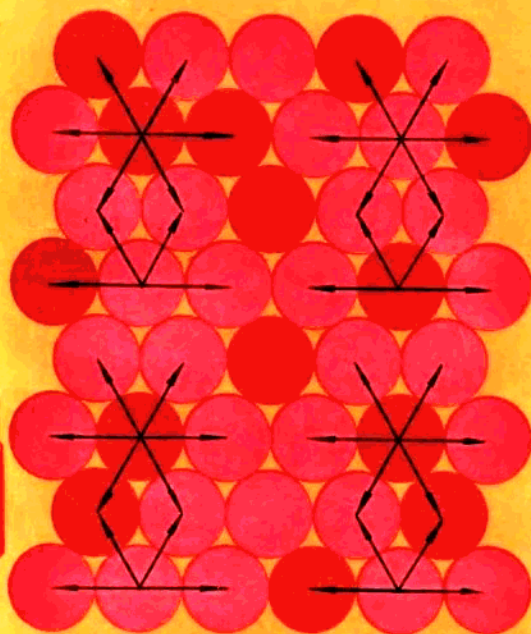


师范专科学校试用教材

物理化学实验

● 淮阴师范专科学校化学科 编



师范专科学校试用教材

物理化学实验

淮阴师范专科学校化学科 编

李智渝 吴澄清 皮光纯 上官荣昌

周洪昌 陈宗美 詹泽民 执笔



高等教育出版社

内 容 提 要

本书是根据1982年11月教育部制定的全国师范专科学校化学专业(三年制)试用的物理化学实验教学大纲编写的,全书共分三部分:第一部分为绪论,主要介绍物理化学实验目的和要求、误差和数据处理;第二部分为实验内容,共编入化学热力学、电化学、化学动力学、表面现象和胶体化学、结构化学五部分二十个实验。每个实验的编写,包括目的、原理、仪器和药品、实验步骤、数据记录和处理以及思考题等内容。第三部分着重介绍有关实验的基本技术和一些重要仪器的构造原理、使用方法。书末附有一些常用数据表。实验尽量采用无毒或毒性较小的药品,有十三个实验的数据处理附有计算机程序。全书采用了国家法定计量单位。

本书除供师范专科学校化学专业教学使用外,其它专科学校亦可参考使用。

师范专科学校试用教材

物理化学实验

淮阴师范专科学校化学科 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张8.75 字数210,000

1986年5月第1版 1986年5月第1次印刷

印数 00,001—14,200

书号 13010·01219 定价 1.45元

前 言

物理化学实验是师专化学学科的一门必修基础实验课程。它以测量数据为主要内容,研究物质的物理化学性质及其化学反应规律。它综合了化学学科各领域所需要的基本研究工具和方法。

物理化学实验可以培养学生初步掌握物理化学的实验方法,训练学生掌握基本的物理化学实验技术,并加深对物理化学中某些基本理论和概念的理解。它对培养学生观察、思维、动手等能力方面起着重要作用。

物理化学实验是师专化学实验教学中最后一门基础课程,对先行课程的基本实验技术的训练是一个巩固、熟练和提高。因此它特别强调实验工作方面的综合训练。这门课程对学生的科学态度、实验能力以及操作技能等方面,都相应地提出更严格的要求。这对培养合格的中学化学教师极为重要。

本书是按照一九八二年十一月教育部在四川永川会议审定的全国师范专科学校化学专业(三年制)试用的物理化学实验教学大纲编写。在编写时,我们力求符合师范专科学校的培养目标,并注意到物理化学实验教材的发展趋势,因此,既可作为师范专科学校化学专业教材,也可供其它专科学校参考使用。

本书分为三部分。第一部分为绪论,主要介绍物理化学实验目的和要求、误差和数据处理。第二部分为实验内容,共编入二十个实验。其中化学热力学部分九个、电化学部分三个、化学动力学部分三个、表面现象和胶体化学部分三个、结构化学部分两个。考虑到目前大多数师范专科学校的实验设备等条件,本书所选的实验,基本上是物理化学中的经典实验,所需的仪器设备也是较易购置的,尽量采用无毒或毒性较小的药品。每个实验的编写比较详细

