

大学基础化学实验丛书

物理化学 实验

Experiments in
Physical Chemistry

蒋月秀 龚福忠 李俊杰 编



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

大学基础化学实验丛书

要 容 内

物理化学实验

Experiments in
Physical Chemistry

蒋月秀 龚福忠 李俊杰 编



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/蒋月秀 龚福忠 李俊杰 编. —上海:
华东理工大学出版社, 2005. 8

(大学基础化学实验丛书)

ISBN 7-5628-1726-X

I. 物... II. ①蒋... ②龚... ③李... III. 物理
化学-化学实验-高等学校-教材 IV. O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 091935 号

大学基础化学实验丛书

物理化学实验

Experiments in Physical Chemistry

蒋月秀 龚福忠 李俊杰 编

.....
策划编辑 / 文 浩

责任编辑 / 陈新征

封面设计 / 王晓迪

责任校对 / 张 波

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:www. hdlgpress. com. cn

印 刷 / 上海展强印刷有限公司

开 本 / 787×960 1/16

印 张 / 11.75

字 数 / 194 千字

版 次 / 2005 年 8 月第 1 版

印 次 / 2006 年 12 月第 2 次

印 数 / 3051—4070 册

书 号 / ISBN 7-5628-1726-X/O·144

定 价 / 18.00 元

序

广西大学化学实验中心组织编写的大学基础化学实验丛书,是一套由《无机化学实验》、《有机化学实验》、《分析化学实验》、《物理化学实验》组成的四大基础化学实验教材。它是广西大学化学化工学院化学系从事基础实验教学的教师,在实验教学经验积累的基础上,以使用多年的四大基础化学实验讲义为蓝本,经过修改与补充编写而成的。这套丛书中的综合实验融合了化学系教师科研成果的部分内容,因而颇具特色。

化学实验教学的改革在全国开展得如火如荼,改革的焦点在于通过实验提高学生的基本实验技能,培养学生的综合创新能力。基础化学实验正是培养学生基本实验技能的主要训练平台。

广西大学化学实验中心作为一个校级的公共基础实验平台,面对全校七个学院,为化学、化工、轻工、资源与环境、林学、农业科学、动物科学、生命科学、临床医学等多个学科专业的本科生开设基础化学实验。学生的人数多,面对的学科专业也多,在这种情况下通过四大基础化学实验完成基本实验技能的训练,颇具有挑战性,要牢牢地把握住实验技能训练的共性规律才能实现上述这一目的。该中心经过多年的教学实践,从容地应对了上述的挑战。现把精心策划和思考的四大基础化学实验讲义进行修改,编写成书作为系列实验教材进行出版。这不仅有利于该中心的实验教学,而且对其他兄弟院校的实验教学也有一定借鉴的意义。

选择一些编者所实践过的科研课题和研究方法,经过适当的简化,构成基础化学实验中的综合性实验,是一种值得提倡的做法。这是本套丛书的另一个特点。因为只有这样,才能使教学实验体系得到发展与更新,从而有利

于凸显实验基本方法和技能的重要性与现实性。

本套丛书的使用对象是多个学科专业的学生,在专业要求上既要兼顾化学与应用化学专业,又要兼顾其他专业,在强调与关注实验基本方法和技能之共性方面做得较好。相信本套丛书会受到广大师生的欢迎,取得预期的效果。



2005年8月于康乐园

前言

本教材由绪论、实验部分和附录 3 部分组成。绪论部分主要介绍实验的目的与要求、误差分析和实验数据的表达方法。实验部分包括化学热力学、电化学以及化学动力学、界面化学与胶体化学以及结构化学等方面的 22 个实验,分为验证性、综合性和设计性实验 3 大类。每个实验按目的与要求、基本原理、仪器与试剂、实验步骤、数据记录和处理以及思考题等层次编写。实验附录部分包括实验的安全防护、常用的实验技术、实验常用仪器的使用方法以及实验常用数据汇集。

本教材是在原《物理化学实验》(第二版)(广西大学 211 建设教材,负责人陈希慧)的基础上,指导实验的老师根据学生实验反馈的信息和部分实验仪器更新的情况,对原教材内容提出了修改意见,主要由蒋月秀、龚福忠及李俊杰修订而成。

