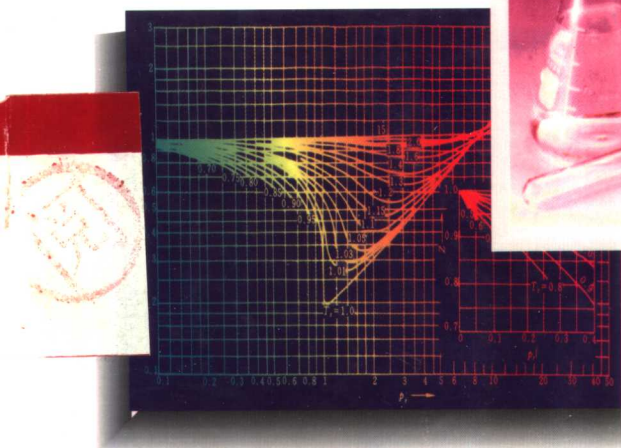
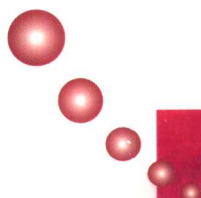


高等专科学校教材

物理化学实验

田宜灵 主编



化学工业出版社

高等专科学校教材

物理化学实验

田宜灵 主编

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/田宜灵主编. —北京: 化学工业出版社,
1998.10
高等专科学校教材
ISBN 7-5025-2124-0

I. 物… II. 田… III. 物理化学-实验-高等学校: 专业
学校-教材 IV. Q64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 21092 号

高等专科学校教材

物理化学实验

田宜灵 主编

责任编辑: 骆文敏 陈有华

责任校对: 陈 静

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市密云云浩印制厂印刷

北京市密云云浩印制厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 4 字数 105 千字
1998 年 10 月第 1 版 1998 年 10 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-2124-0/G · 612

定 价: 7.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

前 言

本书是天津大学王正烈编写的高等工程专科学校用书《物理化学》的配套实验教材。

本书有绪论、实验和附录。其中实验部分包括 12 个实验，涉及化学热力学、化学动力学、电化学及胶体化学等内容。每个实验分为实验目的、实验原理、仪器和药品、实验步骤、数据处理及要求等。为加深对实验内容的理解，每个实验还列有思考题和说明讨论等，以期达到开阔视野的目的。

本书由田宜灵主编。参加编写的有吕成章、董习靖、任晓文等。编写过程中，天津大学物理化学实验室的张凤才和曹汇川同志也承担了部分编写工作。

全书由王正烈教授审阅，并提出不少合理的建议，谨此表示衷心感谢。

由于水平所限，书中缺点和不妥之处，恳求读者指正。

编者

1998-07-08

内 容 提 要

本书是依据国家教育委员会组织制订的“高等工程专科学校物理化学课程教学基本要求”编写的,与《物理化学》配套使用。该书选编了 12 个实验,涉及化学热力学、化学动力学、电化学、胶体化学等内容。每个实验分为实验目的、实验原理、仪器和药品、实验步骤、数据处理与结果等。为加深对实验内容的理解,每个实验还列有思考题、说明和讨论等。

本书系高等工程专科学校教材,也可供本科和成人教育等不同层次人员学习参考。

目 录

绪论	1
一、物理化学实验的目的、要求和注意事项	1
二、物理化学实验的误差分析	2
三、实验数据的表示法	12
实验一 恒温槽的调节及粘度的测定	19
实验二 液体饱和蒸气压的测定	27
实验三 反应焓的测定	31
实验四 化学反应平衡常数的测定	40
实验五 凝固点降低法测摩尔质量	46
实验六 二元完全互溶液体的蒸馏曲线	51
实验七 二元凝聚系统相图的测定	56
实验八 电导法测定弱电解质的解离常数	62
实验九 过氧化氢催化分解动力学	67
实验十 乙酸乙酯皂化反应速率常数及活化能的测定	73
实验十一 原电池电动势的测定	79
实验十二 溶胶和乳状液的制备及其性质	83
附录一 实验室常用仪器	88
一、大气压计的使用及校正	88
二、热电偶温度计	92
三、贝克曼温度计	94
四、精密电子温差测量仪	96
五、电子继电器	97
六、阿贝折射仪	98
七、电导仪	102
八、标准电池	104
九、检流计	106
十、对消法原理及 UJ-25 型高电势直流电位差计	107

