

凝固点降低法测定摩尔质量实验装置的改进和应用

黄钟明, 梁沁睿, 黄宛鸿, 荣勤丰*, 董家新*

广西师范大学化学与药学学院, 广西 桂林 541004

摘要: 针对现有物理化学实验“凝固点降低法测定物质的摩尔质量”的装置所存在的问题, 本文对其进行了创新性的改进。我们设计了半导体制冷的金属冷阱和集成涡轮搅拌器与加热器的凝固点管, 搭建了精密温度测量电路, 并将各部分集成为成套设备。将改进的仪器应用于尿素-水、蔗糖-水、萘-环己烷等体系的测量。实验结果表明, 相对现有的实验装置, 改进仪器的测量结果重复性更好、准确性更高、实验效率更高, 更加符合实验教学需求, 有利于培养学生的创新思维和科研能力。

关键词: 凝固点降低; 摩尔质量; 实验装置改进

Improvement and Application of the Device for Determination of Molar Mass by Freezing Point Depression

Zhongming Huang, Qinrui Liang, Wanhong Huang, Qinfeng Rong *, Jiaxin Dong *

School of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi Province, China.

Abstract: The experimental device of the physical chemistry experiment “Determination of the molar mass by freezing point depression” was innovatively improved to overcome the problems of the existing devices. A metal cold trap cooled by semiconductor chilling plates and a freezing point test tube integrated turbine agitator and heater were designed; a precise temperature measurement circuit was built. And each part was integrated into a complete set of equipment. The improved device was applied to the measurement of the urea-water, sucrose-water and naphthalene-cyclohexane systems. The results show that compared with the existing experimental device, the improved device has better repeatability, higher accuracy, higher experimental efficiency, and is more in accord with the needs of laboratory teaching. And it is more beneficial to cultivating the innovative thinking and scientific research ability of students.

Key Words: Freezing point depression; Molar mass; Improvement of laboratory equipment

1 引言

“凝固点降低法测定物质的摩尔质量”是一个经典的物理化学实验^[1]。通过此实验的学习与实验操作, 学生可以验证稀溶液的依数性理论, 也可以探究物质在溶液中的解离、缔合等行为。

该实验采用的传统实验装置存在许多不足, 如降温过慢、液体过冷程度难以控制、搅拌速度不稳定等。因此国内外对该实验装置和实验方法做了许多研究和改进, 例如用差示扫描热量仪测量凝固点^[2]、改进温度传感器^[3]、改进样品管^[4]、改进冷源^[5]、改进搅拌方式^[6]、通过补偿加热来控制降温速率^[7]、改进实验数据处理^[8]、改进过冷的操作^[9]等。国内的实验仪器厂家也开发了几种商品化的教学仪器, 其中比较典型的是SWC-LGe自冷式凝固点测定仪(仪器A)和FPD-4A型凝固点降低(半导体

收稿: 2022-12-04; 录用: 2023-01-11; 网络发表: 2023-03-20

*通讯作者, Emails: chemdjx@gxnu.edu.cn (董家新); rongqf@mailbox.gxnu.edu.cn (荣勤丰)

基金资助: 广西高等教育本科教学改革工程项目(2021JGB132)

制冷)实验装置(仪器B)。我校在物理化学实验教学中就采用了这两种仪器。我们在实验中发现:仪器A因为采用压缩机制冷的循环恒温槽提供冷源,降温缓慢。在室温高于20 °C的季节,从开机到温度降低到实验所需温度通常要1 h以上,不便于实验安排,也使该实验耗时比较长。仪器B采用半导体制冷方式,铝合金筒做冷阱,降温迅速,开机10 min左右即可达到实验所需温度。但该仪器的冷阱深度浅,装样品的玻璃瓶也比较短,温度探头插入液体的深度只有3 cm,不能达到充分的热平衡。玻璃瓶与冷阱内壁直接接触,导热太快。上述两个因素对温度测量影响较大,使结果重复性较差。

为提高该实验的准确性和实验教学效果,我们综合分析了上述两种仪器的优缺点,创新设计制造了一种改进的实验仪器。通过3种样品的测试对比,改进仪器实验结果重复性好、准确性高、实验效率高、容易使用。改进仪器更符合实验教学需求,有利于开展探究性实验,培养学生的创新思维和科研能力。

