

普通高等教育“十一五”规划教材

应用物理化学实验

YINGYONG WULI HUAXUE SHIYAN

刘志明 吴也平 金丽梅 编



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”规划教材

应用物理化学实验

刘志明 吴也平 金丽梅 编



化学工业出版社

·北京·

内 容 提 要

本书分为绪论、测试技术、实验项目和附录四个部分,力求全面地反映出物理化学实验教材的结构与内容,涉及范围广,应用性强。全书编选了验证性、综合性和设计性三类共三十个实验项目,内容涉及热力学、相平衡、化学平衡、化学反应动力学、表面现象与表面活性剂、电解质溶液、化学电池、溶胶与凝胶、高分子溶液、乳状液和分散体系流变性等。书后附录内容齐全,信息量大,对学习物理化学及开展物理化学实验教学有很大帮助。

本书是《应用物理化学》的配套实验教材,适于作为各类非化学专业(如食品、医药、材料科学、环境工程、纺织等)物理化学本科实验教材,也可作为各类专科与高职院校物理化学实验教材。

图书在版编目(CIP)数据

应用物理化学实验/刘志明,吴也平,金丽梅编. —北京:化学工业出版社,2009.6

普通高等教育“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-05249-0

I. 应… II. ①刘…②吴…③金… III. 物理化学-化学实验-高等学校-教材 IV. 064-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第052303号

责任编辑:赵玉清

文字编辑:刘志茹

责任校对:蒋宇

装帧设计:周遥

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张10½ 字数254千字 2009年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:18.00元

版权所有 违者必究

前 言

物理化学课是一门实践性很强的学科，离不开实验课。物理化学实验是《物理化学》课程的重要组成部分，它与物理化学理论课相互依存、相辅相成。物理化学实验教学对于加深学生对理论课知识的理解、训练实验技能、掌握实验测试技术、培养解决实际问题的能力有着重要作用。

实验教材是实验教学的基础。由于物理化学是化学专业的基础课，各种经典实验教材在体系构建、实验项目选定及内容编写上并无大差别，对于门类众多的非化学专业来说，应用这类教材不太适宜，也难以保证实验教学效果。为此，我们编写了《应用物理化学实验》一书。考虑到物理化学实验教材也应该随着科学技术的发展和实际应用需求而与时俱进，不能只限于加深学生对理论知识的理解，要多从“应用”上下工夫，使教材更好地为培养应用型人才服务。编写时，我们十分重视实验测试技术的强化及其应用潜力的开发，选编了一些适于非化学专业的实验项目。所选实验尽量联系理论教材实际，照顾理论教材的知识面和章节结构，实验所需条件不脱离一般实验室实际；有经典实验，也有改进实验和新编实验；有验证性实验，也有设计性实验；有的实验内容涉及知识面较多，可作为综合性实验。为便于学生预习和收到更好的实验教学效果，还在实验项目中增加了思考题及讨论等内容。

本书是《应用物理化学》的配套实验教材，分绪论、实验测试技术、实验项目和附录四个部分，由黑龙江八一农垦大学、齐齐哈尔大学和河南科技大学合编。参加本书编写的人员有：黑龙江八一农垦大学孙清瑞老师（实验二、六、十九和二十和附录）、金丽梅老师（实验七、八、九、十一、十二、十三和二十六）和刘志明老师（绪论、实验一、十、十四、十七、十八、二十、二十二、二十三、二十五、二十七、二十八和二十九）；河南科技大学刘红宇和李国芝老师（实验测试技术）；齐齐哈尔大学吴也平老师（实验三、四、五、十五、十六、二十四和三十）。刘志明老师编写了详细的写作提纲，对各章进行了审阅、修改并统稿，吴也平、金丽梅两位老师对全书进行了详细校阅与修正，最后由刘志明老师定稿。书中图大部分由孙清瑞绘制。

对非化学专业的《物理化学》课程学时而言，本书编入的实验较多，有的同类实验不止一个，这样的目的是便于使用本书的师生选择（教师可从中选定实验项目，或实验时不同组学生可选做不同实验，甚至不同届或不同专业学生开设实验时也有选择和更换的空间），也便于开展开放性实验。

本书适合作为食品科学、材料科学、制药工程、生命科学、环境工程、纺织等非化学专业本、专科的实验课教材，也适合作为化学专业本、专科学习《物理化学》的参考书。

由于本书编者水平所限，加之时间仓促，书中疏漏之处在所难免，恳请使用本书的师生及业界同仁批评指正。

编 者

2009年2月于大庆

目 录

第一章 绪论	1
第一节 物理化学实验概述	1
一、物理化学实验的作用	1
二、物理化学实验基本要求	1
第二节 物理化学实验的数据处理	2
一、实验误差分析	2
二、实验数据处理与表述	4
第二章 实验测试技术	7
第一节 热量测试技术	7
一、量热方法	7
二、热量计的测量原理	8
三、热分析方法	9
四、热量测试仪器	14
第二节 压力测试技术	17
一、压力的表述	17
二、压力计	17
三、气体钢瓶及使用	21
四、流量计	23
第三节 电化学测量技术	25
一、电导与电导率的测量	25
二、电动势与电极电势的测量	27
三、pH 计	33
四、电泳仪	36
第四节 光学测试技术	37
一、阿贝折光仪	37
二、旋光仪	38
三、分光光度计	41
第五节 表面(界面)张力测定技术	42
一、最大气泡法测表面张力	43
二、环法测表面张力	43
第六节 黏度测试技术	44
一、毛细管黏度计	44
二、旋转黏度计	47
第三章 实验项目	49
实验一 燃烧焓变的测定	49
实验二 凝固点降低法测定葡萄糖摩尔质量	54

