

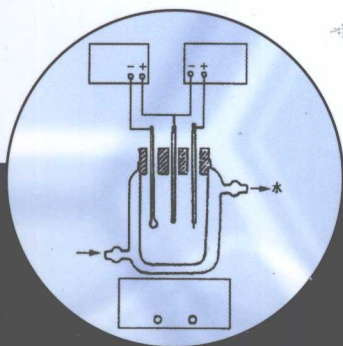
大学化学实验系列教材

基础化学实验

物理化学实验

华南师范大学化学实验教学中心 组织编写

何广平 南俊民 孙艳辉 等编著



化学工业出版社

本教材由作者根据长期教学实践,并吸收兄弟院校的有益经验编著而成。根据三段式教程模式将教材内容体系分为三个阶段,第一阶段是将基本训练和技术讲座相结合,使学生对物理化学实验的基本技术、测试原理和方法能够有较为全面的了解与掌握;第二阶段为基础实验,系统地涵盖了化学热力学、电化学、动力学、表面与胶体化学、结构化学等分支的21个实验供使用者选用,目的是通过基础实验的学习与训练使学生了解与掌握物理化学的实验原理与方法之间的联系与应用,适合于不同学校、不同层次的教学要求与使用;第三阶段为综合与设计性实验,所编写的14个综合设计性实验源于生产、社会实践与科学研究领域,注重实验方法与手段的更新与发展,并引入现代高新技术,力求反映物理化学新进展、新技术并与应用紧密结合,体现了基础性、应用性、综合性与可操作性。本实验教材在编写上体现了教学内容上的多样性与多层次性,既突出了对物理化学实验基本理论与技术的学习与训练,又注重引导学生了解与掌握物理化学的新进展、新技术与新应用,以及培养学生的实践能力、创新思维能力与初步进行科学研究的能力。

本教材适用于综合性大学和高等师范院校与化学有关专业的不同层次的物理化学教学使用,也可供科研人员使用与参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/何广平等编著. —北京:化学工业出版社, 2007.12

大学化学实验系列教材

ISBN 978-7-122-01635-5

I. 物… II. 何… III. 物理化学-化学实验-高等学校-教材 IV. 064-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第186921号

责任编辑:成荣霞

文字编辑:冯国庆

责任校对:郑捷

装帧设计:郑小红

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13¼ 字数364千字 2008年2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

《大学化学实验系列教材》编委会

主 任 陈红雨

副 主 任 汤又文

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

陈红雨 何广平 罗一帆 南俊民 钱扬义 孙艳辉

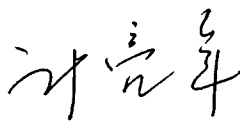
汤又文 吴建中 肖常磊 俞 英 章伟光

序

化学既是一门中心学科，又是一门实验科学，在多学科的融合、应用中不断发展，一切化学现象都是凭实验观察到的。因此，化学实验教学是化学学习过程中必不可少的组成部分，其目的除了验证化学原理、加深对基本理论的理解，以及掌握基本实验操作技能和实验方法、提高学生的动手能力外，还要激发创新意识、培养创新思维，使学生能够提出问题，并逐渐掌握分析问题和解决问题的方法、培养其创新实践能力。从一开始，学生就应该严格培养自己的实验操作训练，没有良好的操作训练，就无法得到正确的实验结果。目前高等教育培养过程中存在实践教学环节相对薄弱、学生动手能力不强的问题，推进化学实验教学改革、不断提高化学基础课实验教学水平，是保证新世纪化学和其它相关学科人才培养质量的关键环节之一。

近年来，华南师范大学化学与环境学院化学实验教学中心（广东省化学实验教学示范中心）在长期实验课程教学和改革的基础上，构建并实践了以基础化学实验（必修）、综合化学实验（必修）、中级化学实验（限制选修）和研究创新性实验（任意选修）组成的一体化、多层次、开放式实验教学体系，以便于学生掌握实验基本技能，培养从事实验的素质。一体化设计对实验课程统一规划、统一管理，并以化学一级学科为基础安排实验教学；多层次是指根据认知规律，化学实验教学内容分为基本实验，提高型实验（综合性、设计性、应用性等）和研究创新型实验3个循序渐进的层次；开放式实验为学生的自主性学习和个性化学习创造了有利条件。其中，基础化学实验必修课程包括了无机化学实验、分析化学实验、仪器分析实验、有机化学实验、物理化学实验等课程，提供了课内选做的设计性实验初步训练及小型综合性实验；中级化学实验属提高型实验，分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和高分子化学与物理实验五个模块，供不同兴趣的大三学生选修，为学生的毕业论文作前期准备；研究创新型实验任意选修课程为学有余力且愿意在大二参加科学研究训练的学生提供广阔的发展空间。科学研究的最终结论要以实验事实和测定结果为依据，这是培养高知高能化学创新人才的重要环节。

