

高等院校化学课实验系列教材

国家级精品课程教材

物理化学实验

(第二版)

武汉大学化学与分子科学学院实验中心 编



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

高等院校化学课实验系列教材

国家级精品课程教材

物理化学实验

(第二版)

武汉大学化学与分子科学学院实验中心 编

WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/武汉大学化学与分子科学学院实验中心编. —2版.
—武汉: 武汉大学出版社, 2012. 1
国家级精品课程教材
高等院校化学课实验系列教材
ISBN 978-7-307-07714-0

I. 物… II. 武… III. 物理化学—化学实验—高等学校—教材
IV. O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 066678 号

责任编辑: 谢文涛 责任校对: 刘欣 版式设计: 马佳

出版发行: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: cbs22@whu.edu.cn 网址: www.wdp.com.cn)

印刷: 武汉中科兴业印务有限公司

开本: 720 × 1000 1/16 印张: 18 字数: 319 千字 插页: 1

版次: 2004 年 8 月第 1 版 2012 年 1 月第 2 版

2012 年 1 月第 2 版第 1 次印刷

ISBN 978-7-307-07714-0/O · 422 定价: 28.00 元

版权所有, 不得翻印; 凡购我社的图书, 如有质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换。

总 序

化学是一门在长期的实验与实践诞生、发展和逐步完善的学科。目前,化学在与多学科的交叉、融合和应用中得到快速发展。化学实验课程在高等学校理科化学类专业本科生教育中是本科生重要的、不可替代的基础课。我国传统的化学实验课程教学一贯强调与理论课程紧密结合,重视“三基”能力(基本知识、基本理论、基本技能)培养,在过去半个世纪里对我国培养的化学专业人才发挥了重要作用;但这种传统的实验教学内容和教学方式,对通过实验教育培养学生的创新意识、创新精神和创新能力略显不足。

武汉大学自 1991 年开设化学试验班以来,就开始试行对实验课程进行改革,包括减少验证性实验,增加设计实验和开放实验等内容,藉以提高学生提出问题、分析问题和解决问题的能力。1998 年,武汉大学化学学院召开了全院的教学思想大讨论。在会上,一方面强调了应进一步加强培养学生的“三基”能力,同时也充分肯定了“设计实验”和“开放实验”的意义与重要性,提出应该重点研究如何通过实验教学培养学生的创新意识、创新精神和创新能力,还积极鼓励开设“综合研究性实验”课程,以作为“实验教学”与“科学研究”之间的桥梁。这一建议得到了学院教师的广泛认同与支持。同年,武汉大学在整合各二级化学学科实验教学资源基础上成立了化学实验教学中心,在学院各研究单位的大力支持下,加快了对化学实验课程体系和教学方法、手段的改革。通过多年的努力,包含各门实验课程的《大学化学实验》于 2003 年被评为“国家理科基地创建优秀名牌课程创建项目”,同年还被评为湖北省精品课程,2007 年被评为国家级精品课程。2006 年武汉大学化学实验教学中心被评为国家级实验教学示范中心。

武汉大学化学实验教学中心在总结武汉大学历年编写的化学实验教材基础上,汇编成为“大学化学实验”系列教材,于 2003—2005 年先后在武汉大学出版社出版。该实验系列教材出版后已被多所大学使用,并多次重印。

近些年来,武汉大学化学实验教学中心按照“固本—创新”的思想指引,在

构建三个结合创新教学平台(“实验教学—理论教学—科学研究”平台、“计划教学—开放实验—业余科研”平台和“实验中心—科研院所—企业公司”平台)的基础上,充分利用学校和社会资源,紧密联系理论,深入进行实验教学改革。利用教学、科研与社会的互动,调动了中心以外教师的力量,密切关注交叉学科和社会热点,将学院科研成果和社会企业的课题经过改革后纳入实验教学,开出了一批内容先进、形式新颖、具有探索性的新型实验,优化了基础实验内容,丰富了设计实验和综合研究型实验的内涵。此外,在教学方法、教学手段等方面也进行了有益的尝试,并取得较优异的教改成绩。

