

134
2006
0566

教育部师范教育司组织编写
中学教师进修高等师范本科(专科起点)教材

物理化学实验

吴子生 邓希贤 主编

高等教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/吴子生,邓希贤主编.—北京:高等教育出版社,2002.7

ISBN 7-04-010336-2

I.物... II.吴... III.物理化学-化学实验-成人教育:高等教育-教学参考资料 IV.064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 071839 号

物理化学实验

吴子生 邓希贤 主编

出版发行 高等教育出版社

购书热线 010-64054588

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

免费咨询 800-810-0598

邮政编码 100009

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

传 真 010-64014048

<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 廊坊石油管道印刷厂

开 本 850×1168 1/32

版 次 2002 年 7 月第 1 版

印 张 9.125

印 次 2002 年 7 月第 1 次印刷

字 数 230 000

定 价 12.90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究



前 言

为适应 21 世纪对人才培养的需求,不断提高中学教师进修本科(专科起点)教学质量,进一步完善与规范各课程的教材,根据国家教育部的规划精神,1999 年 12 月由高等教育出版社组织编写了《物理化学实验》(专升本)教材。

物理化学实验是化学专业本科(专科起点)教学计划中的重要专业必修课,它旨在使学员了解物理化学实验的原理与方法,掌握基本的实验技能,加深对理论的理性认识,培养学员的综合动手能力和初步的科学研究能力,提高学员在实际工作中的创新能力。

参加编写的同志认真领会教材编写精神,深入调查研究,总结多年的教学实践经验,力争在新编教材中做到:

(1) 正确把握学员原有的专科基础和实际,进一步明确本科教学的基本要求,做好专科起点与本科的衔接,发挥教材对教学质量的保证作用。

(2) 认真对待物理化学实验的特点与教学目的要求,使教材在加强对学员实验技能的培养、强化对学员的科研能力的初步训练上发挥更大的作用。

(3) 在教材结构的设计、实验内容的确定、文字叙述的表达等方面都要充分考虑学员“在职、业余”的特点,并适应“自学为主,无师自通”的成人教育的需要。

本教材按绪论、实验技术与仪器、实验选题和附录四个部分编写。与师范院校全日制本科使用的教材相比,本教材将“实验技术与仪器”从各实验中相对独立出来,集中介绍各实验中所涉及到的仪器的原理与操作方法,对物理化学实验技术作一基本的、简要的介绍。这样安排不仅可以使学员比较集中地了解到物理化学实验

中的基本技术与仪器,而且给教学带来方便,它既可对实验技术的有关部分集中讲授,又可结合各实验的操作有针对性地分散讲解,使教师的教学更具灵活性。实验选题部分包括基础实验与设计研究性实验两大部分,这也是与传统的教材有所不同。其中,设计研究性实验是对近十几年全日制本科教学中开设的“选作实验”、“综合型实验”或“设计型实验”的成功经验的再思考而设置的,它将为有条件的学校在教学质量的提高上创造有利的条件。在每一个实验选题的编写上,从成人教育的特点出发,打破传统的目的、要求、原理……的格式,以便于学员自学阅读的方式,在预习中自然地掌握好实验的原理,明确实验的目的要求。增设的“实验关键提示”将对实验的关键起到画龙点睛的作用,使学员少走弯路;增设的“讨论”将通过面对面的对话,深化学员对实验的理解与认识,强化对实验技能的掌握。

本教材的主要使用对象是通过各种渠道(全日制专科、函授、自学等)取得专科学历,又在本科学历教育中继续学习的学员。

根据《中学教师进修高等师范本科(专科起点)教学计划》(试行)对本课程教学课时的规定并依据专升本教学的实际情况,建议师生在使用本教材时参考如下的课时分配方案:

教学计划	课 时 分 配				
	脱产	业余	函 授		
			面授	自学	合计
实验技术与仪器 (含绪论)	12	12	6	16	22
基础实验	40	40	28	52	80
设计研究性实验	8	8	8	16	24
课时合计	60	60	42	84	126

