

中等专业学校教材

物理化学实验

杭州化学工业学校 编

化学工业出版社

PDG

序 言

本书是根据化学工业部 1963 年制訂的化工类中等专业学校物理化学教学大綱（草案）編写的。

中等专业学校設置物理化学实验課的目的是：使学生通过实验巩固課堂讲授的知識，培养学生掌握仪器使用、基本操作及实验結果的处理等基本技能。

本书內容主要包括三部分：測量結果的处理；实验內容及实验室常用仪器的使用方法。在測量結果的处理部分，对計算和繪图的要求作了較為詳細的叙述；在实验內容部分，对每一个实验都指出了本实验的要求，強調了实验基本操作的訓練；最后向初学者介紹了常用仪器的使用方法。

化学工业部中专物理化学教材編审組的杭州化工学校、北京化工学校、大連化工学校、泸州化工学校、上海化工学校、兰州化工学校及山东化工学院中专部的有关教师参加了討論，并且进行了集体修改工作。

本书由杭州化工学校陈庆安同志执笔，北京化工学校王冠群同志审閱，大連化工学校徐芙初同志协助整理。

希望各校在使用时，对本书存在的錯誤和不妥之处提出宝贵意見。

編 者

一九六五年八月

目 录

序言

測量結果的处理	1
实 驗 一 气体分子量的測定	5
实 驗 二 化学反应平衡常数的測定	9
实 驗 三 易挥发液体飽和蒸气压的測定	12
实 驗 四 双組份凝聚体系相图的繪制	16
实 驗 五 双組份溶液温度-組成图	20
实 驗 六 冰点下降法測定溶质的分子量	24
实 驗 七 弱电解质的电导和电离平衡常数的測定	27
实 驗 八 电池电动势与电极电势的測定	32
实 驗 九 分解电压的測定	36
实 驗 十 单相化学反应速度常数及活化能的測定	39
实驗十一 醋酸在动物炭上的吸附作用	43
实驗十二 憎液溶胶的凝結作用	46
附录	49
附录一 气压計	49
附录二 恒温槽的調节	51
附录三 貝克曼溫度計的使用法	52
附录四 阿貝折光計的使用	53
附录五 电位計	54
附录六 实驗室自制音频振蕩器綫路图	55
附录七 常用电极的制备	57
附录八 盐桥的制备	58
附录九 电导水的简单制法	58
附表	59

附表一	某些物质的密度	59
附表二	凝固点常数 $K_{\text{凝固}}$ 值 (1000 克溶剂中)	59
附表三	不同温度下氯化钾的比电导	60
附表四	离子在 18°C 及 25°C 时的当量电导	60
附表五	$2.303 RT/F$ 在不同温度时的数值	61
附表六	25°C 时某些电极在水溶液中的标准电极电势 (伏特)	61

附活頁实验报告十二份

測量結果的處理

一、測量的誤差

在做物理化學實驗時，經常要測量一個物理量的大小。我們發現，用不同的儀器測出來的結果往往是不相同的；即使用同一儀器，不同的人測量的結果或一人各次測量的結果也是不相同的。總之，測量的結果與這物理量的真實數值之間總有些差別，這種差別叫做誤差。誤差主要是由於使用的儀器不準確，實驗條件變化的影響與人的感覺器官的限制等等因素而產生的。在實驗前，了解測量所能達到的準確度，以及在實驗後，科學地分析數據的誤差，對提高實驗質量起着一定的作用。

通常誤差分為三類：

1. 系統誤差 是指在幾次測量中，常按一定的規律性重複出現的誤差。也就是在測量中出現的誤差大小和正負都是相同的。顯然各次實驗數據中都包含產生這種誤差的因素。例如使用的儀器未經校正，測量的方法不夠完善，測量者個人習慣性的偏差，或試劑不純等原因均可產生這種誤差。

2. 偶然誤差 在同樣條件與同樣方法下進行幾次測量，其結果出現的誤差大小和正負都不相同。這種誤差往往是由於實驗條件不能保持恆定，觀察者在估計儀器上最小分度的分數值時，會產生時而偏大時而偏小等原因所造成。

