



# 目 录

- I. 绪论
- 一、物理化学实验的目的和要求
- 二、实验数据的误差分析和数据处理
- II. 实验
- A. 热力学
- 实验一 恒温水浴的组装及其性能测试
- 实验二 氨基甲酸氨分解反应平衡常数测定
- 实验三 双液系的气-液平衡相图
- 实验四 燃烧热的测定
- 实验五 纯液体饱和蒸汽压的测定
- 实验六 凝固点降低法测定摩尔质量

- 实验七 差热分析
- 实验八 溶解热的测定
- 实验九 二组份固-液相图测绘
- 实验十 液相平衡
- **B. 电化学**
- 实验十一 电动势的测定及应用
- 实验十二 电导法求难溶盐的溶解度
- 实验十三 碳钢在碳酸铵溶液中阳极极化曲线的测定

- 实验十四 电导率法测定醋酸电离常数
- 实验十五 强电解质极限摩尔电导率的测定
- 实验十六 希托夫法测定离子的迁移数
- **C. 动力学**
- 实验十七 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数
- 实验十八 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数和反应活化能
- 实验十九 丙酮碘化反应速率方程的确定

- 实验二十 酵母蔗糖酶KM值的测定
- 实验二十一 量气法测定过氧化氢催化分解反应速率系数
- **D. 胶体和表面化学**
- 实验二十二 最大泡压法测定溶液的表面张力
- 实验二十三 粘度法测定水溶性高聚物的相对分子量.
- 实验二十四  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的及电泳
- 实验二十五 固液吸附法测定比表面

- E. 物质结构
- 实验二十六 络合物磁化率的测定
- 实验二十七 溶液法测定极性分子的偶极矩
- III. 仪器
- 仪器一 WZZ-2A数显自动旋光仪
- 仪器二 DDS-11A电导率仪
- 仪器三 SDC-III数字电位差综合测试仪.
- 仪器四 WLS 数字恒流电源

- 仪器五 阿贝折光仪
- 仪器六 差热分析仪
- 仪器七 KWL-08 可控升降温电炉
- 仪器八 SWKY数字控温仪
- 仪器九 贝克曼温度计
- 仪器十 UV-9100 型紫外可见分光光度计操作步骤
- 仪器十一 HDY- I 恒电位仪
- 仪器十二 SWC-11C数字贝克曼温度计

- 仪器十三 SYP-II 玻璃恒温水浴
- 仪器十四 SWQ 智能数字恒温控制器系列
- 仪器十五 DP-A 精密数字压力计
- IV. 附录
- 附一 不同温度下水的表面张力  $\sigma$
- 附二 不同温度下乙醇的表面张力  $\sigma$



# I. 绪论

## 第一节 物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是化学实验的一个重要分支。它是借助于物理学的原理、技术和仪器，借助于数学运算工具来研究物质的物理化学性质和化学反应规律的一门学科。物理化学实验是化学系必修的基础实验课程，是继无机、有机、分析化学之后，在学生进入专业课程（或选修课）学习和做毕业论文之前的基础实验课。这一特定的或特殊的地位，使它起着承前启后的桥梁作用。学生在学习了先行课中大量感性认识的实验材料之后，需要在认识上有个飞跃，上升到理性认识的高度。

物理化学实验教学的任务就是通过进一步严格的、定量的实验研究物质的物理化学性质和化学反应规律，使学生既要具备坚实的实验基础，又要具有初步的研究能力，实现学生由学习知识技能到进行科学研究的初步转变。

物理化学实验既是主要使用精密仪器进行实验的一门实践性很强的课程，又是重演“发现”化学反应基本规律的一门理论性很强的课程。它不仅要求学生自己动手组合安排和正确使用仪器，而且要求学生设计实验，对实验结果作出理论分析和讨论。本课程的这一特点决定了学生在学习中必须手脑并用，以培养较强的动手能力和分析综合的思维能力，提高智能水平。

# 物理化学实验的目的

1. 使学生了解物理化学实验的基本实验方法和实验技术，学会通用仪器的操作，培养学生的动手能力。
2. 通过实验操作、现象观察和数据处理，锻练学生分析问题、解决问题的能力。
3. 加深对物理化学基本原理的理解，给学生提供理论联系实际和理论应用于实践的机会。
4. 培养学生勤奋学习，求真，求实，勤俭节约的优良品德和科学精神。

# 物理化学实验的基本任务

物理化学实验作为一门必修的独立的基本实验课，其基本任务是：

- (1) 使学生初步了解物理化学的研究方法，掌握物理化学的基本实验技术和技能。帮助学生理解和运用理论知识，巩固并加深对物理化学基本原理和概念的理解，培养理论联系实际的作风。
- (2) 学会重要的物理化学性能测定，熟悉物理化学实验现象的观察和记录、实验条件的判断和选择、实验数据的测量和处理、实验结果的分析 and 归纳等一套严谨的实验方法，培养逻辑思维能力。

(3) 通过一个一个的具体实验，了解和熟悉常用仪器的构造、原理及其使用方法，了解近代大型仪器的性能及其在生产、教学、科学研究中的应用，并为以后的工作、学习、科学研究打下坚实的基础。

# 学生要做到以下几点

① 课前预习实验。 预习是做好实验的关键，学生在实验前要充分预习，了解实验目的、原理、仪器使用方法和实验操作过程及其相互之间的关系，做到心中有数。在预习的基础上写出预习报告，其内容包括：实验目的和原理，简单的实验步骤，实验所需的仪器药品以及原始数据记录表格。

② 认真观察实验现象，积极思考，力求做到及时发现、分析和解决实验中出现的各种问题。如实规范地记录实验数据。记录实验数据和现象必须忠实、准确，不能随意涂抹数据，数据记录要表格化，字迹要整齐、清楚，保持一个良好的记录习惯是物理化学实验的基本要求之一。实验完毕，实验原始数据须经老师签字后，才可离开。



③ 正确书写实验报告。认真写出实验报告是本课程的基本训练。它将使学生在实验数据处理、作图、误差分析、问题归纳等方面得到训练和提高。实验报告的质量，在很大程度上反映了学生的实际水平和能力。学生应独立完成实验报告，并在下次实验前及时送指导教师批阅。实验报告的内容包括实验目的、简明原理、实验装置简图(有时可用方块图表示)、简单操作步骤、数据处理、结果讨论和思考题。数据处理应有原始数据记录表和计算结果表示表(有时二者可合二为一)，需要计算的数据必须列出算式，对于多组数据，可列出其中一组数据的算式。

作图时必须按本绪论中数据处理部分所要求的去做，实验报告的数据处理中不仅包括表格、作图和计算，还应有必要的文字叙述。例如：“所得数据列入××表”，“由表中数据作××～××图”等，以便使写出的报告更加清晰、明了，逻辑性强，便于批阅和留作以后参考。结果讨论应包括对实验现象的分析解释，查阅文献的情况，对实验结果误差的定性分析或定量计算，对实验的改进意见和做实验的心得体会等，这是锻炼学生分析问题的重要一环，应予以重视。

## 第二节 实验数据的误差分析和数据处理

由于实验方法和实验设备的不完善，周围环境的影响，以及人的观察力，测量程序等限制，实验观测值和真值之间，总是存在一定的差异。人们常用绝对误差、相对误差或有效数字来说明一个近似值的准确程度。为了评定实验数据的精确性或误差，认清误差的来源及其影响，需要对实验的误差进行分析和讨论。由此可以判定哪些因素是影响实验精确度的主要方面，从而在以后实验中，进一步改进实验方案，缩小实验观测值和真值之间的差值，提高实验的精确性。

# 一、误差的基本概念

测量是人类认识事物本质所不可缺少的手段。通过测量和实验能使人们对事物获得定量的概念和发现事物的规律性。科学上很多新的发现和突破都是以实验测量为基础的。测量就是用实验的方法，将被测物理量与所选用作为标准的同类量进行比较，从而确定它的大小。

# 1. 真值与平均值

真值是待测物理量客观存在的确定值，也称理论值或定义值。通常真值是无法测得的。若在实验中，测量的次数无限多时，根据误差的分布定律，正负误差的出现几率相等。再经过细致地消除系统误差，将测量值加以平均，可以获得非常接近于真值的数值。但是实际上实验测量的次数总是有限的。用有限测量值求得平均值只能是近似真值，常用的平均值有下列几种：

# (1) 算术平均值

算术平均值是最常见的一种平均值。设  $x_1$ 、 $x_2$ 、……、 $x_n$  为各次测量值， $n$  代表测量次数，则算术平均值为

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

(1—1)

## (2) 几何平均值

几何平均值是将一组n个测量值连乘并开n次方求得的平均值。即

$$\bar{x}_{几} = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdots x_n}$$

(1—2)

# (3) 均方根平均值

## 均方根平均值

$$\bar{x}_{\text{均}} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n}}$$

(1—3)



## (4) 对数平均值

在化学反应、热量和质量传递中，其分布曲线多具有对数的特性，在这种情况下表征平均值常用对数平均值。

设两个量 $x_1$ 、 $x_2$ ，其对数平均值

$$\bar{x}_{\text{对}} = \frac{x_1 - x_2}{\ln x_1 - \ln x_2} = \frac{x_1 - x_2}{\ln \frac{x_1}{x_2}}$$

(1—4)

应指出，变量的对数平均值总小于算术平均值。当  $x_1/x_2 \leq 2$  时，可以用算术平均值代替对数平均值。

当  $x_1/x_2=2$ ,  $\bar{x}_{\text{对}}=1.443$ ,  $\bar{x}=1.50$ ,  $(\bar{x}_{\text{对}} - \bar{x}) / \bar{x}_{\text{对}}$

$=4.2\%$ , 即  $x_1/x_2 \leq 2$ , 引起的误差不超过  $4.2\%$ 。

以上介绍各平均值的目的是要从一组测定值中找出最接近真值的那个值。在化工实验和科学研究中，数据的分布较多属于正态分布，所以通常采用算术平均值。

## 2. 误差的分类

根据误差的性质和产生的原因，一般分为三类：

(1) 系统误差 系统误差是指在测量和实验中未发觉或未确认的因素所引起的误差，而这些因素影响结果永远朝一个方向偏移，其大小及符号在同一组实验测定中完全相同，当实验条件一经确定，系统误差就获得一个客观上的恒定值。当改变实验条件时，就能发现系统误差的变化规律。

系统误差产生的原因：测量仪器不良，如刻度不准，仪表零点未校正或标准表本身存在偏差等；周围环境的改变，如温度、压力、湿度等偏离校准值；实验人员的习惯和偏向，如读数偏高或偏低等引起的误差。针对仪器的缺点、外界条件变化影响的大小、个人的偏向，待分别加以校正后，系统误差是可以清除的。

(2) 偶然误差 在已消除系统误差的一切量值的观测中，所测数据仍在末一位或末两位数字上有差别，而且它们的绝对值和符号的变化，时而大时而小，时正时负，没有确定的规律，这类误差称为偶然误差或随机误差。偶然误差产生的原因不明，因而无法控制和补偿。但是，倘若对某一量值作足够多次的等精度测量(量值)就会发现偶然误差完全服从统计规律，误差的大小或正负的出现完全由概率决定。因此，随着测量次数的增加，随机误差的算术平均值趋近于零，所以多次测量结果的算术平均值将更接近于真值。

(3) 过失误差 过失误差是一种显然与事实不符的误差，它往往是由于实验人员粗心大意、过度疲劳和操作不正确等原因引起的。此类误差无规则可寻，只要加强责任感、多方警惕、细心操作，过失误差是可以避免的。

### 3. 精密度、准确度和精确度

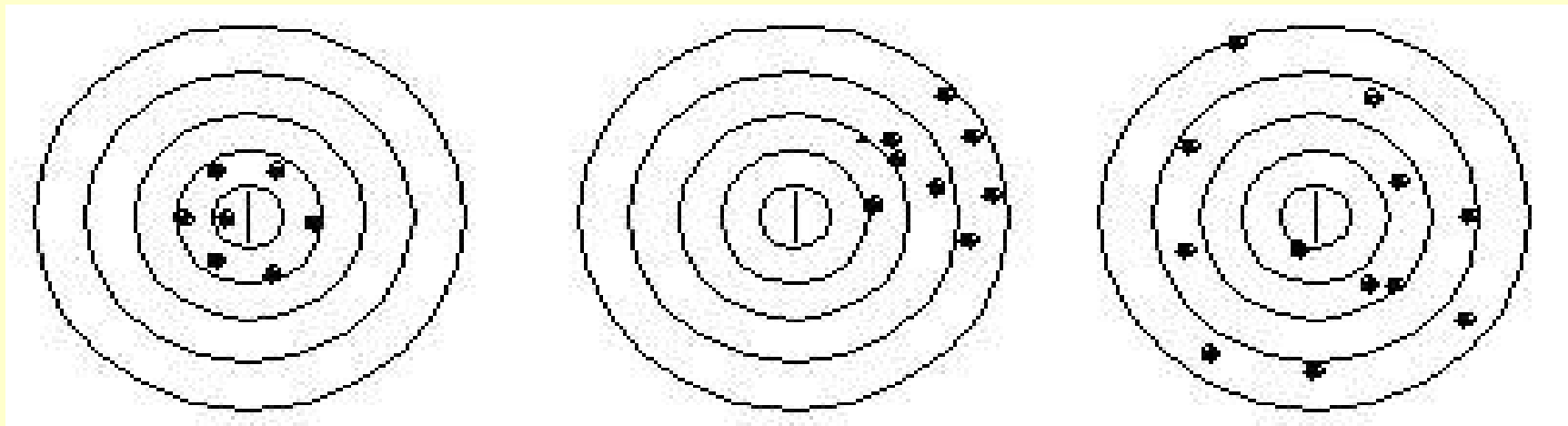
反映测量结果与真实值接近程度的量，称为精度（亦称精确度）。它与误差大小相对应，测量的精度越高，其测量误差就越小。“精度”应包括精密度和准确度两层含义。

（1）精密度：测量中所测得数值重现性的程度，称为精密度。它反映偶然误差的影响程度，精密度高就表示偶然误差小。

（2）准确度 测量值与真值的偏移程度，称为准确度。它反映系统误差的影响精度，准确度高就表示系统误差小。

(3) 精确度（精度） 它反映测量中所有系统误差和偶然误差综合的影响程度。在一组测量中，精密密度高的准确度不一定高，准确度高精密密度也不一定高，但精确度高，则精密密度和准确度都高。为了说明精密密度与准确度的区别，可用下述打靶子例子来说明。如图1-1所示。图1-1(a)中表示精密密度和准确度都很好，则精确度高；图1-1(b)表示精密密度很好，但准确度却不高；图1-1(c)表示精密密度与准确度都不好。





(a)

(b)

(c)

图 1-1 精密度和准确度的关系

## 4. 误差的表示方法

利用任何量具或仪器进行测量时，总存在误差，测量结果总不可能准确地等于被测量的真值，而只是它的近似值。测量的质量高低以测量精确度作指标，根据测量误差的大小来估计测量的精确度。测量结果的误差愈小，则认为测量就愈精确。

(1) 绝对误差 测量值 $X$ 和真值 $A_0$ 之差为绝对误差，通常称为误差。记为：

$$D = X - A_0$$

(1—5)

由于真值 $A_0$  一般无法求得，因而上式只有理论意义。常用高一级标准仪器的示值作为实际值 $A$ 以代替真值 $A_0$ 。由于高一级标准仪器存在较小的误差，因而 $A$ 不等于 $A_0$ ，但总比更接近于 $A_0$ 。 $X$ 与 $A$ 之差称为仪器的示值绝对误差。记为

$$d = X - A$$

(1—6)

与  $d$  相反的数称为修正值，记为

$$C = -d = A - X \quad (1-7)$$

通过检定，可以由高一级标准仪器给出被检仪器的修正值  $C$ 。利用修正值便可以求出该仪器的实际值  $A$ 。即

$$A = X + C \quad (1-8)$$

(2) 相对误差 衡量某一测量值的准确程度，一般用相对误差来表示。示值绝对误差与被测量的实际值的百分比值称为实际相对误差。记为

$$\delta_A = \frac{d}{A} \times 100 \% \quad (1-9)$$

以仪器的示值代替实际值的相对误差称为示值相对误差。记为

$$\delta_X = \frac{d}{X} \times 100 \% \quad (1-10)$$

一般来说，除了某些理论分析外，用示值相对误差较为适宜。

(3) 引用误差 为了计算和划分仪表精确度等级，提出引用误差概念。其定义为仪表示值的绝对误差与量程范围之比。

$$\delta_A = \frac{\text{示值绝对误差}}{\text{量程范围}} \times 100\% = \frac{d}{X_n} \times 100\% \quad (1-11)$$

- $d$  示值绝对误差；
- $X_n$  标尺上限值-标尺下限值。

(4) 算术平均误差 算术平均误差是各个测量点的误差的平均值。

$$\delta_{\text{平}} = \frac{\sum |d_i|}{n} \quad i=1, 2, \dots; n \quad (1-12)$$

$n$  — 测量次数;

$d_i$  — 为第  $i$  次测量的误差。

(5) 标准误差 标准误差亦称为均方根误差。其定义为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n}} \quad (1-13)$$

上式使用于无限测量的场合。实际测量工作中，测量次数是有限的，则改用下式

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} \quad (1-14)$$



标准误差不是一个具体的误差， $\sigma$  的大小只说明在一定条件下等精度测量集合所属的每一个观测值对其算术平均值的分散程度，如果  $\sigma$  的值愈小则说明每一次测量值对其算术平均值分散度就小，测量的精度就高，反之精度就低。

在化工原理实验中最常用的  $U$  形管压差计、转子流量计、秒表、量筒、电压等仪表原则上均取其最小刻度值为最大误差，而取其最小刻度值的一半作为绝对误差计算值。

# 5. 测量仪表精确度

测量仪表的精确等级是用最大引用误差（又称允许误差）来标明的。它等于仪表示值中的最大绝对误差与仪表的量程范围之比的百分数。

$$\delta_{rmax} = \frac{\text{最大示值绝对误差}}{\text{量程范围}} \times 100\% = \frac{d_{max}}{X_n} \times 100\% \quad (1-15)$$

式中： $\delta_{max}$ ——仪表的最大测量引用误差；  
 $d_{max}$ ——仪表示值的最大绝对误差；  
 $X_n$ ——标尺上限值—标尺下限值。

