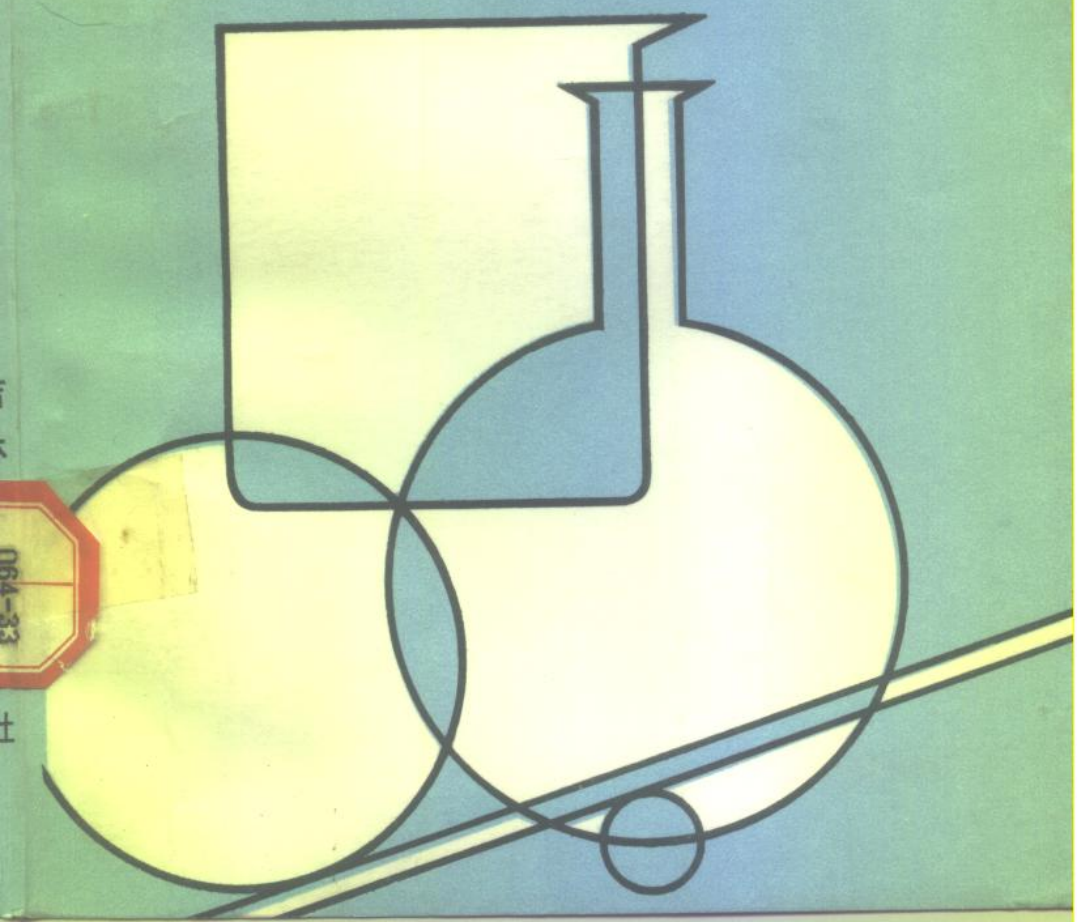


物理化学实验

● 王彩霞 石佩华 潘延旺 黄东律

● 吉林大学出版社



0600-33

1111

366569

物理化学实验

王彩霞 石佩华 等编
潘延旺 黄东律

吉林大学出版社

物理化学实验

王彩霞 石佩华 等编
潘延旺 黄东律

责任编辑: 陈铮

封面设计: 孙鸿

吉林大学出版社出版
(长春市东中华路29号)