2 实验部分

2.1 实验原理

根据稀溶液的依数性原理,稀溶液的凝固点比纯溶剂的凝固点低,且对于某一溶剂,其凝固点降低值仅取决于所含溶质分子的数目^[10]。用公式表示为:

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f m \quad (1)$$

式(1)中, ΔT_f 代表溶液凝固点的降低值; T_f^* 和 T_f 分别代表纯溶剂和溶液的凝固点; K_f 为溶剂的凝固点降低常数,例如水的凝固点降低常数为1.853 K·mol⁻¹·kg^[11],环己烷的凝固点降低常数为20.0 K·mol⁻¹·kg^[12]; m 为溶液的质量摩尔浓度(mol·kg⁻¹)。

精确称取一定质量的溶剂 W_A (kg)和溶质 W_B (kg)配成溶液,溶液的质量摩尔浓度为 $m = W_B/(M_B W_A)$,将其代入式(1)可得溶质的摩尔质量 M_B (kg·mol⁻¹)为:

$$M_B = K_f W_B / (W_A \Delta T_f) \quad (2)$$

对于式(2)中的 W_A 和 W_B ,天平可保证测量值有足够的精确度。 ΔT_f 是 T_f^* 和 T_f 的差值,虽然 T_f^* 是定值,易准确测量,但 T_f 难以准确测定。因为 T_f 随溶剂的凝固析出而逐渐下降,且凝固前通常会出现过冷,需外推至起始凝固的温度来确定,所以 T_f 易受过冷程度、搅拌是否充分平稳、凝固速率、温度计精度等多种因素影响,准确测量难度较大。因此 T_f 的准确度决定了 ΔT_f 和 M_B 的准确性,仪器设计应该从提高 T_f 的测量准确度来考虑。

2.2 试剂和仪器

实验所需试剂详见表1。

实验主要仪器详见表2。

表1 试剂

试剂	纯度	制造商	试剂	纯度	制造商
尿素	分析纯	西陇化工股份有限公司	苯	分析纯	西陇化工股份有限公司
蔗糖	分析纯	西陇化工股份有限公司	去离子水	—	纯水机制备
环己烷	分析纯	西陇化工股份有限公司			

表2 仪器

仪器	型号	制造商	仪器	型号	制造商
自冷式凝固点测定仪	SWC-LGe	南京桑力电子设备厂	分析天平	BSA224S	德国Sartorius
压缩机制冷的低温循环恒温槽	DC-2006	宁波新芝生物科技股份 有限公司	改进的凝固点降低测摩 尔质量仪器(改进仪器)	—	—
凝固点降低(半导体制冷)实验装置	FPD-4A	南大万和科技有限公司			

2.3 实验装置的改进

2.3.1 半导体制冷冷阱

冷阱主体由铝合金加工而成。如图1所示,中部挖空的长圆孔深10 cm,用于插入凝固点测量管。冷阱底面紧贴两片半导体制冷片(TEC2-19006)的冷面,其热面紧贴热管风冷散热器(FX8300型CPU散热器),结合面由导热硅胶粘接。冷阱的另外5个面用30 mm厚聚苯乙烯泡沫板(XPS)包覆(用704硅胶粘接),以对冷阱隔热保温。泡沫下部两侧设置了斜向上伸展的铝板作为导风板,将向上的风导向两侧,从机箱侧面的通风孔流出机箱。冷阱温度通过调节施加在半导体制冷片上的电压大小来调节,电压越高,温度越低。电压恒定时温度波动为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

