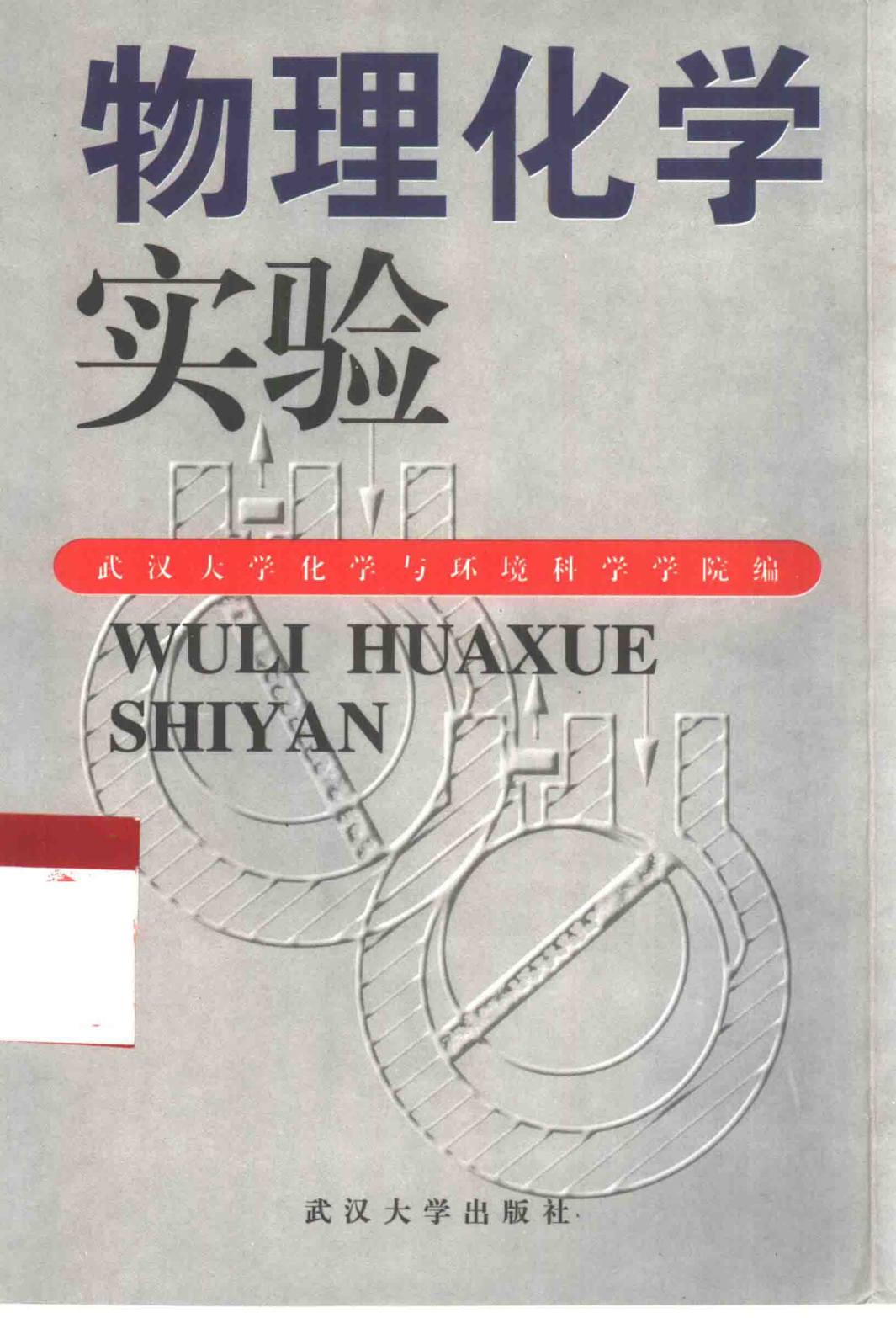


物理化学 实验



武汉大学化学与环境科学学院编

WULI HUAXUE
SHIYAN

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/武汉大学化学与环境科学学院编. —武汉: 武汉大学出版社, 2000. 12