国内已有许多化学实验教材，各有特色。这套教材考虑了材料科学、环境科学、环境工程、生命科学、化学师范教育等专业对化学实验的不同要求，在实验教学体系和人才培养方式方面具有创新性和探索性，反映了作者实验教学改革实践的成果，对于实现新世纪高等教育的改革发展具有积极作用，值得向各类高校介绍推广。



2007年9月

前 言

本教材由我校（华南师范大学）化学与环境学院物理化学研究室从事物理化学实验教学同仁根据长期教学实践，并吸收兄弟院校的有益经验编著而成。

早期物理化学实验教学，多数是以验证物理化学基本理论为目的，随着物理化学研究方法的形成和发展，其教学目的也就扩展为以掌握物理化学实验技术和方法为主。近年来，随着科学技术的迅猛发展，特别是大量的现代仪器引进物理化学实验，使实验研究内容得以不断更新，实验研究方法也愈来愈向综合训练型和科学研究型发展。物理化学实验教学的目的已将各种能力的培养放在首位，即通过实验培养学生的实践能力、创新思维能力与初步进行科学研究的能力。本书在编排上根据三段式教程模式将内容体系分为三个阶段，第一阶段是基本训练和技术讲座相结合，使学生对物理化学实验的基本技术、测试原理和方法能够有较为全面的了解与掌握；第二阶段为基础实验，系统地涵盖了化学热力学、电化学、动力学、表面与胶体化学、结构化学等分支的 21 个实验供使用者选用，目的是通过基础实验的学习与训练使学生了解与掌握物理化学的实验原理与方法之间的联系与应用，适合于不同学校、不同层次的教学要求与使用；第三阶段为综合与设计性实验，所编写的 14 个综合设计性实验源于生产、社会实践与科学研究领域，注重实验方法与手段的更新与发展，并引入现代高新技术，力求反映物理化学新进展、新技术并与应用紧密结合，体现了基础性、应用性、综合性与可操作性。综合与设计性实验中打“*”实验均为本书编写者根据自身的科学研究所编写的原创性实验，并已用于物理化学实验课程的教学。

本实验教材在编写上体现了教学内容上的多样性与多层次，既突出了对物理化学实验基本理论与技术的学习与训练，又注重引导学生了解与掌握物理化学的新进展、新技术与应用，以及培养学生的实践能力、创新思维能力和初步进行科学研究的能力。在实验选题的编写上增加了“实验评注与拓展”、“实验提示”、“进一步讨论”等，有利于深化学生对实验的理解和认识，强化对实验原理、实验技能的理解和掌握并拓展相关知识。教材在实验内容与学时安排上具有可操作性，适用于综合性大学和高等师范院校与化学有关专业的不同层次的物理化学教学使用，也可供科研人员使用与参考。

本书编写组成员有：何广平（实验 3、实验 5、实验 6、实验 12、实验 15、* 实验 22、* 实验 23、* 实验 28），南俊民（第 1 章 1.1，第 2 章 2.4，* 实验 24），孙艳辉（第 1 章 1.2，实验 1、实验 2、实验 16、实验 17、* 实验 25），蔡跃鹏（第 2 章 2.3，实验 18、* 实验 29、* 实验 30），马国正与上海大学郑柯文（第 2 章 2.2、2.5，实验 19、* 实验 27、* 实验 32），左晓希（第 2 章 2.1，实验 4、实验 8、实验 11、* 实验 31），肖信（第 1 章 1.3，实验 13、实验 14、* 实验 26），李国良（实验 7、实验 9、实验 10），孙峰（* 实验 33、附录 I、附录 II），彭彬（实验 20、实验 21），许旋（* 实验 34，附录 III），徐志广（* 实验 35）。在编写中，编写人员参考了国内外兄弟院校的教材与专著，从中得到许多启发，在此深表谢意。

编写一本涉及物理化学基础研究领域的众多基本实验研究方法与应用教材，需要非常广博的知识和丰富的教学经验，虽然本教材在整个编写过程中几经修改，但由于编者水平有限，疏漏之处在所难免，希望使用者不吝指正。

