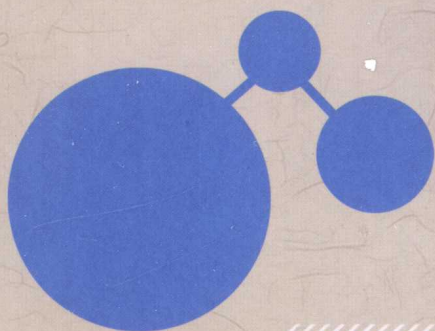




全国高等农林院校“十一五”规划教材
普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套实验教材

物理化学实验

叶 非 主编



 中国农业出版社

全国高等农林院校“十一五”规划教材
普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套实验教材

物理化学实验

叶 非 主编

中国农业出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 / 叶非主编. —北京: 中国农业出版社, 2010. 8

全国高等农林院校“十一五”规划教材. 普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套实验教材

ISBN 978-7-109-14733-1

I. ①物… II. ①叶… III. ①物理化学-化学实验-高等学校-教材 IV. ①064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 123522 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100125)

策划编辑 曾丹霞

文字编辑 崇霞

北京中兴印刷有限公司印刷 新华书店北京发行所发行

2010 年 8 月第 1 版 2010 年 8 月北京第 1 次印刷

开本: 720mm×960mm 1/16 印张: 17.75

字数: 317 千字

定价: 26.00 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

主 编 叶 非

副主编 王清华 王辉宪 赵 军 孙清瑞
杨海燕

参 编 (按姓氏笔画排序)

龙海涛 刘玉琛 刘志明 刘祥华
芦晓芳 姜晖霞

主 审 杜风沛

前 言

本书是全国高等农林院校“十一五”规划教材，是叶非主编的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《物理化学及胶体化学》的配套实验教材。

本书分为绪论、实验技术、实验内容、实验仪器和附录五部分内容。第一部分为绪论，主要介绍物理化学实验的目的、要求和注意事项，物理化学实验的安全知识，实验误差分析，物理化学实验数据的表达与处理，在传统的数据处理方法基础上增添了 Excel 法和 Origin 数据处理法，促进计算机技术在数据处理方面的应用；第二部分为实验技术，介绍了热化学测量技术、压力测量技术和电化学测量技术，使学生了解物理化学实验经常涉及的一些基本实验技术；第三部分为实验内容，共选编了 28 个实验，内容涉及热力学、电化学、动力学、表面及胶体化学和结构化学，以满足不同学校、不同专业的教学需要；第四部分介绍了各种相关实验仪器的构造、原理和使用方法；第五部分为附录，附有物理化学实验常用数据表，便于学生查阅。

为适应物理化学实验内容的发展、实验方法的改进和实验设备的不断更新，本书在各部分内容的介绍方面，注重实验新理念、新方法的融入，注重新旧型号仪器介绍的全面性。在阐述实验的基本理论时，力求体现科学性、严谨性，一些实验中提供了多套可供选择的装置和仪器，可适应不同学校的实验室条件。本书适用于农业院校生命科学、生物技术、食品科学、资源与环境、土壤化学、应

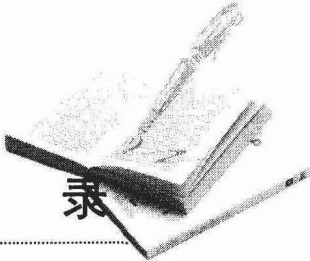
用化学等专业，也可供林业、医学、轻工业、师范等院校使用。

本书由东北农业大学、山西农业大学、湖南农业大学、甘肃农业大学和黑龙江八一农垦大学的 12 位教师共同编写。参加编写的有叶非、杨海燕、刘玉琛（东北农业大学，第一章、第三章 3.1～3.10、附录）；王清华、芦晓芳（山西农业大学，第四章、第三章 3.11～3.13）；王辉宪、姜晖霞、刘祥华（湖南农业大学，第三章 3.20～3.28）；赵军、龙海涛（甘肃农业大学，第三章 3.14～3.19）；孙清瑞、刘志明（黑龙江八一农垦大学，第二章）。教材的初稿经主编、副主编审阅、修改，中国农业大学杜风沛教授仔细审校全稿，最后由主编定稿。