实验三	乙醇水溶液偏摩尔体积的测定	56
实验四	Sn-Bi 二组分体系相图的绘制 (热分析法绘制相图)	58
实验五	液体饱和蒸气压的测定	60
实验六	电导法测定醋酸电离度与电离平衡常数	62
实验七	电导法测定难溶盐的溶度积	65
实验八	液相反应平衡常数	67
实验九	乙酸乙酯皂化反应动力学参数测定	70
实验十	龙葵红色素热降解动力学参数的测定 (设计性实验)	73
实验十一	蔗糖水解反应速率常数的测定	77
实验十二	丙酮碘化反应平衡常数及活化能测定	80
实验十三	分光光度法测定蔗糖酶的米氏常数	83
实验十四	金属的电化学腐蚀与防止	86
实验十五	电导率的测定及其应用	89
实验十六	电动势的测定及其应用	91
实验十七	钢铁发蓝处理	94
实验十八	鼓泡法测定溶液的表面张力	96
实验十九	固体比表面积的测定	99
	一、亚甲基蓝在活性炭上的吸附	99
	二、流动吸附色谱法测定固体比表面积	101
	三、容量法测定固体比表面积	104
实验二十	粒度及粒度分布的测定	107
实验二十一	表面活性剂的性质及其含量的测定	110
实验二十二	水数法测定非离子型乳化剂的 HLB 值 (设计性实验)	113
实验二十三	固体酒精的制备 (设计性实验)	116
实验二十四	氢氧化铁溶胶的制备及其电泳	118
实验二十五	明胶等电点的测定	120
实验二十六	黏度法测定高分子化合物的分子量	123
实验二十七	乳化剂的优化设计 (设计性实验)	126
实验二十八	聚氧乙烯类表面活性剂中聚氧乙烯基含量的测定	128
实验二十九	凝胶膨胀性的测定	131
实验三十	用旋转黏度计测定聚合物浓溶液的流变曲线 (设计性实验)	133
第四章 附录		136
附录一	国际单位制 (SI)	136
附录二	一些物理和化学的基本常数 (1986 年国际推荐制)	137
附录三	常用单位换算	137
附录四	不同温度下水的蒸气压/Pa	138
附录五	有机化合物的蒸气压/Pa	139
附录六	有机化合物的密度	139
附录七	水的密度	139
附录八	乙醇水溶液的混合体积与浓度的关系	140
附录九	25℃下某些液体的折射率	140
附录十	水在不同温度下的折射率、黏度和介电常数	140
附录十一	不同温度下水的表面张力	140
附录十二	几种溶剂的冰点下降常数	141

附录十三	金属混合物的熔点	141
附录十四	无机化合物的脱水温度	141
附录十五	常压下共沸物的沸点和组成	141
附录十六	无机化合物的标准溶解热	142
附录十七	不同温度下 KCl 在水中的溶解热	142
附录十八	18~25℃下难溶化合物的溶度积	142
附录十九	有机化合物的标准摩尔燃烧焓	142
附录二十	18℃下水溶液中阴离子的迁移数	143
附录二十一	不同温度下 HCl 水溶液中阳离子的迁移数	143
附录二十二	均相热反应的速率常数	143
附录二十三	25℃下醋酸在水溶液中的电离度和离解常数	144
附录二十四	不同浓度不同温度下 KCl 溶液的电导率	144
附录二十五	高分子化合物特性黏度与分子量关系式中的参数	144
附录二十六	无限稀释离子的摩尔电导率和温度系数	145
附录二十七	几种胶体的 ζ 电位	145
附录二十八	25℃下标准电极电位及温度系数	145
附录二十九	几种化合物的磁化率	146
附录三十	25℃不同质量摩尔浓度下一些强电解质的活度系数	146
附录三十一	25℃下 HCl 水溶液的摩尔电导和电导率与浓度的关系	146
附录三十二	铂铑-铂(分度号 LB-3) 热电偶毫伏值与温度换算(参考端温度为 0℃)	147
附录三十三	镍铬-镍硅(分度号 EU-2) 热电偶毫伏值与温度换算表(参考端温度为 0℃)	147
附录三十四	液体的分子偶极矩 μ 、介电常数 ϵ 与极化度 P^∞	148
附录三十五	表面吸附时溶质分子的截面积	148
附录三十六	常用冷却剂	148
附录三十七	298.15K, $p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$ 下一些物质的热力学函数	149
附录三十八	一些有机化合物的标准摩尔燃烧焓	151
附录三十九	溶液中的标准电极电势 $\varphi^\ominus(298\text{K})$	151
附录四十	几种液体在不同温度下的表面张力数据	152
附录四十一	滴体积法校正因子 β 值	152
附录四十二	某些有机液体与水的界面张力(20℃)	153
附录四十三	某些离子型表面活性剂的 Krafft 点	153
附录四十四	两种 1%浓度的非离子型表面活性剂的浊点	153
附录四十五	胶束生成的热力学函数	153
附录四十六	部分表面活性剂水溶液的临界胶束浓度	154
附录四十七	一些表面活性剂的 A、B 值	154
附录四十八	一些阴离子型表面活性剂的 HLB 值	155
附录四十九	一些非离子型表面活性剂的 HLB 值	155
附录五十	由乳化试验法确定的一些表面活性剂的 HLB 值	155
附录五十一	不同 HLB 值乳化剂的介电常数	156
附录五十二	乳化剂 H/L 比值及其应用	156
附录五十三	某些表面活性剂的 H 和 L 值	156
附录五十四	一些乳化剂的水数	157
参考文献	158

第一章 绪 论

第一节 物理化学实验概述

一、物理化学实验的作用

物理化学是一门实验科学，它通过对实验现象的观察和数据的测量及分析，揭示化学反应的本质与规律。物理化学实验是化学研究的基本手段，它提供从事化学化工及相关领域人士应掌握的基本技能。

