

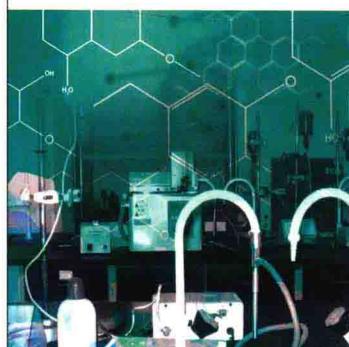


中国地质大学(武汉)实验教学系列教材
中国地质大学(武汉)实验技术研究经费资助出版

物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

洪建和
王君霞 ◎ 编
付凤英



中国地质大学出版社
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

中国地质大学(武汉)实验教学系列教材

中国地质大学(武汉)实验技术研究项目资助

物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

洪建和 王君霞 付凤英 编



中国地质大学出版社

ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/洪建和等编. —武汉:中国地质大学出版社,2016.9

中国地质大学(武汉)实验教学系列教材

ISBN 978 - 7 - 5625 - 3889 - 9

I . ①物…

II . ①洪…

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(2016)第 215207 号

物理化学实验

洪建和 王君霞 付凤英 编

责任编辑: 党梅梅

责任校对: 代莹

出版发行: 中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 388 号)

邮政编码: 430074

电 话: (027)67883511

传 真: 67883580

E-mail: cbb@cug.edu.cn

经 销: 全国新华书店

http://www.cugp.cug.edu.cn

开本: 787 毫米×1092 毫米 1/16

字 数: 246 千字 印 张: 9.625

版 次: 2016 年 9 月第 1 版

印 次: 2016 年 9 月第 1 次印刷

印 刷: 武汉市籍缘印刷厂

印 数: 1—1000 册

ISBN 978 - 7 - 5625 - 3889 - 9

定 价: 25.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

中国地质大学(武汉)实验教学系列教材

编委会名单

主任：唐辉明

副主任：徐四平 殷坤龙

编委会成员：(以姓氏笔画排序)

公衍生 祁士华 毕克成 李鹏飞
李振华 刘仁义 吴立 吴柯
杨喆 张志 罗勋鹤 罗忠文
金星 姚光庆 饶建华 章军锋
梁志 董元兴 程永进 蓝翔

选题策划：

毕克成 蓝翔 张晓红 赵颖弘 王凤林

前言

化学是一门以实验为基础的学科,物理化学实验则是化学实验的重要组成部分,也是高等学校化学化工类专业的一门重要基础课程。物理化学实验课程在帮助学生掌握和运用化学学科中的基本实验方法和技能,培养学生的科学思维能力、动手能力、分析和解决问题的能力以及数据分析和处理能力等方面具有重要的作用。

本教材主要内容包括三大篇。其中,第一篇为基础理论部分,第一章介绍了物理化学实验的目的和要求,以及物理化学实验室安全与防护;第二章为实验数据处理部分,较详细地介绍了如何用 Excel 软件处理实验数据,以及用 Origin 软件进行非线性拟合及作图;第三章介绍了物理化学实验所需的基础测量技术及常用实验仪器,重点介绍了仪器的操作和使用注意事项,尽量简化仪器的结构和原理部分。第二篇为基础实验部分,包括了 23 个代表性的基础实验,较全面地涵盖了物理化学的传统实验,任课教师可根据不同学科专业选做相应的实验项目。第三篇为综合性和设计性实验部分,所包括的 7 个实验内容强调综合性和研究性,注重培养学生的实验设计能力和创新意识,学生可根据自身的兴趣选做不同的实验。

本教材是中国地质大学(武汉)物理化学课程组教师长期实验教学的成果,在编写过程中注重由浅入深、由易到难,既涵盖了典型的传统实验,也有反映现代物理化学的新进展、新技术及与应用密切结合的设计实验,体现了基础性、应用性、综合性与设计性的特点。

