

高等学校教材



物理化学实验

唐林 孟阿兰 刘红天 编



WULI
HUAXUE
SHIYAN



化学工业出版社

-33
30

064-33
1-30

高等学校教材

物理化学实验

唐 林 孟阿兰 刘红天 编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书主要包括：绪论，简单介绍了物理化学实验的基本知识及数据处理等内容；实验部分，共编写了 26 个基础实验和 6 个综合（设计）性实验；基本实验技术部分，系统地介绍了物理化学实验基本测试方法和技术等内容。此外，还收录了大量必要的物理化学实验数据。

本书在内容安排上适应当前教学改革的需要，既有传统的实验，也有反映现代物理化学的新进展、新技术及与应用密切结合的实验，体现了基础性、应用性和综合性等特点。

本书可作为高等院校化学、化工、应化、轻工、生化、环境、能源等专业的教材，也可作为有关专业技术人员参考书。

图书在版编目（CIP）数据

物理化学实验/唐林，孟阿兰，刘红天编. —北京：
化学工业出版社，2008.1
高等学校教材
ISBN 978-7-122-01865-6

I. 物… II. ①唐…②孟…③刘… 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（2008）第 003135 号

责任编辑：杨 菁 宋林青

文字编辑：李姿娇

责任校对：徐贞珍

装帧设计：

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：北京市白帆印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 13¼ 字数 326 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：24.00 元

版权所有 违者必究

前 言

近年来,随着教学改革的深入和发展,物理化学实验在教学内容、教学方法及教学设备等方面均有了很大的发展和变化。为此我们本着与近年来实验教学改革成果相结合的原则编写了本书。全书在内容安排上由浅入深、由易到难,既有传统的实验,也有反映现代物理化学的新进展、新技术及与应用密切结合的实验,体现了基础性、应用性和综合性等特点,具体表现在以下几个方面:

一、在全书总体内容安排上,适应当前教学改革的需要。全书主要内容包括三大部分,其中绪论(第一章)介绍了物理化学实验的基本知识及数据处理等内容,使学生对物理化学实验的特点和方法有较全面、系统的了解;实验部分(第二章)编写了26个基础实验和6个综合(设计)性实验,注重经典实验与现代实验技术的结合;基本实验技术部分(第三章)系统地介绍了物理化学实验基本知识、基本测试方法和技术等内容,使学生对物理化学实验的特点、测试原理和方法有较全面、系统的了解。另外,为了使便于查阅有关实验的资料,在本书的最后还编写了内容丰富的数据表,收集了大量的物理化学基本数据。

二、在教材的具体内容上,充分反映了当代科学技术的发展。安排了多个利用计算机控制或进行数据处理的实验,使计算机技术在物理化学实验中获得充分的应用,使学生尽可能地掌握现代的方法和实验技术。

三、改革教学方法,培养学生的独立思考及动手能力。在第二章编写了6个综合(设计)性实验。这部分实验内容新颖,将教师的先进科研成果引入到教学中。在编写这部分内容时,只列出实验题目、实验目的、实验原理及使用仪器,学生在查阅文献的基础上写出实验的实施方案,然后在教师指导下完成实验。

参加本书编写工作的人员有:唐林(第一章,第二章实验八、十五、十六、十九、二十、二十一、二十五、二十六,第三章及附录)、孟阿兰(第二章实验五、六、七、十、十一、十四、三十二)、刘红天(第二章实验十二、十三、二十二、二十三、二十四、二十七、二十八)、杨晓燕(第二章实验一、九、十七、十八)、王洪林(第二章实验二、四)、全贞兰(第二章实验三十、三十一)、徐桂云(实验二十九)和温会玲(实验三)。

唐林、刘红天、杨晓燕、孟阿兰共同完成了书稿的校对工作,全书由唐林统稿。

在本书的编写过程中,王洪林、温会玲、徐桂云等老师做了大量的基础实验,为本书的编写提供了可靠的数据,在此向各位老师表示衷心的感谢。

作为山东省精品课程,青岛科技大学的物理化学课程一直受到山东省教育厅和青岛科技大学各级领导的指导和关怀,在本书的编写过程中,学校各级领导及相关部门给予了大力支持,在此深表感谢。

