

高等学校教材

物理化学实验

(第三版)

成都科学技术大学物理化学教研室

罗澄源 等编

高等教育出版社

内容简介

本书系根据 1984 年出版的《物理化学实验》(第二版)修订而成。共有教学实验 38 个,且每个实验都附有教学讨论、选作课题和实际应用三个栏目。内容包括:误差及数据处理,热力学,电化学,动力学,分散体系的性质,分子的电性和磁性,物性测定,以及一些较新实验仪器的使用等。全书采用法定计量单位。

本书除供高等工科院校化学、化工专业教学使用外,亦可供有关教学和科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 罗澄源等编.—3 版.—北京:高等教育出版社,2002 重印
高等学校教材
ISBN 7 - 04 - 003690 - 8

. 物... . 罗... . 物理化学 - 实验 - 高等学校 -
教材 . 064 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 01113 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 64054588
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800 - 810 - 0598
邮政编码	100011	网 址	http: www.hep.edu.cn
总 机	010 - 82028899		http: www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷	高等教育出版社印刷厂		
开 本	850 × 1168 1 32	版 次	1979 年 2 月第 1 版 1991 年 7 月第 3 版
印 张	11	印 次	2003 年 5 月第 11 次印刷
字 数	260 000	定 价	10. 70 元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

第三版修订说明

1 本书第二版共有 44 个教学实验。这次修订共删去 9 个、新增 3 个、彻底改写 7 个,其余实验和附录都作了不同程度的修改和补充。修订后的第三版共有教学实验 38 个,附录 16 个,附表 19 个。

2 实验说明书的内容重新作了调整和补充。删去了原每个实验的记录表格,必要的表格只在数据处理栏中作为示例列出。每个实验都增加了教学讨论、选作课题和实际应用三个栏目,内容涉及有关教学法的建议,实验意义和有关原理的进一步阐述,利用本实验的仪器和方法可进一步完成的选作课题,以及为开阔学生视野而列举的有关实验技术的应用等。

3 近年来计算机在实验研究工作中已获得广泛应用。本书列举了两个实例,对计算程序进行了描述和说明,以便于在教学中采用。然而,最好的方法是让学生对个别实验自己编写计算程序,以使其所学的计算机知识得以巩固和应用。

4 参加本书修订和实验工作的有罗澄源、甘斯祚、杨贻祥、吴锡祥、向惟汉、刘华、卫永祉、吴则贤等同志。朱立勋同志在制作教学仪器方面作了不少工作。

5 本书由浙江大学物理化学教研室的同志负责审稿。他们对本书提出了许多宝贵意见,我们表示衷心感谢。

编 者

1989 年 10 月于成都科技大学

第二版前言

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容易被忽视或训练不足,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的实际情况,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
基本概念	1
误差分析	8
实验数据处理	14
二、实验部分	24
热力学	24
实验一 摩尔质量的测定(Victor Meyer 法)	24
实验二 燃烧热的测定	29
实验三 溶解热的测定	38
实验四 氨基甲酸铵的分解平衡	47
实验五 液体的饱和蒸气压	52
实验六 铈() - 乙醇络合物组成及生成常数	56
实验七 凝固点降低法测定摩尔质量	60
实验八 沸点升高法测定摩尔质量	64
实验九 二元液系相图	68
实验十 二组分合金相图	73
实验十一 三组分液 - 液体系相图	78
实验十二 差热分析和热重分析	84
实验十三 色谱法测无限稀活度系数	92
电化学	99
实验十四 电解质溶液的电导	99
实验十五 电动势的测定及应用	103
实验十六 氟离子选择电极测氢氟酸电离常数	110
实验十七 阳极极化曲线的测定	115
实验十八 阴极极化曲线的测定	120
动力学	126
实验十九 蔗糖水解	126

实验二十	过氧化氢的催化分解	130
实验二十一	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	136
实验二十二	“碘钟”反应	146
实验二十三	甲酸氧化动力学	150
实验二十四	离子交换动力学	156
实验二十五	丙酮溴化反应	161
实验二十六	环己烯气相热分解	167
实验二十七	催化剂的制备及其活性和选择性的测定	172
	分散体系的性质	178
实验二十八	沉降分析	178
实验二十九	溶胶和乳状液的制备及其性质的试验	185
	分子的电性和磁性	193
实验三十	介电常数与分子偶极矩	193
实验三十一	磁化率的测定	199
	物性测定	205
实验三十二	液体粘度和密度的测定	205
实验三十三	液体比热容的测定	214
实验三十四	表面张力的测定	218
实验三十五	液体导热系数的测定	232
实验三十六	扩散系数的测定	237
实验三十七	固体比表面的测定——BET 容量法	243
实验三十八	固体比表面的测定——色谱法	250
三、附录		255
附录一	温度控制	255
	恒温槽	255
	电炉温度控制	259
附录二	玻璃液体温度计	261
	汞温度计	261
	贝克曼温度计	265
附录三	热电偶和电阻温度计	266
	热电偶的分类	267

