此目前实验室中仍然广泛应用这种方法。

实验室常用的目视毛细管熔点测定法测定装置有多种,常见的是提勒管(又称 b 形管)式和双浴式(图 1-1)。

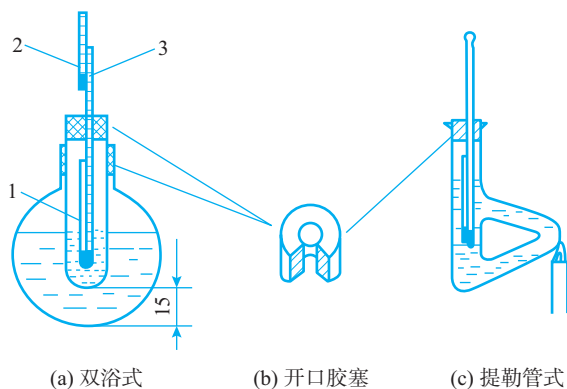


图 1-1 目视毛细管熔点测定法测定装置

1—毛细管;2—测量温度计;3—辅助温度计

提勒管式热浴:提勒管的支管有利于载热体受热时在支管内产生对流循环,使得整个管内的载热体能保持相当均匀的温度分布。

双浴式热浴:采用双载热体加热,具有加热均匀、容易控制加热速度的优点,是目前一般实验室测定熔点常用的装置。

1. 仪器与试剂清单

仪器与试剂清单如表 1-1 所示。

表 1-1 仪器与试剂清单

名 称	规格	名 称	规格
圆底烧瓶(250mL)	1 只	酒精灯	1 个
精密温度计(100~150℃,分度值 0.1℃)	1 支	玻璃钉	1 根
辅助温度计(0~100℃)		尿素(AR, m. p. = 135℃)	少量
试管(口径 30mm,长度 100mm)	1 支	苯甲酸(AR, m. p. = 122.4℃)	少量
熔点管	1 支	未知样	少量
表面皿	10 支	甘油或液体石蜡(cp)	约 170mL

2. 测定方法

(1) 选取若干根内径 1mm、长 80mm 的薄壁毛细管,将其一端在酒精灯上封口,即为熔点管。

(2) 取少量干燥样品用研钵研细,堆成一堆,将熔点管的开口端插入样品堆中,使样品挤入管内。然后把熔点管竖起来(封口端朝下),让熔点管从一根长约 40cm 的玻璃管中自由掉到表面皿上,利用这种自由落体运动的冲击力使样品落到底部,如此重复数次,使样品装得紧密,样品高度以 2~3mm 为宜。

(3) 在提勒管中加液体石蜡直至支管口之上,将装有样品的熔点管用小橡皮圈缚在温度计下端,样品一端必须靠近温度计水银球中部,如图 1-2 所示,然后将温度计插入液体石蜡中,提勒管装置中的温度计水银球应位于该管上、下两支管口的中部,如图 1-3 所示。将提勒管加热,受热的浴液在浴管内做上升运动,促使整个提勒管内的浴液呈对流循环,使温度较为均匀。开始时,加热升温速度可较快($4\sim 6^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。当温度与被测试样的熔点相差 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 时,调整火焰使升温速度控制在 $1\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$,并注意观察试样的变化情况。升温速度是准确测定熔点的关键。记下样品开始塌落并有液相产生时(初熔)至固体全部熔化(全熔)的温度范围。熔点测定,至少有两次重复的数据,两次数据不应大于 0.3°C ,否则应再测第三次。每次测定完后,应将传热液冷却至样品熔点 10°C 以下,才能装入新的毛细管并开始操作。测定未知样品时,第一次可快速升温,大致确定熔点温度,其后两次再精确测定。

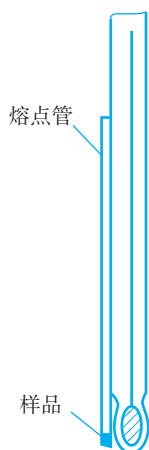


图 1-2 温度计上毛细管的位置

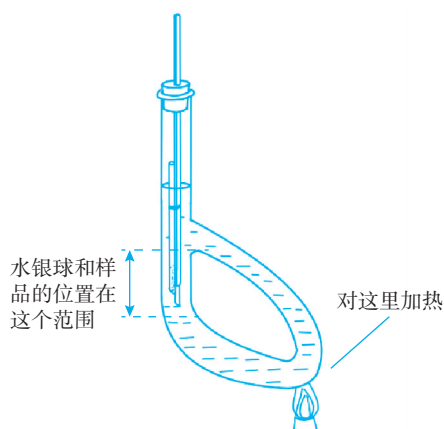


图 1-3 提勒熔点测定仪

(4) 测定完毕,必须等液体石蜡冷却至室温,才能把它倒回原来的试剂瓶。刚用完的温度计不可立即用冷水冲洗,最好用卫生纸擦去液体石蜡,冷却后再用水冲洗,以免温度计炸裂。对于对空气敏感或易升华的物质,应采用毛细管封管后再测定。

