



物理化学实验

清华大学化学系物理化学实验编写组

清华大学出版社

内 容 简 介

本书是清华大学一类课程“物理化学”的实验教材，在清华大学6个系和其它一些院校使用多年。

本书除了贯彻传统物化实验验证物理化学基本理论和使学生掌握物化实验技术与方法的宗旨外，还特别注重更新实验内容，不断引进近代仪器分析方法，采用计算机，使物化实验与近代科学技术的发展相适应，培养学生的科学研究能力，拓宽他们的知识面。

全书分成3部分：第1部分实验，包括热力学、动力学、电化学、胶体化学和结构化学等35个实验，其中12个为近代物化实验，2个为设计型实验；第2部分仪器，介绍了16种常用仪器；第3部分附录，包括国际单位制、物化常用数据表、物化数据手册和实验技术参考书简介。

全书采用国际单位制，内容丰富，叙述简炼。

本书适于大专院校师生作教材和教学参考书。

物 理 化 学 实 验

清华大学化学系

物理化学实验编写组

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

北京昌平第一排版厂排版

中国科学院印刷厂印装

新华书店总店科技发行所发行

☆

开本：850×1168 1/32 印张：14.5 字数：376千字

1991年5月第1版 1991年5月第1次印刷

印数：0001~6000

ISBN 7-302-00824-8/O·115

定价：4.35元

前 言

本书是在清华大学化学系、化工系、生物系学生多年所用物理化学实验讲义的基础上,参考了国内外物理化学实验教材,经过筛选、修改、充实后编写而成的。全书分为误差和数据处理、实验、仪器、附录等4个部分。包括化学热力学、化学动力学、电化学、胶体化学、结构化学和统计热力学等6个研究领域的35个实验。

每个实验内容基本上都是结合一个或几个物理化学量的测定或物理化学研究方法而设置的。其中部分实验是从化学系师生近年来的科研成果中提炼、加工而成的,它反映了当前物理化学研究领域的一些新动向和新的研究方法,这部分内容适合化学系高年级学生选用。

每个实验中都有“关键操作及注意事项”一栏,这是多年来实验教学的实践结晶。

每个实验的最后设有“参考资料”一栏,主要内容是围绕本实验剪辑或编辑的一些有关资料,包括:安排本实验的目的、意义及背景,该种实验研究方法的特色及其优缺点,同类研究方法或测试手段的介绍和实际应用等等。

书中的计量单位采用国际单位制(SI),各种化学、物理及物理化学量的符号力求与中华人民共和国国家标准一致。

在本书最后较系统地编辑了物理化学常用数据手册、参考资料及参考书,供学生查阅文献时参考。

本书由武增华主编。编写组人员有:吴隋安(仪器1--14)、袁维兰(实验1、3、5、6、11、17、21)、尉志武(实验2、4、

9、22、31、附录3)、杨静静(实验15、16、20、23、29)、李小平(实验24、30、32、仪器16、计算器程序)、张爱华和刘崇微(实验25、26、27、28、仪器15)、张复实(实验33)、赵福群(实验34、仪器9部分)、沙清桂(实验19)、武增华(误差及数据处理,实验7、8、10、12、13、14、18、35,附录1及附录2)。王雪冰、郭福云、梁瑜、张连庆等同志参加了部分实验的编写和实验工作。刘芸、宋心琦、薛方渝、孙贤达、朱文涛等同志分别对本书初稿的相应部分及国际单位制的使用,进行了修改和审定。化学系物理化学教研组、催化动力学教研组、物质结构教研组的有关同志对本书的编写及实验工作给予了热情的帮助和支持,在此一并表示衷心感谢。

编写这样一本涉及物理化学基础研究领域的众多基本实验研究方法的书,需要非常广博的知识和实践经验。由于我们水平有限,时间又十分仓促,不当甚至错误之处在所难免,希望读者不吝指正。