附录二 物理化学数据表	113
一、水在不同温度下的饱和蒸气压	113
二、水在不同温度下的粘度	113
三、水在不同温度下的折射率	114
四、不同温度下水、乙醇、汞的密度	114
五、几种常见金属的熔点	114
六、几种常见有机物的沸点	115
七、常用热电偶在不同温度下的电动势	115
八、不同温度下 KCl 的溶解热	115
九、凝固点降低和沸点升高常数	116
十、基本物理常数	116
附录三 物理化学实验报告 (样式)	117

绪 论

一、物理化学实验的目的、要求和注意事项

(一) 物理化学实验的目的

物理化学实验是继普通物理学、无机化学、分析化学和有机化学等实验课之后开设的一门承上启下的基础实验课。它是以测量系统的物理量为基本内容, 实验中往往采取多种物理测量仪器或仪表。通过对所得实验数据进行科学的处理或关联, 得出系统的物理化学性质与相变化及化学反应之间的一些重要规律。实验的目的如下。

1. 验证物理化学主要理论的正确性, 加深和巩固对这些概念和理论的理解。

2. 培养学生在物理化学领域的综合的实验技能、科学思维以及严肃认真的科学态度及严谨细致的工作作风, 从而初步具备科学研究的能力。

3. 通过物理化学实验和各种仪器的正确操作使用, 学会观察实验现象、分析实验结果以及正确地记录和处理数据, 并且能运用前修理论和实验课所学知识综合判断实验结果的可靠性及其误差主要来源。

(二) 物理化学实验要求

1. 实验前必须认真预习, 阅读实验讲义及有关附录, 熟悉实验仪器设备的性能和操作步骤, 明确需要进行测量、记录的数据, 在此基础上写出预习报告。预习报告的内容包括: 实验目的、简单原理、操作要点以原始数据记录表格。没有预习报告者不准进行实验。

2. 进入实验室后, 指导教师要对学生进行考查, 考查不合格者, 教师要酌情处理, 直至取消其参加本次实验的资格。

3. 实验报告必须认真书写, 每人一份。实验报告的格式参阅附录三。

(三) 物理化学实验注意事项

1. 实验前, 要按该实验内容仔细核对仪器设备及药品, 如有破损或不足, 应向教师报告, 及时更换或补充。
2. 仪器设备安装完毕或线路连接好后, 须经教师检查, 方可接通电源, 开始实验。
3. 实验时应按操作步骤进行, 如有更改意见, 必须与教师讨论, 经教师同意方可实行。
4. 公用仪器和药品不得随意变更和挪动。
5. 记录的实验数据和现象必须真实、准确, 数据记录要表格化。
6. 实验过程中碰到问题要独立思考, 设法解决。如若出现仪器故障, 及时报告教师, 不得擅自拆卸。如因不按规程操作造成仪器损坏, 按有关规定处理和赔偿。
7. 实验完毕后, 将实验记录数据交教师检查, 合格后方可结束实验。
8. 实验结束后, 要清点核对仪器, 清理实验台面, 关闭水源和电源。

二、物理化学实验的误差分析

在实验研究工作中, 一方面要制定正确的研究方案, 选择适当的测量仪器和方法, 进行有关物理量的直接测量; 而另一方面还要从直接测量值计算一些间接测量值, 将所得的数据进行归纳总结, 以求得被研究的变量间的规律。因此, 在实验研究工作中, 不但要求具有认真而精细地进行实验测定的本领, 还要有正确表达实验结果的能力。但是, 不论实验仪器如何精密, 方法多么完善, 实验者何等细心, 而所得的实验结果并不能完全一致, 往往在一定范围内波动, 总存在一定的误差或偏差。严格地讲, 误差是指测量值与真值之差, 而偏差是指测量值与平均值之差。为了对实验所得结果的精密程度和可靠程度能有所了解, 因此必须弄清误差产生原因和误差的表示方法。