【知识窗】

应选用沸点高于被测物全熔温度,而且性能稳定、清澈透明、黏度小的液体作为载热体(传热体)。终熔温度在 150°C 以下的可采用甘油或液体石蜡,终熔温度在 300°C 以上的可采用硅油。常用的载热体如表 1-2 所示。

表 1-2 常用的载热体

载热体	使用温度范围/ $^{\circ}\text{C}$	载热体	使用温度范围/ $^{\circ}\text{C}$
液体石蜡	<230	甘油	<230
浓硫酸	<220	磷酸	<300
有机硅油	<350	固体石蜡	$270\sim 280$
7份浓硫酸和3份硫酸钾混合	$220\sim 320$	熔融氯化锌	$300\sim 600$
6份浓硫酸和4份硫酸钾混合	<365		

(二) 显微熔点仪测定法

目视毛细管熔点测定法的优点是仪器简单、操作方便,但不能观察到晶体在加热过程中晶形的变化情况。为了克服这些缺点,可以用显微熔点仪测定熔点。通过显微熔点仪的显微镜对样品进行观察,能清晰地看到样品在受热过程中的细微变化,如晶形的转变、结晶的萎缩、失水等现象,还可以测定微量样品或高熔点样品的熔点。

1. 测定原理

显微熔点仪是一个带有电热载物台的显微镜,如图 1-4 所示,利用可变电阻使电热装置的升温速率可随意调节,将校正的温度计插在侧面的孔内,测定熔点时,通过放大显微镜的倍数来观察。用这种仪器来测定熔点具有下列优点:能直接观察结晶在熔化前与熔化后的一些变化;测定时只需要几颗晶体,特别适用于微量分析;能看出晶体的升华、分解、脱水及由一种晶形转化为另一种晶形,能测出最低共熔点等。这种仪器也适用于熔融分析,即对物质的加热、熔化、冷却、固化及其与参考试样共熔时所发生的现象进行观察,根据观察结果来鉴定有机物,既可用目视毛细管法测定,又可用载玻片—盖玻片法(热台法)测定。但该仪器较复杂,一般工厂实验室还常用目视毛细管法测熔点。

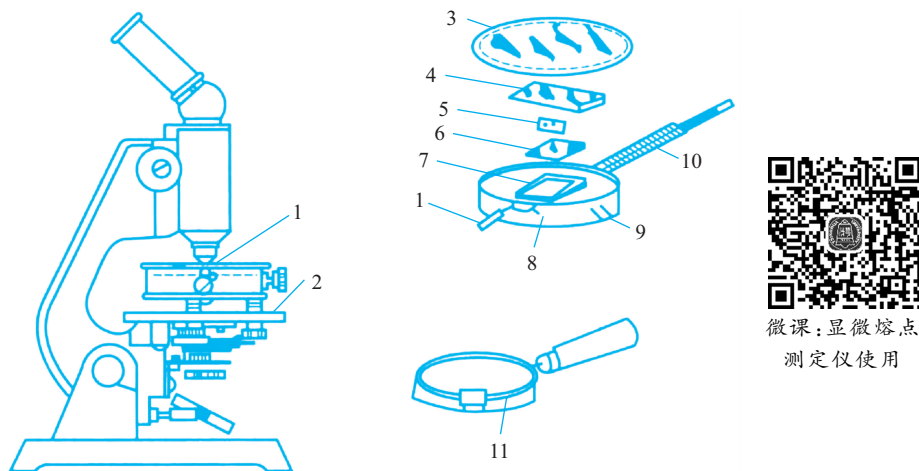


图 1-4 显微熔点仪

1—调节载玻片支持器的把手;2—显微镜台;3—有磨砂边的圆玻璃盖;4—桥玻璃;5—薄的覆片;6—载玻片;
7—可移动的载玻片支持器;8—中间有小孔的加热器;9—与电阻连接的接头;10—温度计;11—冷却电热板的铝盖

