

新编 物理化学实验

XINBIAN WULI HUAXUE SHIYAN

陈晓霞 李国祥 李松波 主编



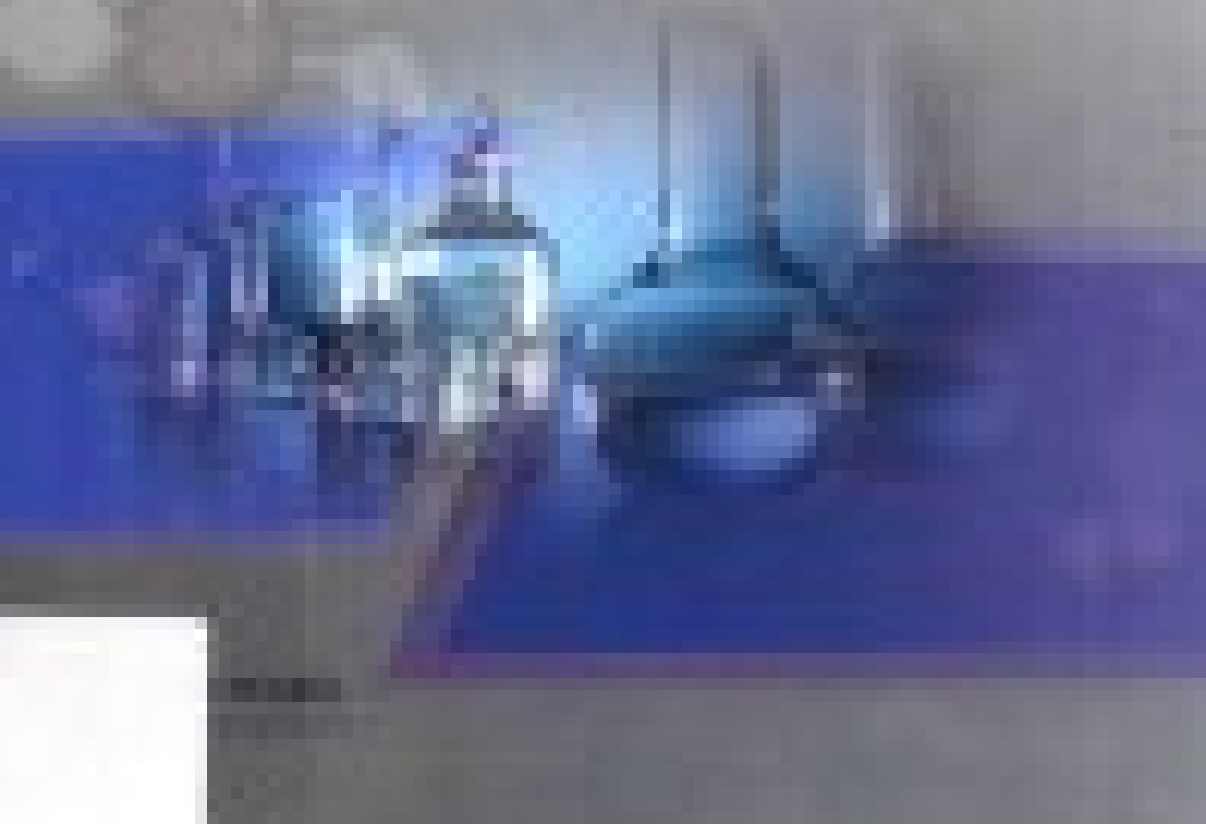
大学出版社

ing and Technology Press

新编 物理化学实验

GENERAL PHYSICAL CHEMISTRY EXPERIMENTS

第三版 杨文治 李维德 李维德 主编



新编物理化学实验

主 编 陈晓霞 李国祥 李松波

中国矿业大学出版社

（京）00.00 作 者 宝

（书）00.00 作 者 宝

内 容 简 介

本教材是在现行《物理化学实验》的基础上进行修订的,基本保留原版特色,对原有实验予以筛选、精炼、调整。全书共分四个部分:绪论、实验技术、实验内容和附录,含 18 个实验和 4 种实验技术,教材编写精炼,重点突出。书后附有各类物理化学实验参考数据。

本书可作为高等学校化学、化工类专业物理化学实验课程教材,也可供冶金、地质、环境和生物等相关专业使用。

图书在版编目(CIP)数据

新编物理化学实验/陈晓霞,李国祥,李松波主编.

