

基础化学实验丛书

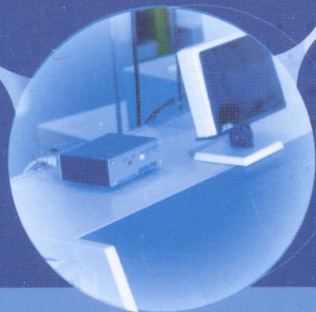
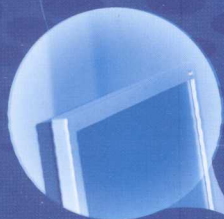
丛书主编 徐国财

物理化学实验

邢宏龙 主 编

刘传芳 谢慕华 李林刚 副主编

WULI
HUAXUE
SHIYAN



化学工业出版社

基础化学实验丛书

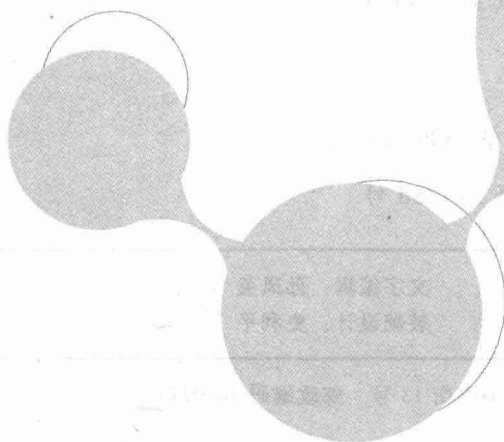
丛书主编 徐国财

物理化学实验

邢宏龙 主 编

刘传芳 谢慕华 李林刚 副主编

WULI
HUAXUE
SHIYAN



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是编者根据教学改革实践和课程建设需要,结合多年的教学实践而编写的。全书共有 29 个实验,内容包括:绪论、热力学、电化学、动力学、界面与胶体化学、结构化学和设计性实验。目的在于强化培养学生的综合素质、创新意识和能力。

本书可作为高等院校化学、化学工程与工艺、制药工程、材料科学与工程、环境科学与工程等专业的物理化学实验教材,也可供相关专业的研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/邢宏龙主编. —北京:化学工业出版社,
2010.8
(基础化学实验丛书)
ISBN 978-7-122-09067-6

I. 物… II. 邢… III. 物理化学-化学实验 IV. O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 130288 号

责任编辑:宋林青 江百宁
责任校对:吴 静

文字编辑:孙凤英
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张 8½ 字数 203 千字 2010 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:15.00 元

版权所有 违者必究

前言

物理化学实验是在大学物理、无机化学、分析化学和有机化学等实验之后开设的一门综合性基础化学实验，同时又是化学及其相近学科的专业实验和科学研究的基础。由于各院校所涉及的专业门类繁多，不同专业对实验内容及数量的要求也随之不同，编写过程中我们在选择实验时尽量做到兼顾各专业的不同要求，重点在于掌握基础实验的操作训练。

本书是编者根据教学改革实践和课程建设需要，结合多年的教学实践而编写的。全书共有 29 个实验，内容包括：绪论、热力学、电化学、动力学、界面与胶体化学、结构化学和设计性实验。目的在于强化培养学生的综合素质、创新意识和能力。本书可作为高等院校化学、化学工程与工艺、制药工程、材料科学与工程、环境科学与工程等专业的物理化学实验教材，也可供相关专业的研究人员参考。

本教材的特色如下。

1. 简洁实用。全书按实验系列编写，原理的叙述注重与物理化学理论课程的联系。仪器使用附在相关实验后。
2. 每一实验的结尾有“实验讨论”，重点是对本实验理论联系实际、实验条件对结果影响等方面进行的探讨，给学生以启迪。
3. 设计性实验对学生提出实验要求，提示实验关键和参考文献，要求学生独立设计方案，完成实验。这将有助于培养学生的创新意识和能力。
4. 附录列入了实验中必需的一些数据，以供学生实验中查阅。

本书绪论由邢宏龙编写；实验一、二由李欣编写；实验三、十六、十七由李林刚编写；实验四、六、八、十由王涛编写；实验五、二十由姚同和编写；实验七、十一、十四、十八、二十八由谢慕华编写；实验九、十二由黄若峰编写；实验十三、二十六由刘传芳编写；实验十五、二十四、二十九、附录由朱文晶编写；实验十九、二十二、二十五、二十七由吴菊编写。实验二十一、二十三由吉小利编写。全书由邢宏龙统稿。

由于水平有限，书中不当之处祈请读者指正，以便继续修改完善。对于给予本书写作指导和帮助的各方面人士表示谢意。

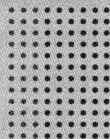
编者
2010 年 5 月

目 录

▣ 绪 论	1
▣ 实验一 恒温槽的装配、性能测试及流体黏度测定	9
▣ 实验二 燃烧热的测定	13
▣ 实验三 溶解热的测定	19
▣ 实验四 差热分析研究 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的失水过程	23
▣ 实验五 液体饱和蒸气压的测定	27
▣ 实验六 完全互溶双液系相图的绘制及最低恒沸点的测定	31
▣ 实验七 二组分金属相图的绘制	36
▣ 实验八 氨基甲酸铵分解反应的热力学函数测定	39
▣ 实验九 气相色谱法测定无限稀释溶液的活度系数	42
▣ 实验十 液相反应平衡常数的测定	46
▣ 实验十一 凝固点降低法测定摩尔质量	49
▣ 实验十二 电导法测定醋酸的解离平衡常数	52
▣ 实验十三 原电池电动势的测定	56

