部 定 大 學 用 書

物 理 化 學 實 驗 學

國立編譯館大學用書編審委員會主編

編 著 者 曹 簡 禹
黃 定 加

國 立 編 譯 館 出 版

正 中 書 局 印 行

中華民國五十二年十月臺初版
中華民國六十七年十月臺十六版

部定大學用書 **物理化學實驗學**

全一冊　基本定價 精裝三元九角 平裝二元八角

（外埠酌加運費滙費）

主編者	國立編譯館大學用書編審委員會
編著者	曹簡禹　黃定加
出版者	國立編譯館
發行人	黎元譽
發行印刷	正中書局

新聞局出版事業登記證　局版臺業字第〇一九九號(4522)川
(2000)

正中書局

CHENG CHUNG BOOK COMPANY

地址：臺灣臺北市衡陽路二十號
Address：20 Heng Yang Road Taipei., Taiwan, Republic of China
經理室電話：3821145　編審部電話：3821147
業務部電話：3821153　門市部電話：3822214
郵政劃撥：九九一四號

海外總經銷

OVERSEAS AGENCIES

香港總經銷：集成圖書公司
總辦事處：香港九龍油蔴地北海街七號
電話：3—886172—4
日本總經銷：海風書店
地址：東京都千代田區神田神保町一丁目五六番地
電話：291—4345
東海書店
地址：京都市左京區田中門前町九八番地
電話：791—6592
泰國總經銷：集成圖書公司
地址：泰國曼谷耀華力路233號
美國總經銷：華強圖書公司
Address：41 Division St., New York, N.Y. 10002 U.S.A.
歐洲總經銷：英華圖書公司
Address：14 Gerrard Street London W.L. England
加拿大總經銷：嘉華圖書公司
Address：China Court, Suite 212,208 Spadina Avenue Toronto
Ontorio, CANADA M5T 2C2

編輯要旨

1. 編本書之目的,在於訓練初學者自作實驗,以養成研究之基礎。故凡所論述,均限於四小時內能完成之基本實驗。
2. 各實驗所用儀器,儘量採取簡單而能自行裝置或較易購得者,以符實際而利進行。又各裝置均有附圖及說明,以便參考。
3. 爲引起學者研究之興趣,及養成其活用原理之能力,凡實驗引用之原理,均加以證明。又每實驗之後,均附有練習,以供作進一步之研究。
4. 本書中所舉實例,大都爲筆者數年來實驗之結果,而取較爲滿意之數據。其間因裝置過簡,或其他關係,容有若干錯誤。
5. 每章之後,均列舉有關文獻,以供參考。

又本書編撰之際,參考下列各專門著作者特多,特附列於後:

E. Daniels, J. Mathews and J. Williams: Experimental Physical Chemistry, McGrawHill, New York (1949)

H. Willard, L Marritt and J. Dean: Instrumental Methods of Analysis. D. van Nostrand Co. Inc., (1948)

Davison, Klooster and Bauer; Laboratory Manual of Physical Chemistry. John Wiley and Sons Inc., New York (1950)

F. Steinbach and V. King: Experiments in Physical Chemistry

Arnold Weissberger: Physical Methods of Organic Chemistry, Interscience Publishers. Inc., New York (1949)

Reilly and Rae: Physicochemical Methods, Dvan Nostrand Company, Inc., New York (1953)

鮫島實三郎: 物理化學實驗法, 裳華房 (1959)

小 寺　 明: 物理化學實驗法, 朝倉書店 (1959)

後 藤 廉 平: 物理化學實驗法, 共立全書 (1959)

松 野 吉 松: 理論化學實驗法, 山海堂 (1936)

緒方章、近藤龍: 化學實驗操作法, 南江堂 (1958)

化學實驗學、河出書店 (1940)

序

物理化學爲化學上主要科目之一,不僅爲專攻化學者所必修,且爲研究化工,礦冶,生物,及醫藥等者之基礎。物理化學,亦如其他實驗科學,須以實際之操作,與切身之體驗,對書本上之知識及理論,方有深切之認識。故物理化學實驗,亦爲學習、化工、礦冶、生物、醫藥等者所必需。

