

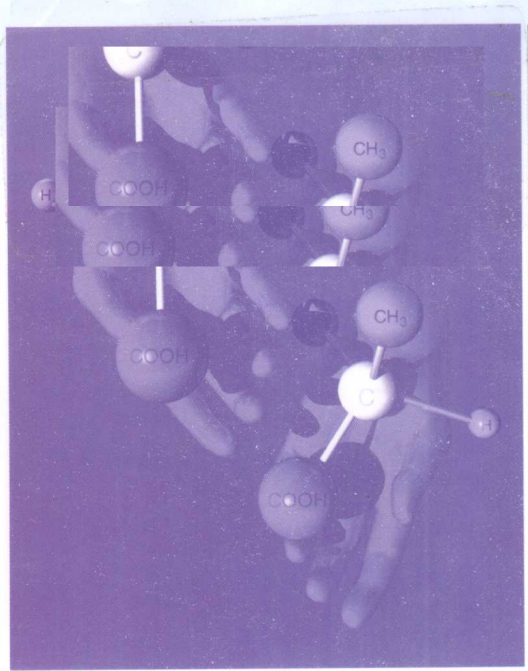


面向21世纪高等学校课程体系教材

# 材料物理化学实验

CAILIAO WULI HUAXUE SHIYAN

李东升 胡宗智 赵 君◎主编



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

面向 21 世纪高等学校课程体系教材

# 材料物理化学实验

Cailiao Wuli Huaxue Shiyan

李东升 胡宗智 赵 君 主 编

华中科技大学出版社

中国·武汉

## 内 容 简 介

本书是湖北省高等学校课程教学改革的研究成果,是面向 21 世纪课程体系的教材。

本书分为上、下两篇。上篇为实验讲座,包括绪论、实验技术与方法;下篇为实验内容,包括 16 个基础实验、6 个综合实验和 4 个设计实验;书后的附录中列出了我国的法定计量单位、物理化学实验常用数据等。并在书后配有相关的中英文索引。

本书集实验教材、指导书和工具书于一体,是编者多年教学科研成果及经验的总结,体现了“厚基础、强交叉、重训练、立创新”的编写原则,从学生的“三基”训练入手,突出重点,加深理论,融汇新知识与新技术、锐意创新,旨在培养和提高学生的综合实验能力与素质。

本书可作为综合性大学的材料、环境、化学、化工、食品、生物等专业学生的物理化学实验教材,也可供相关研究人员使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

材料物理化学实验/李东升 胡宗智 赵君 主编. —武汉:华中科技大学出版社,2010.8  
ISBN 978-7-5609-6218-4

I. 材… II. ①李… ②胡… ③赵… III. 材料科学-物理化学-实验-高等学校-教材  
IV. TB3-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 085908 号

### 材料物理化学实验

胡宗智 赵君 主编

策划编辑:刘 锦

责任编辑:邵 勇

封面设计:潘 群

责任校对:张 琳

责任监印:熊庆玉

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:仙桃市新华印务有限责任公司

开 本:710mm×1000mm 1/16

印 张:17.5

字 数:372 千字

版 次:2010 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

定 价:30.00 元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换

全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务

版权所有 侵权必究

# 前 言

在材料类专业开设的课程中,有关数学、化学、物理等课程的设置占有重要的位置,其中集化学的基础理论、兼备数学与物理学科知识的物理化学被称为是培养复合创新型高科技人才的核心课程,是化学与材料、物理、数学、环境、生物等学科交叉融合发展的桥梁,也是材料、环境、医药、生物类专业一门很重要的专业基础课。学好物理化学不仅为将来学习上述专业的专业课打下坚实的基础,而且通过其教学与实验训练,使培养出来的材料类专业人才具有较扎实的理论基础、较宽的学术视野、较佳的实验技能、较高的思维技巧。本书由多年从事材料、化学、环境、生物等专业的物理化学及实验课教学与科研的教师,根据最新研究成果,进一步分析 21 世纪材料、化学、环境等专业的物理化学的发展趋势,结合目前使用的新仪器和设备情况,吸取国内外最新物理化学实验教材的优点集体编写而成。全书共分为上、下两篇。

