

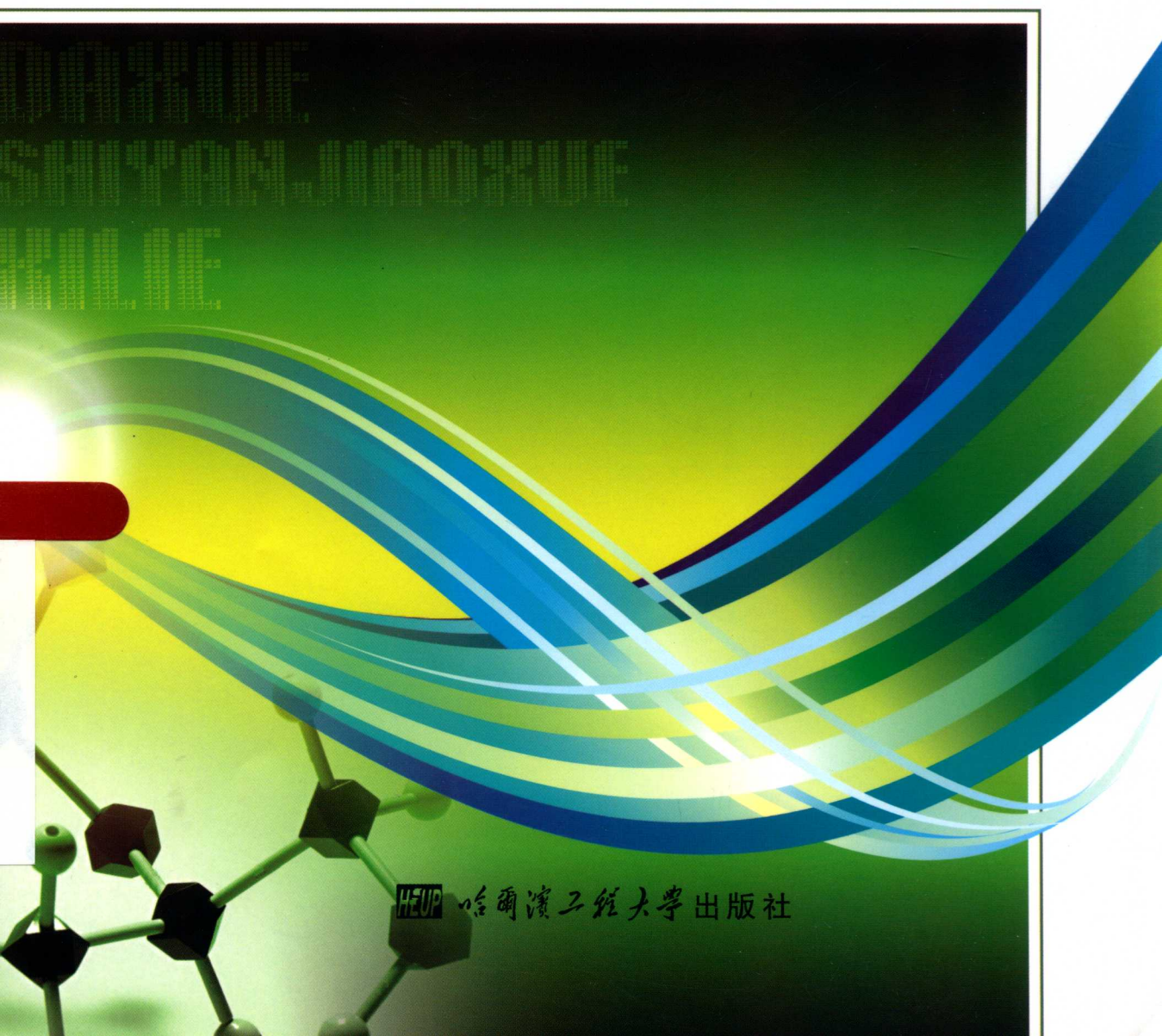


大学实验教学系列
DAXUESHIYANJIAOXUEXILIE

物理化学实验

编著 朱春玲 刘岩峰 刘 琦

主审 王 君



HEUP

哈尔滨工程大学出版社

014056568

064-33
115



大学实验教学系列
DAXUESHIYANJIAOXUEXILIE

物理化学实验

编著 朱春玲 刘岩峰 刘 琦

主审 王 君



北航

C1741457

HEUP 哈尔滨工程大学出版社

064-33
115

内 容 简 介

物理化学实验课是化工及相关材料专业学生必修的一门独立的基础课程。本教材是为适应化学学科的发展、拓宽专业面、优化整体教学体系的教学改革形势,面向应用型大学人才培养需要的一本教材。

全书共分为3章,第1章为绪论,主要介绍了物理化学实验的目的和基本要求,物理化学实验中的安全防护,物理化学实验中的误差和数据处理等;第2章为实验,共介绍16个实验,可满足教学大纲选做多个实验的基本要求,有灵活选做的余地;第3章为实验仪器设备使用,便于学生的自学和实验教师的指导与准备。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/朱春玲,刘岩峰,刘琦编著. —哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社,2013.12
ISBN 978-7-5661-0730-5