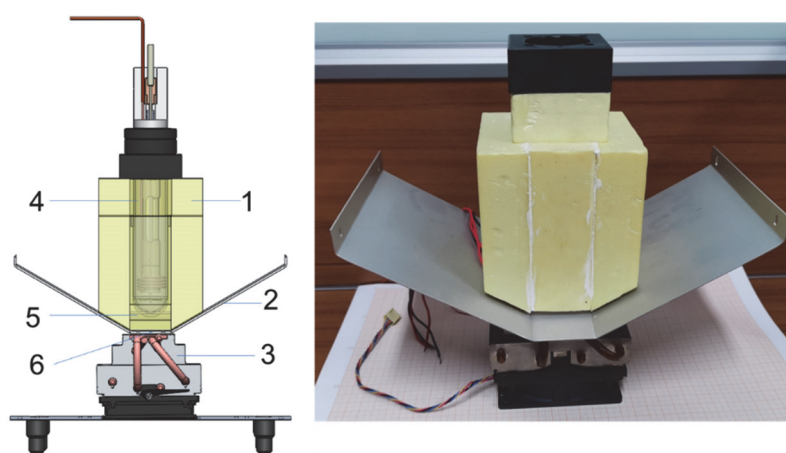


图1 冷阱结构示意图(左)和实物图(右)

1-XPS泡沫隔热层; 2-导风板; 3-热管散热器; 4-凝固点管; 5-铝合金冷阱; 6-半导体制冷片

2.3.2 凝固点测量管

凝固点测量管由玻璃试管和搅拌器组件组成,如图2所示。圆底试管外径32 mm,壁厚1.5 mm,长180 mm。相较仪器A、B,其容积更大,热容更大,有利于温度稳定。管上端用固定环(由聚甲醛(POM)加工)固定,使玻璃管外壁与冷阱之间保持1.5 mm间隙。

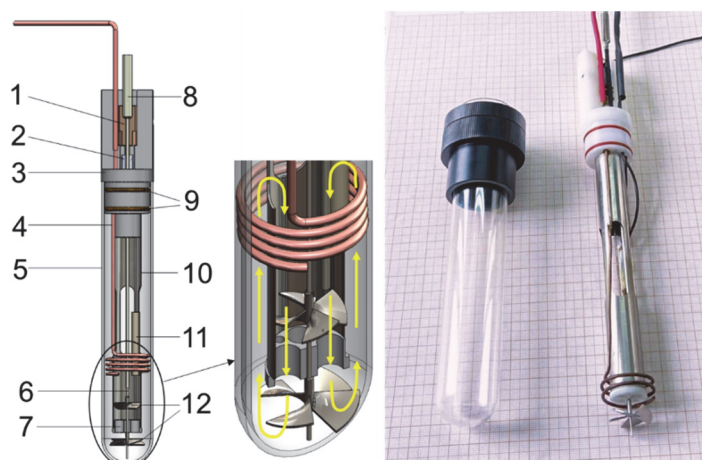


图2 凝固点测量管结构示意图(左、中)和实物图(右)

1-电机; 2-连轴器; 3-管塞; 4-手动搅拌器; 5-玻璃试管; 6-搅拌轴; 7-聚四氟乙烯轴承;
8-Pt100温度探头; 9-O型密封圈; 10-不锈钢导流管; 11-微型加热器; 12-搅拌叶片

测量管采用涡轮搅拌,以提高搅拌稳定性,保证搅拌充分。如图2所示,搅拌器由两个不锈钢搅拌叶片、不锈钢导流管、轴承、搅拌轴、管塞和电机组成。管塞用白色聚甲醛(POM)加工而成,其下部连接导流管。电机固定于管塞上部凹槽中,搅拌轴通过联轴器与电机轴相连。搅拌轴上端固定于2只微型轴承的内圈,轴承外圈固定于管塞中心的孔。轴的下端穿过聚四氟乙烯轴承中心的孔,该轴承固定于导流管的下端,防止搅拌轴偏摆。聚四氟乙烯轴承的中心为搅拌轴穿过的小孔,周围则是供液体流通的大孔。不锈钢导流管的中部开有4条供溶液流过的槽形孔,其作用是供管内外液体循环流动。电机为微型直流减速电机(GM12-N20型),转速由电压调节,驱动电压为3 V时,转速约800 rpm,可以达到很好的上下循环对流效果。

在玻璃管与不锈钢导流管之间的间隙设置了螺旋状手动搅拌器。当溶液过冷时,推拉它快速上下运动几秒,它与管壁的摩擦可起到诱导溶剂成核结晶的作用,减小过冷程度。

样品温度测量传感器为直径2 mm、长200 mm的针型Pt100热电阻,它从管塞上的孔插入导流管内侧,其温度敏感段没入液体深度5 cm。

对于两次测量之间的熔化升温,现有仪器是将测量管取出用手捂热,这样常导致温度回升过高,重新冷却用时较长。把凝固点管拿出后,空气中水蒸气在冷阱内侧凝固,使冷阱与测量管之间的传热不均匀,影响测量结果。为克服该问题,改进仪器在导流管中设置了一个微型棒状加热器(如图2),其加热功率可在0–20 W范围内调节。