上篇为实验讲座,包括绪论、实验技术与方法。根据“厚基础、强交叉、重训练、立创新”的编写原则,结合目前国内仪器的更新情况,为使这部分内容前后贯通,不仅符合新世纪的“三基”原理(基本原理、基本操作和基本技能)的要求,还要达到易教易学的目的。在编写时,我们在绪论部分强调了学生能力的培养和实验素质的提高,强调了实验预习和实验报告的书写要求,加强了学生在误差分析和数据处理方面的训练;实验技术与方法部分,着重叙述了热化学测量技术、电化学测量技术、真空技术、胶体化学实验技术、气相色谱技术和粉末 X 射线衍射技术,其余技术仅作扼要介绍。

下篇为实验内容,包括 16 个基础实验、6 个综合实验和 4 个设计实验。这部分内容是全书的核心,对培养学生的物理化学实验素质和提高综合创新实验能力极为重要。在编写时,根据“厚基础、强交叉、重训练、立创新”的编写原则,结合地方院校实际情况,选编内容涵盖了热力学、动力学、电化学、表面和胶体化学以及结构与形貌表征等五个方面,具有如下几个特点。

(1) 根据物理化学实验发展和材料学科的最新动态,精选具有物理化学与材料学科相融特点的 16 个基础实验,同时将教师的最新研究成果融入实验中,兼有基础与前沿、全面与个性等特点,不仅反映了物理化学实验课的全貌,还体现了材料与化学学科交融的特色。

(2) 根据学科特点,融入最新研究成果,精编了 6 个综合实验和 4 个设计实验,更具综合与创新性,以期能更好地培养和提高学生的综合能力与素质。

(3) 融实验教材、学习指导书于一体。如在“思考题”部分选取实验关键点、误差分析和理论联系实际等具有启发性的问题,以提高学生分析、解决问题的能力,启发

学生的创新思维;在“实验评注”部分增添了新内容,同时列出了易于查找的课外阅读材料,以期活跃思维、开阔思路、扩大学生的知识面和反映本学科的新进展。

(4) 根据多年的教学实践和最新研究成果,对部分实验的内容、方法、药品选用、实验操作等方面进行了改进和完善,并融入了学科新的生长点,引入了计算机监控,动态观测实验的进度,提高学生的兴趣,有利于培养学生的创新能力。

附录中列出了我国的法定计量单位、物理化学常用数据等。书后配有相关的中英文索引,目的是便于学生查找和学习,起到工具书的作用。

参加本书编写的有李东升、胡宗智、赵君等同志,全书由李东升教授、胡宗智副教授统稿,李东升教授定稿。

本书既是我们多年物理化学教学经验的总结,又是我们几代“物化人”集体智慧的结晶。在编写中,我们广泛参考了目前国内外各具特色的物理化学实验教材、物理化学实验试题库及历届研究生入学考试相关试卷,它们从不同角度给了我们许多有益的启迪,极大地丰富了本书的内容。没有这些已编就的出色资料,就不会有本书的出版。南京大学沈文霞教授、白俊峰教授,武汉大学周海兵教授,西北大学史启禎教授、王尧宇教授、胡怀明教授、王小芳教授,东北师范大学王恩波教授,陕西师范大学王文亮教授、陈亚苟教授,天津师范大学杜森教授为本书的编写提出了许多宝贵意见;华中科技大学出版社为本书的出版给予了极大的支持;本书的出版还得到了三峡大学学校领导、教务处领导、机械与材料学院领导,以及湖北省教育厅和三峡大学教改基金与学科建设基金的鼎力资助。在此一并表示深深的谢意。最后,请允许我们再次向大家衷心地道声“谢谢”,有了大家的关爱,才有本书的顺利出版。

由于编者水平有限,书中难免出现遗漏、错误和欠妥之处,敬请专家和读者指正。

李东升

2009年10月6日

# 目 录

## 上篇 实验讲座

|                 |      |
|-----------------|------|
| 第 1 章 绪论        | (3)  |
| 1.1 目的和要求       | (3)  |
| 1.2 安全防护        | (5)  |
| 1.3 实验测量误差      | (8)  |
| 1.4 实验数据的表达     | (20) |
| 1.5 计算机处理数据和作图  | (27) |
| 第 2 章 实验技术与方法   | (32) |
| 2.1 热化学测量技术     | (32) |
| 2.2 电化学测量技术     | (56) |
| 2.3 真空技术        | (69) |
| 2.4 胶体化学实验技术    | (75) |
| 2.5 气相色谱技术      | (83) |
| 2.6 粉末 X 射线衍射技术 | (92) |

