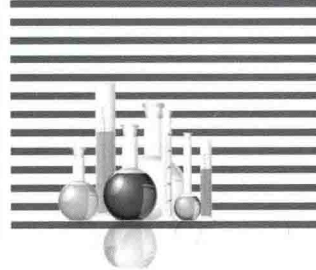




高等学校“十二五”规划教材



物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

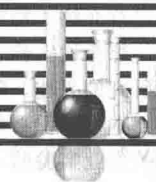
毕玉水 主编



化学工业出版社



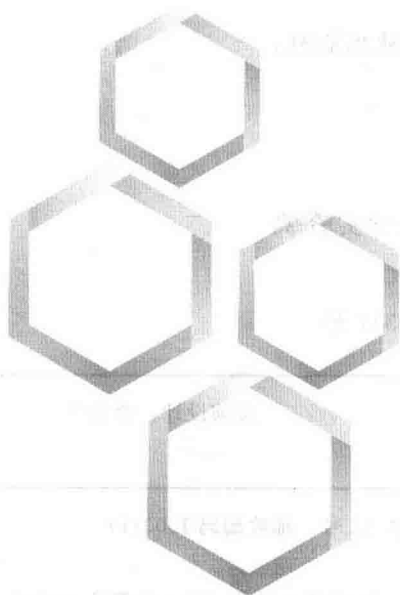
高等学校“十二五”规划教材



物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

毕玉水 主编



化学工业出版社

·北京·

本书分为绪论、物理化学实验基础知识与技术、实验三章。第一章介绍了物理化学实验的基本情况。第二章介绍了物理化学实验中的常用技术和仪器。第三章精选了若干实验,力求涵盖物理化学的基本实验、综合性实验、研究性实验和开放性实验,突出基础性和实用性,培养学生的创新能力,激发学生对科学研究的兴趣。附录主要给出了物理化学实验中一些常用的数据表。

本书可供高等院校化学、化工、生物、医学、药学等本专科专业及相近专业的学生使用,也可供从事相关专业实验的人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/毕玉水主编. —北京:化学工业出版社,
2015.6

高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-23600-5

I. ①物… II. ①毕… 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 (2015) 第 070317 号

责任编辑:宋林青 褚红喜

装帧设计:史利平

责任校对:吴 静

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:三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张11 $\frac{3}{4}$ 字数291千字 2015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:25.00 元

版权所有 违者必究

《物理化学实验》编写组

主 编：毕玉水

副主编：邵辉莹

编 者：(以姓名拼音为序)

毕玉水 陈小全 邵辉莹

王 锐 翟 虎

前 言

物理化学实验是继无机及分析化学实验和有机化学实验后开设的一门实验课程，与物理化学理论课程配套使用。物理化学实验是在前期化学实验和普通物理实验等课程的基础上，运用物理化学的理论知识，进行物质体系综合性质的测定，对理解、检验物理化学的基本概念和基本理论，掌握常用仪器设备的操作和使用，训练设计科学实验方法，培养科学思维、分析问题和解决问题的能力有着重要的作用。

本教材的最大特色是依照新时期物理化学的教学要求，根据新的教学内容和实验实践教学改革发展态势，结合物理化学实验仪器的发展现状，并结合相关专业的特点，吸收了国内外同类教材的优点，对物理化学实验教学内容进行了系统的整合，使实验内容与专业 and 实际相结合。内容涵盖基本实验、综合性实验、研究性实验和开放性实验等，突出基础性和实用性，旨在为学生后续的专业课程和科学研究打下必要的物理化学实验基础，进而为应用型人才和创新型人才的培养奠定基础。

本书由长期从事物理化学实验教学的教师结合自己的教学经验和认知，并参考国内外相关教材编写而成。本书由泰山医学院物理化学教研室组织编写，各位编写人员对自己所编写的实验内容均承担了相应的教学指导，或参加过与本实验相关的科学研究。本书由毕玉水组织策划并编写；邵辉莹参与编写第二章中的第七节和第八节，第三章中的实验三、四、十一、十二和十三；翟虎参与编写第三章中的实验八、九、十六、十七和十八；陈小全参与编写第三章中的实验二、五、六、七和十五；王锐参与编写第三章中的实验二十一、二十二、二十三和二十四。全书由毕玉水主编、统稿和定稿。

