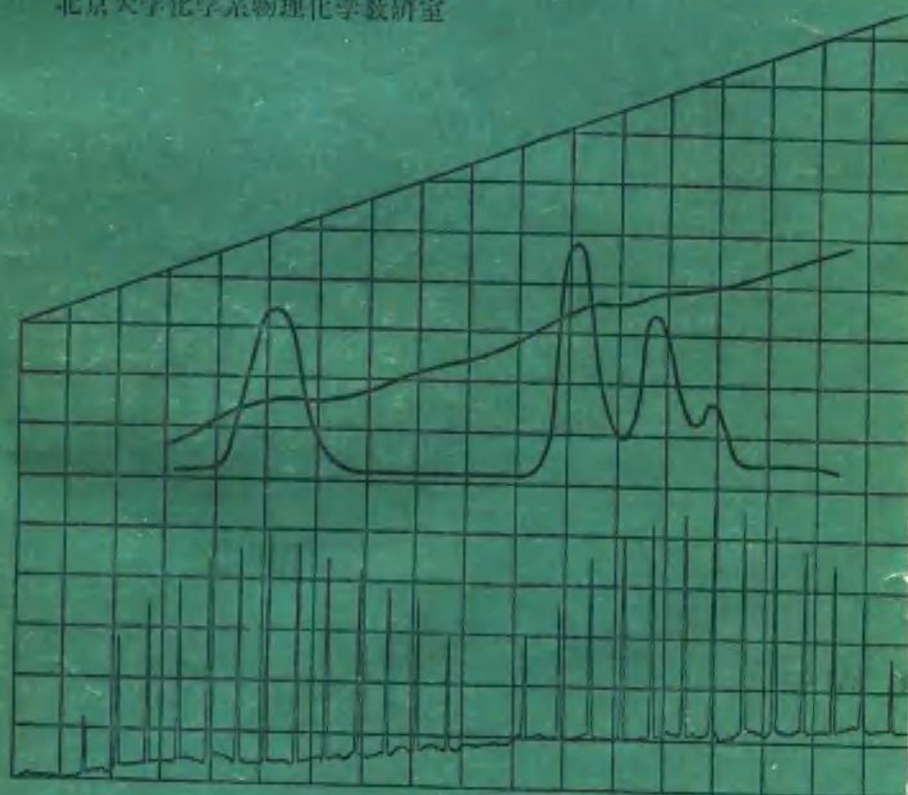


北京大学教材

# 物理化学实验

(修订本)

北京大学化学系物理化学教研室

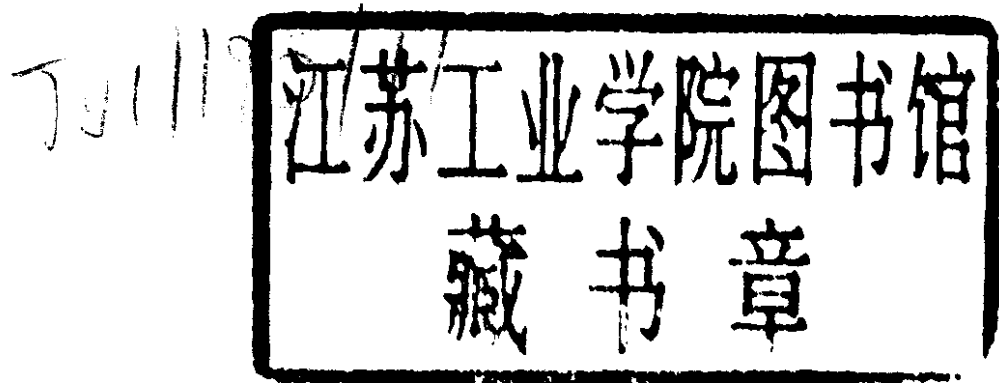


北京大学出版社

# 物理化学实验

(修订本)

北京大学化学系物理化学教研室



北京大学出版社

# 物 理 化 学 实 验

(修订本)

