

高等学校工程专科教材

物理化学实验

黄汉平 蔡福安 廖雨郊 编



高等教育出版社

高等学校工程专科教材

物理化学实验

黄汉平 蔡福安 廖雨郊 编

高等教育出版社

(京) 112 号

内 容 提 要

本书是根据国家教委组织制定的高等学校工程专科物理化学课程的教学基本要求编写的。全书共四章：物理化学实验目的与要求、实验技术、实验内容和附录。实验技术部分重点介绍温度测量与控制、压力的测量、光学测量及应用、电化学测量。实验内容部分包括二十个实验，涉及化学热力学、化学动力学、电化学、界面现象与胶体化学等。本书可供高等工业专科学校化工、轻工、冶金、材料等专业使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验/黄汉平等编。—北京：高等教育出版社，
1995

高等工业专科学校教材

ISBN 7-04-005191-5

I. 物… II. 黄… III. 物理化学-化学实验-高等学校-
教材 IV. 064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 01217 号

高等教育出版社出版

新华书店总店北京发行所发行

中国科学院印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 5.75 字数 140 000

1995 年 5 月第 1 版 1995 年 5 月第 1 次印刷

印数 0001—1 922

定价 3.55 元

前 言

本书是根据国家教委组织制定,并于1991年由高等教育出版社出版的《高等学校工程专科基础课程教学基本要求》中关于物理化学课程的教学基本要求编写的,适用于高等工业专科学校物理化学课程的实验教学。

本书以简明、实用为宗旨,突出应用技术。内容分为两大部分,第一部分为实验技术,介绍温度、压力、浓度等体系参数的测定方法、所采用的仪器及其使用时的注意事项;第二部分是实验内容,共选择了二十个常做的实验,编写中注意介绍实验的注意事项及其应用,突出物理化学实验的教学重点,使学生熟悉测量技术,掌握实验关键,正确进行数据的测定与处理,撰写规范的实验报告。

本书第二章§2-2及第三章实验一、四、五、八、十一、二十由蔡福安(上海化工高等专科学校)编写,第二章§2-4及第三章实验二、六、七、九、十二、十三由廖雨郊(长沙工业高等专科学校)编写,第一章、第二章§2-1和§2-3、第三章实验三、十、十四~十九及附录由黄汉平(上海纺织高等专科学校)编写。全书由黄汉平统稿。

承蒙胡秀仁教授(南京化工学院)认真、细致地审阅了全书,王魁(辽阳石油化工高等专科学校)、丁友华(上海冶金高等专科学校)、徐为勃(盐城工业专科学校)等同志集体审稿,提出了许多宝贵意见,在此,我们深表谢意。在编写过程中,还得到李汝雄(北京石油化工学院)、丁耀强(上海化工高等专科学校)、陈善湘(上海冶金高等专科学校)以及高等教育出版社、上海石油化工专科学校、广东石油化工高等专科学校、蚌埠高等专科学校、连云港化工高等专科学校、洛阳大学、上海化工高等专科学校、长沙工业高等专科学校、上海纺织高等专科学校等学校的物理化学教研室及实验室

有关同志的热情帮助，在此一并表示谢意。

限于编者的水平，书中难免有缺点甚至错误之处，恳切希望广大读者批评指正。

编者

1994年7月

目 录

第一章 物理化学实验目的与要求	1
§ 1-1 实验目的	1
§ 1-2 实验要求	1
§ 1-3 测量误差与实验数据处理	2
§ 1-4 实验数据的表示法与处理	6
第二章 实验技术	14
§ 2-1 温度测量与控制	14
§ 2-2 压力的测量	32
§ 2-3 光学测量及应用	43
§ 2-4 电化学测量	50
第三章 实验内容	62
实验一 恒温槽的使用与液体粘度的测定	62
实验二 燃烧热的测定	69
实验三 中和热的测定	75
实验四 差热分析	81
实验五 液体纯物质蒸气压的测定	86
实验六 凝固点降低法测定物质的摩尔质量	96
实验七 分配系数的测定	100
实验八 二元液系气-液相图的绘制	103
实验九 二组分固-液相图的绘制	109
实验十 氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	113
实验十一 电导的测定及其应用	116
实验十二 电池电动势的测定及其应用	126
实验十三 分解电压及极化曲线的测定	131
实验十四 最大气泡压力法测定溶液的表面张力	135
实验十五 固体在溶液中的吸附	140
实验十六 溶胶和乳浊液的制备与性质试验	144