由于编者水平和经验有限，书中难免存在疏漏和不妥之处，恳请专家和读者批评指正，以便再版时得以更正。

毕玉水

2015年2月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 物理化学实验基础知识与技术	4
第一节 物理化学实验的安全与防护	4
第二节 物理化学实验的测量误差与误差计算	8
第三节 物理化学实验数据的表达与处理	17
第四节 温度的测量与控制	23
第五节 压力及流量的测量与控制	34
第六节 热分析测量技术及仪器	43
第七节 电学测量技术及仪器	50
第八节 光学测量技术及仪器	59
第三章 实验	73
第一节 热力学部分	73
实验一 恒温槽的组装及其性能测试	73
实验二 燃烧热的测定	77
实验三 二组分完全互溶双液系的气液平衡相图	82
实验四 Bi-Cd 二组分固液相图的绘制	85
实验五 液体饱和和蒸气压的测定	88
实验六 凝固点降低法测分子量	91
实验七 差热分析	94
第二节 电化学部分	97
实验八 原电池电动势的测定及应用	97
实验九 电导及其应用	103
第三节 动力学部分	106
实验十 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	106
实验十一 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	109
实验十二 过氧化氢分解反应速率常数的测定	112
实验十三 丙酮碘化	115
第四节 胶体与表面化学部分	119
实验十四 电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度	119
实验十五 溶液表面张力的测定	122
实验十六 黏度法测定高聚物的分子量	126
实验十七 醋酸在活性炭上的吸附	130
实验十八 电泳和电渗	132
第五节 结构化学、综合设计、研究创新和开放性等提升型实验部分	138
实验十九 纳米二氧化钛对甲基橙的光催化降解	138

实验二十	X 射线粉末衍射法物相分析	142
实验二十一	分光光度法测定蔗糖酶的米氏常数	146
实验二十二	色谱法测定无限稀溶液的活度系数	149
实验二十三	液相反应平衡常数	154
实验二十四	三组分体系等温相图	160
实验二十五	纳米材料的制备与表征	164
附录		166
附录一	国际原子量表	166
附录二	国际单位制 (SI) 的基本单位	167
附录三	国际单位制 (SI) 中具有专门名称和符号的导出单位	167
附录四	用于构成十进倍数和分数单位的词头	168
附录五	力单位换算	168
附录六	压力单位换算	168
附录七	能量单位换算	168
附录八	不同温度下水的饱和蒸气压	169
附录九	不同温度下水的表面张力	170
附录十	水在不同温度下的折射率、黏度和介电常数	170
附录十一	部分液体物质的饱和蒸气压与温度的关系	171
附录十二	甘汞电极的电极电势与温度的关系	171
附录十三	不同温度下氯化钾在水中的溶解热	171
附录十四	氯化钾溶液的电导率	172
附录十五	一些电解质水溶液的摩尔电导率 (25℃)	172
附录十六	醋酸的标准电离平衡常数	172
附录十七	希腊字母表	173
附录十八	25℃ 时某些液体的折射率	173
附录十九	摩尔凝固点降低系数	174
附录二十	标准电极电势及其温度系数	174
附录二十一	相关常用名词术语	174
参考文献		182

第一章 绪 论

一、物理化学实验的地位和作用

物理化学实验是大学化学实验的一个重要分支，它是借助于物理学的原理、技术、仪器和方法，并借助于数学运算工具，研究物质体系的物理性质、化学性质及其变化和化学反应规律的一门学科。

物理化学实验是继无机及分析化学实验、有机化学实验之后，为高年级相关专业学生开设的一门重要的基础化学实验课程。该课程包含物理化学实验基础理论知识与技术，涵盖基本技能型、综合设计型、研究创新型和开放型等多项实验内容。通过完成各类基础性实验，使学生亲身体会物理化学的基本实验方法和研究方法，掌握基本的实验技能。通过具体操作和书写实验报告，使学生学会判断和选择实验条件、观察实验现象、测量和记录实验数据、分析和处理原始数据、归纳和总结实验结果，加深对物理化学基本知识和原理的理解。通过完成各类提升性实验，可以进一步训练学生分析问题和解决问题的能力，培养学生的创新意识、创新精神和创新能力。通过查阅文献资料、设计实验方案、比较实验方法和实验条件、分析和总结实验研究结果，使学生受到较为全面的科学研究能力的培养与训练，为下一步继续深造和从事科学研究奠定基础。

