

——高等教育“十三五”规划教材

物理化学实验

丁益民 张小平 主 编

WULI
HUAXUE
SHIYAN



化学工业出版社

普通高等教育“十三五”规划教材

物理化学实验

丁益民 张小平 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《物理化学实验》是上海大学化学系在总结多年来物理化学实验教学经验的基础上编写而成的。全书由绪论、实验、物理化学实验技术和常用仪器、附录四章组成。内容包括物理化学实验的基本要求、25个物理化学实验项目、基本测量技术和常用仪器的使用方法,以及15组常用数据表。

《物理化学实验》可作为高等院校化学与化工类、材料类、生命科学和环境科学等专业物理化学实验课程的教材,也可供其他相关专业选用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/丁益民,张小平主编. —北京:
化学工业出版社, 2018.3

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-31324-9

I. ①物… II. ①丁…②张 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(2018)第000456号

责任编辑:刘俊之

文字编辑:李 玥

责任校对:边 涛

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 装:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张10 字数251千字 2018年3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:28.00元

版权所有 违者必究

化学是一门以实验为基础的学科。物理化学实验是与物理化学学习配套的实验课程,是培养化学、材料、生物、化工等与化学相关专业学生的一门重要学科基础实验课程。

近年来,随着科学技术的发展、仪器设备的更新、计算机的普及应用、实验教学改革的深入和发展,物理化学实验在教学内容、教学方法和教学实验设备等方面均有了较大的改革和发展。本书是在上海大学化学系为本校学生开设物理化学实验课程多年来所使用的《物理化学实验》讲义的基础上,汲取和参考国内外出版的优秀教材、文献,经过十多年来的不断充实、更新、修改编写而成。全书在内容安排上力求结合现代仪器设备、实验技术、实验教学改革成果,充分反映物理化学研究方法的基本实验技术、现代物理化学研究新技术和应用,体现了基础验证性、应用性和综合性等特点。

《物理化学实验》的总体内容编排紧密围绕当前实验教学的需要。全书分为绪论、实验、物理化学实验技术和常用仪器、附录四章。有关物理化学实验的学习要求、实验室的安全与防护、实验数据处理和误差分析、常用数据等内容分别编入绪论和附录中。

本教材实验内容包括化学热力学、化学动力学、电化学、表面与胶体化学等,共编入25个实验。每个实验内容均包括实验目的、实验原理、实验仪器与试剂、实验步骤、实验数据记录与处理、思考题。每个实验力求对所需的物理化学基本理论知识做简单的介绍,但对实验步骤、实验仪器的使用和注意事项、实验数据处理要求等都作了详细叙述,以便学生在阅读每一实验内容进行预习后,在教师的指导下能独立地进行实验。这些实验内容丰富、实验技术先进,并尽可能不使用有毒性的化学试剂,做到实验绿色化。

本教材特别编写了第三章物理化学实验技术和常用仪器,主要包括实验内容部分所涉及的实验仪器的原理和操作方法,其中包含上海大学化学系物化实验室教师结合实验教学所研发和改进的实验设备,希望学生通过预习学习和实验操作,能初步了解和掌握物理化学的研究方法和技术。

全书由丁益民和张小平负责编辑统稿。参加本书编写的有饶薇薇、洪玲、周荣明、袁安保、方建慧、张良苗、刘旭、陆文雄、乐之伟、严惠根等,在本教材的编写过程中,还得到了物理化学教研室其他同事的大力支持和帮助,大家提出了许多宝贵的建议,在此表示由衷的感谢。

由于编者水平所限,书中难免有疏漏之处,敬请读者批评指正。

编者

2017年11月

第一章 绪论

1

第一节 物理化学实验的目的和要求	1
一、物理化学实验的目的	1
二、物理化学实验的要求	1
第二节 物理化学实验室的安全与防护	3
一、安全用电常识	4
二、高压气体钢瓶的安全使用	4
三、使用化学药品的安全防护	6
四、汞的安全使用	7
第三节 实验的误差及实验数据处理	7
一、物理化学实验中的误差问题	7
二、物理化学实验数据的表达方法	12
三、计算机处理物理化学实验数据的方法	16

