

物理化学实验

(第四版)

戴维·P·休梅尔

〔美〕卡尔·W·加兰 合著

杰弗里·I·斯坦菲尔德

约瑟夫·W·尼布勒

化学工业出版社

物理化学实验

(第四版)

戴维·P·休梅尔
卡尔·W·加兰
〔美〕杰弗里·I·斯坦菲尔德 合著
约瑟夫·W·尼布勒

俞鼎琼 廖代伟 译
徐志固 校

化学工业出版社

内 容 提 要

书中包括50个物理化学实验,内容涉及当代通用实验技术和数据处理各个专题,充分反映了各种当代实验技术和方法在物理化学中的应用。本书内容新颖全面,原理阐述深刻易懂,实验步骤具体详尽;作者注意引导学生灵活应用逻辑思维,提高分析和解决问题的能力;许多实验还可以作为进一步开展科学研究课题的基础。是一本在国际上深受广泛欢迎的水平较高的物理化学实验教科书。

本书自1962年问世后先后修订、增补、再版过三次,中译本是根据1981年增订四版翻译的。译文流畅、符合原意。

本书可供大专院校物理化学实验课程作教材参考,也可供有关化学工作者——研究生、教师、厂矿研究院所的科学技术人员参考。

DAVID P. SHOEMAKER

CARL W. GARLAND

JEFFREY I. STEINFELD

JOSEPH W. NIBLER

Experiments in Physical Chemistry

fourth Edition

McGraw-Hill 1981 New York et. al.

物理化学实验

(第四版)

俞鼎琼 廖代伟 译

徐志固 校

责任编辑:何曙霓

封面设计:许立

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本850×1168^{1/32}印张26^{5/8}字数659千字

1990年4月第1版 1990年4月北京第1次印刷

印 数 1—2,040

ISBN 7-5025-0295-5/TQ·233

定 价17.40元

译 者 的 话

美国俄勒冈州立大学戴维·P·休梅克教授、约瑟夫·W·尼布勒教授、美国麻省理工学院卡尔·W·加兰教授、杰弗里·I·斯坦菲尔德教授合著的《Experiments in Physical Chemistry》一书是一本目前国际上水平较高、内容新颖的大学物理化学实验教科书。该书自1962年第一版出版后，深受欢迎；先后于1967年、1974年、1981年三次修订、增补和再版；在国际上有相当大的影响。本书译自1981年增订第四版。

该书的第六至第十四章包括已经在麻省理工学院和俄勒冈州立大学等院校多年采用和广泛验证的50个物理化学实验；第一、二章和第十五至廿一章内容涉及当代通用实验技术和数据处理的各个专题；充分反映了各种当代实验技术和方法在物理化学中的应用。内容新颖全面，原理阐述深刻易懂，步骤具体详尽；特别注意引导学生灵活应用逻辑思维，提高分析和解决问题的能力；许多实验可以作为进一步开展科学研究课题的基础，有助于培养学生的动手能力和科学研究的创造性能力；这些特点正是许多其它有关教材所不足的。因此，本书不仅可以作为大专院校物理化学实验课程的教材，而且对于研究生、教师和厂矿、研究所的化学工作者也是一本有价值的参考书。

本书第一至第十三章和索引由俞鼎琼译；第十四、十五、十七、十八、二十、二十一章和附录由廖代伟译；第十六和十九章由吴金添译；全书由徐志固审校。胡盛志、余乃梅对本书的翻译给予了热情的帮助；占梦雄对第十三章译稿提了有益的意见，在此，深表谢意。

由于译者水平有限，谬误之处，恳望读者指正。如果本书有助

于我国物理化学实验课程水平的提高，那么，译者的心愿就达到了。

译者

一九八五年十二月于厦门大学

前 言

本书试图作为物理化学基础实验课程的教材，假定学生正在同时学习或以前曾经学过物理化学原理。书中选择了50个广泛试用过的实验，其中新增加4个实验：两个用到核磁共振测定（实验38和46），一个涉及激光拉曼光谱（实验41），一个描述单晶X光进动照相方法（实验48）。从以前的版本中删去4个实验，并对其余的实验作了某些微小变动，其中实验10、12、17、42和45的变动最大。

除实验本身外，书中还有九章通用性的材料。这些章节不仅对大学实验课程，而且对特殊的科研项目、研究生论文研究和化学中的一般研究均有用处。考虑到物理科学中实验数据的归纳、评价和处理日益重要，新增加一章（第二十章）介绍最小二乘拟合法，并完全改写和扩充计算机的应用一章（第二十一章）。最后，第十五章增加了有关运算放大器和数字伏特计这两节内容。