二、物理化学实验的特点

物理化学实验既是借助精密仪器进行实验的一门实践性很强的课程，又是探讨及验证化学反应基本规律的一门理论性很强的课程。它不仅要求学生能动手组装和正确使用精密仪器设备，而且要求学生能设计实验并对实验结果做出处理。本课程的这一特点，要求学生在实验中手脑兼用，不仅培养较强的动手能力和综合分析问题的思维能力，而且为日后从事科学研究和做出高水平科研成果打下坚实基础。

三、物理化学实验的目的和要求

通过物理化学实验的学习和操作，使学生加深对物理化学基本概念和理论的理解；掌握物理化学各学科分支的基本实验方法和技术；学会重要的物理化学参数的测定方法；掌握常见仪器的构造、原理、用途和使用方法，以及选择仪器设计实验的能力；培养勤奋、求真、求实、勤俭节约的优良品德和科学素养；培养学生的动手能力、观察能力、思维能力、表达能力、文献检索能力和数据处理能力，从而增强解决化学实际问题的能力。

物理化学实验教学在重视知识传授的同时，更重视研究能力的培养。实验前期，要求学

生做好规定的实验,包括热力学、动力学、电化学、表面化学、胶体化学、大分子化学以及结构化学等分支的经典实验;熟悉相应的理论、方法、技术和设备。这是整个物理化学实验的核心。学生要能够对实验数据进行正确的表达和处理,对实验误差进行合理的分析和计算,掌握基本的实验基础知识和技术,如温度的测量与控制、压力及流量的测量与控制、热分析技术、光学测量技术、电学测量技术等。实验后期,根据情况适当安排一些提升性综合实验。这些实验可由指导教师给定题目,学生自己提出方案,并独立完成实验药品的配制、仪器的组装、实验数据的测量和处理等。要求学生写出报告,并进行交流和总结。物理化学实验的具体要求如下。

(1) 预习

学生须认真阅读实验教材,了解实验目的和原理,明确本次实验要测定的量、所用实验方法、仪器设备、控制条件、需要注意的问题等。在此基础上写出预习报告,内容包括实验目的、基本原理、简单的实验步骤、原始数据记录表格等。

(2) 实验操作和记录

学生进入实验室后须首先核对实验仪器,熟悉仪器操作方法,明确需要记录哪些数据。教师检查学生的预习情况并做好记录,包括预习报告和对实验的理解,不合格者不得进行实验。指导教师讲解实验难点和注意事项,通过提问的方式引导学生思考与实验有关的系列问题,着力培养学生观察实验、综合考虑问题的能力,使学生学会分析和研究问题的方法。学生独立或按学号编组进行实验,注意实验中的独立操作和团队组员相互配合。要求学生在实验中勤于动手,敏锐观察,细心操作,开动脑筋,钻研问题,准确记录原始数据和实验现象。实验结束后经教师检查并签名,实验及其原始记录方可有效。记录实验数据和现象必须真实、准确,不得随意涂抹和篡改,数据记录要表格化,字迹整齐且清楚,保持一个良好的记录习惯是物理化学实验的基本要求之一。

(3) 书写实验报告

认真撰写实验报告是本课程的基本训练。它将使学生在实验数据处理、作图、误差分析、问题归纳等方面得到训练和提高。实验报告的质量很大程度上反映了学生的实际水平和综合能力。

实验报告的内容大致包括实验目的、实验原理、仪器和试剂、实验步骤、原始数据记录和处理、实验讨论等。涉及的仪器须标明厂家和型号,试剂须标明厂家和规格。实验报告的讨论可以包括对实验现象的解析、对实验结果的误差分析、对实验的改进意见、心得体会等。

学生必须在规定的时间内独立完成实验报告并交指导教师批阅。若实验是按学号编组进行的,每位学生须在实验报告首页标明同组人员。

(4) 养成良好的实验习惯

不得随意搬动仪器设备或随意拨动实验装置上的开关、旋钮或活塞等。珍惜化学药品。注意维护实验室环境整洁,不乱扔废弃物。实验结束后主动打扫桌面、地面,归置仪器药品。损坏仪器须及时报告老师并按规定赔偿。

