



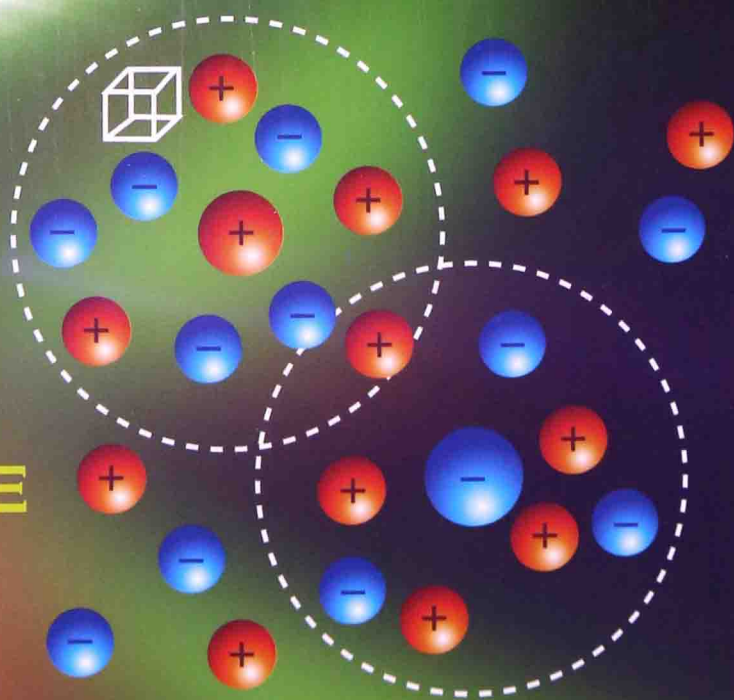
高等学校化学化工专业系列教材

GAODENG XUEXIAO HUAXUE HUAGONG ZHUANYE XILIE JIAOCAI

物理化学实验

玉占君 冯春梁 主编

WULI HUAXUE
SHIYAN



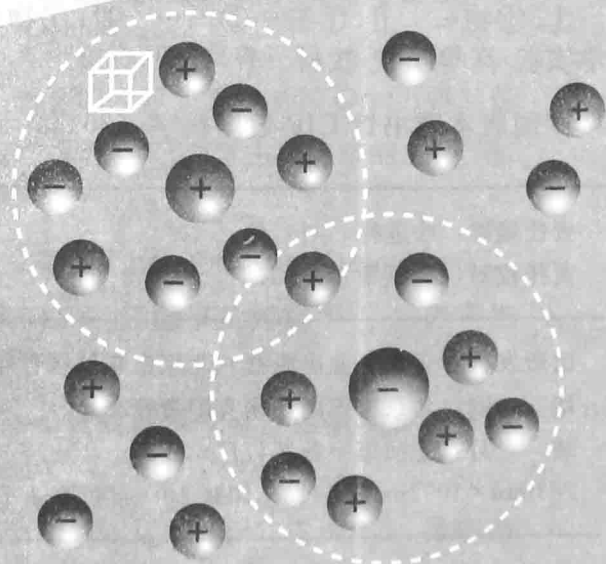
化学工业出版社



高等学校化学化工专业系列教材
GAODENG XUEXIAO HUAXUE HUAGONG ZHUANYE XILIE JIAOCAI

物理化学实验

玉占君 冯春梁 主编



化学工业出版社

本书包括绪论、基础实验、综合设计实验、创新实验和附录五个部分，共编排了 22 个实验。本书注重绿色化学的教学理念，将传统实验中有毒有害的试剂及实验方法进行了改进，以降低成本，减少环境污染，提高安全性，增强学生的环保意识。部分实验附有利用 Excel 和 Origin 处理物理化学实验数据的内容，并且将一些重要的实验技术和仪器原理及使用方法纳入相关实验的附录中。综合设计实验部分编排了与生产生活实际密切相关的 5 个实验。此外，还根据我校教师的最新科研成果编排了 6 个创新性实验。

本书内容新颖，叙述力求简洁，注重学生能力的培养，不仅可以作为高等院校化学、应用化学、化工、材料、生物、医学、药学、食品、环境等相关专业的物理化学实验教材，也可作为相关专业的实验人员和科技人员参考资料。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验/玉占君，冯春梁主编. —北京：
化学工业出版社，2014.6
高等学校化学化工专业系列教材
ISBN 978-7-122-20331-1

I. ①物… II. ①玉…②冯… III. ①物理化学化
学实验-高等学校-教材 IV. ①O64



中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 071588 号

责任编辑：杜进祥 刘 丹

责任校对：陶燕华

装帧设计：韩 飞

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 刷：北京市振南印刷有限责任公司

装 订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 10 字数 237 千字 2014 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：22.00 元

