

第2版

物理化学实验

Wuli Huaxue Shiyan

张秀芳 贺文英 主编



中国农业大学出版社

CHINA AGRICULTURAL UNIVERSITY PRESS

物理化学实验

第2版

张秀芳 贺文英 主编

中国农业大学出版社
• 北京 •

内 容 简 介

本书第一部分为实验基础知识,主要介绍了物理化学实验的目的和要求、安全防护、实验的测量误差和数据处理方法等;第二部分为实验部分,共编入 22 个实验,涉及热力学、电化学、动力学、表面化学及胶体、结构化学和实际应用等内容。其中有 13 个基础实验,6 个综合性实验和 3 个探索性实验。第三部分为附录,附有实验仪器设备的使用及各类物理化学实验参考数据。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/张秀芳,贺文英主编.—2 版.—北京:中国农业大学出版社,2016.8

ISBN 978-7-5655-1694-8

I. ①物… II. ①张…②贺… III. ①物理化学-化学实验 IV. ①O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 200974 号

书 名 物理化学实验 第 2 版

作 者 张秀芳 贺文英 主编

策划编辑 赵 中

封面设计 郑 川

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路 2 号

电 话 发行部 010-62818525,8625

编辑部 010-62732617,2618

网 址 <http://www.cau.edu.cn/caup>

经 销 新华书店

印 刷 涿州市星河印刷有限公司

版 次 2016 年 8 月第 2 版 2016 年 8 月第 1 次印刷

规 格 787×980 16 开本 9.75 印张 170 千字

定 价 20.00 元

责任编辑 冯雪梅

责任校对 王晓凤

邮政编码 100193

读者服务部 010-62732336

出 版 部 010-62733440

E-mail cbsszs@cau.edu.cn

图书如有质量问题本社发行部负责调换

编写人员

主 编 张秀芳 贺文英

副主编 高学艺

参 编 王克冰 施和平 李丽霞

第2版前言

物理化学实验是物理化学课程的重要组成部分,它与物理化学理论课相互依存,相辅相成。物理化学实验教学对于加深学生对理论课知识的理解、训练实验技能、掌握实验测试技术、培养解决实际问题能力有着重要作用。同时可以培养学生严肃认真、实事求是和一丝不苟的科学态度及作风。为此,我们结合多年的实验教学经验,参考国内同类兄弟院校物理化学实验课程的教材内容,精心编写了本实验教材。为了更好地满足物理化学实验的教学要求,我们十分重视实验测试技术的强化及应用潜力的开发,在编写过程中不断充实实验内容、优化实验方法、更新实验仪器。以夯实基础、注重综合、加强应用为主线进行编写,目的是通过物理化学实验的训练,让学生扎实地掌握物理化学的基础实验知识与实验技能,提高学生的分析问题与解决问题的能力,以及研究、创新能力。

全书在内容安排上深入浅出,循序渐进,既有传统的基础实验,也包含有与实际应用相结合的综合设计与探索性实验。本教材共分物理化学实验基础知识、物理化学实验和附录三大部分。第一部分为实验基础知识,主要介绍了物理化学实验的目的和要求、安全防护、实验的测量误差和数据处理方法等;第二部分为实验部分,共编入22个实验,涉及热力学、电化学、动力学、表面化学及胶体、结构化学和实际应用等内容。其中有13个基础实验,6个综合性实验和3个探索性实验。第三部分为附录,附有实验仪器设备的使用及各类物理化学实验参考数据。

参加第2版编写工作的人员有张秀芳、贺文英、高学艺、王克冰、施和平、李丽霞。全书由张秀芳、贺文英审稿定稿。在本教材的编写和出版过程中,受到内蒙古农业大学理学院的领导和化学教研室的各位教师及中国农业大学出版社的大力支持,在此表示深深的谢意!

