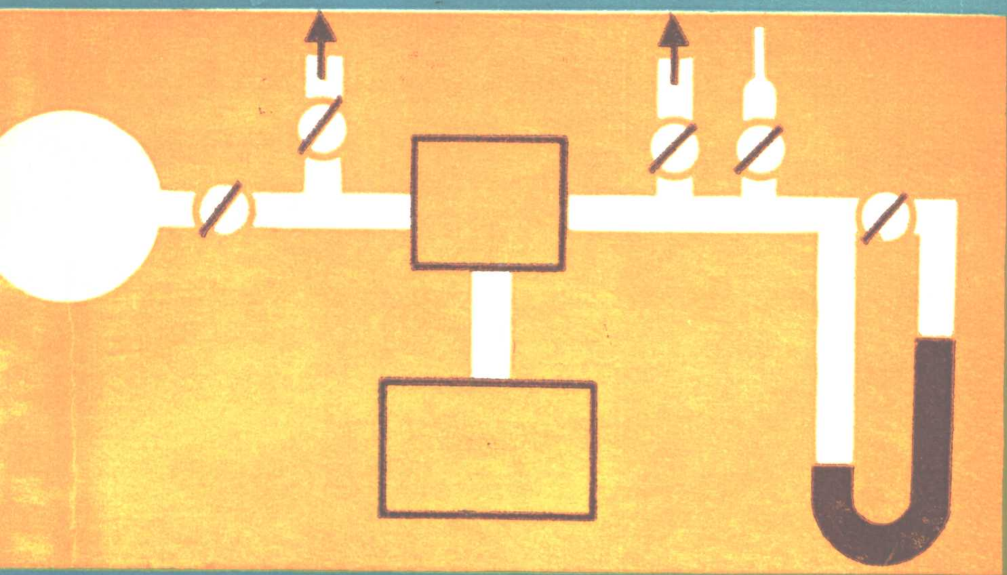

物理化学实验

〔美〕John M. 怀特 著

钱三鸿　吕颐康 译

人民教育出版社

物理化学实验

〔美〕John M. 怀特 著

钱三鸿　吕颐康 译

人民教育出版社

内 容 简 介

本书系根据美国得克萨斯州大学约翰 M. 怀特(John M. White) 所著的《物理化学实验》1975 年第一版译出。

本书的内容包括数据处理和计算、实验装置和方法、基本实验技能、气体的物理性质、热力学、动力学、光谱学、分子的电磁性质、电化学、高分子物理化学和分子结构。

本书适于高等院校有关专业的师生阅读，也可供科技人员参考。

Physical Chemistry Laboratory Experiments
John M. White
Prentice-Hall, Inc., 1975.

物 理 化 学 实 验
〔美〕 John M. 怀特 著
钱三鸿 吕颐康 译
*
人民教育出版社 出版
新华书店北京发行所发行
香 河 县 印 刷 厂 印 装
*
开本 850×1168 1/32 印张 19.625 字数 473,000
1981年5月第1版 1982年4月第1次印刷
印数 00,001—12,000

书号 13012·0610 定价 2.50 元

译者的话

物理化学实验是培养学生能熟悉并运用近代的科学实验手段来验证物理化学理论，提高科学实验能力的必不可少的教学环节。随着现代科学技术的蓬勃发展，势必要求教材和教学参考书要从较新的观点来阐述物理化学的基本理论以及介绍先进的实验技术，以利进一步提高教学质量。为此，我们翻译了《物理化学实验》一书以供高等院校师生和科技人员参考。

本书在叙述上，实验的理论部分写得很详细，而且体系上也侧重于微观理论的描述，因而与物质微观结构的一些基本原理联系比较紧密。在这样的前提下，作者力求在阐明实验原理、解释实验现象和处理实验结果时能与微观的内容结合起来。在取材上，本书既保证了一般的经典实验，又介绍了不少有关物质结构如光谱、晶体衍射、核磁共振和分子的电磁性质，以及化学动力学中的轨道计算等方面的实验。在对于实验必不可少的基本知识和技能方面，作者用较多的篇幅讨论了误差理论、数据处理、计算机的使用以及常用的实验装置和方法。在各个实验的具体安排上，能注意到介绍不同的实验方法和较新的实验装置并作出综合比较，即使对经典实验，在方法和装置上也有所改进。每个实验的最后提出了若干思考题，以使学生加深对所学内容的理解。为了方便读者对全书的使用，在书末编写了附录和索引。综上所述，本书作为一本物理化学实验的教学参考书尚有不少可供我们借鉴之处。