(一) 真值与平均值

通常一个物理量的真值是无法知道的, 在它的测量过程中, 由于测量的仪器、方法、环境、观察者的视觉以及测量的程序都难以做到

完美无缺和完全的重复,致使真值无法测得。当测量的次数无限多时,且不存在系统误差时,人们定义:“真值是指在测量中观测次数为无限多时求得的某物理量的平均值”。

而事实上,人们观测的次数一定是有限的,因此求得的平均值只是近似真值。最常见的平均值的表示方法有以下三种:

1. 算术平均值 也称“算术平均”。设 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 代表各次的测量值, n 代表测量的次数,则算术平均值为:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (0-1)$$

由此可得

$$\sum_{i=1}^n x_i - n\bar{x} = 0$$

由最小二乘法原理可以证明:在一组等精密度的测量中,算术平均值 of 最佳值或最可信赖值。

2. 均方根平均值 其定义为:

$$u = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n}} \quad (0-2)$$

3. 几何平均值 也称“几何平均”,其定义为:

$$\bar{x}_g = \sqrt{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n} \quad (0-3)$$

在实际工作中,几何平均值往往以对数形式表示:

$$\lg \bar{x}_g = \frac{\sum_{i=1}^n \lg x_i}{n}$$

式中 x_i 代表每次测量值, $\bar{x}_g$ 代表几何平均值。

(二) 误差的种类和起因

根据误差的性质和产生原因,一般可分为系统误差、偶然误差和过失误差三大类。

1. 系统误差 这种误差是由于在测量过程中某些经常性的未被发觉或未确定的固定因素造成的。其特点是这些因素对结果的影响总是固定或呈现有规律的偏离,即总是偏大或总是偏小。其主要来源有以下几种。

(1) 仪器误差。这是由于测量仪器(仪表)的不准确或结构上的

某些缺陷引起的。例如天平的两臂长不等或砝码不准所引起的称量时产生的误差，移液管、滴定管的刻度不准确而引起的体积读数的误差等。例如，使用毫伏计测量微电势时，没有事先校正读数的零点，指针偏离零点 0.1mV ，当用此毫伏计测量值为 1.1mV 时，实际为 1.0mV ，测量为 4.1mV 时，实际为 4.0mV ，结果总是偏大。

(2) 试剂误差。这是由于试剂不纯、浓度不准而引起的。

(3) 方法误差。也叫计算误差。这是由于实验方法的理论依据或计算公式有缺点所引起的。例如，根据理想气体状态方程测量某气体的摩尔质量时，由于实际气体对理想气体的偏差，所求的摩尔质量就产生误差。

2. 偶然误差 也叫随机误差。它是由于一些随机的偶然原因造成的。例如恒温槽温度的波动、外界压力不恒定、电磁场的干扰等，这就使得即便系统误差已被修正，在同一条件下对某一物理量测定，多次测量值之间仍然不会完全相同。偶然误差在实验中是不可避免的，这正是同一物理量的多次测量结果总有差异的基本原因。偶然误差的分布

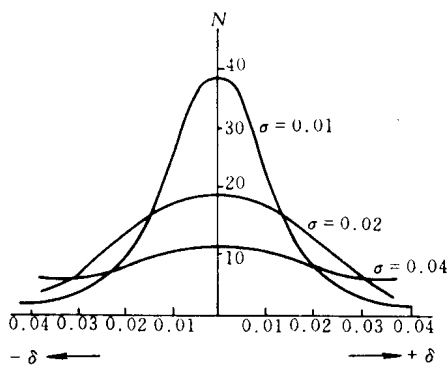


图 0-1 偶然误差正态分布曲线

服从统计规律，误差的大小和正负的出现，完全由几率决定，因此偶然误差与测量的次数有关。当测定次数很多时，可以看出：

(1) 同样大小的正负误差出现的次数相等。

(2) 测量结果中误差小的值出现的次数多，而误差大的值出现的次数少。这种分布称为正态分布，图 0-1 给出了这种

分布曲线。横坐标表示偶然误差 δ ，纵坐标表示偶然误差出现的次数或几率密度：

$$N = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}} \quad (0-4)$$

或

$$N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}\right) \quad (0-5)$$

式中 $\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i^2}$ 即均方根误差 (有人称此为标准误差); δ 为偶然误差, 实际计算中 δ 为 $x_i - \bar{x}$ 。