实验十七	蔗糖水解反应速率常数的测定	148
实验十八	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	153
实验十九	甲酸氧化反应速率常数及活化能的测定	159
实验二十	甲醇的催化分解	164
附录一	物理化学实验参考书与物理化学数据资料	171
附录二	不同温度下水的密度	172
附录三	水的表面张力 σ	172
附录四	热电偶温度与毫伏换算表	173
附录五	气压计温度读数校正表	175
附录六	30.0℃下环己烷-乙醇二元系的折射率-组成对照表 (组成以环己烷物质的量分数表示)	176
附录七	水的粘度 η	178

第一章 物理化学实验目的与要求

§ 1-1 实验目的

物理化学实验是在无机化学、分析化学、有机化学实验的基础上,运用物理化学的理论知识,承上启下对体系进行综合性质测定的基础实验。其特点是实验中常采用多种物理测量仪器,利用物理方法来研究体系的化学变化规律。

物理化学实验的主要目的是:

1. 使学生掌握物理化学实验中常见的物理量(如温度、压力、电性质、光学性质等)的测量原理和方法;熟悉物理化学实验常用仪器和设备的操作与使用。从而能够根据所学原理与技能选择和使用仪器,设计实验方案,为后继课程的学习及今后的工作打下必要的基础。
2. 培养学生观察实验现象,能够正确记录和处理数据,并具备进行实验结果的分析 and 归纳,以及书写规范、完整的实验报告等能力。养成严肃认真、实事求是的科学态度和作风。
3. 验证所学的有关基础理论,巩固和加深对物理化学的基本概念、基本原理的理解。

§ 1-2 实验要求

物理化学实验整个过程包括实验前预习、实验操作、数据测量和书写报告等几个步骤,为达到上述的实验目的,基本要求如下:

1. 实验前充分预习

学生应事先仔细阅读实验内容,了解实验的目的要求、原理、方法,明确实验所需要测量的物理量,了解一些特殊测量仪器的简单原理及操作方法。在预习中应特别注意影响实验成败的关键操

作。在此基础上写出预习报告。预习报告包括实验的简单原理和步骤,操作要点和记录数据的表格。

无预习报告者,不得进行实验。

2. 认真实验

在动手进行实验前,指导教师应对学生进行考查,不合格者,由教师酌情处理,甚至可取消其参加本次实验。然后,让学生检查实验装置与试剂是否符合实验要求,合格后,方可进行实验。

实验过程中,要求操作准确,观察现象仔细,测量数据认真,记录准确、完整、整洁;要开动脑筋,善于发现和解决实验中出现的问題;实验时,应保持安静,仔细认真地完成每一步骤的操作。

实验结束后,应将玻璃仪器洗净,所有仪器应恢复原状排列整齐,经教师检查后,方可离开实验室。

实验原始记录需经指导教师检查签字。

3. 正确撰写实验报告

写出合乎规范的实验报告,对学生加深理解实验内容、提高写作能力和培养严谨的科学态度具有十分重要的意义。实验报告的内容包括:实验目的、简明原理(包括必要的计算公式)、仪器装置示意图、扼要的实验步骤和操作关键、数据记录与处理、实验结果讨论。

实验数据尽可能采用表格形式,作图必须用坐标纸,数据处理和作图应按误差分析有关规定进行。如应用微机处理实验数据,则应附上微机打印的记录。讨论内容包括:对实验过程特殊现象的分析和解释、实验结果的误差分析、实验的改进意见、实验应用及心得体会等。

§ 1-3 测量误差与实验数据处理

在物理化学实验中,通常是在一定的条件下测量某体系的一个或几个物理量的大小,然后用计算或作图的方法求得其物理化学的数值或验证规律。怎样选择适当的测量方法?怎样估计所测