本教材由洪建和、王君霞、付凤英编写,参与本教材编写的还有周森博士、戴煜博士。全书由洪建和、王君霞统稿和定稿。

教材编写过程中参考了国内多本相关教材，在此向这些作者表示感谢。教材的编写得到了中国地质大学(武汉)资产与实验室设备处的大力支持，在此表示感谢。

由于编者的水平和经验有限，本教材的编写难免存在一些不足和疏漏，恳请读者给予批评指正。

编 者

2016 年 8 月

目录

第一篇 基础理论篇

第一章 绪 论	(3)
一、物理化学实验的目的和要求	(3)
二、物理化学实验室安全与防护	(4)
第二章 实验数据处理	(6)
一、误差	(6)
二、有效数字	(8)
三、误差传递——间接测量结果的误差计算	(9)
四、实验数据的表达方式	(11)
五、计算机处理实验数据及作图	(15)
第三章 基础测量技术及实验仪器	(23)
一、温度测量与控制	(23)
二、压力测量与控制	(27)
三、电化学测量仪器	(32)
四、光学测量仪器	(39)

第二篇 基础实验篇

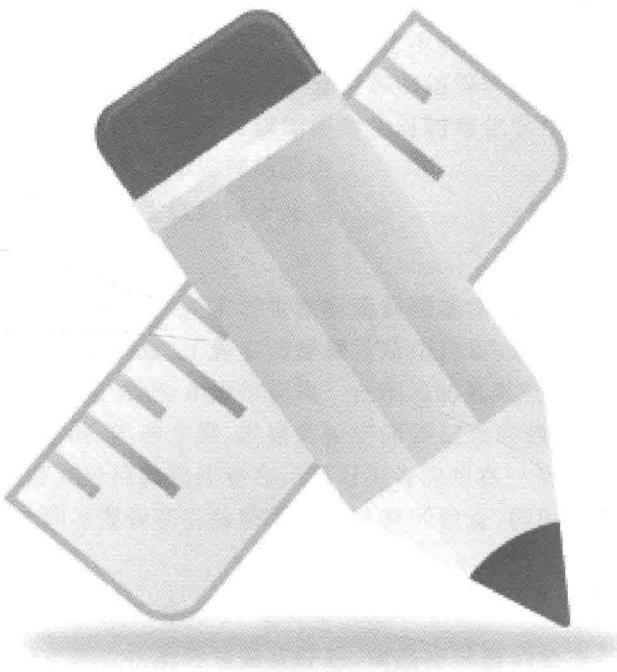
实验一 燃烧焓的测定	(47)
实验二 溶解热的测定	(50)
实验三 液体饱和蒸汽压的测定	(53)
实验四 凝固点降低法测摩尔质量	(56)

实验五 双液系气-液平衡相图	(60)
实验六 二组分金属相图	(62)
实验七 氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	(65)
实验八 一级反应——过氧化氢的催化分解	(68)
实验九 蔗糖水解反应速率常数的测定	(71)
实验十 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	(74)
实验十一 希托夫法测定离子迁移数	(77)
实验十二 交流电桥法测定电解质溶液的电导	(81)
实验十三 可逆电池电动势的测定	(83)
实验十四 电动势法测定化学反应的热力学函数	(86)
实验十五 极化曲线的测定	(88)
实验十六 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备和纯化	(91)
实验十七 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的电泳及其 ζ 电势的测定	(93)
实验十八 最大气泡法测定溶液的表面张力	(96)
实验十九 固体-溶液界面上的吸附	(100)
实验二十 黏度法测定高聚物的摩尔质量	(103)
实验二十一 电导率法测定表面活性剂的临界胶束浓度	(107)
实验二十二 偶极矩的测定	(110)
实验二十三 磁化率的测定	(114)

第三篇 综合性和设计性实验篇

实验二十四 热重/差热同步热分析	(121)
实验二十五 碳钢在碳酸氢铵溶液中极化曲线的测定	(123)
实验二十六 计算机联用研究 Belousov - Zhabotinsky 振荡反应	(125)
实验二十七 载体电催化剂的制备、表征及其反应性能	(128)
实验二十八 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体酸的制备及其催化酯化反应性能研究	(130)
实验二十九 水系锂离子电池性能研究	(132)
实验三十 天然沸石与改性沸石去除水中氨氮研究	(134)
附录 物理化学实验常用数据表	(139)
主要参考文献	(146)

第一篇 基础理论篇



第一章 绪 论

一、物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是化学实验课程的一个重要分支,它综合了化学领域中各个分支所需要的基本研究工具和方法。物理化学实验通过实验的手段,研究物质的物理化学性质以及这些物理化学性质与化学反应之间的关系。