编 者

1990年7月

目 录

绪论.....	1
---------	---

第一部分 实 验

化学热力学	18
实验 1 恒温槽的装配和性能测试	18
✓ 实验 2 燃烧焓的测定	26
实验 3 液体饱和蒸气压的测定	38
✓ 实验 4 凝固点降低法测定摩尔质量	45
✓ 实验 5 双液系的气液平衡相图	53
实验 6 二组分金属相图	59
实验 7 可见、紫外吸收光谱法研究溶液中的化学反应	66
实验 8 超额焓的测定	74
实验 9 偏摩尔体积的测定	89
实验 10 热分析法测定 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解反应的 动力学参数	98
实验 11 气相色谱法测定无限稀溶液的活度系数	111
实验 12 二组分液体混合物活度系数的测定	119
✓ 实验 13 差热分析法 (设计型实验)	124
实验 14 溶解焓的测定 (设计型实验)	135
电化学.....	141
✓ 实验 15 电动势的测定	141
实验 16 离子迁移数的测定——希托夫法	150
实验 17 氢氟酸电离常数的测定	158
实验 18 电解质溶液活度系数的测定——膜电势法	165



实验 19	示波极谱法	174
化学动力学		185
实验 20	过氧化氢分解	185
实验 21	时钟反应	193
实验 22	乙酸乙酯皂化反应速率系数的测定	201
实验 23	丙酮碘化	210
实验 24	甲酸氧化动力学	221
实验 25	过渡金属铬离子的解离速率常数的测定	227
实验 26	Al_2O_3 催化甲醇缩合制二甲醚反应的动力学评价	238
实验 27	自动连续吸附仪测定多孔固体的比表面和孔径分布	248
实验 28	“原位”红外光谱追踪铈磷催化剂的活化与在氧 气氛下的变化	260
实验 29	动力学同位素效应	271
实验 30	B-Z 振荡反应	278
胶体化学		287
实验 31	溶液表面张力的测定——最大气泡法	287
实验 32	沉降分析	299
结构化学		312
实验 33	激光诱导荧光光谱	312
实验 34	肉桂酸光溴化反应量子产率的测定	321
统计热力学		329
实验 35	晶体碘标准熵和升华焓的测定	329

第二部分 仪 器

仪器 1	气压计	338
仪器 2	水银温度计	341
仪器 3	贝克曼温度计	343
仪器 4	热电偶	347
仪器 5	阿贝折射仪	351
仪器 6	电导率仪	355

仪器 7	标准电池和甘汞电极	358
仪器 8	精密电位差计	360
仪器 9	分光光度计	363
仪器 10	自动平衡记录仪	369
仪器 11	DZ-2 型自动电位滴定仪	371
仪器 12	气相色谱仪	377
仪器 13	差热仪	381
仪器 14	高压钢瓶使用知识	385
仪器 15	傅里叶变换红外光谱仪	387
仪器 16	FX-702P 计算器	392

第三部分 附 录

1. 国际单位制 (SI)	402
2. 部分物理化学常用数据表	420
附表 1 物理化学常数	420
附表 2 能量单位换算	421
附表 3 不同温度下水的蒸气压	421
附表 4 低共熔混合物的组成和低共熔温度	422
附表 5 不同温度下液体的密度 ρ	422
附表 6 不同温度下水的折光率 n_D	423
附表 7 几种常用液体的折光率 n_D^{20}	424
附表 8 298K 时电解质水溶液的摩尔电导率 λ_m	424
附表 9 KCl 溶液的电导率 κ	425
附表 10 几种阳离子的迁移数	426
附表 11 水和空气界面上的表面张力 σ	426
附表 12 298K 时标准电极电势及其温度系数	427
附表 13 镍铬-镍硅(镍铬-镍铝)热电偶分度表	428
附表 14 铜-康铜热电偶分度表	434
附表 15 铂铑-铂热电偶分度表	437
3. 物理化学数据手册与实验技术参考书简介	443

绪 论

一、物理化学实验教学的目的

物理化学实验是化学实验学科的重要分支。它综合运用了物理和化学领域研究中的一些重要实验技术和手段以及数学运算方法来研究物质的物理化学性质和化学反应规律。在长期的实践中，逐渐形成了物理化学实验方法这一专门学科。