通常情况下是用标准仪表校验较低级的仪表。所以，最大示值绝对误差就是被校表与标准表之间的最大绝对误差。

测量仪表的精度等级是国家统一规定的，把允许误差中的百分号去掉，剩下的数字就称为仪表的精度等级。仪表的精度等级常以圆圈内的数字标明在仪表的面板上。例如某台压力计的允许误差为1.5%，这台压力计电工仪表的精度等级就是1.5，通常简称1.5级仪表。

仪表的精度等级为a，它表明仪表在正常工作条件下，其最大引用误差的绝对值  $\delta_{max}$  不能超过的界限，即

$$\delta_{n \max} = \frac{d_{\max}}{X_n} \times 100\% \leq a\%$$

(1—16)

由式(1-16)可知，在应用仪表进行测量时所能产生的最大绝对误差（简称误差限）为

$$d_{\max} \leq a\% \cdot X_n \quad (1-17)$$

而用仪表测量的最大值相对误差为

$$\delta_{n \max} = \frac{d_{\max}}{X_n} \leq a\% \cdot \frac{X_n}{X} \quad (1-18)$$

由上式可以看出，用只是仪表测量某一被测量所能产生的最大示值相对误差，不会超过仪表允许误差 $a\%$ 乘以仪表测量上限 $X_n$ 与测量值 $X$ 的比。在实际测量中为可靠起见，可用下式对仪表的测量误差进行估计，即

$$\delta_m = a\% \cdot \frac{X_n}{X} \quad (1-19)$$

在选用仪表时，应根据被测量值的大小，在满足被测量数值范围的前提下，尽可能选择量程小的仪表，并使测量值大于所选仪表满刻度的三分之二，即 $X > 2X_n/3$ 。这样就可以达到满足测量误差要求，又可以选择精度等级较低的测量仪表，从而降低仪表的成本。

## 二、有效数字及其运算规则

在科学与工程中，该用几位有效数字来表示测量或计算结果，总是以一定位数的数字来表示。不是说一个数值中小数点后面位数越多越准确。实验中从测量仪表上所读数值的位数是有限的，而取决于测量仪表的精度，其最后一位数字往往是仪表精度所决定的估计数字。即一般应读到测量仪表最小刻度的十分之一位。数值准确度大小由有效数字位数来决定。



# 1. 有效数字

一个数据，其中除了起定位作用的“0”外，其他数都是有效数字。如0.0037只有两位有效数字，而370.0则有四位有效数字。一般要求测试数据有效数字为4位。要注意有效数字不一直都是可靠数字。如测流体阻力所用的U形管压差计，最小刻度是1mm，但我们可以读到0.1mm，如342.4mmHg。又如二等标准温度计最小刻度为0.1℃，我们可以读到0.01℃，如15.16℃。此时有效数字为4位，而可靠数字只有三位，最后一位是不可靠的，称为可疑数字。记录测量数值时只保留一位可疑数字。

- 为了清楚地表示数值的精度，明确读出有效数字位数，常用指数的形式表示，即写成一个小数与相应10的整数幂的乘积。这种以10的整数幂来记数的方法称为科学记数法。
- 如 75200 有效数字为4位时，记为 $7.520 \times 10^5$
- 有效数字为3位时，记为 $7.52 \times 10^5$
- 有效数字为2位时，记为 $7.5 \times 10^5$
- 0.00478 有效数字为4位时，记为 $4.780 \times 10^{-3}$
- 有效数字为3位时，记为 $4.78 \times 10^{-3}$
- 有效数字为2位时，记为 $4.7 \times 10^{-3}$

## 2. 有效数字运算规则

- (1) 记录测量数值时，只保留一位可疑数字。
- (2) 当有效数字位数确定后，其余数字一律舍弃。舍弃办法是四舍六入，即末位有效数字后边第一位小于5，则舍弃不计；大于5则在前一位数上增1；等于5时，前一位为奇数，则进1为偶数，前一位为偶数，则舍弃不计。这种舍入原则可简述为：“小则舍，大则入，正好等于奇变偶”。如：保留4位有效数字： $3.71729 \rightarrow 3.717$ ：
  - $5.14285 \rightarrow 5.143$
  - $7.62356 \rightarrow 7.624$
  - $9.37656 \rightarrow 9.376$

- (3) 在加减计算中，各数所保留的位数，应与各数中小数点后位数最少的相同。例如将 24.65 0.0082 1.632 三个数字相加时，应写为  $24.65 + 0.01 + 1.63 = 26.29$ 。
- (4) 在乘除运算中，各数所保留的位数，以各数中有效数字位数最少的那个数为准；其结果的有效数字位数亦应与原来各数中有效数字最少的那个数字相同。

- 例如：
- $0.0121 \times 25.64 \times 1.05782$ 应写成  
 $0.0121 \times 25.64 \times 1.06 = 0.328$ 。上例说明，虽然这三个数的乘积为0.3281823，但只应取其积为0.328。
- （5）在对数计算中，所取对数位数应与真数有效数字位数相同。

### 三、误差的基本性质

- 在化工原理实验中通常直接测量或间接测量得到有关的参数数据，这些参数数据的可靠程度如何？如何提高其可靠性？因此，必须研究在给定条件下误差的基本性质和变化规律。

# 1. 误差的正态分布

- 如果测量数列中不包括系统误差和过失误差，从大量的实验中发现偶然误差的大小有如下几个特征：
  - （1）绝对值小的误差比绝对值大的误差出现的机会多，即误差的概率与误差的大小有关。这是误差的单峰性。
  - （2）绝对值相等的正误差或负误差出现的次数相当，即误差的概率相同。这是误差的对称性。

- (3) 极大的正误差或负误差出现的概率都非常小，即大的误差一般不会出现。这是误差的有界性。
- (4) 随着测量次数的增加，偶然误差的算术平均值趋近于零。这叫误差的低偿性。
- 根据上述的误差特征，可疑的出误差出现的概率分布图，如图1-2所示。图中横坐标表示偶然误差，纵坐标表示个误差出现的概率，图中曲线称为误差分布曲线，以 $y=f(x)$ 表示。



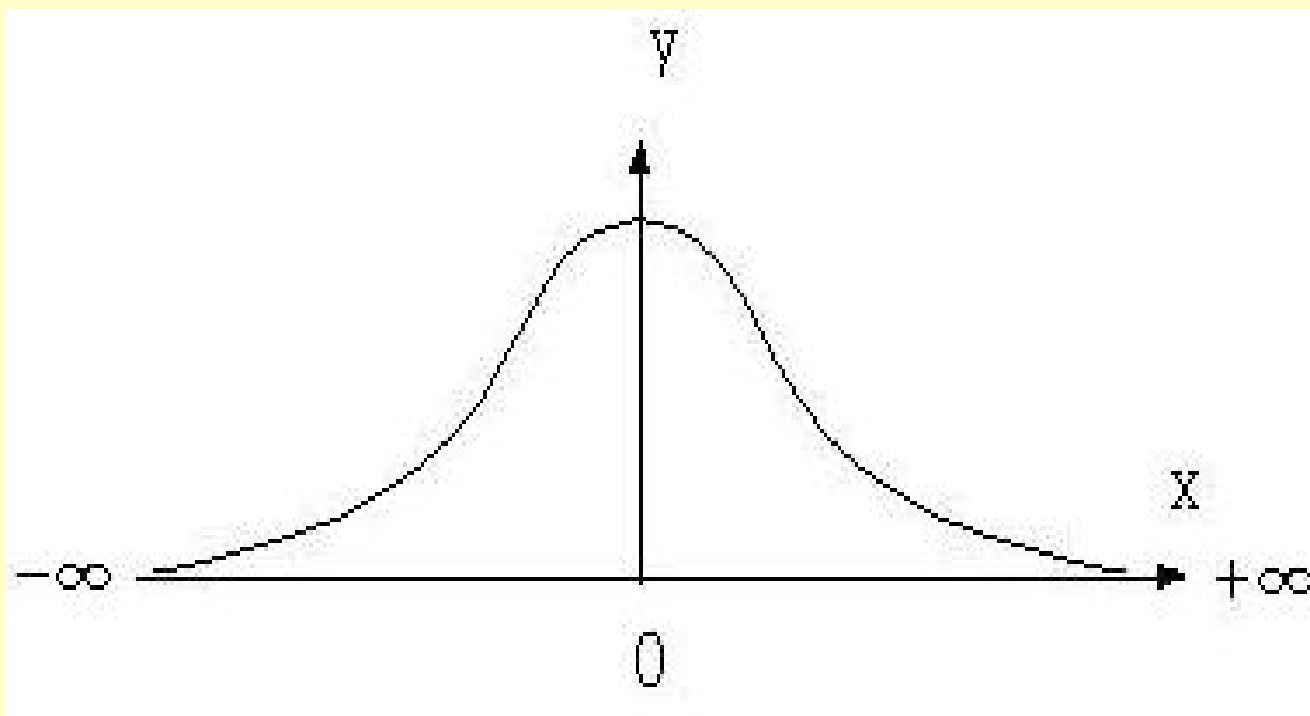


图 1-2 误差分布

- 其数学表达式有高斯提出，具体形式为：

- $$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (1-20)$$

- 或 
$$y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2} \quad (1-21)$$

- 上式称为高斯误差分布定律亦称为误差方程。式中  $\sigma$  为标准误差， $h$  为精确度指数， $\sigma$  和  $h$  的关系为
$$y = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \quad (1-22)$$
- 若误差按函数关系分布，则称为正态分布。 $\sigma$  越小，测量精度越高，分布曲线的峰越高切窄； $\sigma$  越大，分布曲线越平坦且越宽，如图1-3所示。由此可知， $\sigma$  越小，小误差占的比重越大，测量精度越高。反之，则大误差占的比重越大，测量精度越低。

- 若误差按函数关系分布，则称为正态分布。 $\sigma$  越小，测量精度越高，分布曲线的峰越高切窄； $\sigma$  越大，分布曲线越平坦且越宽，如图1-3所示。由此可知， $\sigma$  越小，小误差占的比重越大，测量精度越高。反之，则大误差占的比重越大，测量精度越低。

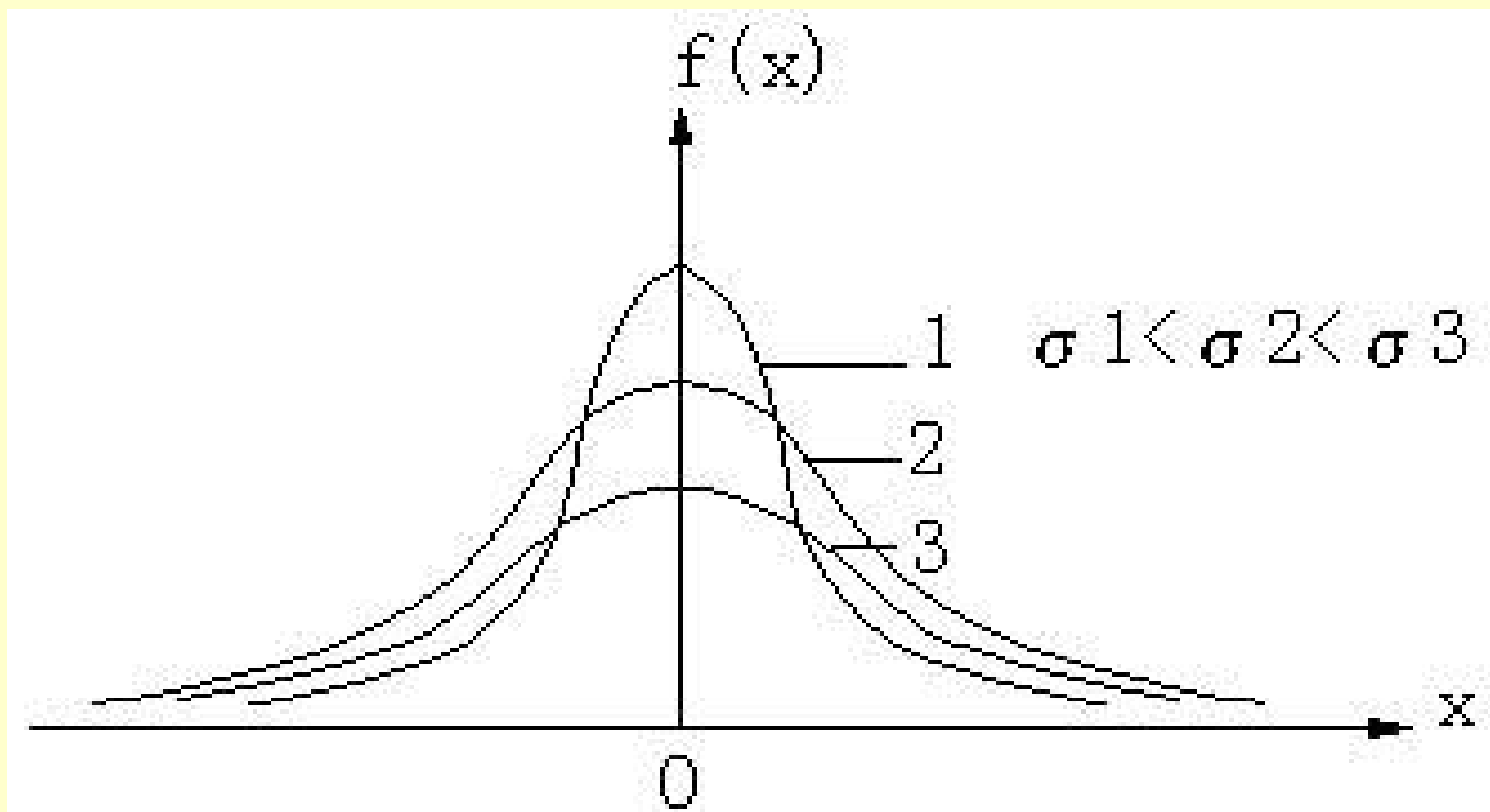


图1-3 不同  $\sigma$  的误差分布曲线

## 2. 测量集合的最佳值

- 在测量精度相同的情况下，测量一系列观测值 $M_1, M_2, \dots, M_n$ 所组成的测量集合，
- 假设其平均值为 $M_m$ ，则各次测量误差为
- $x_i = M_i - M_m, \quad i=1, 2 \dots n。$

- 当采用不同的方法计算平均值时，所得到误差值不同，误差出现的概率亦不同。若选取适当的计算方法，使误差最小，而概率最大，由此计算的平均值为最佳值。根据高斯分布定律，只有各点误差平方和最小，才能实现概率最大。这就是最小乘法值。由此可见，对于一组精度相同的观测值，采用算术平均得到的值是该组观测值的最佳值。

### 3.有限测量次数中标准误差 $\sigma$ 的计算

- 由误差基本概念知，误差是观测值和真值之差。在没有系统误差存在的情况下，以无限多次测量所得到的算术平均值为真值。当测量次数为有限时，所得到的算术平均值近似于真值，称最佳值。因此，观测值与真值之差不同于观测值与最佳值之差。



- 令真值为A，计算平均值为a，观测值为M，并令d=M-a， D=M-A， 则

- $d_1 = M_1 - a, \quad D_1 = M_1 - A$

- $d_2 = M_2 - a, \quad D_2 = M_2 - A$

.....

- $d_n = M_n - a, \quad D_n = M_n - A$

- $\sum d_i = \sum M_i - na \quad \sum D_i = \sum M_i - nA$

- 因为  $\sum M_i - na = 0 \quad \sum M_i = na$

- 代入  $\sum D_i = \sum M_i - nA$  中, 即得
- 
- $$a = A + \frac{\sum D_i}{n} \quad (1-23)$$

- 将式 (2—23) 式代入  $d_i = M_i - a$  中得
- 

$$d_i = (M_i - A) - \frac{\sum D_i}{n} = D_i - \frac{\sum D_i}{n} \quad (1-24)$$

- 将式 (2—24) 两边各平方得

- $$d_1^2 = D_1^2 - 2D_1 \frac{\sum D_i}{n} + \left(\frac{\sum D_i}{n}\right)^2$$

- $$d_2^2 = D_2^2 - 2D_2 \frac{\sum D_i}{n} + \left(\frac{\sum D_i}{n}\right)^2$$

- ..... ..

