

沸点升高法测化合物相对分子量实验的改进

熊辉*, 吴贝娜, 范子鑫, 郑子豪, 静恩哲, 莫婉玲, 龚跃法

华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074

摘要: 物理化学手段测化合物分子量是基础化学实验中的经典实验方法, 也是本科生化学实验中重要的一项训练。现有的测量方法存在实验体系不环保、实验误差大、操作步骤难以控制且实验时间长等缺陷。基于实验的绿色化理念以及“两性一度”的教学要求, 对现有沸点升高法测分子量的实验方法进行探索: 以异丙醇代替环己烷(丙酮)作为溶剂、苯甲酸代替萘作为溶质, 采用水浴与电热棒双重加热的方式, 配置数字千分温度计提高测量精度。改进后实验试剂绿色环保、设备操作简单、装置抗干扰能力强、方法重现性好且测量误差减小。立足基础, 落实高阶, 重视挑战, 加强了学生对稀溶液依数性的理解, 培养了他们实践创新的思维。

关键词: 沸点升高法; 分子量测定; 实验改进; 异丙醇; 苯甲酸

中图分类号: G64; O6

Improvement in the Measurement Method for the Relative Molecular Weight of Compounds Based on Boiling Point Elevation

Hui Xiong*, Beina Wu, Zixin Fan, Zihao Zheng, Enzhe Jing, Wanling Mo, Yuefa Gong

School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China.

Abstract: The physicochemical method is a classic experimental method in basic chemistry and also an important component of experimental training in undergraduate chemistry courses. However, existing measurement methods exhibit some drawbacks in terms of a lack of environmental protection of the experimental system, introduction of experimental errors, difficulty with controlling the operation steps, and a long experimental time. Based on green chemistry experiments and advanced, innovative, and challenging teaching requirements, the existing boiling point elevation method for measuring the molecular weight of compounds was explored. In the experiment, isopropanol instead of cyclohexane (acetone) was used as the solvent, benzoic acid instead of naphthalene was used as the solute, a water bath and electric heating rod were used for double heating, and a digital micrometer thermometer was affixed to the apparatus to improve the measurement accuracy. With these experimental improvements, the reagent was green, equipment was easy to operate, anti-interference ability of the device was strong, experimental reproducibility was good, and measurement error was reduced. Based on the foundation, the implementation of high-level, attach importance to challenges, the students' understanding of the number dependence of dilute solution is strengthened, and their practical and innovative thinking is cultivated.

Key Words: Boiling point elevation method; Determination of molecular weight; Experimental improvement; Isopropanol; Benzoic acid

收稿: 2022-01-16; 录用: 2022-03-21; 网络发表: 2022-04-02

*通讯作者, Email: xionghui@mail.hust.edu.cn

基金资助: 华中科技大学教学研究项目(2019028); 湖北高校省级教学研究项目(2018078)

1 引言

物理化学实验是化学相关专业本科生的一门必修课程,其中用物理化学方法对化合物相对分子量的测定是展开对该化合物研究的一个重要手段,迄今为止已经探索出了许多测定化合物相对分子量的方法,本科生实验中常用到的有沸点升高法^[1]、凝固点降低法^[2]、膜渗透压法、气相渗透法^[3]和测大分子量的粘度法^[4]等。现行的基础物理化学实验中,利用稀溶液的依数性测定分子量多采用凝固点降低法,因为凝固点降低常数大,但是设备相对复杂,学生操作误差比较大。沸点升高法测化合物相对分子量的文献相对较少,而且几乎都是丙酮(溶剂)-苯甲酸(溶质)系统,用萘作为标准物质。实验条件容易达到要求,实验操作流程相对简单^[5,6],因此大学将此作为测定化合物相对分子量的本科物理化学实验,有的学校还把它作为设计性实验内容与凝固点降低实验进行对比,提升实验教学效果。但目前的沸点升高法测化合物分子量实验中还存在一些缺陷:如采用丙酮、环己烷、萘等环境不友好的试剂,在实验过程中存在较大的污染问题,且这些试剂的采购回收困难。此外,现有实验操作复杂、误差来源多、准确度不高、实验重现性不好,导致实验处理结果与理论相差甚远,实验与理论脱节,没有达到理想的实验教学效果,也打击了学生对物理化学实验的热情。基于“两性一度”的教学要求,探索环保实验系统,构建合理实验操作流程,降低实验测量误差,对提升实验层次水平和学生挑战创新能力具有重要意义。