本书中的实验并非主要涉及“方法”或“技术”本身，或物理化学的分析应用。我们认为实验物理化学课程应达到两个目的：

（1）阐明和检验已建立的理论原理；（2）用物理测量得到的具有重要化学意义的定量结果所提供的基本经验来开拓研究方向。

每个实验都有足够详细的理论阐述，以期能对所用方法、所需计算和最终结果的意义有一透彻的了解；其深度常超过入门的物理化学教科书。实验步骤叙述得相当详细，对有效利用实验时间并对全体教师都有帮助。强调每个实验的设计和步骤的理由，是为了使学生能够学到各种实验技术的一般原理。通过运用特别课题或改变现有实验，能很好地激发个别学有余力者。我们极力主张这里所开出的实验在某些情况下能够成为具有更强独立性质的工作的出发点。

我们对麻省理工学院和俄勒冈州立大学的学生、助教和教授的

协助致谢，并感谢曾采用此教材的其它大学教师们所提出的许多有益的意见。我们热忱地欢迎采用此教材的教师和学生们指正。

戴维·P·休梅克

卡尔·W·加兰

杰弗里·I·斯坦菲尔德

约瑟夫·W·尼布勒

目 录

前言

第一章 绪论	1
一、实验的预习	2
二、仪器和药品	3
三、安全	3
四、实验数据的记录	3
五、文献工作	5
六、报告	11
七、专门实验课题	21
第二章 实验数据的处理	24
一、观测数据的误差	24
二、偶然误差的处理	26
三、显著性检验	33
四、计算	36
五、误差的传播	44
六、仪器精度的主要限制	51
七、参考文献	53
八、一般读物	53
第三章 气体	54
1. 气体测温技术	54
2. 焦耳-汤姆逊效应	63
3. 气体的热容比	72
第四章 气体的迁移性质	84
迁移现象的分子运动理论	84
4. 气体的粘度	95
5. 气体的扩散	106
6. 气体的低压隙透	118
第五章 热化学	124

量热法原理	124
7. 燃烧热	130
8. 环丙烷环的张力能	138
9. 离子反应热	150
10. 溶解热	155
第六章 溶液	162
11. 偏摩尔体积	162
12. 凝固点降低法测定分子量	170
13. 强电解质和弱电解质的凝固点的降低	181
14. 离子强度对溶解度的影响	188
15. 溶液的化学平衡	193
第七章 相平衡	200
16. 纯液体的蒸气压	200
17. 二元液-气相图	208
18. 二元固-液相图	218
19. 液-气共存线和临界点	226
第八章 电化学	233
20. 溶液的电导	233
21. 电动势与温度的关系	242
22. 从电池电动势的测定求活度系数	245
第九章 化学动力学	252
23. 初始速度法—碘钟法	252
24. 水解反应动力学	263
25. 酶动力学—蔗糖转化	272
26. 酶动力学—酯的水解	283
27. 重氮苯离子的分解动力学	295
28. 气相动力学	300
29. 快速反应动力学	314
第十章 表面现象	323
30. 溶液的表面张力	323
31. 固体对溶液的吸附	334
32. 气体的物理吸附	339
第十一章 高分子	354

33. 渗透压	350
34. 特性粘度-聚乙烯醇的链键合	359
35. 多肽中的螺旋-线团的转变	369
第十二章 分子的电性质和磁性质	379
36. 极性分子在溶液中的偶极矩	379
37. 磁化率	390
38. 顺磁磁化率的NMR测定	402
第十三章 光谱和分子结构	412
39. 共轭染料的吸收光谱	412
40. 红外光谱— SO_2 的振动光谱	419
41. 拉曼光谱— CCl_4 的振动光谱	427
42. HCl 和 DCl 的转动-振动光谱	439
43. 氢原子光谱	448
44. 氮的带光谱	454
45. 碘的分子荧光	463
46. 酮-烯醇平衡常数的NMR测定	469
第十四章 固体	481
47. 用X-射线衍射测定晶体的结构	481
48. 使用伯格进动照相机的单晶X-射线衍射	501
49. 固态氦的晶格能	526
50. 氯化铵中的有序-无序转变	536
第十五章 电测量	547
一、检流计	547
二、电位计电路	549
三、惠斯登电桥	557
四、标准电阻和分压器	561
五、运算放大器	562
六、数字式电压表	566
七、电容的测量	570
八、参考文献	573
九、关于电子学的一般读物	574
第十六章 温度	575
一、温标	575