在翻译过程中，对原书所用的单位均未换算成国际单位制，保持了该书的原有系统。原书每章后附有每节的参考书目，均以原

文列出，以供读者在必要时查阅。对原书中就我们能发现的不妥和遗漏之处已作了改正，有些并加了必要的说明。

本书第一至第六章由钱三鸿翻译，第七至第十一章由吕颐康翻译。在翻译过程中，得到了贵州工学院化工系章志侃同志的热诚帮助，并承周宪临、庞启淮、雷友惠和王明秋等同志对本书的译稿进行了校阅和整理工作，并提出了许多宝贵的意见。谨此致谢。

全书经贵阳师范学院化学系罗会烈同志校阅后由钱三鸿同志修改定稿。

由于译者水平有限，缺点与错误在所难免，诚恳地希望读者批评指正。

译　　者

原序——给学生的一些话

本实验课程需要写出报告。写报告的首要目的是，把实验结果和你对结果的分析报告给指导教师。另一个十分重要的目的是，使你在技术情报的写作能力上得到训练。

每个从事科学研究的人几乎都要写报告。这是使研究成果成为人们可永久参考应用的一种手段。为此，培养具有较强的写作能力是完全必要的。但要达到这个目的，必须经过长时期的实践。

写报告时，要记住以下几点：

1．谁将阅读这个报告？

2．他们为什么要读这个报告？

3．报告的目的是什么？

这三个问题的答案即提供了写报告应该采取的范围——包括哪些资料以及如何表达这些资料。在本实验课中，应该把你的注意力集中在实验数据的罗列、处理和讨论上。

写作的格式应由你自己决定，但必须简明扼要。一般地说，所谓简明，就是要用比较简单的语句和常用的词汇。某些技术词汇，为了使人们阅读时不致太生疏，应细致地给它下定义。所谓扼要，并不排除必需的叙述。确切地说，是用最简单的字句来表达某个意思。无关的资料不应该罗列进去，但必要的细节还是应该包括在内。

本书所列的实验，其理论基础部分要比许多其他的实验书籍所叙述的多得多。其目的不仅是，为了强调所收集的实验数据与

该实验有关的一般理论之间所存在的关系；更为重要的是，要力求做到不要局限于将实验上的可测量只与把数据代入的某公式相联系就算了事。如果你不仅懂得实验装置，而且也懂得理论，那末，实验的价值将大大地提高。

在学习本课程的过程中，最好熟悉一下本教材的目录、总的安排以及对每个实验的要求。第一章和第二章是讨论数据处理和实验技术。大部分实验都假定你已经阅读并初步理解了这些内容，因此，在实验课进行之前，有必要很好地熟悉一下这两章的内容。本书的末尾收集了几个附录，以便必要时查阅使用。开始先简要的阅读一下目录和附录，以后就可以节省很多时间。每个实验都有一个理论部分以及一至二个与之相关的实验，紧接着就是讨论数据分析和若干思考题。最后，每个实验都列出了参考文献，以供进一步研究用。对每一个参考文献都已作了说明，指出了在此文献中可望找到的内容。