由于编者水平有限,书中难免存在不足和错误之处,敬请广大师生批评指正,以便改进和提高。

编 者

2016年6月

目 录

第一部分 物理化学实验基础知识

一、物理化学实验的目的和要求	3
二、物理化学探索性实验的设计方法	5
三、物理化学实验的安全防护	6
四、误差分析和数据处理	7

第二部分 物理化学实验

基础实验	19
实验一 燃烧热的测定	19
实验二 液体饱和蒸汽压的测定	25
实验三 凝固点降低法测定萘的摩尔质量	29
实验四 双液系气-液平衡相图	34
实验五 二元金属相图的测定	39
实验六 化学平衡常数及分配系数的测定	43
实验七 旋光度法测定蔗糖水解反应的速率常数	47
实验八 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	51
实验九 离子迁移数的测定	56
实验十 电动势及电动势温度系数的测定	60
实验十一 恒电流法测定锌的稳态极化曲线	63
实验十二 溶液表面张力的测定	67
实验十三 溶胶的制备及电泳	73
综合实验	78
实验十四 超临界二氧化碳流体萃取植物油	78
实验十五 电导法测定难溶盐溶解度	83
实验十六 水样中氟离子含量的测定	87
实验十七 黏度法测定水溶性高聚物相对分子质量	91

实验十八 偶极矩的测定	97
实验十九 物质磁化率测定	104
探索实验	110
实验二十 离子浮选法处理印染废水中的活性染料	110
实验二十一 红色素热降解动力学参数的测定	113
实验二十二 牛奶中酪蛋白和乳糖的分离与鉴定	116

第三部分 附 录

附录1 缓冲储气罐	121
附录2 DP-AF 精密数字压力计	123
附录3 阿贝折射仪的原理和操作方法	126
附录4 DDS-II A 型电导率仪基本原理及操作方法	130
附录5 SDC 数字电位差综合测试仪	133
附录6 旋光仪	135
附录7 常用数据表	140

参考文献	145
------------	-----

第一部分

物理化学实验基础知识

物理化学实验是化学实验的一个重要分支,是基础化学实验课程的一个重要组成部分,主要培养学生运用物理化学理论解决实际化学问题。它是借助于物理学的原理、技术和仪器,运用数学工具来研究物系的物理、化学性质和化学反应规律的一门科学,综合了化学领域中各学科的基本实验工具和方法,其中的研究方法和实验技能是化学工作者必须具有的基本功。随着实验技术与设备的不断发展与更新,物理化学实验研究渗透到自然科学的各个领域,其实验技术与研究方法在现代自然科学研究中得到广泛应用。

化学与物理学之间有着非常紧密的联系。化学过程常伴有物理过程的发生,如化学反应时常伴有体积的变化、压力的变化、热效应、电效应、光效应等,同时系统的温度、压力、浓度的变化,光的照射、电磁场等物理因素的作用也都可能引起化学变化,或影响化学变化的进行。物理化学就是从物质的物理现象和化学现象的联系入手,来探求化学变化基本规律的一门科学,因而物理化学实验主要是应用物理学的原理和技术,使用一种仪器或若干仪器结合在一起构成一个测量系统,对系统的某一物理化学性质进行测量,进而研究化学问题。物理化学实验具有以下特点:

(1)利用物理方法研究化学物系的性质和变化规律,涉及多种物理测量仪器和实验技术,综合性强。

(2)物理化学实验测量的数据往往需要利用数学的方法加以综合运算和整理才能得到所需的结果。

(3)在数据处理中涉及“测量误差”和“有效数字”等概念。

通过对物理化学实验课程的学习,同学们可以掌握物理化学实验的基本技术与研究方法,从而对物理化学理论有更深刻的理解和认识,提高灵活运用物理化学原理和实验技术解决实际问题的能力。

一、物理化学实验的目的和要求

(一)物理化学实验的目的

物理化学实验是物理化学课程的重要组成部分,是继普通物理、无机化学、分析化学和有机化学等实验课后的基础实验课。物理化学实验课的主要目的是:

(1)巩固并加深对物理化学课程中相关理论和概念的理解,提高学生对物理化学知识的灵活运用能力。

(2)使学生了解物理化学的实验方法,掌握物理化学的基本实验技术和技能,学会测定物质特性的基本方法,熟悉物理化学实验现象的观察与记录、实验条件的

判断与选择、实验数据的测量与处理、实验结果的分析与归纳等一套严谨的实验方法。

(3)培养学生的动手能力、观察能力、创新思维能力、表达能力、查阅文献能力和处理实验结果的能力等。

(4)培养学生严肃认真、实事求是的科学态度和作风。

(二)物理化学实验的要求

为了达到物理化学实验的教学目的,做好每一次物理化学实验,提高物理化学实验的教学效果,保证物理化学实验的教学质量,应做到以下几点:

1. 实验预习

学生在做实验之前,要充分预习。预习的目的就是要对整个实验内容和方法做到心中有数,这是做好物理化学实验的关键步骤之一。通过充分预习,掌握实验原理,弄懂实验方法,了解所用仪器的使用方法及操作步骤,这样可以在实验的过程中不犯或少犯错误,避免事故的发生。在预习实验的基础上,写出预习实验报告。预习报告要求写出实验目的,实验原理,实验步骤以及实验时所要记录数据的表格,实验注意事项等。对设计性、研究性实验,必须在实验前提交实验方案,经教师审核方案后方可进行实验。教学实践表明,实验前的预习是否充分,直接关系到实验效果以及实验是否能正常进行。学生达到预习要求并经教师同意后,才可进行实验。

2. 实验操作

实验过程是培养学生动手能力与科学素养的有效途径和重要环节,也是学生掌握实验基本技术,达到实验目的的重要手段。所以在实验过程中,既要有严谨的科学态度,还要积极思考,善于发现问题,解决问题。进入实验室后,教师首先对学生提问和考查,检查学生的预习情况。而后,学生检查测量仪器和试剂是否符合要求,并做好实验的各项准备工作,记录实验进行的条件。在实验过程中,要严格按操作规程进行,不得随意改动。要认真仔细观察实验现象,详细记录原始数据,要求做到完全、准确、整齐、清楚。遇有异常现象,应立即找教师,一起分析,查出原因。另外,在实验中要注意勤俭节约,反对大手大脚,铺张浪费。实验完毕后,要整理和清洁实验所用的仪器、试剂和其他用品,放回原处。关好水、电、门、窗,得到教师同意后,方可离开实验室。

3. 实验报告

实验报告是整个物理化学实验中的一个重要环节,是每次实验的概括和总结,它能使学生对数据处理、作图、误差分析、逻辑思维等方面得到训练,能使学生对实验

的内容和方法更好地理解 and 掌握,是培养和提高学生写作能力的重要环节。实验报告应包括:实验目的、实验原理、实验步骤、数据记录与处理,实验结果与讨论等部分。书写实验报告时,要求开动脑筋、认真研究、耐心计算、仔细写作。完成物理化学实验报告,能使学生更好地掌握物理化学实验原理,加深对实验设计思想的理解,提高写作能力和培养严谨的科学态度。

二、物理化学探索性实验的设计方法

大多数的物理化学实验是在前人科学研究的基础上,经过归纳、总结、简化而逐渐形成的。因此,物理化学实验与科学研究工作之间有着密切的关联,在设计思想、测量原理和方法上基本相同,所以对学生进行探索性和设计性实验的训练,是对基础实验的提高和深化,对于初步培养其科学研究能力是十分重要的。

当学生得到探索性实验课题,在教师的指导下,应用已经学过的物理化学实验原理、方法和技术,查阅文献资料,独立设计实验方案,选择合理的仪器设备,组装实验装置,进行实验,完成实验要求,从而对学生进行全面的、综合性的实验技术训练,提高学生独立进行实验的能力。为了能够顺利完成实验,达到所要求的教学目的,设计方法应按如下步骤完成实验。

(1) 认真研究实验课题的内容和要求,包括题目的范畴,数据结果要求的精密度和准确度,难点是什么,有哪些影响因素,能直接测量的量和间接测量的量有哪些等。

(2) 根据实验课题查阅文献资料。包括实验原理、实验方法、仪器装置等,对不同方法进行分析、对比、综合、归纳等。

(3) 对实验的整体方案进行设计和规划,拟定设计实验方案,选择合适的实验原理和测量方法。包括实验装置示意图、详细的实验步骤、所需的仪器和试剂等。

(4) 选配合适的测量仪器。在测量原理和测量方法确立之后,应注重选配合适的测量仪器。所选仪器的灵敏度、最小分值和准确度应满足测量误差要求。测量装置要尽可能简便,容易操作与筹建。