3. 不正當誤差 往往由於在實驗時粗心，從儀器上讀數讀錯，調節實驗條件和計算時產生差錯等情況而引起的。

通常採用幾種不同的實驗技術和方法作比較；或把使用的儀器都加以校正；糾正實驗者的觀察姿勢；實驗時仔細小心和反復核算，可以消除系統誤差和不正當誤差。但是偶然誤差在實驗中

是不可避免的，这是同一个物理量的多次测量結果不可能絕對吻合的基本原因。

二、測量結果的正确記錄和有效數字

1. 正确記錄的重要意義 正确記錄測量的結果與測量的誤差大小有緊密的聯繫。常見的最嚴重的計算錯誤之一，是將計算結果的準確度夸大，例如用粗天平和量筒來定量時，分別得到：

$$W=28.34 \text{ 克}, V=8.4 \text{ 毫升}.$$

但在計算比重時，將除數的商值計算到五位至六位數字的準確度，如

$$d=\frac{28.34}{8.4}=3.3738 \text{ 克/毫升}$$

象這樣表達結果的方式是不必要的，因為它並不能說明測量結果的準確程度。

2. 有效數字的應用 正確的測量結果，必須用有效數字來表明。例如，用惠斯通電橋測量電解質溶液的導電度時，均勻電阻橋綫是固定在米尺上的，讀數時米尺上的厘米和毫米數是可以準確地讀出，而在兩個相鄰毫米刻度之間的讀數就只能估計了，在米尺上我們只能估計到十分之幾毫米，此時測量讀數的有效數字最多只能有四位。

3. 有效數字的規則 有效數字應包括所有完全確定的數字和第一位可疑數字在內，如無特殊說明一般定最末位數字誤差在 2 到 3 之間。例如實驗測得 CO_2 的分子量為 44.0，則其最可能值在 43.7 與 44.3 之間，如測得值為 44.00，則其最可能值在 43.97 與 44.03 之間。如果實驗結果未表明其誤差值，嚴格地說是對的。

在小數中小數點以前的零不能算是有效數字，僅用以定小數點的位置，例如 0.008 千克即 8 克，它的有效數字只有一位；0.0080 千克即 8.0 克，它的有效數字是兩位。例如用每小格為 20 毫升的 2 升量筒量取 1800 毫升液體，應寫成 1.80×10^3 毫升，

說明有效數字只有三位。

在加減運算中，應以小数點位數最少的數為標準進行運算。

在乘除運算中，積或商的有效數字應比參加運算的各數中有有效數字最少者少一位，或至多少兩位。

三、物理化學實驗數據表示法

實驗和計算所得到的數據，以表、圖和公式來表示，便于分析和闡明某些規律。

1. 列表法 在得到一系列實驗數據後，通常都首先列成表格，最常見的是列出自變數(x)和因變數(y)間的相應數值，每一表格都應有簡明的名稱；在表中每一行也應詳細地寫上名稱、數量和單位。自變數的選擇可以是時間(t)、溫度(T)、濃度(c)等變量。在表中最好能使數值依次遞減或遞增。在同一行中，數字的排列要整齊，位數和小數點要對齊，有效數字的位數應特別注意。

2. 繪圖法 利用圖形來表達物理化學實驗的結果有許多優點，首先它能直接看出數據之間所顯示的特點，例如有極大、極小、轉折點等；其次能夠利用圖形作切綫、求面積等，將數據進行進一步的處理。因此繪圖法的用途極為廣泛，其中重要的有：

(1) 求內插值 根據實驗所得到的數據，繪出兩變數間相互關係的曲綫，通過曲綫由一個變數找出另一個變數，即可求出該變數所代表的物理量的數據。例如雙組份溶液的溫度—組成圖實驗，先測得各種已知組成的標準溶液在一定溫度下的折射率，然後繪出折射率—組成曲綫圖，若測得未知組成溶液的折射率，由上圖便可求出其組成。

(2) 求外推值 在某些情況下，測量數據間的綫性關係可用于外推至測量範圍以外求某一函數的極限值，此法稱外推法。例如強電解質無限稀釋時溶液的當量電導(λ_0)值，就是利用當量電導與濃度的平方根圖的綫性關係外推而求得的。