物理化学实验课是物理化学课程的重要组成部分。它能培养学生掌握物理化学实验的基本方法和技能，使学生学会测定重要的物理化学性能，加强对物理化学原理的理解，便于灵活运用物理化学理论知识解决实际问题。实验能够增强学生设计、观察、分析、归纳和动手能力，培养严谨求是的科学作风。

二、物理化学实验基本要求

1. 预习要求

实验前要仔细阅读理论教材中的相关知识和实验教材中的实验知识及实验仪器说明书，了解实验的目的、方法原理、实验仪器、材料和试剂，写出预习报告，并草拟试液配制和所用仪器的操作步骤、实验程序及实验数据记录简表。

2. 实验室守则

① 参加实验的学生不得迟到早退。
② 进入实验室必须穿实验服。实验前接受指导教师的提问和检查预习报告。
③ 遵守实验室的一切规章制度。不得在实验室喧哗、打闹、吸烟、饮食和接打手机，不乱放随身携带物品，保持室内安静、整洁。尊重教师及试验工作人员。不动用与本实验无关的仪器设备和室内的其他设施。

④ 进入实验室后先按仪器使用登记表核对仪器，如有缺损，应立即报告，以便补充、更换或修理。

⑤ 仪器或装置安装好后，须经教师检查无误后方能接通电源进行实验，不得擅自使用或拆卸。

⑥ 严格按操作规程进行实验。使用仪器时，应了解其性能和操作方法。实验过程中如遇仪器损坏或其他事故时，要保持镇静，立即采取相应措施并及时向指导教师报告。损害仪器设备、器皿、工具者应主动报告，并分析原因，登记损坏情况，由指导教师根据情况进行处理。需要赔偿的应写出书面报告，填写赔偿单，并按照相应规定赔偿。

⑦ 在实验过程中，要认真观察实验现象、仔细记录原始数据。遇到异常现象，应和教师一起分析查找原因。

⑧ 保持实验台面的整齐、清洁。注意安全。节约药品与实验用水。

⑨ 实验完毕,应将原始数据交教师审核、确认。合格后再拆卸实验装置,不合格者需补做或重做。然后切断电源,归位仪器,清洁实验台,填写仪器设备运行记录,经指导教师同意后,方可离开实验室。

⑩ 课代表要安排值日生,实验后打扫实验室,清倒废液缸,关好水、电、气、门和窗。

⑪ 按时写好实验报告并交指导教师批阅。

3. 实验报告要求

实验报告是物理化学实验的重要环节,写好实验报告是撰写科学研究论文和技术报告的基础,故需高度重视。实验报告不能照抄实验教材,要总结、提炼,自己组织语言;原始数据要逐项记录齐全,数据处理详细、准确;对实验误差和现象要进行认真讨论;也可提出改进实验的设想;报告要字迹清楚,层次分明,逻辑严谨,文字通畅;每个人应独立处理数据、分析现象和编写实验报告;其报告数据要真实地反映实验情况,决不允许伪造实验数据。

实验报告的一般内容及要求如下。

① 写全实验项目名称、实验日期、分组情况及同组者姓名,必要时还要写出室温和大气压。

② 实验目的和原理。简要叙述实验原理(必要时可用公式或示意图)、方法及研究对象。

③ 实验仪器、试剂和材料。注明规格、型号及要求。有些实验要绘制出装置简图。

④ 实验步骤。参考实验教材,根据自己的理解和设计,绘出实验步骤框图,并标注好各步骤的条件和要达到的程度。

⑤ 实验数据及处理。尽量用表格和曲线形式表征实验数据和结果。表格用标准的三线表;作图须用坐标纸,并标明纵横坐标名称、单位及曲线图名称(有条件也可用计算机绘制后打印出来,剪切合适后贴在实验报告中)。数据处理一定要写出必要的计算公式,给出有常数值,标明并正确使用数值、量纲。

⑥ 现象分析及误差讨论。对实验中出现的异常现象进行如实记录和分析;针对实验方法、操作步骤、仪器精度、数据采集和处理等实际情况进行误差分析。实验结果不怕误差,就怕发现不了误差和解释不了误差来源;实验也不怕现象异常,就怕分析不出原因。一帆风顺的实验,收获不是最大的,总写正常而平淡的报告是得不到很好锻炼的。

⑦ 实验报告要规范化印制并装订成册。每个实验分预习报告和实验报告两部分。两部分应既无重复,也无漏项,构成一份完整的报告。每部分都要有指导教师签名、简短评语和评分。

第二节 物理化学实验的数据处理

一、实验误差分析

任何实验测量都有误差,正确地分析误差来源及大小,对于减小误差,提高实验准确度及正确地认识测量的正确性都是十分必要的。

1. 误差的来源

物理化学实验中因仪器、观察者和实验条件的原因,实验结果会产生误差。实验误差分

为系统误差和随机误差。

(1) 系统误差 该误差使测量结果恒偏大或恒偏小,其数值或是基本不变,或是按一定规律变化。系统误差总是以相近数值、同一符号(正值或负值)出现的,并不因实验重复次数的增多而减小,采取适当措施可使系统误差产生的不准确度得以改善。系统误差可分为四类。

① 仪器误差 因仪器结构缺陷而产生的误差。如仪器示值刻度不够准确,仪器长期使用后的机械磨损引起测量误差,电子仪器的零点漂移和信号转换的准确性不够等引起的测定测量误差等。这类误差可以通过检定校正。

② 试剂误差 因试剂存在杂质或长期使用试剂变性使结果产生的误差,这类误差是因试剂纯度问题引起的。

③ 个人误差 对于由颜色变化判断反应程度或由刻度读数指示体系物理性能的实验,其结果因人而异的程度很大,这种个人误差来自实验者对外界变化的敏感度和判断的准确度的差异。但这种误差在实验者经过一段时间专业训练后,可逐渐减小。