版权所有 违者必究

《高等学校化学化工系列教材》

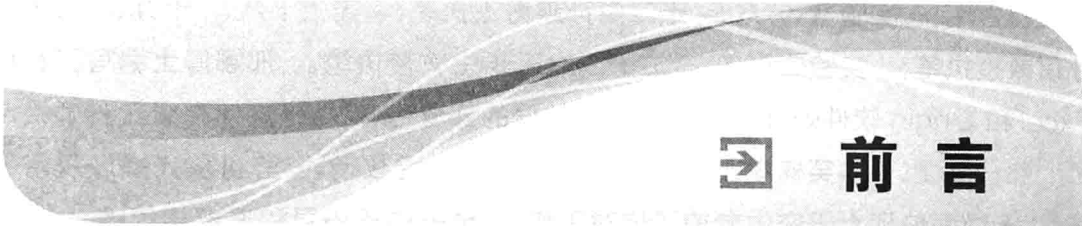
编写委员会

主 任：于世钧

副主任：冯春梁 杨 梅

成 员：（按汉语拼音顺序排列）

安 悦	迟玉贤	丁言伟	冯春梁	高 峰	赫春香
金 晶	李杰兰	李金祥	李晓辉	吕成伟	孙 琪
孙 越	王长生	王凤平	吴 晶	翁前锋	邢 娜
闫 杰	杨 梅	由忠录	于世钧	玉占君	张吉才
张澜萃	张 琳	张文伟	张志广		



前言

物理化学实验是化学专业、应用化学专业及药学专业本科生的必修主干课程，是建立在普通物理实验、无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验等实验课程基础上的一门综合性、研究性较强的化学实验课程，本课程将为化学及与化学相关专业的本科生的日后学习深造和工作奠定重要基础。

本书在内容编排上力求使学生在知识、能力、科学素养等方面协调发展。在加强基础训练的前提下，充分吸收了化学研究和实验教学改革的最新成果，将现代物理学、化学的新技术、新现象、新材料和新应用融入实验教学，以对本科生进行科学方法和科学思维的训练，努力提高学生发现问题、分析问题和解决问题能力。本书在吸收国内同类教材经典内容的同时，还具有以下特色。

① 更加注重绿色化学的教学理念，将传统实验中有毒有害的试剂及实验方法进行了改进，以降低成本，减少环境污染，提高安全性，增强学生的环保意识。例如，我们将“凝固点降低法测定摩尔质量”实验改成水和葡萄糖体系，将质子交换膜燃料电池引入实验教学，增加了酶催化的内容。

② 编排了利用 Excel 和 Origin 处理实验数据的内容。Excel 和 Origin 是目前应用非常广泛的数据处理软件，通过本课程的学习，可为学生较熟练的应用 Excel 和 Origin 技术提供更多的实训条件。

③ 增加了分子模拟实验内容，可使学生掌握 ChemOffice、Gaussian03、Gaussian view 等量子化学计算软件的使用方法，开阔学生的视野，培养学生的创新能力。

④ 注重学生创新能力的培养，对于每个实验都要求学生理解掌握其设计思想，尤其是相关测试方法的设计。

本书由玉占君、冯春梁主编，由孙越、邢娜、张文伟、王长生、孙琪等

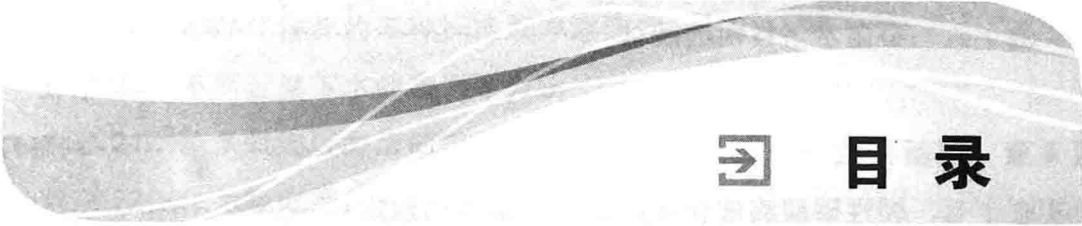
参与编写。其中实验一、三、四、六、七、九、十、十一、十五和附录由玉占君副教授执笔；绪论部分和实验二、十三、十四、十六、十七由冯春梁教授执笔；实验五、八、十二由孙越博士执笔；实验十八、十九、二十由孙琪教授执笔；实验二十一、二十二由王长生教授执笔。邢娜博士编写了利用 Excel 和 Origin 软件处理物理化学实验数据的部分内容。张文伟高级实验师绘制了大部分插图，姜笑楠博士、刘翠博士、赵东霞教授、宫利东教授以及管云霞、王艳两位硕士研究生参加了校对工作，全书由玉占君和冯春梁统稿。在本书的编写过程中，参考了国内外的相关教材和文献，在此，我们向相关作者谨表谢意。