北京大学化学系物理化学教研室

\*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂排版

北京市海淀区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

850×1168毫米 32开本 16印张 400千字

1985年7月第二版 1985年7月第二次印刷

印数：15001—37,000册

统一书号：13209·109 定价：3.75元

# 前 言

本书是在北京大学化学系物理化学实验讲义（周公度、杨惠星等编）的基础上，参考了目前国内外物理化学实验教材，由林秋竹和刘万祺同志负责整理编写的。

全书分为误差和数据处理、实验、仪器和方法、附录四个部分。

误差和数据处理部分，主要介绍了物理化学实验中常用的误差计算和作图方法。

实验部分是本书的主要内容，包括化学热力学、化学动力学、电化学、表面性质和胶体化学、结构化学五个方面共35个实验。一般选做20—25个实验。

仪器和方法部分，介绍一些通用的仪器及部分实验技术。但后者只限于一般性的介绍，目的是为了扩大学生的知识面。本书中一部分实验数据处理采用可编程序计算器处理，这不但可以节省大量的运算时间，还可以增加学生使用计算机方面的知识。

附录部分，介绍实验室的安全防护、文献资料以及有关的物理化学数据等。

物理化学实验是一门独立的课程。除了主要学时用于做实验外，还必须有一部分学时用于讲授误差原理、计算机程序和部分重要的实验技术等。

参加本书编写和实验工作的还有：郝润蓉、王学欣、凌渭源、王骊、倪朝烁、李支敏、王保怀、杨德胜、徐嘉祥、郁晓路等同志。

韩德刚、杨文治、刘瑞麟、周公度、蔡生民、杨惠星等同志分别对本书初稿的相应部分进行了修改和审阅。另外，化学系有关教研室的一些同志对本书的编写和实验工作也给予了热情地帮助。在此，一并表示感谢。

由于我们的水平有限，书中存在的缺点和错误在所难免，热情希望读者给予批评指正。

编 者

1981年1月于北京大学

## 再 版 前 言

同初版相比，本书在内容方面作了一些改动和补充。

在实验内容上，增加了：偏摩尔体积的测定、色谱法测定无限稀释活度系数、二组分溶液活度系数的测定、硫氰化铁的快速反应、铁的极化和钝化曲线的测定等。同时删除部分仪器的使用内容。

在数据处理中，增加了微型计算机处理数据的内容，以适应我国当前普及计算机和为本课程进一步使用计算机提供一些方便。

物理化学实验的数据处理和误差分析一直是本实验课的重点和难点之一。为加强学生在这方面的训练，增加了系统误差的一些内容，补充了这方面的习题和实例。同时加强了线性回归的误差讨论的内容。

在“仪器和方法”中有些内容，如：密度的测定、表面张力的测定、恒温槽原理等内容，均可作为独立的实验内容来安排实验。在“实验部分”中有些实验包括了几个独立的实验内容。如：三组分体系等温相图的绘制、离子迁移数的测定、电动势的测定和运用、胶体体系电性的研究等。

对一些实验内容、思考题、参考资料和文献数据也作了一些修改、补充和精选。有些实验还增加了提示的内容。

限于我们的水平，难免还存在错误和不当之处，悬请读者批评指正。

自第一版发行以来，收到了一些兄弟院校的老师、同学的来信，对本书内容提出不少有益的建议和批评，这对我们修改本书帮助很大。在此，我们深表感谢。

编 者

1984年12月于北京大学

# 目 录

## 绪 论

|                 |     |
|-----------------|-----|
| 一、目的和要求 .....   | (1) |
| 二、误差和数据处理 ..... | (2) |

## I 实 验 部 分

### 化学热力学

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| I-1 蒸气密度及分子量的测定 .....               | (39)  |
| I-2 燃烧热的测定 .....                    | (43)  |
| I-3 溶解热的测定 .....                    | (50)  |
| I-4 液体的饱和蒸气压的测定 .....               | (58)  |
| I-5 凝固点降低法测分子量 .....                | (63)  |
| I-6 偏摩尔体积的测定 .....                  | (68)  |
| I-7 双液体系沸点~成份图的绘制 .....             | (72)  |
| I-8 二组份合金体系相图的绘制 .....              | (76)  |
| I-9 三组份体系等温相图的绘制 .....              | (81)  |
| 一、苯-醋酸-水体系 .....                    | (81)  |
| 二、KCl-HCl-H <sub>2</sub> O 体系 ..... | (85)  |
| I-10 差热分析 .....                     | (89)  |
| I-11 络合物的组成和稳定常数的测定 .....           | (95)  |
| I-12 合成氨反应平衡常数的测定 .....             | (101) |
| I-13 分配系数的测定 .....                  | (106) |
| I-14 色谱法测定无限稀释活度系数 .....            | (112) |
| I-15 二组分溶液活度系数的测定 .....             | (117) |