(3) 其他方面的應用 從曲綫的斜率求函數的微商；求經驗

方程式 $Y = mx + b$ 中的 m 和 b 值；求面积計算相应的物理量；求轉折点和极限值等。

由于繪图法的应用广泛，因此繪图的技术应基本掌握。下面簡述繪图的一般步驟及規則。

① 座标紙和比例尺的选择

繪图常用的是直角座标紙，有时也用半对数或对数座标紙。

在用直角座标紙繪图时，以自变数为橫軸，因变数为纵軸。座标原点讀数不一定选用零开始，視具体情况而定。座标軸上比例尺的选择很重要，由于比例尺的改变，曲綫形状也将随着改变，若选择不当，可使曲綫的某些特点例如极大、极小或轉折点的特殊部分看不清楚。比例尺选择要考虑到：能表示出全部有效数字；圖紙中每小格所代表的值一般为 1、2、4、5 等，不要取 3、6、7 或小数；若繪的圖綫是直綫，則比例值的选择应使其斜率等于或接近 1。

② 画座标軸

选定比例尺后，画上座标軸，在軸旁注明該軸所代表变数的名称及单位。在軸旁，每隔一定的距离写下該处变数应有的值，以便繪图及讀数，不必将实验值写于座标旁。讀数时橫軸自左至右，纵軸自下而上。

③ 繪点和画綫

将相当于测得数量的各点繪于图上，一般采用极細的 $\times$ 号或用 $\bigcirc$ 、 $\triangle$ 、 $\square$ 等記在点子的周围。根据点子画綫时，不論是曲綫或直綫，不能强求各点都在綫上，曲綫应光滑均匀，細而清晰。尽可能使散在綫外兩側的点子数目大致相等。

④ 写圖名

写上清楚完整的圖名及座标軸的比例尺，图中除圖名、比例尺、繪綫、座标軸和讀数之外，一般不再写其它。数据不要注明在图上，但在实验报告上应有完整的数据。

实验一 气体分子量的测定

本实验要求

1. 验证理想气体状态方程式

$$PV = nRT = \frac{W}{M}RT。$$

2. 学会一种测量气体体积的方法。
3. 学会检查装置密封。

实验目的 用气化法测定挥发性液体物质的分子量。

原理说明 有些液体物质受热气化时并不分解，取一定量的此种物质，放入气体分子量测定器内使其气化。并假定其蒸气为理想气体，测定气体的体积、压强和温度后，可籍下式计算物质的分子量。

理想气体状态方程式

$$PV = nRT \text{ 即 } M = \frac{WRT}{PV} \quad (1)$$

式中 W 为气体的重量 (克)； P 为气体的压强 (大气压)； V 为气体体积 (升)； T 为气体温度 ($^{\circ}\text{K}$)； R 为气体常数； M 为气体的分子量。

仪器 气体分子量测定器 1 套；温度计 (0—100 $^{\circ}\text{C}$ ，1 $^{\circ}\text{C}$) 1 支；石棉铁丝网 1 个；铁支持台 2 个；铁夹 2 个；铁圈 2 个；酒精灯 (公用) 1 个；煤气灯 1 个；小玻璃泡 1 个。

