

物理化学实验

[美]H.D.克洛克福特
郝润蓉 等译

人民教育出版社

物理化学实验

H. D. 克罗克福特

[美] J. W. 诺威 尔 著

H. W. 拜 尔 德

F. W. 盖 岑

郝润蓉 刘瑞麟 林秋竹 等译

4628/28



人民教育出版社

提 要

本书是美国大学基础物理化学实验教材, 实验项目同我国高等学校理工科物理化学实验内容比较接近, 其中有不少内容具有参考价值, 可作为高等学校教学参考书。

参加本书翻译的有郝润蓉、刘瑞麟、林秋竹、李芝芬、刘万祺、褚德蛩、徐美珍等同志。

[美] LABORATORY MANUAL of

PHYSICAL CHEMISTRY

Second Edition

HORACE D. CROCKFORD H. WALLACE BAIRD
JOHN W. NOWELL FORREST W. GETZEN

John Wiley & Sons, Inc., 1975

物 理 化 学 实 验

[美] H. D. 克罗克福特 J. W. 诺威尔 著
H. W. 拜尔德 F. W. 盖 岑

郝润蓉 刘瑞麟 林秋竹 等译

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

咸 宁 地 区 印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 11.75 字数 280,000

1980年5月第1版 1981年2月湖北第1次印刷

印数 1—15,500

书号 13012·0465 定价 1.05 元

前 言

我们在编写这本书的第二版时,跟第一版一样,试图使所包含的材料,作为第一学年课程中基础物理化学讲课的补充。希望这些实验将充实和加深一般初级教科书中所讨论的抽象概念、原理和公式并使它们更富有意义。也希望所提供的材料和实验能使学生在物理化学的方法和技术方面,以及在获得和解释实验数据的过程中得到训练。

在这一版中,三分之一以上的实验是新的。其中一些实验(17, 31, 32, 37)根据条件,可以用 Spectronic®20 型或更精密的自动记录分光光度计完成。如果有仪器可用,学生可以自己摄取实验 35 中 HCl 的红外光谱和实验 36 中的 X 射线粉末衍射图。否则,学生可以用这些实验中给出的数据并完成它的分析。

鉴于目前大多数学生一般已接触微型计算机,甚至大型近代计算机系统。对有些实验我们给出了可用于处理数据的计算机程序。在“化学教育杂志”(J. Chem. Edu.) 的文章中,采用 Fortran 语言比其他计算机语言多十倍,因此我们也选择了 Fortran 语言。附录 IV 就是最小二乘法直线拟合的 Fortran 程序。任何一个有经验的人通常能够比较容易地把它改写成另一种计算机语言。年长的作者(JWN)曾以 Basic 语言写了相同的程序,而且乐于根据指导教师的要求提供复印本。虽然在某种程度上说,对实验数据处理应用计算机可能是“太科学了”,但我们仍有两个理由为之辩护。第一,增加化学专业学生与计算机的接触,使他们对计算机感到习惯,甚至自己编写程序。第二,也许是更重要的,可以减轻学生许多繁重的计算,包括最小二乘法曲线拟合的应用,并使学生比

不使用计算机能得到更多的知识,例如标准偏差。

这本书中,几乎所有实验可在三小时内完成。这意味着在四小时的实验课时间内,一小时可用于讨论原理,三小时用于收集和
处理数据。许多实验很容易进一步扩充,从而可以得到比实验的
最低要求更多的数据和结果。

我们感到讨论误差,有效数字,单位和量纲,以及基础物理化学中通常使用的作图方法等都是很需要的。考虑到在基础物理化学中,学生一般不准备进一步涉及这些材料,特别是误差理论,因此,这些讨论只是初步的。

初级物理化学实验如不能促使学生将实验工作与教科书的相应部分联系起来,那是没有多少价值的。为了帮助学生进行这样的联系,在每个实验前提供了这方面的几本教科书,希望学生至少熟悉一本教科书。在多数实验中,我们把理论讨论限制在最低的限度。

