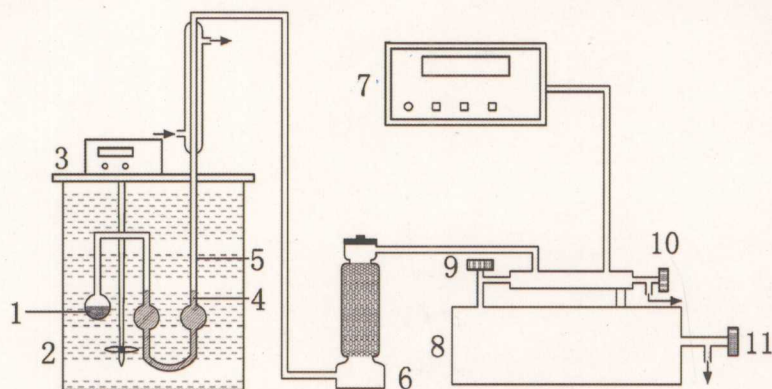


总主编 李天安

理化测试(II)

LI HUA CE SHI

本册主编 杨武 刘瑞泉 李将渊 何佑秋 李长顺



大学化学实验教学示范中心教材

理化测试(Ⅱ)

理化测试(Ⅱ) 杨武 主编

本册主编 杨武 刘瑞泉 李将洲 何佑秋 李长顺

西南师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

理化测试(Ⅱ)/杨武等主编. —重庆:西南师

范大学出版社, 2008. 2

大学化学实验教学示范中心教材

ISBN 978-7-5621-4067-2

I. 理… II. 杨… III. 物理化学分析—高等学校—教材
IV. 0642. 5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 012673 号

理化测试(Ⅱ)

总 主 编:李天安

本册主编:杨 武 刘瑞泉 李将渊 何佑秋 李长顺

责任编辑:杨光明

整体设计:汤 立

出版发行:西南师范大学出版社

(重庆·北碚 邮编:400715

网址:www.xscbs.com)

印 刷:重庆现代彩色书报印务有限公司

开 本:787 mm×1092 mm 1/16

印 张:19.5

字 数:420 千字

版 次:2008 年 3 月第 1 版

印 次:2008 年 3 月第 1 次

书 号:ISBN 978-7-5621-4067-2

定 价:32.00 元



大学化学实验教学示范中心教材

主任

李天安(西南大学)

委员(按姓氏笔画为序)

马学兵(西南大学)

杨 武(西北师范大学)

柴雅琴(西南大学)

黄梓平(青海大学)

彭 秧(新疆大学)

彭敬东(西南大学)

鲍正荣(西华师范大学)

序

大学化学实验教学示范中心教材

本系列教材定位为:适应大学实验教学示范中心建设要求的、基于一级学科平台的、以“方法”为中心的实验教学教材。

化学作为一门实验学科,实验在教学中的作用历来都被教育界看重。正如著名的化学家戴安邦教授的名言:“实验教学是实施全面化学教育最有效的教学形式”。在此,戴教授提出了一个非常重要的看问题的思路,那就是教学过程究竟应该“教”什么?他认为,化学教学有两个方面,一方面是化学知识,而另一方面是这些知识是怎样来的,并且后者“可能是更重要的一面”。实验教学应当完成的任务正是后者。

教育部《实验教学示范中心建设标准》更明确指出,实验课程应是“适应学科特点及自身系统性和科学性的、完整的课程体系”,使学生通过实验教学,“掌握基本实验操作方法,能够正确地使用仪器设备,准确地采集实验数据。具有正确记录、处理数据和表达实验结果的能力;认真观察实验现象进行分析判断、逻辑推理、得出结论的能力;正确设计实验(选择实验方法、实验条件、仪器和试剂等),并通过查阅手册、工具书及其他信息源获得信息以解决实际问题的能力。要注重培养学生实事求是的科学态度,百折不挠的工作作风,相互协作的团队精神、勇于开拓的创新意识。”