早期的物理化学实验教学，多数只是以验证物理化学基本理论为目的。随着物理化学研究方法的形成和发展，其目的也就扩展为以掌握基本的物理化学实验技术和方法为主。近一二十年来，随着科学技术的迅猛发展，大量的近代仪器引进物化实验，特别是计算机对繁琐的物化实验数据的快速而准确的处理，促使物理化学实验向纵深发展，实验研究内容不断更新，实验研究方法愈来愈向综合训练型和科学研究型发展。

当今物理化学实验教学的目的，已将培养能力放在首位。能力就是指认识事物和运用知识技能解决问题的本领。这里要强调指出的是，能力并不等于知识技能。在物理化学实验中学习和掌握的实验理论、技能技术、研究方法并不就是能力。能力是在掌握知识技能的过程中，逐步有意识地培养和提高的。所以解决实际问题的能力和掌握的知识技能之间既有区别又有密切联系。切不可误认为在物理化学实验中，只要掌握了有关的实验操作技术和仪器使用方法，就有了解决实际问题的能力，应该说这只是能力的基础。能力只有通过实践中长期、自觉、不懈的努力，才能逐渐积累和形成。

在物理化学实验中，能力的培养和训练主要是以下几方面：

逻辑思维能力 物理化学实验中最后所得的结果往往不是由直接测量得到的，而是通过理论分析，推导出一系列计算公式，再由直接测量到的物理量运算而得到的。当我们“重演”这些实验的发展规律时（即做实验），一定会学到很多逻辑思维的方法。因此要求学生在实验中应做到勤于思考，善于分析、对比和综合，充分发挥想象力，不断提高思维的逻辑性，这是科学方法的重要方面。

自学能力 物理化学实验是为大学高年级学生开设的一门独立课程，因此有条件通过多方面来培养学生的自学能力，包括自学教材和实验仪器说明书的习惯和能力；整理、归纳、综合、评价知识的能力；查找文献资料以及使用多种工具书和手段去获取所需的新知识的能力。为此，在本书最后，列出了常用的物理化学手册和物理化学实验参考书，以供学生参考使用。

科学研究能力 是指研究和解决问题的创新能力，主要是通过科研实践来培养。在物理化学实验中，我们加强了这方面的初步训练，为毕业论文和科研实践打下基础。内容包括实验研究方案的设计；实验研究方法的比较；实验研究条件的选择；实验数据的正确记录和正确处理；有关文献资料的查阅；实验研究结果的分析、总结和归纳；实验研究报告（或论文）的书写等基本科学研究能力的训练。

二、物理化学实验的设计方法

物理化学实验中的多数题目是在前人科学研究的基础上，经过归纳、总结、简化而逐渐成型的。所以物理化学实验与科学研究工作之间没有不可逾越的鸿沟，在设计思路、测量原理和方法上基本类同，只是在测量仪器、测量系统、测量步骤等具体内容上作了某些改变，以适应教学实验的条件和满足教学的需要。因此学会物理化学实验的设计思路和方法，无疑对于学生以后做毕

业论文或将来从事科学研究工作是十分必要的。为了培养这方面的初步能力，本书安排了一定数量的设计型实验，使学生有机会在实践中学到实验设计的一些初步常识和方法。下面简述一下学生拿到设计实验题目后，如何进行工作。

1. 设计程序

(1) 认真研究题目的内容和要求，包括题目的所属范畴，数据结果要求的精密度和准确度，哪些是直接测量的量，哪些是间接测量的量，难点是什么，影响因素有哪些等。

(2) 进行调研工作。查阅有关的文献资料，包括前人采用过的实验原理、实验方法、仪器装置、反应容器等，进行分析、对比、综合、归纳。

(3) 对实验的整体方案和某些难点的局部方案进行初步的设想和规划，并写出预习报告（除常规的要求外，必须有整体测量示意图及所需的仪器、药品清单）。实验前一周将预习报告交任课教师，以便审查方案和准备仪器、药品，否则不予做实验。

2. 设计方法

(1) 首先根据题目内容和要求，选择合适的实验研究原理和测量方法。可以从前人已做过的工作中选择，也可以在前人研究的基础上提出新的实验研究原理和测量方法，也可以将前人的实验研究方案作些改进。当然如能取各家之长，重新设计更完善的实验模型更好。

