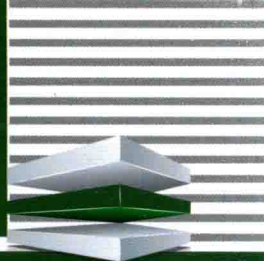


高等学校教材

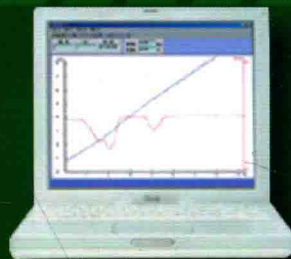


物理化学实验

2 第二版
EDITION

王健礼 赵明 主编

WULI
HUAXUE
SHIYAN



化学工业出版社

高等学校教材

物理化学实验

第二版

王健礼 赵 明 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书共分为 6 个部分：绪论、物理化学实验的测量误差和数据处理、实验测量技术及仪器设备、基础物理化学实验、综合及设计实验、附录。结合目前各院校教学设备情况选编了 44 个实验，每个实验包括：关键词、目的、基本原理、药品试剂与仪器、实验步骤、数据记录和处理、思考题等。本书力求能够更好地反映物理化学的最新研究成果和培养研究型人才，在实验内容和实验技术上进行更新，注重内容的新颖性、综合性和趣味性，以使学生在实验中获得更多的知识。

本书可作为高等院校化学、应用化学、化工、材料、生物、医学、药学、食品、环境等专业的物理化学实验教材，也可供相关专业的实验人员和科研人员参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验/王健礼, 赵明主编. —2 版. —北京:
化学工业出版社, 2015.6

高等学校教材

ISBN 978-7-122-23916-7

I. ①物… II. ①王…②赵… III. 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 (2015) 第 095044 号

责任编辑：宋林青

装帧设计：王晓宇

责任校对：宋 玮

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：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15 $\frac{3}{4}$ 字数 409 千字 2015 年 6 月北京第 2 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：32.00 元

版权所有 违者必究

第 一 版 序

教材是教学的基础，科学技术的迅猛发展对大学教育的要求不断提高，编写适应学科和社会发展需要的新教材势在必行，这对培养适应创新型国家建设需要的新型人才具有重要意义。

物理化学实验是化学、应用化学专业和理、工、医、药等与化学相关专业的一门重要的课程。它是在无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验基础上的进一步提升，并和它们一起构成完整的化学实验教学体系。物理化学实验课对加深物理化学理论的理解，验证化学学科的基本理论，掌握和运用化学中基本的实验方法和技能、训练设计科学的实验方法，培养科学思维和综合分析解决问题的能力，引导学生自觉学习和创新等具有重要作用。

龚茂初教授等长期从事物理化学实验教学，并致力于物理化学实验教学改革和教材建设，以及物理化学实验室建设。他们在认真分析和研究了国内外优秀物理化学实验教材特点的基础上，从内容和实验方法选择、材料组织等方面都颇有心得，同时本书除了注重对学生基础知识的培养外，还注重对学生动手能力、思维能力以及创新能力的培养。相信本书的出版对广大读者有所裨益，对高等学校化学实验教材建设及提高物理化学实验教学质量将起到积极的作用。

马常伟
2010. 6. 25

前 言

物理化学实验是高等学校化学类、化工类、材料、高分子材料、生物、医学、药学等专业本科生的必修课，也是化学实验教学的组成部分。

随着科学技术日新月异的发展，实验教学改革继续深入，尽管经典实验内容变化不大，但实验方法和实验教学仪器都有了较大的发展和变化，因此在 2010 年龚茂初、王健礼、赵明等主编的《物理化学实验》基础上，参阅了国内外出版的《物理化学实验》教材，我们重新进行了修订。第二版除保持原第一版的基本特色和风貌外，在实验方法和仪器设备上有较大的更新，修改、删减了部分原实验并增加了部分新实验。把原书第五章和第六章合并为综合及设计实验。

由于主持第一版编写的龚茂初教授已经退休，本次修订工作由赵明和王健礼分工负责，由王健礼负责统稿。特别感谢四川大学化学学院物理化学教研室的许多老师参加了实验室建设及对原书提出了很多有益的改进意见，其中陈耀强教授和孟祥光教授做了大量工作。本书在编写过程中得到了四川大学化学学院领导的全力支持。在本书的出版过程中，化学工业出版社给予了全力支持并提出宝贵意见。另外，龙小方为本书文字处理做了大量的工作。编写过程中，作者也参阅了国内其他优秀教材，在此一并感谢。