二、三相点瓶	578
三、温度计	579
四、温度控制	590
五、参考文献	598
六、一般读物	598
第十七章 真空技术	599
一、引言	599
二、理论背景	599
三、系统的抽气速度	600
四、脱附和虚漏	607
五、真空泵	609
六、真空规	624
七、其它真空元件	632
八、稳压器	636
九、真空管路的设计	638
十、检漏	643
十一、安全注意事项	645
十二、真空设备的来源	646
十三、参考文献	647
十四、一般读物	647
第十八章 仪器	648
一、天平	648
二、气压计	652
三、测高计	653
四、电压测量仪表	653
五、pH计	658
六、旋光计	662
七、辐射检测器	664
八、折射计	673
九、计时装置	678
十、韦氏比重天平	679
十一、参考文献	680
第十九章 其他方法	681

一、容量方法	681
二、纯化的方法	689
三、操作气体的方法	691
四、电化学池的电极	696
五、建筑材料	698
六、管道的连接	706
七、车间工作	707
八、参考文献	709
第二十章 最小二乘拟合法	711
一、引言	711
二、最小二乘法的基础	712
三、正规方程	714
四、权重	719
五、不和谐数据的舍弃	720
六、简单的应用	721
七、计算注意点	723
八、拟合的优度	724
九、参数的标准偏差	729
十、模型的比较	731
十一、步骤摘要	734
十二、最小二乘法计算实例	735
十三、参考文献	744
十四、一般读物	744
第二十一章 计算机的应用	745
一、硬件	747
二、软件	752
三、计算机的类型	753
四、操作方式	754
五、二进制记数法	758
六、程序语言	759
七、程序设计	761
八、微型计算机和仪器控制	770
九、参考文献	772

十、一般读物	773
附录	774
A 符号术语汇编	774
B 气压计的校正	777
C 溶液的浓度单位	778
D 安全	778
E 参考期刊	783
物理常数和换算因子	785
索引	789
国际原子量表	806

第一章 绪 论

物理化学研究的是作为化学物质性能基础的科学原理。和物理科学其它分支一样，它包括许多已经受实验检验并正通过新的实验不断发展的理论。为了学好物理化学，人们必须熟悉建立这些理论原理所依据的实验基础。在许多情况下，实际上要能有效地应用这些原理就需要精通称为“实验技术”的那些方法和实际技艺。

因此，讲授物理化学课程时应该附有实验计划。这样的实验工作不仅应验证已建立的原理，而且还应该通过使用各类测量方法获得重要新成果所提供的经验来培养研究能力。本书力图达到这样的目标。其目的在于使读者对重要实验方法原理、基本装置的设计、实验步骤的制定和最终结果的意义有明确的理解。简言之，其目的不在于培养实验室的技术员，而在于培养未来的科研工作者。

提供一套能相当广泛地概括物理化学各个领域的实验作为实验课的基础，必然会遇到时间和仪器的严重限制。虽然高精度研究性的测量常常需要把这里介绍的方法加以改进，需要使用更先进和更精密的仪器，但本书所设计的每个实验都能得到相当精确而有意义的结果。

开始时，学生很难有技能和时间由自己设计每个实验步骤，而且这种尝试也不是使学生学好实验技术的办法。实验技术象学徒一样需要慢慢地培养起来。为了使新学生能有效利用时间，这些实验的装置和步骤都介绍得相当详细。学生应该记住理解为什么要按所描述的方法去做这个实验的重要性。这种理解是为设计特殊的或具有研究性质的高级实验所需经验的极其重要的方面。当学生比较有经验时，最好就要求他们自己提出更多的方法。通过改变书中所描述的实验，容易实现这一要求。例如，改变欲研究的化学体系，有意采用与所描述的装置不同的仪器或者选择不同的方法研究同样

的体系，都将迫使学生设计出改进的方案。最后，在课程的结尾，建议有一些学生做与本书所描述的实验完全无关的专题。在本章的结尾介绍了这些专题。

除了需要实验技术的一般知识外，创造性的研究工作还要求有应用两种不同类型理论的能力。首先许多实验方法是以其本身特殊现象的理论为根据的；必须很好地弄清这些理论，才能合理地设计实验和由观测到的原始数据计算得知欲得的物理性质。其次，在得到了欲得的结果后，需要了解它的意义以及与其它已知事实之间的相互关系。这就要求有完整的物理化学基础理论知识（如热力学、统计力学、量子理论）。本书把重点放在这两类理论上。

但是，归根结底仅仅完成教科书所叙述的各种实验还不能完全学到研究能力；这种能力还必须通过与富有启发性教师的接触和大量经验的积累才能获得。本书所能做到的最多就是为学生们将来的成长提供一个坚实的理论基础。