(2) 选配合适的测量仪器。在测量原理和测量方法确立之后，应着眼于选配合适的测量仪器。所选仪器的灵敏度、最小分度值和准确度应满足测量的误差要求，但勿盲目追求高、精、尖。测量装置要尽可能简便，容易操作与筹建。特别应注意实验仪器的精度配套，否则会造成不必要的浪费。例如：若实验结果用记录仪记录，通常只有3位有效数字，所以如果实验中需要测定

电压数值，则不必选用有 5 位以上数字的数字电压表。

总之设计的原则应体现科学观念、实践观念与经济观念。

(3) 反复实践，不断改进。实践是检验真理的标准。实验设计方案是否可行，最后要通过实验来验证。由于人们的认识与客观事物的规律不一定完全符合，因此在实践中出现这样那样的问题是必然的。要善于发现问题，总结失败的经验教训，不怕困难。在反复实践中不断改进，不断完善，直至取得满意的结果。

三、物理化学实验中的误差和数据表达

在任何一种测量中，无论所用的测量仪器多么精密，方法多么完善，实验者多么细心，所得结果常常不能重复。而且测量值与真值之间总有一个差值，称为测量误差。因此，对于一项科学测量，仅仅得出实验结果是不够的，必须同时指出测量误差的大小。下面介绍误差的起因及计算方法。

1. 误差的起因及分类

系统误差 这种误差是由仪器误差、试剂误差、方法误差，环境误差、人身误差等原因引起。其特点是：假如在相同条件下多次测量同一个物理量，测量误差的绝对值和符号保持不变。它的起因大致可分为以下几方面：

(1) 仪器误差 这是由于仪器结构上的缺点，或校正与调节不适当所引起的。如天平的不等臂等。它可以用一定的检测方法来检出和校正。

(2) 试剂误差 化学实验中试剂的纯度会给实验结果带来严重影响。因此试剂的提纯是科学测量中一件十分重要的工作。

(3) 环境误差 由于仪器使用环境不当，或外界条件（如温度、大气压、湿度等）发生单一方向变化而引起的误差。

(4) 方法误差 测量方法所依据的理论不完善或引用了近似公式所造成的。

(5) 人身误差 它产生于测量者的感觉器官的不完善, 或个人不恰当的视读习惯及偏向。所以, 只有由不同实验者、用不同的实验方法和不同的仪器所得的数据相符合时, 才可认为系统误差已基本消除。

偶然误差 即使系统误差已被改正, 但在相同条件下多次重复测量同一物理量时, 每次测量结果都有所不同。它们围绕着某一数值上下无规则地变动, 其误差符号时正时负, 误差绝对值时大时小。造成上述偶然误差的原因大致有:

(1) 实验者对仪器最小分度以下的估读每次很难严格相同。

(2) 测量仪器的某些活动部件所指示的测量结果, 很难每次完全相同。

(3) 影响测量结果的某些实验条件, 例如温度值不可能在每次实验中控制得绝对一样。

偶然误差是不可避免的, 它的产生是由一些偶然因素造成的。它的大小和符号一般服从正态分布规律。如果用多次测量的数值作图, 以横坐标表示偶然误差 δ , 以纵坐标表示各个偶然误差出现的次数 n , 则可得到图 0-1 中的曲线。

图中 σ 称为均方根误差或标准误差。 σ 愈小, 误差分布曲线愈尖锐, 即较小的偶然误差出现的几率大, 表明测量的精密度较高。

对于偶然误差, 其算术平均值 $\bar{\delta}$ 随测量次数 n 的无限增加而趋于零, 即

$$\lim \bar{\delta} = \lim \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i = 0$$

