

物理化学实验B2

绪 论

孙科强

kqsun@mail.tsinghua.edu.cn

2020年7月14日

主要内容

一、补课方案

二、课程的学习方法

能力培养

虚实三个环节

三、报告格式

一、补课思路

1. 实际操作训练是化学实验教学的核心。浓缩课程核心内容，待同学们返校后，安排整块周次或者利用节假日（周末、国庆）完成。
2. 为减少同学们返校后的课程压力，利用暑期学期，引导同学们自主预习。

“返校之前的先期学习 + 返校后的实际操作”

返校前：

根据网络学堂上的**6个基础实验**的预习文件（其中**4个实验**附有多媒体资源），同学们自修并提交**实验预习报告**（**手写，拍照做成PDF文件**），用自己的语言、简明扼要的写出实验相关理论、完整的实验设计思路以及数据处理的思路，并回答预习文件中**指定的思考题**。

返校后：

结合返校时间，利用大家空余时间（上午、周末、国庆）进行**4个实验**的实际操作（**上课时要带预习报告**），实验步骤会进行适当优化和浓缩，以期在有限的实验时间里大家能掌握基础实验的设计精髓和核心技能。

本学期 实验项目

- **105房间 (麻英老师)**
 - 1. 溶解热的测定 (教材实验3)
 - 2. 双液系的气液平衡相图的测定 (教材实验5)
- **106房间(王溢磊老师)**
 - 3. 电势-pH曲线的测定 (教材实验16)
 - 4. B-Z振荡反应 (教材实验11)
- **103房间(孙科强老师)**
 - 5. 丙酮碘化反应动力学参数的测定 (教材实验10)
 - 6. 最大气泡压力法测定液体表面张力 (教材实验17)

星期	第3周 (7月6-10日)	第4周 (7月13-17日)	第5周 (7月20-24日)	第6周 (7月27-31日)	第7周 (8月3-7日)	第8周 (8月10-14日)	第9周 (8月17-21日)
		实验1,2	实验3,4	实验5,6			

关键日程:

1. 第4、5和6周，每周按次序各完成两个实验的预习报告
2. 第5，6，7周，每周一之前，在网络学堂提交上周两个实验的预习报告。

▲ 成绩以 “P/F”方式给出

▲ 以下情况成绩为 “F”：报告抄袭或者完成质量差；实际操作旷课。

物化实验教研组成员

- 教师：孙科强、麻英、王溢磊
- 助教：刘睿环、曹波波、胡博韬、刘伟、刘国强，景建芳，王雅倩，周碧妮，殷晨
- Email：
 - 孙科强：kqsun@mail.tsinghua.edu.cn
 - 王溢磊：ylw@mail.tsinghua.edu.cn
 - 麻 英：maying@mail.tsinghua.edu.cn
- 有问题，请与上面几位老师 email 联系。

教材

《基础物理化学实验》，清华大学化学系，北京：高教出版社，2008。（校教材中心）

参考教材

1. 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验. 北京：北京大学出版社，2002（第4版）.
2. 复旦大学等编，庄继华等修订. 物理化学实验. 北京：高等教育出版社，2004（第3版）.

二. 课程的学习方法

物理化学实验测定物质的物理化学性质和化学反应性能，覆盖热力学、相平衡、电化学、化学动力学和表面化学等部分，每一个实验都是经典实验，代表某一类或者一个方面的物理化学研究基础方法，并且在物理化学理论发展中起了重要的作用。

能力培养

1. 学习与实验内容相关的**基本概念和原理**
2. 理解实验的设计思想、以及如何制定实验方案（**选择仪器设备、步骤、实验条件**），培养科研的思维方法
3. 观察实验现象，准确采集实验数据的能力
 - ◆ **温度、压力和浓度的控制、测量方法和原理**
 - ◆ **规范操作（定容、移液、称量）和实验习惯**
4. 规范严谨地撰写实验报告
 - ◆ **筛选、展示、转化、理解**实验数据的能力

