

应用型本科高等院校“十二五”规划教材

物理化学 组合实验

主 编 王 舜

副主编 何道法 钟爱国 汪海东 顾勇冰



科学出版社

内 容 简 介

本书对实验内容采用组合式编排,即以一种或一类物质的多种物性或一种物性的多种测量方法构成系列实验,同时对每个实验提供扩展性实验设计策略。根据教学需要可对基础、设计、综合三个层次的实验灵活选择组合,以培养学生综合分析问题和解决问题的能力。

全书分为绪论、组合实验系列和附录。组合实验系列包括7个系列共34个实验。附录包括6个物理化学实验技术专题和27个常用的重要物理化学数据表。

本书可作为高等院校化学、化工、应用化学和材料化学等专业物理化学实验课程的教材,也可供生物、物理等相关专业的师生以及科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学组合实验/王舜主编. —北京:科学出版社,2011.6

应用型本科高等院校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-031528-1

I. ①物… II. ①王… III. ①物理化学-化学实验-高等学校-教材
IV. ①O64-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第112683号

责任编辑:陈雅娴 赵晓霞/责任校对:张怡君

责任印制:张克忠/封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市农林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011年6月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2011年6月第一次印刷 印张:13 1/2

印数:1—4 000 字数:345 000

定价:28.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

物理化学实验是化学、化工、应用化学和材料类专业的重要基础课之一，目前国内普遍使用的实验教材大多以知识点为主线进行编写，每个知识点的实验之间相对独立。编者萌发了编写一本具有新颖结构体系的实验教材的想法，希望本书不仅有益于培养学生的“三基”技能，而且有利于增强学生的创新意识，提高学生的创新能力。本书的编写只是物理化学实验教学改革的一次大胆尝试，能否起到抛砖引玉的作用，还有待于实践的检验。

本书的编写努力体现如下三个特点：

(1) 知识结构体系新颖。本书对实验内容的编排采取组合式排序，即以一种或一类物质的多种物性或一种物性的多种测量方法构成系列实验，同时对每个实验提供扩展性实验设计。每个实验既相对独立，又相互关联，各实验组合起来可构成综合性实验。例如，有关乙酸乙酯的性质编写了4个实验，涉及静态法测定乙酸乙酯的饱和蒸气压、回流冷凝法绘制乙酸乙酯-乙醇双液系气液平衡相图、电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数和活化能，以及溶液法测定乙酸乙酯的偶极矩。根据教学需要，可对基础、设计、综合三个层次的实验灵活组合，以利于培养学生综合分析问题和解决问题的能力。

(2) 实验内容集基础性、应用性和前沿性于一体。在实验内容选取上，本书保留了一些经典的物理化学实验内容和方法，舍弃了内容和方法相似而重复的验证性实验，增设了一些应用性和前沿性实验。例如，编写了“焦磷酸盐镀铜”、“不锈钢电解抛光及废液处理”、“铝阳极氧化法表面修饰与着色”等与材料表面处理有关的应用性实验；“银纳米电缆的合成、表征及电学性质”、“生物矿物和生物矿化”等与纳米、生物科学交叉的前沿性实验。考虑到大型现代仪器的日益普及，增设了利用X射线单晶衍射仪、粉末衍射仪等设备的高级选修实验（标记为“*”），如“KDP晶体的合成与结构解析”和“NaCl的X射线粉末衍射法物相分析”等。这种取舍增删既可保持物理化学实验的科学性和系统性，又可体现其应用性，并能激发学生对问题探索的兴趣，有利于提升学生应用知识的能力。

(3) 贯彻绿色化学理念。可持续发展是我国的基本国策，绿色化学理念必须深植于学生的心中，而本书的编写努力体现这一宗旨。在实验试剂、溶剂和催化剂等的选用方面，尽量使用无毒、无害的化学物质，并对可能带来污染的实验专门设计了废液处理环节等。希望使用本书的广大师生对实验内容作进一步的精心设计，使之更有利于学生树立牢固的绿色化学理念。

本书分为绪论、组合实验系列和附录。

绪论介绍了物理化学实验的目的、要求和一般规则、常见安全防护知识以及实验误差和数据处理等内容。

组合实验包括7个系列共34个实验。每个系列自成一体，内容涵盖化学热力学、化学动力学、电化学、胶体与表面化学、结构化学等物理化学主要分支领域。每个实验均增加了扩展实验，目的是促使学生积极思考，提高学生综合运用理论知识和利用物理化学实验技术解决实际问题的能力。每个实验的思考题答案列于书末供参考。

附录包括6个物理化学实验技术专题和27个常用的重要物理化学数据表。6个技术专

题包括：温度测量技术及仪器、压力测量技术及仪器、密度测量技术及仪器、电学测量技术及仪器、光学测量技术及仪器和黏度测量技术及仪器。

本书的完成汇聚了温州大学、台州学院、嘉兴学院和丽水学院全体参编人员的共同努力。参加本书编写工作的有：胡新根教授、汪海东教授、李新华教授、胡茂林教授、何道法高级实验师、钟爱国副教授、马德琨副教授、戴国梁副教授、唐天地副教授、朱伟副教授、李风云高级实验师、张伟明博士、陈庆博士以及顾勇冰、方国勇、徐向菊、林大杰、金辉乐和董幼青等老师。在此对他们的辛勤劳动表示衷心的感谢！