我们希望实验步骤写得可以使学生能按照做而没有太大的困难。我们认为含糊不清的说明可能浪费宝贵的时间,并且引起对贵重仪器的严重损坏。相反,太仔细的说明又可能导致学生“照方抓药”的做法。因此,我们在此两个极端中寻求折中的办法。我们还假定,使用这本书的学生已经做过某些物理的和分析化学技术方面的实验。

对每个实验列出了所需物品的一览表。这个一览表能使指导教师和学生在实验开始之前明确所需要的物品。我们省略了关于仪器的操作和保管的说明。

我们省略了关于实验报告形式的讨论,因为指导教师们不同意这些内容。然而在学生注意事项中,包括了一段关于实验记录本的论述。因为我们感到保持一本良好的记录是物理化学实验室最重要的训练之一。

书中未包含关于在实验结果中, 允许学生的百分误差说明。不同指导教师对精密度的要求有很大的差别。我们只对结果的精密度和准确度作了一些建议, 学生可根据这些观点作出关于处理他的结果的适当判断。

书中所示形式的某些玻璃制品有时不是现成的, 但是很容易请最熟练的玻璃工吹制。往往用简化的装置并不明显地影响实验结果。

附录 VI 提供了各种实验所需要的化学药品一览表和配制溶液的说明。

我们要感谢弗琴尼亚州立大学斯吞普(B. L. Stump)教授, 大都会州立大学的华脱尔 (M. A. Wartell) 和东密执安大学的舒勒雷 (S. E. Schullery), 因为他们在审阅初稿时给予极其宝贵的帮助。我们也要感谢我们物理化学的学生, 因为他们试验了这些新的实验。我们还要感谢艾伦(D. L. Allen), 他把几乎所有的教学参考书制定成册, 打印了相当数量的新材料, 并对一些实验的改进提出了建议。

J. W. 诺威尔 (Nowell)

H. W. 拜尔德 (Baird)

F. W. 盖 岑 (Getzen)

目 录

前言	i
学生注意事项	1
实验室安全	2
符号和缩写表	3
单位和量纲	8
量纲分析	13
测量, 精密度和数据处理	15
引言	15
可靠及可疑数字, 有效数字	15
精密度和准确度	17
误差	18
统计研究	20
实验不确定度对最后结果的影响	28
计算规则	30
作图方法	32
精密度与统计的应用	37
实验	43
1. 分子量	
维克托-梅耶(Victor-Meyer)方法	43
2. 气体的分子量	
极限密度(或 Regnault)法	48
3. 气体的隙透	
分子量和分子直径	54
4. 蒸气压	
动态法	58
5. 粘度	

奥斯特瓦尔德(Ostwald)粘度计和落球法.....	65
6. 表面张力	
张力计法.....	71
7. 偏摩尔体积	
NaCl-H ₂ O体系.....	80
8. 气液平衡	
共沸混合物.....	90
9. 分子量	
沸点法.....	95
10. 分子量	
凝固点法.....	100
11. 分子量	
粘度测量法.....	104
12. 燃烧热	
氧弹量热计.....	112
13. 中和热	
量热法.....	119
14. 溶解热	
量热法.....	124
15. 稀释热	
量热法.....	128
16. 溶解热	
溶解度法.....	133
17. 平衡常数的测定	
染料指示剂的酸解离常数.....	137
18. 均相平衡	
四氧化二氮-二氧化氮气体体系.....	145
19. 凝固点图	
(a) 两组分合金体系	
(b) 两组分有机体系.....	155
20. 平衡的测定	
水介质中活性炭对有机酸的吸附.....	163

21. 平衡分配	169
22. 电导	177
23. 迁移数	
希托夫(Hittorf)法	185
24. 电动势(EMF)法测定溶解度	192
25. 丹尼尔(Daniell)电池的热力学	197
26. 电势滴定	
使用 pH 计的甘汞-玻璃电极体系	203
27. 反应动力学	
酶和氢离子对蔗糖的催化转化	207
28. 反应动力学	
酯的碱性水解	218
29. 反应动力学	
硫脲和溴化苯酰甲基的反应	225
30. 反应动力学	
二叔丁基过氧化物的气相分解	229
31. 反应动力学	
丙酮的溴化	240
32. 反应动力学	
酶催化速度	246
33. 反应动力学	
温度对反应速度的影响	252
34. 花青染料的可见光谱	256
35. HCl 的红外光谱分析	261
36. X射线粉末衍射图的分析	275
37. 硫氰酸铁(III)的弛豫动力学	285
38. 胶体	295
39. 核磁共振(NMR)谱	
二醇生成速度和平衡常数的测定	301
40. 氢原子光谱的分析	310
附录 I	
修订通用物理常数一览表	314