参加本教材编写的还有:陈希慧、李成海、张慧玲、范闽光、周锡波、李斌、李启辉、许雪棠、薛红、余在华和黄燕梅。

因水平有限,本实验教材难免有不当之处,敬请读者指正。

编 者

2005 年 8 月

目 录

■ 第一章 绪 论

第一节 物理化学实验的目的与要求	1
一、实验前的预习	1
二、实验操作	1
三、实验报告	2
第二节 误差分析	2
一、研究误差的目的	2
二、误差的种类	3
三、准确度和精密度	4
四、误差的表示方法	5
五、可疑观测值的取舍	6
六、间接测量结果的误差——误差传递	6
七、有效数字与测量结果的正确记录	7
八、误差分析应用举例	9
第三节 物理化学实验数据的表达方法	10
一、列表法	10
二、图解法	10
三、实验数据的方程表示法	14

■ 第二章 实验部分

第一节 化学热力学	17
-----------------	----

■ 物理化学实验	
实验一 燃烧热的测定	17
实验二 液体饱和蒸气压的测定	23
实验三 双液系气-液平衡相图的绘制	27
实验四 差热分析	32
第二节 电化学	40
实验五 原电池电动势的测定	40
实验六 电势-pH 曲线的测定	46
实验七 银在氢氧化钾溶液中的电化学行为研究	51
实验八 铅蓄电池及其电极充放电曲线的测定	55
实验九 铁的极化和钝化曲线的测定	58
第三节 化学动力学	63
实验十 蔗糖转化反应速率常数的测定	63
实验十一 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	68
实验十二 丙酮碘化反应速率常数的测定	71
实验十三 分解反应平衡常数的测定	75
实验十四 酸化膨润土的制备及其催化活性评价	80
第四节 界面化学与胶体化学	85
实验十五 液体黏度的测定	85
实验十六 黏度法测大分子化合物的相对分子质量	88
实验十七 变性淀粉的物理化学性质表征	93
实验十八 电导法测定离子型表面活性剂的临界胶束浓度	100
实验十九 最大气泡法测溶液的 surface 张力	103
实验二十 Washburn 动态渗透压力法测定粉体接触角	108
第五节 结构化学	111
实验二十一 磁化率的测定	111
实验二十二 分子偶极矩的测定	119

■ 附录

附录 I 物理化学实验的安全防护	124
------------------------	-----

.....	目 录	■
附录Ⅱ 常用的物理化学实验技术	130	
一、温度的测量与控制技术	130	
二、真空技术	146	
附录Ⅲ 物理化学实验常用仪器的使用方法	152	
一、福廷式气压计	152	
二、DP-A 型精密数字压力计	153	
三、常用压缩气体钢瓶	154	
四、万用电表	156	
五、阿贝折光仪	157	
六、DDB-303A 型电导率仪	159	
七、UJ33D-2 型数字电位差计	161	
八、SWQ 智能数字恒温仪控制器	162	
九、PGM-II 数字小电容测试仪	162	
附录Ⅳ 物理化学实验常用数据汇集	164	
一、国际单位制(SI)	164	
二、实验常用的物理化学数据表	167	
■ 参考文献	175	

第一章

绪 论

第一节 物理化学实验的目的与要求

物理化学实验的主要目的是使学生初步了解物理化学的实验研究方法,掌握物理化学的基本实验技术。通过正确测量、记录实验数据,运用物理化学基本理论,正确处理实验数据,分析实验现象和实验结果,加深对物理化学基本理论的理解,增强解决实际化学问题的能力。

物理化学实验课程,对培养学生独立从事科学研究工作能力具有重要的作用。为了达到学习该课程的目的与要求,保证课程质量,对学生物理化学实验课程学习的基本要求如下。

一、实验前的预习

学生在实验前应认真仔细阅读实验内容,了解实验的目的、原理、所用仪器的构造和使用方法,了解实验操作过程。在预习的基础上写出实验预习报告。预习报告内容包括实验目的、实验仪器与试剂、实验数据记录表格、预习中遇到的问题和实验步骤中的注意事项(往往对测量结果和仪器产生重要影响)。预习报告写在实验记录本上,实验时交给指导教师检查。

二、实验操作

在实验过程中,严格地按实验操作规程认真进行实验。记录实验现象及数据必须真实、准确,不能随意更改,实验数据尽可能以表格形式整齐地记录在实验记录本上。在实验过程中要勤于思考,细心观察实验现象,及时发现并设法解决实验中出现的各种问题。完成实验后,将测量数据交指导教师检查签字。

三、实验报告

写实验报告是本课程的基本训练,它将使学生在实验数据处理、作图、误差分析、问题归纳等方面得到训练和提高,为今后写科学研究论文打下基础。实验报告的书写要求字迹清楚整洁,作图和数据处理规范。