2. 测定方法

取一块洁净的载玻片放于加热台上,把微量样品粉末平铺在载玻片上(不可堆积)。盖上盖玻片,移动载玻片使被测样品位于加热台中央的小孔上,盖上隔热玻璃,调整好焦距并使棱角分明的晶体处于视场内。快速将温度升至离样品熔点 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 后,减缓升温速率,在距熔点约 10°C 时,控制在 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下。当样品的晶体棱角开始变圆,即表示样品开始熔化,记下初熔温度,继续加热至晶体全部消失,表示样品完全熔化,再记下全熔温度。

(三) 数字熔点仪测定法

数字熔点仪采用光电检测、液晶显示等技术,具有初熔、终熔自动显示等功能。温度系统应用了线性度高的铂电阻作为检测元件,提高了熔点测定的精度及可靠性。仪器的工作

参数可自动存储,具有无须人工监视而自动测量的功能。常用的数字熔点仪有 WRS-1B 熔点仪、WRS-3 熔点仪、WRS-2a 熔点仪,如图 1-5 所示。



图 1-5 常用的数字熔点仪

1. 测定原理

物质在结晶状态时反射光线,在熔融状态时透射光线。因此,物质在熔化过程中随着温度的升高会产生透光度的跃变。图 1-6 所示为典型的熔化曲线(温度—透光度曲线)。数字熔点仪采用光电方式自动检测熔化曲线的变化。当温度达到初熔点和终熔点时,显示初熔温度和终熔温度,并保存至测下一样品。

2. 测定方法

下面以 WRS-1B 熔点仪为例介绍测定熔点的方法。

(1) 开启电源开关,等待 2~3s,屏幕显示“请输入预置温度(50℃)”,用“→”“←”“+”“-”4 个功能键设置预置温度,设置完毕按“预置”键。

(2) 此时屏幕显示“请输入升温速率(1.0℃/min)”,用“+”“-”两个功能键设置升温速率(测纯净物时设为 3℃/min,测混合物时设为 5℃/min),设置完毕按“预置”键。

(3) 当屏幕显示上升到预置温度并稳定下来时,插入毛细管,按“升温”键,测试结束后屏幕自动显示初熔值和终熔值,记录熔点数据。

(4) 此时屏幕显示“是否重设参数”,使用“→”“←”两个功能键进行选择,然后按“←|”键重新进入刚开机时的状态。

(5) 实验结束,关闭电源开关。

3. 测定技术参数

WRS-1 系列熔点仪的主要技术参数如表 1-3 所示。

表 1-3 WRS-1 系列熔点仪的主要技术参数

序号	名称	参数
1	熔点测量范围	室温~320℃
2	“起始温度”设定时间	3~5min
3	“起始温度”设定示值误差	±0.1℃

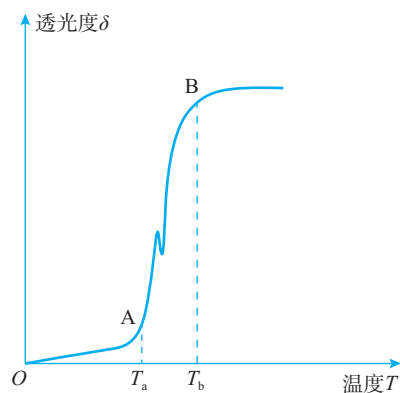


图 1-6 熔化曲线

续表

序号	名称	参数
4	温度数显最小示值	0.1℃
5	线性升温速率	0.2℃/min、0.5℃/min、1℃/min、1.5℃/min、2℃/min、3℃/min、4℃/min、5℃/min 八挡
6	线性升温速率误差	不大于设定值的1%
7	测量示值误差	小于200℃范围内:±0.5℃;200~320℃范围内:±0.8℃
8	重复性	升温速率为0.2℃/min时,0.2℃;升温速率为1.0℃/min时,0.3℃
9	标准毛细管尺寸	外径φ1.4mm;内径φ1.0mm
10	样品填充高度	3mm
11	电源	220×(1±10%)V,80W,50/60Hz

【知识窗】

全自动视频熔点仪运用机器视觉图像分析、数字温度显示等技术,精准识别初熔、终熔自动显示等功能,如图1-7所示。温度系统应用了线性校正的铂金电阻作为检测元件,让实验过程与结果更为高效、准确。全自动视频熔点仪可广泛应用于化学工业、医药研究中,是生产药物、香料、染料及测量其他有机晶体物质的必备仪器。