本书内容新颖，叙述力求简洁，注重学生能力的培养，不仅可以作为高等院校化学、应用化学、化工、材料、生物、医学、药学、食品、环境等相关专业的物理化学实验教材，也可作为相关专业的实验人员和科技人员的参考资料。本书的正式出版得益于化学工业出版社及辽宁省化学实验教学示范中心的支持，在此表示衷心的感谢。

限于编者水平，书中的疏漏在所难免，真诚希望读者不吝赐教，以便再版时得以更正。

编者

2014 年 4 月



目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 物理化学实验的目的和要求	1
1.2 物理化学实验室安全知识	2
1.3 误差分析和数据处理	7
第 2 章 基础实验	18
实验一 燃烧热的测定	18
实验二 凝固点降低法测定葡萄糖的摩尔质量	25
实验三 气相色谱法测定非电解质溶液的热力学函数	28
实验四 双液系的气-液平衡相图	42
实验五 原电池电动势的测定和相关热力学函数的计算	48
实验六 蔗糖水解反应速率常数的测定	54
实验七 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	61
实验八 最大泡压法测定溶液的表面张力	66
实验九 黏度法测定水溶性高聚物相对分子质量	74
实验十 络合物的磁化率测定	78
实验十一 溶液法测定极性分子的偶极矩	87
第 3 章 综合设计实验	96
实验十二 电势-pH 曲线的测定与应用	96
实验十三 氢气的制备及质子交换膜燃料电池的组装与测试	102

实验十四	镍在硫酸溶液中的电化学行为	105
实验十五	氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	112
实验十六	恒温水浴性能的测试	115
第4章	创新实验	117
实验十七	碱性磷酸酶催化反应动力学常数的测定	117
实验十八	稀土金属直接加氢制备纳米稀土金属氢化物	120
实验十九	低温等离子体直接分解 NO	121
实验二十	常压顺-丁烯二酸催化氢化	123
实验二十一	水的二聚体的稳定结构及其氢键强度的预测	126
实验二十二	分子中原子电荷的理论计算	130
附录	物理化学实验常用数据表	134
附表1	一些物理化学常数	134
附表2	压力单位换算表	134
附表3	能量单位换算表	135
附表4(a)	IPTS-68 (1968 年国际实用温标) 定义的一级温度固 定点	135
附表4(b)	IPTS-68 (1968 年国际实用温标) 规定的第二类参考点 (部分)	135
附表5	不同温度下水的饱和蒸气压	136
附表6	一些物质的饱和蒸气压与温度的关系	137
附表7(a)	不同温度下水的密度	137
附表7(b)	不含空气的纯水密度	138
附表8	一些有机化合物的密度与温度的关系	138
附表9	某些溶剂的凝固点降低常数	139
附表10	标准电极电势及其温度系数	139
附表11	常用参比电极的电极电势及其温度系数	140
附表12	不同温度下饱和甘汞电极 (SCE) 的电极电势	140
附表13	甘汞电极的电极电势与温度的关系	140
附表14	饱和标准电池在 0~40℃ 内的温度校正值	140
附表15	KCl 溶液的电导率	141
附表16	一些电解质水溶液的摩尔电导率	141

附表 17	水溶液中离子的极限摩尔电导率	142
附表 18	一些强电解质的活度系数 (25℃)	142
附表 19	IUPAC 推荐的五种标准缓冲溶液的 pH 值	143
附表 20	不同温度下水的表面张力 σ	143
附表 21	最大气泡压力法的校正因子	144
附表 22	作为吸附物质分子的截面积	144
附表 23	不同温度下水和乙醇的折射率	144
附表 24	一些有机化合物的折射率及温度系数	145
附表 25	一些元素和化合物的磁化率	145
附表 26	一些液体的介电常数	146
附表 27	气相中分子的偶极矩	147
附表 28	相对原子质量	147