物理化学实验报告一般包括:实验目的、实验原理、实验操作步骤、数据处理及结果与讨论等。

(1) 实验目的要求简要地说明实验方法及研究对象。

(2) 实验原理应简要地用文字、公式和图概述。

(3) 实验步骤简要地用文字分点概述,仪器装置用简图表示,并注明各部分的名称。

(4) 数据处理要写出计算公式,并注明公式中所需的已知常数值,同时举一个计算例子,注意各种数值的单位;实验数据尽可能以表格形式表达,每一表格标题要有名称,每项数据要在数据表头标出单位及量纲;作图按实验数据表达方法中的作图方法进行,图要有标题,并端正地粘贴在实验报告上。

(5) 结果与讨论的内容可包括对实验现象的分析和解释,以及对原理、操作、仪器设计和实验误差等问题的讨论与建议。

第二节 误差分析

一、研究误差的目的

物理化学实验以测量物理化学变化过程中物理量的变化为基本内容,通过对所测数据的合理处理,验证某些重要的规律,或得出一些实验结论,来了解研究体系的物理化学性质与化学反应之间的关系。

在物理量的实际测量中,无论是直接测量的量,还是间接测量的量(由直接测量的量通过公式计算得到的量),由于测量方法以及外界条件等因素的影响,使得测量值与真值(或实验平均值)之间存在一个称为“测量误差”的差值。

由于误差无法消除,研究误差的目的是要在一定条件下得到更接近于真

实值的最佳测量结果,并确认结果的不确定程度。在实验前估算各测量值的误差,为正确选择实验方法、选用精密度相当的仪器、降低成本、缩短实验时间以及获得预期的实验效果提供基本保证。因此,除了认真仔细地进行实验外,还要具备正确表达实验结果的能力。仅提供报告结果而不同时指出结果的不确定程度的实验是没有价值的。正确的误差概念对正确表达实验结果非常重要。

二、误差的种类

根据误差的性质和来源,可将测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差。

1. 系统误差

在相同条件下,对某一物理量进行多次测量时,测量误差的绝对值和符号保持恒定(总比真值大或小),这种测量误差称为系统误差。产生系统误差的原因有以下几点。

(1) 实验方法的理论依据有缺陷,或实验条件控制不够严格,或测量方法本身受到限制。如根据理想气体状态方程测量某种蒸气分子的质量时,由于实际气体对理想气体的偏差,若不采用外推法,测量结果总比实际分子的质量高。

(2) 仪器的灵敏度不够高,或仪器装置精度有限,试剂纯度不符合要求等。

(3) 个人习惯性误差,如读数、计时的误差等。

系统误差决定了测量结果的准确度。系统误差可通过校正仪器刻度、改进实验条件、提高药品纯度、修正计算公式等方法减少或消除。但有时系统误差的存在很难确定,通常需要用几种不同的实验方法或改变实验条件来确定。

2. 偶然误差

在相同实验条件下,多次测量某一物理量时,每次的测量结果都不会完全相同,它们围绕着某一数值无规则地变动,误差的绝对值和符号无规则地变动,这种测量误差称为偶然误差。产生偶然误差的原因可能有:

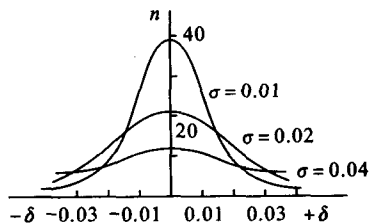


图 1-1 偶然误差正态分布曲线

- (1) 实验者对仪器最小分度值的估读,每次很难相同;
- (2) 测量仪器的某些元部件性能变化;
- (3) 影响测量结果的某些实验条件的控制。

偶然误差在测量时不可能消除,也无法估计,但它一般服从正态分布的统计规律。若以横坐标表示偶然误差 δ ,纵坐标表示偶然误差出现的次数 n ,可得到图 1-1。其中 σ 为标准误差(标准误差 σ 的定义见四)。

由图中曲线可见:① σ 愈小,分布曲线愈尖锐,即实验测量数据中,偶然误差小的数据出现的概率大;② 分布曲线对纵坐标呈轴对称,即误差分布具有对称性,说明误差出现的绝对值相等,且正负误差出现的概率相等。当测量次数 n 无限多时,偶然误差的算术平均值趋于零:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{\delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i = 0 \quad (1)$$