吉林省新华书店发行
长春市第四印刷厂印刷

开本: 850×1168毫米 1/32

1992年12月第1版

印张: 7.375

1992年12月第1次印刷

字数: 182千字

印数: 1—2 000册

ISBN 7-5601-1295-1/O·144

定价: 2.50元

前 言

本书是在吉林大学物理化学实验讲义的基础上，结合多年来物理化学实验教学经验，从实际出发并参考了目前国内外物化实验教材整理编写的。

全书共分三章。

第一章绪论。主要介绍实验安全知识和物化实验中测量误差及数据的表达。

第二章实验内容和典型仪器的使用方法。实验内容包括化学热力学、动力学、电化学、表面性质和胶体化学、结构化学五个方面共27个实验。一般选作18~22个实验，选修实验内容另有安排。每个实验按目的、原理、仪器与药品、实验步骤、数据处理、思考题、参考资料等顺序编写。对典型仪器的原理与正确使用方法单独以附录形式加以介绍，附在每个实验后面，以便查阅。

第三章介绍部分物理化学常用数据。

本教材由王彩霞、石佩华、潘延旺、黄东律同志整理编写，最后由杨永华教授审阅了全书并提出了修改意见；在编写过程中，始终得到了吉林大学出版社陈铮老师的热情帮助与大力支持，在此一并致谢。

由于我们的水平有限，缺点与错误在所难免，诚恳希望同行和读者批评指正。

编 者

1992. 9

目 录

第一章 绪论	(1)
一、学生实验须知.....	(1)
二、物理化学实验误差及数据表达.....	(5)
第二章 实验内容和仪器的使用方法	
实验一 恒温槽的装配及其性能测试.....	(20)
附录 温度的测量.....	(27)
实验二 燃烧热的测定.....	(35)
附录 高压钢瓶使用注意事项.....	(41)
实验三 液体饱和蒸气压的测定.....	(43)
附录 气压计的结构及其使用方法.....	(46)
实验四 凝固点降低法测分子量.....	(49)
实验五 偏摩尔体积的测定.....	(53)
附录 密度测定.....	(57)
实验六 双液体系统沸点 - 成分图的绘制.....	(61)
附录 阿贝折光仪.....	(65)
实验七 金属相图.....	(71)
实验八 三组分体系等温相图的绘制.....	(77)
实验九 差热分析.....	(80)
实验十 用分光光度法测定弱电解质的电离常数.....	(88)
实验十一 平衡常数的测定——氨基甲酸铵的分解.....	(94)
附 录 化学纯氨基甲酸铵的制备.....	(98)

实验十二	色谱法测定无限稀溶液的活度系数	(100)
附 录	实验十二中的有关数据	(107)
实验十三	一级反应——过氧化氢的催化分解	(108)
实验十四	一级反应——蔗糖水解反应速率常数的测定	(115)
附 录	旋光仪	(119)
实验十五	二级反应——乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	(123)
附 录	DDS-11 型电导仪	(126)
实验十六	复杂反应——丙酮碘化反应	(129)
附 录	72型光电分光光度计使用说明	(133)
实验十七	原电池电动势的测定	(135)
附 录	常用电极、标准电池、盐桥、检流计	(141)
实验十八	交流电桥法测电解质溶液的电导	(149)
实验十九	电动势与温度关系的测定	(153)
实验二十	氢过电位	(157)
附 录	UJ-25 型电位差计的工作原理及其使用方法	(162)
实验二十一	液体表面张力的测定——最大气泡法	(166)
实验二十二	静态重量法测定固体物质比表面	(174)
附 录	真空技术	(181)
实验二十三	粘度法测高分子化合物的分子量	(189)
实验二十四	胶体的制备及电泳	(196)
实验二十五	偶极矩的测定	(200)

实验二十六	磁化率的测定.....	(207)
实验二十七	核磁共振法绘制三组分体系相 图.....	(212)
附 录	JNM-PMX60Si 型核磁共振波 谱仪使用方法.....	(215)
第三章	部分物理化学常用数据表.....	(221)

第一章 绪 论

一、学生实验须知

(一) 实验室安全知识

1. 防止触电

人体通过50Hz的交流电1mA就有感觉,10mA以上使肌肉强烈收缩,25mA以上则呼吸困难,甚至停止呼吸,100mA以上则使心脏的心室产生纤维性颤动,以致无法救活。直流电在通过同样电流的情况下,对人体也有相似的危害。