徐州:中国矿业大学出版社,2014.2

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2275 - 6

I. ①新… II. ①陈… ②李… ③李… III. ①物理
化学—化学实验—高等学校—教材 IV. ①O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 025786 号

书 名 新编物理化学实验

主 编 陈晓霞 李国祥 李松波

责任编辑 潘俊成

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×960 1/16 印张 7.75 字数 326 千字

版次印次 2014 年 2 月第 1 版 2014 年 2 月第 1 次印刷

定 价 16.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

本教材是在我院试用多年的《物理化学实验》教材基础上,结合近年来国内外物理化学实验的发展现状和最新科学研究成果整合编辑而成。

全书共分四个部分:绪论、实验技术、实验内容和附录,含18个实验和4种实验技术,既可以保证化学化工类专业物理化学实验教学需求,也可以满足冶金、材料、环境、地质等工科类专业“物理化学实验”课程的要求。教材编写精炼,重点突出,书后附有各类物理化学实验参考数据,以方便师生实验数据处理。

本书由内蒙古科技大学基础化学实验教学示范中心陈晓霞、李国祥、李松波任主编,郭小惠、王丽也参加了本书的编写工作。具体编写分工为:第一章绪论及实验一~三由李国祥编写;第二章实验技术及实验四~八由陈晓霞编写,实验九~十一由李松波编写,实验十二~十五由王丽编写,郭小惠负责实验十六~十八及附录的编写。全书由李国祥策划和统稿。

本教材是工科院校化学化工类以及其他相关专业学生的实验教材,也可供从事化学实验的工作人员学习和参考。

本教材在编写过程中得到了内蒙古科技大学教务处领导和化学与化工学院领导的大力支持和帮助,教材中吸收和借鉴了一些兄弟院校实验教材改革的成果与内容,在此表示真诚的谢意。

作 者

2014年1月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 物理化学实验目的与要求	1
第二节 实验测量误差与误差的计算	3
第三节 实验数据的表达与处理	6
第二章 实验技术	8
第一节 温度的测量与控制	8
第二节 压力的测量与控制	15
第三节 光学测量及应用	17
第三章 实验内容	24
实验一 恒温槽的调节及液体黏度的测定	24
实验二 燃烧焓的测定	26
实验三 最大泡压法测定溶液的表面张力	33
实验四 溶解热的测定	36
实验五 化学反应摩尔焓变的测定	42
实验六 中和热的测定	44
实验七 配合物组成和不稳定常数的测定	47
实验八 纯液体饱和蒸气压的测定	52
实验九 凝固点降低法测定摩尔质量	55
实验十 双液系气液平衡相图	60
实验十一 原电池电动势的测定	63
实验十二 离子迁移数的测定	70
实验十三 胶体的制备及电泳	74
实验十四 旋光法测定蔗糖水解反应速率常数	76

实验十五	电导法测定醋酸电离度和电离常数	80
实验十六	电导法测定乙酸乙酯皂化反应速率常数	87
实验十七	偶极矩的测定	91
实验十八	B-Z 振荡反应	96

第四章 附录 部分物理化学常用数据表 101

附表一	水在不同温度下的密度	101
-----	------------------	-----

附表二	水的表面张力	102
-----	--------------	-----

附表三	KCl 溶液的电导率	103
-----	------------------	-----

附表四	30.0 °C 下环己烷(A)-乙醇(B)二组分系统的折射率	104
-----	--------------------------------------	-----

附表五	水的黏度	104
-----	------------	-----

附表六	甘汞电极的电极电势与温度的关系	104
-----	-----------------------	-----

附表七	相对国际原子质量表	105
-----	-----------------	-----

第一章 绪 论

第一节 物理化学实验目的与要求

一、实验目的

物理化学实验是在无机化学、分析化学和有机化学实验基础上开设的一门独立基础实验课程。开设物理化学实验课的主要目的是：

- ① 使学生掌握物理化学实验中常见的物理量(如温度、压力、电性质、光学性质等)的测量原理和方法;熟悉物理化学实验常用仪器和设备的操作与使用,从而能够根据所学原理与技能选择和使用仪器,设计实验方案,为后继课程的学习及今后的工作打下必要的实验基础。
- ② 培养学生观察实验现象,能够正确记录和处理实验数据,并具备进行实验结果的分析和归纳以及书写规范、完整的实验报告等能力,养成严肃认真、实事求是的科学态度和作风。
- ③ 验证所学的有关基础理论,巩固和加深对物理化学的基本概念、基本原理的理解,增强学生对解决实际化学问题的能力。

