

高等学校教材

WULI HUAXUE SHIYAN
物理化学实验

潘湛昌 主编



化学工业出版社

高等学校教材

物理化学实验

潘湛昌 主编

本书依据物理化学实验教学大纲要求选材, 注意实验内容的系统性以及实验形式的多样性, 内容包括热力学、动力学、电化学、表面现象、胶体、结构测试与计算; 基础性实验与设计性实验相结合, 并适当加强了现代仪器方法方面的内容, 力求满足不同专业和层次学生的教学要求。在保留基础物理化学实验的主要内容和操作规范基础上, 以科研为目的, 给出相关提示, 要求学生在掌握基本原理后, 自行设计实验, 从而有利于发挥学生的主观能动性和提高学生的动手能力, 在不增加实验台(套)数的情况下, 提高实验安排的灵活性, 有利于实行开放式实验教学。

本书可作为广大理工院校开设物理化学实验的教材, 也可供相关的研究开发人员设计实验方案和处理实验数据时参考。

物理化学实验

潘湛昌主编

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/潘湛昌主编. —北京: 化学工业出版社, 2008.7

高等学校教材

ISBN 978-7-122-03136-5

I. 物… II. 潘… III. 物理化学-化学实验-高等学校-教材 IV. O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 090516 号

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 吴 静

装帧设计: 史利平

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 6 1/4 字数 166 千字 2008 年 8 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: 14.00 元

版权所有 违者必究

前 言

使学生掌握物理化学实验的基本技术和技能是物理化学实验课的基本要求之一，考虑到物理化学实验教学改革迫切需要，我们在广东工业大学使用多年的“物理化学实验”讲义的基础上，结合现有的仪器，由广东工业大学从事物理化学教学的相关老师编写了本物理化学实验教材。

本教材的实验内容包括：热力学、动力学、电化学、表面现象、胶体、结构测试与计算；取材尽可能反映近代科学研究和化学化工生产的新成就，对于某些传统的沿用至今的实验，考虑到它们在加深基本理论和概念上的作用，仍选入本教材。书中主要以实验为主，在每个实验中介绍相关的实验技术和仪器，附录部分仅包括常用的数据。

本书可用作化学、化工、制药、食品、生物、环境、材料等专业学生的物理化学实验教材，可以根据专业和学时数的不同，选做不同的实验；以基本技能和素质培养为出发点，从实验方法的角度出发，培养学生的研究精神，多个实验要求学生在完成基础实验后，根据本教材的提示，查阅相关资料，进行设计性实验，写出科研论文并进行交流。

本书编写具体分工如下：绪论、实验三、实验七、实验十~实验十二、实验十四、实验十六、附录由潘湛昌编写；实验八、实验十三、实验十五由傅维勤编写；实验一、实验四、实验九由李琼编写；实验五、实验十七由陈世荣编写；实验二、实验六、实验十八、实验二十二由胡光辉编写；实验二十三由魏志钢编写；实验十九由余坚编写；实验二十一由成晓玲编写；实验二十由苏小辉、厉刚编写；全书由潘湛昌统稿、定稿。

教材编写过程中得到了学校、学院领导的支持，特别是系领导李红老师的关心、鼓励；感谢化学工业出版社的热情支持，使本教材得以顺利出版；更不敢忘记老一辈的物化人曾章逸、吕敦文、黄柳书、黄慧民等老师多年努力打下的基础。

在本书的编写过程中，参阅了国内外有关院校所编的同类教材，从中吸取了某些内容，在此，编者特致谢意。

由于编者水平有限，编写时间仓促，书中不足之处难以避免，诚恳希望有关老师和同学批评指正。

潘湛昌

2008年5月于广州大学城

目 录

绪论	1
实验一 燃烧热的测定	17
实验二 液体饱和蒸气压的测定	21
实验三 凝固点降低法测定分子量	25
实验四 双液系的气液平衡相图	28
实验五 二组分金属相图	32
实验六 分光光度法测平衡常数	36
实验七 电导法测弱电解质的电离常数	39
实验八 原电池电动势的测定	42
实验九 分解电压的测量	47
实验十 恒电位法测定阳极极化曲线	49
实验十一 恒电流电解氧化制备二氧化锰	53
实验十二 电化学方法测定电极过程动力学参数	55
实验十三 过氧化氢的催化分解	58
实验十四 酸催化与酶催化蔗糖水解反应的动力学比较	61
实验十五 二级反应——乙酸乙酯皂化	65
实验十六 用最大气泡法测定液体的表面张力	68
实验十七 胶体的制备及电泳速度的测定	72
实验十八 溶液吸附法测定比表面积	76
实验十九 差热-热重分析	79
实验二十 差热分析法测定氨基酸热分解动力学参数	82
实验二十一 X射线衍射物相定性分析	86
实验二十二 CO_2 和正丁烷液相体系的热力学性质计算	90
实验二十三 小分子结构模拟	93
附录 物理化学实验常用数据表	96
参考文献	104