ISBN 7-307-02841-7

I. 物… II. 武… III. 物理化学—实验—高等学校—教材
IV. O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 49827 号

责任编辑: 杜光智 责任校对: 王 建 版式设计: 支 笛

出版: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: wdp@whu.edu.cn 网址: www.wdp.whu.edu.cn)

发行: 新华书店湖北发行所

印刷: 湖北科学技术出版社黄冈印刷厂

开本: 850×1168 1/32 印张: 9.5 字数: 243 千字

版次: 2000 年 12 月第 1 版 2000 年 12 月第 1 次印刷

ISBN 7-307-02841-7/O · 215 定价: 12.00 元

版权所有, 不得翻印; 凡购买我社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等质量问题者, 请与当地图书销售部门联系调换。

前 言

本书是根据 1992 年 3 月国家教育委员会颁布施行的《高等学校化学专业基本培养规格和教学基本要求》及 1998 年 6 月教育部高等教育司提出的“关于世界银行贷款高等教育发展项目实验教学建设方案”的精神,在原有武汉大学化学系所编的“物理化学实验”和“物理化学及胶体化学实验”两种实验教材的基础上编写的。

本教材分绪论、实验、附录三大部分。

绪论部分介绍物理化学实验的教学目的、要求、误差及有效数字、实验数据的表达方法。

实验部分包括化学热力学、电化学、化学动力学、胶体化学、表面化学、结构化学等共 34 个实验。

附录部分介绍部分物理化学测量技术、实验室的安全防护及物理化学实验中常用数据表等。

参加本书编写的人员如下:

颜肖慈编写绪论中的误差分析,附录一温度的测量与控制,实验 8,24,25,26,27,28;安从俊编写实验 17,18,19,20,21,22,23;汪存信编写实验 2,3,15;陈树康编写实验 31,34;曾福生编写实验 11,12;刘义编写实验 7;胡超珍编写实验 13;王清叶编写实验 30;陈琼编写实验 31;罗明道编写实验 32;邓立志编写实验 34;宋昭华编写余下的内容。

武汉大学出版社为本书出版作了大量工作,在此谨表示衷心的感谢。

由于我们的水平有限,书中存在的缺点和错误在所难免,希望
使用本教材者给予批评指正。

编 者

1999 年 3 月

目 录

I. 绪论	1
一、物理化学实验的目的与要求	1
二、误差分析	2
三、物理化学实验数据的表达方法	12
II. 实验部分	23
A. 化学热力学	23
实验 1 燃烧热的测定	23
实验 2 反应热量计的应用	28
实验 3 滴定热量计测定反应热及平衡常数	34
实验 4 凝固点降低法测定摩尔质量	39
实验 5 液体饱和蒸气压的测定	43
实验 6 双液系的气液平衡相图的绘制	48
实验 7 差热分析	56
实验 8 气液色谱法测无限稀溶液的活度系数	64
实验 9 用改良合成复体法测定三组分盐水体系 的相图	70
实验 10 气相反应平衡常数的测定	75
B. 电化学	81
实验 11 原电池电动势的测定	81
实验 12 氢超电势的测定	89
实验 13 离子迁移数的测定——希托夫法	93

实验 14	镍在硫酸溶液中的钝化行为	99
实验 15	水溶液中形成金属氢氧化物的 pH	104
实验 16	电导法测定弱电解质的电离常数	110
C.	化学动力学	117
实验 17	一级反应——蔗糖的转化	117
实验 18	丙酮碘化反应速率常数的测定	124
实验 19	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	129
实验 20	用停流法研究 DBC-偶氮氯膦与稀土钇(Yb) 快速反应	136
实验 21	BZ 化学振荡反应	142
实验 22	跳浓弛豫法测定反应速率常数	147
实验 23	紫外吸收光谱	154
D.	胶体化学和表面化学	160
实验 24	溶液表面吸附的测定	160
实验 25	粘度法测大分子化合物的分子量	166
实验 26	固体比表面的测定——色谱法	173
实验 27	沉降分析	179
实验 28	电泳	186
E.	结构化学	191
实验 29	磁化率的测定	191
实验 30	钠原子光谱的测定	199
实验 31	偶极矩的测定	208
实验 32	测定 HCl 分子的红外吸收光谱并计算其 结构参数	214
实验 33	量子化学计算	220
实验 34	用核磁共振波谱法测量过渡金属离子 的磁矩	230
III.	附录	237
	附录一 温度的测量与控制	237

