

高等学校教材

物理化学实验

(第二版)

成都科学技术大学物理化学教研组

罗澄源 等编

高等教育出版社

高等学校教材
物理化学实验
(第二版)

成都科学技术大学
物理化学教研组罗澄源等编

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京印刷一厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 10.625 字数 255,000

1979年2月第1版 1984年3月第2版

1984年9月 第1次印刷

印数 00,001—10,300

书号 13010·0986 定价 1.65 元

修订版前言

本书自 1979 年出版以来,不少实验的教学内容和测试技术都有了很大的改进和提高,一些新实验在教学实践中也不断设计了出来。因此对本书作一次修订是很有必要的。

本书仍由四部分组成。误差和数据处理部分着重介绍物理化学实验中常用的误差分析和作图方法。这些最基本的内容经常被忽视或训练不足,故把它列在第一部分,并强调在实验中加以应用。实验部分是本书的主要内容,也是这次修订的重点。第一版书中共四十五个教学实验,这次修订共删去了六个,增加了五个,彻底改写十二个,其余实验也作了部分修改和更正。鉴于物理化学演示实验还不十分成熟,教学中采用也不普遍,因此将其全部删去。而物性测定的重要性对工科学生来说则是十分明显的,故将七个较重要的物性测定实验单独列成一章。虽然书中半数以上都是经典的物理化学实验题目,但在实验技术和教学内容上都作了不同程度的改革。这次修订还特别注意结合工科专业特点,强调物理化学实验技术的实际应用。同时也考虑到目前我国实际情况,所选实验需用的仪器设备都是一般实验室容易获得的。尽管我们作了这些努力,由于各校实验设备不一样,在采用本书作为教材时,实验项目可根据本校的实际情况进行选择,或对实验条件作相应的改变。

实验说明书的编写一般都比较详细,包括目的要求、简要原理、仪器试剂、实验步骤、记录表格、数据处理、思考问题和参考资料等。以便学生通过预习之后,即能独立进行实验,并按要求作好记录和写出实验报告。附录部分着重介绍有关基本实验技术和一

些较特殊仪器的原理、结构和使用方法。书末附有一部分实验中需用的数据表,介绍了国际单位制及有关单位的换算。

本书出版四年多来,各兄弟院校在使用本书的过程中给我们提出了不少宝贵意见,对本书的修订再版给了很大的支持和鼓励。浙江大学物理化学教研组的同志对本书修订稿作了全面细致的审核,提出了许多建设性意见,在此我们表示衷心感谢。

参加本书修订和实验工作的有罗澄源、张信鉴、甘斯祚、吴锡祥、杨貽祥、向惟汉、卫永祉、刘华、朱立勋、侯含秀、吴则贤等同志。

由于我们水平有限,书中存在的缺点和错误在所难免,我们真诚希望读者们批评指正。

编 者

1983年9月于成都科技大学

目 录

一、误差及数据处理	1
二、实验部分	24
I. 热力学	24
实验一 分子量的测定	24
实验二 燃烧热的测定	27
实验三 溶解热的测定	34
实验四 氨基甲酸铵的分解	46
实验五 液体的饱和蒸气压	50
实验六 化学平衡常数及分配系数的测定	53
实验七 络合物组成及稳定常数的测定	56
实验八 凝固点降低	59
实验九 沸点升高法测定分子量	63
实验十 二元液系相图	68
实验十一 二组分合金相图	72
实验十二 三组分液-液体系的相图	77
实验十三 苯-乙醇混合物的分离	81
实验十四 三组分盐水相图	87
实验十五 差热分析和热天平	91
实验十六 色谱法测定无限稀活度系数	99
II. 电化学	105
实验十七 当量电导的测定	105
实验十八 电动势的测定	109
实验十九 氟离子选择电极测氢氟酸电离常数	114
实验二十 水溶液中形成金属氢氧化物的pH	118
实验二十一 阳极极化曲线的测定	121
实验二十二 阴极极化曲线的测定	125
III. 动力学	130

