

凝固点降低法测定摩尔质量

一、实验目的

使用电阻型精密温度传感器，用凝固点降低法测定萘和未知样品的摩尔质量。观察纯溶剂和溶液的冷却、凝固过程，加深对稀溶液依数性质的理解。

二、实验原理

凝固点是指物质的固、液两相平衡共存时的温度，比如纯水的凝固点（ $273.15K$ ）又称为冰点，即在此温度水和冰同时存在。

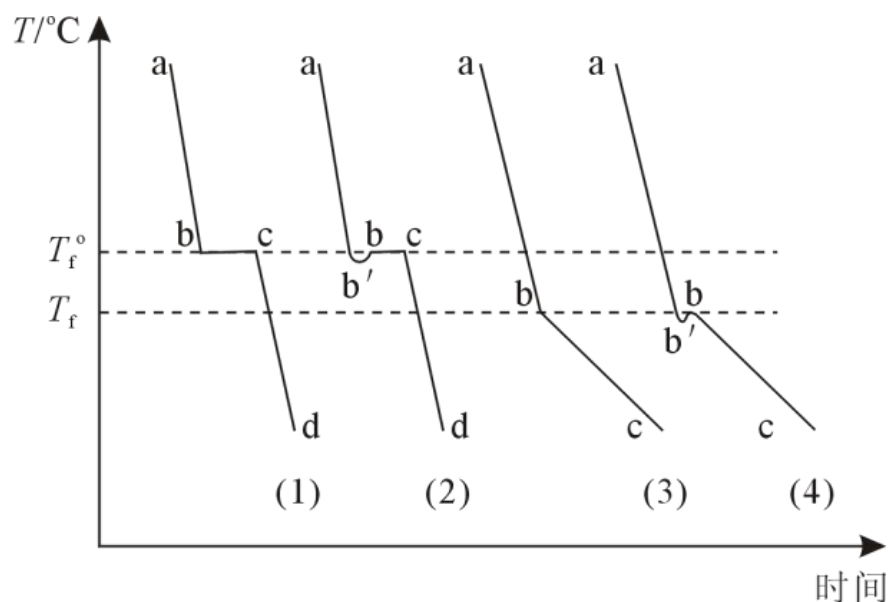


图 3.1 纯溶剂和溶液的冷却曲线

图 3.1 是纯溶剂和溶液的冷却曲线图。曲线(1)为纯溶剂的理想冷却曲线，从 a 点处液体无限缓慢地冷却，达到 b 点时，开始析出纯溶剂的固体；在析出固相过程中温度不再变化，曲线上出现一段平台 bc，此时液体和晶体平衡共存；如果继续冷却，全部液相纯溶剂将凝结成固相，温度再下降。在纯溶剂的冷却曲线上，这个不随时间而变的平台相对应的温度 T_f 称为该纯溶剂的凝固点。

曲线(2)是实验条件下纯溶剂的冷却曲线。因为实验做不到无限慢地冷却，而是较快速强制冷却，在温度降到 T_f 时不凝固，出现过冷现象。一旦固相出现，温度又回升而出现平台。

曲线(3)是溶液的理想冷却曲线。与曲线(1)不同，当温度由 a 处冷却，达到 T_f' 时，溶液中才开始析出纯溶剂的固体，此时 $T_f' < T_f$ 。随着纯溶剂固体的析出，溶液浓度不断增大，