▣ 实验十四	电动势法测定化学反应的热力学函数	60
▣ 实验十五	恒电位法测定金属阳极极化曲线	62
▣ 实验十六	蔗糖水解反应速率常数的测定	71
▣ 实验十七	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	74
▣ 实验十八	丙酮碘化反应速率常数、活化能及反应级数的测定	77
▣ 实验十九	BZ振荡反应	80
▣ 实验二十	最大泡压法测定溶液的表面张力	84
▣ 实验二十一	用接触角张力仪测定表面张力、界面张力和接触角	87
▣ 实验二十二	溶液吸附法测定固体比表面积	93
▣ 实验二十三	电导法测定表面活性剂的CMC值	96
▣ 实验二十四	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备、净化及聚沉值测定	99
▣ 实验二十五	胶体电泳速度的测定	102
▣ 实验二十六	配合物磁化率的测定	104
▣ 实验二十七	偶极矩的测定	109
▣ 实验二十八	黏度法测定高聚物相对分子质量(设计性实验)	112
▣ 实验二十九	金属腐蚀速度的测定及缓蚀剂性能评价(设计性实验)	115
▣ 附 录		118
▣ 参考文献		127

绪 论



物理化学实验是化学实验的重要分支,也是研究物理化学理论的重要方法和手段。物理化学实验是利用物理学的原理和相应的仪器,结合数学运算来研究系统的物理化学性质及其化学反应规律的一门实践性很强的课程。例如,在“可逆电池电动势的测定实验”中,使用的仪器是电学实验中的电位差计,利用对消法的电学原理,来测定不同温度下自制电池的电动势,并求得温度系数,从而进一步可求出化学反应的平衡常数及相关的一系列热力学函数值。

一、物理化学实验的目的、要求和注意事项

1. 物理化学实验目的

物理化学实验教学的主要目的是使学生初步了解物理化学的研究方法,掌握物理化学的基本实验技术和技能,会使用一些基本仪器设备,学会重要的物理化学性能测定,熟悉物理化学实验现象的观察和记录,实验条件的判断和选择,实验数据的测量和处理,实验结果的分析 and 归纳等一套严谨的实验方法。通过实验加深学生对物理化学原理的认识和理解,使学生初步了解物理化学的研究方法;使学生掌握物理化学实验的基本方法和实验技术;培养学生理论联系实际的能力、查阅文献资料的能力、分析问题和解决问题的能力;使学生受到初步的实验研究的训练,提高学生的实验操作技能和培养学生初步进行科学研究的能力。

2. 物理化学实验要求

物理化学实验教学在重视培养学生实验技能的同时,更要重视学生研究能力的培养,并要与教学过程很好地结合起来。在这个思想指导下,本实验书要求在教学中引导学生首先做好规定的验证性实验,熟悉每一个实验的方法、技术和仪器操作。这些实验包括热力学、动力学、电化学和界面与胶体化学等的典型实验。在实验教学的后半期,根据实际情况适当安排学生进行一些综合或设计性实验。综合或设计性实验是由教师给定题目,要求学生自己提出方案,并独立完成配制和标定溶液,组装仪器,以及测量和数据处理等。学生应写出研究报告,并进行交流和总结。

在实验教学中,一些基本知识和技能,如实验数据的表达与作用,实验结果的误差分析,实验数据的处理方法等,要放在实验操作训练开始之前进行,因为这些基本技能在每一个实验报告中都要用到,对于这些基本技能的训练和严格要求,要贯穿于整个物理化学实验教学的始终。对于物理化学实验的一些基本实验方法和技术,如温度的测量和控制,压力的测量和校正,真空技术,光学测量技术,电化学测量技术等,要在学生实验操作训练的基础

上,分阶段进行,以开阔学生解决实际问题的能力。

物理化学实验对于学生的具体要求如下。

(1) 实验预习及预习报告 要求学生在开始做每个实验之前,阅读实验书的有关内容,查阅相关资料,了解实验的目的、要求、原理和仪器、设备的正确使用方法,结合实验书和有关参考资料写出预习报告。预习报告的内容包括:实验目的、简单原理、操作步骤、注意事项和原始数据记录表格。要用自己的语言简明扼要地写出预习报告,重点是实验目的、操作步骤和注意事项。

实验前,教师要检查每个学生的预习报告,必要时进行提问,并解答疑难问题。对未预习和未达到预习要求的学生,不得进行实验。

(2) 实验操作 学生进入实验室后,应首先检查测量仪器和试剂是否齐全,并做好实验前的各种准备工作。实验操作时,要严格控制实验条件,在实验过程中仔细观察实验现象,详细记录原始数据,积极思考,善于发现和解决实验中出现的各种问题。

(3) 实验报告 实验完毕,每个学生必须独立对自己的测量数据进行正确处理,写出实验报告,按时交给教师。在实验报告中,对必要的实验条件(如室温、大气压、药品纯度、仪器精度等)和实验数据要如实记录。实验结果的讨论包括:对实验现象的分析和解释、对实验结果的误差分析、对实验的改进意见和心得体会等。实验报告是教师评定实验成绩的重要依据之一。

