

物理化學實驗

編著者 ■ 陳敦禮・林弘敏
林子方・丁幸一



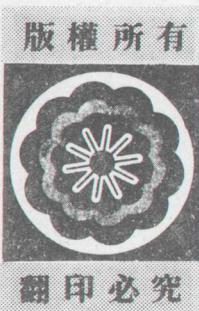
新學識文教出版中心
工專用書編輯委員會

編行

物理化學實驗

執筆者 ■ 陳敦禮・林弘敏
林子方・丁幸一

編輯者 ■ 新宇誠文教出版中心
工專用書編輯委員會



行政院新聞局出版事業登記證

■局版臺業字第0980號■

物理化學實驗

■執筆者：陳敦禮・林弘敏
林子方・丁幸一

■編輯者：工專用書編輯委員會

■發行人：李畔

■出版者：新學識文教出版中心

台北市新中街10巷7號
郵撥帳號：109262

■連絡處：台北市民生東路920-1號
編輯部 電話：7656502 7656992

■校勘者：林弘敏

■印刷所：新學識文教出版中心

中華民國67年7月初版

基 價 3元0角

● 科技為現代學術中心

● 工業為國家圖存利器。

● 工科大專為科技與工業的接點；

● 教學同仁于此接點散發無限光、熱！

● 教材則為發射光、熱的「能源」。

願 工科大專教學同仁，

更多、更廣泛的參與我們

合作編著、出版的行列：

『協力開發「能源」，

『光探學術遠景，

『照亮國家前途』！

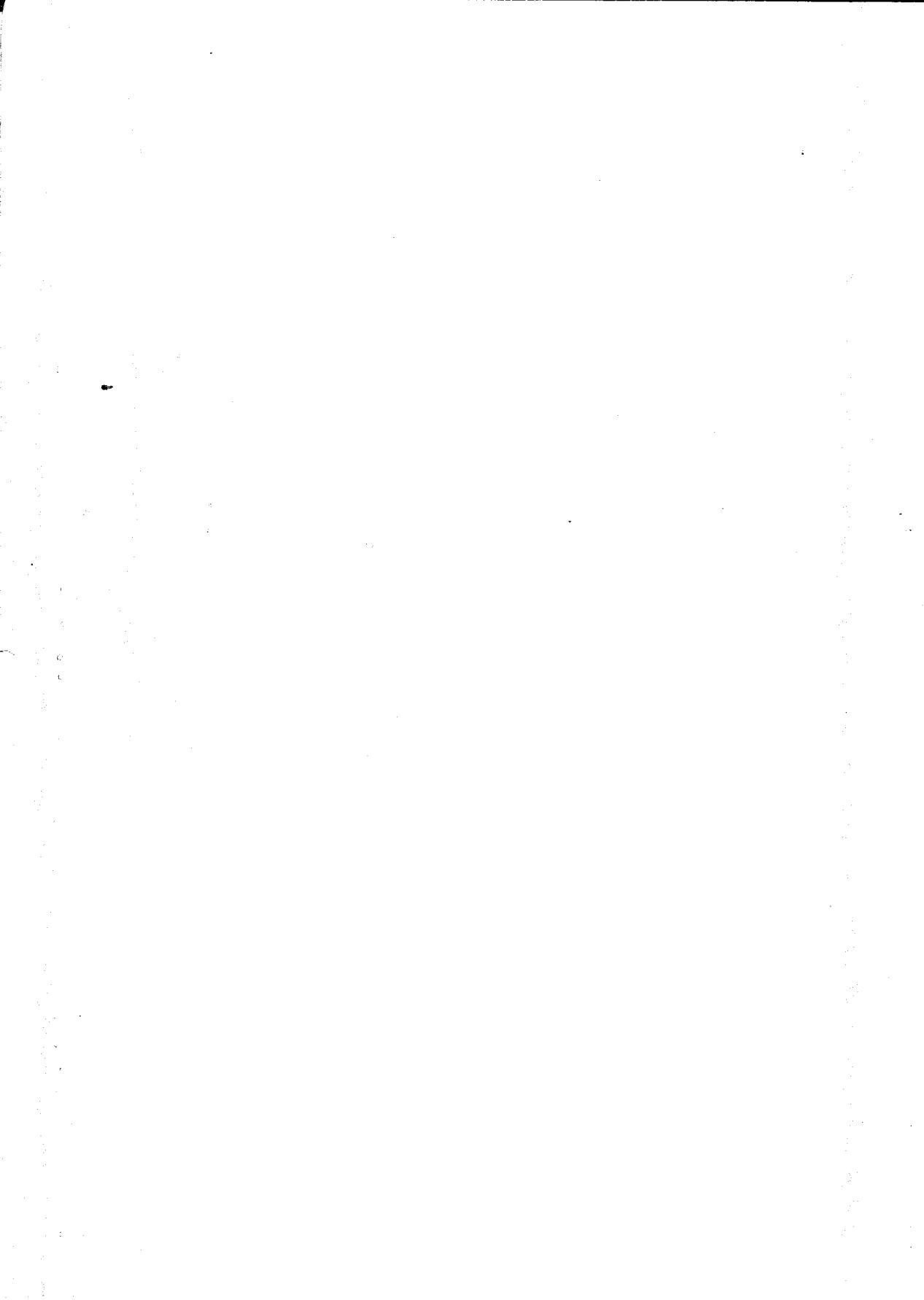
■化工組編輯委員 ■

| | | | |
|-----|-----|-----|-----|
| 丁幸一 | 易賢仕 | 胡躋賢 | 葉明國 |
| 王茂齡 | 林素蘭 | 唐幼華 | 葉玉莉 |
| 王世斌 | 林子方 | 莊旭程 | 葉尚武 |
| 王應瓊 | 林正雄 | 陳敦禮 | 鄧禮堂 |
| 毛光興 | 林弘敏 | 陳慶成 | 劉熾章 |
| 田福助 | 林德培 | 陳成 | 劉燕春 |