考虑到实验课的特殊性,所以在函授教学中,对“面授”与“自学”的课时分配可灵活掌握,做适当的调整。

参加本教材编写的有:华南师范大学李星华、何广平,上海师范大学周敏,山东教育学院王娅娟,天津师范大学潘云祥,北京师范大学邓希贤、程凤云,东北师范大学吴子生、刘景林。戚慧心教授对本书初稿进行了认真的审阅,提出了宝贵的修改意见,并对部分书稿做了具体的修改。全书最后由吴子生、邓希贤修改定稿,刘景林协助主编做了大量的工作。

在编写中,编写人员参考了国内外兄弟院校的多部教材与专著,得到了有益的启发,有的还做了引用,在这里深表谢意,恕不一一列出。

本教材的编写始终得到高等教育出版社的领导与编辑人员的关怀与支持,从而使教材得以顺利完成。

本教材虽经编写人员认真编写与几经修改,但由于水平所限,缺点与错误在所难免,还望广大读者提出宝贵意见,以便日后有机会作进一步修改。

编 者

2000年10月

目 录

绪论	1
一、物理化学实验的目的和要求	1
二、物理化学实验中的数据表达和误差问题	3
三、物理化学实验室的安全知识	26
实验技术与仪器	
I 测温与控温技术	33
II 量热技术	47
III 差热分析技术	53
IV 气体压力测量技术	63
V 真空技术	69
VI 电学测量技术	78
VII 光学测量技术	99
VIII 磁学测量技术	111
实验选题	
I 基础实验	116
实验 1 恒温槽的装配与性能测试	116
实验 2 燃烧热的测定	122
实验 3 溶解热的测定	127
实验 4 液体饱和蒸气压的测定	135
实验 5 完全互溶双液系	143
实验 6 凝固点降低测相对分子质量	150
实验 7 甲基红解离常数的测定	156
实验 8 差热分析	162
实验 9 电导法测难溶盐的溶解度	168
实验 10 电极制备及电池电动势的测定	174
实验 11 一级反应——蔗糖的转化	179

实验 12	二级反应——乙酸乙酯皂化	184
实验 13	丙酮碘化反应	189
实验 14	最大气泡法测定溶液的表面张力	195
实验 15	粘度法测定高聚物的相对分子质量	201
实验 16	偶极矩的测定	209
实验 17	磁化率的测定	218
II	设计研究性实验	226
实验 18	超氧阴离子自由基($O_2^- \cdot$)的动力学检测——酶 催化法	226
实验 19	甲酸盐氧化反应速率方程式的确定	237
实验 20	跳浓弛豫法测定反应速率常数	243
实验 21	铝的阳极氧化和着色	247
实验 22	表面活性剂临界胶束浓度与表面活性相关性的 研究	255
实验 23	化学振荡反应	261
实验 24	试设计一个物理化学教学实验	267
附录	物理化学实验常用数据表	271

绪 论

物理化学实验是继无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验之后的一门独立的实验必修课,该课具有所用仪器设备多、实验定量数据多、实验技术综合性强的特点。学生只有通过物理化学实验课系统而全面的学习,才能真正达到本科教学要求,为从事化学教学、化工生产以及与化学有关的科学研究打下坚实的基础。

一、物理化学实验的目的和要求

物理化学实验(包括结构化学实验)是一门重要的基础实验课。通过对该课程的学习,要培养学生熟悉物理化学实验基本方法,掌握物理化学实验中的基本技术(如测温和控温技术、量热技术、差热分析技术、压力测量技术、真空技术、电化学测量技术、光学技术、磁学测量技术等),了解及应用计算机对物理化学实验中的数据采集及数据处理。通过实验,还应使学生加深对物理化学课程中基本理论的理解,以提高运用这些基本理论的能力。

随着科学技术的发展和检测技术的不断更新,物理化学实验课同样要求学生能适应实验技术发展的需要,通过对实验基本技术的分类学习以及结合实验中的实际操作,使学生的物理化学实验技能得到加强与提高。

针对物理化学实验的特点,还可以通过物理化学实验课的教学及学习,培养学生运用各类课程的知识来解决化学问题的能力;在“基础实验”的基础上开设“设计研究性实验”,促使学生的知识技能向创新能力、研究能力方面转化。