限于编者水平,书中难免存在疏漏,恳请读者批评指正。

编者

2007年10月于青岛

目 录

第一章 绪论	1
第一节 物理化学实验的目的、要求和注意事项	1
一、实验目的	1
二、实验要求	1
三、注意事项	3
第二节 物理化学实验室安全知识	3
一、安全用电常识	3
二、使用化学药品的安全防护	4
三、汞的安全使用	5
四、X射线的防护	6
第三节 物理化学实验中的误差及数据的表达	6
一、误差的分类	6
二、误差的表达方法	7
三、偶然误差的统计规律和可疑值的舍弃	7
四、误差传递——间接测量结果的误差计算	8
五、有效数字	10
六、数据处理	11
第四节 计算机在数据处理中的应用	14
一、Origin 作图	14
二、Excel 作图	15
参考文献	16
第二章 实验部分	17
基础实验	17
实验一 溶解焓的测定	17
实验二 燃烧焓的测定	20
实验三 液体饱和蒸气压的测定	25
实验四 偏摩尔体积的测定	27
实验五 完全互溶双液系统相图的绘制	32
实验六 三组分系统相图的绘制	35
实验七 Sn-Bi 二组分固-液相图的绘制	38
实验八 弱电解质溶液电离平衡常数的测定	41
实验九 电动势的测定	44
实验十 分解电压和超电势的测定	48
实验十一 极化曲线的测定	51
实验十二 液体黏度的测定	54

实验十三	黏度法测定高聚物的分子量	57
实验十四	凝固点降低法测定摩尔质量	61
实验十五	溶液表面张力的测定	64
实验十六	微电泳法测定蒙脱土的动电势	69
实验十七	蔗糖水解反应速率常数的测定	74
实验十八	过氧化氢催化分解反应速率常数的测定	78
实验十九	二级反应速率常数的测定	81
实验二十	“碘钟”反应的动力学应用	86
实验二十一	丙酮碘化反应的速率常数及活化能的测定	88
实验二十二	BZ 化学振荡反应	92
实验二十三	差热-热重分析	98
实验二十四	溶液吸附法测定固体比表面积	101
实验二十五	磁化率的测定	103
实验二十六	偶极矩的测定	107
参考文献		112
综合(设计)性实验		114
实验二十七	正负离子表面活性剂混合体系双水相性质的测定	114
实验二十八	表面活性剂溶液临界胶束浓度的测定	117
实验二十九	H_2O_2 分解催化剂的制备及其性能比较	119
实验三十	铁在酸性溶液中的阳极溶解与钝化过程	121
实验三十一	极化曲线法测定自组装膜对金属基底的缓蚀效率	124
实验三十二	电还原草酸制备乙醛酸	127

第三章 基本实验技术 129

第一节	温度的测量与控制	129
一、温标		129
二、温度计		130
三、温度控制		138
第二节	压力及流量的测量	143
一、压力的测量及仪器		143
二、流量的测量及仪器		151
第三节	热分析测量技术及仪器	153
一、差热分析法(DTA)		154
二、差示扫描量热法(DSC)		157
三、热重分析法(TG)		160
四、综合热分析仪		162
第四节	电化学测量技术及仪器	162
一、电导的测量及仪器		162
二、原电池电动势的测量及仪器		168
三、溶液 pH 的测量及仪器		173
四、恒电位仪和恒电流仪的工作原理		174
第五节	光学测量技术及仪器	177
一、阿贝折射仪		177