| 甘炳陽 | 林啓明 | 陳寶瑞 | 儲三陽 |
| 江彰吉 | 吳瀧川 | 陳玉惠 | 謝榮華 |
| 何武雄 | 吳振嶽 | 郭坤土 | 戴瑞益 |
| 何清釗 | 郁仁貽 | 曹福寶 | 譚蕩波 |

(依姓氏筆劃為序)

編 輯 大 意

- 本書遵照教育部65(6)年6(7)月頒布五(二)年制專科學校化學工程科「物理化學實驗」而編著。可供有關科系教學及參考之用。
- 本書與「物理化學」一書相呼應；兩書由合編人通力協作一氣呵成。
- 本實驗教本，除求理論與實際之印證，使學者對得自「物理化學」之知識，有更深刻、更具體之了解，及在認識有關儀器，觀察、整理、解釋有關實驗結果等方面有所裨益外，對學生研習探討精神之啟發、手腦并用，明敏精準習性之養成，亦予注意。
- 本書之編輯，雖已盡心盡力，但疏誤恐仍難免；誠盼各方惠予匡正是所感盼！



目 錄

| | |
|-----------------------|----|
| 實驗 1 液體密度之測定 | 9 |
| 實驗 2 蒸氣密度之測定 | 15 |
| 實驗 3 表面張力之測定 | 17 |
| 實驗 4 液體黏度之測定 | 21 |
| 實驗 5 沸點上升法測定分子量 | 27 |
| 實驗 6 凝固點下降法求分子量 | 33 |
| 實驗 7 聚合物分子量之測定 | 39 |
| 實驗 8 中和熱之測定 | 43 |
| 實驗 9 溶解熱之測定 | 47 |
| 實驗 10 液體蒸氣壓之測定 | 51 |
| 實驗 11 溶解度之測定 | 55 |
| 實驗 12 溶質於互不溶解二溶媒間之分配率 | 57 |
| 實驗 13 熔點測定 | 61 |
| 實驗 14 二成分系之液液平衡 | 63 |
| 實驗 15 二成分系之汽液相平衡 | 67 |