目前國內尙少物理化學之實驗用書。作者等不揣譾陋,搜集國內外參考書刊,益以多年來在成功大學教學實驗所得之資料,彙編成書,名爲物理化學實驗學。其目的在對物理化學實驗有關之儀器如何裝置,實驗如何操作,數據如何讀取,結果如何計算,與理論及事實之比較等,均加以詳細之論述。其材料足敷大學初步物理化學實驗一學年之用。倘能對教師與學生參考有所貢獻,則幸甚矣。

本書之編著,雖經縝密注意,錯誤或遺漏之處,在所難免。尙祈海內外諸先進,惠予指正,俾能改善,實所切盼。

本書編著時承成功大學工學院院長萬冊先先生與化學系教授林一民先生之熱誠鼓勵,得以順利完成,深爲感謝。

曹簡禹
黃定加 謹識

於 臺灣省立成功大學化工系

中華民國四十九年十二月一日

目　次

實驗目次

物理化學實驗學

I 緒　論

1-1 誤差

在實驗過程中，用任何精密的儀器與作任何細心的測驗，所得測驗總難免有若干誤差(error)。但由於數次反覆實驗之結果，取其平均數(mean value) 可得較近於正確之數值。若在同一條件下做同一實驗時，可取其算術平均值，或幾何平均值，以減少其誤差。假定在同一條件下做 n 次同一實驗所得之測驗值爲 a_1，a_2，a_3………a_n，則其算術平均值 (arithmetic mean) Ma 及幾何平均值 Mg，各爲

$$M_a=\frac{a_1+a_2+a_3+\cdots\cdots+a_n}{n}\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1\cdot1)$$

$$M_g=\sqrt{\frac{a_1^2+a_2^2+a_3^2+\cdots\cdots+a_n^2}{n}}\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1\cdot2)$$

假定每次實驗的偏差 (deviation) 各爲 $\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3$ …α_n，若以算術平均值爲例，則 $\alpha_1=a_1-M_a$，$\alpha_2=a_2-M_a$，$\alpha_3=a_3-Ma$，……，$\alpha_i=a_i-Ma$，……。偏差是每次實驗值與平均值的差，並不是眞正的誤差，依據或然率理論的結論，做 n 次實驗時，每次實驗所可能發生的平均誤差 (mean error) α 爲

$$\pm\alpha=\pm\sqrt{\frac{\alpha_1^2+\alpha_2^2\cdots\cdots+\alpha_n^2}{n-1}}\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1\cdot3a)$$

由上述方法所求得之算術平均值，或幾何平均值，僅是比較近於正確結果之數值。卽它與眞正數值間，尙有誤差之存在。此誤差稱爲平均值的

平均誤差 (mean error of means)。可用下式表示之。

$$\pm\sqrt{\frac{\alpha_1^2+\alpha_2^2+\cdots\cdots+\alpha_n^2}{n(n-1)}} \quad\cdots\cdots(1\cdot3b)$$

誤差又可由下式考慮之:

$$Ma\pm\varepsilon \quad\cdots\cdots(1\cdot4)$$

ε 爲眞正數值之存在範圍，式(1-4)當實驗次數愈大，愈接近眞正之值。但若用有限實驗次數所測得之數値時，則其在 $Ma+\varepsilon$ 與 $Ma-\varepsilon$ 間之可能率，及其在此範圍外之可能率並非 $\frac{1}{2}$。不過近來由於統計學之發達，可能由有限次數之測定值，推測出做無限次數測定時之結果。根據統計學得知眞正數值之存在範圍 ε 爲

$$\varepsilon=t\cdot\sqrt{\frac{\alpha_1^2+\alpha_2^2+\cdots\cdots+\alpha_n^2}{n(n-1)}} \quad\cdots\cdots(1\cdot5)$$