由于作者的水平有限，书中疏漏欠妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2015 年 4 月

于四川大学

第一版前言

本书是在 1993 年 9 月由四川大学出版社出版的《物理化学实验》(何玉萼、龚茂初、陈耀强主编)和 2005 年 8 月由化学工业出版社出版的《大学基础化学实验》(吴江主编)的部分内容的基础上,参阅了大量的国内外《物理化学实验》教材,进行了重新整理,并为适应实验教学改革和学生动手能力培养的需要,新增了创新实验和设计实验等方面的实验内容,所以可作为综合性大学和师范院校的化学、应用化学、生物、材料、化工、高分子材料、医学、药学、环境、食品等专业的《物理化学实验》教材和参考书,也可供其他院校及从事物理化学实验工作的人员参考。

本书内容分为绪论、实验误差和实验数据处理与表达、基础实验、设计实验、创新实验、实验技术和仪器设备、附录等几大部分。整个实验部分又包含有热力学、电化学、化学动力学、表面胶体化学和结构化学五个方面共 45 个实验。其中有些实验是从四川大学化学学院物理化学教研室部分教师的科研成果中提炼、加工而成的。每个实验又包括实验目的要求、实验基本原理、仪器和试剂、实验步骤及注意事项、数据记录和处理、思考题及参考文献等。

化学是一门以实验为基础的学科,物理化学实验是化学实验的重要组成部分。随着科学技术的发展和社会对化学知识的需求,物理化学实验教学的改革一方面更加强调对学生动手能力的培养,另一方面应更加加强对创新意识和创新能力的培养以及实事求是的科学精神的培养。由此,我们在编写《物理化学实验》教材时,既着重基础知识的培养,又考虑了学生动手能力和创新思维的培养,因此本教材选入了一些比较经典的实验,又选入了一些比较现代的实验技术,力求经典与新颖相结合。实验内容由浅入深,由易至难,循序渐进,以达到培养创新人才的目的。

本书由龚茂初、王健礼、赵明主编,龚茂初教授统稿。值得指出的是,四川大学化学学院物理化学教研室的许多老师参加了实验室建设以及成文的改进工作,其中何玉萼教授和陈耀强教授做了大量的工作;实验 6.42 由孟祥光教授编写,实验 6.45 由张文华副教授编写,实验 6.44 由王欣副教授编写,实验 6.43 由胡常伟教授和童冬梅博士编写,实验师彭新民和工程师钟志宇也做了大量的实验改进工作。同时在本书的编写过程中,得到了四川大学化学学院包括院长胡常伟教授和副院长陈华教授在内的领导的全力支持,特别是院长胡常伟教授在百忙中为本书作序。此外,本书的出版还得到了化学工业出版社的全力支持;另外,刘志敏博士和周宏亮同学为本书的文字处理和绘图做了大量的工作,同时本书也参阅了国内其他教材(并未一一列出),在此一并表示衷心感谢。

由于作者的水平有限,书中疏漏欠妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者
2010 年 5 月
于四川大学