得结果的可靠程度？怎样对所得数据进行合理的处理？这是实验中经常遇到的问题。因此，要做好物理化学实验，必须进行正确的测量以及对数据进行合适的处理。

在分析化学实验中，已介绍了误差、有效数字及其运算规则的知识。在本书中主要介绍实验中常用仪器的测量精度和实验误差的估算。

1. 常用仪器的测量精度

在实验中，必须按照所用仪器的测量精度来记录数据。物理化学实验中常用仪器的测量精度 \bar{d} 如下：

分析天平

一等分析天平 $\bar{d} = \pm 0.0001 \times 10^{-3} \text{kg}$

二等分析天平 $\bar{d} = \pm 0.0004 \times 10^{-3} \text{kg}$

工业天平 $\bar{d} = \pm 0.05 \times 10^{-3} \text{kg}$

台秤

称量 1kg $\bar{d} = \pm 0.1 \times 10^{-3} \text{kg}$

称量 0.1kg $\bar{d} = \pm 0.02 \times 10^{-3} \text{kg}$

移液管

规格	一等仪器的 \bar{d}	二等仪器的 \bar{d}
50cm ³	$\pm 0.05 \text{cm}^3$	$\pm 0.12 \text{cm}^3$
25cm ³	$\pm 0.04 \text{cm}^3$	$\pm 0.10 \text{cm}^3$
10cm ³	$\pm 0.02 \text{cm}^3$	$\pm 0.04 \text{cm}^3$
5cm ³	$\pm 0.01 \text{cm}^3$	$\pm 0.03 \text{cm}^3$
2cm ³	$\pm 0.006 \text{cm}^3$	$\pm 0.01 \text{cm}^3$

容量瓶

规格	一等仪器的 \bar{d}	二等仪器的 \bar{d}
250cm ³	$\pm 0.10 \text{cm}^3$	$\pm 0.20 \text{cm}^3$
100cm ³	$\pm 0.10 \text{cm}^3$	$\pm 0.20 \text{cm}^3$
50cm ³	$\pm 0.05 \text{cm}^3$	$\pm 0.10 \text{cm}^3$

水银温度计

一般 \bar{d} 取其最小分度值的 1/10 或 1/5。

1°C 刻度温度计 $\bar{d} = \pm 0.2^\circ\text{C}$

0.1°C 刻度温度计 $\bar{d} = \pm 0.02^\circ\text{C}$

贝克曼温度计 $\bar{d} = \pm 0.002^\circ\text{C}$

水银压力计

$\bar{d} = \pm 13\text{Pa}$ (或 $\pm 0.1\text{mmHg}$)

电表

1.0 级电表 \bar{d} 为其最大量程值的 1%

0.5 级电表 \bar{d} 为其最大量程值的 0.5%

如对某仪器的精度不详, 则按一般经验, \bar{d} 为其最小分度值的 3/10。

2. 实验误差的估计

在物理化学实验中, 有些物理量是能够直接测量的, 有些是不能直接测量, 而是通过对一些物理量的直接测得的数值, 按照一定的公式加以运算才能得到, 这称为间接测量。在间接测量中每个直接测量的误差都会影响最后结果的误差。不同函数关系时计算相对误差和绝对误差的公式列于下表:

函数关系	绝对误差	相对误差
加法 设 $u = x + y$	$\Delta u = \pm(\Delta \bar{x} + \Delta \bar{y})$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm\left(\frac{ \Delta \bar{x} + \Delta \bar{y} }{x + y}\right)$
减法 设 $u = x - y$	$\Delta u = \pm(\Delta \bar{x} + \Delta \bar{y})$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm\left(\frac{ \Delta \bar{x} + \Delta \bar{y} }{x - y}\right)$
乘法 设 $u = x \cdot y$	$\Delta u = \pm(x \Delta \bar{y} + y \Delta \bar{x})$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm\left(\frac{ \Delta \bar{x} }{x} + \frac{ \Delta \bar{y} }{y}\right)$
除法 设 $u = x/y$	$\Delta u = \pm\left(\frac{x \Delta \bar{y} + y \Delta \bar{x} }{y^2}\right)$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm\left(\frac{ \Delta \bar{x} }{x} + \frac{ \Delta \bar{y} }{y}\right)$
乘方 设 $u = x^n$	$\Delta u = \pm(nx^{n-1} \Delta \bar{x})$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm n \left \frac{\Delta \bar{x}}{x}\right $
对数 设 $u = \ln x$	$\Delta u = \pm \left \frac{\Delta \bar{x}}{x}\right $	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \left \frac{\Delta \bar{x}}{x \ln x}\right $

