

普通高等教育“十三五”规划教材

物理化学实验

THE EXPERIMENTS OF PHYSICAL CHEMISTRY

金丽萍 邬时清 / 主编

普通高等教育“十三五”规划教材

物理化学实验

金丽萍 邬时清 主编



华东理工大学出版社

· 上海 ·

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/金丽萍,邬时清主编. —上海:华东理工大学出版社,2016.8

ISBN 978 - 7 - 5628 - 4738 - 0

I . ①物… II . ①金… ②邬… III . ①物理化学-化学实验
IV . ①O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 166468 号

项目统筹 / 焦婧茹

责任编辑 / 焦婧茹

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地址：上海市梅陇路 130 号，200237

电话：021-64250306

网址：www.ecustpress.cn

邮箱：zongbianban@ecustpress.cn

印 刷 / 江苏句容市排印厂

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 14.75

字 数 / 354 千字

版 次 / 2016 年 8 月第 1 版

印 次 / 2016 年 8 月第 1 次

定 价 / 39.00 元

前 言

随着科学技术的发展和实验教学实践中不断的研究创新,物理化学实验的教学内容和实验方法均发生了较大的变化,特别是在实验方法上与时俱进,引入了诸多智能化、数字化的仪器设备。不少实验实现了计算机联用,做到了实验数据自动跟踪记录与处理。本书就是在此基础上,结合编者自身的实验教学经验,对 2005 年出版的《物理化学实验》教材进行梳理、整合、补充、完善,以适应新技术条件下的实验教学。其中增添的许多新内容体现了近年来我校教学改革的成果。

全书共分为 6 章,其中 30 个基本实验涵盖了物理化学的各分支学科,10 个研究性设计实验则是在这些基本实验基础上的提高与应用。本书对物理化学中常用的基本测量方法、原理与技术集中进行了阐述,使其与物理化学保持了有机的密切联系,又自成系统,具有相对的独立性。学生通过系统训练可以对物理化学实验有比较全面的了解和掌握,以期有效地提高实践动手能力,进而实现从知识技能学习到进行初步科学的研究的转变,为今后开展科学的研究工作打下基础。

本书在实验原理的叙述上注重与理论课程的联系,在实验方法的介绍中更加注意描述实验的设计思路,以便于学生了解实验原理与实验方法之间的内在联系。同时,在编写中注重实验测量技术的更新,在经典的实验物理化学实验中引入现代化的测试仪器,例如“差热分析”“热重分析”“离子迁移数测定”“相对介电常数和分子电偶极矩的测定”“有机物燃烧热测定”等实验。

再者,利用物理化学实验中某些传统实验方法能够比较直观地反映实验原理的特点,保留了传统测量原理与方法,同时又引入目前相对先进的测试仪器。并将两种方法所用仪器的测量原理、使用方法进行较为详尽的介绍,例如“BET 容量法测定固体比表面积”“原电池反应电动势及其温度系数测定”等实验。

同时,本书加强了计算机在物理化学实验中的应用,其中有 16 个实验实现了计算机联用。在应用信息技术实时跟踪记录实验数据的同时,在教学中增加了应用 Excel、Origin 等软件拟合实验数据,建立曲线方程等实验数据处理方法,例如“计算机联用沉降法测定粒度分布”“甲酸液相氧化反应动力学方程式的建立”“温度滴定法测定弱酸的离解热”等实验。

本书是我们物理化学教研室教师长期实验教学的成果。特别需要提及的是:本书保持了编者 2005 年出版的《物理化学实验》教材的写作指导思想,保留其编排风格及大部分实验内容。在此编者对曾担任 2005 年版教材审核工作的黑恩成、邹文樵教授,对曾参与编写工作的陈大勇、徐萍、陈启斌以及曾提出宝贵修改意见的吕瑞东、彭昌军、孙瑛、傅金彦、何东明等老师表示衷心的感谢。

此次本书编写,又一次得到了物理化学教研室诸位教师的全力相助,赵会玲、宋江闯、熊

焰、白金瑞等为实验仪器更新、操作方法的完善做了大量工作。徐首红、赵会玲等老师参与了部分实验初稿的编写,编者在此一并致以诚挚的谢意。

本书虽然几经修改校对,但限于编者水平,仍会存在错误与不足之处,恳请读者批评指正。

编者于上海
2016年6月4日

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 物理化学实验课程的目的及基本要求	1
1.2 物理化学实验的基本框架	2
1.3 物理化学实验中的安全防护	3