实验二十三	蔗糖水解	130
实验二十四	过氧化氢的催化分解	132
实验二十五	乙酸乙酯皂化反应速度常数的测定	137
实验二十六	反应速度常数及活化能的测定	141
实验二十七	甲酸氧化动力学	145
实验二十八	离子交换动力学	150
实验二十九	过渡金属络离子的离解速度	154
实验三十	环己烯气相热分解	159
实验三十一	催化剂的制备及其活性和选择性的测定	163
IV.	表面性质和胶体化学	169
实验三十二	分子筛富氧	169
实验三十三	沉降分析	173
实验三十四	固体在溶液中的吸附	179
实验三十五	溶胶和乳浊液的制备及其性质的试验	182
V.	分子的电性和磁性	187
实验三十六	介电常数与分子偶极矩	187
实验三十七	磁化率的测定	193
VI.	物性测定	200
实验三十八	液体粘度和密度的测定	200
实验三十九	液体比热的测定	207
实验四十	表面张力的测定	211
实验四十一	液体导热系数的测定	220
实验四十二	扩散系数的测定	225
实验四十三	固体比表面的测定——BET 容量法	230
实验四十四	固体比表面的测定——色谱法	237
三、附录		244
附录一	温度控制	244
附录二	水银温度计和贝克曼温度计	251
附录三	热电偶和电阻温度计	256
附录四	气压计的校正和使用	262
附录五	真空技术	267

附录六 电桥及电导仪·····	275
附录七 电位差计·····	281
附录八 pH计·····	292
附录九 旋光计·····	297
附录十 阿贝折光计·····	300
附录十一 72 型光电分光光度计·····	304
附录十二 751 型(紫外-可见)分光光度计·····	306
附录十三 常用参考电极的制备·····	308
附录十四 汞和水的纯化·····	311
附录十五 气体钢瓶和减压阀·····	314

四、常用数据表·····317

表 1. 国际原子量表·····	317
表 2. 国际单位制的基本单位·····	319
表 3. 国际单位制中具有专用名称的导出单位·····	319
表 4. 力单位换算·····	319
表 5. 压力单位换算·····	320
表 6. 能量单位换算·····	320
表 7. 用于构成十进倍数和分数单位的词头·····	320
表 8. 常用物理常数·····	321
表 9. 水的表面张力·····	321
表 10. 水的饱和蒸气压·····	322
表 11. 水的绝对粘度·····	322
表 12. 水的折射率·····	323
表 13. 不同温度下液体的密度·····	323
表 14. 一些液体的蒸气压·····	324
表 15. 18 和 25°C时几种阳离子的迁移数表·····	325
表 16. 标准还原电极电位·····	325
表 17. 强电解质活度系数·····	326
表 18. 无限稀释离子当量电导·····	326
表 19. 25°C时弱酸电离常数和 p <i>K</i> 值·····	327
表 20. 25°C时弱碱电离常数·····	327
表 21. 常用热电偶的热电势·····	328

表 22. 原子折射度 R_D	328
表 23. 77~84K氮和氧的饱和蒸气压.....	329

一、误差及数据处理

I. 基本概念

在实验研究工作中,一方面要对实验方案进行分析研究,选择适当的测量方法进行数据的直接测量;另一方面还必须将所得数据加以整理归纳,以寻求被研究的变量间的规律。但不论是测量工作或数据处理,树立正确的误差概念是很有必要的。应该说,一个实验工作者具有正确表达实验结果的能力和他能作精细的实验工作的本领,同等重要。下面简要介绍有关基本概念。

1. 系统误差: 这种误差是由一定原因引起的,它使测量结果恒偏大或恒偏小,其数值或是基本不变,或是按一定规律而变化,但总可设法加以确定。因而在多数情况下,它们对测量结果的影响可以用改正量来校正。

系统误差主要由下列原因所引起:

(1) 仪器误差: 是由于仪器结构上的缺点所引起,如天平的两臂不等,气压计的真空不十分完善,仪器示数部分的刻度划分得不够正确等。这类误差可以通过检定的方法来改正。

(2) 试剂误差: 在化学实验中,试剂中杂质的存在有时会给结果带来极其严重的影响,因此试剂的提纯是一件十分重要的工作。

(3) 个人误差: 是由于观测者个人的习惯和特点所引起,如记录某一信号的时间总是滞后,读取仪表读数时总是把头偏向一边,判定滴定终点的颜色程度各人不同等。

(4) 方法误差: 是因为实验方法的理论根据有缺点,或引用

了近似公式所造成的。

实验工作者的重要任务之一是找出系统误差的存在,并尽可能将其改正,要是我们不知道系统误差存在的话,则其危害是很难估计的。实践告诉我们,单凭一种方法所得结果往往不是十分可靠的,只有不同实验者,用不同方法、不同仪器所得数据相符合,才可认为系统误差已基本消除。正如原子量总是用好几种方法来决定的。

