

石油化工中等专业学校统编教材

物理化学实验

吴肇亮 主编

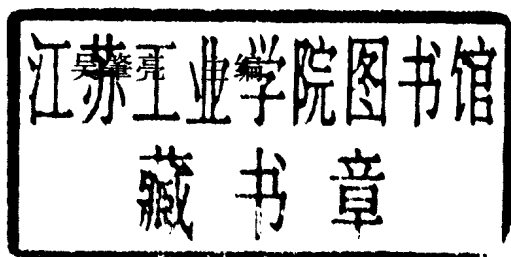


中国石化出版社

33
4

石油化工中等专业学校统编教材

物理化学实验



中国石化出版社

内 容 提 要

本书为石油化工中等专业学校统编教材,是与《物理化学》教材相配套的实验用书。全书包括三个部分。第一部分为实验数据处理和误差分析方法;第二部分精选了十四个具有代表性的实验;第三部分为附录。本书适合于石油化工类、化工类、应用化学类中等专业学校作为物理化学实验教学、参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/吴肇亮主编.-北京:中国石化出版社,1995.7(2000.2重印) 石油化工中等专业学校统编教材
ISBN 7-80043-568-7

I. 物… II. 吴… III. 物理化学—化学实验—专业学校—教材 IV. 064—33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 04110 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

海丰印刷厂排版

迪鑫印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 32 开本 4.25 印张 94 千字印 4001—6000

1995 年 7 月第 1 版 2000 年 3 月第 2 次印刷

定价:5.50 元

前 言

本教材是在中国石油化工总公司教育处领导下，由中国石化总公司普通中专有机化工专业教学指导组组织编写的、与《物理化学》教材相配套的《物理化学实验》中专教材。在1992年有机化工专业指导组年会上，通过了物理化学实验编写大纲。

本教材由富有多年物理化学教学经验的石油大学吴肇亮教授任主编，参加编写的人员有兰州石油学校的孙金禄、赵宏林、马利海，济南石化经济学校的党文修、俞伯铭。本书主要参考了石油大学出版社1990年出版的，由吴肇亮、蔺五正、杨国华、孙在春编写的《物理化学实验》一书。

全书包括三个部分。第一部分测量误差及数据处理，主要介绍物理化学实验中常用的数据处理及误差分析方法。第二部分实验，共编入了14个具有代表性的实验。编者既考虑到了“大纲”的要求，又考虑到了为各学校提供选择余地的需要。第三部分附录，介绍常用仪器的原理、结构和使用方法。

1994年8月在天津召开了本实验教材的审稿会，中国石化总公司各中等专科学校审定了此稿。主审为天津石油化工学校安邦继高级讲师，参加审稿的有兰州石油学校龙瑞、赵宏林老师，天津石油化工学校周百揆、傅梅书老师，广东石油学校蔡洁老师，济南石化经济学校隋从容老师，以及兰州化工学校、上海金山石油学校、北京燕山石化学校、岳阳石化

学校等校有关教师。他们对本教材的编写给予了大力支持，在此深表感谢。

中国石化总公司有机化工专业教学指导组

1994年9月 天津大港

目 录

一、绪言	1
二、误差和实验数据处理	3
三、实验	22
实验一 恒温槽的安装和性能测定	22
实验二 燃烧热的测定	28
实验三 中和热测定	35
实验四 液体饱和蒸气压的测定	41
实验五 凝固点降低法测摩尔质量	46
实验六 二元液系沸点-组成相图的绘制	51
实验七 液相反应平衡常数的测定	57
实验八 碘和碘离子反应平衡常数测定	62
实验九 液体表面张力的测定	66
实验十 弱电解质溶液摩尔电导率的测定	71
实验十一 原电池电动势的测定	76
实验十二 蔗糖水解反应速率常数测定	85
实验十三 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	90
实验十四 溶胶制备与性质	95
四、附录	100
附录一 大气压力计	100
附录二 贝克曼温度计	105
附录三 阿贝折光仪	108
附录四 分光光度计	114

附录五	旋光仪的原理及使用方法·····	120
五、附表	·····	125
附表一	国际相对原子质量表·····	125
附表二	水的饱和蒸气压·····	127
附表三	水的表面张力·····	127
附表四	水的折射率·····	128
附表五	水的气化热·····	128

一、绪 言

物理化学实验是一门基础化学实验课。其目的是了解物理化学的研究方法，学习物理化学实验所涉及的实验技能，巩固前修课实验中学过的技能，训练观察现象、正确记录实验数据、用各种常用方法处理实验数据的能力；学习分析和表达实验误差的方法；验证物理化学某些理论的正确性，加深对物理化学原理的理解；同时通过物理化学实验培养严肃、认真的科学态度和严格、细致的工作作风。

