

物理化学实验

主 编◎赵洪波

主 审◎樊铁波

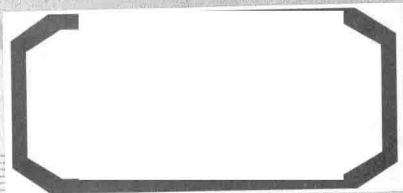


北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

064-33
15



物理化学实验

主 编◎赵洪波

主 审◎樊铁波



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

RFID

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 / 赵洪波著. -- 哈尔滨 : 黑龙江大学出版社 ; 北京 : 北京大学出版社, 2016.1

ISBN 978 - 7 - 81129 - 980 - 9

I. ①物… II. ①赵… 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 049409 号

物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

赵洪波 著

责任编辑 于 丹

出版发行 北京大学出版社 黑龙江大学出版社

地 址 北京市海淀区成府路 205 号 哈尔滨市南岗区学府三道街 36 号

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 787 × 1092 1/16

印 张 8.75

字 数 181 千

版 次 2016 年 1 月第 1 版

印 次 2016 年 1 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 81129 - 980 - 9

定 价 25.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

《物理化学实验》是黑龙江省绥化学院食品与制药工程学院化学工程与工艺、化学、食品科学与工程、食品质量与安全等专业本科生的一门重要的必修基础课程,它与物理化学课程紧密结合,同时又是一门独立的、实践性和技术性很强的课程。它综合了化学领域中各分支所需要的基本研究工具和方法,在整个教学过程中占有非常重要的地位,对于学生的知识、能力和综合素质的培养与提高起着至关重要的作用。为实施全面素质教育、增强学生综合运用物理化学知识解决实际化学问题的能力,我们编写了这本教材。

全书由绪论(第一章)、实验部分(第二章到第六章)、附录三个部分组成。绪论中主要介绍物理化学实验中常用的数据表达、误差计算以及本实验课程的基本要求(如实验报告书写和实验设计思想)等。实验部分包括热力学、动力学、电化学和表面与胶体化学等基础性实验和自主设计性实验。基础性实验要求学生进行实际操作训练,这些实验具有典型性和代表性,包含了物理化学的重要实验方法和技术;自主设计性实验部分由学生独立选题、自主设计实验,书中只给出了一些实验参考课题。附录部分是物理化学实验常用数据表,供学生实验时参考使用。这种多层次、全面系统的实验训练,不仅能激发学生的学习兴趣,加深学生对物理化学基本理论的理解,还能培养学生一丝不苟的工作作风和严谨细致的科学态度,增强学生分析问题、解决问题的和独立进行科研工作的能力。

全书共包括 25 个实验,由绥化学院食品与制药工程学院赵洪波编写,樊铁波负责全书审稿。

本书是编者在多年从事物理化学和物理化学实验教学的基础上编写而成的。在本书编写过程中,编者查阅和参考了大量物理化学实验方面的著作及科技文献资料,在此表示诚挚的谢意。

由于编者水平有限,书中难免存在缺点和错误,恳请读者批评指正。

编 者

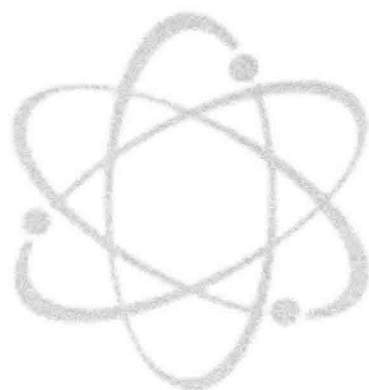
2015 年 10 月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 热力学实验	11
实验一 恒温槽装配和性能测试	13
实验二 燃烧热的测定	17
实验三 凝固点降低法测定相对分子质量	22
实验四 二组分金属相图的绘制	27
实验五 液体饱和蒸气压的测定	31
实验六 双液系气-液平衡相图的绘制	35
实验七 溶解热的测定	39
实验八 差热分析	43
第三章 动力学实验	47
实验九 甲基红的酸离解常数的测定	49
实验十 蔗糖水解反应速率常数的测定	52
实验十一 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	56
实验十二 丙酮碘化反应速率常数的测定	60
第四章 电化学实验	65
实验十三 电解质溶液的电导测定	67
实验十四 电极制备及原电池电动势的测定	70
实验十五 电动势法测定 AgCl 的活度积	75
实验十六 电动势法测定化学反应的热力学函数	78
实验十七 希托夫法测定离子的迁移数	81
第五章 表面与胶体化学实验	85
实验十八 溶液表面张力的测定	87
实验十九 电泳法测定溶胶的电动电势	91
实验二十 黏度法测定高聚物相对分子质量	95
实验二十一 溶液吸附法测定固体的比表面积	99
第六章 自主设计性实验	103
实验二十二 络合物的磁化率测定	105
实验二十三 液相反应平衡常数的测定	109
实验二十四 中和热的测定	112
实验二十五 镍在硫酸溶液中的钝化行为	116