2. 偶然误差:即使系统误差已被改正,但在同一条件下,以同等仔细程度对某一个量进行重复观察时,仍会发现测得值间存在微小差异,这种差异的产生是没有一定原因的,差值的符号和大小也不确定。例如观察温度或电流时呈现微小的起伏,估计仪器最小分度时而偏大或偏小,控制滴定终点的指示剂颜色稍有深浅等都是难以避免的,这是同一个量多次测定的结果不能绝对吻合的原因。

3. 疏失误差:是由于测量过程中读数读错,记录记错,计算搞错,或实验条件的突然改变等原因所引起。如果在实验中发现了疏失误差,便应及时纠正或将所得数据弃去。

系统误差和疏失误差总是可以设法避免的,而偶然误差则是不可避免的,因此最好的实验结果应该只含有偶然误差。

4. 准确度和精密度:准确度指测量结果的正确性,即与所谓真值^①偏离的程度。精密度则指测量结果的可复性及测得数值的有效数字位数。例如用两支水银温度计测量超级恒温水浴的温度,一支温度计的最小分度是 1°C ,多次测量的平均结果是 $25.2 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。另一支温度计的最小分度是 0.1°C ,多次测量的平均结果

① 实际测得值都只能是近似值,这里所指的真值是用校正过的仪器多次测量所得的算术平均值或是载之文献手册的公认值。

是 $25.18 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$ 。第二支温度计测量结果包含四位有效数，它的读数精度是较高的。又如用一支温度计进行一种液体凝固点的重复测量，各次测量结果的差异可能很大，也可能很小。若差异很小，就可以说测量的可复性高，测量的技术是精密的。因此，精密度一词包括了测量值的可复性及测量结果表示出的有效数字位数两个因素。当进行某一个量的重复测量之后，已确信从上述两方面来说是精密的，但如不能确定是否有系统误差存在（例如温度计未经校正），则虽然测量很精密，也可能是不准确的。因此，高的精度不能保证高的准确度，但高的准确度就必须有高的精密度来保证。

5. 绝对误差与相对误差：绝对误差是测量值与真值间的差异，相对误差是绝对误差与真值之比。

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

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

绝对误差的单位与被测之量是相同的，而相对误差则是无因次的，因此不同物理量的相对误差可以互相比较。另外，绝对误差的大小与被测之量的大小无关，而相对误差与被测之量的大小及绝对误差的数值都有关系。因此，不论是比较各种测量的精度，或是评定测量结果的质量，采用相对误差都更为合理。

6. 测量精度的评价：当我们在相同条件下对某一个量进行重复测量时，由于偶然误差的存在将会得到不同的观测值。那么，什么是被测之量的最佳代表值呢？如能确定这个最佳代表值的话，那么它的精度如何？

如果用多次重复测量的数据作图，以横坐标表示偶然误差 δ ，纵坐标表示各偶然误差出现的次数 N ，则可得到如图 1 的曲线。图中每一条曲线表示用同一方法在相同条件下对同一个量进行多次

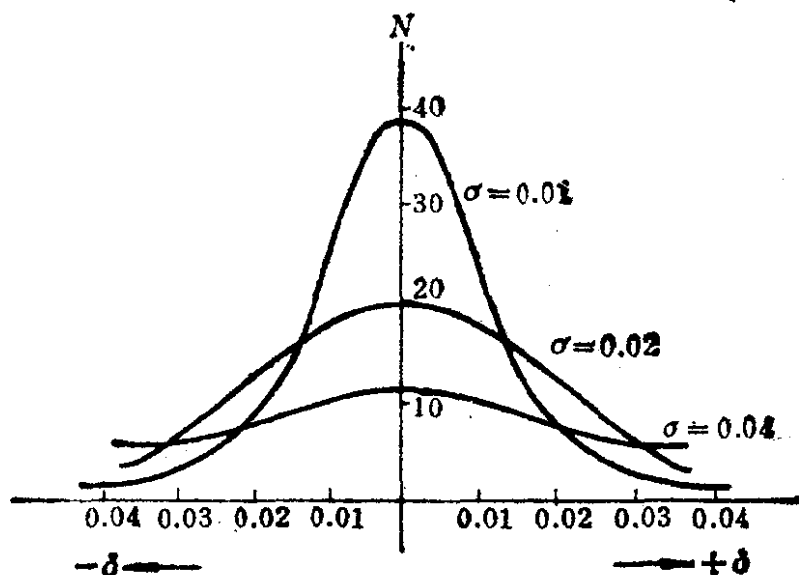


图1 偶然误差正态分布曲线

测量的结果。如果所用方法或条件不同，就会得到不同形状的分布曲线。但从各曲线都可看出，误差分布具有对称性，即正负误差出现的概率相等。因此多次重复测量的算术平均值是被测之量的最佳代表值，即

