

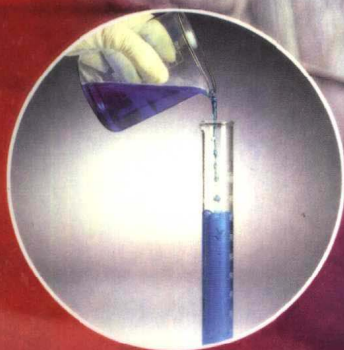
wuli huaxue shiyan

第二版

物理化学实验

刘勇健 主 编

庄 虹 孙 康 朱 英 副主编



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

物 理 化 学 实 验

(第二版)

主 编 刘勇健

副主编 庄虹 孙康 朱英

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本教材包括热力学、电化学、动力学、表面现象和胶体化学、结构化学共五部分内容,28个实验,适合作为高等院校应用化学、生物化工、化学工程与工艺、矿物加工、环境工程等专业的实验课教材,也可作为其他大、中专院校物理化学实验课程的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/刘勇健主编. —徐州:中国矿业大学出版社, 2002. 2

ISBN 7-81040-565-9

I. 物... I. 刘... III. 物理化学—化学实验
—高等学校—教材 N. O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 009753 号

书 名 物理化学实验

主 编 刘勇健

责任编辑 褚建萍

责任校对 崔永春

出版发行 中国矿业大学出版社

(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮政编码 221008)

排 版 中国矿业大学出版社排版中心

印 刷 中国矿业大学印刷厂

经 销 新华书店

开 本 787×1092 1/16 印张 10 字数 240 千字

版次印次 2002 年 2 月第 2 版 2002 年 2 月第 1 次印刷

印 数 1~1600 册

定 价 12.80 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

再版说明

本书是根据“全国工科化学指导委员会 2000 年年会”精神,并根据世界银行贷款项目的建设、物理化学学科的发展以及当前素质教育的要求,在第一版的基础上进行修订再版的。主要修订内容有:

1. 为适应开放实验和素质教育的要求,增加和扩展了结构化学方面的实验内容,供学生选做。

2. 为适应世界银行贷款项目的要求,增加和更新了大量实验仪器设备详细使用说明。

3. 各实验内容叙述力求简明、清晰,以便于学生自学、自做。

4. 结合实验内容,配套制作了物理化学实验数据处理系统。该系统简便、易操作、可打印、数据可存储。需要者可另购。

再版修订由刘勇健、孙康完成,由于编者水平有限,其中错误在所难免,敬请读者提出宝贵意见。

编 者

2001 年 10 月

前 言

根据国家教育委员会高等教育司 1995 年关于“工科本科基础课程教学基本要求”,同时参照 1995 年《煤炭高校物理化学实验课程实验项目及仪器设备标准》,我们选编了这本物理化学实验教材。

教材中包括的实验内容有热力学、电化学、动力学、表面现象和胶体化学共四个方面,每个实验的编写均由目的、原理、仪器与试剂、实验步骤、数据处理及思考题等内容构成,尽可能列出参考资料,并将一些通用仪器、常用数据以附录形式给出,以便学生在教师的指导下能够独立地进行实验,完成实验科研方法的初步训练并进一步巩固基础理论知识。

本教材是在我校各有关专业已使用十余年、经实验验证并经多次修改完善的交流讲义基础上编选而成的,共包含有 26 个实验。教学中可根据课时数及实验室条件作适当选择。

参加本书编写的有刘勇健(主编)、庄虹、陈兆天、朱英等同志;李兰萍、郑宏伟、孙康等同志在制作教学仪器设备方面也做了不少的工作。

由于我们水平有限,书中疏漏错误在所难免,欢迎读者批评指正。

编 者

1996 年 8 月

目 录

绪 论	1
-----	---

热力学实验

实验一 恒温槽的装配及其性能测试	9
实验二 燃烧热的测定	13
实验三 中和热的测定	19
实验四 化学平衡常数及分配系数的测定	22
实验五 液体饱和蒸气压的测定	25
实验六 色谱法测定无限稀释活度系数	28
实验七 凝固点降低法测定分子量	31
实验八 氨基甲酸铵的分解平衡	33
实验九 双液体体系沸点—成分图的绘制	36
实验十 二元合金相图	39
实验十一 三组分液—液体系相图	42