I. ①物… II. ①朱… ②刘… ③刘… III. ①物理化学 -
化学实验 - 高等学校 - 教材 IV. ①O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 318687 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街124号
邮政编码 150001
发行电话 0451-82519328
传 真 0451-82519699
经 销 新华书店
印 刷 黑龙江省委党校印刷厂
开 本 787mm×1 092mm 1/16
印 张 4.75
字 数 118千字
版 次 2014年3月第1版
印 次 2014年3月第1次印刷
定 价 18.00元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前言

物理化学实验是化学系学生必修的一门独立的基础课程。通过本课程的学习,不但使学生在巩固物化课堂教学内容、加强对物理化学基本理论和基本概念的理解方面具有重要的作用,而且在学生掌握化学实验基本技能,提高学生分析问题和解决问题的能力方面也具有重要的意义。

本教材适应新形势下化工及相关材料专业本科生教学基本要求而编写。书中共包括3章内容,第1章为绪论部分,较详细地介绍了本科生在实验中的基本要求,实验中的安全防护以及实验的误差和数据处理等内容,以便学生进行预习以及书写实验报告;第2章为实验部分,共介绍了16个实验,包括化学热力学、化学动力学、化学平衡以及电化学等多方面的内容,为了便于学生阅读,每个实验说明很详细,均从7个方面进行阐述,可以使学生做到提前通过教材预习掌握基本操作;第3章为实验仪器设备部分,这部分内容阐述了实验中所用到的主要仪器,包括仪器的原理、操作方法以及注意事项等。附录部分列出了基本常量和常用数据表,便于学生查找相关数据。

本书在编写过程中参考了同类教材的部分内容,在此表示衷心感谢!由于编者学识水平有限,书中疏漏之处在所难免,恳请广大读者给予批评指正。

编著者

2013年10月

实验12 络合物组成及稳定常数的测定(分光光度法)	44
实验13 原电池电动势的测定	47
实验14 光催化降解有机污染物	49
实验15 水热法合成的材料	50
实验16 金属纳米颗粒的制备与表征	51
第3章 实验仪器设备	53
3.1 2WA-1型可见分光光度计	53
3.2 WZZ-1自动指示旋光仪	56
3.3 TU-1810紫外可见分光光度计	58
3.4 DDS-11A型电导率仪	59
3.5 氧气钢瓶	60
3.6 直流电位差计	61
3.7 PHS-3C型精密pH计	63
3.8 电泳仪	63
附录	65
参考文献	70

目 录

第1章 绪论	1
1.1 物理化学实验的目的、基本要求	1
1.2 物理化学实验中的安全防护	2
1.3 物理化学实验中的误差和数据处理	4
第2章 实验	11
实验1 液体饱和蒸汽压的测定	11
实验2 燃烧热的测定	13
实验3 双液系气、液平衡相图	19
实验4 溶液吸附法测定固体的比表面积	22
实验5 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	26
实验6 丙酮碘化反应速率常数的测定	28
实验7 蔗糖转化反应的速率常数的测定	31
实验8 碘和碘离子反应平衡常数的测定	34
实验9 最大泡压法测定溶液的表面张力	37
实验10 弱电解质电离常数的测定	41
实验11 分解反应平衡常数的测定	41
实验12 络合物组成及稳定常数的测定(分光光度法)	44
实验13 原电池电动势的测定	47
实验14 光催化降解有机污染物	50
实验15 水热法合成纳米材料	50
实验16 钼酸铁/氧化钼异质纳米结构合成制备综合实验	51
第3章 实验仪器设备	53
3.1 2WA-J型阿贝折射仪	53
3.2 WZZ-1自动指示旋光仪	56
3.3 TU-1810紫外可见分光光度计	58
3.4 DDS-11A型电导率仪	59
3.5 氧气钢瓶	60
3.6 直流电位差计	61
3.7 PHS-3C型精密pH计	63
3.8 电泳仪	63
附录	65
参考文献	70

(8) 实验过程中应保持实验室的环境整洁, 仪器设备及试剂瓶不要随意变更原有位置。

第1章 绪 论

1.1 物理化学实验的目的、基本要求

1.1.1 物理化学实验的目的

物理化学实验是继无机化学、分析化学、有机化学实验之后的一门基础实验课程。它综合了化学领域中各个分支所需要的基本研究工具和方法。它的主要目的如下:

- (1) 使学生初步了解物理化学的研究方法,掌握物理化学实验的基本方法和技能,从而能够根据所学原理设计实验、学会重要的物理化学测定方法、学会选择和正确使用仪器;
- (2) 培养和锻炼学生观察实验现象,正确记录和处理实验数据以及分析实验结果的能力,使学生具备严肃认真、实事求是的科学态度和严谨的作风,在实验过程中提高学生实际工作能力;
- (3) 验证所学的物理化学基本原理,巩固和加深对物理化学实验原理的理解,提高学生灵活运用化学知识的能力。

1.1.2 基本要求

1. 实验预习

为使学生在进行实验时做到思路清晰,操作有条不紊,对实验现象及测量数据作出正确的分析判断,要求学生在实验前认真预习。预习报告应包括以下内容:

- (1) 实验目的;
- (2) 实验基本原理;
- (3) 实验操作步骤及注意事项;
- (4) 列出实验数据记录的表格,并提出预习中遇到的问题;
- (5) 仔细阅读实验所涉及的实验技术部分的内容。