预习



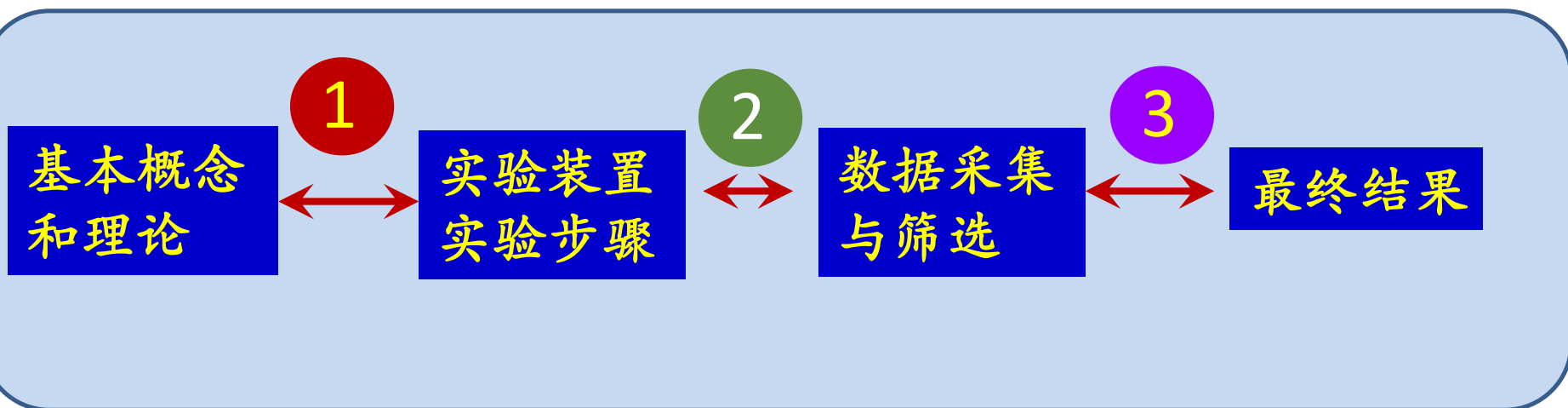
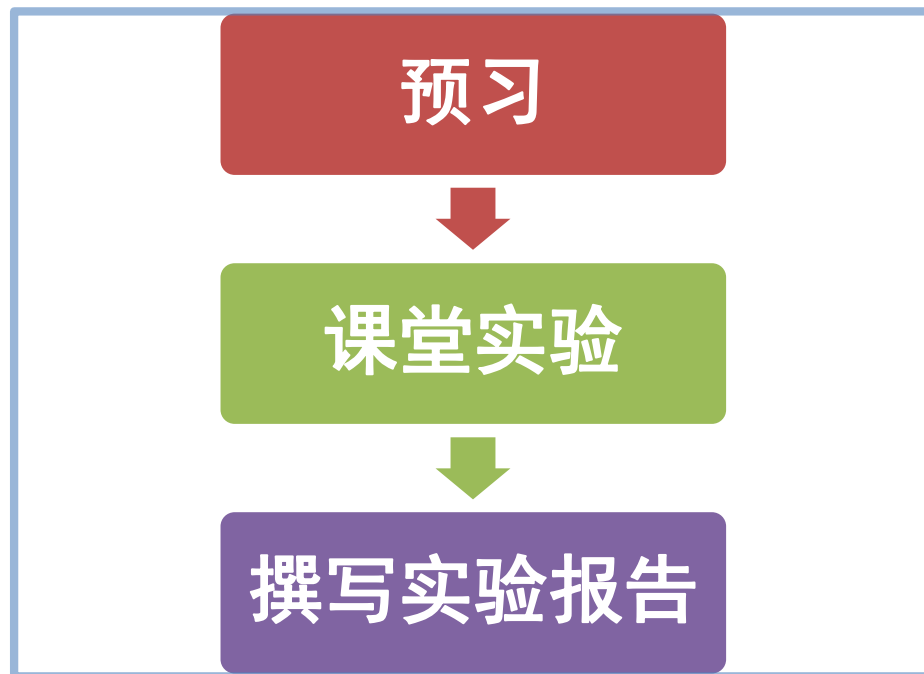
课堂实验



撰写实验报告

自学能力，想象能力，合作能力，沟通能力.....

物化实验的“虚/实”三个环节



如何预习?