因此,要减小偶然误差,对被测物理量进行多次重复测量,以提高测量的精密度。

3. 过失误差

实验者在实验中出现失误所造成的误差。如数据读取、记录及计算错误或实验条件失控导致的数据误差。只要实验者细心操作,这类误差完全可以避免。

三、准确度和精密度

准确度指测量值与真实值符合的程度。测量值越接近真实值,准确度越好。精密度指多次测量某一物理量时,其数值的重现性。重现性好,精密度高;但精密度高,准确度不一定好;相反,若准确度高,精密度一定高。如三位实验者在相同的实验条件下测出的三组数据(A)、(B)和(C)有不同的精密度和准确度,见图 1-2 (A)组数据精密度高,但准确度差;(B)组数据离散,精密度和准确度都不好;(C)组数据的精密度高,且接近真实值 $\chi_{真}$,故准确度也高。

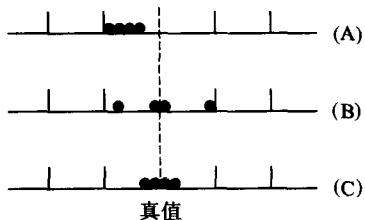


图 1-2 精密度与准确度

● —— 实验测定值

真实值一般是不可知的,通常以几种正确的测量方法和经校正过的仪

器,进行多次测量所得物理量的算术平均值或文献手册上的公认值作为真实值使用。

四、误差的表示方法

1. 绝对误差和相对误差

$$\text{绝对误差}(\delta_i) = \text{测量值}(\chi_i) - \text{真值}(\chi_{\text{真}}) \quad (2)$$

$$\text{绝对偏差}(d_i) = \text{测量值}(\chi_i) - \text{平均值}(\bar{x}) \quad (3)$$

$$\text{平均值(算术平均值)}\bar{x}; \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4)$$

χ_i 为第 i 次测量值, n 为测量次数。一般, $\chi_{\text{真}}$ 用 $\bar{x}$ 代替, 而误差和偏差也不加以区别, 统一称之为“误差”。

$$\text{相对误差} = \frac{\delta_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (5)$$

绝对误差的单位与被测量的物理量单位相同, 相对误差无因次, 故不同物理量的相对误差可以互相比较, 在比较各种被测物理量的精密度或评定测量结果的品质时, 采用相对误差更合理。

2. 平均误差和标准误差

$$\text{平均误差} \bar{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\delta_i| \quad (6)$$

$$\text{平均相对误差} = \frac{\bar{\delta}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (7)$$

标准误差(或均方根误差) σ 的定义为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n \delta_i^2} \quad (8)$$

其中 $(n-1)$ 称为自由度, 是独立测定的次数减去在处理这些测量值时所用外加关系条件的数目, 当测量次数 n 有限时, 式(4)为外加条件。

用标准误差表示精密度比用平均误差或平均相对误差更为优越。用平均误差评定测量精度的优点是计算简单, 缺点是可能把质量不高的测量给掩盖了。而

用标准误差表示时,测量误差平方后,较大的误差能更显著地反映出来,更能说明数据的分散程度。因此,要精确地计算测量误差时,大多采用标准误差。

五、可疑观测值的取舍

在对原始数据的处理中,对可疑测量数据进行取舍的一种简便判断方法如下叙述。

根据概率论,大于 3σ 的误差出现的概率只有 0.3%,通常把 3σ 的数值称为极限误差。当测量次数很多时,若有个别测量数据误差超过 3σ ,则可舍弃。此判断方法不适用测量次数不多的实验。对测量次数不多的实验,先略去可疑的测量值,计算测量数据的平均值和平均误差 $\bar{\delta}$,再算出可疑值与平均值的偏差 d ,若 $d \geq 4\bar{\delta}$ (出现这种测量值的概率约 0.1%),此可疑值可舍去。

注意:舍弃测量值的数目不能超出测量数据总数的 1/5。在相同条件下测量的数据中,有几个数据相同时,这种数据不能舍去。

六、间接测量结果的误差——误差传递

物理化学实验进行的测量大多为间接测量,即需将实验测量的数据代入一定的函数关系式进行计算,才能获得需要的结果。显然,计算会将测量误差传递到最终的结果。实验测量数据的准确度会影响最终结果的准确度。

1. 平均误差和相对平均误差的传递

设直接测量的物理量为 x 和 y ,其平均误差分别为 Δx 和 Δy ,最终结果为 u ,其函数关系为: $u = f(x, y)$,将 u 微分,则

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy$$

u 的相对平均误差:

由于 Δx 和 Δy 的值都很小,可以用其代替上式中的 dx , dy ,得

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y |\Delta x| + \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x |\Delta y| \quad (9)$$