第1章 | 绪 论

1.1 物理化学实验的目的和要求

1.1.1 学习物理化学实验课程的目的

物理化学实验是在无机化学实验、有机化学实验和分析化学实验基础上,独立开设的一门基础化学实验课,具有较强的综合性和研究性,对提高学生的创新意识和科学素养具有重要作用。物理化学实验课程的目的在于使学生了解物理化学的研究思路,掌握物理化学实验的基本方法、实验技术和常用仪器的构造原理及使用方法;了解近代大型仪器的性能及在物理化学中的应用;培养学生的动手能力、观察能力、查阅文献能力、思维能力、想象能力、表达能力和处理实验数据的能力等;学习现代信息技术在物理化学实验中的应用;培养学生勤奋学习、求真务实、勤俭节约的优良品质。同时,通过实验验证有关理论,巩固与加深对物理化学原理的理解,为今后从事科研工作打下必要的基础。

1.1.2 物理化学实验课程的要求

物理化学实验涉及化学领域中各分支所需的基本研究工具和方法,相对于先行实验课其难度明显加深,理论与实践结合更加紧密。此外,物理化学实验一般在高年级开设,学生已经具备了一定的理论基础和实验技能,为了提高学生的自学能力,培养学生的创新思维能力,教师应引导学生于实验前进行充分预习,明确实验的目的要求,搞清楚实验原理。实验原理一般包括两部分,一是基础理论,二是测试原理。测试原理对物理化学实验来讲是更为核心的内容,其中蕴含着前辈的设计思想,学生只有通过认真预习,才能真正理解所做实验的设计思想。如果学习领会了每个实验的设计思想,学生的创新思维能力将得到显著提升。为此,教师必须对学生进行正确、严格的基本操作训练并提出明确的要求。具体要求如下。

(1) 实验课前,学生要认真仔细阅读实验讲义及相关参考资料,认真归纳总结,写出实验预习报告。预习报告应包括实验目的、实验原理、实验操作步骤、实验时注意事项、需测定的数据(设计表格)以及实验成功之关键等内容。

(2) 进入实验室后,要认真核对仪器试剂,对不熟悉的仪器设备,应仔细阅读说明书,请教指导老师。仪器安装完毕,需经教师检查。

(3) 实验开始前,指导老师首先要检查预习报告,并以讨论的方式检查学生的预习情况,检查学生对实验内容的了解程度,准备工作是否完成,经指导老师许可后方可开始实验操作。

(4) 实验时应按教材和仪器使用说明进行操作,如有更改意见,须与指导教师进行讨论,经指导教师同意后方可进行。

(5) 实验过程中,要仔细观察实验现象,规范操作实验仪器,严格控制实验条件,准确记录实验数据,要以严谨务实的科学态度、密切配合的团队精神,积极主动地分析实验现

象,探索科学规律。

(6) 实验数据应随时记录在记录本上,记录数据要详细、准确,且注意整洁、清楚,不得任意涂改。尽量采用表格形式,要养成良好的记录习惯。

(7) 特殊仪器需向教师领取,完成实验后及时归还。

(8) 公用仪器及试剂瓶不要随意变更原有位置,使用完毕要立即放回原处。

(9) 对实验中遇到的问题要独立思考,设法解决。实在困难者则请指导教师帮助解决。

(10) 实验结束后,要对仪器试剂进行认真整理,对实验室要认真清扫。

(11) 实验数据必须经指导教师检查签字后,方可离开实验室。

1.1.3 实验报告

实验报告的规范书写是提高学生学术表达能力的重要教学环节,通过实验报告可以反映出一个学生的学习态度。学生应该在充分预习的基础上,明确实验目的,理解实验原理,尤其是测试原理。要明确实验的设计思想,例如,燃烧热的测定实验,首先从理论上搞清楚燃烧热的定义以及燃烧热与体系温度变化之间的关系,然后分析作者设计了什么样的有效方法对燃烧热进行准确测定。只有这样动脑分析,进入实验室后,才能心中有数,顺利完成实验操作,达到实验目的。学生书写实验报告时,一定要将相关内容认真地进行归纳总结,切忌抄书甚至抄报告。

报告内容包括实验目的、实验原理、仪器试剂、实验步骤、数据记录与数据处理和讨论六部分内容,其中讨论是很重要的一项内容,应从实验中所观察到的重要现象、实验结果的理论分析、关键操作步骤、改进实验方法的建议、仪器的使用及误差来源等方面进行认真讨论,最后应对自己的实验结果给出正确评价。