四、实验室守则

实验室守则是保持良好实验环境和工作秩序,预防意外事故,做好实验的重要前提。实验室守则应张贴在实验室内。每学期实验前,教师应强调实验室守则的重要性。

- ① 实验人员应严格遵守实验室规则,遵守一切安全措施,确保实验顺利进行。
- ② 实验前,必须认真预习,了解实验操作规程和注意事项。
- ③ 进入实验室必须穿隔离服,遵守纪律,不迟到,不早退,保持室内安静,不得谈论与实验无关的话题。
- ④ 操作时,遵守实验操作规程,仔细观察,如实记录(不得使用铅笔和红笔),不得涂改和伪造,如有记错可在原数据上划一杠,再在旁边记下正确值,听从指导教师的指挥。随时保持卫生,纸张、火柴杆等固体废弃物丢入指定的废物筒,废液倒入指定的废液缸,不得倒入水槽。
- ⑤ 节约试剂、水、电等耗材。
- ⑥ 爱护公共财产,正确使用仪器设备,未经指导教师许可,不得乱动精密仪器、试剂,不得将仪器设备拿出实验室,亦不得随意到其它实验室取用药品和仪器。
- ⑦ 仪器设备如发生故障,应及时追查原因并报告指导教师。
- ⑧ 实验完毕,检查并整理所用的仪器设备和药品试剂,洗净相关器具。
- ⑨ 实验完毕,所记录的实验数据应经指导教师批阅。
- ⑩ 实验完毕,由同学轮流值日,负责打扫整理实验室,检查水、电、气的开关是否关好,总电闸是否关闭,门、窗是否锁好,保证实验室的卫生和安全。

五、实验报告和考核

学生在课下做好预习,写出预习报告。实验前,指导教师检查预习情况,根据学生预习报告和回答问题情况给出预习成绩。

实验进行中,教师考察学生的实验操作技能,包括实验操作、遵守实验规则、实验纪律情况以及原始数据记录情况等。

实验结束后,学生书写实验报告,并于下一次实验时提交。结合学生平时实验操作情况,教师根据学生实验报告书写的完整性、数据处理的合理性、对实验的理解和体会等给出报告成绩,基本要求包含报告完整、字迹工整、图表规范、数据处理正确、结果正确、讨论得当等。

学期末,进行考试。

本实验课程的最终成绩=平时预习分(10%)+实验操作和实验报告分(50%)+考试分(40%)。

缺少实验或实验报告者须在实验教学结束前补做或补交,否则不予通过。

第二章 物理化学实验基础知识与技术

第一节 物理化学实验的安全与防护

物理化学是一门实验性科学，实验室安全和防护工作至关重要。实验者应具备必要的安全防护知识，应懂得相应的预防措施，以及事故发生后应及时采取的处理方法。

一、安全用电知识

物理化学实验室使用电器较多，要特别注意安全用电。违章用电常常造成火灾、仪器设备损坏、人身伤亡等严重事故。为保障安全，一定要遵守实验室安全用电规则。

1. 基本用电

(1) 常用交流电

我国市售电和实验室供电为频率 50Hz 的交流电，民用电 220V，工业用电 380V。

(2) 安全电压

通过人体的电流强度大小，取决于人体电阻和所加电压。人体内部组织电阻约 1000Ω，皮肤电阻约为 1000Ω（潮湿皮肤）至数万欧姆（干燥皮肤）。因此，我国规定的安全电压为 36V、频率为 50Hz 的交流电，超过 45V 为危险电压。

(3) 安全电流

物理化学实验室一般允许最大电流为 30A，实验台电流最大不超过 15A，切忌超负荷工作。表 2-1 列出了频率 50Hz 交流电不同强度时通过人体的反应情况。

表 2-1 人体在不同电流强度时的反应

电流强度/mA	1~10	10~25	25~100	100 以上
人体反应	针刺和麻木感, 6~9mA 时触电即缩手	肌肉强烈收缩, 手握带电体后不能释放	呼吸困难, 甚至停止呼吸	心脏心室纤维性颤动, 死亡