2. 实验操作

(1) 学生在进入实验室后,要先将预习报告交给指导教师检查,并能回答指导教师提出的问题。

(2) 检查实验仪器和试剂药品是否符合实验要求,做好实验前的准备工作。

(3) 实验过程中,应认真操作,对不熟悉的仪器设备必须认真阅读使用说明书,看懂后再动手组装实验装置。实验中严格控制实验条件,严格按照实验操作规程进行实验,特别是安全用电和高压气瓶的操作,防止意外事故的发生。不经教师允许不能任意改动实验步骤。

(4) 实验过程中应保持实验室的环境卫生,公用仪器及试剂瓶不要随意变更原有位置,

用完后放回原处,并保持原样,药品取完后,及时将盖子盖好,保持实验台面的清洁,废液应倒在废液桶内,固体废物不要倒在水池中,以免堵塞管道。

(5) 详细记录实验条件、实验现象和测量数据,数据记录在预习报告留出的表格里,不能记在书上或其他地方。原始数据不能任意涂改,且一定用钢笔书写,不能用铅笔书写。

(6) 实验结束前应核对实验数据,若发现有疑点,可补测或重测。

(7) 离开实验室前,应清洗核对仪器设备和打扫实验室卫生,若有实验仪器损坏,应报告指导教师并进行登记,按规定赔偿,如损坏不报则加倍赔偿。

(8) 请指导教师全面检查合格,教师对实验数据签字后方可离开实验室。

(9) 注意:在实验过程中,保持室内安静,不得大声喧哗,不得擅自离开实验室,实验室内不能吸烟和吃东西。

3. 实验报告

完成实验报告是本课程的基本训练之一,它将使学生在实验数据处理、作图、误差分析、问题归纳等方面得到训练和提高。

物理化学实验报告应包括实验目的、简明原理、实验仪器和实验条件、具体实验步骤(不要照抄实验讲义)、实验数据的记录及处理(处理应采用表格形式表示实验数据,用坐标纸作图)、结果讨论、实验的心得体会及对实验方法和操作的改进意见等。

1.2 物理化学实验中的安全防护

在化学实验室里,安全是非常重要的,化学实验室常常潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、灼伤等事故的危险性。

1.2.1 着火防范

1. 火灾的预防

火灾是化学实验室里最容易发生的事故。多数着火事故是由于加热或处理低沸点有机溶剂时操作不当引起的。为预防火灾,应切实遵守以下几点:

(1) 严禁在开口容器或密闭体系中用明火加热有机溶剂,当用明火加热易燃有机溶剂时,必须要有蒸气冷凝装置或合适的尾气排放装置;

(2) 废溶剂严禁倒入污物缸,量少时可用水冲入下水道,量大时应倒入回收瓶内再集中处理。燃着的或阴燃的火柴梗不得乱丢,应放在表面皿中,实验结束后一并投入废物缸;

(3) 金属钠严禁与水接触,废钠通常用乙醇销毁;

(4) 不得在烘箱内存放、干燥、烘焙有机物;

(5) 使用氧气钢瓶时,不得让氧气大量溢入室内。在含氧量约25%的大气中,物质燃烧所需的温度要比在空气中低得多,且燃烧剧烈,不易扑灭。

2. 消防灭火

万一不慎失火,切莫惊慌失措,应冷静、沉着处理。只要掌握必要的消防知识,一般可以

迅速灭火。

(1) 常用消防器材

化学实验室一般不用水灭火。这是因为水能和一些药品(如钠)发生剧烈反应,用水灭火时会引起更大的火灾甚至爆炸,并且大多数有机溶剂不溶于水且比水轻,用水灭火时有机溶剂会浮在水上面,反而扩大火场。下面介绍化学实验室必备的几种灭火器材。

①沙箱 将干燥沙子贮于容器中备用,灭火时,将沙子撒在着火处。干沙对扑灭金属起火特别安全有效。平时应保持沙箱干燥,切勿将火柴梗、玻璃管、纸屑等杂物随手丢入其中。

②灭火毯 通常用大块石棉布作为灭火毯,灭火时包盖住火焰即可。近年来证实石棉有致癌性,故应改用玻璃纤维布。沙子和灭火毯经常用来扑灭局部小火,必须妥善安放在固定位置,不得随意挪作他用,使用后必须归还原处。

③二氧化碳灭火器 它是化学实验室最常使用,也是最安全的一种灭火器。其钢瓶内贮有二氧化碳气体。使用时,一手提灭火器,一手握在喷二氧化碳的喇叭筒的把手上,打开开关,即有二氧化碳喷出。应注意,喇叭筒上的温度会随着喷出的二氧化碳气压的骤降而骤降,故手不能握在喇叭筒上,否则手会严重冻伤。二氧化碳无毒害,使用后干净无污染。特别适用于油脂和电器起火,但不能用于扑灭金属着火。

④泡沫灭火器 由碳酸氢钠与硫酸铝溶液作用产生氢氧化铝和二氧化碳泡沫,灭火时泡沫把燃烧物质包住,与空气隔绝而灭火。因泡沫能导电,不能用于扑灭电器着火,且灭火后的污染严重,使火场清理工作麻烦,故一般非大火时不用它。