(1-5) 式中之 t 爲測定次數 n 及危險率 P 之函數。危險率 P 卽爲眞正數值不在上述之範圍內之百分率。於是公算誤差之危險率爲50%。

【例】 測定某物質之熔點，得如下之結果，試求其平均值及信賴度。

111.4°C,	111.4	111.7	111.4	111.6
111.7	111.7	111.5	111.0	111.6

【解】$Ma=\dfrac{111.4+111.4+111.7+111.4+111.6+111.7+111.7+111.5+111.0+111.6}{10}$

$=111.50$

$\alpha_1=111.4-111.50=-0.1$ $\quad\alpha_2=-0.1,$ $\quad\alpha_3=0.2$

$\alpha_4=-0.1$ $\quad\alpha_5=0.1$ $\quad\alpha_6=0.2,$ $\quad\alpha_7=0.2$

$\alpha_8=0.0$ $\quad\alpha_9=-0.5$ $\quad\alpha_{10}=0.1$

$\alpha_1^2+\alpha_2^2+\cdots\cdots\cdots+\alpha_{10}^2=0.42$

平均值的平均誤差 (Mean error of means)

$$=\sqrt{\frac{\alpha_1^2+\alpha_2^2+\cdots\cdots+\alpha_n^2}{n(n-1)}}$$

因 $n=10$ $\quad=\sqrt{\dfrac{0.42}{10\times9}}=\dfrac{1}{3}\sqrt{0.042}=\dfrac{1}{3}\times0.205$

$=0.068$

由表 1−1 查 $n=10$，q(可變數之數)$=1$，$P=0.5$，0.05，0.01 時之 t 值，$t_{0.5}=0.703$，$t_{0.05}=2.262$，$t_{0.01}=3.250$。故信賴度限界爲

公算誤差		± 0.046°C
危險率	50%	± 0.048°C
危險率	5%	± 0.155°C
危險率	1%	± 0.222°C

表 1−1　t 分布表

$n-q$ \ P	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.001
1	0.158	0.325	0.510	0.727	1.000	1.376	1.963	3.078	1.314	12.706	31.821	63.657	636.619
2	0.142	0.289	0.445	0.617	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	31.598
3	0.137	0.277	0.424	0.584	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	12.941
4	0.134	0.271	0.414	0.569	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	8.610
5	0.132	0.267	0.408	0.559	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	6.859
6	0.131	0.265	0.404	0.553	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.959
7	0.130	0.263	0.402	0.549	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	5.405
8	0.130	0.262	0.399	0.546	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	5.041
9	0.129	0.261	0.398	0.543	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.781
10	0.129	0.260	0.397	0.542	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.589
11	0.129	0.260	0.396	0.540	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.437
12	0.128	0.259	0.395	0.539	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	4.318
13	0.128	0.259	0.394	0.538	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	4.221
14	0.128	0.258	0.393	0.537	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	4.140
15	0.128	0.258	0.393	0.536	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	4.073
16	0.128	0.258	0.392	0.535	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	4.015
17	0.128	0.257	0.392	0.534	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.965
18	0.127	0.257	0.392	0.534	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.879	3.922
19	0.127	0.257	0.391	0.533	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.883
20	0.127	0.257	0.391	0.533	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.850

21	0.127	0.257	0.391	0.532	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.819
22	0.127	0.256	0.390	0.532	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.792
23	0.127	0.256	0.390	0.532	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.767
24	0.127	0.256	0.390	0.531	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.745
25	0.127	0.256	0.390	0.531	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.725
26	0.127	0.256	0.390	0.531	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.707
27	0.127	0.256	0.389	0.531	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.690
28	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.767	3.674
29	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.659
30	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.640
40	0.126	0.255	0.388	0.529	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.551
60	0.126	0.254	0.387	0.527	0.679	0.848	1.046	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.460
120	0.126	0.254	0.386	0.526	0.677	0.845	1.041	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	2.773
∞	0.126	0.253	0.385	0.524	0.674	0.842	1.036	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.291

但因測定值 111.0 之偏差太大，若棄之，則

$$Ma=\frac{111.4+111.4+111.7+111.4+111.6+111.7+111.7+111.5+111.6}{9}$$

$$=111.5555\cdots\cdots$$

由表 1-1 取 $P=0.01$, $q=1$, $n=9$ 時之 $t_{0.01}=3.355$,

得 $\epsilon=0.0300$

所以該物質之熔點爲 111.556 ± 0.030℃

1-2 最小自乘法 (Method of Least Squares)

吾人若在同一條件下做幾次同一實驗時，可依平均值法求其最可靠之測定值。但若每次實驗時之條件改變，則僅由上述算術平均或幾何平均值法不能得最可靠之測定值。此時若採用最小自乘法，則可得滿意之結果。現將最小自乘法之原理簡述於下：