## 下篇 实验内容

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| 第 3 章 基础实验                     | (125) |
| 3.1 有机材料的燃烧焓测定                 | (125) |
| 3.2 二元金属相图的绘制及分析               | (130) |
| 3.3 溶液吸光度法测定金属离子浓度             | (134) |
| 3.4 差热分析法测定草酸盐脱水反应活化能及其分解反应热效应 | (139) |
| 3.5 热重分析及其在功能材料中的应用            | (144) |
| 3.6 电导率的测定及其应用                 | (148) |
| 3.7 原电池电动势的测定                  | (152) |
| 3.8 黏度法测定水溶性高分子相对分子质量          | (156) |
| 3.9 最大气泡法测定溶液的表面张力             | (161) |
| 3.10 表面活性剂的物理化学性质的研究           | (166) |
| 3.11 一级反应速率常数和活化能的测定           | (170) |

|       |                                                |       |
|-------|------------------------------------------------|-------|
| 3.12  | 二级反应速率常数的测定                                    | (173) |
| 3.13  | 配合材料的磁化率测定                                     | (177) |
| 3.14  | 水热法调控制备不同形貌的纳米材料                               | (184) |
| 3.15  | 液体电介质介电常数的测定                                   | (188) |
| 3.16  | 材料的导热系数测定                                      | (191) |
| 第4章   | 综合实验                                           | (197) |
| 4.1   | 半导体光催化材料的合成及其在有机污染净化中的应用                       | (197) |
| 4.2   | 不锈钢腐蚀行为及影响因素的综合评价(一)                           | (203) |
| 4.3   | 不锈钢腐蚀行为及影响因素的综合评价(二)                           | (206) |
| 4.4   | 不锈钢腐蚀行为及影响因素的综合评价(三)                           | (208) |
| 4.5   | 沸石分子筛的水热合成及其表面和孔径分布测定                          | (212) |
| 4.6   | 金属配位聚合物的水热法合成、晶体结构与谱学表征                        | (218) |
| 第5章   | 设计实验                                           | (224) |
| 5.1   | 功能陶瓷材料的制备与电性能测试                                | (224) |
| 5.2   | 磁控溅射薄膜的制备与微观形貌分析                               | (226) |
| 5.3   | 锂离子电池组装及充放电性能研究                                | (232) |
| 5.4   | 纳米 $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料的合成及光吸收性能测试 | (234) |
| 附录A   | 希腊字母及国际相对原子质量                                  | (236) |
| 附录B   | 国际单位制及单位换算                                     | (239) |
| 附录C   | 物理化学实验常用数据表                                    | (242) |
| 中英文索引 |                                                | (262) |
| 参考文献  |                                                | (269) |

# 上 篇

## 实 验 讲 座





# 第1章 绪 论

材料科学是在数学、化学、物理等学科的交叉融合基础上形成的一门新兴学科,是本世纪最活跃、最富生命力、最有发展前途的学科之一。材料永远是一切科学和技术发展必不可少的基石,对于一个国家的现代化建设的战略重要性不言而喻。在本科阶段学习材料科学方面的知识关键是夯实基础。作为其基础的物理化学学科,不仅是化学科学的核心理论基础,也是架接材料与化学的桥梁学科。物理化学学科基础知识在培养材料专业学生基础素质方面起到了举足轻重的作用,其中物理化学实验在理解、检验化学学科的基本理论,掌握、运用化学中基本的物理方法和技能,训练设计科学实验方法,培养科学思维和综合分析解决问题的能力,引导学生自觉地学习科学世界观、方法论有着重要的作用。所以材料专业学生必须掌握物理化学基本实验知识与技能。

## 1.1 目的和要求

本实验课的目的:使学生初步了解物理化学的研究方法;掌握物理化学实验的基本技术和技能;熟悉物理化学现象的观察和记录、实验条件的选择和判断、实验数据的测量和处理、实验结果的分析 and 归纳等一套实验方法;培养学生的动手能力和提高学生的实验素质,养成实事求是的科学态度和严谨的实验作风,提高解决实际问题的能力。为达到这些目的,必须完成实验讲座、实验操作和考核(试)等教学环节及其相关的教学内容。

### 1.1.1 实验讲座

讲座包括绪论、仪器、技术和方法等内容,讲座内容即可安排系列讲座完成,也可以在实验教学中进行。通过这一教学环节,可以使学生在未做实验之前,对本实验课有一个全面概括的了解。使学生懂得如何规范表达实验数据和测量结果,写好实验报告,如何正确使用和合理选用仪器,寻找影响测量的主要因素和最佳操作条件。使学生在具体实验操作训练中,能有的放矢地运用和掌握所涉及的实验技术和方法,如热化学测量技术、电化学测量技术、真空技术等。通过讲座,有利于学生在有限的实验操作训练的基础上,能够举一反三并开阔眼界,还有助于推动学生学习和运用近代物理测试中的新方法,以便解决化学方面的实际问题。