	铠装热电偶	268
	热电偶的使用	269
	热电偶的检定	270
	金属电阻温度计	271
	热敏电阻温度计及恒灵敏度测温电桥	271
附录四	氧蒸气压温度计	274
附录五	气压计和负压传感器	277
	气压计的读数修正	277
	气压计的构造和使用	278
	负压传感器	280
附录六	真空技术	281
	真空的产生	281
	真空的测量	284
	真空系统的操作	287
附录七	交流电桥及电导仪	290
	电解质溶液的电阻	290
	交流电桥和电导池	290
	电导仪	295
附录八	电位差计和数字电压表	296
	UJ1 型电位差计	296
	标准电池和检流计	299
	桥式电位差计	301
	电子电位差计	303
	数字电压表	304
附录九	pH 计	305
附录十	旋光计	310
附录十一	阿贝折光计	313
附录十二	分光光度计	317
	72 型光电分光光度计	317
	721 型光电分光光度计	319
	光纤探头式比色计	319

附录十三	常用参考电极的制备	320
	甘汞电极	320
	氯化银电极	322
附录十四	汞和水的纯化	323
	汞的纯化	323
	水的纯化	324
附录十五	气体钢瓶和减压阀	326
附录十六	固体物质真密度及假密度的测定	328
四、	常用数据表	331
表 1	国际原子量表	331
表 2	国际单位制的基本单位	333
表 3	国际单位制中具有专用名称的导出单位	333
表 4	力单位换算	333
表 5	压力单位换算	334
表 6	能量单位换算	334
表 7	用于构成十进倍数和分数单位的词头	334
表 8	常用物理常数	335
表 9	水的表面张力($\text{m N} \cdot \text{m}^{-1}$)	335
表 10	水的饱和蒸气压	336
表 11	水的绝对粘度($\text{m Pa} \cdot \text{s}$)	336
表 12	水的折射率(钠光)	337
表 13	不同温度下液体的密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	337
表 14	一些液体的蒸气压	338
表 15	标准电极电势	338
表 16	强电解质活度系数(25)	339
表 17	无限稀释离子摩尔电导($10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$)	340
表 18	原子折射度 R_D ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	340
表 19	镍铬 - 镍硅(镍铬 - 镍铝)热电偶的热电热(m V) 分度号 EU - 2,自由端温度为 0	341

一、误差及数据处理

· 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,温度计未经校正,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。正如原子量总不是单用一种方法确定的。

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什么原因的, 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 偏离的程度。精密度则指测量结果的再现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 $25.2 \pm$

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入文献手册的公认值。

0.2。另一支温度计的最小分度是 0.1，多次测量的平均结果是 25.18 ± 0.02 。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，就可以说测量的再现性高，测量的技术是精密的。因此，精密度一词包括了测量值的再现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 ，则可得到图 1 所示的曲线。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

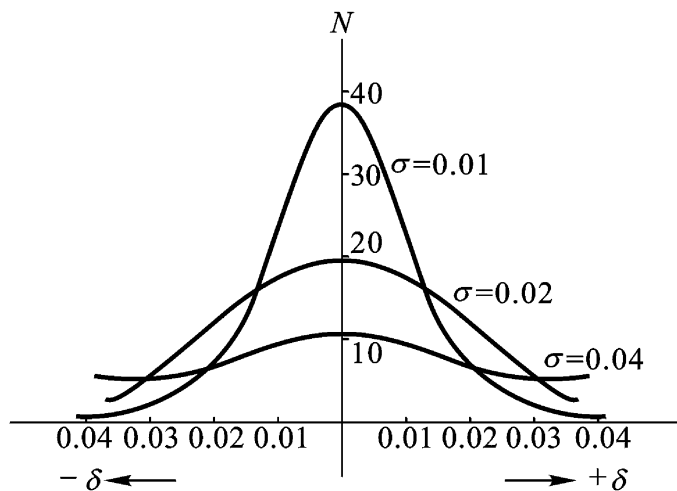


图 1 偶然误差正态分布曲线

次测量的结果。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

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

除此之外,我们也经常采用平均误差 ε 来评定测量精度,即

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

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 ε , 然后算出可疑观测值与平均值的偏差 d , 如果

$$d \geq 4\varepsilon$$

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。

还须注意舍弃的数据值不能大于数据总数的五分之一。当一数据的值与另一或更多的数据相同时,也不能舍弃。

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。如被舍数是 5,则对其前一位数采取“奇进偶舍”的方法。

(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:

0.12		0.12
1.2232	舍去多余数字后	1.223
+ 1.5683		+ 1.57
		1.392

(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。

$$\begin{aligned} \text{例如: } \frac{0.552 \times (82.52 + 4.4)}{662 - 642}^{\frac{1}{2}} &= \frac{0.552 \times 86.9}{20}^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{0.55 \times 87}{20}^{\frac{1}{2}} = 1.5 \end{aligned}$$

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 $x_1 = 1001.77 \pm 0.033$

$$x_2 = 237.464 \pm 0.127$$

$$x_3 = 123.357 \pm 8.78$$

化整结果 $x_1 = 1001.77 \pm 0.03$

$$x_2 = 237.46 \pm 0.13$$

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

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。

(7) 计算式中的常数如 π 、 e 及乘子如 2 , $\frac{1}{2}$ 和一些取自手册的常数, 可以按需要取有效数字, 例如当计算式中有效数字最低者

是三位,则上述常数取三位或四位即可。

(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。

· 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。例如气化法测液体摩尔质量时,常采用理想气体公式 $M = \frac{WRT}{pV}$ 来计算结果,因此,摩尔质量 M 是各直接测得的 W 、 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 $\pm 0.0002\text{g}$, 50 ml 滴定管是 $\pm 0.02\text{ ml}$, 贝克曼温度计是 ± 0.002 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 ± 1 ,而测温用的温度计的精度是 ± 0.1 ,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