实验结束后,学生要在规定时间内独立完成实验报告。

1.1.4 实验室规则

为了保证实验室安全和实验的顺利进行,学生要严格遵守实验室规则。

(1) 做实验时,必须穿实验服,佩戴防护镜。

(2) 保持实验室安静,不得随意走动。

(3) 遵守操作规则,遵守安全措施,保证实验安全进行。

(4) 实验时应集中注意力,认真操作,仔细观察,积极思考,实验数据要详细、及时、直接记录在记录本上,实验结束后应由指导教师签字。

(5) 注意整洁和卫生,废物放入指定容器,不能丢入水槽。

(6) 节约用电、水和试剂等所有相关材料。

(7) 实验完毕后应认真清理实验台面,清洗并核对仪器,若有损坏,应自觉报告登记,按赔偿制度规定赔偿。保持实验室的整洁,经指导教师同意后,方可离开实验室。

1.2 物理化学实验室安全知识

在化学实验室中,常常潜藏着爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等危险,安全是首先要注意的问题。如何防止这些事故的发生以及万一发生又如何急救,是每一个化学实验工作者必须具备的素质。这些内容在先行的化学实验课中均已反复地作了介绍。本节主要结合物理化学实验的特点,介绍安全用电、安全使用化学药品等安全防

护常识。

1.2.1 安全用电常识

违章用电常常可能造成人身伤亡、火灾、损坏仪器设备等严重事故。物理化学实验室使用电器较多，特别要注意安全用电。表 1-1 列出了 50Hz 交流电通过人体的反应情况。

表 1-1 不同电流强度时的人体反应

电流强度/mA	1~10	10~25	25~100	100 以上
人体反应	麻木感	肌肉强烈收缩	呼吸困难,甚至停止呼吸	心脏心室纤维性颤动,死亡

为了保障人身安全，一定要遵守实验室安全规则。

1.2.1.1 防止触电

- (1) 不用潮湿的手接触电器。
- (2) 电源裸露部分应有绝缘装置(例如电线接头处应裹上绝缘胶布)。
- (3) 所有电器的金属外壳都应接地保护。
- (4) 实验时，应先连接好电路后才接通电源。实验结束时，先切断电源再拆线路。
- (5) 修理或安装电器时，应先切断电源。
- (6) 不能用试电笔去试高压电。使用高压电源应有专门的防护措施。
- (7) 如有人触电，应迅速切断电源，然后进行抢救。

1.2.1.2 防止火灾

- (1) 使用的保险丝要与实验室允许的用电量相符。
- (2) 电线的安全通电量应大于用电功率。
- (3) 若室内有氢气、煤气等易燃易爆气体，应避免产生电火花。继电器工作和开关电闸时，易产生电火花，要特别小心。电器接触点(如电插头)接触不良时，应及时修理或更换。
- (4) 如遇电线起火，立即切断电源，用沙子或二氧化碳、四氯化碳灭火器灭火，禁止用水或泡沫灭火器等导电液体灭火。

1.2.1.3 防止短路

- (1) 线路中各接点应牢固，电路元件两端接头不要互相接触，以防短路。
- (2) 电线、电器不要被水淋湿或浸在导电液体中。

1.2.1.4 电器仪表的安全使用

- (1) 在使用前，应先了解电器仪表要求使用的电源是交流电还是直流电，是高压电还是市电，还应注意要求的电压的大小(380V、220V、110V 或 6V)及直流电器仪表的正、负极。
- (2) 仪表量程应大于待测量值。若待测量大小不明时，应从最大量程开始测量。
- (3) 实验之前要检查线路连接是否正确，经教师检查同意后方可接通电源。
- (4) 在电器仪表使用过程中，如发现有不正常声响，局部升温或电线烧焦的气味，应立即切断电源，并报告老师进行检查。

1.2.2 使用化学药品的安全防护

1.2.2.1 防毒

实验前, 应了解所用药品的毒性及防护措施。操作有毒物质(如 H_2S 、 Cl_2 、 Br_2 、 NO_2 、浓 HCl 和 HF 等)应在通风橱内进行。苯、四氯化碳、乙醚等有特殊气味, 长间接接触会使人嗅觉减弱, 容易引起中毒, 应在通风良好的情况下使用。有些药品(如苯、汞等)能透过皮肤进入人体, 应避免与皮肤接触。氰化物、高汞盐[HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 等]、可溶性钡盐(BaCl_2)、重金属盐(如镉、铅盐)、三氧化二砷等剧毒药品, 应妥善保管, 使用时要特别小心。

禁止在实验室内喝水、吃东西。饮食用具不要带进实验室, 以防毒物污染, 离开实验室要洗净双手。

1.2.2.2 防爆

可燃气体与空气混合, 当两者比例达到爆炸极限时, 受到热源(如电火花)的诱发, 就会引起爆炸。一些气体的爆炸极限见表 1-2。为了防止爆炸事故发生, 要做到以下几点。

表 1-2 与空气相混合的某些气体的爆炸极限(20°C , 1 个大气压下)