### 1.1.2 实验操作

实验操作训练是本课程的中心环节,包括三部分:① 16个必做的基础物理化学

实验(涉及热力学、动力学、电化学、表面与胶体和结构化学五个方面);② 4个综合实验;③ 4个设计实验。通过实际操作训练,可使学生熟悉各种物理化学现象,掌握许多重要的物理化学测量和实验方法,学会基本的实验技能,培养文字表达能力、动手能力、分析问题和解决问题的能力,提高实验素质。因此,在进行每一个具体实验时,都必须做到以下三个方面。

第一,认真做好预习。“凡事预则立,不预则废”,实践证明预习是做好物理化学实验的关键。因此,在进实验室之前,学生应事先认真仔细阅读待做实验的内容,写出预习报告。其内容包括实验简要原理、实验操作步骤及应注意的问题,设计实验数据记录的各种表格(包括计算项),实验数据处理时所用到的主要计算公式和有关常数等。在规定的预习时间里(进实验室之后),主要是对照实物掌握测量的具体方案和仪器的使用方法,并初步调试实验的装置,做好实验的各种准备工作。指导教师必须严格检查学生的预习情况,进行必要的提问,并解答学生预习中遇到的问题,说明实验过程中可能遇到的问题、关键操作和注意事项,使预习达到要求以后,才可进行实验。

第二,规范实验过程。在进行实验时,要求做到:实验装置要科学合理;实验试剂要符合要求;实验条件要严格控制;实验操作要准确无误;实验记录要实事求是;实验中若遇到异常情况要积极分析和解决;保持实验台的整洁等。对于实验记录除要求尊重事实、准确无误外,还要求实验数据不得随意涂抹;若的确需要舍弃时,可用笔轻轻地圈去或划一记号。数据记录要表格化,要记录在正式装订(最好有页码)的和有日期的实验记录本上,原始记录经指导教师签名后方属有效。实验过程中,教师要随时检查学生做实验情况;实验结束后,教师要仔细检查有关仪器、试剂、基本设备的使用情况,填写好学生实验情况记录表。

第三,独立完成实验报告。实验报告的质量,在很大程度上反映了学生的实际水平和综合实验能力。著名化学家卢嘉锡曾说过:“一个只会创造而不会表达的人,不能算是一个真正的科学工作者”。因此,书写正确、规范的实验报告是本课程的基本训练之一,物理化学实验报告可按下列格式书写(共三个部分)。

引言:包括实验的理论和实际意义,背景及实验目的。

实验部分:包括主要仪器(标明型号和厂名)和试剂(注明等级);方法原理及测试条件;概述测量过程。

结果与讨论:包括实验数据的表达和处理结果;测量结果评价;误差分析与实验改进;有关问题讨论等。

结果与讨论是实验报告的重要部分,在写报告时,要求开动脑筋、钻研问题、耐心计算、准确表达。

### 1.1.3 考核

任何一种考核都是衡量一个人知识、能力和素质的一把量尺,也是进行教学质量评估的重要手段。它包括平时每个实验的考核和两次阶段性考核。平时的实验考核侧重实验基本技能的训练和实验素质的培养,阶段性考核则注重实验综合能力的考查。

## 1.2 安全防护

实验室的安全防护,是关系到培养学生良好的实验素质,保证实验顺利进行,保证人身和国家财产安全的重要问题。在物理化学实验室中,经常需要高温、低温的实验条件。在实验过程中,常需要使用高压(各种高压气瓶)、低气压(各种真空系统)、高电压、高频和带有辐射线(X射线、激光、 $\gamma$ 射线)的仪器或设备,还常使用许多精密的自动化设备,因此,每个实验者都必须具有安全防护知识,懂得预防措施和应急处理方法。

使用化学药品的安全防护(包括防毒、防爆、防火、防灼伤等),已在先行的化学实验课中反复作了介绍。这里结合物理化学实验的特点,着重介绍使用受压容器和使用辐射源的安全防护,同时,对实验者人身安全防护作必要的补充。