为了达到上述学习目的，为了培养良好的实验工作习惯，为了保证国家财产及人身安全，在实验课中必须做到如下各点要求：

1. 实验前学生必须认真预习，阅读实验教材内容及有关附录，掌握实验所依据的基本理论。明确需要进行测量、记录的数据，了解所用仪器的性能和使用方法。思考实验教材中提出的思考题。对预习情况教师要进行检查，不合要求者不允许进行实验。

2. 实验时要认真操作，严格控制实验条件，仔细观察实验现象，按要求正确记录原始数据。实验结束后，必须将原始记录交教师审阅。实验后认真进行数据处理，书写实验报告。

3. 进入实验室后，要爱护实验仪器和设备，不懂使用方法不得乱动仪器。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。在使用仪器时，必

须按实验教材或附录中的规定操作，以免损坏仪器。当实验中仪器出现故障或发生损坏时，必须及时报告教师。实验完毕后应按规定将所用仪器设备清洗干净，摆放整齐。

4. 必须注意实验室用电、防火、防爆、防毒等方面的安全。在实验室内不得吸烟、大声喧哗及打闹，保持实验室安静。每次实验完毕，做好桌面及地面的清洁工作，关好水、电。

二、误差和实验数据处理

物理化学实验是物理化学学科的重要组成部分。它运用物理及化学的实验方法和技术，研究物质的性质、相态变化和相互间化学变化的规律，观察物理化学的实验现象，测定物理化学常数。在实验研究工作中，一方面要研究实验方案，选择适当的测量方法，进行各物理量的直接测量；另一方面还必须将直接测量值进行整理、归纳，计算一些间接测量值，以寻求被研究的变量间的规律。不论是测量工作，还是数据处理工作，树立正确的误差概念是十分必要的。应该说，一个实验工作者具有正确表达实验结果及处理数据的能力和具有精细地进行实验工作的本领，是同等重要的。

（一）基本概念

1. 直接测量和间接测量

直接测量是利用测量仪器对某物理量进行的测量，测量结果直接用实验数据表达。例如，用尺测量长度，用天平测量质量，用滴定管测量液体体积等。

间接测量是指根据若干个直接测量结果，通过某些方程式的计算，得到所求量的测量。例如，用直接测量的质量与体积计算得到液体的密度。物理化学实验所求结果大都要由间接测量而得，如摩尔质量、化学反应热、化学平衡常数、反应速率常数等测定都是间接测量。

2. 误差

在实际测量过程中，由于受测量工具、测量方法、测量

条件及测量者的主观因素等方面的影响，测量结果和真值之间总是存在或大或小的差值。测量值和真值之差值，被称为误差，或绝对误差。误差反映了测量值偏离被测物理量真值的程度。误差越小，测量值越接近真值。

由于任何测量都有误差，一般情况下真值是得不到的，常用高精度测量值、多次测量结果的算术平均值、或用文献手册所载的公认值代替真值。

3. 准确度和精密度

准确度表示测量值和真值的接近程度，反映测量结果的正确性。精密度表示同一物理量多次测量结果的彼此符合程度，反映测量结果的重复性和再现性。它们是表示测量结果可靠程度的两个不同的概念。精密度高的测量结果，多次测量重复性好，但并不一定准确度高，可能与真值有较大的偏差。这是由于相同的因素引起恒定误差所致。准确度高的测量结果必须有好的精密度来保证，否则，精密度不高说明测量值本身就不可靠，当然不能说准确度高。

（二）误差的来源和分类

根据误差的来源及性质，可将误差分为系统误差、偶然误差和过失误差三类。

1. 系统误差

这种误差是由于一定原因引起的。它对测量结果的影响是固定的或是有规律变化的。它使测量结果总是偏向一方，即总是偏大或偏小。这类误差的数值或是基本不变，或是按一定规律变化。因而，在多数情况下，它们对测量结果的影响可以用修正值来消除。

系统误差按产生原因的不同可分类如下：

（1）仪器误差：这是由于仪器结构上的缺陷引起的，

如天平砝码不准确，气压计的真空度不高，仪器刻度划分不准确等。这类误差可用标定的方法加以校正。

(2) 试剂误差：它是在化学实验中，所用试剂纯度不够而引起的误差。在某些情况下，试剂所含杂质可能给实验结果带来严重影响。消除这类误差的方法是换用纯度合乎要求的试剂。