由此可见,若几个数值相乘或相除时,最后结果的相对误差,等于各个数值的相对误差之和。因此,结果的相对误差比其中任一个数据测量的相对误差都大。

如果知道直接测量的误差对最后结果产生的影响,那就可以了解哪一方面的测量是实验结果误差的主要来源,如果事先预定了最后结果的误差限度,则各直接测定值可允许的最大误差也可断定,据此就可以决定应该如何选择合适的精密度的测量工具与之配合。但是,如果盲目的使用精密仪器,不考虑相对误差,不考虑仪器的相互配合,则非但不能提高测量结果的准确度,反而徒然枉费精力,浪费仪器、药品。

下面用凝固点降低法测摩尔质量实验为例予以说明。

溶质的摩尔质量 M_B 可用下式计算得出:

$$M_B = \frac{K_f \cdot W_B}{W_A \cdot \Delta T_f} = \frac{K_f \cdot W_B}{W_A \cdot (T_f^* - T_f)}$$

式中 W_A 和 W_B 分别为溶液中溶剂和溶质的质量; T_f^* 和 T_f 分别表示纯溶剂和溶液的凝固点; K_f 为质量摩尔凝固点降低常数,简称凝固点降低常数。实验直接测定的数据为: W_A , W_B , T_f^* , T_f 。

设溶质的质量 W_B 为 0.3g, 在分析天平上的绝对误差为: $\Delta W_B = 0.0004g$; 溶剂的质量 W_A 为 20g, 在台秤上称量的绝对误差 $\Delta W_A = 0.1g$; 测量凝固点用贝克曼温度计, 准确度为 0.002°C , 纯溶剂的凝固点 T_f^* 三次测量值分别为: 4.801°C , 4.797°C , 4.802°C ;

$$\bar{T}_f^* = \frac{4.801^\circ\text{C} + 4.797^\circ\text{C} + 4.802^\circ\text{C}}{3} = 4.800^\circ\text{C}$$

每次测量的绝对误差分别为: 0.001°C , 0.003°C , 0.002°C , 则平均绝对误差为:

$$\Delta \bar{T}_f^* = \pm \frac{0.001^\circ\text{C} + 0.003^\circ\text{C} + 0.002^\circ\text{C}}{3} = \pm 0.002^\circ\text{C}$$

溶液凝固点 T_f 的三次测定值分别为: 4.500°C , 4.504°C , 4.495°C , 同样算得 $\bar{T}_f = 4.500^\circ\text{C}$, $\Delta\bar{T}_f = \pm 0.003^\circ\text{C}$ 。

这样, 凝固点降低值为: $\Delta T_f = (T_f^* - T_f) = (4.800^\circ\text{C} \pm 0.002^\circ\text{C}) - (4.500^\circ\text{C} \pm 0.003^\circ\text{C}) = 0.300^\circ\text{C} \pm 0.005^\circ\text{C}$, 其相对误差为:

$$\frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} = \pm \frac{0.005^\circ\text{C}}{0.300^\circ\text{C}} = \pm 0.017$$

而:

$$\frac{\Delta W_B}{W_B} = \pm \frac{0.0004\text{g}}{0.3\text{g}} = \pm 1.3 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\Delta W_A}{W_A} = \pm \frac{0.1\text{g}}{20\text{g}} = \pm 5 \times 10^{-3}$$

由此, 可求得测得的 M_B 的相对误差为:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M_B}{M_B} &= \frac{\Delta W_B}{W_B} + \frac{\Delta W_A}{W_A} + \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} \\ &= \pm(1.3 \times 10^{-3} + 5 \times 10^{-3} + 1.7 \times 10^{-2}) \\ &= \pm 0.023 \end{aligned}$$

因此, 测得的溶质的摩尔质量其最大相对误差为 2.3%。由上述计算可以得出: 本实验误差主要来自测量温度的准确性。称重的准确性对提高实验结果 M_B 的准确度影响不大, 所以过分准确的称重(如用分析天平称溶剂的质量)无其必要。本实验的关键是掌握住温度的读数, 所以, 需要使用贝克曼温度计, 同时, 要很好地控制过冷现象, 以免影响温度读数。

