

中等专业学校试用教材



物理化学实验

马葆富 主编

化学工业出版社

中等专业学校试用教材

物理化学实验

马葆富 主编

化学工业出版社

中等专业学校试用教材

物理化学实验

马葆富 主编

责任编辑: 王士君

封面设计: 季玉芳

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{2}$ 印张 $4 \frac{5}{8}$ 字数 105 千字 印数 1—37,170

1987年6月北京第1版 1987年6月北京第1次印刷

统一书号 15063·3946 (K·311) 定价 0.70 元

前 言

1982年10月化工部教育司在株州召开化工中专基础化学教材会议，会上强调加强实践教学环节，重新拟订了《物理化学教学大纲》。为贯彻株州会议精神，1983年7月在吉林化校举办“化工中专物理化学实验教师培训班”。本书初稿作为该班试用教材，已在吉林化校实验室对全部实验项目进行过试作。1985年5月由北京化校、泸州化校、湖南化校和河北化校等兄弟学校代表对初稿内容进行了审查，提出许多宝贵意见，编者对此表示衷心感谢。修改后，适当补充了一些实验项目，因而比教学大纲规定的实验项目要多，范围也广些，为各校提供了选择的余地。

在化学教学中，实验占有重要地位。要对学生进行一些基本技能的训练和培养，只有通过实验教学才能完成。物理化学实验课的目的是：让学生初步了解物理化学的研究方法，培养学生掌握重要物理量的测量、常见仪器设备的使用及实验结果的处理等基本技能。通过物理化学实验，要求做到验证和巩固课堂所学的知识，加深对物理化学基本理论和重要概念的理解，提高学生对物理化学知识灵活运用能力。

为了达到上述目的，本书按以下三部分内容编写：测量误差及数据处理部分，着重介绍物理化学实验中常用的误差分析和测量结果的处理方法，明确了计算和绘图的要求；实验内容部分，包括二十项实验及有关的实验基本操作，这些实验所选用的仪器和设备都是比较普通的；附录部分，介绍了常用仪器的

原理、结构和使用方法。

参加本书编写和实验工作的有马葆富、毕瑞琦和刘立明等同志。全书由北京化校庄宏鑫副教授审阅。

限于编者水平不高，书中不免存在缺点和错误，恳盼读者批评指正。

编 者

一九八五年七月

实 验 守 则

一、实验前学生应该认真预习，了解实验目的，原理和步骤，熟悉仪器使用方法。对预习情况教师要进行检查，不合要求者不允许做实验。

二、进入实验室后，要听从教师的指导保持安静。实验过程中要有严谨的科学态度，做到清洁整齐，有条有理，正确无误地操作，仔细地观察和记录，深入地思考实验中出现的問題。

三、必须重视安全。要做到安全操作关键在于：事先熟悉实验内容，了解仪器性能和药品性质，注意到教师提出的安全事项，严格遵守各项规章制度。

四、实验后学生必须将原始记录交教师签字。然后根据记录数据做认真分析和处理，写出实验报告。报告格式可由自己决定，但要简明扼要，重点放在实验数据的处理和讨论上。

凡是涂改数据、拼凑实验结果等非科学态度都是不能容许的。

目 录

前言

实验守则

I 测量误差及数据处理	1
一、 引言	1
二、 真值与平均值	2
三、 测量的准确度和精密度	3
四、 关于有效数字	4
五、 测量误差	6
六、 间接测量中误差的传递——函数的误差	11
七、 物理化学实验数据表示法	16
八、 应用最小二乘法求数据的最佳拟合线	18
II 实验部分	21
实验一 恒温槽的使用	21
实验二 气化法测定分子量	26
实验三 燃烧热的测定	30
实验四 中和热的测定	37
实验五 液体饱和蒸气压	41
实验六 双组分凝聚体系相图的测绘——有机体系	45
实验七 二元合金相图	50
实验八 凝固点下降法测定溶质分子量	53
实验九 二元互溶液系的沸点-组成图	58
实验十 化学反应平衡常数与分配系数的测定	62
实验十一 氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	67
实验十二 液相反应平衡常数的测定	72
实验十三 电导法测定弱电解质的电离常数	75
实验十四 电动势的测定	80
实验十五 液体表面张力的测定	84
实验十六 溶液中的等温吸附	88
实验十七 溶胶的制备及其性质试验	93

实验十八	过氧化氢催化分解反应速度常数的测定	98
实验十九	蔗糖水解反应速度常数的测定	102
实验二十	乙酸乙酯皂化反应速度常数的测定	106
III 附录	常用仪器	114
一、	气压计	114
二、	水银温度计	115
三、	贝克曼温度计	116
四、	热电偶	119
五、	折光仪	121
六、	72型分光光度计	124
七、	电导仪	128
八、	电位差计	132
九、	检流计	136
十、	旋光仪	138