参考文献	120
附 录	121
附录一 国际相对原子质量	123
附录二 国际单位制中具有专用名称的导出单位	125
附录三 国际单位制的基本单位	125
附录四 用于构成十进倍数和分数单位的词头	126
附录五 力单位换算	126
附录六 压强单位换算	127
附录七 能量单位换算	127
附录八 不同温度下水的饱和蒸气压	128
附录九 不同温度下水的表面张力	129
附录十 水的黏度(厘泊)	130
附录十一 甘汞电极的电极电势与温度的关系	130
附录十二 不同温度下 KCl 在水中的积分溶解热	131
附录十三 KCl 溶液的电导率	131
附录十四 乙酸的标准电离平衡常数	132
附录十五 一些电解质水溶液的摩尔电导率(25℃)	132

第一章 绪论



物理化学也称理论化学,物理化学实验要求学生能够运用物理化学原理熟练解决实际生活中的化学问题。

物理化学实验主要采用物理学的手段和研究方法,研究物质的物理化学性质及这些物理化学性质与化学变化之间的相互关系,使学生了解物理化学的基本研究方法,形成一些规律性认识,掌握物理化学理论的实验方法和基本实验技术,学会一些常用仪器的基本操作及实验现象观察和数据处理,培养动手能力;提高学生分析问题、解决问题的能力;同时使学生理论联系实际,加深其对物理化学理论知识的理解,培养学生精益求精、严谨认真的工作作风以及面对实际问题勇于创新、不断探索的科学态度。

一、实验基本要求

为了上好每一次物理化学实验课,学生应做到以下几点:

1. 实验前应预习及准备

每次实验课前学生应认真预习,在预习报告上将该次实验的实验目的、实验原理、实验所需仪器与试剂(药品)、实验操作步骤、实验时的注意事项写出。通过预习,明确相关的实验基本知识,知道实验时需要掌握的实验方法、需要测定的物理量、如何求算最终结果、需要准备哪些仪器、实验应控制什么条件等。

学生进入实验室后首先要核对仪器与试剂是否齐全、完好,不得私自拆卸仪器,如发现问题应及时向指导教师提出,认真听教师讲解并接受教师的提问,在教师指导下做好实验准备工作,如有疑问可向教师提出。

2. 实验过程应认真

准备工作完备后应连接好仪器装置,接通电源进行实验操作。实验过程中应严格遵守仪器使用规程,不可乱试乱动;要认真观察实验现象,实事求是,严谨细致,积极思考,如发现异常现象要立即寻找原因,争取独立解决,如处理不了要找指导教师分析并处理。实验原始结果经教师检查无误后应及时记录在原始数据记录本上,数据记录与处理要详细准确、实事求是,不得任意涂改,并且注意有效数值的取舍,采用适当的数据处理形式。每次实验结束后,需指导教师同意才可离开实验室。

3. 实验结束应写实验报告

实验报告主要内容包括:(1)实验目的。(2)实验原理(实验装置简图)。(3)实验仪器与试剂:记录每次实验所需的试剂(溶液标出浓度)、主要仪器。(4)实验操作步骤。(5)数据记录与处理:数据处理应与原始数据记录本匹配,需要计算的数据要先写出公式,代入数据,最后求出结果。多组数据的求算要列出一组数据求算的公式,然后代入多组数据。作图时必须遵守此绪论中数据处理部分的要求,实验报告的数据处理包括列表、作图等多种形式。(6)结果与讨论:对实验现象进行分析、解释,对误差进行分析,对此次实验装置提出一些改进意见等。这项内容能够锻炼学生分析问题、解决问题的能力,大家一定要重视。报告不要用铅笔写,要将打印出的数据图纸或