实 验 篇

第 2 章 基本实验	7
2.1 热化学实验	7
引言	7
实验 1 计算机联用测定无机盐溶解热	8
实验 2 有机物燃烧热测定	11
实验 3 温度滴定法测定弱酸的离解热	15
实验 4 差热分析	19
参考文献	22
2.2 相平衡与化学平衡实验	23
引言	23
实验 5 不同外压下液体沸点的测定	24
实验 6 环己烷-乙醇恒压气液平衡相图绘制	26
实验 7 凝固点下降法测定物质的摩尔质量	29
实验 8 沸点升高法测定物质的摩尔质量	31
实验 9 热重分析	34
实验 10 氨基甲酸铵分解平衡常数测定	36
参考文献	39
2.3 化学动力学实验	40
引言	40
实验 11 量气法测定过氧化氢催化分解反应速率系数	41
实验 12 酯皂化反应动力学	44
实验 13 蔗糖转化反应速率系数测定	46
实验 14 一氧化碳催化氧化反应动力学	49
实验 15 甲酸液相氧化反应动力学方程式的建立	52

实验 16 可燃气-氧气-氮气三元系爆炸极限测定	55
实验 17 计算机联用研究 BZ 化学振荡反应	57
参考文献	61
2.4 界面化学实验	62
引言	62
实验 18 溶液表面张力测定	63
实验 19 计算机联用沉降法测定粒度分布	65
实验 20 胶粒 ζ 电势测定	70
实验 21 液体在固体表面的接触角测定	72
实验 22 BET 容量法测定固体比表面积	74
实验 23 溶液黏度测定	82
参考文献	85
2.5 电化学实验	86
引言	86
实验 24 强电解质溶液无限稀释摩尔电导的测定	86
实验 25 离子迁移数测定	89
实验 26 原电池反应电动势及其温度系数测定	91
实验 27 电动势法测定溶液 pH 值	93
实验 28 金属钝化曲线测定	95
参考文献	98
2.6 结构化学实验	99
引言	99
实验 29 磁化率测定	99
实验 30 相对介电常数和分子电偶极矩的测定	103
参考文献	107
第 3 章 实验研究与设计	108
引言	108
实验 31 二氧化碳临界状态观测及 pVT 关系研究	109
实验 32 量热实验中三种系统热容标定方法的比较及误差分析	112
实验 33 各种化学振荡现象的初步研究	113
实验 34 循环伏安法研究金属在酸性溶液中的电化学行为	116
实验 35 极化曲线法研究金属铁的电化学腐蚀行为	120
实验 36 最大泡压法测定溶液动态表面张力	124
实验 37 不溶性单分子膜的 $\pi - A$ 等温线与分子截面积的测定	125
实验 38 黏度法测定水溶性高聚物的平均摩尔质量	128
实验 39 离子浮选法处理印染废水中的活性染料	131
实验 40 SiO_2 微球的合成及其原子力显微镜 AFM 表征	135

测 量 篇

第 4 章 实验数据的测量和数据处理	141
引言	141
4.1 国际单位制(SI)与我国的法定计量单位	141
4.2 数据记录、有效数字及其运算规则	142
4.2.1 数据记录	142
4.2.2 数字修约规则	143
4.2.3 有效数字运算规则	143
4.3 测量误差	144
4.3.1 误差分类及产生原因	144
4.3.2 准确度和精密度	145
4.4 测定结果的数据处理	146
4.4.1 平均误差(算术平均误差)	146
4.4.2 标准误差	146
4.4.3 可疑数据的取舍	147
4.5 误差传递及其应用	148
4.5.1 函数相对误差的传递规律	148
4.5.2 函数标准误差的传递规律	149
4.5.3 函数误差传递分析的应用	149
4.6 实验数据的整理与表达	151
4.6.1 列表法	151
4.6.2 图解法	152
4.6.3 数学方程表示法	153
4.6.4 计算机处理实验数据和作图	155
参考文献	157
习题	157
第 5 章 基本测量原理与技术	159
引言	159
5.1 温度的测量及其控制	159
5.1.1 温标	159
5.1.2 玻璃液体温度计	161
5.1.3 饱和蒸气温度计	164
5.1.4 热电偶	165
5.1.5 电阻温度计	168
5.1.6 恒温槽及其控温原理	170
5.2 压力的测量与控制	173