二、实验要求

物理化学实验整个过程包括实验前预习、实验操作、数据测量和书写报告等几个步骤,为达到上述实验目的,基本要求如下:

- (1) 实验前——充分预习
学生应事先仔细阅读实验内容,了解实验的目的要求、原理、方法,明确实验所需要测量的物理量,了解一些特殊测量仪器的简单原理及操作方法,在预习中应特别注意影响实验成败的关键操作。
在此基础上写出预习报告,预习报告应包括实验的简单原理和步骤、操

作要点和记录数据的表格。无预习报告者,不得进行实验。

(2) 实验中——认真实验

在动手进行实验前,指导教师应对学生进行考查,不合格者,由教师酌情处理,甚至可取消其参加本次实验;然后让学生检查实验装置与试剂是否符合实验要求,合格后方可进行实验。

实验过程中,要求操作准确,观察现象仔细,测量数据认真,记录准确、完整、整洁;要开动脑筋,善于发现和解决实验中出现的問題;实验时,应保持安静,仔细地认真地完成每一步骤的操作。

实验完成后,应将实验原始数据交给教师审查合格后,再拆实验装置;如果数据不合格,必须补做或重做。最后,实验原始记录需经指导教师检查签字。

实验结束后,应将玻璃仪器洗净,所有仪器应恢复原状,排列整齐,经教师检查后,方可离开实验室。

(3) 实验后——正确撰写实验报告

写出合乎规范的实验报告,对学生加深理解实验内容、提高写作能力和培养严谨的科学态度具有十分重要的意义。实验报告的内容包括:实验目的、简明原理(包括必要的计算公式)、仪器装置示意图、扼要的实验步骤和操作关键、数据记录与处理、实验结果讨论。

实验数据尽可能采用表格形式,作图必须用坐标纸,数据处理和作图应按误差分析有关规定进行。如用计算机处理实验数据,则应附上计算机打印的记录。讨论内容包括:对实验过程中特殊现象的分析和解释、实验结果的误差分析、实验的改进意见、实验应用及心得体会等。

三、实验讲座

物理化学实验讲座是本实验课程的一个重要环节,包括物理化学实验的基本要求、实验内容及技术等方面。系统讲授物理化学实验方法及技术,可以使学生在具体实验训练的基础上,对物理化学研究方法有更全面的了解。按照物理化学实验的学习方法、安全保护、数据处理、文献查阅、实验设计思想等基本要求,分成若干次讲座,使学生结合每个实验反复练习,严格要求,将真正有助于提高学生的动手能力。

四、实验考核

学实验考核是本实验课程一个必不可少的环节,主要包括平时每个实验的考核和学期总考核两部分。平时的实验考核主要侧重对学生实验基本技能的训练和实验素质的培养,学期总考核主要侧重对学生综合能力的考查。

第二节 实验测量误差与误差的计算

在物理化学实验中,通常是在一定的条件下测量某系统的一个或几个物理量,然后用计算或作图的方法求得另一些物理量的数值或验证规律。怎样选择适当的测量方法?怎样估计所测得结果的可靠程度?怎样对所得数据进行合理的处理?这是实验中经常遇到的问题。因此,要做好物理化学实验,必须进行正确的测量以及对数据进行合适的处理。

一、系统误差、偶然误差和过失误差

在任何一类测试中,都存在一定误差,即测量值与真实值之间存在一定的差值。根据误差的性质和来源,可以把测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差。

(1) 系统误差

在指定的测量条件下,多次测量同一量时,如果测量误差的绝对值和符号总是保持恒定,使测量结果永远偏向一个方向,那么这种测量误差称为系统误差。系统误差产生的原因有以下几个因素。

① 仪器误差:例如仪器零位未调好,引进零位误差;温度计、移液管、滴定管的刻度不准确;仪器系统本身的问题等等。

② 测量方法的影响:采用了近似的测量方法或近似公式,例如根据理想气体状态方程计算被测蒸气的摩尔质量时,由于真实气体对理想气体的偏差,不用外推法求得摩尔质量总比实际的摩尔质量大。