溶液的凝固点也不断下降，于是 bc 并不是一段平台，而是一段缓慢下降的斜线。因此，溶液的凝固点是指刚有纯溶剂固体析出(即 b 点)的温度 T_f' 。

曲线(4)是实验条件下的溶液冷却曲线，可以看出，适当的过冷使溶液凝固点的观察变得容易(温度降到 T_f' 以下 b' 点又回升的最高点 b)。

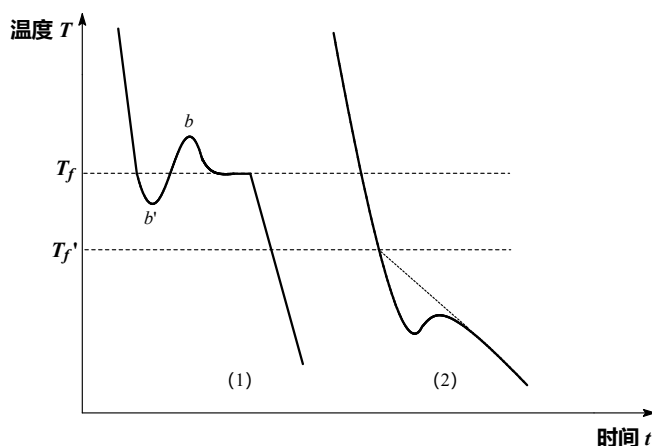


图 3.2 外推法确定纯溶剂和溶液的凝固点

当冷冻剂的温度低于凝固点温度 3°C 以上时，过冷现象将变得十分严重，纯溶剂和溶液的冷却曲线将分别如图 3.2 中的曲线 (1) 和曲线 (2)。在这种情况下，应通过外推法求得凝固点温度：对纯溶剂冷却曲线 (1)， T_f 应以平台段温度为准；对溶液冷却曲线 (2)，可以将固相的冷却曲线向上外推至液相段相交，并以此交点温度作为凝固点 T_f' 。

难挥发非电解质的加入，引起溶液的蒸汽压下降，比如 273.15K 时，溶液的蒸汽压低于冰的蒸汽压，此温度下，固、液两相不能共存，冰将溶化而致温度下降。所以，难挥发非电解质稀溶液的凝固点总是比纯溶剂凝固点低。这一现象被称为溶液的凝固点降低。

对于理想溶液，稀溶液的凝固点降低与溶液组成的关系由范特霍夫凝固点降低公式给出

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f)^2}{\Delta_f H_m(A)} \times \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (3-1)$$

式中， ΔT_f 为凝固点降低值； T_f 为纯溶剂的凝固点； $\Delta_f H_m(A)$ 为纯溶剂的摩尔凝固热； n_A 和 n_B 分别为溶剂和溶质的物质的量。当溶液浓度很稀时， $n_B \leq n_A$ ，则

$$\Delta T_f \approx \frac{R(T_f)^2}{\Delta_f H_m(A)} \times \frac{n_B}{n_A} = \frac{R(T_f)^2}{\Delta_f H_m(A)} \times M_A b_B \equiv K_f b_B \quad (3-2)$$

其中 M_A 为溶剂的摩尔质量， $b_B = \frac{n_B}{W_A}$ 为溶质的质量摩尔浓度， K_f 是溶剂的质量摩尔凝固点降低常数。

如果已知溶剂的凝固点降低常数 K_f ，并测得此溶液的凝固点降低值 ΔT_f ，以及溶剂和溶质的质量 W_A 、 W_B ，则溶质的摩尔质量由下式求得

$$M_B = K_f \frac{W_B}{\Delta T_f W_A} \quad (3-3)$$

应该注意，如溶质在溶液中有解离、缔合、溶剂化和配合物形成等情况时，不能简单地运用公式（3-3）计算溶质的摩尔质量。显然，溶液凝固点降低法可用于溶液热力学性质的研究，例如电解质的电离度、溶质的缔合度、溶剂的渗透系数和活度系数等。

在凝固点降低法测定摩尔质量的实验中，溶剂的纯度会极大地影响实验结果，而实验过程中空气中的水蒸气也会慢慢渗入溶剂中，导致实验误差。为此，应对实验用溶剂的纯度有所估算。虽然现在已经有了许多进行纯度分析的方法，如气相色谱法、液相色谱法等，但是测量凝固温度与已结晶之溶剂分数 X 之间的依赖关系，仍不失为测量液体 A 纯度的最佳方法。此方法只要析出的固相是纯 A ，就是有效的。