(1) 不经教师允许,不得随意开启实验室总电闸。离开实验室前,关闭总电闸,拔掉实验台上各插头。

(2) 操作电器时,手必须干燥。因为手潮湿时,电阻显著减小,容易引起触电。

(3) 一切电源裸露部分都应有绝缘装置,所有电器设备的金属外壳应接上地线。

(4) 不能用试电笔去试高压电。

(5) 如果遇到有人触电,应首先切断电源,然后进行抢救。

(6) 使用仪器时,注意要求的电源是交流电、直流电、三相电还是单相电及电压的大小。

2. 防止化学药品中毒

大多数化学药品都具有不同程度的毒性。毒物可以通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体内。因此,防毒的关键是要尽量地杜绝和减少毒物进入人体。

(1) 实验前应了解所用药品的毒性、性能和防护措施。

(2) 防止煤气管、煤气灯漏气，使用完煤气后一定要把煤气闸门关好。

(3) 苯、四氯化碳、1, 2-二氯乙烷、乙酸乙酯、丙酮、乙醚等的蒸气会引起中毒，虽然它们都有特殊气味，但吸久后会使人嗅觉减弱，必须引起重视。

(4) 用移液管吸取有毒、有腐蚀性液体时，必须用洗耳球，严禁用口吸取。有些药品能穿过皮肤进入体内，应避免直接与皮肤接触。

(5) 不得在实验室内喝水、抽烟、吃东西。饮食用具不得带到实验室内，以防毒物沾染。离开实验室时要洗净双手。

(6) 为了防止汞蒸气中毒，汞不能直接露于空气中，在装有汞的容器中应在汞面上加水或其它液体复盖。

(7) 一切倒汞操作，一律在浅磁盘中进行（盘中装水）。

(8) 若万一水银温度计打破，有汞掉在地上、桌上或水槽等地方，应尽可能地用吸尿管将汞珠收集起来，再用能生成汞齐的金属片，如 Zn、Cu，在汞溅落处多次扫过。最后用硫磺粉覆盖在有汞溅落地方，并摩擦之，使汞变为 HgS ，亦可用 KMnO_4 溶液使汞氧化。

(9) 手上有伤口，切勿接触汞。

3. 防火

物质燃烧需具备三个条件：可燃物质、氧气或氧化剂以及一定的温度。

(1) 使用有机溶剂时室内不应有明火，用后要及时回收处理，切不要倒入下水道，以免积聚引起火灾等。

(2) 水是常用的灭火物质，它可以降低燃烧物质的温度，并且形成“水蒸气雾”能在相当长时间内阻止空气接触燃烧物质，但能否用水灭火要做具体分析。

(3) 易燃液体，如：比重比水轻物质切不可用水。最好用

泡沫灭火剂或防火毯。

(4) 电气设备或带电系统着火, 应先拉开电闸, 切断电源, 再用砂土、干粉灭火器或 CCl_4 灭火器等灭火, 决不能用水或泡沫灭火器来灭电火, 因为它们导电。

(5) 可燃性的气体和空气的混合物, 当两者的比例处于爆炸极限时, 只要有一个适当的热源诱发, 将引起爆炸着火。因此应尽量防止可燃性气体散失到室内空气中, 保持室内通风良好。在操作大量可燃气体时, 应严禁使用明火, 严禁电火花产生。

4. 防水

有时因故停水而水门没有关闭, 当来水后实验室内又无人, 发生水灾事故。因此离开实验室前应检查水、电、煤气开关是否关好。

(二) 实验目的与要求

物理化学实验课是继无机化学实验、分析化学实验和有机化学实验之后的一门基础实验课, 它综合了化学领域中各分支所需要的基本研究工具和方法。物理化学实验的主要目的: 第一, 使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能, 从而能够根据所学原理设计实验、选择和使用仪器; 第二, 锻炼学生观察现象、正确记录数据和处理数据、分析实验结果的能力, 培养严肃认真、实事求是的科学态度和作风; 第三, 验证所学的原理, 巩固、加深对物理化学原理的理解, 提高学生对物理化学知识灵活运用能力。