I 测量误差及数据处理

一、引言

物理化学实验是以测量体系的物理量为基本内容，它通常包括以下几个步骤：

1. 直接测量

对某一物理量直接用仪器进行测量，测量结果以实验数据表示。例如用温度计测量温度，用尺测量长度。温度计、尺属于简单的仪器，也有一些仪器比较复杂，象测量电导用的电导仪，测量折光率用的折光仪等。

2. 间接测量

用若干个直接测量的数据，代入到某些公式或关系式中，得出所要求的量，称为间接测量。物理化学实验的测量大都属于间接测量。例如用凝固点下降法测溶质的分子量，就是，先测量溶质的质量 (W)、溶剂的质量 (W_0)，再测体系的温度变化 (ΔT)，然后把所测的数据代入下列公式中：

$$M = \frac{1000 \cdot K_f \cdot W}{W_0 \cdot \Delta T}$$

式中 M 为溶质的摩尔质量； K_f 为溶剂凝固点下降常数。

3. 对有关的数据，进行必要的数据处理

实验结果的表示方法主要有三种：列表法、图解法和数学方程法。物理化学实验中常用图解表示法，它可形象地表达出实验结果的规律性。

二、真值与平均值

在测量一个物理量时，无论所用仪器多么精密，方法多么完善，实验者多么细心，人们发现：用不同仪器测量的结果往往不相同；既使用同一仪器，由不同人测量的结果或由一个人多次测量的结果也是不相同的，有一定的误差或偏差。

严格地说，误差和偏差是两个不同的概念。误差指的是观测值与真值之差。偏差指的是观测值与平均值之差。但习惯上又常将两者混用而不加以区别。为什么呢？在了解真值与平均值的定义之后，这个问题便可以得到解释。

通常一个物理量的真值是不知道的，需要人们去测定它（假如已经知道真值，就没有必要测量了）。但是由于测量的仪器、方法、环境、观察者本人的观察力、测量的程序等等都难于达到十分完善的程度，故真值实际上又是无法测得的。在实验科学中，我们这样来定义真值：

“真值是指在测量中观测次数为无限多时，求得平均值。”

实际上，我们观测的次数总是有限次，故由此而求出的有限次的平均值不是真值，仅仅是真值的近似值或称为最佳值。平均值最常用的表示方法是算术平均值。

设 n 为观测次数； x_1 、 x_2 、 x_3 …… x_n 为各次观测值，则算术平均值 $\bar{x}$ 为

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

一般情况下，真值是未知的，常常是用多次测量的算术平均值来代替它，所以误差和偏差这两个概念经常混用而不加以区别。

三、测量的准确度和精密度

物理化学实验中，不论什么仪器都有所谓最小读数值。图 1 所示为普通温度计，最小读数值是 1° 。精密温度计最小读数值是 0.1° 。从图 1 中，我们能准确读出 25° ，另外还可以估计到最小读数的后一位数，即读出 25.2° 。在 25.2 这个数中，前两个数字是可靠数字，最后一个数字是可疑数字。所有的可靠数字加上一位可疑数字组成有效数字。 25.2° 是三位有效数字。为了表示可靠程度，可以将测得的温度数值写成 $25.2^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$ 。这表示真实温度在 25.1° 和 25.3° 之间。如果我们记录一个体积测量为 $35.35 \pm 0.05 \text{ ml}$ ，那么，我们确信真实体积是在 35.30 ml 和 35.40 ml 之间。

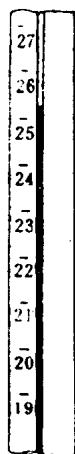


图 1 温度计的一部分

衡量测量的结果，通常以准确度表示。所谓准确度是指测量结果的正确性，即观测值与真值的接近程度，两者越接近则准确度越高。

在测量中有时还引用精密度的概念。精密度和准确度两个概念不能混淆。精密度指的是测量的重复性好坏和观测值有效数字位数的多少。

如果选用最小读数值为 0.1° 的温度计来测量温度，得到 25.18° 的读数。这个读数有四位有效数字，是更精密的读数，所以精密度和有效数字位数的多少相联系。通常，我们把最小读数值为 0.1° 的温度计称为精密温度计，而把最小读数值为 1° 的温度计称为普通温度计。除了仪器有精密度（简称精度）差别以外，测量方法和步骤也可以有不同精度。如多次测量同一物理量，读数之间差别很小，就可以说这种测量方法是一种高精度的方法，这个步骤是一个高精度的步骤。

上面谈了精密度有两层意义：一是精密度涉及观测值的重复性；一是精密度涉及观测值的有效数字位数。

准确度好的测量，精密度一定高。但是，精密度高的测量，准确度不一定好，这要看测量中是否存在系统误差。系统误差的存在影响准确度，不影响精密度。这个问题在“测量误差”一节我们再进一步讨论。