南京大学沈文霞教授、温州大学田一光教授于百忙之中审阅了全部书稿并提出了宝贵的修改意见，这使本书增色不少，特致以诚挚的感谢！

本书的出版得到了国家教育部全国高等学校第一类特色专业建设点“化学专业”、浙江省高校精品课程建设“物理化学（含实验）”和“结构化学”、浙江省高等教育重点建设教材以及温州大学物理化学优秀教学团队等项目的经费支持，特予感谢！

本书若能对有关院校的化学、化工、应用化学和材料等专业的物理化学实验课程教学改革与进步略尽绵薄之力，实乃荣幸之至，或许能为生物、物理等相关专业的师生以及科研人员起到参考作用，亦将足慰于心！

虽然本书中实验项目内容已经过全体编者多次研讨和实验教学验证，但限于编者水平，定然存在纰漏甚至谬误之处，若蒙读者斧正赐教，当十分感谢！

王 舜

2011年3月于温州

目 录

前言

绪论	1
第一节 物理化学实验的学习目的、要求与规则	1
第二节 物理化学实验的安全防护	3
第三节 物理化学实验中的误差和数据处理	6
第四节 物理化学实验数据的计算机处理	15
组合实验 I	18
实验一 恒容量热法测定蔗糖的燃烧热	18
实验二 凝固点降低法测定蔗糖的摩尔质量	22
实验三 旋光法测定蔗糖的酸催化转化反应的速率常数	25
实验四 分光光度法测定蔗糖酶的米氏常数	28
组合实验 II	33
实验五 静态法测定乙酸乙酯的饱和蒸气压	33
实验六 回流冷凝法绘制乙酸乙酯-乙醇双液系气液平衡相图	35
实验七 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数和活化能	39
实验八 溶液法测定乙酸乙酯的偶极矩	43
组合实验 III	50
实验九 晶体碘标准熵和升华焓的测定	50
实验十 I_2 分配系数和 I_3^- 解离常数的测定	53
实验十一 丙酮碘化反应级数的测定	55
实验十二 “碘钟”反应	59
组合实验 IV	63
实验十三 NaCl 偏摩尔体积的测定	63
实验十四 NaCl 注射液渗透压的测定	66
实验十五 NaCl 的 X 射线粉末衍射法物相分析*	69
实验十六 KCl-HCl-H ₂ O 三组分平衡相图的绘制	74
实验十七 KNO ₃ 溶解热的测定	77
组合实验 V	81
实验十八 热电偶的制作及应用	81
实验十九 二组分金属相图的绘制	84
实验二十 原电池电动势的测定	86
实验二十一 铝阳极氧化法表面修饰与着色	90
实验二十二 焦磷酸盐镀铜	94
实验二十三 不锈钢电解抛光及废液处理	97
实验二十四 银纳米电缆的合成、表征及电学性质*	100

组合实验 VI	104
实验二十五 溶液表面张力的测定	104
实验二十六 表面活性剂临界胶束浓度的测定	108
实验二十七 溶胶的制备与稳定性	111
实验二十八 溶胶电动电势的测定	115
实验二十九 乳状液的制备和性质	118
实验三十 高分子化合物平均摩尔质量的测定	121
组合实验 VII	126
实验三十一 磁化率的测定	126
实验三十二 生物矿物和生物矿化*	130
实验三十三 磷酸二氢钾晶体的合成与结构解析*	132
实验三十四 分子模型与晶体结构	135
参考文献	139
附录 1 物理化学实验技术专题	141
专题 I 温度测量技术及仪器	141
专题 II 压力测量技术及仪器	151
专题 III 密度测量技术及仪器	160
专题 IV 电学测量技术及仪器	163
专题 V 光学测量技术及仪器	172
专题 VI 黏度测量技术及仪器	184
附录 2 物理化学实验中常用数据表	188
思考题参考答案	200

绪 论

第一节 物理化学实验的学习目的、要求与规则

一、物理化学实验的学习目的

化学现象在本质上是一种在原子或原子以上层次的物理现象。化学反应总是包含或伴随有物理变化,如温度、压力、浓度的改变和热、光、电等效应以及形态、状态、颜色等变化。一方面,光辐射、电场、磁场和声场等能量的作用和温度、压力、浓度等物理量的变化均可能引起化学变化或影响化学变化的进程。另一方面,分子和原子中的电子运动、原子的转动和振动以及分子中原子间的相互作用等微观物理运动形态,则直接决定物质的性质及其化学反应能力。物理化学就是借助物理学、数学等基础科学的理论及其提供的实验手段,研究化学科学中的原理和方法,研究化学体系行为最一般的宏观、微观规律和理论的学科。物理化学作为主要分支和重要组成部分对化学科学起理论支撑作用。物理化学实验则是继无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验之后的又一门基础化学实验课,与理论课相辅相成。它综合了从普通物理到化学各门实验的方法,以测量系统的物理量变化为基本内容,通过对实验数据的处理、综合与分析,得出规律或结论。