为了达到上述目的, 必须对学生进行正确的严格的基本操作训练和提出明确的要求。实验过程的具体要求分三步

第一, 实验前的准备

1. 实验前必须充分预习, 了解本实验的目的, 掌握实验所依据的基本理论, 明确要测量和记录的数据, 了解所用仪器的构造和操作规程, 做到心中有数。

2. 写出预习报告, 其内容包括: 实验目的和原理, 把实验时要记录的数据详细地设计一个原始数据记录表, 这个表应反映出操作过程。预习报告在实验前交教师检查。

第二, 实验过程

1. 进入实验室后按编号到指定的实验台, 先按实验台上的标牌核对仪器。

2. 不了解仪器使用方法时, 不得乱试, 不得擅自拆卸仪器, 仪器装置安好后, 必须经过教师检查无误, 方能进行实验。

3. 遇有仪器损坏, 应立即报告, 检查原因, 并登记损坏情况。

4. 严格按实验操作规程进行, 不得随意改动, 若确有改动的必要, 事先应取得教师的同意。

5. 记录数据要求完全、准确、整齐清楚。所有数据应记在记录本上, 不要只拣好的记; 记录本应编页码, 不得撕页, 不得用铅笔或红笔记录, 不要将数据写在小纸片上或者再抄一遍。要采用表格形式记录数据。不能随意涂抹数据。如发现某个数据确有问题, 应该舍弃时, 可用笔轻轻圈去或划一横再写出正确数据。应注意养成良好的记录习惯。

6. 充分利用实验时间, 观察现象, 记录数据, 分析和思考问题, 提高学习效果。

7. 实验完毕, 应将数据交教师审查合格后, 再拆实验装置, 如数据不合格需补做或重做。

8. 整理好仪器, 经老师检查后方可离开实验室。

第三, 实验报告的写作

1. 认真写实验报告, 内容可分: 目的、简单原理、实验数据、结果处理、作图、讨论等项。学生应把重点放在对实验数据的处理和讨论上, 讨论内容包括: 对实验过程中现象的分析和解释、实验结果的误差分析, 对实验进一步改进的意见以及实验后的心得和体会等。

2. 搞清数据处理的原则、方法、步骤及数据应用的单位, 仔细地计算, 正确表达数据结果。处理数据应每人独立完成, 不得抄写或者合写一份报告。

3. 实验报告是整个物理化学实验中主要的一项工作。我们反对粗枝大叶、错误百出、字迹潦草, 而要求写报告过程中开动脑筋、钻研问题、耐心计算、仔细写作, 使每份报告都合乎要求。

二、物理化学实验误差及数据的表达

物理化学实验研究体系的物理化学性质与化学反应间的关系, 并以测量体系的物理量为基本内容。同时还要将所得数据加以归纳整理, 找出变量间的规律。在测量时, 由于所用仪器、测量方法、条件控制和实验者观察局限等因素的影响, 都会使测量值与真值之间存在着一个差值, 称为测量误差。实践表明一切实验测量的结果都具有这种误差, 严格说来真值是无法测得的。只有了解误差的种类、起因和性质才可帮助我们抓住提高实验准确性的关键、突破难点。通过误差的分析可以寻找较合适的实验方法, 选择适当精度的仪器, 寻求测量的最有利条件。此外还要求学生掌握有效数字, 将数据列表、作图, 以及正确表达测量的结果, 培养正确分析归纳实验结果的能力是物化实验重要组成部分。