图1-7 全自动视频熔点仪

全自动视频熔点仪有以下特点。

- (1) 7in(1in≈2.54cm)高分辨率平板电脑屏,方便使用者使用。
- (2) 一般是线性升温,满足各项升温选择。
- (3) 4~6支毛细管,高效准确,经济可靠。
- (4) 冷却时间小于7.5min,样品测试速度较快。
- (5) 彩色显示屏实时显示测定样品的变化曲线。
- (6) RS-232接口+USB+以太网口,可选配Wi-Fi,配套计算机软件,可外接计算机反控。
- (7) 可创建64种预定义方法,授权使用,快速调用。
- (8) 可存储详细实验数据达500min,可扩容至1000min。
- (9) 独立的一体式设计,整机小巧,方便使用。

【小贴士】

- (1) 测定用的毛细管内壁要清洁、干燥,否则测出的熔点会偏低,并使熔距变大。
- (2) 在熔封毛细管时应注意不要将底部熔结太厚,但要密封。
- (3) 装样前,试样一定要研细,装入的试样量不能过多,否则熔距会增大或结果偏高。试样一定要装紧,疏松会使测定结果偏低。

◀情景模拟▶

2022年北京冬奥会在我国举办。这届冬奥会举办时“人工造雪”技术被西方国家封锁,

我国只能依靠自主研发的造雪机铺设所有的雪场赛道。为了实现“人工造雪”技术的突破,2017年由中国科学院牵头,联手中国科学院西北生态环境资源研究院及中国科学院南京天文光学技术研究所共同组建起强大的“科研攻关联盟”。这支科研团队的工作条件极为艰苦,通常都在温度为 $-15\sim-5^{\circ}\text{C}$ 的户外工作,其中,作为主要科研场景的黑龙江的云顶滑雪公园,室外的温度更是达到 -30°C 。就在这样的环境下,他们每天的工作时间通常都不少于11h。最终突破了西方技术的封锁。最后,还要考虑如何“保温”,简单地说,就是让雪道能够坚持20多天,直到冬奥会比赛结束。为了提高雪道上冰雪的熔点,我国科研工作者还加入了研发的化学成分,让雪的熔点可以接近 20°C ,如此一来便能保证雪道在比赛过程中的安全性。

【知识窗】

融雪剂是一种可以降低冰雪熔点的化学品,以降低冰雪的融化温度来瓦解道路上残留的积雪(图1-8),以便疏通道路。融雪剂最常见的成分就是醋酸钾和氯盐。所以一般的融雪剂也会以这两种不同的原材料进行分类。



图1-8 环卫工人正在利用融雪剂清理路面积雪

1. 有机融雪剂

有机融雪剂以醋酸钾作为主要成分,除有非常好的融雪效果外,它最主要的一个优点就是基本上没有什么太大的腐蚀性损害。因此,它可以用于对基础设施要求较高的场合,如机场或高尔夫球场这一类设施。

2. 氯盐融雪剂

顾名思义,氯盐融雪剂的主要成分为氯盐,如氯化钠、氯化钙、氯化镁、氯化钾等这一类融雪剂统称为化冰盐。一般我们在城市中常见的融雪剂就属于这种,用得最多的就是那种有杂质的氯盐,也就是我们平时所说的工业盐。

氯盐融雪剂的原理是利用了原材料的冰点在零度以下。由于盐水的凝固点比水的凝固点更低,所以当撒上融雪剂之后,雪水溶解了盐,就很难再变成冰块了。另外,溶解盐之后的水离子浓度会急速上升,这样水的液相蒸气压就会下降,但是冰的固态蒸气压并不会改变,为了达到冰水混合物固液蒸气压相等的状态,冰就只能融化。

氯盐融雪剂的优点是成本低,最致命的缺点就是残留物会造成大面积的绿化植物死亡,而进入地下之后又会对地下水源造成极其严重的污染。

◀任务实施▶

一、用目视毛细管法测定苯甲酸熔点

1. 实验用品

- (1) 主要仪器:提勒管、温度计、试管、毛细管、电炉/酒精灯。
 (2) 主要药品:载热体(如硅油、甘油等)、苯甲酸。



微课:目视毛细管熔点测定法

【知识窗】

苯甲酸是一种白色晶体,主要用于医药、化工、食品等行业,是食品的定香剂、防腐剂和抗微生物剂。我们日常生活中常见的碳酸饮料、蜜饯、葡萄酒、果酒、软糖、果酱、果汁饮料,以及日常饮食必备的酱油、食醋、低盐酱菜中,常常加入苯甲酸或其盐,以防止食品在短时间内变质。