### 1.2.1 使用受压容器的安全防护

物理化学实验中受压容器主要指高压气瓶、真空系统、供气流稳压用的玻璃容器,以及存放液氮的保温瓶等。

#### 1. 高压气瓶的安全防护

高压气瓶由无缝碳素钢或合金钢制成,适用于装介质压力在 15 MPa 以下的气体。标准气瓶类型如表 1-2-1 所示。使用气瓶的主要危险是气瓶可能发生爆炸(受热或瓶颈螺纹损坏引起)和漏气(对可燃性气体钢瓶更危险)。因此,使用气瓶时应特别注意以下事项。

##### (1) 放置要求。

气瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源(如阳光、暖气、炉火等)地方,并用固定环将气瓶固定在稳固的支架、实验桌或墙壁上。易燃气瓶(如氢气瓶等)最好放在远离实验室的小屋内,且周围不应有明火或电火花。

##### (2) 使用操作要求。

① 搬运气瓶时要轻稳,要把瓶帽旋上,在使用处固定牢靠后方可使用。使用氢气瓶时最好用导管引入(千万要防止漏气),并应加上防止回火的装置。

表 1-2-1 标准气瓶型号分类表

| 气瓶型号 | 用 途                                                                               | 工作压力<br>$p/\text{MPa}$ | 实验压力 $p/\text{MPa}$ |      |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------|------|
|      |                                                                                   |                        | 水压实验                | 气压实验 |
| 15   | 装 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{CH}_4$ 、压缩空气等 | 15                     | 23                  | 15   |
| 13   | 装纯净水、煤气及 $\text{CO}$ 等                                                            | 13                     | 19                  | 13   |
| 3    | 装 $\text{NH}_3$ 、 $\text{Cl}_2$ 、光气等                                              | 3                      | 6                   | 3    |
| 0.6  | 装 $\text{SO}_2$ 等                                                                 | 0.6                    | 1.2                 | 0.6  |

② 使用时要安装减压阀( $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 可例外),一般可燃性气体的钢瓶气门螺纹是反向的左牙纹(如  $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ )。不燃性或助燃性气体的钢瓶气门螺纹是正向的右牙纹(如  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ )。各种减压阀(或称气压表)一般不得混用。

③ 绝不可使油或其他易燃性有机物沾染在氧气瓶上(特别是出口或减压阀处)。也不可用麻、棉等物品堵漏,以防燃烧引起事故。

④ 开启气门时应站在减压阀接管的侧面,更不许把头或身体对准气瓶的总阀门,以防阀门或减压阀突然损坏造成气体冲击伤人。

⑤ 不可把气瓶内的气体用尽,以防重新灌气时发生危险。

⑥ 使用时应注意各气瓶上漆的颜色及标字,不得混用。我国常用气瓶的色标如表 1-2-2 所示。

⑦ 使用期间的气瓶,每隔三年至少要进行一次检验。用来装腐蚀性气体的气瓶,每两年至少要检验一次。不合格的气瓶应报废。

表 1-2-2 常用气瓶的色标

| 气瓶名称 | 瓶身颜色 | 标字颜色 | 气瓶名称  | 瓶身颜色 | 标字颜色 |
|------|------|------|-------|------|------|
| 氧气   | 天蓝色  | 黑色   | 压缩空气  | 黑色   | 白色   |
| 氢气   | 深绿色  | 红色   | 氨气    | 黄色   | 蓝色   |
| 氮气   | 黑色   | 黄色   | 二氧化碳气 | 黑色   | 黄色   |
| 纯氩气  | 灰色   | 绿色   | 氯气    | 草绿色  | 白色   |
| 氦气   | 棕色   | 白色   | 乙炔    | 白色   | 红色   |

## 2. 受压玻璃仪器的安全防护

物理化学实验室的受压玻璃仪器包括供高压或真空试验用的玻璃仪器、装载水银的容器、压力计以及各种保温容器等,使用这类仪器时,必须注意以下事项。

(1) 受压玻璃仪器不能用薄壁材料或平底烧瓶之类的器皿。

(2) 供气流稳压用的玻璃稳压瓶,其外壳应裹以布套或细网套。

(3) 真空系统进行低温吸附实验时,用液氮获得低温后,将液氮注入真空容器时要注意真空容器可能发生破裂,不要把脸靠近容器的正上方;实验结束后,应先开启真空泵对真空容器进行抽空,然后移去保温瓶,否则可能导致系统压力过大,使真空系统爆裂。