电化学实验

实验十二 电导法测定弱电解质的解离常数	46
实验十三 离子迁移数的测定	50
实验十四 电动势的测定及应用	52
实验十五 阳极极化曲线的测定	57

动力学实验

实验十六 蔗糖水解	60
实验十七 过氧化氢的催化分解	63
实验十八 乙酸乙酯皂化反应速度常数的测定	66
实验十九 丙酮碘化反应动力学	69
实验二十 脉冲式微型催化反应器与催化剂活性评价	73

表面现象和胶体化学实验

实验二十一 溶液表面张力的测定	76
实验二十二 固体比表面积的测定——溶液吸附法	79
实验二十三 固体比表面积的测定——色谱法	83
实验二十四 粘度法测高分子化合物的分子量	86

实验二十五	电泳	91
实验二十六	乳状液的制备及其性质	93

结构化学实验

实验二十七	偶极矩的测定	95
实验二十八	磁化率的测定	99

附 录

附录 1	温度计	103
附录 2	气压计	111
附录 3	阿贝折光仪	113
附录 4	溶液吸收光谱及分光光度计	117
附录 5	机械真空泵	121
附录 6	电导率仪	122
附录 7	EM—2A 型数字式电子电位差计	124
附录 8	自动旋光仪	127
附录 9	气体钢瓶和减压阀	131
附录 10	数字贝克曼温度计	133
附录 11	DMP 型表面张力测定仪	135
附录 12	MB—1A 磁天平	138
附录 13	常用数据表	141
附表 13-1	国际原子量表	141
附表 13-2	国际单位制基本单位(SI)	144
附表 13-3	有专用名称的国际单位制导出单位	144
附表 13-4	力单位换算	145
附表 13-5	压力单位换算	145
附表 13-6	能量单位换算	145
附表 13-7	常用物理常数	145
附表 13-8	水的表面张力	146
附表 13-9	水的饱和蒸气压	146
附表 13-10	水的绝对粘度	147
附表 13-11	不同温度下液体的密度	147
附表 13-12	一些液体的蒸气压	148
附表 13-13	标准还原电极电位	149

绪 论

一、物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是物理化学教学中的重要环节,目的是通过实验的手段,研究物质的物理化学性质以及这些性质与化学反应之间的关系,从中形成规律性的认识,使学生掌握物理化学的有关理论、研究方法和实验技术,包括实验现象的记录、实验条件的选择、重要物理化学性能的测量、实验结果的分析和归纳等,从而增强解决实际化学问题的能力,加深对物理化学课程中某些重要的基本理论和基本概念的理解。

1. 实验前的预习

在进行实验之前,必须充分做好准备,明确实验中每一步如何进行,为什么要这样做。这样才能较好地完成实验课的任务,防止原理上、方法上的错误,因为这些错误有时可能导致整个实验失败。另外根据物理化学实验的特点,往往采取循环安排,有些实验在课堂讲授有关内容之前就要进行。因此,实验前充分进行预习,对于做好物理化学实验,尤为重要。

预习时一般应做到仔细阅读实验教材,必要时参考教科书中的有关内容,学习实验方法、原理及如何使用仪器。要求了解实验目的,掌握实验原理,明确需要进行哪些测量、记录哪些数据,了解仪器的构造及操作,并写出预习报告。报告中应写出实验目的,列出原始数据表。若有不懂之处,应提出问题。

2. 实验过程

在整个实验过程中,都应严格按实验操作规程仔细地进行操作。注意利用实验时间,仔细观察现象、记录数据。若有可能,可在实验过程中,对实验结果进行初步计算或画出草图,以了解实验的进展。

必须准备一个实验记录本,对所有的数据都应完整、如实地记录下来,对需要舍弃的数据,划上一条线即可。

结束实验以前,应核对数据,并对最后结果进行估算,如有必要,可补测数据。

实验室内应保持安静,不得高声喧哗及任意走动,应严格遵守实验室安全守则,以保证实验顺利进行。

实验中应注意爱护仪器,节约药品。实验结束后,清洗并整理好仪器,在仪器使用登记本上写明仪器使用情况并签名,经教师检查后方可离开实验室。

3. 实验报告

实验完毕,学生必须将原始记录交教师签名,然后正确处理数据,写出实验报告。写实验报告的目的有二:首先是向教师报告实验结果和对结果的分析;其次是锻炼总结和表达实验结果的能力。要求每个参加实验的人都要写报告,以便及时总结和互相交流。