④ 方法误差 因实验原理在实验中难以很好运用,或方法存在准确性问题及计算公式或绘图偏离实际等原因所造成的误差。这类误差可随着理论和技术的发展而减小。

(2) 偶然误差(随机误差) 在确定条件下进行的相同实验中,因偶然因素而产生的误差。它是不可预见的。产生偶然误差的原因很多,如估计仪器读数的偶然偏大或偏小,实验仪器突然波动,不明原因的现象异常等都会导致偶然误差。

偶然误差是不可避免的,但其数值的大小和正负波动服从概率定律,即正误差(实验数据大于真值)与负误差(实验数据小于真值)出现的概率相等。故偶然误差可随实验次数的增多而被发现,并使其平均值逐渐趋于零。

除系统误差与偶然误差外,因某些意外原因也可能产生误差,例如读错或记错测量数据,外界条件(电源电压、室温)突变等。若实验时发现存在这些误差,要待条件稳定后重新进行测量。

2. 绝对误差与相对误差

重复测量某一量值,得 $a_1, a_2, \dots, a_i, \dots, a_n$, 若其实际真值为 x , 则单次测量的误差 (Δa_i) 为: $\Delta a_1 = a_1 - x, \Delta a_2 = a_2 - x, \dots, \Delta a_i = a_i - x, \dots, \Delta a_n = a_n - x$ 。写成通式为: $\Delta a_i = a_i - x$ 。因 x 值未知,故得不到 Δa_i 的实际值。若测量 n 次,将各误差量相加则得: $\sum \Delta a_i = \sum a_i - nx$, 故 $x = \sum a_i / n - \sum \Delta a_i / n$ 。理论上,在正、负误差概率相等的情况下,当 n 增加时,等式右边第二项趋近于零,可把多次测量的算术平均值看做实际值 x , 亦即 $x = (\sum a_i / n - \sum \Delta a_i / n) = \sum a_i / n = \bar{a}$ 。

于是,单次测量误差可表示为 $\Delta a_i = a_i - \bar{a}$, 称为绝对误差。绝对误差的计算值可正可负,不能圆满地给出测量的准确程度,故实验中很少用绝对误差来表示测量结果的好坏。绝对误差的平均值可表示为: $\Delta \bar{a} = \pm \sum \Delta a_i / n$ (Δa_i 表示误差的绝对值,“ \pm ”表示正或负误差出现的概率相等)。

相对误差是绝对误差的平均值与真值(测量结果的算术平均值)之商,即 $\Delta \bar{a} / \bar{a} = \pm \sum \Delta a_i / (n \bar{a})$ 。如称量 10g 样品的绝对误差平均值为 $\pm 0.001\text{g}$, 相当于 $\pm 0.001/10 = \pm 0.0001$, 即 0.01% 的相对误差。若在同样的称量精度下有 $\pm 0.001\text{g}$ 的绝对误差,在称量 1g 的样品时,相对误差将为 ± 0.001 , 即 0.1%, 为第一种情况的 10 倍。

可见,相对误差较绝对误差更能反映测量结果的可靠性和实验的准确度。

二、实验数据处理与表述

1. 有效数字及其运算规则

自然界中的所有数字，都离不开0~9这10个数。一个测量数值中的各个数字，除小数点前后的0外，其所有数字均称为有效数字。有效数字中只有最后一位数字是估计的，其余均为可靠的。如0.875有3位有效数字，25605有5位有效数字，0.0001050、0.1050、1050都有四位有效数字，其中末位的5或0是测量估计值，是不可靠的数字。若一个测量数值为1050，那么这后面的“0”就很难确定究竟是有效数字还是占位数，故习惯上用科学计数法来表示，以避免这种混淆。如上面的数值若写成 1.050×10^3 ，则表示有效数字是四位，最后的0是可疑数值；但若写成 1.05×10^3 ，则表示有效数字是三位，最后的5是估计值。

物理化学实验中有有效数字运算遵循以下规则。

① 舍去多余的有效数字时采用“四舍五入”原则。

② 计算有效数字加减时，先比较位数，将可疑数字位数最大的有效数字作为标准，其他数值在这一位数以后的数字全部用“四舍五入”法处理后再行加减。如 $23.76 + 0.0088 + 2.354$ ，其中23.76中6的位数是0.01，是所有可疑数字位数最大的，故应以23.76为标准计算，“四舍五入”后0.0088取0.01，2.354取2.35，结果为 $23.76 + 0.01 + 2.35 = 26.12$ 。

③ 计算有效数字乘除时，先按“四舍五入”法将各有效数字位数多的改为与有效数字位数最少的相同，然后再进行运算，结果的有效数字的位数也与此保留相同的位数（有时可多保留一位，视情况而定）。如 $23.76 \times 0.0088 \times 2.354 = 24 \times 0.0088 \times 2.4 = 0.507$ 。

④ 进行有效数字的对数运算时，对数部分的位数至少应与各数中有效数字最少的位数相等或多一位。

⑤ 在运算过程中，未得到最终数据前，中间各步的有效数字均应保留比原有效数字多一位，以免结果的积累误差太大，但最终结果有效数字位数应与最少有效数字的位数一致。

2. 数据处理方法

(1) 列表法 物理化学实验所测量的物理量之间的关系，包括自变量和因变量。列表法就是将这两组变量的各个数值（有时包括实验结果的数据），依一定的形式和顺序对应列出。这样使全部数据一目了然，便于反映二者的关系，也方便数据处理、比较和检查。

列表法必须做到：

① 表格有完整的名称；② 每一变量在表格中独占一行或一列，每行或列的第一栏标出该变量的名称及单位；③ 每行中数字的排列要整齐，位数和小数点应对齐；④ 表中的数值应化为最简单的形式表示，共有的乘方因子应在第一栏的名称下标出。

