

物 理 化 学 实 验

臧瑾光 主编

北京理工大学出版社

(京)新登字 149 号

内 容 简 介

本书讲述了物理化学实验的目的和要求,误差计算、数据处理及表达;物理化学实验中常用的 19 种仪器的原理及使用方法,包括化学热力学、化学动力学、电化学、表面和胶体化学的 26 个基础实验。书后附有物理化学中常用的物理量的 SI 新定义及其单位和部分常用数据。

本书全面贯彻量和单位的国家标准(GB 3102.8-93),重视基本知识及实验技术。本书可作为工科院校化工类专业教材,也可供理科及高等师范院校有关系科参考使用。

物 理 化 学 实 验

臧瑾光 主编

*

北京理工大学出版社出版发行

各地新华书店经售

北京地质印刷厂印刷

*

787×1092 毫米 32 开本 12 印张 266 千字

1995 年 2 月第 1 版 1995 年 2 月第 1 次印刷

ISBN 7-81013-972-X/O·101

印数 1-2000 册 定价 10.00 元

前 言

本书是在北京理工大学物理化学教研室历届物理化学实验讲义基础上,编写而成的。根据多年的教学实践经验,并参考国内外有关资料,对原讲义进行了修改和充实。本书全部采用了 SI 单位,贯彻了 1993 年修订的“中华人民共和国国家标准”(GB 3102.8—93)。在编写中重视基本知识与基本实验技术,它们是物理化学实验课的基础,同时又注意介绍新资料和引入先进技术(如计算机在物理化学实验中的应用等)。在实验内容方面,所选编的实验既全面体现教学大纲要求,又不需昂贵仪器设备,且尽量注意其实用性。因此,本书是基础物理化学实验课的适用教材。

本书分四个部分:绪论;Ⅰ. 基本知识及基本实验技术;Ⅱ. 基础实验;Ⅲ 附录。

绪论中讲述了物理化学实验的目的和要求。Ⅰ. 基本知识及基本实验技术中介绍了物理化学实验中常用的误差计算、数据处理、数据的表达方法、温标等基本知识,可作讲座内容。基本实验技术介绍了物理化学实验中常用的 19 种仪器的原理及测试技术(或制备方法),介绍每种仪器及测试技术前,均写有具体教学要求,可选有关部分,作为学生基本实验技术训练内容,也可作仪器使用或某些制备的参考。Ⅱ. 基础实验包括化学热力学、化学动力学、电化学、表面和胶体化学四个方面的 26 个实验,可根据教学大纲选作部分,其余可作学生自选实验内容。每个实验有注意事项、思考题及参考资料,部分实验附有计算机数据处理的参考程序。这些是从多年来实验

• 1 •

教学的实践中积累而得,可帮助学生独立完成实验。Ⅲ 附录中介绍了 SI 单位制及国家标准(GB 3102 8-93)中部分物理化学中常用的量和单位、部分常用数据表和有关统计计算的数据表。

本书由臧瑾光主编,参加编写人员有陈俊南(绪论、部分基本知识、实验 I-18、I-19)、周名华(实验 I-6、I-21)、庞志成(实验 I-18、I-24)、刘佐才(实验 I-3)、臧瑾光(其余部分的编写和负责统稿)。计算机程序由黄小钟和郑传明提供。全部插图由房文伟描绘和整理。全书由李学同教授审阅。在编写过程中得到刘天和教授及教研室同志的帮助和支持,在此一并表示衷心的感谢。

由于水平有限,时间仓促,错漏之处在所难免,恳请读者不吝指正。

编 者

1994 年 6 月

目 录

绪 论	(1)
I. 基本知识及基本实验技术	(4)
I-1 误差与数据处理	(4)
I-2 物理化学实验数据的表达方法	(37)
I-3 温标和常用温度计	(47)
I-4 福廷(Fortin)式气压计及大气压读数校正	(55)
I-5 液柱差压计及其校正	(63)
I-6 水银温度计的校正	(66)
I-7 贝克曼温度计及温差测定	(72)
I-8 热电偶温度计的使用及校正	(75)
I-9 温度的控制——恒温槽控温	(80)
I-10 电导仪及溶液电导的测定	(86)
I-11 UJ-21 型高阻直流电位差计及 电动势、电流、电阻的测定	(93)
I-12 自动平衡记录仪	(105)
I-13 酸度计及溶液 pH 值的测定	(108)
I-14 阿贝(Abbe)折光仪及折射率测定	(117)
I-15 旋光仪及旋光角测定	(123)
I-16 722 型光栅分光光度计及溶液吸光度测定	(131)
I-17 接触角的测定	(138)
I-18 固、液体密度的测定	(144)
I-19 几种常用电极的制备及使用	(150)
I-20 盐桥的制备方法	(157)
I-21 高压钢瓶的安全使用	(159)
I-22 真空泵的使用与维护	(162)