物理化学实验课的主要目的是使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能。通过实验操作、现象观察和记录、实验数据处理、实验结果分析和归纳等环节,培养学生分析问题、解决问题的能力。通过物理化学实验教学,还可以加深学生对物理化学中某些重要基础理论和概念的理解,提高学生灵活运用物理化学原理的能力。

为了达到上述目的,要求学生做到以下几点。

1. 实验预习

学生在实验前必须充分预习。要求学生在实验前明确实验的目的与要求,掌握实验所依据的基本理论,明确需要测定的量,了解实验步骤及所用仪器,对于贵重精密的仪器最好能对照实物进行预习,掌握其构造、性能和操作规程。在预习的基础上写出实验预习报告。预习报告要求简要地写出实验目的、实验步骤,根据实验中需要记录的数据,详细地设计出一个原始数据记录表,这个表格应充分反映操作程序。预习报告应写在一个专门的记录本上,以便保存完整的实验数据记录。预习报告在实验前须交指导教师检查,同时教师要根据学生的预习情况进行必要的提问。

2. 实验操作

按指定实验台进行实验。仪器装置安装好后,须经指导教师检查后方能进行实验。严格按照实验操作规程进行,仔细观察实验现象,对于特异或反常现象应详细记录,并认真分析和思考,或请指导老师帮助分析处理。

原始数据应如实记录在专门的实验记录本上,不得用铅笔记录原始数据。记录原始数据要求完全、准确、真实、清楚,对原始数据不能随意涂改、任意取舍。更改记错数据的方法为在原数据上划一条横线表示消去,在旁边另写更正的数据。数据记录尽量表格化,实验名称、日期、同组人,使用仪器的型号规格,常规环境条件(如室温、实验温度、大气压等)也应例行填写,严格养成良好的记录习惯。实验完毕,应将数据交指导教师审查合格后,再清理、拆卸实验装置。

3. 实验报告

书写实验报告是整个实验过程中一个重要的环节。要求学生开动脑筋、钻研问题、耐心计

算、仔细写作,以达到加深理解实验内容,提高写作能力和培养严谨科学态度的目的。

实验报告应简明扼要地写出实验的目的、原理、仪器及试剂、实验操作步骤、数据处理、结果和讨论等。实验部分不必过于繁琐,最好能以简单清楚的“方框流程图”示意,但对于关键操作及观察到的特异现象应仔细填写。数据处理中应写出计算公式,各种量的单位应正确表示。所有数据力求以表格形式表示,作图应使用坐标纸。

结论和讨论,是整个实验的精华。同一实验,即使是两人合作进行,两人各自的收获和认识也会大不相同,这就反映了不同学生观察和分析问题的水平。每一个实验,如对每一步都能细心观察和思考,对数据和现象进行严格地分析探讨,无疑将会发现更多的问题,提出更多的设想,获得更广泛深入的认识,从而提高分析问题与解决问题的能力。

4. 综合性及设计性实验要求

在综合性及设计性实验开设过程中,要求在教师的指导下,学生自己查阅文献,设计实验方案,选择实验条件,配制和标定溶液,安装仪器设备,并按要求完成全部实验内容。实验设计方案应包括实验装置示意图、详细的实验步骤,并列出所需的实验仪器、药品清单等。在实验开始前两周将设计方案交任课老师,进行实验可行性论证,优化实验方案。

实验结束后,要求学生采用论文的形式写出实验报告,以此提高学生综合运用化学实验技能和基础知识解决实际问题的能力。

二、物理化学实验室安全与防护

物理化学实验室经常使用各种仪器设备和化学药品,以及水、电、高压气体等。为保证实验的顺利进行,必须树立安全实验意识,了解和掌握必要的安全防护知识。

1. 安全用电与防护

物理化学实验室需要使用各种各样的电器,需熟悉用电常识,注意安全用电。实验室所用电源主要是频率为 50Hz 的交流电,分为单相 220V 和三相 380V 两种,其电压远高于人体的安全电压 36V。实验室安全用电注意事项如下:

- (1)操作电器时,手必须干燥。
- (2)注意实验室和每路电线的最大用电负荷,使用电器时不得超载。
- (3)要禁止高温热源靠近电线。
- (4)实验时,应先连接好电路再接通电源;实验结束时,先切断电源再拆线路。
- (5)实验室的电器设备和电路必须由专门的技术人员进行操作,学生不得私自拆卸和修理,也不能自行加接电器设备和电路。
- (6)实验结束应及时关闭仪器开关,最后离开实验室时关闭照明开关和电源总闸。
- (7)遇有人触电,首先要立即切断电源,然后对触电者进行急救,情况严重者应迅速就医。