编者

2008年1月于华南师范大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 物理化学实验的目的、要求与安全防护	1
1.1.1 物理化学实验的目的和要求	1
1.1.2 物理化学实验室安全知识	2
1.2 物理化学实验中的误差分析和数据处理方法	5
1.2.1 有关数据处理的基本概念	5
1.2.2 误差分析	8
1.2.3 实验数据处理	11
1.3 物理化学实验中的计算机数据处理技术	16
1.3.1 Excel 在物理化学实验中的应用	16
1.3.2 Origin 在物理化学实验中的应用	17
参考文献	18
第 2 章 基础知识与技术	19
2.1 温度的测量与控制	19
2.1.1 温度测量的基本依据	19
2.1.2 温标	19
2.1.3 温度计	20
2.1.4 温度控制	25
2.2 压力的测量与控制	27
2.2.1 常压的测量及仪器	27
2.2.2 真空系统	30
2.2.3 气体钢瓶及其使用	32
2.3 热化学测量技术	33
2.3.1 热分析测量技术及仪器	33
2.3.2 热化学测量技术	39
2.4 电化学实验技术及仪器	43
2.4.1 电导的测量及仪器	43
2.4.2 原电池电动势的测量及仪器	46
2.4.3 电镀、电解和电池技术	49
2.4.4 电化学其他常用配套设备与技术	50
2.5 光学测量技术	53
2.5.1 阿贝折射计	53
2.5.2 旋光仪	56
2.5.3 分光光度计	59
参考文献	63
第 3 章 基础实验	64
3.1 化学热力学	64
实验 1 凝固点降低法测定物质的相对分子质量	64
实验 2 燃烧热的测定	67

实验 3 溶解热测定	71
实验 4 双液系气-液平衡相图绘制	76
实验 5 二组分固-液相图的绘制	79
实验 6 三组分体系等温相图的绘制	82
实验 7 纯液体饱和蒸气压的测定——静态法	85
实验 8 液相反应平衡常数的测定	89
3.2 电化学	92
实验 9 原电池电动势的测定与应用	92
实验 10 银-氯化银电极的制备及热力学函数测定	96
实验 11 电势-pH 曲线的测定	99
实验 12 电导率的测定与应用	103
实验 13 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	106
实验 14 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	108
实验 15 丙酮碘化反应	111
实验 16 最大泡压法测定溶液的表面张力	114
实验 17 电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度	119
实验 18 电泳法测定 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的电动电位	122
实验 19 黏度法测定水溶性高聚物分子量	125
3.3 结构化学	131
实验 20 磁化率的测定	131
实验 21 稀溶液法测定偶极矩	134
参考文献	138
第 4 章 综合与设计型实验	140
* 实验 22 燃油添加剂的助燃消烟作用与燃油燃烧尾气成分的测定	140
* 实验 23 流动注射-分光光度法测定固-液吸附体系表观吸附速率常数	145
* 实验 24 洗涤剂的配制与表征	148
* 实验 25 铝的阳极氧化与表面着色	150
* 实验 26 掺氮 TiO_2 光催化剂的制备、结构表征与光催化性能研究	155
* 实验 27 牙膏流变曲线的绘制与流变性质的研究	157
* 实验 28 B-Z 振荡反应及有机还原糖对 B-Z 振荡反应影响	161
* 实验 29 量热装置的自组装与化学反应热效应的测定	165
* 实验 30 绿色催化酯化反应的动力学研究	167
* 实验 31 扣式镍氢电池的制备与性能表征	170
* 实验 32 ZSM-5 分子筛的合成及表征	174
* 实验 33 不同晶型纳米 MnO_2 在 KOH 水溶液中的电化学行为研究	178
* 实验 34 环境有机毒物的毒性预测	182
* 实验 35 药物结构与活性定量关系	186
参考文献	192
附录 I 法定计量单位	195
附录 II 物理化学实验常用数据表	197
附录 III HyperChem 软件的用法及计算范例	205

第1章 绪 论

1.1 物理化学实验的目的、要求与安全防护

物理化学实验课的教学方式和要求与其他实验课程相比是有所差别的,主要体现在大部分实验内容都需要借助仪器设备来完成,同时,在其他实验课程中得到训练的内容,也往往在该实验课中会直接得到应用。为此,作为进入实验室的第一步,必须明确的是:在其他实验课中反复强调的有关实验要求,以及药品、防火、操作等安全注意事项,同样在进行物理化学实验时要遵守,而针对物理化学实验课程自身特点的一些注意事项也要牢记在心,并在实验过程中自觉执行。