(2) 灭火方法

一旦失火,首先采取措施防止火势蔓延,应立即熄灭附近所有火源(如煤气灯),切断电源,移开易燃易爆物品。并视火势大小,采取不同的扑灭方法。

①对在容器中(如烧杯、烧瓶、热水漏斗等)发生的局部小火,可用石棉网、表面皿或木块等盖灭。

②有机溶剂在桌面或地面上蔓延燃烧时,不得用水冲,可撒上细沙或用灭火毯扑灭。

③对钠、钾等金属着火,通常用干燥的细沙覆盖。严禁用水和四氯化碳灭火器,否则会导致猛烈的爆炸,也不能用二氧化碳灭火器。

④若衣服着火,切勿慌张奔跑,以免风助火势。化纤织物最好立即脱掉。一般小火可用湿抹布、灭火毯等包裹使火熄灭。若火势较大,可就近用水龙头浇灭。必要时可就地卧倒打滚,一方面防止火焰烧向头部,另一方面可在地上压住着火处,使其熄灭。

1.2.2 化学灼伤防范

1. 化学药品的毒性

化学药品不仅易燃易爆,而且还具有腐蚀性、刺激性、对人体的毒性,特别是致癌性,使用不慎会造成中毒或化学灼伤事故。特别应该指出的是,实验室中常用的有机化合物,其中绝大多数对人体都有不同程度的毒害作用。

2. 化学中毒和化学灼伤事故的预防

化学中毒主要是由下列原因引起:

- (1) 由呼吸道吸入有毒物质的蒸气;
- (2) 有毒药品通过皮肤吸收进入人体;
- (3) 吃进被有毒物质污染的食物或饮料, 品尝或误食有毒药品。

化学灼伤则是因为皮肤直接接触强腐蚀性物质、强氧化剂、强还原剂, 如浓酸、浓碱、氢氟酸、钠、溴等引起的局部外伤。预防措施如下:

(1) 最重要的是保护好眼睛。在化学实验室里应该一直戴护目镜(平光玻璃或有机玻璃眼镜), 防止眼睛受刺激性气体熏染, 防止任何化学药品特别是强酸、强碱、玻璃屑等异物进入眼内。

(2) 禁止用手直接取用任何化学药品, 使用有毒药品时除用药匙、量器外必须戴橡皮手套, 实验后马上清洗仪器用具, 立即用肥皂洗手。

(3) 尽量避免吸入任何药品和溶剂蒸气。处理具有刺激性的、恶臭的和有毒的化学药品时, 如硫化氢、二氧化氮、氯气、溴、一氧化碳、二氧化硫、三氧化硫、氟化氢、浓硝酸、发烟硫酸、浓盐酸、乙酰氯等, 必须在通风橱中进行。通风橱开启后, 不要把头伸入橱内, 并保持实验室通风良好。

(4) 严禁在酸性介质中使用氰化物。

(5) 禁止口吸吸管移取浓酸、浓碱、有毒液体, 应该用洗耳球吸取。禁止品尝药品试剂, 不得用鼻子直接嗅气体, 应该用手向鼻孔扇入少量气体。

(6) 不要用乙醇等有机溶剂擦洗溅在皮肤上的药品, 这种做法反而会增加皮肤对药品的吸收速度。

(7) 实验室里禁止吸烟、进食, 禁止赤膊、穿拖鞋。

3. 化学灼伤的急救

(1) 眼睛灼伤或掉进异物 一旦眼内溅入任何化学药品, 应立即用大量水缓缓彻底冲洗。实验室内应备有专用洗眼水龙头。洗眼时要保持眼皮张开, 可由他人帮助翻开眼睑, 持续冲洗 15 分钟。忌用稀酸中和溅入眼内的碱性物质, 反之亦然。对因溅入碱金属、溴、磷、浓酸、浓碱或其他刺激性物质的眼睛灼伤者, 急救后必须迅速送往医院检查治疗。

(2) 皮肤灼伤

①酸灼伤 先用大量水冲洗, 以免深度受伤, 再用稀碳酸氢钠溶液或稀氨水浸洗, 最后用水洗。

②碱灼伤 先用大量水冲洗, 再用 1% 硼酸或 2% 醋酸溶液浸洗, 最后用水洗。

③溴灼伤 被溴灼伤后的伤口一般不易愈合, 必须严加防范。凡使用溴时都必须预先配制好适量的 20% 的亚硫酸钠溶液备用。一旦有溴沾到皮肤上, 立即用亚硫酸钠溶液冲洗, 再用大量水冲洗干净, 包上消毒纱布后就医。

在受上述灼伤后, 若创面起水泡, 均不宜把水泡挑破。

1.3 物理化学实验中的误差和数据处理

由于实验方法的可靠程度、所用仪器的精密度和实验者感官的限度等各方面条件的限制, 使得一切测量均带有误差——测量值与真值之差。因此, 必须对误差产生的原因及其规

律进行研究,获得可靠的实验结果,再通过实验数据的列表、作图、建立数学关系式等处理步骤,使实验结果变得更真实可靠,这在科学研究中是必不可少的。

1.3.1 误差的分类

一切物理量的测定,可分为直接测量和间接测量两种。直接表示所求结果的测量称为直接测量,如用天平称量物质的质量,用电位计测定电池的电动势等。若所求的结果由数个测量值以某种公式计算而得,则这种测量称为间接测量,如用电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数,是在不同时间测定溶液的电阻,再由公式计算得出的。物理化学实验中的测量大都属于间接测量。