(4) 装载水银的 U 形压力计或玻璃容器,若容器破裂就会造成水银溅到桌上或地上。因此,在使用和装载水银时,在其下面放置搪瓷盘或适当的容器。使用 U 形水银压力计时,应防止系统压力变动过于剧烈而使压力计的水银散溅。

(5) 真空玻璃系统的任何一个活塞的开、关均会影响系统的其他部分。因此,在开启或关闭活塞时,应两手操作,一手握活塞套,一手缓缓旋转内塞,以防系统各部分产生力矩,发生扭裂。在使用该系统时,还应防止在系统内形成高温爆鸣气混合物或让爆鸣气混合物进入高温区。

### 1.2.2 使用辐射源的安全防护

物理化学实验遇到的辐射源,主要指产生 X 射线、 $\gamma$  射线、中子流、带电粒子束的电离辐射和产生频率为  $10 \sim 10^5$  MHz 的电磁波辐射。电离辐射和电磁波辐射作用于人体,都会造成人体组织的损伤,引起一系列复杂的组织机能的变化,因此,必须重视使用辐射源时的安全防护。

对于从事放射工作的专业人员,我国目前规定了电离辐射的最大容许剂量,即每日不得超过 0.05 R(伦琴),非放射性工作人员每日不得超过 0.005 R。对 X 射线和  $\gamma$  射线(同位素源放射),则主要采用屏蔽防护(如使用铅或铅玻璃等),缩短使用时间和远离辐射源等措施。而采用这些措施的重要前提是严防放射性物质从呼吸道或食道进入体内。

高频电磁波辐射作为特殊情况下的加热源,目前已在光谱中用作光源和在高真空技术中得到应用。辐射强度的分级安全标准是每天辐射时间小于 15 min 时,辐射强度小于  $1 \text{ mW/cm}^2$ ;小于 2 h 的情况下,辐射强度小于  $0.1 \text{ mW/cm}^2$ ;整天接受辐射时,辐射强度小于  $10 \mu\text{W/cm}^2$ 。防止电磁波辐射的最根本有效措施是减少辐射源的泄漏。当泄漏不可避免时,可利用能反射或吸收电磁波的材料,如将金属、多孔性生胶和炭黑做成罩、网以屏蔽辐射源。实验者在操作时,应穿特制的防护服和戴防护眼镜等。

除上述电离辐射和电磁波辐射外,紫外线的短波部分(200~300 nm)能引起角膜炎和结膜炎。红外线的短波部分(760~1 600 nm)能引起视网膜灼伤症。激光对皮肤和眼睛的烧伤或损伤也相当严重。防护紫外、红外线和激光的有效办法是戴防护眼镜,但应注意不同光源、不同光强度时须选用不同的防护镜片,并要注意不要使眼睛直接对准光束。对大功率的  $\text{CO}_2$  气体激光,还应戴上防护头盔以防伤害中枢神经系统。

### 1.2.3 人身安全防护

(1) 实验者在实验前,应熟悉仪器设备和各项急救设备的使用方法,各种化学药品的性能和使用规则(特别是对剧毒、易燃、易爆药品),了解实验楼的通道和出口,实验室内的电气总开关、灭火器具和急救药品的位置,以便应付各种突发事件。

(2) 在实验时必须注意:不要随意增大化学药品的用量;不要任意改变或套用实验的条件;进行有危险性或严酷条件下的实验时,应使用防护装置,戴防护面罩和护目镜;特别要注意由于化学试剂大多具有一定的毒性,实验后,废弃药品应回收,不能回收的应按要求处理,符合环保要求后才能排放。

(3) 苯、四氯化碳、氯仿、1,4-二噁烷等常见溶剂被列为有致癌变性能的物质。在可能的实验中,通常用甲苯代替苯,用二氯甲烷代替四氯化碳和氯仿,用四氢呋喃代替 1,4-二噁烷。汞蒸气可引起慢性中毒,其症状为食欲不振、恶心、大便秘结、贫

血、骨骼和关节疼痛、神经系统衰弱。汞蒸气的最大安全浓度为  $0.1 \text{ mg/cm}^3$ , 而  $20^\circ\text{C}$  时, 汞的饱和蒸气压为  $0.6 \text{ Pa}$ , 比安全浓度大一百多倍。若在一个不通气的房间内, 又有汞直接暴露于空气时, 就有可能使空气中汞蒸气超过安全浓度, 所以, 用汞时必须严格遵守安全用汞的操作规定。

