

凝固点降低法测量摩尔质量

一、实验目的和要求

1. 用凝固点降低法测量蔗糖的摩尔质量。
2. 通过实验掌握溶液凝固点的测定技术，并加深对稀溶液依数性质的理解。
3. 掌握 SWC-LG 凝固点一体机的正确使用方法。

二、实验原理

固体溶剂与溶液成平衡的温度称为溶液的凝固点。含非挥发溶质的双组分稀溶液的凝固点低于纯溶剂的凝固点。凝固点降低是稀溶液依数性的一种表现。当确定了溶剂的种类和数量后，溶剂的凝固点仅取决于所含溶质分子的数目。对于理想溶液，根据相平衡条件，稀溶液的凝固点降低与溶液成分关系由范霍夫（Van't Hoff）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 ——凝固点降低值；

T_f^* ——纯溶剂的凝固点；

$\Delta_f H_m(A)$ ——摩尔凝固热；

n_A, n_B ——溶剂和溶质的物质的量。

当溶液浓度稀时， $n_B \ll n_A$ ，则

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

式中： M_A ——溶剂的摩尔质量；

b_B ——溶质的质量摩尔浓度；

K_f ——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 m_A 、 m_B ，则溶质的摩尔质量由下式求得：

$$M_B = K_f \frac{m_B}{\Delta T_f m_A} \quad (3-3)$$

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，不能简单运用式(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。

纯溶剂的凝固点是它的液相和固相共存的平衡温度。若将纯溶剂逐步冷却，理论上其冷却曲线(或称步冷曲线)应如图3-1(a)所示。但实际过程中往往发生过冷现象，即在过冷而开始析出固体时，放出的凝固热才使体系的温度回升到平衡温度，待温度全部凝固后，温度再逐渐下降，其步冷曲线呈图3-1(b)形状，过冷太甚，会出现如图3-1(c)的形状。

溶液凝固点的精确测量，难度很大。当将溶液逐步冷却时，其步冷曲线与纯溶剂不同，见图3-1(d)、(e)、(f)。由于溶液冷却时有部分溶剂凝固析出，使剩余溶液的浓度逐渐增大，因而剩余溶液与溶剂固相的平衡温度也在逐渐下降，出现如图3-1(d)的形状。通常发生稍有过冷现象，则出现如图3-1(e)的形状，此时可将温度回升的最高值近似地作为溶液的凝固点。若过冷太甚，凝固的溶剂过多，溶液的浓度变化过大，则出现图3-1(f)的形状，则测得的凝固点将偏低，必然会影响溶质摩尔质量的测定结果。因此在测量过程中应该设法控制适当过冷程度，一般可通过控制寒剂的温度、搅拌速度等方法来达到。

严格地说，纯溶剂和溶液的冷却曲线，均应通过外推法求得凝固点 T_f^* 和 T_f 。如图3-1(c)曲线应以平台段温度为准。图3-1(f)曲线则可以将凝固点后固相的冷却曲线向上外推至与液相段相交，并以此交点温度作为凝固点。