(2) 图解法 图解法是用图形来表示测量体系的性质及其变化规律的方法，该法简明直观，能清晰地反映出各物理量之间的关系。还能直观地反映出特征性规律（如极大值点、极小值点、转折点等）；同时也可利用曲线切线，求斜率和面积，确定经验方程式的常数等。

① 作图法 图解法的关键是作图质量。作图法要处理好以下几个问题。

a. 坐标纸。最常用的是直角坐标纸，有时也用单对数或双对数坐标纸，在表达三组体系相图时常用三角坐标纸。坐标纸的大小应能表示出全部有效数字，使从作图法求出的物理量精确度与测量时的精确度一致。

b. 坐标比例尺。用直角坐标纸作图时，以自变量为横轴，因变量为纵轴。横轴与纵轴

上的数值视具体情况而定,不一定从零开始。要特别注意选好坐标比例尺,若选择不当,会使曲线的某些特性(如最高点、最低点和转折点等)表达不清,甚至导致错误结论。故比例尺的选择应使坐标纸上每一点的数值都能方便地找到。其最小分度值所代表的数值应以1、2、5及10的倍数为宜。若图形为直线或近似直线的曲线,比例尺的选择应使其倾斜角尽量接近于 45° 。

c. 坐标轴。比例尺选定后,画坐标轴,注明横、纵坐标轴所代表的物理量及单位。在横轴下面及纵轴左边,每隔一定距离写下该处变量的标度值,以便于作图及读图。

d. 测量点。通常以符号“○”、“◇”、“●”、“△”、“×”和“□”等在坐标纸上标出测量数据的坐标点,符号面积的大小应反映测量精确度,若测量的精确度很高,符号面积要小些,反之,要大些。若在一张坐标纸上绘几组测量数据,要用不同的符号以示区别,并在图空白处注明每种符号代表的数据系列。

e. 曲线。正确地选用绘图工具对绘好图是很重要的。描出各测量数据点后,用直尺、曲线板或曲线尺绘出尽可能接近于各点的曲线,曲线应光滑均匀,细而清晰,曲线不一定通过所有数据点,但分布在曲线两旁的点数应近似相等。点和曲线间的距离,表示测量的“绝对”误差状况。理论上,应使曲线和数据点之间距离的平方和最小(最小二乘法原理),并且曲线两旁各点与曲线的距离,也应近似相等。要充分利用坐标纸的面积,全图布局,匀称合理,适当删除不合理数据点,使绘图引入的误差最小。

f. 图名。绘好的曲线图要标明图名和主要的测量条件(如温度、压力等)。

② 图解微分法 若物理化学实验结果不能简单地从所绘制图形中直接读出,则应对已得的图形或曲线作进一步计算与处理,以获得所需结果。常用的图解法有内插、外推、计算直线的斜率和截距、图解微分、图解积分及曲线的直线化等。

图解微分的关键是如何准确地在曲线上作切线。作切线的方法很多,以镜像法最为简单可靠。如图1-1所示,若在曲线指定点 Q 处作切线,可应用镜像法先作该点法线,再作法线的垂直线(即切线)。具体做法是:取一有直边的平而薄的镜子垂直地放在图上,使其边缘 AB 放在曲线的横断面上,然后绕 Q 点转动,直到镜外曲线与镜像曲线成一条连续光滑的曲线时,沿镜面 AB 边作一直线,此直线即为曲线在 Q 点上的法线。通过 Q 点作法线 AB 的垂线即为该点上曲线的切线。

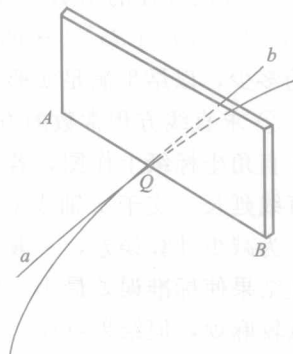


图1-1 镜像法绘制切线示意图

求出切线的斜率(即微商值),再进行相应的数据处理。

③ 坐标变换法 若两个变量(自变量与因变量)呈直线关系,则两变量的关系可用数学式 $y=ax+b$ 表示(x 为自变量, y 为因变量, a 和 b 为常数),只要 a 和 b 确定后, x 与 y 的关系就确定了。若两个变量不是直线关系,常通过转换变量的方法变换为直线。如 Arrhenius 指数方程 $k=A\exp(-E_a/RT)$,可变换为 $\ln k = -E_a/RT + \ln A$,此为直线 $y=ax+b$ 形式。若以 $\ln k$ 为纵坐标,以 $1/T$ 为横坐标绘图,即可得到一条直线。

④ 图解法的应用

a. 求内插值。由实验所得数据,以自变量为横坐标,因变量为纵坐标,绘制两变量间的关系曲线,再找出与某一变量相应的另一变量的数值,工作曲线即是该原理用于处理数据的例子。

b. 求外推值。若在极限条件下,不能或不易由实验直接测得某些物理量值,则可通过测量数值间的线性关系,推至测量范围以外,来求得欲求物理量的极限值,该法称为外推法。如强电解质稀溶液的摩尔电导率虽不能由实验直接测定,但可通过测定多个浓度较稀的溶液的摩尔电导率,再应用强电解质溶液理论处理实验数据,最后作图外推至浓度为0,即得到无限稀释摩尔电导率。

c. 作切线求函数的微商。在物理化学实验数据处理中常用到从曲线的斜率求函数微商的方法。如测得不同浓度溶液的表面张力 σ 后,在表面张力-浓度曲线上作切线,由某浓度 c 时曲线切线的斜率求得该浓度时表面张力随浓度的变化率 $\partial\sigma/\partial c$ [即函数 $\sigma=f(c)$ 的微商],然后由 Gibbs 吸附等温式求得该浓度时的吸附量。

d. 求经验公式中的常数。若函数式的自变量与因变量呈直线关系或经函数变换后呈直线关系,则可用作图法求出函数式中的常数。如上述 Arrhenius 方程中的频率因子 A ,可由 $\ln k-1/T$ 直线图的截距求得,活化能 E_a 可由斜率求得(一定温度下,指定反应体系的活化能为常数)。

e. 求函数的极值点或转折点。在物理化学实验数据处理中,常采用作图法求函数的极值点和转折点。如二元恒沸混合物的最低和最高恒沸点及其组成的测定及蛋白质溶液的等电点的确定均用该法。