(3) 方法误差：这是由于实验方法的理论依据有缺点而引起。例如，根据理想气体状态方程测定气体摩尔质量时，由于实际气体对理想气体的偏差，使所得摩尔质量有误差。只有用多种方法测量同一物理量，所得数据相一致时，才可认为方法误差已基本消除，结果是可靠的。

(4) 个人误差：这是由于测量者的习惯或主观因素引起的误差。如观测某一信号的时间总是滞后，读取仪器示值时眼睛位置总是偏向一边，判定滴定终点的颜色各人不同等。

(5) 环境误差：它是由于实验过程中外界温度、压力、湿度等变化引起的误差。若使用恒温槽可以减小由于环境温度变化所引起的误差，但事实上恒温槽的温度并不完全恒定，而且由于传热引起的温差总是存在的，不可能完全消除环境温度的影响。环境的其他因素如压力、湿度的影响同样不可能完全消除。

因为系统误差的数值可能比较大，所以必须消除系统误差的影响，才能有效地提高测量的精度。实验工作者的重要任务之一就是发现系统误差的存在，找出系统误差的来源，选择有效的消除或减小系统误差的办法。

2. 偶然误差

即使系统误差已被修正，在同一条件下对某一个量进行

多次重复测量时，多次测量值之间仍会存在微小的差异。这些差异是由于一些暂时未能掌握的或不便掌握的微小因素所引起的，这类差异称为偶然误差。这类误差的出现没有确定的规律，即前一次测量误差出现后，不能预料下一次测量误差的大小和方向，但就其总体而言，具有统计规律性。

若对一个物理量 S 做了多次测量，测量值分布在一定数值范围内。若将此数值范围分成若干等分，每个间隔值为 ΔS ，将多次测量结果在每一个测量范围 $S_i \rightarrow S_i + \Delta S$ 中出现的次数 ΔN_i ，对 S_i 做图，得图1所示的直方图。当测量次数足够多， ΔS 足够小时，可得一条曲线。如果系统误差已被消除，则曲线的最高点所对应的 S_i 值为 S_0 ，它等于真值。由图1看出：

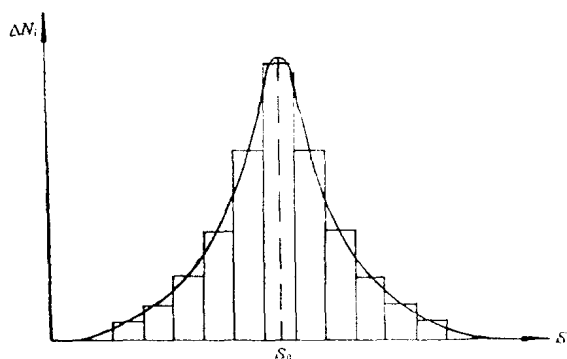


图1 偶然误差分布

- (1) 同样大小的正误差和负误差的出现次数相等；
- (2) 测量结果中误差小的值出现次数多，误差大的值出现次数少。

偶然误差的这种分布称为正态分布。多数测量的偶然误差是服从这种规律的。正是由于偶然误差中出现正负误差的

机会相同，故人们常用多次测量结果的算术平均值做为最接近真值的测量结果。

3. 过失误差

这种误差实际上是由实验者的过失引起的偏差，如配错溶液、读错或写错数据。若在实验中发现过失，应及时将其测量结果舍弃，重新测量。

系统误差和过失误差是可以设法避免或减小的，而偶然误差则不能消除，因此，最佳实验结果应仅含有微小的偶然误差。

(三) 误差的表示方法

1. 绝对误差与相对误差

误差可以用绝对误差和相对误差来表示。它们都是测量值准确度的度量，误差绝对值越小，测量值的准确度越高。绝对误差等于测量值减真值，它具有与测量值相同的单位。相对误差等于测量值的绝对误差在真值中所占的分数或百分数，它是无量纲。

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}}$$

绝对误差可以评定测量值与真值的偏差大小。例如，用分析天平称量两个样品的质量，测量值分别为 1.0001g 及 0.1001g，若真值分别为 1.0000g 及 0.1000g，则它们的绝对误差都是 0.0001g，说明与真值偏离了相同的值。但它们的相对误差分别为 0.01% 及 0.1%，相差 10 倍，说明前一样品测量准确度更高。由此可看出相对误差更能科学地评定测量的准确程度。此外，相对误差可以比较不同物理量测定的准确度大小，而绝对误差则不能。