(4) 对气体方面必须注意两点: 一是一些气体与空气中的其他气体混合时可能发生爆炸, 因此应了解爆炸极限问题; 二是要注意对有毒气体的操作应在通风橱内进行。

(5) 安全用电。在物理化学实验中, 实验者要接触和使用各类电气设备, 了解使用电气设备时的安全防护知识显得十分重要。电击伤人的程度与通过人体电流大小、通电时间长短、通电的途径等因素有关(若电流通过人体心脏或大脑, 最易引起电击死亡)。人体感觉到触电效应(有发麻和针刺的感觉)时的电流约为  $1 \text{ mA}$ ; 当电流升到  $6\sim 9 \text{ mA}$  时, 一触就会缩手, 在电流达到  $50 \text{ mA}$  时, 人就会有生命危险。因为人体内部组织电阻约  $1 \text{ k}\Omega$ , 皮肤电阻约为  $1 \text{ k}\Omega$ (潮湿流汗的皮肤)到数万欧姆(干燥的皮肤), 所以我国规定  $36 \text{ V}/50 \text{ Hz}$  的交流电为安全电压, 超过  $45 \text{ V}$  都是危险电压。

安全使用电气设备的原则是不要使电流通过人体。因此, 在实验时不要用潮湿的手去操作电器; 不要用手紧握可能荷电的电器; 不应以两手同时触及电器; 电器设备外壳均应接地。万一不慎发生触电事故, 应立即切断电源开关, 对触电者采取急救措施。

## 1.3 实验测量误差

实验测量从测量方式上一般分为: 直接测量和间接测量。在任何一种实验测量中, 误差总是不可避免的。因此实验工作者, 就必须进行误差的分析。误差分析的目体现在两方面: 一是通过运用误差的基本概念, 进行测量数据的误差计算, 正确表达测量结果及其可靠度; 二是根据误差分析可设计最佳的实验方案, 选择最适合的仪器, 或对实验方法进行改进。因此, 一个实验工作者具有较强的误差分析能力、具有正确表达实验结果的能力、具有做精细的实验工作的本领非常重要。

### 1.3.1 测量中的误差

根据误差的性质和来源, 一般把测量误差分为系统误差、偶然误差两类。

#### 1. 系统误差

在相同条件下无限多次测量同一物理量时, 所得结果的平均值与被测量的真值(一般情况下可用文献值替代)之差称为系统误差。其特点是测量误差的大小有恒值, 符号具有单向性, 在测量条件改变时按一定规律变化。其中符号和大小固定不变的误差称为不变系统误差, 例如, 天平砝码、移液管和容量瓶未经校正等引入的误差。

随测量值或时间的变化,误差值和符号也按一定规律变化的误差称为可变系统误差,如贝克曼温度计的毛细管不均匀,温度对测高仪的线性影响等均属于这类误差。可变系统误差与偶然误差不同,前者的变化有规律,且可被发现和克服,后者则相反。

系统误差直接影响测量的准确度,有时系统误差的值比偶然误差要高出一个数量级,因此,在测量中绝不能忽视。产生系统误差的因素大致有:仪器构造不完善(如指示刻度不够准确);测量方法本身有缺陷(如采用近似测量方法和近似公式);环境影响(如温度);化学试剂的纯度不够,测量者操作时固有习惯的影响等。对于系统误差的消除,首先要确定其产生的原因,然后采取相应措施减少或者消除误差。

### 1) 系统误差的判断

测量结果是否存在系统误差,一般可采取以下方法判断。

(1) 实验对比法。对于不变系统误差,可采用改变产生系统误差的条件,进行对比测量以发现系统误差。例如,在称量时用高一级精密度的砝码进行对比称量,以发现未校准砝码引入的系统误差。在测量温度、压力、电阻等物理量中都存在着同样的问题。

(2) 数据统计比较法。对同一物理量进行二组(或多组)独立测量,分别求出它们的平均值和标准误差,当不存在系统误差时,下式成立,否则不成立。

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq 2\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \quad (1-3-1)$$