附录二	真空技术.....	263
附录三	物理化学实验的安全防护.....	272
附录四	物理化学实验中常用数据表.....	278

I. 绪 论

一、物理化学实验的目的与要求

物理化学实验是一门独立的课程,其主要目的是使学生初步了解物理化学的研究方法,掌握物理化学的基本实验技术和技能。要求学生正确记录实验数据和现象,正确处理实验数据和分析实验结果,从而加深对物理化学基本理论的理解,增强解决实际化学问题的能力。

物理化学实验课和其它实验课一样,对培养学生独立从事科学研究工作的能力具有重要的作用。学生应该在实验过程中提高自己实际工作的能力,要勤于动手,开动脑筋,钻研问题,做好每个实验。为了做好实验,要求做到下列几点。

1. 实验前的预习

学生在实验前应认真仔细阅读实验内容,预先了解实验的目的、原理,了解所用仪器的构造和使用方法,了解实验操作过程,做到心中有数。在预习的基础上写出实验预习报告。预习报告要求写出实验目的、实验所需仪器试剂和实验步骤以及实验时所要记录的数据表格。预习报告应作在一个本子上以供实验记录数据,不准用单页纸张。

2. 实验操作

在整个实验过程中,都应仔细地进行工作,严格按实验操作规

程进行。记录实验数据和现象必须忠实、准确,不能随意更改数据,实验数据应记录在实验记录本上,记录要表格化,字迹要整齐清洁。在实验过程中还要积极思维,善于发现和解决实验中出现的各种问题。

3. 实验报告

写实验报告是本课程的基本训练,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,为今后写科学研究论文打基础。

物理化学实验报告一般应包括:实验目的,实验原理,仪器及试剂,实验操作步骤,数据处理,结果和讨论等项。

实验目的应该简单明了,说明所用实验方法及研究对象。

仪器装置用简图表示,并注明各部分的名称。实验数据尽可能以表格形式表示,每一标题应有名称、单位。

结果处理中应写出计算公式,并注明公式中所需的已知常数的数值,注意各数值所用的单位。若计算结果较多时,最好也用表格形式表示。作图必须用坐标纸,图要端正地粘贴在报告上。

讨论的内容可包括对实验现象的分析和解释,以及关于原理、操作、仪器设计和实验误差等问题的讨论。

书写实验报告时,要求开动脑筋、钻研问题、耐心计算、仔细写作,字迹清楚整洁。通过写实验报告,达到加深理解实验内容,提高写作能力和培养严谨科学态度的目的。

二、误差分析

1. 研究误差的目的

物理化学实验以测量物理量为基本内容,并对所测数据加以合理的处理,得出某些重要的规律,从而研究体系的物理化学性质

与化学反应间的关系。

然而在物理量的实际测量中,无论是直接测量的量,还是间接测量的量(由直接测量的量通过公式计算而得出的量),由于测量仪器、方法以及外界条件的限制,使得测量值与真值(或实验平均值)之间存在着一个差值,这称之为测量误差。

研究误差的目的,不是要消除它,因为这是不可能的;也不是使它小到不能再小,这不一定必要,因为这要花费大量的人力和物力。研究误差的目的是:在一定条件下得到更接近于真实值的最佳测定结果;确定结果的不确定程度;据预先所需结果,选择合理的实验仪器、实验条件和方法,以尽量降低成本和缩短实验时间。因此我们除了认真仔细地作实验外,还要有正确表达实验结果的能力。这两者是同等重要的。仅报告结果,而不同时指出结果的不确定程度的实验是无价值的,所以我们要正确的误差概念。

2. 误差的种类

根据误差的性质和来源,可将测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差。

系统误差 在相同条件下,对某一物理量进行多次测量时,测量误差的绝对值和符号保持恒定(即恒偏大或恒偏小),这种测量误差称为系统误差。产生系统误差的原因有:

(1)实验方法的理论根据有缺点,或实验条件控制不严格,或测量方法本身受到限制。如据理想气体状态方程测量某种物质蒸气的分子质量时,由于实际气体对理想气体的偏差,若不用外推法,测量结果总较实际的分子质量大。

(2)仪器不准或不灵敏,仪器装置精度有限,试剂纯度不符合要求等。例如滴定管刻度不准。

(3)个人习惯性误差,如读滴定管读数常偏高(或常偏低),计时常常太早(或太迟)等等。

系统误差决定了测量结果的准确度。通过校正仪器刻度、改进

实验方法、提高药品纯度、修正计算公式等方法可减少或消除系统误差。但有时很难确定系统误差的存在,往往是用几种不同的实验方法或改变实验条件,或者由不同的实验者进行测量,以确定系统误差的存在,并设法减少或消除之。

偶然误差 在相同实验条件下,多次测量某一物理量时,每次的测量结果都会不同,它们围绕着某一数值无规则地变动,误差绝对值时大时小,符号时正时负。这种测量误差称为偶然误差。产生偶然误差的原因可能有:

(1)实验者对仪器最小分度值以下的估读,每次很难相同。

(2)测量仪器的某些活动部件所指测量结果,每次很难相同,尤其是质量较差的电学仪器最为明显。

(3)影响测量结果的某些实验条件如温度值,不可能在每次实验中控制得绝对不变。

偶然误差在测量时不可能消除,也无法估计,但是它服从统计规律,即它的大小和符号一般服从正态分布。若以横坐标表示偶然误差 δ ,纵坐标表示实验次数 n (即偶然误差出现的次数),可得到图 I-1。其中 σ 为标准误差(见 3.4 节)。

由图中曲线可见:(1) σ 愈小,分布曲线愈尖锐,即是说偶然误差小的,出现的概率大。

(2)分布曲线关于

纵坐标呈轴对称,即误差分布具有对称性,说明误差出现的绝对值相等,且正负误差出现的概率相等。当测量次数 n 无限多时,偶然

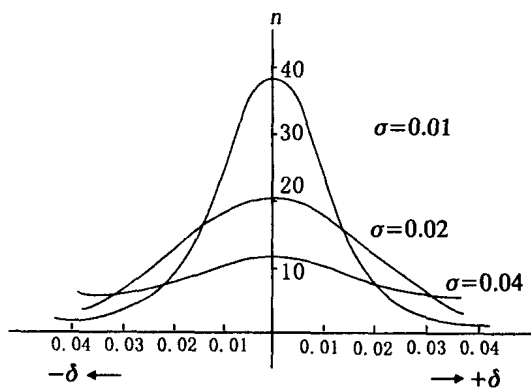


图 I-1 偶然误差正态分布曲线

误差的算术平均值趋于零：

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{\delta} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i = 0 \quad (1)$$

因此，为减小偶然误差，常常对被测物理量进行多次重复测量，以提高测量的精密度。

过失误差 是实验者在实验过程中不应有的失误而引起的。如数据读错，记录错，计算出错，或实验条件失控而发生突然变化等等。只要实验者细心操作，这类误差是完全可以避免的。

3. 准确度和精密度

准确度指的是测量值与真值符合的程度。测量值越接近真值，则准确度越好。精密度指的是多次测量某物理量时，其数值的重现性。重现性好，精密度高。值得注意的是，精密度高的，准确度不一定好；相反，若准确度好，精密度一定高。例如甲乙丙三人，使用相同的试剂，在进行酸碱中和滴定时，用不同的酸式滴定管，分别测得三组数据，如图 1-2 所示。显然，丙的精密度高，但准确度差；乙的数据离散，精密度和准确度都不好；甲的精密度高，且接近真值 $x_{真}$ ，所以准确度也好。