設 $x, y, z, \cdots\cdots$ 等爲測定值，且其間有如下式之關係。

$$x=f(y, z, \cdots\cdots) \cdots\cdots\cdots\cdots (1\cdot6)$$

又函數 $f(y,z,\cdots\cdots)$ 中含有 $A.B.C.$……等之未知恒數；若做 n 次實驗而將所得之 n 組測定值分別代入(1·6)式。

得
$$x_1=f(y_1,z_1,\cdots\cdots)$$
$$x_2=f(y_2,z_2,\cdots\cdots)$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$x_n=f(y_n,z_n,\cdots\cdots)$$

設
$$\alpha_1=x_1-f(y_1,z_1,\cdots\cdots)$$
$$\alpha_2=x_2-f(y_2,z_2,\cdots\cdots)$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\alpha_n=x_n-f(y_n,z_n,\cdots\cdots)$$

若每次測定均完全正確時，則 $\alpha_1,\alpha_2,\cdots\cdots\alpha_n$ 應均爲零。但事實上決不可能。且其大小亦必因所選之 $A.B.C$……等恒數之值而變。吾人若選取使 $\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+\cdots\cdots+\alpha_n^2$ 之值變爲最小時之 $A,B,C,\cdots\cdots$ 等恒數值，則其誤差最小，此爲最小二乘法之原理也。

爲求使 $\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+\cdots\cdots+\alpha_n^2$ 之值變爲最小時之 $A,B,C,\cdots\cdots$ 等恒數值，可利用微分學之法則，分別求 $\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+\cdots\cdots+\alpha_n^2$ 對於 $A,B,C,\cdots\cdots$ 等之一級微分，並設爲零，解其聯立方程式，則可求得。即

$$\frac{\partial}{\partial A}(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\cdots\cdots\cdots+\alpha_n^2)=0$$
$$\frac{\partial}{\partial B}(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\cdots\cdots\cdots+\alpha_n^2)=0$$
$$\frac{\partial}{\partial C}(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\cdots\cdots\cdots+\alpha_n^2)=0$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

因上面聯立方程式之數與 $A,B,C,\cdots\cdots$ 等恒數之數相等，所以只要用常法解上面聯立方程式，則可求得最滿意之 $A,B,C,\cdots\cdots$ 等恒數值。若在同一條件下進行測定時(1·6)之關係式即爲

$$x_1=A$$
$$x_2=A$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$x_n=A$$

同樣設 $\alpha_1=x_1-A$, $\alpha_2=x_2-A$,……, $\alpha_n=x_n-A$. 將 α 之平方和對 A 微分之,
$$\frac{\partial}{\partial A}(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\cdots\cdots+\alpha_n^2)=0$$
即
$$-2(x_1-A)-2(x_2-A)\cdots\cdots2(x_n-A)=0$$
$$\therefore\quad A=\frac{x_1+x_2+\cdots\cdots+x_n}{n}$$

上式即爲上述之算術平均值,與(1-1)式相同。由此得知,若在同一條件下做實驗時,只要求其平均值則可得最可靠之測定值,這事實和最小自乘法之原理亦相符合。

以下爲使容易了解起見,關於最小自乘法舉例說明之。

【例 1】 溫度爲 0℃ 時,在各種壓力下測定氯化甲基之密度。所得結果如下,試求氯化甲基之分子量。

壓力(大氣壓)	1	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$
密度(克/升)	2.3074	1.5263	1.1401	0.75713	0.56660

【解】 因測定時之條件均不相同,故不能用算術平均或幾何平均法求之,利用最小自乘法解之如下。

由氣體方程式 $PV=nRT$, 或 $PV=\frac{g}{M}RT$.
$$P=\frac{g}{V}\cdot\frac{1}{M}RT$$
$$PM=dRT \quad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1\text{-}7)$$

上式中 P 爲壓力(大氣壓), d 爲密度(克/升), T 爲絕對溫度, M 爲分子量, R 爲氣體常數=0.082054 l-atm/deg mole, 若將 P, d 之一組值代入 (1.7) 式, 則可求得分子量 M。這樣則相當於將其他之值捨棄不顧, 於是不能得到精確分子