目 录

第 1 章 绪论	1	实验 4 双液系气-液平衡相图	110
1.1 物理化学实验的目的和要求	1	实验 5 二元金属相图	113
1.2 物理化学实验的特点和规律	1	实验 6 差热分析	115
1.3 物理化学实验中化学试剂、电器的 安全常识	2	实验 7 气相色谱法测无限稀释活度 系数	118
第 2 章 实验测量误差及数据处理	6	实验 8 凝固点降低法测溶质的摩尔 质量	122
2.1 误差的分类及特点	6	实验 9 光度法测络合物组成和稳定 常数	124
2.2 误差分析	7	实验 10 合成氨反应平衡常数的测定	127
2.3 实验结果的正确记录及有效数字	11	实验 11 氨基甲酸铵的分解平衡	129
2.4 实验数据处理	12	II. 电化学	131
2.5 计算机作图与待定参数的非线性拟合	16	实验 12 界面移动法测离子迁移数	131
参考文献	23	实验 13 电导法测定弱电解质的电离平衡 常数	134
第 3 章 基本测量技术及仪器设备	24	实验 14 原电池电动势和溶液 pH 值的 测定	136
3.1 温度的测量	24	实验 15 电动势法测定化学反应的热力学函 数值	140
3.2 温度的控制	29	实验 16 电势-pH 曲线的测定	142
3.3 大气压计	34	实验 17 氢超电势的测定	146
3.4 真空技术	39	实验 18 阴极极化曲线的测定	148
3.5 气体钢瓶及减压阀	44	实验 19 阳极极化曲线的测定	150
3.6 气体流量的测定及控制	46	III. 化学动力学	153
3.7 电位差计的原理和使用	48	实验 20 一级反应——蔗糖的水解	153
3.8 酸度计的原理及使用	55	实验 21 二级反应——乙酸乙酯皂化	156
3.9 电导率的测定	58	实验 22 丙酮碘化反应动力学	159
3.10 恒电位仪	62	实验 23 多相催化——甲醇分解	162
3.11 电容仪的测定原理及使用	66	IV. 表面现象和胶体化学	165
3.12 阿贝折光仪的原理和使用	69	实验 24 流动吸附法测定多孔物质的比表 面积	165
3.13 旋光仪的原理和使用	71	实验 25 气泡最大压力法测定溶液表面 张力	167
3.14 分光光度计的原理及使用	73	实验 26 黏度法测定高聚物平均摩尔 质量	171
3.15 CTP-I 型古埃磁天平	80	实验 27 液体黏度和密度的测定	175
3.16 JX-3D8 型金属相图(步冷曲线)测定 实验装置	84	V. 结构化学	178
3.17 ZCR 差热实验装置的使用	88	实验 28 偶极矩的测定	178
3.18 气相色谱工作原理及使用	92	实验 29 磁化率的测定	183
3.19 TP-5076 TPD/TPR 动态吸附仪的 使用	98	实验 30 X 射线物相分析	187
参考文献	100	实验 31 核磁共振(NMR)法测定水	
第 4 章 基础实验	101		
I. 化学热力学	101		
实验 1 溶解焓的测定	101		
实验 2 燃烧焓的测定	103		
实验 3 液体饱和蒸气压的测定	107		

溶液杂环碱质子化作用的平衡常数·····	190	化剂·····	211
第 5 章 综合及设计实验 ·····	193	实验 39 Ni/Al ₂ O ₃ 催化 CO ₂ 加氢甲烷化反应·····	213
实验 32 热导式自动量热计的标定和化学反应热的测定·····	193	实验 40 自动吸附仪测定固体粉粒的比表面积·····	217
实验 33 B-Z 振荡反应 ·····	197	实验 41 程序升温还原法研究负载型金属催化剂·····	220
实验 34 B-Z 振荡反应的系统动力学分析和模拟·····	200	实验 42 表面活性剂胶束形成热力学的电导法研究·····	223
实验 35 气态小分子热力学函数的理论计算·····	203	实验 43 胶束催化 2,4-二硝基氯苯碱水解反应动力学研究·····	225
实验 36 甲烷生成热和燃烧热的理论计算·····	207	实验 44 HCl 的红外光谱测定及其解析·····	227
实验 37 氧化锌纳米材料的制备与表征·····	209	附录 ·····	234
实验 38 浸渍法制备 Ni/Al ₂ O ₃ 催			

第 1 章 绪 论

1.1 物理化学实验的目的和要求

1.1.1 物理化学实验的目的

物理化学实验是化学实验的重要组成部分，它是以实验手段研究物质的物理化学性质及其化学反应性能间关系的一门学科。

物理化学实验的主要目的如下：

- ① 巩固和加深理解物理化学理论课程中所学的某些理论和概念；
- ② 使学生初步了解物理化学的研究方法，学习和掌握有关的实验技能及测试仪器的使用方法；
- ③ 培养学生由所学的理论原理进行设计实验方案，选择仪器设备和实验条件，以获取待测物理量的能力；训练学生如何观察实验现象，正确记录实验数据和处理数据，判断所得实验结果的可靠性及分析主要误差的来源和如何减小或消除实验误差等，初步培养学生的逻辑思维和科学研究能力，为今后学生的学习和开展科学研究工作奠定坚实的基础。

1.1.2 物理化学实验的要求

① 实验前要认真预习，写出预习报告。要求学生在做实验前必须对实验教材及有关参考书进行仔细认真地阅读，然后写出预习报告。预习报告应包括以下内容：a. 实验目的；b. 实验基本原理；c. 实验操作步骤及注意事项；d. 列出实验数据记录的表格，并提出预习中出现的问题。特别提醒，在预习时还要仔细阅读实验所涉及的实验技术部分的内容。由于物理化学实验通常是采用大循环安排，实验内容往往超前于理论课程讲授的内容，所以实验预习尤为重要。