溶液表面张力的测定-最大气泡压力法

概念及原理:

表面及界面, 表面张力, 液-固界面的润湿过程, 接触角, 弯曲表面的附加压力 (Young-laplace 方程), 溶液的表面吸附 (Gibbs)

实验技术:

恒温槽温度的控制与测定

实验仪器以及用品

SHJ-1 型温度测量控制仪、85-2 型磁力搅拌器、微压计 (清华大学化学实验中心) 洗耳球、移液管 (10, 25, 50 mL), 容量瓶 7 个 (100 mL), 1000 mL、500 mL 烧杯各 1 个, 0.4000 和 0.5000 mol/L 的正丁醇水溶液。

●→ 实验步骤

一、溶液配制:

由 0.4000 和 0.5000 mol/L 的正丁醇水溶液, 使用 10, 25 或 50 mL 移液管, 配置 7 个浓度从 0-0.4 mol/L 的溶液, 每次实验四个组的同学建议用同样方法稀释, 以利于相互讨论。建议浓度但并不限于: 0.3000、0.2500、0.200、0.1500、0.100、0.0500 及 0.0250 mol/L。

二、开启仪器

1. 恒温槽。接电源, 先开搅拌, 再连接温控仪与加热器, 开始温度控制。
2. 压差测量。首先打开测压仪, 然后打开电脑。打开“数据采集”软件, 在“参数设置”中设定采样频率为 10 次/秒。如果测量曲线为直线, 则需要重新启动电脑。测量前, 应首先走 15~20 s 基线。测量过程中不要切换测压器单位。

三、压差的测定

1. 标定仪器。

充分洗净大试管及毛细管, 在大试管中注入适量的去离子水 (即参比样品), 使毛细管端口刚好和液面相切。注意: 毛细管与液面垂直, 深入液面不宜过深或过浅, 2 mm 左右可以接受, 并在整个实验过程中尽量保持一致。

将大试管安装在水浴中, 给抽气瓶注满水, 检查活塞, 打开三通管与大气相连。

教材和预习材料上每个实验均有详尽的实验方案, 包括实验目的、基本原理、仪器和试剂、操作步骤、数据记录和处理方法。

* 两种预习方法-常规方法

理解概念和理论，理解装置、实验步骤和条件

涉及到什么基本概念和原理？

相关原理或公式推导所采取的边界条件是什么？

理解所采用的实验装置构成及运行原理

明确实验步骤及条件

原始数据的处理方法

知其然

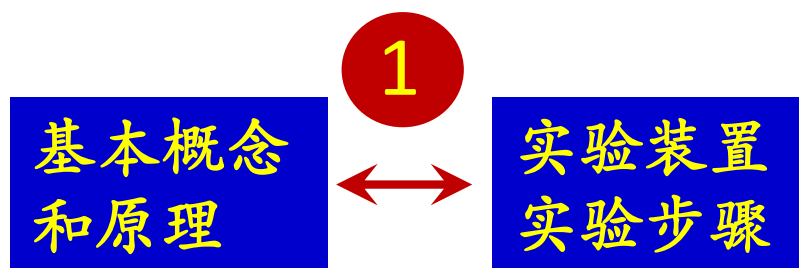
* 问题导向的预习方法

1. 实验的目的? 要测量什么物化性质?
2. 直接测量的原始数据是什么?
3. 怎样将原始数据转化成最终的物化数据?

实验设计思路

- A. 采用这个方案的优缺点是什么?
- B. 为什么装置这样构建?
- C. 为什么有这一步?
- D. 为什么选用这个特定条件?

操作、技术要点



知其所以然

最大气泡法测表面张力

应该为最大气泡压力法测表面张力

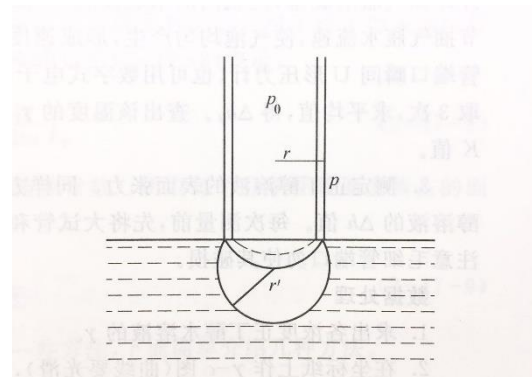
1. 实验的目的。要测量什么物化性质？

表面张力及表面吸附量

2. 要直接测量什么变量？原始数据？

附加压力 Δp_{\max}

以水为参比。



3. 利用什么原理将原始数据转化成最终的测物化参数？

$$\gamma = \frac{r}{2} \Delta p_{\max} \quad \Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right)_{T,p} \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kc}{1 + kc}$$

