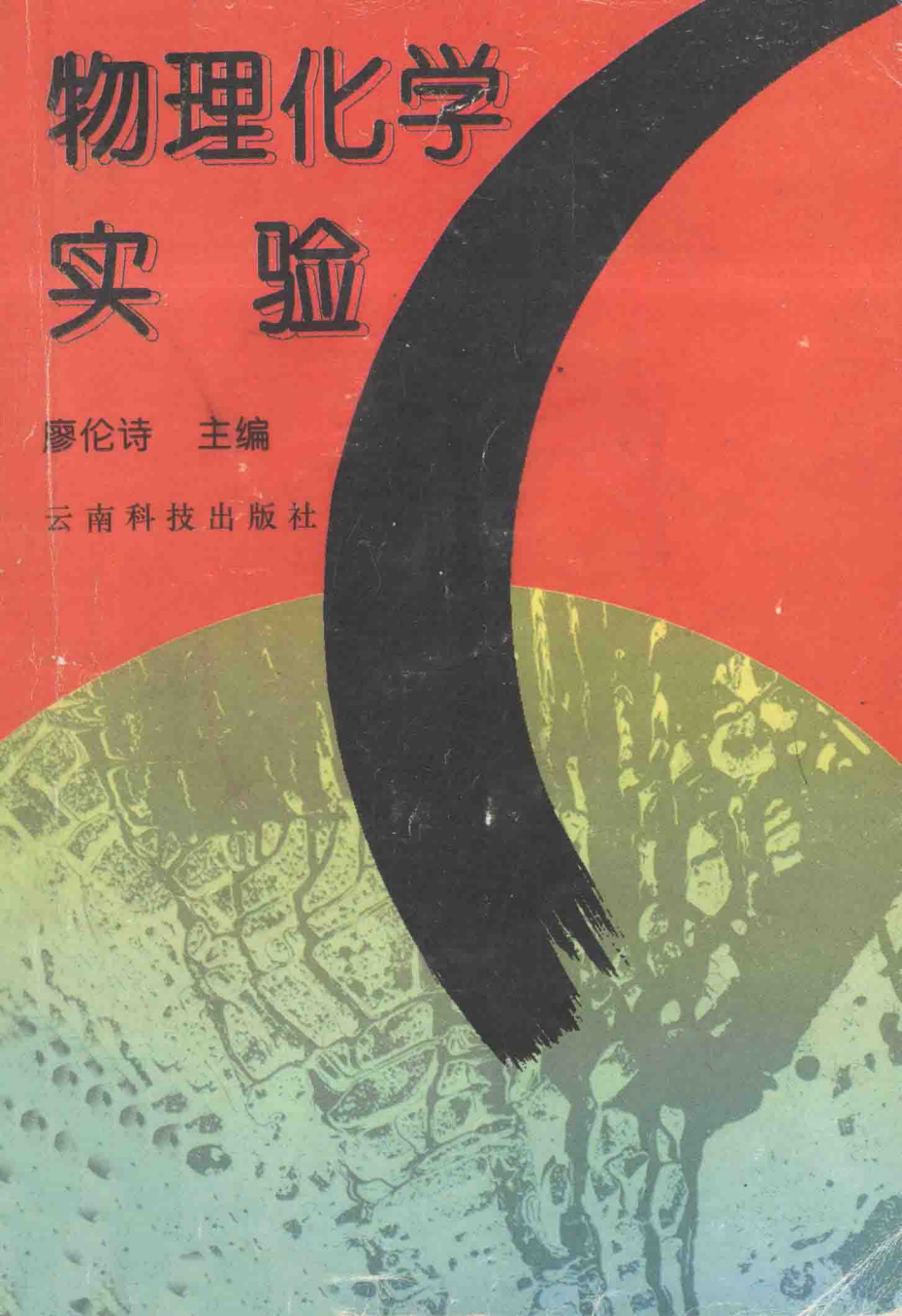


物理化学 实验

廖伦诗 主编

云南科技出版社



物理化学实验

廖伦诗 主 编

司云森 李迺南 参编

江苏工业学院图书馆
藏书章

云南科技出版社

责任编辑 王 韬
封面设计 徐 芸

物 理 化 学 实 验

廖伦诗 主编

云南科技出版社出版发行(昆明市书林街 100 号)