2. 电器仪表的安全使用

使用前，先了解电器仪表要求使用的电源是交流电还是直流电，是单相电还是三相电以及电压的大小（380V、220V、110V 或 6V 等）。了解电器功率是否符合要求。了解直流电器仪表的正、负极。仪表量程应大于待测值；若待测值未知，应从最大量程开始测量。实验前，先检查线路连接是否正确，经教师检查同意后方可接通电源。电器仪表使用过程中，如发现有异响，局部过热或闻到绝缘漆过热产生的焦味，应立即切断电源，

并查找原因。

3. 防止触电

操作电器时,手必须干燥,不用潮湿的手接触电器。电源裸露部分应有绝缘装置(例如电线接头处应紧密包覆绝缘胶布)。所有电器的金属外壳应接地保护。实验时,先连接好电路再接通电源。实验结束后,先切断电源再拆线路。修理或安装电器时,应先切断电源。不得用试电笔去试高压电。使用高压电源应有专门的防护措施。如有人触电,应迅速切断电源,然后及时进行抢救,严重时送往医院救治。

4. 防止引发火灾

实验室的保险丝要与允许的用电量相符,仪器的保险丝使用要合理,不能使用不匹配的保险丝。电线的安全通电量应大于用电功率。室内若有氢气、一氧化碳、煤气等易燃易爆气体,应严禁明火和避免产生电火花,继电器工作和开关电闸时,易产生电火花,要特别注意。电插头等电器接触点接触不良时,应及时维修或更换。如遇电线起火,立即切断电源,用沙或二氧化碳、四氯化碳灭火器灭火,禁止用水或泡沫灭火器等导电介质灭火。如遇仪器设备起火,立即切断电源,小火可用石棉布覆盖,大火用四氯化碳灭火器或干粉灭火器灭火。

5. 防止短路

为防止短路,线路中各接点应牢固,电路元件两端接头不要互相接触。电线、电器要保持干燥,切勿被水淋湿或浸在导电液体中,例如实验室加热用的灯泡接口不要浸在水中,电加热套禁水等。

二、仪器的安全使用与维护

仪器使用得当,维护及时,可大大延长仪器使用寿命,保证较高的测量精度,提高使用效益。具体应做好以下几点:第一,仔细阅读仪器使用说明书,严格遵守操作规程,弄清仪器的结构、原理、使用方法和注意事项;第二,仪器线路接好,经仔细检查后方可试探性接通电源,即在仪器线路接通的一瞬间,根据仪器指针摆动速度及方向判断线路是否正确无误,实验完毕,关机时应按开机的逆顺序进行;第三,根据实验需要和仪器情况选择适当的测量精度和量程,在未知测量范围时,量程应放在最大挡,然后逐渐降挡;第四,光学仪器上的透镜、反射镜、棱镜、光栅等切忌用手触摸,如有灰尘应先用洗耳球吹去,再用擦镜纸轻拭干净,但光栅不能用擦镜纸擦拭。

三、化学药品的安全使用与防护

1. 防毒

取用药品前,应先了解药品的规格、型号、纯度、厂家,特别是毒性及防护措施。操作有毒药品(苯、硝基苯、四氯化碳、乙醚、液溴、浓盐酸等)和有毒气体(CO 、 H_2S 、 NO_2 、 Cl_2 、 HF 等)应在通风橱内进行。有些药品(苯、汞等)能透过皮肤进入人体,应避免与皮肤接触。剧毒药品(氰化物、三氧化二砷、高汞盐、可溶性钡盐、重金属盐等)应妥善保管并小心使用。离开实验室时要洗净双手。特别强调,禁止在实验室内饮水、饮食,离开实验室及饭前应双手洗净。

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(如明火、电火花)诱发将会引起爆炸。一些气体的爆炸极限见表 2-2。

表 2-2 与空气相混合的某些气体的爆炸极限表 (20℃, 101.325kPa)

气体	爆炸高限/% (体积)	爆炸低限/% (体积)	气体	爆炸高限/% (体积)	爆炸低限/% (体积)
氢	74.2	4.0	醋酸	—	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	7.0
乙醇	19.0	3.3	煤气	32	5.3
乙醚	36.5	1.9	氨	27.0	15.5
丙酮	12.8	2.6	硫化氢	45.5	4.3

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，严禁使用明火或可能产生电火花的电器，并防止其它物品撞击产生火花。