1.1.1 物理化学实验的目的和要求

1.1.1.1 实验目的

① 掌握物理化学实验课涉及到的基本实验方法和技术,学会操作常用的仪器设备,了解近代大中型仪器在物理化学实验中的应用,培养学生主动思考和动手的能力。

② 通过实验操作、现象观察和记录、数据处理等环节的教学活动,培养学生分析问题、解决问题的能力。

③ 加深对物理化学实验基本原理的理解,给学生提供理论联系实际以及把理论应用于实践的机会。

④ 培养学生实事求是的工作态度,以及严肃认真、一丝不苟、协作求实的科学作风。

1.1.1.2 基础实验要求

(1) 实验预习

进实验室之前,必须仔细阅读将要从事的实验内容及相关资料,明确本次实验中将采用的实验方法、仪器、实验条件、需要完成内容等,并在此基础上写出预习报告,包括实验目的、实验原理、简要操作步骤、实验注意事项、数据记录表等。进入实验室后,首先要核对仪器与药品看是否完好,发现问题及时向指导老师提出,然后对照仪器进一步预习,并接受教师的提问、讲解。在教师指导下做好实验准备工作。

(2) 实验操作

经指导老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,在实验过程中,培养自身借助仪器说明书操作仪器的能力,但一定要避免盲目或想当然地操作仪器。对于实验操作内容,通过预习应做到心中有数,严禁“抓中药”式的操作(看一下书,动一动手)。实验过程中要仔细观察实验现象,并做好实验记录,发现异常现象应仔细查明原因,或请指导教师帮助分析处理。实验结果必须经教师检查,数据不合格的应重做,直至获得满意结果。要养成良好的随时记录的习惯,即根据实验的完成情况,把主要操作过程和原始数据详细、准确、实事求是地记录在实验记录纸上。数据记录尽量采用表格形式,做到整洁、清楚,不准出现随意涂改现象,如出现记录错误的情况,需在错误记录处标明原因,然后给出正确内容即可。实验完毕后,应清洗、核对仪器,经指导教师同意后,方可离开实验室。

(3) 实验报告

学生应在规定时间内独立完成实验报告,并及时送指导老师批阅。实验报告的内容包括实验目的、简明原理、简单操作步骤及流程图、原始数据、数据处理、结果讨论和思考题等。数据处理应有处理步骤,而不是只列出处理结果。结果讨论应包括:对实验现象的分析解释、对实验结果误差的定性分析或定量计算、实验心得体会以及对实验的改进意见、参考文献等。结果讨论是实验报告中的重要一项,可以锻炼学生分析问题的能力。

1.1.1.3 综合与设计型实验要求

综合与设计型实验不是基础实验的重复,而是基础实验的提高和深化。它是在教师的指导下,学生选择实验课题,应用已经学过的物理化学实验原理、方法和技术,在查阅文献资料的基础上独立设计实验方案,然后选择合理的仪器与设备,组装实验装置,并进行独立的实验操作得出结论,最后以科学论文的形式写出实验报告。由于在设计思路、测量原理和方法上,物理化学实验与科学研究之间有许多相似性,因而对学生进行综合与设计型实验的训练,可以较全面地提高学生的实验技能和综合素质,对于初步培养其科学研究能力是非常重要的。

(1) 综合与设计实验的程序

① 选题 在教材提供的综合与设计型实验题目中选择自己感兴趣的课题,或者经指导教师同意后自己确定实验题目。

② 查阅文献 查阅包括实验原理、实验方法、仪器装置等方面的文献资料,对不同方法进行对比、综合、归纳等。

③ 实验方案 基于实验要求和资料查阅情况,制定实验方案,并在实验开始前进行可行性论证,请老师和同学提出存在的问题;优化实验方案。

④ 实验准备 提前到实验室进行实验仪器、药品等准备工作。

⑤ 实验实施 实验过程中注意随时观察实验现象,并做好记录,找出实验各主要影响因素并得出结论,反复进行实验直到得到合理的结果。

⑥ 数据处理 综合实验数据和现象,对所得到的结果进行处理,并进行数据误差分析,按论文的形式写出实验报告并进行交流讨论。

(2) 资料收集及实验要求

所查文献资料要包括中文和外文文献。查阅文献时,可以直接登陆学校图书馆的中文和英文期刊数据库、学位论文数据库,也可到学校图书馆查阅相关的实验参考书和手册,并得到自己需要的资料。

学生必须自己设计实验、组合仪器并完成实验,以培养综合运用各种仪器设备的技能,并提高其运用所学知识解决实际问题的能力。

1.1.2 物理化学实验室安全知识

在化学实验室里,安全是非常重要的,应永远被放在第一位考虑。也正因为如此,在实验室启用的时候,有关用电、防火、防意外伤害等都制定有严格的规章制度和应急处理措施,这些内容在其他化学实验课中均会反复地介绍和强调。在此,还要进一步强调指出,要求同学们首先能够严格遵守这些规章制度,同时,如果在实验过程中出现意外也不要慌张,应立即采用预先制定的应急方法解决面临的问题。下面主要结合物理化学实验的特点,重点介绍一些安全常识、用电常识以及使用化学药品时的安全防护知识等。