式中 $\bar{x}_1$ 、 $\sigma_1$ 和 $\bar{x}_2$ 、 $\sigma_2$ 分别为第一组和第二组数据的平均值和标准误差。

**例 1-3-1** 雷莱(Rayleigh)用不同方法制备氮气,发现有不同的结果。

**解** 采用化学法(热分解氮的氧化物)制备的氮气,其平均密度及标准误差为

$$\bar{d}_1 = 2.299\ 71 \pm 0.000\ 41$$

由空气液化制氮所得的平均密度及标准误差为

$$\bar{d}_2 = 2.310\ 22 \pm 0.000\ 19$$

由于

$$\Delta d = |\bar{d}_1 - \bar{d}_2| = 0.010\ 51$$

$$\Delta d \geq 2\sqrt{0.000\ 41^2 + 0.000\ 19^2} = 0.000\ 9$$

根据式(1-3-1)判断,两种结果之间必存在着系统误差。由于操作引起系统误差的可能性很小,雷莱当时并没有使两者之差变小,相反强调两种方法的差别,由此雷莱等人后来发现了惰性气体的存在。

(3) 对同组测量结果还可用以下方法判断。

设有限测量次数为 $n$ ,测量精密度的 $\alpha$ ,则

当 $n \geq 15$ 时,有

$$\begin{cases} |\bar{x}_i - x_{\text{标}}| \leq \alpha & (\text{系统误差较小,可以忽略}) \\ |\bar{x}_i - x_{\text{标}}| \geq \alpha & (\text{系统误差较大,不能忽略}) \end{cases} \quad (1-3-2)$$

当 $n \geq 5$ 时,有

$$\begin{cases} |\bar{x}_i - x_{\text{标}}| \leq 1.73\alpha & (\text{系统误差较小,可以忽略}) \\ |\bar{x}_i - x_{\text{标}}| \geq 1.73\alpha & (\text{系统误差较大,不能忽略}) \end{cases} \quad (1-3-3)$$



**例 1-3-2** 用阿贝折光射仪测定水的折光率 15 次,得到数据如下。

|          |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1.332 93 | 1.332 94 | 1.332 93 | 1.332 89 | 1.332 92 |
| 1.332 95 | 1.332 92 | 1.332 93 | 1.332 93 | 1.332 94 |
| 1.332 91 | 1.332 96 | 1.332 90 | 1.332 95 | 1.332 96 |

由手册查得 20 °C 时,水的折光率文献值为 1.332 96,试计算测量的精密度(用平均误差表示)和准确度,并分析测量的系统误差。

**解** 根据测量数据求得折光率的平均值为

$$\bar{n}_D^{20} = 1.332\ 93$$

由平均误差的计算公式求得测量精密度为

$$\alpha = \pm \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| = \pm \frac{1}{15} \sum_{i=1}^{15} |n_D^{20} - \bar{n}_D^{20}| = \pm 0.000\ 02$$

其测量的准确度为

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{标}}| = \frac{1}{15} \sum_{i=1}^{15} |n_D^{20} - 1.332\ 96| = 0.000\ 03$$

因  $|\bar{x}_i - x_{\text{标}}| = |1.332\ 93 - 1.332\ 96| = 0.000\ 03 \geq |\alpha|$ , 所以测量中引入系统误差。

## 2) 系统误差的估算

在有些实验中,可估算由于改变某一因素而引入的系统误差,这对于分析系统误差的主要来源有参考价值。例如在测量气体相对分子质量时,可推算由于采用理想气体状态方程所引入的系统误差;在用凝固点降低法测相对分子质量的实验中,可推算由于加入晶种而引起的系统误差;在蔗糖转化动力学实验中,可推算由于反应温度偏差所造成的系统误差等。

**例 1-3-3** 在蔗糖转化(用  $H^+$  催化)实验中,估算由于温度偏高 1 K 对速率常数  $k$  所引起的系统误差。

**解** 由阿仑尼乌斯(Arrhenius)公式

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

实验时温度由 298.2 K 再偏高 1 K,活化能  $E_a = 108.0\ \text{kJ/mol}$ ,摩尔气体常数  $R = 8.314\ \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ,则

$$\begin{aligned} \frac{\Delta K}{K} &= \frac{A \exp(-E_a/RT_2) - A \exp(-E_a/RT_1)}{A \exp(-E_a/RT_1)} \exp \left[ -\frac{E_a}{RT} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]^{-1} \times 100\% \\ &= \exp \left[ -\frac{108.0 \times 10^3}{8.314} \left( \frac{1}{299.2} - \frac{1}{298.2} \right) \right]^{-1} \times 100\% \\ &= 16\% \end{aligned}$$

即由于温度偏高 1 K,将引起  $k$  值 16% 的系统误差。可见,在动力学实验中恒温十分重要,否则将产生较大的系统误差。

## 3) 系统误差的减小和消除

弄清系统误差的来源是减小和消除它的前提。因此,要求实验者对测量过程中