- $$d_n^2 = D_n^2 - 2D_n \frac{\sum D_i}{n} + \left(\frac{\sum D_i}{n}\right)^2$$

- 对*i*求和

$$\sum d_i^2 = \sum D_i^2 - 2 \frac{(\sum D_i)^2}{n} + n \left( \frac{\sum D_i}{n} \right)^2$$

因在测量中正负误差出现的机会相等，故将  $(\sum D_i)^2$  展开后， $D_1 \cdot D_2$ 、 $D_1 \cdot D_3 \dots$ ，为正为负的数目相等，彼此相消，故得

$$\sum d_i^2 = \sum D_i^2 - 2 \frac{\sum D_i^2}{n} + n \frac{\sum D_i^2}{n^2}$$

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

- 从上式可以看出，在有限测量次数中，自算数平均值计算的误差平方和永远小于自真值计算的误差平方和。根据标准误差的定义
- 

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum D_i^2}{n}}$$

- 式中  $\sum D_i^2$  代表观测次数为无限多时误差的平方和，故当观测次数有限时，

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

(1—25)

## 4. 可疑观测值的舍弃

- 由概率积分知，随机误差正态分布曲线下的全部积分，相当于全部误差同时出现的概率，
- 即

$$p = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = 1$$

(1—26)

- 若误差 $x$ 以标准误差 $\sigma$ 的倍数表示, 即 $x=t\sigma$ , 则在 $\pm t\sigma$ 范围内出现的概率为 $2\Phi(t)$ , 超出这个范围的概率为 $1-2\Phi(t)$ 。 $\Phi(t)$ 称为概率函数, 表示为

- $$\Phi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t e^{-\frac{t^2}{2}} dt$$

- (1—27)



- $2\Phi(t)$ 与 $t$ 的对应值在数学手册或专著中均附有此类积分表，读者需要时可自行查取。在使用积分表时，需已知 $t$ 值。由表1-1和图（1-4）给出几个典型及其相应的超出或不超出 $|x|$ 的概率。
- 由表1-1知，当 $t=3$ ,  $|x|=3\sigma$ 时，在370次观测中只有一次测量的误差超过 $3\sigma$ 范围。在有限次的观测中，一般测量次数不超过十次，可以认为误差大于 $3\sigma$ ，可能是由于过失误差或实验条件变化未被发觉等原因引起的。因此，凡是误差大于 $3\sigma$ 的数据点予以舍弃。这种判断可疑实验数据的原则称为 $3\sigma$ 准则。

## 表1-1 误差概率和出现次数

t	$ x =t\sigma$	不超出 $ x $ 的概率 $2\Phi(t)$	超出 $ x $ 的概率 $1-2\Phi(t)$	测量次数 n	超出 $ x $ 的测量次数
0.67	$0.67\sigma$	0.49714	0.50286	2	1
1	$1\sigma$	0.68269	0.31731	3	1
2	$2\sigma$	0.95450	0.04550	22	1
3	$3\sigma$	0.99730	0.00270	370	1
4	$4\sigma$	0.99991	0.00009	11111	1

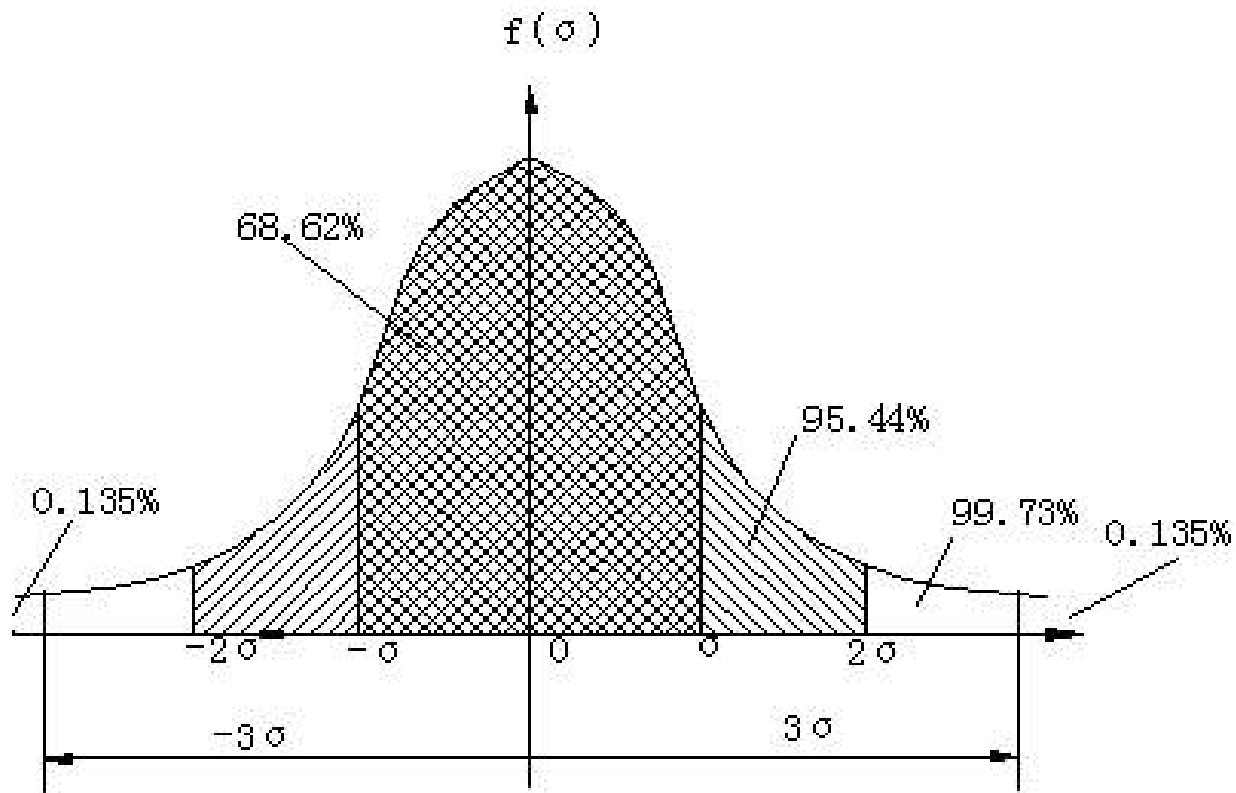


图 1-4 误差分布曲线的积分

## 5. 函数误差

- 上述讨论主要是直接测量的误差计算问题，但在许多场合下，往往涉及间接测量的变量，所谓间接测量是通过直接测量的量之间有一定的函数关系，并根据函数被测的量，如传热问题中的传热速率。因此，间接测量值就是直接测量得到的各个测量值的函数。其测量误差是各个测量值误差的函数。

- (1) 函数误差的一般形式 在间接测量中，一般为多元函数，而多元函数可用下式表示：
$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1-28)$$
- 式中  $y$ —间接测量值；
- $x_i$ —直接测量值。

$$\Delta y = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i$$

- 由台劳级数展开得

$$\Delta y = \frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2 + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \Delta x_n \quad (1-29)$$

或

$$\Delta y = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i$$

- 它的最大绝对误差为

$$\Delta y = \left| \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right| \quad (1-30)$$

- 式中

- $\frac{\partial f}{\partial x_i}$  — 误差传递系数;

- $\Delta x_i$  — 直接测量值的误差;

- $\Delta y$  — 间接测量值的最大绝对误差。

- 函数的相对误差  $\delta$  为

$$\delta = \frac{\Delta y}{y} = \frac{\partial f}{\partial x_1} \frac{\Delta x_1}{y} + \frac{\partial f}{\partial x_2} \frac{\Delta x_2}{y} + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \frac{\Delta x_n}{y}$$

$$= \frac{\partial f}{\partial x_1} \delta_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \delta_2 + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \delta_n$$

(1—31)



- (2) 某些函数误差的计算

- 函数 $y=x \pm z$ 绝对误差和相对误差

- 由于误差传递系数  $\frac{\partial f}{\partial x} = 1, \frac{\partial f}{\partial z} = \pm 1$

- , 则函数最大绝对误差

- 

- $\Delta y = \pm (|\Delta x| + |\Delta z|)$

- 

(1—32)

- 相对误差

- $$\delta_r = \frac{\Delta y}{y} = \pm \frac{|\Delta x| + |\Delta z|}{x + z} \quad (1-33)$$

- ②函数形式为  $y = K \frac{xz}{w}$  ,

- x、z、w为变量

- 误差传递系数为：

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{Kz}{w}$$

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \frac{Kx}{w}$$

$$\frac{\partial y}{\partial w} = -\frac{Kxz}{w^2}$$

- 函数的最大绝对误差为

$$\Delta y = \left| \frac{K_z}{w} \Delta x \right| + \left| \frac{K_x}{w} \Delta z \right| + \left| \frac{K_{xz}}{w^2} \Delta w \right|$$

(1—34)

- 函数的最大相对误差为

$$\delta_r = \frac{\Delta y}{y} = \left| \frac{\Delta x}{x} \right| + \left| \frac{\Delta z}{z} \right| + \left| \frac{\Delta w}{w} \right|$$

(1—35)

- 现将某些常用函数的最大绝对误差和相对误差列于表1—2中。
- **表1-2 某些函数的误差传递公式**
- 如下表：

函数式	误差传递公式	
	最大绝对误差 $\Delta y$	最大相对误差 $\delta_r$
$y = x_1 + x_2 + x_3$	$\Delta y = \pm( \Delta x_1  +  \Delta x_2  +  \Delta x_3 )$	$\delta_r = \Delta y / y$
$y = x_1 + x_2$	$\Delta y = \pm( \Delta x_1  +  \Delta x_2 )$	$\delta_r = \Delta y / y$
$y = x_1 x_2$	$\Delta y = \pm( x_1 \Delta x_2  +  x_2 \Delta x_1 )$	$\delta_r = \pm\left(\left \frac{\Delta x_1}{x_1} + \frac{\Delta x_2}{x_2}\right \right)$
$y = x_1 x_2 x_3$	$\Delta y = \pm( x_1 x_2 \Delta x_3  +  x_1 x_3 \Delta x_2  +  x_2 x_3 \Delta x_1 )$	$\delta_r = \pm\left(\left \frac{\Delta x_1}{x_1} + \frac{\Delta x_2}{x_2} + \frac{\Delta x_3}{x_3}\right \right)$
$y = x^n$	$\Delta y = \pm(nx^{n-1} \Delta x)$	$\delta_r = \pm\left(n \left \frac{\Delta x}{x}\right \right)$
$y = \sqrt[n]{x}$	$\Delta y = \pm\left(\frac{1}{n} x^{\frac{1-n}{n}} \Delta x\right)$	$\delta_r = \pm\left(\frac{1}{n} \left \frac{\Delta x}{x}\right \right)$
$y = x_1 / x_2$	$\Delta y = \pm\left(\frac{x_2 \Delta x_1 + x_1 \Delta x_2}{x_2^2}\right)$	$\delta_r = \pm\left(\left \frac{\Delta x_1}{x_1} + \frac{\Delta x_2}{x_2}\right \right)$
$y = cx$	$\Delta y = \pm c \Delta x $	$\delta_r = \pm\left(\left \frac{\Delta x}{x}\right \right)$

# 四、物化实验数据表达方法

- 1. 列表法
- 最常用的表是函数表，即自变量  $X$  与应变量  $Y$  间的一一对应关系。列表时应注意下列几点：
  - (a) 每个表应该有简明，达意，完整的名称。
  - (b) 表内自变量和相应的应变量应并列于同一横行中。
  - (c) 表内每一行或每一列的第一栏，应该写明变量的名称和单位。
  - (d) 表内自变量的数值应该依次递增或递减。
  - (e) 表内的数据应该化为最简单的形式表示。
  - (f) 每一行中数字应该整齐，位数和小数点要对齐。

## 2. 图解法

- 利用图形表达实验结果能直观地数据变化的规律和特点，并且可以利用图形求斜率，
- 截距和面积，可以对数据进一步进行处理，应用极为广泛。
- 要求用图解法解决的问题包括以下问题：
  - (a) 表达变量间的定量依赖关系，如工作曲线、校正曲线的绘制和应用。
  - (b) 外推法求测量范围外的函数值。



- (c) 图解微分包括用镜像法在曲线指定点上作出切线，计算此切线的斜率和用平行线法求出曲线段的切线，计算斜率。
- (d) 用图解积分法求出曲线下所包含的面积（利用图形求出定积分值）。
- (e) 求直线方程的斜率和截距

- (f) 求得函数的极值或转折点。
- (3) 数学方程式法
- 物化实验中直线方程具有特别重要的意义。确定直线方程常数，常用图解法和最小二乘法。后者给出的结果是最准确的。

# 五、对实验数据处理方法的要求

- 1. 用简单数学运算和图解法完成数据处理的实验：凝固点下降法测量分子量、恒温槽灵敏度曲线的测绘、燃烧热的测定、差热分析和界面移动法测迁移数等实验。
- 2. 用图解法求出直线方程常数完成数据处理的实验：液体饱和蒸汽压的测定、一级反应——蔗糖转化、二级反应——乙酸乙酯皂化、复杂反应——丙酮碘化等实验。
- 3. 用计算机完成数据处理的实验：偶极矩的测定 比表面测定——BET容量法。磁化率的测定、合成氨平衡常数的测定和气液色谱法测定无限稀活度系数等实验。

## II. 实验

- A. 热力学
- 实验四 燃烧热的测定
- 一、目的要求
- 1. 通过用氧弹热量计测定萘的燃烧热、明确燃烧热的定义；
- 2. 了解恒压燃烧热及恒容燃烧热的区别及相互关系；
- 3. 熟悉和掌握氧弹热量计的使用方法及量热实验技术。

- 二、基本原理

- 1. 燃烧热与量热

- 量热法是热力学中最基本的实验方法之一。在恒容或恒压条件下应用量热法可以测定恒容燃烧热 $Q_v$ 或恒压燃烧热 $Q_p$ 。根据热力学第一定律可知， $Q_v$ 等于体系内能变化 $\Delta U$ ； $Q_p$ 等于体系焓变 $\Delta H$ 。设反应前后气体物质视为理想气体，则 $Q_v$ 、 $Q_p$ 与 $\Delta u$ 、 $\Delta H$ 有如下关系：

- $$\Delta H = \Delta U + \Delta(pv) \quad (1)$$

- $$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (2)$$

- 式中， $\Delta n$ 为反应前后气体物质的物质的量之差；R为气体常数；T为反应时热力学温度。
- 测量热效应的仪器称为热量计，热量计的种类很多，本实验所用氧弹热量计是一种环境恒温式的热量计。
- 2. 氧弹式热量计
- 氧弹热量计测量热效应的基本原理是能量守恒定律。待测样品在恒容的氧弹中完全燃烧所释放的热使氧弹及其周围的介质（含相关部件）的温度升高。测量燃烧前后介质的温度变化值，便可求算该样品的恒容燃烧热。

- 计算关系式如下：

$$\frac{W_{\text{样}}}{M_{\text{样}}} Q_{v,\text{样}} - Q_{v,\text{Fe}} \cdot m_{\text{Fe}} = W_{\text{计}} \cdot \Delta T$$

- 式中， $W_{\text{样}}$ 、 $M_{\text{样}}$ 、 $Q_{v,\text{样}}$ 分别为样品的质量，摩尔质量及恒容燃烧热； $Q_{v,\text{Fe}}$ 、 $m_{\text{Fe}}$ 分别为点火铁丝的恒容燃烧热及质量； $W_{\text{计}}$ 为热量计当量； $\Delta T$ 为燃烧前后介质的温度变化值。 $W_{\text{计}}$ 的意义是表示样品燃烧后使热量计（包括介质）温度升高 1 °C 所需要放出的热量。 $W_{\text{计}}$ 通常用恒容燃烧热已知的标准物质来标定。本实验标定用的标准物质为纯净的苯甲酸。

- 为保证样品完全燃烧，氧弹中必须充以高压氧气或其他氧化剂，氧弹应有很好的密封性能，耐高压耐腐蚀。氧弹放置在一个与室温一致的恒温套壳中。盛水桶与套壳之间有亮度抛光的挡板，以减少热辐射和空气对流。
- 测定粉末样品时，必须将样品压成片状，以免充气时冲散样品，或者在燃烧时飞散，造成燃烧不完全



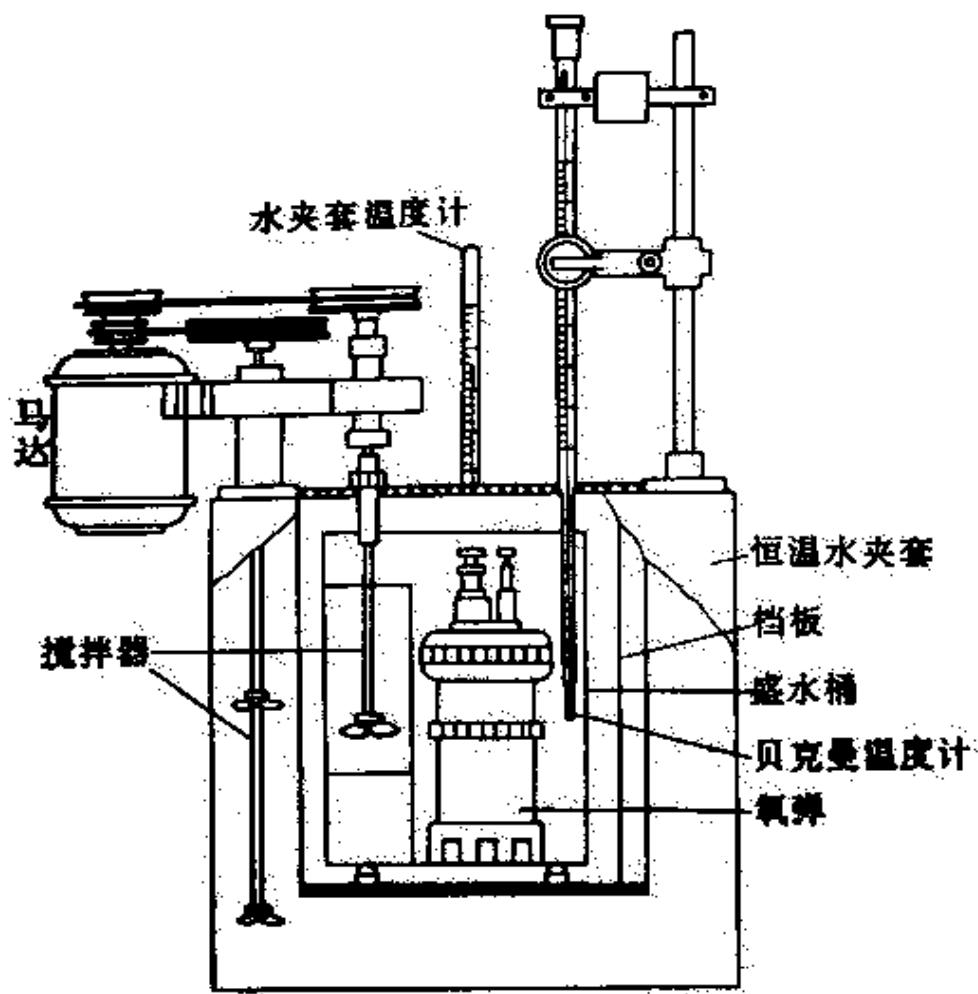


图1. 氧弹热量计安装示意图

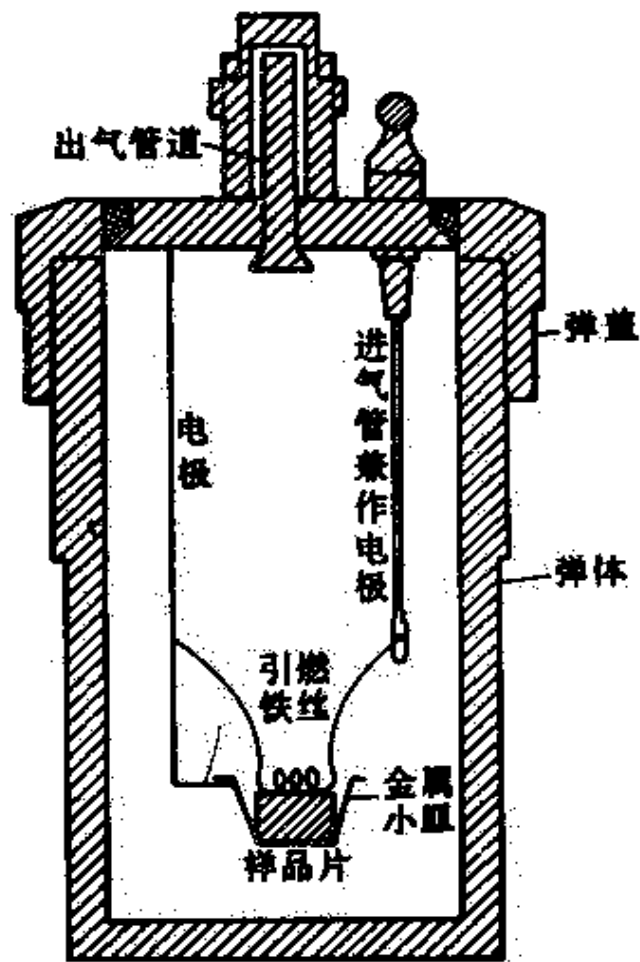


图2. 氧弹剖面图

- 3. 雷诺校正
- 热量计在设计上采取了一系列减少与环境热交换的措施，但热交换仍是不可避免的。热交换的结果有二种情况，第一种情况是环境传递热量给热量计，使热量计介质温度升高，第二种情况是热量计向环境传递热量使介质温度降低。为了准确测定燃烧前后温度的变化，消除热量计与环境热交换的影响，在求算温度变化值时，必须经过雷诺作图法校正。校正方法如下：