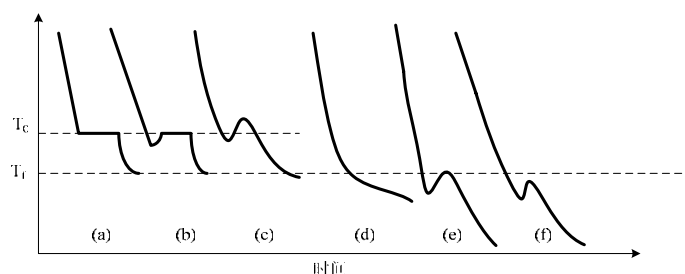


图 3-1 步冷曲线示意图

三、实验仪器与试剂

1. 仪器 SWC-LG 凝固点测量仪 1 套，烧杯(250 ml) 1 只，电子天平 1 台

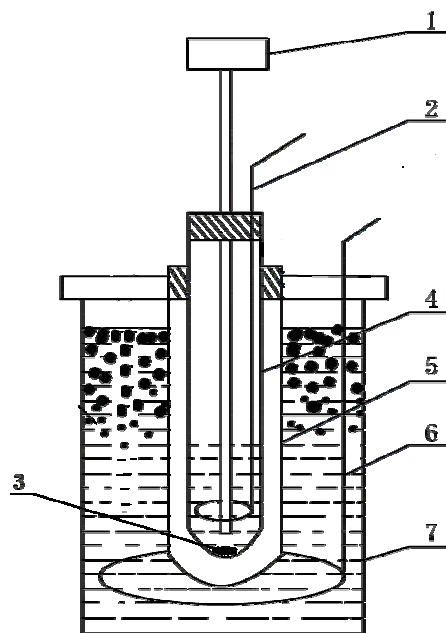
(精度为 0.0001g)，压片机 1 台，25 ml 移液管 1 只。

2. 试剂 蔗糖(A.R.)，食盐，冰。

四、实验步骤

1. 仪器安装

按图 3-2 将 SWC-LG 凝固点测量仪安装好。



1-精密数字温差测量仪（传感器探头）；2-内管搅棒；3-磁珠；4-凝固点管；5-空气套管；6-寒剂搅棒；7-冰槽。

图 3-2 凝固点降低实验装置示意图

2. 调节寒剂的温度

取适量食盐与冰水混合，使寒剂温度为 $-2 \sim -3$ ，在实验过程中经常搅拌并不断补充少量的碎冰，使寒剂的温度基本保持不变。

3. 水的凝固点测量

测量装置如图 3-2 所示。用移液管吸取 25mL 蒸馏水加入凝固点管中，同时放入小磁珠，并将温度传感器插入凝固点测定管中。注意传感器插入的位置应在与管壁平行的中央，插入深度以温度传感器顶端离凝固点测定管的底部 5mm 为佳。

先将盛水的凝固点管直接插入寒剂中，开动机械搅拌，并不时拉动搅棒(勿拉过液面，约 1 秒钟一次)，使水的温度逐渐降低，当过冷到水冰点以后，要快速搅拌，幅度要尽可能的小，待温度回升后，恢复原来的搅拌，同时注意观察温

差测量仪的数字变化，直到温度回升稳定为止，此温度即为水的近似凝固点。

取出凝固点管，用手局部温热，使管中固体全部溶化，再将凝固点管直接插入寒剂中缓慢搅拌，当水的温度降至高于初测凝固点温度 $0.1\sim 0.3$ 时，迅速将凝固点管取出，擦干后插入空气套管中（空气套管插入寒剂中），调节调速旋钮缓慢搅拌使温度均匀下降。当温度低于初测凝固点时，及时调整调速旋钮加速搅拌，促使固体析出。当固体析出时温度开始上升，立即改为缓慢搅拌。回升后的稳定数据即为蒸馏水的精确凝固点。

取出凝固点管重复测定三次，每次之差不超过 0.01 ，三次平均值作为蒸馏水的凝固点。

4. 溶液凝固点的测量

取出凝固点管，使管中水溶化，用压片机将蔗糖压片，用电子天平准确称取蔗糖的质量约 1 g 加入凝固点管，待蔗糖全部溶解后，测定溶液的凝固点。测定的方法同蒸馏水，先粗测溶液的凝固点，再精确测量之，但溶液的凝固点是过冷后回升所达到的最高温度，重复 3 次，每次凝固点之差不超过 0.01 ，将 3 次测得值取平均值作为溶液凝固点。

5. 实验完成后，关掉电源，洗净凝固点管、空气套管和搅拌器。回收冰盐。

五、结果与讨论

1. 数据记录

室温：_____

大气压：_____

物质	质量/g	次数	凝固点	凝固点平均值	凝固点降低值
蒸馏水		1			
		2			
		3			
蔗糖		1			
		2			
		3			

2. 根据实验温度下水的密度，计算所取水的质量 m_A 。

3. 由实验测量的纯溶剂、溶液凝固点 T_f^* 、 T_f 计算蔗糖的摩尔质量，并计算与理论值的相对误差。已知，水的凝固点降低常数 $K_f = 1.86\text{ kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

六、实验要点和注意事项

1. 寒剂温度对实验结果有很大影响, 过高会导致冷却太慢, 过低则测不出正确的凝固点。需要控制制冷剂温度为 $-2\sim-3$, 注意防止过冷温度超过 0.5 。

2. 溶液的凝固点随着溶剂的析出而不断下降, 冷却曲线上得不到温度不变的水平线, 因此在测量一定浓度的溶液凝固点时, 析出的固体越少, 测得的凝固点才越准确。

3. 高温季节不宜做此实验, 因为水蒸气易进入测量体系, 造成测量结果偏低。

七、思考题

1. 为什么会发生过冷现象? 如何控制过冷程度?
2. 根据什么原则考虑加入溶质的量? 太多太少影响如何?
3. 过冷严重分别会给纯溶剂和溶液的凝固点测量结果带来什么影响?

八、参考文献

1. 复旦大学等编. 物理化学实验. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1993
2. 孙尔康, 徐维清, 邱金恒. 物理化学实验. 南京: 南京大学出版社, 2000
3. 邱光正, 张天秀, 刘耘. 大学基础化学实验. 济南: 山东大学出版社, 2000
4. 王伦, 方宾. 化学实验(下册). 北京: 高等教育出版社, 2003