1.1.2.1 安全意识

有意识地注意安全问题并在出现意外时能够妥善处置,是避免和解决安全问题的首要条件。这里面包含三层意思:

① 在进入实验室前,对通用的用水、电、火、化学药品等实验室安全要求以及正确的操作方式都非常熟悉,并能够在实验过程中得到很好的贯彻;

② 进入实验室时,要弄清楚安全逃生路线,水电控制开关、消防器材、应急处理装置和物品的放置位置等,这些非常重要;

③ 在实验开始前的实验预习阶段,就对实验过程中可能出现的问题做好应急处理方案,在实验过程中依照安全操作要求完成自己的实验。

1.1.2.2 安全用电常识

物理化学实验课中使用的电器较多,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。表 1-1 给出了人体在通过不同电流强度的 50Hz 交流电时产生的反应情况。为了保障人身安全,一定要做到安全用电。通常情况下,安全用电主要涉及实验过程中的防触电、防短路和火灾、仪器的安全用电等。

表 1-1 不同电流强度时通过人体产生反应

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

(1) 防止触电

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。实验时,应先确认电路连接完好再接通电源,并做到不要用潮湿的手接触电器;修理或安装电器时,应先切断电源。实验结束后,应先切断电源再拆线路。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。如有人触电,首先应迅速切断电源,然后再进行抢救。

(2) 防止发生短路及火灾

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。特别是一些仪器中的继电器、电接触点、开关电闸等,在工作时往往会因接触不良等原因易产生火花,如室内若有氢气、煤气等易燃易爆气体,则要特别小心。如在实验过程中不慎电器发生起火,处理措施应为首先切断电源,然后用沙或二氧化碳、四氯化碳等灭火器灭火,禁止用水或泡沫灭火器灭火。实验过程中,要避免把电线、电器淋水或浸在导电液体中。连接电路时,要保证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) 电器和仪表的安全使用

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,是三相电还是单相电,以及电压的大小(如 380V、220V、6V)等。同时,要弄清楚电器的功率是否符合要求及直流电器仪表的正、负电极。仪表量程应大于待测量,在待测量大小不明时,应从最大量程开始测量。实验前要检查连接是否正确,经教师检查同意后方可接通电源。在使用过程中如发现异常,如不正常声响、局部温度升高或嗅到焦味,应立即切断电源,并报告教师进行检查。

1.1.2.3 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。使用有挥发性的化学药品时,应在通风橱内进行操作,并戴防护手套以避免与皮肤接触。剧毒药品使用后,试剂瓶应放回原处,产生的废物应放专门的回收容器中并妥善保管。不准在实验室内喝水和吃东西,离开实验室时要洗净双手。

(2) 防爆

可燃气体与空气混合物的比例处于爆炸极限时,如受到热源(如电火花)诱发将会发生

爆炸。使用这些气体时,要避免气体逸出,并保持室内通风良好。如实验需要使用大量可燃气体时,实验场所要严禁使用明火和可能产生火花的电器,并防止其他物品撞击产生火花。一些气体与空气混合后的爆炸极限见表 1-2。

表 1-2 某些气体与空气混合后的爆炸极限

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	氮	27.0	15.5
丙酮	12.8	2.6			

有些物品如乙炔、过氧化物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。久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物。进行易发生爆炸的实验,应有防爆措施。

(3) 防火

许多有机溶剂如乙醚、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,以免聚集引起火灾。实验室内不可存放过多这类物质。此外,有些物质,如磷、金属钠以及表面积很大的金属粉末(如铁、铝)等,在保存和使用时很容易氧化自燃,一定要特别小心。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、铝粉以及电石、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,应采用泡沫灭火器;
- ③ 有灼烧金属或熔融物的地方着火,应采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,特别要防止溅入眼内。液氧、液氨、液氮等低温也会严重灼伤皮肤,使用时需戴防护用具,万一灼伤应及时给予治疗。

1.1.2.4 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,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 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$,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 贮汞的仪器要用厚壁玻璃器皿或瓷器,在汞面上加一层水,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;若手上有伤口,切勿接触汞。

1.1.2.5 X 射线的防护

X 射线被人体组织吸收后,对健康产生危害。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。轻的可造成局部组织灼伤,重的造成白细胞数量减少,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,尤其是直接照射。因此X射线管窗口附近要用铅皮(厚度在1mm以上)挡好,使X射线尽量限制在一个局部范围内,在进行操作(尤其是对光)时,应戴上防护用具(特别是带铅玻璃眼镜)。暂时不工作时,应关好窗口。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。