此时 σ 的算式为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \delta_i^2} \quad (0-6)$$

式中 n 为实验次数。

上述函数形式为高斯 (Gauss) 于 1795 年提出的, 所以又称高斯定律。

由于 σ 表征着测量的精密度, 因此人们把它作为评价测量是否精密的标准, 故将 σ 称之为标准误差。

3. 操作误差和过失误差 由于实验测定者操作不正确或由于粗心造成读错、记错、算错或加错试剂等造成的误差, 这类误差无规律可言。只要实验者正确操作和仔细小心就可以克服。

(三) 准确度、精密度和精确度

1. 准确度 是指测量结果的正确性, 即偏离真值的程度。一般情况下, 用标准值代替真值, 所谓标准值就是指用其他更为科学的方法测得或载之文献被大家公认的值。准确度表示为:

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{真}}| \quad (0-7)$$

或

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{标}}| \quad (0-8)$$

2. 精密度 是指测量的重复性的 大小及测得数值的有效数字的位数。重复性越好, 有效数字位数越多则表示测量得越精密。

3. 精确度 指由系统误差和偶然误差共同引起的测量值对真值的偏离程度。

对于具体的测量, 精密度高的测量结果准确度不一定高, 准确度高的测量结果精密度也不一定高, 而高的精确度就必须有高的准确度和高的精密度来保证。

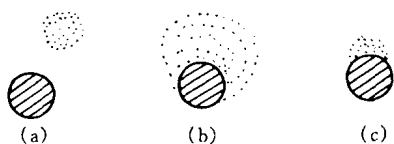


图 0-2 精度示意图

图 0-2 中所示的打靶结果就表示了这样三种情况：a. 系统误差大，而偶然误差小，即精密度高，准确度低；b. 系统误差小，而偶然误差大，即准确度高，精密度低；c. 系统误差和偶然误差都小，即精确度高。

了解误差的性质和来源，对于提高实验质量有很大的帮助。首先可以帮助我们根据要求抓住提高实验质量的关键，集中精力攻克实验难点。另一方面，帮助我们选择最合适的实验方法，最合适的仪器精密度和量程，其次可以帮助我们发现实验误差的主要来源，提出改进的方向。

(四) 误差的表示法

1. 算术平均误差 定义式为：

$$\Delta \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (0-9)$$

式中 n 为实验次数； x_i 为每次测量值； $\bar{x}$ 为算术平均值。

2. 标准误差 定义式为：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (0-10)$$

根据高斯定律， σ 越小，则小的偶然误差出现的几率越大，测得数值的精密值越高； σ 越大，情况则相反。故 σ 表征测量的精密度，因而人们广泛地用它作为评价测量是否精密的标准。这也就是“标准误差”一词的来源。

3. 相对标准误差 定义式为：

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \quad (0-11)$$

下面举例说明上述三种表示方法。

例：一种有机液体中含有 1% 以下的水。用微量分析法，做了 5 次实验，得出表 0-1 的结果。

表 0-1 水的百分数及误差

n	含水百分数	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	0.48	0.05	0.0025
2	0.37	0.06	0.0036
3	0.47	0.04	0.0016
4	0.40	0.03	0.0009
5	0.43	0.00	0.0000
	$\bar{x} = 0.43$	$\Sigma = 0.18$	$\Sigma = 0.0086$

算术平均值: $\bar{x} = 0.43$

算术平均误差: $\Delta\bar{x} = \frac{0.18}{5} = 0.036$

平均相对误差: $\frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}} = \pm \frac{0.036}{0.43} \times 100\% = \pm 8.37\%$