在本次编写过程中，我们尽了自己的最大努力，但限于水平，书中难免会有疏漏或不当之处。我们恳切希望使用本书的同行和读者批评指正。

编 者

2010 年 5 月



目 录

前言

1 绪论	1
1.1 实验目的和要求	1
1.2 误差及其产生的原因	4
1.3 误差和偏差的表示法	6
1.4 测量结果的正确记录及有效数字	10
1.5 物理化学实验数据的表达和处理方法	12
2 实验技术	25
2.1 热化学测量技术	25
2.2 压力测量技术	36
2.3 电化学测量技术	43
3 实验内容	56
I 化学热力学	
3.1 恒温水浴的组装及其性能测试	56
3.2 燃烧热的测定	60
3.3 偏摩尔体积的测定	65
3.4 凝固点降低法测相对分子质量	68
3.5 络合物组成和稳定常数的测定	73
3.6 差热分析	75
3.7 液体的饱和蒸气压的测定	84
3.8 双液系相图的绘制	89

3.9	二组分简单共熔体系相图的绘制	94
3.10	三组分液-液体系相图	97
II 化学动力学		
3.11	蔗糖水解反应速率常数的测定	100
3.12	二级反应——乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	106
3.13	丙酮碘化反应速率常数的测定	110
III 电化学		
3.14	电导法测定弱电解质的电离度	113
3.15	镍在硫酸溶液中的钝化行为	115
3.16	电导滴定	119
3.17	原电池电动势及溶液 pH 的测定	122
3.18	电动势与温度关系的测定	128
3.19	离子选择性电极的测试和应用	132
IV 表面及胶体化学		
3.20	液体表面张力的测定——最大气泡法	136
3.21	比表面的测定——溶液吸附法	141
3.22	表面活性剂临界胶束浓度的测定	144
3.23	胶体的制备及电泳	146
3.24	黏度法测定高分子化合物的相对分子质量	150
3.25	牛奶中酪蛋白和乳糖的分离及检测	157
3.26	凝胶的制备和性质及单分子膜	160
V 结构化学		
3.27	偶极矩的测定	166
3.28	磁化率的测定	172
4	实验仪器	178
4.1	NTY-3A 型数字式温度计	178
4.2	SYP 型玻璃恒温水浴	179
4.3	温差测量仪	181
4.4	压力计	185
4.5	数显氧弹式量热计	190
4.6	凝固点测定仪	196
4.7	旋片式机械真空泵	198
4.8	液体黏度计	200

4.9 差热仪	203
4.10 阿贝折射仪	210
4.11 旋光仪	216
4.12 分光光度计	224
4.13 电导率测量仪器	228
4.14 电位差计	232
4.15 酸度计	239
4.16 PCM-1A 型精密电容测量仪	246
4.17 MR-1 型磁天平	248
4.18 ZR-DX 金属相图实验装置	250
附录	253
附录 I 国际单位制 (SI) 和基本常数	253
附录 II 常用的单位换算	255
附录 III 物理化学实验常用数据表	256
主要参考文献	272

1.1.2.2 实验过程

(1) 进入实验室后到指定的实验台，先按仪器使用登记表核对仪器，如有短缺或损坏，应立刻声明，以便补充或修理。

(2) 不了解仪器使用方法时，应主动请教师指导，不得擅自乱试或拆卸。仪器装置和线路安装好后，须经教师检查无误后，才能接通电源进行实验。

(3) 严格按操作规程进行操作，不得随意改动，若确有改动的必要，须事先取得教师的同意。

(4) 损坏仪器，应立即报告指导教师。

(5) 在实验过程中要始终认真地观察现象，记录数据，分析和思考问题。遇有异常现象应立即找教师一起分析原因。

(6) 节约药品和蒸馏水并随时保持仪器和桌面整齐清洁；酸碱等腐蚀性药品不得沾在仪器上，若有玷污应立即擦净；仪器应摆放整齐合理，公用仪器、药品、工具等用完后立即归还，不得把仪器药品携出实验室外。

(7) 要保持实验室安静，不得高声说话；保持实验室整洁，不得乱扔纸屑等杂物；要听从实验室工作人员的指挥，尊重教师的指导。

(8) 实验完毕，应先填好原始数据登记表并交教师审查合格后，再拆实验装置；如不合格，需补做或重做。

(9) 仪器整理好后，在仪器使用登记表上写明仪器使用情况并签名，经教师检查签名后方可离开实验室。

1.1.2.3 实验数据的记录

(1) 养成良好的实验记录习惯和学习正确的数据记录方法是培养研究工作能力的重要一环，禁止伪造数据或凑数据的不良行为。

(2) 记下所用仪器的型号、编号；化学药品的名称、分子式、来源、级别；记下贮备液的浓度及用于实验的溶液的浓度。

(3) 所有实验数据，包括文献资料查阅的数据都应该直接记在记录本中，并要正确标明数据的符号与单位，尽可能以表格的形式表示。

(4) 仪器的记录（如光谱、色谱的记录图纸），如果大小合适可以贴进或装订入记录本。

(5) 记录数据要求完整、准确、整齐、清楚和条理分明。所有数据应直接记在记录本上，不要只拣好的记或随意涂改，如果确需校正，可在不正确的数据上画一条线，以便识别是否舍弃，然后在原地方或旁边直接写上正确的数