物理化学实验

5.2.1 压力单位	173
5.2.2 U形液柱压力计	174
5.2.3 气压计使用与读数校正	175
5.2.4 电测压力计的原理	177
5.2.5 恒压控制	178
5.2.6 真空的获得与测量	179
5.3 光性测量	182
5.3.1 折射率与阿贝(Abbe)折射仪	182
5.3.2 旋光度与旋光仪	184
5.3.3 光的吸收与分光光度计	186
5.4 电化学测量	189
5.4.1 电导、电导率及其测量	189
5.4.2 抵消法测定原电池电动势	191
5.4.3 参比电极与盐桥	193
5.4.4 电极的预处理	194
参考文献	195
第6章 实验仪器设备使用简介	196
引言	196
6.1 CKW-1000系列温度控制仪	196
6.2 DWT-702型精密温度自动控制仪	197
6.3 XWT系列台式自动平衡记录仪	198
6.4 PHS-3C型精密pH计	199
6.5 DDS-307型电导率仪	200
6.6 JH11X型数字式恒电位仪	201
6.7 UJ-25型直流高电势电位差计	202
6.8 ZH ₂ -B型平衡指示仪	202
6.9 LHQY型离子迁移数测试仪	203
6.10 DMP-2B数字式微压差测量仪	204
6.11 PCM-1A型精密电容测量仪	204
6.12 CT5A型高斯计	205
6.13 JS94F型微电泳仪	205
6.14 JC98A接触角仪	207
6.15 JM99A动态膜压记录仪	208
6.16 SG-3复合真空计	210
6.17 JK-100高真空抽气机组	211
附录	
一、单位、单位符号及单位换算	213
附表1 SI基本单位及其定义	213

附表 2 SI 辅助单位	213
附表 3 SI 具有专门名称的导出单位	214
附表 4 用于构成十进倍数和分数的词头	214
附表 5 我国选定的非国际单位制单位	215
二、部分实验数据表	215
附表 6 不同温度下水的密度、表面张力、黏度、蒸气压	215
附表 7 25℃ 水溶液中,一些电解质的离子平均活度因子	216
附表 8 不同温度下盐酸的摩尔电导率	217
附表 9 KCl 溶液的电导率	218
附表 10 25℃ 一些电解质水溶液的摩尔电导率	218
附表 11 镍铬-铜镍合金(康铜)热电偶(E型) $E(t)$ 分度表	219
附表 12 30.0℃ 环己烷-乙醇二元系组成(以环己烷摩尔分数表示) -折射率对照表	220
附表 13 常用溶剂的凝固点与凝固点下降常数值	222
附表 14 不同浓度气体在空气中的爆炸极限	222
三、我国统一规定的气体钢瓶颜色和标字	222
参考文献	223

第1章

绪论

1.1 物理化学实验课程的目的及基本要求

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分支所需的基本实验工具和研究方法,主要是应用物理学原理与技术,使用仪器或若干仪器组合成的测量体系,对系统的某一物理化学性质进行测量,进而研究化学问题。其研究方法和实验技能是化学工作者所必须具备的基本功。

物理化学实验课程的主要目的是使学生了解物理化学实验的研究方法。通过实验,掌握物理化学的基本实验技术和技能,学会实验测定物质特性的基本方法,熟悉物理化学实验现象的观察与记录、实验条件的判断与选择、实验数据的测量与处理、实验结果的分析与归纳等一整套严谨的实验方法,从而加深对物理化学基本理论和概念的理解,更直接的是通过实验培养学生的实践能力、创新能力与进行初步科学的研究能力。为此本课程基本要求如下:

1. 做好预习

物理化学实验不同于其他基础化学实验,它是由学生自己预习相关实验教材、参考文献、仪器说明书等后,独立完成实验。因而,要求学生实验前认真预习,明确实验目的和要求,比较透彻地理解实验所依据的基本原理和方法,明确实验所要测定的数据及操作步骤。在此基础上写好实验预习报告。预习报告的内容应包括实验目的、原理、仪器、试剂、操作步骤、注意事项、原始数据记录表及预习中产生的疑难问题等。

实践证明,实验前的预习是否充分,不仅直接影响实验效果,而且关系到实验能否正常进行。

2. 实验操作

实验过程是培养学生动手能力与科研素质的有效途径。既要有严谨的科学态度,还要积极思考,善于发现问题,解决问题。

实验前首先要检查仪器、试剂及其他实验用品是否符合实验要求,并做好实验的各项准

备工作,然后按照实验要求安装调试实验设备、进行实验。

在实验操作中,要严格控制实验条件,仔细观察与分析实验现象,客观、正确地记录原始数据(实验原始数据还应包括实验日期、室温、实验室的大气压、仪器型号与精度、试剂名称与级别、溶液浓度等)。原始数据不得用铅笔记录,更不能涂改。

实验结束后要整理和清洁实验所用的仪器、试剂和其他用品,经实验指导教师审查实验数据、验收实验仪器和用品,并在原始数据记录本上签字后方能离开实验室。

3. 实验报告

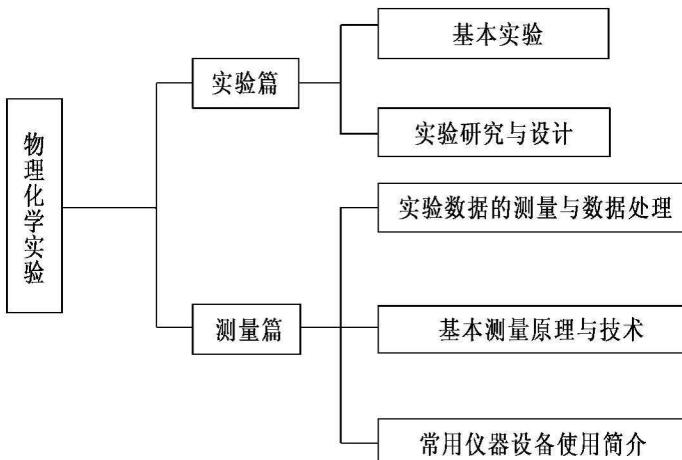
实验报告是实验工作的总结。写好实验报告,可以锻炼和培养学生分析问题与解决问题的能力。在完成实验报告时要认真思考,深入研究,做到计算正确,字迹清楚,条理分明。数据处理要求每个学生独立完成。报告要如实反映实验结果,不能拼凑或伪造数据。

实验报告内容应包括实验目的、原理、仪器与试剂、实验装置图、操作步骤、实验数据与数据处理(列出原始数据、计算公式、计算示例,作出必要的图形)、实验结果讨论以及实验要求回答的思考题等。实验的原始数据记录应作为实验报告的附录与实验报告一并交给实验指导教师。

实验结果讨论是实验报告的重要部分,也是锻炼学生分析问题能力的重要环节。其内容可以是实验现象的分析与解释、实验结果误差的定量分析及其误差产生原因分析、实验后的心得体会和对实验的进一步研究与改进的建议等。

1.2 物理化学实验的基本框架

物理化学实验是学生进入专业课程学习和毕业论文之前的最后一门化学基础实验课程,在教学上起着承上启下的作用。按照胡英院士提出的以物理化学为枢纽的两阶段化学理论课程教学体系,以及由他主编的《物理化学》第五版逻辑框架,本教材以物理化学实验的研究方法及测量技术为主线,注重实验原理的叙述与物理化学理论课程的联系,力求实验原理与技术相结合,基本框架如下:



实验篇按照实验技能水平与实验内容深度分为教学要求不同的“基本实验”和“实验研究与设计”两个层次。

“基本实验”依据物理化学课程内容体系安排了热化学、相平衡与化学平衡、化学动力学、表面化学、电化学、结构化学等6个物理化学领域内共30个具有一定代表性的实验。这些实验以物质特性测量、物理化学基本理论和基本概念验证为主，在“重演”化学反应基本规律的同时，接受物理化学实验方法和基本实验技能的学习与训练。