物理化学实验报告一般应包括:实验目的,简明的实验原理,实验仪器和实验条件,具体操作方法,实验数据,结果处理,问题及讨论等。

实验目的应该用简单明了的话,说明所用实验方法及研究对象。

实验仪器用简图表示,注明各部分的名称,若仪器很简单,这一项可以略去。

实验数据尽可能以表格形式表示,每一项标题应简单、准确,不要遗忘某些实验条件的记录,如室温、大气压力等。

结果处理中应写出计算公式,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。有时也可以将实验数据和结果处理合并为一项。

作图必须用坐标纸,图要端正地粘贴在报告上。

讨论的内容应包括实验中观察到的特殊现象,以及关于原理、操作、仪器设计和实验误差等问题的分析。

写实验报告可以有自己的风格,但必须清楚而简要。简要并不是排除必要的细节,而是用最简练的语言完整地表达所说明的问题。对于一些技术名词,必须用严格的定义。

书写实验报告时,要求开动脑筋,钻研问题,耐心计算,仔细编写,反对粗枝大叶,字迹潦草。通过编写实验报告,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、物理化学实验中的误差分析和应用

1. 误差的种类及产生的原因

在物理化学实验中,即使是同一实验者,使用同样的仪器,按照相同的实验方法进行实验,连续几次测定所得的数值往往或多或少地有些差异。一般取相近结果的平均值作为测定值,该测定值(又称最可能值)不一定是真实值。测定值与真实值之间的差值称为误差。误差的大小可以用来表示实验结果的可靠性。

误差一般分为三种:

(1) 系统误差

在同一条件下多次测量同一量时,误差的符号保持恒定(恒定偏大或恒定偏小),其数值按某一确定的规律变化,这种误差称为系统误差。

产生这种误差的原因,主要有以下几种情况:

① 测量方法本身的限制——如用固—液界面吸附法测定溶质分子的截面积,因实验原理中没有考虑溶剂的吸附,所以出现系统误差。

② 对实验理论探讨不够,或考虑影响因素不全面——如称量时未考虑空气的浮力,温度计的读数没有校正等。

③ 仪器药品带来的误差——如滴定管、移液管的刻度不准确、天平不灵敏、药品不纯净引起所配溶液的浓度不准确等。

④ 实验者本人习惯性误差——如滴定时,对溶液颜色的变化不敏感;读取仪表读数时视线偏于一边;使用秒表时,总是卡得较快或较慢等。

由于系统误差恒偏于一方,所以增加实验次数并不能使之消除。消除系统误差,一般可以采取下列措施:

① 仔细考察所用的实验方法、计算公式,并采取相应的措施,尽量减小由此产生的系统误差。

② 用标准样品或标准仪器,校正由于仪器所产生的系统误差。

③ 用纯化的样品校正因样品不纯引起的系统误差。

④ 用标准样品校正由实验者本人操作习惯引起的系统误差。

(2) 偶然误差

在同一实验条件下测定某一量时,从单次测量值看,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,呈现随机性,但是经多次测量,这些误差具有抵偿性,这类误差称为偶然误差。例如,同一实验者采用完善的仪器,选择恰当的方法,很细致地进行实验,但是在多次测量同一物理量时,仍然发现测量值之间存在着微小的差异,这就是偶然误差。

产生偶然误差的原因大致有下列几方面:

① 估计仪表所示的最小读数,有时偏大,有时偏小。

② 控制滴定终点时,对指示剂颜色的鉴别时深时浅。

③ 实验往往要多次重复测定,要求尽可能在同样的外界条件下进行,可是目前尚难以控制外界条件完全恒定不变,因此也会产生偶然误差。

从产生误差的原因来看,在任何测量中,偶然误差总是存在的。它不能通过校正的方法来消除,只能通过概率的计算,求得多次实验结果的最可能值。偶然误差的数值时正时负,存在正负相消的机会;测定的次数越多,偶然误差的平均值应该越小。多次测量的平均值的偶然误差,比单个测量的偶然误差小,这种性质称为抵偿性。所以增加测量次数是能够减少偶然误差的。