第二章 实验

19

第一节 化学热力学	19
实验 1 梅耶 (Meyer) 法测定易挥发液体的摩尔质量	19
实验 2 燃烧热的测定	22
实验 3 溶解热的测定	26
实验 4 动态法测定不同压力下液体的沸点	29
实验 5 静态法测定纯液体的饱和蒸气压	32
实验 6 氨基甲酸铵反应平衡常数的测定	34
实验 7 二组分金属相图的测定	38
实验 8 环己烷-乙醇恒压气液平衡相图绘制	41
实验 9 凝固点降低法测定物质的摩尔质量	44
实验 10 差热-热重分析	50
第二节 化学动力学	55
实验 11 过氧化氢分解反应的动力学测定	55
实验 12 旋光法测定蔗糖转化反应的动力学参数	58
实验 13 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	61
实验 14 丙酮碘化反应动力学参数的测定	64
实验 15 K_2FeO_4 在碱性介质中的化学反应动力学研究	66
第三节 电化学	69

实验 16	离子迁移数的测定——界面移动法	69
实验 17	电导法测定弱电解质的电离常数	72
实验 18	电导法测定难溶盐的溶解度	74
实验 19	原电池电动势的测定	75
实验 20	电动势法测定难溶盐的溶度积常数	78
实验 21	氢超电势的测定	79
第四节	表面与胶体化学	81
实验 22	最大气泡压力法测定液体的表面张力	81
实验 23	动态色谱法测定纳米粉体材料的比表面积	85
实验 24	溶胶的制备和电泳	89
实验 25	黏度法测定高聚物的摩尔质量	92

第三章 物理化学实验技术和常用仪器

97

第一节	温度的测量与控制	97
一、温标		97
二、温度的测量		98
三、恒温技术及温度控制装置		104
第二节	压力的测量	109
一、压力的表示方法		109
二、压力的测量		110
三、气压计		112
四、气体钢瓶减压阀		113
五、真空技术		114
第三节	热分析方法简介	116
一、差热分析法		116
二、热重分析		119
第四节	光学测量技术及仪器	121
一、阿贝折射仪		121
二、旋光仪		124
三、分光光度计		127
第五节	电化学测量技术及仪器	135
一、电解质溶液电导率和离子迁移数的测量方法和应用		135
二、电池电动势和电极电势的测量方法		138

第四章 附录

144

附录一	国际单位制 (SI) 基本单位	144
附录二	具有专门名称的 SI 导出单位	144
附录三	元素的原子量表 (以 $^{12}\text{C}=12$ 原子量为标准)	145
附录四	常用的物理化学常数	145
附录五	不同温度下水的饱和蒸气压	146
附录六	不同温度下水的密度	147
附录七	实验室常见物质不同温度下的相对密度	147
附录八	水在不同温度下的折射率、黏度和介电常数	148
附录九	不同温度下水的表面张力	149

附录十 不同温度下 KCl 在水中的溶解焓 (1mol KCl 溶于 200mol 水中的积分溶解焓) 149

附录十一 不同温度、不同浓度下 KCl 溶液的电导率 κ 149

附录十二 水的电导率 κ 150

附录十三 不同温度下 HCl 溶液中阳离子的迁移数 150

附录十四 25℃下常见电极的标准电极电势 (标准态压力 $P^\ominus=100\text{kPa}$) 150

附录十五 环己烷-乙醇二元系组成 (以环己烷摩尔分数表示)-折射率对照表 (30.0℃) 151



第一章 绪 论



第一节 物理化学实验的目的和要求

一、物理化学实验的目的

化学是一门建立在实验基础上的科学,物理化学是化学的一门重要分支学科。物理化学实验是化学教学体系中一门独立的课程,它与物理化学课程的关系最为密切,但与后者又有明显的区别:物理化学注重理论知识的掌握,而物理化学实验则要求学生能够熟练运用物理化学原理解决实际化学问题。

物理化学实验主要是通过物理的方法和手段,来研究物质的物理化学性质以及这些物理化学性质与化学反应之间的关系,从中形成规律性的认识,从而使学生初步了解物理化学的研究方法,掌握物理化学的实验方法和实验技术,学会常用仪器的操作,培养学生的动手实践能力;通过实验操作、实验现象观察和记录、重要物化性能的测量、实验数据的处理及可靠程度的判断、实验结果的分析和归纳等,锻炼培养学生分析问题和解决问题的能力;加深对物理化学基本原理的理解,为学生提供理论联系实际和理论应用于实践的机会;培养学生实事求是的科学态度和严肃认真、一丝不苟的科学作风,为将来从事化学理论研究和与化学相关的实践活动打下良好的基础。