印 装：三河富华印刷厂

787mm×1092mm 1/32 3600字

2008年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-84518888（传真） 售后服务：010-84518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损、质量问题，请与发行部联系，负责调换。

定 价：14.00元

版权所有 违者必究

绪 论

一、物理化学实验的目的和要求

1. 物理化学实验的目的

物理化学实验是物理化学教学内容的一个重要组成部分。根据不同的教学要求，可以单独作为一门课程开设，也可以和物理化学理论部分合并作为一门课程开设。物理化学实验的主要目的是：

- ① 通过实验加深对物理化学基本原理的理解，巩固所学的知识；
- ② 通过实验培养学生进行科学实验的基本技能，使学生掌握各种基本仪器的使用方法，学会观察和分析实验现象，正确记录和处理实验数据的方法，提高学生解决实际问题的动手能力。

2. 物理化学实验课的基本要求

(1) 实验前必须认真预习，了解实验的目的和原理、仪器的结构和使用方法、实验装置和操作步骤，并写出简要的预习报告。不允许在上课时边看实验教材边做实验。

(2) 实验过程中必须准确记录原始数据、字迹要清楚，不能随意涂改数据。实验结束后，应把原始数据记录交教师审阅，并且附在实验报告后一起上交。

(3) 实验完毕后认真写好实验报告。内容包括：

- ① 实验目的和原理（简单扼要）；
- ② 实验仪器的名称、型号、生产厂家；
- ③ 药品名称、纯度；
- ④ 原始数据（尽可能列表表示）、计算公式及计算结果或作图并写出从图中得出的结论。

(4) 讨论：包括对实验现象的解释、实验结果的评价、误差分析、思考题的回答等。

3. 物理化学实验的注意事项

(1) 实验前要按教材核对仪器和药品，如不齐全或有破损应找指导老师，及时补充或更换。除本组仪器外不要动用其他仪器。

(2) 在开始实验时先进行仪器的安装或电路连接，经教师检查合格后（注意：未经教师检查，不可接通电源），方可正式开始实验。

(3) 使用仪器时要按规定进行操作，以免损坏，未经教师同意不得擅自改变操作方法。如损坏仪器，则要及时报告教师，并到实验室管理处进行人员登记，按章处理。

(4) 实验时要保持安静及台面整洁。实验完毕后应将仪器、药品加以整理、放回原处，玻璃仪器应洗干净，以便下次使用。

(5) 每次实验结束由各班班长安排清洁卫生值日。

(6) 严格遵守物理化学实验室中的安全防护守则。

二、实验测量误差的表示和分析

1. 测量方法

在物理化学实验中,需要测定各种物理量。测量的方法很多,但可归纳分为两大类。

(1) 直接测量

如用温度计测量某系统的温度,用压力计测量某系统的压力等,都可以直接从仪表上读出所测数据。

(2) 间接测量

所测的物理量不能直接从仪表上读出,需将可直接测量的某些物理量代入公式或通过作图方能将所需的物理量求出。如反应热的测定、表面张力的测定等。物理化学实验中的多数测量均属于此类。

2. 测量的准确度和精密度

判断一个测量结果的好坏,必须同时从测量的准确度和精密度两方面加以考虑。由于仪器和感觉器官的限制,反复测定某一物理量的结果,每次总有差异而不可能完全相同。把测得值与真实值的接近程度称为准确度,两者越接近则准确度越高,可见准确度指测量结果的正确性。测量的重复性好坏和所测得有效数据的位数多少称为精密度。重复性越好、有效数字的位数越多,则表示测量进行得越精密。在某些情况下,真实值 $X_{\text{真}}$ 是未知的,常常用多次测量的算术平均值 $\bar{X}$ 来代替。若测量值 X_i 与 $X_{\text{真}}$ 或 $\bar{X}$ 相差不大,则是一个精密的测量。但一个准确度高的测量必须有高的精密度来保证。

3. 误差的表示

(1) 绝对误差与相对误差

$$\text{绝对误差} = \text{测定值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$$

由于绝对误差只能显示出误差绝对值的大小,而误差在测定结果中所占的百分数,即测定结果的准确度是不能反映出来的,所以一般用相对误差表示测定结果的准确度。例如用天平称 A 样品的质量为 10.005g,而其真实质量为 10.006g;又称 B 样品质量为 0.101g,而其真实质量为 0.102g,它们的绝对误差分别为:

$$10.005\text{g} - 10.006\text{g} = -0.001\text{g}$$

$$0.101\text{g} - 0.102\text{g} = -0.001\text{g}$$

相对误差为:

$$\frac{-0.001}{10.006} \times 100\% = -0.01\%$$

$$\frac{-0.001}{0.102} \times 100\% = -0.98\%$$

可见两者的绝对误差相同,但相对误差却大不相同。用相对误差能够清楚地比较出它们的准确度。显然被称量物体的质量较大时,相对误差就比较小,称量的准确度就比较高。

(2) 平均误差、标准误差与或然误差

在相同的条件下对同一物理量进行 n 次反复测定,则测定值的数学平均值为:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (0-1)$$