- 测定样品燃烧热实验时，首先调节水介质温度低于室温约 $1^{\circ}\text{C}$ ，并按实验步骤进行测定，当适量待测物质燃烧后，量热计的温度升高，将燃烧前后历次观察到的水温与时间的数据作图。可得曲线如图3。

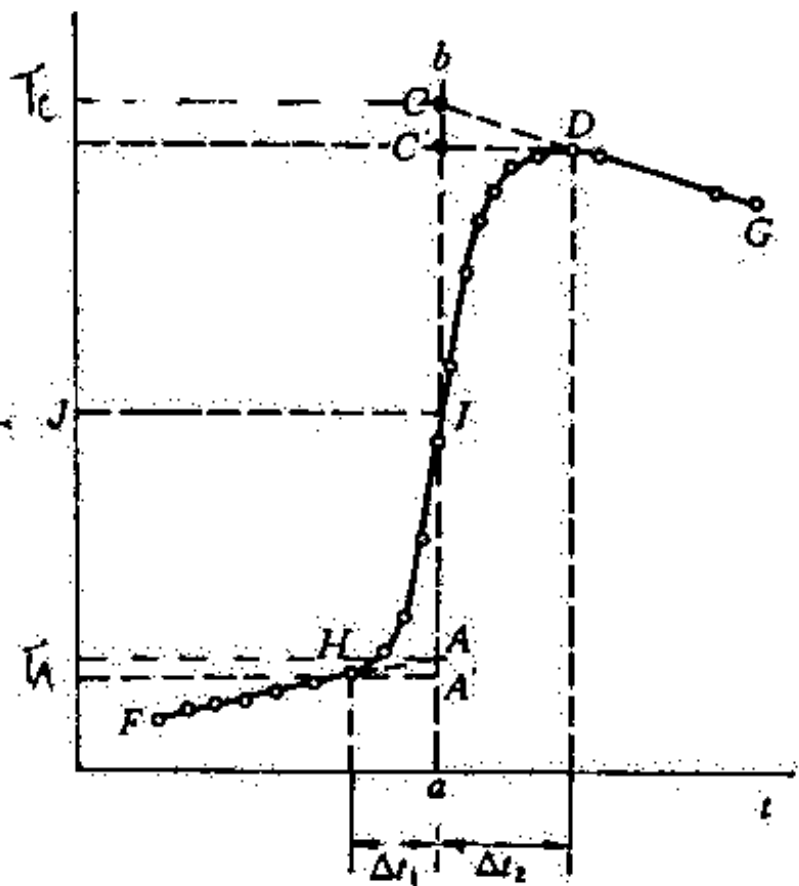


图3. 雷诺温度校正图

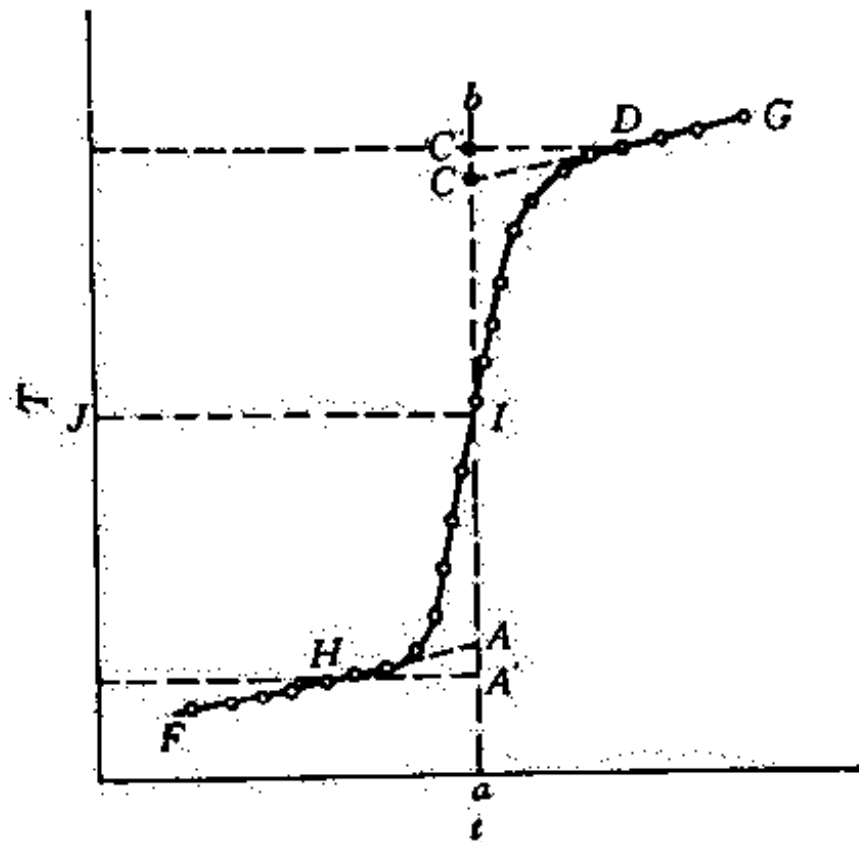


图4. 绝热良好情况下的雷诺校正图

- 图中H点表示样品开始点火燃烧，产生的热传递给介质；D点为观察到的最高温度值，取H及D点的对应温度的平均值为J，从J点作t轴的平行线交曲线于I点，过I点对t轴作垂线ab，将FH线和GD线延长分别交ab线于A、C两点，则A、C两点相应的温度之差值即为经过校正后的 $\Delta T$ 值。即 $\Delta T = T_c - T_A$ 。

- 图中AA' 为开始燃烧到温度上升至室温J这一段时间 $\Delta t_1$ 内由环境辐射、传递和搅拌引进的能量所造成的温升，故应予以扣除。CC' 为由室温J升高到温度最高点D这段 $\Delta t_2$ 内，热量计向环境的热漏所造成的温度降低，这部分热量损失在计算 $\Delta T$ 时必须予以校正。因此A、C两点温度差值是比较客观反映了样品燃烧引起的升温数值。

- 如果热量计的绝热性能良好，与环境的热交换小，而搅拌器的功率相对较大，产生的热量不易散失，则曲线不出现极高点。

- 三、仪器 试剂
- 氧弹热量计（含数显贝克曼温度计） 1套
- 氧气钢瓶（含氧气减压阀） 1套
- 压片机 2台
- 量筒1000ml 1个
- 指针式万用表 1个
- 引燃专用铁丝
- 苯甲酸（分析纯）
- 萘（分析纯）



## • 四、实验步骤

### • 1. 测定热量计当量 (W计)

#### • ① 样品压片

- 用分析天平精确称量一段长约12cm的专用点火铁丝，中段绕1~2圈，圈的直径约为2~3mm，将铁丝放入压片机压模底部，使螺旋形铁丝圈处于压模底部中心位置。用台天平称取约1g苯甲酸（不超过1.1g），小心放入压模中压制成圆片。样品压得太紧，点火时不易全部燃烧；压得太松，试样容易脱落。压成的样品在干净的桌面上轻敲几次，使容易散落的部分样品在精确称量前预先脱落，将制好的样品用分析天平准确称量。

- ② 装样、充氧气
- 拧开氧弹盖，将氧弹内壁及两电极擦干净。在电极架上放入燃烧皿，小心的将样品两端的点火丝与相应的两电极紧密连接，注意防止短路。用万用表检查两电极间是否通路，既将样品放入氧弹内，旋紧氧弹盖，再次检查是否通路。

- 将氧弹的进气阀接口与充氧气接口连接，打开氧气钢瓶阀门，打开减压阀门，充气至氧气压力为1.8~2Mpa。（在充气开始时，将氧弹放气阀打开约10秒钟，以排出氧弹内存留的空气。）关闭充氧气，卸下氧弹进气阀连接接口。用万用表测量两极是否通路。

### ③ 燃烧和测量

用量筒量取调至低于室温  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  的水  $3000\text{ml}$  放入盛水桶内，将氧弹放入水桶中央，盛水桶放置到位，装上搅拌马达，氧弹两极分别与点火器输出电极接口连接；插入温度传感器，盖上热量计桶盖。开启点火器电源开关，开搅拌器，开定时器为1分钟，待温度稳定变化时，每分钟读取温度一次，读10分钟后，按点火器点火开关，定时器改为30秒读数一次。此时，温度将迅速上升，（如果温度未见明显上升，则点火失败，需停机取出氧弹，开盖检查原因后重新装样重做实验）读数至温度不再继续上升或无明显上升甚至开始下降，此时改为每分钟读数一次，连续读10分钟后，测定结束。

- 停机取下氧弹，放气。开盖检查样品燃烧情况是否良好，如遇样品未完全燃烧，（有明显的未完全燃烧的黑色残渣）则应重新做实验。如燃烧完全，须将未燃烧的点火丝用分析天平称量，以求算实际参加燃烧的点火丝质量。
- 样品点火是否成功，燃烧是否完全，是本实验成功的关键，它与样品压片松紧程度，点火丝与电极接触是否良好，样品置放是否符合要求，充氧压力大小等因素有关。

## 2. 萘的燃烧热测量

准确称取约0.6g的萘，与苯甲酸相同方法进行测定。

实验结束后，洗净并擦干氧弹，倒出盛水桶中的水，整理好仪器，作好仪器登记记录。

## 五、数据处理

1. 苯甲酸的恒容燃烧热为 $-26460\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ；点火丝的恒容燃烧热为 $-6694.4\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2. 作苯甲酸和萘燃烧的雷诺温度校正图，分别求算 $\Delta T$ 。由苯甲酸 $\Delta T$ 计算热量计当量 $W$ 和萘的恒容燃烧热 $Q_v$ ，并计算萘的恒压燃烧热 $Q_p$ 。

- 3. 计算本实验的误差。

- 4. 文献值

恒压燃烧焓	Kcal·mol <sup>-1</sup>	KJ·mol <sup>-1</sup>	J·g <sup>-1</sup>	测定条件
苯甲酸	-771.24	-3226.9	-26410	P <sup>ϕ</sup> , 20°C
萘	-1231.8	-5153.8	-40205	P <sup>ϕ</sup> , 25°C

- 六、思考题
- 1. 叙述恒容热效应 $Q_v$ 和恒压热效应 $Q_p$ 的差别和相互关系。
- 2. 使用氧气钢瓶和减压阀时要注意些什么问题？
- 3. 为什么实验测得的温度数据必须做雷诺温度校正？
- 4. 如何用萘的燃烧热数据来计算萘的标准生成热？



## • 七、参考资料

- 1. D. P. Shoemaker, C. W. Garland, J. W. Nibler, Experiments in physical chemistry, 5th edn, P143, McGraw-Hill Company (1989).
- 2. 复旦大学等编《物理化学实验》（二版）（1993），高教出版社。
- 3. 北京大学化学系物理化学教研室编《物理化学实验》（修订本）。北京大学出版社。
- 4. R. C. Weast (Ed), CRC Handbook of chemistry and physics, P272, CRC press, Inc, Boca Raton Florida (1985~1986).
- 5. 印永嘉主编，《物理化学简明手册》，高等教育出版社(1988)。

# 实验五 纯液体饱和蒸汽压的测量

- 一、目的要求
- 1. 进一步了解纯液体饱和蒸汽压的定义和气液两相平衡的概念，熟悉纯液体饱和蒸汽压和温度关系——克劳修斯——克拉贝龙方程式。
- 2. 用等压计测定不同压力下环己烷（或正己烷）的相应沸点温度。
- 3. 学习运用图解法求被测纯液体在实验温度范围内的平均摩尔气化热与正常沸点。

## • 二、基本原理

- 纯液体在一定温度下与其气相达成平衡时的蒸汽压力，称为该温度下该纯液体的饱和蒸汽压。温度一定时，纯液体有确定的饱和蒸汽压。纯液体饱和蒸汽压与温度的关系可用克劳修斯—克拉贝龙（Clausius—clapeyron）方程式来表示\*：

- $$\frac{d \ln p^*}{dT} = \frac{\Delta_v H_m}{RT^2} \quad (1)$$

- 式中 $p^*$ 为纯液体温度 $T$ 时饱和蒸汽压； $T$ 为热力学温度； $\Delta_v H_m$ 为液体摩尔气化热； $R$ 为气体常数。实验温度变化范围不大时， $\Delta_v H_m$ 可视为常数，称为该温度范围的平均摩尔气化热。将（39-1）式积分得：

- $$\ln p^* = \frac{-\Delta_v H_m}{RT} + C$$
- (2)

- 式中 $C$ 为积分常数，此值与压力 $P^*$ 的单位有关。

- 由（2）式可知，在一定温度范围内，测定不同压力下二相平衡时的沸点温度，以 $\ln p^*$ 对 $1/T$ 作图，可得一直线，由该直线的斜率可求得实验温度范围内液体的平均摩尔气化热 $\Delta_v \bar{H}_m$ 。当外压为101.325Kpa时，液体的蒸气压与外压相等时的温度为该液体的正常沸点。从 $\ln p^*-1/T$ 图可求得其正常沸点。

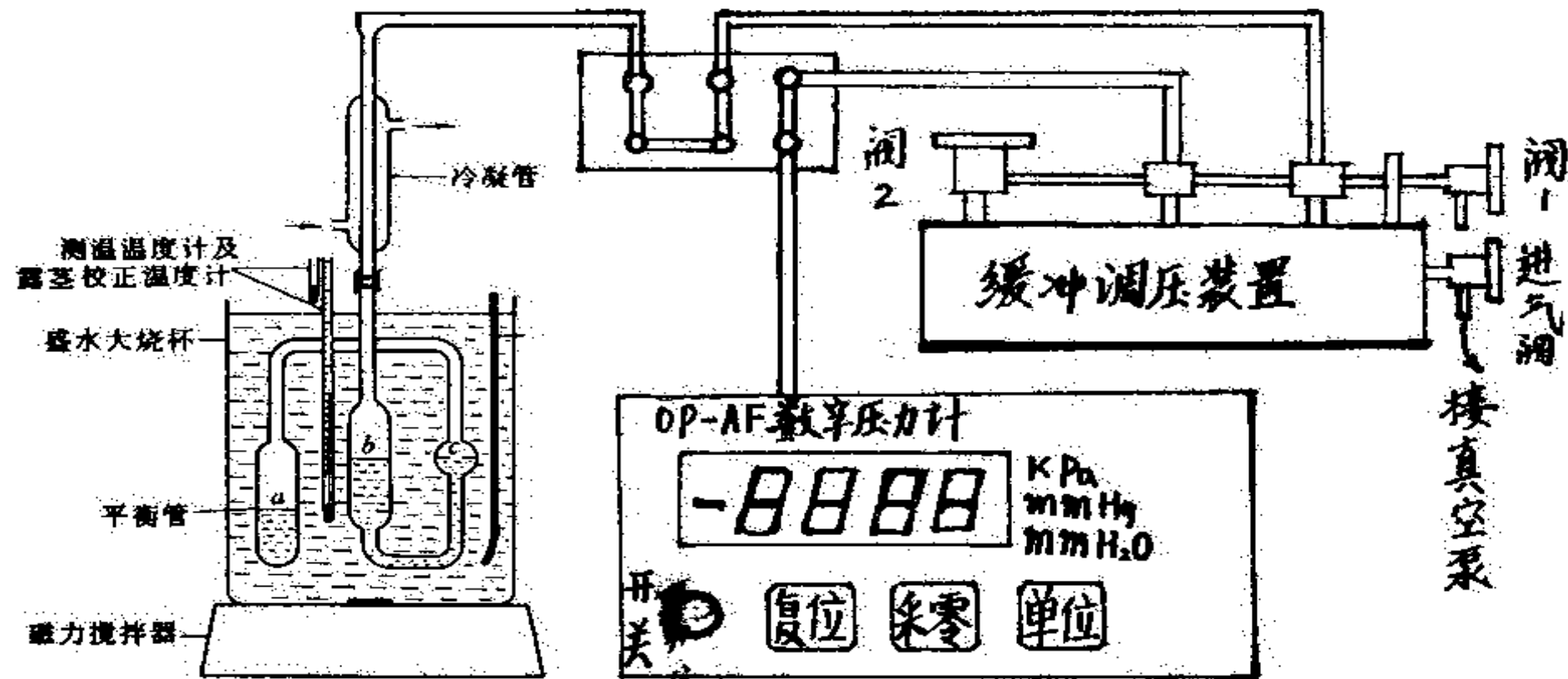
- 测定饱和蒸气压的方法主要有以下三种：
  - 1. 静态法：直接测量某温度时纯液体的饱和蒸气压。
  - 2. 动态法：在不同外界压力下测定相应压力时的沸点温度。
  - 3. 饱和气流法：使干燥的惰性气体通过被测液体，使气流被液体的蒸气所饱和，然后测定所通过气体中被测液体的含量（或分压）。根据分压定律计算被测液体的饱和蒸气压。
- 本实验采用的为动态法。使用的仪器叫纯液体饱和蒸气压测定装置。（见图39-1）