4. 设计思路中有什么假定或边界条件？

Gibbs公式； 溶液的表面吸附用Langmuir吸附等温式描述的合理性和不足？

2. 实验中

基本概念
和原理

1

实验装置
实验步骤

2

数据采集
与筛选

1. 按照时间次序，记录所有与实验相关的操作
2. 首先熟悉装置，方法及操作
3. 影响测量的关键条件或操作有哪些？
4. 实时的思考数据
实验有无异常？
哪些数据的条件控制不理想？
得到的结果是否符合预期？

要逐渐发展到有意识的对实验做调整

• 理解实验条件、获得数据的非理想性。

如何掌控实验： 对实验条件的精准控制能力

恒温槽实验装置示意图

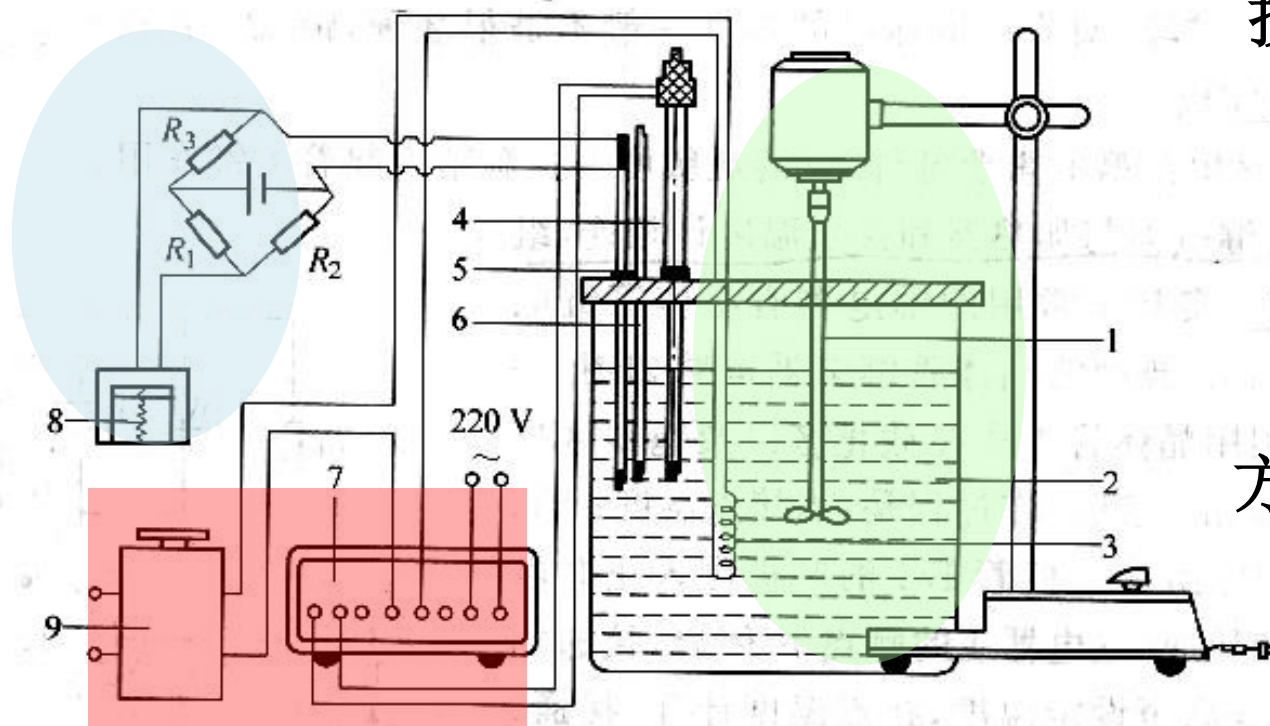


图 2-1-2 恒温槽装置图

1. 搅拌器 2. 浴槽 3. 电加热器 4. 接点温度计 5. 热敏电阻温度计 6. $1/10^{\circ}\text{C}$ 温度计
7. 晶体管继电器 8. 自动记录仪 9. 调压器