学习物理化学实验的主要目的是使学生了解物理化学的实验方法,掌握基本的实验技能,学会使用各种在今后的科学研究和生产实践中最基本和最常见的仪器;训练学生仔细观察实验现象、正确记录与处理实验数据、分析实验结果的能力,培养学生求真务实的科学精神;加强学生对物理化学基本理论与概念的理解,提高学生运用物理化学原理和研究方法解决实际问题的能力。

二、物理化学实验的要求

物理化学实验是物理化学基本理论的具体化、实践化,是构建完整化学理论知识体系的实践基础之一,也是学生实现从学习知识和技能向初步学会科学创新转变的重要环节。因此,为达到物理化学实验的目的,必须对学生提出严格而明确的要求。

1. 实验前准备

(1) 仔细阅读实验课程教材(包括附录中的物理化学实验技术专题)与理论课程教材的有关内容。明确实验的目的和要求,掌握基本原理,明确实验仪器的构造、使用方法和实验操作步骤,对教材中提供的思考题和扩展实验提前作出思考,以便在实验中进一步体会和解决。必要时可以查阅相关的文献资料,对实验方法有进一步的了解和估测,思考是否还有值得改进的地方。

(2) 撰写预习报告。预习报告包括实验目的和要求、简明的实验步骤、事先设计的原始数据记录表格。实验原始记录本的完整性是实验完成质量评判的一个重要依据。

2. 实验过程

(1) 学生必须带预习报告进实验室,教师做必要的检查与提问,未充分预习的学生不得进行实验。

(2) 学生进入实验室后,要快速熟悉实验环境,并检查实验仪器设备、试剂和材料等是否齐全。由于物理化学实验所用的许多仪器,必须通过操作才能掌握其原理与使用方法,仅通过阅读附录中实验技术与仪器的介绍一般难以完全理解,因此学生必须先在现场指导下熟悉仪器,掌握其使用方法,然后才能正式开始实验。

(3) 学生必须严格按照实验操作规程进行,不可盲动,也不可妄动。实验操作中要胆大心细,做到胸有成竹,方寸不乱,切忌“照方抓药”式的操作,边看书边操作。同时,在实验过程中要仔细观察实验现象,特别是对一些反常的现象不应放过,要如实记录,分析并判断是否属于操作不当所致。数据记录要求完全、准确、整齐、清楚。

(4) 实验结束后,实验数据经初步整理,抄写在数据记录本上,教师审阅认可后,再整理好实验仪器,归还统一发放的实验物品,清洁实验台面,最后经指导教师检查同意后,方可离开实验室。

3. 实验报告

实验报告的撰写是化学实验课程的基本训练之一,也是化学工作者的基本科学素养之一。实验报告是学生在实验数据误差分析、技术处理与作图、理论解释与讨论等方面训练结果及能力的体现,写好实验报告将为今后撰写毕业论文和学术论文打下扎实的基础。

关于实验报告的具体要求:

- (1) 务必在规定的时间内完成实验报告,交给指导教师。
- (2) 实验报告内容包括实验目的、简明原理、数据记录与处理、结果及讨论。

实验目的要简明扼要,说明用什么实验方法解决研究对象的什么问题。

实验原理要结合已学的或尚未学的理论知识,必要时查阅资料,简明扼要地阐述,切忌简单照抄教材内容。

数据记录与处理要有原始数据记录表、具体的计算公式以及用坐标纸或计算机绘制的图形。注意物理量要注明单位,图、表要注明各自的图名和表题,并端正地粘贴在报告本上。

结果与讨论是报告中很重要的一个项目,主要包括对实验时重要现象的解释、误差成因的分析、实验的改进意见以及心得体会等。

(3) 实验报告由指导教师批改,按优、良、中、及格、不及格五级评分。不及格者,若为数据达不到要求范围,应重做实验;若为数据处理错误或实验报告不符合要求,应重写实验报告;不交实验报告者以不及格论。

三、物理化学实验的规则

为保证物理化学实验的顺利进行和实验室的安全,特列出以下实验室规则:

(1) 遵守纪律,不迟到,不早退,保持室内安静,不大声交谈,不到处乱走,不许在实验室内嘻闹及恶作剧。

(2) 禁止穿拖鞋、背心进入实验室。实验室内严禁吸烟、饮食,或把食品、食具带进实验室。

(3) 在实验室不得做与实验无关的事。

(4) 不得乱动与实验无关的仪器与设备,不要乱拿其他组的仪器。未经教师允许,不得擅动精密仪器。使用时如发现仪器损坏,要立即报告指导教师。

(5) 水、电、燃气、药品及试剂等要节约使用。取用试剂时要遵守正确的操作方法。例如,取用固体试剂时,要注意勿使其散落到实验容器外;放在指定位置的公用试剂不得擅自拿走;配套使用的试剂瓶滴管和瓶塞,用后应立即放回原处,避免混淆和沾污试剂。