约翰 M. 怀特

目　录

原序——给学生的一些话 ……………………………………1

第一章　数据处理和计算 ……………………………………1

1.1　实验数据的精确度 ……………………………………1

1.2　数据的统计处理 ……………………………………3

1.3　小样本的误差传播和误差估计……………………………14

1.4　系统误差……………………………………19

1.5　用最小二乘法求数据的曲线拟合……………………………21

1.6　数值分析……………………………………27

1.7　计算机程序设计……………………………………47

第二章　实验装置和方法……………………………………68

2.1　真空系统和压力测量……………………………………68

2.2　温度测量和控制……………………………………80

2.3　光学仪器……………………………………90

2.4　电子设备 ……………………………………110

第三章　几个基本实验技术 ……………………………………158

3.1　经验的实验法　一个经验的气体动力学实验 ……………………158

3.2　热电偶校准 ……………………………………160

3.3　二极管的阳极特性和三极管的放大作用 ……………………162

3.4　示波器电子电路的分析 ……………………………………164

3.5　单元电路的构造　放大器和电源 ……………………………166

第四章　气体的物理性质 ……………………………………171

4.1　真空实践　气体测温术和状态方程 ……………………………171

4.2　理想气体中的声速 ……………………………………178

第五章　热力学 ……………………………………186

5.1　燃烧热 ……………………………………186

5.2 二元液-气平衡　沸点升高 ……………………………………193
5.3 二元固-液平衡……………………………………………200
5.4 纯液体的蒸汽压 …………………………………………207
5.5 多组分系统的液-汽平衡…………………………………213
5.6 偏摩尔容积 ………………………………………………222
5.7 平衡常数与温度的关系 …………………………………232
5.8 多相平衡 …………………………………………………243
5.9 气体色谱法和热力学 ……………………………………247
5.10 气-固界面的物理吸附……………………………………255
5.11 固体氩的晶格能 …………………………………………263

第六章　动力学 ………………………………………………279

6.1 溶液中的离子反应 ………………………………………279
6.2 过渡金属络离子的离解速度 ……………………………288
6.3 气相单分子分解 …………………………………………303
6.4 非玻兹曼气相动力学 ……………………………………318
6.5 化学动力学中的轨道计算 ………………………………328

第七章　光谱学 ………………………………………………375

7.1 原子发射光谱 ……………………………………………375
7.2 电子碰撞引起的汞原子的能态 …………………………389
7.3 双原子分子的振动-转动光谱……………………………393
7.4 多原子分子的红外振动光谱 ……………………………403
7.5 I_2 和 Br_2 的电子吸收光谱………………………………422
7.6 碘分子的荧光 ……………………………………………429
7.7 核磁共振 …………………………………………………437

第八章　分子的电磁性质 ……………………………………471

8.1 水溶液中过渡金属离子的顺磁磁化率 …………………471
8.2 稀溶液中非离子分子的介电性质 ………………………477

第九章　电化学 ………………………………………………500

9.1 化学电池 …………………………………………………500
9.2 热力学与化学电池 ………………………………………514

9.3　电解质溶液电导的测定 ……………………………………517
9.4　电解质迁移数的测定 ………………………………………527
第十章　高分子物理化学 ……………………………………535
10.1　聚醋酸乙烯酯-丙酮溶液的粘度 …………………………535
10.2　高分子凝胶色谱 ……………………………………………542
10.3　聚醋酸乙烯酯溶液的光散射 ………………………………552
第十一章　分子结构 …………………………………………565
11.1　X-射线衍射(粉末法)测定晶体结构 ……………………565
附录 ……………………………………………………………581
I. 铬镍-铝镍热电偶的电势(假定参比接头是在0°C) …………581
II. 一般物理常数 …………………………………………………582
III. 换算因子 ……………………………………………………583
IV. 简图中常用的电路符号 ………………………………………584
V. 基本热力学关系式 ……………………………………………585
VI. 一些基本的对数、三角和几何关系式 ………………………586
VII. 一些积分公式 ………………………………………………587
VIII. 复数关系式 …………………………………………………588
IX. 浓度标度 ……………………………………………………589
X. 二级钢瓶调节器的操作 ………………………………………590
XI. 常用课本一览表 ………………………………………………592
XII. 每个实验所用的设备和化学药品一览表 ……………………593
索引 ……………………………………………………………609

第一章　数据处理和计算

1.1　实验数据的精确度

引言　收集实验数据的经验告诉我们，测量总是要带来一些误差。如果我们对某个实验量，例如温度，作几次独立的测定，即使我们十分注意维持在同一个实验条件，但是，每次测得的值不可能有相同的有效数字。由于各个值都不同，我们在写报告和作计算时，就面临着选择"最佳"值的问题。在本节中，我们将根据某些假设，来确定选择最佳值和估计实验数据精确度的一些准则。