2. 化学药品的安全使用与防护

在使用有毒、易爆、易挥发和腐蚀性药品时,要注意防毒、防爆、防火、防灼伤等。

(1)防毒。实验前应了解所用化学药品的毒性及防护措施。操作有毒性的化学药品时,应在通风橱内进行,避免与皮肤接触。为防止被毒物污染,不允许在实验室内喝水、吃东西,离开实验室前要洗净双手。

(2)防爆。当可燃气体与空气的混合物的比例处于爆炸极限时,受到热源诱发将会引起爆炸。因此,使用时要尽量防止可燃性气体逸出,保持室内通风良好。

(3)防火。许多有机溶剂非常容易燃烧,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,以免聚集后引起火灾。

(4)防灼伤。强酸、强碱、强氧化剂等都会腐蚀皮肤,特别要防止溅入眼内。

3. 气体钢瓶的安全使用

在物理化学实验中,常要用到氧气、氮气、氢气等气体,这些气体一般是储存在专用的高压气体钢瓶中。当高压气体钢瓶内充满气体时,一般最大压力为15MPa。使用钢瓶中的气体,要通过减压阀使气体压力降至实验所需范围,再经过其他控制阀门细调,才能输入使用系统。气瓶属于高压容器,必须严格遵守安全使用规程以防止事故发生。

第二章 实验数据处理

一、误差

在科学实验中,我们的目的是要找出被研究变量间的规律,以继续深入认识客观世界和有效服务于生产实践。因此,一方面要对实验方案进行分析研究,选择适当的测量方法进行数据的直接测量;另一方面还必须将所得数据加以整理归纳,去伪存真,从而得到正确的结论。要完成这两方面的工作,树立正确的误差概念是很有必要的。

(一) 准确度和精密度

准确度是指测量值与真实值符合的程度。准确度的高低常以误差的大小来衡量,即误差越小,准确度越高。实际测量值都只能是近似值,我们所指的真实值是用校正过的仪器多次测量所得的算术平均值或者是载之文献手册的公认值。

精密度是指测量中所测数值重复性的好坏,如果所测数据重复性好,那么实验结果的精密度高。精密度的大小用偏差表示,偏差越小则精密度越高。

在多次测量同一物理量中,尽管精密度很高,但准确度不一定好。例如在1个大气压下,测量水的沸点50次,假如每次测量的数值都在98.2~98.3℃之间,这表明所测数值重复性好,也就是这些测量的精密度很高,但是它们并不准确,因为在1个大气压下,水的沸点是100℃。可见,高的精密度不能保证高的准确度,但高的准确度必须有高的精密度来保证。

(二) 误差种类及产生的原因

任何测量中,无论所用仪器如何精密完善,实验者如何小心翼翼,所得结果仍不能完全一致,常有一定的差异。观测值和真值之差称为误差,观测值和所有观测值的平均值之差称为偏差。习惯上将二者混用而不加以区别。

根据误差产生的原因和性质,可以将误差分为系统误差和偶然误差两大类。

1. 系统误差

这种误差是由一定原因引起的,它使测量结果恒偏大或恒偏小,其数值或是基本不变,或是按一定规律而变化,但总可以设法加以确定。因而在多数情况下,它们对测量结果的影响可以用改正量来校正。

产生系统误差的原因主要是:

(1) 测量方法本身的限制。如应用固-液界面吸附测定溶质分子的横截面积,因实验原理中没有考虑溶剂的吸附性,所以测定结果必然出现系统误差。

(2) 对实验理论探讨不够深入,或者考虑影响因素不够全面。如称量时未考虑空气的浮

力,温度计读数没有校正等。

(3)仪器、药品带来的误差。如滴定管、移液管的刻度不准确,天平不灵敏,药品不纯净引起所配溶液的浓度不准确等。

(4)实验者本人习惯性的误差。如滴定时对溶液颜色的变化不敏感;读数时习惯偏向一侧;使用秒表时,总是按得较快或较慢。

系统误差恒偏向一方,增加实验次数并不能使之消除。一般可采取下列措施消除系统误差:

- (1)仔细考虑所用的实验方法、计算公式,并采取措施尽量减小由此产生的系统误差。
- (2)用标准样品或标准仪器,校正由于仪器所产生的系统误差。
- (3)用纯化样品,校正由样品不纯引起的系统误差。
- (4)用标准样品,校正由实验者本人习惯引起的系统误差。

2. 偶然误差

偶然误差又称随机误差,是指测定值受各种因素的随机变动而引起的误差。即使系统误差已被改正,但在同一条件下,以同等仔细程度对某一个量进行重复观察时,仍会发现测量值间存在微小差别,这种差别的产生是没有确定原因的,差值的正负和大小也不确定。例如观察温度或电流时呈现微小的起伏,估计仪器最小分度时偏大或偏小,在判断滴定终点时对指示剂颜色变化的观察每次不可能完全相同等。

在任何测量中,偶然误差总是存在的,但在同样的条件下,用同一精度的仪器,对同一物理量作多次重复测量,则可发现偶然误差完全服从统计规律。误差的大小及正负,完全由几率决定。因此,随着测量次数的增加,偶然误差的算术平均值将趋于零,多次测量结果的平均值将趋于真值。

除以上两类误差外,还有一种误差被称为过失误差,这是由于实验过程中犯了某种不应有的错误所引起的,如读数、记录、计算出错,或实验条件的突然改变。如果实验中发现了过失误差,应及时纠正,并将所得数据丢弃。只要工作认真,操作正确,过失误差是完全可以避免的。

由于系统误差可以消除,过失误差不能允许,本书以后所讲的误差如无特别指明,都是指偶然误差。

误差可用绝对误差和相对误差来表示:

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值} \quad (1-2-1)$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\% \quad (1-2-2)$$

绝对误差的单位与被测量量是相同的,而相对误差是无因次的,因此不同物理量的相对误差是可以比较的。因此,采用相对误差来衡量测定的准确度更具有实际意义。

(三)可疑观察值的舍弃

偶然误差服从正态分布规律,即正、负误差具有对称性。从概率理论可知,偏差大于 3σ 的数据出现的概率只有 0.3%。因此,特大误差出现的概率接近于零。所以在一组相当多的数据中,偏差大于 3σ 的数据可以舍弃。

当测量次数较少时,概率论已不再适用。H. M. Goodwin(古德温)曾提出一个简单的判断方法,即略去可疑观察值后,计算其余各观察平均值及平均偏差 ϵ ,然后算出可疑观察值与平均值的偏差 d 。如果 $d \geq 4\epsilon$,则此可疑值可以舍弃,因为这种观察值存在的概率大约只有千分之一。

二、有效数字

为了取得准确的结果,不仅要准确地进行测量,而且要正确记录与计算。

所谓正确记录是指正确记录数字的位数。因为数据的位数不仅表示数字的大小,也反映测量的准确程度。当记录一个测量的量时,所记数字的最后一一位为仪器最小刻度以内的估计值,称为可疑值,前几位称为准确值,这样一个数字称为有效数字,它的位数不可随意增减。例如,滴定管的最小刻度为 0.1cm^3 ,在读数时只能估计到 0.01cm^3 ,不能估计出 0.001cm^3 。因此假如某一读数为 32.47cm^3 ,有效数字是四位,末尾一位数字7是不准确的或是可疑的,而前面的三位数字则是准确的,读数误差为 $\pm 0.01\text{cm}^3$ 。

有效数字的位数与十进制单位的变换无关,与小数点位数无关,如 $(1.35 \pm 0.01)\text{m}$ 与 $(135 \pm 1)\text{cm}$ 完全一样,反映了同一个实际情况,都有0.7%的误差。但在另一种情况下,例如15 800这个数值就无法判断后面两个0究竟是用来表示有效数字的,还是用来表示小数点位置的了。为了避免这种困难,常采用指数表示法,例如15 800若表示三位有效数字,则可写成 1.58×10^4 ;若表示四位有效数字,则可写成 1.580×10^4 。又如0.000 000 135只有三位有效数字,则可写成 1.35×10^{-7} 。指数表示法不但避免了与有效数字定义之间的矛盾,也简化了数值的写法,利于计算。