通过物理化学实验,要锻炼学生观察实验现象、正确记录和处理数据、分析实验结果的能力,培养实事求是的科学态度和严谨的

工作作风。

为此,对物理化学实验过程提出如下的具体要求。

1. 必须有备而来

在上实验课时,学生要变被动为主动,即一开始就明确实验的目的是基本操作的训练还是对物理化学性质的表征,还是验证某个理论,从而制定出周详的实验计划;明确在某次实验中使用哪些仪器,仪器精度是否符合要求,使用哪些试剂,试剂的纯度、浓度是否符合要求,等等。这样,在实验进行时就能做到心中有数,有条不紊。

2. 必须实事求是、细心观察、认真记录

学生必须有意识地在实验中培养严谨的工作作风和实事求是的科学态度,要尊重实验事实,决不可以为了有“好的”实验结果而主观地臆造数据或现象,应按实验事实的本来面目来记录及回答问题,在实验中要客观、细心观察,如实记录。在实验结束后整理数据时,切勿随意舍去有偏差的数据,而要认真地寻找偏差的原因,是仪器的问题还是人为的错误等。如果检查后确认偏差的数据没有错误,则仍要把这些数据记录在报告上。

3. 实验记录必须规范化

实验记录属永久性资料,不能将数据随便记录在什么纸片上。为了长久保存记录,直接测定的结果要用墨水笔记录(不要用铅笔或圆珠笔记录),当必须订正某数据时,只要划一条线消去,以便需要时还能读出消去前的数字。对于物理化学实验,还要记录实验时的温度、室温、大气压、天气(考虑光对化学反应的影响因素)等。

4. 实验报告的格式

实验报告是总结和评价实验工作的重要依据,它是把实验中获得的感性认识上升为理性认识的重要过程,在书写报告时要认真思考、深入钻研、计算准确、字迹清楚、条理分明,报告必须每个人独立完成,具有自己的风格,力求用简练的语言来说明问题。

实验报告一般应由以下几个部分组成:

(1) 实验目的(或引言):阐明通过实验要达到的目的。

(2) 实验原理:阐明进行该实验的理论根据,必要时应有公式推导或图示说明。

(3) 实验试剂、设备及操作步骤:试剂应注明级别、纯度、仪器设备等,操作步骤根据实际需要,可详写或略写。

(4) 实验数据记录、处理:实验数据尽可能采用列表法记录,作图必须用规定的坐标图纸,并严格按有关规定进行。

(5) 实验结果的讨论:这是实验报告的核心部分。既要对实验结果与文献的数据进行比较,讨论是否达到了实验的目的,还要对实验过程中的某些现象进行分析解释,有可能的话进行误差分析;同时,也可对今后实验工作提出建议,讨论的面可宽可窄,关键在于每个人对实验结果的分析与体会。做好实验结果的讨论,是锻炼学生分析问题能力的很好机会。

(6) 参考文献:将学生在准备实验、写实验报告或结果讨论中所查到或用到的参考文献记录在案,方便今后查阅。

二、物理化学实验中的数据表达和误差问题

(一) 物理化学实验数据的表达方法

在科学实验和研究工作中,实验数据是表达实验结果的最重要方式之一,其表达方法主要有列表法、图解法、数学方程式法等三种方法。对同一组实验数据,不一定同时采用三种方法来表达,可依据实际需要选择其一。

1. 列表法

在实验数据中,选出自变量,将其他对应值列成表格,在一个表格内可以同时表达几个变量间的关系。将各种数据纳入统一格式中,可使人们获得对实验结果的相互比较。列表时应注意以下几点:

(1) 表格须有简单而完全的名称,表前可有必要的说明。

(2) 填写数字时,应注意有效数字的位数。当排列同一竖列

的数据时,小数点位置要对齐。为简便起见,常将指数放在名称的旁边,也可以将指数写在单位旁,此时应注意指数正负号的改变。例如,测某一级反应速率常数为 $1.72 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.73 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ …等,列表可写为:

速率常数 $\times 10^3/\text{s}^{-1}$	或	速率常数/ 10^{-3} s^{-1}
1.72		1.72
1.73		1.73
…		…