一、实验的预习

虽然，一个人能够单独完成本书的大部分实验，但实验是按两个学生一组一起做来编写的。这种协作是有益的，因为它能为这对伙伴对实验进行有意义的讨论提供机会。规定的实验工作量是根据每个实验所花的实验室时间的量确定。许多实验能在4个实验课时全部完成。其他多数实验则计划需6~8个课时，但可缩短至4个小时就能得到有意义的结果。

有些实验至少需要6小时而不应该要求更短的时间（特别是实验6、28、32、33、35）。

学生进实验室完成给定的实验前，认真地预习实验，尤其是实验方法、仪器装置和实验步骤是很必要的。当所用的仪器或研究的体系与本书所述的不同时，常常需要更改一些步骤或方法。更改步骤或者完全按本书所述的步骤成功地进行实验都要求透彻理解实验方法。

二、仪器和药品

每个实验的末尾都列出完整的、详细仪器和药品^①一览表。这个表分为两部分：第一部分所列各项是一个组所需专用的；第二部分所列各项是同时做同样的实验各个组共用的。标准贮备液假定预先配制，并可供学生使用。在括弧^②内所标的量是指导教师用的，并不表示一组所用的每种药品量。除了这些仪器装置清单所包括的项目外，还假定实验室备有分析天平、供给蒸馏水、气压计以及煤气、水和110V交流电源。此外还希望有（但不是绝对必要）直流电源、气源管路和粗真空管线。

物理化学实验工作需要许多复杂而贵重的装置；其中许多是为供学生使用专门制造的，不能轻易地移动。每组学生在开始实验前应很负责验收仪器，并对它进行仔细检查。

三、安 全

在实验室工作的每个人员都必须了解实验工作可能碰到的各种各样的危险。一旦认识了在实验过程的特殊危险，人们的自防护本能通常会有足够的动力去找出避免事故的方法。主要的危险来自对具体事故的无知和疏忽大意。

详细分析所有的实验室事故和处理方法已超出本书的范围。书中指出的是与个别实验有关的一些具体事故。附录D列出了必须记住的各种类型安全事故的一些要点。我们认为，必要时指导人员将会给以具体的警告和提醒。

四、实验数据的记录

实验室的记录本是实验室与外界之间联系的主要环节，是关于

① 关于商品供应和较不常见化学药品时价的信息来源是“Chem Sources”，它每年由Directories Publishing Co., Flemington, N. J. 08822出版。

② 根据作者们在MIT实验课的经验，做实验的每一组使用这些量是必需的。它们是考虑了可能的损耗和给出慷慨的安全系数后，按实验所指出的量按比例增大的。希望给出的这些量对初次开出实验具有粗略的指导作用。

在实验室做了什么事的主要资料。因此，它不仅是写作报告和出版作品的原始资料，而且也是许多年以后可供查阅的永久记录。把有关的每件事（数据、计算、注释和评论、文献调研、甚至一些图）直接记录在编有页码的合订本内，是实验室研究工作的标准做法。这样的记录本可采用划纵、横线具有6mm空格的页面；这种页面便于数据的列表和在实验期间直接在笔记本上做数据的粗略图。在大学的实验课中，把记录数据的复写本附在实验报告上常常是方便的（可用编有页码的复制本，其中可撕去的交错各页是打孔的；但一般的复写纸和试卷纸都可用作为任何格式的研究记录本）。无论如何，正本是永久性记录本的一部分。无论采用什么格式的记录本，原则是相同的：直接把所有数据记在你的记录本中。在合作的两人不能同时记录的情况下，可从伙伴的记录本将数据转抄入自己的记录本内。即使这种情况，在原始页下附加复写纸常常会更好些，因为当有大量图表时可避免抄错和节省时间。尤其不要把像重量、气压、温度的读数等次要数据记在零散的纸片上，想事后才把它们抄到记录本上。如果须从另一资料（校正图、参考书等）抄录什么东西，也要用合适的符号标记好。

特别是需要复写时，最好用圆珠笔记录数据；此外用装永久墨水的自来水笔也行。一般认为用铅笔记录原始数据不合适。如果需要改正，可在不正确的数据上划一条线，以便使它清楚地留下，然后在原数据上面或旁边直接写上正确的数据。如果发生事故弄脏整页的数据，删除那些数据并记下详情（在任何时候都不应该把原始的页面从实验记录本中除去）。不要跳过记录本的页面，也不要记录本的页面上留下空地方，以后才补满读数。总之，除了那些适宜以表格形式记录的数据外，总是以连续的形式记录你的数据。记录要简洁和条理分明，而字迹清楚、标记适当和完整性是绝对必要的。

当每次实验开始时，在本子开头的目录中记下开始的日期及开始记录的页数。若该实验有分逻辑小类时，也应该把这些连同开始的日期和页数记入目录中。