三、仪器与药品

SWC-LG_D 凝固点实验装置（一体化）（南京桑力电子设备厂），采样计算机系统，Pt-100 温度传感器，低温恒温槽，电子天平，0.1℃ 刻度水银温度计，恒温夹套，凝固点管，移液管（25ml），称量瓶，大烧杯（1000ml），硅橡胶管，1 毫升玻璃注射器及针头。

环己烷（分析纯），萘（分析纯），未知样品，乙二醇（冷却循环液成分）。

实验装置如图 3.3 所示，包括 SWC-LG_D 凝固点实验装置（一体化）、计算机和提供循环冷却剂的低温恒温



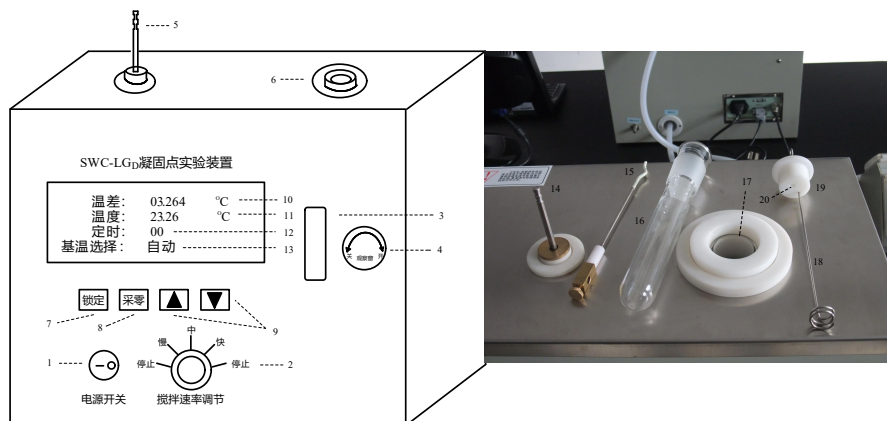


图 3-4 SWC-LGD 凝固点实验装置（一体化）的前面板示意图各部件的功能说明如下：

- 1、电源开关 2、搅拌速率调节旋钮 3、样品管观察窗 4、观察窗启闭旋钮
- 5、搅拌器导杆 6、凝固点测定口
- 7、锁定键：锁定选择的温差比较基准温度（简称基温）。按下此键，采零和基温自动选择均不起作用，基温选择为锁定状态。
- 8、采零键：用以消除仪表当时的温差值，使温差值显示“0.000”，按下采零键时的实际温度就是基温。
- 9、定时键：设定时间 0 - 99 秒增减键。
- 10、温差显示：显示温差值，温差测量范围 $\pm 19.999^{\circ}\text{C}$ 。温差值系指实际温度与基温的差值。
- 11、温度显示：显示传感器测得的实际温度值。
- 12、定时显示：显示设定的时间间隔。
- 13、基温选择：显示基温选择状态。在高精度测量温差的状态下，仪器不可能在全部温度范围内以这样高的精度显示绝对温度值，正如同无法在一根 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的温度计上刻线至 0.001°C 一样。仪器内置有一系列温差比较基准温度，分别为 -20°C 、 0°C 、 20°C 、 40°C ……，“自动”状态表示仪器自动选择最接近实际温度的那个温差比较基准温度，并将两者的差值显示为温差数据，比如实际温度为 15.36°C ，则温差比较基准温度自动选择为 20°C （注意：不是 0°C ），温差显示为 -4.635°C 。“锁定”状态表示将仪器当前选择的基温固定并且不再改变，在全部温度测量范围内均采用这个基温作为温差比较基准温度，此时基温自动选择功能和采零功能均失效。
- 14、搅拌器导杆 15、搅拌器横向连杆 16、样品管 17、恒温空气夹套
- 18、搅拌棒 19、样品管盖 20、温度传感器插孔