(5) 可行性论证与准备实验。在实验开始前一周进行实验可行性论证,由教师 and 同学提出存在问题,优化实验方案,并进行实验仪器、药品等准备工作。

(6) 按照实验设计方案进行实验。实验设计方案是否可行,最后通过实验来验证。随时注意观察实验现象,善于发现问题,总结失败的经验教训,不断探索,不断改进和完善,反复实验直到成功。

(7) 对实验数据进行分析、归纳与总结,以小论文形式书写实验总结报告。

三、物理化学实验的安全防护

在化学实验室里,安全是非常重要的,实验室中有各种实验所必需的试剂与仪器,所以常常潜藏着诸如着火、爆炸、中毒、灼伤、触电等安全隐患,这就要求实验者具备必要的安全防护知识,懂得应采取的预防措施,以及一旦发生事故应及时采取的处理方法。这里主要结合物理化学实验的特点从安全用电、使用化学试剂及仪器的安全、防止环境污染三个方面作如下介绍。

(一)安全用电常识

违章用电常常可能造成人身伤亡、火灾、仪器损坏等严重事故。在物理化学实验室中,实验者要接触和使用各类电器设备,因此要了解使用电器设备的安全防护知识。为了保障人身安全,一定要遵守以下安全用电规则。

(1)使用仪器要正确选用电源,接线要正确、牢固。物理化学实验室总电闸一般允许最大电流为 30~50 A。超过时会使保险丝熔断。一般实验台上最大允许电流为 15 A。使用功率很大的仪器,应事先计算电流量。应严格按照规定的安培数接保险,否则长期使用超过规定负荷的电流时,容易引起火灾或其他严重事故。不能用试电笔去试高压电,使用高压电源应有专门的防护措施。

(2)尽可能不使电线、电器受到水淋或浸在导电的液体中。操作仪器时手要保持干燥,切记不要用手摸电源。

(3)实验时,应先连接好电路,再接通电源。实验结束时,应先切断电源,再拆线路。

(4)在电器仪表使用过程中,如发现有不正常声响,局部温升或有绝缘漆过热产生的焦糊味,应立即切断电源,并报告教师进行检查。

(5)如果有人不慎发生触电事故,应立即切断电源开关,并请医生救治。

(二)使用化学药品的安全防护

1. 防毒

许多化学药品都有毒性。其毒性可通过呼吸道、消化道、皮肤等进入人体。防毒的关键是尽量减少或杜绝毒物进入人体,因此实验前应了解所用药品的毒性、性能和保护措施。操作有毒气体应在通风橱内进行,剧毒药品应妥善保管并小心使用。不要在实验室喝水、饮食等,离开实验室要洗手。

2. 防爆

可燃性气体与空气混合比例达到爆炸极限时,只要有适当的热源诱发,就会引

起爆炸。所以防止爆炸就要从两个方面进行防护。一方面应尽量防止可燃性气体散失到空气中,并保持室内通风良好,不使其形成可能发生爆炸的混合气体。另一方面,在操作大量可燃性气体时,要尽量避免明火,严禁用可能产生电火花的电器以及防止铁器撞击产生火花等。

有些固体试剂如高氧化物,过氧化物等受热或受到震动时易引起爆炸,使用时应按要求进行操作。特别应防止强氧化剂与强还原剂存放在一起。在操作可能发生爆炸的实验时,应有防爆措施。

3. 防火

许多有机溶剂如乙醚、丙酮等非常容易燃烧,使用时室内不能有明火、电火花等。用后要及时回收处理,不可倒入下水道,以免聚集引起火灾。实验室内不可存放过多这类药品。另外,有些物质如磷、金属钠及比表面很大的金属粉末(如铁、铝等)易氧化自燃,在存放和使用时要特别小心。实验室一旦起火,要立即灭火,同时防止火势蔓延(如采取切断电源,移走易燃品等措施)。灭火要针对起火原因选用合适的灭火方法,科学灭火。一般的小火用湿布、石棉布或沙子覆盖燃烧物,即可被扑灭。火势大时可用泡沫灭火器。但电器设备所引起的火灾,只能使用二氧化碳或四氯化碳灭火器,不能使用泡沫灭火器,也不能用水浇,以免触电。