误差按其性质可分为如下三种。

1. 系统误差

系统误差是指在相同条件下,多次测量同一物理量时,误差的绝对值和符号保持恒定,或在条件改变时,按某一确定规律变化的误差,产生的原因如下:

- (1) 实验方法方面的缺陷,例如使用了近似公式;
- (2) 仪器药品的不良,如电表零点偏差、温度计刻度不准、药品纯度不高等;
- (3) 操作者的不良习惯,如观察视线偏高或偏低;
- (4) 改变实验条件可以发现系统误差的存在,针对产生原因可采取措施将其消除。

系统误差总是以同一符号出现,在相同条件下重复实验无法消除,但可以通过测量前对仪器进行校正或更换,选择合适的实验方法,修正计算公式和用标准样品校正实验者本身所引进的系统误差来减少。只有不同实验者用不同的校正方法、不同的仪器所得数据相符合,才可以认为系统误差基本消除。

2. 过失误差(或粗差)

过失误差主要是由于实验者粗心大意、操作不正确等所引起的。此类误差无规则可寻,只要正确细心操作就可避免。这是一种明显歪曲实验结果的误差,发现有此种误差产生,所得数据应予以剔除。

3. 偶然误差(随机误差)

在相同条件下多次测量同一量时,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,但随测量次数的增加,其平均值趋近于零,即具有抵偿性,此类误差称为偶然误差。它产生的原因并不确定,一般是由环境条件的改变(如大气压、温度的波动),操作者感官分辨能力的限制(例如对仪器最小分度以内的读数难以读准确等)所致。

1.3.2 测量的准确度与测量的精密度

准确度是指测量结果的准确性,即测量结果偏离真值的程度。而真值是指用已消除系统误差的实验手段和方法进行足够多次的测量所得的算术平均值或者文献手册中的公认值。

精密度是指测量结果的可重复性及测量值有效数字的位数。因此测量的准确度和精密度是有区别的,高精密度不一定能保证有高准确度,但高准确度必须由高精密度来保证。

1. 误差的一般表达方法

(1) 在一定条件下对某一个物理量进行 n 次测量, 所得的结果为 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 其算术平均值为

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} (i = 1, 2, \dots, n)$$

则平均误差为

$$\delta = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

其中, d_i 为测量值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 之差。平均误差的优点是计算方便, 但可能会把质量不高的测量值掩盖住。

(2) 常用标准误差来衡量精密度。标准误差 (或称均方根误差) $\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$, 在用标准误差时, 测量误差平方后能显著地反映一组测量中的较大误差, 因此它是表示精密度的较好方法。在近代科学中多采用标准误差。

2. 为了表达测量的精度, 又分为绝对误差、相对误差两种表达方法

(1) 绝对误差

它表示了测量值与真值的接近程度, 即测量的准确度。其表示法为 $\pm \delta$ 或 $\pm \sigma$ 。其中, δ 和 σ 分别为平均误差和标准误差, 一般以一位数字 (最多两位) 表示。

(2) 相对误差

它表示测量值的精密度, 即各次测量值相互靠近的程度。其表示法为

$$\text{平均相对误差} = \pm \frac{\delta}{x} \times 100\%$$

$$\text{标准相对误差} = \pm \frac{\sigma}{x} \times 100\%$$

1.3.3 偶然误差的统计规律和可疑值的舍弃

偶然误差符合正态分布规律, 即正、负误差具有对称性。所以, 只要测量次数足够多, 在消除了系统误差和粗差的前提下, 测量值的算术平均值趋近于真值, 即

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = x_{\text{真}}$$

但是, 一般测量次数不可能有无限多次, 所以一般测量值的算术平均值也不等于真值。于是人们又常把测量值与算术平均值之差称为偏差, 常与误差混用。

如果以误差出现次数 N 对标准误差的数值 σ 作图, 得一对称曲线 (图 1.1)。统计结果表明, 测量结果的偏差大于 3σ 的概率不大于 0.3%。因此

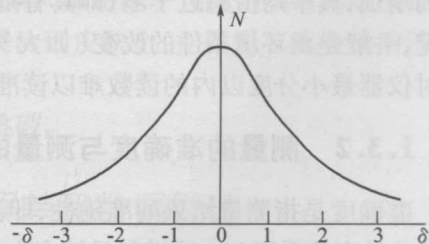


图 1.1 正态分布误差曲线

根据小概率定理,凡误差大于 3σ 的点,均可以作为粗差剔除。严格地说,这是指测量达到一百次以上时方可如此处理,粗略地用于 15 次以上的测量。对于 10 ~ 15 次时可用 2σ ,若测量次数再少,应酌情递减。