(一) 误差的分类

根据性质的不同, 一般测量误差可分为系统误差和偶然误差两类。

1. 系统误差

系统误差是由于某种特殊原因所造成的误差。其性质具有方向性和可测性。由固定原因引起实验结果永远朝一个方向偏, 测得的数据偏高或偏低, 当重复测量时, 会重复出现。

系统误差产生的原因有：

(1) 仪器误差来源于仪器本身不够精确，如温度计、移液管、滴定管的刻度不够准确，天平砝码不准，仪器失灵或不稳。

(2) 化学试剂纯度不够，如试剂和蒸馏水含有被测物质或干扰物质。

(3) 测量方法本身的限制，如滴定分析中反应进行不完全，干扰离子的影响，等当点及滴定终点不符合及副反应的发生，指示剂选择不当等。

(4) 测量者个人习惯性引入的主观误差，使测量数据有习惯性偏高或偏低，如辨别滴定终点的颜色时有的人偏深，有的人偏浅；读取刻度值时，有的人偏高，有的人偏低，

2. 偶然误差

偶然误差又称随机误差，它是由一些随机的偶然因素造成的，是客观存在的，不以人们的意志为转移的，允许存在的。如测量时环境温度、湿度和气压的微小波动，仪器的微小变化，观察者在估计仪器的最小分度的分数时都会产生这种误差。其性质具有不可测性和不可避免，测得值时大时小，时正时负，方向不一定。它产生的原因是由于相互制约、相互作用的一些偶然因素造成的。偶然误差的大小和正负一般服从正态分布规律。如图1-1所示。误差分布具有对称性，可采取多次测量取平均值的办法来消除，而且测量次数越多，其算术平均值就越接近于真值。

除了上述两类误差之外，还有所谓“过失误差”。这种误差是由于实验者粗心、操作不正确所

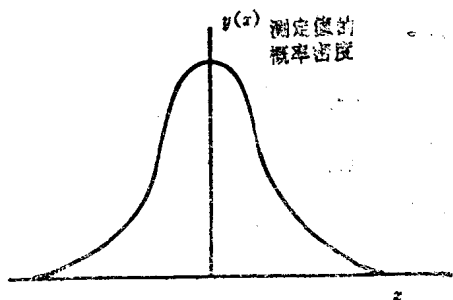


图1-1 误差的正态分布曲线

致。如标度看错，记录写错，称取试样时未注意防止试样吸湿或

挥发, 洗涤沉淀过分或不充分等, 此类误差只要正确、细心操作就可避免。根据系统误差产生的原因, 可采取相应的措施减小或消除它, 最好的实验结果应该只含有偶然误差。

(二) 误差及其表示法

1. 误差定义

误差为测得值与真值之差, 用数学可表示为

$$E = X - X_T, \quad X \text{ (测得值)}, \quad X_T \text{ (真值)}$$

误差越小, 表示测定结果与真值越接近, 准确度越高; 反之误差越大, 准确度越低。测定结果大于真值时误差为正值, 表示测定结果偏高; 测定结果小于真值时误差为负值, 表示测定结果偏低。

2. 相对误差

误差和真值之比称为相对误差, 即

$$\text{相对误差} = \frac{\text{误差}}{\text{真值}} = \frac{X - X_T}{X_T}$$

误差的单位与被测量相同, 而相对误差是无因次的, 因此在比较各种测量的精密度或评定测量的质量, 采用相对误差更为合理。

3. 准确度与精密度

准确度是指测量值与真值符合的程度, 即 $E = X - X_T$, 一般说误差小, 分析结果的准确度高。

精密度是指测量值的重复性大小, 偶然误差小, 数据重复性就好, 测量值的精密度就高, 用偏差表示, 即 $d = X - \bar{X}$, ($\bar{X}$ 为平均值)。因此准确度高一定需要精密度高, 但精密度高不一定准确度高, 精密度是准确度的前提和必要条件, 只有精密度高, 才能谈及准确度高低。

4. 误差的表示法

严格说来误差是指测量值与真值之差, 偏差是指测量值与平均值之差, 但习惯上两者常混用而不加区别。

误差的表示方法通常有三种, 设在相同的实验条件下对某一

物理量 x 进行了等精密度的独立 n 次测量, 测得值为 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i$, 则被测量的算术平均值为:

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

每次测量值与算术平均值的偏差

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

判断所做实验的精密程度常用三种不同方式来表示。

(1) 算术平均误差 $\bar{d}$

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i|$$

(2) 标准误差又称均方根误差 σ , 其定义为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$$

(3) 或然误差 P

$$P = 0.6745\sigma$$

以上三种方式都可用于表示测量的精密程度, 但数值上略有不同, 它们的关系是

$$P : \bar{d} : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00$$

物化实验中通常用平均误差或标准误差来表示测量的精密程度。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。引进标准误差, 数据更具严格性, 得到结果更可靠, 在精密地计算实验误差时最为常用。测量结果的精确度可表示为: $\bar{x} \pm \sigma$ 或 $\bar{x} \pm \bar{d}$, $\sigma, \bar{d}$ 越小, 表示测量的精确度越高。也可用相对误差来表示:

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%, \text{ 或 } \bar{d}_{\text{相对}} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

测量结果表示为: $\bar{x} \pm \sigma_{\text{相对}}$ 或 $\bar{x} \pm \bar{d}_{\text{相对}}$

误差举例

例1：实验以苯为溶剂，用凝固点降低法测定萘的摩尔质量时，

$$M = K_f \frac{1000W_B}{W_A(T_0 - T)}$$

式中 K_f 为凝固点降低常数（其值为 5.12）， W_B 为溶质质量， W_A 为溶剂质量， T_0 为溶剂的凝固点， T 为溶液的凝固点。

测量时溶质质量是用分析天平称得， $W_B = 0.2242 \pm 0.0002\text{g}$ ，溶剂质量为 $(25.0 \pm 0.1) \times 0.879\text{g}$ 用 25ml 移液管移苯液，其比重为 0.879。若用贝克曼温度计测量凝固点，其精密密度为 0.002°C ，三次测得纯苯的凝固点为 $T_0(^{\circ}\text{C})$ ：5.769，5.778，5.775；溶液的凝固点为 $T(^{\circ}\text{C})$ ：5.458，5.467，5.461。计算：

$$\overline{T}_0 = \frac{5.769 + 5.778 + 5.775}{3} = 5.774$$

各次测量偏差为：

$$\Delta T_{01} = |5.774 - 5.769| = 0.005$$

$$\Delta T_{02} = |5.774 - 5.780| = 0.006$$

$$\Delta T_{03} = |5.774 - 5.775| = 0.001$$

平均绝对误差

$$\Delta \overline{T}_0 = \pm \frac{0.005 + 0.006 + 0.001}{3} = \pm 0.004$$

同理求得： $\overline{T} = 5.462$ ， $\Delta \overline{T} = \pm 0.003$

凝固点降低数值为：

$$\begin{aligned} \Delta T_f = T_0 - T &= (5.774 \pm 0.004) - (5.462 \pm 0.003) \\ &= 0.312 \pm 0.007 \end{aligned}$$

对于 ΔW_A 和 ΔW_B 的确定，可由仪器的精密密度计算

$$\Delta W_A = \pm 0.1 \times 0.879 = \pm 0.09$$

$$\Delta W_B = \pm 0.0002$$

由上述数据可得摩尔质量 M 的相对误差：

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta W_B}{W_B} + \frac{\Delta W_A}{W_A} + \frac{\Delta \bar{T}_0 + \Delta \bar{T}}{(\bar{T}_0 - \bar{T})} \\
 &= \pm \left(\frac{0.0002}{0.2242} + \frac{0.09}{25.0 \times 0.879} + \frac{0.007}{0.312} \right) \\
 &= \pm (8.9 \times 10^{-4} + 4 \times 10^{-3} + 2.2 \times 10^{-2}) \\
 &= \pm 0.027
 \end{aligned}$$

因此，测定摩尔质量时最大相对误差为 2.7%。这一计算表明凝固点降低法测摩尔质量时，相对误差决定于测量温度的精确度。计算结果表明，提高称重的精确度并不能增加测定摩尔质量的精确度。实验的关键在于温度的读数，为避免实验过冷现象的出现，加入少量固体溶剂作为晶种，能获得较好的结果。

例 2：在蔗糖转化实验中，估算由于温度偏高 1 度对速度常数 K 所引起的系统误差：

由阿累尼乌斯公式：

$$K = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

实验时温度由 298K 偏高 1 度，活化能 $E_a = 46024 \text{ J/mol}$ ，常数 $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ，则

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta K}{K} &= \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right) - A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)} \\
 &= \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] - 1 \\
 &= \exp\left[-\frac{46024}{8.314} \left(\frac{1}{299} - \frac{1}{298}\right)\right] - 1 \\
 &= 6.4\%
 \end{aligned}$$