2.3.3 温度测量系统

温度测量系统由电源、四线制Pt100测温电路、单片机和液晶显示屏等主要部分组成(如图3)。测温电路的模拟前端电路采用成熟的四线制Pt100测温电路模块,可达到0.001 K温度分辨率。该模块包括精密恒流源(1 mA)、仪表放大器、24 bit模拟数字转换器(LTC2400)。该模块通过SPI接口连到单片机(STM8S003K),单片机将信号转换成温度值后送给液晶显示屏(LCD12864)显示。

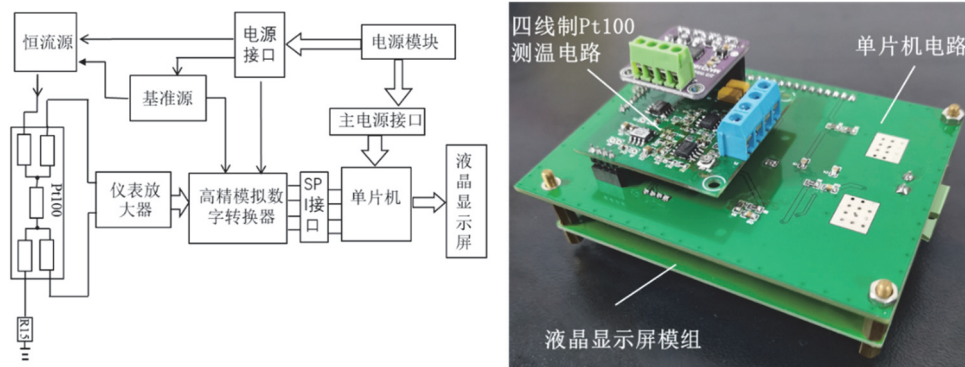


图3 温度测量电路流程示意图(左)和实物图(右)

2.3.4 集成设计

为方便实验操作,需将冷阱、电源、测温电路等集成为一套仪器。如图4所示,外壳由铝板加工而成,冷阱、调压模块固定于底板;24 V开关电源、主电源输入插座、通讯接口、Pt100接口、加热器和搅拌电机电源接口设置于外壳后面板。液晶显示屏、调压旋钮和电压显示数码管固定于前面板,精密测温电路固定于液晶显示屏背后。仪器外观尺寸长34 cm、宽27 cm、高30 cm,结构紧凑,体积小。

仪器的供电和信号连接如图5所示。220 V交流电用开关电源整流为24 V直流电,再用4块数显调压模块(XL406E1)分别给散热器风扇、加热器、搅拌电机、半导体制冷片提供合适的工作电压。温度采集电路由单独的开关电源整流得到稳定的 ± 5 V直流供电。测量样品温度和冷阱温度的Pt100都连接到温度采集电路。

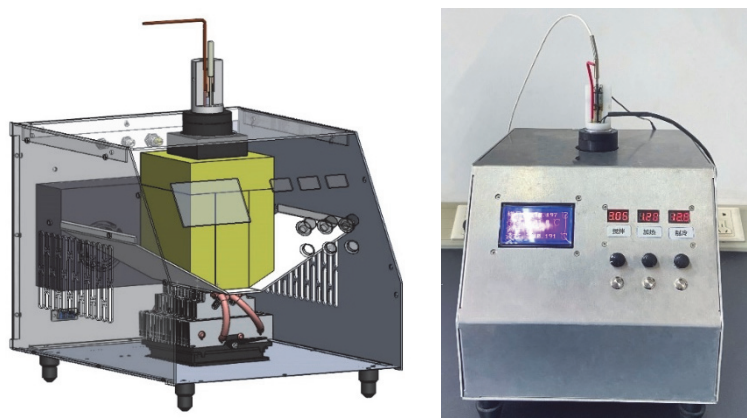


图4 改进仪器集成结构示意图(左)和实物图(右)

