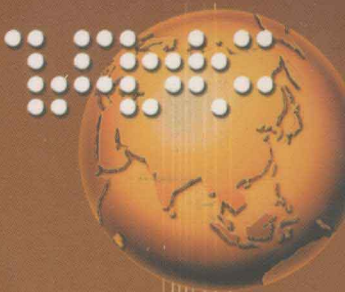


JICHUHUAXUESHIIYANII



基础化学实验 II

(物理化学模块)

杨锐
孙彦璞

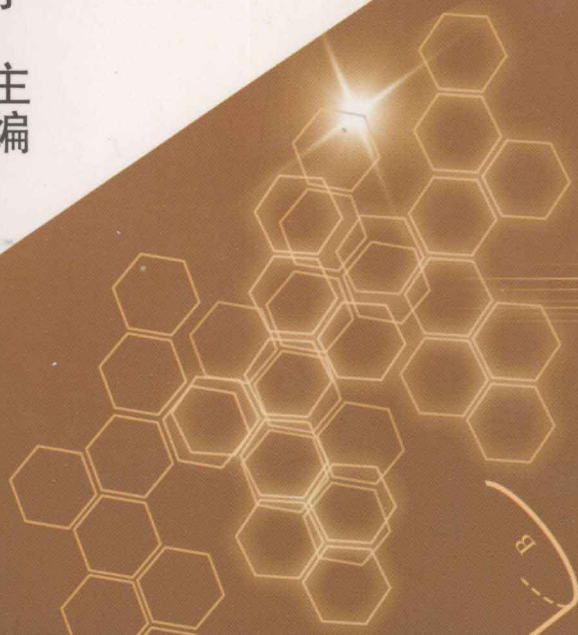
主编

宁夏人民出版社



陈育宁
主编

宁夏大学「十一五」教材建设丛书



基础化学实验II

(物理化学模块)

杨锐
孙彦璞

主编

JICHUHUAXUESHIYAN



宁夏人民教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

基础化学实验. 2. 物理化学模块/杨锐, 孙彦璞主编.—银川: 宁夏人民出版社, 2008.2

(宁夏大学“十一五”教材建设丛书/陈育宁主编)

ISBN 978-7-80764-008-0

I. 基… II. ①杨…②孙… III. ①化学实验-高等学校-教材
②物理化学-高等学校-教材 IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 026126 号

基础化学实验 II (物理化学模块)

孙彦璞 杨锐 主编

责任编辑 师传岩

装帧设计 郭红霞

责任印制 吴宁虎

印 刷 宁夏华地彩色印刷厂

宁夏人民出版社 出版发行

地 址 银川市北京东路 139 号出版大厦

网 址 www.nxcbn.com

电子信箱 nxcbmail@126.com

邮购电话 0951-5044614

开 本 787mm × 1092mm 1/16

印 张 9.5

字 数 180 千

印 数 1200 册

版 次 2008 年 3 月第 1 版

印 次 2008 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-80764-008-0/G·952

定 价 15.00 元

版权所有 翻印必究

序

陈育宁

教材建设是高等学校教学基本建设的重要组成部分，选用和编写高质量的教材，是高校不断提高教学水平、保障教学质量的基础。

为了落实教育部《关于进一步加强高等学校本科教学工作的若干意见》和宁夏大学“十一五”教学工作规划及教材建设的主要任务，更新课程体系，提高教学质量，以适应现代化建设和市场经济的需要，适应培养面向21世纪新型高素质人才的需要，启动宁夏大学“十一五”教材建设工程，编写、出版“宁夏大学‘十一五’教材建设”丛书，是必要和及时的。

这套丛书的编写和出版，必须坚持为我校的教育教学工作服务；要根据我校专业建设、课程建设、生源状况、教学水平及师资力量等实际情况，充分发挥我校学科优势和专业特长，努力使教材建设不断深化，整体水平不断提高；要逐步建立以国家规划教材的使用为重点，特色鲜明的自编教材为补充的学校教材建设与管理体制；要不断扩大教材种类，提高教材质量，探索教材建设与供应新途径，建立教材编写与选用新机制，开拓教材使用与管理新局面。