因此, 为了减少偶然误差, 在实际测量中, 常常进行多次测量以提高测量的精度。

过失误差 这是由于实验者犯了某种不应犯的错误所引起的,

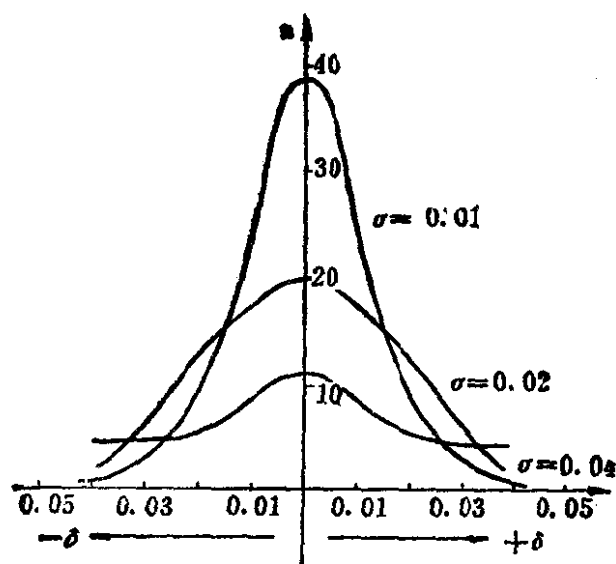


图 0-1 偶然误差的正态分布曲线

如看错标尺刻度、写错记录等。

2. 测量的准确度与测量的精密度

准确度是指测量结果的准确性。具体说，就是指测量结果偏离真值的程度。所谓真值就是指用已消除系统误差的实验手段和方法进行足够多次的测量所得的算术平均值或者文献手册中的公认值。

精密度则指测量结果的可复性及测量值有效数字的位数。所以测量的准确度和测量的精密度是有区别的。可以用射手打靶的情况作一比喻。图 0-2 (a) 表示准确度和精密度都很好；(b)

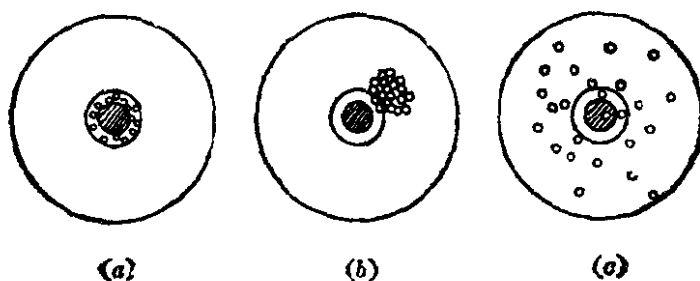


图 0-2 准确度和精密度示意图

因能密集射中一个区域，所以精密度很高，但准确度不高；(c) 准确度、精密度都不高。因此，可以这样说：高精密度不一定能保证有高准确度，但高准确度必须有高精密度来保证。

3. 误差的表示方法

严格来说，测量误差与测量偏差是有区别的，即：

$$\text{绝对误差 } \delta_i = \text{测量值 } x_i - \text{真值 } x_{\text{真}}$$

$$\text{绝对偏差 } d_i = \text{测量值 } x_i - \text{平均值 } \bar{x}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\delta_i}{x_{\text{真}}} \times 100\%$$

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{绝对偏差 } d_i}{\text{平均值 } \bar{x}} \times 100\%$$

但由于在实际测量中，很难确切知道真值，所以在运算中，往往用 d_i 代替 δ_i 。在计算一个实际测量的误差（偏差）时，一般采用以下各式：

$$\text{平均误差(偏差)} \bar{d}_i = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$$

$$\text{标准误差(偏差)} \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$$

式中观测次数 n 为有限次。

$$\text{或然误差 } P = 0.6745\sigma$$

4. 间接测量结果的误差计算

前面所述的是直接测量误差的计算，但一般的实验结果很少是从一个测量结果直接得到的，而是要把一些直接测量值代入一定的函数关系式中，经过数学运算而得到的。这就称为间接测量结果。显然，每个直接测量值的准确度都会影响最后结果的准确

性。因此必须进一步讨论如何从直接测量值的误差来计算间接测量值的误差问题。

(1) 间接测量结果的平均误差计算 (表 0-1)

表 0-1 部分函数的平均误差计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$N=x+y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \left(\frac{ dx + dy }{x+y} \right)$
$N=x-y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \left(\frac{ dx + dy }{x-y} \right)$
$N=xy$	$\pm (x dy + y dx)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y} \right)$
$N=x/y$	$\pm \left(\frac{y dx + x dy }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y} \right)$
$N=x^n$	$\pm (nx^{n-1}dx)$	$\pm \left(n \frac{dx}{x} \right)$
$N=\ln x$	$\pm \left(\frac{dx}{x} \right)$	$\pm \left(\frac{dx}{x \ln x} \right)$