在总结这段时期实验教学改革成绩和上一版实验教材使用经验的基础上,武汉大学化学实验教学中心组织相关教师修订编写了这套“大学化学实验”精品课程教材,包括《无机化学实验》、《分析化学实验》、《仪器分析实验》、《有机化学实验》、《物理化学实验》、《化工基础实验》和《综合化学实验》七分册。

这套教材较鲜明地体现了武汉大学化学实验教学中心的创新教育理念:“以教师为主导,以学生为中心,以激发学生学习积极性为出发点,以培养学生创新能力为目的,狠抓基本技能训练,按照科学研究、思维和方法的规律为主线组织实验教学,鼓励学生自我选择学术发展方向、自我设计和建立知识结构、自我提升科研技能。”前六分册以基础为主,重点强调学生“三基”技能的培训,培养学生利用已学习的知识解决部分问题的能力,按照“基础实验—设计实验—综合实验”三个层次安排实验内容,突出了“重基础、严规范、勤思考、培兴趣”的教学思想。《综合化学实验》的实验内容主要选自学院内外的实际科研成果,以前沿的课题为载体,对学生进行“化学研究全过程”的训练,重点强调创新意识、创新精神和创新能力的培训。

这套教材是武汉大学化学实验教学中心教学改革和国家级精品课程建设的联合成果,希望这套系列教材能较好地适应化学类各有关专业学生及若干其他类型和层次读者的要求,为大学化学实验课程的质量提高做出一定贡献。

中国科学院院士

2011年11月15日

武昌珞珈山

第二版前言

本书是在武汉大学出版社出版的《物理化学实验》(2004 年)的基础上,经修改补充后完成的。按照“以教师为主导,以学生为中心,以培养学生创新思维,提高学生创新能力为目标”的新的基础实验教学要求,我们在实验教学模式上做了大胆的尝试,将原来的学生预习实验—教师实验讲解与演示—学生实验操作—学生完成实验报告等实验教学环节中的“教师实验讲解与演示”完全取消,教师尽量不干预学生实验,使每个学生在独自探索过程中总结经验,获得收益。为此对原有教材中的实验操作做了较大改动,更深化、更细致,以便学生在认真预习后能够独立完成实验。过去为培训年轻的实验指导教师和研究生,将有关实验的关键环节、实验操作的讨论等教学经验总结内容编写《物理化学实验指导》讲义。现将该讲义部分内容融入此教材,编为实验操作注解,供学生预习和操作时参考。

本教材分绪论、基础物理化学实验、综合及设计性物理化学实验、附录四个部分:

(1)绪论部分介绍物理化学实验的教学目的、要求、误差及有效数字、实验数据的表达方法。

(2)基础物理化学实验包括化学热力学、电化学、化学动力学、胶体及表面化学、结构化学等共 22 个实验。

(3)综合性物理化学实验主要来源于有关的科研课题,通过若干简化使学生易于完成,其目的是使学生对物理化学有关科研工作有所了解。设计性实验只写出实验思路和要求,让学生通过查阅资料,进行实验操作方法、使用仪器药品选择等设计,通过学生自主学习完成实验。

(4)附录部分介绍部分物理化学测量技术及物理化学实验中常用数据表等。

本书的修订再版主要由邓立志完成,刘欲文、夏春兰等老师也参与部分工作,在此谨致谢忱。

由于编写者的水平有限,书中存在的缺点和错误在所难免,希望广大读者给予批评指正。

编 者

2011 年 11 月

第一版前言

本书是在武汉大学出版社出版的《物理化学实验》(2000 年)的基础上,经修改补充后完成的。根据 1998 年原国家教委颁布的《面向 21 世纪化学本科教学大纲》以及创建国家基础课实验“示范中心”的要求。将原有的物理化学实验重新划分为基础物理化学实验和综合及设计性物理化学实验两大部分,并且增加了一些综合及设计性物理化学实验。

