

东北师范大学

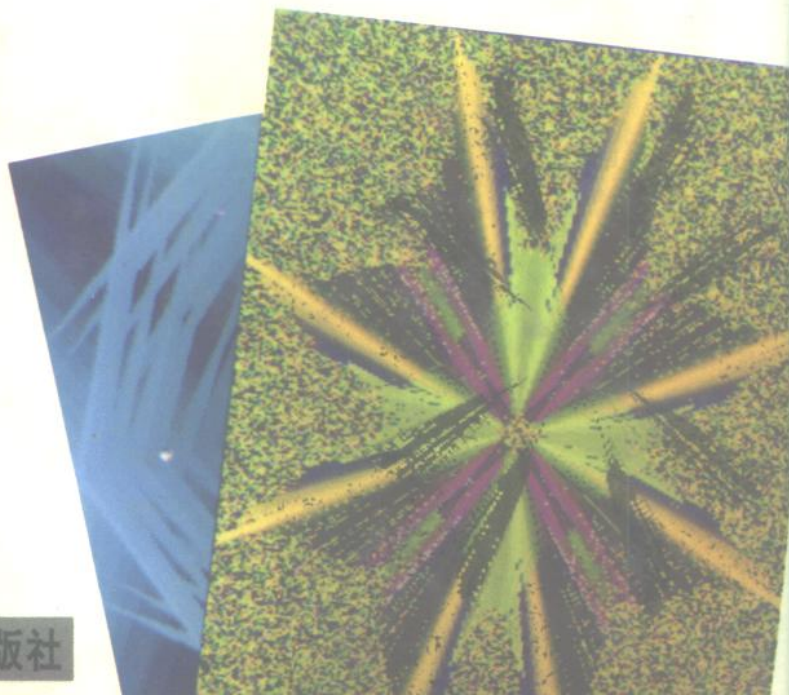
文库

物理化学 实验指导书

WULI HUAXUE
SHIYAN
ZHIDAO SHU

吴子生
严 忠
主编

东北师范大学出版社



1064-33

450503

N990

东北师范大学文库

物理化学实验指导书

吴子生 严 忠 主 编



00450588

5

东北师范大学出版社

1995·长春

(吉)新登字 12 号

内 容 提 要

本书是东北师范大学等校编写的《物理化学实验》(第二版,1989年)教材的教学指导书。全书共分误差初步理论的几个问题、实验指导两大部分。实验指导部分是对上述教材中的每个实验进行了全面地分析论述,包括实验的教学要求、实验的历史回顾、实验建立的依据、实验的关键、实验的结果与文献值、讨论、参考文献等七个部分。本书是作者们多年实验教学研究的成果,对提高青年教师和学生的物理化学实验技术水平、保证实验质量将会起到很好的作用。

本书可供大专院校化学专业的师生使用。

D367/09

东北师范大学文库

物理化学实验指导书

WULI HUAXUE SHIYAN ZHIDAO SHU

吴子生 严 忠 主编

责任编辑:关广庆 封面设计:李冰彬 责任校对:关广庆

东北师范大学出版社出版 吉林省新华书店发行
(长春市斯大林大街 110 号) 东北师范大学出版社激光照排中心制版
(邮政编码:130024) 吉新月历公司印刷厂印刷

开本:850×1168 毫米 1/32 1995 年 11 月第 1 版
印张:11.825 1995 年 11 月第 1 次印刷
字数:300 千 印数:001—500 册

ISBN 7 - 5602 - 1717 - 6/O · 86 定价:15.00 元

本书系东北师范大学
图书出版基金项目

前 言

物理化学实验是理科化学专业的一门重要基础课，是化学专业实验教学体系中的重要组成部分。它在理解、检验化学学科基本理论，运用化学基本的物理方法和技术，训练学生科学的设计实验，培养学生分析、综合及解决问题能力以及建立科学思维方法等发挥着重要的作用。