定义平均误差为:

$$\alpha = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}| \quad (0-2)$$

标准误差为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (0-3)$$

或然误差 p 是指在一组测量中误差落在 $+p$ 与 $-p$ 之间的测量次数占总测量的次数的一半。

上面这三种误差都可用来表示测量的精密度,但在数值上略有不同,它们的关系是:

$$p : \alpha : \sigma = 0.675 : 0.799 : 1.00$$

平均误差的优点是计算简便,但用这种误差表示时,可能会把质量不高的测量掩盖住。标准误差对一组测量中较大误差或较小误差感觉比较灵敏,因此它是表示精确度的较好方法,在近代科学中多采用标准误差。

测量结果的精密度可表示为:

$$X \pm \sigma \quad \text{或} \quad X \pm \alpha \quad (0-4)$$

α 、 σ 越小,表示测量的精密度越高,也可用相对误差来表示:

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{X} \times 100\% \quad \text{或} \quad \alpha_{\text{相对}} = \frac{\alpha}{X} \times 100\% \quad (0-5)$$

4. 误差的分类

任何测量中都存在误差,根据误差的性质和来源可分为系统误差、偶然误差和过失误差。

(1) 系统误差

在相同的条件下多次测量同一物理量时,如果测得的数据总是偏大(或总是偏小),或在观察条件改变时误差按某一确定的规律变化,这种误差称为系统误差。产生系统误差的原因如下。

① 由于仪器本身存在的缺点所引起,如仪器构造不够完善、刻度不准、仪器漏气、零点未核准等。

② 实验控制条件不合格,如反应中进行的反应不完全、化学药品纯度不合要求等。

③ 测量方法本身限制,如根据理想气体状态方程测定蒸气的分子量时,由于实际气体对理想气体的偏差,不用外推法求得的分子量总是比实际的分子量大。

④ 实验方法有缺点或采用了近似的计算公式,如称量时未考虑气体浮力、气压计读数未加核准等。

⑤ 测量者个人习惯性误差,如有的人对颜色感觉不灵敏、滴定等当点总是偏高或偏低等。

消除系统误差,通常可采用下列方法。

① 用标准样品校正实验者本身引进的系统误差。

② 用标准样品或标准仪器校正测量仪器引进的系统误差。

③ 纯化样品。

④ 实验条件、实验方法、计算公式等引进的系统误差,比较难以发觉,必须仔细探索是哪些因素不符合要求,才能采取相应的措施设法消除。

(2) 偶然误差

在相同条件下多次重复测量同一物理量, 每次测量结果都有一些不同, 误差的符号或大小也不确定。这种误差称为偶然误差。这类误差往往是由于实验条件的波动和测定者对数据的每一次判断不一致等原因造成的。

偶然误差表面看起来好像没有什么规律, 实际上当测量次数增多时, 发现偶然误差的大小和符号都完全受某种误差分布 (一般指正态分布) 的概率规律所支配。这种规律称为误差定律。偶然误差的正态分布曲线如图 0-1 所示。

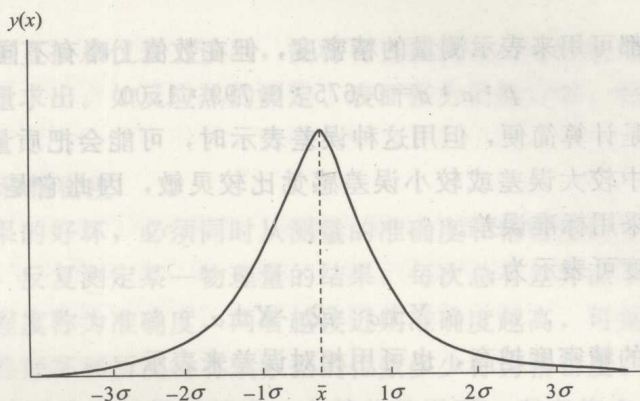


图 0-1 正态分布的误差曲线

图 0-1 中 $y(x)$ 代表测定值的概率密度, σ 代表标准误差。在相同条件的测量中其值恒定, 可作为偶然误差大小的量度。偶然误差具有下列特点: ①在一定的测量条件下, 偶然误差的绝对值不会超过一定的界限; ②绝对值相同的正负误差出现的机率相同; ③绝对值小的误差比绝对值大的误差出现的机率多; ④以相等精度测量某一物理量时, 其偶然误差的算术平均值 $\bar{\delta}$ 随着测量次数 n 的无限增加而趋近于零, 即

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{\delta} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i = 0$$

因此为了减小偶然误差的影响, 在实际测量中常常对被测的物理量进行多次重复的测量。

(3) 过失误差

由于实验者的粗心、不正确操作或测量条件的突变引起的误差, 称为过失误差。显然过失误差在实验工作中是不允许发生的, 若实验者仔细专心地从事实验也是完全可以避免的。因此这里在给出系统误差和偶然误差的数学定义后, 讨论它们对测量结果的影响。