(包括目的、原理、仪器和药品、实验步骤、数据记录和处理以及思考题等方面),以便学生通过预习,能够掌握原理、明确步骤,并在教师的指导下顺利地进行实验、处理数据、写出符合要求的实验报告。第三部分着重介绍有关实验的基本技术和一些重要仪器的构造原理、使用方法。书末附出了一些常用数据表。全书使用我国公布的法定计量单位。此外有十三个实验附有用BASIC语言编写的计算机处理程序,其中五个附在各实验之后,另外八个安排在书末的附录部分,以便具备条件的学校让学生接受这方面的训练。使用本书时,各校可根据一九八二年部颁教学计划,酌情选做6—8个实验。如具备条件,可适当多做;如条件暂不具备,可先从中选做容易开设的实验。选做实验课题时,尽可能考虑到热力学、电化学、动力学、表面现象和胶体化学等诸方面实验,同时还应在实验方法和技术方面尽量使学生得到较全面的训练。

本书由李智渝、吴澄清、皮光纯、上官荣昌、周洪昌、陈宗美、詹泽民同志*编写。由李智渝同志负责统稿、定稿工作。书中插图由皮光纯同志绘制。本书由理科物理化学教材编审小组副组长,南京师范大学赵善成副教授负责指导,南京师范大学化学系物理化学教研室徐达圣、曹备权、卢文庆同志也给予热情的帮助,提出许多宝贵意见。在此我们表示谢忱。

一九八四年十月,教育部在江苏省淮阴师范专科学校召开了审稿会,由理科化学教材编审委员会副主任委员傅献彩教授、物理化学编审小组副组长赵善成副教授、物理化学编审小组委员许海涵副教授、严忠副教授、物质结构编审小组委员蒋栋成副教授、

* 本书编写具体分工如下:误差和数据处理(吴澄清、詹泽民);实验一、二、六、十三(上官荣昌);实验三、八、九、十二、十五、附录三(李智渝);实验四、十六(李智渝、詹泽民);实验五、七、十、十一、十四、十八(皮光纯);实验十七(上官荣昌、陈宗美、詹泽民);实验十九、二十(周洪昌);仪器及其使用部分:一(陈宗美、上官荣昌、李智渝);二、三(上官荣昌、李智渝);四、十、十一(吴澄清、陈宗美);五(皮光纯);六、九、十二(吴澄清、李智渝);七、八(吴澄清、皮光纯);附录一(上官荣昌、吴澄清);附录二(李智渝、上官荣昌、周洪昌)。

曹阳副教授以及全国各地师范专科学校代表二十四人。对本书进行了认真的审查和讨论，提出了许多宝贵意见。根据审稿意见我们又进行了修改、定稿。

本书虽经过教学试用后写出，但由于我们水平有限，疏漏错误在所难免、恳请读者批评指正。

编 者

一九八五年五月

目 录

绪论	(1)
一、目的和要求	(1)
二、误差和数据处理	(2)
I 实验部分	(19)
化学热力学	
实验一 恒温槽的装配和性能测试	(19)
实验二 燃烧热的测定	(27)
实验三 中和热的测定	(38)
实验四 相对分子质量的测定(凝固点降低法)	(44)
实验五 液体蒸气压的测定	(50)
实验六 双液系气-液平衡相图的绘制	(58)
实验七 二组分金属相图的绘制	(64)
实验八 弱电解质电离常数的测定(分光光度法)	(70)
实验九 碘和碘离子反应平衡常数的测定	(78)
电化学	
实验十 离子迁移数的测定	(84)
实验十一 弱电解质电离常数的测定(电导法)	(91)
实验十二 电极制备和电池电动势的测定	(99)
化学动力学	
实验十三 一级反应——蔗糖的转化	(106)
实验十四 二级反应——乙酸乙酯皂化	(112)
实验十五 复杂反应——丙酮碘化	(121)
表面现象和胶体化学	
实验十六 溶液表面张力的测定(气泡最大压力法)	(127)
实验十七 胶体制备和电泳	(139)
实验十八 高聚物相对分子质量的测定(粘度法)	(145)