然而近些年来教学实践表明，学生以及部分青年教师的实验技术的提高是物理化学实验教学中亟待解决的问题。他们对开设的实验题目的来龙去脉了解不多，对如何提高一个实验的精度心中无数，若把一个比较成熟的课题设计成一个学生实验的选题还有一定困难。鉴于上述实际状况，经原理科教材编写委员会物理化学组的讨论批准，我们着手编写这本《物理化学实验指导书》。

本书中每个实验指导与东北师范大学等校编写的《物理化学实验》（第二版，1989年）教材中的题目是对应的。可以说本书是《物理化学实验》教材的姊妹篇。本书在结构上，每一实验指导都独立成章。它包括“实验的教学要求”、“实验的历史回顾”、“实验建立的依据”、“实验的关键”、“实验的结果及文献值”、“讨论”、“参考文献”等七个部分。其中“实验的历史回顾”不仅给出了该实验选题的历史发展的来龙去脉，而且使读者在学习前人的精巧的实验设计思想以及古老实验方法如何利用现代技术得以发展与提高中开拓了视野，强化了基础。“实验的结果与文献值”给出了该实验选题较为精确的文献数据，作为实验的技术标准，并以此衡量自己的技术水平差距，进而去提高改进实验的精度。“参考文献”则给出了世界上权威的资料及大型工具书，对青年读者

起到一个引路的作用。“实验的关键”与“讨论”则是编者多年教学实践的心得与体会，经验与教训的总结，它不仅提供了实验成功的关键所在，而且为读者深入地分析问题、解决问题指出了方向。

本书的编写无前例可循，是挖掘教师宝贵经验，集中实验选题精华的尝试。虽然参加编写的东北师范大学、华东师范大学、同济大学、上海师范大学、华南师范大学、天津师范大学、河北师范大学、广州师范学院的老教师们以极大的热忱投入编写工作，但还可能有疏漏与错误，希望广大读者及专家予以批评与指正。

编 者

1995年3月

目 录

I. 误差初步理论的几个问题	1
II. 实验指导	22
实验一、恒温槽装配和性能测试	22
实验二、燃烧热的测定	29
实验三、中和热的测定	40
实验四、凝固点降低法测相对分子质量	46
实验五、液体饱和蒸气压的测定	51
实验六、气相色谱法测无限稀释活度系数及偏摩尔混合热	59
实验七、异丙醇-环己烷双液系相图	72
实验八、金属相图	78
实验九、差热分析	85
实验十、差示扫描量热法测量固体物质的热容	99
实验十一、络合物组成和不稳定常数的测定-等摩尔系列法	108
实验十二、液相平衡	118
实验十三、甲基红的酸离解平衡常数的测定	125
实验十四、氨基甲酸铵分解压的测定	134
实验十五、合成氨反应的平衡常数的测定	144
实验十六、希托夫法测定离子的迁移数	155
实验十七、电导法测定难溶盐的溶解度	163
实验十八、电极制备及电池电动势的测定	169
实验十九、电池电动势法测定氯化银的溶度积	179
实验二十、电解质溶液的活度系数测定	187
实验二十一、电动势法测定化学反应的热力学函数变化值	197
实验二十二、碳钢在碳酸铵溶液中极化曲线的测定	205
实验二十三、离子选择性电极的制备和应用	212

实验二十四、蔗糖水解反应速度常数的测定	222
实验二十五、乙酸乙酯皂化反应速度常数的测定	228
实验二十六、丙酮碘化反应	236
实验二十七、甲酸盐氧化反应动力学	242
实验二十八、过渡金属络离子离解速度常数的测定	249
实验二十九、异丙醇脱水复相催化反应	259
实验三十、脉冲式微型催化反应器评价催化剂活性	265
实验三十一、表面张力测定——最大泡压法测定溶液的表面张力 ..	273
实验三十二、空气吸附法测定固体比表面	284
实验三十三、BET 法测定固体物质的比表面	288
实验三十四、表面活性剂的临界胶束浓度测定	307
实验三十五、吊片法测量表面压	314
实验三十六、电 渗	320
实验三十七、电 泳	326
实验三十八、粘度法测定高聚物相对分子质量	332
实验三十九、磁化率的测定	343
实验四十、碱金属原子光谱的剖析	352
实验四十一、X 射线粉末照相法测定多晶结构	359