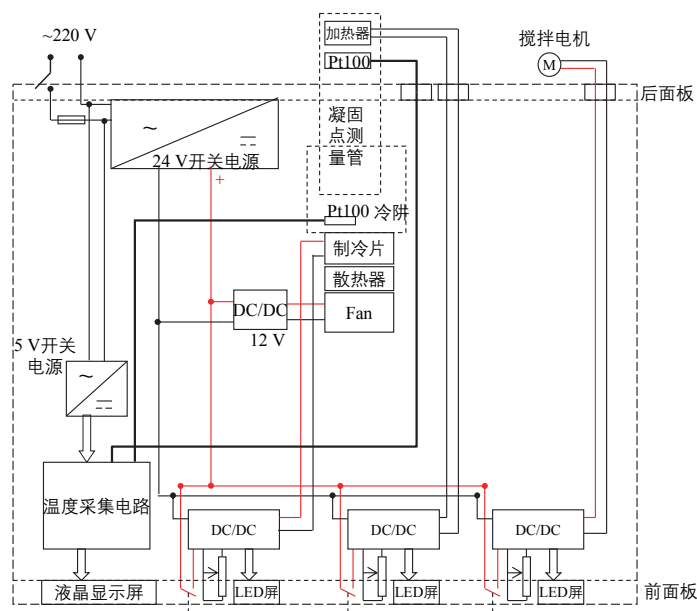


图5 电路连接示意图

2.4 凝固点测量方法

对仪器A、B和本改进仪器，其实验方法基本与教材相同^[1]，不再赘述。按照实验教材中的步骤，先测3次一定质量溶剂的步冷曲线，取出温度计和搅拌器，加入一定质量的待测物质，溶解后再测3次溶液的步冷曲线。在加入待测物时，经常容易损失溶剂(如温度计和搅拌器带出来滴到外面，挥发等)和溶质(如样品粘称量纸或粘在管壁上未完全溶解)，将引入一定的误差。为了减少该误差，我们对该步骤做了改进，提前配制一定浓度的待测溶液备用，完成溶剂凝固点测试后倒掉溶剂，然后用少量待测溶液润洗测量管、温度计和搅拌器2次，再加入适量待测溶液进行溶液凝固点的测量。因为温度测量的分辨率为0.001 K， ΔT_f 的最小测量误差不小于0.002 K，所以待测溶液的浓度须满足 ΔT_f 为0.5 K左右，以减少实验误差。

3 结果与讨论

3.1 冷阱制冷能力

如图6所示，仪器A的循环恒温槽的设定温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；仪器B和改进仪器设置每块制冷片电压

为8 V; 分别记录三种仪器从同一室温下降温至 -10°C 的温度随时间的变化。从图6可以看出, 改进仪器和仪器B降至目标温度只需10 min, 而仪器A需1 h。仪器A的压缩机制冷功率虽然大, 但8升恒温介质的热容非常大, 所以降温缓慢。仪器A和改进仪器的半导体制冷功率虽然小, 但冷阱为铝合金筒, 其热容小, 降温速度快。由于改进仪器的冷阱采取了很好的保温隔热措施, 因此其最低温度可以低至 -23°C , 说明其制冷能力更强。