二、旋光仪	180
三、分光光度计	185
参考文献	189
附录 常用数据表	190
表 1 国际单位制	190
表 2 一些物理和化学的基本常数 (1986 年国际推荐制)	191
表 3 单位换算表	191
表 4 乙醇水溶液的混合体积与浓度的关系	192
表 5 不同温度下水的蒸气压	192
表 6 有机化合物的蒸气压	193
表 7 水的密度	194
表 8 25℃下某些液体的折射率	194
表 9 常用溶剂的凝固点及凝固点下降常数	194
表 10 有机化合物的密度	195
表 11 金属混合物的熔点	195
表 12 水在不同温度下的折射率、黏度和介电常数	195
表 13 不同温度下水的表面张力	196
表 14 无机化合物的脱水温度	196
表 15 常压下共沸物的沸点和组成	196
表 16 无机化合物的标准溶解热	197
表 17 不同温度下 KCl 在水中的溶解焓	197
表 18 18~25℃下难溶化合物的溶度积	197
表 19 有机化合物的标准摩尔燃烧焓	197
表 20 18℃下水溶液中阴离子的迁移数	198
表 21 不同温度下 HCl 水溶液中阳离子的迁移数 (t_+)	198
表 22 均相热反应的速率常数	198
表 23 醋酸标准电离平衡常数	198
表 24 KCl 溶液的电导率	199
表 25 几种胶体的 ζ 电位	199
表 26 高聚物溶剂体系的 $[\eta]$ -M 关系式	199
表 27 无限稀释离子的摩尔电导率和温度系数	200
表 28 25℃下标准电极电位及温度系数	200
表 29 25℃下一些强电解质的活度系数	201
表 30 25℃下 HCl 水溶液的摩尔电导率和电导率与浓度的关系	201
表 31 25℃下 HCl 水溶液的电极电势与浓度的关系	201
表 32 几种化合物的磁化率	201
表 33 20℃时乙醇水溶液的密度与折射率	202
表 34 铂铑-铂 (分度号 LB-3) 热电偶毫伏值与温度换算	202
表 35 镍铬-镍硅 (分度号 EU-2) 热电偶毫伏值与温度换算	203
表 36 液体的分子偶极矩 μ 、介电常数 ϵ 与极化度 P_∞ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	203

第一章 绪 论

第一节 物理化学实验的目的、要求和注意事项

一、实验目的

- (1) 学习运用现代分析测试手段和物理化学方法研究物质组成、结构和性能的基本实验原理、方法和技能。
- (2) 学会常用仪器的操作；了解近代大中型仪器在物理化学实验中的应用；培养学生的动手能力。
- (3) 通过实验操作、现象观察和数据处理，锻炼学生分析问题、解决问题的能力。
- (4) 加深对物理化学基本原理的理解，给学生提供理论联系实际和理论应用于实践的机会。
- (5) 培养学生勤于思考、求真、求实、勤俭节约的优良品德和严谨的科学态度。

二、实验要求

(一) 基础实验

1. 实验预习

- (1) 进实验室之前必须仔细阅读实验内容及基本实验技术部分的相关资料，明确本次实验中采用的实验方法及仪器、实验条件和测定的物理量等。
- (2) 用自己的语言写出预习报告，切忌照抄书本。
- (3) 预习报告的内容包括实验名称、实验目的、实验原理、简要操作步骤、实验注意事项及数据记录表等。
- (4) 进入实验室后首先要检查仪器是否完好，核对药品是否齐全，发现问题及时向指导教师提出，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. 实验操作及注意事项

- (1) 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，严禁看一下书，动一动手。
- (2) 实验过程中要仔细观察实验现象，发现异常现象应仔细查明原因，或请教指导教师帮助分析处理。
- (3) 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。实验完毕后，应清洗并核对仪器，经指导教师同意后，方可离开实验室。

3. 实验记录

- (1) 完整记录实验条件。实验的结果与实验条件紧密相关，实验条件是分析实验中所出

现问题和误差大小的重要依据。实验条件一般包括环境条件（室温、大气压和湿度等）、操作条件（温度、压力、流量、速率等）、药品规格（名称、来源、纯度、浓度等）和仪器条件（名称、型号与精度等）。

(2) 客观、正确地记录实验结果。如实、准确完整地记录实验现象和数据，必须严格注意误差和有效数字。不能随意丢弃数据，更不能涂改、伪造数据。如果发现记录错误，可在错误处上划一条删除线，再另外给出正确记录。当发现某个数据确有问题，应该舍弃时，可用笔轻轻圈去。

(3) 所有实验记录不得用铅笔记录，更不能涂改。字迹要整齐清楚，删除或舍弃的记录应该能够分辨。

(4) 实验数据应随时记录在预习报告本上，尽量采用表格形式。要养成良好的记录习惯。

4. 实验报告

(1) 学生应在规定时间内独立完成实验报告，及时送指导教师批阅。

(2) 实验报告的内容包括实验目的、简明原理、所使用的仪器及药品、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。