四、关于有效数字

在直接测量中，人们可能采用不同精度的仪器进行测量，在记录测量结果时，通过有效数字位数的多少来反映仪器的精度。在间接测量中，需要对数据进行运算才能得到最终结果，这样就涉及到运算过程中有效数字位数的确定问题。如果任意地将计算结果保留过多的位数，反而会歪曲测量的真实性。下面扼要地介绍一些关于有效数字的规则：

(1) 在确定有效数字位数时，须注意“0”这个符号。紧接小数点后的0仅用来确定小数点的位置，不算有效数字。例如0.00013中的小数点后的三个0都不是有效数字，最好把它写成 1.3×10^{-4} 。而0.130中小数点后的0是有效数字，最好把它写成 1.30×10^{-1} 。至于250中的0就很难说是不是有效数字，如果写成 2.50×10^2 ，这样表示0为有效数字就明确了。

(2) 进行加减法运算时，保留各小数点后的数字位数与最少者相同。多余的数字，采用四舍五入法。

0.12	四舍五入法	0.12
12.232	舍去多余数字	12.23
+) 1.5683		+) 1.57
		13.92

(3) 当数值的第一位 ≥ 8 ，就可多算一位有效数字。例

如数值 8.12, 在运算时可看作是四位有效数字, 而不当成三位。

(4) 在乘除法运算中, 各数保留的有效数字位数, 应与其中有效数字位数最少者相同。

$$\frac{1.578 \times 0.182}{81} \text{ 变为 } \frac{1.58 \times 0.182}{81} = 3.55 \times 10^{-3}$$

最后结果也只保留三位有效数字。

(5) 复杂运算 例如:

$$\begin{aligned} \left[\frac{0.0552(82.52 + 4.4)}{662 - 642} \right]^{\frac{1}{2}} &= \left[\frac{0.0552 \times 86.9}{20} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \left[\frac{0.055 \times 87}{20} \right]^{\frac{1}{2}} = 0.49 \end{aligned}$$

通常在复杂运算的中间各步, 可以保留各数值的位数比上述规则规定的多一位, 以免多次四舍五入造成误差积累, 给结果带来较大影响, 但最后结果仍应保留其应有的位数。

(6) 运算中的常数如 π 、 e 和一些取自手册的常数, 可以按需要取有效数字。

(7) 在对数计算中所取对数位数 (对数首数除外) 应和真数有效数字位数相同。

(8) 任何计算工具也有一定精度。如用 25 厘米计算尺是三位有效数字; 五位对数表当然是五位有效数字; 要求精度高的计算, 可用计算器, 一般计算器是八位有效数字。

下面举两个例子来具体说明有效数字在测量中的意义:

例 1 分别用台秤和量筒测得某种液体的质量 $W = 28.34\text{g}$, 体积 $V = 8.4\text{ml}$, 计算其密度。

有人计算结果得到五位有效数字:

$$\rho = \frac{W}{V} = \frac{28.34}{8.4} = 3.3738 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

这样的表达结果无形中夸大了测量所用仪器的精度，是不正确的。

正确的结果应该是：

$$\rho = \frac{W}{V} = \frac{28.34}{8.4} = \frac{28.3}{8.4} = 3.37 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

这样的结果符合测量仪器的真实精度。

例 2 凝固点下降法测溶质分子量的实验中，用下列公式求摩尔质量

$$M = \frac{1000 \cdot K_f \cdot W}{W_0 \cdot \Delta T}$$

该实验中溶剂苯用台秤称量得 $W_0 = 21.98 \text{ g}$ 。

溶质萘用分析天平称量得 $W = 0.1628 \text{ g}$ ，所用仪器精度虽然不同，可是有效数字位数相当。

式中 1000 和 $K_f (= 5.12)$ 是常数，不必考虑有效数字位数。

剩下来就是 ΔT ，体系的温度测量应该采用什么样精度的仪器才比较合适呢？

这个实验中，凝固点下降数值一般不到一度，要是采用普通温度计测量，精度显然不够，只能读出一位有效数字。用精密温度计测量能够读出两位有效数字，精度也嫌低。通常本实验采用贝克曼温度计，它的最小读数值为 0.01° ，这样读数的有效数字位数可达三位。在本例中实验测得 $\Delta T = 0.298^\circ$ ，所以，最后计算结果也只能取三位。

$$M = \frac{1000 \times 5.12 \times 0.1628}{21.98 \times 0.298} = 127 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

