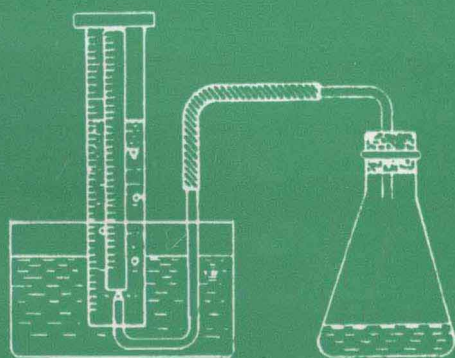


高等学校试用教材

物理化学实验

WU LI HUA XUE SHI YAN

曾 翎 主编



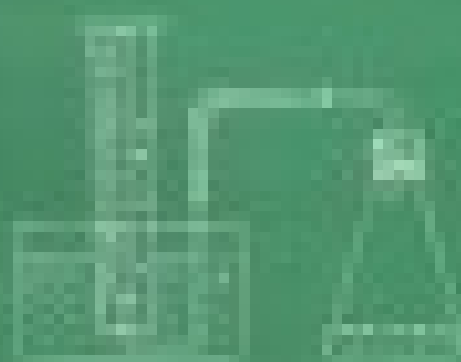
教育科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

物理化学实验

WU LI HUA XUE SHI YAN

第二版



清华大学出版社

高等学校试用教材

物理化学实验

主 编	曾 翎	吴艳平	
副主编	尹春玲	胡乐乾	李青彬
	王 香		
编 委	韩富贵	常照荣	王顺梅
	王 文	姬鄂豫	瞿 鹏

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/曾翎 吴艳平主编, - 北京:教育科学出版社,
1999.2

(学生专题教育读本)

ISBN7 - 5041 - 1786 - 2

I. 物… II. ①曾…②吴… III. 物理 - 化学 - 高等教育 - 教材

IV. G.642.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(99)第 00915 号

责任编辑 杨晓林

教育科学出版社出版、发行

(北京·北太平庄、北三环中路 46 号)

新华书店经销

北京门头沟区印刷厂印装

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 8.75 字数 240 千字

1999 年 1 月第 1 版 1999 年 1 月第 1 次印刷

印数:2000 册

ISBN 7 - 5041 - 1786 - 2/G·36

定价:15.50 元

前 言

物理化学实验是师专化学、化工专业的一门必修基础实验课程。它以测量物理化学数据为主要内容,研究物质的物理化学性质及其化学反应规律。

本书参考了国内一些“物理化学实验”书籍和某些兄弟院校的自编教材后,结合参编学校的仪器设备条件编写的。与同类教材相比,我们增添了微型实验部分。其目的是为了适应当前教学改革的需要,加强学生素质方面的培养,减少环境污染,节约实验药品,用简单易得的仪器和简明的操作方法,来完成教学内容。一方面节约教育经费,另一方面又可培养学生对物化实验的兴趣,增强学生发现问题和解决问题的能力。与其它同类教材所不同之处,还有在每一个实验中增添了实验注意事项,以提醒学生注意实验的关键步骤和实验中容易出错或忽略的问题。我们认为,打好基础 and 拓宽应用知识两者不可偏废,只有这样,才能提高教学质量,使学生即具有较强的适应能力,又具有较浓厚的功底和潜力,成为合格的复合型人才。

本教材还根据物化实验数据处理较繁索的情况,对一些实验的数据处理编制了计算机程序,该程序使用中文编辑系统,按照使用说明调出菜单,即可输入实验数据,计算机将数据处理,拟合得出结果。操作简便,处理快捷。

为了便于学生阅读,实验说明写得比较详细。原理部分力求使学生在学物理化学课程有关内容前能初步理解,以便大循环做实验。部分实验列出记录表格以作示范。在每个基础实验后提出了一些思考题,以启发学生深入思考,提高实验技能。

本书采用国际单位制及有关标准所规定的计量单位名称、符号及表示法,并在第六部分列出本书所用 SI 单位一览表。

由于我们水平有限,书中会存在不少缺点和错误,肯请读者批评指正。

绪 者

1998.11

内 容 题 要

该教材以全国师范专科学校化学、化工专业的物理化学实验教学大纲为依据,以培养学生观察、思维、动手等综合实验能力为目的而编写的。全书共分六部分,第一部分绪论,主要是实验目的、要求和注意事项;第二部分误差理论及数据处理;第三部分实验内容,主要编入热力学、电化学、化学动力学、表面现象和胶体、结构化学等二十三个实验,其中有七个实验编有较新的计算机程序数据处理;第四部分微型实验,编入十三个以简单仪器、少量药品和方便快捷的操作步骤来验证有关物理化学理论知识;第五部分为仪器的构造原理和使用方法;第六部分是常用数据表,编入 19 个常用的数据表,以方便学生查用。