四、实验步骤

警告：本实验未经教师允许，不得将搅拌速率调节旋钮拨至“快”档，以免损坏横向连杆和击碎样品管。

- 1、检查电源、温度传感器接口和数据传输线串行口是否正确连接。开启低温恒温槽电源，调节温度为 4.0°C 左右。启动冷却剂循环泵，使冷却剂循环进入实验装置的恒温空气夹套中。
- 2、用移液管准确吸取 50 mL 环己烷，加入样品管，注意不要使环己烷溅在管壁上。将样品管盖和搅拌棒在样品管上装配好，一起小心地放入恒温空气夹套中（不要用力塞，以免挤碎玻璃磨口）。
- 3、按图 3.5 方式连接搅拌器导杆和搅拌棒：先将搅拌器横向连杆的挂钩钩住搅拌棒上端的圆环，略微提起搅拌棒，再将横向连杆的尾端圆孔套入搅拌器导杆至导杆的凹槽处（上、下凹槽皆可），适当拧紧紧固螺丝使横向连杆能水平转动而不滑落。转动样品管盖到合适位置，是搅拌棒上下运行的阻力最小。
- 4、将温度传感器放入样品管中，通过观察窗观察温度传感器在样品中的浸没深度，调节橡胶密封圈的高低，使温度传感器顶部离样品管底部约 5 ~ 10 毫米，且处于与样品管管壁平行的中心位置和搅拌棒的底部圆环内。**放入温度传感器的动作要缓慢，同时观察其顶部位置，防止顶破样品管。**
- 5、开启凝固点实验装置电源，将搅拌速率调节旋钮先旋转至“慢”，观察搅拌动作是否顺畅，搅拌棒有无歪斜及剧烈摩擦等不良情况。如无不良情况，停止搅拌，拧紧横向连杆的紧固螺丝。在计算机上点开“凝固点实验数据采集处理系统”软件界面，点击“设置-通讯口-COM1”设定数据通讯通道，点击“设置-设置坐标系”设定合适的温度-时间坐标值（纵坐标 T 范围 $4 \sim 8^{\circ}\text{C}$ ，横坐标时间 90 分钟）。

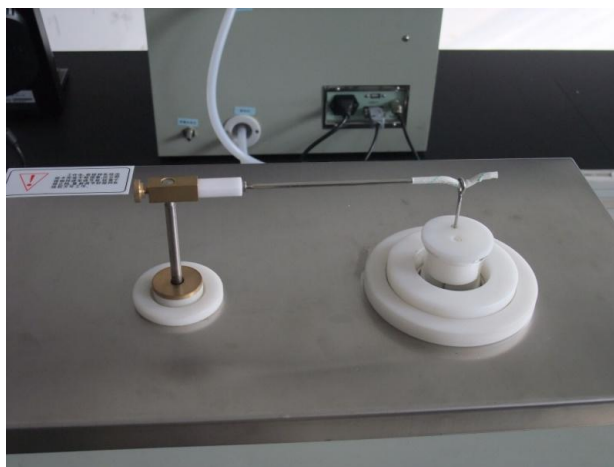


图 3.5 搅拌棒与搅拌器导杆的连接方式

6、调节搅拌速率至“慢”，当样品温度降低到 9.5℃ 以下后，按“锁定”键，使基温选择由“自动”变为“锁定”，基温固定为 0℃。**注意：自此开始的以下各实验步骤直至整个实验结束，基温选择均必须保持“锁定”状态，不得采零和重置基温。**

7、点击“数据通讯-清屏-开始通讯”，计算机开始实时采集温度-时间变化曲线（通讯指示灯闪烁）。观察冷却曲线，温差值可先下降至过冷温度后再升高，此时温差显示值应稳定不变，此即为纯溶剂环己烷的凝固点温度。但是，由于种种原因造成溶剂不纯，温差显示值会缓慢变小，保持慢速搅拌，持续记录温差-时间曲线，直至样品开始结晶后 60 分钟。在此期间要注意观察搅拌连杆的运动状况，防止大块结晶导致连杆脱落卡死，如有这些情况发生应立即停止搅拌，松开连杆，手动上下拉动搅棒将大块结晶弄碎，然后继续进行实验。实验结束后，将“搅拌速率调节”旋钮拨至“停”，点击“数据通讯-停止通讯”，保存实验数据（用*.NGD 和 *.XLS 两种文件格式分别保存）。