由于实验设备数量的限制，物理化学理论课与实验课不完全同步在所难免，因此在本书基本实验部分，就实验原理的叙述注意来龙去脉。在每一章节实验的引言部分，简要介绍该领域实验的研究范畴、基本方法及应用，以帮助学生对所做的实验有一个比较全面的了解，触类旁通，培养创新意识。在每个实验末附有“进一步讨论”，突出应用性，以扩大学生的视野并加深其对具体实验的理解。

“实验研究与设计”则以培养学生综合实验能力、帮助学生较好地运用物理化学的研究方法为目标。通过实验方法比较，实验条件选择，探索、研究影响实验结果的各种因素，在掌握基本实验原理与方法的基础上设计实验，进而实现学习知识技能到进行初步科学的研究的转变。要求学生通过查阅相关文献资料，设计实验方案，独立完成实验，最后对实验数据进行分析、归纳与总结，以小论文形式书写实验总结报告。

测量篇将分散在每个实验中的基本测量原理与技术、误差分析及数据处理方法等进行系统的阐述。这部分内容综合了物理化学实验的基本技能，是物理化学实验研究方法的基础。

在“实验数据的测量和数据处理”中，间接测量的误差传递、物理化学实验数据处理两节内容，无论是对在校学习阶段的实验研究与设计还是对今后从事科学研究来说，都具有很强的实用性，是学习本课程后必须了解与掌握的。

“基本测量原理与技术”较为详细地介绍了物理化学实验中常见的如温度、压力、电性质、光性质等物理量测量的原理与技术，相关仪器设备的工作原理及操作方法，可使学生对物理化学实验的基本测量有一个比较完整的了解，以适应实验技术的不断发展。

1.3 物理化学实验中的安全防护

化学实验室中有各种实验所必需的化学试剂与仪器，所以常常潜藏着诸如着火、爆炸、中毒、灼伤、触电等安全隐患，如何来防止这些事故的发生以及发生事故以后又如何处置，这些都是每一个化学实验工作者必须具备的素质。本节主要结合物理化学实验的特点做如下介绍。

1. 安全用电

违章用电常常可能造成人身伤亡、火灾、仪器损坏等严重事故。物理化学实验室使用电器较多，要特别注意用电安全。主要应注意以下几点：

(1) 使用仪器前要根据仪器标牌上所提供的技术数据正确选用电源(如交流、直流、220 V、高压电源、低压电源等)。接线要正确牢固。

- (2) 操作仪器时,手要保持干燥,切忌直接用手触摸电源。
- (3) 要严格按照说明书使用仪器仪表,没有特殊情况,应避免在使用过程中断电。
- (4) 安装和拆除接线的操作一定要在断电状态下进行,以防触电和电器短路。
- (5) 实验结束后,应关闭仪器电源,并且关闭仪器接线插座上的电源开关。
- (6) 如遇电线走火,切勿用水或导电的酸碱泡沫灭火器灭火。应立即切断电源,用沙或二氧化碳灭火器灭火。

2. 安全使用化学试剂

化学药品使用安全主要有防毒、防爆、防燃、防灼伤四个方面。

(1) 防毒 化学试剂大多数存在不同程度的毒性,其毒性可以通过呼吸道、消化道、皮肤等进入人体。防毒的关键是尽量减少或杜绝直接接触化学试剂。实验前应了解所用药品的毒性、性能和相关的防毒保护措施。有毒气体应在通风橱内操作。不要在实验室内吃食物,餐具不能带入实验室,离开实验室时要洗手。

(2) 防爆 可燃性气体在实验室中达到爆炸极限浓度时,就可能引起爆炸,因而实验室内要尽量减少可燃性气体的挥发。同时要保持实验室良好的通风。当实验室内有可燃性气体时,应禁止使用明火,防止电火花产生。有些固体试剂如高价态氧化物、过氧化物等受热或撞击时容易引起爆炸,使用时应按要求进行操作。实验室使用高压容器如氧气、氮气、氢气、二氧化碳钢瓶,一定要在教师指导下使用。不同浓度气体在空气中的爆炸极限见附录二附表 14,我国统一规定的气体钢瓶颜色和标字见附录三。