本书除供师范专科学校化学、化工专业使用外,还可供其它专科学校化学专业作参考使用。

目 录

第一部分 绪 论	1
第二部分 误差理论及数据处理	3
一、基本概念	3
二、误差分析	8
三、数据的表示与处理	11
第三部分 实验部分	19
I 热力学	19
实验一 恒温槽的装配与性能测试	19
实验二 溶解热的测定	26
实验三 燃烧热的测定	35
实验四 相对分子质量的测定	47
实验五 液体饱和蒸气压的测定	53
实验六 完全互溶双液系 T-X 相图的绘制	60
实验七 二组分金属固-液平衡相图的绘制	65
实验八 差热分析	70
II 电化学	76
实验九 电解质溶液的活度系数测定	76
实验十 原电池电动势的测定	82
实验十一 弱电解质电离常数的测定	88
实验十二 阳极极化曲线的测定	95

III 化学动力学	100
实验十三 蔗糖水解反应速率常数的测定	100
实验十四 乙酸乙酯皂化反应速率常数及活化能的测定	108
实验十五 “碘钟”反应速率常数及活化能的测定	117
实验十六 丙酮溴化反应	125
实验十七 催化剂的制备及其活性和选择性的测定	130
IV 表面现象和胶体分散系	136
实验十八 溶液的表面张力的测定	136
实验十九 比表面测定——溶液吸附法	142
实验二十 溶胶的制备及其电学性质的测定	145
实验二十一 粘度法测定高聚物相对分子质量	150
V 结构化学	156
实验二十二 偶极矩的测定	156
实验二十三 磁化率的测定	166
第四部分 微型实验	172
实验一 单组分体系相图	172
实验二 形成简单低共熔混合物的二组分体系相图	175
实验三 气相化学平衡	177
实验四 浓差电池电动势的测定	179
实验五 分解电压	181
实验六 电 镀	183
实验七 过氧化氢分解反应	186

实验八 复相反应	188
实验九 不溶性单分子膜的表面压	190
实验十 浮 选	192
实验十一 多用电化学示教板的使用	193
实验十二 分配系数的测定——苯甲酸—苯—水体系	195
实验十三 反应速率和活化能的测定	197
第五部分 仪器及其使用	199
附录一 温度控制	199
附录二 气压计	211
附录三 气体钢瓶和减压器	215
附录四 真空泵	219
附录五 电导仪和交流电桥	223
附录六 电位差计	229
附录七 pH 计	241
附录八 阿贝折光仪	247
附录九 旋光仪	252
附录十 分光光度计	256
附录十一 差热分析仪	262
第六部分 常用数据表	266
表 1 国际原子量表	266
表 2 用于构成十进倍数和分数单位的词头	268
表 3 国际单位制的基本单位	268

表 4	国际单位制中具有专用名称的导出单位	269
表 5	能量单位换算	269
表 6	常用物理常数	270
表 7	力单位换算	270
表 8	水的饱和蒸气压	271
表 9	水的表面张力	272
表 10	水的绝对粘度	272
表 11	水的折射率	272
表 12	不同温度下液体的密度	273
表 13	一些液体的蒸汽压	274
表 14	压力单位换算	274
表 15	标准电极电势	275
表 16	原子折射率	275
表 17	强电解质活度系数	276
表 18	镍铬—考铜热电偶分度表	276
表 19	无限稀释离子摩尔电导	277
表 20	几种电极的电极电势 φ 与温度 $t(^{\circ}\text{C})$ 的关系	277
表 21	计算机实验数据处理系统使用说明	278

第一部分 绪 言

一、实验目的

物理化学实验课是在无机化学、有机化学、分析化学及普通物理等实验课程的基础上,运用物理化学的理论知识,进行系统综合性性质测定的承上启下的基础实验课。其特点是在实验中常利用多种物理测量仪器,并利用物理方法研究化学系统的变化规律。其主要目的有以下几点:

1. 学习、了解物理化学的研究方法,学习物理化学实验中的某些实验技能,培养根据所学原理设计实验、选择和使用仪器的能力。

2. 学会观察实验现象、正确记录数据、用作图法及用计算机处理实验数据、运用前修理论知识和实验课所学知识综合判断实验结果的可靠性及分析主要误差来源等方面的问题。

3. 验证物理化学主要理论的正确性,巩固和加深对这些理论的理解。

4. 培养严肃认真、实事求是的科学态度和工作作风。

二、实验要求

1. 实验前必须认真、仔细阅读实验教材,明确所做实验的目的要求,掌握与实验有关的基本理论,明确所需测量的物理量和应该记录的数据,了解所用仪器的性能和使用方法,并在此基础上写出预习报告。预习报告内容包括:实验目的、简明的实验原理、操作要点和原始记录数据的表格。实验开始时,教师应检查学生是否写出预习报告,无报告者不准进行实验。