据。在任何时候都不得撕去记录本的页面。不得用铅笔或红笔记录，不要将任何数据写在小纸片上或者再抄一遍。

1.1.2.4 实验及安全注意事项

(1) 按时进入实验室进行实验，爱护实验仪器设备，在不知道仪器的使用方法时不得乱动仪器。

(2) 仪器设备安装完毕或连接线路后，必须经教师检查，才能接通电源，开始实验。

(3) 要按实验内容及有关附录中的规定使用仪器，以免损坏。未经教师允许不得擅自改变操作方法。实验中仪器出现故障应及时报告教师，在教师指导下进行处理。

(4) 公用仪器、试剂用完后不要随意变更原有位置。

(5) 仪器破损须及时报告教师，进行登记，按学校有关规定处理。实验完毕应按规定将所用仪器设备洗刷干净，排放整齐。

(6) 注意实验室用电、防火、防毒等方面的安全。在实验室内不得吸烟、大声喧哗及打闹。每次实验完毕，每位学生负责打扫其实验桌面的卫生，值日生负责打扫全实验室卫生。

(7) 实验完毕后，将实验数据记录交教师检查，合格后方可结束实验。

(8) 实验结束后，要清点、核对仪器，清理实验台面，关闭水源和电源。

1.1.2.5 实验报告的写作

实验报告是总结和评价实验工作的依据。实验报告的写作是学生分析、归纳、总结实验数据，讨论实验结果的意义，把实验获得的感性认识上升为理性认识的过程，也是训练学生文字表达能力的一个环节。因此，实验报告是整个物理化学实验中一个重要的组成部分，要求学生在书写报告过程中能开动脑筋、钻研问题、耐心计算，要字迹清楚、文字通顺、条理分明。处理数据应每人独立进行，报告要真实反映实验结果，实验报告在规定时间内交给指导教师，不按时交报告者不准做新实验。

实验报告内容包括：实验目的、实验设计基本原理、方法简述、原始数据、数据处理、误差计算、实验讨论并附上所作的图。实验讨论部分主要结合实验现象及发现的问题，讨论误差的主要来源，对实验中发现的某些现象作出解释，提出对实验方法、使用的仪器及操作方法的改进意见，不应以简单的问题代替讨论。实验报告必须个人独立完成。

物理化学实验报告报告格式：

物理化学实验报告			
实验题目：×××××			
专业：	班级：	实验者：	
实验日期：	室温：	大气压：	指导老师：
一、实验目的 二、实验原理 三、实验方法 四、数据与数据处理 五、结果的分析 六、问题的讨论			

实验报告书写注意事项：

(1) 实验目的、原理与测量方法要重点突出，简明扼要，不要重抄实验讲义，而应将讲义的内容用自己的语言表达出来。实验步骤的每一步可用箭号表示。

(2) 实验数据应按“误差及数据处理”中的各项规定尽可能采用表格形式记录，手工作图必须用坐标纸，标明图名及坐标轴符号、单位。结果处理部分必须写出计算公式，注明公式中已知常数的数值，整个报告所用公式应连续地编号。

(3) 对一些只需定性地分析误差原因的实验报告，对结果的分析这一条可并入问题讨论，不必另立一条。

(4) 问题讨论一般包括实验结果的误差分析，实验过程中异常现象的分析和解释，对实验方法、操作步骤、仪器装置等进一步改进的意见。

(5) 实验报告采用统一的实验报告纸，页面各边须有适当空格，各页必须钉在一起，图纸应贴在报告纸上，字迹要清楚，须用钢笔或圆珠笔书写实验报告。

1.2 误差及其产生的原因

在科学实验中，由于科学水平的限制和认识能力之不足，不论使用的仪器如何精密，方法多么完善，实验者何等细心，所得结果都不会完全一致。在实

验研究工作中,任何一种测量,常在一定范围内波动,存在一定的误差或偏差。严格说来,误差是指测量值与真实值之差值。

根据误差的性质及其产生的原因,可将误差分为系统误差和偶然误差。

1.2.1 系统误差

系统误差是由于测量中未发觉或未确认的固定因素所引起的。其特点是这些因素对结果的影响永远朝一个方向偏离,在同一实验中其大小和符号完全相同,如恒偏大、恒偏小等。当实验条件一经确定,系统误差就获得了一个客观上的定值,多次测量也不能减弱它的影响。