(6) 化学固体废物和废液要统一收集,火柴杆、纸张等其他废物只能丢入废物缸,不能随地乱丢,更不能丢入水槽,以免堵塞。

(7) 实验完毕要清理实验台,洗净玻璃仪器,整理公用仪器、试剂药品等,如有仪器损坏应登记。

(8) 实验结束后,由学生轮流值日,负责打扫整理实验室,检查水、气、门窗是否关好,电闸是否关闭,以确保实验室安全。

第二节 物理化学实验的安全防护

物理化学实验的安全防护是一个关系生命和国家财产安全的重要问题。物理化学实验经常遇到使用高温、低温、高频、高压、低气压、高电压、X射线等实验条件,潜藏着发生触电、着火、爆炸、灼伤、中毒等事故的危险。因此,在物理化学实验过程中,如何防止事故的发生以及万一发生事故如何应急处理是每一位实验者必须具备的知识和技能。先行的无机化学实验、有机化学实验以及分析化学实验已就化学药品的安全使用等作了反复介绍。在此,主要结合物理化学实验的特点,介绍安全用电和辐射源的安全防护知识,同时对化学试剂和药品的安全防护作必要的补充。有关受压容器的安全防护知识见附录1中专题II压力测量技术及仪器部分。

一、安全用电常识

物理化学实验不同于先行的化学实验,需要使用大量的用电仪器和设备,因此需要特别注意安全用电问题。违章用电不但可能造成仪器设备损坏,甚至可能导致人身伤亡等严重事故。电击对人体的危害程度主要取决于通过人体的电流和通电时间。在一定概率下,通过人体能引起人任何感觉的最小电流值称为感知电流,交流为1 mA,直流为5 mA;人触电后能自行摆脱的最大电流称为摆脱电流,交流为10 mA,直流为50 mA;在较短的时间内危及生命的电流称为致命电流。表0-1给出了50 Hz交流电在不同电流通过人体时产生的反应情况。

表 0-1 50 Hz 交流电在不同电流通过人体时的人体反应

电流强度/mA	8~10	10~25	50~80	90~100
人体反应	手摆脱电极已感到困难,有剧痛感(手指关节)	手迅速麻痹,不能自动摆脱电极,呼吸困难	呼吸困难,心脏开始震颤,甚至停止呼吸	呼吸麻痹,3 s后心脏开始麻痹,停止跳动

为保障实验者人身和仪器设备的安全,必须遵守以下安全用电规则:

(1) 了解室内用电环境,若室内有氢气、燃气、烃类等易燃易爆气体,应避免产生电火花。

继电器工作时、电器接触点接触不良时、开关电闸时都易产生电火花,要特别小心。

(2) 了解实验室允许的用电值,注意电线的安全通电量应大于用电功率,以防止发生火灾及短路。如遇电线起火,应立即切断电源,用干粉灭火器、二氧化碳灭火器、四氯化碳灭火器或沙灭火,禁止用水或泡沫灭火器等导电液体灭火。

(3) 电器仪表使用前,要先了解要求使用的电源是交流电还是直流电,是三相电还是单相电,电器仪表的输入和输出电压、电流、功率的最大量程范围以及电源的正、负极等。同时检查一切高于 36 V 的电源裸露部分是否已有绝缘保护装置,金属外壳的电器仪表是否已良好接地等。

(4) 实验前要检查线路连接或设备安装是否正确,特别注意线路中各接点是否连接牢固,电路元件两端接头是否无相互接触等,确保无误后再接通电源;修理或安装电器时,应先完全切断电源;实验结束时,先切断电源再拆线路。

(5) 当所要测量的物理量大小不清楚时,应先从仪表最大量程开始。

(6) 不用潮湿的手或湿物接触电源,防止触电。

(7) 不能用试电笔试高压电。使用高压电源应有专门的防护措施。

(8) 在仪器设备使用过程中若发现异常,如不正常声响、局部升温或嗅到焦味,应立即切断电源,并报告教师进行检查。

(9) 如有人触电,首先应迅速切断电源,然后进行抢救。

二、X 射线的防护

X 射线严重损害人体健康,一般晶体 X 射线衍射分析用的软 X 射线(波长较长、穿透能力较低)对人体组织伤害比医院透视用的硬 X 射线(波长较短、穿透能力较强)更大。轻则造成局部组织灼伤;重则造成白细胞下降,毛发脱落,甚至发生严重的射线病。因此,在实验室中必须采取适当的防护措施,以防止危害的发生。

X 射线防护的基本策略:

(1) X 射线管窗口附近用厚度 1 mm 以上的铅皮封挡,使 X 射线尽量限制在一个局部小范围内,以防止身体各部位(特别是头部)受到 X 射线照射,尤其是直接照射。