技术上：如何搭建
以常用控温
装置？
温度的测量
与控制。

方法论上：实验条
件、获得
数据的非
理想性

• 实验成功与“错误结果”？

只要是在明确的实验条件下获得了数据，就不能认为“实验失败”。

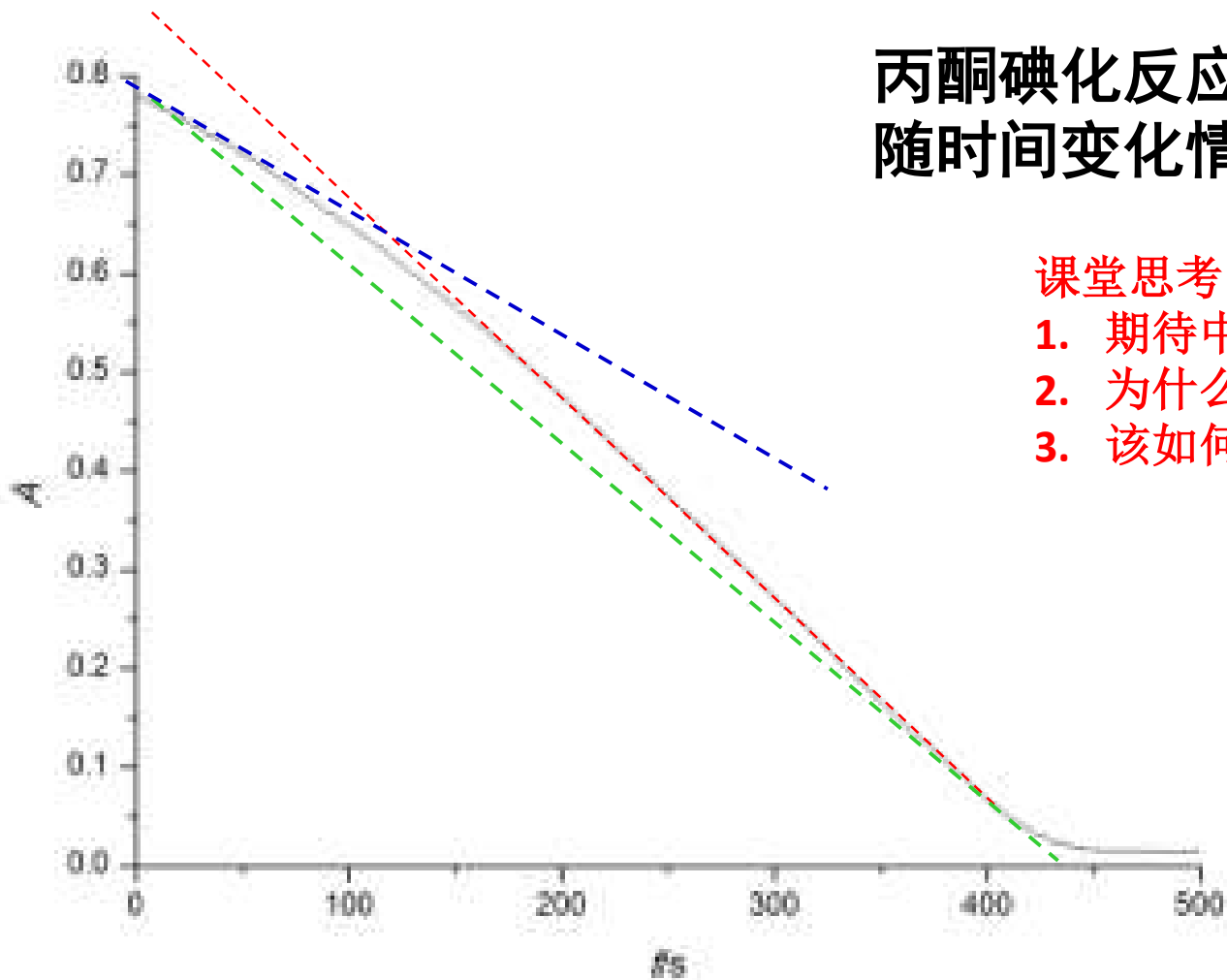
如果条件不明，即使实验结果再符合预期，实验也是失败的。

只有不适当的实验条件，没有错误的实验。

对数据的实时思考与数据筛选

丙酮碘化动力学参数的测定

丙酮碘化反应中吸光度 随时间变化情况



课堂思考：

1. 期待中的曲线的形状？
2. 为什么实测曲线会上凸？
3. 该如何处理数据？

不符合预期时，积极应对

7 收获与建议

本次实验给我留下了非常深刻的印象，我和同组的同学在发现数据线偏离线性关系后提出了各种各样的猜想，我的猜想是溶液温度变化的影响，其他的同学有的猜想是浓度变化的影响，但是很快被我们否决，因为如果浓度随着反应逐渐降低，反应速率应该越来越慢，而实际上反应时加快了。这时另一个同学提出是反应放热导致温度逐渐上升，通过查表我们发现，C-H 键能是 411 kJ/mol ，C-I 键能是 213 kJ/mol ，I-I 键能是 148 kJ/mol ，H-I 键能是 295 kJ/mol 。