近年来，我校的教育教学工作随着学校规模的不断扩大和办学实力的增强，有了新的发展和提高。2005年，教育部与宁夏回族自治区政府签署协议，共建宁夏大学，为我校加快发展提供了新的机遇。实现学校的发展目标，培养高素质的建设人才，主动服务于国家和地方经济社会发展，是我校面临的重要战略任务。而高层次、高质量的人才培养，必须要求有高水平、高质量的教材建设。为此，本科教育的学科、专业及课程设置，都要作相应的调整。“宁夏大学‘十一五’教材建设”丛书的编写和出版，要适应这一调整，紧紧把握中国高等教育改革与发展的脉搏，与时俱进，面向未来，服务社会；要结合21世纪社会、经济、科技、文化、教育发展的新特点，吸收新成果，解决新问题；要根据素质教育和学分制教学管理的需要，突出适用性和针对性；要在加强基础课、实验课教材编写与出版的同时，不断深化基础理论研究，拓宽教材知识面，努力实现整套教材科学性、系统性、开放性、前瞻性和实践性的有机结合，充分体现起点高、水平高，结构严密、体系科学，观点正确、应用性强的特点。

我们相信，在我校广大教师和科研骨干的努力下，在出版界同仁的支持下，“宁夏大学‘十一五’教材建设”丛书的编写出版，必将提高质量，多出精品，形成特色；必将面向市场，走向社会，服务教学，为宣传宁夏大学，树立宁夏大学学术形象，推动宁夏大学本科教学水平不断提高发挥积极作用。

2005年8月于银川

基础化学实验 II

Contents 目录

第一部分 物理化学实验基本知识

一、物理化学实验的目的要求	003
二、物理化学实验的安全防护	005
三、物理化学实验中的误差及数据的表达	009

第二部分 物理化学实验

化学热力学

实验一	凝固点降低法测定摩尔质量	023
实验二	纯液体饱和蒸气压的测定	028
实验三	燃烧热的测定	031
实验四	双液系的气-液平衡相图	037
实验五	二组分固-液相图的测绘	043
实验六	溶解热的测定	046
实验七	三组分液-液体系的相图	051
实验八	分光光度法测定配合物的稳定常数	055

电化学

实验九	原电池电动势的测定及其应用	061
实验十	电势-pH 曲线的测定	069
实验十一	电导法测定弱电解质的电离平衡常数	073
实验十二	离子迁移数的测定	076
实验十三	镍在硫酸溶液中的钝化行为的测定	081

化学动力学

- 实验十四 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数 087
- 实验十五 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数 ... 093
- 实验十六 丙酮碘化反应速率常数的测定 096

胶体化学和表面化学

- 实验十七 最大泡压法测定溶液的表面张力 101
- 实验十八 黏度法测定水溶性高聚物相对分子质量 107
- 实验十九 电导法测定水溶性表面活性剂的
临界胶束浓度 113
- 实验二十 电渗 电泳 118

物质结构

- 实验二十一 配合物的磁化率测定 125
- 实验二十二 溶液法测定极性分子的偶极矩 131

综合设计实验

- 实验二十三 数据处理与绘图软件 Origin
在物理化学实验中的应用 137
- 实验二十四 物理化学实验综合技能测评 141

参考文献 142

后记 143



第一部分

物理化学实验
基 本 知 识



一、物理化学实验的目的要求

物理化学实验是化学实验学科的一个重要分支,它是借助于物理学的原理、技术和仪器,借助于数学运算工具来研究物质的物理性质、化学性质和化学反应规律的一门科学。

化学和物理学之间具有紧密的联系。化学过程包含或是伴有物理过程,例如发生化学反应时常伴有物理变化,如体积、压力的变化,以及热效应、电效应、光效应等。同时,温度、压力、浓度的变化以及光的照射、电磁场等物理因素的作用也都可能引起化学变化或影响化学变化的进行。另一方面,分子中电子的运动,原子的转动、振动,分子中原子相互间的作用力等微观物理运动形态,则直接决定了物质的性质及化学反应能力。物理化学实验就是根据物质的物理现象和化学现象联系人手来探求化学变化基本规律的一门科学,在实验方法上也主要是采用物理学的方法。