(2) 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);暂时不工作时,应关好窗口。

(3) 非必要时,人员应尽量离开 X 射线实验室。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。

三、使用化学药品的安全防护

1. 防毒

实验前,应了解所用药品的毒性及防护措施。操作有毒化学药品应在通风橱内进行,避免与皮肤接触;剧毒药品应妥善保管并小心使用。严禁在实验室内喝水、吃东西;离开实验室时要洗净双手。万一发生毒物与毒气误入口、鼻,应采取的处理方法如下:

(1) 毒物误入口。立即口服 5~10 mL 稀 CuSO_4 温水溶液,再用手指伸入咽喉催吐。

(2) 刺激性、有毒气体吸入。误吸入煤气等有毒气体时,应立即将其移至室外呼吸新鲜空气;误吸入溴蒸气、氯气等有毒气体时,应立即吸入少量酒精和乙醚的混合蒸气,以便解毒。

此外,在物理化学实验中会使用水银温度计、甘汞电极以及水银 U 形压力计等,可能由于使用不当造成汞中毒。因此,必须了解汞的安全防护知识。

汞中毒分急性和慢性两种。急性汞中毒多为高汞盐(如 HgCl_2)入口所致,0.1~0.3 g 即可致死。吸入汞蒸气会引起慢性中毒,症状为食欲不振、恶心、便秘、贫血、骨骼和关节疼痛、精神衰弱等。汞蒸气的最大安全浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,而 20°C 时汞的饱和蒸气压约为 0.16 Pa,超过安全浓度 130 倍。因此,使用汞时必须严格遵守下列操作规定:

(1) 储汞的容器要用厚壁玻璃器皿或瓷器,在汞面上加盖一层水,避免汞直接暴露于空气中,同时应放置在远离热源的地方。一切转移汞的操作,应在装有水的浅瓷盘内进行。

(2) 装汞的仪器下面一律放置浅瓷盘,防止汞滴洒落到桌面或地面。万一有汞掉落,要先用吸汞管尽可能将汞珠收集起来,然后把硫磺粉洒在汞溅落的地方,并摩擦使之生成 HgS ,也可用 KMnO_4 溶液使其氧化。擦过汞的滤纸等必须放在有水的瓷缸内。

(3) 使用汞的实验室应有良好的通风设备;手上若有伤口,切勿接触汞。

2. 防爆

可燃气体与空气的混合物在比例处于爆炸极限时,受到热源(如电火花)诱发将引起爆炸。一些气体的爆炸极限见表 0-2。

表 0-2 一些气体的爆炸极限(20°C , 101325 Pa)

气体	爆炸高限 V/%	爆炸低限 V/%	气体	爆炸高限 V/%	爆炸低限 V/%
氢	74.2	4.0	丙酮	12.8	2.6
乙烯	28.6	2.8	一氧化碳	74.2	12.5
乙炔	80.0	2.5	煤气	74.0	35.0
苯	6.8	1.4	氨	27.0	15.5
乙醇	19.0	3.3	硫化氢	45.5	4.3
乙醚	36.5	1.9	甲醇	36.5	6.7

因此使用时要尽量防止可燃性气体逸出,保持室内通风良好;操作大量可燃性气体时,严禁使用明火和可能产生电火花的电器,并防止其他物品撞击产生火花,引起爆炸。

3. 防火

许多有机溶剂(如乙醇、丙酮等)非常容易燃烧,使用时室内不能有明火、电火花等。用后要及时回收处理,不可倒入下水道,以免因其聚集而引起火灾。实验室内不可存放过多这类药品。

实验室一旦着火不要惊慌,应根据情况选择不同的灭火剂进行灭火。以下几种情况不能用水灭火:

- (1) 有金属钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠等时,应用干沙等灭火。
- (2) 密度比水小的易燃液体着火,采用泡沫灭火器。
- (3) 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,用二氧化碳或四氯化碳灭火器。

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,特别要防止它们溅入

眼内。液氧、液氮等低温物质也会严重灼伤皮肤,使用时要小心。万一发生化学试剂灼伤,首先要尽快用大量流水冲洗,然后及时治疗。

轻度灼伤的一些处理方法:

(1) 酸(或碱)灼伤皮肤。立即用大量水冲洗,再用碳酸氢钠饱和溶液(或1%~2%乙酸溶液)冲洗,最后用水冲洗,涂敷氧化锌软膏(或硼酸软膏)。

(2) 酸(或碱)灼伤眼睛。不要揉搓眼睛,立即用大量水冲洗,再用3%硫酸氢钠溶液(或3%硼酸溶液)淋洗,然后用蒸馏水冲洗。

(3) 碱金属氰化物、氢氰酸灼伤皮肤。用高锰酸钾溶液洗,再用硫化铵溶液漂洗,然后用水冲洗。

(4) 溴灼伤皮肤。立即用乙醇洗涤,然后用水冲净,涂上甘油或烫伤油膏。

(5) 苯酚灼伤皮肤。先用大量水冲洗,然后用体积比为4:1的乙醇(70%)-氯化铁($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的混合液洗涤。

5. 防割伤和烫伤

物理化学实验中经常使用一些切割工具,部分实验需要在高温条件下进行,可能发生割伤和烫伤。因此,实验过程务必小心,以防事故的发生。

轻度割伤和烫伤和处理方法:

(1) 割伤:若伤口内有异物,先取出异物,再用蒸馏水洗净伤口,然后涂上红药水,并用消毒纱布包扎或贴创可贴。

(2) 烫伤:立即涂上烫伤膏,切勿用水冲洗,更不能把烫起的水泡戳破。

6. 防水

防水淋浸仪器,注意停水要检查水龙头是否已关闭,实验完毕要及时关水。

第三节 物理化学实验中的误差和数据处理

在物理化学实验中,一方面要进行物理量的测定;另一方面还要将所得的数据通过列表、作图、建立数学关系式等步骤加以处理,使实验结果变为有参考价值的资料。因此,学生不但要掌握做精细实验工作的本领,而且还要有正确表达实验结果的能力。

一、误差的分类

在任何一种测量中,无论所用的仪器多么精密,方法多么完善,实验者多么细心,所得结果往往都不能完全一致,而会有一定的误差,即实验值与真值之差。

根据误差的性质及其起因,可将误差分为三类。

1. 系统误差

系统误差是由于某些特殊的原因所造成的误差,这种误差使实验结果永远朝一个方向偏离,或全部偏大,或全部偏小。产生系统误差的主要原因如下:

(1) 实验方法方面的缺陷。例如,使用了近似公式、指示剂选择不当等。

(2) 仪器、药品带来的误差。例如,仪器刻度不准确,仪器零点偏差,药品纯度不高等。

(3) 操作者的不良习惯。例如,观察视线偏高或偏低,造成读数总是偏高或偏低等。

对于系统误差,针对产生原因可采取措施将其消除,但不能通过增加测量次数来减少系统误差。

2. 过失误差

过失误差(粗差)是由于实验者粗心大意所造成的误差,如读错、算错、记错等。这种误差无规律可循。只要实验者细心,过失误差是可以避免的。

3. 偶然误差

在相同条件下多次测量同一物理量时,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,但随着测量次数的增加,其平均值趋近于零,即具有抵偿性,此类误差称为偶然误差(随机误差)。

产生偶然误差的主要原因如下:

(1) 实验者感官分辨能力的限制所致,如对仪器最小分度以内的读数难以读准等。

(2) 某些实验条件不能完全恒定,时有微小波动,如大气压、温度、电流、电压的波动等。

由于偶然误差符合正态分布规律,因此在消除系统误差与过失误差的前提下,通过多次重复测量可有效地提高测量的精密度。

二、误差的表述

1. 平均误差 δ 、标准误差 σ 和或然误差 p

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (0-1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (0-2)$$

$$p = 0.675\sigma \quad (0-3)$$

各式中, d_i 为测量值 x_i 与其算术平均值 $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ 之差; n 为测量次数。平均误差 δ 的优点是计算简便,但通常用 δ 表示误差时,可能会把质量不高的测量掩盖住。标准误差 σ (又称均方根误差)对一组测量中的较大误差和较小误差均比较灵敏,是表示数据测量精度的较好方法,在近代科学中多采用标准误差。

2. 绝对误差与相对误差

1) 绝对误差

绝对误差表示测量值与真值的接近程度,即测量的准确度。其表示法为

$$\Delta x = x_i - x_{\text{真}} \quad (0-4)$$

在消除系统误差和偶然误差的前提下,测量值的算术平均值趋近于真值:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = x_{\text{真}} \quad (0-5)$$

但实际测量不可能有无限多次,故常把有限次测量的算术平均值近似作为真值,把各次测量值与其算术平均值之差 d_i 作为各次测量的误差。

2) 相对误差

相对误差是平均误差或标准误差与真值的比值,它表示测量值的精密度,即各次测量值相互靠近的程度。其表示法为

$$\text{平均相对误差} = \pm \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100\% \quad (0-6)$$

$$\text{标准相对误差} = \pm \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \quad (0-7)$$

绝对误差单位与被测物理量的单位相同,而相对误差是量纲为 1 的量,因此不同物理量的相对误差可以相互比较。

3. 准确度和精密度

准确度是指测量结果的正确性,即偏离真值的程度,准确的数据只有很小的系统误差,通常用绝对误差表示。精密度是指测量结果的可重复性,精密度好是指所得的结果具有很少的偶然误差。在物理化学实验中通常用平均误差或平均相对误差表示精密度,实验结果表示为

$$\bar{x} \pm \delta \quad \text{或} \quad \bar{x} \pm \sigma \quad (0-8)$$

三、偶然误差的统计规律和可疑值的舍弃

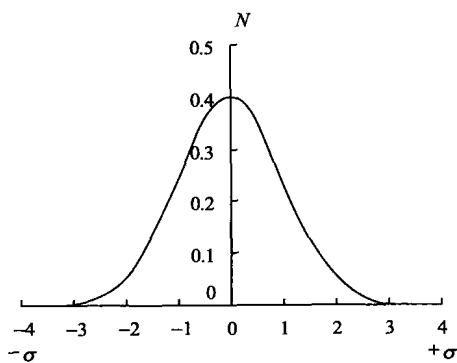


图 0-1 正态分布误差曲线

偶然误差符合正态分布规律,以误差出现次数 N 对标准误差的数值 σ 作图,得一对称曲线(图 0-1)。从图 0-1 可知,正、负误差具有对称性。因此只要测量次数足够多,在消除系统误差和过失误差的前提下,测量值的算术平均值趋近于真值:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = x_{\text{真}} \quad (0-9)$$