所以,实验教学已经不是单纯的“技能”训练,而必须应对学科深化与辐

射、分化与交叉、理论与应用都呈现快速发展和融合的势头,是学生接受全面的学科、甚至科学素养培养最重要的渠道。这就是我们提出的以“方法”为中心的实验教学理念的初衷。

这里所谓的“方法”是一个广义的概念,是“方法论”的一种表述。简略地说,是指三个方面。这三个方面都从根本上突破了二级学科的局限,处处彰显创新。

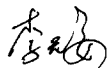
* 技术方法:是技术的综合、是对于针对同一对象或需要而运用相同和不完全相同科学原理构建的各种技术的理解。教学中不可能也没必要把学科当今技术都让学生经历一遍,但是,学生应当具有根据工艺功能要求评价和选择技术的能力却是教学的基本要求。

* 思维方法:是一种设计和综合各种技术的能力。实验教学是给学生提供一个舞台,让学生针对具体课题去寻求、评价和选择解决方案。把教学内容局限在“项目”中就是对思维发展的扼杀。

* 思想方法:实验的无穷尽性使之在思想方法训练方面功能独到。这种训练促进学生发展发现命题、论证命题、设计解决方案、实施方案、评估效果并发现新的命题的逻辑能力。其中贯穿了超越本学科的学识水平和人格道德品质,是跨文理的科学素养、解决实际问题的创新潜能的形成过程。

因此,尽管本系列教材作为一个尝试,疏漏谬误在所难免,但我们愿以此抛砖引玉,奉献给学子和同仁。

是为序。



2007 年 11 月于重庆



内 容 提 要

大学化学实验教学示范中心教材

本书是“适应大学实验教学示范中心建设要求的、基于一级学科平台的、以‘方法’为中心的实验教学”化学教材系列的第四册。本书是在学生已经学习了大学化学理论知识,受到较扎实的基础实验训练的基础上开设的物质测试实验的第二部分,内容涉及传统物理化学二级学科的常规分析方法和化工原理的部分测试方法两方面。本书包括绪论和上、下两篇。上篇为知识与训练,分六章。第1~5章依次讨论热力学、动力学、电化学、胶体与表面化学和结构化学的部分技术。叙述方法上主要对各种测试技术进行归类,在简述技术的基本原理的基础上,重在讨论技术的应用。下篇为实验项目,分基本实验(39个)、综合实验(7个)、设计实验(9个),便于使用本书时选用。所有的实验项目都力求涉及多个知识点,避免就项目论“项目”,有利于学生触类旁通。因此,写作方式上注意有利于自学,便于发挥学生的学习主体性、自主参与和培养学生自主参与和实践创新能力。本书可作为综合性大学、高等理工大学和高等师范院校化学化工专业本科生教材,也可供医学、农林、轻工等相关院校和专业的教学、科研人员参考。

目 录

绪论	(1)
0.1 《理化测试(Ⅱ)》的目的和意义	(1)
0.2 数据的处理与表达	(3)
0.2.1 实验数据的表达	(3)
0.2.2 曲线方程的拟合	(5)

上篇 知识与训练

第1章 热力学	(11)
1.1 热效应	(11)
1.1.1 概述	(11)
1.1.2 热分析法	(12)
1.1.3 量热法	(13)
1.2 平衡常数	(15)
1.2.1 概述	(15)
1.2.2 平衡常数的测量方法	(16)
1.2.3 平衡常数测量的意义	(22)
1.3 相图	(23)
1.3.1 概论	(23)
1.3.2 相图的绘制	(24)
1.3.3 相图绘制的意义	(24)
第2章 动力学	(26)
2.1 概述	(26)