8、松开横向连杆紧固螺丝，取出样品管，使样品自然升温融化，**注意不要将温度传感器从样品管中拔出**。将样品管放入恒温空气夹套中并连接好搅拌系统，调节搅拌速率至“慢”，重复上述过程。

9、按附录中方法计算环己烷样品的纯度，并取平均值。

10、松开横向连杆紧固螺丝，取出样品管，用手捂热，使管内固体完全融化。准确称取 0.2~0.3g 萘，投入样品管中，待其完全溶解后（**注意管壁、搅拌棒和温度传感器上黏附的粉末**），将样品管放入恒温空气夹套中并连接好搅拌系统，低温冷却剂温度适当调节到 1-2℃。调节搅拌速率至“慢”。当实际温度显示为小于 8℃ 以后，搅拌速度调节至“中”，记录温差-温度曲线，直至过冷结束后 10 分钟。由冷却曲线依次获得该溶液的凝固点温度。重复三次。松开横向连杆紧固螺丝，取出样品管，用手捂热，使管内固体完全融化，溶液倒入废液缸中回收。将样品管、搅拌棒和温度传感器清洗干净。

11、领取未知样品一份，配制质量百分数不大于 1%的环己烷溶液，液体样品用注射器抽取，然后注入样品管中。未知样品加入量根据加入样品前后注射器与样品的质量，用差量法计算。按步骤 10 重新测定和计算该样品的摩尔质量。

12、整理相关实验数据，记录实验表格，上传实验数据。关闭电源开关，关闭计算机。松开横向连杆紧固螺丝，取出样品管，用手捂热，使管内固体完全融化，溶液倒入废液缸中回收。将样品管、注射器、搅拌棒和温度传感器清洗干净。

五、数据记录与处理

1、室温： ，大气压：

质 量 m/g (差量法称重)	环己烷体积 V/ml	凝 固 点 $T_f/^\circ C$		凝固点降低 $\Delta T_f/^\circ C$
		纯溶剂	溶 液	

萘		1 2 3 平均	1 2 3 平均	
未知样品			1 2 3 平均	

2、环己烷的凝固点为 6.54°C ，质量摩尔凝固点降低常数： $K_f = 20.0 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。环

己烷密度 $\rho_t / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} = 0.7971 - 0.8879 \times 10^{-3} t / ^{\circ}\text{C}$ ，计算环己烷质量。

- 1、根据附录中的方法计算环己烷中杂质的含量，并将其从下面的计算中扣除。
- 4、计算萘的摩尔质量及误差范围，与按分子式计算的摩尔质量比较，分析产生误差的原因。
- 5、计算未知样品的摩尔质量，注明样品编号。

六、思考题

1. 为什么要控制过冷程度？如何控制过冷程度？
2. 列举凝固点降低公式的适用条件。为了提高实验的准确度，是否可以用增加溶质浓度的办法来增加 ΔT 值。

参考文献

- [1] 傅献珍，沈文霞，姚天扬编，《物理化学》，上册，北京：高等教育出版社，1990.271
- [2] 陈武锋，陈铭之，龚桦等，《物理化学教学文集》，北京：高等教育出版社，1986，216
- [3] 复旦大学等编，《物理化学实验》，第二版，北京：高等教育出版社，1993，31-34

附录 溶剂中微量杂质的凝固点降低法测量

设已结晶之溶剂分数为 X 。如果外界温度保持恒定，并且搅拌速度保持稳定，那么 X 就与结晶时间 t 成线性关系。令

$$X = kt$$

式中 k 是一个常数。假定初始液体 A 中杂质 B 的摩尔分数为 x_B^i ，则在时间 t 时，杂质 B 的摩尔分数变为

$$x'_B = \frac{n_B}{(1-kt)n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{(1-kt)n_A} \approx \frac{n_B}{(1-kt)(n_A + n_B)} = \frac{x_B^i}{1-kt}$$