气体	爆炸上限 (体积分数)/%	爆炸下限 (体积分数)/%	气体	爆炸上限 (体积分数)/%	爆炸下限 (体积分数)/%
氢	74.2	4.0	丙酮	12.8	2.6
乙烯	28.6	2.8	乙酸乙酯	11.4	2.2
乙炔	80.0	2.5	一氧化碳	74.2	12.5
苯	6.8	1.4	水煤气	72.0	7.0
乙醇	19.0	3.3	煤气	32.0	5.3
乙醚	36.5	1.9	氨	27.0	15.5

(1) 实验中, 应尽量避免能与空气形成爆鸣混合气的气体泄漏在室内空气中, 室内通风要良好。

(2) 操作大量可燃性气体时, 严禁同时使用明火, 还要防止发生电火花及其他撞击火花。

(3) 某些药品如叠氮铝、乙炔银、乙炔铜、高氯酸盐、过氧化物等受震和受热都易引起爆炸, 使用时要特别小心。

(4) 严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起。

(5) 久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物。

(6) 进行容易引起爆炸的实验时, 应有防爆措施。

1.2.2.3 防火

许多有机溶剂如乙醚、丙酮、乙醇、苯等非常容易燃烧, 大量使用时室内不能有明火、电火花或静电放电。实验室内不可过多存放这类药品, 用后要及时回收处理, 不可倒入下水道, 以免聚集引起火灾。有些物质如磷、金属钠、钾、电石及金属氢化物等, 在空气中易氧化自燃, 还有一些金属如铁、锌、铝等粉末, 比表面大也易在空气中氧化自燃。这些物质要隔绝空气保存, 使用时要特别小心。

实验室如果着火不要惊慌,应根据情况进行灭火,常用的灭火剂有:水、沙子、二氧化碳灭火器、四氯化碳灭火器、泡沫灭火器和干粉灭火器等。可根据起火的原因选择使用,以下是不能用水灭火的几种情况。

- (1) 金属钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠着火,应用干沙灭火。
- (2) 比水轻的易燃液体,如汽油、苯、丙酮等着火,可用泡沫灭火器。
- (3) 当有灼烧的金属或熔融物的地方着火时,应用干沙或干粉灭火器。
- (4) 电器设备或带电系统着火,可用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火器。

1.2.2.4 防灼伤

强酸、强碱、强氧化剂、溴、磷、钠、钾、苯酚、冰醋酸等都会腐蚀皮肤,特别要防止溅入眼内。液氧、液氮等低温也会严重冻伤皮肤,使用时要小心。万一灼伤应及时治疗。

1.2.3 汞的安全使用

汞是在 -39°C 以上唯一能保持液态的金属,易挥发,其蒸气极毒。吸入汞蒸气会引起慢性中毒,其症状有:食欲不振、恶心、便秘、贫血、骨骼和关节疼、精神衰弱等。汞蒸气的最大安全浓度为 $0.01\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,室温下,在空气中汞的蒸气含量为 $0.015\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,超过安全浓度,所以必须严格遵守安全用汞的操作规定。

- (1) 不能将汞暴露在空气中,盛汞的容器应在汞面上加一定量的水。
- (2) 装有汞的仪器下面一律放置浅瓷盘,以防汞滴撒落到桌面上和地面上。
- (3) 一切转移汞的操作,也应在浅瓷盘内进行(盘内装水)。
- (4) 实验前要检查盛汞仪器是否放置稳固,橡皮管或塑料管连接处要缚牢。
- (5) 储存汞的容器要用厚壁玻璃器皿或瓷器。用烧杯暂时盛汞时,不可多装以防破裂。
- (6) 倘若汞撒落到桌面上或地面上,应利用吸汞管将汞珠尽可能收集起来,然后用硫黄粉盖在汞溅落的地方,并摩擦使之生成 HgS ,也可用 KMnO_4 溶液使其氧化。
- (7) 必须将擦过汞或汞齐的滤纸或布放在盛水的瓷缸内。
- (8) 盛汞器皿和装有汞的仪器应远离热源,严禁把盛汞仪器放进烘箱。
- (9) 使用汞的实验室应有良好的通风设备,应有下排风口。纯化汞应有专用的实验室。
- (10) 手上若有伤口,切勿接触汞。

1.2.4 高压钢瓶的使用及注意事项

1.2.4.1 气体钢瓶的颜色和标志

高压气体钢瓶常用的颜色和标志见表1-3。

1.2.4.2 气体钢瓶的使用常识

- (1) 在钢瓶上应装有配套的减压阀,并检查减压阀是否关紧,方法是逆时针旋转调压手柄至螺杆松动为止。
- (2) 打开钢瓶总阀门时,高压表显示出瓶内贮气总压力。
- (3) 慢慢地顺时针转动调压手柄,至分压表显示出实验所需压力为止。
- (4) 停止使用时,先关闭总阀门,待减压阀中残留气体泄光后,再关闭减压阀。

