

凝固点降低法测定物质的相对分子量

一、实验步骤

1、WC-LG 凝固点实验装置操作指引：

- a) 插入传感器，接通电源。
- b) 打开电源开关，温度显示为实时温度，温差显示为以 20 度为基准的差值（但在 10 度以下显示的是实际温度）。
- c) 锁定基温选择量程：将传感器插入水浴槽，调节寒剂温度低于测定溶液凝固点的 2-3 度，此实验寒剂温度为 3.5-4.5 度，然后将空气套管插入槽中，按下锁定键。测定萘的环己烷溶液锁定水浴温度为 1.5-2.5 度。
- d) 将凝固点试管直接插入寒剂槽中，观察温差，直至温度显示稳定不变，此时温度就是环己烷的初测凝固点。
- e) 初测之后，融化再精测；
- f) 初测萘的环己烷溶液时，一边冷凝一边拿出试管观察。
- g) 实验结束拔掉电源插头。

2、实验过程：

1、锁定基温 3.5-4.5 度，取 20.0mL 环己烷加入到凝固点管中，将凝固点管直接放入寒剂中，边搅拌边注意凝固点的出现。凝固点大约在 6.6℃左右；再精测，当温度达到比粗测凝固点高 0.7℃时，放入空气管中，观察温度变化，记录相关数据。【实验过程中始终注意寒剂的搅拌和溶液的搅拌速率】

2、锁定基温 1.5-2.5 度，取 0.1701g 萘（0.15-0.20g，放样时不要粘在气管壁上）加入到含 20mL 环己烷的凝固点管中，在萘完全溶解后先初测再精测。【凝固点大约在 4.5℃左右】

二、数据处理

表 1 环己烷纯溶剂凝固点第一次测量数据记录表

(室温：22℃、大气压：1atm)

测量序号	测量值 T/℃	测量序号	测量值 T/℃	测量序号	测量值 T/℃	测量序号	测量值 T/℃
1	7.364	11	6.833	21	6.681	31	6.317
2	7.274	12	6.799	22	6.678	32	6.274
3	7.206	13	6.766	23	6.663	33	6.233
4	7.156	14	6.725	24	6.655	34	6.206
5	7.105	15	6.699	25	6.65	35	6.180
6	7.052	16	6.676	26	6.646	36	6.156
7	7.000	17	6.663	27	6.616	37	6.129
8	6.961	18	6.676	28	6.509	38	6.079
9	6.918	19	6.685	29	6.409	39	6.023
10	6.876	20	6.684	30	6.364	40	5.999

根据以上数据做出纯环己烷的步冷曲线，如下图 1 所示：

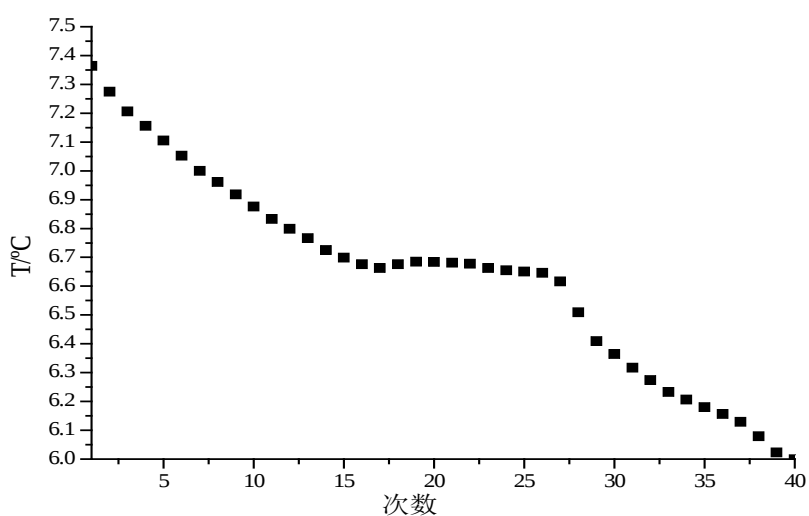


图 1 环己烷的步冷曲线（1 次至 40 次温差图）

取 16 次至 26 次的点做线性拟合：

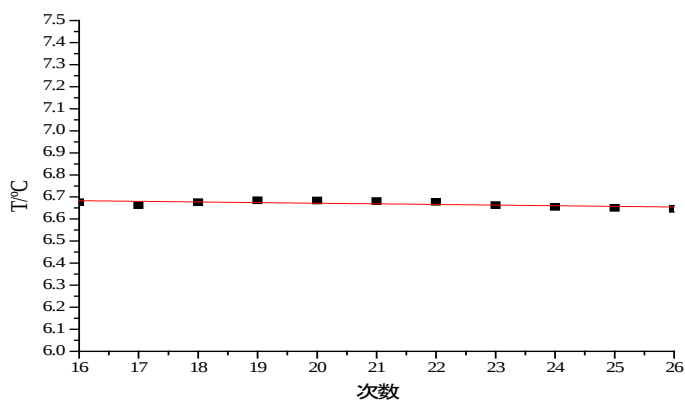


图 2 环己烷的步冷曲线（16 次至 26 次温差图）

线性拟合公式为， $y=6.729-0.0029x$ ，由此可知环己烷的凝固点为 6.729°C 。

加入 0.1701g 萘，环己烷的萘溶液的凝固点测试数据如表 2 所示。

表 2 萘-环己烷溶液凝固点第一次测量数据记录表

（室温： 22°C 、大气压： 1atm ）

测量序号	测量值 $T/^{\circ}\text{C}$	测量序号	测量值 $T/^{\circ}\text{C}$	测量序号	测量值 $T/^{\circ}\text{C}$	测量序号	测量值 $T/^{\circ}\text{C}$
1	5.09	11	4.825	21	4.599	31	4.521
2	5.065	12	4.798	22	4.585	32	4.509
3	5.040	13	4.773	23	4.566	33	4.487
4	5.016	14	4.752	24	4.550	34	4.472
5	4.997	15	4.738	25	4.541	35	4.459
6	4.970	16	4.711	26	4.532	36	4.442
7	4.943	17	4.695	27	4.568	37	4.428
8	4.914	18	4.68	28	4.552	38	4.412
9	4.885	19	4.657	29	4.545	39	4.398
10	4.854	20	4.628	30	4.533	40	4.39