(3) 防火 实验室防火主要有两方面:第一,防止电器设备或带电系统着火,所以用电一定要按规定操作。第二,防止化学试剂着火。许多有机试剂属易燃品,使用这些试剂时要远离火源。实验室一旦发生火灾,应首先切断电源,使用灭火器或沙子灭火。千万不要用水浇。

(4) 防灼伤 强酸、强碱、强氧化剂等都会灼伤或腐蚀皮肤,尤其要防止进入眼睛,使用时除了要有适当的防护措施外,学生一定要按规定操作。实验室还有高温灼伤(如电炉、烘箱)和低温冻伤(如干冰、液氮)等,使用时也同样要按照规定操作。

3. 防止环境污染

由于化学试剂大多具有一定的毒性,随意排放会造成环境污染。实验后,废弃药品尽量回收,不能回收的按要求进行处理,符合环保要求后才能排放。

由于汞在物理化学实验室中的应用很普遍,如气压计、水银温度计、U形汞压差计以及含汞电极等都要用到汞。汞蒸气的最大安全浓度为 $0.01 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,然而汞在常温下可挥发出的蒸气浓度是安全浓度的一百多倍。汞蒸气可通过呼吸或皮肤直接吸收而使人体中毒,所以防止汞污染尤为重要。

使用汞时,应注意不要将汞直接暴露于空气中,在 U 形汞压差计等汞面上应加水或其他液体,尽量避免汞蒸气外逸。盛汞的容器应有足够的机械强度,以免容器破裂。在实验中要尽量避免因水银温度计、U 形汞压差计以及含汞电极的人为损坏而造成汞污染。若有汞掉落在桌上或地面上时,应用吸汞管尽可能地将汞珠收集起来,然后用硫黄覆盖在汞掉落的地方,摩擦使之生成 HgS 并清除。

实验篇



第2章

基本实验

2.1 热化学实验

引言

热化学是研究物理和化学过程热效应及其规律的科学，是化学热力学的一个重要分支。测量这些热效应的实验又称为量热实验。

纯物质热力学数据的测定是量热实验的重要应用之一。用量热法测定在 298.15 K 和标准压力下各种化学反应的热效应，就可得到物质的标准生成焓。通过测量等容、等压过程的热效应，可获得物质内能和焓的变化值。诸如物质的热容、相变热、燃烧热、溶解热、混合热等数据。

由于化学反应涉及系统能量的变化，因此，量热方法就成为一种比较通用的分析方法。在化工过程的开发和设计、化学反应动力学研究中都具有较强的实用性。例如利用热化学数据计算反应吉布斯函数的变化、平衡常数以及过程的能量衡算等。在现代科学的研究中，量热实验除了对化学、物理学有重要意义外，对农业、生物学、药物化学、材料科学、能源科学以及其他工程学都有重要意义。

量热实验以热力学第一定律为基础，过程的热效应由量热计测定。所有的量热计都有一个本体部分，它包括搅拌器、加热器（或制冷器）以及温度测量装置等。根据本体部分与环境之间的热交换程度不同，可把量热计大致分为三类：绝热式量热计、等温量热计、热导式量热计。按照量热计的操作类型，又可分为等温量热计、环境等温量热计、扫描式量热计等。无论哪一种量热计，测量的基本内容都是度量过程产生的热效应，都是一种以热为能量转换形式的能量测量。必须注意的是没有理想的绝热和等温量热计，因而在实际过程中要进行热漏校正。

在基础化学实验中常用环境等温量热计。量热计的外壳在整个测试期间始终保持恒温，如采用恒温槽、空气恒温。量热计本体部分与外壳间有良好的绝热层（当环境温度比较稳定时，测温时间较短，一般保温瓶基本能满足要求）。由于此类量热计具有结构简单、计算方便等优点，应用比较广泛，特别适用于反应速度快、热效应比较大的反应。其测量的基本原理包含两个步骤：一是测量该过程在绝热条件下进行时所引起系统温度的变化值；二是利用电能或利用标准物标定系统在同样温度范围内的热容，以求得过程的热效应。

本章所介绍的前三个热化学实验均采用环境等温量热计，分别测量无机盐溶解、有机化