根据相关实验文献^[7-10],提出对现有实验系统及实验装置的改进方案:采用异丙醇-苯甲酸作为实验系统,符合绿色化学的理念;加热装置改为水浴与电热棒双重加热,既缩短了实验时间也减少了外界环境波动对实验体系的干扰,提高了实验的稳定性与重现性;使用三颈烧瓶代替原有装置的单口烧瓶,增加了电热棒与温度探头的距离,减小了前者对后者的干扰,同时采用千分温度计代替普通热电偶,提高了实验温度的测量精度。

2 实验部分

2.1 实验原理

溶质的溶解是一个物理化学过程。溶解的结果则是导致溶质和溶剂的某些性质发生了变化,这些性质变化(即溶液性质)一般可以分为两类:一类是由溶质的本性决定的,如密度、颜色、导电性、酸碱性等,因为溶质的这些性质与溶剂不同,所以加入溶质溶解后使得溶液的相关性质发生了改变;而另一类性质是由溶质粒子数目的多少决定的,如形成溶液后出现的蒸气压下降、沸点升高、凝固点下降和产生渗透压等现象,尤其是在非电解质稀溶液中的这些性质与溶质的本性完全无关,而只与溶质粒子数目有关,称为溶液的“依数性”^[11]。溶液的沸点高于纯溶剂沸点的现象被称为沸点升高现象^[12]。

溶液的沸点升高数值 ΔT_b 等于溶液沸点 T_b 与纯溶剂沸点 T_b^* 的差:

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* \quad (1)$$

之所以会出现溶液的沸点高于纯溶剂沸点的现象,是因为加入少量难挥发的非电解质形成新溶液后,新溶液单位时间内挥发的分子数变少,导致其蒸气压下降,破坏了体系原本与外界蒸气压相等的状态,故新溶液的温度到达原本纯溶剂的沸点时,体系蒸气压比外界气压低,不满足沸腾的条件。想要溶液重新满足沸腾的条件,就必须提高溶液的蒸气压,使之与外界压力相等,而蒸气压的产生又来源于溶液分子挥发的热运动,想要蒸气压增大,就必须提高体系的温度,所以溶液沸腾的温度高于纯溶剂沸腾时的温度,也就是为什么溶液的沸点总是要比纯溶剂的沸点高的原因^[13]。

由于溶液的沸点升高的根本原因是溶液的蒸气压下降,而导致蒸气压下降的原因是添加了难挥发的非电解质,所以添加的溶质越多蒸气压下降得越厉害,反映为沸点升高得越多。溶液蒸气压下降引起的相关变化,对于难挥发非电解质的稀溶液,存在着蒸气压下降多少和溶液的质量摩尔浓度 $b(B)$ 成正比的关系,对应的这类溶液的 ΔT_b 也应和 $b(B)$ 有正比的关系。类似地,拉乌尔(Raoult)根据依数性指出:难挥发非电解质稀溶液的沸点升高也近似地与溶质B的质量摩尔浓度成正比,即:

$$\Delta T_b = K_b^* b(B) \quad (2)$$

式中 K_b 称为沸点升高常数(boiling point constant), 单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这个数值只取决于溶剂, 而与溶质无关。

沸点升高常数计算公式:

$$K_b = [RM_A(T_b^*)^2]/\delta_{\text{vap}}H_{\text{m,A}}^{\ominus} \quad (3)$$

式中 $\delta_{\text{vap}}H_{\text{m,A}}^{\ominus}$ 是纯溶剂的摩尔汽化热, R 为摩尔气体常量, M_A 为溶剂A的摩尔质量, T_b^* 为纯溶剂沸点^[14]。