物理化学实验是继无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验后,在学生进入专业课程学习和作毕业论文之前的一门基础实验课程。这一特定的地位,使它起着承前启后的桥梁作用。所谓承前就是学生在学习了先行教材中大量的感性认识的实验材料之后,需要在认识上有个飞跃,上升到理性认识的高度;所谓启后就是进一步严格的、定量的实验,研究物质的物理性质、化学性质和化学反应规律。

物理化学实验既是主要使用精密仪器进行实验的实践性很强的课程,又是重演“发现”化学反应基本规律的理论性很强的课程。它不仅要求学生会动手组装和正确使用仪器,而且要求学生能设计实验并对实验结果做出处理。它不仅培养学生做实验的本领,而且培养学生处理实验数据、分析实验结果的能力。本课程的这一特点,要求学生在学习中必须手脑并用,以培养较强的动手能力和综合分析的思维能力,实现学生由学习知识、技能到进行科学研究的初步转变。

物理化学实验的总体要求以智能开发、能力培养为核心。具体地说,就是物理化学实验教学在重视知识、技能学习的同时,更要重视将研究能力的培养与教学过程相结合。首先要求学生做好规定的实验,包含了热力学、动力学、电化学、表面化学、胶体化学以及物质结构等方面的典型实验,并且要求熟悉其相应的实验方法、



实验技术和实验仪器。这是整个物理化学实验的核心,通过实验操作这一中心环节,为学生培养动手能力打好基础。根据情况适当安排一些不同类型的“研究型实验”,如改进一些原有实验,选作或设计一些新实验。一般说来,这些实验由教师给定题目,学生设计实验、选择和使用仪器,与实验指导教师共同探讨实验方案,方可进入实验室。实验结束后,学生应写出研究性报告,并进行交流和总结。

总体要求还包括实验讲座。实验讲座是达到实验目的的重要补充环节。讲座分两部分:一是物理化学实验的一些基本知识、技能,如实验数据的表达,实验结果的误差分析,实验数据的处理方法等。讲座要放在实验操作训练开始之前进行,因为这些基本技能在每一个实验中都要用到,对于这些基本技能的训练和严格要求,要贯穿于整个物理化学实验教学的始终。二是物理化学实验的一些基本实验方法和技术,如温度的测量和控制,压力的测量和校正,真空技术,光学测量技术,电化学测量技术等,这些要在学生实验操作训练的基础上,分阶段进行,以提高学生解决实际问题的能力。

物理化学实验具体要求由预习、实验操作和实验报告三部分组成:

1. 预习。

(1)按规定时间进行预习。要认真阅读实验内容,仔细了解实验目的和要求,熟悉所用仪器的性能和操作方法。

(2)写出预习报告,主要包括测量所依据的实验原理,实验操作步骤,做好实验的准备工作。拟定好实验数据记录表格。

(3)教师检查预习报告,没有预习报告者,不得进行实验。

(4)要有专用的、整洁的实验预习报告本。

2. 实验操作。

(1)先做好各种准备工作,记录实验条件,如室温、大气压等。

(2)实验开始后,要仔细观察实验现象,严格控制实验条件,正确记录实验数据。

(3)要有良好的实验作风和严谨的科学态度。做到仪器摆放合理,实验台清洁整齐,实验操作有条有理,数据记录一丝不苟;还要积极思维,善于发现和解决实验中出现的各种问题。出现异常情况应及时与指导教师商量解决。