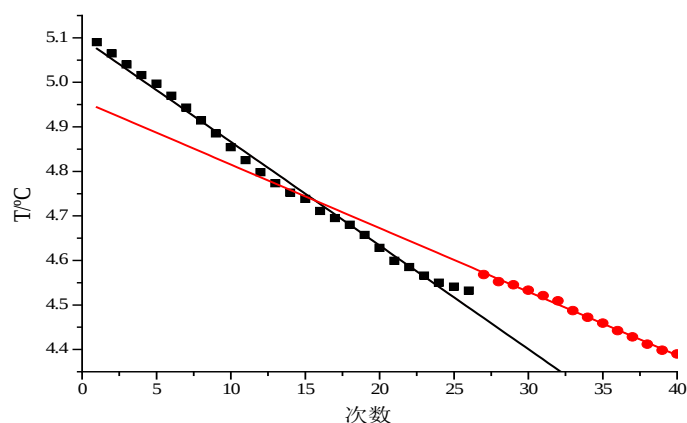


图 3 萘的环己烷溶液的步冷曲线

备注: origin 做图, (x1,y1;x2,y2) 线性拟合即可。拟合线延长的方法: 拟合时, 在 Linear Fit 对话框 \Fitted Curves Plot\X Data Type\Range, 下拉表单选 custom, 设置 min 和 max 即可

取 1-26 次的点进行直线拟合, 再取 27-40 次的点进行直线拟合。两条拟合直线公式分别为:

$Y=5.0989-0.023x$; $y=4.9583-0.014x$; 两条直线的交点为: $x=15.62$; $y=4.740$ 。

萘的环己烷溶液凝固点为 4.740°C 。

因此, 可计算, $\Delta T_f = T_f^* - T_f = 6.729 - 4.740 = 2.068^{\circ}\text{C}$, 因此萘加入环己烷之后溶液的凝固点比纯溶剂的凝固点降低值为 1.989°C 。

$$\text{根据凝固点降低公式 } M_B = \frac{K_f W_B}{\Delta T_f W_A} \times 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

可计算萘的分子量为 109.92 g/mol 。

已知萘的理论相对分子质量为 128.18 g/mol ,

相对误差为: $(128.18 - 109.9) / 128.18 \times 100\% = 14.25\%$

三、实验误差分析

- 1、测定过程中每一次测定的条件可能不同 (环境温度发生变化、冷阱循环水的温度不稳定), 从而导致测定的结果的误差较大。
- 2、磁力搅拌器的转速不均匀或者中途发生变化可能导致溶液凝固过程中各部分的热导率等物理性质、化学性质不均一, 从而导致测量误差。
- 3、在实验数据处理上认为测量体系的组成没有变化, 但实际操作过程中, 很可

能会导致溶质环己烷有微量的蒸发或苯在进入管中时粘在管壁上。

四、思考题

(1) 为什么要先测近似凝固点？

对溶剂、溶液凝固点有个预估值，确保在凝固之前放入空气套管进行精确测定凝固点。

(2) 根据什么原则考虑加入溶质的量？太多或太少影响如何？

太多导致浓度过大，稀溶液的依数性不符合；

太少浓度太稀，测量误差大。另外，有可能析出后浓度太稀导致凝固点不会继续下降，因此难以画出溶液的步冷曲线。

(3) 测凝固点时，纯溶剂温度回升后有一恒定阶段，而溶液则没有，为什么？

纯溶剂固液相平衡时温度不变；

稀溶液凝固析出后，溶液浓度变大，从而凝固点降低变大，因此固体逐渐析出，凝固点降低系数越大，因此难以保持平台温度。

(4) 溶液浓度太稀或太浓对实验结果有什么影响？为什么？

参考(2)。

(5) 若溶质在溶液中产生离解、缔合等现象时，对实验结果有何影响？

溶质离解、缔合时，稀溶液的依数性质中的数量难以确定，而凝固点降低和数量有关，因此实验会导致很大的偏差。

(6) 根据公式 $M_B = \frac{K_f W_B}{\Delta T_F W_A} \times 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$ ，试分析引起实验误差的最主要的原因是什么？

溶剂测量要准确；溶质加入不能太少；凝固点的测试要准确。

关键点还是在于对纯溶剂和溶液的凝固点测定，要保持热量的稳定传递，必须有合适的搅拌速率和适合的寒剂温度。

五、参考文献

- 1, 《物理化学实验》，何广平等编著，化学工业出版社，2007.12
- 2, 《物理化学实验》第三版，复旦大学等编，高等教育出版社，2004.6
- 3, LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY, James G. Speight, Ph.D. CD&W Inc., Laramie, Wyoming, Sixteenth Edition, MCGRAW-HILL Company
- 4, 溶剂手册第五版，程能林编著，化学工业出版社，2007.11