结构化学

实验十九 偶极矩的测定	(151)
实验二十 磁化率的测定	(161)
II 仪器及其使用	(167)
一、温度的测量	(167)
(一) 温标	(167)
(二) 水银温度计	(168)
(三) 贝克曼温度计	(170)
(四) 热电偶温度计	(174)
二、气压计	(177)
(一) 福廷式气压计	(177)
(二) 固定杯式气压计	(181)
三、气体钢瓶和减压器	(181)
(一) 气体钢瓶	(181)
(二) 减压器	(183)
四、真空泵	(185)
(一) 旋片式机械泵	(185)
(二) 扩散泵	(186)
(三) 真空系统的安全操作	(188)
〔附〕真空的测量和真空系统的检漏	(188)
五、电位差计	(190)
(一) 测量原理	(190)
(二) UJ-25 型电位差计(〔附〕标准电池)	(191)
(三) UJ-36 型电位差计	(196)
六、检流计	(198)
七、DDS-11 型电导仪	(199)
八、示波器	(202)
九、酸度计	(207)
十、阿贝折射仪	(211)
十一、旋光仪	(216)
十二、72 型分光光度计	(220)

III 附录	(224)
一、物理化学实验中的安全防护	(224)
二、一些实验数据处理的计算程序(SHARP-PC 1500 计算机)	(229)
三、物理化学实验中常用数据表	(257)

绪 论

一、目的和要求

物理化学实验是继无机化学实验、分析化学实验和有机化学实验之后的一门基础实验课，是物理化学课程的重要组成部分。其主要目的是使学生初步掌握物理化学实验的基本方法和技能，学会仔细观察实验现象，正确记录、处理实验数据和分析实验结果，加强对基本理论和概念的理解，增强解决化学问题的能力，培养严肃认真、实事求是的科学态度和作风。

为了达到上述目的，在进行每一个实验时必须做到：

（一）实验前预习

实验前学生应仔细阅读实验教材和教科书上的有关内容，了解本实验目的和实验所依据的基本原理，明确所需测量的物理量和应该记录的数据。对实验步骤、仪器构造、操作规程及注意事项等做到心中有数。并在此基础上写好预习报告，把所需记录的数据按实验步骤的顺序设计一个原始数据记录表。教师应检查学生的预习情况并进行必要的提问，在学生达到预习要求后，方可进行实验。

（二）实验过程

首先按仪器药品卡核对仪器和药品。当不了解仪器的使用方法时不能乱试，更不能擅自拆卸仪器。安装好实验装置后，必须经过教师检查无误，方能进行实验。实验过程中，应严格按照操作规程进行实验，不得任意更改。若有必要更改，事先必须取得教师同意。同时应仔细观察实验现象，在记录本上准确、完整地记录原始

数据及实验条件。记录本应编页码,不要撕页,不要用铅笔或红笔记录,不要将数据写在小纸片上。整个实验过程要有严谨的科学态度,做到一丝不苟、有条不紊、清洁整齐、实事求是。要注意安全。还要积极思维、善于发现和解决实验中出现的各种问题。学生必须爱护仪器、节约药品。如有仪器损坏,应立即报告教师,检查原因并登记损坏情况。实验完毕,应该将实验数据交教师审查,合格后再拆实验装置,并仔细清洗仪器,搞好清洁卫生。如不合格,需补做或重做。

(三) 实验报告

实验报告内容包括:目的、简明原理、仪器装置示意图、数据记录与处理、思考题及讨论等项。实验数据尽可能采用表格形式表示。搞清数据处理的方法、步骤之后,严格按照误差及数据处理的各项规定进行仔细计算和作图,作图必须用坐标图纸,正确表达实验结果。讨论内容包括实验中观察到的特殊现象、仪器改进和实验误差等问题。

书写实验报告是整个物化实验的一项重要工作,必须独立完成。要求字迹工整,叙述清楚,用铅笔绘图,线条清晰。

二、误差和数据处理

在物理化学实验中,一方面要进行物理量的测量,另一方面还要将所得数据加以处理,以一定的方式表示出来。因此学生不但要有作精细实验工作的本领,而且还要有正确表达实验结果的能力。

(一) 误差的分类

在任何一种测量中,无论所用仪器多么精密,方法多么完善,实验者多么细心,但所得结果往往不能完全一致,而会有一定的误差或偏差。严格地说,误差是指观测值与真值之差,偏差是指观测值与平均值之差。但习惯上常将两者混用而不加以区别。

根据误差的性质及其起因,可将误差分为三类:

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所造成的误差。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、药品带来的误差。如仪器刻度不准确,药品不纯净等。

(2) 测量方法本身的限制或对实验理论探讨不够。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分子的吸附,故用此方法测定必然带来误差。

