

高等學校教學用書

物理化學實驗

下 冊

Н. К. ВОРОБЬЕВ
В. А. ГОЛЬЦШМИДТ 著
М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ
商 慶 爾 譯

高等教育出版社

高等學校教學用書



物理化學實驗

下冊

H. K. 伏洛勃約夫

茨希米特 著

別捷揚茨

爾 譯

江苏工业学院图书馆
藏书章

高等教育出版社



本書係根據蘇聯國家化學科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的伏洛勃約夫 (Н. К. Воробьев)、戈爾茨希米特 (В. А. Гольцшмидт) 和卡拉別捷揚茨 (М. Х. Карапетьянц) 合著的“物理化學實驗” (Практикум по физической химии) 1952 年第二版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等化學工業學校與化學工程系的教學參考書。

本書分上下二冊出版：上冊內容為誤差理論、圖解法、分子量的測定、量熱測量、蒸汽壓、均一與多相平衡和化學動力學。下冊內容為導電度、電動勢、電極過程、氣體導熱性和分子結構。附錄除電子管部份附於下冊外，餘均附於上冊。

物 理 化 學 實 驗

下 冊

書號308(標285)

伏 洛 勃 約 夫 等 著
商 雙 爾 譯

高 等 教 育 出 版 社 出 版

北 京 城 瑞 廠 一 七 〇 號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

新 華 書 店 總 經 售

大 業 印 刷 公 司 印 刷

開本850×1168 1/32 印張4 8/16 字數 105,000

一九五五年五月上海第一版

印數 1—4,000

一九五五年五月上海第一次印刷

定價(7) 0.59

下 冊 目 錄

第九章 電解質的導電度157

理論部份

比導電度157

當量導電度160

弱電解質的解離常數160

實驗部份

1. 弱酸解離常數之測定161

導電度測量法161

裝置的說明163

電導池常數的測定166

弱酸解離常數的測定167

參考書168

2. 電導滴定168

當量點之測定168

實驗之進行172

參考書174

3. 離子遷移數的測定174

引言174

電量的測量177

離子 H^+ 與 SO_4^{2-} 遷移數的測定179

離子 K^+ 與 Cl^- 遷移數的測定181

參考書183

第十章 電動勢184

理論部份

原電池184

化學電池的電動勢186

濃差電池的電動勢189

電極電位的測定191

實驗部份

1. 原電池電動勢的測量193

電動勢的測量法	193
實驗的一般注意處	198
標準電池	199
雅柯比電池電動勢的測定	200
甘汞半電池	202
諸單獨電極電位的計算	202
濃差電池電動勢的測定	203
參考書	204
2. pH 值的測定	204
pH 值	204
緩衝混合物	206
pH 值測定法	207
氫電極	208
氫醌電極	209
玻璃電極	211
氫電極的製備與溶液 pH 值的測定	212
氫醌電極的製備與溶液 pH 值的測定	213
玻璃電極的製備與溶液 pH 值的測定	213
參考書	216
3. 電位滴定	217
電位滴定之要旨	217
酸混合物的滴定	220
以硝酸銀滴定鹵素(沉澱法)	222
電位滴定法的優點與缺點	223
電位滴定方法	224
4. 以測量原電池電動勢的方法測定活度係數	226
引言	226
根據電動勢測量計算活度係數	229
活度係數的測定方法	230
參考書	231
第十一章 電極過程	232
理論部份	
總述	232
氫超電壓	234

實驗部份

1. 分解電壓	235
裝置的說明	235
分解電壓的測量	237
2. 金屬的析出電位與氫超電壓的測量	238
裝置的說明	238
實驗的進行	240
參考書	241

第十二章 氣體的導熱性242

理論部份

理想氣體導熱性的方程式	242
-------------------	-----

實驗部份

裝置說明	245
氣體分析器之校準與氣體組成之測定	247
參考書	248

第十三章 分子結構249

理論部份

分子的結構特性	249
偶極矩、極化度、極化	249
分子折射	251
兩有機液體折射度之加和性	252
偶極矩	253
等張比容	255

實驗部份

1. 折射計法	257
引言	257
亞培折射計	258
普爾弗利希折射計	261
液體密度之測定	262
折射度加和定律之研究	263
溶質折射度之測定	264
2. 等張比容	265
液體表面張力之測定	265