注意,在同一表格中切忌同时采用二种写法。

(3) 表格中习惯先列自变量,后列因变量。自变量通常选择时间(t)、温度(T)等,且最好是均匀等间隔变化。

下面为乙酸乙酯皂化反应速率常数测定中的表格。

表 1 乙酸乙酯皂化反应电导率 κ 随时间 t 变化表

($\kappa_0 = 2.35 \times 10^3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 温度为 $(298.15 \pm 0.05) \text{ K}$, 电导率仪编号:0763 号)

t/min	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70
$\kappa_t \times 10^{-3}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1.90	1.68	1.54	1.45	1.39	1.33	1.25	1.20	1.18	1.16
$\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t} \times 10^{-1}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	9.0	6.7	5.4	4.5	3.8	3.4	2.3	2.3	2.0	1.7

2. 图解法

(1) 图解法的应用

利用图解(图形)表达实验结果,能直观地显示出所研究变量的变化规律,直接显示数据特点,如极大值、极小值、转折点等,其次还能利用图形作切线、求面积等,对数据作进一步处理。总括起来有以下应用:

① 表达变量间的定量依赖关系:在曲线所示范围内,欲求对应于任何自变量的因变量数值,均可方便地在曲线上读出,实验中的工作曲线就属于此类,如自制热电偶的工作曲线、溶液组成与折

光率关系工作曲线等。

② 求外推值:当需要的数据不能或不易直接测定时,在适当的条件下,常可通过外推法求得。所谓外推,就是根据变量间的函数关系,将按实验数据描绘的图像延伸至测量范围外,以求测量范围外的函数值。显然,只有充分理由确信外推所得的结果是可靠时,外推法才有实际价值,故必须注意在外推范围及其邻近,函数关系是线性的或可认为线性的。外推范围离实际测定范围不能太远,外推结果与已有正确经验不能抵触。以下两例是用外推法求极限摩尔电导率 λ_0 及求特性粘度 η 的示意图,见图 1 及图 2。

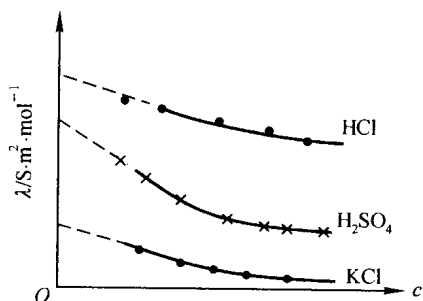


图 1 外推法求强电解质极限摩尔电导率

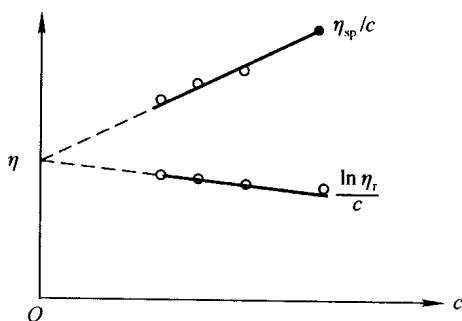


图 2 外推法求某高分子溶液特性粘度

③ 作切线求函数的微商:图解微分法是不必先求函数关系的解析表达,而直接从图上求出各点的函数微商。方法是在曲线的选定点上作切线,按 $\frac{dy}{dx} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$ 的公式计算切线的斜率, (x_1, y_1) 及 (x_2, y_2) 为切线上两点,斜率即此点函数的微商值。作切线主要凭经验,精度较差。虽然如此,但在物理化学实验中仍常加以采用。如图 3 中,用图解微分法分别求浓度为 c_1 、 c_2 时的瞬时反应速率 r_{c_1} 、 r_{c_2} (即曲线上点 A_1 、 A_2 切线的斜率),根据公式 $n = \frac{\ln r_{c_1} - \ln r_{c_2}}{\ln c_1 - \ln c_2}$,进而可求此反应的级数。又如在电化学实验中,利用图解微分法求 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 的值(等压下电池电动势 E 随温度 T 的变化率),进而可以利用 Gibbs - Helmholtz 公式 $\Delta_r H_m = -nEF + nEF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 求电化学反应的热焓改变值 $\Delta_r H_m$ 。