(3) 过失误差

这是由于实验中犯了某种不应犯的误差所引起的误差。例如,实验者读错了数据、写错了记录或看错了仪器刻度等等。显然在实验中是不允许出现这类误差的。只要专心致志、细心地进行实验,完全可以避免这类误差的产生。

2. 准确度和精密度

准确度是指测量值与真实值符合的程度。若实验的准确度高,说明测量值与真实值之间的差异小;实验的准确度不高,说明测量值与真实值之间的差异大。精密度是指测量中所测数值重复性的好坏。假如所测数据重复性很好,那么此实验结果的精密度高,反之,精密度低。根据以上叙述,很显然,若一组测定值的准确度高,则此实验的系统误差小;若一组测定值的精密度高,其偶然误差必然小。

在多次测量同一物理量时,尽管精密度很高,但准确度不一定好。例如在一个大气压下,测量水的沸点 50 次,假如每次测量的数值都在 $98.2 \sim 98.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,如 $98.25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $98.23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $98.28\text{ }^{\circ}\text{C}$..., 那么这些测量的精密度很高,但是它们并不准确,因为大家公认,在 1 个大气压下,水的沸点应该是 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这个公认的真实值 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与测量值之间的差异,是由系统误差产生的。在这种情况下,误差的来源可能是:温度计校正不当,压力读数不准确,温度计的测量位置不合适,或测量用水不纯净等等。

3. 误差的表示方法

表示实验误差的方法很多。

测量值与真值之间的差异,称为绝对误差。绝对误差与真值之比称为相对误差。即

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}}$$

一个量的真值,不可能通过实验求出,所以只好根据多次测定的结果求平均值,以此作为最可能值。测定的次数越多,最可能值越趋近于真值。

若在实验中对某量进行 k 次测量,各次测量的绝对误差分别为 $\Delta N_1, \Delta N_2, \dots, \Delta N_k$, 它们的算术平均值称为平均绝对误差,以 ΔN 表示,即

$$\Delta N = \frac{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \dots + \Delta N_k}{k}$$

将平均绝对误差 ΔN 与真值相比,其商即为平均相对误差,即

$$\text{平均相对误差} = \frac{\text{平均绝对误差}}{\text{真 值}}$$

实际上,在物理化学实验中,测定的次数总是有限的,因此不得不以较少的测量次数所得结果的平均值代替真值或最可能值,用来计算实验的误差。严格地说,以平均值代替真值计算得到的误差应称为偏差,因而分别有

$$\text{绝对偏差} = \text{测量值} - \text{平均值}$$

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{绝对偏差}}{\text{平均值}}$$

$$\text{平均绝对偏差} = \text{各次绝对偏差的算术平均值}$$

$$\text{平均相对偏差} = \frac{\text{平均绝对偏差}}{\text{平均值}}$$

除已给出真值的实验外,通常就以平均绝对偏差和平均相对偏差表示实验的误差。

4. 测量的精密度

对实验精密度的估计是根据偶然误差的计算确定的。偶然误差的表示方式最常见的有两种:

(1) 平均绝对偏差和平均相对偏差

假设在同一实验条件下,对某物理量进行 k 次测量,每次测量值分别为 $N_1, N_2, \dots, N_k$, k 次测量的平均值 N 为

$$N = \frac{N_1 + N_2 + \dots + N_k}{k}$$

各次测量的绝对偏差分别为

$$\Delta N_1 = N_1 - N$$

$$\Delta N_2 = N_2 - N$$

$$\dots \quad \dots$$

$$\Delta N_k = N_k - N$$

各次测量的相对偏差为

$$\frac{\Delta N_1}{N}, \frac{\Delta N_2}{N}, \dots, \frac{\Delta N_k}{N}$$

根据以上所述,平均绝对偏差 ΔN 为

$$\Delta N = \frac{|\Delta N_1| + |\Delta N_2| + \dots + |\Delta N_k|}{k}$$

$$\text{平均相对偏差} = \frac{\Delta N}{N}$$

(2) 均方根偏差

根据对偶然误差的研究,发现它符合高斯分布曲线(见图 1),横坐标为偶然误差 δ ,纵坐标为偶然误差出现的次数 n 。这种曲线又称正态分布曲线,它的数学表达式为

$$n = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}}$$

式中 $\sigma = \sqrt{\frac{1}{k} \sum \delta_i^2}$, σ 为均方根误差, k 为测量次数。

从图 1 可以看出, σ 越小,误差分布曲线越尖锐,说明测量的精密度越高; σ 越大,误差分布曲线越平缓,测量的精密度越低。所以均方根误差可表示测量的精密度。它可以作为评价精密度的标准,所以又称为标准误差。