沸点升高法测定化合物分子量: 加入难挥发的溶质到原有的溶剂中后, 因为溶质的难挥发性使得单位时间内挥发分子数目下降, 进而导致了溶液的蒸气压下降, 使得溶液沸腾时所需要达到的温度比纯溶剂要高, 沸腾温度的改变值正比于溶液中溶质分子的数目。计算公式为:

$$\Delta T_b = K_b^* b(B) = K_b^* m_B/(m_A M_B) \quad (4)$$

变换得:

$$M_B = K_b^* m_B/(m_A \Delta T_b) \quad (5)$$

2.2 实验试剂

环己烷, 萘, 异丙醇, 苯甲酸(以上试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司)。

2.3 实验仪器

沸点测定实验装置(南京南大万和科技有限公司, FNTY-3A型, 见图1), 恒温水浴锅(巩义市予华仪器有限公司, DF-101S型), 数字式千分温度计(南京南大万和科技有限公司, NTY-10A型), 分析天平(常熟市百灵天平仪器有限公司, LA204型), 100 mL三颈烧瓶1个, 10 mL、20 mL移液管, 球形冷凝管1个, 50 mL烧杯2个。

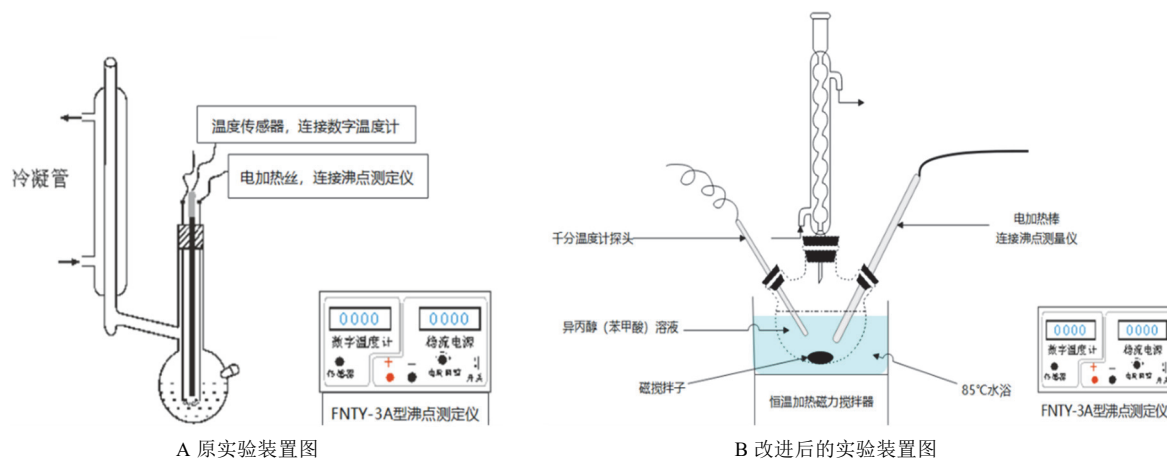


图1 实验装置改进前后对比图

2.4 实验步骤

(1) 插上沸点测定实验装置电源, 打开恒温水浴锅, 设置其温度为85 $^{\circ}\text{C}$, 磁力搅拌调为中等转速, 盖上盖子打开水浴加热开关。将干燥的烧杯置于分析天平上, 去皮, 准确称取46.000 g异丙醇, 在干燥洁净的三颈烧瓶中放入磁子, 然后倒入称量好的异丙醇。千分温度计感温探头和电加热棒先用异丙醇润洗干燥后分别插入三颈烧瓶左右两边口, 球形冷凝管连接三颈烧瓶中间口, 通循环水。