化学动力学

I-16 蔗糖的转化..... (120)

I-17 乙酸乙酯皂化反应..... (127)

I-18 环戊烯气相分解反应..... (133)

I-19 丙酮溴化反应..... (138)

I-20 乙醇脱水复相反应..... (143)

I-21 硫氰化铁的快速反应..... (148)

电化学

I-22 离子迁移数的测定..... (153)

    一、界面法 ..... (154)

    二、希托夫法 (Hittorf) ..... (157)

I-23 交流电桥法测电解质溶液的电导..... (161)

I-24 电动势的测定和应用..... (167)

    一、电极势的测定 ..... (168)

    二、溶度积的测定 ..... (170)

    三、平衡常数的测定 ..... (172)

    四、电动势与温度关系的测定 ..... (174)

I-25 氢超电势的测定..... (178)

I-26 铁的极化和钝化曲线的测定..... (183)

I-27 电势-pH 曲线的测定 ..... (190)

表面性质和胶体化学

I-28 溶液表面吸附的测定..... (197)

I-29 溶胶的制备和性质..... (203)

I-30 胶体体系电性的研究..... (210)

    一、素瓷片的电渗 ..... (212)

    二、Fe(OH)<sub>3</sub>溶胶的电泳 ..... (213)

|      |                     |       |
|------|---------------------|-------|
| I-31 | 沉降分析.....           | (217) |
| I-32 | 固体在溶液中的吸附.....      | (225) |
| I-33 | 静态重量法测定固体比表面.....   | (229) |
| I-34 | 粘度法测高分子化合物的分子量..... | (234) |

## 结构化学

|      |                     |       |
|------|---------------------|-------|
| I-35 | 偶极矩的测定.....         | (242) |
| I-36 | 摩尔折射度的测定.....       | (251) |
| I-37 | 氢原子光谱的测定.....       | (255) |
| I-38 | HCl 的红外光谱测定 .....   | (260) |
| I-39 | X 射线粉末图的测定.....     | (269) |
|      | 附: PDF 卡片的使用说明..... | (275) |
| I-40 | 磁化率的测定.....         | (281) |

## II 仪器和方法

### II-1 温度的测量和控制

|                 |       |
|-----------------|-------|
| 一、温标 .....      | (287) |
| 二、水银-玻璃温度计..... | (291) |
| 三、贝克曼温度计 .....  | (294) |
| 四、热电偶温度计 .....  | (299) |
| 五、铂电阻温度计 .....  | (301) |
| 六、热敏电阻温度计 ..... | (303) |
| 七、三相点瓶 .....    | (304) |
| 八、恒温装置 .....    | (305) |

### II-2 气压计

|              |       |
|--------------|-------|
| 一、福丁式 .....  | (320) |
| 二、固定杯式 ..... | (322) |

## II-3 真空技术

- 一、真空的获得 ..... (324)
- 二、真空的测量 ..... (330)
- 三、真空系统的检漏 ..... (335)
- 四、泵的选择 ..... (336)
- 五、安全操作 ..... (340)

## II-4 电位差计的构造和电动势的测定

- 一、学生型电位差计 ..... (342)
- 二、电动势的测量方法 ..... (345)
- 三、标准电池的构造和使用 ..... (346)
- 四、盐桥的制备 ..... (347)

## II-5 几种电极的性质和制备

- 一、甘汞电极 ..... (349)
- 二、铂黑电极 ..... (351)
- 三、Ag-AgCl 电极 ..... (352)

## II-6 电源

- 一、铅蓄电池的使用和维护 ..... (355)
- 二、晶体管稳压电源 ..... (356)