(3) 数学方程法 实验数据绘成曲线后,经数学回归可求出自变量与因变量间的相互关系,这种方法称为数学方程法。该法表述明确而直观,便于微分和积分处理及求内插值。如求直线方程的截距与斜率、曲线方程的系数与指数等。

① 求数学方程的一般方法 当测量数据的自变量与因变量函数关系不明确时,可按如下步骤求得其数学关系式: a. 确定自变量和因变量,绘制曲线; b. 将所得曲线形状与已知函数的曲线形状比较; c. 根据比较结果,应用坐标变换法,重新作图,使原曲线线性化; d. 计算线性方程的常数; e. 若曲线无法线性化,可将原函数表示为自变量的多项式,即 $y=a+bx+cx^2+dx^3+\dots$ 的形式,再应用测量数据进行数学拟合,求各常数项,多项式方次的多少,以结果满足实验误差要求为准。

② 求直线方程常数的方法 求直线方程常数的方法通常有三种。a. 图解法。用实验数据在直角坐标纸上作图,若得一直线,即可用线性方程表示。其常数项可由下述方法求得:将直线延长,交于 x 轴或 y 轴,直接读取相应的截距值;在直线上取两点,求得斜率和截距;为减少计算误差,一般在直线的两端附近选取两点为宜; b. 最小二乘法。该法处理的最佳结果使标准误差最小,残差(数学方程计算值与测量值之差)的平方和也最小。该法计算虽较麻烦,但结果可靠; c. 数学极值法。用该法可获得计算公式中的常数项。

③ 计算机处理法 随着计算机的普及和各种应用软件(Excel 和 Word 等)的出现,很多实验可用计算机进行参数控制、数据采集和处理(包括曲线绘制、数学方程回归等)。已开发出不少带微机的物理化学实验仪器,如用于溶解焓变测定、燃烧焓变测定和凝固点降低法测定摩尔质量等。

第二章 实验测试技术

第一节 热量测试技术

热是体系与环境之间能量交换的一种形式，即在一定时间内以热流形式进行的能量交换。测量一定条件下热效应的大小及其对时间的函数关系，对科学研究和生产实践均有重要意义。通过程序控温技术，如差热分析（DTA）、差动（或称差示）量热扫描（DSC）及热脱附（TPD）等，是一种非等温的实验方法，可连续记录待测体系的某些性质随时间或温度的变化关系，反映体系在各平衡态时的信息，提供各平衡态之间转变的动力学信息。热量测试也称量热。

一、量热方法

“量热”通常包括物质计量和热量测定两大部分。热效应大小与参比态以及体系本身的压力、温度、体积等状态有关。故热量的测定必须标明各种有关参数，以便比较。热量测定一般在标准状态或某一特定状态下进行测定。

热量计，旧称量热计，按测量原理分为补偿式和温差式两大类，按工作方式又可分为恒温、环境恒温和绝热三种。①恒温。 $T_{\text{体}} = T_{\text{环}} = \text{定值}$ ，热阻 $R_{\text{热}} \rightarrow 0$ ；②环境恒温。 $T_{\text{体}} = f(t)$ ， $T_{\text{环}} = \text{定值}$ ， $R_{\text{热}}$ 有一定值；③绝热。 $T_{\text{体}} = T_{\text{环}} = f(t)$ ， $R_{\text{热}} \rightarrow \infty$ 。

（1）恒温的含义 把体系处于一个热容量很大的恒温环境中，设两者之间的热导率非常大，其间的热阻 $R_{\text{热}}$ 趋于零，则体系与环境的热交换可在瞬间完成。因此，发生热效应的体系和环境的温度相等， $T_{\text{体}} = T_{\text{环}} = \text{定值}$ 。

实际上，环境需要相变或电补偿效应予以补偿才有可能抵消体系传导出来的热效应。热效应的大小恰好可以通过补偿的能量计算出来。在理想条件下，体系温度 $T_{\text{体}}$ 和环境温度 $T_{\text{环}}$ 应不随时间和空间而异。实际测量中，体系、测温元件、介质、加热或冷却元件之间的差异及滞后是必然存在的。所谓“恒温”，只是温度变化的幅度可以忽略而已。尽管如此，恒温量热在热化学测量中占有重要的地位。

（2）环境恒温 环境恒温就是在环境温度恒定的条件下来测量体系温度变化的情况。此处的环境，通常是一个恒温浴、相变浴或金属恒温块。在燃烧焐变测量实验中所用到的氧弹热量计尽管没有恒温浴，但可认为它是以室温夹套作为环境的。故可将其视为环境恒温测量方式的情况。 $T_{\text{环}}$ 不变， $T_{\text{体}}$ 是时间的函数；体系与环境间的热阻有一定值，热交换以合理速率通过热阻进行，热流大小只是环境与体系温度差的函数，实际上只是 $T_{\text{体}}$ 的线性函数。

热损失（或称“热漏”），在量热实验中是引起误差的重要因素。环境恒温测量方法没有必要将热量损失减至最小。重要的是，在一定温差时的热漏情况应有较好的再现性，以便通过标定予以校正。当然，热漏过分严重，必将降低热量计的灵敏度。