但是,实际测量只能进行有限次,故有限次测量的算术平均值不等于真值。于是人们又常把测量值与算术平均值之差作为各次测量的偏差。偏差反映测量数据的可疑性。统计结果表明,测量结果的偏差大于 3σ 的概率不大于 0.3%。因此,根据小概率定理,在测量次数达到 100 次以上时,凡偏差大于 3σ 的数据点均可以作为可疑值剔除。在物理化学实验中,通常测量次数为 10~15 次,用偏差是否大于 2σ 作为可疑值剔除的依据;若测量次数再少,偏差值应酌情递减。

【例 0-1】 相同条件下对某温度 x 测量 15 次,结果如表 0-3 所示。第 8 次测量值是否应予剔除?

解 由表 0-3 中数据计算:

$$\bar{x} = 20.42$$

$$\sum_{i=1}^{15} d_i^2 = 0.0152$$

$$3\sigma = 3 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{15} d_i^2}{n-1}} = 3 \times \sqrt{\frac{0.0152}{14}} = 3 \times 0.033 = 0.099$$

第 8 点的偏差为

$$|d_8| = |x_8 - \bar{x}| = |20.30 - 20.40| = 0.100 > 0.099$$

所以第 8 点应予剔除。剔除后

$$\sum_{i=1}^{15} d_i^2 = 0.0152$$

$$3\sigma = 3 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{14} d_i^2}{n-1}} = 3 \times \sqrt{\frac{0.0052}{13}} = 3 \times 0.02 = 0.06$$

所剩 14 个点的偏差均不超过 0.06, 故全部保留。

表 0-3 相同条件下对某温度的测量结果

i	x_i	d_i	i	x_i	d_i
1	20.42	0.02	9	20.40	0.00
2	20.43	0.03	10	20.43	0.03
3	20.40	0.00	11	20.42	0.02
4	20.43	0.03	12	20.41	0.01
5	20.42	0.02	13	20.39	-0.01
6	20.43	0.03	14	20.39	-0.01
7	20.39	-0.01	15	20.40	0.00
8	20.30	-0.10			

四、误差传递——间接测量结果的误差计算

测量分为直接测量和间接测量两种。直接表示所求结果的测量称为直接测量。例如,用直尺测量物体的长度,用温度计测量体系的温度,用电位差计测量电池的电动势等。若所求的结果由数个直接测量值以某个公式计算而得,则称这种测量为间接测量。物理化学实验中的测量大多属于间接测量。

对于间接测量,个别测量的误差都反映在最后的結果中。下面讨论如何计算间接测量的误差。

设有某个物理量 u 是由直接测量的 x 、 y 求得,即 $u=f(x,y)$,则误差传递的基本公式可表示为

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x dy \quad (0-10)$$

设 u 、 x 、 y 的直接测量误差 Δu 、 Δx 、 Δy 足够小时可分别代替 du 、 dx 、 dy ,并考虑到最不利的情况是正、负误差不能对消,从而引起误差累积,故取其绝对值。表 0-4 列出了简单函数及其误差的具体计算公式。

表 0-4 简单函数及其误差的具体计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$y = x_1 + x_2$	$ \Delta x_1 + \Delta x_2 $	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 + x_2} \right)$
$y = x_1 - x_2$	$ \Delta x_1 + \Delta x_2 $	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 - x_2} \right)$
$y = x_1 x_2$	$ x_2 \Delta x_1 + x_1 \Delta x_2 $	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$
$y = x_1 / x_2$	$\frac{ x_2 \Delta x_1 + x_1 \Delta x_2 }{x_2^2}$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$
$y = x^n$	$ n x^{n-1} \Delta x $	$\pm \left(n \frac{ \Delta x }{x} \right)$
$y = \ln x$	$\left \frac{\Delta x}{x} \right $	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x \ln x} \right)$

【例 0-2】 用莫尔盐标定磁场强度 H , 求 H 的间接测量误差。已知计算磁场强度的公式为

$$H = \sqrt{\frac{2(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})ghM}{\chi_M W}} \quad (0-11)$$

式中, χ_M 为物质的摩尔磁化率, 由公式 $\chi_M = M \times \frac{9500}{T+1} \times 10^{-6}$ 求得; g 为重力加速度; h 为样品高度; M 为样品的摩尔质量; W 为样品质量; $(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})$ 为样品在磁场中的增重。已知各变量的测量精度如下: $W = (13.51 \pm 0.0004) \text{ g}$, $(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}}) = (0.0868 \pm 0.0008) \text{ g}$ (令普通分析天平的称量误差为 0.0002 g , 按误差传递公式, W 是经二次称量获得的值, 所以其称量误差为 0.0004 g , $(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})$ 是经四次称量获得的值, 所以称量误差为 0.0008 g), $h = (18.0 \pm 0.05) \text{ cm}$, $T = (302.7 \pm 0.02) \text{ K}$ 。