3. 介電常數與偶極矩	267
根據拍頻法測量介電常數之原理	267
介電計之說明	268
介電常數之測定	272
二元溶液組成之測定	273
偶極矩之測定	273
參考書	276
附錄二 電子管及其應用	277
電子管的作用原理與構造	277
作整流器用的電子管	277
作放大器用的電子管	279
作電磁振盪器用的電子管	282
電子管繼電器	286
電子管電位計	287
人名對照表	290

$n_1^+, n_2^+, \dots, n_n^+$ 表示, 陰離子之分濃度各以 $n_1^-, n_2^-, \dots, n_n^-$ 表示, 則自右向左通過的陽離子數目爲:

$$\frac{E}{L} S (u_1 n_1^+ + u_2 n_2^+ + \dots + u_n n_n^+),$$

而自左向右通過的陰離子數目爲:

$$\frac{E}{L} S (v_1 n_1^- + v_2 n_2^- + \dots + v_n n_n^-)。$$

如果 $e_1^+, e_2^+, \dots, e_n^+$ 和 $e_1^-, e_2^-, \dots, e_n^-$ 爲各陽離子和陰離子的電荷, 則 1 秒內通過截面 S 爲離子所傳遞之電量(電流強度)等於:

$$I = \frac{E}{L} S (u_1 n_1^+ e_1^+ + u_2 n_2^+ e_2^+ + \dots + u_n n_n^+ e_n^+ + v_1 n_1^- e_1^- + v_2 n_2^- e_2^- + \dots + v_n n_n^- e_n^-)。$$

當電極間的電解質所分解的都爲單價離子時, 則電流強度爲:

$$I = E \frac{S}{L} n e (u + v)。 \quad (1)$$

因爲

$$n = \frac{\alpha N}{1000},$$

故

$$I = E \frac{S}{L} \frac{\alpha c F}{1000} (u + v), \quad (2)$$

其中 α —電離度,

N —亞佛加德羅常數,

c —以克當量表示的電解質濃度,

$F = Ne = 96500$ 庫倫。

由等式(2)與歐姆定律得:

$$\frac{I}{E} = \frac{1}{R} = \frac{S \alpha c F}{L \cdot 1000} (u + v), \quad (3)$$

或在 $S = 1$ 厘米² 與 $L = 1$ 厘米 時

$$\frac{1}{\rho} = \kappa = \frac{\alpha c F}{1000} (u + v), \quad (4)$$

其中 R —長為 L 、截面為 S 之液柱的電阻，

ρ —比電阻，

κ —比導電度。

溶液比導電度之因次為歐姆⁻¹厘米⁻¹，為比電阻之倒數，比電阻為長為 1 厘米、截面為 1 厘米²之液柱之電阻。

方程式(4)中的離子絕對速率(u 與 v)與溶液中離子的濃度有關；這可以用離子間的靜電影響來加以解釋。濃度增加時，離子間的距離減少，離子電荷間之相互影響增大，致使離子之絕對速率減少。

在極稀溶液的情況下，可以忽略離子間的相互靜電影響，而離子的絕對速率達到其最大值。

在該濃度與在無限稀釋時離子之絕對速率可以用下列等式聯結起來：

$$u = f_u u_\infty, \quad v = f_v v_\infty,$$

其中 f 為一係數，它表示陽離子或陰離子在該濃度時與在無限稀釋溶液中速率之比。

如引入電導係數 f_λ 之概念：

$$f_\lambda = \frac{u+v}{u_\infty+v_\infty},$$

則得比導電度的一般表示式：

$$\kappa = \frac{\alpha \cdot f_\lambda c F}{1000} (u_\infty + v_\infty). \quad (5)$$