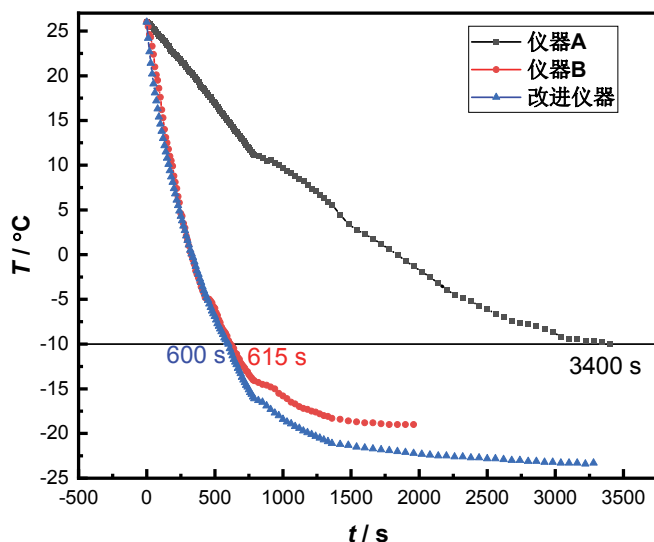


图6 三种仪器制冷温度-时间曲线

3.2 摩尔质量测量结果比较

用三种仪器分别测量了尿素-水、蔗糖-水和萘-环己烷这三种体系的凝固点。对每种体系的溶剂和溶液分别连续记录3次步冷曲线, 它们的步冷曲线分别如图7-9所示。仪器A测量纯溶剂的凝固点的重复性很高, 但溶液凝固点的重复性较差。仪器B测量的溶剂和溶液的凝固点重复性都较差。改进的仪器测量溶剂和溶液的凝固点重复性均很好, 标准偏差小于 $\pm 0.002\text{ K}$ 。以上现象的原因可能是: 仪器A的上下式搅拌不稳定, 有溶液飞溅到管的上端凝结而不回流, 影响溶液的浓度, 使步冷曲线的平台期不平直, 难以拟合直线外推确定凝固点。仪器B的温度探头较短粗, 浸入溶液深度浅, 测温误差较大; 其样品瓶直接与冷阱内壁贴合, 影响平台期的温度测量。改进的仪器是通过涡轮强制液体在导流管内外循环流动(如图2), 搅拌充分且稳定, 没有液体飞溅的情况。探头直径小且没入液体较深, 受环境温度波动影响小。测量管与冷阱之间有一定间隙, 可保证溶液凝固后的平稳降温。从图7-9中还可以看出, 改进仪器在一次实验中测量6条步冷曲线的耗时最短, 效率高。