另外，有些药品如过氧化物、高氯酸盐、乙炔银等受震或受热易引起爆炸，使用时要特别小心。严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起。久置的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物。开展易发生爆炸的实验，应有防爆措施。

3. 防火

许多有机溶剂如乙醚、苯、丙酮等容易燃烧，大量使用时室内不能有明火、电火花或静电放电等；用后要及时回收处理，不可倒入水槽，以免聚集引起火灾。实验室内不可存放过多此类药品。另外，有些物质如磷、钠、钾、电石、金属氢化物及比表面较大的金属粉末（如铁、铝、锌）空气中易氧化自燃，保存和使用时要特别注意。

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，应用干沙灭火；②密度比水小的易燃液体着火，采用泡沫灭火器；③灼烧的金属或熔化物，用干沙或干粉灭火器灭火。

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，要特别防止溅入眼睛；液氧、液氮等低温条件也会严重灼伤人体。使用时要小心，一旦灼伤应及时救治。

四、汞的安全使用

汞中毒分急性和慢性两种。急性中毒多为高汞盐（如 HgCl_2 ）入口所致，0.1~0.3g 即可致死。吸入汞蒸气会引起慢性中毒，临床症状为食欲不振、恶心、便秘、贫血、精神衰弱、骨骼和关节疼痛等。汞蒸气的最大安全浓度为 $0.1\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，而 20℃ 时汞的饱和蒸气压约为 0.16Pa（超过安全浓度 100 倍）。因此，使用汞必须严格遵守下列操作规定。

第一，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。用烧杯暂时盛汞时，不可多装以防破裂。第二，装汞的仪器下面一律放置浅瓷盘，防止汞滴散落到桌面或地面上。万一有汞掉落，要先用吸汞管尽可能将汞珠收集起来，然后把硫黄粉撒在汞溅落的地方，并摩擦使之生成 HgS ，也可用 KMnO_4 溶液使其氧化。擦拭过汞和汞齐的滤纸或布等必须放在有水的瓷缸内。第三，使用汞的实验室应有良好的通风设备。第四，手上若有伤口，切勿触汞。

五、高压储气瓶的安全使用与注意事项

1. 分类和标识

高压储气瓶是由无缝碳素钢或合金钢制成。按其所存储的气体及工作压力分类，如表 2-3 所示。气体钢瓶的颜色标识，如表 2-4 所示。

表 2-3 标准储气钢瓶型号分类表

气瓶型号	用途	工作压力 /kg·cm ⁻²	试验压力/kg·cm ⁻²	
			水压试验	气压试验
150	氢、氧、氮、氩、氨、甲烷、压缩空气	150	225	150
125	二氧化碳、纯净水煤气等	125	190	125
30	氨、氯、光气等	30	60	30
6	二氧化硫	6	12	6

表 2-4 我国常用气体钢瓶的颜色标记

气体类别	瓶身颜色	标字颜色	字样
氮气	黑	黄	氮
氧气	天蓝	黑	氧
氢气	深绿	红	氢
压缩空气	黑	白	压缩空气
二氧化碳	黑	黄	二氧化碳
氩	棕	白	氩
液氮	黄	黑	氮
氯	草绿	白	氯
乙炔	白	红	乙炔
氟氯烷	铝白	黑	氟氯烷
石油气体	灰	红	石油气
粗氩气体	黑	白	粗氩
纯氩气体	灰	绿	纯氩

2. 使用方法

首先在钢瓶上安装配套的减压阀，然后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。使用方法：打开钢瓶总阀，此时高压表显示出瓶内气体总压力；缓慢地顺时针转动调压手柄，至低压表的示数达到实验所需压力为止；停止使用时，先关闭总阀门，待减压阀中余气逸尽后，再关闭减压阀。

3. 注意事项

存放时，气体钢瓶应置于阴凉、干燥、远离热源的地方。可燃性气瓶应与氧气瓶分开存放，尽量放置在远离实验室的专用房间，用紫铜管引入实验室，并安装防止回火的装置。搬运时，钢瓶要小心轻放，钢瓶帽要旋上。使用时，应装减压阀和压力表；压力表一般不可混用。可燃性气瓶（CO、H₂、CH₄、C₂H₂ 等）气门螺丝为反丝；不燃性或助燃性气瓶（N₂、O₂、Ar、He 等）为正丝。不要让油或易燃有机物沾染气瓶（尤其是气瓶出口和压力表上）。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。不可把气瓶内气体用完，应保存 1MPa 左右的压力，以防下次充气时发生危险。一般储气瓶至少三年检验一次，充装腐蚀性气体的气瓶至少每两年检验一次，不合格储气瓶不可直接继续使用，应降级使用或予以报废。