(3) 数据处理应有处理步骤，而不是只列出处理结果。

(4) 结果讨论应包括对实验现象的分析解释、查阅文献的情况、对实验结果误差的定性分析或定量计算、误差原因的分析、实验的心得体会及对实验的改进意见等。

(二) 设计性实验

设计性实验不是基础实验的重复，而是对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，查阅文献资料，独立设计实验方案，选择合理的仪器设备，组装实验装置，进行独立的实验操作，并以科学论文的形式写出实验报告，从而对学生进行较全面的、综合性的实验技术训练，提高学生独立进行实验的能力。因为物理化学实验与科学研究之间在设计思路、测量原理和方法上基本类同，所以对学生进行设计性实验的训练，对于初步培养科学研究的能力是非常重要的。

1. 设计实验的程序

(1) 选题。在教材提供的设计性实验题目中选择自己感兴趣的题目，或者自己确定实验题目。

(2) 根据所选课题查阅文献资料。包括实验原理、实验方法、仪器装置等，对不同方法进行对比、综合、归纳等。

(3) 拟订设计方案，写出开题报告。包括实验装置示意图、详细的实验步骤、所需的仪器、药品清单等。

(4) 可行性论证。在实验开始前一周进行实验可行性论证，请老师和同学提出存在的问题，优化实验方案。

(5) 实验准备。提前一周到实验室进行实验仪器、药品等的准备工作。

(6) 按照设计方案进行实验，反复实验直到成功。随时注意观察实验现象，考察影响因素等。

(7) 综合处理实验数据，进行误差分析，并按论文的形式写出有一定见解的实验报告并进行交流答辩。

2. 设计实验的要求

- (1) 所查文献至少要包括 1 篇外文文献, 以培养学生的专业英语阅读能力。
- (2) 学生必须自己设计实验, 组合仪器并完成实验, 以培养综合运用化学实验技能和所学基础知识解决实际问题的能力。

三、注意事项

- (1) 实验时应遵守操作规则, 遵守一切安全措施, 保证实验安全进行。
- (2) 遵守纪律, 不迟到, 不早退, 保持室内安静, 不大声谈笑, 不到处走动。
- (3) 使用水、电、药品试剂等都应本着节约的原则。
- (4) 未经老师允许不得乱动仪器, 使用时要爱护仪器, 如发现损坏, 立即报告指导教师并追查原因。
- (5) 随时保持室内整洁卫生, 如吸水纸等废物只能丢入废物缸内, 不能随地乱丢, 更不能丢入水槽, 以免堵塞下水道。实验完毕将玻璃仪器和实验台清洗干净, 公用仪器、试剂药品等都整理整齐。
- (6) 实验时要集中注意力, 认真操作, 仔细观察, 积极思考。
- (7) 实验结束后, 由同学轮流值日, 负责打扫整理实验室, 检查水、门、窗是否关好, 电闸是否拉掉, 以保证实验室的安全。

第二节 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。化学实验室常常潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等事故的危险性。如何防止这些事故的发生以及万一发生如何急救, 是每一个化学实验工作者必须具备的素质。这些内容在先行的化学实验课中均已反复地作了介绍。本节主要结合物理化学实验的特点介绍安全用电常识及使用化学药品的安全防护等知识。

一、安全用电常识

违章用电常常可能造成人身伤亡、火灾、损坏仪器设备等严重事故。物理化学实验使用电器较多, 特别要注意安全用电。表 1-1 列出了 50Hz 交流电通过人体的反应情况。

表 1-1 不同电流强度时的人体反应

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

为了保障人身安全, 一定要遵守实验室如下安全规则:

1. 防止触电

- (1) 不用潮湿的手接触电器。
- (2) 所有电器的金属外壳都应保护接地。
- (3) 电源裸露部分应有绝缘装置 (如电线接头处应裹上绝缘胶布)。
- (4) 实验时, 应先连接好电路后接通电源。实验结束时, 应先切断电源再拆线路。
- (5) 修理或安装电器时, 应先切断电源。
- (6) 不能用试电笔去试高压电。