II. 基础实验	(168)
化学热力学	(168)
II-1 硫酸铜水合焓的测定	(168)
II-2 差热分析	(175)
II-3 凝固点降低法测定摩尔质量	(182)
II-4 完全互溶二元系统气-液平衡相图的测绘	(187)
II-5 二元固-液平衡相图的测绘	(193)
II-6 液体饱和蒸气压测定	(199)
II-7 平衡常数的测定	(208)
II-8 配合物组成和稳定常数的测定	(214)
II-9 偏摩尔体积的测定	(221)
化学动力学	(232)
II-10 蔗糖转化反应动力学	(232)
II-11 乙酸乙酯皂化反应动力学	(241)
II-12 催化剂对过氧化氢分解速率的影响	(251)
电化学	(255)
II-13 电池电动势的测定及其应用 ——溶液 pH 值和溶液活度的测定	(255)
II-14 电动势法测定化学反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$	(264)
II-15 希托夫(Hittorf)法测定离子的迁移数	(270)
II-16 洛吉(Lodge)界面移动法测定 离子的迁移数	(278)
II-17 电导法测定难溶盐溶解度	(282)
II-18 氢电极充电曲线的测定	(287)
表面与胶体化学	(293)
II-19 沉降分析法测定颗粒度分布	(293)
II-20 表面张力与浓度关系 (滴体积分法测定表面张力)	(302)

Ⅱ—21	溶液表面吸附的测定	(312)
Ⅱ—22	表面张力与温度关系 (毛细管升高法测定表面张力)	(319)
Ⅱ—23	溶液吸附法测定固体物质的比表面	(325)
Ⅱ—24	电泳	(331)
Ⅱ—25	HLB 值的测定	(337)
Ⅱ—26	表面活性剂临界胶束浓度(CMC)的测定	(343)
 Ⅲ. 附 录		
Ⅲ—1	关于国际单位制	(348)
Ⅲ—2	物理化学中部分常用的量和单位 (国标 GB 3102 8—93)	(353)
Ⅲ—3	部分常用数据表	(357)
Ⅲ—4	正态分布表	(370)
Ⅲ—5	t 分布表	(372)
Ⅲ—6	极差检验法舍弃无效测量的 t_1 的临界值	(373)
Ⅲ—7	格拉布斯(Garubbs)检验法 G 的临界值表	(374)

绪 论

物理化学实验是化学实验科学的重要分支,它通过物理的实验方法、研究体系的物理化学性质与化学反应间的关系,从而获得规律性的认识。

一、物理化学实验课的目的和任务

物理化学实验课是一门独立的课程,是继普通物理、无机化学、分析化学和有机化学等前修实验课之后的一门综合基础化学实验课。其基本方法和技能是化学工作者必须掌握的研究方法和基本功。基础物理化学实验课的任务是使学生初步掌握物理化学实验的研究方法和技能。

1 物理化学实验课的教学目的

(1) 把能力的培养放在首位。能力是认识事物、运用知识与技能解决实际问题的本领。在物理化学实验中要培养的能力有:

① 逻辑思维能力和创造力。要求学生勤于思考,善于分析、对比、综合、归纳得出实验结果,不断提高思维逻辑性,发挥创造力。

② 自学能力。自学教材、参考资料、仪器说明书,并能阅读文献,使用工具书等,有获取新知识和资料的能力。

③ 进行初步科学研究的能力。在进行一定数量的物理化学实验基础上,针对研究对象,查阅资料,拟定实验方案,选用配套仪器进行实验研究工作,并能对实验数据及结果作出正确分析、判断,为毕业论文和科学实验工作打下基础。

(2) 加强作风和意识的培养。要求学生用辩证唯物主义方法,仔细观察、客观记录实验现象和数据;培养学生严谨的科学态度和认真细致的工作作风;培养学生的质量意识、效益意识和全局观点。