通常引起系统误差的原因有:

(1) 仪器不良。如刻度不准、砝码未经校正、热电偶氧化、气压表的真空不十分完善等,这类误差可通过与标准仪器校准的方法来校正。

(2) 试剂不良。由于试剂中杂质的存在,有时会给结果带来极大的影响。可见试剂的提纯是十分必要的。

(3) 测量方法本身的限制。如根据理想气体方程式测量蒸气的分子质量时,由于实际气体对理想气体的偏差,用外推法求得的分子质量总较实际的分子质量偏大。可通过不同的实验方法,改变实验条件来校正。

(4) 实验条件不同。如温度、压力、酸度、浓度、湿度等条件的改变。

(5) 计算公式本身未考虑到影响结果的全部因素。如称量时未考虑空气的浮力,气压计读数未加校正等。

(6) 个人的习惯与偏向。如读数偏高或偏低,对某颜色辨别能力较迟钝等。

系统误差决定测量结果的准确度。系统误差越小,结果越准确,增加测量次数不可能消除系统误差,必须通过采用不同的实验方法、改变实验条件、更换仪器和药品等方法来检查确定有无系统误差存在,确定是什么原因引起的,然后设法将其消除或使之减少。因此,单凭一种实验方法往往不可能得到十分可靠的结果,只有不同实验者,用不同方法,不同仪器得到相符的数据,才可认为已基本消除系统误差。

1.2.2 偶然误差

偶然误差是一系列测量数据中每一观测值对平均值的偏差。偶然误差又称随机误差,它是由一些随机的偶然原因造成的,是不可预测但具有抵偿性的误

差。例如，测量时环境的温度、湿度和气压的微小变化，这些不可避免的偶然原因，都会使测量结果在一定范围内波动。由于偶然误差是由一些不确定的偶然因素造成的，所以误差的大小及正负并不确定。偶然误差完全服从统计规律，误差的大小和正负误差的出现，完全由概率决定，因此偶然误差与测量的次数有关，随着测量次数的增加，偶然误差的算术平均值将逐渐接近于零。

由此看来系统误差与偶然误差服从的规律是根本不同的。因此要想克服它们应采取不同的办法。但是，在实际工作中系统误差与偶然误差的界限并不容易划清，极易混淆。往往在一种场合下讨论的是系统误差，而在另一种场合下则转变为偶然误差。这里起决定作用的是考察的测量系统（或称测量组合）的选择。由于测量组合的改变，本来认为是系统误差的数值可以变为偶然误差，而测量组合的选择是随意的。

例如，用一有故障的测微器测量某一零件的半径，那么由于测微器的不准确所引起的误差是固定的系统误差。如果我们要考察的是工厂生产的某一批测微器的质量，那么上述该测微器是此批产品中的一把，它的误差值对这批测微器组的平均值而言又是偶然误差了。

又如，在某一温度下测量氯化钾在水中的溶解度，此时温度的波动对此测量组合引起的误差是偶然误差，因为温度上下跳动使每次溶解度的测量值不可能完全重复。但是如果测定是在严格的温度下进行的，那么温度引起的误差就可能是系统误差，因而必须作温度的校正。

由于实验者的粗心或操作不正确造成的差错称为过失，过失不属于误差讨论的范畴。如读错数据、记错数据、算错数据、加错试剂等。只要实验者仔细小心，过失完全可以避免。

1.3 误差和偏差的表示法

1.3.1 误差的表示方法

误差可用绝对误差和相对误差表示。

1.3.1.1 绝对误差

绝对误差是指测定值（ x ）与真实值（ x_T ）之间的差值，即

$$E = x - x_T$$

式中， E 代表绝对误差； x 代表测定值； x_T 代表真实值。

当 E 为正值时, 表示测定值比真实值大; 如果 E 为负值, 表示测定值偏低。 E 的绝对值越小, 说明测定值与真实值越接近, 分析准确度越高; 反之, 误差越大, 准确度越低。