### 三、仪器和试剂

- DP—AF饱和蒸气压测定装置 1套
- 真空泵 1台
- 加热磁力搅拌器 1台
- 气压计 1台（公用）
- 数字温度计 1套
- 烧杯（2000ml） 1只
- 环己烷（分析纯）

- 四、实验步骤
- 1. 仪器装置如图1所示。

图1. 纯液体饱和蒸气压测定装置





- 装置所有相应接口必须严格密封。平衡管由a、b、c相互连通的三支球形管组成，a管中储存被测液体。当a、c管液面上部空气被排尽后，则全部充满被测液体的蒸气。B、c管液面处同一水平时，b管液面上的外压与c管上部被测液体的蒸气压相等。测定b管系统的压力即为被测液体饱和蒸气压。此时液体的温度即为体系的气液平衡温度，亦即为相应压力下的沸点。

- 平衡管中的液体可用下法加装：取洁净、干燥的平衡管在b管上端接一小段胶管，将胶管的另一端与接有真空泵的减压系统相连接（在本装置中可接在阀1下放的支管中，阀2开、阀1关，同时堵住冷凝管下口），打开真空泵减压约1-2分钟后，夹紧胶管取下平衡管（平衡管内具有负压），在胶管口接一小漏斗，加入适量待测液体，松开胶管、被测液体在大气压力作用下被压入a管。装入a管液面的高度约为五分之四左右为宜，然后将装入液体的平衡管与冷凝管下部连接。

- 2. 系统检漏
- 接上数字压力计（真空表）电源，打开电源开关、打开阀1（通大气）、阀2，此时压力计读数应显示为0.000Kpa，（如不为零，按采零键置零）。
- 打开进气阀，开启真空泵，关闭阀1（阀2置开位）抽气约1分钟,当压力计显示一定的负值时，关闭进气阀，关闭真空泵。观察压力计显示值，要求显示值变化不少于10个字/分钟为系统气密性正常。检漏结束后,打开阀1及进气阀，使压力计显示值归零。

- 3. 测定液体不同饱和蒸气压下的沸点
- ① 系统在与大气相通时，打开冷凝水，将平衡管中的液体用水浴加热至超过正常沸点约 $5^{\circ}\text{C}$ 左右，并保持约30分钟。排尽a、c管液面上部的空气，并使a管内的液体通过冷凝不断回流进入b管。当b管的液面达到约 $3/4$ 时（b、c液面水平时，能使水平线落在c球中部时最为合适），停止加热。任其自然冷却。当温度下降时，a、c液面上的饱和蒸汽压降低，在大气压力作用下，b管液面下降，c管液面升高，当b、c液面水平时，立刻记录此时的温度，该温度即为被测液体的正常沸点。

- ② 随着液体温度的继续下降，c管液面会继续上升，甚至倒吸回a管，使实验失败。故紧接（1）后应立即关闭阀1，打开真空泵，控制进气阀流量，使降压约 $4 \times 10^3 \text{Pa}$ ，立即关闭进气阀。待b、c液面再次相平时立即读出和记录压力表读数及温度值。重复上述操作，每次降压 $4 \times 10^3 \text{Pa}$ ，一直测至温度降为 $50^\circ\text{C}$ 左右，停止实验，打开阀1及进气阀，关闭仪器电源，测量大气压力。

- 五、数据处理

- 1. 数据记录参考格式

- 室温\_\_\_\_\_ 大气压力\_\_\_\_\_

t (°C)	T(k)	p真 (真空度)	p*

- 2. 以蒸汽压 $p^*$ 对温度  $T$  作图。
- 3. 在 $p^*$ — $T$ 曲线的整个温度范围内，均匀读取10个坐标点，列出相应的数据表、作 $\ln p^*$ 对 $1/T$  的图。（与 $P$ - $T$ 图共坐标）

$p^*$	$T$	$\ln p^*$	$\frac{1}{T}$

- 4. 计算 $\ln p^*$ — $1/T$ 线的斜率，求得实验温度范围内该液体的平均摩尔气体化热。
- 5. 文献值： 环己烷沸点 $80.75^\circ\text{C}$  ;  $\Delta_v H_m = 32.76 \text{ k J/mol}$

## • 六、思考题

- 1. 若水浴温度超过正常沸点很多时，会对实验测定产生什么影响？如每次减压幅度过大，又会产生什么影响？
- 2. 水浴温度冷却太快，对实验结果有什么影响？

## • 七、参考资料

- 1. 傅献彩等编，《物理化学》第四版，高教出版社（1990）。
- 2. 复旦大学等编，《物理化学实验》，第二版，高教出版社（1993）。



# 实验六 凝固点降低法测定摩尔质量

- 一、实验目的
- 1. 用凝固点降低法测定萘的摩尔质量；
- 2. 掌握溶液凝固点的测量技术；
- 3. 通过实验加深对稀溶液依数性质的理解。

## • 二、基本原理

- 凝固点降低法是一种简单而比较准确的测定分子量的方法。凝固点降低在实用方面和对溶液理论研究方面都很重要。
- 固体溶剂与溶液成平衡的温度称为溶液的凝固点。含非挥发性溶质的双组分稀溶液的凝固点低于纯溶剂的凝固点。凝固点降低是稀溶液依数性质的一种表现。当确定了溶剂的种类和数量后，溶剂凝固点降低值取决于所含溶剂分子地数目。对于理想溶液，根据相平衡条件，稀溶液的凝固点降低与溶液成分关系由范霍夫 (van't Hoff)凝固点降低公式给出

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_f H_m(A)} \times \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (1)$$

式中， $\Delta T_f$ 为凝固点降低值； $T_f^*$ 为纯溶剂的凝固点； $\Delta_f H_m(A)$ 为摩尔凝固热； $n_A$ 和 $n_B$ 分别为溶剂和溶质的物质的量。当溶液浓度很稀时， $n_B \ll n_A$ ，则

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_f H_m(A)} \times \frac{n_B}{n_A} = \frac{R(T_f^*)}{\Delta_f H_m(A)} \times M_A m_B \equiv K_f m_B \quad (2)$$

• 式中， $M_A$  为溶剂的摩尔质量； $m_B$  为溶质的质量摩尔浓度； $K_f$  即称为质量摩尔凝固点降低常数。

• 如果已知溶剂的凝固点降低常数 $K_f$ ，并测得此溶液的凝固点降低值 $\Delta T_f$ ，以及溶剂和溶质的质量 $W_A$ 、 $W_B$ ，则溶质的摩尔质量由下式求得

$$M_B = K_f \frac{W_B}{\Delta T_f W_A} \quad (3)$$

- 应该注意，如溶质在溶液中有解离、缔合、溶剂化和配合物形成等情况时，不能简单地运用公式（3）计算溶质的摩尔质量。显然，溶液凝固点降低法可用于溶液热力学性质的研究，例如电解质的电离度、溶质的缔合度、溶剂的渗透系数和活度系数等。
- 纯溶剂的凝固点是它的液相和固相共存的平衡温度。若将纯溶剂逐步冷却，理论上其冷却曲线（或称步冷曲线）应如图1（I）所示。但实际过程中往往发生过冷现象，即在过冷而开始析出固体时，放出的凝固热才使体系的温度回升到平衡温度，待液体全部凝固后，温度再逐渐下降，其步冷曲线呈图1（II）形状。过冷太甚，会出现如图1（III）的形状。

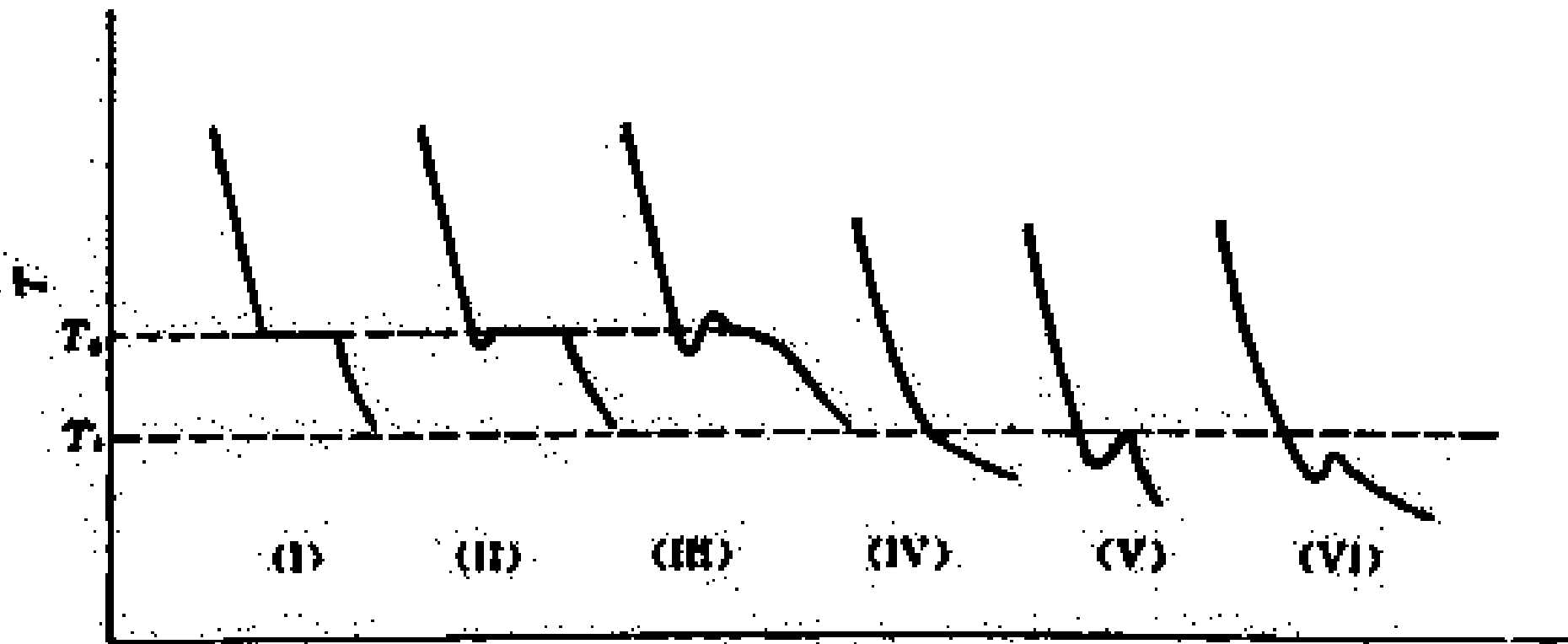


图1. 步冷曲线示意图

• 溶液凝固点是该溶液的液相与溶剂的固相共存时的平衡温度。若将溶液逐步冷却，其冷却曲线与纯溶剂不同。见1（IV）、（V）、（VI）。由于溶液冷却时有部分溶剂凝固而析出，使剩余溶液的浓度逐渐增大，因而剩余溶液与溶剂固相的平衡温度也在逐渐下降，出现如图1（IV）的形状。通常发生稍有过冷现象，则出现如图1（V）的形状，此时可将温度回升的最高值近似地作为溶液的凝固点。若过冷太甚，凝固的溶剂过多，溶液的浓度变化过大，则出现图1（VI）的形状，则测得的凝固点将偏低，必然会影响溶质摩尔质量的测定结果。因此在测量过程中应该设法控制适当的过冷适度，一般可通过控制寒剂的温度、搅拌速度等方法来达到。

- 严格地说，纯溶剂和溶液的冷却曲线，均应通过外推法求得凝固点 $T_f^*$ 和 $T_f$ ，如图1（III）。曲线应以平台段温度为准。曲线（VI）则可以将凝固后固相的冷却曲线向上外推至与液相段相交，并以此交点温度作为凝固点。



- 三、仪器 试剂
- 凝固点测定仪 1套
- 烧杯（1000mL） 1只
- 数字贝克曼温度计 1支
- 压片机 1台
- 水银温度计（分度值0.1℃） 1支
- 称量瓶 1台
- 移液管（25mL） 1支
- 碎冰
- 环己烷（分析纯） 萘（分析纯）

- 四、实验步骤
- 1. 仪器安装
- 按图2将凝固点测定仪安装好。凝固点管、数字贝克曼温度计探头及搅拌棒均须清洁和干燥，防止搅拌时搅拌棒与管壁或温度计相摩擦。
- 2. 调节寒剂的温度
- 调节冰水的量使寒剂的温度为 $3.5^{\circ}\text{C}$ 左右（寒剂的温度以不低于所测溶液凝固点 $3^{\circ}\text{C}$ 为宜）。实验时寒剂应经常搅拌并间断地补充少量的碎冰，使寒剂温度基本保持不变。

- 3. 溶剂凝固点测定
- 用移液管准确吸取25ml环己烷，加入凝固点管，加入的环己烷要足够浸没数字贝克曼温度计探头，但也不要太多，注意不要使环己烷溅在管壁上。塞紧软木塞，以避免环己烷挥发，并记下溶剂温度。
- 先将盛有环己烷的凝固点管直接插入寒剂中，上下移动搅拌棒，溶剂逐步冷却，当有固体析出时，将凝固点管自寒剂中取出，将管外冰水擦干，插入空气套管中，缓慢而均匀地搅拌之(约每秒一次)。观察数字贝克曼温度计读数，直至温度稳定，此乃环己烷的近似凝固点。

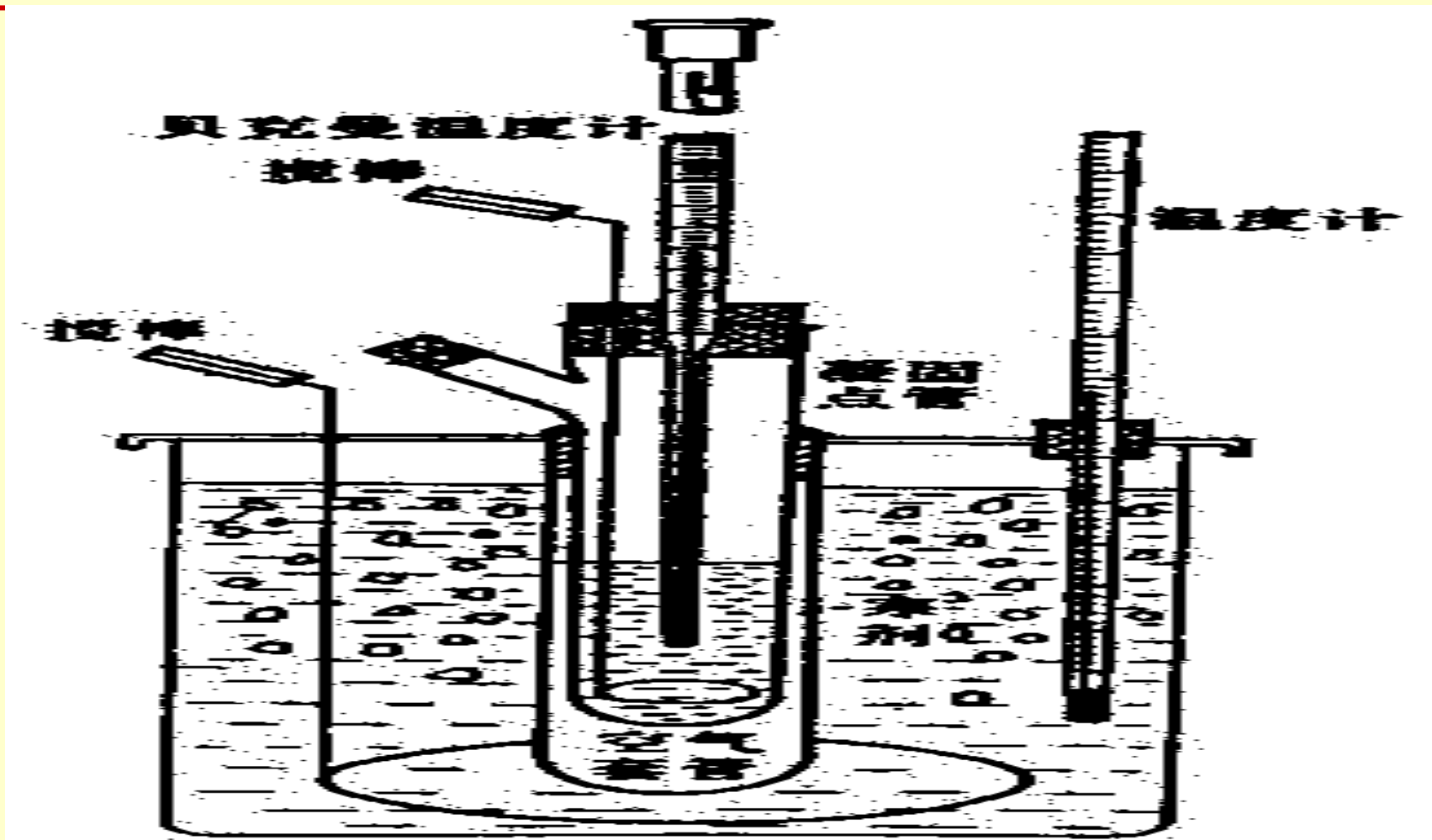


图2. 凝固点测定仪

- 取出凝固点管，用手温热之，使管中的固体完全熔化。再将凝固点管直接插入寒剂中缓慢搅拌，使溶剂较快地冷却。当溶剂温度降到高于近似凝固点 $0.5^{\circ}\text{C}$ 时迅速取出凝固点管，擦干后插入空气套管中，并缓慢搅拌（每秒一次），使环己烷温度均匀地逐渐降低。同时每隔30秒读数字贝克曼温度计一次，并记录。当温度低于近似凝固点 $0.2\sim 0.3^{\circ}\text{C}$ 时应急速搅拌（防止过冷超过 $0.5^{\circ}\text{C}$ ），促使固体析出。当固体析出时，温度开始上升，立即改为缓慢搅拌，直至稳定。此即为环己烷的凝固点。重复测定三次，要求溶剂凝固点的绝对平均误差小于 $\pm 0.003^{\circ}\text{C}$ 。

- 4. 溶液凝固点的测定
- 取出凝固点管，使管中的环己烷熔化。自凝固点的支管加入事先压成片状、并已精确称量的萘（所加的量约使溶液的凝固点降低 $0.5^{\circ}\text{C}$ 左右）约为70mg。测定凝固点的方法与纯溶剂相同，先测近似凝固点，再精确测定之。但溶液的凝固点是取过冷后温度回升所达到的最高温度。重复测定三次，要求其绝对平均误差小于 $0.003^{\circ}\text{C}$ 。