计算机制图贴在报告本上。实验原始数据记录本及实验报告应书写工整清晰,不要涂抹不清,如有错误,可用两三道直线划掉。

二、数据处理

一般实验中获得的数据不是最后所需要的结果,还要根据相应的实验基本原理进行一些适当的处理。

目前物理化学实验数据的处理方法主要有如下三种:

1. 列表法

列表法是通过表格将实验数据进行有规律的排列,在数据处理方法中最为简单,一目了然。在列表时应注意下面几点内容:

(1) 表格要有相应的名称。

(2) 表格行(列)的开头栏中要写出相关物理量的名称或符号与单位,两者用斜线隔开,表示相除的关系。

(3) 注意表格内数字格式一致,如有小数点要对齐,公共的乘方因子要与相关的物理量写在对应的行(列)以乘号表示。

(4) 表格中数据表达顺序一般是从左到右,从自变量到中间量到变量。示例可见下表:

表 1-1 某液体饱和蒸气压测定数据表

$t/^{\circ}\text{C}$	T/K	$10^3 \frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$	$10^{-4} \Delta h/\text{m}$	$10^{-4} p/\text{Pa}$	$\ln p$
95.1	368.25	2.716	1.253	8.703	2.164

2. 作图法

通过作图法能够清楚地显示出图中曲线的极小值、极大值、转折点等一些重要性质和规律,同时能根据平滑的曲线求微分、积分、外推值等。作图法有很多优点,需要注意的是:

(1) 每个图要有相应的图名,例如“ $T-x$ 图”、“ $\ln K_p - 1/T$ 图”等。

(2) 作图时要选用正规坐标纸,目前较常用的坐标纸有直角坐标纸、对数坐标纸、三角坐标纸等,物理化学实验中常用的是直角坐标纸,三角坐标纸是在绘制三组分相图时使用的。

(3) 物理化学实验常用的直角坐标系中,常以横轴代表自变量(如 x 等)、纵轴代表变量(如 y 等),应尽可能选择适当的坐标比例来表达出全部有效数字,一般用最小的毫米格表示有效数字的最后一位。注意坐标原点不一定选为零,以所作曲线与直线匀称地分布在图中为宜。不必标出图中各点的具体坐标值。可在横、纵坐标轴上每隔 1 cm 或 2 cm 均匀地标出所代表的数值。

(4) 作曲线时,应使描出的曲线充分均匀平滑。使曲线尽量多地通过所描的点,

但也不要为强行通过某个点而改变曲线。绘制曲线不必取太多的点,如某些点不能通过该曲线,应尽可能使这些点等量地分布于曲线两侧,为减少误差应使分布于曲线两侧的点到曲线距离的平方和基本相等。作图示例如图 1-1 所示。

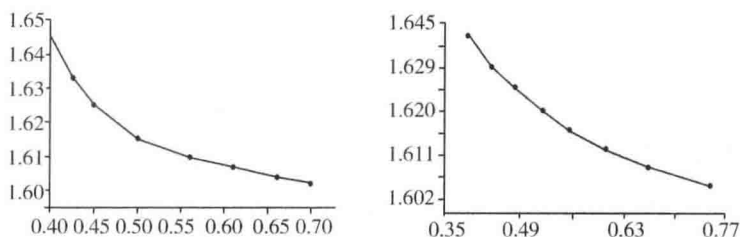


图 1-1 坐标标值正误比较(左图正确,右图不正确)

(5)作曲线上相应点的切线,然后求该切线与横轴夹角的正切值,即斜率值,该法称为图解微分法。作曲线的切线常用两种方法:平行线段法、镜像法。

3. 方程式法

方程式法比列表法和作图法简便。方程式法是指将一组或几组实验数据用数学方程式表达出来并使用计算机进行计算的方法。使用方程式法时需要找出自变量与变量之间相应的函数关系,线性化之后,通过所绘直线的斜率 m 和截距 b 就可以写出该直线方程式;也可将自变量与变量之间的关系直接写成多项式,通过计算机曲线拟合求出方程系数。该法不但简单,而且便于进一步求解,如求微分、积分等。