| | | |
|-------|-------------------|-----|
| 實驗 16 | 二成分系之固液平衡 | 71 |
| 實驗 17 | 三成分系之液液平衡 | 75 |
| 實驗 18 | 醋酸酯類之加水分解速度（一次反應） | 79 |
| 實驗 19 | 醋酸乙酯之皂化速度（二次反應） | 85 |
| 實驗 20 | 過氧化氫之分解 | 89 |
| 實驗 21 | 法拉第定律之驗證 | 93 |
| 實驗 22 | 導電度之測定 | 97 |
| 實驗 23 | 電池之電動勢及單極電位之測定 | 103 |
| 實驗 24 | 離子輸率之測定 | 109 |
| 實驗 25 | pH 值之測定與弱酸解離常數之測定 | 115 |
| 實驗 26 | 電脈 - 血清之分析 | 119 |
| 實驗 27 | 分解電壓之測定 | 125 |
| 實驗 28 | 溶液中之吸附 | 129 |
| 實驗 29 | 紙色層分析法 | 131 |
| 實驗 30 | 折射率之測定 | 135 |

實驗 1 液體密度之測定

■ 原 理

任何物質的密度可定義為每單位體積所含的質量。若其質量為 M ，其所佔有的體積為 V ，則其密度 d 為

$$d = \frac{M}{V} \quad (1-1)$$

密度為有因次的物理量，可以克／公分³ (g/cm^3)、磅／呎³ (lb/ft^3) … … 等等不同單位表示之。一定量的任何物質，其質量應等於每分子的質量 m 和分子數目 n 的乘積。即 (1-1) 式可改為

$$d = \frac{n \cdot m}{V} \quad (1-2)$$

對於固體或液體，同體積的物質在定溫定壓下，並不一定含有同數的分子，故同體積的兩種物質的密度比為

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{n_1 \times m_1}{n_2 \times m_2} \quad (1-3)$$

(1-3) 式中表示兩種不同液體的密度之比和他們各自的分子質量和分子數目之間的關係。兩種液體的分子，即使有相同的質量，兩者的密度也可能不同。如同量數的有機化合物皆具有相同的分子的質，但其密度則不一致。液體的密度與分子

的質量和在一定體積內分子堆積緊密的程度成正比，後者與分子的大小，形狀以及分子之間特別吸引力有關。

比重 (specific gravity) 為另一種常用的無因次物理量。一種液體的比重定為其密度與某一種選定的標準物質的密度之比值。設 d_B 為標準物質 B 之密度， d_A 為液態物質 A 的密度，則該物質的比重 S 為

$$S = \frac{d_A}{d_B} \quad (1-4)$$

一般而言，物質 A 和標準物質 B 具有不同的熱膨脹係數，故比重隨着溫度之變異而改變。若水在 4°C 選為標準，因此時水的密度等於 1，則物質對於 4°C 之水的比重和其密度具有相等的數值。

本實驗是以比重瓶 (pycnometer) 測定液體的密度。

■ 實驗裝置及藥品

〔裝置〕 pycnometer 比重瓶一個；溫度計一支；恒溫槽一座（恒溫範圍： $0 - 100^{\circ}\text{C}$ ）；橡皮管一截（或以吸球代之）。

〔藥品〕 蒸餾水，酒精或其他液體。

■ 實驗步驟

pycnometer 比重瓶的正確體積首先必須加以測定。其方法為在已知溫度下裝入蒸餾水於比重瓶而稱水重，然後由當時水的密度而求出比重瓶的體積。比重瓶的體積通常以 10 至 25 毫升為最宜，因為在此範圍內秤重的誤差非常小。實驗之前比重瓶必須用溫肥皂水洗濯，再以清水沖洗數次，而後裝入重鉻酸鉀洗液。約半小時後倒出洗液，再用蒸餾水清洗乾淨，然後將其倒置於過濾紙上，使水流乾，再用空氣吹乾之。