解 利用表 0-4 中公式, 可写出摩尔磁化率 χ_M 的相对误差:

$$\frac{\Delta \chi_M}{\chi_M} = \frac{\Delta T}{T+1} \quad (0-12)$$

将磁场强度公式取对数, 然后微分得

$$\frac{dH}{H} = \frac{1}{2} \left[\frac{d(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})}{(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})} + \frac{dh}{h} + \frac{d\chi_M}{\chi_M} + \frac{dW}{W} \right] \quad (0-13)$$

式(0-13)可近似为

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})}{(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta \chi_M}{\chi_M} + \frac{\Delta W}{W} \right] \quad (0-14)$$

将式(0-12)代入式(0-14)得

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H}{H} &= \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})}{(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta T}{T+1} + \frac{\Delta W}{W} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{0.0008}{0.0868} + \frac{0.05}{18.0} + \frac{0.02}{302.7} + \frac{0.0004}{13.5100} \right) \\ &= \frac{1}{2} (0.0092 + 0.0028 + 0.00006607 + 0.00002961) \\ &= 0.0060 = 0.6\% \end{aligned}$$

再将已知数据代入式(0-11), 求出 $H=2688O_e$ 。得磁场强度的绝对误差为

$$\Delta H = \pm 0.0060 \times 2688O_e = \pm 16O_e = \pm 1273.2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$$

上述计算说明, 引起计算磁场强度最大误差的是样品在磁场中增重的称量, 其次是样品高度的测量。因此, 本实验应选用高精度的分析天平和长度测量方法。根据所给数据可知, 原测量用的是普通米尺, 误差为 0.5 mm, 若借助于放大镜, 使误差减至 $\pm 0.2 \text{ mm}$, 则 $\frac{\Delta h}{h} = 0.0011$, 可使误差大大减小。

五、有效数字

有效数字是指测量中实际能测量到的数字, 它包括测量中全部准确数字与一位估计数字。有效数字反映测量的准确程度, 与测量中所用的仪器有关。

关于有效数字的表示方法及其运算规则综述如下:

(1) 误差一般只取一位有效数字, 最多两位。

(2) 任何一个物理量的数据, 其有效数字的最后一位, 在位数上应与误差的最后一位一致。例如, 1.35 ± 0.01 是正确的, 若写成 1.350 ± 0.01 或 1.3 ± 0.01 则意义不明确。

(3) 为了明确地表示有效数字, 凡用“0”表示小数点位置的, 通常用乘 10 的相当幂次表示。例如, 0.00312 应写成 3.12×10^{-3} 。对于 15800 这样的数, 若实际测量只取三位有效数字, 则应写成 1.58×10^4 ; 若实际测量取四位有效数字, 则应写成 1.580×10^4 。

(4) 有效数字的位数越多, 数值的精确度越大, 相对误差越小。例如, $(1.35 \pm 0.01) \text{ m}$, 三位有效数字, 相对误差 0.7%; $(1.3500 \pm 0.0001) \text{ m}$, 五位有效数字, 相对误差 0.007%。

(5) 若第一位的数值等于或大于 8, 则有效数字的总位数可多算一位。例如, 9.58 尽管只有三位, 但在运算时可以看作四位。

(6) 在运算舍弃多余的数字时, 采用“四舍六入逢五尾留双”的原则。例如, 将数据 9.435 和 4.685 取三位有效数字, 根据上述原则, 应分别取为 9.44 和 4.68。

(7) 在加减运算中, 各数值小数点后所取的位数以其中小数点后位数最少者为准。例如

$$13.65 + 0.01 + 1.632 = 15.29$$

(8) 在乘除运算中, 各数保留的有效数字应以其中有效数字最少者为准。例如

$$1.436 \times 0.020568 \div 85$$

其中 85 的有效数字最少, 由于首位是 8, 所以可以看作三位有效数字, 其余两个数值也应保留三位, 最后结果也只保留三位有效数字, 即

$$\frac{1.44 \times 0.0206}{85} = 3.49 \times 10^{-4}$$

(9) 在乘方或开方运算中, 结果可多保留一位。

(10) 对数运算时, 对数中的首数不是有效数字, 对数的尾数的位数应与各数值的有效数字相当。例如, $[\text{H}^+] = 7.6 \times 10^{-4}$, 则 $\text{pH} = 3.12$; $K = 3.4 \times 10^9$, 则 $\lg K = 9.35$ 。

(11) 若第一次运算结果需代入其他公式进行第二、第三次运算, 则各中间值可多保留一位有效数字, 以免误差叠加。但在最后的结果中仍要用“四舍六入逢五尾留双”原则, 以保持原有的有效数字位数。

(12) 算式中, 常数 π 、 e 和某些取自手册的常数(如阿伏伽德罗常量、普朗克常量等)不受