因为稀溶液的条件为： $n_A \gg n_B$ 。

根据稀溶液的凝固点降低公式，在时间 t 时有

$$x_B^t = \frac{\Delta_s^l H_{m,A}^*}{RT_A^{*2}} (T_A^* - T_A)$$

式中 $\Delta_s^l H_{m,A}^*$ 为纯 A 的摩尔熔化焓， T_A^* 为纯液体 A 的凝固点温度， T_A 为在时间 t 时、未结晶的液体 A 的分数为 $(1-kt)$ 时凝固点温度。由此得到初始液体 A 中杂质 B 的摩尔分数 x_B^i 的表达式为

$$x_B^i = \frac{\Delta_s^l H_{m,A}^*}{RT_A^{*2}} (1-kt)(T_A^* - T_A)$$

实验测量的数据是 $t - T_A$ 之间的关系。在上式中， $\Delta_s^l H_{m,A}^* / RT_A^{*2}$ 可由纯 A 的性质决定，为一常数；未知量为 x_B^i 、 k 和 T_A^* （第二个括号中的那个 T_A^* ，指实验测量中应测出的纯 A 的凝固点温度，因为 A 本身不纯，因此在降温曲线上无法直接确定哪个温度是 T_A^* ）。

为求出 x_B^i ，采用三实验点计算法，即等时间间隔地测定 $T_1 = T(t_1)$ 、 $T_2 = T(t_1 + \tau)$ 、

$T_3 = T(t_1 + 2\tau)$ 。令 $A = \frac{\Delta_s^l H_{m,A}^*}{RT_A^{*2}}$ ，求解联立方程组

$$\begin{cases} x_B^i = A(1-kt_1)(T_A^* - T_1) & (1) \\ x_B^i = A(1-kt_1 - k\tau)(T_A^* - T_2) & (2) \\ x_B^i = A(1-kt_1 - 2k\tau)(T_A^* - T_3) & (3) \end{cases}$$

(1) $\div$ (2) 得

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{(1-kt_1)(T_A^* - T_1)}{(1-kt_1 - k\tau)(T_A^* - T_2)} \Rightarrow \frac{T_A^* - T_2}{T_A^* - T_1} = \frac{1-kt_1}{1-kt_1 - k\tau} \\ \Rightarrow \frac{T_A^* - T_2}{T_1 - T_2} &= \frac{1-kt_1}{k\tau} \Rightarrow T_A^* = \frac{1-kt_1}{k\tau} \cdot (T_1 - T_2) + T_2 \end{aligned}$$

将 T_A^* 的表达式代入 (1) 或 (2) 中，均得到

$$\begin{aligned}
x_B^i &= A(1-kt_1)(T_A^* - T_1) = A(1-kt_1)\left[\frac{1-kt_1}{k\tau} \cdot (T_1 - T_2) + T_2 - T_1\right] \\
&= A(T_1 - T_2)(1-kt_1) \cdot \frac{1-kt_1-k\tau}{k\tau}
\end{aligned} \tag{4}$$

将 T_A^* 的表达式代入 (3) 中, 得到

$$\begin{aligned}
x_B^i &= A(1-kt_1-2k\tau)(T_A^* - T_3) = A(1-kt_1-2k\tau)\left[\frac{1-kt_1}{k\tau} \cdot (T_1 - T_2) + T_2 - T_3\right] \\
&= A(1-kt_1-k\tau) \cdot \frac{1-kt_1}{k\tau} \cdot (T_1 - T_2) - Ak\tau \cdot \frac{1-kt_1}{k\tau} \cdot (T_1 - T_2) + A(1-kt_1-2k\tau)(T_2 - T_3) \\
&= x_B^i - A(1-kt_1)(T_1 - T_2) + A(1-kt_1-2k\tau)(T_2 - T_3) \\
\Rightarrow & (1-kt_1)(T_1 - T_2) = (1-kt_1-2k\tau)(T_2 - T_3) = (1-kt_1)(T_2 - T_3) - 2k\tau(T_2 - T_3) \\
\Rightarrow & \frac{1-kt_1}{k\tau} = \frac{2(T_2 - T_3)}{(T_2 - T_3) - (T_1 - T_2)}
\end{aligned} \tag{5}$$

$$\Rightarrow k = \frac{(T_2 - T_3) - (T_1 - T_2)}{2\tau(T_2 - T_3) + t_1(T_2 - T_3) - t_1(T_1 - T_2)} \tag{6}$$