(2) 将组装好的三颈烧瓶放入恒温水浴槽中, 调整三颈烧瓶高度, 使三颈烧瓶底部置于水浴锅内, 其内液面要略高于水浴锅外液面, 以防止烧瓶内空气被加热(实验装置如图2)。调节沸点测定仪电流为1.0–1.4 A, 开始加热。当千分温度计示数接近沸点时适当将电流调小, 观察千分温度计示数, 在其稳定后每隔20 s读取一个温度, 共记录五组数据, 取平均值作为纯异丙醇的沸点。

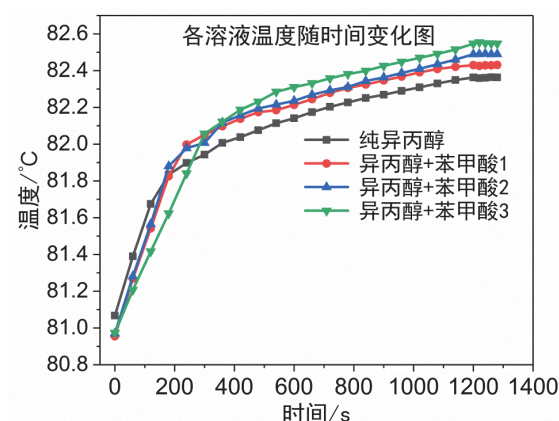


图2 不同浓度的苯甲酸-异丙醇溶液温度时间关系图

(3) 关闭沸点测定仪加热开关, 将三颈烧瓶从水浴槽中取出, 使其慢慢冷却, 用分析天平准确称取0.240 g苯甲酸, 待异丙醇冷却至50 °C以下时加入称量好的苯甲酸, 按照纯异丙醇沸点的测定方法测定该稀溶液沸点。关闭电源, 移出三颈烧瓶, 待溶液冷却至50 °C以下, 往原溶液中再次添加苯甲酸重复上述步骤两次, 记录相对应的沸点。

(4) 萘-环己烷溶液系统的实验步骤同上。

3 结果与讨论

由实验步骤(1)和(2)可测出纯异丙醇溶剂的沸点为82.362 °C, 将该数值与其他常量代入公式③可计算出异丙醇沸点升高常数 K_b 的值为 $1.577 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。再将图2中不同浓度苯甲酸-异丙醇溶液的沸点升高值及 K_b , 代入公式⑤, 计算出苯甲酸的相对分子量, 结果如表1所示。

表1 不同浓度苯甲酸-异丙醇体系沸点升高法的数据

序号	溶剂质量/g	溶质质量/g	溶质溶剂比	溶液沸点/°C	ΔT_b /°C	相对分子量(苯甲酸)	相对误差
1	46.5400	0.0000	0	82.362	—	—	—
2	46.5400	0.2306	0.5 : 100	82.429	0.067	116.3	-4.76%
3	46.5400	0.4710	1.0 : 100	82.490	0.128	124.4	1.86%
4	46.5400	0.7061	1.5 : 100	82.549	0.187	127.7	4.57%

苯甲酸相对分子量的理论值为122.1214

分析表1中实验结果可知, 使用新的实验流程和装置后, 所测得的溶液体系沸点温度数值稳定, 变动多在小数点后第三位, 计算出的相对分子量误差范围小。对比不同溶质与溶剂比的结果, 在溶质:溶剂质量比为1.0 : 100左右实验效果最好, 较符合稀溶液依数性定律, 沸点的升高值也略高, 温度示数千分位的微小波动对最终结果的影响极小, 有利于教学实验的开展。

为了对比苯甲酸-异丙醇实验系统的稳定性和实验误差, 用相同的实验方法测定现有沸点升高法实验常用的萘-环己烷系统中萘的相对分子量。由于环己烷和萘的挥发性都较高, 对学生实验过程中称量速度和要求也相对较高。表2是改进后实验方法测得的环己烷-萘系统沸点升高法测相对分子量的实验结果, 对比表1、表2的实验数据可知, 新的实验系统稳定性好, 挥发性小, 测量误差有所提高, 且实验试剂绿色环保。