本教材分绪论、基础物理化学实验、综合及设计性物理化学实验、附录四个部分:

(1) 绪论部分介绍物理化学实验的教学目的、要求、误差及有效数字和实验数据的表达方法。

(2) 基础物理化学实验包括化学热力学、电化学、化学动力学、胶体及表面化学和结构化学等共 22 个实验。

(3) 综合及设计性物理化学实验是让学生能够发挥主观能动性,把所学的理论知识加以综合运用,从而解决实际问题。

(4) 附录部分介绍部分物理化学测量技术及物理化学实验中常用的数据表等。

本书的编写是多年来从事物理化学实验教学工作的老师们共同努力的结果。宋昭华等老师长期从事物理化学实验教学工作积累了丰富的教学经验,为物理化学实验的发展打下了良好的基础。物理化学研究所的汪存信、罗明道、颜肖慈、安从俊、陈树康、陈琼、周晓海、刘义等老师参与了本书的编写或提供指导和帮助,由邓立志、吴玲、楼台芳进行统稿,夏春兰、胡超珍、王清叶、曾福生等老师也参与部分工作,在此谨致谢忱。

由于编写者的水平有限,书中的缺点和错误在所难免,希望广大读者给予批评指正。

编 者

2003 年 6 月

目 录

第一部分 绪 论

第二部分 基础物理化学实验

I 化学热力学

实验 1 燃烧热的测定	19
实验 2 反应热量计的应用	26
实验 3 凝固点降低法测定分子量	32
实验 4 液体饱和蒸气压的测定	37
实验 5 双液系的气液平衡相图的绘制	43
实验 6 差热分析	50
实验 7 气相反应平衡常数的测定	57

II 电化学

实验 8 原电池电动势的测定	63
实验 9 氢超电势的测定	72
实验 10 离子迁移数的测定——希托夫法	76
实验 11 电导法测定醋酸电离平衡常数	82

III 化学动力学

实验 12 一级反应——蔗糖的转化	86
实验 13 丙酮碘化反应速率常数的测定	92
实验 14 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	96

IV 胶体和表面化学

实验 15	溶液表面吸附的测定——最大气泡压力法	101
实验 16	黏度法测定大分子化合物的分子量	107
实验 17	固体比表面积的测定——色谱法	115
实验 18	沉降分析	120

V 结构化学

实验 19	摩尔折射度的测定	127
实验 20	磁化率的测定	130
实验 21	钠原子光谱的测定	138
实验 22	偶极矩的测定	146

第三部分 综合性及设计性物理化学实验

实验 23	滴定热量计测定反应热及平衡常数	152
实验 24	气液色谱法测定无限稀溶液的活度系数	159
实验 25	用改良合成复体法测定三组分盐水体系的相图	165
实验 26	固相配位反应的热化学和热分析	170
实验 27	极化曲线的测定及应用	176
实验 28	水溶液中金属氢氧化物的 pH 值	182
实验 29	用停留法研究 DBC-偶氮氯膦与稀土钇(Y)的快速反应	188
实验 30	BZ 化学振荡反应	193
实验 31	跳浓弛豫法测定反应速率常数	198
实验 32	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的聚沉值、 ξ 电势及粒径分布的测定	205
实验 33	固体比表面积的测定——溶液吸附法	212
实验 34	纳米磁性材料的制备及性质	217
实验 35	水工混凝土抗软水侵蚀的试验研究	220
实验 36	测定 HCl 分子的红外吸收光谱并计算其结构参数	222
实验 37	量子化学计算	227
实验 38	用核磁共振波谱法测量过渡金属离子的磁矩	238
实验 39	牛奶中酪蛋白和乳糖的分离与鉴定	242