完全乾淨的比重瓶，很小心地秤其重量 W_1 至 ± 0.0001 克。然後裝入剛剛蒸餾過的蒸餾水，裝法為如圖 1-1 在 a 端接上一小段橡皮管，b 端浸入蒸餾水中。

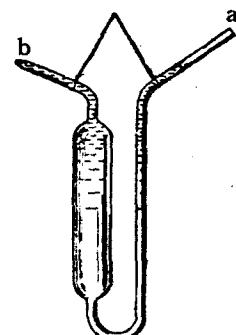


圖 1-1 Pycnometer 比重瓶

從 a 端的橡皮管吸氣，使水被吸進瓶中，直至水充滿至兩端的刻度，然後置比重瓶於恒溫槽中，其溫度已事先調至 $25.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。約 20 分鐘之後如水之表面超過刻度，可用濾紙吸掉過量的水，確實使液面與兩端刻線吻合。最後移去比重瓶，用布擦乾，秤水重為 W_2 。

倒掉蒸餾水，使用前述方法徹底洗濯比重瓶，等其完全吹乾之後，稱空瓶之重量，設為 W_3 。 W_3 與 W_1 值之差異必須在 ± 0.0002 毫克之內。然後以同法裝入待測之液體，稱其重為 W_4 。

■ 實驗數據及計算

根據實驗所得的數據我們可算出待測液體對水之比重 S 為

$$S = \frac{d_{\text{lig}}}{d_w} = \frac{W_4 - W_3}{W_2 - W_1} \quad (1-5)$$

d_{lig} 為待測液體之密度， d_w 為水之密度。若水與液體的實驗是在不同溫度完成的，設前者是在溫度 t_1 而後者在溫度 t_2 ，則該液體之比重為

$$S(t_2/t_1) = S(t_1/t_1) \times \frac{d_{w_1 t_1}}{d_{w_2 t_2}} \quad (1-6)$$

(1-6) 式中， $S(t_1/t_2)$ 為在同溫下之比重， $d_{w_1 t_1}$ 和 $d_{w_2 t_2}$ 各為水在溫度 t_1 與 t_2 時之密度。

倘若我們欲求得更精確的密度數值，對空氣的浮力必須加以校正。設比重瓶之體積為 V ，則

$$V = \frac{W_2 - W_1}{d_w} = \frac{W_4 - W_3}{d_{\text{lig}}}$$

除去空氣浮力，水的真實重量 W_w (真空) 為

$$W_w (\text{真空}) = (W_2 - W_1) - \frac{d_{air}}{d_b} (W_2 - W_1) + d_{air} V$$

或 $W_w (\text{真空}) - d_{air} V = (W_2 - W_1) (1 - \frac{d_{air}}{d_b}) \quad (1-7)$

〔藥品〕 待測試液如苯、乙醚和丙酮等低於 100°C 之有機化合物。

■ 實驗步驟

實驗裝置如圖 2-1。裂開之軟木塞 D 有一孔可容 Victor M'eyer 管插入。在實驗開始前滴定管 G 和平衡管 H 務需架直。兩管須裝入適量的水。當空氣進入 G 管，H 管予以降低以避免溢流。當水蒸氣由發生裝置進入 F 管時，塞子 A 必須拿開。假定 Victor Meyer 管 E 含有水蒸氣或以前實驗殘留下來的蒸氣，以空氣吹乾之。E 管的底部放一些玻璃棉用以打破小玻璃泡。

以塞子 A 密閉 Victor Meyer 管可能使 G 管中之水位移動，但溫度達到平衡時水位即可維持一定。整個實驗裝置必須沒有漏氣的現象。如儘量降低 H 管，而滴定管 G 的水位讀數不隨時間而改變，即可大概確定該裝置沒有漏氣。