方程式(5)中的係數 f_λ 考慮了離子速率隨濃度之改變，此種改變是由離子電荷的相互影響而引起的。

強電解質在任何濃度下都全部解離，也就是說，對於它們來說應認定 $\alpha=1$ 。對於離子濃度甚小之弱電解質而言，可以認為 $f_\lambda=1$ 。

當沖淡度增大時， f_λ 與 α 兩值俱接近於一。

當量導電度 長為1厘米、其截面積恰好使電極間能放置含有1克當量溶質的液體容積，此液柱之導電度稱為**當量導電度**。

溶解1克當量的立方厘米容積稱為**冲淡度**，以 φ 表示。因此，當量導電度 λ 可以用比導電度與冲淡度來表示：

$$\lambda = \kappa \varphi. \quad (6)$$

但

$$\varphi = \frac{1000}{c}.$$

因此由方程式(5)與(6)：

$$\lambda = \kappa \varphi = F \alpha f_{\lambda} (u_{\infty} + v_{\infty}).$$

令 $F u_{\infty} = (l_{\kappa})_{\infty}$ 與 $F v_{\infty} = (l_a)_{\infty}$ ，則

$$\lambda = \alpha f_{\lambda} [(l_{\kappa})_{\infty} + (l_a)_{\infty}]. \quad (7)$$

l_{κ} 與 l_a 稱為離子的**遷移率**或**離子導電度**。

隨着冲淡度的增加， α 與 f_{λ} 趨近於一；而當量導電度則如在方程式(7)中所看到的一樣，趨近於最大值 λ_{∞} 。

在弱電解質 $f_{\lambda}=1$ 的情況下，離子的遷移率實際上與濃度無關，因此：

$$\lambda = \alpha (l_{\kappa} + l_a), \quad (8)$$

且在冲淡度為無限大時：

$$\lambda_{\infty} = l_{\kappa} + l_a. \quad (9)$$

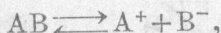
以方程式(9)除方程式(8)得：

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (10)$$

測量長為 L 厘米、截面為 S 厘米²的弱電解質溶液液柱的電阻，並自表中查出陽、陰離子的遷移率後，即可根據方程式(4)與(6)計算溶液的比導電度與當量導電度，並可根據方程式(10)測定弱電解質的解離度。

弱電解質的解離常數 在弱電解質的情況下，如果知道電解質不同濃度時的解離度 α ，就可以測定**電解離常數**。如果知道了解

離常數，就可以計算在任何濃度時之解離度。令弱電解質根據下列圖式進行解離：



在這裏由 1 克分子 AB 得 2α 克分子的離子，還剩有 $(1-\alpha)$ 克分子的物質 AB。

如果 1 克分子佔據之容積(以立升表示)為 V ，則未解離的電解質分子的濃度和解離產物的濃度各為：

$$c_{AB} = \frac{1-\alpha}{V}, \quad c_{A^+} = \frac{\alpha}{V}, \quad c_{B^-} = \frac{\alpha}{V},$$

根據質量作用定律：

$$K = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}, \quad (11)$$

因為 $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ ，故可將方程式(11)寫成下列形式：

$$K = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)V} \quad \textcircled{1}. \quad (11a)$$

常數 K 稱為電解離常數。

實驗部份

1. 弱酸解離常數之測定

實驗目的——測定弱電解質溶液比導電度和當量導電度與其濃度之關係，並根據所得結果計算其解離常數。

導電度測量法 導體導電度測量的基礎是以補償法，亦即將未知電阻與已知電阻比較的方法，求得導體對電流之電阻值。此法之原理如圖(圖 45)所示。

沿滑線移動觸點 b ，找出當零點儀器指出電橋 62 中無電流時之觸點位置。

① 可以利用圖表計算圖 V (見上冊附錄) 作式(11a)之計算。

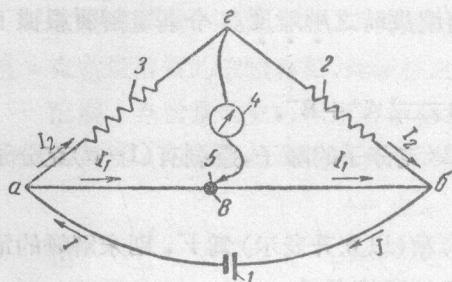


圖 45. 補償電橋線路圖:

1—電源, 2—未知電阻 R_x , 3—已知電阻 R ,
4—零點儀器, 5—滑動觸點(滑動器), ab —滑
線, e —滑動觸點求得之點, i —電流分支點。

電路之電流其強度為 I_1 , 沿 ac 電路之電流, 其強度為 I_2 。此時

$$E_{ae} = I_1 \cdot ae \cdot \rho, \quad E_{ac} = RI_2,$$

$$E_{eb} = I_1 \cdot eb \cdot \rho, \quad E_{cb} = R_x I_2,$$

其中 E —在該電路區域中的電壓降落(電位差),

ae 與 eb —電橋之臂長,

ρ —導線單位長度之電阻。

因為: $E_{ae} = E_{ac}$ 和 $E_{eb} = E_{cb}$,

故 $I_1 \cdot ae \cdot \rho = I_2 \cdot R,$

$$I_1 \cdot eb \cdot \rho = I_2 \cdot R_x$$

以一等式除另一等式, 得:

$$\frac{R}{R_x} = \frac{ae}{eb},$$

由此得

$$R_x = R \cdot \frac{eb}{ae}. \quad (12)$$

在測定電解質溶液的電阻時, 為了避免使電極發生電解與極化(見“電極過程”, 第 233 頁), 利用了聲頻交流電。交流電之零點儀器為低歐姆電話聽筒。

觸點之此一位置相當於 e 點與 c 點電位相等之情況, 因此 ae 區域間的電位降落應等於 ab 區域間的電位降落。同樣, eb 與 eb 區域間的電位降落亦應相等。

自電源中出來的電流, 其強度為 I 。在 a 點電流分為二支: 沿 ac

測量導電度裝置之主要線路圖如圖 46 所示。

裝置的說明 滑線電橋為長 1 米、最常見者為以毫米區分的滑尺。沿滑尺置有鉑線、孟加桌線、康士坦坦線^①或其它不與空氣起作用且具有足夠電阻的合金線。線的截面選擇到使其電阻不小於 7 歐姆。此線應該很好拉緊。滑動觸點不應緊壓此線，不然此線易壞。

電阻組合，或者稱為電阻箱，為一其內選有金屬螺線形的不同電阻的箱子。

在多數情況下，電阻之選定按照 1、2、3、4 歐姆——第一個十位數，按照 10、20、30、40 歐姆——第二個十位數，餘類推，所以按照各個十位數的總和可以得到諸最大的電阻為 10、100、1000 與 10000 歐姆，而電阻箱最大總電阻為 11110 歐姆。實驗時應注意使插入插座的插頭很好地插入插座。插得不好的插頭可能完全改變電阻箱所接電阻之值。