## II-7 自动平衡记录仪 ..... (359)

## II-8 酸度计 ..... (363)

## II-9 电导率仪 ..... (368)

## II-10 气相色谱 ..... (372)

## II-11 氧气使用操作规程 ..... (383)

|       |                  |       |
|-------|------------------|-------|
| II-12 | 单盘天平             | (385) |
|       | 一、DT-100 型 单盘天平  | (385) |
|       | 二、浮力校正           | (386) |
| II-13 | 阿贝折光仪            | (388) |
|       | 一、阿贝折光仪的构造       | (388) |
|       | 二、阿贝折光仪的光学原理     | (389) |
|       | 三、阿贝折光仪的使用       | (393) |
| II-14 | 旋光仪              | (395) |
| II-15 | 分光光度计            | (399) |
| II-16 | 密度测定             | (403) |
|       | 一、比重法            | (403) |
|       | 二、落滴法            | (406) |
| II-17 | 表面张力测定           | (408) |
|       | 一、毛细管升高法         | (408) |
|       | 二、滴重法            | (410) |
|       | 三、环法             | (413) |
|       | 四、最大气泡压力法        | (415) |
| II-18 | TI-58型可编程序计算器的使用 | (416) |
|       | 一、一般运算           | (416) |
|       | 二、数理统计           | (422) |
|       | 三、如何编程序          | (427) |
| II-19 | 用电子计算机处理实验数据     | (446) |

### III 附 录

|       |                                       |       |
|-------|---------------------------------------|-------|
| III-1 | 实验室安全 .....                           | (465) |
| 一、    | 安全用电常识 .....                          | (465) |
| 二、    | 使用化学药品的安全防护 .....                     | (467) |
| 三、    | 汞的安全使用和汞的纯化 .....                     | (469) |
| 四、    | X 射线的防护 .....                         | (472) |
| 五、    | 高压钢瓶使用注意事项 .....                      | (472) |
| III-2 | 物理化学数据资料和实验参考书简介 .....                | (475) |
| 一、    | 一般物理化学手册 .....                        | (475) |
| 二、    | 专用手册 .....                            | (477) |
| 三、    | 物理化学实验参考书简介 .....                     | (480) |
| III-3 | 国际单位制(SI) .....                       | (484) |
| III-4 | 部分物理化学常数及换算因子 .....                   | (487) |
| III-5 | 部分物理化学常用数据表 .....                     | (489) |
| 表 1   | 国际原子量表 (附: 熔点) .....                  | (489) |
| 表 2   | 水的蒸气压 .....                           | (492) |
| 表 3   | 乙醇的蒸气压 .....                          | (493) |
| 表 4   | 汞的蒸气压 .....                           | (493) |
| 表 5   | 不同温度下液体的密度(克·厘米 <sup>-3</sup> ) ..... | (494) |
| 表 6   | 不同温度下水的折光率 .....                      | (495) |
| 表 7   | 几种常用液体的折光率( $n_D^{20}$ ) .....        | (495) |
| 表 8   | 电解质水溶液的当量电导(25℃) .....                | (495) |
| 表 9   | 不同温度下 KCl 的比电导 .....                  | (496) |
| 表 10  | 几种液体的粘度(以厘泊为单位) .....                 | (497) |
| 表 11  | 水和空气界面上的表面张力(尔格/厘米 <sup>2</sup> ) ... | (497) |

# 绪 论

## 一、目的和要求

物理化学实验是一门独立的课程，它综合了化学领域中各分支所需的基本研究工具和方法。物理化学实验课的主要目的是使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能；培养学生正确记录实验数据和现象、正确处理实验数据和分析实验结果的能力；掌握有关物理化学的原理，提高学生灵活运用物理化学原理的能力。

物理化学实验课和其它实验课一样，对培养学生独立从事科学研究工作的能力具有重要的作用。学生应该在实验过程中提高自己实际工作的能力，要勤于动手、开动脑筋、钻研问题，做好每个实验。

### （一）实验预习

学生在实验前要充分预习，预先了解实验的目的和原理；了解所用仪器的构造和使用方法；了解实验操作过程，做到心中有数。在预习的基础上写出实验预习报告。其内容包括：实验目的和原理；把实验时所要记录的数据设计一个原始数据记录表。

实践证明，学生有无充分预习对实验效果的好坏和对仪器的损坏程度影响极大。因此，一定要坚持做好实验前的预习工作，提高实验效果。

### （二）实验记录

记录实验数据和现象必须忠实、准确。记录数据时，不能只拣“好”的数据记。不能随意涂抹数据。如发现某个数据确有问

题，应该舍弃时，可用笔轻轻圈去。所有数据都应记录在编有页码和日期的实验记录本上。数据记录要表格化，字迹要整齐清楚。保持一个良好的记录习惯是物理化学实验的基本要求之一。