(4)实验结束后,原始实验数据交指导教师审查,经签字同意后,方可拆除实验装置、洗净仪器,整理好各自实验台面后离开实验室。

(5)值日生要认真负责,保证实验室干净、整洁。

3. 实验报告。

(1)及时对实验数据进行处理,写出实验报告。报告要求独立完成。

(2)注意如下几点:数据记录精度能否反映出测量精度;数学运算是否符合有效数字运算规则;图表是否符合要求;实验结果是否在允许的误差范围内。达不到要求者,必须重做。

(3)表头部分要逐项填写。书写整洁,字迹工整,不得涂改,按时上交。

4. 良好的实验习惯。

不得任意扳动仪器开关,旋转仪器旋钮和装置上的活塞;注意维护实验环境的整洁,不乱扔废弃物;不大声喧哗,走路脚步要轻,实验器皿轻拿轻放;实验结束后主动打扫桌面、地面,归置仪器药品;损坏仪器要及时报告老师,并按规定赔偿;要珍惜药品、爱护仪器,树立爱护国家财产的观念;协助教师检查实验室门、窗、水、电是否关好。

5. 尊重教师,尊重他人劳动。

学生要尊重实验课教师、实验室工作人员和所有为实验课辛勤劳动的职工。同学之间要团结协作、互相学习、共同进步。

二、物理化学实验的安全防护

安全关系到个人身体,关系到个人生命;安全关系到实验室和国家财产;安全关系到培养良好的工作作风,保证实验顺利进行。

在化学实验室里,安全是非常重要的。实验者操作不当就可能会引发诸如爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等事故。如何来防止这些事故的发生,事故发生后如何来急救,是每一个化学实验工作者必须具备的素质。这些内容在先行的化学实验课中均已反复地作了介绍。本节主要结合物理化学实验的特点介绍安全用电常识及使用化学药品的安全防护等知识。

1. 安全用电常识。

物理化学实验使用电器较多,特别要注意安全用电。表 1-1 给出了 50Hz 交流电在不同电流强度时通过人体产生反应的情况。

表 1-1 不同电流强度时的人体反应

电流强度/mA	1~10	10~25	25~100	100 以上
人体反应	麻木感	肌肉强烈收缩	呼吸困难,甚至停止呼吸	心脏心室纤维性颤动,死亡

违章用电可能造成仪器设备损坏、火灾,甚至人身伤亡等严重事故。为了保障人身安全,一定要遵守安全用电规则:

(1)防止触电。

① 不用潮湿的手接触电器。

② 一切电源裸露部分应有绝缘装置,所有电器的金属外壳都应接上地线。

③ 实验时,应先连接好电路再接通电源;修理或安装电器时,应先切断电源;实验结束时,先切断电源再拆线路。

④ 不能用试电笔去试高压电。使用高压电源应有专门的防护措施。

⑤ 如有人触电,首先应迅速切断电源,然后进行抢救。

(2)防止发生火灾及短路。

① 电线的安全通电量应大于用电功率;使用的保险丝要与实验室允许的用电量相符。

② 室内若有氢气、煤气等易燃易爆气体,应避免产生电火花。继电器工作时、电器接触点接触不良时及开关电闸时易产生电火花,要特别小心。

③ 如遇电线起火,立即切断电源,用沙或二氧化碳、四氯化碳灭火器灭火,禁止用水或泡沫灭火器等导电液体灭火。

④ 电线、电器不要被水淋湿或浸在导电液体中;线路中各接点应牢固,电路元件两端接头不要互相接触,以防短路。

(3)电器仪表的安全使用。

① 使用前,先了解电器仪表要求使用的电源是交流电还是直流电,是三相电





还是单相电以及电压的大小(如 380V、220V、6V)。须弄清电器功率是否符合要求及直流电器仪表的正、负极。

② 仪表量程应大于待测量。待测量大小不明时,应从最大量程开始测量。

③ 实验前要检查线路连接是否正确,经教师检查同意后方可接通电源。

④ 在使用过程中如发现异常,如不正常声响、局部温度升高或嗅到焦味,应立即切断电源,并报告教师进行检查。

2. 使用化学药品的安全防护。

(1) 防毒。

实验前,应了解所用药品的毒性及防护措施。操作有毒化学药品应在通风橱内进行,避免与皮肤接触;剧毒药品应妥善保管并小心使用。不要在实验室内喝水、吃东西,离开实验室时要洗净双手。