第四部分 附 录

附录一 真空技术·····	245
附录二 物理化学实验中常用数据表·····	253

第一部分 绪 论

一、物理化学实验的目的和要求

1. 物理化学实验的目的

《物理化学实验》是化学教学体系中一门独立的课程,这门课程与《物理化学》课程的关系最为密切,但与后者又有明显的区别:《物理化学》注重物理化学理论知识的掌握;而《物理化学实验》则要求学生能够熟练运用物理化学原理解决实际化学问题。

物理化学实验的目的是使学生初步了解物理化学的研究方法,掌握物理化学的基本实验技术和技能,学习化学实验研究的基本方法,为以后的化学理论研究和与化学相关的实践工作打下良好的基础。

2. 物理化学实验的要求

《物理化学实验》课程和其他实验课程一样,着重培养学生的动手能力。物理化学是整个化学学科的基本理论基础,而物理化学实验则将物理化学基本理论具体化、实践化,是对整个化学理论体系的实践检验。物理化学实验方法不仅对化学学科十分重要,而且在实际生活中也有着广泛的应用,如:对温度、压力等物理性质的测量,在日常生活中,体温的测量以及高血压患者血压的监测都是必不可少的,使用方便、价格便宜、数字化的温度计和压力计是人们所需求的,而现有的温度计和压力计并不能满足人们的需求。因此,对于物理化学实验我们不应仅局限于化学的范围,而应该在弄懂原理的基础上举一反三,把我们所学的实验方法应用于实际,这样才能真正有所收获。

我们着重强调实验方法的重要性,一方面,方法的好坏对实验结果的正确与否有直接的影响;另一方面,对于每个物理化学性质往往都可用几种不同的方法

加以测定,如测定液体的饱和蒸气压有静态法、动态法、气体饱和法等多种方法。要学会对不同方法加以分析比较,找出各自的优缺点,从而在实际应用中更得心应手。不要对书本上的东西过于迷信,应该抱着怀疑的态度,多开动脑筋,在实验过程中发现问题,解决问题。为了做好实验,要求具体做好以下几点:

a. 实验前的预习

学生在实验前应认真仔细地阅读实验内容,预先了解实验的目的和原理,所用仪器的构造和使用方法以及实验操作过程。然后参考物理化学教材及有关资料,对实验方法有一个全面的了解,看看是否还有需要修改完善的地方。在预习的基础上写出实验预习报告。预习报告要求写出实验目的,实验所用仪器、试剂,实验步骤以及实验时所要记录数据的表格。预习报告应写在一个专门的记录本上,以便保存完整的实验数据记录,不得使用零散纸张记录。

b. 实验操作

在实验操作过程中,应严格按照实验操作规程进行,并且应随时注意实验现象,尤其是一些反常的现象也不应放过。不应简单地认为是自己操作失误就放弃了。记录实验数据必须完整、准确,不得随意更改实验数据,或只记录“好”的数据,舍弃“不好”的数据。实验数据应记录在预习报告本已画好的数据表格中,字迹要清楚。

c. 实验报告

写实验报告是化学实验课程的基本训练,它使学生在实验数据处理、作图、误差分析、逻辑思维等方面都得到训练和提高,为今后写科学论文打下良好基础。

物理化学实验报告一般应包括:实验目的,实验原理,仪器及试剂,实验操作步骤,数据处理,结果和讨论等项。

实验目的应简单明了地说明实验方法及研究对象。

实验原理应在弄懂理论知识的基础上,用自己的语言表述出来,而不要简单抄书。

仪器装置用简图表示,并注明各部分名称。

结果处理中应写出计算公式,并注明公式所用的已知常数的数值,注意各数值所用的单位。作图必须使用坐标纸,图要端正地粘贴在报告纸上。在有条件的情况下,最好使用计算机来处理实验数据。