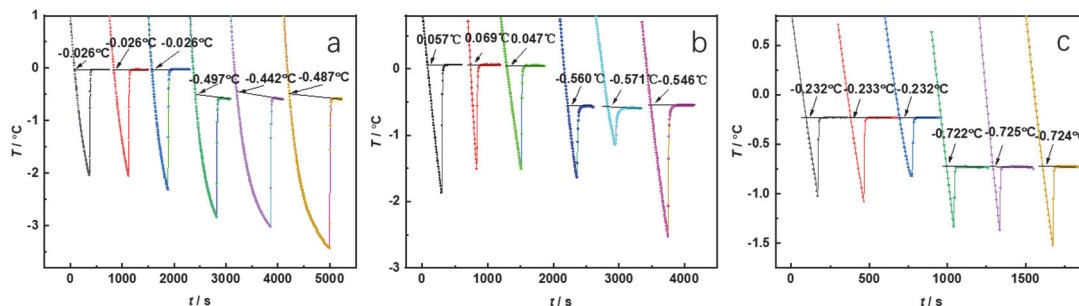


图7 尿素-水体系的步冷曲线图

(a) 仪器A; (b) 仪器B; (c) 改进仪器

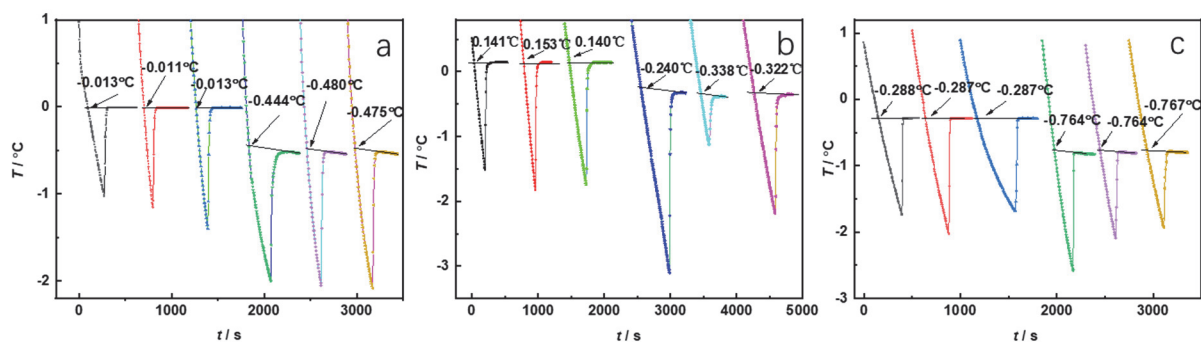


图8 蔗糖-水体系的步冷曲线图

(a) 仪器A; (b) 仪器B; (c) 改进仪器

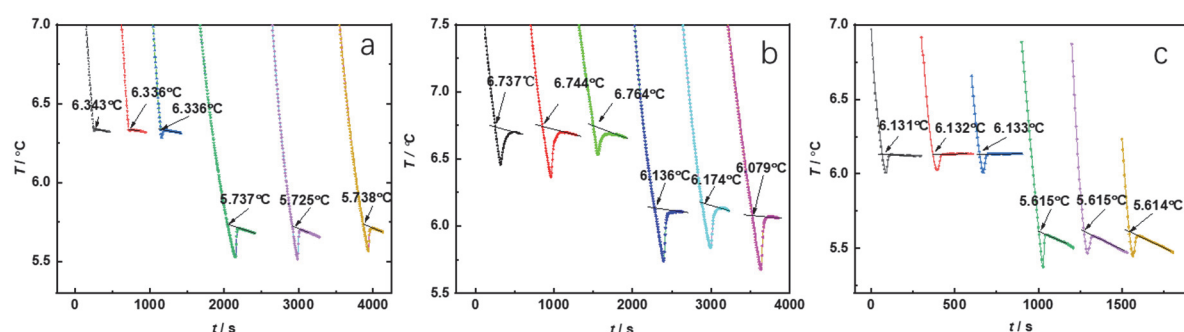


图9 萘-环己烷体系的步冷曲线图

(a) 仪器A; (b) 仪器B; (c) 改进仪器

将由图7-9所得的数据整理列于表3, 代入公式(2)计算各物质的摩尔质量和相对误差。结果显示改进仪器所得分子量的不确定度最小, 说明重复性好, 这是因为 ΔT_f 的偏差为 ± 0.002 K, 相对偏差较小。同时, 改进仪器所测三种物质的摩尔质量与理论值的偏差也较小, 表明本仪器的准确性较高。

表3 三种仪器测量尿素、蔗糖和萘的摩尔质量结果

仪器	W_A/g	W_B/g	$\Delta T_f/K$	$M/(g \cdot mol^{-1})$	$M_{理论}/(g \cdot mol^{-1})$	相对误差/%
尿素						
仪器A	100.60	1.6028	0.449 ± 0.029	66.5 ± 4.3	60.06	10.7
仪器B	103.75	2.2205	0.617 ± 0.017	64.3 ± 1.8	60.06	7.06
改进仪器	201.06	3.2092	0.492 ± 0.002	60.1 ± 0.2	60.06	0.07
蔗糖						
仪器A	100.48	9.2364	0.454 ± 0.020	375 ± 17	342.30	9.55
仪器B	104.00	8.2495	0.445 ± 0.053	330 ± 39	342.30	-3.59
改进仪器	202.04	18.5200	0.478 ± 0.002	355 ± 1	342.30	3.71
萘						
仪器A	100.40	0.3072	0.604 ± 0.007	102 ± 1	128.17	-20.4
仪器B	101.10	0.3210	0.618 ± 0.050	104 ± 8	128.17	-18.9
改进仪器	200.08	0.6412	0.517 ± 0.002	125 ± 1	128.17	-2.47

3.3 实验教学效果

在本学期的实验教学中已将改进仪器投入试用。在5个教学班中共取得10组蔗糖-水体系和5组尿素-水体系的测量数据。抽取了1个班中用仪器A测试的结果作为对比,将测量值与理论值的相对偏差绘制成图(图10)。从图中数据可以看出改进仪器的测量结果整体误差更小,更准确。平均实验时间:A仪器3.8 h,改进仪器2.3 h。试用情况表明改进仪器在真实学生实验中也表现出高准确性和高效率,亦说明改进设计更符合本实验的教学要求,更能达成实验教学的目标。

