

实验 5 紫外分光光度法测定萘在硫酸铵水溶液中的活度系数

1. 目的要求

- (1) 了解非电解质在盐水溶液中活度系数的测定方法。
- (2) 掌握 UV-紫外分光光度计的使用方法。

2. 基本原理

萘的水溶液符合比耳-朗伯定律。用三个不同波长 ($\lambda = 267、275、283\text{nm}$) 的光, 测定不同相对浓度的萘溶液的光密度, 以光密度对萘的相对浓度作图, 得到三条通过零点的直线:

$$A_0 = Kc_0L \quad (2.5.1)$$

式中, A_0 为萘在纯水中的光密度; K 为消光系数; c_0 为萘在纯水中的溶液浓度。

对于萘的盐溶液, 用同样的波长进行测定结果给出: 萘在水溶液中和盐溶液中, 都是在 $\lambda = 267、275、283\text{nm}$ 处出现三个峰, 吸收光谱几乎相符。说明盐 (硫酸, 铵) 的存在并不影响萘的吸收光谱。两种溶液中的消光系数是相同的。

$$A = KcL \quad (2.5.2)$$

式中, A 为萘在盐水溶液中的光密度; c 为萘在水中的浓度。

把盐加入饱和的非电解质水溶液, 非电解质的溶解度就起变化。如果盐的加入增加非电解质的活度系数, 这个现象叫盐析, 反之叫盐溶。

Setschenon 提出其盐效应经验公式:

$$\lg \frac{c_0}{c} = Kc_s \quad (2.5.3)$$

$$\lg \frac{\gamma}{\gamma_0} = \lg \frac{c_0}{c} = Kc_s \quad (2.5.4)$$

式中, γ, γ_0 为活度系数。

通过测定萘水溶液的光密度与萘盐水溶液的光密度, 就可以求出活度系数。

本实验是用不同浓度的硫酸铵盐溶液测定萘在盐溶液中的活度系数, 了解萘在水中溶解度随硫酸铵的浓度增加而下降的情况, 硫酸铵对萘起盐析作用。

3. 仪器与试剂

UV-紫外分光光度计 1 台

容量瓶 (50mL) 6 只
锥形瓶 (25mL) 6 只
容量瓶 (25mL) 3 只
萘 (分析纯)
刻度移液管 (25mL) 1 支
硫酸铵 (分析纯)

4. 实验步骤

(1) 在 25℃ 下制备萘在纯水中饱和溶液 100mL, 取三只 25mL 容量瓶, 分别配制相对浓度为 0.75、0.5、0.25 三个不同浓度的萘水溶液。

(2) 5 只 50mL 的容量瓶分别装入硫酸铵溶液 ($1.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 每份溶液倒出一半至 25mL 锥形瓶中, 加入萘使成为相应盐溶液浓度的饱和萘水溶液。

(3) 用 5mL 饱和萘水溶液与 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸铵溶液混合, 用 5mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸铵溶液为参比液, 测定 $\lambda = 260\sim 290\text{nm}$ 间萘水溶液的吸收光谱。

(4) 用 $\lambda = 267$ 、275、283nm 的光测定不同相对浓度的萘水溶液的光密度, 以水作为参比液。

(5) 同浓度的硫酸铵水溶液作为参比液, 在 $\lambda = 267$ 、275、283nm 波长处分别测定不同浓度的饱和萘—硫酸铵水溶液的光密度。

5. 数据处理

(1) 根据所得不同浓度萘水溶液的光密度值对萘液的相对浓度作图, 得三条通过零点的直线, 求出消光系数。

(2) 根据测得不同浓度的硫酸铵饱和萘溶液的光密度计算出活度系数 γ 值, 以 $\lg\gamma$ 对硫酸铵溶液的相应浓度作图呈直线关系。

(3) 从图上求出极限盐效应常数。

6. 注意事项

(1) 本实验所用试剂萘和硫酸铵纯度要求较高, 可以通过结晶处理, 提高试剂纯度, 满足实验需要。

(2) 水饱和溶液和萘的盐水饱和溶液的饱和度一定要充分, 可以通过振荡器使其充分饱和。

7. 思考题

- (1) 为什么要测定 $\lambda = 260\sim 290\text{nm}$ 的萘水溶液的吸收光谱?
- (2) 影响本实验的因素有哪些?