（3）绝热 理想的绝热状态是被测体系与环境之间无热量交换。若热效应过程极为迅

速,在整个测定中来不及进行热交换;或体系与环境的隔热效果极好,热阻无限大,都可视为绝热过程。然而,这两种方法在实际使用中都难以实现。较为可行的方法是,让环境温度随体系温度改变,两者始终保持一致,即

$$T_{\text{体}} = T_{\text{环}} = f(t) \quad (2-1)$$

若被测体系与环境的接触面很大,或体系温度变化过于急剧,则因传热过快或环境补偿滞后,将引起较大误差。通常绝热测量适于热效应变化较慢的过程。在扫描量热中,热效应 Q 的数值可通过测定补偿电功来计算。

二、热量计的测量原理

1. 补偿式量热

将研究体系置于热量计中,热效应将引起体系温度的变化,补偿式量热方法是以热流形式及时、连续地给予补偿,使体系温度得以保持恒定。常用方法是利用相变潜热和电-热或电-冷效应。

(1) 相变补偿量热法 若将一反应体系置于冰水浴中,其热效应将使部分冰融化或使部分水凝固。只要知道冰的单位质量融化焓变,再测得冰水转变的质量,就可求得热效应的数值。这是一种最简单的冰热量计,它简单易行,灵敏度和准确度都较高,热损失小。然而,热效应是处于相变温度这一特定条件下发生的,应用有一定局限性。

(2) 电效应补偿量热法 对于一个吸热的化学或物理变化,可将体系置于一液体介质中,利用电热效应对其补偿,使介质温度保持恒定。这类量热计的工作原理与恒温水浴相似:由测温系统将测得值与设定值比较后,反馈给控温系统。其不同点在于,加热器所消耗的电功可由电压 U 、电流 I 和时间 t 的精确测定求得。如不考虑体系介质与外界的热交换,

则该变化过程的焓变 ΔH 为: $\Delta H = Q_p = \int U(t)I(t)dt$ 。介质温度可按需要设定,温度波动

可用高灵敏度的温度计测定。电量的测量精度远高于温度的测量精度,只要介质恒温良好,焓变的测定值就准确可靠。而介质与外界的热交换、搅拌介质所产生的热量及其他干扰因素都可由空白实验校正。

对于放热效应,必须使用电制冷元件,利用 Peltier 效应来补偿。但电冷效应补偿热量计不常见。

2. 温差式量热

热量计中产生的热效应,在只导致热量计温度变化的情况下,其热量可用不同时间 t 或不同位置 x_i 的温度差来表示:

$$\Delta T = T(t_1) - T(t_2) \text{ 或 } \Delta T = T(x_1) - T(x_2) \quad (2-2)$$

(1) 时间温差测量法 氧弹热量计就是根据温度随时间变化的原理设计的。热效应:

$$Q_V = C_{\text{计}} \cdot \Delta T \quad (2-3)$$

式中, $C_{\text{计}}$ 为热量计的热容,它包括构成热量计的各部件、工作介质以及研究体系本身。 $C_{\text{计}}$ 与测量时的温度甚至与热效应所造成的温差 ΔT 有关。热量计与环境水夹套也存在热交换(即“热漏”)。故 $C_{\text{计}}$ 必须用已知热效应值的标准物质,或用电能能在相近的实验条件下进行标定,再以雷诺(Reynolds)作图法予以修正。

(2) 位置温差测量法 体系的热效应以一定的热流形式向热量计或周围环境散热。同时测量两个位置的温度 $T(x_1)$ 和 $T(x_2)$,由其温差对时间积分可求得热量:

$$Q = K \int \Delta T(t) dt \quad (2-4)$$

式中, K 为仪器常数, 由标定求得。图 2-1 为管式液-液反应的流动式热量计测定反应热的示意图。设处于相同温度 $T(x_1)$ 的两个反应物连续流入反应管, 混合后起反应并伴有热效应。设在 x_2 处其反应已全部完成。一定时间后, 反应管与周围环境的热交换达稳态, ΔT 亦将恒定。 $\Delta T(x)$ 与反应热 Q 成正比, 其比例系数 K 须经标定得到。

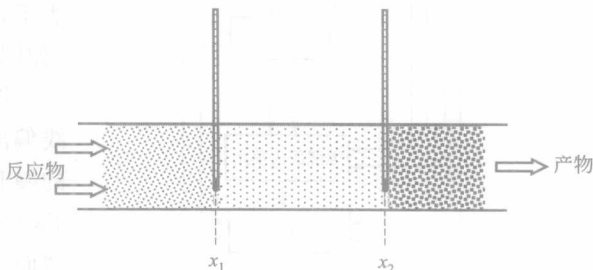


图 2-1 流动式热量计测定反应热的示意图

(3) 空白、标定及其他 为提高热量测定结果的可靠性, 要在与实验操作条件完全一致的情况下做空白试验, 以校正由搅拌、热导、热漏等因素带来的影响。

在较精密的测量中, 为避免外界条件波动的影响, 常设计一个作为参比的量热容器, 与测量容器组成双体式结构。参比容器的工作条件尽量与测量容器一致。热效应的测量是以两者的温度差为基础的。故热量计可看成是一个用于比较热效应的仪器。实验中仪器常数常采用已知反应热的化学反应或精确测量的电能作为标定基础。电补偿恒温 and 绝热测量方法就是直接以电能来度量热效应的, 通过电压和电流强度随时间变化的情况, 用专用微处理机积分求得消耗的电功, 将其与体系热量变化相联系。

三、热分析方法

1. 差热分析和差示扫描量热法

(1) 概述 熔融、升华或晶型转变及化学反应等变化过程总是伴随吸热或放热的。伴随这种变化过程的热效应与时间或温度呈函数关系, 这是差热分析和差示扫描量热法的基础。利用这些热分析方法还可测定固体样品的热容、纯度及提供绘制相图的信息和动力学数据。

国际热分析联合会对热分析所下的定义是: 在程序控制温度的条件下, 测量物质的物理性质与温度之间关系的一类技术, 只讨论程序升温时物质的焓变与温度的关系, 不涉及程序降温或其他控温形式及升温时其他物理性质的变化及测量。