定义　首先，定义某些术语和弄清楚一些基本的假设，对我们是很有帮助的，而这些假设是以下面将提到的误差分析的数学理论为基础的。我们可以认为，在任何测量中，误差可来自三个方面：错误、系统误差和随机误差。错误产生于读仪表和记录读数时。如果测量装置没有正确地校准或对仪器一贯使用不当，则在所有的测量中都会产生同样的系统误差。原则上，错误和系统误差都可以通过坚持精心地实验来予以消除。但第三个误差来源——随机误差，即使在其他两个误差已经消除后，它仍然存在。当用某一固定的实验装置作单次测量时，既不能确定产生这种误差的来源，又不能确定它的大小。这种不确定的特性是一种"混合祈望"(mixed blessing)，即它既阻碍了在单次测量中使其误差减少至任意小的值，而又允许在结果中应用误差的统计方法和概率论来处理它。下述的数学推导，虽然仅对随机误差而论的，但可把此数学结论应用到任何实验数据中，所以，确切地说，实验的误差是真正随机的。可是，随机性一般是假定的，要证明它是不容易的。

它是由种种原因引起，其中诸如(1)光和物质的量子化，(2)信号的感应干扰，(3)热的起伏，(4)建筑物的振动，(5)仪表的灵敏度等。

还需定义另两个术语：准确度和精确度。这两个术语具有十分不同的含义，重要的是要区分准确的数据和精确的数据。准确的数据有很小的系统误差，而精确的数据则具有很小的随机误差。可用下面的例子来说明：假定对1大气压下纯水的沸点作50次独立的测定；如果每次测得的结果是96.2□，仅在□内的数字有出入，那末，一次、一次地测量，它的变化非常小，所以这个数据是非常精确的。然而，它们并不准确，因为，一般采用水在1大气压下的沸点的真值是100℃。在采用值(100℃)和测量值(96.2□)之间的差别，可以归因于系统误差。在此情况下，其原因可能包括(1)错误地校准了温度计，(2)不正确的压力读数，(3)放置温度计的位置不适当，(4)水不纯。

有效数字的讨论 正如上面已指出的那样，在任何实验测量中都存在着一些误差。在报告一个实验结果时，数值应该以一个带有 ± 号的数字来反映误差。关于估计误差大小的方法，将在1.2, 1.3和1.5节讨论。在报告数值时，要给出误差的估计，这是十分重要的，以便使其他的人能了解测量的有效性和可靠性。联系到误差概念，我们来讨论一下有效数字的概念。必须注意到，有关有效数字尚没有成套的规定，所以，下面所例举的只能认为它是说明性的和基本合理的。假定我们测量了三个量，而用它们之间的某些数学关系式来计算第四个量 y。显然地，第四个量的误差是由那三个测量量的误差来决定的。在1.3节要介绍联系所有这些误差的一个方法。假定我们估计被计算量 y 的误差为 ± 0.001，而计算出的 $y=1.2137564$。我们也许就将报告为

$$y=1.2137564\pm 0.001$$

但是，由于已知了误差的大小，所以，所报告的 y 数据中，有大部分

数字是明显地多余的。更合理的报告值应为

$$y=1.214\pm0.001$$

按惯例，我们不能报告大于误差所允许的有效数字。但在某些情况下，为了需要，我们可以报告不止一位有效数字的误差。例如，我们可以决定上述的误差是 ±0.0012，那末，一个合理的 y 值应报告为

$$y=1.2138\pm0.0012$$

1.2 数据的统计处理

当对某一个量作若干次测量时，可用统计的方法来处理随机误差。本节的主题就是要对这样的一个处理方法进行初步研究。

精确度 假定在相同的条件下，我们对某一实验变量作若干次测量。其中每次的测量值很可能不同。但是，"最佳"值是什么？是否有好的方法来选择最佳的测量值呢？一旦最佳值选定或计算出来之后，我们能给出它的精确度吗？

其中一个方法，也可能是最直观的方法，就是计算一组测量值的平均值作为它的最佳值。令 X_i 为单个测量值，平均值 $\overline{X}$ 定义为

$$\overline{X}=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}X_i \tag{1-1}$$