I 误差初步理论的几个问题

一、系统误差的来源

1. 仪器(或工具)误差

仪器误差是由于测量仪器设备有结构的缺陷或刻度不正确而引起的。例如：等臂天平的两臂不相等；量具调整得不合格；测量仪器的转动部分偏心；标准量块的两个测量平面相互不平行等。

2. 装置误差

这类误差是由于不正确的、草率安装或布置测量仪器设备所引起的。例如：测量仪器未按要求放置或者铅垂线和水平未调好；各仪器放置不当而相互之间产生影响；读取仪表刻度时产生的视差；测量时周围环境的温度不断变化等。

3. 个人误差

这是由于实验工作者本身的特点所引起的。例如，在记录某一讯号时有滞后或超前的趋势；或者读取估计数字时偏大或偏小。

4. 方法或理论误差

这是由于对测量方法研究不够，或者对所观察的现象的认识和了解不够而引起的。

二、系统误差的性质

1. 固定不变的系统误差

这类误差是指在整个测量过程中误差大小和符号都不变化。例如额定值 1 000 克的砝码，实际上的质量为 1 000.1 克，如将此砝码用来测量比较时，则所有测量值都带有 0.1 克的固定不变的系统误差。又如有些实验工作者，当他进行同类的测量时，他的个人误差相当稳定而不变，这种个人误差也属固定不变的系统误差。

2. 变化的系统误差

这是指在测量过程中符号与数值不断发生变化的系统误差。

这类系统误差又分为累进的系统误差、周期性变化的系统误差和变化规律复杂的系统误差三种。

(1) 累进的系统误差

它是指在变化中随时间不断增大或不断减小的误差。例如：电位差计工作时，供电的电池电压将随着放电而下降，如果不能保持其电压恒定，则随时间不断减少的电位差计工作电流就会引起累进的系统误差。

(2) 周期性变化的系统误差

指系统误差的数值大小和符号周期性地变化。最明显的例子是偏心秒表指示数误差。当指针垂直向上指时，指针不指“0”而大于“0”，因而系统误差的符号为正；当指针水平地指向右时，指针准确指在 15 秒处，误差为“0”；而指针垂直向下指时，指针不是指在 30 秒处，指示数小于 30 秒，即系统误差符号为负；最后指针水平指向左时又准确地指在 45 秒处。因此这种偏心秒表指示数的系统误差按周期性变化。

(3) 变化规律复杂的系统误差

这类误差的规律比较复杂,需用复杂公式或实验曲线来表示它的变化规律。例如:由于刻度刻画得不正确而引起的测量仪器的指示数误差。

三、系统误差对测量结果的影响

系统误差决定测量结果的准确度。下面主要讨论用数学关系式来分析系统误差对测量结果的影响。我们假设对某一物理量进行几次测量,并设此组测量值中还含有系统误差。

$m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$ ——未修正的各测量值,即含有系统误差的测量值。

$l_1, l_2, l_3, \dots, l_n$ ——修正后的数值,系统误差已消除的各测量值。

M ——未修正的算术平均值。

L ——更正后的算术平均值。

1. 固定不变的系统误差产生的影响

假设测量只包含三个固定的系统误差,即 S', S'', S''' , 存在以下等式:

$$m_1 = l_1 + S' + S'' + S'''$$

$$m_2 = l_2 + S' + S'' + S'''$$

.....

$$m_n = l_n + S' + S'' + S'''$$

将上式等式两边分别相加,并除以 n , 则有

$$M = L + S' + S'' + S'''$$

或

$$\begin{aligned} L &= M - S' - S'' - S''' \\ &= M + K' + K'' + K''' \end{aligned}$$

为获得准确值 L ，则需对不准确值 M 加上一些代数增量 K' ， K'' ， K''' （又称修正值，其符号与系统误差符号相反）。如果测量中含有好多个固定不变的系统误差，可用引入修正值的办法一个一个地予以消除。