(4) 综合或设计性实验 对于每一个综合或设计性实验,在教师的指导下,要求学生首先自己查阅文献,提出实验方案,选择实验条件,配制和标定溶液,选择和组装仪器设备。实验结束后,要求学生以论文形式撰写实验报告,并进行交流和总结,为毕业论文和科学研究打下基础。

3. 实验注意事项

(1) 实验开始前要进行仪器设备的安装和线路连接,须经教师检查合格后方能接通电源开始实验(电路连接后未经教师检查,不得接通电源)。

(2) 仪器使用必须按仪器的操作规程进行,以防损坏。使用时要爱护仪器,如发现仪器损坏,立即报告指导教师并追查原因。未经教师允许不得擅自改变操作方法。

(3) 特殊仪器需向实验室领取,实验完毕后及时归还。

(4) 实验应在整洁有序的过程中完成,公用仪器及试剂不要随意变更原有位置,用毕应立即放回原处。

(5) 实验完毕后,应将实验数据交指导教师检查并签字。

(6) 实验完毕后应清理实验桌,洗净并核对仪器,经指导教师同意后方能离开实验室。

二、物理化学实验的设计方法

综合或设计性实验对于培养学生的科学研究能力非常重要,使学生有机会在实践中学到实验设计的思路和方法。这对于学生以后做毕业论文或将来从事科学研究工作都是十分必要的。设计物理化学实验的程序和步骤如下。

1. 设计程序

(1) 研究实验选题。认真研究题目的内容和要求,包括题目的所属范畴,数据结果要求的精密度和准确度,哪些是直接测量的量,哪些是间接测量的量,重点、难点是什么,影响因素有哪些等。

(2) 进行调研工作。查阅有关的文献资料,包括前人采用过的实验原理、实验方法、仪器装置和反应容器等,进行分析、对比、综合、归纳。

(3) 写出预习报告。对实验的整体方案和某些难点的局部方案进行初步的设想和规划,并写出预习报告(除常规的要求外,必须有整体测量示意图及所需的仪器、药品清单)。实验前一周将预习报告交任课教师,以便审查方案,准备仪器和药品,否则不准做实验。

2. 设计步骤

(1) 选择合适的实验研究原理和测量方法。首先根据题目内容和要求,可从前人已做过的工作中选择,也可以在前人研究的基础上提出新的实验研究原理和测量方法,也可以将前人的实验研究方案作些改进。当然如能取各家之长,重新设计更完善的实验模型更好。

(2) 选配合适的测量仪器。在测量原理和测量方法确定之后,应着眼于选配合适的测量仪器。所选仪器的灵敏度、最小分度值和准确度应满足测量的误差要求,但勿盲目追求高、精、尖。测量装置要尽可能简便,容易操作与筹建。特别注意实验仪器的精度配置,否则会造成不必要的浪费。例如,若实验结果用记录仪记录,通常只有3位有效数字,所以如果实验中需要测量电压数值,则不必选用有5位有效数字的电压表。

(3) 反复实践,不断总结。实践是检验真理的标准。实验设计方案是否可行,最后要通过实践来验证。由于人们的认识与客观事物的规律不一定完全符合,因此在实践中出现这样那样的问题是必然的。要善于发现问题,总结失败的经验教训,不怕困难。在反复实践中不断改进,不断完善,直至取得满意的结果。

总之,设计的原则应体现科学观念、实践观念与经济观念。

三、物理化学实验中的误差

在物理化学实验中,不论数据的测量还是处理,都必须树立正确的误差概念。在数据测量过程中,由于受到测量仪器、方法、条件及实验者主观因素等方面的影响,测量值与数据的真值之间总是不可避免地存在着或大或小的差值。这个差值称为误差,或称为绝对误差。误差反映了测量值偏离所测物理量真值的程度。物理化学实验中必须十分重视并熟练掌握误差的概念和表达方法。

根据误差的来源及性质不同,可以将误差分为三类,即系统误差、过失误差和偶然误差。

系统误差。是指在相同条件下,多次测量同一量时,误差的绝对值和符号保持恒定,或在条件改变时,按某一确定规律变化的误差。一般由于实验方法的缺陷、仪器药品不良以及操作者的不良习惯等,都会引起系统误差。这类误差可以通过改变实验条件发现,并针对产生原因采取措施将其消除。

过失误差。是一种明显歪曲实验结果的误差,它无规律可循,是由操作者读错、记错所致。只要加强责任心,此类误差可以避免。发现有此种误差产生,所得数据应谨慎予以剔除。

偶然误差。是在相同条件下多次测量同一量时,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,但随测量次数的增加,其平均值趋近于零,即具有抵偿性,又叫随机误差。它产生的原因并不确定,一般是由环境条件的改变(如大气压、温度的波动)、操作者感官分辨能力的限制(如对仪器最小分度以内的读数难以读准确)等所致。

误差一般用以下三种方法表达。

(1) 平均误差:
$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|;$$

(2) 标准误差 (或称均方根误差): $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$;

(3) 或然误差: $P = 0.675\sigma$ 。

以上表达方法中, x_i 为测量值; $\bar{x}$ 为多次测量结果的算术平均值; n 为测量次数; $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$, $i=1, 2, \dots, n$ 。