③ 环境因素的影响:由测量环境的温度、湿度、压力等对测量数据的影响。

④ 化学试剂纯度不够的影响。

⑤ 测量者个人的习惯性误差:例如有人对颜色不敏感,滴定时化学计量点总是偏高或偏低;读数时眼睛的位置总是偏高或偏低等等。

系统误差不能通过增加测量次数加以消除,通常用几种不同的实验技术或实验方法、改变实验条件、调换仪器、提高试剂的纯度等以确定有无系统误差的存在,确定其性质,然后设法消除或减小,以提高测量的准确度。

(2) 偶然误差

偶然误差是指在相同的实验条件下多次测量同一物理量时,其绝对值和符号都以不可预料的方式变化着的误差。偶然误差在实验中总是存在,无法完全避免。偶然误差服从几率分布,如在同一实验条件下对同一物理量测量时,实验数据的分布符合一般统计规律,即误差的正态分布。误差的正态分布具有以下特性:

① 对称性:绝对值相等的正误差和负误差出现的几率几乎相等。

② 单峰性:绝对值小的误差出现的几率大,而绝对值大的误差出现的几率小。

③ 有界性:在一定的实验条件下的有限次测量中,误差的绝对值不会超过某一界限。

由此可见,在一定的实验条件下,实验偶然误差的算术平均值随着测量次数无限增加而趋近于零。

因此,为了减少偶然误差的影响,在实际测量中常常对一个物理量进行多次重复测量以提高测量的精密度和再现性。

(3) 过失误差

出于实验者的粗心,如标度看错、记录写错、计算错误所引起的误差,称为过失误差。

这类误差无规则可寻,必须要求实验者细心操作,过失误差是可以完全避免的。

二、平均误差、标准误差和或然误差

在一定条件下对某一个物理量进行 n 次测量,所得的结果为 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 其算术平均值为 $\bar{x}$, 那么单次测量值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 的偏差程度就称为测量的精密度。精密度表示各测量值之间的相近程度,表示方法一般有三种:平均误差、标准误差和或然误差。

(1) 平均误差

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

(2) 标准误差

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

(3) 或然误差

$$p = 0.6745s$$

或然误差的意义是：在一组测量中若不计正负号，误差大于 p 的测量值与误差小于 p 的测量值，各占测量次数的一半。

平均误差的优点是计算比较简便，但可能把质量不高的测量值掩盖掉。标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差比较灵敏，因此它是表示精密度的较好方法，在近代科学中经常采用标准误差。

测量结果的精密度常用 $(\pm s)$ 或 $(\pm d)$ 来表示， s 或 d 值越小表示测量精密度越高。

三、精密度和准确度

在定义上，测量的准确度与测量的精密度是有区别的。准确度是指测量偏离真值的程度，而精密度是指测量偏离平均值的程度。

偶然误差小，数据重复性好，测量的精密度就高。系统误差和偶然误差都小，测量值的准确度就高。在一组测量中，尽管精密度很高，但准确度并不一定很好；相反，准确度好的测量值，精密度一定很高。

四、实验的测量误差

在物理化学实验中，有些物理量是能够直接测量的，但大多数的物理量不能直接测量，而是通过对另一些可直接测得的物理量数值按照一定的公式加以运算才能得到，这称为间接测量。在间接测量中，每个直接测量的误差都会影响最后结果的误差。

如果知道直接测量的误差对最后结果产生的影响，就可以了解哪一方面的测量是实验结果误差的主要来源；如果事先预定了最后结果的误差限度，则各直接测定值可允许的最大误差也可断定，据此就可以决定应该如何选择合适精密度的测量工具与之配合。但是，如果盲目地使用精密仪器，不考虑相对误差，不考虑仪器的相互配合，则非但不能提高测量结果的准确度，反而徒然枉费精力，浪费仪器、药品。

第三节 实验数据的表达与处理

实验数据的表示主要有三种方式:列表法、作图法和数学方程式法。

一、列表法

将实验数据列成表格,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与物理量符号相乘的形式,并为异号。

④ 表格中表达的数据顺序为:由左列右,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。

二、作图法

作图法可更形象地表达出数据的特点,如极大值,极小值,拐点等,并可进一步用图解求积分、微分、外推、内插值。作图应注意如下几点:

- ① 图要有图名,例如“ $\ln K_q - 1/T$ 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 坐标轴,自变量为横轴,函数为纵轴。
- ④ 适当选择坐标比例,以能表达出全部有效数字为准。
- ⑤ 无特殊需要,不必从坐标轴原点作标度起点,从略低于最小的测量值的整数开始,这样能充分利用坐标纸,使全图分布均匀。
- ⑥ 在轴旁注明该轴变量的名称及单位,在纵轴的左面和横轴的下面注明刻度,实验名称不应写在坐标轴旁或代表点旁。
- ⑦ 代表点:将测得数量的各点绘于图上,在点的周围画上○、×、□、△等

符号,其面积的大小应代表测量的精确度,若测量的精确度大,则符号应小些,反之则大些。在一张图纸上作有数组不同的测量值时,各组测量值的代表点应用不同的符号表示,以示区别,并需在图上注明。

⑧ 曲线:用曲线尽可能接近实验点,但不必全部通过各点,只要各点均匀地分布在曲线两侧邻近即可。一般原则为:曲线两旁的点数量近似相等;曲线与点间的距离尽可能小;曲线两侧各点与曲线距离之和接近相等;曲线应光滑均匀。

⑨ 曲线上作切线:一般用镜像法,若在曲线的指定点作切线,可取一平而薄的镜子,使其垂直于图面,并通过曲线上待作切线的点 P ,然后让镜子绕 P 点转动,注意观察镜中曲线影像,当镜子转到某一位置,使得曲线与其影像刚好平滑地连成一条曲线时,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。

三、数学方程式法

物理化学实验的数据处理往往是先把数据列成表格,然后将表格中的数据绘制成图,再将图中 $x-y$ 之间的关系用数学方程式表示出来,由方程式解出实验结果。显然,要寻求拟合实验的数据,首先要选择一个适当的函数关系式,其次确定函数关系式中各参数的最佳值。

当不能确定实验数据的函数关系式时,通常先利用实验数据作图,根据图形判断其函数关系式。如果事先已知或者通过作图方式得到函数关系式,就可以利用实验数据根据函数关系式进行数学拟合,得到函数关系式中各参数的最佳值。

在所有的函数关系式中,把实验数据拟合成二元一次线性方程要比其他函数关系式容易和简单。这不仅因为线性方程易于进行数学处理,而且还易于作图,并且可以直接从图上确定直线方程式中的各参数。

例如二元一次线性方程:

$y = mx + b$ 式中,参数 m 为斜率; b 为截距。

在许多情况下,将所列数据作图时,并非都是直线。但是,有时通过某些数学处理,可以将其转化成二元一次线性方程,此过程称为曲线的直线化。

第二章 实验技术

第一节 温度的测量与控制

在物理化学实验中,有的实验需要在高温($300\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$)下进行,有的实验需要在低温下操作,有的实验需要在恒定的温度下进行,有的实验则需要在匀速升温下进行,这就涉及系统温度的测量与控制。

一、温标

度量温度高低的标尺称为温标。目前在物理化学实验中常使用的温标为热力学温标和摄氏温标。

热力学温标的单位为 K。在 610.62 Pa 下,纯水的三相点温度为 273.16 K 。

摄氏温标的单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。在 101.325 kPa 下,水的冰点为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$,沸点为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,两点之间等分为 100 个间隔,每个间隔定为 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

热力学温标所指示的温度 T 与摄氏温标所指示的温度 t 之间的换算公式为:

$$T(\text{K}) = 273.15 + t(^{\circ}\text{C}) \quad (2-1)$$

二、温度计

通常利用测量液体的体积或物质的电阻等变化来指示温度。在物理化学实验中常采用水银温度计、电阻温度计、热电偶温度计来测量系统的温度。

(一) 水银温度计

1. 水银温度计的种类

水银温度计是实验中常采用的一种温度计,按其刻度和量程范围的不同,可分为:

① 常用温度计:分为 $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、 $0^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、 $0^{\circ}\text{C}\sim 360^{\circ}\text{C}$ 等量程,最小分度为 1°C 。

② 成套温度计:量程为 $-40^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$,每支量程为 30°C ,最小分度为 0.1°C 。

③ 精密温度计:其量程分 $9^{\circ}\text{C}\sim 15^{\circ}\text{C}$ 、 $12^{\circ}\text{C}\sim 18^{\circ}\text{C}$ 、 $15^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ 等,最小分度为 0.01°C ,常用于量热实验。在测定水溶液凝固点降低时,还使用量程为 $-0.5^{\circ}\text{C}\sim 0.5^{\circ}\text{C}$,最小分度为 0.01°C 的温度计。