1.3.4 误差传递——间接测量结果的误差计算

测量分为直接测量和间接测量两种,一切简单易得的量均可直接测量出,如用米尺量物体的长度,用温度计测量体系的温度等。对于较复杂不易直接测得的量,可通过直接测定简单量,而后按照一定的函数关系将它们计算出来。例如在燃烧热的测定实验中,需要先测定温度变化 ΔT 和样品质量,代入公式

$$-\frac{m_{\text{样}}}{M}Q_V - m_{\text{镍丝}}Q_{\text{镍丝}} - m_{\text{棉线}}Q_{\text{棉线}} = (m_{\text{水}}C_{\text{水}} + C_{\text{计}})\Delta T$$

就可求出燃烧热 Q ,从而使直接测量值 T 和 m 的误差传递给 Q 。

误差传递符合一定的基本公式。通过间接测量结果误差的求算,可以知道哪个直接测量值的误差对间接测量结果影响最大,从而可以有针对性地提高测量仪器的精度,获得好的结果。

1. 间接测量结果的平均误差和相对平均误差的计算

设有函数 $u = F(x, y)$, 其中 x, y 为可以直接测量的量。则

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy$$

此为误差传递的基本公式。若 $\Delta u, \Delta x, \Delta y$ 为 u, x, y 的测量误差,且设它们足够小,可以代替 du, dx, dy ,则得到具体的简单函数及其误差的计算公式,列入表 1.1。

表 1.1 部分函数的平均误差

函数关系	绝对误差	相对误差
$Y = x_1 + x_2$	$\pm (\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 + x_2} \right)$
$Y = x_1 - x_2$	$\pm (\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 - x_2} \right)$
$Y = x_1 x_2$	$\pm (x_1 \Delta x_2 + x_2 \Delta x_1)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$
$Y = x_1 / x_2$	$\pm \left(\frac{x_1 \Delta x_2 + x_2 \Delta x_1 }{x_2^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$
$Y = x^n$	$\pm (n x^{n-1} \Delta x)$	$\pm \left(n \frac{ \Delta x }{x} \right)$
$Y = \ln x$	$\pm \left(\frac{\Delta x}{x} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x \ln x} \right)$

例如,计算函数 $x = \frac{8M}{mrd^2}$ 的误差,其中 m, r, d 为直接测量值。

对上式取对数

$$\ln x = \ln 8 + \ln M - \ln m - \ln r - 2 \ln d$$

微分得

$$\frac{dx}{x} = \frac{dM}{M} - \frac{dm}{m} - \frac{dr}{r} - \frac{2d(d)}{d}$$

对每一项取绝对值得

相对误差

$$\frac{\Delta x}{x} = \pm \left(\frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta r}{r} + \frac{2\Delta d}{d} \right)$$

绝对误差

$$\Delta x = \left(\frac{\Delta x}{x} \right) \cdot \frac{8M}{mrd^2}$$

根据 $\frac{\Delta M}{M}$, $\frac{\Delta m}{m}$, $\frac{\Delta r}{r}$, $\frac{2\Delta d}{d}$ 各项的大小, 可以判断间接测量值 x 的最大误差来源。

2. 间接测量结果的标准误差计算

若 $u = F(x, y)$, 则函数 u 的标准误差为

$$\sigma_u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \sigma_y^2}$$

部分函数的标准误差列入表 1.2。

表 1.2 部分函数的标准误差

函数关系	绝对误差	相对误差
$u = x \pm y$	$\pm \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$	$\pm \frac{1}{ x \pm y } \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$
$u = xy$	$\pm \sqrt{y^2 \cdot \sigma_x^2 + x^2 \cdot \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = \frac{x}{y}$	$\pm \frac{1}{y} \sqrt{\sigma_x^2 + \frac{x^2}{y^2} \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = x^n$	$\pm nx^{n-1} \sigma_x$	$\pm \frac{n}{x} \sigma_x$
$u = \ln x$	$\pm \frac{\sigma_x}{x}$	$\pm \frac{\sigma_x}{x \ln x}$

1.3.5 有效数字

所谓有效数字, 具体地说, 是指在分析工作中实际能够测量到的数字。所谓能够测量到的是包括最后一位估计的, 不确定的数字。我们把通过直读获得的准确数字叫做可靠数字; 把通过估读得到的那部分数字叫做存疑数字。把测量结果中能够反映被测量大小的带有一位存疑数字的全部数字叫有效数字, 它的位数不可随意增减。在间接测量中, 须通过一定公式将直接测量值进行运算, 运算中对有效数字位数的取舍应遵循如下规则:

(1) 误差 (包括绝对误差和相对误差) 一般只取一位有效数字, 最多不超过两位。

(2) 有效数字的位数越多, 数值的精确度也越大, 相对误差越小。如 $(1.23 + 0.01)$ 为三位有效数字, 相对误差为 8%; 然而 $(1.230 + 0.001)$ 为四位有效数字, 相对误差为 0.08%。