4. 防灼伤

强酸、强碱、强氧化剂等都会腐蚀皮肤,尤其要防止进入眼内,使用时除了要有防护措施外,实验者一定要按照规定操作。实验室还有高温灼伤如电炉、高温炉和低温冻伤如干冰、液氮等,在进行这些操作时都应按规定操作。一旦受伤要及时治疗。

(三) 环境安全

环境受到化学公害是目前人们日益关心和认识到的问题。无论在化学实验室或其他地方,实际上都不可能不受到化学公害或是没有受到化学公害的危险,化学工作者的职责之一是认识了解化学公害并推断需要采取哪些预防措施来消除或限制这些化学公害。化学药品大都有一定的毒性,随意排放会造成污染。在实验操作结束后,废弃的药品能回收的最好回收,不能回收的一定要按照要求进行处理后才能排放。实验废弃的药品排放时一定要符合环保要求。

四、误差分析和数据处理

物理化学实验通常是在一定条件下测定系统的一种或几种物理量的大小,然

后用计算或作图的方法得到所需的实验结果。在测定过程中,即使采用最可靠的测量方法,使用最精密的仪器,由技术很熟练的人员进行操作,也不可能得到绝对准确的结果。因为在任何测量过程中,误差是客观存在的。因此我们应该了解实验过程中误差产生的原因及出现的规律,以便采取相应措施减少误差。另一方面,需要对测试数据进行正确处理,以获得最可靠的数据信息。在物理化学实验课中,要求学生能根据误差理论来科学的分析和处理实验数据,并能正确地表达实验结果。这也是衡量学生掌握实验技能的一项重要指标。下面仅对误差的基本概念、偶然误差与正态分布、有效数字的运算和实验数据的表示方法等作简要介绍。

(一)误差的基本概念

1. 误差的定义

对一切物理量进行测量后,测量结果与该物理量的真值之差称为误差。即

$$\text{误差} = \text{测量值} - \text{真值} \quad (1-1)$$

通常来说,真值是未知的,因此误差也是未知的。有些情况下,真值是可行的。

式(1-1)表示的误差反映了测量值偏离真值的大小,因此又称绝对误差。通常为了描述测量的准确度,经常使用误差的另一种表达方式——相对误差。误差与真值之比称为相对误差,即

$$\text{相对误差} = \frac{\text{误差}}{\text{真值}} \quad (1-2)$$

2. 误差的分类

根据误差的性质和来源,可以把误差可分为三类:系统误差、偶然误差和过失误差。

(1)系统误差 系统误差又称恒定误差,它是由于某种特殊原因造成的误差。这种误差使实验结果永远朝一个方向偏离,或者全部偏大,或者全部偏小。

产生系统误差的主要原因有:

①仪器误差 它是由于仪器构造不够完善或校正与调节不适当所引起的。这种误差可以通过一定的检定方法发现出来,并可以进行校正。

②试剂误差 在化学实验中,由于所用试剂纯度不够而引起的误差。

③方法误差 测量方法所依据的理论不完善或使用近似公式造成的误差。只有用多种方法测得的同一数据相一致时,才可认为方法误差已基本消除,结果是可取的。

④环境误差 这是由于实验过程中外界温度、压力、湿度等变化引起的误差。

⑤个人误差 个人误差是由进行测量的操作人员的习惯和特点引起的误差。主要是因为测量人员感觉器官的分辨能力、反应滞后、习惯感觉等因素而引起的观测误差。

系统误差影响了测量结果的准确程度,必须消除系统误差的影响,才能有效地提高测量的精确度。对于系统误差,只要找出原因是可以设法消除的。但靠增加测量次数减少不了系统误差,这是因为在相同条件下,系统误差相同。通常采用几种不同的实验技术,或采用不同的实验方法,或改变实验条件、更换仪器、提高试剂纯度等,以确定是否存在系统误差,设法使之消除或减至最小。因此,单凭一种方法所得结果往往不是十分可靠的,只有由不同实验者、用不同的方法、不同的仪器得到相符的数据,才能认为系统误差基本消除。