药品 苯（或四氯化碳）。

实验步骤 仪器装置见图 1。

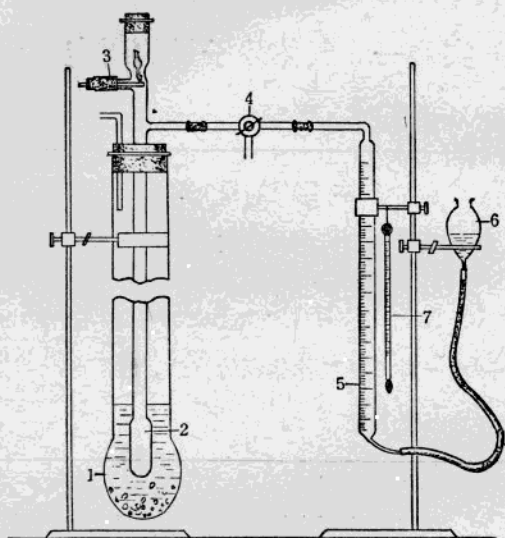


图 1-1 分子量测定装置图

1—外管；2—内管；3—盛小泡玻璃棒；4—三通活塞；5—量气管；
6—水平球；7—温度计

1. 样品的称量 取一薄壁的空玻璃小泡，用分析天平准确称量。将小玻璃泡的球体在酒精灯上烘热后迅速将其开口的一端插入苯中，冷却后苯即吸入泡中（约重 0.1 克左右），在酒精灯火焰上封固玻泡开口的一端，冷却后再准确称重。

2. 仪器的装置及密封的检查 按图 1 装好仪器。在外管 1、水平球 6 和量气管 5 中注入蒸馏水，外管的水面略高于内管 2 的球体部分即可。

将干洁的内管 2 取下平放，从它的顶口放入已经封闭的玻璃小泡到玻璃棒 3 上，缓慢竖直内管，用橡皮塞塞好管口，将它放入外管中（离外管底约 4 厘米左右），用软木塞固定，留有水蒸

气的出口。

将內管 2、量气管 5 与三通活塞 4 按图用橡皮管联结好，然后旋轉三通活塞使量气管与內管相通，检查仪器内部是否漏气。检查的方法是：将水平球降下，使水平球液面与量气管液面有一定高度差（約 2 厘米左右），如管内水面慢慢下降至与水平球液面平齐则表示漏气。調整仪器装置至不漏气，方可进行实验。

3. 气体体积的测定 加热外套管的水，直到沸腾数分钟后，旋轉三通活塞，使量气管与大气相通，移动水平球，使其液面与量气管內水面相平，并在量气管零点后，固定水平球的位置。再旋轉三通活塞，使量气管与內管相通，由于內管空气受热膨胀，量气管內液面还会稍稍下降与上下波动，表示温度尚未稳定，此时必須继续加热沸腾，直到温度达到稳定。将水平球液面与量气管液面对齐，记录量气管液面的刻度。

右手捏住內管十字架中央，左手轉动玻璃棒 3（也可以用拉动玻璃棒的方法），使小泡落下击破，被测物质随即气化，排出的空气使量气管液面下降，此时手持水平球使其液面随量气管液面同时下降，直到量气管液面不再下降为止，立即旋轉三通活塞，使量气管与內管及大气均不相通，稳定后記下量气管刻度。

4. 温度和压强的讀数 由溫度計 7 记录靠近量气管附近的温度。随后在气压計上讀出大气压力值。

如果需要作重复实验，应取出內管，用吹气法将內管残留苯清除，重新装好仪器，按上述步骤进行操作。

数据处理

1. 由两次称量值计算出苯的重量。
2. 由两次量气管的刻度值，计算出苯气化后排出的空气体积。
3. 由(1)式计算出苯的分子量。
4. 根据苯分子量的理論值及实验测定值计算相对誤差。

注意事項

1. 小玻璃泡內裝入苯量不宜過多，約在 0.08—0.12 克左右（如果用四氯化碳則裝入的量需加倍）。

2. 內管必須干燥。移動水平球時，切勿將量氣管的水溢進。

思考問題

1. 為什麼在測量排出空氣的體積時，要平行移動水平球使其液面與量氣管內液面保持相平？

2. 如果體系漏氣，如何找出漏氣部位？

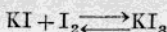
实验二 化学反应平衡常数的测定

本实验要求

了解平衡组成的测定方法和计算平衡常数。

实验目的 测定在 25°C 时 $\text{KI} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{KI}_3$ 反应的平衡常数。

原理说明 25°C 时，碘和碘化钾在水溶液中的反应是



$$\text{该反应的平衡常数 } K_G = \frac{C_{\text{KI}_3}}{C_{\text{KI}} \cdot C_{\text{I}_2}} \quad (1)$$