但是，固定不变的系统误差不会影响测量结果的精密度。这可从测量值的偏差定义来说明，即

$$V_i = l_i - L$$

已知： $l_i = m_i - S' - S'' - S'''$ 和 $L = M - S' - S'' - S'''$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad V_i &= (m_i - S' - S'' - S''') - (M - S' - S'' - S''') \\ &= m_i - M \end{aligned}$$

上式表示其偏差 V_i 在用未修正的各测量值 m_i 与未修正值的算术平均值 M 计算时保持不变。这就说明我们用处理误差的数学方法来研究测量数据时，不可能发现固定不变的系统误差之存在。

2. 变化的系统误差产生的影响

假定只含三种变化的系统误差， S' ， S'' ， S''' ，由于它们是随时间变化的，可取以下的形式：

$$\begin{aligned} m_1 &= l_1 + S'_1 + S''_1 + S'''_1 \\ m_2 &= l_2 + S'_2 + S''_2 + S'''_2 \end{aligned}$$

.....

$$m_n = L_n + S'_n + S''_n + S'''_n$$

同样，将这些上式相加并除以 n ，得到：

$$M = L + \frac{\sum_{i=1}^n S'_i}{n} + \frac{\sum_{i=1}^n S''_i}{n} + \frac{\sum_{i=1}^n S'''_i}{n}$$

由此可得：

$$\begin{aligned} L &= M - \frac{\sum_{i=1}^n S'_i}{n} - \frac{\sum_{i=1}^n S''_i}{n} - \frac{\sum_{i=1}^n S'''_i}{n} \\ &= M + K' + K'' + K''' \end{aligned}$$

在变化的系统误差存在的条件下，为获得准确值 L ，就必须知

道 $\frac{\sum_{i=1}^n S'_i}{n}$ ， $\frac{\sum_{i=1}^n S''_i}{n}$ 和 $\frac{\sum_{i=1}^n S'''_i}{n}$ 的大小，再引入修正值 K' 、 K'' 和 K''' 加以消除。

这种系统误差还将影响测量结果的精密度，因此可用处理偶然误差的数学方法处理测量数据，有可能发现它们的存在。

$$\text{令 } S_i = S'_i + S''_i + S'''_i$$

则

$$\begin{aligned} V_i &= l_i - L = m_i - S_i - M + \frac{\sum_{i=1}^n S_i}{n} \\ &= m_i - M + \left[\frac{\sum_{i=1}^n S_i}{n} - S_i \right] \end{aligned}$$

$$V_i = V'_i + \left[\frac{\sum_{i=1}^n S_i}{n} - S_i \right]$$

式中 $V'_i = m_i - M$ 为未修正测量值的偏差。

如果用 V'_i 当作 V_i 来计算各类偶然误差时，将出现反映系统误差变化规律因子 $\left[\frac{\sum_{i=1}^n S_i}{n} - S_i \right]$ ，故常用此来发现变化的系统误差的存在。

四、系统误差的发现

1. 固定不变的系统误差的发现

通过试验发现固定不变的系统误差。由于它们不影响测量结果的精密度，同一条件下多次重复测量及数据处理中，是不可能发现它的存在。除了仔细分析、研究实验条件（仪器、方法、环境和操作人）外，常常是改变实验条件，通过对测量数据之对比来发现的。

2. 变化的系统误差的发现

通过观察测量误差大小、符号等的变化规律来发现变化的系

统误差 $\frac{\sum_{i=1}^n S_i}{n} - S_i$ 此项可帮助我们发现变化的系统误差。 $\frac{\sum_{i=1}^n S_i}{n}$ 为各种变化的系统误差的平均值，对于给定的已测量了的一组结果来说，它有个确定的值，但 S_i 却是变化的，随测量次数的不同而

异，所以 $\left[\frac{\sum_{i=1}^n S_i}{n} - S_i \right]$ 是一个变化的量。

(1) 若测量数据按测量先后顺序排列, 当各数据的偏差值(代数值)有规律地向一个方向变化, 即前几次为正号, 后几次为负号, 或者反过来, 则说明测量包含有累进的系统误差。