② 实验操作。学生进入实验室后，要先将预习报告交指导教师检查，并能回答指导教师提出的问题。同时还要检查实验仪器和试剂是否符合实验要求，做好实验前的各种准备工作。实验过程中，应认真操作，详细准确地记录实验条件，实验现象和测量数据。在整个实验过程中要持有严谨的科学态度，做到清洁整齐，有条有理，一丝不苟，积极思维，善于发现和解决实验中出现的各种问题。实验结束前应核对实验数据，对最终结果进行估算，若发现有疑点，可补测或重测。离开实验室前，应清洗核对仪器设备和做好实验室清洁卫生，并请指导实验的老师全面检查合格，教师签字后，方可离开实验室。

③ 实验报告。实验结束后，必须认真、独立写出实验报告。实验报告应包括实验目的、要求、原理、实验仪器、试剂、实验条件、操作步骤、原始数据、数据处理、结果和讨论。讨论主要是对做实验后的心得体会，对实验现象和实验数据的可靠程度等进行分析讨论，并对实验内容、实验方法和仪器设备等提出进一步的改进意见。

1.2 物理化学实验的特点和规律

物理化学实验与其他化学实验相比，有以下几方面的特点和规律。

① 物理化学实验是理论和实践紧密联系的一门课程。它是在理论指导下进行实验的，这是因为物理化学实验测定的是物质的物理化学性质和化学反应性能。它的每一个实验都代表每一类或者一个方面的物理化学研究方法，并且在物理化学理论发展中起了重要的作用。这就决定了理论和实践的关系是非常密切的。但是，从比较抽象的物理化学理论到实验中的宏观可测量，还有一个如何联系的问题，即还有一套过渡理论，这套过渡理论在理论课程中是没有讲过的或者讲得很少，并且涉及实验条件的选择和控制。如果没有掌握这一套过渡理论，就不知道实验应该怎样做，怎样选择和控制条件，更不会对物理化学的研究方法有所掌握和理解。

② 用体系做实验。这也是物理化学实验的一个特点。物理化学实验都是用几种仪器组成一个实验体系，而且各部分还需要协调配合才能进行实验，同时还需要涉及对实验的分析和评价等，这就需把所学书本上的理论知识直接用于实践。例如：在燃烧焓和溶解焓的测定过程中，虽然在课本中已经学习了如何区分体系和环境，但是，在具体的实验面前，有的学生就不会分析了。用体系做实验实际上是对学生进行科学研究工作的系统训练的开始，这也是先行的实验课程训练中的一个薄弱环节。

③ 许多比较抽象的物理化学性质的测量都是间接测量。如：热量、焓、反应速率、活化能等不能直接由实验测得。每一个实验都有大量的实验数据需要测量、记录、处理。同时还需要对每个实验进行误差分析、数据处理和所得结果的讨论等系统训练。

④ 在物理化学实验中需要使用大量的物理仪器，因为物质的物理化学性质和化学反应性能的测量必须使用物理仪器才能测量出来，这就需要首先掌握这些仪器的测量技术，同时，从实验测量中得到的是仪器显示数字结果。在其他化学实验中，多数使用的是玻璃仪器，得到的是直观的产物和直观的颜色变化等结果。而在物理化学实验中得到的只是一堆实验数据。这就要求每个实验者学会从学到的理论到实际的实验过程，再从实验过程得到一堆实验数据进行理论处理后回到理论中去。这样的一套研究方法也是每一个同学在今后学习和工作过程中进行科学研究的基本方法。

1.3 物理化学实验中化学试剂、电器及 X 射线的安全常识

化学实验室的安全防护非常重要，物理化学实验室也不例外。物理化学实验中要使用各种化学试剂，还经常遇到高温、低温的实验条件，还要使用高压（气体钢瓶）、低气压（真空系统）和高压电及仪器设备等，这就需要使用者具备必要的安全防护知识，懂得应采取的预防措施和遇到事故的处理方法。

1.3.1 使用化学药品的安全防护

前期的化学实验课程（无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验）已对化学试剂的安全使用和防护问题作了详细的介绍，所以在此只作简要提示。在每次实验前，要求预先了解实验中所用化学试剂的规格、性能及使用时可能产生的危害，并事先做好预防措施。大家知道，化学试剂使用不当会引起中毒、爆炸、燃烧和灼伤等各种事故，因此在使用过程中一定要注意防毒、防爆和防灼伤等，并采取有效的措施。

（1）防毒问题 大多数化学试剂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。所以，防毒的关键是要尽量杜绝和减少毒物进入人体的途径。因此，使用化学试剂时应注意以下几点。