裝待測試液於 Victor Meyer 玻璃泡裡。裝法如下：裝液體之前秤玻璃泡之空重，用火焰燒熱玻璃泡，然後使毛細管端浸入該試液，液體自然被吸進。使毛細管端朝上。搖一搖毛細管使被吸進的液體掉至玻璃泡裡。再熱玻璃泡，液體的蒸氣將會驅走空氣。上述步驟重複數次直到泡內液體的量足以排出約 20 至 40 ml 的空氣。液體裝足之後封閉毛細管，秤玻璃泡與斷裂的毛細管的總重。此減去原來玻璃泡的空重即為液體的質量。

移去塞子 A，使 G 管中之水位近於刻度的最高點，記錄其讀數。切破玻璃泡之毛細管尖端，迅速丟入 E 管中，塞子 A 立刻關緊。此時 T 型接管必須與外界斷路。此時由水蒸氣發生裝置通水蒸氣於 F 管以蒸發 E 管中的試液。當液體蒸發時，平衡管 H 必須降低以避免壓力差的形成而造成漏氣。當 G 管中空氣的體積不再增加時，適當地調整水位之後記錄滴定管的讀數。同時紀錄滴定管中空氣的溫度和當時的大氣壓力。

進行另一次實驗之前必須吹進空氣於 E 管，以除去管中所有殘留液。

■ 計 算

所排除的空氣體積即為在當時壓力和溫度時試液之蒸氣的體積。因 Victor Meyer 管與 G 管中的空氣含有飽和水蒸氣，故為精確計算計，氣壓計所示的壓力應對當時溫度的水蒸氣加以校正。由測得的體積、壓力以及試液的質量，根據 (2-2) 式可求得試液之蒸氣密度。

(1-7) 式中 d_{air} 為空氣的密度， d_b 為秤錘之密度。

同理，除去空氣之浮力，液體之真實重量 W_{lig} (真空) 為

$$W_{lig} \text{ (真空)} = (W_4 - W_3) - \frac{d_{air}}{d_b} (W_4 - W_3) + d_{air} V$$

或 $W_{lig} \text{ (真空)} - d_{air} V = (W_4 - W_3) (1 - \frac{d_{air}}{d_b}) \quad (1-8)$

(1-7) 式與 (1-8) 相除得

$$\frac{W_w \text{ (真空)} - d_{air} V}{W_{lig} \text{ (真空)} - d_{air} V} = \frac{W_2 - W_1}{W_4 - W_3} \quad (1-9)$$

若在同一溫度下測定水及液體之密度，則由 (1-9) 式

$$\frac{d_w V - d_{air} V}{d_{lig} V - d_{air} V} = \frac{W_2 - W_1}{W_4 - W_3}$$

消去 V 則成

$$\frac{d_w - d_{air}}{d_{lig} - d_{air}} = \frac{W_2 - W_1}{W_4 - W_3}$$

整理之，即可得

$$d_{lig} = \frac{W_4 - W_3}{W_2 - W_1} d_w - \frac{d_{air} (W_4 + W_1 - W_3 - W_2)}{W_2 - W_1}$$

空氣的密度通常為 0.0012 克／毫升。但為精確計算，密度隨着溫度，壓力和相對濕度的變化必須加以考慮。設測空氣密度時之溫度為 $t^{\circ}\text{C}$ ，壓力為 $P_{mm} \text{ Hg}$ ，和相對濕度為 H ，則空氣之密度為