1.1.2.6 实验废物的处理

剧毒废物要放入专门的容器中以进行专门处理,其他常见的固态和液态废物应分类放入专门的盛放废物的容器中。在实验过程中,禁止把产生的废物随意放置,倾倒到水池中或垃圾桶中。

1.2 物理化学实验中的误差分析和数据处理方法

物理化学实验是研究物质的物理性质以及这些物理性质与其化学反应间关系的一门实验科学,并以借助物理量的测试为基本内容。在实验研究工作中,一方面要拟定实验方案,根据具体情况选择一定精度的仪器和适当的方法进行测量;另一方面必须将测得的数据加以整理归纳、科学地分析,寻求被研究体系变量间的关系规律。但由于仪器和人为主观因素的限制,实验测得的数据只能达到一定程度的准确性。因此,在着手实验之前了解测量所能达到的准确度,以及在实验之后合理地进行数据处理对任何实验研究都是必需的环节,且具有非常重要的科学意义。合理的误差分析与数据处理能够指导人们选择最佳的实验方法、选用最适合的仪器及量程,得出测量的有利条件。

1.2.1 有关数据处理的基本概念

1.2.1.1 真值和平均值

真值即真实值,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。

理论真值:也称绝对真值,如平面三角形三内角之和恒为 180° ;纯水的三相点温度为273.16K。

规定真值:国际上公认的某些基准量值,如热力学温标“K”规定为纯水三相点热力学温度的 $1/273.16$ 。

相对真值:计量器具按精度不同分为若干等级,上一等级的指示值即为下一等级的真值,此真值称为相对真值。

物理化学实验中,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,真值是无法测得的。一般情况下,采用文献值作为真值,此值通常是经过多人多次多种手段重复实验得到的平均值。

测量次数无限多时,根据正负误差出现的概率相等的误差分布定律,在不存在系统误差的情况下,它们的平均值极为接近真值。故在实验科学中真值的定义为无限多次观测值的平均值。

但实际测定的次数总是有限的,由有限次数求出的平均值,只能近似地接近于真值,可称此平均值为最佳值(或可靠值)。

常用的平均值有下面几种。

设 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 为各次的测量值, n 代表测量次数。

(1) 算术平均值

这种平均值最常用。

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

(2) 均方根平均值

$$\bar{x}_{\text{均方}} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n}} \quad (1-2)$$

(3) 几何平均值

$$\bar{x}_{\text{几何}} = \sqrt[n]{x_1 x_2 \dots x_n} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i} \quad (1-3)$$

(4) 加权平均值

对平均值的贡献不是同等的, 而是看份额的多少。

$$\bar{x}_{\text{加权}} = \frac{w_1 x_1 + w_2 x_2 + \dots + w_n x_n}{w_1 + w_2 + \dots + w_n} = \frac{\sum w_i x_i}{\sum w_i} \quad (1-4)$$

例: 测空气 (21% 氧气, 78% 氮气, 1% 氩气) 的平均分子量。

$$\bar{M} = \frac{21 \times 32 + 78 \times 28 + 1 \times 39}{100} = 29$$

1.2.1.2 误差的产生

一切实际测量, 由于仪器不准、方法不完善及各种因素影响, 使测量值与真值之间存在一个差值, 称为测量误差: $\Delta = |\text{测量值} - \text{真值}|$ 。

由于经过运算等的传递, 会引起间接测量的量产生误差, 此谓误差传递。物理化学实验中, 往往有很多量的测定, 由于误差传递, 最后导致所需结果产生一定误差。可以通过计算, 寻找某一量的测量误差对最终结果的误差的影响。以下介绍几个关于误差的概念。

(1) 系统误差

系统误差是由某些固定不变的因素引起的, 这些因素影响的结果永远朝一个方向偏移, 其大小及符号在同一组实验测量中完全相同。当实验条件一经确定, 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。误差随实验条件的改变按一定规律变化。因此系统误差的大小直接关系到测量结果的准确度。

产生系统误差的原因有以下几方面:

① 测量仪器 如仪器设计上的缺点、刻度不准、仪表未进行校正或标准表本身存在偏差、安装不正确等;

② 环境因素 如外界温度、湿度、压力等引起的误差;

③ 测量方法 如近似的测量方法或近似的计算公式等引起的误差;