表 1-3 高压气体钢瓶常用的颜色和标志

充装气体名称	瓶色	字样	字色
乙炔	白	乙炔不可近火	大红
氢	淡绿	氢	大红
氧	淡(酞)蓝	氧	黑
氮	黑	氮	淡黄
空气	黑	空气	白
氩	银灰	氩	深绿
二氧化碳	铝白	液态二氧化碳	黑
氨	淡黄	液化氨	黑
氯	深绿	液化氯	白
液化石油工业用	棕	液化石油气	白
液化石油民用	棕	液化石油气	大红

1.2.4.3 注意事项

(1) 钢瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源的地方。可燃性气瓶一律不准进入实验室内，并应与氧气钢瓶分开存放。

(2) 搬运钢瓶要小心轻放，要旋上钢瓶帽。

(3) 可燃气瓶(如 H_2 、 C_2H_2)气门螺丝为反丝，不可燃性或助燃气瓶(如 N_2 、 O_2)为正丝。各种压力表一般不可混用。

(4) 氧气钢瓶严禁与油类物质或易燃有机物接触(特别是气瓶出口和压力表上)。

(5) 开启总阀门时，不要将头或身体正对总阀门，防止阀门或压力表冲出伤人。

(6) 使用中的气瓶每三年应检查一次，装腐蚀性气体的钢瓶每两年检查一次，不合格的气瓶不可继续使用。

(7) 氢气钢瓶应放在远离实验室的专用气房内，用紫铜管引入实验室，并安装防止回火的装置。

(8) 钢瓶内气体不能全部用尽，要留下一些气体，以防止外界空气进入气体钢瓶，一般应保持 0.5MPa 以上的残留压力。

1.2.5 X 射线的防护

人体组织被 X 射线照射后，对健康有严重危害。一般晶体 X 射线衍射分析所用的软 X 射线(波长较长、穿透能力较低)比医院透视用的硬 X 射线(波长较短、穿透能力较强)对人体组织伤害更大。轻者造成局部组织灼伤，如果长时期接触，可造成白血球下降，毛发脱落，发生严重的射线病。但若采取适当的防护措施，上述危害是可以防止的。最基本的一条是防止身体各部位(特别是头部)受到 X 射线照射，尤其是受到 X 射线的直接照射。因此要注意 X 光管窗口附近用铅皮(厚度在 1mm 以上)挡好，使 X 射线尽量限制在一个局部的小范围内，不让它散射到整个房间，在进行操作(尤其是对光)时，应戴上防护用具(特别是铅玻璃眼镜)。操作人员站的位置应避免直接照射。操作完，用铅屏把人与 X 光机隔开；暂时不工作时，应关好窗口，非必要时，人员应尽快离开 X 光实验室。室内应保持良好通风，以减少由于高电压和 X 射线电离作用产生的有害气体对人体的影响。

1.3 误差分析和数据处理

一般来说,物理化学实验都是定量实验,若想得到理想的实验结果,不仅要选择可靠的实验方法和一定精度的仪器进行测量,而且还必须将测得的数据进行科学处理。但是,由于仪器和视觉的限制,实验测得的数据都会存在一定误差。因此,无论是在实验之前估计测量所能达到的准确度,还是在实验后合理地进行数据处理,都必须具有正确的误差概念。通过误差分析,可寻找适当的实验方法,选用最适合的仪器及量程,给出测量的有利条件,评价实验结果的可靠性。

1.3.1 误差的概念与分类

物理化学量的测定可分为直接测量和间接测量,能够直接测得结果的为直接测量,如温度、压力、长度的测量及物质质量的称量等。若利用多个直接测量数据并通过公式计算才能得到所需结果的则称为间接测量,如摩尔质量、燃烧热、化学反应速率常数的测定等。物理化学实验中的测量大多属于间接测量。

1.3.1.1 真值和平均值

真值即真实值,是指在一定条件下,被测量客观存在的实际值。真值在不同场合有不同的含义。真值可分为理论真值和规定真值。理论真值也称绝对真值,如平面三角形内角之和等于 180° 。规定真值是国际上公认的某些基准量值,如米的定义为“米等于光在真空中 $1/299792458\text{s}$ 时间间隔内所经路径的长度”。这个米基准就当作计量长度的规定真值。