将 (5) 代入 (4) 中, 得到

$$\begin{aligned}
x_B^i &= A(T_1 - T_2)(1-kt_1) \cdot \frac{1-kt_1-k\tau}{k\tau} = A \cdot \frac{2(T_1 - T_2)(T_2 - T_3)}{(T_2 - T_3) - (T_1 - T_2)} \cdot (1-kt_1-k\tau) \\
&= A \cdot \frac{2(T_1 - T_2)(T_2 - T_3)}{(T_2 - T_3) - (T_1 - T_2)} \cdot \left[\frac{2k\tau(T_2 - T_3)}{(T_2 - T_3) - (T_1 - T_2)} - k\tau\right] \\
&= A \cdot \frac{2(T_1 - T_2)(T_2 - T_3)(T_1 - T_3)}{[(T_2 - T_3) - (T_1 - T_2)]^2} \cdot k\tau
\end{aligned} \tag{7}$$

将 (6) 代入 (7) 中, 得到

$$\begin{aligned}
x_B^i &= A \cdot \frac{2(T_1 - T_2)(T_2 - T_3)(T_1 - T_3)}{[(T_2 - T_3) - (T_1 - T_2)]^2} \cdot k\tau \\
&= A \cdot \frac{2(T_1 - T_2)(T_2 - T_3)(T_1 - T_3)}{[(T_2 - T_3) - (T_1 - T_2)]^2} \cdot \frac{(T_2 - T_3) - (T_1 - T_2)}{2\tau(T_2 - T_3) + t_1(T_2 - T_3) - t_1(T_1 - T_2)} \cdot \tau
\end{aligned}$$

整理得到

$$x_B^i = A \cdot \frac{2\tau(T_1 - T_2)(T_2 - T_3)(T_1 - T_3)}{[(T_2 - T_3) - (T_1 - T_2)][(t_1 + 2\tau)(T_2 - T_3) - t_1(T_1 - T_2)]}$$

即

$$x_B^i = \frac{\Delta_s^i H_{m,A}^*}{RT_A^{*2}} \cdot \frac{2\tau(T_1 - T_2)(T_2 - T_3)(T_1 - T_3)}{[(T_2 - T_3) - (T_1 - T_2)][(t_1 + 2\tau)(T_2 - T_3) - t_1(T_1 - T_2)]} \tag{8}$$

测量 t_1 应从过冷效应之后、结晶开始时开始 (即从过冷后温度开始回升的瞬间开始计时),

并且应在 $X = kt$ 的广大范围内、在固体和液体混合物充分搅拌一致的情况下进行。由测量值 t_1 、 τ 、 T_1 、 T_2 、 T_3 即可计算出液体 A 中的初始杂质含量 x_B^i ，并可换算为杂质的质量摩尔浓度为

$$b_B^i = \frac{x_B^i}{M_A} = \frac{\Delta_s^l H_{m,A}^*}{RT_A^{*2} M_A} \cdot \frac{2\tau(T_1 - T_2)(T_2 - T_3)(T_1 - T_3)}{[(T_2 - T_3) - (T_1 - T_2)][(t_1 + 2\tau)(T_2 - T_3) - t_1(T_1 - T_2)]}$$

$$= \frac{1}{K_f} \cdot \frac{2\tau(T_1 - T_2)(T_2 - T_3)(T_1 - T_3)}{[(T_2 - T_3) - (T_1 - T_2)][(t_1 + 2\tau)(T_2 - T_3) - t_1(T_1 - T_2)]}$$

式中 M_A 是纯 A 的摩尔质量， K_f 是纯液体 A 的凝固点降低系数。