④ 贝克曼温度计:此种温度计测温端的水银量可以调节,用以测量系统的温度变化值,其温差量程为 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$,最小分度为 0.01°C 。

⑤ 石英温度计:用石英做管壁,其中充以氦气或氩气,最高温度可测到 800°C 。

2. 水银温度计的校正

水银温度计由于水银膨胀的非线性变化,测温端储存水银的玻璃球变形、压力效应、刻度不均匀等原因,会造成测量误差;另外,因温度计上的水银柱露出系统外而造成露茎误差。为此,在使用水银温度计进行准确的测量时,必须进行校正。一般水银温度计的校正方法有以下几种。

(1) 示值校正

由标准温度计上测得的读数与所使用温度计上读数间的差值为所使用温度计的刻度校正值。严格地说,不同的刻度范围有不同的刻度校正值。如某温度计在 80°C 左右时,示值校正值 $\Delta t_{\text{示}} = 0.12^{\circ}\text{C}$,则当使用该温度计测量时,温度计读数 $t_{\text{观}} = 79.91^{\circ}\text{C}$,则测量系统的正确温度 t 应为:

$$t = t_{\text{观}} + \Delta t_{\text{示}} = 79.91^{\circ}\text{C} + 0.12^{\circ}\text{C} = 80.03^{\circ}\text{C}$$

示值校正的方法:可以把温度计与标准温度计进行比较,也可以利用纯物质的相变点标定校正。

(2) 露茎校正

水银温度计有“全浸没”和“部分浸没”两种,“部分浸没”的温度计通常在背面刻有浸入深度的标记。常用的水银温度计为“全浸没”温度计。只有当水银球与水银柱全部浸入被测的系统中,“全浸没”温度计的读数才是正确的。但在实际使用中,往往有部分水银柱露在系统外,造成读数误差,因此需要进行露茎校正。

露茎校正的方法:在测量温度计旁放一支辅助温度计,辅助温度计的水银球应置于测量温度计露茎高度的中部(见图 2-1)。露茎校正公式为:

$$\Delta t_{\text{露}} = aL(t_{\text{观}} - t_0) \quad (2-2)$$

式中, $\Delta t_{\text{露}}$ 为系统的露茎校正值; t_0 为辅助温度计上的读数; L 为水银柱露出系统外的长度(用度数表示); a 为水银对玻璃的相对膨胀因子, $a = 0.00016$ 。

综上所述,需要用水银温度计精密测量系统的温度 t 时(误差小于 $\pm 0.01^\circ\text{C}$),应作如下校正:

$$t = t_{\text{观}} + \Delta t_{\text{示}} + \Delta t_{\text{露}} \quad (2-3)$$

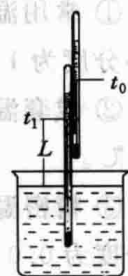


图 2-1 温度计的露茎校正

水银温度计在使用中应注意:

- ① 根据测量系统精度选择不同量程、不同精确度的温度计。
- ② 根据需要对温度计进行校正。
- ③ 温度计插入系统后,待系统与温度计之间热传导达平衡后(一般为几分钟)再进行读数。
- ④ 如需改变温度,则从水银柱上升的方向读数为好,而且在各次读数前轻击水银温度计,以防水银粘壁。
- ⑤ 水银温度计由玻璃制成,容易损坏,不允许将水银温度计作搅棒使用。

1. 热电偶温度计

一般由热电偶及测量仪表两部分组成,其间用导线相连接,测量温度范围为 $-200^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 。在高温测量中,普遍使用热电偶温度计。

1. 测量原理与线路图

热电偶是利用两种金属的热电势为测温参数来测量温度的。当两种不同的金属 A 、 B 构成一闭合回路(见图 2-2),若两接点温度不同($T \neq T_0$)时,则在回路中会产生电势差。两接点间温差越大,则产生的电势差也越大。这种电势差称为温差电势或热电势。实验证明,当 A 、 B 两种材料确定后,热电势仅与 T 、 T_0 值有关。 A 、 B 两种金属导体的组合称为热电偶,可作为温度计。

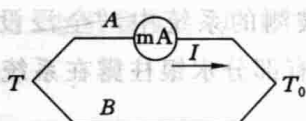


图 2-2 热电势的产生