对于pH值、 $\lg K$ 等对数值,其有效数字位数仅决定于小数部分的数位数,如 $\lg 317.2 = 2.5013$,有四位有效数字。

运算中对有效数字位数的取舍规则如下:

- (1) 表示误差的有效数字一般只取一位,最多不超过两位。例如, 32.47 ± 0.01 、 1.4 ± 0.1 。
- (2) 有效数字的位数越多,数值的精度也越高,即相对误差越小。如 $(1.35 \pm 0.01)\text{m}$ 为三位有效数字,相对误差为0.7%; $(1.350 0 \pm 0.000 1)\text{m}$ 为五位有效数字,相对误差为0.007%。
- (3) 若第一位数字等于或大于8,则有效数字的总数可以多算一位。例如,9.15虽然实际上只有三位有效数字,但在运算时,可以看作四位。

(4) 运算中舍弃过多的不定数值时,应用“4舍6入,逢5尾留双”的法则。例如,将9.345化为三位数值为9.34。

(5) 在加减运算中,各数值小数点后所取的位数,以其中小数点后位数最少的为准。例如,0.012 1、25.64和1.057 8相加,其和应为26.71。

(6) 在乘除运算中,保留的有效数字应以其中有效数字最少者为准。例如:

$$1.436 \times 0.20568 \div 25.0 = 1.18 \times 10^{-2}$$

(7) 计算式中的常数,如 π 、 e ,一些倍数或分数关系及某些取自手册的常数或常量,可以根据需要取有效数字。例如,当计算式中有效数字最低者是三位时,则上述常数取三位或四位即可。

有效数字的运算法,目前还没有统一的规定,可以先修约后运算,也可以直接用计算器计算,然后修约到应保留的位数,其计算结果可能稍有差别,不过也是最后可疑数字上稍有差别,影响不大。

三、误差传递——间接测量结果的误差计算

在大多数情况下,要对几个物理量进行测量,再通过函数关系加以运算,才能得到所需的结果,称为间接测量。在间接测量中,每个直接测量值的准确度都会影响最后结果的准确度,因此须明确直接测量值的误差对间接测量值误差的影响,从而找出最大误差来源,以便合理配置仪器和选择实验方法。这一过程常称为“误差分析”。

误差分析本限于对结果最大误差的估计,因此对各直接测量值,只需预先知道其最大误差范围就够了。当系统误差已经消除,而操作控制又足够精密时,通常可用仪器读数精度来表示测量误差范围,如分析天平的仪器读数精度是 $\pm 0.000\ 2g$, 50cm^3 滴定管的是 $\pm 0.02\text{cm}^3$ 等。但有时操作控制精度与仪器读数精度不相符合,例如,恒温系统温度的无规律变化是 $\pm 1^\circ\text{C}$,而测温用的温度计的精度是 $\pm 0.1^\circ\text{C}$,这时的测温误差主要由温度控制的精度所决定。

(一) 间接测量结果的平均误差计算

设有函数 $U = f(x, y)$, 其中 U 由直接测量值 x, y 决定, 则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)_x dy \quad (1-2-3)$$

设各自变量的绝对误差 $\Delta x, \Delta y$ 很小, 可代替它们的微分 dx, dy 。在估计函数的最大误差时, 应考虑到不利的情况是直接测量值的正、负误差不能抵消, 从而引起误差积累, 故算式中各直接测量值的误差取绝对值。这时间接测量值的绝对误差为

$$\Delta U = \left| \frac{\partial U}{\partial x} \right| |\Delta x| + \left| \frac{\partial U}{\partial y} \right| |\Delta y| \quad (1-2-4)$$

部分函数的绝对误差和相对误差计算公式列于表 1-2-1。

表 1-2-1 部分函数的误差计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$U = x + y$	$\pm (\Delta x + \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x + y} \right)$
$U = x - y$	$\pm (\Delta x + \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x - y} \right)$
$U = xy$	$\pm (y \Delta x + x \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$
$U = \frac{x}{y}$	$\pm \left(\frac{y \Delta x + x \Delta y }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$
$U = x^n$	$\pm (nx^{n-1}\Delta x)$	$\pm \left(n \frac{\Delta x}{x} \right)$
$U = \ln x$	$\pm \left(\frac{\Delta x}{x} \right)$	$\pm \left(\frac{\Delta x}{x \ln x} \right)$