(7) 使用高压电源应有专门的防护措施。

(8) 如有人触电，应迅速切断电源，然后进行抢救。

2. 防止引起火灾

(1) 使用的保险丝要与实验室允许的用电量相符。

(2) 电线的安全通电量应大于用电功率。

(3) 室内若有氢气、煤气等易燃易爆气体，应避免产生电火花。

(4) 继电器工作和开关电闸时，易产生电火花，要特别小心。

(5) 电器接触点（如电插头）接触不良时，应及时修理或更换。

(6) 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液体灭火。

3. 防止短路

(1) 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。

(2) 电线、电器不要被水淋湿或浸在导电液体中。

4. 电器仪表的安全使用

(1) 在使用前，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（380V、220V、110V 或 6V）。需弄清电器功率是否符合要求及直流电器仪表的正、负极。

(2) 仪表量程应大于待测量。当待测量大小不明时，应从最大量程开始测量。

(3) 实验之前要检查线路连接是否正确，经教师检查同意后方可接通电源。

(4) 在电器仪表使用过程中，如发现有不正常声响、局部温升或嗅到绝缘漆过热产生的焦味，应立即切断电源，并报告教师进行检查。

二、使用化学药品的安全防护

1. 防毒

(1) 实验前，应了解所用药品的毒性及防护措施。

(2) 操作有毒气体（如 H_2S 、 Cl_2 、 Br_2 、 NO_2 、浓 HCl 和 HF 等）应在通风橱内进行。

(3) 苯、四氯化碳、乙醚、硝基苯等有机物的蒸气会引起中毒，应在通风良好的情况下使用。

(4) 有些药品（如苯及其他有机溶剂、汞等）能透过皮肤进入人体，应避免与皮肤接触。

(5) 氰化物、高汞盐 [如 HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 等]、可溶性钡盐（如 BaCl_2 ）、重金属盐（如镉、铅盐）、三氧化二砷等剧毒药品，应妥善保管，使用时要特别小心。

(6) 禁止在实验室内喝水、吃东西。饮食用具不要带进实验室，以防毒物污染，离开实验室及饭前要洗净双手。

2. 防爆

可燃气体与空气混合，当两者比例达到爆炸极限时，受到热源（如电火花）的诱发，就会引起爆炸。一些气体的爆炸极限见表 1-2。

(1) 使用可燃性气体时，要防止气体逸出，室内通风要良好。

(2) 操作大量可燃性气体时，严禁同时使用明火，还要防止发生电火花及其他撞击火花。

表 1-2 某些气体与空气相混合的爆炸极限 (20℃, 1atm)

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			

注: 1atm=101325Pa; 后同。

(3) 有些药品如叠氮铝、乙炔银、乙炔铜、高氯酸盐、过氧化物等受震和受热都易引起爆炸, 使用时要特别小心。

(4) 严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起。

(5) 久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物。

(6) 进行容易引起爆炸的实验, 应有防爆措施。

3. 防火

(1) 许多有机溶剂如乙醚、丙酮、乙醇、苯等非常容易燃烧, 大量使用时室内不能有明火、电火花或静电放电。实验室内不可存放过多这类药品, 用后要及时回收处理, 不可倒入下水道, 以免聚集引起火灾。

(2) 有些物质如磷、金属钠、钾、电石及金属氢化物等, 在空气中易氧化自燃。还有一些金属如铁、锌、铝等粉末, 比表面大, 也易在空气中氧化自燃。这些物质要隔绝空气保存, 使用时要特别小心。

4. 灭火

实验室如果着火不要惊慌, 应根据情况进行灭火, 常用的灭火剂及灭火器有水、沙、二氧化碳灭火器、四氯化碳灭火器、泡沫灭火器和干粉灭火器等, 可根据起火的原因选择使用。以下几种情况不能用水灭火:

(1) 金属钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠着火, 应用干沙灭火。

(2) 比水轻的易燃液体, 如汽油、苯、丙酮等着火, 可用泡沫灭火器。

(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, 可用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火器。

5. 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。

三、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, 症状有: 食欲不振、恶心、便秘、贫血、骨骼和关节疼、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℃ 时汞的饱和蒸气压为 0.0012mmHg ^①, 超过安全浓度 100 倍。所以使用汞必须严格遵守如下安全用汞操作规定。