在实际运算中,可以用绝对偏差代替偶然误差,所以均方根偏差应为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta N_i^2}{k-1}}$$

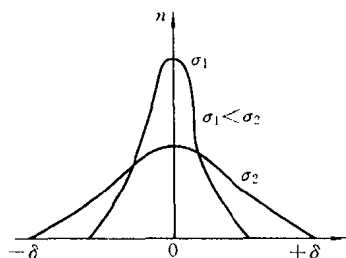


图 1 偶然误差正态分布曲线

表示误差时,还必须与测定的量联系起来,为此常用变异系数 CV 表示测量的精密度,即

$$CV = \frac{\sigma}{N}$$

上述表示偶然误差的方法,都可以用来衡量实验的精密度。根据误差理论,用均方根偏差表示实验的精密度最好。但是,这种方法计算繁琐,而平均偏差的计算要简便得多。所以,在一般的实验中,用平均绝对偏差和平均相对偏差表示实验的精密度即可。

5. 间接测量结果的误差计算——误差的传递

在大多数物理化学实验中,往往要测量几个物理量,通过运算才能得到所需要的结果,这称为间接测量。在间接测量中,每次直接测量的准确度都会影响最后结果的准确性。下面讨论怎样通过直接测量的误差计算间接测量的误差。

设直接测量的数据为 x 及 y ,其绝对误差为 dx 、 dy ,最后结果为 N , x 、 y 与 N 的函数关系为

$$N = F(x, y)$$

对上式微分

$$dN = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right) dy$$

因此在运算过程中,误差 dx 和 dy 就会影响最后结果 N ,使其产生 dN 的误差。各种运算过程所受影响的规律如表 1 所示。

举例说明:

用凝固点降低法测定分子量,计算公式为

$$M = K_f \cdot \frac{1000\omega}{\omega_0(T_f^0 - T_f)}$$

式中, M 为溶质的分子量; K_f 是溶剂的凝固点降低常数; ω 是溶质的质量; ω_0 是溶剂的质量; T_f^0 、 T_f 分别为溶剂与溶液的凝固点。直接测量的数值为 ω 、 ω_0 、 T_f^0 、 T_f ,试求 M 的误差应为多少?

表 1

运算过程	绝对误差	相对误差
$N=x+y$	$\pm(dx+dy)$	$\pm\left(\frac{dx+dy}{x+y}\right)$
$N=x-y$	$\pm(dx+dy)$	$\pm\left(\frac{dx+dy}{x-y}\right)$
$N=xy$	$\pm(xdy+ydx)$	$\pm\left(\frac{dx}{x}+\frac{dy}{y}\right)$
$N=\frac{x}{y}$	$\pm\frac{xdy-ydx}{y^2}$	$\pm\left(\frac{dx}{x}-\frac{dy}{y}\right)$
$N=x^m$	$\pm(mx^{m-1}dx)$	$\pm\left(m\frac{dx}{x}\right)$
$N=\ln x$	$\pm\left(\frac{dx}{x}\right)$	$\pm\left(\frac{dx}{x\ln x}\right)$
$N=\sin x$	$\pm(\cos x dx)$	$\pm(\cot x dx)$
$N=\cos x$	$\pm(\sin x dx)$	$\pm(\tan x dx)$

令溶质质量 $\omega=0.3\text{ g}$, 在分析天平上称重, 其绝对误差 $\Delta\omega=0.0002\text{ g}$; 溶剂质量 $\omega_0=20\text{ g}$, 在粗天平上称重, 其绝对误差 $\Delta\omega_0=0.05\text{ g}$ 。