平均误差的优点是计算简便, 但用这种误差表示时, 可能会把质量不高的测量掩盖住。标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差感觉比较灵敏, 因此它是表示精度的较好方法, 在近代科学中多采用标准误差。

为了表达测量的精度, 可以分为绝对偏差、相对偏差两种表达方法。

(1) 绝对偏差 它表示了测量值与真值的接近程度, 即测量的准确度。其表示法为: $\bar{x} - \bar{d}$, 或者: $\bar{x} - \sigma$ 。其中 $\bar{d}$ 和 σ 分别为平均误差和标准误差。

(2) 相对偏差 它表示了测量值的精密度, 即各次测量值相互靠近的程度。其表示法为:

$$\textcircled{1} \text{ 平均相对偏差} = \pm \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%;$$

$$\textcircled{2} \text{ 标准相对偏差} = \pm \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%。$$

四、物理化学实验中的数据处理

实验数据经归纳、处理, 才能合理表达和得出满意的结果。实验数据的处理一般有列表法、作图法、数学方程法以及计算机处理等方法。

1. 列表法

把实验数据按自变量与因变量对应列表, 排列整齐, 使人一目了然。这是数据处理中最简单的方法, 列表时应注意以下几点。

(1) 表格要有名称。

(2) 每行 (或列) 的开头一栏都要列出物理量的名称和单位, 并把二者表示为相除的形式。因为物理量的符号本身是带有单位的, 除以它的单位, 即等于表中的纯数字。

(3) 数字要排列整齐, 小数点要对齐, 公共的乘方因子应写在开头一栏, 为与物理量符号相乘的形式。

(4) 表格中表达的数据顺序为: 由左到右、由自变量到因变量, 可以将原始数据和处理结果列在同一表中, 但应以一组数据为例, 在表格下面列出算式, 写出计算过程。

2. 作图法

作图法更能直观表达实验结果及变化趋向。作图应注意以下几点。

(1) 图要有图名。例如 “ $\ln K_p - 1/T$ 图”, “ $V-t$ 图” 等。

(2) 要用正规坐标纸, 并根据需要选用坐标纸种类, 如: 直角坐标纸、三角坐标纸、半对数坐标纸、对数坐标纸等。物理化学实验中一般用直角坐标纸, 只有三组分相图使用三角坐标纸。

(3) 在直角坐标中, 一般以横轴代表自变量, 纵轴代表因变量, 在轴旁应注明变量的名称和单位 (二者表示为相除的形式), 10 的幂次以相乘的形式写在变量旁。

(4) 适当选择坐标比例, 以表达出全部有效数字为准, 即最小的毫米格内表示有效数字的最后一位。每厘米格代表 1, 2, 5 为宜, 切忌 3, 7, 9。如果作直线, 应正确选择比例, 使直线呈 45° 倾斜为宜。

(5) 坐标原点不一定选在零, 应使所作直线与曲线匀称地分布于图面中。在两条坐标轴上每隔 1cm 或 2cm 均匀地标上所代表的数值, 而图中所描各点的具体坐标值不必标出。

(6) 描点时, 应用细铅笔将所描的点准确而清晰地标在其位置上, 可用 $\circ$ 、 $\triangle$ 、 $\square$ 、 $\times$ 等符号表示, 符号总面积表示了实验数据误差的大小, 所以不应超过 1mm 格。同一图中表示不同曲线时, 要用不同的符号描点, 以示区别。

(7) 作曲线时, 应尽量多地通过所描的点, 但不要强行通过每一个点。对于不能通过的点, 应使其等量地分布于曲线两边, 且两边各点到曲线的距离之平方和要尽可能相等。描出的曲线应平滑均匀。

(8) 图解微分 图解微分的关键是作曲线的切线, 而后求出切线的斜率值, 即图解微分值。作曲线的切线可用如下两种方法。

① 镜像法 取一平面镜, 使其垂直于图面, 并通过曲线上待作切线的点 P (如图 0-1), 然后让镜子绕 P 点转动, 注意观察镜中曲线的影像, 当镜子转到某一位置, 使得曲线与其影像刚好平滑地连为一条曲线时, 过 P 点沿镜子作一直线即为 P 点的法线, 过 P 点再作法线的垂线, 就是曲线上 P 点的切线。若无镜子, 可用玻璃棒代替, 方法相同。

② 平行线段法 如图 0-2, 在选择的曲线段上作两条平行线 AB 及 CD , 然后连接 AB 和 CD 的中点 PQ 并延长相交曲线于 O 点, 过 O 点作 AB 、 CD 的平行线 EF , 则 EF 就是曲线上 O 点的切线。

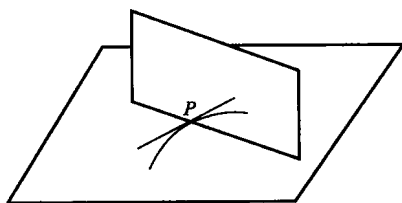


图 0-1 镜像法示意图

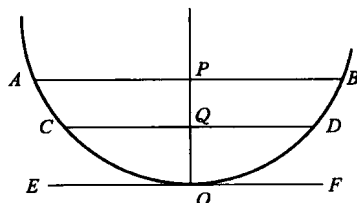


图 0-2 平行线段法示意图

3. 数学方程处理法

将一组实验数据用数学方程式表达出来是最为精练的一种方法。它不但方式简单, 而且便于进一步求解, 如积分、微分、内插等。此法首先要找出变量之间的函数关系, 然后将其线性化, 进一步求出直线方程的系数: 斜率 m 和截距 b , 即可写出方程式。也可将变量之间的关系直接写成多项式, 通过计算机曲线拟合求出方程系数。