① $1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$; 后同

- (1) 不要让汞直接暴露于空气中, 盛汞的容器应在汞面上加盖一层水。
- (2) 装汞的仪器下面一律放置浅瓷盘, 防止汞滴散落到桌面上和地面上。
- (3) 一切转移汞的操作, 也应在浅瓷盘内进行(盘内装水)。
- (4) 实验前要检查装汞的仪器是否放置稳固。橡皮管或塑料管连接处要缚牢。
- (5) 储汞的容器要用厚壁玻璃器皿或瓷器。用烧杯暂时盛汞, 不可多装以防破裂。
- (6) 若有汞掉落在桌上或地面上, 先用吸汞管尽可能将汞珠收集起来, 然后用硫黄盖在汞溅落的地方, 并摩擦使之生成 HgS 。也可用 KMnO_4 溶液使其氧化。
- (7) 擦过汞或汞齐的滤纸或布必须放在有水的瓷缸内。
- (8) 盛汞器皿和有汞的仪器应远离热源, 严禁把有汞仪器放进烘箱。
- (9) 使用汞的实验室应有良好的通风设备。
- (10) 手上若有伤口, 切勿接触汞。

四、X 射线的防护

X 射线被人体组织吸收后, 对人体健康是有害的。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。轻的造成局部组织灼伤, 如果长时间接触, 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。

(1) 防止身体各部(特别是头部)受到 X 射线照射, 尤其是防止受到 X 射线的直接照射。

(2) 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)。

(3) 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。

第三节 物理化学实验中的误差及数据的表达

由于实验方法的可靠程度、所用仪器的精密度和实验者感官的限度等各方面条件的限制, 使得一切测量均带有误差——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、建立数学关系式等处理步骤, 使实验结果变为有参考价值的资料, 这在科学研究中是必不可少的。

一、误差的分类

误差按其性质可分为如下三种。

1. 系统误差(恒定误差)

系统误差是指在相同条件下, 多次测量同一物理量时, 误差的绝对值和符号保持恒定, 或在条件改变时, 按某一确定规律变化的误差。这种误差可设法加以确定, 因而在多数情况下, 它们对测量结果的影响可以用改正量来校正。

系统误差主要由下列原因引起：

(1) 仪器误差 是由仪器结构上的缺点所引起的，如天平的两臂不等、气压计的真空不十分完善、温度计未经校正、电表零点偏差等。这类误差可以通过检定的方法来校正。

(2) 方法误差 例如使用了近似公式。

(3) 试剂误差 药品纯度不高等。

(4) 操作者的不良习惯 如观察视线偏高或偏低。

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。

2. 过失误差（或粗差）

这是一种明显歪曲实验结果的误差。它无规律可循，是由操作者读错、记错所致，只要加强责任心，此类误差可以避免。发现有此种误差产生，所得数据应予以剔除。

3. 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。它产生的原因并不确定，一般是由环境条件的改变（如大气压、温度的波动）、操作者感官分辨能力的限制（例如对仪器最小分度以内的读数难以读准确等）所致。

二、误差的表达方法

1. 平均误差

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

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad i=1, 2, \dots, n \text{ (下同)} \quad (1-2)$$

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。

2. 标准误差（或称均方根误差）

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

3. 偶然误差

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

为了表达测量的精度，又分为绝对误差、相对误差两种表达方法。

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： $\bar{x} \pm \delta$ 或 $\bar{x} \pm \sigma$ ，其中 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

相对误差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：

$$\text{平均相对误差} = \pm \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-5)$$

$$\text{标准相对误差} = \pm \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-6)$$

三、偶然误差的统计规律和可疑值的舍弃

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过失误差的前提下，测量值的算术平均值趋近于真值，即

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = x_{\text{真}}$$

(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。

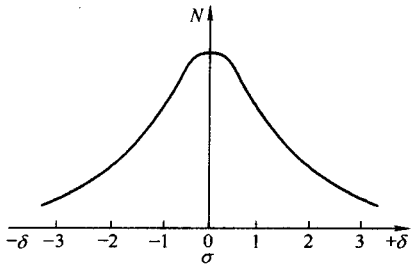


图 1-1 正态分布误差曲线

如果以误差出现次数 N 对标准误差的数值 σ 作图，得一对称曲线（如图 1-1 所示）。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，凡误差大于 3σ 的点，均可以作为过失误差剔除。严格地说，这是指测量达到 100 次以上时方可如此处理，粗略地用于 15 次以上的测量。对于 10~15 次时可用 2σ ；若测量次数再少，应酌情递减。