2. 实验过程要认真操作,严格控制实验条件,仔细观察实验现象,按照要求详细记录原始数据。实验完毕离开实验室前,原始数据记录必须交给指导教师审阅、签字。

3. 实验后认真书写实验报告。实验报告内容包括:实验目的,

简明原理,仪器和药品,扼要的实验操作与步骤。数据记录和处理,实验结果讨论。实验结果讨论部分主要结合实验现象和发现的问题,讨论误差主要来源,对实验中发现的某些现象作出解释,提出对实验方法、使用的仪器及操作方法的改进意见。对书后的思考题进行解答。下次实验前必须交上次实验报告,否则不能进行实验。

三、实验注意事项

1.实验前,要按实验要求核对仪器和药品。如有破坏或不足时,应向指导老师报告,及时补充和更换。

2.未经指导教师考查,不得擅自操作仪器,以免损坏设备。

3.对连接电路的实验,学生在连接好电路后,要经过教师检查,认为合格后才能接通电源。

4.为避免造成仪器的损坏,必须严格按操作规程使用仪器,不得随意改变操作方法。

5.实验时,只许使用本组的仪器。如出现故障,须向教师提出,不许擅自动用他组的仪器而影响他人实验。

6.实验时,应按实验需用量使用药品,不得随意浪费。

7.实验后 应将仪器设备洗刷干净放回原处,将实验工作台收拾整洁。

8.注意实验室用电、防火、防爆、防毒等方面的安全。在实验室内不得吸烟、大声喧哗及打闹。

9.每次实验完闭,值日生负责打扫全实验室的卫生。离开实验室前,应将水管关闭,切断电源。

第二部分 误差理论及数据处理

一、基本概念

在物理化学实验中,一方面要选择适当的测量方法,进行各物理量的直接测量;另一方面还要将所得数据加以处理,以寻求被研究的变量的规律。不论是测量工作还是数据处理,树立正确误差概念是很必要的。因此学生不但要有做精细实验工作的本领,而且还要具有正确表达实验结果的能力。下面介绍有关误差理论的基本概念。

(一)误差的分类

为什么在任何测量中,无论所用仪器多么精密,方法多么完善,实验者多么细心,但所得结果不完全一致,只能是真实近似值?此问题只要分析一下实验数据的误差性质及来源便可了然。实验中所遇到的误差,根据其性质和起因可分为三类:

1. 系统误差

系统误差是由于一定原因引起的。它对测量结果的影响是固定的或是有规律变化的。它使测量结果总是朝一个方向偏离,即总是偏大或偏小。这类误差的数值或是基本不变,或是按一定规律变化。因而,在多数情况下,它们对测量的影响可以用修正值来消除。

系统误差按产生原因的不同可分类如下:

(1)仪器误差:这是由于仪器结构上的缺陷引起的。如天平砝码不准确,气压计的真空度不够,仪器示数部分的刻度划分得不够准确等。这类误差可以用标定的方法加以校正。

(2)试剂误差:这是在化学实验中,所用试剂纯度不够而引起的误差。在某些情况下,试剂所含杂质可能给实验结果带来严重的影响。消除这类误差的方法是换用纯度合乎要求的试剂。

(3)方法误差:这是由于实验方法的理论依据有缺点而引起的。

例如,根据理想气体状态方程测定气体分子量时,由于实际气体对理想气体的偏差,使所求分子量有误差。只有用多种方法测定用一数据相一致时,才可认为方法误差已被基本消除,结果是可靠的。如元素原子量总是靠多种方法测定而确定的。

(4)个人误差:由于观测者的习惯和特点引起个人误差。如记录某一信号的时间总是滞后,读取仪表指示值时眼睛位置总是偏向一边,判定滴定终点的颜色各人不同等。

因为系统误差的数值可能较大,必须消除它的影响,才能有效地提高测量精度。这就需要找出系统误差的来源,选择有效的消除或减少系统误差的办法。因为在相同的条件下,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,并找出其原因,再设法消除。

2.偶然误差

即使系统误差已被消除,但在同一条件下,以同等仔细程度对某一物理量重复测量时,所得数据仍会有微小的差异,被称为偶然误差。偶然误差的产生是没有一定原因的,差值的符号和大小也不确定,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深浅不一。