2.2	反应速率的测定方法	(28)
2.2.1	测定的一般原理	(28)
2.2.2	温度对反应速率的影响与指前因子和反应活化能的测定方法	(29)
2.2.3	反应级数的测定方法	(30)
第3章	电化学	(32)
3.1	概述	(32)
3.1.1	电化学基本概念及法拉第定律	(32)
3.1.2	电解与极化	(34)
3.1.3	可逆电极、电池及其热力学	(36)
3.1.4	原电池和电极电势	(38)
3.2	电化学基本参数及其测定	(40)
3.2.1	离子的电迁移	(40)
3.2.2	迁移数的测定方法	(41)
3.3	电化学分析法的意义与分类	(42)
3.3.1	电化学分析法的意义及特点	(42)
3.3.2	电化学分析法的分类	(43)
3.3.3	电化学分析法研究热点	(44)
第4章	胶体与表面化学	(45)
4.1	概述	(45)
4.1.1	分散与胶体	(45)
4.1.2	表面能与表面张力	(46)
4.1.3	液体在固体表面的润湿作用和接触角	(48)
4.1.4	固体对气体的吸附	(49)
4.1.5	表面活性剂的临界胶束浓度	(50)
4.2	界面化学中一些重要性质的测定方法	(50)
4.2.1	表面张力测定	(50)
4.2.2	接触角的测定	(55)
4.2.3	表面活性剂临界胶束浓度的测定	(57)
4.2.4	比表面积的测定	(57)
4.2.5	粒度测定	(60)

第 5 章 结构化学	(63)
5.1 X 射线粉末法物相分析	(63)
5.1.1 概述	(63)
5.1.2 X 射线衍射的测量方法	(64)
5.2 磁化率的测定	(66)
5.2.1 概述	(67)
5.2.2 磁化率的测量方法	(69)
5.3 偶极矩的测定	(73)
第 6 章 工艺参数测量	(75)
6.1 理论塔板数	(75)
6.1.1 概述	(75)
6.1.2 测量方法	(77)
6.1.3 理论塔板数测量的意义	(77)
6.2 停留时间分布	(78)
6.2.1 概论	(78)
6.2.2 停留时间分布的测量方法	(79)
6.2.3 停留时间分布测量的意义	(80)
6.3 其他参数	(81)
6.3.1 雷诺准数	(81)
6.3.2 阻力系数	(81)
6.3.3 传热系数	(82)
6.3.4 吸收系数	(83)
6.3.5 工艺参数测量的意义	(83)

下 篇 实 验

I 基本实验	(87)
IA 热力学	(87)
实验 1 燃烧热的测定	(87)
实验 2 凝固点降低法测定相对分子质量	(91)
实验 3 双液系的气-液平衡相图	(95)
实验 4 二组分金属相图的测绘	(99)
实验 5 差热分析	(104)

实验 6	一元弱酸电离平衡常数的测定	(110)
实验 7	氨基甲酸铵分解平衡常数的测定	(116)
实验 8	气-液色谱法测定非电解质溶液的热力学函数	(120)
实验 9	晶体碘的标准熵和升华焓的测定	(126)
I B	动力学	(132)
实验 10	电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	(132)
实验 11	光度法测定丙酮碘化反应的速率常数及活化能	(136)
实验 12	旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	(140)
实验 13	过氧化氢催化分解反应速率常数的测定	(144)
实验 14	弛豫法测定铬酸根-重铬酸根离子反应的速率常数	(148)
I C	电化学	(154)
实验 15	常用电极的制备	(154)
实验 16	电动势的测定和应用	(157)
实验 17	氢超电势的测定	(161)
实验 18	化学电池温度系数的测定	(164)
实验 19	希托夫法测定离子迁移数	(167)
实验 20	界面移动法测定离子迁移数	(170)
I D	胶体与表面化学	(172)
实验 21	电渗	(172)
实验 22	胶体的电泳	(176)
实验 23	最大气泡压力法测定表面张力	(181)
实验 24	溶液吸附法测定固体的比表面积	(184)
实验 25	BET 法测定微球硅胶的比表面积	(186)
实验 26	电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度	(189)
I E	物质结构	(191)
实验 27	X 射线粉末衍射法测定 NaCl 晶体结构	(191)
实验 28	磁化率的测定	(196)
实验 29	乙酸乙酯偶极矩的测定	(199)
I F	化工基础	(204)