因此该反应焓变大约为 $+51 \text{ kJ/mol}$ ，反应吸热，因此这个猜想也不成立。还有一个猜想是碘的挥发影响，但是我们把稀释后的碘溶液放置在分光光度计中长时间恒温，发现吸光度并没有明显的下降……最终老师给了一点提示，就是溶液配制过程中有温度的变化，分光光度计中的水浴温度也会低于恒温槽温度，这让我确信数据的偏离确实是温度的影响。然而猜想必须要有证据来说明，因此我在正常实验之外额外采集了两组数据，一个是恒温槽升温过程中吸光度的变化，另一个是在 35°C 下测量溶液 600 s 数据之后紧接着再次测量了 600 s 的数据。通过半天的数据处理，包括拟合函数的选择，对函数的求导，作图等等，终于找到了 4 个有说服力的数据证据，这让我感到十分兴奋，有一种豁然开朗的感觉。总而言之，我觉得我从这个实验中收获到了很多，我学会对数据的处理，对异常情况的思考等等。在最后我也要感谢一下老师的点拨和指导，老师用丰富的经验让我们收获了一个不同寻常的实验体验。

3. 实验报告

实验报告全面体现了：

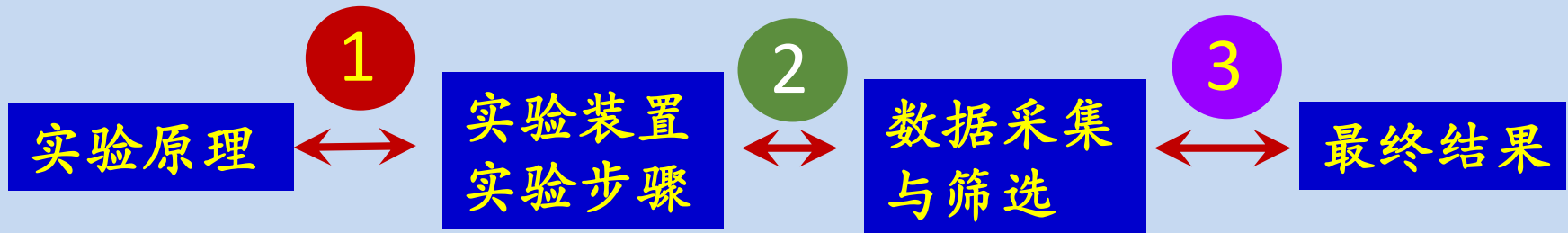
1. 对实验原理、整体思路的理解和掌握；
2. 对装置和操作步骤的理解（实验操作的细致性和目的性）；
3. 对数据的处理能力；