求直线方程系数一般有三种方法, 具体方法请读者参考有关数学文献。

4. 计算机在物理化学实验数据处理中的应用

物理化学实验的数据处理是比较复杂的, 大多数实验需要进行线性拟合、非线性曲线拟合、作切线等。一般情况下, 学生处理实验数据都是用坐标纸手工作图, 这样不仅麻烦, 而且误差很大。随着计算机应用的深入发展, 计算机数据处理与作图软件也越来越多, 利用这些软件可以方便、快速、准确地进行作图、线性拟合、非线性曲线拟合等物理化学实验数据的处理, 能够满足物理化学实验对数据处理的要求。

物理化学实验中最常用的有 Origin 数据分析和绘图软件以及 Excel 电子表格软件。Ori-

gin 软件从它诞生以来,由于其强大的数据处理和图形化功能,已被化学工作者广泛应用。它的主要功能和用途包括:对实验数据进行常规处理和一般的统计分析,如计数、排序、求平均值和标准偏差、 t 检验、快速傅里叶变换、比较两列均值的差异、进行回归分析等。此外还可利用数据作图,用图形显示不同数据之间的关系,用多种函数拟合曲线等。Excel 软件是目前应用最广泛的表格处理软件之一,它具有强大的数据库管理功能、丰富的宏命令和函数、强大的图表功能,对于化学化工专业人员来说,Excel 软件在实验数据处理方面具有非常重要的作用。

以下结合两个实际的物理化学实验数据处理实例,介绍这两个软件的具体应用。

(1) Excel 软件的应用(以燃烧热的测定实验为例) 燃烧热的测定实验数据处理的关键是,利用雷诺法绘制温度校正图,用计算机作图比手工绘制误差小且省时省力。利用 Excel 可以方便地绘制燃烧热测定的雷诺曲线,参考步骤如下。

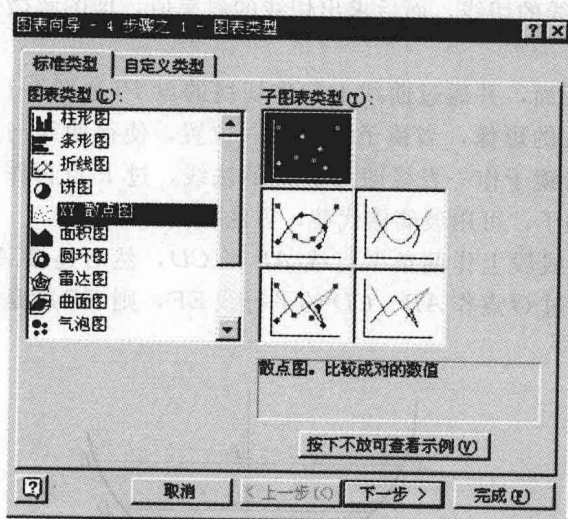


图 0-3 Excel 的图表类型的选择

① 在新建 Excel 文件中分行输入时间和温度(包括初期,主期,末期)。

② 在“插入”菜单中选择“图表”,或单击工具栏中的“图表”符号,出现一个对话框,如图 0-3 所示,选择“标准类型”中的“XY 散点图”,在出现的对话框上选择带点的曲线图,单击“完成”进入下一步。在“数据区域”中选定所有数据,并在图表选项中设定合适的坐标轴和网格线,单击“完成”即生成由实验数据连成的曲线图。

③ 在图表区的空白处右键弹出菜单中的“源数据”中添加“系列 1”,即添加环境温度线,并由该水平直线与曲线的交点确定过该交点的横坐标 X_1 ;再在

图中添加“系列 2”,即过交点的垂线。

④ 同③操作,分别建立“系列 3”、“系列 4”,即初期和末期的温度时间曲线,并添加“趋势线”,在“趋势线格式”中的“选项”里选择“前推”或“后移”多少个单位,到两条趋势线与直线 $Y=X_1$ 相交为止(如图 0-4 所示)。从图上求出两交点的纵坐标差值即 ΔT 。

⑤ 测量曲线采用平滑线散点图,辅助线采用无数据点的折线图,直线一律用虚线表示。

⑥ 将 ΔT 代入燃烧热测试过程的能量守恒公式,即可求出仪器的水当量。

表 0-1、图 0-4 为实验数据及雷诺作图示意。

表 0-1 燃烧热测定的实验数据

t/min	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
$T/^\circ\text{C}$	27.523	27.524	27.521	27.523	27.519	27.518	27.517	27.519	27.519	27.519	27.757
t/min	6.5	7	7.5	8	8.5	9	9.5	10	10.5	11	11.5
$T/^\circ\text{C}$	29.228	29.306	29.358	29.388	29.414	29.429	29.443	29.449	29.455	29.461	29.462
t/min	12.5	13	13.5	14	14.5	15	15.5	16	16.5	17	17.5
$T/^\circ\text{C}$	29.462	29.46	29.461	29.461	29.462	29.461	29.457	29.454	29.455	29.452	29.451