式中 N 为总的测量次数。后面的讨论将指出：对服从高斯分布的 X_i(事件)来说，当 $X=\overline{X}$ 时，出现最大概率。因此，如果我们假定 X 的各测量值是按照高斯分布律来分布的，那末，X 的最可能的值，就是那组测量值的平均值，我们就取它作为 X 真值的最佳估计值。

一般把给定数据集合的精确度表示为集合 $\{X_i\}$ 与平均值 $\overline{X}$ 的偏差 $\{d_i\}$ 的某个函数：

$$d_i=X_i-\overline{X} \tag{1-2}$$

一种精确度是平均偏差，它定义为

$$\alpha \equiv \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}|d_i| \tag{1-3}$$

式中$|d_i|$是d_i的绝对值。

另一种精确度是标准差σ，它定义为

$$\sigma \equiv \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_i d_i^2}$$

或 (1-4)

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_i (X_i - \overline{X})^2}$$

上述计算的标准差，正如我们将在后面要讨论的，它是测量值按高斯分布的延伸或扩展而得的最佳估计。

经常也把方差用作为精确度，它定义为

$$\mathrm{var}(X) = \sigma^2 \tag{1-5}$$

很重要的一点是，要考虑到式(1-4)中的σ随N的变化。当N增加时，总和与$N-1$的值一般都要增加。如果我们假定一个特殊的情况，对所有i次的测量，$d_i^2 = K$(一个常数)，则

$$\sigma = \sqrt{\frac{N}{N-1}K}$$

在此特殊情况下，用σ对N作图就可看出，σ是N的一个单调递减函数，这就强调了要作好几次测量的意义。即使对所有的i来讲，d_i^2不等于常数，但随着测量次数的增加，标准差也可以减小。

例1 设下面所给的五个温度测量值(假定只具有随机误差)：297K，299K，296K，297K，297K。这些测量值的估计方差σ_T^2可计算如下：

$$\mathrm{var}(T) = \sigma_T^2 = \frac{1}{N-1}\sum_i (T_i - \overline{T})^2$$

$$\overline{T} = \sum_i \frac{T_i}{N} = \frac{1}{5}(1486) = 297.2\,\mathrm{K}$$

$$\mathrm{var}(T) = \frac{1}{4}(0.04+3.24+1.44+0.04+0.04)$$

$$\mathrm{var}(T) = 1.20$$

概率 以上简要的介绍了一些很直观的统计概念，我们现在可对概率和高斯分布或正态误差分布作较详细的讨论了。

大部分人对概率都有些直观的概念。例如，在投掷一硬币时，我们可期望50% 的次数是正面，50% 的次数是反面，因此，我们可以说，掷得正面的概率是1/2。然而，如果我们只投掷10次，那很可能得不到5次正面和5次反面。另一方面，若作非常大量的试验时，那末，出现正面的机会就有希望达到总试验次数的1/2。由此，我们就能得出概率的定义。

定义：某一事件出现的概率，是这一特殊事件出现的次数与总试验次数之比，当试验次数趋于无穷时的极限。

上述定义，当我们处理离散事件，诸如投掷硬币出现正、反面的次数，以及从一副纸牌中抽到红桃3的概率时，是十分有用的。但大部分实验上的观测量都是连续的、非离散的变量。例如，气体的压力在观测的范围内，一般都是连续地变化的。这些连续变量以及与它们有关的概率就需要将上述定义予以推广。

概率分布函数 离散和连续的观测，在统计中经常都用概率分布函数来进行讨论。首先考虑离散分布，如掷骰子。如果我们假设一种模型，它出现各面的机会是等可能的，那末，对所有的可能事件，我们可以建立一个离散型的概率分布函数 $f(n)$，其中 n 可根据刻在骰子面上的点数取为1至6。由于根据模型，这6个可能事件都是等可能的，因此，观测任一面的概率正好是1/6，而其离散分布函数示于图1-1。