## • 五、数据处理

- 1. 用  $\rho_t / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3} = 0.7971 - 0.8879 \times 10^{-3}t / ^\circ\text{C}$  计算室温  $t$  时环己烷密度，然后算出所取的环己烷的质量  $W_A$ 。
- 2. 作观察到的温度与时间图，求凝固点的降低值。
- 3. 由测定的纯溶剂、溶液凝固点  $T_f^*$ 、 $T_f$ ，计算萘的摩尔质量，并判断萘在环己烷中的存在形式。

## • 六、评注启示

- 1. “凝固点降低法测定摩尔质量”是有近百年历史的经典实验，它不仅是一种比较简便和准确的测量溶质摩尔质量的方法，而且在溶液热力学研究和实际应用上都有重要的意义，因此迄今为止几乎所有重要的物理化学实验教科书中都有这个实验。
- 2. 严格而论，由于测量仪器的精密度限制，被测溶液的浓度并非符合假定的要求，此时所测得的溶质摩尔质量将随溶液浓度的不同而变化。为了获得比较准确的摩尔质量数据，常用外推法，即以所测的摩尔质量为纵坐标，以溶液浓度为横坐标，外推至溶液浓度为零时，从而得到比较准确的摩尔质量数值。



- 3. 市售的分析纯环己烷一般会吸收空气中的水蒸气，并含有微量的杂质，因此实验前需用高效精馏柱蒸馏精制，并用5A分子筛进行干燥，否则会使纯溶剂凝固点测量值偏低。而且，高温高湿季节不宜安排本实验，因水蒸气容易进入测量体系，影响测量结果。
- 4. 本实验测量的成败关键是控制过冷程度和搅拌速度。理论上，在恒压条件下，纯溶剂体系只要两相平衡共存就可达到平衡温度。但实际上，只有固相充分分散到液相中，也就是固液两相的接触面相当大时，平衡才能达到。

- 如凝固点管置于空气套管中，温度不断降低达到凝固点后，由于固相是逐渐析出的，此时若凝固热放出速度小于冷却所吸收的热量，则体系温度将继续不断降低，产生过冷现象。这时应控制过冷程度，采取突然搅拌的方式，使骤然析出的大量微小结晶得以保证两相的充分接触，从而测得固液两共存的平衡温度。为判断过冷程度，本实验先测近似凝固点；为使过冷状况下大量微晶析出，本实验规定了搅拌方式。对于两组分的溶液体系，由于凝固的溶剂量多少将会直接影响溶液的浓度，因此控制过冷程度和确定搅拌速度就更为重要。

## 七、提问思考

- 1. 在冷却过程中，凝固点管内液体有哪些热交换存在？它们对凝固点的测定有何影响？为什么要使用空气夹套？过冷太甚有何弊病？
- 2. 当溶质在溶液中有解离、缔合、溶剂化和形成配合物时，测定的结果有何意义？
- 3. 加入溶剂中的溶质量应如何确定？加入量过多或太少将会有何影响？
- 4. 估算实验测量结果的误差，说明影响测量结果的主要因素。测定环己烷和萘丸质量时，精密度要求是否相同？为什么？

## 八、参考资料

- 1. 傅献彩、沈文霞、姚天扬编，《物理化学》，第四版，上册，第271页，高等教育出版社（1990）。
- 2. F.Daniels, R. A. Alberty, J.W. Williams, C.D.Cornwell, P.Bender, J.E.harriman, Experimental Physical Chemistry, 7th end., p.87, McGraw-Hill,Inc. New York（1975.）
- 3. 陈武锋、陈铭之、龚桦、郑国康，见理科化学教材编审委员会物理学编审组，《物理化学教学文集》，第216页，高等教育出版社（1986）。
- 4. 复旦大学等编《物理化学实验》，第二版，高等教育出版社（1993）。

# 实验八 溶解热的测定

- 一、实验目的
- 1. 掌握量热技术及电热补偿法测定热效应的基本原理；
- 2. 用电热补偿法测定 $\text{KNO}_3$ 在不同浓度水溶液中的积分溶解热；
- 3. 用作图法求 $\text{KNO}_3$ 在水中的微分冲淡热、积分冲淡热和微分溶解热。

## 二、实验原理

1. 在热化学中，关于溶解过程的热效应，引进下列几个基本概念。

**溶解热** 在恒温恒压下， $n_2$ 摩尔溶质溶于 $n_1$ 摩尔溶剂(或溶于某浓度的溶液)中产生的热效应，用 $Q$ 表示，溶解热可分为积分(或称变浓)溶解热和微分(或称定浓)溶解热。

**积分溶解热** 在恒温恒压下，一摩尔溶质溶于 $n_0$ 摩尔溶剂中产生的热效应，用 $Q_s$ 表示。

- 微分溶解热 在恒温恒压下，一摩尔溶质溶于某一确定浓度的无限量的溶液中产生的热效应，以  $\left(\frac{\partial q}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}$  表示，

- 简写为：

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial n_1}\right)_{n_2}$$

- 2.积分溶解热( $Q_S$ )可由实验直接测定, 其它三种热效应则通过 $Q_S$ — $n_0$ 曲线求得。
- 设纯溶剂和纯溶质的摩尔焓分别为 $H_m(1)$ 和 $H_m(2)$ , 当溶质溶解于溶剂变成溶液后, 在溶液中溶剂和溶质的偏摩尔焓分别为 $H_{1,m}$ 和 $H_{2,m}$ , 对于由 $n_1$ 摩尔溶剂和 $n_2$ 摩尔溶质组成的体系, 在溶解前体系总焓为 $H$ 。
- $$H = n_1 H_m(1) + n_2 H_m(2) \quad (1)$$
- 设溶液的焓为 $H'$ ,
- $$H' = n_1 H_{1,m} + n_2 H_{2,m} \quad (2)$$



- 因此溶解过程热效应 $Q$ 为：
- $Q = \Delta_{\text{mix}} H = H' - H = n_1 [H_1, m - H_m(1)] + n_2 [H_2, m - H_m(2)]$
- $= n_1 \Delta_{\text{mix}} H_m(1) + n_2 \Delta_{\text{mix}} H_m(2)$  (3)
- (3)式中， $\Delta_{\text{mix}} H_m(1)$ 为微分冲淡热， $\Delta_{\text{mix}} H_m(2)$ 为微分溶解热。根据上述定义，积分溶解热 $Q_S$ 为

$$Q_S = \frac{Q}{n_2} = \frac{\Delta_{\text{mix}} H}{n_2} = \Delta_{\text{mix}} H_m(2) + \frac{n_1}{n_2} \Delta_{\text{mix}} H_m(1)$$

$$= \Delta_{\text{mix}} H_m(2) + n_0 \Delta_{\text{mix}} H_m(1)$$

- 在恒压条件下， $Q = \Delta_{\text{mix}}H$ ，对 $Q$ 进行全微分

$$dQ = \left( \frac{\partial Q}{\partial n_1} \right)_{n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial Q}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2$$

(5)

- 全式上式在比值  $\frac{n_1}{n_2}$  恒定下积分，得

$$\Delta_{\text{mix}}H(2) = \left( \frac{\partial Q}{\partial n_2} \right)_{n_1} n_1$$

- $Q = \left( \frac{\partial Q}{\partial n_1} \right)_{n_2} n_1 + \left( \frac{\partial Q}{\partial n_2} \right)_{n_1} n_2$  (6)

- 以 $n_2$ 除之

- $$\frac{Q}{n_2} = \left( \frac{\partial Q}{\partial n_1} \right)_{n_2} \frac{n_1}{n_2} + \left( \frac{\partial Q}{\partial n_2} \right)_{n_1} \quad (7)$$

- 因 
$$\frac{Q}{n_2} = Q_s \quad \frac{n_1}{n_2} = n_0 \quad (8)$$
- $$Q = n_2 Q_s \quad n_1 = n_2 n_0$$

- 则  $\left(\frac{\partial Q}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \left[\frac{\partial(n_2 Q_s)}{\partial(n_2 n_0)}\right]_{n_2} = \left(\frac{\partial Q_s}{\partial n_0}\right)_{n_2}$  (9)

- 将(8)、(9)代入(7)得:

- $Q_s = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_2}\right)_{n_1} + n_0 \left(\frac{\partial Q_s}{\partial n_0}\right)_{n_2}$  (10)

- 对比(3)与(6)或(4)与(10)式,

$$\Delta_{mix} H_m(1) = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_1}\right)_{n_2} \quad \text{或} \quad \Delta_{mix} H_m(1) = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_0}\right)_{n_2}$$

- 以 $Q_S$ 对 $n_0$ 作图，可得图1的曲线关系。在图1中，AF与BG分别为将一摩尔溶质溶于 $n_{01}$ 和 $n_{02}$ 摩尔溶剂时的积分溶解热 $Q_S$ ，BE表示在含有一摩尔溶质的溶液中加入溶剂，使溶剂量由 $n_{01}$ 摩尔增加到 $n_{02}$ 摩尔过程的积分冲淡热 $Q_d$ 。
- $Q_d = (Q_S)_{n_{02}} - (Q_S)_{n_{01}} = BG - EG \quad (11)$
- 图1中曲线A点的切线斜率等于该浓度溶液的微分冲淡热。

$$\Delta_{\text{mix}} H_m (1) = \left( \frac{\partial Q_s}{\partial n_0} \right)_{n_2} = \frac{AD}{CD}$$

切线在纵轴上的截距等于该浓度的微分溶解热。

$$\Delta_{\text{mix}} H_m (2) = \left( \frac{\partial Q}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \left[ \frac{\partial (n_2 Q_s)}{\partial n_2} \right]_{n_1} = Q_s - n_0 \left( \frac{\partial Q_s}{\partial n_0} \right)_{n_2}$$

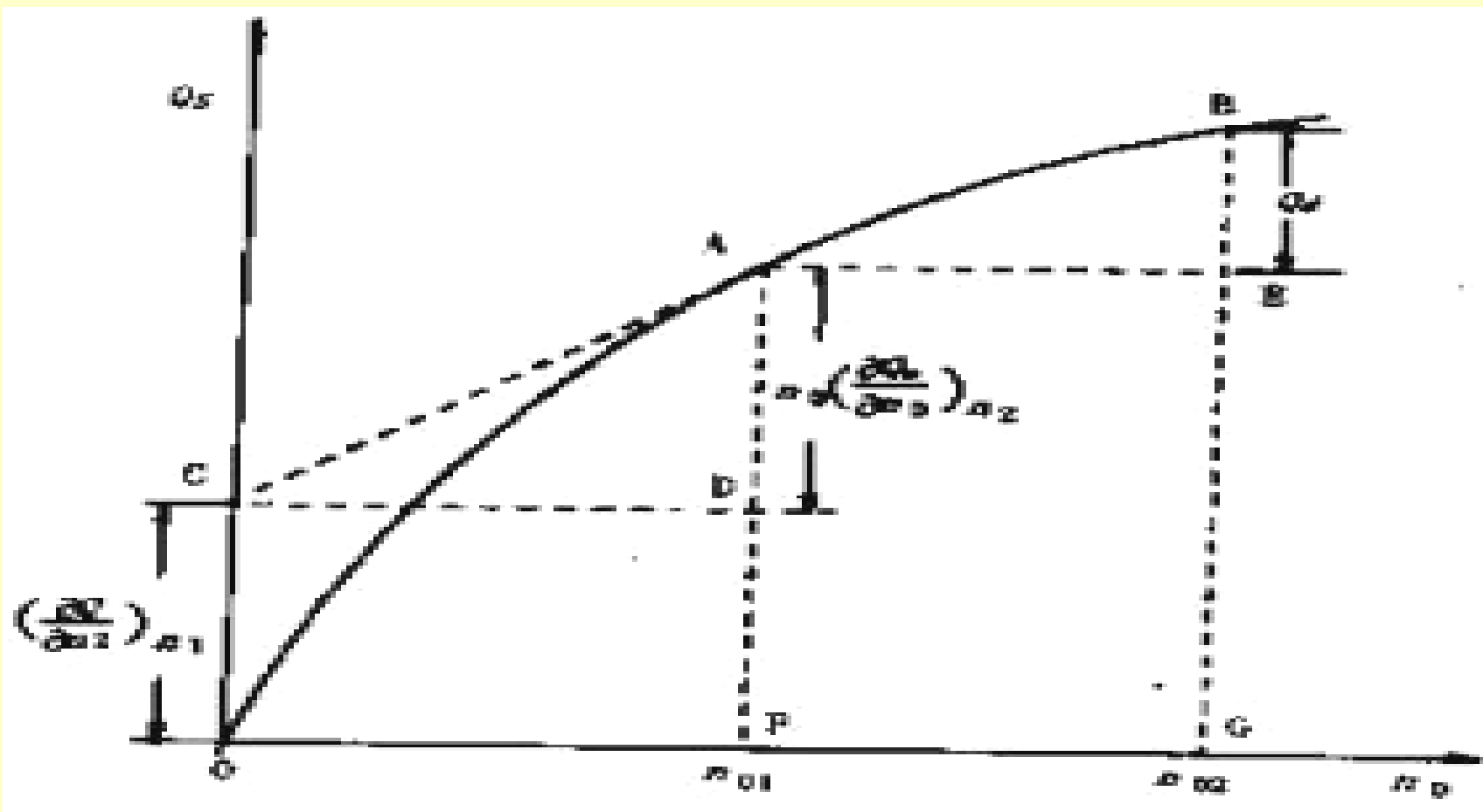


图1.  $Q_s—n_0$ 关系图

- 3. 本实验是采用绝热式测温量热计，它是一个包括量热器、搅拌器、电加热器和温度计等的量热系统，装置及电路图如图2所示，因本实验测定 $\text{KNO}_3$ 在水中的溶解热是一个吸热过程，可用电热补偿法，即先测定体系的起始温度 $T$ ，溶解过程中体系温度随吸热反应进行而降低，再用电加热法使体系升温至起始温度，根据所消耗电能求出热效应 $Q$ 。
- $Q=I^2Rt=IUt$



- 式中， $I$ 为通过电阻为 $R$ 的电热器的电流强度(A); $U$ 为电阻丝两端所加电压(V); $t$ 为通电时间(s).这种方法称为电热补偿法。
- 本实验采用电热补偿法，测定 $\text{KNO}_3$ 在水溶液中的积分溶解热，并通过图解法求出其它三种热效应。
- 由图1可见，欲求溶解过程的各种热效应，首先要测定各种浓度下的积分溶解热，然后作图计算。

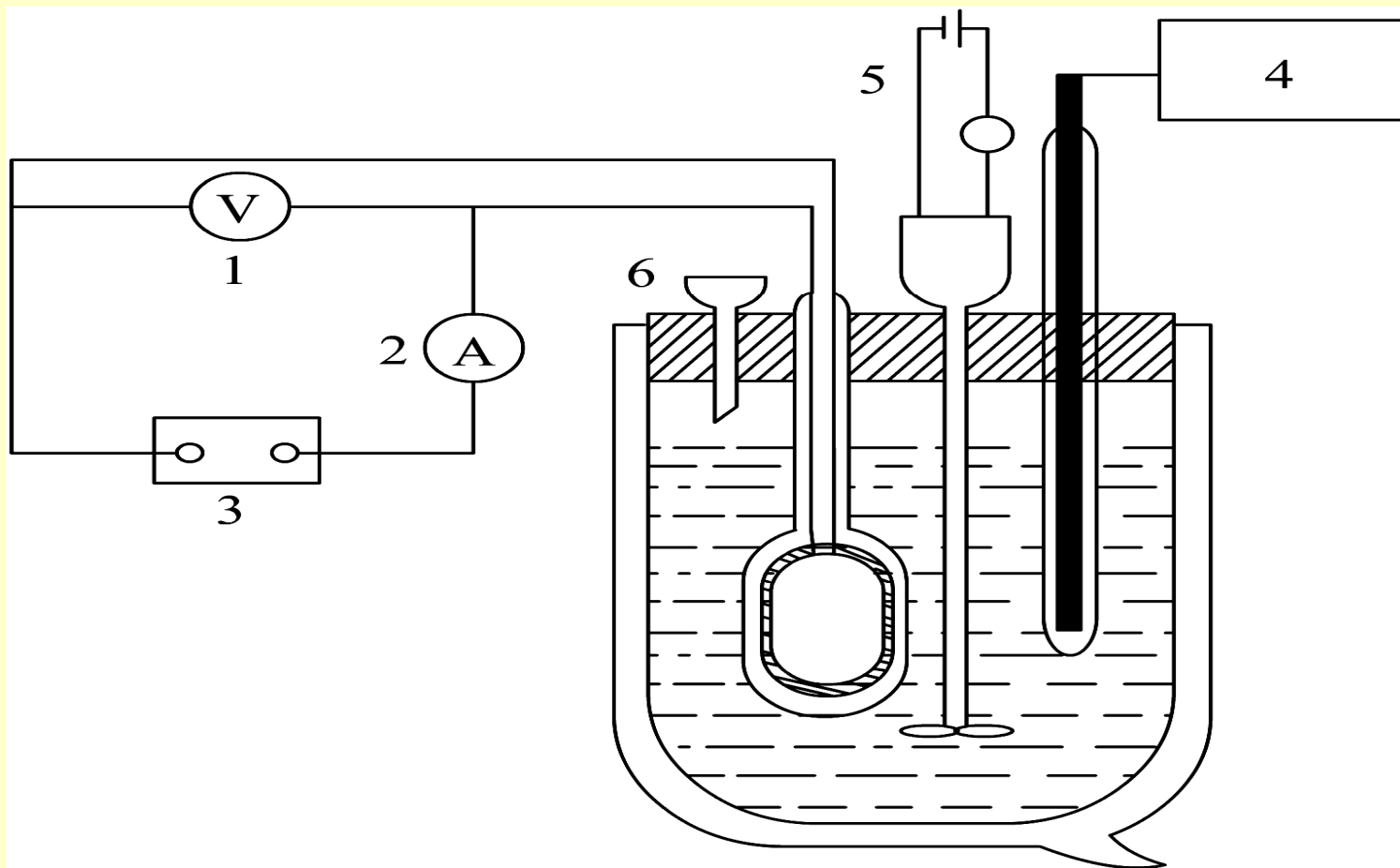


图2. 量热器及其电路图

1. 直流伏特计；2. 直流毫安表；3. 直流稳压电源；4. 测温部件；5. 搅拌器；6. 加样漏斗

- 三、仪器试剂
- 1. 仪器 实验装置1套（包括杜瓦瓶、搅拌器、加热器、测温部件、加样漏斗）；直流稳压电源1台；电子分析天平1台；直流毫安表1只；直流伏特计1只；秒表1只；称量瓶8个；干燥器1只；研钵1个。
- 2. 药品  $\text{KNO}_3$ (化学纯)（研细，在 $110^\circ\text{C}$ 烘干，保存于干燥器中）。