同法做出萘的温度校正图求出 ΔT ，即可求出萘的恒容燃烧热 Q_V 。

(2) Origin 软件的应用 (以蔗糖水解速率常数的测定实验为例)

① 数据输入

a. 进入 Origin 工作界面 (图 0-5)，在此界面上只有两列数据输入项，用鼠标点击某一单元格，输入数据，回车。其方法和 Excel 相仿。如果实验数据多于两列，则可将鼠标移到 “Column” 处点击，在其下拉菜单中选择 “Add New Columns” 项，输入要增加的数据列数，单击 “确定” 即可。

b. 除了直接输入数据以外，也可以把在其他程序计算和测量中获取的数据直接引用过来，点击 “File”，在其下拉的菜单中选择 “Import”，在其弹出的菜单中选择其中一种所存储的数据形式。

② 图形生成

a. 点击 “Plot”，在其下拉式菜单中选择曲线形式，一般选择 “Line+Symbol”，将实验数据用直线分别连接起来，在每一格数据点上作一个特殊的记号。

b. 在弹出的对话框中选择 X 轴和 Y 轴的数据列。其选择方法如下：先点击对话框左边的数据列，再点击 “X” 或 “Y”，选择其作为 X 轴或 Y 轴，当选定两个坐标后，单击 “OK”，就画出一条曲线。

c. 可以将多条实验曲线画在一起，有利于实验数据的对比分析和研究，方法是在画好一条线的基础上 (当前活动窗口为图形)，点击 “Graph”，在其下拉式菜单中选择 “Add Plot to Layer”，再在其下面选择 “Line+Symbol”，系统会弹出和单线图相仿的对话框，选择需要添加曲线的 X 轴和 Y 轴，当选定两个坐标后，单击 “OK”，重复以上步骤，就可以将多条曲线绘制在同一图中。

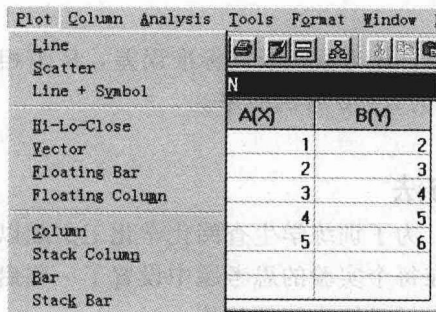


图 0-5 Origin 菜单示意图

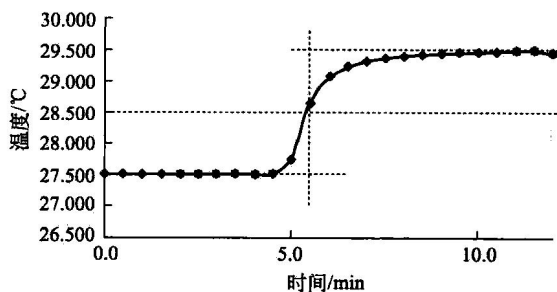


图 0-4 燃烧热测定的雷诺校正图

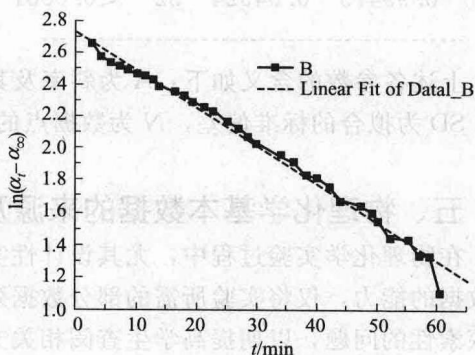


图 0-6 蔗糖水解实验数据的线性拟合

③ 数据拟合 在物理化学实验中，为了描述不同变量之间的关系，进一步分析曲线特征，根据已知数据找出相应的函数关系，经常需要对曲线进行拟合。

在 Origin 菜单中点击 “Data”，选中要回归的某一条曲线；点击 “Tools”，选择回归的

方法,如线性回归;然后在弹出的对话框中,进一步确定回归的标准,点击“Fit”,系统就会对所选择的曲线按指定的方法进行回归。

Origin 可以对整条曲线拟合,也可以使用 Tools 工具条中的 Data Selector 命令按钮选择一部分曲线进行拟合。如果 Graph 窗口的层中包含几条曲线的,只对选中的曲线拟合。激活 Graph 窗口, Analysis 菜单下面提供了许多拟合方法,这些拟合方法在运行速度和计算复杂程度上各不相同,拟合后, Origin 将拟合结果及剩余误差输出到 Results Log 窗口中。

以蔗糖水解速率常数的测定实验为例,其实验数据及线性拟合结果如表 0-2 和图 0-6 所示,根据作图得到的斜率即可求得蔗糖水解反应的速率常数。

表 0-2 蔗糖水解的实验数据

t/min	2.75	4.17	5.67	7.1	8.5	9.67	11.58	12.75	13.75	16.17	17.67	19.25	21.17	23.0	25.0	27.0
$\ln(a_t - a_\infty)$	2.65	2.58	2.54	2.51	2.50	2.47	2.45	2.43	2.39	2.35	2.33	2.29	2.25	2.23	2.16	2.12
t/min	28.6	30	34	36	38	40	42	44	47	49	50	52	55	57	58.5	60
$\ln(a_t - a_\infty)$	2.07	2.03	1.95	1.91	1.83	1.81	1.76	1.67	1.64	1.60	1.55	1.45	1.43	1.34	1.33	1.32