标准误差: $\sigma = \pm \sqrt{\frac{0.0086}{5-1}} = \pm 0.046$

相对标准误差: $\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} = \pm \frac{0.046}{0.43} \times 100\% = \pm 1.07\%$

因此, 含水百分数的测量值的精确度是 0.43 ± 0.046 , 而不是 0.43 ± 0.036 。

计算平均误差的优点是计算简便, 但它往往掩盖了质量不高的测量。标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差感觉比较灵敏, 能表征测量精密度, 故在近代科学实验中广为采用, 把它作为评价测量精密度的标准。

(五) 间接测量结果的误差计算

在大多数的物理化学实验中, 同时要对几个物理量分别进行测量, 然后根据一定的数学公式加以运算, 才能得到最后的结果。如测定某液体的平均摩尔气化焓, 首先要测量不同温度下的饱和蒸气压, 然后对饱和蒸气压值取对数, 再对 $\frac{1}{T}$ 作图, 即:

$$\lg p = -\frac{\Delta H}{RT} + C \quad (0-12)$$

式中 C 为一常数。用上式计算摩尔气化焓。显而易见，每一个直接测量（包括饱和蒸气压测量和温度测量）的误差都会给间接测量（气化焓）的误差带来影响。

1. 间接测量中误差的传递

设有函数
$$N = f(x, y, z \cdots) \quad (0-13)$$

其中 $x, y, z \cdots$ 为直接测量值，它们的绝对误差分别为 $\Delta x, \Delta y, \Delta z \cdots$ 。 ΔN 则代表这些绝对误差对 N 所引起的绝对误差。

为了求得 N 的相对误差，对式 (0-13) 取对数

$$\ln N = \ln f(x, y, z \cdots) \quad (0-14)$$

再将式 (0-14) 全微分得

$$d \ln N = d \ln f(x, y, z \cdots) \quad (0-15)$$

即
$$\frac{dN}{N} = \frac{df(x, y, z \cdots)}{f(x, y, z \cdots)} \quad (0-16)$$

而
$$df(x, y, z \cdots) = \frac{\partial N}{\partial x} dx + \frac{\partial N}{\partial y} dy + \frac{\partial N}{\partial z} dz + \cdots \quad (0-17)$$

所以
$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{f(x, y, z \cdots)} \left(\frac{\partial N}{\partial x} dx + \frac{\partial N}{\partial y} dy + \frac{\partial N}{\partial z} dz + \cdots \right) \quad (0-18)$$

设各直接测量值和间接测量值的绝对误差都很小，那么， Δx 可代替 dx ， Δy 可代替 dy ， Δz 可代替 $dz \cdots$ ，同时考虑到各误差可正可负，但为求得最大误差，取各误差的绝对值。

则
$$\Delta N = \left| \frac{\partial N}{\partial x} \right| \cdot |\Delta x| + \left| \frac{\partial N}{\partial y} \right| \cdot |\Delta y| + \left| \frac{\partial N}{\partial z} \right| \cdot |\Delta z| + \cdots \quad (0-19)$$

所以

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{f(x, y, z \cdots)} \left\{ \left| \frac{\partial N}{\partial x} \right| \cdot |\Delta x| + \left| \frac{\partial N}{\partial y} \right| \cdot |\Delta y| + \left| \frac{\partial N}{\partial z} \right| \cdot |\Delta z| + \cdots \right\} \quad (0-20)$$

式 (0-19) 和式 (0-20) 分别为计算间接误差的最大绝对误差和相对误差的常用公式。

表 0-2 为一些简单函数的绝对误差和相对误差的计算公式。

表 0-2 一些简单函数的绝对误差和相对误差的计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$N = x + y$	$\pm (\Delta x + \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x + y} \right)$
$N = x - y$	$\pm (\Delta x - \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x - \Delta y }{x - y} \right)$
$N = xy$	$\pm (x \Delta y + y \Delta x)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$
$N = \frac{x}{y}$	$\pm \left(\frac{x \Delta y + y \Delta x }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$
$N = x^n$	$\pm (nx^{n-1} \Delta x)$	$\pm \left(n \frac{ \Delta x }{x} \right)$
$N = \ln x$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x \ln x} \right)$
$N = \sin x$	$\pm (\cos x \cdot \Delta x)$	$\pm (\operatorname{ctgx} \cdot \Delta x)$