## • 四、实验步骤

- 1. 将8个称量瓶编号，在台秤上称量，依次加入在研钵中研细的 $\text{KNO}_3$ ，其重量分别为2.5g、1.5g、2.5g、2.5g、3.5g、4g、4g和4.5g，再用分析天平称出准确数据，称量后将称量瓶放入放入干燥器中待用。
- 2. 在台称上用杜瓦瓶直接称取200.0g蒸馏水，调好贝克曼温度计，按图2装好量热器。按图3连好线路(杜瓦瓶用前需干燥)。

- 3. 经教师检查无误后接通电源，调节稳压电源，使加热器功率约为2.5W，保持电流稳定，开动搅拌器进行搅拌，当水温慢慢上升到比室温水高出1.5℃时读取准确温度，按下秒表开始计时，同时从加样漏斗处加入第一份样品，并将残留在漏斗上的少量KNO<sub>3</sub>全部掸入杜瓦瓶中，然后用塞子堵住加样口。记录电压和电流值，在实验过程中要一直搅拌液体，加入KNO<sub>3</sub>后，温度会很快下降，然后再慢慢上升，待上升至起始温度点时，记下时间（读准至秒，注意此时切勿把秒表按停），并立即加入第二份样品，按上述步骤继续测定，直至八份样品全部加完为止。

- 4. 测定完毕后，切断电源，打开量热计，检查  $\text{KNO}_3$  是否溶完，如未全溶，则必须重作；溶解完全，可将溶液倒入回收瓶中，把量热器等器皿洗净放回原处。
- 5. 用分析天平称量已倒出  $\text{KNO}_3$  样品的空称量瓶，求出各次加入  $\text{KNO}_3$  的准确重量。

## • 五、注意事项

- 1. 实验过程中要求I、V值恒定，故应随时注意调节。
- 2. 磁子的搅拌速度是实验成败的关键，磁子的转速不可过快。
- 3. 实验过程中切勿把秒表按停读数，直到最后方可停表。
- 4. 固体 $\text{KNO}_3$ 易吸水，故称量和加样动作应迅速。固体 $\text{KNO}_3$ 在实验前务必研磨成粉状，并在 $110^\circ\text{C}$ 烘干。
- 5. 量热器绝热性能与盖上各孔隙密封程度有关，实验过程中要注意盖好，减少热损失。

## 六、数据处理

- 1. 根据溶剂的重量和加入溶质的重量，求算溶液的浓度，以 $n$ 表示

$$n_0 = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{KNO}_3}} = \frac{200.0}{18.02} \div \frac{W_{\text{累}}}{101.1} = \frac{1122}{W_{\text{累}}}$$

- 2. 按 $Q=IU t$ 公式计算各次溶解过程的热效应。
- 3. 按每次累积的浓度和累积的热量，求各浓度下溶液的 $n_0$ 和 $Q_S$ 。
- 4. 将以上数据列表并作 $Q_S—n_0$ 图，并从图中求出 $n_0=80, 100, 200, 300$ 和 $400$ 处的积分溶解热和微分冲淡热，以及 $n_0$ 从 $80 \rightarrow 100, 100 \rightarrow 200, 200 \rightarrow 300, 300 \rightarrow 400$ 的积分冲淡热。



数据记录表:  $I=$  —— (A);  $U=$  —— (V);  $IU=$  —— (W)

$i$	$\frac{W_i}{g}$	$\frac{\sum W_i}{g}$	$\frac{t}{s}$	$\frac{Q}{J}$	$\frac{Q_s}{J \cdot mol^{-1}}$	$\%0$
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						

## 七、思考题

1. 对本实验的装置你有何改进意见？

本实验的装置可从以下几个方面改进：（1）本实验用  
电热补偿法测量溶解热时，整个实验过程要注意电热功  
率的检测准确，但由于实验过程中电压波动的关系，很  
难得到一个准确值。如果实验装置使用计算机控制技  
术，采用传感器收集数据，使整个实验自动化完成，则  
可以提高实验的准确度。（2）本实验采用绝热式量热  
计，但在加样的过程中存在热损失，不可能做到完全的  
绝热，可考虑采用合适的加样器，包含在绝热系统之内。  
（3）本实验采用杜瓦瓶作为反应装置，可视性不好，  
可以考虑用透明的绝热玻璃装置，增强反应的透明度，  
更容易观察硝酸钾的溶解性。

- 2. 试设计溶解热测定的其他方法。
- 对于溶解过程放热的反应，可以借鉴燃烧焓测定的实验，先测定量热系统的热容量 $C$ ，再根据反应过程中温度变化 $\Delta T$ 与 $C$ 之乘积求出热效应。
- 3. 试设计一个测定强酸(HCl)与强碱(NaOH)中和反应热的实验方法？
- 对于中和热实验，可将溶解热装置的漏斗部分换成一个碱贮存器，以便将碱液加入（酸液可以直接从瓶口加入），碱贮存器下端为一胶塞，混合时用玻璃棒捅破，也可以为涂凡士林的毛细管，混合时可用吸耳球吹气压出。

- 4. 影响本实验结果的因素有哪些？
- 影响实验结果的因素较多，主要包括以下几项内容：
  - (1) 实验过程中I、U不可能完全恒定；
  - (2)  $\text{KNO}_3$ 样品在加入的过程中，装置不可能保持完全绝热，体系存在热损失；
  - (3)  $\text{KNO}_3$ 固体易吸水，在称量和加样过程中可能吸水，引起质量误差；
  - (4) 在加样过程中， $\text{KNO}_3$ 不可避免地会残留在加样漏斗中；
  - (5) 加样过程可能会存在记时误差。

## • 八、实验讨论

- 1. 本实验装置除测定溶解热外，还可以用来测定中和热、水化热、生成热及液态有机物的混合热等总效应，但要根据需要，设计合适的反应热，如中和热的测定，可将溶解热装置的漏斗部分换成一个碱贮存器，以便将碱液加入（酸液可以直接从瓶口加入），碱贮存器下端为一胶塞，混合时用玻璃棒捅破，也可以为涂凡士林的毛细管，混合时可用吸耳球吹气压出。在溶解热的精密测量实验中，也可以采用合适的样品容器将样品加入。

- 2. 本实验用电热补偿法测量溶解热时，整个实验过程要注意电热功率的检测准确，但由于实验过程中电压波动的关系，很难得到一个准确值。如果实验装置使用计算机控制技术，采用传感器收集数据，使整个实验自动化完成，则可以提高实验的准确度。
- 九、参考资料
- 复旦大学等编 《物理化学实验》（二版）。

# C. 动力学

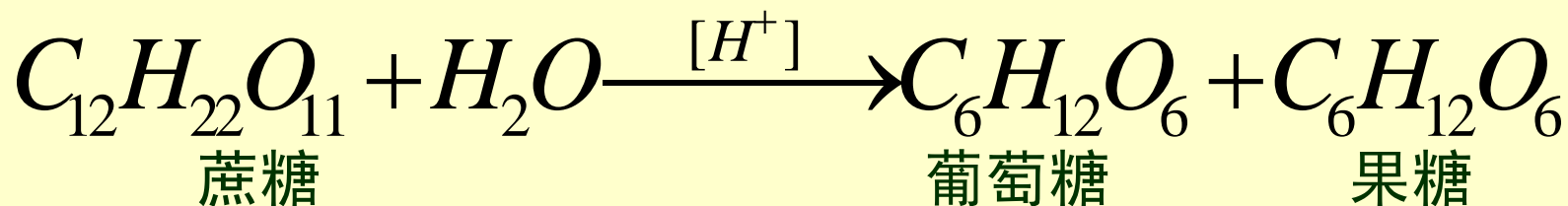
- 实验十七 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数
- 

## 一、实验目的

用旋光法测定蔗糖在酸存在下的水解速率常数。

## 二、实验原理

蔗糖水溶液在有氢离子存在时将发生水解反应：



蔗糖、葡萄糖、果糖都是旋光性物质，它们的比旋光度为：

$$[\alpha_{\text{蔗}}]_D^{20} = 66.65^\circ, [\alpha_{\text{葡}}]_D^{20} = 52.5^\circ, [\alpha_{\text{果}}]_D^{20} = -91.9^\circ$$



- 式中： $[\alpha]_D^{20}$ 表示在20℃用钠黄光作光源测得的比旋光度。正值表示右旋，负值表示左旋。由于蔗糖的水解是能进行到底的，并且果糖的左旋远大于葡萄糖的右旋性，因此在反应进程中，溶液将逐渐从右旋变向左旋。

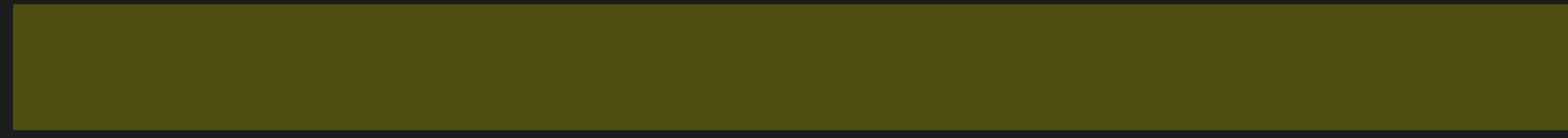
- 当氢离子浓度一定，蔗糖溶液较稀时，蔗糖水解为假一级反应，其速率方程式可写成

- $$\ln \frac{c_0}{c_0 - c_x} = kt \quad (1)$$

- 式中： $c_0$ —蔗糖初始浓度； $c_x$ —反应了的蔗糖浓度。

- 式中： $c_0$ —蔗糖初始浓度； $c_x$ —反应了的蔗糖浓度。
- 当某物理量与反应物和产物浓度成正比，对一级反应来说则可导出完全用物理量代替浓度的速率方程。为简单起见，设反应方程式为： $A+B \rightarrow X+Y$ ，设反应物A与B的初始浓度分别为 $c_{A0}$ ， $c_{B,0}$ ，并且反应开始时无X，Y物质。设反应物和生成物对某物理量（这里是比旋光度）贡献分别是 $\lambda_A$ ， $\lambda_B$ ， $\lambda_X$ ， $\lambda_Y$ ，它们与浓度的关系分别是：  
 $\lambda_A=l[A]$ ， $\lambda_B=m[B]$ ， $\lambda_X=n[X]$   $\lambda_Y=p[Y]$
- 式中： $l$ ， $m$ ， $n$ ， $p$ 为比例常数。

- 因  $\lambda = \lambda_A + \lambda_B + \lambda_X + \lambda_Y$ ，而在反应进程中：
- $\lambda_A = l (c_{A0} - c_x)$ ， $\lambda_B = m (c_{B0} - c_x) = m [ (c_{B0} - c_{A0}) + (c_{A0} - c_x) ]$ ， $\lambda_X = n c_x$ ， $\lambda_Y = p c_x$
- 故  $\lambda = (l+m) (c_{A0} - c_x) + m (c_{B0} - c_{A0}) + (n+p) c_x$   
(2)
- 在 (2) 式右端加、减  $c_{A0} (n+p)$ ，然后合并得
- $\lambda = (l+m-n-p) (c_{A0} - c_x) + m (c_{B0} - c_{A0}) + c_{A0} (n+p)$   
(3)
- 反应开始时， $c_{A0} - c_x = c_{A0}$ ；反应完毕时， $c_{A0} - c_x = 0$ ，故
- $\lambda_0 = (l+m-n-p) c_{A0} + m (c_{B0} - c_{A0}) + c_{A0} (n+p)$   
(4)
- $\lambda_\infty = m (c_{B0} - c_{A0}) + c_{A0} (n+p)$  (5)



- (3) 式 - (5) 式:
- $\lambda - \lambda_{\infty} = (l+m-n-p) (c_{A0} - c_x)$  (6)
- (4) 式 - (5) 式:
- $\lambda_0 - \lambda_{\infty} = (l+m-n-p) c_{A0}$  (7)
- 将 (6) 式、(7) 式代入一级反应速率方程式 (1), 得

$$\ln \frac{\lambda_0 - \lambda_{\infty}}{\lambda - \lambda_{\infty}} = kt \quad (8)$$

• 如果n, m, p为零, 即这些物质与λ无关, 则λ<sub>∞</sub>=0, (8)式可简化为

$$\ln \frac{\lambda_0}{\lambda} = kt \quad (9)$$

• 物性λ可以是比旋光度、吸光度、体积、压力、电导等。

• 对本实验而言, 以比旋光度代入(8)式, 得一级反应速率方程式:

$$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} = kt \quad (10)$$

• 以ln (α — α<sub>∞</sub>) 对t作图, 直线斜率即为-k。

- 通常有两种方法测定  $\alpha_{\infty}$ 。一是将反应液放置 48 h 以上，让其反应完全后测  $\alpha_{\infty}$ ；一是将反应液在  $50\sim 60^{\circ}\text{C}$  水浴中加热半小时以上再冷到实验温度测  $\alpha_{\infty}$ 。前一种方法时间太长，而后一种方法容易产生副反应，使溶液颜色变黄。本实验采用（Guggenheim法[1,2]）处理数据，可以不必测  $\alpha_{\infty}$ 。
- 把在  $t$  和  $t+\Delta$ （ $\Delta$  代表一定的时间间隔）测得的  $\alpha$  分别用  $\alpha_t$  和  $\alpha_{t+\Delta}$  表示，则根据（10）式可得出：

- $$a_t - a_\infty = (a_0 - a_\infty) e^{-kt} \quad (11)$$

- $$a_{t+\Delta} - a_\infty = (a_0 - a_\infty) e^{-k(t+\Delta)} \quad (12)$$

- (11) 式 — (12) 式

- $$a_t - a_{t+\Delta} = (a_0 - a_\infty) e^{-kt} (1 - e^{-k\Delta})$$

- 取对数

- $$\ln(a_t - a_{t+\Delta}) = \ln[(a_0 - a_\infty) (1 - e^{-k\Delta})] - kt \quad (13)$$

- 从(13)式可看出, 只要 $\Delta$ 保持不变, 右瑞第一项为常数, 从 $\ln(\alpha_t - \alpha_{t+\Delta})$ 对 $t$ 作图所得直线的斜率即可求得 $k$ 。
- $\Delta$ 可选为半衰期的2~3倍, 或反应接近完成的时间之半。本实验可取 $\Delta = 30 \text{ min}$ , 每隔5min取一次读数。



- 三、仪器与试剂
- 旋光仪全套（最好为具有恒温夹套的旋光管）；  
25 mL容量瓶1个；
- 25 mL移液管1支；
- 100 mL锥形瓶1个，
- 50 mL烧杯1个；
- 4 mol/L HCl；
- 蔗糖。

- 四、实验步骤
- 1. 先作仪器零点校正。将空的或装满水的旋光管置于旋光仪暗匣内，开亮光源，眼对目镜，旋转检偏镜，同时调整焦距，直至视野亮度均匀，观察此时读到的比旋光度是否为零，如不是零，调整到零。有关旋光仪的原理和使用，参阅仪器部分。

- 2. 往小烧杯中称取蔗糖约5 g，用少量蒸馏水溶解，倾入25 mL容量瓶中，稀释至刻度，再倾入100 mL锥形瓶中。又用25 mL移液管吸取4 mol/L盐酸溶液放入锥形瓶中，及时记录反应开始时间，混合均匀，尽快用此溶液淌洗旋光管后立即装满旋光管。盖上玻璃片，注意勿使管内存在气泡，旋紧管帽后即放置在旋光仪中测出比旋光度。此后每隔5 min测一次，经1 h后停止实验。

- 3. 采用恒温夹套旋光管时，先将供循环水的超级恒温槽调到 $25^{\circ}\text{C}$ ，将分别装25 mL蔗糖溶液和25 mL 4 mol/L盐酸溶液的100 mL锥形瓶放入恒温槽中，15 min后把盐酸倒入蔗糖溶液中，并立即开始记时，溶液倒回装盐酸的锥形瓶混合均匀后，淌洗旋光管，立即装好测定比旋光度。

## 五、数据处理

1. 取 $\Delta$ 为30 min，每5 min取一次数据，列出记录表格。

$t/\text{min}$	$\alpha_t$	$(t+\Delta)/\text{min}$	$\alpha_{t+\Delta}$	$\alpha_t - \alpha_{t+\Delta}$	$\ln \left( \frac{\alpha_t - \alpha_{t+\Delta}}{\alpha_{t+\Delta}} \right)$
5		35			
10		40			
15		45			
20		50			
25		55			
30		60			

2. 以 $\ln \left( \frac{\alpha_t - \alpha_{t+\Delta}}{\alpha_{t+\Delta}} \right)$ 对 $t$ 作图，从所得直线斜率求 $k$ 。

- 六、思考题
- 1. 你对旋光仪的原理和构造是否清楚？
- 2. 如果实验所用蔗糖不纯，对实验有什么影响？
- 3. 本实验是否一定需要校正旋光仪的零点？
- 4. 在混合蔗糖溶液和盐酸溶液时，我们将盐酸加到蔗糖溶液里去，可否将蔗糖溶液加到盐酸溶液中去？为什么？

## • 七、教学讨论

- 1. 对一级反应来说，当某一物理量只与某一种反应物或产物的浓度成正比，则可在速率方程中直接用此物理量代替浓度计算速率常数。但如这一物理量与反应物和产物浓度都有关系，则须采用涉及反应开始或完毕时的物理量的速率方程。
- 2. 用Guggenheim法处理数据可不必测量反应完毕时的物理量，这就大大地节约了时间和避免副反应的干扰。

- 3. 用Guggenheim法处理数据时，时间间隔 $\Delta$ 应是半衰期的2~3倍。因此进行实验的反应时间不能太短。
- **八、实际应用**
- 旋光性是鉴定某些天然物和络合物立体化学结构的有效方法之一。利用比旋光度分析蔗糖含量更有其简便和独到之处。