① 实验前应了解所用药品的性能、毒性和应采取的防护措施。

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

③ 苯、四氯化碳、乙醚、硝基苯等的蒸气会引起中毒，虽然它们都有特殊的气味，但吸入一定量后会使人嗅觉减弱，因此使用时必须高度警惕。

④ 用移液管移取液体（如苯、洗液等）时，严禁用嘴吸。

⑤ 有些试剂（如苯、有机溶剂、汞等）能穿过皮肤进入人体内，使用时应该避免直接与皮肤接触。

⑥ 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（镉盐、铅盐）以及氰化物、三氧化二砷等剧毒物，应妥善保管，小心使用。

⑦ 不允许在实验室内喝水、吃东西、抽烟。饮食用具、食物不得带到实验室内，以防毒物污染。离开实验室时要用肥皂洗净双手。

(2) 防爆 可燃气体和空气混合时，当两者的比例处于爆炸极限时，只要有一个适当的热源或火星引发，将引起爆炸。一些可燃性气体与空气混合的爆炸极限见表 1-1。

表 1-1 一些可燃性气体与空气混合的爆炸极限 (293K, 101.3kPa)

气 体	爆炸高限 体积分数/%	爆炸低限 体积分数/%	气 体	爆炸高限 体积分数/%	爆炸低限 体积分数/%
氢气	74.2	4.0	磺酸	—	4.1
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
丙酮	12.8	2.6	甲醇	36.5	6.7

另外有些化学试剂如叠氮铅、乙炔银、高氯酸盐、过氧化物等受到震动或受热容易引起爆炸。特别应防止强氧化剂和强还原剂存放在一起。久藏的乙醚使用前需设法除去其中可能产生的过氧化物。在操作可能发生爆炸的实验时，应有防爆措施。

(3) 防火 物质燃烧一般需要具备三个条件：可燃性物质、氧化剂或氧气以及一定的温度。许多有机溶剂如乙醚、丙酮、乙醇、苯及二硫化碳等只要在具有一定量的氧化剂（氧气）或一定的温度的条件下就很容易引起燃烧。使用这类有机溶剂时，室内不应有明火（电火花、静电等）。这类药品实验室不可存放过多，用后要及时回收处理，切不可倒入下水道，以免积聚引起火灾等。还有些物质能自燃，如黄磷在空气中能因氧化的发生自行升温燃烧。一些金属如铁、锌、铝等的粉末由于比表面积很大，能剧烈地发生氧化，产生自燃。金属钠、钾、电石以及金属的氢化物、烷基化合物等也要注意存放和使用。

若遇火险应冷静，不要慌张，首先应判断情况，然后迅速采取措施。可采取的措施有：隔绝氧气供应、降低燃烧温度、将可燃物质与火焰隔离等。常用的灭火器材有水、砂以及 CO_2 灭火器、泡沫灭火器、干粉灭火器等，但要根据起火原因、场所情况选用不同的灭火方式，选用时应注意以下几点。

① 有金属钠、钾、铝、电石、过氧化钠等时应采取干砂灭火。

② 有易燃液体如汽油、乙醇、苯等时应采取泡沫灭火剂，因泡沫比易燃液体轻，覆盖在上面可隔绝空气。

③ 电气设备或带电系统、仪器着火应采取 CO_2 灭火器等，并及时切断电源。

上述三种情况不能用水灭火，因有的可能生成氢气等使火势加大甚至引起爆炸或触电

等。灭火时不要慌张，应防止在灭火过程中再打碎可燃物的容器等。平时应知道各种灭火器材的存放地点和使用方法。

(4) 防灼伤 大家都知道，强酸、强碱、强氧化剂、溴、磷、钠、钾、苯酚、冰醋酸等都会强烈的腐蚀皮肤，使用时应特别小心，尤其要防止它们溅入眼内。另外，液氮、干冰等低温也会严重灼伤皮肤，使用时也要特别小心，仔细。万一受伤要及时治疗。

(5) 防水 有时因故停水而水龙头没有关闭，来水后若实验室没有人，又遇排水不畅，则会发生事故，淋湿甚至浸泡仪器设备，有些试剂如金属钠、钾、金属氢化物，电石等遇水还会发生燃烧、爆炸等。因此，离开实验室前，应检查水、电、煤气开关是否关好。

1.3.2 使用电器设备的安全防护和安全用电

在物理化学实验中，要使用大量的仪器设备。使用仪器设备的安全防护主要包括仪器设备的安全和使用者的安全两个方面。

(1) 仪器设备的安全防护

① 要求使用者在使用该仪器设备前应仔细阅读使用说明书及使用注意事项。选用某一级别的仪器设备不仅要保证测量精度和测量范围，还应了解仪器对电源的要求，是直流电还是交流电，是三相电还是单相电，电源电压是 380V、220V、110V 还是 36V 以下的低电压等。还有电器的功率大小是否合适，接地要求等。