六、辐射源的安全使用与防护

物理化学实验室的辐射源,主要是指产生 X 射线、 γ 射线、中子流、带电粒子束的电离辐射和产生频率为 $10 \sim 1 \times 10^5 \text{ MHz}$ 的电磁波辐射。这些辐射作用于人体时,都会造成人体组织的损伤,引起一系列复杂的组织机能变化,因此必须加以重视。

1. 电离辐射

对于电离辐射的最大容许计量,我国规定从事放射性工作的人员,每日不得超过 0.05 R (伦琴),非放射性工作者每日不得超过 0.005 R 。

X 射线被人体组织吸收后,对健康有害。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,重者造成白血球下降、毛发脱落和射线病。不过,若采取适当的防护措施,上述危害可以防止。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,尤其是直接照射。因此,X 光管窗口附近要用厚铅皮(1 mm 以上)挡好,使 X 射线尽量限制在一个局部小的范围内。在操作尤其是对光进行操作时,应戴上防护用具(如铅玻璃眼镜)。暂时不工作时,应关好窗口。非必要时,人员应尽量远离 X 射线室。室内应保持通风,以减少由于高电压和 X 射线电离作用产生的有害气体。操作结束后须全身淋浴。

同位素源放射的 γ 射线较 X 射线波长短、能量大,但二者对机体的作用相似,因此防护措施一致,主要采用屏蔽防护、缩短测试时间和远离辐射源等措施。

需要说明的是,一旦放射性物质进入人体,则上述防护举措就失去意义。

2. 电磁波辐射

电磁波辐射作为特殊加热热源,已在光谱用光源和高真空技术中得到广泛应用。它能对金属、非金属介质以感应方式加热,因此也会对人体组织,如眼睛晶状体、皮肤、肌肉以及血液循环系统、内分泌系统、神经系统造成伤害。

避免电磁辐射危害的有效措施是减少辐射源的泄漏,使辐射局限在限定范围内。若设备本身不能有效防止辐射泄漏,可利用能反射或吸收电磁波的材料,如金属、多孔性生胶和炭黑等制作成防护罩以屏蔽辐射。操作人员应穿防护服,戴涂覆二氧化锡、金属铬导电膜的防护眼镜。

3. 其它

除电离辐射和电磁辐射外,物理化学实验中还应注意紫外线、红外线和激光对人体,特别是眼睛的伤害。紫外线的短波部分($300 \sim 200 \text{ nm}$)可引起角膜炎和结膜炎。红外线的短波部分($1600 \sim 760 \text{ nm}$)可透过眼球到达视网膜,引起视网膜灼伤。激光可引起皮肤灼伤,严重灼伤眼睛、影响视力甚至引起白内障。避免紫外线、红外线和激光危害的有效措施是佩戴相应的防护眼镜,避免用眼睛直接对准光束进行观察。对于大功率的二氧化碳气体激光,尽量避免照射中枢神经系统而引起伤害,还需佩戴防护头盔。

第二节 物理化学实验的测量误差与误差计算

在物理化学实验中,由于实验方法的可靠程度、所用仪器的精密程度、实验者感官限度等各方面条件的限制,使得一切测量结果均带有误差——测量值与真值之差。因此,必须对

误差产生的原因及其规律进行研究,方可在合理的人力物力支出条件下,获得可靠的实验结果,再通过实验数据的列表、作图、建立数学关系式等表达和处理,就可使实验结果变为有参考价值的资料。另一方面,还可根据误差分析去选择最合适的仪器,或进而对实验方法进行改进。这在科学研究中必不可少。

一、量的测定

测定物理量的方法虽然很多,但从测量方式上讲,一般可归纳为两类。

1. 直接测量

将被测的量直接与同一类量进行比较的方法称直接测量。若被测的量直接由仪器的读数决定,仪器的刻度就是被测量的尺度,此法称直接读数法。如用温度计测量温度,用压力计测量压力等。若被测的量由直接与此量的度量比较而决定时,此法称比较法。如用对消法测量电动势、用电桥法测量电阻、用天平称质量等。