## 九、参考文献

- 1. Matthews G P. Experimental physical chemistry. Oxford: Clarendon Pr, 1985.406~413.
- 2. Espenson J H. Chemical kinetics and reaction mechanisms. New York: McGraw-Hill, 1981. 22~29.
- 3. Pearce J N, Thomas M E. The influence of neutral salts upon the inversion of sucrose. J Phys Chem, 1938, 42(4): 455~467.
- 4. Bronsted J N, Guggenheim E A. Contribution to the theory of acid and basic catalysis. The mutarotation of glucose. J Am Chem Soc, 1927, 49(10):2554~2584.
- 5. 四川大学化工学院编, 《物理化学实验》, 第四版, 高等教育出版社 (2004)。

# D. 胶体和表面化学

- 实验二十二 最大泡压法测定溶液的表面张力
- 一、实验目的
- 1. 测定不同浓度乙醇水溶液的表面张力，计算表面吸附量和乙醇分子的横截面积；
- 2. 了解表面张力的性质，表面自由能的意义以及表面张力和吸附的关系；
- 3. 掌握用最大汇压法测定表面张力的原理和技术。

## • 二、实验原理

### • 1. 表面自由能

- 从热力学观点看，液体表面缩小是一个自发过程，这是使体系总的自由能减小的过程。如欲使液体产生新的表面 $\Delta A$ ，则需要对其做功。功的大小应与 $\Delta A$ 成正比：

- $$—W = \sigma \Delta A \quad (1)$$

- 式中 $\sigma$ 为液体的表面自由能，亦称表面张力。它表示了液体表面自动缩小趋势的大小，其量值与液体的成分、溶质的浓度、温度及表面气氛等因素有关。

- 2. 溶液的表面吸附
- 纯物质表面层的组成与内部的组成相同，因此纯液体降低表面自由能的唯一途径是尽可能缩小其表面积。对于溶液，由于溶质能使溶剂表面张力发生变化，因此可以调节溶质在表面层的浓度来降低表面自由能。
- 根据能量最低原则，溶质能降低溶剂的表面张力时，表面层溶质的浓度比溶液内部大；反之，溶质使溶剂的表面张力升高时，表面层中的浓度比内部的浓度低。这种表面浓度与溶液内部浓度不同的现象叫做溶液的表面吸附。

显然，在指定的温度和压力下，溶质的吸附量与溶液的表面张力及溶液的浓度有关，从热力学方法可知它们之间的关系遵守吉布斯（Gibbs）吸附方程：

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{d\sigma}{dc} \right)_T \quad (2)$$

• 式中： $\Gamma$ 为表面吸附量（单位： $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ）； $T$ 为热力学温度（单位： $\text{K}$ ）； $c$ 为稀溶液浓度（单位： $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ）； $R$ 为气体常数。

$$\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_T < 0$$

• ，则  $\Gamma > 0$ ，称为正吸附；

$$\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_T > 0$$

• ，则  $\Gamma < 0$ ，称为负吸附。

• 本实验研究正吸附情况。

- 有一类物质，溶入溶剂后，能使溶剂的表面张力降低，这类物质被称为表面活性物质。表面活性物质具有显著的不对称结构，它们是由亲水的极性基团和憎水的非极性基团构成的。对于有机化合物来说，表面活性物质的极性部分一般为—OH，—SH，—COOH，—SO<sub>2</sub>OH等。乙醇就属这样的化合物。它们在水溶液表面排列的情况随其浓度不同而异如图1所示，浓度很小时，分子可以平躺在表面上；浓度增大时，分子的极性基团取向溶液内部，而非极性基团基本上取向空间；当浓度增至一定程度，溶质分子占据了所有表面，就形成饱和吸附层。

- 以表面张力对浓度作图，可得到  $\sigma$ - $c$  曲线，如图2所示。从图中可以看出，在开始是  $\sigma$  随浓度增加而迅速下降，以后的变化比较缓慢。
- 在  $\sigma$ - $c$  曲线上任选一点  $i$  作切线，即可得该点所对应浓度  $c_i$  的斜率  $(d\sigma/dc)_T$ ，再由 (2) 式，可求得不同浓度下的  $\Gamma$  值。



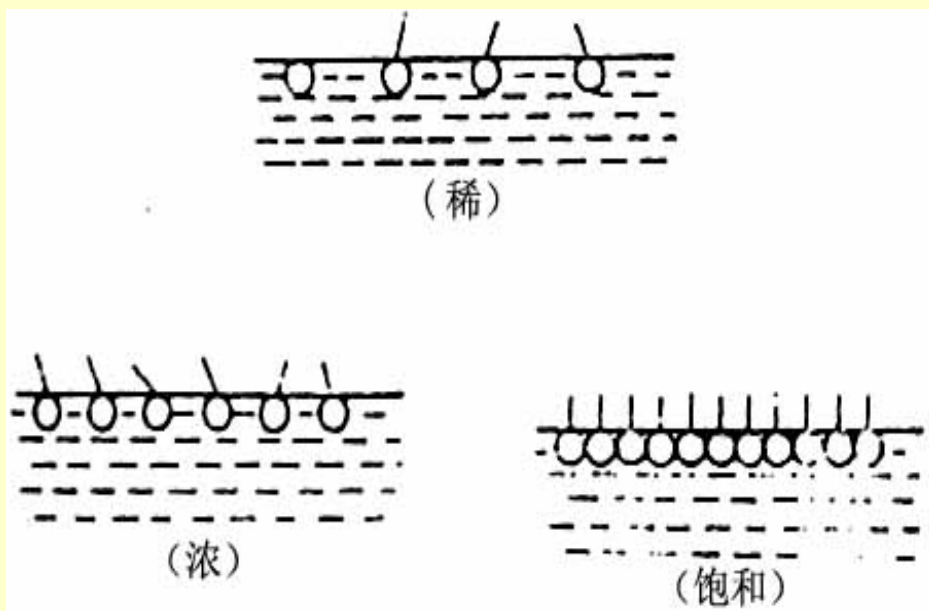


图 1. 表面活性物质分子在水溶液表面上的排列情况示意图

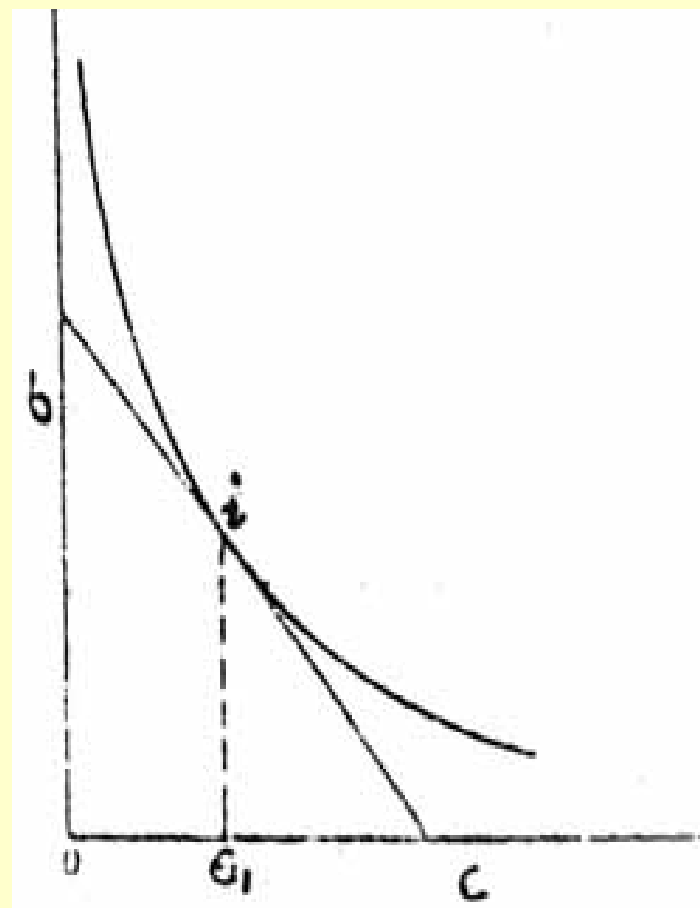


图2. 表面张力与浓度的关系

### 3. 饱和吸附与溶质分子的横截面积

吸附量  $\Gamma$  与浓度  $c$  之间的关系，可用朗缪尔（Langmuir）吸附等温式表示：

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (3)$$

式中： $\Gamma_{\infty}$  为饱和吸附量， $K$  为常数。将上式取倒数可得：

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{K\Gamma_{\infty}} \quad (4)$$

作  $\frac{c}{\Gamma} - c$  图，直线斜率的倒数即为  $\Gamma_{\infty}$ 。

如果以 $N$ 代表 $1\text{m}^2$ 表面上溶质的分子数，则有：

$$N = L \quad (5)$$

式中 $L$ 为阿伏加德罗常数，由此可得每个溶质分子在表面上所占据的横截面积：

$$\sigma_B = \frac{1}{\Gamma_\infty L} \quad (6)$$

因此，若测得不同浓度的溶液的表面张力，从 $\sigma - c$ 曲线上求出不同浓度的吸附量 $\Gamma$ ，再从 $c/\Gamma - c$ 直线上求出，便可计算出溶质分子的横截面积。

$$\sigma_B = \frac{1}{\Gamma_\infty L}$$

- 因此，若测得不同浓度的溶液的表面张力，从  $\sigma$  -  $c$  曲线上求出不同浓度的吸附量  $\Gamma$ ，再从  $c/\Gamma$  -  $c$  直线上求出，便可计算出溶质分子的横截面积。
- 4. 最大泡压法
- 测定表面张力的方法很多。本实验用最大泡压法测定乙醇水溶液的表面张力，其实验装置和原理如图3所示。

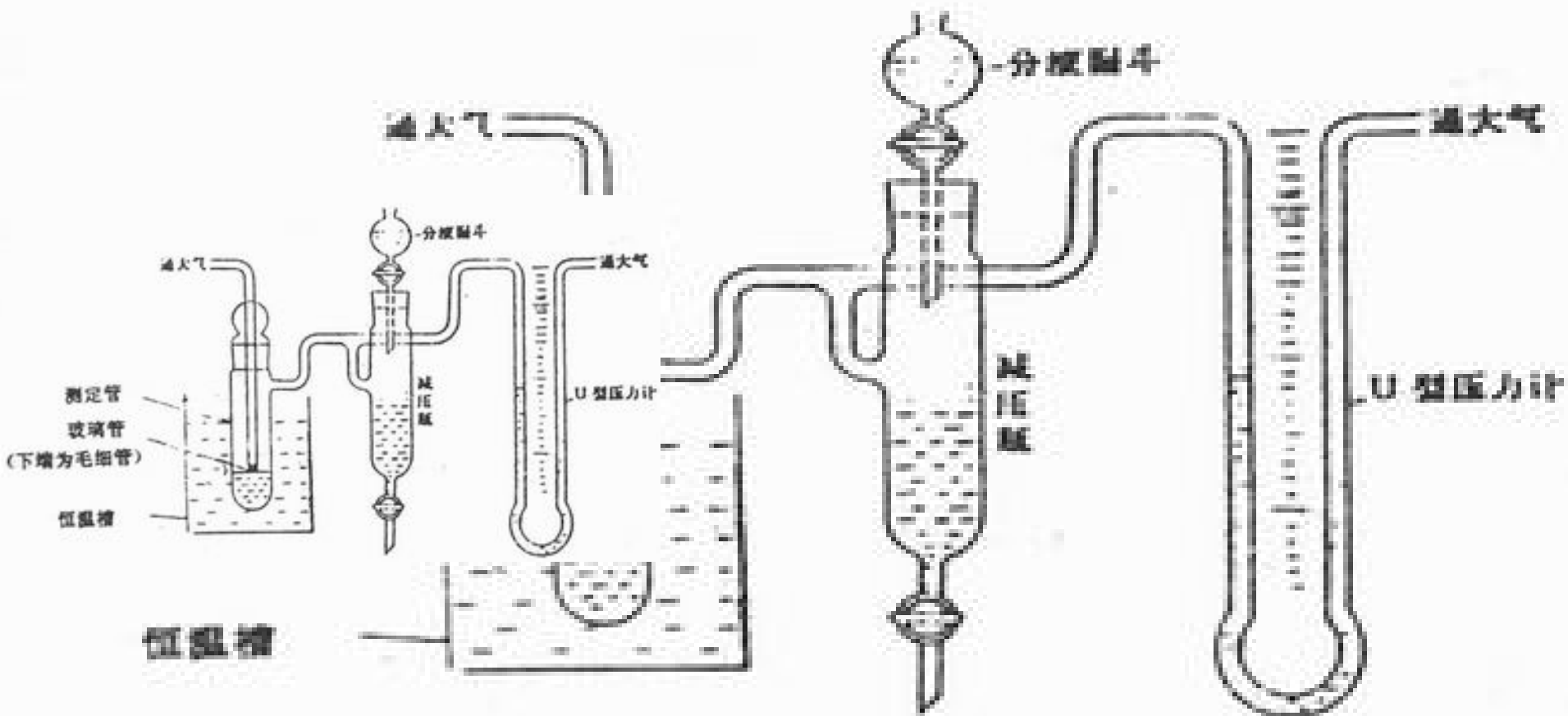


图3. 测定表面张力装置图

将被测液体装于测定管中，使玻璃管下端毛细管端面与液面相切，液面沿毛细管上升。打开抽气瓶的活塞缓缓放水抽气，则测定管中的压力 $p$ 逐渐减小，毛细管中压力 $p_0$ 就会将管中液面压至管口，并形成气泡，其曲率半径由大而小，直至恰好等于毛细管半径 $r$ ，根据拉普拉斯（Laplace）公式，这时能承受的压力差也最大：

$$\Delta p_{\max} = \Delta p_r = p_0 - p = \frac{2\sigma}{r} \quad (7)$$

随后大气压力将把此气泡压出管口。曲率半径再次增大，因此气泡表面膜所能承受的压力差必然减少，实际上的测定管中的压力差却在进一步加大，所以立即导致气泡的破裂。最大压力差可用U型压力计中最大液柱差 $\Delta h$ 来表示：

$$\Delta p_{\max} = \rho g \Delta h \quad (8)$$

式中  $\rho$  为压力计中液体介质的密度。由 (7) 和 (8) 式即得：

$$\sigma = \frac{r}{2} \rho g \Delta h = K' \Delta h \quad (9)$$

$K'$  为仪器常数，可以用已知表面张力的物质测定。

- 三、仪器与试剂
- 表面张力测定装置 1套
- 恒温水浴 1套
- 阿贝折光仪 1台
- 洗耳球 1个
- 烧杯（200mL） 1只
- 乙醇（分析纯）



## 四、实验步骤

### 1. 配制溶液

用称重法粗略配制5%，10%，15%，20%，25%，30%，40%的乙醇水溶液待用。

### 2. 测定仪器常数

将仪器认真洗涤干净，在测定管中注入蒸馏水，使管内液面刚好与毛细管口相接触，置于恒温水浴内恒温10min。注意使毛细管保持垂直并注意液面位置，然后按图49-3接好系统。慢慢打开抽气瓶活塞，进行测定。注意气泡形成的速度应保持稳定，通常以每分钟约8个至12个气泡为宜。记录DP-AW精密数字压力计最高读数各3次，求出平均值。

- 3. 测定乙醇溶液的表面张力
- 以不同浓度的乙醇溶液进行测量。从稀到浓依次进行。每次测量前必须用少量被测液洗涤测定管，尤其是毛细管部分，确保毛细管内外溶液的浓度一致。
- 4. 乙醇系列溶液折光率测定
- 阿贝折光仪的使用方法，详见本书仪器部分。

## 五、数据处理

- 1. 以纯水测量结果按式 (9) 计算  $K'$  值。纯水的表面张力见本书附录部分。
- 2. 根据所测折光率，由实验室提供的浓度-折光率工作曲线查出各溶液的浓度。
- 3. 计算各溶液的  $\sigma$  值。
- 4. 作  $\sigma$ - $c$  图，并在曲线上取10个点，分别作出切线，并求得对应的斜率。
- 5. 根据方程 (2) 求算各浓度的吸附量，并作出  $\frac{c}{\Gamma} - c$  图，由直线斜率求其  $\Gamma_{\infty}$ ，并计算  $\sigma B$  值。

## 六、评注启示

1. 表面活性剂在工业和日常生活中广泛被用作去污剂、乳化剂、润湿剂以及起泡剂等。它们的主要作用发生在界面上，所以研究这些物质的表面效应是有现实意义的。

2. 实验测得各种直链醇的分子截面积为 $0.274 \sim 0.289 \text{nm}^2$ ，直链有机酸为 $0.302 \times 0.310 \text{nm}^2$ ，直链胺约为 $0.27 \text{nm}^2$ 。这说明直链有机物的非极性尾巴竖立于溶液表面上。由饱和吸附量、溶质的摩尔质量 $M$ 和密度 $d$ 还可以求出吸附层的厚度 $\delta$ ：

$$\delta = \Gamma_{\infty} M/d \quad (10)$$

- 3. 最大气泡压力法测定表面张力时，由于气泡曲率半径无法直接测量，在精确测定中常可用校正因子方法加以校正，具体方法可参阅附录表49-3。
- 4. 做好实验的关键在于仪器必须洗涤清洁，毛细管应保持垂直，其端部应平整，溶液恒温后，体积略有改变，应注意毛细管平面与液面接触处要相切。为了提高压力读数的精确度，应选取相对密度小、蒸气压和粘度都比较低的液体作为U型压力计的工作液体。例如癸二酸二丁酯就是一种交理想的工作液体，此外还可使用硅油和石蜡油等。

## • 七、思考题

- 1. 在测量中，如果抽气速度过快，对测量结果有何影响？
- 2. 如果毛细管末端插入到溶液内部进行测量行吗？为什么？
- 3. 本实验中为什么要读取最大压力差？
- 4. 表面张力仪的清洁与否和温度的不恒定对测量数据有何影响？

## • 八、参考资料

- 1. 北京大学化学系物理化学教研室，《物理化学实验》（修订本），第19页，北京大学出版社（1995）。
- 2. 顾良证、武传昌、岳瑛、孙尔康、徐维清，《物理化学实验》第107页，江苏科学技术出版社（1986）。
- 3. 复旦大学等编，《物理化学实验》，高教出版社，第二版（1993）。