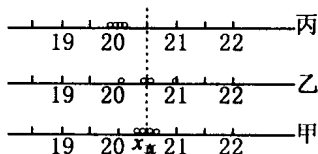


图 1-2 精密度与准确度

应说明的是，真值一般是未知的，或不可知的。通常以用正确的测量方法和经校正过的仪器，进行多次测量所得算术平均值或文献手册上的公认值作为真值。

4. 误差的表示方法

(1) 绝对误差和相对误差

$$\text{绝对误差 } \delta_i = \text{测量值 } x_i - \text{真值 } x_{真} \quad (2)$$

此外还有绝对偏差：

$$\text{绝对偏差 } d_i = \text{测量值 } x_i - \text{平均值 } \bar{x} \quad (3)$$

平均值(或称算术平均值) $\bar{x}$:

$$\bar{x} = (\sum_{i=1}^n x_i) / n \quad (4)$$

式中, x_i 为第 i 次测量值, n 为测量次数。如前所述 $x_{\text{真}}$ 是未知的, 习惯上以 $\bar{x}$ 作为 $x_{\text{真}}$, 因而误差和偏差也混用而不加以区别。

$$\text{相对误差} = \frac{\delta_i}{x} \times 100\% \quad (5)$$

绝对误差的单位与被测量的单位相同, 而相对误差是无因次的。因此不同的物理量的相对误差可以互相比。此外, 相对误差还与被测量的大小有关。所以在比较各种被测量的精密度或评定测量结果质量时, 采用相对误差更合理些。

(2) 平均误差和标准误差

$$\text{平均误差 } \bar{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\delta_i| \quad (6)$$

标准误差又称为均方根误差, 以 σ 表示, 定义为:

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

其中 $n-1$ 称为自由度, 是指独立测定的次数减去在处理这些测量值时所用外加关系条件的数目, 当测量次数 n 有限时, $\bar{x}$ 这个等式(即式(4))为外加条件, 所以自由度为 $n-1$ 。

用标准误差表示精密度比用平均误差或平均相对误差($(\bar{\delta}/\bar{x}) \times 100\%$)好。用平均误差评定测量精度优点是计算简单, 缺点是可能把质量不高的测量给掩盖了。而用标准误差时, 测量误差平方后, 较大的误差更显著地反映出来, 更能说明数据的分散程度。因此在精密地计算测量误差时, 大多采用标准误差。

5. 可疑观测值的取舍

下面介绍一种简便的判断方法。根据概率论,大于 3σ 的误差出现的概率只有 0.3%,通常把这一数值称为极限误差。在无数多次测量中,若有个别测量误差超过 3σ ,则可以舍弃。但若只有少数几次测量值,概率论已不适用,对此采取的方法是先略去可疑的测量值,计算平均值和平均误差 ϵ ,然后算出可疑值与平均值的偏差 d ,如果 $d \geq 4\epsilon$,则此可疑值可以舍去,因为这种观测值存在的概率大约只有 0.1%。

要注意的另一问题是,舍弃的数据个数不能超出总数据数的五分之一,且当一数据与另一或几个数据相同时,也不能舍去。

上述这种对可疑测量值的舍取方法只能用于对原始数据的处理,其它情况则不能。

6. 间接测量结果的误差——误差传递

大多数物理化学数据的测量,往往是把一些直接测量值代入一定的函数关系式中,经过数学运算才能得到,这就是前面曾涉及的间接测量。显然,每个直接测量值的准确度都会影响最后结果的准确度。

平均误差和相对平均误差的传递

设直接测量的物理量为 x 和 y ,其平均误差分别为 dx 和 dy ,最后结果为 u ,其函数关系为:

$$u = f(x, y)$$

$$\text{其微分式为: } du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy$$

当 Δx 与 Δy 很小时,可以代替 dx 与 dy ,并考虑误差积累,故取绝对值:

$$\Delta u = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y |\Delta x| + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x |\Delta y|$$

Δu 称为函数 u 的绝对算术平均误差。其相对算术平均误差为:

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y |\Delta x| + \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x |\Delta y|$$