二、物理化学实验的要求

1. 实验前的预习

预习是做好实验的前提和保证,也是实验能否成功的关键。物理化学实验涉及众多仪器设备,这就使得实验前的预习尤为重要。

学生进入实验室之前必须认真预习,仔细阅读实验教材和参考资料,明确本次实验的目的,掌握实验所依据的基本理论原理和实验方法,了解所用仪器的构造和操作规程,记住实验步骤和注意事项,明确需要测定和记录的物理量等,在了解和掌握的基础上认真写出实验预习报告。

预习报告内容应包括:实验目的、原理、实验用仪器和试剂材料、实验简要步骤等,并针对实验时要记录的数据详细地设计一个原始数据记录表,预习中还需思考分析预习过程中产生的疑难问题、实验项目后的思考题等。

实验指导教师应在实验课开始前审阅学生的预习报告,同时进行必要的提问,并解答学生预习中的疑难问题,学生达到预习要求后才能进行实验。

2. 实验操作及数据记录

学生进入实验室后必须遵守实验室规则,穿戴好实验服装,检查核对实验所需仪器和试剂材料是否符合实验要求,如有短缺或损坏,应及时向指导教师提出,以便补充或修理,做好实验开始前的各种准备工作。

学生在教师指导下独立地进行实验是实验课的主要教学形式。学生需认真听完实验指导教师的讲解,并经指导教师同意后方可进行实验。仪器的使用要严格按照操作规程进行,不可盲动。对于实验操作步骤,通过预习应心中有数。实验过程中要仔细观察实验现象,尤其是一些反常的现象,不应简单认为是自己操作失误就放弃了,应仔细查明原因,或请指导教师帮助查明原因。实验过程中应大胆、细心,独立操作,仔细观察实验现象,认真测定实验数据。

实验中应如实记录实验的环境条件、实验现象与数据。实验数据应记录在预习报告纸上已画好的数据表格中,字迹要清楚、整齐。记录数据必须完整、规范、实事求是,不得随意涂改实验数据,或只记录“好”的数据,舍弃“不好”的数据。如发现某个数据确有问题应该舍弃或需重新测定时,可用笔轻轻圈去或画一横,再在边上写出正确数据。注意养成良好的记录习惯。

整个实验过程要求有严谨的科学态度,保持肃静;节约试剂和去离子水;随时保持仪器和桌面的清洁整齐,酸碱等腐蚀试剂不得粘在仪器上,若有沾污,应立即擦净;公用仪器、试剂、工具等用完后立即归还;做到有条不紊,一丝不苟。还要积极思考,仔细分析,善于发现和解决实验中出现的各种问题。自己难于解决时,可请教师指导。

完成实验后,应将实验记录交给指导教师审核。如果指导教师指出所记录数据中有不合格的,应认真分析和检查原因,必要时需重做,直至获得满意的结果。指导教师审核通过并签字后,应清洗实验用材料,做好仪器的归零和整理桌面与地面的清洁卫生工作,经指导教师同意并在预习报告上签字后,方可离开实验室。严禁把仪器、试剂等任意携带出实验室。

3. 撰写实验报告

实验报告是每次实验的记录、概括和总结,也是对实验者综合能力的训练和考核。实验结束后必须及时、独立、认真地完成实验报告,在规定时间内上交指导教师评阅。

实验报告应包括:实验目的、实验原理、实验仪器和试剂材料、实验步骤、实验记录、数据处理(包括列表、作图等)、结果讨论和思考题等。实验目的、实验原理和实验步骤应简单明了,重点应放在实验数据的处理和讨论上。

实验数据处理应有处理步骤,认真进行计算,而不是只列出处理结果,并注意各数值所用的单位,正确表达数据的处理结果。作图必须使用坐标纸,并端正地粘贴在实验报告上;有条件的话,最好使用计算机来处理实验数据。结果讨论内容应包括:对实验现象的分析和解释,对实验结果的误差分析,查阅文献的情况,对实验的改进建议,实验后的心得体会,实验成功与否的经验教训总结等。实验讨论是实验报告中的重要一项,可以锻炼、提高学生分析问题的能力。

教师对于每一个实验项目,应根据实验所用的仪器、试剂材料及具体操作条件,向学生提出实验结果数据的误差合格范围,学生实验结果如达不到此要求,则视超出的程度处理,扣分或者要求重做。另外,实验操作是否独立顺利完成、实验前是否预习充分、实验结束后是否做好清理整洁工作、实验报告是否有错误也作为实验项目成绩评定的参考内容。