规范、清晰的展示数据

规范、合理的筛选、转化数据

有条理、有针对性的分析数据

实验报告全面覆盖了实验的三个环节



规范、清晰的展示数据

3 结果与讨论

3.1 原始实验数据

3.1.1 恒温槽温度

实验前 20.00 °C，实验后 20.00 °C，平均值为 20.00 °C。

3.1.2 将各组数据导入 Excel，绘图处理，波谷与基线差值为 ΔE ，三次取平均值 ΔE 。数据处理如下：

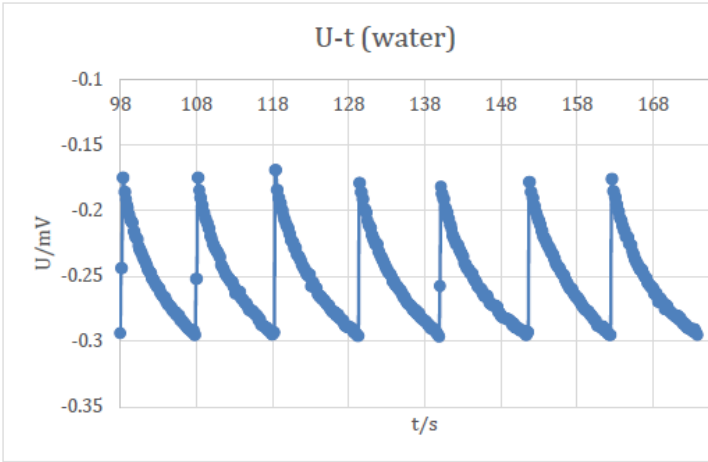
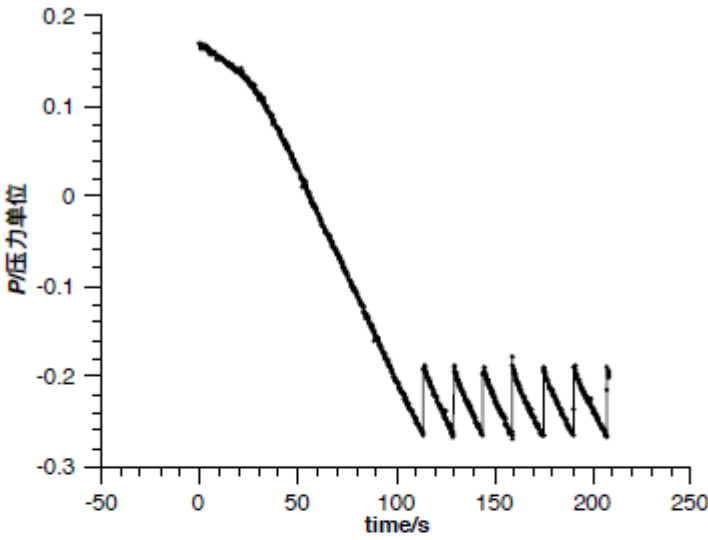