1.3.1.2 相对误差

相对误差是指绝对误差在真实值中所占的百分率, 用 E_r 表示, 即

$$E_r = \frac{E}{x_T} \times 100\%$$

由于相对误差反映的是误差在真实值中所占的比例, 因此, 用相对误差表示分析结果的准确度更具有实际意义。

1.3.2 偏差的表示方法

偏差是指各单次测量值与平均值之间的差值。偏差可用绝对偏差、相对偏差、相对平均偏差、标准偏差 (或变异系数) 来表示。

1.3.2.1 绝对偏差和相对偏差

绝对偏差是指单次测定值 (x) 与平均值 ($\bar{x}$) 之间的差值, 用 d 表示, 即

$$d = x - \bar{x}$$

相对偏差是指绝对偏差在平均值中所占的百分率, 即

$$d_r = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\%$$

若有一组测定数据为 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 其平均值 $\bar{x}$ 为

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

则有

$$n\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i$$

各单次测定值的绝对偏差为 $d_i = x_i - \bar{x}$ 。在这些偏差 d_i 中, 必然有一部分为正偏差, 一部分为负偏差, 还有一部分为零, 如果将各单次测定值偏差相加, 则有

$$\sum_{i=1}^n d_i = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) = \sum_{i=1}^n x_i - n\bar{x} = 0$$

因此, 不能用偏差的代数和来衡量一组分析数据间相互复合的程度, 通常用平

均偏差、相对平均偏差来衡量。

1.3.2.2 平均偏差和相对平均偏差

平均偏差是指单次测定偏差的绝对值的平均值，用 $\bar{d}$ 表示，即

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i|$$

相对平均偏差
$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

若有甲、乙两组数据：

甲组 2.0 2.1 1.8 2.2 2.3 1.7 1.7 1.6 2.4

$$\bar{d}_{\text{甲}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = 0.24$$

乙组 2.0 2.0 1.9 2.1 2.1 1.8 1.8 1.3 2.9

$$\bar{d}_{\text{乙}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = 0.24$$

1.3.2.3 标准偏差和相对标准偏差

在数理统计学中，将考察对象的全体称为总体，从总体中随机抽出的任意一组数据称为样本，这组数据的数目 N 称为样本大小（或称容量）。总体平均值用 μ 表示。没有系统误差时， μ 即为总体的真值 x_T 。总体的分散程度用总体标准偏差来衡量，用符号 σ 表示。但通常只能获得少量数据，即 $N < 20$ 。样本平均值用 $\bar{x}$ 表示，样本的分散程度用样本标准偏差 S 衡量。可以用样本平均值、样本标准偏差估算总体平均值区间。遇到少量数据的情况，广泛采用标准偏差来衡量数据的分散程度，并将样本标准偏差简称为标准偏差。样本标准偏差的计算公式为

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

式中， n 为测定次数； $(n-1)$ 是能用于计算一组测定值分散程度的独立偏差的数目，称为自由度。

用标准偏差不仅可以避免单次测定偏差相加时正负相互抵消，还由于对单次测定的偏差 $(x - \bar{x})$ 加以平方，使大的偏差能更显著地反映出来，因而能更好地说明数据的分散程度。例如，上例中甲、乙两组数据的标准偏差分别为

$$S_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.28$$

$$S_{\text{乙}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.40$$

可见，甲组数据的分散程度较小。

相对标准偏差（RSD）又称变异系数，是指 n 次测定的标准偏差在平均值中所占的百分率。

$$\text{RSD} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

实际工作中，经常用平均值来表示分析结果。和偶然误差一样，各组测定值的平均值的分布也符合统计规律，而平均值的分散程度就用平均值的标准偏差来表示。对有限组次的测定，平均值的标准偏差 $S_{\bar{x}}$ 和样本标准偏差 S 之间关系为

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

1.3.2.4 准确度与精密度

准确度是指分析结果与真实值之间的接近程度。准确度的高低主要受系统误差的影响，可用误差的大小来衡量，误差越小，测定值的准确度越高。

精密度是指各次测定值之间相互接近的程度。精密度的高低受偶然误差的影响，可用偏差来衡量。实际工作中，分析工作者在同一条件下平行测定几次，如果几次测定值比较接近，说明分析结果精密度高。但是，必须在消除系统误差的前提下，考虑偶然误差的影响，才能对分析结果的可靠性作出正确的评价。

在分析化学中，有时用重复性和再现性表示不同情况下的精密度，重复性表示同一分析人员在相同条件下所得分析结果的精密度；再现性表示不同分析人员或不同实验室在各自条件下所得分析结果的精密度。

准确度高一定需要精密度高，但由于系统误差的存在，精密度高不一定准确度高。精密度是保证准确度的先决条件。精密度低说明测定结果不可靠，虽然多次测定的正偏差与负偏差可以相互抵消，但已失去保证准确度的前提，其准确度当然不会高。

计算平均误差的优点是计算简便，但它往往掩盖了质量不高的测量。标准偏差对一组测量中的较大误差或较小误差感觉比较灵敏，能表征测量精密度，故在近代科学实验中广为采用，把它作为评价测量精密度的标准。