4. 实验报告的一般格式示例

实验项目名称： ××××

一、实验目的

二、实验原理

要求用简洁的文字、反应式、公式、图示、图表说明本实验的基本原理。

三、实验仪器和试剂

试剂应注明品名、组成等，仪器应注明型号。

四、实验步骤

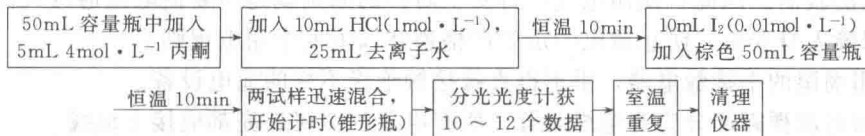
根据不同类型的实验，该部分格式不同。要求尽量用简洁的文字、箭头、符号、框图、表格、流程图等形式表述。

如：丙酮碘化反应实验步骤

1. 常数 B 测定



2. 测反应速率常数



五、实验数据记录和处理

列表记录原始数据，按实验要求计算和作图。数据处理需要通过计算得到的，应以其中一组数据为例，详细列出公式、计算步骤和结果。作图需有图名，横、纵坐标名称，单位；若需在图上取点进行计算的，则需要在图上标出取点坐标。

$$t = \text{ } ^\circ\text{C}, \quad \kappa(\text{H}_2\text{O}) = \text{ } \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

试样	$c/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$\kappa/(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	$10^4(\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}})/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$10^4 \Lambda_{\text{m}}/(\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	$10^2 \alpha$	$10^5 K$
c_0						
$c_0/2$						
$c_0/4$						
$c_0/8$						
$c_0/16$						

六、思考题

可结合理论课、文献查阅和实验结果认真分析回答。

七、讨论与心得

(1) 实验成败及原因分析（可将实验结果与文献数据进行比较，讨论实验结果的合理性；也可对实验中的某些现象进行分析解释；对实验方法的设计、仪器的设计以及误差来源进行讨论）。

(2) 本实验的关键环节及改进措施。

(3) 可讨论实验的延伸，将本实验与工农业生产、生活以及科研进展相联系等。

第二节 物理化学实验室的安全与防护

在化学实验室里常常潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、烫伤、割伤、触电等事故的危险性，物理化学实验室里尤其经常遇到高温、低温的实验条件，使用高压气（各种高压气

瓶)、低气压(各种真空系统)、高电压、高频的仪器,而且许多精密的自动化设备日益普遍使用,因此需要实验者掌握必要的实验室安全防护常识,懂得应采取的预防措施,以及一旦事故发生时应及时采取的正确自救和处理方法。实验室的安全防护,是一个关系到培养良好的实验素质、保证实验顺利进行、确保实验者人身和国家财产安全的重要问题。

本节主要结合物理化学实验的特点介绍安全用电及使用化学药品的安全防护等知识。

一、安全用电常识

物理化学实验使用电器类设备较多,特别要注意安全用电。违章用电可能造成仪器设备损坏、火灾甚至人身伤亡等严重事故。

1. 关于触电

实验室所用的市电为频率 50Hz 的交流电。人体感觉到触电效应时的电流强度约为 1mA,此时会有发麻和针刺的感觉;通过人体的电流强度到了 6~9mA 时,一触就会缩手;电流强度高到 10~25mA 时,会使肌肉强烈收缩,手抓住了带电体后便不能释放;电流强度达到 25mA 以上,会造成呼吸困难,甚至停止呼吸;100mA 则使心脏的心室产生纤维颤动,以致无法救活。因此,使用电气设备安全防护的原则就是不要使电流通过人体。

为了保障人身安全,防止触电一定要严格遵守以下安全用电规则:

① 不用潮湿的手接触电器,手不得直接接触绝缘不好的通电设备。

② 一切电源裸露部分应有绝缘装置,所有电器的金属外壳都应接上地线。

③ 实验时,应先连接好电路再接通电源;修理或安装电器时,应先切断电源;实验结束时,先切断电源再拆线路。

④ 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。

⑤ 如有人触电,应首先迅速切断电源,然后进行抢救。

2. 防止发生火灾及短路

① 电线的安全通电量应大于用电功率;使用的保险丝要与实验室允许的用电量相符。

② 实验室室内若有氢气、天然气等易燃易爆气体,应避免产生电火花。继电器工作时、电器接触点接触不良时及开关电闸时易产生电火花,要特别小心。

③ 如遇电线起火,应立即切断电源,用沙子或二氧化碳灭火器灭火,禁止用水或泡沫灭火器等导电液体灭火。

④ 电线、电器不要被水淋湿或浸在导电液体中;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。

3. 电器仪表的安全使用

① 使用前须先了解电器仪表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,以及电压的大小(如 380V、220V、6V)。