可以應用電子管振盪器作為交流電源，電子管振盪器及其放大器的裝置說明見第 282 頁。

測電阻的容器可以根據欲測電解質電阻的大小而採取不同的形狀。對於中等電阻(50—100 歐姆)來說，以使用圖 47 所示之容

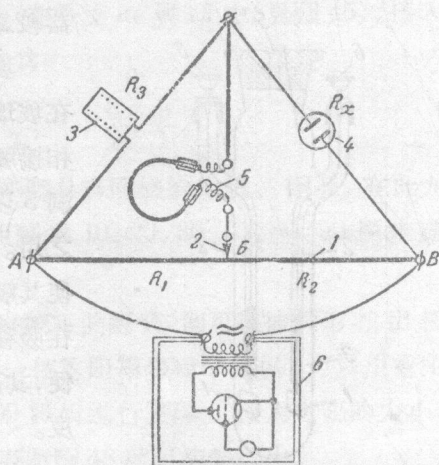


圖 46. 測導電度裝置之線路圖：

- 1—滑線電橋，2—滑動觸點，3—電阻箱，
4—裝欲測溶液之容器，5—電話聽筒，
6—電子管振盪器。

^① 孟加桌之組成為：85% 的 Cu，12% 的 Mn，3% 的 Ni；康士坦坦之組成為：59% 的 Cu，40% 的 Ni，1% 的 Mn。

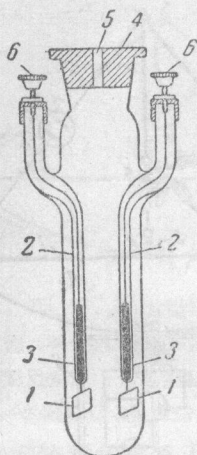


圖 47. 測電阻容器:

- 1—披鉑鉑極, 2—玻璃管, 3—汞,
4—蓋, 5—蓋中孔洞, 6—端鈕。

器較為方便。

玻璃管中鉑有鉑極 1。利用盛在玻璃管內的汞 3 使電極與端鈕 6 相接觸。容器封以蓋 4, 蓋中有孔洞 5 以作用吸移管放入或取出溶液之用。將吸移管放進容器時, 不應使其觸及電極表面。為此目的, 以在吸移管之底部裝一橡皮圈較為方便, 其高度為吸移管放入容器之高度。

電極之披鉑。爲了預防可能發生的極化, 電極表面鍍以細微鉑粒, 即電極表面披鉑。

應用在 100 毫升水中含有 3 克氯鉑酸和 0.25 克醋酸鉛的溶液作電極鍍鉑之用。將電極經過變阻器接至四伏特蓄電池。減少變阻器電阻以使電流一直增加到發生大量氣體爲止。

每半分鐘改變一次電流方向, 直至電極塗上一層薄的鉑黑爲止。爲此, 新電極鍍鉑時通 10 分鐘電就夠了, 對先前已經鍍鉑過的電極則僅需通電 2—3 分鐘。

一俟電極鍍鉑完畢, 立即仔細以蒸餾水洗滌。然後將稀硫酸溶液(約爲 10%) 倒入容器中, 自蓄電池通電於此溶液數分鐘, 此時以二鉑電極爲陰極, 鉑絲爲陽極。

爲鉑黑所吸附之氯變爲氯化氫, 它溶於水。

滑線之校準。滑線全部長度中通常厚度並不完全相同。除此以外, 實驗時由於觸點滑動時對滑線的磨損是不相同的, 因而滑線的厚度亦將改變。因此就需要預先校正滑線, 也就是說, 需要找出以後計算時必須引進的校正值。

滑線之校準以下法進行。在分支 ae 與 eb 中(見圖 45), 接入已知電阻 R_1 與 R_2 , 使其比值為:

$$\frac{1}{9}, \frac{2}{8}, \frac{3}{7}, \dots, \frac{8}{2}, \frac{9}{1}.$$

滑線兩臂之長 ae 與 eb 亦應具有同樣的比值。因此, 在此九點上來校準滑線, 也就是在距離為 10、20、30、...、80、90 厘米處進行校準。

如果找出諸校正值與作好校正曲線後, 則可根據圖形找出任何臂長之校正值。可以利用一個電阻箱來校準滑線, 可以用電阻為 10 至 90 歐姆或 100 至 900 歐姆進行實驗。接入電阻的大小, 校正值與校正圖的繪製從下表與圖 48 就可清楚得出。

R_1	R_2	$\frac{R_1}{R_2}$	l 實驗 (臂長 ae) 毫米	校 準 值 Δ
10	90	1:9	98	+2
10	40	2:8	199	+1
30	70	3:7	300	0
20	30	4:6	403	-3
30	30	5:5	504	-4
30	20	6:4	602	-2
70	30	7:3	701	-1
40	10	8:2	801	-1
90	10	9:1	900	0