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，一切简单易得的量均可直接测量出，如用米尺度量物体的长度，用温度计测量体系的温度等。对于较复杂不易直接测得的量，可通过直接测定简单量，而后按照一定的函数关系将它们计算出来。例如测热量计温度变化 ΔT 和样品质量 m ，代入公式 $\Delta H = C\Delta TM/m$ ，就可求出溶解热 ΔH ，于是直接测量的 T 、 m 的误差，就会传递给 ΔH 。下面给出了误差传递的定量公式。通过间接测量结果误差的求算，可以知道哪个直接测量值的误差对间接测量结果影响最大，从而可以有针对性地提高测量仪器的精度，获得好的结果。

1. 间接测量结果的平均误差和相对平均误差的计算

设有函数 $u = F(x, y)$ ，其中 x 、 y 为可以直接测量的量。则

$$du = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$$

(1-8)

此为误差传递的基本公式。若 Δu 、 Δx 、 Δy 为 u 、 x 、 y 的测量误差，且设它们足够小，可以分别代替 du 、 dx 、 dy ，则得到具体的简单函数及其误差的计算公式，列入表 1-3。

表 1-3 简单函数及其误差的计算公式

函 数 关 系	绝 对 误 差	相 对 误 差
$y = x_1 + x_2$	$\pm (\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 + x_2}\right)$
$y = x_1 - x_2$	$\pm (\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 - x_2}\right)$
$y = x_1 x_2$	$\pm (x_1 \Delta x_2 + x_2 \Delta x_1)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2}\right)$
$y = \frac{x_1}{x_2}$	$\pm \left(\frac{x_1 \Delta x_2 + x_2 \Delta x_1 }{x_2^2}\right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2}\right)$
$y = x^n$	$\pm (n x^{n-1} \Delta x)$	$\pm \left(n \frac{ \Delta x }{x}\right)$
$y = \ln x$	$\pm \left(\frac{\Delta x}{x}\right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x \ln x}\right)$

【例 1-1】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:

$$H = \sqrt{\frac{2(\Delta m_{\text{空管}+\text{样品}} - \Delta m_{\text{空管}})ghM}{\chi_M m}}$$

式中, χ_M 为物质的摩尔磁化率, 由公式 $\chi_M = \frac{9500}{T+1} \times 10^{-6}$ 求得; g 为重力加速度; h 为样品高度; M 为样品的相对分子质量; m 为样品的质量; $(\Delta m_{\text{空管}+\text{样品}} - \Delta m_{\text{空管}})$ 为样品在磁场中增加的质量。又知各自变量的测量精度如下:

$$m = (13.5100 \pm 0.0004) \text{g} \quad h = (18.00 \pm 0.05) \text{cm} \quad T = (301.70 \pm 0.02) \text{K}$$

$$\Delta m_{\text{空管}+\text{样品}} - \Delta m_{\text{空管}} = (0.0868 \pm 0.0008) \text{g}$$

利用表 1-3 中的公式, 可写出摩尔磁化率的相对误差为:

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

将磁场强度公式取对数, 然后微分, 得

$$\frac{dH}{H} = \frac{1}{2} \left[\frac{d(\Delta m_{\text{空管}+\text{样品}} - \Delta m_{\text{空管}})}{\Delta m_{\text{空管}+\text{样品}} - \Delta m_{\text{空管}}} + \frac{dh}{h} + \frac{d\chi_M}{\chi_M} + \frac{dm}{m} \right] \quad (2)$$

式 (2) 近似为:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta(\Delta m_{\text{空管}+\text{样品}} - \Delta m_{\text{空管}})}{\Delta m_{\text{空管}+\text{样品}} - \Delta m_{\text{空管}}} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta \chi_M}{\chi_M} + \frac{\Delta m}{m} \right] \quad (3)$$