当测量次数 n 趋于无穷时, 算术平均值的极限称为测定值的数学期望 X_{∞} 。

$$X_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{X} \quad (0-6)$$

定义系统误差为:

$$\epsilon = X_{\infty} - X_{\text{真}} \quad (0-7)$$

定义偶然误差为:

$$\delta_i = X_i - X_{\infty} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (0-8)$$

从式(0-7)和式(0-8)可得:

$$\epsilon + \delta_i = X_i - X_{\text{真}} = \Delta X_i \quad (0-9)$$

式中, ΔX_i 为测量次数从 1~ n 的各次测量误差, 它等于系统误差与各次测量的偶然误差的代数和。从上述定义可知, ϵ 越小, 则测量值结果越准确。 δ_i 说明了各次测量值与其 X_∞ 的离散程度, 测量数据越离散, 则测量的精密度越低, ΔX_i 则反映了系统误差与偶然误差的综合影响, 故它可作为恒量测量精密度的尺度。

5. 测量结果的正确记录和有效数字

在直接测量中, 表示测量结果的数值, 其位数应按测量仪表的精密限度书写, 这样所记录的数字称为“有效数字”。有效数字除其末位数为估计(因而是可疑或不确定的)外, 其余各位数字都是准确的。通常认为所写数值末位数字上可以有一个单位或半个单位的误差, 因此用计量仪器测量, 在读数时除读到所用仪器的最小分度外, 还应再估计到最小分度的 1/10。如滴定管的最小分度是 0.1mL, 管内液面在于 22.2~22.3mL 之间, 测量值应记录为 22.28mL, 即有效数字的位数为 4 位, 前三位数字是准确的, 而第四位数是估计出来的。

在记录、报告和计算测量数据时, 必须遵守如下有效数字规则。

(1) 在记录测量数据和运算结果时, 只应保留一位可疑数字。记录数字的位数与所用测量仪器或方法的精密度相一致。当有效数字的位数确定后, 其后面的数字应按四舍五入原则处理。

(2) 有效数字的位数与十进制单位的变换无关, 与小数点的位置无关。如用天平称量某一物质重 0.0150g, 其中前两个零不是有效数字, 因为它们存在与否与所用质量单位有关, 而与称量精密度无关。当取毫克作为质量单位时, 记作 15.0mg, 这样前面两个零就没有了, 最后面那个零仍保留, 它是有效数字, 指示称量的精度, 不能任意舍弃。又如, 称得一物体为 15kg, 1/10 位即为可疑位, 应写作 15.0kg, 若以克作单位, 写成 15000g, 这样就无法判断这后面的三个零究竟是用来表示有效数字还是用以标志小数点位置的, 为了避免这个困难常采用指数表示法。如 15000g 若表示成三位有效数字可写成 1.50×10^4 g。

(3) 若第一位数值大于或等于 8, 则有效数字总位数可以多算一位。例 9.15 是三位有效数字, 但在运算时可以作四位有效数字处理。

(4) 任一测量数据, 其有效数字的最后一位, 在位数上应与误差的最后一位对齐。例如 1.35 ± 0.01 是正确, 若写成 1.351 ± 0.01 , 则为夸大结果的精密度, 若写成 1.3 ± 0.01 则为缩小结果的精密度。

(5) 记录和处理数据时, 在大多数情况下, 只保留一位可疑数字, 但有时为避免由于计算引起的误差, 可以保留两位可疑数字。

(6) 有效数字的运算规则

① 加减运算 将加减数值位数对齐, 以可疑数字绝对误差最大的数值来确定计算值第一位可疑数字位数, 以此作为计算值有效数字的最后一位。第二位、第三位……可疑数字可根据四舍五入的方法处理, 如:

$$\begin{array}{r}
 0.254 \\
 21.2 \\
 + 1.23 \\
 \hline
 22.684
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{r}
 21.21 \\
 - 0.2234 \\
 \hline
 20.9866
 \end{array}$$

应写成 22.7 应写成 20.99

② 乘除运算 计算结果采用有效数字与计算项中有效数字位数最小者相等, 如:

对数运算时，对数尾部有效数字位数与真数的有效数字位数相等。误差一般只有一位有效数字，最多不超过两位。

三、物理化学实验数据的处理

为了阐明和分析某些规律，需将实验数据归纳、处理。常用列表法、图解法和公式法确定数据间的相互关系，现分述如下。

- 1. 列表法 若做完某实验后获得了大量数据，经初步处理后，应尽可能将数据列入表中，整齐而有规律地表达出来，使得全部数据一目了然，便于进一步运算与检查。作表格时应注意以下几点。
 - ① 表格名称 每个表格均应有完全而简明的名称。
 - ② 自变量的选择 在表格上通常要列出自变量和因变量间的相应数值。自变量的选择有一定的伸缩性，通常选择较简单的，例如温度、时间、浓度等变量，选择时最好能使其数值依次等量的递增。
 - ③ 行名和量纲 将表格分成若干行。每一变量，应占表格中一行。每行的第一列写上该行变量的名称及量纲。
 - ④ 有效数字 每一行所记数据，应注意其有效数字位数，并将小数点对齐。如果用指数来表示数据中小数点的位置，为简便起见，可将指数放在行名旁，但此时指数上的正负号应易号。如表 0-1 中醋酸的浓度分别为 $2.02 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $2.46 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ……，则该行行名可写成 $c/(10^{-3} \text{ mol/L})$ ，然后在该行的每一列相应位置写上 2.02、2.46…即可。