(3) 加深对物理化学基本概念和原理的理解,培养理论与实践相结合的良好学风。

2. 实验中的几个阶段

(1) 基本知识讲座和基本实验技术的训练。

(2) 安排在第二阶段的每个实验,必须明确实验目的,实验中仔细观察,正确记录,独立完成实验。重点要求正确处理实验数据和作图,撰写好实验报告。

(3) 安排在第三阶段的每个实验,在第二阶段的基础上,重点要求对实验结果进行误差分析,写好报告中的讨论部分。

(4) 综合性设计性实验。要求从查阅文献入手,设计实验方案,合理选配仪器,独立完成实验,以论文形式撰写报告。正确使用量和单位的国家标准。

二、物理化学实验各环节的基本要求

1 预习

认真仔细阅读教材及有关资料。明确实验目的,并在掌握实验所依据的基本原理、实验方法及了解所使用仪器的基础上,在实验记录本上写出预习提纲,包括:实验名称,简要原理,操作要点,注意事项,数据记录格式。在实验前交教师检查预习情况。

2. 实验

进实验室必须遵守实验室规则和操作规程。经教师质疑后,认为达到预习要求才能进行实验。实验中仔细观察,客观

记录数据。原始数据不能涂改,不能用铅笔或红笔记录,不能记在纸片上。实验结束,数据经教师检查后,才能拆卸实验装置。最后将原始数据登记在实验室指定的记录本上。整理、清洁仪器及实验台。

3. 撰写报告

培养学生正确、有效的表达能力。能正确表达、分析、归纳、总结实验结果,并加深对原理和实验设计的理解。因此,完成实验后要独立写出实验报告,内容包括:目的、简要原理、仪器装置及试剂、步骤(操作要点)、数据处理和讨论。

目的、原理及操作要点要用自己的语言简要叙述。操作要点中要注意实验条件。

数据处理应在明了原理、方法步骤及计算公式的基础上,列出原始数据、所用文献数据、计算公式,注意有效数字及量 and 单位的国家标准,仔细进行运算、作图、列表等,得出结果。

讨论:对实验现象、结果进行分析和解释,并进行误差分析写出实验的心得体会,对实验的改进意见等。

I. 基本知识及基本实验技术

I — 1 误差与数据处理

对一个实验工作者,不仅要能精细地从事实验工作,而且还要能正确地表达实验结果。一个被测物理量,若不说明其测量的可靠性,该数据的价值是不大的。物理化学实验一般是在一定条件下,测量体系的一种或几种物理量后,用计算或作图的方法得到所需结果。实践证明,一切直接或间接测量的量都存在误差。研究实验误差与数据处理的主要目的是:(1) 在一定条件下得到更接近于真实值的最佳测量结果,(2) 确定结果的不确定程度(分散程度);(3) 合理选择实验仪器、条件和方法,以期用最短时间、最低成本得到合理的预期结果。可见,实验测量中的误差问题十分重要,缺乏误差的概念,在测量过程中有一定盲目性,不可能得到合理结果。

一、基本概念

1 准确度与精密度

准确度:表示测量值与真值的符合程度。即测量的正确性或可靠性。误差越小,准确度越高。

精密度:表示测量值对最佳值(即平均值)的偏离程度。偶然误差越小,精密度越高。

测量结果的精密度高,并不一定准确度高,但准确度高,精密度一定高。因此考察一个实验方法的好坏,更重要的是要看准确度。

2. 误差与偏差

误差是指测量值与真值之差；偏差是指测量值与平均值（或标称值）之差。通常是以国家标准仪表，如标准温度计、标准米尺、标准砝码等作为求取真值的仪器，以高一级校正过的仪器多次测量所得的算术平均值或文献、手册上公认的值作为真值。真值可表示为：

$$a = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} \quad (1-1-1)$$

x_i 表示用高一级校正过仪器第 i 次测量的结果， $\bar{x}$ 为一组测量数据的算术平均值。这里的误差是指直接测量值的误差，还有间接测量的误差将在后面介绍。