线性拟合结果如下:

Linear Regression for Data1 _ B:

$Y = A + B * X$

Parameter Value Error

A 2.72986 0.01553

B -0.02391 4.5001E-4

R SD N P

-0.99473 0.04524 32 <0.0001

上述各参数的含义如下: A 为斜率及其标准误差, B 为截距及其标准误差, R 为相关系数, SD 为拟合的标准偏差, N 为数据点的个数, P 为 $R=0$ 时的概率。

五、物理化学基本数据的来源及查阅方法

在物理化学实验过程中,尤其设计性实验阶段,为了训练学生查阅化学化工文献以及基础数据的能力,仅将实验所需的部分数据列出,而在每个实验的思考题中设置了一些启发性和探索性的问题,以期提高学生查阅相关文献和独立思考解决问题的能力。

物理化学实验所需要的常见基本数据可以查阅配套的《物理化学》教材,但对于部分由科研课题转化来的实验项目,如综合性实验和设计性实验,需要在实验预习阶段和撰写实验报告阶段查阅相关的文献。一些特性参数,如极化曲线测定实验中的钝化电势,可以借助图书馆以及网络上丰富的文献资源获取所需要的数据。系统的文献检索方法可以参阅《化学化工文献检索》。

实验一 恒温槽的装配、性能测试及流体黏度测定

一、实验目的

1. 掌握恒温槽的构造及各部件的作用，初步掌握其装配和调试的基本技术。
2. 学会通过绘制恒温槽的灵敏度曲线来分析恒温槽的性能。
3. 了解黏度的意义，掌握用乌氏黏度计测定无水乙醇在不同温度下的黏度的方法。

二、实验原理

1. 恒温原理及恒温槽构造

物理化学实验中所测得的数据，如折射率、黏度、饱和蒸气压、表面张力、电导和化学反应速率常数等都与温度有关，化学反应的速率也与温度密切相关，所以许多物理化学实验必须在恒温下进行。实验室中常用恒温槽控制温度，它的使用温度在一定范围内可以随意调节。恒温槽之所以能维持恒温，主要是依靠恒温控制器来控制恒温槽的热平衡。当恒温槽因对外散热而使水温降低时，恒温控制器就使恒温槽内的加热器工作，待加热到所需的温度时，它又使加热停止，这样就使槽温保持恒定。恒温槽装置如图 1-1 所示。

恒温槽一般由浴槽、加热器、搅拌器、温度计、感温元件、恒温控制器等部分组成。

恒温槽恒温效果可用灵敏度来衡量。恒温槽的灵敏度是在指定温度下温度的波动情况。灵敏度除与感温元件、电子继电器有关外，还与搅拌器的效率、加热器的功率等因素有关。用较灵敏的温度计，如数显式温度计，记录温度随时间的变化，最高温度为 T_H ，最低温度为 T_L ，恒温槽的灵敏度 T_s 为：

$$T_s = \pm \frac{T_H - T_L}{2} \quad (1-1)$$

还可以温度为纵坐标，以时间为横坐标，绘制成温度-时间曲线来表示。

2. 流体黏度的测定

黏度是液体对流动所表现的阻力，这种力反抗液体中相邻部分的相对运动，因而是液体流动时内摩擦力大小的一种量度。流体的黏度与它的分子大小与形状、分子间作用力及流体的分子结构有关。通过黏度的测定可以求得诸如高聚物的分子量等化合物的基本参数。

测定流体黏度的方法主要有三类：(1) 用毛细管黏度计测定液体经毛细管的流出时间；(2) 用落球式黏度计测定圆球在液体中的下落速率；(3) 用旋转黏度计测定液体对同心轴圆柱体相向转动的影响。本实验采用第一种方法。

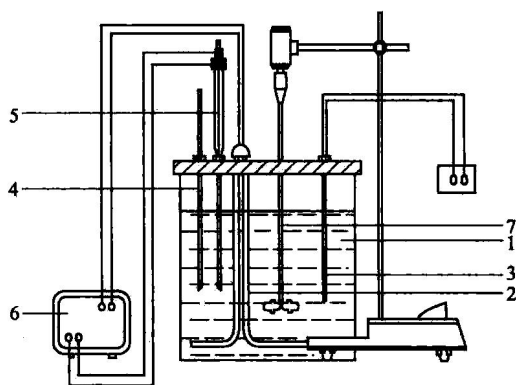


图 1-1 恒温槽装置示意图

- 1—浴槽；2—加热器；3—数显式温差计；4—温度计；
5—感温元件；6—恒温控制器；7—搅拌器

流体在毛细管里流动时黏度 η 的大小可根据泊萧叶 (Poiseuille) 公式计算。

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 l V} = \frac{\pi \rho g h r^4}{8 l V} \quad (1-2)$$