② 须确认电源和电器功率是否符合要求,及直流电器仪表的正、负极。

③ 仪表量程应大于待测量,待测量大小不明时,应从最大量程开始测量。

④ 实验前要先检查线路连接是否正确,经指导教师检查同意后方可接通电源。

⑤ 在使用过程中如发现异常,如不正常声响、局部温度升高、冒烟或嗅到焦烟味等,应立即切断电源,并报告指导教师进行检查。

二、高压气体钢瓶的安全使用

在物理化学实验室中,经常要使用到氧气、氮气、氩气等气体,这些气体一般都是储存

在专用的高压气体钢瓶中。高压气体钢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见表 1-1。

表 1-1 标准储气瓶型号分类

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、氮、甲烷、压缩空气	150	225	150
125	二氧化碳及纯净水煤气等	125	190	125
30	氨、氯、光气等	30	60	30
6	二氧化硫	6	12	6

根据国标 GB 7144—1999 规定，各种气瓶必须按照表 1-2 规定进行涂色、标注气体名称。

表 1-2 常用气瓶颜色标志

充装气体名称	瓶色	字样	字色	色环
氧	淡蓝	氧	黑	白
氢	淡绿	氢	大红	淡黄
氮	黑	氮	淡黄	棕
氩	银灰	氩	深绿	白
氮	银灰	氮	深绿	白
空气	黑	空气	白	
氨	淡黄	液氨	黑	
二氧化碳	铝白	液化二氧化碳	黑	黑
氯	深绿	液氯	白	
乙炔	白	乙炔不可近火	大红	

使用气瓶的主要危险是气瓶可能爆炸和漏气。漏气对可燃性气体钢瓶就更危险，应尽量避免氧气瓶和其他可燃性气体钢瓶放在同一房间内使用，否则，极易引起爆炸。已充气的气瓶爆炸的主要原因是气瓶受热而使内部气体膨胀，致使气瓶内压力超过气瓶的最大负荷而爆炸。气瓶爆炸的另一个原因是气瓶的瓶颈螺纹损坏，当内部压力升高时，冲脱瓶颈。在这种情况下，气瓶按火箭作用原理向放出气体的相反方向高速飞行。因此，均可能造成很大的破坏和伤亡。另外，如果气瓶的金属材料不佳或受到腐蚀时，一旦在气瓶坠落或撞击坚硬物时就会发生爆炸。因此，气体钢瓶（或其他受压容器）是存在着危险的，使用时需特别注意。

使用气体钢瓶必须按正确的操作规程进行，以下简述有关注意事项。

1. 气体钢瓶放置要求

气体钢瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源（如阳光、暖气、炉火等）的地方，并将气瓶固定在稳固的支架、实验桌和墙壁上，防止受外来的撞击和意外跌倒。易燃气体钢瓶应放置在有通风及报警装置的气瓶柜中。

2. 使用时要安装减压表（阀）

气体钢瓶使用时要通过减压表使气体压力降至实验所需范围。安装减压表前应确定其连接尺寸是否与气瓶接头相符，接头处需用专用垫圈。一般可燃性气体气瓶（如氢气瓶、乙炔瓶等）接头的螺纹是反向的左牙纹，不燃性和助燃性气体气瓶接头的螺纹是正向的右牙纹。有些气瓶需使用专用减压表（如氨气瓶），各种减压表一般不得混用。减压表都装有安全阀，它是保护减压表安全使用的装置。减压表的安全阀应调节到接收气体的系统和容器的最大工作压力。