测量凝固点用贝克曼温度计, 其准确度为 $0.002\text{ }^\circ\text{C}$ 。测量溶剂凝固点 T_f° 三次, 其数值分别为 $3.801\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $3.790\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $3.802\text{ }^\circ\text{C}$, 三次测量的平均值为 $3.797\text{ }^\circ\text{C}$, 各次测量的绝对偏差分别为

$$3.797-3.801=-0.004$$

$$3.797-3.790=+0.007$$

$$3.797-3.802=-0.005$$

平均绝对偏差为:

$$\overline{\Delta T_f^\circ} = \pm \frac{0.004+0.007+0.005}{3} = \pm 0.005$$

同样测量溶液凝固点 T_f 三次, 其数值分别为 $3.500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $3.504\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $3.495\text{ }^\circ\text{C}$, 仍按上述方法计算, 得出

$$\overline{T_f} = 3.500$$

$$\overline{\Delta T_f} = \pm 0.003$$

$$T_f = \overline{T_f} + \overline{\Delta T_f} = 3.500 \pm 0.003$$

所以凝固点降低值为

$$\begin{aligned} T_f^\circ - T_f &= (3.797 \pm 0.005) - (3.500 \pm 0.003) \\ &= 0.297 \pm 0.008 \end{aligned}$$

令 $\Delta T=0.297$, $\Delta(\Delta T)=0.008$, 由此得出凝固点降低值的相对偏差为

$$\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{0.008}{0.297} = 2.7 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{0.0002}{0.3} = 6.6 \times 10^{-4}$$

$$\frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} = \frac{0.05}{20} = 25 \times 10^{-4}$$

测定分子量的相对误差应为

$$\begin{aligned}\frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} + \frac{\Delta\omega}{\omega} + \frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} \\ &= \pm(2.7 \times 10^{-2} + 0.066 \times 10^{-2} + 0.25 \times 10^{-2}) \\ &= \pm 3.0 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

通过上述计算,了解到测量分子量的最大相对误差为3.0%,同时还了解到:

① 用凝固点降低法测定分子量,其相对误差主要决定于测量温度的准确性。若溶质较多, ΔT_f 可能较大,相对误差可以相应减少。但应注意,凝固点降低的公式只适用于稀溶液,若溶液浓度过大,不一定使分子量测定更准确。

② 精确称重并不能增加分子量测定的准确度,因此不必采取过分准确的称重。例如用分析天平称溶剂的质量就没有必要。

③ 温度读数是实验的关键,因此在实验中应采取措施保证准确的温度数据。

通过上例说明,在实验进行之前,计算各测定值的误差及其影响能帮助选择正确的实验方法,选用精密度相当的仪器,并抓住测量中的关键,可得到较准确的结果。

6. 有效数字

测量误差与正确记录测量结果密切相关。一般采用有效数字来正确记录测量结果。所谓有效数字,就是测量的准确度所达到的数字,它包括测量中可靠的几位和最后估计的一位。例如:若以分度为1℃的普通温度计测量水温为26.5℃,2和6为可靠数字,而5是估计数字;若以分度为 $\frac{1}{10}$ ℃的精密温度计测量此水的温度,读数为26.53℃,那么2、6、5都是可靠数字,而3则是估计数字。

关于有效数字的有关概念和规则,以及有效数字的运算法则,综述如下:

① 误差(指绝对误差和相对误差)的有效数字,一般只有一位,至多不超过两位。

② 任何一物理量的数据,其有效数字的最后一位,在位数上应与误差的最后一位一致。

例如:用 $\frac{1}{10}$ ℃的温度计测量水温为26.53℃,正确表示应为 (26.53 ± 0.01) ℃;若写成 (26.531 ± 0.01) ℃,就夸大了测量的准确度;若写成 (26.5 ± 0.01) ℃,就缩小了测量的准确度。

③ 有效数字的位数越多,数值的准确度也越大,相对误差越小。例如:测量某物体的长度为1.35 cm,误差 ± 0.01 ,有效数字是三位,相对误差为0.7%;若用螺旋测径器来测量,则为 (1.3500 ± 0.0001) cm,有效数字是五位,相对误差为0.007%。