(3) 实验者习惯性的误差。如读数时总是偏高或是偏低,使用秒表时总是按得较快或较慢。

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,在不知道真值的情况下,往往难于发现系统误差的存在,故也无法消除。因此在测量中常采用改变实验方法,调换实验仪器,提高药品纯度,更换实验者等以确定有无系统误差存在,并探究其原因,再设法消除之。

2. 过失误差

过失误差是指由于实验者粗心大意所造成的误差。如读错、记错、算错等。此种误差无规则可言,只要实验者细心,过失误差是可以避免的。

3. 偶然误差

即使系统误差与过失误差均已消除,但在同一条件下,对某一物理量进行重复测量时,所得数据仍在末一位或末二位上有差别,这称为偶然误差。偶然误差其绝对值有时大,有时小,其符号有时正,有时负,呈现随机性。

产生偶然误差的主要原因有:

(1) 对仪表最小分度值以下的估读,很难每次严格相同。

(2) 控制滴定终点时,对指示剂颜色的鉴别时深时浅。

(3) 某些实验条件不能完全恒定而有微小波动,如实验要求在恒温下进行,但温度恒定总有一定限度,在这个限度内温度仍有不规则的变化,导致测量结果也有差别。

从偶然误差产生的原因来看,在任何测量中,它总是存在的。

(二) 误差的表示方法

1. 算术平均值 $\bar{x}$

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

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

2. 平均误差与相对平均误差

(1) 平均误差

$$\delta = \frac{\sum |d_i|}{n} \quad i = 1, 2, 3, \cdots, n$$

式中, d_i 为各次测量值与算术平均值的偏差

$$d_1 = x_1 - \bar{x}, d_2 = x_2 - \bar{x}, \cdots, d_n = x_n - \bar{x}$$

(2) 相对平均误差

$$\delta_{\text{相对}} = \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100\%$$

3. 标准误差与相对标准误差

(1) 标准误差

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

式中: $\sum d_i^2 = (x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \cdots + (x_n - \bar{x})^2$

(2) 相对标准误差

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%$$

(三) 偶然误差的统计处理

1. 偶然误差的统计规律

如前所述,偶然误差是一种不规则变动的微小差别。但是在相同条件下,用同一精密仪器,对同一物理量进行多次测量,若测量次数足够多时,则发现偶然误差完全服从统计规律。这种规律可用下图中的典型曲线表示。此曲线称为误差的正态分布曲线。图中 $y(x)$ 代表测量值的概率密度, σ 代表标准误差,在相同条件的测量中其值恒定,它可作为偶然误差大小的度量。由图可以看出:

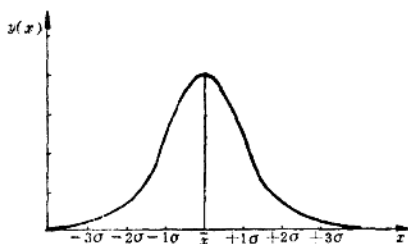


图 1 误差的正态分布曲线

(1) 在一定的测量条件下,偶然误差的绝对值不会超过一定界限;

(2) 绝对值相同的正、负偶然误差出现的机会相同;

(3) 绝对值小的偶然误差比绝对值大的偶然误差出现的机会多。

2. 最佳值及其精密度

在相同的条件下,对某一物理量作若干次测量时,由于误差的存在,将会得到不同的测量值,那么,什么是被测之量的最佳代表值呢?如能确定这个最佳代表值的话,它的精密度如何呢?

前已指出,在等精度下,对同一物理量进行无限多次重复测量时,则绝对值相同的正、负偶然误差出现的机会相同,显然在没有

系统误差的前提下,各次测量值的算术平均值 $\bar{x}$ 即可代表其真值。若测量次数是有限的,平均值不能代表真值,但是测量次数越多,算术平均值就越接近于真值。因此,可用算术平均值作为测量结果的最佳值。

精密度是表示对同一物理量进行重复测量时所得结果彼此之间互相接近的程度(亦即所谓重复性),是测量中偶然误差的反映。

在物理化学实验中通常用平均误差或标准误差表示测量的精密度。若平均误差或标准误差越小,则精密度越高。测量结果可表示为

$$\bar{x} \pm \delta \quad \text{或} \quad \bar{x} \pm \sigma$$

根据误差理论证明,用标准误差表示测量的精密度最好。但是它计算繁琐,而平均误差的计算要简明得多,所以,在一般实验中,用平均误差表示测量的精密度即可。

有时也可用相对平均误差或相对标准误差来表示测量的精密度。测量结果表示为:

$$\bar{x} \pm \delta_{\text{相对}} \quad \text{或} \quad \bar{x} \pm \sigma_{\text{相对}}$$