(2)偶然误差 偶然误差也称随机误差。它是由某些难以控制的偶然因素造成的。在实验测定时,气压、电压的微小变化,环境温度和湿度的变化,仪器性能的微小变化都可能引起误差。偶然误差是不可避免的,其特点是误差值围绕着某一数值上、下有规律的变动。偶然误差的出现表面上看没有确定的规律,即前一误差出现后,不能料想下一个测量误差的大小和方向,但就其总体而言,具有统计规律性,符合正态分布规律。实践经验证明,在相同条件下,多次测量同一物理量,当测量次数足够多时,出现偶然误差数值相等、符号相反的数值的概率近乎相等。因此,通过增加测量次数可使偶然误差减小到某种程度。

(3)过失误差 过失误差是由于实验者的过失或错误引起的误差,如读错数据、记录错误、加错试剂等。实验中发现过失误差,只能放弃实验结果,重新进行实验。过失误差无规律可循,只要实验者操作认真仔细,加强责任心就可以避免。

(二)误差的表示方法

为了评价某物理量测量的质量。需要对一组平行测量的误差作出计算。测量误差通常用平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差等来表示。

1. 算术平均值 $\bar{x}$

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n}{n}$$

式中: $x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n$ 为各测量值, n 为测量次数。

2. 平均偏差与相对平均偏差

$$\text{平均偏差: } \bar{d} = \frac{\sum |d_n|}{n}。$$

式中: d_i 为各次测量值与算数平均值的偏差, 即 $d_1 = x_1 - \bar{x}$, $d_2 = x_2 - \bar{x}$, $\dots$, $d_n = x_n - \bar{x}$ 。

相对平均偏差: $\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$ 。

(3) 标准偏差与相对标准偏差

标准偏差: $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ 。

相对标准偏差: 又称变异系数(CV), $s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$ 。

(三) 准确度与精密度

准确度是指实验结果与真值的符合程度。它表示测定结果的可靠性, 用误差值的大小来衡量准确度的高低。误差越小, 准确度就越高。在实际测定工作中, 人们在同一条件下平行测定几次, 几次测定值之间相互接近的程度就是精密度(或称精确度)。精密度是指测量数值重复性的。它揭示了偶然误差的影响, 偶然误差越小, 测量值彼此越符合, 精密度越高。准确度与精密度两者既有区别又有联系。测定结果的精密度高, 不一定准确度也高; 高的准确度必须以其精密度高为前提; 对精密度低的数据, 虽然由于测定的次数多可能使正负偏差相互抵消, 但已失去衡量准确度的前提, 衡量其准确度没有意义。

(四) 实验数据处理

1. 有效数字

有效数字就是实际能测量到的有实际意义的数字。它不但反映了测量的“量”的多少, 而且也反映了测量的准确程度。有效数字包括测量中全部准确数字和一位估计数字。有效数字的位数反映了测量的准确程度, 它与测量中所用仪器有关。例如, 我们量取某液体的体积, 用最小分度为 0.1 mL 的滴定管量取 5.12 mL, 用最小分度为 1 mL 的小量筒量取为 5.1 mL, 前者是三位有效数字, 5 和 1 是准确数字, 2 是估计数字, 后者是二位有效数字, 5 是准确数字, 1 是估计数字。可见, 用滴定管量取比小量筒准确。

有关有效数字的表示方法及其运算规则综述如下:

(1) 误差一般只有一位有效数字, 至多不超过二位。

(2) 任何一个物理量的数据, 其有效数字的最后一位, 在位数上应与误差的最后一位划齐。例如, 记成 1.35 ± 0.01 是正确的, 若记成 1.351 ± 0.01 就夸大了结果的精密度, 记成 1.3 ± 0.01 则缩小了结果的精密度。