3. 气体钢瓶操作要点

- ① 气瓶需要搬运或移动时, 应撤除减压表, 旋上瓶帽, 使用专门的气瓶搬移车。
- ② 开启或关闭气瓶时, 操作者应站在减压表接管的另一侧, 不许把头或身体对准气瓶总阀门, 以防万一阀门或减压表冲出伤人。
- ③ 气瓶开启使用前, 应先检查接头连接处和管道是否漏气, 确认无误后方可继续使用。
- ④ 使用可燃性气瓶时, 更要防止漏气或将用过的气体排放于室内, 并保持实验室通风良好。
- ⑤ 使用氧气瓶时, 严禁氧气瓶接触油脂, 操作者的手、衣服和工具上也不得沾有油脂, 因为高压氧气与油脂相遇会引起燃烧。
- ⑥ 氧气瓶使用时发现漏气, 不可用麻、棉等物去堵漏, 以防燃烧引起事故。
- ⑦ 使用氢气瓶时, 导管处应加防止回火的装置。
- ⑧ 气瓶内气体不可全部用尽, 一般应留有不少于 0.05MPa 以上的残留压力, 并在气瓶上标有已用完的记号, 以防重新充气时发生危险。

三、使用化学药品的安全防护

1. 防毒

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。因此, 防毒的关键是要尽量杜绝和减少毒物进入人体。

- ① 实验前应了解所用试剂的毒性、性能和防护措施。
- ② 操作有毒性化学试剂应在通风橱内进行, 避免与皮肤直接接触。
- ③ 防止天然气或煤气管、灯漏气, 使用完一定要关好天然气或煤气阀。
- ④ 苯、四氯化碳、乙醚、硝基苯等的蒸气会引起中毒, 虽然它们都有特殊气味, 但久吸后会使人嗅觉减弱, 必须高度警惕。
- ⑤ 剧毒试剂应妥善保管并小心使用。
- ⑥ 严禁在实验室内喝水、吃东西。饮食用具不得带进实验室内, 以防毒物沾染, 离开实验室时要洗净双手。

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) 诱发将会引起爆炸。一些气体的爆炸极限见表 1-3。

表 1-3 与空气相混合的某些气体的爆炸极限 (20℃, 101325Pa)

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	74.2	4.0	乙酸	—	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			

实验时要尽量防止可燃性气体逸出, 保持室内通风良好, 不使它们形成爆炸的混合气。在操作大量可燃性气体时, 应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。

另外,有些试剂如乙炔银、过氧化物等受到震动或受热容易引起爆炸,使用时要特别小心;严禁将强氧化剂和强还原剂存放在一起;久藏的乙醚使用前应设法除去其中可能产生的过氧化物。在操作易发生爆炸的实验时,应有防爆措施。

3. 防火

物资燃烧需具备三个条件:可燃物资、氧气或氧化剂以及一定的温度。许多有机溶剂,如乙醚、丙酮、乙炔等非常容易燃烧,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,以免聚集引起火灾。实验室内不可过多存放这类试剂。

另外,有些物质如磷、金属钠及比表面积很大的金属粉末(如铁、铝等)易氧化自燃,在保存和使用时要特别小心。

实验室一旦发生火灾时不要惊慌,应根据情况选择不同的灭火设备进行灭火。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 相对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,应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,特别要防止溅入眼内。液氧、液氮等低温也会严重灼伤皮肤,使用时要小心。万一灼伤应及时治疗。

四、汞的安全使用

汞中毒分急性和慢性两种。急性中毒多为高价汞盐(如 HgCl_2) 入口所致, $0.1 \sim 0.3\text{g}$ 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 0.16Pa , 超过安全浓度 130 倍。所以使用汞时,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,防止汞滴散落到桌面或地面上。万一有汞洒落,要先用吸尿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。

第三节 实验的误差及实验数据处理

一、物理化学实验中的误差问题

实验动手能力不仅表现在能独立、顺利、快速地完成实验内容上,更重要的是表现在善于将实验结果值的误差控制在最小的范围内。要达到这一能力,除了要在预习中全面理解和熟悉与具体实验有关的原理及操作外,还须掌握具有普遍指导意义的误差理论知识。物理化学以测量物理量为基本内容,并对所测得数据加以合理的处理,得出某些重要的规律,从而研究体系的物理化学性质与化学反应间的关系。然而在物理量的实际测量中,无论是直接测量的量,还是间接测量的量(由直接测量的量通过公式计算而得

出的量),由于测量仪器、方法以及外界条件的影响等因素的限制,使得测量值与真值(或实验平均值)之间存在着一个差值,称之为测量误差。研究误差的目的,不是要消除它,因为这是不可能的;也不是使它小到不能再小,这不一定必要,因为这要花费大量的人力和物力。研究误差的目的:是在一定的条件下得到更接近于真实值的最佳测量结果;确定结果的不确定程度;根据预先所需结果,选择合理的实验仪器、实验条件和方法,以降低成本和缩短实验时间。因此我们除了认真仔细地做实验外,还要有正确表达实验结果的能力。这二者是同等重要的。仅报告结果,而不同时指出结果的不确定程度的实验是无价值的,所以我们要正确的误差概念。