附录 II	
特殊仪器	316
附录 III	
教科书及参考书一览表	342
附录 IV	
最小二乘方法拟合程序和最小二乘方法子程序	344
附录 V	
特殊仪器一览表	349
附录 VI	
化学试剂一览表及配制溶液说明	355
索引	362

学生注意事项

物理化学实验课工作的目的是(1)向你介绍物理化学实验的基本仪器和实验技术和(2)加深理解教科书中讨论的原理和数学关系式。

实验记录本必须忠实完整地记录你的操作。必须用装订的笔记本。每一页应该编码并记录实验日期。所有测量及有关资料应该直接记在记录本上。决不允许涂抹。如果某些数据需要废弃,应该在它上面划一道线。如果必要的话,你应当乐于把你的记录本拿到任何国家法庭,作为证据。

来实验室之前,希望你仔细预习当天的实验。至少熟悉一本教科书上的有关材料。列出实验步骤表。准备记录本。预先记录必要的计算所需要的方程式和常数。在记录本上划出表格,以便有条理地记录数据。表格通常还应包括计算值的项。

在实验过程中寻找机会作核对计算。这对核对数据的一致性是有利的。否则,由于一个早期读数错误,或者某一个不正确的操作都会使后面的实验徒劳。

所有必要的测量完成以后,作适当的计算和图表。然后按一般规格整理数据,计算并作图。

实验报告一般必须有(1)封面,包括实验题目,完成日期,姓名和合作者姓名,(2)基本实验数据和计算结果的有条理的报告,(3)计算机处理数据打印结果的复制品,(4)按要求的图和(5)努力分析以数值表示不确定度对最后结果的影响。在有几个实验中,这是相当困难的,因而指导教师会提醒你注意这种情况。

实验室安全

学生遵守良好的实验室安全习惯是非常重要的。很多州有关于在危险操作中使用眼睛保护装置的特殊法律（几乎所有化学实验都有某些危险之处），1970 年联邦职业安全与健康条例(OSHA)适用于各种情况。

每个实验室应该装备适当的通风设备，如果有毒或有害气体要排出，那么实验应该在通风橱内进行。每个实验室都应当有适当数量放置在合适地点的灭火器。每个实验室至少应当有两个座落在不同墙上的出口。如果窗户是完全畅通的，且离地不超过 6 呎，也可以作为一个出口。

作者强调，在实验期间所有学生和指导教师要带安全风镜或安全目镜，以符合联邦安全法律标准。作者还强调，所有吸液过程应使用安全移液管接咀。图 26 所示的安全移液管接咀是很好的，易于操作且精确度高。

我们相信指导教师也会关心其他安全措施，例如真空泵皮带的防护以及把所有钢瓶牢固地绑到实验台或架上。

符号和缩写表

<i>A</i>	Absorbance	消光
<i>A</i>	Ampere	安培
<i>a</i>	Absorplivity (absorbance index)	消光系数
<i>a</i>	Activity	活度
<i>a</i>	Arithmetie average	算术平均
<i>a</i>	Length of cubic unite cell edge	立方晶胞边长
<i>a</i>	Angle of rotation	旋转角
<i>a</i>	Degree of dissociation	解离度
<i>b</i>	Path Length	路程长度
<i>C</i>	Heat capacity	热容
<i>C</i>	Number of components	组分数
<i>C</i>	Salt concentration, buffers	盐浓度; 缓冲剂
<i>c</i>	Concentration	浓度
<i>c</i>	Speed of light	光速
cm	Centimeter	厘米
<i>D</i>	Liquid density	液体密度
<i>d</i>	Density	密度
ΔE^*	Energy of activation	活化能
ΔE	Energy difference between two states	两种状态的能量差
ΔE	Heat of reaction at constant volume	恒容反应热
ΔG	Change in free energy	自由能改变量
ΔH	Heat of reaction at constant pressure	恒压反应热
ΔS	Entropy change	熵变
ΔT_b	Change in boiling point	沸点改变量
ΔT_f	Change in freezing point	凝固点改变量
<i>e</i>	Electromotive force	电动势