(2) 防爆。

可燃气体与空气的混合物在比例处于爆炸极限时,受到热源(如电火花)诱发将会引起爆炸。一些气体的爆炸极限见表 1-2。

表 1-2 与空气相混合的某些气体的爆炸极限(20℃, 101325Pa)

气体	爆炸高限 体积%	爆炸低限 体积%	气体	爆炸高限 体积%	爆炸低限 体积%
氢	74.2	4.0	丙酮	12.8	2.6
乙烯	28.6	2.8	一氧化碳	74.2	12.5
乙炔	80.0	2.5	煤气	74.0	35.0
苯	6.8	1.4	氨	27.0	15.5
乙醇	19.0	3.3	硫化氢	45.5	4.3
乙醚	36.5	1.9	甲醇	36.5	6.7

使用可燃性气体时要尽量防止其逸出,要保持室内通风良好;操作大量可燃性气体时,严禁使用明火和可能产生电火花的电器,并防止其他物品撞击产生火花。



另外,有些药品如乙炔银、过氧化物等受震或受热易引起爆炸,使用时要特别小心;严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起;久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物;进行易发生爆炸的实验,应有防爆措施。

(3)防火。

许多有机溶剂如乙醚、丙酮等非常容易燃烧,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,以免聚集引起火灾。实验室内不可存放过多这类药品。

另外,有些物质如磷、金属钠及比表面很大的金属粉末(如铁、铝等)易氧化自燃,在保存和使用时要特别小心。

实验室一旦着火不要惊慌,应根据情况选择不同的灭火剂进行灭火。以下几种情况不能用水灭火:

- ① 有钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠等时,应用干沙等灭火。
- ② 密度比水小的易燃液体着火,采用泡沫灭火器。
- ③ 有灼烧的金属或熔融物的地方着火时,应用干沙或干粉灭火器。
- ④ 电器设备或带电系统着火,用二氧化碳或四氯化碳灭火器。

(4)防灼伤

强酸、强碱、强氧化剂、溴、磷、钠、钾、苯酚、冰醋酸等都会腐蚀皮肤,特别要防止溅入眼内。液氧、液氮等也会严重冻伤皮肤,使用时要小心。万一受伤应及时治疗。

3. 汞的安全使用。

汞中毒分急性和慢性两种。急性中毒多为高汞盐(如 HgCl_2),入口所致,致死量为 $0.1\sim 0.3\text{g}$ 。吸入汞蒸气会引起慢性中毒,症状为食欲不振、恶心、便秘、贫血、骨骼和关节疼痛、精神衰弱等。汞蒸气的最大安全浓度为 $0.1\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,而 20°C 时汞的饱和蒸气压约为 0.16Pa ,超过安全浓度 130 倍。所以使用汞必须严格遵守下列操作规定:

(1)储汞的容器要用厚壁玻璃器皿或瓷器,在汞面上加盖一层水,避免汞直接暴露于空气中,同时应放置在远离热源的地方。一切转移汞的操作,应在装有水的浅瓷盘内进行。



(2)装汞的仪器下面一律放置浅瓷盘,防止汞滴散落到桌面或地面上。万一有汞掉落,要先用吸汞管尽可能将汞珠收集起来,然后把硫磺粉撒在汞溅落的地方,并摩擦使之生成 HgS ,也可用 KMnO_4 溶液使其氧化。擦过汞的滤纸等必须放在有水的瓷缸内。