1. 直接测量和间接测量

一些基本的物理化学量可以从仪表或器具中直接读出,例如温度、体积、重量等,由此得到的数值称为直接测量值。但多数物理化学实验的测量对象往往要利用直接测量值经过某种公式的运算才能得到其值,例如燃烧热、反应速率常数等,由此得到的数值称为间接测量值。

2. 误差的种类

根据误差的性质和来源,可将测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差。

(1) 系统误差(恒定误差) 系统误差是指在相同条件下,对某一物理量进行多次测量时,测量误差的绝对值和符号保持恒定(即恒偏大或恒偏小),或在条件改变时,按某一确定规律变化的误差。系统误差产生的原因有:

① 实验方法的理论根据有缺点,或实验条件控制不严格,或测量方法本身受到限制等。例如,根据理想气体状态方程测量某种物质蒸气的分子量时,由于实际气体对理想气体的偏差,若不用外推法,测量结果总较实际的分子量大。

② 仪器不准或不灵敏,仪器装置精度有限,试剂纯度不符合要求等。例如,温度计、移液管、滴定管的刻度不准确,天平砝码不准等。

③ 测量者的个人不良习惯。如观察视线常偏高(或常偏低),计时常常太早(或太迟)等。

系统误差决定了测量结果的准确度。通过校正仪器刻度、改进实验方法、提高试剂纯度、修正计算公式等方法可减少或消除系统误差。但有时很难确定系统误差的存在,往往是用几种不同的实验方法或改变实验条件,或者不同的实验者进行测量,以确定系统误差的存在,并设法减少或消除之。

(2) 偶然误差(随机误差) 在相同实验条件下,多次测量某一物理量时,每次测量的结果都会不同,它们围绕着某一数值无规则的变动。测量结果减去在实验相同条件下无限多次测量同一物理量所得结果平均值之差,称为偶然误差。误差绝对值时大时小,符号时正时负。产生偶然误差的原因可能有:

① 实验者对仪器最小分度值以下的估读,每次很难相同。

② 测量仪器的某些活动部件所指测量结果,每次很难相同,尤其是质量较差的电学仪器最为明显。

③ 影响测量结果的某些实验条件(如温度值),不可能在每次实验中控制得绝对不变。

偶然误差在测量时不可能消除,也无法估计,但是它服从统计规律,即它的大小和符号一般服从正态分布规律。若以偶然误差出现的次数 n 对偶然误差的数值 σ 作图,得对称曲线(图 1-1)。

由图 1-1 中曲线可见:① σ 愈小,分布曲线愈尖锐,也就是说偶然误差小的,出现的概

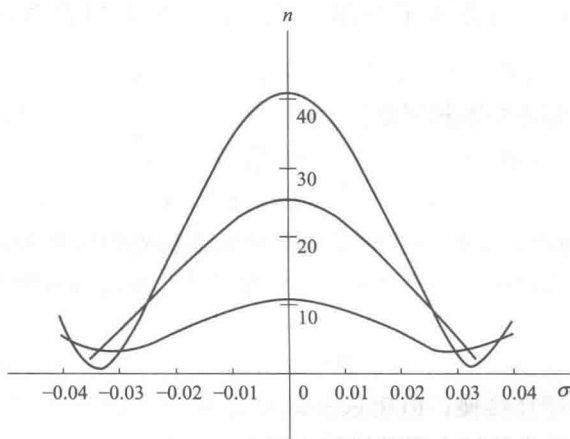


图 1-1 偶然误差正态分布曲线

率大。②分布曲线关于纵坐标呈轴对称，也就是说误差分布具有对称性，说明误差出现的绝对值相等，且正、负误差出现的概率相等。当测量次数 n 无限多时，偶然误差的算术平均值趋于零：

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

因此，为减少偶然误差，常常对被测物理量进行多次重复测量，以提高测量的精确度。

(3) 过失误差（粗差） 过失误差是实验者在实验过程中不应有的失误而引起的。如数据读错、记录错、计算出错，或实验条件失控而发生突然变化等，它无规律可循。只要实验者加强责任心、细心操作，这类误差是完全可以避免的。发现有此类误差产生，所得数据应予以剔除。

3. 测量的准确度和精确度

准确度是指测量结果的准确性，即测量值与真值符合的程度。真值一般是未知的，或不可知的。通常，真值是指用已消除系统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。测量值越接近真值，则准确度越高。