### **(三) 实验报告**

写作实验报告是本课程的基本训练。它将使学生在实验数据处理、作图、误差分析、问题归纳等方面得到训练和提高。实验报告的质量，在很大程度上反映了学生的实际水平和能力。

物理化学实验报告的内容，大致可分为：实验目的和原理、实验装置、实验条件（室温、大气压、药品纯度、仪器精度等）、原始实验数据、数据的处理和作图、结果和讨论等。

在写报告时，要求开动脑筋、钻研问题、耐心计算，使每份报告都合乎要求。学生应把重点放在对实验数据的处理和对实验结果的分析讨论上。

实验报告的讨论可包括：对实验现象的分析和解释、对实验结果的误差分析、对实验的改进意见、心得体会和查阅文献情况等。学生可在教师指导下，用一两个实验做为典型，解剖麻雀，深入进行数据的误差分析。

一份好的实验报告应该是：实验目的明确、原理清楚、数据准确、作图合理、结果正确、讨论深入和字迹清楚等。

此外，对实验室的安全操作，应予以高度重视，其具体内容请见Ⅲ-1部分。

学生应严格按照仪器操作规程（见Ⅱ中的有关部分）使用仪器。在实验过程中，应保持台面的整洁和遵守实验室的各有关规定。

## **二、误差和数据处理**

在测量时，由于外界条件的影响、仪器的优劣以及感觉器官

的限制，实验测得的数据只能达到一定的准确度。在进行实验的时候，事先了解测量所能达到的准确程度，以及在实验以后科学地分析和处理数据的误差，对提高实验水平可起到一定的指导作用。首先，对于准确度的要求在各种情况下是很不相同的。要把测量的准确度提高一点，往往要大大提高对仪器药品的要求、付出巨大的劳动。故不必要的提高会造成人力和物力的浪费；然而过低的准确度又会大大降低测量的价值。因此，对于测量准确度的恰当要求是极其重要的。另外，了解误差的种类、起因和性质就可帮助我们抓住提高准确度的关键，集中精力突破难点。通过对实验过程的误差分析，还可以帮助我们挑选合适条件。可见，在测量过程中误差问题是十分重要的。实验者如缺乏误差的观点，那么在测量过程中将带有一定的盲目性，往往得不到合理的实验结果。

测量误差一般可分为系统误差、偶然误差和过失误差。

### （一）系统误差

在相同条件下多次测量同一物理量时，测量误差的大小和符号都不变；在改变测量条件时，它又按照某一确定规律而变化的测量误差称为系统误差。系统误差和偶然误差不同，它不具有抵偿性，即在相同条件下重复多次测量，系统误差无法相互抵消。系统误差的另一特点是产生系统误差的诸因素是可以被发现和加以克服的。

系统误差在测量过程中绝不能忽视，因为有时它比偶然误差要大出一个数量级。因此在任何实验中，都要求我们深入地分析产生系统误差的各种因素，并尽力加以排除，最好使它减少到无足轻重的程度。

#### 1. 产生系统误差的因素

（1）仪器构造不完善 如温度计、移液管、压力计、电表的刻度不够准确而又未经校正。

(2) 测量方法本身的影响 如采用了近似的测量方法和近似公式。例如根据理想气体状态方程计算被测蒸气的分子量时, 由于实际气体对理想气体的偏差, 不用外推法求得的分子量总比实际的分子量大。

(3) 环境方面的影响 在测折射率、旋光、光密度时体系没有恒温, 由于环境温度的影响, 测量数据不是偏大就是偏小。

(4) 化学试剂纯度不够的影响。

(5) 测量者个人操作习惯的影响 如有的人对某种颜色不敏感, 滴定时等当点总是偏高或偏低等。

## 2. 系统误差的种类

系统误差大致可分为不变系统误差和可变系统误差。在整个测量过程中, 符号和大小固定不变的误差称为不变的系统误差。例如使用某个250毫升容量瓶, 其实际体积为252毫升, 在使用中由于未加校正而引入固定的+2毫升系统误差。又如天平砝码未经校正等, 均将引入不变的系统误差。