④ 测量人员的习惯或动态测量时的滞后现象等, 如读数偏高或偏低所引起的误差。

针对以上具体情况, 分别改进仪器和实验装置, 以及提高测试技能, 对系统误差予以解决。

(2) 随机误差

随机误差是由某些不易控制的因素造成的, 如最小分度后的估计值, 每次都不可能一样。随机误差直接影响测量的精密度。

在相同条件下做多次测量，其误差数值是不确定的，时大时小，时正时负，没有确定的规律，这类误差称为随机误差或偶然误差。这类误差产生原因不明，因而无法控制和补偿。

若对某一量值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表示。横坐标为多次测量的标准误差 σ （均方根误差），纵坐标为各随机误差出现的次数 N ，即测定值的概率密度。见图 1-1。

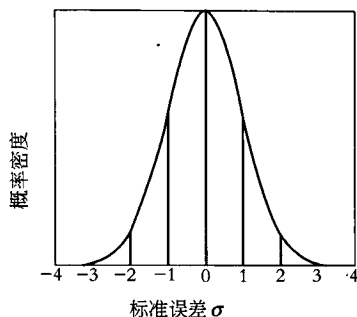


图 1-1 误差的分布规律

正态分布具有以下特点：

- ① 正态分布曲线对称，以平均值为中心；
- ② 当 x 为平均值时，曲线处于最高点；当 x 向左右偏离时，曲线逐渐降低，整个曲线呈中间高、两边低的形状；
- ③ 总测量曲线与横坐标轴所围成的面积等于 1 个单位面积。

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

过失误差是一种与实际事实明显不符的误差，过失误差明显地歪曲试验结果。误差值可能很大，且无一定的规律。

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。过失误差在实验中是不允许发生，并能完全避免的。

存在过失误差的观测值在实验数据整理时应该剔除。最好的实验结果应该仅含偶然误差。

在一组条件完全相同的重复试验中，个别的测量值可能会出现异常。如测量值过大或过小，这些过大或过小的测量数据是不正常的，或称为可疑的。对于这些可疑数据应该用数理统计的方法判别其真伪，并决定取舍。绝不能任意舍弃不合心意的数据。

当试验次数较多时，可简单地用 3 倍标准偏差 (3σ) 作为确定可疑数据取舍的标准。当某一测量数据 (x_i) 与其测量结果的算术平均值 ($\bar{x}$) 之差大于 3 倍标准偏差时，用公式表示为：

$$|x_i - \bar{x}| > 3\sigma \quad (1-5)$$

则该测量数据应舍弃。

取 3σ 的理由是：根据随机变量的正态分布规律，在多次试验中，测量值落在 $x - 3\sigma$ 与 $x + 3\sigma$ 之间的概率为 99.73%，出现在此范围之外的概率仅为 0.27%，也就是在近 400 次试验中才能遇到一次，这种事件为小概率事件，出现的可能性很小，几乎是不可能。因而在实际试验中，一旦出现，就认为该测量数据是不可靠的，应将其舍弃。

另外，可疑数据的舍弃原则还有拉伊达发、肖维勒准则等，可参见其他文献。

1.2.1.3 精密度和准确度

测量的质量和水平可以用误差概念来描述，也可以用准确度来描述。为了指明误差来源和性质，可分为精密度和准确度。

精密度：在测量中所测得的数值重现性的程度。它可以反映随机误差的影响程度，随机误差小，则精密度高。

准确度：测量值与真值之间的符合程度。它反映了测量中所有系统误差和随机误差的综合。

图 1-2 形象地给出了精密度和准确度的示意图。

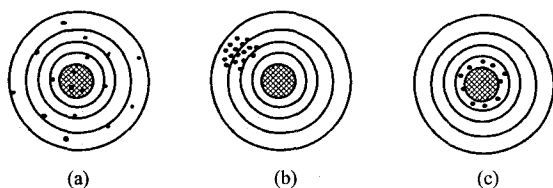


图 1-2 精密度和准确度

图 1-2(a) 的系统误差小, 随机误差大, 精密度、准确度都不好;

图 1-2(b) 说明系统误差大, 随机误差小, 精密度很好, 但准确度不好;

图 1-2(c) 系统误差和随机误差都很小, 精密度和准确度都很好。

作为实验结果, 当然希望是高精度、高准确度的。但在真值无法知道的情况下,

如何表示试验的精确度和准确度呢? 为此, 引入几个表示误差的概念。

1.2.1.4 误差的分类

根据误差表示方法的不同, 有绝对误差和相对误差。

(1) 绝对误差

绝对误差是指实测值与真值之差, 即

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

对于多次测量的结果, 使用平均误差的概念:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{n} \quad (1-6)$$

绝对误差能表示测量的数值是偏大还是偏小以及偏离程度, 但不能确切地表示测量所达到的准确程度。

(2) 相对误差

相对误差是指绝对误差与被测真值 (或实际值) 的比值:

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$$

同样对于多次测量, 使用相对平均偏差的概念:

$$d = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (1-7)$$

相对误差不仅表示测量的绝对误差, 而且能反映出测量时所达到的精度。

(3) 标准误差

用数理统计方法处理实验数据时, 常用标准误差 (均方根误差) 来衡量精密度, 标准误差 σ 为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (1-8)$$

1.2.2 误差分析

在物理化学实验数据测定工作中, 绝大多数是要对几个物理量进行测量, 代入某种函数关系式, 然后进行运算才能得到结果, 这称为间接测量。在间接测量中, 每个直接测量值的准确度都会影响最后结果的准确性, 这种影响称为误差传递。

通过误差传递分析, 可以查明直接测量的误差对结果的影响情况, 从而找出误差的主要来源, 以便于选择适当的实验方法, 合理配置仪器, 寻求测量的有利条件。

1.2.2.1 误差传递

(1) 平均误差与相对平均误差的传递

设有物理量 N ，由直接测量值： $x, y, \dots, u_n$ 决定：

$$N = f(x, y, \dots, u_n)$$

已知直接测量值的平均误差分别为： $\Delta x, \Delta y, \dots, \Delta u_n$ ，那么 ΔN 可通过式(1-9)求得。将 $N = f(x, y, \dots, u_n)$ 微分。

$$dN = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y, z, \dots, u} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x, z, \dots, u} dy + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial u} \right)_{x, y, z, \dots} du \quad (1-9)$$

用各自变量的平均误差 $\Delta x, \Delta y$ 代替 dx, dy ，并考虑最不利的情况下，直接测量的误差不能抵消，从而引起误差的累积，故取绝对值。式(1-9)变为

$$\Delta N = \left| \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y, z, \dots, u} \right| |\Delta x| + \left| \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x, z, \dots, u} \right| |\Delta y| + \dots + \left| \left(\frac{\partial f}{\partial u} \right)_{x, y, z, \dots} \right| |\Delta u| \quad (1-10)$$

此式即为间接量 N 的平均误差。具体公式可根据具体函数式的微分得到。详见表 1-3。与 $N = f(x, y, \dots, u_n)$ 相除，得

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

即为间接量 N 的相对误差。运用式(1-11)可以讨论直接测量值与不同函数关系式的结果，并进行误差传递的计算。

① 加、减法： $N = u_1 \pm u_2 \pm u_3 \pm \dots$ ，其相对平均误差为：

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{|\Delta u_1| + |\Delta u_2| + |\Delta u_3| + \dots}{u_1 \pm u_2 \pm u_3 \dots} \quad (1-12)$$

② 乘、除法： $N = u_1 u_2$ 或 $N = u_1 / u_2$ ，其相对平均误差为：

$$\frac{\Delta N}{N} = \left| \frac{\Delta u_1}{u_1} \right| + \left| \frac{\Delta u_2}{u_2} \right| \quad (1-13)$$

③ 乘方、开方： $N = u^n$

$$\frac{\Delta N}{N} = n \left| \frac{\Delta u}{u} \right| \quad (1-14)$$

(2) 间接测量结果的标准误差估计

设函数为 $u = f(\alpha, \beta, \dots)$ ，式中 α, β 的标准误差分别是 $\sigma_\alpha, \sigma_\beta, \dots$ ，则 u 的标准误差应为：

$$\sigma_u = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial \alpha} \right)^2 \sigma_\alpha^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial \beta} \right)^2 \sigma_\beta^2 + \dots \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-15)$$

部分函数的标准误差列于 1-3 表中。

表 1-3 部分常见函数的误差传递计算公式

函数关系	平均误差	相对平均误差	绝对标准误差	相对标准误差
$U = x \pm y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \left(\frac{ dx + dy }{x \pm y} \right)$	$\pm \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$	$\pm \frac{1}{ x \pm y } \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$
$U = xy$	$\pm (x dy + y dx)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y} \right)$	$\pm \sqrt{y^2 \sigma_x^2 + x^2 \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$U = x/y$	$\pm \left(\frac{y dx + x dy }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y} \right)$	$\pm \frac{1}{y} \sqrt{\sigma_x^2 + \frac{x^2}{y^2} \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$U = x^n$	$\pm (nx^{n-1} dx)$	$\pm \left(n \frac{dx}{x} \right)$	$\pm (nx^{n-1} \sigma_x)$	$\pm \frac{n}{x} \sigma_x$
$U = \ln x$	$\pm \left(\frac{dx}{x} \right)$	$\pm \left(\frac{dx}{x \ln x} \right)$	$\pm \frac{\sigma_x}{x}$	$\pm \frac{\sigma_x}{x \ln x}$