(3) 若第一位的数值等于或大于 8, 则有效数字的总位数可多算一位, 如 9.18 虽然只有

三位,但在运算时,可以看作四位有效数字。

(4)运算中舍弃过多不定数字时,应用“4舍6入,逢5尾留双”的法则。

(5)在加减运算中,各数值小数点后所取的位数,以其中小数点后位数最少者为准。

(6)在乘除运算中,各数保留的有效数字应以其中有效数字最少者为准。

(7)在乘方或开方运算中,结果可多保留一位。

(8)对数运算时,对数中的首数不是有效数字,对数的尾数的位数,应与各数值的有效数字相当。

(9)算式中,常数 π , e 及乘子 $\sqrt{2}$ 和某些取自手册的常数,如阿伏加德罗常数、普朗克常数等,不受上述规则限制,其位数按实际需要取舍。

1.3.6 物理化学实验中的数据处理方法

由于物理化学实验中所采用的方法不同,这样所得到的实验数据种类很多,怎样将实验数据合理地表达出来并进行有效处理很关键。物理化学实验数据的表示法主要有三种:列表法、作图法和方程式法。

1. 列表法

列表法是比较简单而且方便的一种数据表达方式。将实验数据按照一定规律列成表格,排列整齐,使人一目了然。列表时应注意以下几点:

(1)表格要标明序号,且应标有名称,名称要简短且能表达出该表格的意义;

(2)对于要表达的物理量要写清名称和单位,并把二者表示为相除的形式。如 T/K ,因为物理量的符号本身是带有单位的,除以它的单位,即等于表中的纯数字;

(3)公共的乘方因子应写在开头一栏,与物理量符号相乘的形式;

(4)表格中表达的数据顺序为由左到右,由自变量到因变量,可以将原始数据和处理结果列在同一表中,但应以一组数据为例,在表格下面列出算式,写出计算过程。

2. 作图法

作图法可更加形象地表达出数据的特点,如极大值、极小值、拐点等,可以利用图形作切线、求面积等。并可进一步用图求解积分、微分、外推、内插值。作图应注意如下几点:

(1)根据作图的旨意标上适当的图名,例如“ $p-1/T$ 图”“ $A-c$ 图”等。

(2)用市售的正规坐标纸来完成作图,并根据需要选用合适的坐标纸,坐标纸分为直角坐标纸、三角坐标纸、半对数坐标纸、对数坐标纸等。物理化学实验中一般用直角坐标纸,只有三组分相图使用三角坐标纸。

(3)在直角坐标中,一般以横轴代表自变量,纵轴代表因变量,在轴旁须注明变量的名称和单位(二者表示为相除的形式),10的幂次以相乘的形式写在变量旁。

(4)适当选择坐标比例,以表达出全部有效数字为准,即最小的毫米格内表示有效数字的最后一位。每厘米格代表1,2,5为宜,切忌3,7,9。如果作直线,应正确选择比例,使直线呈 45° 倾斜为好。

(5)坐标原点不一定选在零,应使所作直线与曲线匀称地分布于图面中,切勿使曲线只占据图面的一小部分,这样会增大误差。在图中应用黑点或其他符号表示出该点的位置,符

号总面积表示了实验数据误差的大小,所以不应超过 1 mm 格。同一图中表示不同曲线时,要用不同的符号描点,以示区别。

(6) 作出数据点后,将各点连成光滑曲线,作曲线要用曲线板,应使曲线尽量多地通过所描的点,但不要强行通过每一个点,对于不能通过的点,应该使其等量地分布于曲线的两边。

(7) 图解微分。图解微分的关键是作曲线的切线,而后求出切线的斜率值,即图解微分值。作曲线的切线可用如下两种方法。

① 镜像法 取一平面镜,使其垂直于图面,并通过曲线上待作切线的点 P (图 1.2), 然后让镜子绕 P 点转动,注意观察镜中曲线的影像,当镜子转到某一位置,使得曲线与其影像刚好平滑地连为一条曲线时,过 P 点沿镜子作一直线即为 P 点的法线,过 P 点再作法线的垂线,就是曲线上 P 点的切线。若无镜子,可用玻璃棒代替,方法相同。

② 平行线段法 如图 1.3 所示,在选择的曲线段上作两条平行线 AB 及 CD , 然后连接 AB 和 CD 的中点 PQ 并延长相交曲线于 O 点,过 O 点作 AB, CD 的平行线 MN , 则 MN 就是曲线上 O 点的切线。

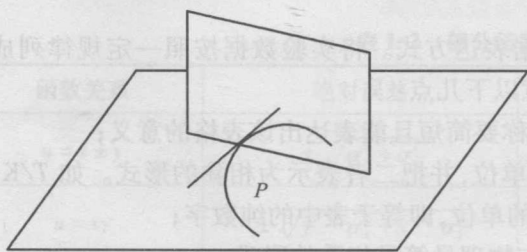


图 1.2 镜像法示意图

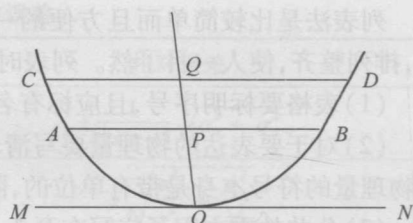


图 1.3 平行线段法示意图

第2章 实 验

实验1 液体饱和蒸气压的测定

[实验目的]

1. 明确纯液体饱和蒸气压的定义,了解纯液体的饱和蒸气压与温度的关系。
2. 学会真空泵的使用。
3. 了解在实验温度范围内液体的平均摩尔汽化热的测定方法。

[实验原理]