实验 30	雷诺准数的测定	(204)
实验 31	总板效率与等板高度的测定	(208)
实验 32	停留时间分布的测定	(212)
实验 33	孔板流量计的流量校正	(215)
实验 34	阻力系数的测定	(219)
实验 35	对流传热实验	(223)
实验 36	清水吸收氨气实验中吸收系数的测定	(233)
实验 37	离心泵特性曲线的测定	(237)
实验 38	过滤实验	(241)
实验 39	洞道干燥操作和干燥速度曲线的测定	(246)
II	综合实验	(251)
综合 1	配位化合物组成及稳定常数的测定	(251)
综合 2	交流电桥法测定电解质溶液的电导	(255)
综合 3	咪唑啉季铵盐的合成及对钢在酸性溶液中的缓蚀性能评价	(258)
综合 4	线性低密度聚乙烯涂层修饰 ZnO 亚微米棒复合膜的制备及疏水性能	(261)
综合 5	苯分子共振能的测定	(264)
综合 6	溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 及其对染料废水光催化降解反应的催化活性	(266)
综合 7	液-液萃取塔的操作实验	(269)
III	设计实验	(276)
设计 1	液体饱和蒸气压的测定	(276)
设计 2	偏摩尔体积的测定	(278)
设计 3	酸度对蔗糖水解反应速率的影响	(280)
设计 4	$c_{A_0} \neq c_{B_0}$ 的乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	(281)
设计 5	催化剂浓度对过氧化氢催化分解速率的影响	(283)
设计 6	分解电压的测定	(285)
设计 7	用电化学方法判断恒温下化学反应方向	(286)
设计 8	电解质溶液活度系数的测定	(287)
设计 9	CO_2 吸收系数的测定	(289)

附 录

附录一	常用单位的换算	(290)
附录二	物质性质参数	(292)
附录三	部分国家标准	(294)

绪 论

学习目标

1. 理解理化参数、化工工艺参数的测量在化学学科、化工学科中的重要意义。
2. 掌握理化测试中的数据处理及表达方法。

学习指导

绪论部分讨论的问题是整本《理化测试(Ⅱ)》的基础,对于提高学生的学习兴趣,规范学生科研习惯和行为,培养学生的抽象思维能力,正确完成实验操作,从繁杂的实验数据中得出正确的结论具有十分重要的意义,必须认真学习和领会。学习过程中要以本绪论内容为主线,主动参考其中提及的课外内容。

建议课外 3 学时。

0.1 《理化测试(Ⅱ)》的目的和意义

《理化测试(Ⅱ)》是本系列化学实验教材中的第四分册,主要目的是使学生初步了解物理化学和化学工程的研究方法,掌握理化测试的基本实验操作技术和技能,学会常见重要理化性质和工艺参数的测定方法,学会和掌握理化测试实验现象的观察和记录,实验条件的选择和优化,实验数据的测量与处理,实验结果的分析、整理、归纳、总结以及实验报告的提交等一系列科学严谨的实验方法,对于提高学生的创新能力,探求新理论和新知识,增强综合运用所学知识解决实际化学和化工问题的能力具有十分重要的意义。

《理化测试(Ⅱ)》是大学化学基础实验中综合性最高、技术最复杂的实验之一,对于培养学生实事求是的科学态度,严密细致的实验操作,熟练正确的实验技能,团结协作的工作作风,分析和解决实际问题的能力,全面提高学生的综合素质和创新思维具有不可替代的重要作用。

《理化测试(Ⅱ)》的第一个特点是强调以方法为中心,注重培养学生的自主学习能力。

和探索新知识、新技术的兴趣,在时间安排上与理论课教材并不完全同步。在内容安排上,包括两部分,即“知识与训练”和“实验”。第一部分系统介绍了理化测试的各种技术和方法,方便学生预习,全面和深入了解各种理化和工艺参数测定的基本原理和实验方法。在内容安排上紧扣实验项目但并不局限于实验项目,以便学生全面了解本领域的研究进展和发展趋势。第二部分包括 39 个基本实验、7 个综合实验和 9 个设计实验,内容包括热力学、动力学、电化学、胶体与表面化学、物质结构及化工基础等方面有代表性的实验,为避免重复、控制教材篇幅,在具体实验项目中尽量避免一般性的原理介绍,仅给出与本项目密切相关的特殊性说明。