求直线方程系数的方法一般有图解法、平均法和最小二乘法三种:

(1)图解法。在直角坐标纸上将实验数据作图得一直线或接近一直线,横坐标原点为零时,斜率 m 是此直线与横轴夹角的正切值, b 值是直线在 y 轴上的截距;或在直线上选取两点(此两点应远离),如 (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2) , 则

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}, b = \frac{y_1 x_2 - y_2 x_1}{x_2 - x_1}$$

所得直线方程为

$$y = mx + b$$

(2)平均法。分别将测得的 n 组实验数据代入上述直线方程,会得 n 个直线方程:

$$y_1 = mx_1 + b, y_2 = mx_2 + b$$

将这些直线方程分成两组,将各组的 x 、 y 值累加起来会得到两个方程,解此联立方程,可得 m 、 b 值。

(3)最小二乘法。最小二乘法是使误差平方和最小的方法,该方法相对来说最为精确。对于直线方程, $\Delta = \sum_{i=1}^n (mx + b - y_i)^2$ 为最小。

根据函数极值条件,有

$$\frac{\partial \Delta}{\partial b} = 0 \text{ 和 } \frac{\partial \Delta}{\partial m} = 0$$

可得方程

$$2 \sum_{i=1}^n (mx_i + b - y_i) = 0$$

$$2 \sum_{i=1}^n x_i (mx_i + b - y_i) = 0$$

解上述联立方程可得

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2}{(\sum_{i=1}^n x_i)^2 - n \sum_{i=1}^n x_i^2}, m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i - n \sum_{i=1}^n x_i y_i}{(\sum_{i=1}^n x_i)^2 - n \sum_{i=1}^n x_i^2}$$

此过程称为线性回归或线性拟合,也称最佳拟合,所得 y 值称为最佳值。最小二乘法假设自变量 x 无误差或 x 的误差比 y 的小得多,可以忽略不计。与线性回归所得数值比较, y_i 的误差 σ_{y_i} 越小,回归直线的精度越高:

$$\sigma_{y_i} = \sqrt{\frac{\sum (mx_i + b - y_i)^2}{n - 2}}$$

相关系数的概念用以表达两变量之间的线性相关程度,此概念出自于误差的合成,表达式为

$$R = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

R 的取值应为 $-1 \leq R \leq +1$ 。当两变量线性相关时, R 等于 ± 1 ; 两变量各自独立、毫无关系时, $R=0$; 其他情况下 R 处于 $+1$ 和 -1 之间。

三、误差分析

在进行测量时,常常因为所使用的实验仪器、实验方法、实验人员感官判断差异等各方面条件的限制,测量值和真值之间存在一个差值,这个差值称为测量误差。对误差产生的规律及原因进行分析,选择适当精度的仪器、适当的实验方法和条件并合理使用和搭配,才能获得可靠的实验结果,再对实验数据进行分析和处理,最终可使实验结果成为有价值的参考资料。

1. 误差的分类

根据误差的性质、种类、产生原因,可将误差分为以下三种:

(1) 系统误差

系统误差是指在相同实验条件下多次测量同一物理量时,所得的符号和绝对值大小几乎不变的误差,或在实验条件改变时,仍按某一确定规律而变化的误差。产生系统误差的主要原因有:

①测量方法本身的缺陷。例如采用了近似的测量方法和近似公式。

②实验仪器、试剂的问题。如温度计刻度不准且未校正、电表零点偏差、试剂纯度不够等。

③实验者个人操作的不良习惯。如滴定时观察视线偏高或偏低等。

系统误差可通过调换实验仪器、采用不同的实验方法、改变实验条件或提高试剂的纯度等方法设法消除或减少。

(2) 偶然误差(或随机误差)

偶然误差是指在相同实验条件下多次测量同一物理量时,测得的数据不会每次都是同样的值,有时大有时小,在数据的末一位或末两位会有差别。偶然误差出现的原因并不确定,一般有实验环境条件的改变(如大气压、温度的波动)或是实验者感官判断差异(例如不同的人对仪器最小刻度的读数会不同)等原因。