2. 间接测量

若被测的量不能直接测量,而要根据其它量的测量结果,通过一些公式计算出来,此法称间接测量。如黏度法测高聚物的分子量、反应热的测定、表面张力的测定等。物理化学中的多数测量均属于此类。

二、误差的分类

在测量中,按误差的性质和来源可分为如下三种。

1. 系统误差

由某些比较确定的、始终存在的但又未发觉或未认知的因素引起的误差称为系统误差(systematic error)。在相同条件下多次测量同一量时,这些因素影响的结果永远朝一个方向偏离,其大小和符号在同一类实验中完全相同。产生的原因有以下几个方面。

- ① 方法误差 例如实验方法存在缺陷、使用近似公式。
- ② 仪器误差 例如仪器自身精密度有限、电表零点未调好、温度计和滴定管刻度不准确、天平砝码不准、仪器系统本身的问题等。
- ③ 试剂误差 例如所用化学试剂的纯度不符合要求。
- ④ 操作误差 例如操作者观察视线偏高或偏低的不良习惯、操作者对颜色的感觉不灵敏。

系统误差产生的原因无法完全获知,改变实验条件可以发现系统误差的存在,针对产生原因可采取措施将其消除或减小。

2. 偶然误差(随机误差)

在相同条件下多次测量同一量时,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,但随测量次数的增加,其平均值趋近于零,即具有抵偿性,此类误差称为偶然误差(random error)。

偶然误差在实验中总是存在的,很难完全避免。偶然误差产生的原因并不确定,可能是由环境条件的改变(如大气压、温度的波动)、仪器性能的微小波动、操作过程的微小差别等所致。

3. 过失误差(粗差)

过失误差(mistake error)是一种明显歪曲实验结果的错误。它无规律可循,是由操作者读错刻度、记错数据、加错试剂、损失溶液等所致。只要加强责任心,此类误差可以避免。凡是含有过失误差的数据必须一律舍去。

综上所述，一个好的实验结果应该只包含偶然误差。

三、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。

准确度 (accuracy) 是指测量结果的准确性，即测量结果偏离真值的程度。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。

精密度 (precision) 是指平行测量结果的可重复性 (或相互接近程度) 及测量值有效数字的位数。重复性越好、有效数字位数越多，则表示测量进行得越精密。

准确度和精密度既有区别又有联系。高精密度不一定能保证有高准确度，但高准确度必须有高精密度来保证。只有准确度和精密度都高的测量才是我们所要求的。

四、误差的表达

1. 误差

误差 (error, E) 是指测量值 (x) 与真值 (μ) 之差。

误差代表测量结果的准确度。误差越小，准确度越高。

关于真值，需要说明的是：真值尽管存在，但其数值是不可知的，因此，真值是用已消除系统误差 (或只含偶然误差) 的实验手段和方法进行足够多次的测量所得的算术平均值或者文献手册中的公认值。

误差分为绝对误差 (absolute error) 和相对误差 (relative error)。

(1) 绝对误差

$$E_a = x - \mu$$

(2) 相对误差

$$E_r = \frac{E_a}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\%$$

【例题】 某矿物样品中 A、B 两组分的质量分数 (%) 分别为 2.00、20.00，实验测定结果分别为 2.02、20.02，其测量结果的绝对误差和相对误差如下：

组分	x (测定值)	μ (真值)	E_a	E_r
A	2.02	(2.00)	0.02	1%
B	20.02	(20.00)	0.02	0.1%

此例中，虽然组分 A 和 B 的绝对误差 E_a 相同，但相对误差 E_r 却相差 10 倍。因此，相比而言，相对误差才更具有可比性，更能反映结果的准确度，更具有实用意义。

真值虽然存在，但由于误差难免且真值难以获得，所以，一般常取多次 (n) 测量结果的算术平均值 ($\bar{x}$) 作为最后的测定结果，即

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n}$$

此时

$$E_a = \bar{x} - \mu$$
$$E_r = \frac{E_a}{\mu} \times 100\% = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \times 100\%$$