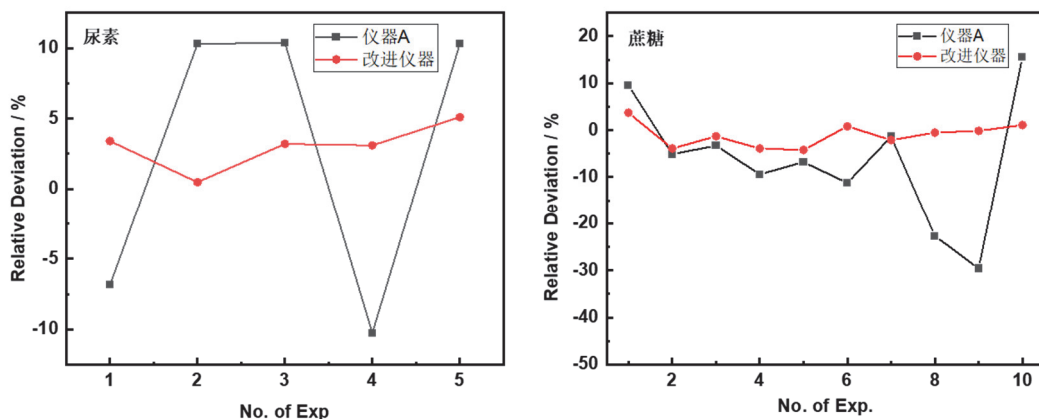


图10 学生实验中摩尔质量测量值的相对偏差

左: 尿素-水体系; 右: 蔗糖-水体系

4 结语

本工作对“凝固点降低法测定物质的摩尔质量”的实验仪器进行了创新性的改进设计。采用涡轮搅拌器强制液体对流,手动搅拌诱导溶剂凝固,设计精密温度测量电路等措施保证溶液凝固点 T_f 的测量更准确。采用半导体制冷冷阱和管内集成加热器缩短了实验时间。将其应用于实验教学的结果显示,使用本仪器测量溶液凝固点的数据重复性更好,实验结果更准确且耗时更短,符合实验教学需要。基于本仪器的高准确性和高效性,还可设计一些运用“凝固点降低”这一依数性原理的探究性实验,如探究电解质的解离度、离子间相互作用、分子缔合等,以培养学生的探索精神、创新意识,提高他们的创新能力。本仪器还可用于部分工业产品(如油品和药物)的凝固点测定。改进装置的材料和加工均容易获得且成本较低,组装容易,具有可复制性,适合推广。

5 创新性/特点/特色声明

- (1) 创新设计了更符合实验要求的成套仪器,提高了测试准确度和效率。
- (2) 更准确的实验结果有助于学生对依数性原理的理解和提高科研素养。
- (3) 改进仪器测量准确、操作简单、成本较低,适合推广。

参 考 文 献

- [1] 复旦大学,等. 物理化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 24-27.
- [2] Bodzewski, K. Y.; Caylor, R. L.; Comstock, A. M.; Hadley, A. T.; Imholt, F. M.; Kirwan, K. D.; Oyama, K. S.; Wise, M. E. *J. Chem. Educ.* **2016**, 93 (4), 729.
- [3] 王保玉, 韩民乐, 李云平, 李森兰. 洛阳师范学院学报, **2009**, 28 (2), 148.
- [4] 钱保华. 大学化学, **2006**, 21 (1), 47.

-
- [5] 裴渊超, 张虎成, 赵扬, 张树霞. 实验室科学, **2011**, 14 (4), 174.
- [6] 曹允洁, 阴军英. 山东化工, **2016**, 45 (15), 165.
- [7] Li, S. R.; Guo, J. Z.; Wang, K. W.; Chen, L.; Hu, D. D.; Bai, Y. S. *J. Chem. Educ.* **2017**, 94 (10), 1590.
- [8] 李学良, 韩昌隆. 实验室研究与探索, **2006**, 25 (11), 1352.
- [9] 荣华, 佟拉嘎, 徐中波. 大学化学, **2007**, 22 (5), 40.
- [10] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(上册). 北京: 高等教育出版社, 2006: 233–241.
- [11] Aylward, G.; Findlay, T. *SI Chemical Data*, 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, NY, USA , 2002; p. 202.
- [12] John, A. D. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed.; McGraw-Hill Book Company Inc.: New York, NY, USA, 1999; p. 11.4.