無論在校準滑線時與以後進行實驗時, 均必須使全部觸點小心揩淨, 以濾紙將滑線輕輕拭淨(在

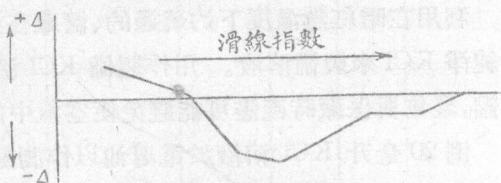


圖 48. 滑線校準曲線。

任何情況下均不能以砂紙擦滑線)。為了避免產生感應電流, 作聯結用的各導線應儘可能地為直線。

尋找相當於聲音最小的觸點位置甚為簡便：祇要在聲音最小點的附近移動滑動器，漸次減少滑動器左右移動的距離就可以了。可以很快地移動，但是不應以滑動器觸點緊壓滑線。每一測定應重複3次。在作後兩次測定時不應看滑線以避免先入為主的成見。全部三次測量的結果俱應記錄於練習本中。

電導池常數的測定 根據歐姆定律，處於二電極間溶液之電阻由下式決定：

$$R_x = \frac{L}{S} \rho。$$

在上述電極的情況下，不可能準確測量電極間距離與電極之面積。但是因為測量了其比導電度 $\kappa_0 = \frac{1}{\rho_0}$ 為已知的溶液的電阻後，可極易測定比值 $\frac{L}{S}$ 。此時：

$$\frac{L}{S} = \frac{R_0}{\rho_0} = C。 \quad (13)$$

比值 $\frac{L}{S}$ 稱為電導池常數，以 C 表示。電導池常數表示：電極間溶液柱之電阻大於或小於比電阻幾倍。

通常取 $\frac{1}{50}$ 當量濃度或 $\frac{1}{100}$ 當量濃度的 KCl 溶液以測定電導池常數。上册附錄三第5表中列有在不同溫度時 KCl 溶液比導電度之值。

利用在暗紅熱溫度下灼燒過的、儲藏在濃硫酸乾燥器內的化學純淨 KCl 來製備溶液。用作製備 KCl 溶液用的水應經過兩次蒸餾，聚集與保藏時應儘可能避免使空氣中的二氧化碳進入水中。

倒 20 毫升 KCl 溶液於電導池以作測量之用，將電導池裝於恆溫器後，等待 10—15 分鐘（以達到恆溫器內所需的溫度），然後開始測量。

在電阻箱三個不同電阻的情況下，對滑動觸點之位置進行測

定。計算電阻使選擇到觸點不越出 300 毫米之左, 700 毫米之右, 不然的話測臂長時所可能有的誤差能造成相當大的百分數。每次測量後必須計算電阻之值。如果諸單獨電阻的偏差不超過 1.0%, 則可以認為結果是可靠的。不然的話, 就必須重複測定電阻。計算電阻時應該考慮到校準滑線時所得的校正值。

電導池常數值測定後, 必須十分注意使電極不再移動, 並使鉑黑層不損壞, 因為它能改變常數之值。

弱酸解離常數的測定^① 電導池常數測定後, 自池中倒出氯化鉀溶液, 起先以蒸餾水、以後用欲測溶液洗滌 2—3 次。然後將 20 毫升欲測酸之溶液倒入電導池中, 置於恆溫器內, 經過 10—15 分鐘測量其電阻。諸電阻值應該立即算出, 如果得到之值偏差甚大(大於 1%), 則應仔細檢查導線和電阻箱的接觸點後重複進行測量。此後以吸移管自電導池取出 10 毫升溶液並加入 10 毫升蒸餾水; 水之溫度應與恆溫器之溫度相同, 為此應將水瓶預先置於恆溫器內。一支吸移管應確實相當於放液時為 10 毫升, 另一吸移管則為取液時為 10 毫升。沖淡操作重複 5—6 次。

全部實驗數據列入下表。

	R	$l_{\text{實驗}}$	$l_{\text{實驗}} + \Delta = l_1$	$1000 - l_1$	R_x	R_x 平均	平均實驗誤差
1. 充液 第一號							
第二號							
第三號							
2. 充液 第一號							
第二號							
第三號							
等等							

得出電阻 (R_x) 平均, 根據下式算出比導電度 κ 之值:

① 酸之種類和濃度由指導者指定。