② 使用功率很大的仪器设备时应事先计算电流。按规定的安培数接到相应的电源上，并接上相应的保险熔断丝。接保险熔断丝时应先断电，不要用其他的金属丝代替青铅合金或铅锡合金熔断丝。使用的电源线也应与仪器设备的功率相匹配。

③ 使用仪器仪表时应注意它们的量程。待测量的数据必须与仪器仪表的量程相适应，若待测量大小不清楚时，必须先从仪器仪表的最大量程开始，例如某一毫安表的量程为 7.5-3-1.5mA，应先将接线接在最大量程 7.5mA 的接头上，若灵敏度不够，可逐次降到 3mA 后再到 1.5mA。

④ 仪器设备的安装。接线要正确、牢固。接线安装完毕后还应仔细检查，确实无误后才能接通电源。在通电瞬间，还要根据仪器仪表的指针或示数及方向或大小加以判断安装接线是否正确，当确定无误后才能正式进行实验。

(2) 实验者人身安全防护

① 我国规定频率为 50Hz 的交流电 36V 以下是安全电压，超过 45V 都是危险电压。电气设备的外壳应接地，一切电源裸露部分都应有绝缘装置。

② 检修和安装电气设备时必须切断电源。

③ 不能用潮湿有汗的手去操作电器，也不能用湿毛巾去擦开着电源的电气设备，因潮湿时电阻减小，容易引起触电。

④ 通常不能用两手同时触及电气设备。因为用一只手时，万一发生触电时，可以减小电流通过心脏的可能性。

⑤ 使用高压电源要采取专门的安全防护措施，切不能用电笔去试高压电。

⑥ 进入任何一个实验室，都应对该实验室的电源总开关位置搞清楚，一旦发生事故能及时拉下电闸，切断电源。

1.3.3 X 射线的防护

X 射线被人体组织吸收后，对健康是有害的。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）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，重的可造成白血球下降，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。

防护时最基本的一条是防止身体各部（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。必要时，人员应尽量离开 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。

第2章 实验测量误差及数据处理

2.1 误差的分类及特点

实验中我们直接测量一个物理量，由于测量技术和人们观察能力的局限性，测量值 x_i 与客观真值 x 不可能完全一致，其差值 $x_i - x$ 即为误差。根据引起误差的原因及其特点，可以分为以下几类。

2.1.1 系统误差

系统误差可由仪器刻度不准，试剂不纯，实验者操作中不合理的习惯以及计算公式的近似性等引起。系统误差的特点是单向性，即在多次测量中其误差常保持同一大小并且符号一致，即偏大的始终偏大，偏小的总是偏小。所以，不能单靠增加测量次数而取平均值的方法来消除，但可通过对仪器的校正、试剂的提纯、计算公式的修正、操作偏差的改正等措施使系统误差减小到最小程度。另外也可采用不同的实验者用不同的仪器或方法测量同一物理量，看结果是否一样，以帮助识别系统误差或系统误差是否已消除。

2.1.2 过失误差

过失误差是由于实验条件突然变化、实验者粗心大意、操作不正确，如看错标尺、记错数据等引起的。过失误差无规律可循，含此因素的测量值应作为坏值舍去。

2.1.3 偶然误差

偶然误差又称随机误差。这是一种由不能控制的偶然因素引起的误差。如外界条件不能维持绝对的恒定（如电路中的电压、实验中的压力、温度的波动等）以及实验者对仪器最小分度值以下的读数估计难以完全相同等。偶然误差的数值时大时小，时正时负，其出现完全出于偶然。在相同条件下对同一物理量重复测量，在多次测量中出现正、负值的概率相等。因此在同一条件下，可以通过增加测量次数使偶然误差的平均值趋近于零，测量的平均值就可接近于真值。

设每次测量的偶然误差为 δ_i ，则

$$x_i = x + \delta_i \quad (2.1-1)$$

若测量 n 次，则：

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n x_i &= nx + \sum_{i=1}^n \delta_i \\ \text{或} \quad x &= \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} - \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i}{n} \end{aligned}$$