五、测量误差

测量结果中总有误差。为了对实验结果的可靠程度有所了

解，有必要确定误差的表示方法，弄清楚误差的性质及其产生的原因，从而尽量消除误差的影响。

(一) 误差的表示方法

通常用绝对误差和相对误差来表示误差的大小。

1. 绝对误差

绝对误差是观测值与真值之差。绝对误差是有单位的。

令 X_i 为真值（一般用平均值 $\bar{X}$ 代替）； $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ 为各次观测值

每次的绝对误差

$$\Delta X_1 = X_i - X_1, \Delta X_2 = X_i - X_2, \dots, \Delta X_n = X_i - X_n$$

$$\text{通式} \quad \Delta X_i = X_i - X_i = \bar{X} - X_i \quad (2)$$

为了表明整个测定系列结果的误差，可用平均误差来表示

$$\overline{\Delta X} = \pm \frac{|\Delta X_1| + |\Delta X_2| + \dots + |\Delta X_n|}{n} \quad (3)$$

$|\Delta X_i|$ 表示各次误差的绝对值。 $\pm$ 则表示正负平均误差几率相等。

2. 相对误差

相对误差是绝对误差与真值之比乘以100%。令 E 为相对误差

$$E = \frac{\Delta X}{X_i} \times 100\% = \frac{\Delta X}{\bar{X}} \times 100\% \quad (4)$$

相对误差既与绝对误差大小有关，又与被测量的大小有关。相对误差是无因次的，因此不同物理量的相对误差可以相互比较，它能反映出测量的精密度，评定测量结果的准确度。通常，以相对误差表示测量误差较合适。

例如用千分之一的分析天平（即称量的绝对误差可达 $\pm 0.001\text{g}$ ），称得某一样品的质量为 10.005g ，该样品真实质量为

10.006 g; 又称得另一样品质量为0.101g, 而它的真实质量为0.102g。它们的绝对误差是一样的:

$$10.005 - 10.006 = -0.001\text{g}$$

$$0.101 - 0.102 = -0.001\text{g}$$

但是它们的相对误差就不相同:

$$\frac{-0.001}{10.006} \times 100\% = -0.01\%$$

$$\frac{-0.001}{0.102} \times 100\% = -1\%$$

可见, 用相对误差能够清楚地比较测量的准确度, 相对误差越小反映的准确度越高。在实验中, 我们都是根据对测量准确度的不同要求, 去选择适当精度的仪器。

(二) 误差的性质和分类

一个准确的测量不仅要求有适当的仪器, 更重要的是要求正确进行操作。降低实验结果准确度的原因有两方面: 一是测定错误, 由于操作者不细心造成的。例如读错了数据; 操作不正确等等。只要实验者仔细地认真地操作, 这类错误是完全可以避免的; 一是测量误差, 产生误差的原因是多方面的。根据误差的性质及其产生原因, 可将误差分为两类:

1. 系统误差

这类误差是由于测量过程中某些经常性的原因而造成的, 所以在多次测量中系统误差常按一定规律重复出现。系统误差的特点是: 误差的绝对值(大小)和误差的符号(正负)在多次测量中是相同的。系统误差主要来源有

(1) 仪器不良 测量所用的仪器调节或校准不当。如滴定管刻度不准; 天平砝码未经校正等。

(2) 试剂不纯 不纯的化学试剂含有杂质, 对实验结果

肯定有影响。

(3) 计算公式问题 计算公式未考虑到影响结果的全部因素或实验理论探讨不够充分。例如对实际气体运用范德华方程就比用理想气体状态方程计算结果更准确些。

(4) 实验者本人的习惯偏向 如有人对颜色感觉不灵敏, 滴定的等当点总是偏高等。

显然, 属于仪器的毛病可在测量之前事先加以校准, 试剂不纯, 可尽量采用高纯度的; 计算公式问题, 可选用更准确的经验式; 至于个人习惯偏向, 也属可以克服和纠正的。总之, 找到了产生误差的原因, 系统误差就可以避免。

2. 偶然误差

在消除引起系统误差的诸因素之后, 多次测量某一物理量, 还会发现测量结果不一致, 这时测量结果围绕某一数值作无规则的变动。它的特点是: 误差的绝对值时大时小, 误差的符号时正时负, 我们把这种测量误差称为偶然误差。这类误差是由于实验条件的波动和测定者对数据每次判断不一致造成的。例如恒温槽温度波动使得体系温度不完全一致; 再如, 在估计仪器最小分度时, 因测定者一时辨别的差异, 使得几次读数不一致等。

在实验中, 偶然误差的出现是不可避免的, 但是, 当测定次数很多时, 会发现如下规律:

(1) 绝对值相等的正误差和负误差出现的机会相等;

(2) 小误差出现的次数占绝大多数, 而大误差出现的机会极少。

这就是说, 在无系统误差存在时, 重复测量多次, 取多次测量的算术平均值, 就可减小偶然误差。