精确度（精密度）是指测量结果的可重现性及测量值有效数字的位数。重现性好，精密度高。值得注意的是，测量的准确度和精密度是有区别的，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。例如 A、B、C 三人，使用相同的试剂，在进行酸碱中和滴定时，用不同的酸式滴定管，分别测得三组数据，如图 1-2 所示。显然，C 的精密度高，但准确度差；B 的数据离散，精密度和准确度都不好；A 的精密度高，且接近真值，所以准确度也好。

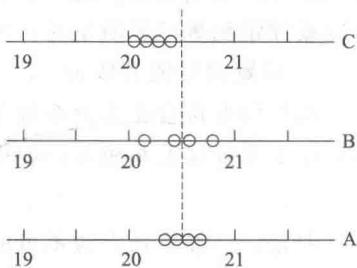


图 1-2 精密度与准确度关系

4. 误差的表示方法

误差一般可用以下三种方法表达。

(1) 平均误差

$$\delta = \frac{\sum |d_i|}{n} \quad (1-2)$$

式中, d_i 为测量值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 之差; n 为测量次数, 且 $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$, $i = 1, 2, \dots, n$ 。

(2) 标准误差 又称为均方根误差。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} \quad (1-3)$$

式中, $n-1$ 为自由度, 是指独立测定的次数减去在处理这些测量值所用外加关系条件的数目, 当测量次数 n 有限时, $\bar{x}$ 这个等式为外加条件, 所以自由度为 $n-1$ 。

(3) 偶然误差

$$P = 0.675\sigma \quad (1-4)$$

平均误差的优点是计算简便, 但用这种误差表示时, 可能会把质量不高的测量值掩盖住。标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差感觉比较灵敏, 因此它是表示精度的较好方法, 在近代科学中多采用标准误差。

为了表达测量的精度, 误差又分为绝对误差和相对误差两种表示方法。

(1) 绝对误差 它表示测量值与真值的接近程度, 即测量的准确度。

$$\text{绝对误差 } \delta_i = \text{测量值 } x_i - \text{真值 } x_{\text{真}} \quad (1-5)$$

$$\text{绝对偏差 } d_i = \text{测量值 } x_i - \text{平均值 } \bar{x} \quad (1-6)$$

式中, x_i 为第 i 次测量值, 如前所述 $x_{\text{真}}$ 是未知的, 习惯上以 $\bar{x}$ 作为 $x_{\text{真}}$, 因而误差和偏差也混用而不加以区别。因此, 绝对误差通常表示为 $\bar{x} \pm \delta$ 或 $\bar{x} \pm \sigma$, δ 和 σ 分别为平均误差和标准误差, 一般以一位数字 (最多两位) 表示。

(2) 相对误差 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

$$\text{① 平均相对误差} = \pm \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$\text{② 标准相对误差} = \pm \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%$$

绝对误差的单位与被测量的单位相同, 而相对误差是无量纲的。因此不同的物理量的相对误差可以互相比较。此外, 相对误差还与被测量的大小有关, 所以在比较各种被测量的精密度或评定测量结果质量时, 采用相对误差更合理些。

5. 可疑测量值的取舍

偶然误差符合正态分布规律, 即正、负误差具有对称性。所以, 只要测量次数足够多, 在消除了系统误差和粗差的前提下, 测量值的算术平均值趋近于真值:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = x_{\text{真}} \quad (1-7)$$

但是, 一般测量次数不可能有无限多次, 所以一般测量值的算术平均值也不等于真值。于是, 人们又常把测量值与算术平均值之差称为偏差, 常与误差混用。

下面介绍一种简易的判断方法。根据概率论, 测量结果的偏差大于 3σ 的概率只有 0.3%。因此根据小概率定理, 把这一数值称为极限误差。在无数多次测量中, 若有个别测量的误差超过 3σ 的, 则可以作为粗差舍弃。但若只有少数几次测量值, 概率论已不适用, 对此采用的方法是先略去可疑的测量值, 计算平均值和平均误差, 然后计算出可疑值与平均值的偏差 d , 如果 $d \geq 4\epsilon$, 则此可疑值可以舍去, 因为这种观测值存在的概率大约只有 0.1%。不过要注意的另一问题是, 舍弃的数值个数不能超出总数据数的 1/5, 而且不能舍弃那些有两个或两个以上相互一致的数据。