讨论的内容可包括对实验现象的分析和解释,关于实验原理、操作、仪器设计和实验误差等问题的讨论,以及实验成功与否的经验教训的总结。

书写实验报告时,要求开动脑筋、认真研究、耐心计算、仔细写作。通过写实

验报告,达到加深理解实验内容,提高写作能力和培养严谨的科学态度的目的。

二、误差分析

1. 研究误差的目的

物理化学以测量物理量为基本内容,并对所测得的数据加以合理地处理,得出某些重要的规律,从而研究体系的物理化学性质与化学反应间的关系。

然而,在物理量的实际测量中,无论是直接测量的量,还是间接测量的量(由直接测量的量通过公式计算而得出的量),由于受测量仪器、方法以及外界条件等因素的限制,使得测量值与真值(或实验平均值)之间存在着一个差值,这称为测量误差。

研究误差的目的,不是要消除它,因为这是不可能的;也不是使它小到不能再小,这不一定有必要,因为这要花费大量的人力和物力。研究误差的目的是:在一定的条件下得到更接近于真值的最佳测量结果;确定结果的不确定程度;根据预先所需结果,选择合理的实验仪器、实验条件和方法,以降低成本和缩短实验时间。因此我们除了认真仔细地做实验外,还要有正确表达实验结果的能力。这两者是同等重要的。仅报告结果,而不同时指出结果的不确定程度的实验是无价值的,所以我们要正确的误差概念。

2. 误差的种类

根据误差的性质和来源,可将测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差。

a. 系统误差

在相同条件下,对某一物理量进行多次测量时,测量误差的绝对值和符号保持恒定(即恒偏大或恒偏小),这种测量误差称为系统误差。产生系统误差的原因有:

(1)实验方法的理论根据有缺点,或实验条件控制不严格,或测量方法本身受到限制。如根据理想气体状态方程测量某种物质蒸气的分子质量时,由于实际气体对理想气体的偏差,若不用外推法,则测量结果总较实际的分子质量大。

(2)仪器不准或不灵敏,仪器装置精度有限,试剂纯度不符合要求等。例如滴定管刻度不准。

(3)个人习惯误差,如读滴定管读数常常偏高(或偏低),计时常常太早(或

太迟),等等。

系统误差决定了测量结果的准确度。通过校正仪器刻度、改进实验方法、提高药品纯度、修正计算公式等方法可减少或消除系统误差。但有时很难确定系统误差的存在,往往要用几种不同的实验方法或改变实验条件,或者不同的实验者进行测量,以确定系统误差的存在,并设法减少或消除之。

b. 偶然误差

在相同实验条件下,多次测量某一物理量时,每次测量的结果都会不同,它们围绕着某一数值无规则地变动,误差绝对值时大时小,符号时正时负。这种测量误差称为偶然误差。产生偶然误差的原因可能有:

(1) 实验者对仪器最小分度值以下的估读,每次很难相同。

(2) 测量仪器的某些活动部件所指示的测量结果,每次很难相同,尤其是质量较差的电学仪器最为明显。

(3) 影响测量结果的某些实验条件如温度,不可能在每次实验中控制得绝对不变。

偶然误差在测量时不可能消除,也无法估计,但是它服从统计规律,即它的大小和符号一般服从正态分布。若以横坐标表示偶然误差,纵坐标表示实验次数(即偶然误差出现的次数),可得到图 1-1。其中 σ 为标准误差。

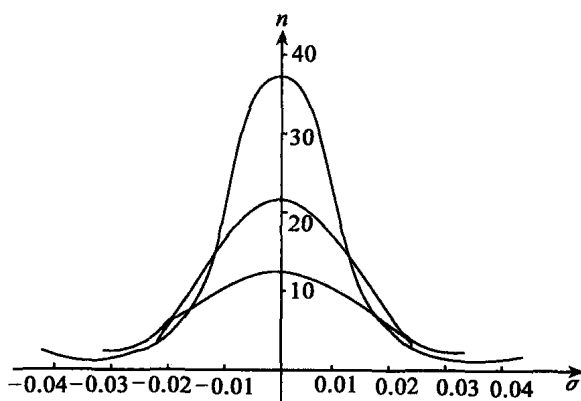


图 1-1 偶然误差正态分布

由图中曲线可见:① σ 愈小,分布曲线愈尖锐,也就是说偶然误差小的,出现的概率大。② 分布曲线关于纵坐标呈轴对称,也就是说误差分布具有对称性,说明误差出现的绝对值相等,且正负误差出现的概率相等。当测量次数 n 无