(3)某些实验条件不能完全恒定而有微小波动,如观察温度或电流时呈现微小的起伏等。

在任何测量中,偶然误差都是难以避免的,这是同一量多次测定的结果不能绝对吻合的原因。

3.过失误差

过失误差是由于测量过程中实验者粗心大意所造成的,或实验条件的突然改变等原因而引起。如果在实验中发现了过失误

差,应及时纠正或将所得数据弃去。只要实验者细心,过失误差是可以避免的。

(二)测量的准确度和精密度

准确度是测量值与真实值接近的程度,表示测量结果的正确性,反映系统误差大小的程度;精密度则指所测量的物理量在测量中重复的好坏,是反映偶然误差大小的程度,并且还涉及到测量值的有效数字的位数。例如,用两只水银温度计测量同一恒温水浴槽的温度,一只温度计的最小分度是 1°C ,多次测量的平均温度为 $30.2 \pm 0.2^{\circ}$ 。另一只温度计的最小分度是 0.1°C ,多次测量的平均结果是 30.18 ± 0.02 。第二只温度计测量结果包含四位有效数字,它的读数更精密。从仪器角度来讲,最小读数为 0.1° 的温度计是更精密的仪器。又如用一只温度计进行某液体温度的重复测量,若差异很小,就可以说测量的再现性高,测量的技术是精密的。因此,精密度一词包括了测量值的再现性及测量结果表示出的有效数字数两个因素。当进行某一个量的重复测量后,以确信从上述两个方面来说是精密的,但如不能确定是否有系统误差存在(如温度计未经校正),则虽然测量很精密也可能是不准确的。因此高的精密度不能保证高的准确度,但高的准确度则必须有高的精密度来保证。

(三)绝对误差与相对误差

绝对误差是测量值与真值之间的差异,相对误差是绝对误差与真值之比。

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \text{绝对误差} / \text{真值} \times 100\%$$

绝对误差的表示单位与被测者是相同的,而相对误差是无因次的。因此不同物理量的相对误差可以相互比较。这样,无论是比较各种测量的精密度或是评定测量结果的准确度来说,采用相对误差更为方便。

(四)误差的几种表示法

1. 算术平均值

算术平均值是多次重复实验的代表值,其表示式为

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

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

为了说明测量结果的精密度,一般以单次测量结果的平均误差表示,即

$$\bar{d} = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

式中: d_i 为各次测量结果的绝对误差,即 $d_i = x_i - \bar{x}$, n 测量次数。

单次测量结果的相对平均误差为:

$$\bar{d}_{\text{相对}} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

3. 标准误差与相对标准误差

用数理统计方法处理实验数据时,常用标准误差来衡量精密度。单次测量的标准误差 σ 可按下式计算:

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

式中: d_i 为 $x_i - \bar{x}$, $n-1$ 称为自由度,是指独立测定的次数减去处
理这些观察值时所用的外加关系条件的数目。

相对标准误差为:

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

(五) 误差与有效数字

任何测量的结果,由于误差的存在,读数的准确度总有一个范围。因此,表示测量结果数字的位数不易太多,也不易太少。有效数字是指测量中实际能测量的数字。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,使用贝克曼温度计测量温度时,其最小分度为0.01度,若测量某系统温度在贝克曼温度计上的读数是2.458°,则是四位有效数字,前三位是准确数字,最后一个数字8是估计数字。所以记录数据时,应记录的位数中只允许最末一位数字是欠确的或可疑的;而其余各数字必须都是准确的。

关于有效数字的表示方法及运算规则如下:

1. 误差一般只有一位有效数字,至多不超过两位。
2. 任何一个物理量的数据,其有效数字的最后一位,在位数上应于与误差的最后一位划齐。例如,记成 $3.15 + 0.01$ 是正确的,若记成 $3.152 + 0.01$ 则就夸大了结果的精密度,记成 $3.1 + 0.01$ 则缩小了结果的精密度。
3. 确定有效数字时,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。
4. 采用指数表示法时, 10^n 不包括在有效数字内。如 1.850×10^4 为四位有效数字。
5. 任何一次测量都应记录到仪器刻度的最小估计数。
6. 当有效数字确定后,其余的数字一律舍去,舍去的原则通常采用四舍五入。如将0.435618若取三位有效数字,则应写成0.436;若取四位有效数字,则写成0.4356。
7. 加减法运算中,和与差所应保留的小数点后的位数,应与各数中小数点后位数最少的相同。如将45.98,0.0256,7.431三数相加的和,其应为53.44,而不是53.4366。
8. 乘除法运算中,积与商的位数应与计算项中最少者相等。如 $1.546 \times 2.3 = 3.6$; $8.62 \div 1914 = 0.00450$ 。
9. 对数运算时,对数尾数有效数字应与真数的有效数字位数相同。例如: $\lg 2367.8 = 3.3743$ 。