表 0-1 骨炭吸附醋酸的吸附量 Γ 和浓度 c 的关系

$c/(10^{-3} \text{ mol/L})$	$\Gamma/(\text{mol/kg})$	$c^{-1}/(\text{L/mol})$	$\Gamma^{-1}/(\text{kg/mol})$
2.02	0.202	495.0	4.950
2.46	0.244	406.5	4.098
3.05	0.299	327.9	3.344
4.10	0.394	243.9	2.538
5.81	0.541	172.1	1.848
12.80	1.050	78.1	0.952
100.00	3.380	10.0	0.296
200.00	4.050	5.0	0.248

- 2. 图解法 图解法与上述的列表法相比具有更多的优点，它不仅能直接显示出自变量和因变量间的变化关系，而且通过求实验内插值、外插值、曲线某点切线斜率、极值点、拐点以及直线的斜率、截距等可进一步求出所需的实验结果，或求出一些实验难以直接测定的物理量。

如图 0-2 所示是根据表 0-1 的数据所作出的 Γ^{-1} 与 c^{-1} 关系图，从图中可求出截距 $= \frac{1}{\Gamma_{\infty}} = 0.19$ 。所以 $\Gamma_{\infty} = 5.26 \text{ mol/kg}$

斜率 $= \frac{1}{b\Gamma_{\infty}} = \frac{4.950 - 0.2188}{495.0 - 2.0} = 9.60 \times 10^{-3}$

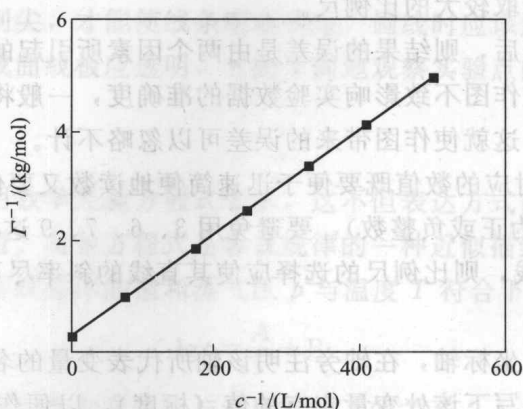


图 0-2 吸附等温线

所以 $b=19.8\text{L/mol}$

故可知该系统的兰格缪尔吸附等温式为:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1+bc} = 5.26 \times \frac{19.8c}{1+19.8c}$$

为使所作出的图线准确, 作图时要注意以下几点。

(1) 作图前要先将作图所需的数据列表表示

如要作图 0-2, 先要将 Γ^{-1} 与 c^{-1} 值列表表示。

(2) 坐标纸的选择与横坐标的确定

直角坐标纸最为常用, 有时半对数坐标纸或 $\lg\text{-}\lg$ 坐标纸也可选用, 在表达三组分体系用图时, 常采用三角坐标纸。

在用直角坐标作图时, 习惯上以自变量为横轴, 因变量为纵轴, 横轴与纵轴的读数不一定从零开始, 可视具体情况而定。例如: 测定物质 B 在溶液中的摩尔分数 x_B 与溶液蒸气压 p 得到如下数据 (表 0-2), 其关系符合拉乌耳定律。

表 0-2 摩尔分数 x_B 与溶液蒸气压 p 的关系

x_B	0.02	0.20	0.30	0.58	0.78	1.00
p/mmHg	128.7	137.4	144.7	154.8	162.0	172.5

注: $1\text{mmHg}=133.32\text{Pa}$, 下同。

溶液的蒸汽压 p 是随摩尔分数 x_B 而变, 因此取 x_B 为横坐标、 p 为纵坐标。

(3) 坐标的范围

确定坐标的范围就是要包括全部测量数据或稍有余地。上例中 x_B 的变化范围: $1.00-0.02=0.98$ 。 p 的变化范围: $172.5-128.7=43.8$ (mmHg)。

坐标起点初步可定为 $(0, 125.0)$, 横坐标 X_B 的范围可在 $0\sim 1.00$, 纵坐标 p 的范围可在 $125.0\sim 175.0\text{mmHg}$ 。