本教材的第二个特点是内容广,涉及理化性质、工程与工艺参数的测量等,思维跨度大。前者面对的主要是基础科学,采用的方法通常是理论性的、严密的,处理对象通常也是简单的、理想的。而后者则带有明显的工程特点,面对的是复杂的实际问题和工程问题,这类实验过程并不停留在静态、封闭及理想化的基础之上,而是拓展到动态、开放及实际层面,因此控制参数多,操作较为复杂。这种编排方式既有利于培养学生严谨求实的科学态度和思维方式,又有利于学生形成开放、理论联系实际的工作作风。

为了保证实验的顺利进行,达到预期的实验目的和效果,要求实验者必须具备如下的知识与技术贮备:(1)必要的化学实验的基本技能,因此本实验安排在《化学基础实验(I)》、《化学基础实验(II)》和《理化测试(I)》之后进行。(2)必要的安全防护知识。《理化测试(II)》实验中经常会遇到一些较为极端的实验条件,如高、低温实验条件(加热、液氮或液氦等),高、低压条件(各种高压气瓶、真空系统等),高压电、高频及各种辐射源(如 X 射线、 α 射线及激光等),存在一定的危险,因此实验人员必须具备必要的安全防护知识,熟悉相应的预防措施及相关的应急处理方法。因此实验指导教师必须在实验项目开始前为学生安排 1~2 次安全知识讲座,或安排学生自习相关实验的防护知识,由教师组织考查,过关后方可开始具体实验操作。

在教材的使用中,各学校可根据教学计划要求和自身的实验设备条件,选择其中的 23~30 个实验项目进行操作训练。在进行每一个具体实验时,要求学生必须做到以下几点:

(1) 实验前的预习

学生事先应该认真仔细阅读实验内容,了解实验目的和要求,精读“知识与训练”部分的相关章节,写出预习提纲,给出简要的实验原理,详细拟订实验数据测量所依据的实验方法、操作步骤、注意事项、可能遇到的问题和困难及可能的解决措施、实验数据的记录格式等,并由实验指导教师审查,达到要求后方可进行实验。

(2) 实验操作

学生进入实验室后,应仔细检查实验仪器和试剂是否符合实验要求,记录实验条件,做好实验前的准备工作。实验中,要认真仔细地观察实验现象,严格控制实验条件,严肃客观地记录实验数据,并保持实验室清洁。勤于思考,不放过任何可疑现象。

(3) 实验报告撰写

实验结束后,原始数据记录须交由指导教师签名后方可离开实验室。然后正确处理数据,撰写实验报告。实验报告包括实验目的,实验原理,实验仪器、药品和操作流程,实验方法和步骤,数据处理,结果与讨论,必要的参考文献等。讨论部分应给出实验结果及必要的分析和解释,实验结果的可靠性评价,做好本实验的关键问题及必须注意的事项等。

考虑到本教材的适用性,各种仪器的操作方法在教材中介绍较少,各高校在使用过程中可根据各自的仪器型号、特点进行具体介绍。

0.2 数据的处理与表达

0.2.1 实验数据的表达

实验过程中,误差是客观存在的,任何一种测量方法都会不可避免地带来一定的误差。因此要求实验者必须严格按照误差理论,处理实验数据,对测量结果的可靠性进行评价,并正确表达测量结果,同时根据误差分析选择合适的测量仪器和实验方法。有关误差的概念及处理方法见《理化测试(I)》,本教材中主要介绍与《理化测试(II)》相关的实验数据的处理和表达方法。

理化参数和工艺参数的测量常常需要处理大批的实验数据,对这些复杂数据进行分析、整理、归纳和总结,从中得出正确的结果,是实验工作者必须具备的能力和技能。实验数据的处理和表达方式主要有列表法、图解法和数学方程式法等。