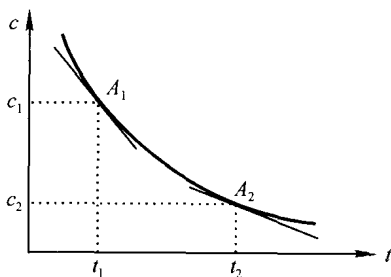


图 3 图解微分法示意图

④ 求函数的极值或转折点:函数的极值或转折点在图形上表现直观且准确,故求极值或转折点时一般用作图法,以图 4、图 5 为例。

图 4 中曲线是在液相平衡实验中,各组溶液的消光值 E 与波长 λ 的关系曲线,可用以求某组溶液的最大吸收峰以确定分光光

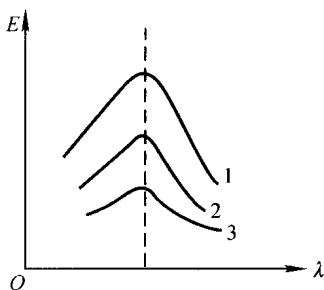


图4 $E-\lambda$ 曲线

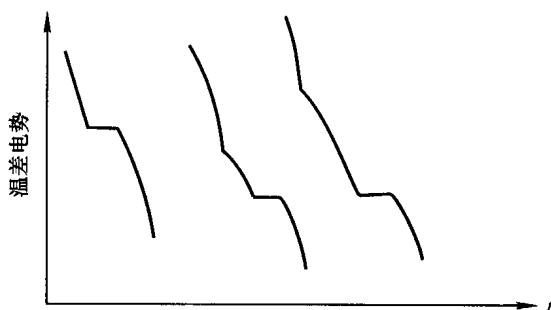


图5 步冷曲线

度计工作波长。图5为二元金属相图实验中的步冷曲线,可从曲线的转折点或平台确定二元金属体系相变点的温度。

⑤ 求导数函数的积分值:图解积分法是设因变量与自变量之间的关联函数为导数函数,则利用图形,在不知道导数函数的解析表达式的情况下也能求出定积分值,求曲线所包围的面积时常用图解积分法。例如,已知分子运动速率分布曲线(如图6),求速率在 $v-v+dv$ 之间的分子数 $\left(\frac{dN(v)}{N}\right)$,可用曲线下梯形的面积表示。

⑥ 求测量数据间函数关系的解析表示式:寻找数据间函数关系解析式一般以作图入手,先做实验数据对的散点图,再根据图形

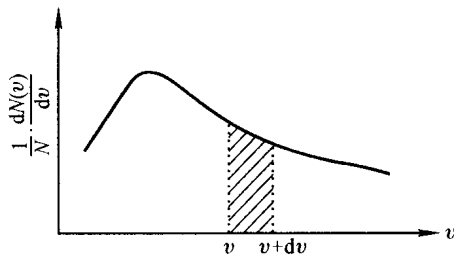


图 6 图解积分法示意图

选择关联函数。例如,对直线图形,其自变量 x 与因变量 y 关系为 $y = mx + b$,求此直线的斜率 m 和截距 b 后,便得函数的解析式。

(2) 作图技术

作图的线条应明晰清楚,画线时应该用直尺或曲尺辅助,不要光凭手来素描。使用的直尺或曲线板应透明,才能全面地观察实验点的分布情况,作出合理的线条。以下介绍作图的一般原则。

① 坐标纸:直角坐标纸最为常用,在表示三组分体系相图时常用三角坐标纸。

② 坐标轴:轴要写明变量名称及其单位,表示数值中小数点位置的指数可以写在名称或单位旁,指数上的正负号写法与列表法的规定相同。在用直角坐标纸作图时,习惯上以自变量为横轴,因变量为纵轴。轴的读数应视具体情况而定,可用略低于最小测量值的某一整数为起点,大于最大测量值的某一整数为终点。对坐标分度的选择,应以能迅速方便找出数据点在坐标轴上的位置为准。如主线间分为 10 等分的直角坐标纸,以单位格子表示数量 1、2、5、10 都是适宜的。

轴的标记是在纵轴的左面和横轴的下面,每隔一定距离写下变量在该处应有的数值,标记时力求整齐划一。另外,所标数值的数字位数应与原数据的有效数字位数相适应。例如,在图中能区别求出 2.40 和 2.41 时,在 2.4 坐标线处应标以 2.40,而不应只