准确度是指测量值与真值的符合程度。是测量中系统误差的反映。若测量值与真值之间差值小,说明测量准确度高,反之则低。测量准确度高,其系统误差必然小,测量精密度高,其偶然误差必然小。在一组测量中,尽管精密度很高,但准确度不一定高,相反,若准确度高,精密度一定高。例如,在 101325 Pa 压力下,测量水的沸点 50 次,全部测量值都落在 99.20°C 至 99.30°C 之间,如 99.25°C, 99.26°C, 99.24°C, ……由数据可以看出,测量值的重复性好,说明测量的精密度高,但是测量结果并不准确,因为在 101325 Pa 压力下,水的沸点是 100°C,不准确的原因是有系统误差存在,如温度计未校正,测量用水不纯净等。

3. 可疑测量值的舍弃

在一组测量数据中,有时会发现某一测量值与其余测量值相

差甚远, 如果保留它则对平均值和误差都有较大的影响。对这一可疑值, 只有确知在实验中称量有错误, 样品被沾污或溅失, 以及有其它过失等, 才能舍弃它。否则, 应根据误差理论决定其取舍。

H. M. Goodwin 曾提出一个简单的判断方法, 即略去可疑值后, 计算其余数值的平均值和平均误差, 然后算出可疑值与平均值之差(d), 如果

$$d \geq 4\delta$$

则此可疑值可以舍弃, 因为这种测量值存在的概率大约只有千分之一。

(四) 有效数字

有效数字是指测量中实际能测量到的数字。它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 cm^3 的滴定管量取为 5.12 cm^3 , 用最小分度为 1 cm^3 的小量筒量取为 5.1 cm^3 , 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, 用滴定管量取比用小量筒量取准确。

关于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。
3. 确定有效数字位数时, 应注意“0”这个符号。紧接小数点后的 0 仅用来确定小数点的位置, 并不作为有效数字。例如 0.0026 中小数点后的两个 0 不作为有效数字。但小数点前的位数不为 0 时, 则其后的 0 应为有效数字, 例如, 1.0000 中小数点后四个 0 均为有效数字。至于 36000 这个数值后面的三个 0 就很难说是不是

有效数字,为了避免这种困难,通常用指数法表示有效数字,即用10的方次前的数字来表示。如36000,若表示五位有效数字则写成 3.6000×10^4 ,若表示二位有效数字则写成 3.6×10^4 。又如0.0036用指数法表示则写成 3.6×10^{-3} 。

4. 任何一次测量,都应记录到仪器刻度的最小估计读数。

5. 在运算中舍去多余的数字时,采用“4舍6入逢5尾留双”的法则。例如,将下列数值9.436、9.434、9.435、9.445整化为三位有效数字,根据上述法则,整化后的数值为9.44、9.43、9.44、9.44。

6. 在加减运算中,各值小数点后取的位数,以其中小数点后位数最少的为准。例如13.65、0.0082、1.632三个数相加,其和为 $13.65 + 0.01 + 1.63 = 15.29$

7. 在乘除运算中,各数以及结果所保留的有效数字位数,应以各数中有效数字位数最少者为准。若第一位有效数字大于或等于8时,其有效数字位数可多算一位。例如, $1.43 \times 0.020568 \div 85$ 应为

$$\frac{1.43 \times 0.0206}{85} = 3.47 \times 10^{-4}$$

8. 在对数运算中,所取对数尾数应与真数的有效数字位数相同。例如 $\lg 7.1 \times 10^{28} = 28.85$

9. 在所有计算式中,常数 π 、 e 及乘子如 $\sqrt{2}$ 、 $\frac{1}{3}$ 等的有效数字位数,可认为无限制,即在计算中需要几位就可以写几位。

(五) 间接测量结果的误差计算

在大多数物理化学实验中,往往要测量几个物理量,通过运算才能得到所需要的结果,这称为间接测量。由于直接测量的数据是有误差的,因此,间接测量也不可避免地有一定的误差。下面讨论如何计算间接测量的误差。