可变性的系统误差是随测量值或时间的变化, 误差值和符号也按一定规律变化的误差。请注意, 这种系统误差和偶然误差不同。前者是变化有规律, 并可以被发现和克服; 而后者则相反, 它变化无规律, 是无法克服的随机误差。可变的系统误差在测量中是经常存在的。例如在精密测量中, 温度对测高仪刻度的影响是线性的。当温度越高时, 测量结果的系统误差就越大; 另外, 当偏高的温度一定时, 测量值越大, 由于温度系数所造成的系统误差也将按比例地增大。又如, 电表指针回转中心和刻度盘中心不同心; 贝克曼温度计的毛细管不均匀等所造成的误差均属于可变的系统误差。

## 3. 系统误差的判断

在系统误差比偶然误差更为显著的情况下, 可根据下列方法判断是否存在系统误差。

### (1) 实验对比法

采用改变产生系统误差的条件，进行对比测量以发现系统误差。这种方法适用于发现不变的系统误差。例如，在称量时存在着由于砝码重量不准而产生的不变系统误差。这种误差多次重复测量不能被发现，只有用高一级精度的砝码进行对比称量时才能发现它。在测量温度、压力、电阻等物理量中都存在着同样的问题。

## (2) 数据统计比较法

对同一物理量进行二组（或多组）独立测量，分别求出它们的平均值和标准误差，判断是否满足偶然误差的条件来发现系统误差。

设第一组数据的平均值和标准误差为： $\bar{x}_1$ 、 $\sigma_1$

第二组数据的平均值和标准误差为： $\bar{x}_2$ 、 $\sigma_2$

当不存在系统误差时，有下列关系：

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| < 2\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \quad (1)$$

**例1** 雷莱 (Rayleigh) 用不同方法制备氮气，发现有不同的结果。采用化学法（热分解氮的氧化物）制备的氮气，其平均密度及标准误差为：

$$d_1 = 2.29971 \pm 0.00041$$

由空气液化制氮所得的平均密度及标准误差为：

$$d_2 = 2.31022 \pm 0.00019$$

由于

$$\Delta d = |\bar{d}_1 - \bar{d}_2| = 0.01051$$

$$\Delta d \gg 2\sqrt{0.00041^2 + 0.00019^2} = 0.0009$$

根据 (1) 式判断，两组结果之间必存在着系统误差。而且由于操作技术引起系统误差的可能性很小，当时，雷莱并没有企图使两者之差变小，相反他强调两种方法的差别，从而导致了雷莱等人后来发现了惰性气体的存在。

## 4. 系统误差的估算

在有些实验中，可估算由于改变某一因素而引入的系统误

差，这对于分析系统误差的主要来源有参考价值。例如在测定气体分子量时，可推算由于采用理想气体状态方程所引入的系统误差。在凝固点降低法测分子量（I-5）实验中，可推算由于加入晶种而引入的系统误差。在蔗糖转化（I-16）动力学实验中，可推算由于反应温度偏高所造成的系统误差等。

**例 2** 凝固点降低法测分子量实验中，估算由于累计加入晶种0.1克所造成的系统误差。

$$M_2 = K_f \frac{1000}{\Delta T_f} \frac{W_2}{W_1}$$

式中， $M_2$ 为溶质萘的分子量， $W_2$ 为溶质的重量， $W_1$ 为溶剂苯的重量。微分上式得：

$$dM_2 = M_2 \frac{dW_1}{W_1}$$

$M_2$ 的理论值为128，实验中  $W_1$  为22克， $dW_1$  为0.1克，则：

$$dM_2 = 128 \frac{0.1}{22} = 0.6$$

即由于加入0.1克晶种，使分子量  $M_2$  产生 +0.6 的系统误差。而该实验分子量  $M_2$  的实际测量结果在124—126之间。在实际测量中存在着 -3 左右的系统误差。由此可见，加入溶剂晶种不是本实验的系统误差的主要来源。

**例 3** 在蔗糖转化实验中，估算由于温度偏高 1 度对速度常数  $k$  所引起的系统误差。

由阿累尼乌斯公式：

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

实验时温度由298K 偏高 1 度，活化能  $E_a = 11000$  卡/摩尔，常数  $R = 1.987$  卡/摩尔·度。则：