昆明理工大学印刷厂印装

开本 787×1092 1/32 印张 7.5 字数 150 千字
1996 年 8 月第 1 版 1996 年 8 月第 1 次印刷
印数 1—3200

ISBN 7—5416—0852—1/O · 29 定价 8.80 元

物理化学 实验

廖伦诗 主编

云南科技出版社

前 言

本书是根据工科物理化学实验的基本要求组织编写而成,全书共分六章。1—3章是实验的目的要求、误差理论概述和数据处理,可作为实验前的讲座或作为学生的参考内容。第四章为实验内容,共编入 23 个实验,包括化学热力学(量热及平衡)、化学动力学、电化学、表面及胶体化学。各个实验均经过大量实践验证,内容成熟,方法可靠,可供冶金、化工、材料、环工、地质、选矿、热加工等专业的本科、专科学生的教学用书,也可供教师、研究生及从事物理化学研究工作者参考。每个实验按实验的目的要求、基本原理、仪器药品、实验步骤、数据处理以及思考题的层次编写,同时列出了参考文献,以期学生在教师指导下独立完成实验内容,同时获得科学研究方法的基本训练及巩固课堂所学的理论知识。第五章是对实验中所用的主要仪器的结构、基本原理、使用方法作了全面介绍,以利于实验前的预备。

随着计算机应用的普及,为了培养学生使用计算机的能力,在本书第六章编入了实验数据的计算机处理,突出方程式的拟合,最小二乘法原理,并列出了部分 BASIC 语言的计算参考程序。同时也在第六章编入了一些重要的物理化学常用数据,以供查阅参考。

实验教学是一项集体事业,本书是昆明理工大学物理化学教研室的教师和工程师技术人员在长期的实验教学和教材

建设中付出的辛勤劳动的结晶。在编写过程中还参考了部分兄弟院校的教材,使本书得以充实和提高,在此表示衷心的感谢。

本书采用国际单位制和有关标准及所规定的计量单位名称、符号和表示方法。

参加本书编写的有司云森、李迺南、廖伦诗,廖伦诗任主编。

由于我们水平有限,书中错误、缺点疏漏在所难免,敬请批评指正。

编 者

1996 年元月于

昆明理工大学

目 录

第一章 物理化学实验的目的和要求	(1)
第二章 误差理论概述	(3)
一、物理化学实验测量数据的误差	(3)
二、测量的准确度和精密度	(6)
三、测量误差的表示方法	(7)
四、间接测量结果误差的计算	(9)
五、测量值的有效数字及运算法则	(15)
第三章 实验数据处理	(19)
一、列表法	(19)
二、图解法	(20)
三、实验的数据方程式表示方法	(24)
第四章 实验	(31)
实验一 恒温槽灵敏度及液体粘度测定	(31)
实验二 燃烧热的测定	(39)
实验三 溶解热的测定	(48)
实验四 纯液体饱和蒸气压的测定	(52)
实验五 $C + CO_2 = 2CO$ 平衡常数的测定	(57)
实验六 $KI + I_2 = KI_3$ 的化学平衡常数的测定	(61)
实验七 液相化学平衡	(66)
实验八 凝固点下降法测摩尔质量	(70)
实验九 双液系的气液平衡相图	(75)

实验十	金属二组份体系相图的绘制	(81)
实验十一	电解质溶液电导的测定	(86)
实验十二	离子迁移数的测定	(90)
实验十三	电池电动势测定及应用	(96)
实验十四	镍在 H_2SO_4 溶液中极化曲线的测定	(103)
实验十五	电势—pH 图绘制	(111)
实验十六	过氧化氢的催化分解	(118)
实验十七	蔗糖水解	(124)
实验十八	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	(129)
实验十九	弛豫法测速率常数	(134)
实验二十	固体—溶液界面上的等温吸附	(140)
实验二十一	溶液表面吸附及表面张力的测定	(143)
实验二十二	溶胶的制备及聚沉值的测定	(149)
实验二十三	沉降分析	(155)
第五章	常用仪器仪表	(163)
一、	大气压力计的使用及校正方法	(163)
二、	水银温度计	(166)
三、	贝克曼温度计	(168)
四、	分光光度计	(170)
五、	阿贝折光仪	(174)
六、	自动平衡记录仪	(180)
七、	电导仪——DDS—11	(183)
八、	补偿法原理及 UJ—25 型高电势直流电位差计	

.....	(186)
九、旋光仪	(193)
十、pHS-2 型酸度计	(199)
第六章 部分计算机程序及常用数据表	(206)
一、液体饱和蒸汽压的测定	(206)
二、电解质溶液电导的测定	(208)
三、过氧化氢的催化分解	(209)
四、蔗糖水解	(211)
五、乙酸乙酯皂化反应速度常数的测定	(213)
六、气泡最大压力法测定溶液表面张力	(214)
表 6—1 常用物质的熔点、熔化热、标准生成热、 蒸发热、燃烧热	(218)
表 6—2 不同温度下水的饱和蒸气压	(219)
表 6—3 不同温度下水的密度	(221)
表 6—4 一些有机化合物的密度与温度的关系	(222)
表 6—5 一些溶剂的凝固点降低常数	(223)
表 6—6 不同温度下水和乙醇的折光率	(223)
表 6—7 一些有机化合物的折光率及温度系数	(224)
表 6—8 不同温度下水的表面张力 σ	(225)
表 6—9 KCL 溶液的电导率	(226)
表 6—10 水溶液中离子的极限摩尔电导率	(227)
表 6—11 不同温度下饱和甘汞电极的电极电势	(227)
表 6—12 甘汞电极的电极电势与温度的关系	