(2) 按测量先后次序排列数据, 若前一半的偏差之和与后一半的偏差之和的差值显著地不为零时, 则此测量存在累进系统误差。

(3) 当测量次数很多时, 如果测量值偏差分布曲线的形状与高斯正态分布曲线相差甚远, 则说明存在系统误差。

按高斯正态分布定义的算术平均误差 $\left[\eta = \frac{\sum_{i=1}^n |V_i|}{n} \right]$ 与均方根误差 $\left[\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n V_i^2}{n-1}} \right]$ 之间, 存在如下关系:

$$\eta = 0.7981\sigma$$

若测量中存在系统误差则上式不可能得到满足。

五、消除系统误差的方法

1. 消除系统误差的原则

系统误差不应包含在测量数据中, 为此校正系统误差是实验者在组织设计实验之前必须认真考虑的问题, 其原则为:

(1) 消除产生系统误差的根源, 即合理地布置和仔细安装各测量设备和用于测量的一切其他附件。

(2) 对各种量具及测试仪器进行检定、校正。通过校正为仪器确定各种修正公式和校正曲线, 供测量参考。

(3) 仔细研究系统误差的性质和大小, 相应地引入修正值。

2. 消除系统误差的具体方法

(1) 消除固定系统误差的方法:

① 交换抵消法

将测量中的某些条件(如被测物位置)相互交换,使产生系统误差的原因对测量结果起相反的作用,从而抵消系统误差。例如等臂天平称衡时的复称法可抵消因天平不等臂而产生的系统误差。被测物(质量为 x)放在左边,右边用砝码(质量为 ρ)使之平衡, $xl_1=\rho l_2$,即

$$x = \frac{l_2}{l_1} \rho$$

当 $l_1=l_2$ 时, $x=\rho$ 。若 $l_1 \neq l_2$ 时,我们仍以 ρ 作为 x 的质量就会在测量结果中出现系统误差。为了抵消这一误差,可将被测物与砝码互换位置,再得到新的平衡,即

$$x = \frac{l_1}{l_2} \rho'$$

将上述两次称衡结果相乘而后再开方,得

$$x = \sqrt{\rho \rho'}$$

这时测量结果中不再包含因天平不等臂所引起的系统误差。

② 替代消除法

在其他条件不变的情况下,用某一已知量替代被测量以达到消除系统误差之目的。例如,上述天平称衡之例也可用此法,即先用某平衡物 T 替代砝码,使之与被测物 x 平衡,则有:

$$x = \frac{l_2}{l_1} T$$

取下被测物 x ，用砝码 P ，使之与 T 平衡，又得到

$$P = \frac{l_2}{l_1} T$$

显然，砝码质量 P 就是被测物的质量 x ，而不带入由于 $l_1 \neq l_2$ 所引起的系统误差。

又如，在使用交流电桥作精密测量时，先使电桥与接入的被测量达到平衡，然后再用某一已知量替代被测量再次达到平衡（不改变其他条件）。如果这种替换过程使电桥不引起任何变化，这就几乎可以消除由一系列因素（如寄生电流、寄生电容、寄生电感等）所造成的系统误差。

③ 反向补偿法

改变测量中的某些条件（如测量方向）以使两次测量结果中误差的符号相反，从而抵消固定的系统误差。例如在各种电测量装置中，因各部分温度不同，不可避免地要出现热接触电动势，因而会使检流计的指示值失真。若热接触电动势是固定的，则将引起固定的系统误差。为了消除这一误差，可用改变供电装置的电流方向来解决。因为检流计的示值 d 等于通过检流计中有效工作电流所引起的示值 a 和热电动势引起的示值 s 之和，即 $d = a + s$ 。由于改变了供电方向，则示值 a 亦改变方向，而 s 方向、大小均不变，所以检流计第二次示值 d' 为

$$d' = -a + s$$

$$\text{则} \quad d - d' = a + s - (-a + s) = 2a$$

$$\text{故} \quad a = \frac{d - d'}{2}$$

即以两次读数的平均值（注意 d 与 d' 的符号正好相反，一方左读