选取一种对热稳定的物质作为参比物, 将其与待测样品一同置于加热炉内, 以一定速率 β 使温度升高。则 t 时刻温度 T 与起始温度 T_0 的关系为:

$$T = T_0 + \beta dt \quad (2-5)$$

当体系达一定温度时, 试样发生变化, 伴随的热效应使体系温度偏离控制程序。放热过程, 体系的焓减小, $\Delta H < 0$, 样品温度偏高; 吸热过程体系的 $\Delta H > 0$, 样品温度偏低。研究样品与惰性参比物的温度差与时间或温度关系的技术称为差热分析 (differential thermal analysis, DTA) (其工作原理及装置如图 2-2 和图 2-3 所示)。若以电能对 ΔH 进行补偿, 通过样品和惰性参比物在相同温度下所需热流的差值来测定这些过程的焓变, 称为功率补偿型差示扫描量热技术 (differential scanning calorimetry, DSC) (工作原理如图 2-4 所示)。由补偿的电功率 P 可求算热流差:

$$P = \frac{dQ_{\text{样}}}{dt} - \frac{dQ_{\text{参}}}{dt} = \frac{dH}{dt} \quad (2-6)$$

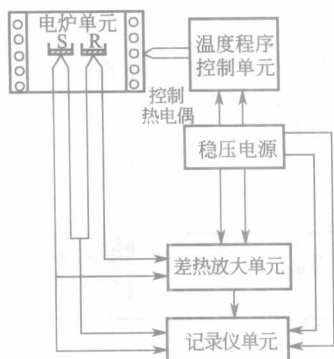


图 2-2 差热分析 (DTA) 装置工作原理

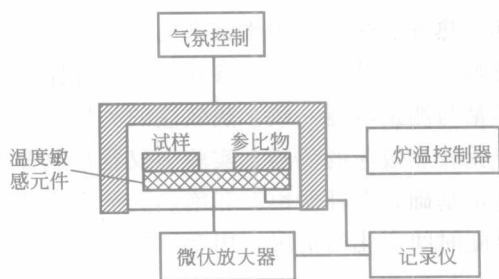


图 2-3 差热分析 (DTA) 装置简图

另一个用于补偿试样和惰性参比物之间的温差。为提高灵敏度, DSC 所用样品容器与电热丝紧密接触, 目前最高使用温度只能达到 750°C 。DTA 一般可用到 1600°C 的高温, 最高可达 2400°C 。热分析技术已广泛用于石油产品、高聚物、金属、络合物、冶金、生物体系、医药等有机和无机化合物, 已成为研究有关问题的有力工具。但从 DSC 得到的实验数据比从 DTA 得到的更为定量和便于进行理论解释。功率补偿式 DSC 的工作原理如图 2-6 所示。

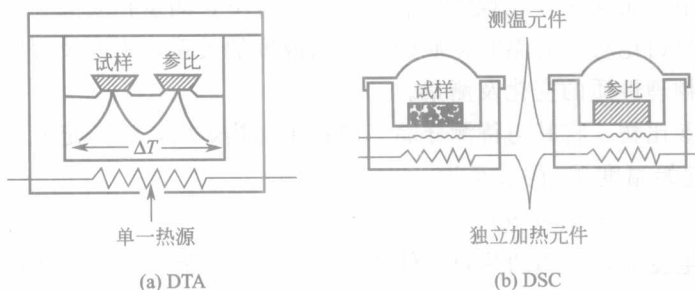


图 2-4 DTA 和 DSC 加热元件示意图

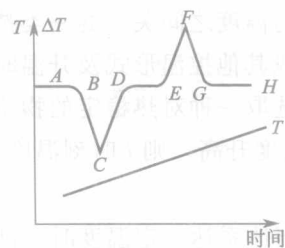


图 2-5 测试样的 DSC 曲线

(3) 主要影响因素 热分析是一种动态技术, 许多因素会对所得到的曲线有明显影响。实验条件的变化, 不仅会改变峰的温度, 有时甚至连峰形及峰的个数都有影响。故热分析必须严格控制实验条件, 而且在表述结果时还应对实验条件作详细说明。

① 温度的标定 热分析曲线是以温度作变量的。为了正确表述过程变化的温度, 须对仪器标示的温度值加以标定。国际热分析联合会确定了 14 种标准物质, 用于热分析仪的温度标定。标定方法是: 在所需温度范围内, 选取几种标准物质, 测定其熔点或晶型转变点的

样品与参比物之间的热流之差等于单位时间内样品的焓变。按惯例, 在 DTA 曲线上, 放热效应使样品温度高于参比物, 以向上的峰表示; DSC 曲线因焓减小而以峰顶向下表示 (如图 2-5 所示)。

图 2-5 中 $T_{\text{始}}$ (T_A) 表示热效应开始, 曲线偏离基线, 该温度称为起始温度, 不对称峰的峰顶位置由两侧最大斜率外延交点决定; $T_{\text{终}}$ (T_D 、 T_G) 表示过程结束, 称终止温度。然而, 国际热分析联合会规定, 用峰前缘上斜率最大的一点作切线与外延基线的交点 $T_{\text{延}}$ (T_B 、 T_E) 作为表征某一特定变化过程的温度, 并将 T_E 命名为外延起始温度。实验证明, $T_{\text{延}}$ (T_B 、 T_E) 受操作条件影响最小, 它与其他方法求得的结果也较一致。

(2) 仪器工作原理 经典 DTA 常用一金属块作为样品保持器, 以确保样品和参比物处于相同的加热条件。DSC 的主要特点是试样和参比物各有独立的加热元件和测温元件, 并由两个系统进行监控: 一个用于控制升温速率, 另一个用于补偿试样和惰性参比物之间的温差。