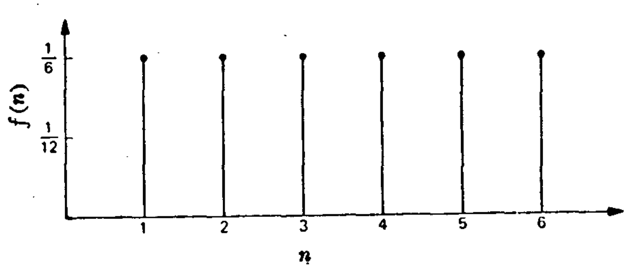

图1-1 六个离散等可能事件的分布函数

要注意，所有概率的总和等于1，因为在建立的分布函数中，已经包括了所有的可能事件。因此，我们可以绝对地确信，在任何"实验"中，其中的一个事件一定会出现。于是，在数学上，我们就要求归一化条件：

$$\sum_n f(n)=1 \tag{1-6}$$

图1-1所示的分布函数是基于对系统的某一模型而言的。例如，它假设了很大量的试验，以便能得到所有事件的极限值（即概率）。这种分布称为总体分布，它与试验次数有限的样本分布是不同的。从样本分布计算出的那些量，如果以总体分布来计算，只能作为总体分布的估计值。例如，如果我们掷骰子12次，那末，观测到的样本分布未必能很好地近似于总体分布，反之亦然。

对于连续变量，式(1-6)应该改写为一个连续而非离散的总和，而其归一化条件就变成

$$\int f(x)dx=1 \tag{1-7}$$

式中$f(x)dx$是观测量x、在x到$x+dx$区间内的概率。$f(x)$称为连续变量的总体分布。

高斯分布或正态误差分布 广泛使用的一种连续变量总体分布的模型，就是高斯分布或正态误差分布。虽然高斯分布在理论上确实可给予论证，但我们在此所持的观点是应用它来论述随机误差的分布律，因为，很多实验观测的结果都是遵循高斯分布律的。所以，我们把高斯分布律作为一个实验结果，只叙述它的公式，研究它的意义和用途。高斯分布函数也称为正态误差函数，而按高斯分布律分布的误差就称为正态分布。高斯分布的数学表达式是

$$f(x)=Ae^{-h^2(x-m)^2} \tag{1-8}$$

式中A，h和m均为常数，x是独立变量（即实验变量）。图1-2是

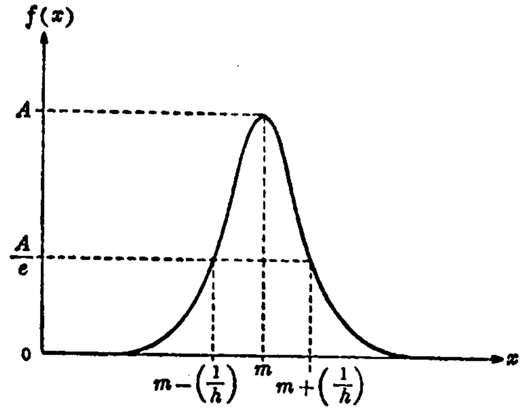

图 1-2　高斯分布函数

高斯分布函数的图形。要注意式(1-8)中几个常数的意义。

函数 $f(x)$ 具有什么意义呢？因为 x 是一个连续变量，所以恰好具有任一特殊值的 x 的概率为零。只有当 x 的值在区间内，也可以说在 x 和 $x+dx$ 内时，才存在非零概率。现在我们可以对函数 $f(x)$ 作适当的解释：对一个小区间 dx 来说，$f(x)dx$ 就表示了对在 x 和 $x+dx$ 区间内的 x_i 作测量和观测的概率。这可由图 1-3 来说明，图中左边阴影部分的面积即代表 $f(x)dx$。对一个有限区间

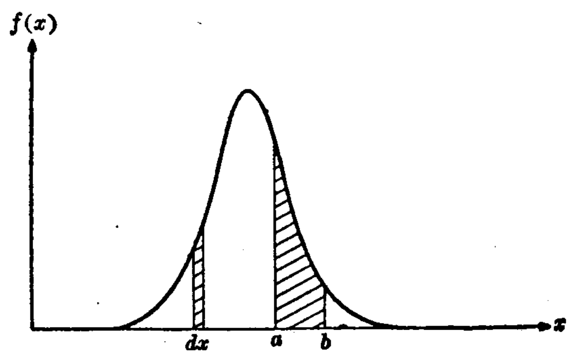

图 1-3　高斯分布函数与概率的图解关系