④ 任何一次直接测量值,都应读到仪器刻度的最小估计读数。如滴定时,滴定管的最小估计读数为0.01 mL,读数的最后一位也要读到0.01 mL,如消耗的溶液为18.44 mL,不应记录为18.4 mL。

⑤ 若第一位数字大于8,则有效数字的总位数可以多算一位,例如9.68,有效数字是三位,但是在运算时,可以看做四位。

⑥ 确定有效数字的位数时,应注意“0”这个符号,紧接在小数点后面的“0”不算有效数字;而在数值中的“0”应包括在有效数字中,如0.003065,这个数值有四位有效数字,至于

30650000,后面的四个“0”就很难说是不是有效数字。这种情况最好用指数表示法来表示有效数字。若是四位有效数字,可写为 3.065×10^7 ;若为五位有效数字,则可写为 3.0650×10^7 。

⑦ 运算中舍弃过多的不定数字时,应用“‘4’舍‘6’入、逢5尾留双”的法则。

例如:有下列两个数值:9.435、4.685,整化为三位数,根据上述法则,整化后的数值为9.44与4.68。

⑧ 在加减运算中,各数值小数点后所取的位数,以其中小数点后位数最少的为准。例如:0.0121、25.64和1.0578相加,其和应为

$$\begin{array}{r} 0.01 \\ 25.64 \\ + 1.06 \\ \hline 26.71 \end{array}$$

因为25.64只准确到小数点后第二位,第一个数值及第三个数值的准确度尽管比第二个数值高,但相加的结果的准确度不能超过小数点后的第二位。

⑨ 在乘除运算中,各数保留的有效数字,应以其中有效数字最低者为准。例如: $1.436 \times 0.20568 \div 85$,其中85的有效数字最少,由于首位是8,所以看成三位有效数字,其余两个数值,也应保留到三位,最后结果也只保留三位有效数字,即

$$\frac{1.44 \times 0.206}{85} = 3.49 \times 10^{-3}$$

⑩ 用对数运算时,对数中首数不是有效数字,对数中尾数的位数与各值的有效数字相当或者多一位。

实验一 恒温槽的装配及其性能测试

一、目的

- (1) 了解恒温槽的构造及其工作原理,初步掌握恒温槽的装配技术和操作使用方法。
- (2) 测绘恒温槽的灵敏度曲线(温度—时间曲线),并确定该恒温槽的灵敏度。
- (3) 掌握贝克曼温度计的调节技术和正确的使用方法。

二、原理

许多物理化学量都与温度有关,要准确测量其数值,必须在恒温下进行。欲控制某一体系的温度,一般可采用两种方法:一是利用物质的相变点温度来实现常压下的某一恒温目的,如液氮(77.3 K)、干冰—丙酮(194.7 K)、冰—水(273.15 K)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (305.6 K)、沸水(373.15 K)、沸点萘(491.2 K)等。这些物质处于相平衡时构成一个“介质浴”,将需要恒温的研究对象置于这个介质浴中,就可以获得一个高度稳定的恒温条件,如果介质是高度纯的,则恒温的温度就是该介质的相变温度,而不必另外精确标定。其缺点是恒温温度不能随意调节。另一种是以某种流体为介质的恒温装置——恒温槽,它是依靠恒温控制器来自动调节其热平衡,从而实现恒温。当恒温槽因对外界散热而使介质温度降低时,恒温控制器就使恒温槽内的加热器工作,待加热到所需的温度时,它又停止加热,这样周而复始就可使液体介质的温度在一定范围内保持恒定。本实验讨论的对象是恒温槽。

普通恒温槽一般由浴槽、搅拌器、加热器、温度计、感温元件和恒温控制器组成,其简单装置如图 1-1 所示。

1. 浴槽

浴槽包括缸和流体介质。若要求恒定的温度与室温相差不大,采用敞口玻璃缸作为浴缸较合适,这样有利于观察实验现象。它的大小和规格视实验的实际需要而定,在化学实验中常用 20 L 圆形玻璃缸作容器。若要求恒定较低的或较高的温度,则应对整个槽加以保温。