3. 误差的分类

(1) 系统误差：在相同条件下，多次测量某一物理量，测量误差的绝对值和符号保持恒定，或条件改变时，误差按一定规律变化的误差称为系统误差。

根据其特点，系统误差又可分为不变系统误差和可变系统误差。前者指在同一条件下多次测量某一物理量，其符号和绝对值大小恒定不变的误差，它是因仪器、方法不尽完善、试剂不纯、标准量不准、个人的习惯等因素造成的误差。后者是随测量值不同或条件变化，误差的绝对值和符号按某一确定规律变化的误差，它可归结为某一因素或某几个因素的函数。由于变化规律不同，又可分为线性系统误差、周期性系统误差和复杂规律系统误差。

系统误差不具抵偿性，不能用增多测量次数来消除，只能通过仪器、方法的校准或通过不同人用不同方法、仪器进行测量，彼此核对，找出原因，取得合理结果。这类误差不是数据

处理研究的主要对象。

(2) 偶然误差:在系统误差、粗大误差消除的情况下测定某物理量时,以不可预知方式变化的测量误差称随机误差或偶然误差。该类误差虽然不能消除和估计出来,但它服从统计规律。误差值的大小及正、负的出现由几率决定,结果的可靠性与测量次数有关,随测量次数的无限增多,误差的算术平均值将趋于零,使测量结果的算术平均值接近真值。意即偶然误差具抵偿性。即

$$a = \bar{x}_n = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (I-1-2)$$

当进行有限次测量时,所得平均值为最佳值。

$$\text{最佳值} = \bar{x}_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (I-1-3)$$

偶然误差是数据统计处理研究的主要对象。

(3) 粗大误差(过失误差):粗大误差是一种与事实不符的误差,是因实验者的过失或因实验条件突变等引起的,在测量中精心操作是可以避免的。一旦出现,可通过对坏值的判断而剔除。

4. 测量结果的正确记录和有效数字

一物理量的数值,不仅反映出量的大小,而且还反映了数据的可靠程度,反映了实验方法和所用仪器的精确程度。如 $(20.0 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 是普通温度计测量的,而 $(20.00 \pm 0.02)^\circ\text{C}$ 则是用1/10精确度的温度计测量的。可见物理量的每一位数都是有实际意义的。有效数字的位数表明了测量精度,它包括测量中的几位可靠数字和最后估计的一位可疑数字。又如 $(102.23 \pm 0.01)\text{g}$ 是用台称称量的, $(12745 \pm 0.0004)\text{g}$ 是用二级分析天平称量的,它们都是五位有效数字,前者末位数

“3”是可疑的,后者末位数“5”是可疑的,但可疑范围不同。物理化学实验中一些常用仪器的估计精确度将列在后面。若不了解测量精确度,一般认为最后一位数字的不确定范围为 ± 3 。

有效数字的概念在记录、计算数据时很重要。下面对其表示法、运算规则作一简单介绍。

(1) 有效数字的表示法:

① 误差(平均误差和标准误差)一般只有一位有效数字,至多不超过二位。

② 任何一物理量的数据,其有效数字的最后一位数,在位数上应与误差的最后一位划齐。如记成 1.27 ± 0.01 是正确的,若记成 1.271 ± 0.01 或 1.3 ± 0.01 都是错误的。前者夸大了、后者缩小了结果的精确度。又如某物理量的误差为 ± 3 ,记成 138 ± 3 是正确的,若记成 138.3 ± 3 或 138.3 ± 3.0 都是错误的。

③ 为了明确地表明有效数字,一般常用指数表示法。如下列数据都是四位有效数字:

1234, 0.1234, 0.0001234, 1234000

对中间二个数据,因表示小数位置的“0”不是有效数字,不难判断为四位有效数字,但最后一个数据其后面三个“0”究竟是表示有效数字,还是标志小数点位置则无法判定,若用指数表示为 1.234×10^3 , 1.234×10^{-1} , 1.234×10^{-4} , 1.234×10^6 则很清楚,写成 1.234×10^6 表示四位有效数字,若写成 1.2340×10^6 则表示五位有效数字。可见,有效数字位数越多,数值的精度也越高。

④ 有效数字的位数与十进位制的变换无关。如 $(1.27 \pm 0.01)\text{m}$ 和 $(127 \pm 1)\text{cm}$ 完全反映同一情况,都是 0.8% 的相对误差。

(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 6 入,5 成双”原则。即欲保留的末位有效数字的后面第一位数字为 4 或小于 4 时,则弃去,若为 6 或大于 6 时则在前一位(即有效数字的末位)加上 1,若等于 5 时,如前一位数字为奇数则加上 1(即成“双”),如前一位数字为偶数,则舍弃不计。