对于被测物理量,真值通常是个未知量,由于误差的客观存在,真值一般是无法测得的。测量次数无限多时,根据正负误差出现概率相等的误差分布规律,在不存在系统误差的情况下,它们的平均值接近真值。故在实验科学中真值的定义为无限多次观测值的平均值:

$$x_{\text{真}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \right] = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x}$$

但实际测定的次数总是有限的,由有限次测量求出的平均值,只能近似地视为真值,可称此平均值为最佳值(或可靠值)。常用的平均值有下面两种。

(1) 算术平均值 设 x_1 、 x_2 、 $\cdots$ 、 x_n 为各次的测量值, n 代表测量次数。其算术平均值为

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

这种平均值最常用。

(2) 几何平均值

$$\bar{x}_{\text{几何}} = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdots x_n} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i}$$

1.3.1.2 误差的分类

根据误差产生的原因、作用规律和对实验结果产生的影响,可将误差分为系统误差、随

机误差和过失误差三种类型。

(1) 系统误差 系统误差是由某些固定不变的因素造成的恒定偏差，其特点是恒偏大或恒偏小。当实验条件确定后，系统误差就是一个客观上的恒定值，多次测量的平均值也不能减弱它的影响。产生系统误差的原因通常有仪器误差、测量方法的问题以及个人习惯性误差。例如，仪器构造不够完善，示数部分的刻度不够准确，仪器零点偏移，试剂的纯度不符合要求，实验方法不完善或采用近似公式，记录某一信号的时间总是滞后，对颜色的感觉不灵敏或读数的姿势不正确等。

通常可以采取几种不同的实验技术、或采用不同的实验方法、或改变实验条件，校准仪器，提高试剂纯度等措施，确定系统误差的大小，然后使之消除或者减小。

(2) 随机误差 在相同条件下进行多次测量，其每次测量结果的误差值是不确定的，时大时小，时正时负，没有确定的方向，这类误差称为随机误差或偶然误差。这类误差产生的原因不明，因而无法控制和补偿。

若对某一被测量进行足够多次的等精度测量，就会发现随机误差服从统计规律，这种规律可用正态分布曲线(图 1-1)表示，其函数形式为

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x_i^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{或} \quad y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \exp(-h^2 x_i^2)$$

式中， h 为精密度指数； σ 为标准误差； $h = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}$ ； x_i 为总体均值(即真值)，总体均值也可以用 $\bar{x}$ 表示。由图 1-1 可以看出，以 $\bar{x}$ 为中心的正态分布曲线具有以下特征。

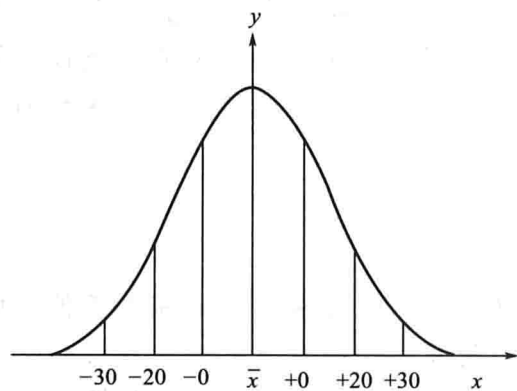


图 1-1 随机误差的正态分布曲线

① 对称性。正态分布曲线以 y 轴对称，绝对值相等的正偏差和负偏差出现的概率几乎相等。

② 单峰性。绝对值小的偏差出现的概率多，绝对值大的偏差出现的概率少。

③ 有界性。在一定测量条件下的有限次测量中，偏差不会超过一定界限。通过统计分析可计算出，偏差在 $\pm\sigma$ 内出现的概率是 68.3%，偏差在 $\pm 2\sigma$ 内出现的概率是 95.5%，偏差在 $\pm 3\sigma$ 内出现的概率是 99.7%，偏差 $> 3\sigma$ 出现的概率仅为 0.3%。因此，如果多次重复测量，误差绝对值大于 3σ 的数据可以舍弃。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 过失误差是一种与事实明显不符的误差，过失误差明显地歪曲实验结果。误差值可能很大，且无一定的规律。它主要是由于实验人员粗心大意、操作不当造成的，如读错数据、记错或计算错误、操作失误等。在测量或实验时，只要认真负责是可以避免这类误差的。存在过失误差的观测值在实验数据整理时应该剔除。

1.3.1.3 精密度和准确度

准确度是表示观测值与真值的接近程度，精密度是表示观测值相互之间的接近程度。测量结果的可靠性可以用误差评价，也可以用准确度来描述。精密度可反映出测量结果的重现性，即随机误差的影响程度，随机误差越小，则精密度越高。准确度反映了测量中所有系统