由此可见, 事先计算各个测量的误差, 分析其影响, 能使我们选择正确的实验方法, 选用精密度适宜的仪器, 抓住实验测量关键, 获得较好的实验结果。

§ 1-4 实验数据的表示法与处理

实验数据的表示主要有三种方式: 列表法、作图法和数学方

程式法。

1. 列表法

列表法是将实验数据用表格形式表达出来,优点是一目了然,它常是其他数据处理方法的前期工作。

列表时应注意以下几点:

(1) 表格名称。每一表格应有简明、完整的名称。

(2) 行名与量纲。表格分为若干行,每一变量应占表格一行。每一行的第一列写上该行变量的名称及量纲。

(3) 有效数字。每一行所记的数据应注意其有效数字,并将小数点对齐。表格中列出的数据应是纯数,因此表的栏头也应表示成纯数,应当是量的符号 G 除以量纲的符号 $[G]$, 即 $G/[G]$ 。如: p/Pa , T/K ; 或者是这些纯数的数学函数,例如: $\ln(p/\text{Pa})$ 。若表中数据有公共乘方因子,为方便起见,可将指数放在行名旁,但注意指数上的正负号应异号。例如不同温度下水的离子积有公共乘方因子 10^{-14} ,则行名栏写成 $10^{14}K_w$ 。

(4) 主变量的选择。一般选择较简单的量作为主变量,如:温度、时间、距离等。主变量变化最好是取均匀、等间隔地增加(或减少)。若实测结果并非如此,可将测定数据绘成图,由图读出主变量为均匀、等间隔地递变时的一套新数据,然后再列成表。

2. 作图法

图解法可使实验所测得各数据间的相互关系表现得更为直观,如:极大、极小、转折点、周期性、变化速率等在图上都一目了然。利用图形还可对数据作进一步处理,如:求得内插值、外推值、函数的微商、确定经验方程式中的常数等。

作图法的基本要点如下:

(1) 坐标纸。在实验中选用最多的是直角坐标纸,有时也用半对数或全对数坐标纸,在表示三组分体系相图时,常用三角坐标纸。

(2) 坐标轴。用直角坐标纸作图时,多以主变量为横轴,因变

量为纵轴。纵横轴标尺不一定从零开始。

比例尺选择在作图法中至关重要。比例尺改变，曲线形状也随之改变，若选择不当，有时能使曲线上的极大、极小或转折点不明显，甚至得出错误的结论。比例尺选择应遵守下列规则：

① 能表示出测量值的测量精度。即使图上读出的各物理量的有效数字与测量时的有效数字一致。

② 坐标轴上每小格的数值，应便于读数和计算。一般取1, 2, 5 或者 1, 2, 5 的 10^n 倍 (n 为正或负整数)，而不取难于读数的 3, 4, 6, 7, 8, 9 或其倍数。

③ 在满足上述二个条件下，要充分考虑利用图纸，使图形布置合理。若图形为直线或近乎直线，则应将其安置在图的对角线邻近位置。

比例尺选好后，画上坐标轴，在轴旁注明该轴的变量名称及量纲。在纵轴左面和横轴下面每隔一定距离标出该变量的应有值，以便作图及读数。

(3) 绘制测量点。将测得各数据绘于图上，用比较细的“×”记号或“⊙”记号表示，符号中心表示测得数据的正确值，圆的半径等表示精密度值。若在同一张图上有数组不同的测量值，可用不同的符号(如：⊗、⊙、⊗等)以资区别，并应在图上加以说明。

(4) 作曲线。绘好测量点后，按其分布情况，用曲线尺或曲线板作尽可能接近各点的曲线，曲线应光滑清晰。曲线不必通过所有的点，但分布在曲线两旁的点数应近似相等，测量点与曲线距离应尽可能小。

(5) 写图名。曲线作好后，应写上完整的图名、比例尺以及主要的测量条件，如：温度、压力等。写上姓名及实验日期。

3. 数学方程式法

物理化学实验的数据处理往往是先把数据列成表格，然后将表格中的数据绘制成图，再将图中 $x-y$ 之间的关系用数学方程式

表示出来,由方程式解出实验结果。

显然,希望从图中得到一条直线。这是因为直线不仅易于描绘,而且还可以直接从图上确定直线方程式 $y = mx + b$ 中的常数 m (斜率)和 b (截距)。

但在许多情况下,将所列数据作图时,并非都是直线。为此需进行曲线的直线化处理。

(1) 曲线的直线化。有的图形虽不是直线,但经过适当处理可使其直线化。如指数曲线的方程式为 $y = be^{mx}$ 或 $y = bx^m$, 两边取对数,使分别成为 $\ln y = mx + \ln b$ 或 $\lg y = m \lg x + \lg b$ 的关系,若以 $\ln y$ 对 x 作图或以 $\lg y$ 对 $\lg x$ 作图,均可得到直线。