部分函数的平均误差计算公式列于表 1-1。

2. 间接测量结果的标准误差计算

设函数关系同上节: $u = f(x, y)$,则标准误差为:

$$\sigma_u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x^2 \sigma_y^2} \quad (10)$$

表 1-1 部分函数的平均误差计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$u = x + y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \left(\frac{ dx + dy }{x + y} \right)$
$u = x - y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \left(\frac{ dx + dy }{x - y} \right)$
$u = xy$	$\pm (y dx + x dy)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y} \right)$
$u = x/y$	$\pm \left(\frac{y dx + x dy }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y} \right)$
$u = x^n$	$\pm (nx^{n-1} dx)$	$\pm \left(n \frac{ dx }{x} \right)$
$u = \ln x$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} \right)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x \ln x} \right)$

部分函数的标准误差计算公式列于表 1-2。

表 1-2 部分函数标准误差计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$u = x \pm y$	$\pm \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$	$\pm \left(\frac{1}{ x \pm y } \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2} \right)$
$u = xy$	$\pm \sqrt{y^2 \sigma_x^2 + x^2 \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = x/y$	$\pm \frac{1}{y} \sqrt{\sigma_x^2 + \frac{x^2}{y^2} \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = x^n$	$\pm nx^{n-1} \sigma_x$	$\pm \frac{n \sigma_x}{x}$
$u = \ln x$	$\pm \frac{\sigma_x}{x}$	$\pm \frac{\sigma_x}{x \ln x}$

七、有效数字与测量结果的正确记录

表示测量结果的数值,其位数应与测量精密度一致。如称得某物的重量为 $(1.3235 \pm 0.0004)\text{g}$, 1.323 是完全确定的,末位的 5 不确定。于是前面 4 位数字和第 5 位不确定的数字一道被称为有效数字。记录和计算时,要注意有效数字的位数,如果一个数据未记录其不确定度(即精密度)的范围,严格地说,这个数据含义不清。一般认为最后一位数字的不确定范围为 ± 3 。

间接测量的最终结果需运算才能得知,运算过程涉及有效数字位数的确

定问题,有效数字位数的确定有如下规则。

1. 有效数字的表示法

(1) 误差一般只有一位有效数字,最多不得超过两位。

(2) 任何一个测量数据,其有效数字的位数与误差位数一致。例如:记为 1.24 ± 0.01 是正确的,记为 1.241 ± 0.01 或 1.2 ± 0.01 ,意义就不明确了。

(3) 一般采用指数表示法表示有效数字的位数,如: 1.234×10^3 , 1.234×10^{-1} , 1.234×10^{-4} , 1.234×10^5 都是 4 位有效数字。 $0.000\ 123\ 4$,也表示有 4 位有效数字,但是数字 123 400 则无法说明有效数字的位数,采用指数记数法不存在这一问题。

2. 有效数字运算规则

(1) 用四舍五入规则舍弃不必要的位数。当数字的首位大于或等于 8 时,可以多算一位有效数字,如 8.31 可在运算中看成是 4 位有效数字。

(2) 加减运算时,各数小数点后所取的位数与其中最少位数者对齐,如:

$$0.12 + 12.232 + 1.458 = 0.12 + 12.23 + 1.46 = 13.81$$

(3) 在乘除运算中,保留各数的有效位数不超过位数最少的有效数字。

例如: $1.576 \times 0.0182 \div 81$, 其中 81 有效位数最低,但由于首位是 8,故可看作是 3 位有效数字,所以其余各数都保留 3 位有效数字,则上式变为: $1.58 \times 0.0182 \div 81$, 最后结果保留 3 位有效数字。

对于复杂的运算,先进行加减,然后再乘除,在计算过程中,若考虑四舍五入造成的误差积累可能会影响最终结果,可多保留一位有效数字,但最终结果仍保留适当的有效数字位数。

(4) 计算式中的常数如 π 、 e 或 $\sqrt{2}$ 等一些从手册查出的常数,可按计算需要确定有效数字位数。

(5) 对数运算中所取的对数位数(对数首数除外)与测量数据的有效数字位数相同。

(6) 在整理最后结果时,须对测量结果的有效数字位数进行处理。表示误差的有效数字最多 2 位。当误差的第一位数为 8 或 9 时,只须保留一位。测量值的末位数应与误差的末位数对齐。例如:

$$\begin{aligned} \text{测量结果: } X_1 &= 1\ 001.77 \pm 0.033, X_2 = 237.464 \pm 0.127, \\ X_3 &= 124\ 557 \pm 878 \end{aligned}$$