2. 误差分析举例

例如, 苯为溶剂, 用凝固点降低法测萘的摩尔质量 M_B 的计算公式为:

$$M_B = K_f \frac{m_B}{m_A (T_f^* - T_f)} \quad (0-21)$$

式中 K_f ——苯的凝固点降低常数, $K_f = 5.10$;

m_B ——溶质 B (萘) 的质量;

m_A ——溶剂 A (苯) 的质量;

T_f^* ——纯溶剂苯在常压下的凝固点;

T_f ——溶液的凝固点。

根据上面所列误差计算公式, 溶质的摩尔质量的相对误差就是:

$$\begin{aligned} \left| \frac{\Delta M_B}{M_B} \right| &= \left| \frac{\Delta m_B}{m_B} \right| + \left| \frac{\Delta m_A}{m_A} \right| + \left| \frac{\Delta T_f^*}{T_f^* - T_f} \right| + \left| \frac{\Delta T_f}{T_f^* - T_f} \right| \\ &= \left| \frac{\Delta m_B}{m_B} \right| + \left| \frac{\Delta m_A}{m_A} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta T_f)}{T_f^* - T_f} \right| \end{aligned} \quad (0-22)$$

溶质萘的质量约为 0.12g, 在分析天平上称其质量, 误差为 0.0002g;

溶剂苯的质量约为 20g, 在工业天平上称其质量, 误差为 0.05g;

ΔT_i 一般为 0.2 度左右, 用电子贝克曼温度计来测量精度可达 0.002 度, 因 ΔT_i 是两次读数决定, 故温度对误差应为 $0.002 \times 2 = 0.004$ 度。于是可得:

$$\frac{\Delta m_B}{m_B} = \frac{0.0002}{0.12} = 1.7 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\Delta m_A}{m_A} = \frac{0.05}{20} = 2.5 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\Delta(\Delta T_i)}{\Delta T_i} = \frac{0.04}{0.2} = 2.0 \times 10^{-2}$$

从以上计算结果可以看出, 溶质 B 的摩尔质量测量值的误差主要来源于 ΔT_i 的误差。要提高测量的精确度应该从提高温度计的精度着手。在上述实验条件下, 如果改用分析天平称量溶剂的质量, 并不能提高摩尔质量测定的精确度, 反而浪费了时间。如果增加溶质的质量, 是可以加大 ΔT_i , 这样似乎可以增加测量的准确度, 但增加溶液的浓度, 反而使误差变大 (偏离稀溶液)。从这个例子可以看出, 事先了解各个测量值的影响, 可以指导我们选择正确的实验方法和选用精密度相当的仪器, 抓住关键, 得到较好结果。

(六) 有效数字

在测量和数值计算中, 确定该用几位数字来代表测量或计算的结果, 是非常重要的。有人认为在计算结果中, 保留的位数越多, 精确度便越多, 这是一种错误的概念。由于仪器、实验方法以及我们感官的限制, 测量只能达到一定的精确度, 计录和计算结果应该反映出实际情况。多写几位数字不仅不能增加精确度, 相反使数值失去了表达精确度的意义。书写位数过少, 则降低了测量所能达到的精确度, 同样也是错误的。正确的写法是写出有效数字。

1. 有效数字的位数 有效数字就是数据中所有准确数字和第一位存疑数字 (一般规定其可疑程度为 ± 1), 它们都是直接从实验中测量得到的。例如使用 $1/10^\circ\text{C}$ 刻度的温度计测量某物系温度, 读数为 20.68°C , 前三位数由温度计刻度直接读得, 最后一位数 “8” 则是在 $20.6 \sim 20.7^\circ\text{C}$ 刻度中间估计得出的, 是第一位存疑数字, 这四位数都