(2) 直线方程常数的确定方法。直线方程 $y = mx + b$ 的常数 m (斜率)、 b (截距)的求法常采用以下几种方法。

① 图解法。在 x - y 直角坐标图上,将实验测得的数据作图得一直线,可用两种方法求得 m 和 b 。

方法一:截距斜率法。将直线延长交于 y 轴 ($x = 0$),在 y 轴上的截距即为 b ,而直线与 x 轴的夹角为 θ ,则 $m = \operatorname{tg} \theta$ 。

方法二:端值方法。在直线两端选两点 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) ,则:

$$y_1 = mx_1 + b$$

$$y_2 = mx_2 + b$$

由此可得:

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}; \quad b = y_1 - mx_1 = y_2 - mx_2$$

应注意所选的点不可取自原数据,而应选自图中直线,而且应尽量取在直线两端,以保证测量的准确度。

② 最小二乘法。根据误差理论,在有限次测量中,残差(即绝对误差)的平方和为最小,即:

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

为最小,应用求函数极值的原理,可得:

$$b = \frac{\sum xy \sum x - \sum y \sum x^2}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} \quad (1)$$

$$m = \frac{\sum x \sum y - n \sum xy}{(\sum x)^2 - n \sum x^2}$$

这种方法处理较繁,但结果可靠。随着电子计算器及微机在物理化学实验中应用日趋普遍,使用最小二乘法求解已成为一个极其方便的方法。

4. 用镜面法求曲线上某一点的斜率

在物理化学实验中经常遇到求曲线的斜率。镜面法是常用的求曲线上某一点斜率的方法。具体操作如下:

欲求曲线上 A 点的斜率,可将一块平面镜垂直平放在图线 A 点上(见图 1(I))。镜子绕着 A 点转动,直至镜内的曲线与图线上曲线能连成一条连续光滑的曲线(即看不到转折)时(见图 1(II)),沿镜面 CD 所作的直线即为曲线上 A 点的法线(见图 1(III)),再作该法线的垂线就是过 A 点的切线。切线上两端任取两点,即可算出 A 点的斜率。

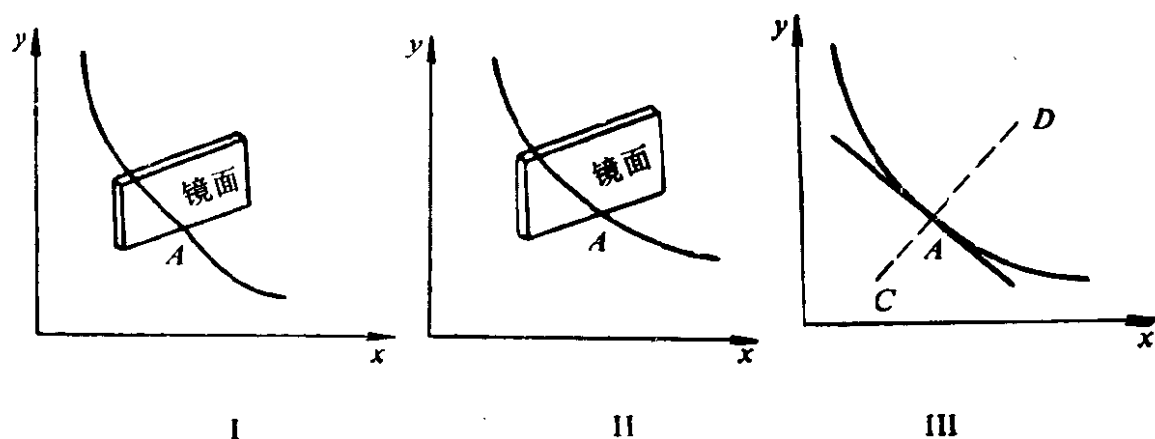


图 1 镜面法求斜率步骤

5. 采用微机进行数据处理

微机在物理化学实验中常用于数据处理。除此外,还常用于实验控制,如等速升温等。