量，同時失去上面實驗之意義。

若將實驗值各分別代入(1.7)式，即

$$M=2.3074\times0.08205\times273.16$$

$$\frac{2}{3}M=1.5263\times0.08205\times273.16$$

$$\frac{1}{2}M=1.1401\times0.08205\times273.16$$

$$\frac{1}{3}M=0.75713\times0.08205\times273.16$$

$$\frac{1}{4}M=0.56660\times0.8205\times273.16$$

設

$$\alpha_1=M-2.3074\times0.08205\times273.16$$

$$\alpha_2=\frac{2}{3}M-1.5263\times0.08205\times27316$$

$$\alpha_3=\frac{1}{2}M-1.1401\times0.08205\times273.16$$

$$\alpha_4=\frac{1}{3}M-0.75713\times0.08205\times273.16$$

$$\alpha_5=\frac{1}{4}M-0.56660\times0.08205\times273.16,$$ 則

若上面實驗值完全沒有誤差時，α 應皆為零。但事實決不可能，且其大小亦必因所選 M 之值而定，根據最小自乘法及微分學之法則，設 $\frac{\partial}{\partial M}(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+\alpha_4^2+\alpha_5^2)=0$，所求得之 M，即為最正確之分子量。

因

$$\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+\alpha_4^2+\alpha_5^2=(M-51.70)^2+(\tfrac{2}{3}M-34.14)^2+(\tfrac{1}{2}M-25.50)^2+(\tfrac{1}{3}M-16\cdot92)^2+(\tfrac{1}{4}M-12.67)^2.$$

$$\therefore\ \frac{d}{dM}(\sum_{i=1}^{5}\alpha_i^2)=2\left[(M-51.70)+\frac{2}{3}\left(\frac{2}{3}M-34.14\right)+\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}M-25.50\right)+\frac{1}{3}\left(\frac{1}{3}M-16.92\right)+\frac{1}{4}\left(\frac{1}{4}M-12.67\right)\right]=0$$

$$M+\frac{4}{9}M+\frac{1}{4}M+\frac{1}{9}M+\frac{1}{16}M=51.70+\frac{2}{3}\times34.14+\frac{1}{2}\times25.50+\frac{1}{3}\times16.92+\frac{1}{4}\times12.67$$

$$\frac{269}{144}M=51.70+22.76+12.75+5.64+3.165$$

$$\frac{269}{144}M=96.012$$

$$\therefore\quad M=96.012\times\frac{144}{269}=51.32$$

【例 2】 於各溫度下測定一定量（100克）水銀之體積，所得結果如下，假定液體體積因溫度上昇成正比例增加，試求其關係式。

溫度 ℃	體積(v) 測定值	溫度 ℃	體積(v) 測定值
10	7.3689 c.c.	30	7.3950
15	7.3750	35	7.4018
20	7.3824	40	7.4091
25	7.3892		

【解】 因液體之體積因溫度上昇成正比例增加，於是可用下式表之則：

$$V=V_0+kt \quad\cdots\cdots(1.8)$$

(1.8) 式中，t 爲溫度，V 爲液體在溫度 t 時之體積，將測得結果分別代入 (1.8) 式，得

$$7.3689=V_0+10k \qquad 7.3750=V_0+15k$$
$$7.3824=V_0+20k \qquad 7.3892=V_0+25k$$
$$7.3950=V_0+30k \qquad 7.4018=V_0+35k$$
$$7.4091=V_0+40k$$

設 $\alpha_1=7.3689-V_0-10k \qquad \alpha_2=7.3750-V_0-15k$

$$\alpha_3=7.3824-V_0-20k \qquad \alpha_4=7.3892-V_0-25k$$
$$\alpha_5=7.3950-V_0-30k \qquad \alpha_6=7.4018-V_0-35k$$
$$\alpha_7=7.4091-V_0-40k$$

由最小自乘法，$\frac{\partial}{\partial V_0}(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+\cdots\cdots+\alpha_7^2)=0$

即 $(7.3689-V_0-10k)+(7.3750-V_0-15k)+\cdots\cdots$

$$+(7.4091-V_0-40k)=0$$