$$d_{air} = \frac{0.001293}{1 + 0.00367 t} \times \frac{(p - t)}{760}$$

$$k = 0.0038 H P_{H_2O}^t$$

$P_{H_2O}^t$ = $t^{\circ}\text{C}$ 時之水蒸氣在 mm 水銀柱高。

實驗 2 蒸氣密度之測定

■ 原 理

亞佛加厥定律告訴我們在定壓定溫下同體積的不同氣體含有相等的分子數。它意涵在理想氣體方程式〔(2-1)式〕中的氣體常數R為一般性常數，與氣體之本質毫無關係。

$$PV = nRT \quad (2-1)$$

(2-1)式中n為莫耳數。一般實際氣體或蒸氣在普通壓力與溫度下，並不完全遵循理想氣體定律。惟有氣體的壓力或密度趨近於零時，始遵守(2-1)式。

(2-1)式可改寫為

$$PV = \frac{g}{M} RT$$

$$\text{或 } d = \frac{g}{V} = \frac{PM}{RT} \quad (2-2)$$

(2-2)式中d為氣體之密度，M為氣體之分子量，g為氣體在體積V內之質量。假定氣體的密度為已知，由(2-2)式亦可求得該氣體的分子量。

本實驗係利用Victor Meyer裝置測定蒸氣密度。其精確度高於Dumas法，但其實驗裝置比較複雜。本實驗首先使待測液體完全蒸發，其所產生的蒸氣排除同體積的空氣，空氣的體積才由一氣體滴定管收集測定之。Victor Meyer法廣泛應用於測定蒸氣密度。其實驗裝置歷經多次的改良以增加其準確性和操作的簡

易度。它亦可以用以測定在高溫時的蒸氣密度。本實驗所使用的裝置和實驗程序儘
求簡單。待測液體的沸點最好在水沸點 20°C 以下。

■ 實驗裝置及藥品

〔裝置〕 長約 80 公分的 Victor Meyer 管一支；管徑較 Victor Meyer 管約大三倍的玻璃管一支以作蒸氣槽；水蒸氣發生裝置一座；50 ml 或 100 ml 之氣體滴定管一支；平衡管一支；溫度計一支；壓力計一支；T 字型活塞一個；Victor Meyer 玻璃泡數個。

Victor Meyer 玻璃泡以下法作成：取一根管徑 6 mm 玻璃管以火焰加熱，同時不斷轉動，然後向兩方拉成管徑約 1 mm 毛細管 10 cm 長。切斷成兩半。一端附有吹口的橡皮管接上該玻璃管，用火焰燒熱毛細管尖端，使其變為熔化的小球，迅速移去火焰，在玻璃管的另一端吹氣使毛細管端形成一大約 3 至 5 mm 直徑的小泡。然後另一端加熱拉成很細的毛細管（直徑大約 0.2 mm）。小玻璃泡至毛細管端約 4 至 5 公分，過長部分切斷之。

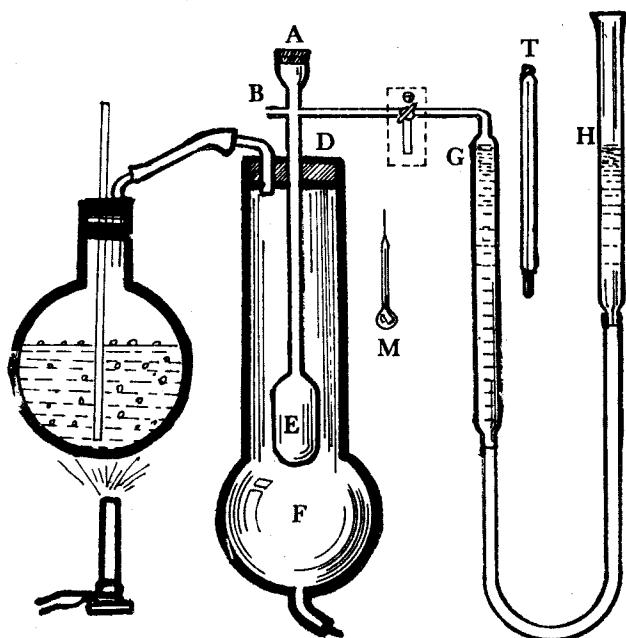


圖 2-1 Victor meyer 裝置