将式 (1) 代入式 (3) 得

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H}{H} &= \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta(\Delta m_{\text{空管}+\text{样品}} - \Delta m_{\text{空管}})}{\Delta m_{\text{空管}+\text{样品}} - \Delta m_{\text{空管}}} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta T}{T+1} + \frac{\Delta m}{m} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{0.0008}{0.0868} + \frac{0.05}{18.00} + \frac{0.02}{302.70} + \frac{0.0004}{13.5100} \right] \\ &= \frac{1}{2} (0.0092 + 0.0028 + 0.00006607 + 0.00002961) \\ &= 0.0060 = 0.6\% \end{aligned}$$

再将已知数据代入公式, 求出 $H = 2688 \text{G}$ 。得磁场强度的绝对误差为:

$$\Delta H = \pm 0.0060 \times 2688 = \pm 16.128 \text{G} = \pm 16 \text{G} = \pm 0.0016 \text{T}$$

由上面计算可知, 引起计算磁场强度最大误差的是样品在磁场中所增加质量的称量。由于多次称重使称重误差累加, 因此本实验应选用较高精度的分析天平。其次是样品高度的测量, 由所给数据可知, 原测量是用的普通米尺, 误差为 0.5mm , 若借助于放大镜, 使误差减至 $\pm 0.2 \text{mm}$, 则 $\Delta h/h = 0.0011$, 可使误差大大减小。

2. 间接测量结果的标准误差计算

若 $u = F(x, y)$, 则函数 u 的标准误差为:

● 令普通分析天平的称量误差为 0.0002g , 按误差传递公式, m 是经两次称量获得的值, 所以其称量误差为 0.0004g ; $(\Delta m_{\text{空管}+\text{样品}} - \Delta m_{\text{空管}})$ 是经四次称量获得的值, 所以称量误差为 0.0008g 。

$$\sigma_u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2}$$

(1-9)

部分函数的标准误差列入表 1-4:

表 1-4 部分函数的标准误差

函 数 关 系	绝 对 误 差	相 对 误 差
$u = x \pm y$	$\pm \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$	$\pm \frac{1}{ x \pm y } \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$
$u = xy$	$\pm \sqrt{y^2 \sigma_x^2 + x^2 \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = \frac{x}{y}$	$\pm \frac{1}{y} \sqrt{\sigma_x^2 + \frac{x^2}{y^2} \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = x^n$	$\pm nx^{n-1} \sigma_x^2$	$\pm \frac{n}{x} \sigma_x$
$u = \ln x$	$\pm \frac{\sigma_x}{x}$	$\pm \frac{\sigma_x}{x \ln x}$

五、有效数字

当对一个测量的量进行记录时,所记数字的位数应与仪器的精密度相符合,即所记数字的最后一位为仪器最小刻度以内的估计值,称为可疑值,其他几位为准确值,这样一个数字称为有效数字,它的位数不可随意增减。例如,普通 50mL 的滴定管,最小刻度为 0.1mL,则记录 26.55 是合理的;记录 26.5 和 26.556 都是错误的,因为它们分别缩小和夸大了仪器的精密度。为了方便地表达有效数字位数,一般用科学记数法记录数字,即用一个带小数的个位数乘以 10 的相当幂次表示。例如 0.000567 可写为 5.67×10^{-4} ,有效数字为三位;10680 可写为 1.0680×10^4 ,有效数字是五位。用以表达小数点位置的零不计入有效数字位数。

在间接测量中,需通过一定公式将直接测量值进行运算,运算中对有效数字位数的取舍应遵循如下规则。

- (1) 误差一般只取一位有效数字,最多两位。
- (2) 有效数字的位数越多,数值的精确度也越大,相对误差越小。例如:
(1.35±0.01)m,三位有效数字,相对误差 0.7%
(1.3500±0.0001)m,五位有效数字,相对误差 0.007%
- (3) 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。如 9.23 虽然只有三位,但在运算时,可以看作四位。
- (4) 运算中舍弃过多不定数字时,应用“4 舍 6 入,逢 5 尾留双”的法则。例如有下列两个数值:9.435、4.685,整化为三位有效数字,根据上述法则,整化后的数值为 9.44 与 4.68。
- (5) 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:

$$56.38 + 17.889 + 21.6 = 56.4 + 17.9 + 21.6 = 95.9$$

- (6) 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:

$$1.436 \times 0.020568 \div 85$$