限多时,偶然误差的算术平均值趋于零:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{\delta} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i = 0 \quad (1-1)$$

因此,为减少偶然误差,常常对被测物理量进行多次重复测量,以提高测量的精确度。

c. 过失误差

它是由于实验者在实验过程中不应有的失误而引起的。如数据读错、记录错、计算出错,或实验条件失控而发生突然变化,等等。只要实验者细心操作,这类误差是完全可以避免的。

3. 准确度和精密度

准确度指的是测量值与真值符合的程度。测量值越接近真值,则准确度越高。精密度指的是多次测量某物理量时,其数值的重现性。重现性好,精密度高。值得注意的是,精密度高的,准确度不一定好;相反,若准确度好,精密度一定高。例如甲、乙、丙三人,使用相同的试剂,在进行酸碱中和滴定时,用不同的酸式滴定管,分别测得三组数据,如图 1-2 所示。显然,丙的精密度高,但准确度差;乙的数据离散,精密度和准确度都不好;甲的精密度高,且接近真值,所以准确度也好。

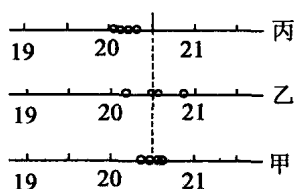


图 1-2 准确度和精密度

应说明的是,真值一般是未知的,或不可知的。通常以用正确的测量方法和经校正过的仪器,进行多次测量所得算术平均值或文献手册提供的公认值作为真值。

4. 误差的表示方法

a. 绝对误差和相对误差

$$\text{绝对误差 } \delta_i = \text{测量值 } x_i - \text{真值 } x_{\text{真}} \quad (1-2)$$

此外还有绝对偏差:

$$\text{绝对偏差 } d_i = \text{测量值 } x_i - \text{平均值 } \bar{x} \quad (1-3)$$

平均值(或算术平均值) $\bar{x}$:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1-4)$$

式中, x_i 为第*i*次测量值; n 为测量次数。如前所述 $x_{\text{真}}$ 是未知的,习惯上以 $\bar{x}$ 作为 $x_{\text{真}}$,因而误差和偏差也常常混用而不加以区别。

$$\text{相对误差} = \frac{\delta_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-5)$$

绝对误差的单位与被测量的单位相同,而相对误差是无因次的,因此不同的物理量的相对误差可以互相比较。此外,相对误差还与被测量的大小有关。所以在比较各次测量的精密度或评定测量结果质量时,采用相对误差更合理些。

b. 平均误差和标准误差

$$\text{平均误差 } \bar{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\delta_i| \quad (1-6)$$

标准误差又称为均方根误差,以 σ 表示,定义为

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \delta_i^2} \quad (1-7)$$

式中, $n-1$ 称为自由度,指独立测定的次数减去在处理这些测量值所用外加关系条件的数目,当测量次数 n 有限时, $\bar{x}$ 的等式[即式(1-4)]为外加条件,所以自由度为 $n-1$ 。

用标准误差表示精密度比用平均相对误差 $\left[\frac{\bar{\delta}}{\bar{x}} \times 100\% \right]$ 好。用平均误差评定测量精度的优点是计算简单,缺点是可能把质量不高的测量给掩盖了。而用标准误差时,测量误差平方后,较大的误差更显著地反映出来,更能说明数据的分散程度。因此在精密地计算测量误差时,大多采用标准误差。部分函数的平均误差和标准误差计算公式见表1-1和表1-2。

表 1-1

部分函数的平均误差计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$u = x + y$	$\pm(dx + dy)$	$\pm\left(\frac{ dx + dy }{x+y}\right)$