(4) 比例尺的选择

坐标轴比例尺的选择极为重要。由于比例尺的改变, 曲线形状也将跟着改变, 若选择不当, 曲线的某些相当于极大、极小或转折点的特殊部分则看不清楚。

比例尺选择的一般原则如下。

① 要能表示全部有效数字, 以便从图解法求出各量的准确度与测量的准确度相适应,

为此将测量误差较小的量取较大的比例尺。

由实验数据作出曲线后,则结果的误差是由两个因素所引起的,即实验数据本身的误差及作图带来的误差,为使作图不致影响实验数据的准确度,一般将作图的误差尽量减少到实验数据误差的 $1/3$ 以下,这就使作图带来的误差可以忽略不计。

② 图纸每一小格所对应的数值既要便于迅速简便地读数又要便于计算,如 1、2、5,或者是 1、2、5 的 10^n (n 为正或负整数),要避免用 3、6、7、9 这样的数值及它的 10^n 倍。

③ 若作的图形为直线,则比例尺的选择应使其直线的斜率尽可能接近于 45° 。

(5) 画坐标轴

选定比例尺后,画上坐标轴,在轴旁注明该轴所代表变量的名称和单位。在纵轴的左面和横轴下面每隔一定距离写下该处变量应有的值(标度),以便作图及读数,但不应将实验值写于坐标轴旁,读数横轴自左至右,纵轴自下而上。

如已确定 x_B 的比例尺为 0.01/格,即横坐标每小格为 0.01, x_B 的变化范围从 0.02~1.00,所以横坐标取 100 小格,起点为 0。纵坐标也应取 100 小格左右, p 的变化范围为 43.0mmHg,所以 $\gamma_p = 43.0/100 = 0.43$,可取 0.5mmHg,这样纵坐标长度约为 90 小格,起点可定为 125mmHg/格。

已知 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$, $\gamma_p = 0.5\text{mmHg}/\text{格}$,坐标起点为 (125, 0),即可在坐标纸上做好标度。没有必要在每 10 个小格纸上标度,横坐标为 0、20、40、60、80 及 100。小格下写上 0.20、0.40、0.60、0.80 及 1.00,纵坐标在起点,50 小格和 100 小格处分别写上 125、150、175 即可。

(6) 描点

将相当于测得数值的各点绘于图上,在点的周围画上 $\times$ 、 $\circ$ 、 $\square$ 或其他符号(在有些情况下其面积大小应近似地显示测量的准确度。如测量的准确度很高,圆圈应尽量画得小一些,反之就大一些)。在一张图纸上如有数组不同的测量值时,各组测量值的代表点应以不同符号表示,以示区别,并须在图上注明。

(7) 连曲线

把点描好后,用曲线板或曲线尺作出尽可能接近于诸实验点的曲线,曲线应平滑均匀、细而清晰,曲线不必通过所有各点,但各在曲线两旁分布,在数量上应近似相等,各点和曲线间的距离表示了测量点的误差,曲线与代表点间的距离应尽可能小,并且曲线两侧各点与曲线间距离之和亦应近似相等。

如果在理论上已阐明自变量和因变量为直线关系,或从描点后各点的走向看来是一直线就应画为直线,否则按曲线来反映这些点的规律。

在画出直线时,一般先取各点的重心,此重心位置是两个变量的平均值。上例中此溶液具有理想溶液的性质,故 x_B 与 p 应为直线关系。在 x_B - p 图中 $x_B = 0.48$, $p = 150\text{mmHg}$ 。坐标 (150.0, 0.48) 即为图上各点的重心,通过此重心,选好一条直线,使各点在此直线两边分布较均匀(若不是直线关系,则不必求重心)。

(8) 写图名

写上清楚完备的图名及坐标轴的比例尺。图上除了图名、比例尺、曲线坐标轴及读数之外,一般不再写其他内容及作其他辅助线。数据亦不要写在图上,但在实验报告上应有相应的完整的数据。

(9) 正确选用绘图仪器

绘图所用的铅笔应该削尖，才能使线条明晰清楚，画线时应该用直尺或曲尺辅助，不要用手来素描。选用的直尺或曲线板应透明，才能全面地观察实验点的分布情况，作出合理的线条来。

3. 方程式法

每一组实验数据可以用数学经验方程式表示，这不但表达方式简单、记录方便，而且也便于求微分、积分或内插值。实验方程式是客观规律的一种近似描绘，它是理论探讨的线索和根据。例如，曾发现液体或固体的饱和蒸气压 p 与温度 T 符合下列经验式：

$$\lg p = \frac{A}{T} + B$$

后来由化学热力学原理可推出饱和蒸气压与温度有如下的关系：

$$\lg p = \frac{-\Delta H_{\text{气}}}{2.303RT} + \text{常数}$$

因此作出 $\lg p$ 与 $1/T$ 的图，由直线的斜率可求得 A 的值，而 $A = \frac{-\Delta H_{\text{气}}}{2.303R}$ ，这样就可以求出 $\Delta H_{\text{气}}$ 。