写 2.4; 但当 x 变量能相当精确地加以控制和测量时, x 轴通常只用 1、2、3... 等数字标记。坐标比例尺的选择应做到能表示出所得数据的全部有效数字, 这样从图上读出的各物理量的数值精度就与测量数据精度相一致, 将图线外推或求曲线斜率时也不至于增大误差或得出虚假的高精度。为了使作图不至影响实验数据的准确度, 一般将作图的误差尽量减少到实验数据误差的 $1/3$ 以下, 这样就使作图带来的误差可忽略不计。要实现这一点, 比例尺的确定方法有多种, 此处介绍其中的一种。

设变量 x 的实验误差为 Δx , 变量 x 作图时比例尺用每小格代表 y_x 表示, 而作图每小格有 0.2 格的误差, 为了要使作图带来的误差可以忽略, 必须满足:

$$y_x \times 0.2 \leq \Delta x \times (1/3)$$

从数据的有效数字看, 一般认为有效数字末位有一个单位的误差, 设某实验变量(电位)值为 0.1 V、0.2 V、0.3 V、0.4 V... 1.0 V, 则 Δx 为 0.1 V, 代入上式解得:

$$y_x \leq 0.17 \text{ (V/格)}$$

每格为 0.17 属于不完整数值, 只能改为 0.2 或 0.1。

当用 $y_x = 0.2$ (V/格) 时, 则作图误差为 $0.2 \times 0.2 = 0.04$, $0.04 > 0.1 \times (1/3)$, 不符合要求。

当用 $y_x = 0.1$ (V/格) 时, 则作图误差为 $0.1 \times 0.2 = 0.02$, $0.02 < 0.1 \times (1/3)$, 符合规定的误差要求。

因此, 因变量 y 取每格表示 0.1 V。

③ 代表点: 测得的各数据可用小圆圈(即代表点)表示画到坐标纸上。若在同一图形上有不同系列的数据, 应用不同符号如 \bigcirc 、 \triangle 、 \odot 、 \ominus 等加以区别, 符号的大小以能粗略表明测量误差为宜。若将图形当作工具使用时, 代表点除了要表示测量数据的准确值外, 还要表示出数值的精度。

④ 曲线与直线:用曲线板或曲线尺作出接近于诸实验点的曲线,曲线应平滑均匀,细而清晰,曲线不必通过所有各点,但各点应分布在曲线两旁。各点和曲线的距离表示了测量的误差,曲线与代表点间的距离应尽可能小,曲线两侧各点与曲线间距离也应尽可能近似相等。

若理论上已证明自变量和因变量是直线关系,或从描点后各点的走向来看是一直线,就应画为直线,否则就应按曲线来反映这些点的规律。画直线时,一般先取各点的重心,重心的位置是二个变量的平均值,过重心选好一条直线,使各点在直线两边分布较均匀。

⑤ 图名与说明:每个图应有序号和简明的标题,有时还应对测试条件等做简要的说明,如恒温情况、离子强度情况、介质情况、pH 值等,这些一般都安置在图的下方。如果数据来自他人的工作或自己发表的文章,均应注明来源。特别注意的是,图上除了图名、比例尺、曲线编号、坐标轴及其读数之外,一般不再写其他内容及作其他辅助线,数据也不要写在图上,但在报告上应有相应的完整数据。

随着函数型计算器的推广应用,在一些要求较高的实验工作中,可以应用最小二乘法原理来绘制曲线。

在科技日益发展的今天,计算机已成为现代化学领域中处理实验数据不可缺少的工具。目前较通用的有 Microsoft 公司的 Excel, IBM 公司的 Lotus 1-2-3 等,都是专门用于各类计算的通用型表格式软件,计算和作图功能都较强。例如,使用 Excel 作图时,若有 x (自变量)与 y (因变量)的实验点,将对应的 x 、 y 实验数据输入至相应的单元格中,拖黑数据范围,用“图表向导”按钮,选“ xy 散点图”中的“平滑散点图”就可得到相应的图线。有时在实验数据中有多个“系列”的曲线,如在“苯-乙醇双液系相图”实验中要绘制液相线和气相线二条曲线,只要在选作散点图时注意采集不同的数据范围,就可以作出二条曲线,还可以用不同的颜色