图 2 纯水的实验电压与时间关系图

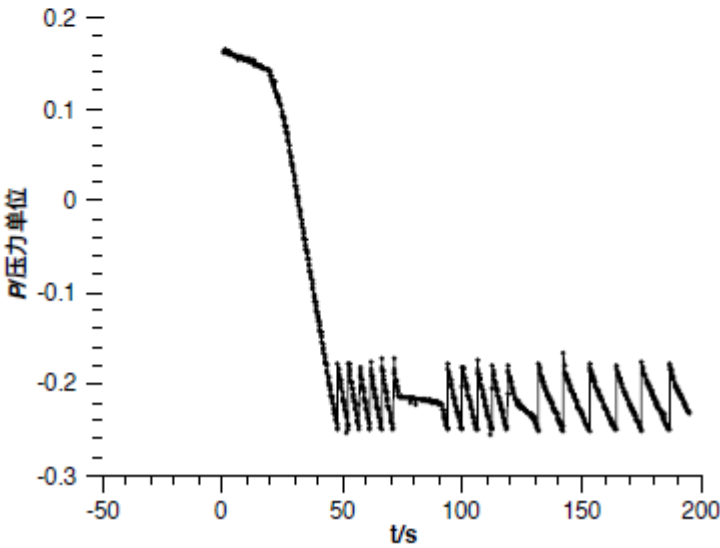
表 1: 纯水的压力端电压差值

压力端点 E_1/mV	压力端点 E_2/mV				Δ
	1	2	3	平均值	
0.0065	-0.2950	-0.2950	-0.2950	-0.2950	



图表 5 0.15 M 正丁醇溶液的压力与时间关系图

6) 0.2 M 正丁醇水溶液



有条理、有针对性、定性、定量分析数据

称量、移液和温度测量所引起的误差中，移液带来的最大，其次是称量，若温度传感器的原理准确则其对于该实验的误差可以视为0。事实上，除了移液会带来溶剂体积的改变，多次加入小冰渣也会引起一定的误差。**实验中注意到冰渣的体积不是非常小，融化后约有1~2滴水体积的大小，实验中共加过5次这样的小冰渣，使溶剂体积增加约为0.25~0.5 mL，不妨取为0.4 mL，从而使计算的摩尔质量偏小 $dM_B/M_B = dV/V = 0.4/25 = 0.016(1.6\%)$ 。该误差远超过前三个的总和。**

实验计算的摩尔质量偏低5.21%，称量、移液和温度测量引起0.2013%，加入冰渣约带来1.6%。此外，实验公式推导的近似性，体系的不均衡也是不可避免的误差来源，其影响可能远大于前四者的总和。（尿素粘在大试管壁也会使计算值偏低，但实验中用肉眼未观察到大试管中附有尿素晶体颗粒在此就不加以阐述了）大试管上部与室内空气（17.1 °C）接触，下部与隔着一层气体的冷阱（-10 °C），内部为温度约为1 °C的液体，温差较大，导致了大试管上下及径向较高的温度梯度，虽然底部有转子在高速转动，但对于这较大的温度梯度不仅也很难保持液体的温度均衡，也可能是造成在曲线相对平衡时温度传感器示数仍反复上下振动的重要原因。

在实验中加入自己设计的步骤：可以通过增加实验新变量，调变实验条件、步骤，改变/拓展实验体系，用不同的思路、方法、装置等。

鼓励自行设计居家实验，要有明确的物理化学原理。

本课程的目标

心态：主动的做实验

1. 通过实验学习物理化学
2. 培养创造新知识、新技术的能力
(观测现象、总结规律(定律)、提出假说并预测)

三、预习报告内容及格式

(手写, 网络学堂提交PDF版)

实验题目

姓名/学号、班级、实验日期

- 1 实验目的/原理 (公式) (可参考教材, 用自己语言、简明扼要说清实验目的、设计思路、及数据处理的思路; 避免长篇摘录教材中的文字、照搬其结构, 或者没有文字, 只堆砌公式)
- 2 实验操作 (见教材和预习文件)
 - 2.1 仪器、器具、药品、实验条件 (见预习文件)
 - 2.2 实验操作步骤或流程框图 (见教材和预习文件, 注意视频资源与我们实验的区别)
 - 2.3 实验中的注意事项
- 3 需要测量/记录的参数、变量
- 4 回答指定思考题, 其它问题也请思考, 在返校后实验时讨论

无预习报告不得进行实验

祝大家学业进步！



化学 张同学：

“每次做实验都有一种感觉，即同学们心中都或多或少有一种**既定的实验结果和规范化的实验操作**，争先恐后的比着谁能更早的做完实验离开实验室，遇到预期之外的结果时往往抱怨运气不好仪器有故障.....学生普遍认为**快速做完实验，拿到漂亮的数据便是完美地完成了实验**，尽可能避免“节外生枝”，去尝试新的可能。

大学是一个给学生“试错”的场所，教学实验也应该给学生更多的自由去探索其感兴趣的东西，让其更清楚地认识到事物的本质。以本实验为例，若按照一般的要求，我们设好仪器、配几个溶液再记几个数据便可以一走了之。但我们也可以适当探索一下插入深度对结果的影响、鼓泡速度对结果的影响（去亲身体验什么叫“过快”，“**10-20 s一个气泡**”是否准确、鼓泡过快会带来哪些影响，而不是直接相信了书本）、管口形状对结果的影响、浓度对信号波形的影响等.....指导老师们需要去引导同学们**勇于“犯错”（当然要有一定的限度）关注细节、大胆思考，而不仅是为了好的结果与分数而轻视了自己貌似“荒唐而不起眼的”的想法。**”