因偶然误差的算术平均值随测量次数无限增加而趋近于零，即

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i}{n} = 0 \quad (2.1-2)$$

所以

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \bar{x} \quad (2.1-3)$$

显然, 在实验中测量次数 n 越大, 算术平均值 $\bar{x}$ 越接近真值 x 。

如以多次测量的数值作图, 横坐标表示偶然误差 δ , 纵坐标表示各个偶然误差出现的次数, 则可得图 2-1 所示的曲线, 即正态分布曲线。

曲线中为 σ 为均方根误差或标准误差。 σ 愈小, 误差分布曲线愈尖锐, 较小误差出现的概率大, 测量的可靠性大, 测量的精密度也较高。

上述各种误差的大小, 主要取决于仪器设备的优劣、实验条件控制的好坏以及实验者操作水平的高低, 由于在实验中, 系统误差应减小到最小程度; 过失“误差”不允许存在, 而偶然误差却是难以避免的, 所以, 即使在最佳条件下测量, 仍然存在误差。但一个好的测量值, 应只包含偶然误差。

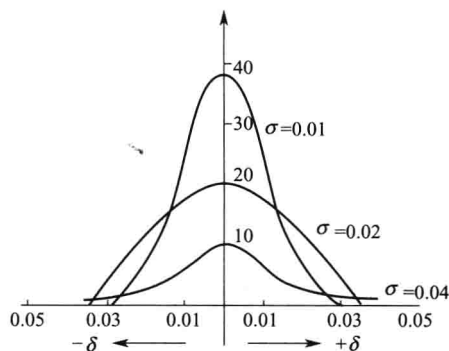


图 2-1 偶然误差的正态分布曲线

2.2 误差分析

2.2.1 实验数据的准确度、精密度和偶然误差的表示

(1) 准确度与精密度 准确度指测量结果的正确性, 即偏离真值的程度。真值 x 不能测得, 通常由消除了系统误差的实验手段和方法, 进行足够多次的测量所得算术平均值 $\bar{x}$ 或文献手册中的公认值来代替。

精密度则反映测量结果的重复性及测量值有效数字的位数。如在标准大气压下测定纯苯的沸点分别为 355.75K、355.72K、355.78K, 差别在小数点后第二位, 这组数据精密度高, 但准确度很低, 因纯苯的正常沸点为 354.25K。因此测量中高精密密度不一定保证有高准确度, 但高准确度必须有高精密度来保证。且测量中系统误差小, 准确度就高; 偶然误差小, 精密度就高。

(2) 偶然误差的表示法 测量值 x_i 与真值 x 之差为绝对误差 δ_i

$$\delta_i = x_i - x \quad (2.2-1)$$

但因真值难以准确知道, 用绝对偏差 d_i 代替绝对误差。

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (2.2-2)$$

在有限 n 次测量中计算实际测量的偶然误差时常用以下三种:

平均误差:

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \quad (2.2-3)$$

标准误差:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (2.2-4)$$

或然误差:

$$p = 0.6745\sigma \quad (2.2-5)$$

三者关系为: $p : \bar{\delta} : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00$ (2.2-6)

平均误差的优点是计算简便, 但用这种误差表示可能会把质量不高的测量掩盖住。标准误差对测量中产生的误差感觉比较灵敏, 在精密计算实验误差时经常采用。

如甲、乙两人进行某实验, 四次实验的平均误差均为:

$$\bar{\delta}_1 = \frac{1}{4} \times (0.08 + 0.07 + 0.09 + 0.08) = 0.08$$

$$\bar{\delta}_2 = \frac{1}{4} \times (0.05 + 0.09 + 0.06 + 0.12) = 0.08$$

但标准误差为

$$\sigma_1 = \left[\frac{1}{4-1} \times (64 + 49 + 81 + 64) \times 10^{-4} \right]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{86} \times 10^{-2}$$

$$\sigma_2 = \left[\frac{1}{4-1} \times (25 + 81 + 36 + 144) \times 10^{-4} \right]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{96} \times 10^{-2}$$

可见标准误差表示精度比较优越。

某一量多次测量结果的精度可表示为:

$$\bar{x} \pm \sigma \quad \text{或} \quad \bar{x} \pm \bar{\delta} \quad (2.2-7)$$

$\bar{x}$ 作为测量结果, $\pm \sigma$ 和 $\pm \bar{\delta}$ 表示测量精度。 σ 或 $\bar{\delta}$ 越小, 表示测量的精度越高。也可用相对误差来表示:

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \quad \text{或} \quad \delta_{\text{相对}} = \frac{\bar{\delta}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2.2-8)$$

测量结果表示为

$$\bar{x} \pm \sigma_{\text{相对}} \quad \text{或} \quad \bar{x} \pm \delta_{\text{相对}} \quad (2.2-9)$$