为了达到学生实验的教学效果, 用溶质溶剂质量比约为1.0 : 100的苯甲酸-异丙醇稀溶液, 进行三组平行实验, 其误差范围均控制在4.00%以内(如表3所示), 相对标准偏差(RSD)为1.0454%, 说明该实验重现性好, 实验结果成熟可靠。

表2 不同浓度蔡-环己烷体系沸点升高法的实验数据

序号	溶剂质量/g	溶质质量/g	溶质溶剂比	溶液沸点/°C	$\Delta T_b/^\circ\text{C}$	相对分子量(蔡)	相对误差
1	38.3255	0.0000	0	80.485	—	—	—
2	38.3255	0.1912	0.5 : 100	80.605	0.120	121.5	-5.6%
3	38.3255	0.3897	1.0 : 100	80.706	0.221	134.5	4.5%
4	38.3255	0.5949	1.5 : 100	80.818	0.333	136.2	5.8%

蔡相对分子量的理论值为128.18

表3 苯甲酸-异丙醇体系沸点升高法实验误差

序号	溶剂质量/g	溶质质量/g	溶液沸点/°C	$\Delta T_b/^\circ\text{C}$	相对分子量(苯甲酸)	相对误差
1	46.5400	0.4710	82.490	0.128	124.4	1.86%
2	45.0357	0.4501	82.322	0.127	123.8	1.37%
3	40.0193	0.4169	81.210	0.130	126.3	3.44%

4 结语

本实验的改进基于绿色化学理念,从实验误差来源入手,对沸点升高法测化合物分子量实验进行了改革,采用苯甲酸-异丙醇实验系统替代常用有毒试剂;同时从实验装置、操作过程以及实验数据测量等多个方面进行了实验的改进,增加水浴磁力搅拌和千分温度计,提高测量精度高、减小实验误差;同时改进加热方式,既缩短实验时间又减小环境干扰,提高实验重现性。采用这一设计的沸点升高法测化合物相对分子量实验在本院化学拔尖班实践获得良好的教学反馈,加强了学生绿色环保观念,提升了学生创新实践能力,成为科学技能训练全面的基础物理化学实验。

参 考 文 献

- [1] Yue, C.; Wang, B.; Zhu, B. S. *Desalination* **2018**, 436, 39.
- [2] Amirali, R.; Kaj, T.; Hariklia, G.; Ioannis, S.; Philip, F. *J. Chem. & Eng. Data* **2021**, 66, 2143.
- [3] 邵彪, 周小兰, 尤嘉, 王琳琳, 陈刚. 食品安全质量检测学报, **2020**, 11 (14), 4723.
- [4] 张杰, 马芝静, 李娜. 安徽化工, **2017**, 1 (44), 74.
- [5] 金丽萍, 郭时清. 物理化学实验. 上海: 华东理工大学出版社, 2016: 32.
- [6] 赵永婷, 张秋云, 郑伟, 秦仕华. 轻工科技, **2020**, 36 (12), 156.
- [7] 武汉大学化学与分子科学学院实验中心. 物理化学实验. 第2版. 武汉: 武汉大学出版社, 2012: 32.
- [8] 冯清. 医学基础化学实验(双语版). 武汉: 华中科技大学出版社, 2007: 55.
- [9] 赵洪波, 王德新, 王可答. 广州化工, **2019**, No. 15, 164.
- [10] 龚跃法, 梅付名, 董泽华. 基础化学实验(物理化学实验分册). 北京: 高等教育出版社, 2021: 39.
- [11] 吴范宏, 徐虎. 应用化学. 上海: 华东理工大学出版社, 2016: 21.
- [12] 崔建华, 陈本豪. 基础化学. 南宁: 广西人民出版社, 2014: 40.
- [13] Arthur, M.; Halpern, C.; Marzzacco, J. *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 2205.
- [14] 白同春. 物理化学. 第1版. 南京: 南京大学出版社, 2015: 1-412.