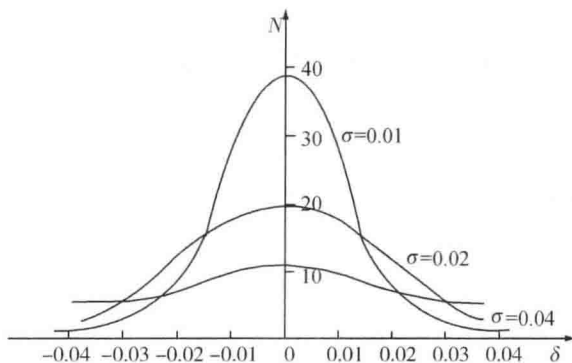


图 1-2 偶然误差的正态分布曲线

(3) 过失误差

过失误差是由于实验者的粗心大意、操作不正确而读错、记错数据等所引起的误差。只要实验者细心、正确操作,此类误差可以避免。有此种误差的数据发现后应去除。

2. 误差的表达方法

误差的表达方法一般有三种:

$$(1) \text{ 平均误差 } \delta = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

式中, d_i 为测量值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 之差, n 为测量次数, 且 $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}, i = 1, 2, \dots, n$ 。

$$(2) \text{ 标准误差(或称均方根误差) } \sigma = \sqrt{\frac{\sum |d_i|^2}{n-1}}$$

式中, d_i 为测量值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 之差, n 为测量次数, 且 $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}, i = 1, 2, \dots, n$ 。

(3) 偶然误差 $P = 0.675\sigma$

偶然误差的意义是:在一组测量中,若不计正负号,误差大于 P 的测量值与误差小于 P 的测量值将各占测量次数的 50%,即误差落在 $\pm P$ 之间的测量次数占总测量次数的一半。

误差的表达方法一般常用前面两种。

3. 绝对误差和相对误差

误差又分为绝对误差、相对误差。

(1) 绝对误差

绝对误差表示测量值与真值的接近程度,即测量的准确度。其表示法为

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

其中 δ 和 σ 分别为平均误差和标准误差,一般以一位数字(最多两位)表示。

(2) 相对误差

它表示测量值的精密度,即各次测量值相互靠近的程度。相对误差表示法为

$$\text{相对误差} = \frac{d_i}{x_i} \times 100\%$$

常见的平均相对误差和标准相对误差表示如下:

$$\text{①平均相对误差} = \pm \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$\text{②标准相对误差} = \pm \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%$$

四、数据处理软件在物理化学实验中的应用

在由物理化学实验得到的各种不同类型的实验数据中,我们常常会找到比较有用的信息,想要得到相对可靠的结论,就必须对这些实验数据进行处理、分析,同时检验相关数据的准确性。物理化学实验数据的处理相对较难,主要表现在实验结论的非线性和数学关系的复杂性上。许多实验的数据量较大,涉及的公式较复杂,需要处理的重复工作较多,即对实验数据的处理相对较难,所以如何准确、迅速地得到各种数据的处理结果一直是人们研究的课题。

目前计算机技术发展迅速,计算机几乎渗透到了生产和生活的各个领域。由于计算机处理数据方便快捷、准确可靠,因此一些化学、数学分析软件应用在物理化学实验中,大大减少了处理数据的麻烦,提高了分析数据的可靠程度。

近年来用于数据处理的软件越来越多,很多软件已经商业化,如微软公司的 Excel、OriginLab 公司的 Origin 等。

Excel 的核心是电子表格,同时也有计算、图表处理和数据分析等功能。使用时在 Excel 的每一个表格中都可以输入各种数据,要对数据进行处理,只要在单元格里输入所需公式,系统就会在指定的单元格里进行相应的计算,还可方便地选定数据绘制

图形。

Origin 自从诞生到现在,被很多化学工作者使用,这是因为它的图形和数据处理功能非常强大。Origin 软件除了可用数据作图外,还能对实验数据进行一般的处理和统计分析,如求平均值、求标准偏差、排序、比较几列均值的差异、 t 检验、快速傅里叶变换等,用图形显示不同数据之间的关系,用多种函数拟合曲线。

关于物理化学实验中数据处理软件的应用方法,大家可查阅相关用户手册及参考资料。

第二章 热力学实验