2. 操作步骤

1) 粗测

用酒精灯或电炉加热,以约 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温,观察毛细管中试样的熔化情况,从管内样品开始塌落[即有液相产生时(初熔)]至样品刚好全部变成澄清液体(终熔)记录试样完全熔化时的温度,作为试样的粗熔点。

样品开始萎缩(塌落)并非熔化开始的信号,实际的熔化开始于能看到第一滴液体时,记下此时的温度;再记下所有晶体完全消失呈透明液体时的温度,这两个温度即为该样品的熔点范围。

2) 精测

(1) 另取一支毛细管,按上述方法填装好试样,待热浴冷却至粗熔点下 20°C 时,放于测定装置中。将辅助温度计附于内标式温度计上,使其水银球位于内标式温度计水银柱外露段的中部。

(2) 加热升温,使温度缓缓上升至低于粗熔点 10°C ,控制升温速度为 $(1 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}/\text{min}$,如果所测的是易分解或易脱水样品,则升温速率应保持在 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。试样出现明显的局部液化现象时的温度即为初熔温度,试样完全熔化时的温度即为终熔温度。记录初熔和终熔温度值。

3. 数据记录与处理

将测定数据与处理结果记录于表 1-4 中。

表 1-4 目视毛细管法测定苯甲酸样品的熔点数据记录与处理

样品名称		测定项目		测定方法	
测定时间		环境温度		小组成员	
测定次数		1		2	
观测值/ $^{\circ}\text{C}$		初熔	终熔	初熔	终熔
熔点范围/ $^{\circ}\text{C}$					
参考值/ $^{\circ}\text{C}$					

4. 注意事项

使用浓硫酸作为载热体(加热介质)时要特别小心,不能让有机物碰到浓硫酸(如捆绑用的橡皮筋),否则溶液颜色会变深,有碍熔点的观察。若出现这种情况,可加入少许硝酸钾晶体,共热后使之脱色。

浓硫酸具有很强的腐蚀性,若操作时不小心溅到皮肤或衣服上,应立即用大量水冲洗,尽量减少浓硫酸在皮肤上停留的时间,然后涂上3%~5%的碳酸氢钠溶液(切不可用氢氧化钠等强碱)。严重的应立即送往医院。若滴落在桌面上,则用布擦干即可。

测定工作结束后,一定要等载热体冷却后方可将浓硫酸倒回瓶中。温度计也要等冷却后用废纸擦去硫酸方可用水冲洗,否则温度计极易炸裂。

二、用熔点仪法测定萘熔点

1. 实验用品

(1) 主要仪器:熔点仪、标准毛细管、玻璃管。

(2) 主要药品:硅油、萘。

2. 操作步骤

(1) 设置起始温度:通过按键输入所需要的起始温度,设置的起始温度应低于待测物质的熔点(不大于280℃)。

(2) 开机预热:选择升温速率、预置温度,机器预热20min,温度稳定。

(3) 将装有待测物质的毛细管从毛细管插入口内的小孔中置入油浴管中,按升温键,仪器进入匀速升温阶段。至液晶显示区域出现3根毛细管的初熔温度和终熔温度,分别按下相应键盘,记录3根毛细管的初熔温度、终熔温度。

(4) 测量结束,取出毛细管,关闭机器电源。

3. 数据记录与处理

将测定数据与处理结果记录于表1-5中。

表 1-5 熔点仪法测定萘的熔点数据记录与处理

样品名称		测定项目		测定方法	
测定时间		环境温度		小组成员	
测定次数		1		2	
观测值/℃		初熔	终熔	初熔	终熔
熔点范围/℃					
参考值/℃					

4. 注意事项

(1) 将毛细管插入仪器前,应用软布将外面沾污的物质清除,以免把油浴弄脏。

(2) 插入与取出毛细管时,必须小心谨慎,避免毛细管断裂。

(3) 观察窗放大镜和油浴管应保持清洁,以免把油浴弄脏。

(4) 实验过程中如遇毛细管断裂,应先关掉电源,待炉子冷却后再打开上盖,把断裂的