式中, η 为液体黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; p 为当液体流动时在毛细管两端间的压力差, $p = \rho g h$, Pa ; ρ 为液体的密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; g 为重力加速度, $9.8 \text{N} \cdot \text{kg}^{-1}$; h 为流经毛细管液体的平均液柱高度, m ; V 为流经毛细管的液体体积, m^3 ; r 为毛细管半径, m ; l 为毛细管长度, m 。

由于毛细管半径 r 在方程式中为 4 次方关系, 故它的测量精度极大地影响 η 的值, 一般不直接测方程式中的各物理量来计算绝对黏度, 而是测定流体对基准流体 (如水) 的相对黏度, 在已知基准流体的绝对黏度时, 可计算出被测流体的绝对黏度。

用同一黏度计在相同条件下测定两种液体的黏度时, 它们的黏度之比就等于密度与流出时间乘积之比。

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{p_1 t_1}{p_2 t_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (1-3)$$

若已知基准流体的黏度 η_1 、密度 ρ_1 , 待测流体的密度 ρ_2 , 在分别测定基准流体与待测流体流经毛细管的时间 t_1 和 t_2 后, 则可由式 (1-3) 计算待测流体的绝对黏度 η_2 , 本实验以蒸馏水为基准流体, 利用乌氏 (Ubbelohae) 黏度计 (图 1-2), 测定无水乙醇的黏度。

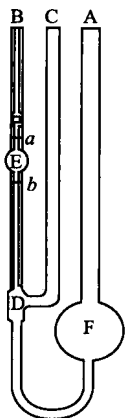


图 1-2 乌氏黏度计

三、仪器与试剂

仪器: 恒温槽 1 套 (包括玻璃槽、电动搅拌器、电加热器、感温元件、温度控制器、 $1/10^\circ\text{C}$ 标准温度计及数字式温差计各 1 件); 乌氏黏度计 1 支; $1/10$ 秒表 1 个; 洗耳球 1 个。

试剂: 蒸馏水; 无水乙醇 (A. R.)。

四、实验步骤

1. 调节恒温槽到所需温度

如图 1-1 装置恒温槽, 装好后经教师检查合格后再接通电路。温度调至 $25.0^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$, 电子继电器显示加热状态, 当温度接近 20°C 时 (18°C 时), 需调整控温仪旋钮, 寻找恒温点 (这一状态可由温度自动控制器的红绿指示灯来判断, 一般说来, 绿灯表示加热, 红灯表示加热停止)。需要注意的是在调节过程中, 不能以控温仪上调节的温度为依据, 必须以 $1/10^\circ\text{C}$ 的标准温度计为依据。

2. 恒温槽灵敏度的测定

恒温槽调节到实验温度 (25.0°C 及 30.0°C) 恒温后, 每隔 2min 记录一次温度计的读数, 每个温度约测定 30min (可与相应温度下流出毛细管时间测定实验同时做)。温度变化范围要求在 $\pm 0.15^\circ\text{C}$ 之内。

3. 测定基准液体 (水) 在 25°C 流出毛细管的时间

取乌氏黏度计 (见图 1-2) 从 A 管注入蒸馏水 10mL, 浸入恒温槽中, 垂直固定, 恒温 15min 后进行测定。在 C 管套上一乳胶管, 并用夹子夹紧使不通气, 在 B 管上也套一乳胶管, 用洗耳球把水从 F 球经 D 球、毛细管、E 球吸至 a 刻度线以上, 打开夹子, 使 C 管与大气相通, 此时 D 球液体即流到 F 球, 使毛细管以上的液体悬空, 然后使 B 管与大气相通, 则毛细管上方的液体下落, 当液面流经刻度 a 时, 立即按秒表开始记录时间, 直到液面下降

至刻度 b ，再按秒表，此即为液体流经毛细管所需的时间。重复同样的操作 3~4 次，使每次误差不超过 0.3s，取三次的平均值，即为流出时间。

4. 测定无水乙醇流过毛细管的时间

(1) 黏度计用无水乙醇洗三次、烘干。

(2) 取无水乙醇于黏度计中，在 $25.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽中恒温 15min 后测定（重复步骤 3 操作）。

(3) 依次测定 30.0°C 时无水乙醇及蒸馏水流出毛细管的时间。

(4) 实验结束后，用洗液洗一次，然后用自来水、蒸馏水洗黏度计各三次，烘干备用。

五、实验注意事项

1. 黏度计在恒温槽中必须垂直放置。

2. 用洗耳球吸取液体时注意不要有气泡，不要将液体吸入洗耳球中以免污染液体。

3. 洗或安装黏度计时注意支管 C，稍扭则易碎。

六、数据记录与处理

1. 实验记录

(1) 恒温槽温度随时间变化 见表 1-1。

表 1-1 恒温槽温度随时间变化

恒温 25°C				恒温 30°C			
t/min	T/K	t/min	T/K	t/min	T/K	t/min	T/K

(2) 流体流出时间 见表 1-2。

表 1-2 流体流出时间

室温：_____

气压：_____

体系	H_2O		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
温度	25.0°C	30.0°C	25.0°C	30.0°C
流动时间/s				
平均值/s				

2. 数据处理

(1) 以时间为横坐标、温度计读数为纵坐标，绘制出温度-时间曲线，由温度-时间曲线计算出恒温槽的灵敏度 T_s ，并对不同温度下的恒温效果做出评价。