(一)列表法

列表法由于具有简单明了、方便直观、表中数据可以相互比较等特点而得到广泛使用。

在《理化测试(II)》实验中,通常涉及多个变量,可以将自变量列在前面,因变量列在后面,将相关数据对应列成多行多列表格。下面以干空气的物理性质为例说明(表0-1)。

表 0-1 干空气的物理性质(101.33kPa)

温度 $t/^{\circ}\text{C}$	密度 $\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	比热 $C_p/\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$	导热系数 $\lambda\times 10^2/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$	粘度 $\mu\times 10^5/\text{Pa}\cdot\text{s}$	普朗德数 Pr
0	1.293	1.009	2.442	1.72	0.707
20	1.205	1.013	2.593	1.81	0.703
40	1.128	1.013	2.756	1.91	0.699
60	1.060	1.017	2.896	2.01	0.696
80	1.000	1.022	3.047	2.11	0.692
100	0.946	1.022	3.210	2.19	0.688
120	0.898	1.026	3.338	2.29	0.686

续表

温度 $t/^{\circ}\text{C}$	密度 $\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	比热 $C_p/\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$	导热系数 $\lambda\times 10^2/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$	粘度 $\mu\times 10^5/\text{Pa}\cdot\text{s}$	普朗德数 Pr
140	0.854	1.026	3.489	2.37	0.684
160	0.815	1.026	3.640	2.45	0.682
180	0.779	1.034	3.780	2.53	0.681
200	0.746	1.034	3.931	2.60	0.680

一般表格由表头和表格组成。表头应包括表的序号和表题,即表的名称;表的每一行或每一列应有相应的栏头;表中的数据应尽可能使用最简单的形式表示,公共的倍数、乘方因子等在栏头内标注(如上图第四栏);每一行或列中的数据要排列整齐,小数点也应对齐;直接测量的数据可与处理结果并列在同一表格内,必要时可在表下部注明数据来源(测量、处理方法或文献出处等);数据的单位一般在栏头内标注;在表达清晰、明了的前提下,表格要尽量简洁。

(二)图解法

用图解法表示实验数据,可以直观表示出各种实验变量的变化规律,并根据图形处理得到许多有用的数据,是理化测试中应用最为广泛的数据表达方法之一。其主要的应用有如下几种:

(1)直观表达变量间的定量依赖关系。以自变量为横坐标,以函数值为纵坐标,用描点作图法可以很容易地绘制出二者之间的变化曲线,在曲线的有效范围内,可以方便地求得任意自变量对应的函数值。

(2)利用测量数据间的函数关系求得相关的解析表达式(即经验方程式)。例如,已知化学反应速率常数 k 与反应活化能 E_a 之间符合指数函数关系:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (0.2-1)$$

将其两端取对数得:

$$\lg k = \lg A - \frac{0.4343E_a}{RT} \quad (0.2-2)$$

以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图,得到一条直线,通过直线的截距可以求得 A 值,通过直线的斜率可求得活化能 E_a ,从而求得解析表达式(0.2-1)的具体形式。

(3)求极值或转折点。函数的极值点或转折点在直线上可以非常直观地表现出来。例如,从乙醇-乙酸乙酯双液系相图中确定最低恒沸点(极小值)和从表面活性剂浓度与摩尔电导率的关系图中的转折点确定表面活性剂的临界胶束浓度 CMC 等。

(4)当所需数据无法用实验方法直接测量时,有时可以用作图外推法求得。所谓外推法就是根据变量间的函数关系,将根据实验数据绘制的曲线延伸至测量范围以外,求得该函数的极限值,如用粘度法测定高聚物分子量时以外推法求取特性粘度就是典型的例子。

(5)求取函数的微商。理化测试实验中有时需要求取曲线上各点的微商值,此时可以不必先求出函数关系的解析表达式,而是直接用图解微商法求取。在所得曲线上选取