e	Equivalents change	当量改变
ϵ	Molar absorptivity	摩尔消光系数
e	Electrical charge	电荷
η	Coefficient of viscosity	粘度系数
η	Viscosity	粘度
F	Degree of freedom	自由度
$\mathcal{F}$	Faraday	法拉第
g	Acceleration of gravity	重力加速度
g	Gram	克
γ	Surface tension	表面张力
H_z	Hertz	赫兹
h	Height	高度
h	Planck's constant	普朗克常数
h, k, l	Miller indices	密勒指数
I	Constant of integration	积分常数
I	Electrical current	电流
I_e	Moment of inertia	转动惯量
J	Joule	焦耳
K	Cell constant	电导池常数
K	Distribution constant	分配常数
K	Equilibrium constant	平衡常数
K	Kelvins	开尔文
K_a	Ionization constant of an acid	酸的解离常数
K_b	Molal boiling-point constant	重量摩尔沸点升高常数
K_f	Molal freezing-point constant	重量摩尔凝固点降低常数
K_M	Michaelis constant	米迦勒斯常数
K_{sp}	Solubility product	溶度积
k	Force constant	力常数
k	Specific rate constant	比速度常数
kg	Kilogram	千克
kJ	Kilojoule	千焦耳
L	Circumference	圆周

L	Specific conductance	比电导
l	Length	长度
l	Mean free path	平均自由程
Λ	Equivalent conductance	当量电导
Λ_0	Equivalent conductance at infinite dilution	无限稀释当量电导
λ	Wavelength	波长
M	Molarity	体积摩尔浓度
M	Molecular weight	分子量
m	Mass	质量
m	Meter	米
m	Molality	重量摩尔浓度
mA	Milliampere	毫安
mg	Milligram	毫克
ml	Milliliter	毫升
MW	Apparent molecular weight	表观分子量
mm	Millimeter	毫米
mV	Millivolt	毫伏
mm	Millimicron	毫微米
μ	Reduced mass	折合质量
N	Avogadro's number	阿伏加德罗常数
N	Mole fraction	摩尔分数
N	Newton	牛顿
N	Normality	当量
n	Number of molecules	分子数
n	Number of Faradays	法拉第数
n	Number of moles	摩尔数
n_a	Transference number of anion	阴离子迁移数
n_c	Transference number of cation	阳离子迁移数
ν	Frequency	频率
$\tilde{\nu}$	Wave number	波数
Ω	Ohm	欧姆

P	Apparent surface tension	表观表面张力
P	Number of phases	相数
P	Pressure	压力
P^0	Vapor pressure of a pure substance	纯物质蒸气压
p	Hydrostatic pressure	(流体)静压
p	Vapor pressure	蒸气压
p	Probable error	或然误差
pH	Hydrogen-ion exponent	氢离子指数
pK	Ionization constant exponent	离子化常数指数
ψ	Apparent partial molal volume	表观偏摩尔体积
q	Quantity of heat	热量
Q	Heat of neutralization or solution or dilution	中和或溶解或稀释热
R	Molar gas constant	摩尔气体常数
R	Radius of surface-tension ring	表面张力环半径
R	Electrical Resistance	电阻
r	Radius, general	半径, 通常的
r_e	Equilibrium internuclear distance	平衡核间距离
ρ	Density	密度
s	Second	秒
s	Solubility	溶解度
s	Speed of gas molecule	气体分子速度
σ	Molecular diameter	分子直径
σ	Standard error	标准误差
Σ	Sum	加和
T	Temperature in kelvins	开尔文温度
θ	Bragg angle	布拉格角
t	Temperature in degrees centigrade	摄氏温度
t	Time	时间
u	Speed of anion	阴离子速度
V	Volt	伏特
V	Volume	体积

v	Speed of cation	阳离子速度
v	Vibrational quantum numbers	振动量子数
W	Watt	瓦特
W	Weight in grams	克重