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

式中： $\bar{x}$ ——算术平均值； n ——测量次数； x_i ——个别测量值。

同时还可看出，曲线形状是两头低，中间高，即小的误差出现的概率较大的误差高。这种形状的曲线叫偶然误差的正态分布曲线（或称高斯分布曲线），它的解析式可写成

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

式中： $\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i^2}$ ，也即是均方根误差。

由此可见， σ 愈小则小的偶然误差出现的概率愈大，误差分布曲线愈尖耸，表现出测量精度愈高。 σ 愈大则情况相反。因而均

方根误差完全表征着测量精度，故有很多部门采用它作为评价测量精度的标准，因而又称为标准误差。

实际运算中我们是用个别测量值与算术平均值的偏差 d 代替偶然误差 δ ，即

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

这时标准误差的计算式为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

除此之外，我们也经常采用平均误差 e 来评定测量精度，即

$$e = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i|$$

这种方法的优点是计算简单，但缺点是算术平均可能把质量不高的测量掩盖住，因而对测量质量的检验不如标准误差的灵敏度高。

7. 可疑观测值的舍弃：从概率的理论可知，大于 3σ 的误差的出现概率只有 0.3%，故通常把这一数值称做极限误差，即

$$\delta_{\text{极限}} = 3\sigma$$

如果个别测量的误差超过 3σ ，那么就可认为属于疏失误差而将其舍弃。重要的是如何从少数几次观测值中舍弃可疑值的问题。因为测量次数少，概率理论已不适用，而个别失常测量值对算术平均影响又很大。

H. M. Goodwin 曾提出一个简单的判断法，即略去可疑观测值后，计算其余各观测值的平均值及平均误差 e ，然后算出可疑观测值与平均值的偏差 d ，如果

$$d \geq 4e$$

则此可疑值可以舍弃。因为这种观测值存在的概率大约只有千分之一。

8. 关于有效数字：由前面的讨论可以理解，任何测量的准确度都是有限的，我们只能以一定的近似值来表示这些测量结果。因此，测量结果数值计算的准确度就不应该超过测量的准确度。如果任意地将近似值保留过多的位数，反而会歪曲测量结果的真实性。下面就数值运算规则作简略介绍。

(1) 当记录一个量的数值时，只须写出它的有效数字，并尽可能包括测量误差。设未标明误差值，可假定其为最后一位数字的正负一个单位或 0.5 个单位。

在确定有效数字时，须注意“0”这个符号。紧接小数点后的 0 仅用来确定小数点的位置，不算有效数字，例如 0.00013 中小数点后的三个 0 都不是有效数字，而 0.130 中小数点后的 0 是有效数字。至于 250 中的 0 就很难说是不是有效数字。但如写成 2.50×10^2 ，这种表示就比较清楚了。

(2) 舍去多余数字时采用四舍五入法。

(3) 进行加减运算时，保留各小数点后的数字位数与最少者相同。

例如：

$\begin{array}{r} 0.12 \\ 12.232 \\ + 1.5683 \\ \hline \end{array}$	舍去多余数字后	$\begin{array}{r} 0.12 \\ 12.23 \\ + 1.57 \\ \hline 13.92 \end{array}$
---	---------	--

(4) 当数值的首位大于 8，就可多算一位有效数字，如 9.12 在运算时可看成四位有效数字。

(5) 在乘除法运算中保留各数的有效位数不大于其中有效数字最低者。

例如 $\frac{1.578 \times 0.0182}{81}$ ，其中 81 的有效数字最低，但由于首位是 8，故把它看成三位有效数字，其余各数都保留到三位，这时上式变

为 $\frac{1.58 \times 0.0182}{81} = 3.55 \times 10^{-4}$, 最后结果也只保留三位有效数字。

对于复杂的计算, 应先加减, 后乘除。

例如:
$$\left[\frac{0.552(82.52 + 4.4)}{662 - 642} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{0.552 \times 86.9}{20} \right]^{\frac{1}{2}}$$
$$= \left[\frac{0.55 \times 87}{20} \right]^{\frac{1}{2}} = 1.5$$

在复杂运算未达最后结果之前的中间各步, 可保留各数值位数较上述规则多一位, 以免多次四舍五入造成误差积累, 对结果带来较大影响。但最后结果仍只保留其应有的位数。

使用计算器进行运算, 在取用最后结果时必须注意保留适当的有效数字。

(6) 在整理最后结果时, 须将测量结果的误差进行化整, 表示误差的有效数字最多用两位, 如 $122.84 \pm 0.12\text{cm}$ 。而当误差第一位数为 8 或 9 时, 只须保留一位。