建立经验方程式的基本步骤如下。

- (1) 将实验测定的数据加以整理与校正。
- (2) 选出自变量和因变量并绘出曲线。
- (3) 由曲线的形状，根据解析几何的知识，判断曲线的类型。

(4) 确定公式的形状，将曲线变换成直线关系或者选择常数将数据表达成多项式。常见的例子见表 0-3。

表 0-3 常见的例子

方程式	变换	直线化后得到的方程式	方程式	变换	直线化后得到的方程式
$y = ae^{bx}$	$Y = \ln y$	$Y = \ln a + bx$	$y = \frac{1}{a+bx}$	$Y = \frac{1}{y}$	$Y = a+bx$
$y = ax^b$	$Y = \lg y, X = \lg x$	$Y = \lg a + bX$	$y = \frac{x}{a+bx}$	$Y = \frac{x}{y}$	$Y = a+bx$

(5) 用图解法或计算法来决定经验公式中的常数。

① 图解法 简单方程如下。

$$y = a + bx \tag{0-10}$$

在 x - y 的直角坐标图上，用实验数据描点得一条直线，可用两种方法求 a 和 b 。

方法一即截距斜率方法。将直线延长交于 y 轴，在 y 轴上的截距即为 a ，而直线与 x 轴的交角若为 θ ，则斜率 $b = \tan \theta$ 。

方法二即端值方法。在直线两端选两个点 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) 将它们代入式(0-10)即得：

$$y_1 = a + bx_1$$

$$y_2 = a + bx_2$$

由此可求得：

$$b = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2}$$

$$a = y_1 - bx_1 = y_2 - bx_2$$

② 计算法 不用作图而直接由所测数据进行计算。设实验得到 n 组数据 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) 、 (x_3, y_3) 、 $\cdots (x_n, y_n)$ 。代入式(0-10)得:

$$y_1 = a + bx_1$$

$$y_2 = a + bx_2$$

$$\vdots$$

$$y_n = a + bx_n \quad (0-11)$$

由于测定值各有偏差,若定义:

$$\delta_i = y_i - (a + bx_i) \quad i=1, 2, 3, \cdots \quad (0-12)$$

式中, δ_i 为 i 组数据的残差。对残差的处理有两种不同的方法。方法一即平均法。这是最简单的方法,令经验方程式残差的代数和等于零,即:

$$\sum_{i=1}^n \delta_i = 0$$

计算时把式(0-11)的方程式组分成数目相等或接近相等的两组,按下式叠加起来,得到下面两个方程,可解出 a 和 b 。

例如,设 $y = a + bx$

x	1	3	8	10	13	15	17	20
y	3.0	4.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0

依次代入式(0-11)得下列 8 个方程式:

$$a + b = 3.0 \quad (1) \quad a + 13b = 8.0 \quad (5)$$

$$a + 3b = 4.0 \quad (2) \quad a + 15b = 9.0 \quad (6)$$

$$a + 8b = 6.0 \quad (3) \quad a + 17b = 10.0 \quad (7)$$

$$a + 10b = 7.0 \quad (4) \quad a + 20b = 11.0 \quad (8)$$

将式(1)~式(4)分为一组,相加得一方程式;式(5)~式(8)分为另一组,相加得另一方程式,即:

$$4a + 22b = 20.0$$

$$4a + 65b = 38.0$$

解此联立方程式得: $a = 2.70$, $b = 0.420$

代入原方程得: $y = 2.70 + 0.420x$

方法二即最小二乘法。这是最准确的处理方法,其根据是残差的平方和为最小,即:

$$\Delta = \sum_{i=1}^n \delta_i^2 = \text{最小}$$

按上例可得:

$$\Delta = \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2 = \text{最小}$$

由函数有极小值的必要条件可知 $\frac{\partial \Delta}{\partial a}$ 和 $\frac{\partial \Delta}{\partial b}$ 必等于零,因此可得到下列两个方程式:

$$\frac{\partial \Delta}{\partial a} = -2(y_1 - a - bx_1) - 2(y_2 - a - bx_2) - \cdots - 2(y_n - a - bx_n) = 0$$

或 $(y_1 - a - bx_1) + (y_2 - a - bx_2) + \cdots + (y_n - a - bx_n) = 0$

即 $\sum y_i - na - b \sum x_i = 0$

同理可得:

$$\frac{\partial \Delta}{\partial b} = -2x_1(y_1 - a - bx_1) - 2x_2(y_2 - a - bx_2) - \cdots - 2x_n(y_n - a - bx_n) = 0$$

即 $\sum x_i y_i - a \sum x_i - b \sum x_i^2 = 0$

解上述 $\frac{\partial \Delta}{\partial a} = 0$ 与 $\frac{\partial \Delta}{\partial b} = 0$ 的联立方程式得:

$$a = \frac{\sum xy \sum x - \sum y \sum x^2}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} \quad (0-13)$$

$$b = \frac{\sum x \sum y - n \sum xy}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} \quad (0-14)$$