		(228)
表 6—13	25℃时在水溶液中一些电极的标准电极 电位.....	(228)
表 6—14	饱和标准电池在 0~40℃内的温度校正值	(230)

第一章 物理化学实验的目的和要求

1. 物理化学实验目的

物理化学实验课是建立在无机化学、分析化学、有机化学及物理等实验课的基础上的综合性实验课。它是应用物理化学的基础理论和物理的方法来研究化学系统的变化规律的科学。通过实验掌握物理化学实验方法和一般技能,如常用的物理量的正确测量,仪器的正确选择及正确使用;通过物理化学实验培养学生进行正确记录、分析数据、处理数据以及作图、文字表达、编写试验报告的能力,同时培养学生的科学思维方法、严谨的科学态度,以达到巩固和加深对物理化学理论和概念的理解和在实践中的运用。

2. 物理化学实验课的要求

(1)进行实验前的准备。要求每一个同学要仔细阅读指导书,写出预习实验报告。包括:该实验的目的、实验原理,说明各个实验步骤的要点,了解所用实验仪器的基本构造及操作规程,以及数据记录表格等。指导老师要严格要求学生并检查预习报告。

(2)开始实验前的提问也是对学生实验前实验准备情况的考查。不合格者,要酌情处理并让其补课直至及格方能进行实验操作。

(3)实验开始。要求学生进行正确操作,仔细观察,认真准确地测量数据并记录。

(4)编写实验报告。学生的实验报告要求反映出学生对实验和课堂知识的结合情况,还反映出学生实验数据的归纳、整理及处理的能力、作图的技巧、有效数字的取舍等。

实验完成之后,要求学生交一份合格的实验报告。

第二章 误差理论概述

一、物理化学实验测量数据的误差

1. 测量

物理化学实验是以测量体系物理量为基本内容,并用所测数据经合理处理得出物理化学性质与化学反应的关系的一门课程。一切物理量的测量皆可分为直接和间接两种测量方法。

(1)直接测量。指某一物理量可直接用仪器测出,所测结果以实验数据表示。如用温度计测量体系的温度;用刻度尺测量长度、用天平称量物体的质量、用秒表测定时间等等均属于直接测量。

(2)间接测量。指将由直接测量所得到的数据代入一定的关系式去计算某一未知数以获得最终测量结果,如粘度、摩尔质量等的测定均属于间接测量。

不管是哪种测量方法,都不可避免的有一定误差。

2. 误差的种类及产生的原因

(1)误差的定义。

物理化学实验要测量的某一物理量,即使是同一实验者使用同一仪器、相同的实验条件和方法进行实验测量,往往几

次测量结果都有差别,一般取几次测量结果的平均值称为测定值。测定值与真实值之间的差异就称为误差。

(2)误差的种类及产生的原因。

①系统误差:指在相同条件下进行多次测量同一物理量时,发现测量误差的绝对值的大小和符号保持不变,称为系统误差。它产生的原因大致可分为:

I. 仪器误差:仪器本身的缺陷,如刻度不准、气压计的真空度不够、砝码不准确、滴定管刻度不准等,这类误差可以用标定的方法来消除。

II. 试剂不纯:试剂含有一定杂质,对实验结果会有一定影响。

III. 方法误差:指由于实验方法的理论依据有缺点而引起的误差,如最大气泡法测定表面张力时,假定毛细管管尖产生的气泡近似为球形。

IV. 环境误差:由于使用仪器的环境不当或外界条件发生变化(如温度、湿度、气压等)而引起的测量值变化所产生的误差为环境误差。

V. 个人误差:由于测量者习惯带来的误差。如读仪器刻度眼睛的位置;滴定时靠颜色判定滴定终点,各人对颜色的感觉的差异等。

由此可见,要提高测量的准确程度,必须消除系统误差。只要找出误差来源、校正仪器仪表、改进实验方法、培养正确的测量方法,系统误差是完全有可能避免的。

②偶然误差:指在系统误差已被消除之后再测量某一物理量时,发现测量结果不一致,误差的绝对值和符号的变化时大时小、时正时负,这种误差称为偶然误差。

产生偶然误差的原因可分为以下几种：

I. 实验者估读仪表的最小分度值以下的读数有时偏大,有时偏小,很难每次完全相同。如用贝克曼温度计测量在0.01度以下的估读就是如此。

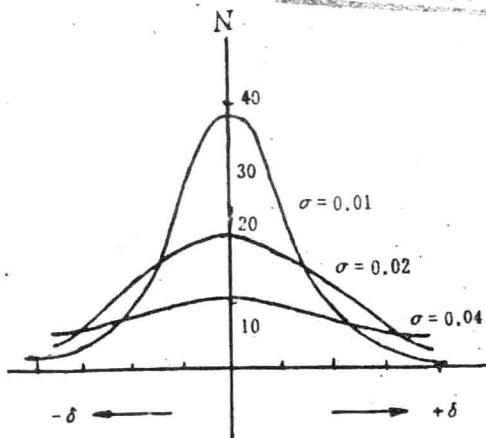


图 2—1 偶然误差的正态分布曲线

II. 测量仪表的活动部件,在每次测量指示值时,很难使指示值完全相同。

III. 实验条件的控制不可能在每次实验测量过程中绝对控制到前后条件一样。

从以上分析可以看出此类误差完全是偶然的,不可避免的,而这种误差的大小和符号一般

服从正态分布规律。若以这种误差 δ 为横坐标,以各个偶然误差出现次数 n 为纵坐标,则可作出图 2—1。图中的 δ 称为均方根误差或标准误差, δ 越小,在图中的分布曲线就越尖耸,说明偶然误差越小,其出现的几率就越大。从图上看,偶然误差出现的大小相等、符号相反的正负误差数目近于相等,故正态分布曲线对称于纵轴。因偶然误差的总和具有相消性,所以偶然误差的算术平均值 $\bar{\delta}$ 随测量次数 n 的无限增加而趋于 0。即:

$$\lim \bar{\delta} = \lim \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i = 0$$

特大的、正负误差出现的几率非常小,故大误差一般不会出现。

③过失误差:指由于实验者在实验中犯了不应该犯的错误所引起的测量误差,如读错数据、写错记录、看错仪表刻度等。这类误差只要实验者细心操作,认真仔细,是完全可避免的。

二、测量的准确度和精密度

准确度是指测定值与真实值或与文献手册中的公认值相符合的程度,若实验测定值的准确度高说明测定值与真值或公认的文献值相差很小,反之测定值与真值或公认的文献值差别大说明准确度低。

精密度是指实验中每次测定值重复性的大小,若实验中测数值重复性大,说明精密度高,反之则精密度低。

在一组测量中,若精密度高,则准确度不一定就高;但若准确度高,则精密度一定高。精密度和准确度的区别,可用下述打靶的例子来说明,如图 2—2。

图中 a、b、c 为三个射手的成绩,●靶心为射击目标,a 图表示准确度与精密度都很好;b 图表示精密度很好而准确度却不高;图 c 表示准确度与精密度都不好。在物化实验中没有靶心只有真值和公认的文献值。实验进行的测定就是想得到此真值。例如在标准压力下,测水的沸点 50 次,如 98.51、98.54、98.53、98.55、98.59、98.58、98.57、98.52、98.51、98.54、……98.59,其测定值都在 98.5 到 98.6 之间波动,自然精密度还是很高的,但是并不准确。因为公认在标准压力 $P^\ominus$ 下,水

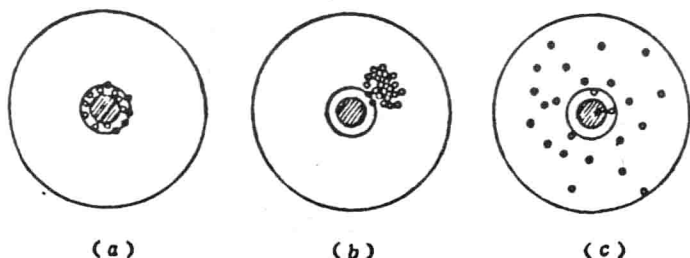


图 2—2 准确度与精密度的示意图

的沸点为 100°C ，这个公认的真值与测定值之间的差值是由于系统误差引起的，其误差来源可能是温度校正不好、测定温度的位置不当或水的纯度不高等所致。

三、测量误差的表示方法

1. 测量的绝对误差和相对误差

测量值与真值之间的差值称为绝对误差

$$\text{绝对误差}(\delta_i) = \text{测量值}(X_i) - \text{真值}(X)$$

绝对误差(δ_i)与真值(X)之比称为相对误差。

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}(\delta_i)}{\text{真值}(X)} \times 100\%$$