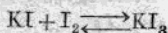
要求出当反应达到平衡时反应物与生成物的浓度，才能计算出上述反应的平衡常数。

当反应达到平衡时，如果用标准浓度的硫代硫酸钠溶液测定水溶液中所含碘量，则由于三碘化钾会分解为碘及碘化钾，因此得到的是碘与三碘化钾的浓度总和。要测定溶液中碘的浓度，则需要用间接方法来解决，即将碘化钾的水溶液与适量的溶有碘的四氯化碳混合振荡（ KI 和 KI_3 不溶于 CCl_4 ），在一定温度下，当碘在两液层的分配达到平衡时，碘在四氯化碳层中的浓度与在水层中浓度之比为一常数，即

$$\frac{(C_{\text{I}_2})_{\text{CCl}_4}}{(C_{\text{I}_2})_{\text{H}_2\text{O}}} = K \quad (2)$$

式中 K 为分配系数。

在水溶液中下列反应亦达到平衡，即



設 a 为平衡时碘在水层中的浓度，則

$$a = \frac{(C_{I_2})_{CCl_4}}{K}$$

如果用标准浓度的硫代硫酸鈉溶液滴定水溶液中碘及三碘化鉀含碘的总浓度設为 b ，則 $(b-a)$ 即为三碘化鉀的平衡浓度。如果碘化鉀溶液的始浓度設为 c ，則 $[c-(b-a)]$ 即为平衡时碘化鉀的浓度。

将上列各值代入(1)式中，得出：

$$K_c = \frac{C_{KI_3}}{C_{KI} \cdot C_{I_2}} = \frac{(b-a)}{[c-(b-a)]a} \quad (3)$$

仪器 恒溫水浴（公用）；磨口带塞三角烧瓶（250 毫升）3 个；三角烧瓶（250 毫升）6 个；滴定管（酸式，50 毫升）1 支；移液管（100 毫升、50 毫升、10 毫升）各 2 支；移液管（25 毫升、5 毫升）各 3 支；量筒（10 毫升）1 个。

药品 0.2 N 碘的四氯化碳溶液（100 毫升四氯化碳中溶有 2.6 克碘）；純四氯化碳；0.1 N KI ；0.05 N $Na_2S_2O_3$ ；0.1% 淀粉溶液。

实验步骤

1. 混合液的配制 按下表用量在三个干洁的磨口带塞三角烧瓶中，依次加入下列各物质。

瓶 号	混 合 液 成 分			
	H_2O 体积数 (毫升)	0.1 N KI 溶液 体积数 (毫升)	純 CCl_4 体积数 (毫升)	0.2 NI_2 的 CCl_4 溶 液体积数 (毫升)
1	100	0	10	10
2	0	100	0	20
3	50	50	0	20

2. 平衡組成的測定 将上述三瓶小心地用力搖振，再分別浸入恒溫水浴中，每隔十分钟振蕩一次；約經一小时达到平衡，

靜置数分钟，待液层完全分清后，分別用移液管吸取靜置后分层的溶液进行分析。分析时用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定碘的浓度，以淀粉液作指示剂（每次加入 1 毫升）。

取样分析时， CCl_4 层每次取 5 毫升，滴定二次，水层則取 25 毫升，亦滴定二次。吸取水层样液时，不能将 CCl_4 液吸入移液管中；吸取 CCl_4 层样液时，不能混入水溶液。滴定后的四氯化碳溶液勿倒掉，应傾入回收瓶內。

数据处理

1. 根据数据代入(2)式計算分配系数 K 值。
2. 分別計算出 a 、 $(b-a)$ 、 $[c-(b-a)]$ 各浓度值。
3. 利用(3)式計算反应的平衡常数。

注意事項

1. 配好的混合液必需充分振搖并保持恒温，使其分配达到平衡。
2. 吸取分层溶液时，勿使液面攪混。

思考問題

1. 进行水层样品滴定时，何时加入淀粉指示剂？为什么？
2. 各瓶混合液成分是不同的，得到的平衡常数是否相同？为什么？

[注] 文献記錄

溫 度	平 衡 常 数	溫 度	平 衡 常 数
0°C	1389	20°C	1083
13.5°C	985.1	25°C	724.6
15°C	966.3	30°C	809.1
18°C	867.4		