(3)使用汞的实验室应有良好的通风设备;手上若有伤口,切勿接触汞。

4. X 射线的防护。

X 射线被人体组织吸收后,对健康是有害的。一般晶体 X 射线衍射分析用的软 X 射线(波长较长、穿透能力较低)比医院透视用的硬 X 射线(波长较短、穿透能力较强)对人体组织伤害更大。轻者造成局部组织灼伤,重的可造成白血球下降,毛发脱落,产生严重的射线病。但若采取适当的防护措施,上述危害是可以防止的。

最基本的一条是防止身体各部位(特别是头部)受到 X 射线照射,尤其是直接照射。因此 X 光管窗口附近要用铅皮(厚度在 1mm 以上)挡好,使 X 射线尽量限制在一个局部小范围内;在进行操作(尤其是对光)时,应戴上防护用具(特别是铅玻璃眼镜);暂时不工作时,应关好窗口;必要时,人员应尽量离开 X 光实验室。室内应保持良好通风,以减少由于高电压和 X 射线电离作用产生的有害气体对人体的影响。

三、物理化学实验中的误差及数据的表达

由于实验方法的可靠程度、所用仪器的精密度和实验者感官的限度等各方面条件的限制,使得一切测量均带有误差——测量值与真值之差。因此,必须对误差产生的原因及其规律进行研究,方可在合理的人力物力支出条件下,获得可靠的实验结果,再通过实验数据的列表、作图、建立数学关系式等处理步骤,使实验结果变为有参考价值的资料,这在科学研究中是必不可少的。

1. 误差的分类。

误差按其性质不同可分为如下三种:

(1)系统误差(恒定误差)。

系统误差是指在相同条件下,多次测量同一物理量时,误差的绝对值和符号保持恒定,或在条件改变时,按某一确定规律变化的误差。产生的原因有:

① 实验方法方面的缺陷,例如使用了近似公式。



② 仪器药品的不良,如电表零点偏差,温度计刻度不准,药品纯度不高等。

③ 操作者的不良习惯,如观察视线偏高或偏低。

④ 改变实验条件可以发现系统误差的存在,针对产生原因可采取措施将其消除。

(2)偶然误差(随机误差)。

在相同条件下多次测量同一量时,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,但随测量次数的增加,其平均值趋近于零,即具有抵偿性,此类误差称为偶然误差。它产生的原因并不确定,一般是由环境条件的改变(如大气压、温度的波动),操作者感官分辨能力的限制(例如对仪器最小分度以内的读数难以读准确等)所致。

偶然误差符合正态分布规律,即正、负误差具有对称性。所以,只要测量次数足够多,在消除了系统误差和粗差的前提下,测量值的算术平均值趋近于真值

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = x_{\text{真}}$$

但是,一般测量次数不可能有无限多次,所以一般测量值的算术平均值也不等于真值。于是人们又常把测量值与算术平均值之差称为偏差。

如果以误差出现次数 N 对标准误差的数值 σ 作图,得一对称曲线(如图 1-1)。统计结果表明,测量结果的偏差大于 3σ 的概率不大于 0.3%。因此根据小概率定理,凡误差大于 3σ 的点,均可以作为粗差剔除。严格地说,只有当测量次数达到一百次以上时方可如此处理,粗略地可用于 15 次以上的测量。对于 10~15 次时可用 2σ ,若测量次数再少,应酌情递减。

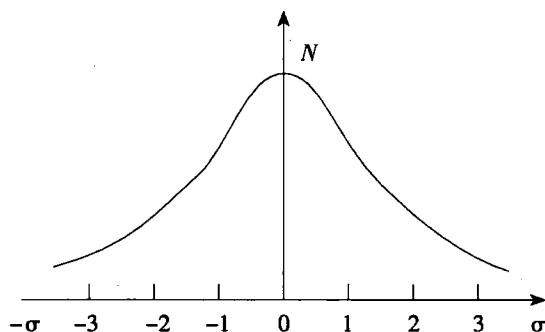


图 1-1 正态分布误差曲线