流体介质应根据要求恒定的温度范围,选用不同的工作介质(见表 1-1)。

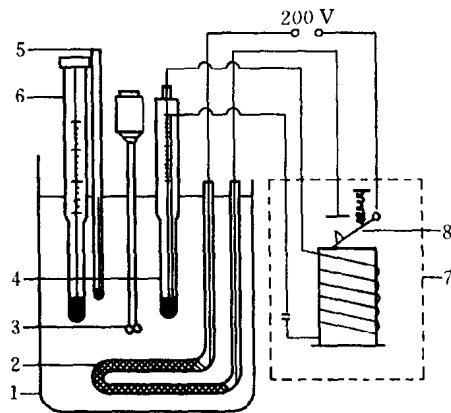


图 1-1 恒温槽装置示意图

- 1——浴槽;2——加热器;
3——搅拌器;4——感温元件(接触温度计);
5——1/10 刻度温度计;6——贝克曼温度计;
7——恒温控制器;8——弹簧片

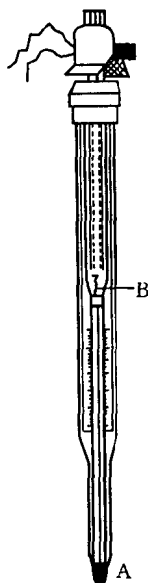
表 1-1

流体介质的选择

控温范围 /℃	-60~30	0~90	80~160	70~200
流体介质	乙醇或乙醇水溶液	水	甘油	液体石蜡或硅油

2. 加热器

要求恒定的温度一般都比室温高,因此需要向槽中流体介质不断供给热量以补偿其向环境散失的热量,常用的加热装置是电加热器。选择加热器的原则应是热容量小、导热性能好、功率适当。加热器功率的选择应视浴槽大小和恒温温度的实际需要而定。如容量为 20 L 的浴槽,要求恒温在 293~303 K,则可选用 200~300 W 的加热器。加热器的加热时间不宜太长,一般控制加热和停止加热时间的比例在 1:(10~20)之间,如每隔 60 s 加热 4 s。为了提高恒温效率和精度,可采用两套加热器连用。开始时用功率较大的加热器加热,当接近需要的温度时,再启用功率较小的加热器。



3. 搅拌器

加强流体介质的搅拌,对保证恒温槽各部位温度的均匀起着非常重要的作用。搅拌器的功率大小和安装位置对搅拌效果有很大影响。搅拌器以小型电动机(马达)带动,一般选用马达的功率为 40 W,用变速器来调节搅拌速度。搅拌器的安装位置一般是在加热器的上面或附近。

4. 温度计

为了观察恒温槽的温度,可选用 1/10 刻度的温度计,常采用贝克曼温度计以测定恒温槽的灵敏度。温度计的安装位置应尽量靠近被测系统。所用的温度计必须加以校正。温度计的校正和贝克曼温度计的使用方法,请参阅附录 1。

5. 感温元件

图 1-2 水银接触
温度计型控制器

感温元件是恒温槽的感觉中枢,是决定恒温槽精度的关键所在。本实验采用的感温元件为水银接触温度计,又称水银电导表,其结构如图 1-2 所示。A 为水银球,并以一金属丝引出,作为接触的一端;B 为水银球上的另一金属丝,在控制器顶端放置一磁铁以调节 B 的高低,当温度升高时,A 球中水银膨胀,使毛细管中水银柱上升并与 B 接触,此时温度控制器接通,继电器工作,将弹簧片吸住,加热回路断开,停止加热。当温度降低时,A 球中水银收缩,水银与金属丝 B 断开,继电器线圈电流断开,弹簧片弹回,加热回路又开始工作。

控制接触温度计的“通”与“断”,主要是通过继电器来实现的。实验室中常用的电子继电器有电子管继电器和晶体管继电器。随着电子技术的发展,电子继电器中的电子管大多已为晶体管所代替,典型的晶体管继电器电路如图 1-3 所示。它是利用晶体管工作在截止区或饱和区呈现的开关特性制成的。其工作过程是:当水银接触温度计 T_r 断开时, E_c 通

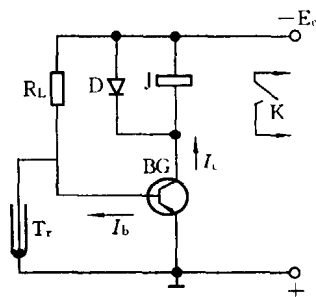


图 1-3 晶体管继电器