部分函数的平均误差计算公式列于表 I-1。

表 I-1 部分函数的平均误差计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$u = x + y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \left(\frac{ dx + dy }{x + y} \right)$
$u = x - y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \left(\frac{ dx + dy }{x - y} \right)$
$u = xy$	$\pm (x dy + y dx)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y} \right)$
$u = x/y$	$\pm \left(\frac{y dx + x dy }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y} \right)$
$u = x^n$	$\pm (nx^{n-1} dx)$	$\pm \left(n \frac{ dx }{x} \right)$
$u = \ln x$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} \right)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x \ln x} \right)$

间接测量结果的标准误差计算

设函数关系同上节: $u = f(x, y)$, 则标准误差为:

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

部分函数的标准误差计算公式列于表 I-2。

7. 测量结果的正确记录与有效数字

表示测量结果的数值,其位数应与测量精密度一致。如称得某物的重量为 1.3235 ± 0.0004 克,说明其中 1.323 是完全正确的,末位 5 不确定。于是前面所有正确的数字和这位有疑问的数字一起称为有效数字。记录和计算时,仅须记下有效数字,多余的数字则不必记。如果一个数据未记不确定度(即精密度)范围,则严格地

说,这个数据含义是不清楚的,一般可认为最后一位数字的不确定范围为 ± 3 。

表 I - 2 部分函数标准误差计算公式

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

由于间接测量结果需进行运算,涉及运算过程中有效数字的确定问题,下面简要介绍有关规则。

(1) 有效数字的表示法

(a) 误差一般只有一位有效数字,最多不得超过二位。

(b) 任何一个物理量的数据,其有效数字的最后一位应和误差的最后一位一致。例如: 1.24 ± 0.01 这是正确的。若记成 1.241 ± 0.01 或 1.2 ± 0.01 , 意义就不清楚了。

(c) 为了明确表示有效数字的位数,一般采用指数表示法,如:

$1.234 \times 10^3, 1.234 \times 10^{-1}, 1.234 \times 10^{-4}, 1.234 \times 10^5$ 都是四位有效数字。

若写成 0.0001234, 则注意表示小数位的零不是有效数字。

若写成 123400, 后面二个零就说不清它是有效数字还是只表明数字位数。指数记数法则没有这些问题。

(2) 有效数字运算规则

(a) 用 4 舍 5 入规则舍弃不必要的数字。当数值的首位大于或

等于 8 时,可以多算一位有效数字,如 8.31 可在运算中看成是四位有效数字。

(b)加减运算时,各数值小数点后所取的位数与其中最少位数应对齐,如:

$$\begin{array}{r}
 0.12 \\
 +) \begin{array}{r} 12.232 \\ 1.4582 \end{array} \\
 \hline
 \end{array}
 \quad \text{舍去多余数字后:} \quad
 \begin{array}{r}
 0.12 \\
 +) \begin{array}{r} 12.23 \\ 1.46 \end{array} \\
 \hline
 13.81
 \end{array}$$

(c)在乘除运算中,保留各数的有效位数不大于其中有效数字位数最低者。

例如: $1.576 \times 0.0182 / 81$, 其中 81 有效位数最低,但由于首位是 8,故可看作是三位有效数字,所以其余各数都保留三位有效数字,则上式变为: $1.58 \times 0.0182 / 81$

最后结果也只保留三位有效数字。

对于复杂的运算,应先加减,后乘除,在未达最后结果之前的中间各步,可多保留一位有效数字,以免四舍五入造成误差积累,对结果带来较大影响。但最后结果仍保留其应有的位数。

(d)计算式中的常数如 π 、 e 或 $\sqrt{2}$ 等,以及一些查手册得到的常数,可按需要取有效数字。

(e)对数运算中所取的对数位数(对数首数除外)应与真数的有效数字相同。

(f)在整理最后结果时,须将测量结果的误差化整,表示误差的有效数字最多二位。而当误差的第一位数为 8 或 9 时,只须保留一位。测量值的末位数应与误差的末位数对齐。例如:

$$\text{测量结果: } x_1 = 1001.77 \pm 0.033$$

$$x_2 = 237.464 \pm 0.127$$

$$x_3 = 124557 \pm 878$$

$$\text{化整为: } x_1 = 1001.77 \pm 0.03$$