② 在加减运算时,各数值小数点后所取位数,以其中最少者为准。例如:

$$\begin{array}{rcl} 0.12 & & 0.12 \\ 12.232 & \text{改写成} & 12.23 \\ 1.5685 & & 1.57 \end{array}$$

③ 乘除运算时,所得积或商的有效数字,应以各值中有效数字位数最少的值为标准,如

$$\frac{0.151 \times 24.63}{1.80367} = ? \quad \text{应计算如下.}$$

$$\frac{0.151 \times 24.6}{1.80} = 0.206 = 2.06 \times 10^{-1}$$

④ 在作对数运算时,对数尾数的位数应与真数的有效数字相同或多一位。

⑤ 如数值的首位大于 8,则有效数字的总位数可多算一位。例如 8.95 虽只有三位有效数字,但在运算时可当作四位有效数字。

⑥ 计算式中的常数(如 π 、 e)和乘子(如 $\sqrt{2}$)以及取自手册的常数,均按需要取有效数字的位数。

在作复杂运算时,中间步骤涉及数值的位数,按上述规则多取一位,这可避免多次四舍六入造成误差积累对结果的较大影响,但最后应保留其应有的位数。

5. 总体(Population)和样本(Sample)

(1) 总体(又称母体):总体是指我们所研究对象的全体或所研究对象的某种特性的全体。如我们要测定一大堆矿石的成份,这堆矿石就是一个总体;如要确定这堆矿石的含铬量,则“含铬量”的总体是将该堆矿石用同样方法、在同样条件下进行分析测定的全部测定数据的平均值。显然,测定结果的总体是由无限个测定结果的数据组成。要得到总体结果,在实际工作中是不可能的、不现实的。

(2) 样本:在实际工作中是从研究对象中取出一个单位体(一份试样)或一个单位量(如 1g 矿石)来进行研究,该单位体或单位量称为一个“个体”。从总体中取出若干个符合条件的个体的总和称为“样本”。例如从矿石的总体中取出若干份试样进行铬含量测定,测定值为 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, 则 $x_1 \sim x_n$ 就是样本。一个样本所包含的个体(试样)的数目称为样本的大小或样本容量 n , 当 $n > 30$ 时,称为大样本; $n < 30$ 时,称为小样本。在实际应用中,当 $n > 30$ 时,即视为无限个“个体”称为总体;当 $n < 30$ 时,称为样本。

实验测定工作的目的是要知道总体的情况,而一般实际的实验测定是用样本来研究。如何用样本来表征总体及其可靠程度如何,需要用数理统计方法。

二、误差及偏差的表示

(1) 绝对误差及绝对偏差

绝对误差 $E_i = \text{测量值 } x_i - \text{真值 } a$ (1-1-4)

绝对偏差 $d_i = \text{测量值 } x_i - \text{平均值 } \bar{x}$ (1-1-5)

算术平均值 $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ (n 为测量次数)

在实际测量中,真值很难确切知道,在运算中常用 $\bar{x}$ 代替 a 求绝对偏差。

绝对误差及绝对偏差还可有下列表示法:

(1) 平均误差及偏差

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \quad (1-1-6)$$

测量结果表示为 $x \pm \delta$

(2) 标准误差(偏差)

$$\text{总体标准偏差 } \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n}} \quad (\text{其中 } n > 30) \quad (1-1-7)$$

$$\text{样本标准偏差 } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (\text{其中 } n < 30) \quad (1-1-8)$$

标准偏差对一组测量中较大或较小误(偏)差感觉比较灵敏,它是表示精密度的较好方法,且意义明确,在现代科学中广为采用。测量结果表示为 $x \pm \sigma$ 或 $x \pm s$ 。

(3) 或然误差(概率误差)以 p 表示

或然误差的意义是:在一组测量中,不计正负号,误差大于 p 的测量值与小于 p 的测量值各占测量次数的 50%,即误差落在 $-p$ 与 $+p$ 之间的测量次数占总测量次数的一半。或然误差 p 与 δ 、 σ 的关系如下:

误差	σ	p	δ
δ	0.7989	1.1829	1.0000
σ	1.0000	1.4826	1.2533
p	0.6745	1.0000	0.8454