可见, 相对误差不仅与绝对误差有关, 还与测量值有关。当绝对误差相同时, 测量值越大, 其相对精度越高。在多项测量中, 要求每项测量的相对误差相匹配。

现有一组温度测量值, 将有关数据计算如下。

算术平均值 $\bar{T} = \frac{1}{5} \times 1771.26 = 354.25\text{K}$

平均误差 $\bar{\delta} = \frac{0.19}{5} = 0.04$

平均相对误差 $\delta_{\text{相对}} = \frac{0.04}{354.25} \times 100\% = 0.011\%$

标准误差 $\sigma = \sqrt{\frac{9.3 \times 10^{-3}}{5-1}} = 0.05$

相对误差 $\sigma_{\text{相对}} = \frac{0.05}{354.25} \times 100\% = 0.014\%$

温度测量结果可表示为 $(354.25 \pm 0.05)\text{K}$ 。

序号	T/K	d_i	$ d_i $	d_i^2
1	354.24	-0.01	0.01	1×10^{-4}
2	354.32	0.07	0.07	49×10^{-4}
3	354.28	0.03	0.03	9×10^{-4}
4	354.22	-0.03	0.03	9×10^{-4}
5	354.20	-0.05	0.05	25×10^{-4}
Σ	1771.26	-0.01	0.19	9.3×10^{-4}

(3) 仪器读数的精度 测量误差的计算, 要求一定的测量次数 ($n \geq 5$), 实验工作中常感不便。在避免系统误差的规范操作下, 可根据使用仪器的精度来估计测量的误差值。例:

一等分析天平 $\bar{\delta} = \pm 0.0002\text{g}$

一等 100cm^3 容量瓶 $\bar{\delta} = \pm 0.10\text{cm}^3$

$\frac{1}{10}$ 分度的水银温度计 $\bar{\delta} = \pm 0.02^\circ\text{C}$

$\frac{1}{100}$ 分度的贝克曼温度计 $\bar{\delta} = \pm 0.002^\circ\text{C}$

如用 $\frac{1}{10}$ 分度的温度计测量温度读数为 25.48°C , 应表示为 $(25.48 \pm 0.02)^\circ\text{C}$ 。

2.2.2 间接测量的误差传递及误差估计

在实际工作中, 有的物理量可以直接测量, 如长度、温度之类, 有的量却不能直接测量, 而是通过对几个物理量的直接测量, 然后按照一定的函数关系式进行计算。如由实验测得质量 m 、压力 p 、体积 V 及温度为 T 的值, 通过 $M = mRT/(pV)$ 可求得某气体的摩尔质量 M 。显然, 这类间接测量的函数误差是由各直接测量值的误差决定的。

设一函数 $u = f(x, y, z)$, x 、 y 、 z 为各直接测定量, 其相应的绝对误差为 Δx 、 Δy 、 Δz , 将 u 全微分, 则

$$\begin{aligned} du &= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x,y} dz \\ \frac{du}{u} &= \frac{1}{f(x,y,z)} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x,y} dz \right] \end{aligned} \quad (2.2-10)$$

式中, Δx 、 Δy 、 Δz 的值都很小, 可用其代替上式中的 dx 、 dy 、 dz , 且在估计函数 u 的最大误差时, 是取各测定值误差的绝对值加和 (即误差的积累), 因此, 表示函数相对平均误差的普遍式即式(2.2-10)可具体化为:

$$\frac{du}{u} = \frac{1}{f(x,y,z)} \left[\left| \frac{\partial u}{\partial x} \right| \cdot |\Delta x| + \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right| \cdot |\Delta y| + \left| \frac{\partial u}{\partial z} \right| \cdot |\Delta z| \right] \quad (2.2-11)$$

或利用
$$\frac{\Delta u}{u} \approx \frac{du}{u} = d \ln f(x, y, z) \quad (2.2-12)$$

所以, 欲求任一函数的相对平均误差, 也可先取其函数的自然对数, 然后再微分之。这种求法与式(2.2-11)相同, 但比较方便。

例如对函数 $u = x + y + z$, 有

$$d \ln u = d \ln(x + y + z)$$

所以
$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{|\Delta x| + |\Delta y| + |\Delta z|}{x + y + z}$$

函数相对误差除了用平均误差表示外, 还常用标准误差表示, 设 x 、 y 、 z 各测定量的标准误差为 σ_x 、 σ_y 、 σ_z , 则 u 的标准误差为:

$$\sigma_u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \sigma_z^2} \quad (2.2-13)$$

u 的相对标准误差为

$$\frac{\sigma_u}{u} = \sqrt{\left(\frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \sigma_z^2} \quad (2.2-14)$$