分配系数 $K=85$

以上数据仅供参考。

实验三 易挥发液体饱和蒸气压的测定

本实验要求

通过克-克方程式 $\lg P = \frac{-\Delta H}{2.303 R} \frac{1}{T} + C$ 繪出 $\lg P$ 与 $1/T$ 的綫性关系图, 并由直綫斜率計算液体的气化热。

实验目的 測定不同溫度下苯的饱和蒸气压, 正确地繪出 $\lg P-1/T$ 图, 由图求出苯的克分子气化热。

原理說明 液体的饱和蒸气压是溫度的函数, 溫度升高, 蒸气压随即增大, 当饱和蒸气压等于外压时, 該液体开始沸騰。本实验是測定在一系列不同外压下, 苯的沸騰溫度, 也就是測定了在各种不同溫度下苯的饱和蒸气压。

根据克-克方程式, 液体的饱和蒸气压 P 与溫度 T 之間近似地有下列关系

$$\lg P = \frac{-\Delta H}{2.303 R} \frac{1}{T} + C \quad (1)$$

式中 ΔH 为克分子气化热; C 为常数。由此可見 $\lg P$ 对 $1/T$ 作图为一直接綫, 直接綫的斜率为 $\frac{-\Delta H}{2.303 R}$ 。由实验数据作出上述直接綫, 求出斜率即可得到苯的气化热(ΔH);

$$\Delta H = -2.303 R \times \text{斜率} \quad (2)$$

仪器 水銀压力計 1 个; 圓底烧瓶 (帶冷凝管) 1 个; 大烧杯 (1500 毫升) 1 个; 溫度計 (100°C , $1/10^{\circ}\text{C}$) 1 支; 球形干燥管 1 个; 三通活塞 1 个; 稳压瓶 (5 升) 1 个; 煤气灯 1 个;

鉄支持台 1 个；石綿鉄絲网 1 个；普通溫度計 (100°C , 1°C) 1 支；真空泵 (公用) 1 台。

藥品 苯；硅胶。

實驗步驟 儀器裝置見圖 3-1。

1. 儀器的密封檢查 在燒瓶 5 內裝入被测液体，并加入少許沸石以防止液体过热，裝妥后，旋轉活塞 2 使体系与真空泵相通，待水銀压力計中汞柱差达 50 厘米左右时，即可关闭活塞 2 使体系与外界隔絕，如果在数分钟内压强計汞面不发生改变，表明装置各部分都不漏气，即可进行实验。

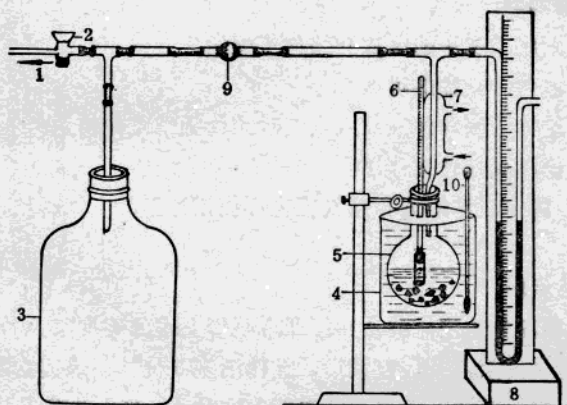


图 3-1 测定液体蒸气压装置图

1—连接真空泵；2—三通活塞；3—5 升大玻璃瓶；4—水浴；5—圆底烧瓶；6—溫度計；7—冷凝管；8—水銀压力計；9—球形干燥器；10—普通溫度計

2. 在不同压强下测定液体的沸点 加热水浴，同时向冷凝管通水，当液体达到沸腾且溫度趋于稳定后准确讀出水銀压力計与溫度計上的讀数。然后小心旋轉活塞 2，向体系內放入少量空气，使压力計汞柱差比原来减少 8 厘米左右，繼續加热水浴，待液体第二次沸腾后，再准确記下溫度与压力讀数。按同法依次測定該液体在不同外压下的沸点，最后旋轉活塞 2 使体系与大气相