由表可知:

$$n = 8$$

$$\sum x = 87$$

$$\sum y = 58.0$$

$$\sum x^2 = 1257$$

$$\sum xy = 762.0$$

代入式(0-13)和式(0-14)得:

$$a = 2.66$$

$$b = 0.422$$

$$y = 2.66 + 0.422x$$

求出方程式后,最好选择一二个数据代入公式,加以核对验证。若相距太远,还可改变方程的形式或增加常数,重新求更准确的方程式。

四、物理化学实验中的安全防护

(一) 安全用电知识

1. 关于触电

人体通过 1mA 50Hz 的交流电就有感觉,10mA 以上使肌肉强烈收缩,25mA 以上则呼吸困难,甚至停止呼吸,100mA 以上则使心脏的心室产生纤维性颤动,以致无法救活。直流电在通过同样电流的情况下,对人体也有相似的危害。

防止触电需注意以下几点。

① 操作电器时,手必须干燥。因为手潮湿时,电阻显著降低,容易引起触电。不得直接接触绝缘不好的通电设备。

② 一切电源裸露部分都应有绝缘装置(电开关应有绝缘匣,电线接头裹以胶布,胶管),所有电器设备的金属外壳应接上地线。

③ 已损坏的接头或绝缘不良的电线应及时更换。

④ 修理或安装电器设备时,必须先切断电源。

⑤ 不能用试电笔去试高电压。

⑥ 如果遇到有人触电,应首先切断电源,然后进行抢救。因此,应清楚了解电源总闸在什么地方。

2. 电荷及短路

物理化学实验室内一般允许最大电流为 30 A, 超过时就会使保险丝熔断。一般实验台上电源的最大允许电流为 15 A。使用功率很大的仪器, 因该事先计算电流。应严格按照规定接保险丝, 否则长期使用超过规定负荷的电流时, 容易引起火灾或其他严重事故。

接保险丝时, 应先拉开电闸, 不能在带电时进行操作。为防止短路, 避免导线间的摩擦, 尽可能不使电线、电器受到水淋或浸在导电的液体中。比如, 实验室中常用的加热器如电热炉或电灯泡的接口不能浸在水中。

若室内有大量的氢气、煤气等易燃易爆气体时, 应防止产生电火花, 否则会引起火灾或爆炸。电火花经常在电器接触点接触不良、继电器工作时以及开关电闸时发生, 应注意室内通风; 电线接头要接触好, 包扎牢固以消除电火花, 在继电器上可以连一个电容器以减弱电火花等。万一着火则应首先拉开电闸, 切断电路, 再用一般方法灭火。如无法拉开电闸, 则用沙土或 CO_2 灭火, 决不能用水或泡沫灭火器来灭火, 因为它们导电。

3. 使用电器仪表

① 注意仪器设备所要求使用的电源是交流电还是直流电, 三相电还是单相电, 电压的大小 (380 V、220 V、110 V、6 V 等), 功率是否合适以及正负接头等。

② 注意仪表的量程。待测量必须与仪器的量程相适应, 若待测量大小不清楚时, 必须先从仪器的最大量程开始。例如某安培计的量程为 7.5~3~1.5 mA, 应先接在 7.5 mA 接头上, 若灵敏度不够, 可逐次降到 3 mA 或 1.5 mA。

③ 线路安装完毕应检查无误。正式实验前不论对安装是否有充分把握 (包括仪器量程是否合适), 总是先使线路接通一瞬间, 依据仪表指针摆动速度及方向加以判断, 当确定无误后, 才能正式进行实验。

4. 不进行测量时应断开线路或关闭电源, 做到即省电又能延长仪器寿命。

(二) 使用化学药品的安全防护

1. 防毒

大多数化学药品都具有不同程度的毒性。毒物可以通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体内。因此防毒的关键是要尽量地杜绝和减少毒物进入人体的途径。

① 实验前应了解所用药品的毒性、性能和防护措施。

② 操作有毒气体 (如 H_2S 、 Cl_2 、 Br_2 、 NO_2 、浓盐酸、氢氟酸等) 应在通风橱中进行。

③ 防止煤气管、煤气灯漏气, 使用完煤气后一定要把煤气闸门关好。

④ 苯、四氯化碳、乙醚、硝基苯等蒸气会引起中毒, 虽然它们都有特殊气味, 但经常久吸后会使人嗅觉减弱, 必须高度警惕。

⑤ 用移液管移取有毒、有腐蚀性液体时 (如苯、洗液等), 严禁用嘴吸。

⑥ 有些药品 (如苯、有机溶剂、汞) 能穿过皮肤进入人体内, 应避免直接与皮肤接触。

⑦ 高汞盐 [HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 等]、可溶性钡盐 (BaCO_3 、 BaCl_2)、重金属盐 (铜盐、铅盐) 以及氰化物、三氧化二砷等剧毒物质, 应妥善保管。

⑧ 不得在实验室内喝水、抽烟、吃东西。饮食用具不得带到实验室内, 以防毒物沾染。离开实验室时要洗手。

2. 防爆

可燃性气体和空气的混合物, 当两者的比例处于爆炸极限时, 如果有一个适当的热源诱