测量值的末位数应与误差的末位数对应。

例如: 测量结果 $x_1 = 1001.77 \pm 0.033$

$$x_2 = 237.464 \pm 0.127$$

$$x_3 = 123357 \pm 878$$

化整结果 $x_1 = 1001.77 \pm 0.03$

$$x_2 = 237.46 \pm 0.13$$

$$x_3 = (1.234 \pm 0.009) \times 10^5$$

(7) 计算式中的常数如 π 、 e 及乘子如 $\sqrt{2}$, $\frac{1}{2}$ 和一些取自手册的常数, 可以按需要取有效数字, 例如当计算式中有有效数字最低者是三位, 则上述常数取三位或四位即可。

表示测量结果的误差时, 应指明是平均误差、标准误差、概率误差或是作者估计的最大误差。

(8) 在对数计算中所取对数位数(对数首数除外)应与真数有效数字相同。

(9) 计算平均值时,如参加平均的数值有四个以上,则平均值的有效数字可多取一位。

II. 误差分析

在实验研究工作中,我们所需要的常不是直接测量的结果,而是把一些直接测量值代入一定关系式中,再计算出所需要的值。例如气化法测液体分子量时,常采用理想气体公式 $M = gRT/pV$ 来计算结果,因此,分子量 M 是各直接测得的 g 、 p 、 V 和 T 的函数。各直接测量值的误差将影响函数的误差(这里尚未涉及由于采用了近似公式所引入的系统误差)。

误差分析的基本任务在于查明直接测量值的误差对函数(间接测量值)误差的影响,从而找出函数的最大误差来源,以便合理配置仪器和选择实验方法。

误差分析本限于对结果最大误差的估计,因此对各直接测量值只须预先知道其最大误差范围就够了。当系统误差已经改正,而操作控制又足够精密时,通常可用仪器读数精度来表示测量误差范围,如分析天平是 $\pm 0.0002\text{g}$, 50ml 滴定管是 $\pm 0.02\text{ml}$, 贝克曼温度计是 $\pm 0.002^\circ\text{C}$ 等。

但是有不少例子可以说明操作控制精度与仪器精度不相符合,例如,恒温系统温度的无规律变化是 $\pm 1^\circ\text{C}$, 而测温用的温度计的精度是 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, 这时的测温误差主要由温度控制的精度所决定。

在估计函数的最大误差时,应考虑到最不利的情况是直接测量值的正负误差不能对消,从而引起误差积累,故算式中各直接测量值的误差取绝对值。

设函数式为 $N = f(x, y, z, \dots)$

全微分
$$dN = \frac{\partial N}{\partial x} dx + \frac{\partial N}{\partial y} dy + \frac{\partial N}{\partial z} dz + \dots$$

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{f(x, y, z, \dots)} \left(\frac{\partial N}{\partial x} dx + \frac{\partial N}{\partial y} dy + \frac{\partial N}{\partial z} dz + \dots \right)$$

设各自变量的绝对误差 $(\Delta x, \Delta y, \Delta z, \dots)$ 是很小的, 可代替它们的微分 $(dx, dy, dz, \dots)$, 并考虑误差积累而取其绝对值, 这时

$$\Delta N = \left| \frac{\partial N}{\partial x} \right| \Delta x + \left| \frac{\partial N}{\partial y} \right| \Delta y + \left| \frac{\partial N}{\partial z} \right| \Delta z + \dots$$
$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{f(x, y, z, \dots)} \left[\left| \frac{\partial N}{\partial x} \right| \Delta x + \left| \frac{\partial N}{\partial y} \right| \Delta y + \left| \frac{\partial N}{\partial z} \right| \Delta z + \dots \right]$$

或 $d \ln N = d \ln f(x, y, z, \dots)$

由此可见, 用微分法进行函数相对误差的计算是比较简便的。

(1) 加法

设 $N = x + y + z + \dots$

取对数再微分

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{|\Delta x| + |\Delta y| + |\Delta z| + \dots}{x + y + z + \dots}$$

(2) 减法

设 $N = x - y$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{|\Delta x| + |\Delta y|}{x - y}$$

(3) 乘法

设 $N = xyz \dots$

$$\frac{\Delta N}{N} = \left| \frac{\Delta x}{x} \right| + \left| \frac{\Delta y}{y} \right| + \left| \frac{\Delta z}{z} \right| + \dots$$

(4) 除法

设 $N = x/y$