函数式 $N=f(x,y,z)$

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

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

以实验 4 中测定溶剂的凝固点降低计算分子量 M 为例

$$M=\frac{1000K_fW_B}{W_A\Delta T_f}=\frac{1000K_fW_B}{W_A(T_f^*-T_f)}$$

这里直接测量值为 W_B 、 W_A 、 T_f^* 、 T_f 。 M 的相对误差为：

$$\frac{\Delta M}{M}=\frac{\Delta W_A}{W_A}+\frac{\Delta W_B}{W_B}+\frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f}$$

(2) 间接测量结果的标准误差计算 (表 0-2)

表 0-2 部分函数标准误差计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$N = x \pm y$	$\pm \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$	$\pm \frac{1}{ x \pm y } \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$
$N = xy$	$\pm \sqrt{y^2 \sigma_x^2 + x^2 \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$N = x/y$	$\pm \frac{1}{y} \sqrt{\sigma_x^2 + \frac{x^2}{y^2} \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$N = x^n$	$\pm n x^{n-1} \sigma_x$	$\pm \frac{n \sigma_x}{x}$
$N = \ln x$	$\pm \frac{\sigma_x}{x}$	$\pm \frac{\sigma_x}{x \ln x}$

函数式 $N = f(x, y, z)$

$$\text{标准误差 } \sigma_N = \sqrt{\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial z}\right)^2 \sigma_z^2}$$

还是以测定溶剂的凝固点降低计算分子量 M 为例, 得

$$\sigma_M = \sqrt{\left(\frac{\partial M}{\partial W_B}\right)^2 \sigma_B^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial W_A}\right)^2 \sigma_A^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial \Delta T_f}\right)^2 \sigma_{\Delta T_f}^2}$$

5. 测量结果的正确记录与有效数字

前面谈到, 实验中测定的物理量 N 值的结果应表示为 $\bar{N} \pm \Delta N$, 例如称量某物重量, 得结果为 1.2345 ± 0.0004 克, 则说明其中的 1.234 是完全正确的, 末位数字 5 则不确定, 它只告诉一个范围 (1 到 9)。我们把所有正确的数字 (不包括表示小数点位置的“0”) 和这位有疑问的数字一起称为有效数字。记录和计算时, 仅须记下有效数字, 多余的数字都不必记。

由于间接测量结果需要运算, 涉及运算过程中有效数字的位

数确定问题，下面扼要介绍一些有关规则。

(1) 有效数字的表示方法

- ① 误差一般只有一位有效数字，至多不超过二位。
- ② 任何一个物理量的数据，其有效数字的最后一位应和误差的最后一位一致，例如记成 1.35 ± 0.01 是正确的，记成 1.351 ± 0.01 或 1.3 ± 0.01 ，意义就不清楚了。
- ③ 为了明确地表明有效数字，一般常用指数表记法，因为表示小数位数的零不是有效数字，例如下列数据：

1234, 0.1234, 0.0001234, 1234000

都是四位有效数字。但遇到 1234000 时，就很难说出后面三个零是有效数字呢？还是表明小数点位置的零。为了避免这种困难，通常将上列数据写成以下的指数形式：

1.234×10^3 , 1.234×10^{-1} , 1.234×10^{-4} , 1.234×10^6
这就表明它们都是 4 位有效数字。

(2) 有效数字的运算规则

- ① 在舍弃不必要的数字时，应用 4 舍 5 入规则。
- ② 在加减运算时，各数值小数点后所取的位数与其中最少者相同，例如：

0.12		0.12
12.232	舍去多余数字后	12.23
+) 1.5683		+) 1.57
		13.92

- ③ 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。
- ④ 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 $1.578 \times 0.0182 / 81$ ，其中 81 的有效数字最低，但由于首位是 8，故可以看成三位有效数字，其余各数都可保留三位有效数字，这时上式变为 $1.58 \times 0.0182 / 81 = 3.56 \times 10^{-3}$ ，最后结