计算误差时都需要用到真值，物理化学实验中常将文献值、手册值做为真值，有时也用更精确的仪器测量值，或用更精确的方法测量的结果做为真值。

2. 多次测量的误差表示法

有些物理量在实验中可对同一量值进行多次等精度重复测量。由于偶然误差的存在，每个测量值一般都不相同，它们围绕着这组测量结果的算术平均值有一定的分散。这个分散程度说明了单次测量值的不可靠性，故有必要找一个数值作为这组测量值中单次测量值不可靠性的评定标准。

若对一真值为 S_0 的物理量做了 n 次测量。在消除系统误差后， n 次测量结果分别为 S_i ($i=1, 2, \dots, n$)。由于真值 S_0 常不可知，可用所有 S_i 值的算术平均值 $\bar{S}$ 代替。

$$\bar{S} = \frac{S_1 + S_2 + \dots + S_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i$$

为了反映 n 次测量的精密度和准确度，常用以下几个概念：

$$\text{平均误差} \quad \delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |S_i - \bar{S}|$$

$$\text{相对平均误差} \quad \delta_{\text{相对}} = \frac{\delta}{\bar{S}}$$

$$\text{标准误差} \quad \sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}$$

$$\text{相对标准误差} \quad \sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{S}}$$

平均误差和标准误差都可以表示测量结果的精密度。平均误差或标准误差越小，精密度越高。实验结果可以表示为

$$\bar{S} \pm \delta \quad \text{或} \quad \bar{S} \pm \sigma$$

由于偶然误差服从正态分布规律，标准误差比平均误差能更好地体现测量的精密度。在标准误差计算中，单次测量误差平方以后，更突出了较大误差的作用。因此，标准误差小，说明单次测量的可靠性大，测量精度高。标准误差可以作为单次测量不可靠性的评价标准。例如，两个学生甲、乙对同一试样的分析结果如下表所示：

甲				乙			
i	S_i	$ S_i - \bar{S} $	$(S_i - \bar{S})^2$	i	S_i	$ S_i - \bar{S} $	$(S_i - \bar{S})^2$
1	257.6	2.6	6.76	1	256.1	1.01	1.21
2	257.4	2.4	5.76	2	255.0	0	0
3	253.0	2.0	4.00	3	258.9	3.9	15.21
4	253.5	1.5	2.25	4	250.2	4.8	23.04
5	253.5	1.5	2.25	5	254.8	0.2	0.04
Σ	1275.0	10.0	21.02	Σ	1275.0	10.0	39.53
	$\bar{S}=255.0$	$\delta=2.0$	$\sigma=2.3$		$\bar{S}=255.0$	$\delta=2.0$	$\sigma=3.1$

从表中数据可知，甲的测量精密度比乙高。但两人的平均误差都是2.0，而标准误差却分别为2.3及3.1。所以准确地表示测量精密度应使用标准误差。由于标准误差的计算比较繁琐，常用平均误差表示精密度，尤其是测量次数很少时。

有时也用相对平均误差或相对标准误差表示测量结果的精密度。

(四) 有效数字

任何直接或间接测量值的有效数字都说明其准确度，一般最后一位有效数字是可疑数字，前面各位均为可靠数字。

因此不论是读取、记录实验数据还是进行实验数据处理，正确取舍有效数字都是十分重要的。

一个数从左边第一位不为零的数字至最后一位数字称为有效数字。一般情况下，数中小数点位于有效数字之间或最后时，此数字可直接表示，否则用科学记数法表示。科学记数法的 10^n 不是有效数字。

读取直接测量值时，根据测量仪器示数部分的刻度读出数值的可靠数字，再由刻度间估计一位可疑数字。如某个温度测量值为 12.0°C ，表示它是用 1° 分度温度计测量的，最后一位“0”是根据水银柱在刻度间的位置估计的。而 12.00°C 是用 0.1° 分度温度计测量的，可以认为其读数误差为 $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ 或 $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ 。

在数值运算中有效数字保留规则简述如下：

(1) 加减运算：运算结果只保留第一位可疑数字，第二位可疑数字四舍五入，后面各位舍弃。例如：

$$19.3(5) + 3.24(5) - 20.1(0) = 2.4(9)(5)$$

取2.50，式中（ ）内数字为可疑数字。

(2) 乘除运算：计算结果有效数字位数与各因数中有效数字位数最少者相同。如果因数中有效数字位数最少者的首位数大于或等于8时，计算结果可多取一位有效数字。例如：

$$\frac{5.32 \times 2.3}{28.00} = 0.44$$

$$\frac{2.430 \times 0.0601}{8.1} = 1.80 \times 10^{-2}$$

(3) 对数及指数运算：对数尾数的有效数字应与真数的有效数字位数相同。例如：