在某一温度下,被测液体处于封闭的真空容器中,液体很快和它的蒸气建立动态平衡,此时,蒸气分子向液面凝结和液体分子从表面逃逸的速度相等,液体与其蒸气就达到了动态平衡,此时液面上的蒸气压力就称为液体在该温度下的饱和蒸气压。

液体温度升高时分子的动能增加,因而有更多的分子逸出液面,其蒸气压也增高。若温度继续升高,蒸气压也继续增大,当饱和蒸气压等于外界压力时,液体即开始沸腾,沸腾时的温度即为该液体的沸点。如果外界压力为 101.325 kPa 时,此沸点称为该液体的标准沸点。

液体的蒸气压与温度的关系可用克劳修斯-克拉伯龙方程表示,即

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad (2.1)$$

式中 p ——液体在温度 T 时的饱和蒸气压, Pa;

T ——热力学温度, K;

$\Delta_{\text{vap}} H_m$ ——液体摩尔汽化热, J/mol。

如果温度变化的范围不大, $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 可视为常数, 当做平均摩尔汽化热, 对式(2.1)积分得

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + C \quad (2.2)$$

由式(2.2)可以看出, 以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图可得一直线, 由直线的斜率可算出液体在该温度区的平均摩尔汽化热 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 。当 p 为 101.325 kPa 时, 液体的蒸气压与外压相等时, 可从图中求得标准沸点。

本实验采用静态法以等压计测乙醇在不同温度下的饱和蒸气压。实验装置如图 2.1 所示。乙醇在平衡管中蒸发为气体, A 管和 C 管中气体的压力就是乙醇在一定温度下的饱和蒸气压。实验中, 必须把 A 管和 C 管中的空气排净, 保证 A 管和 C 管中气体都是乙醇气体。否则, 测得的压力不是乙醇的饱和蒸气压, 而是乙醇气体和空气的总压力。

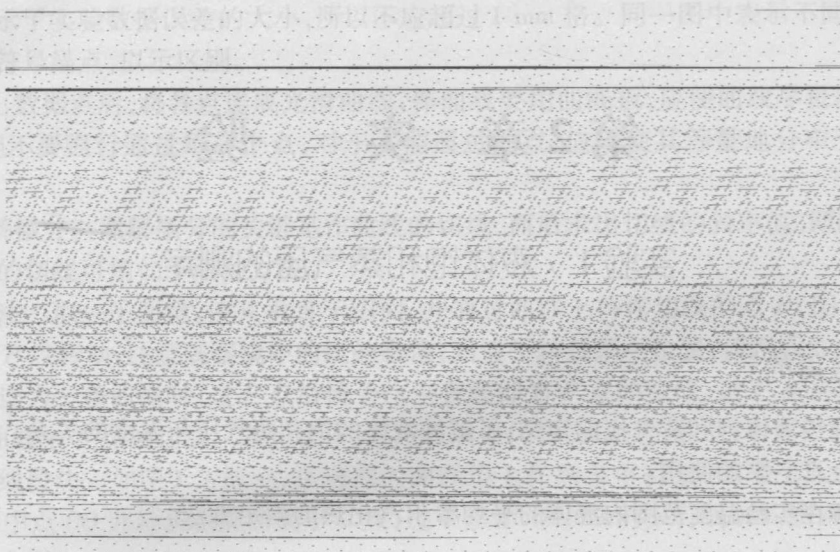


图 2.1 液体饱和蒸气压测定装置示意图

1—U 型水银压力计;2—温度计;3—冷凝器;4. 缓冲瓶

[仪器和试剂]

1. 仪器

液体饱和蒸气测定仪, 温度计, U 型水银压力计, 抽气泵, 加热电炉。

[实验步骤]

1. 安装仪器

将待测液装入平衡管中, A 管中乙醇的体积约占 2/3, B 管和 C 管各占 1/2。装好仪器。

2. 检查装置气密性

启动机械泵, 关闭通大气旋塞, 打开接机械泵旋塞抽气, 使系统压力降低为 40 cmHg (注: 1 cmHg = 1 333.22 Pa), 关闭旋塞。观察 U 型压力计两臂读数, 如维持数分钟不变, 则表示不漏气, 否则应逐段检查原因并排除。检查完后使系统通大气。关闭机械泵。

3. 排空等压计 AC 弯管间的空气

接通冷凝水, 加热水浴并保持 30 °C, 搅拌使水浴温度均匀。此时 A 管内液体部分汽化, 蒸气夹带 AC 弯管内的空气穿过液封一起从 B 管液面逸出, 继续维持 10 min, 以保证排空 AC 弯管内的气体。

4. 测定不同外压下乙醇的沸点

开启机械泵, 停止加热水浴, 控制水浴冷却速度小于 1 °C/min, 液体的蒸气压 (AC 弯管的气体的压力) 随温度降低而降低, 气泡逸出的速度逐渐减慢, B, C 两管液面趋于平齐。此时立即读取水浴温度 (此温度即实验大气压下乙醇的沸点)、环境温度和 U 型压力计两臂读数。同时关闭通大气旋塞, 开启机械泵旋塞, 使系统减压 5 ~ 6 cmHg 后关闭, 同时测定 B, C 两管内液面再次平齐时的温度和 U 型压力计读数。如此重复数次, 直到水浴温度降到 50 °C。