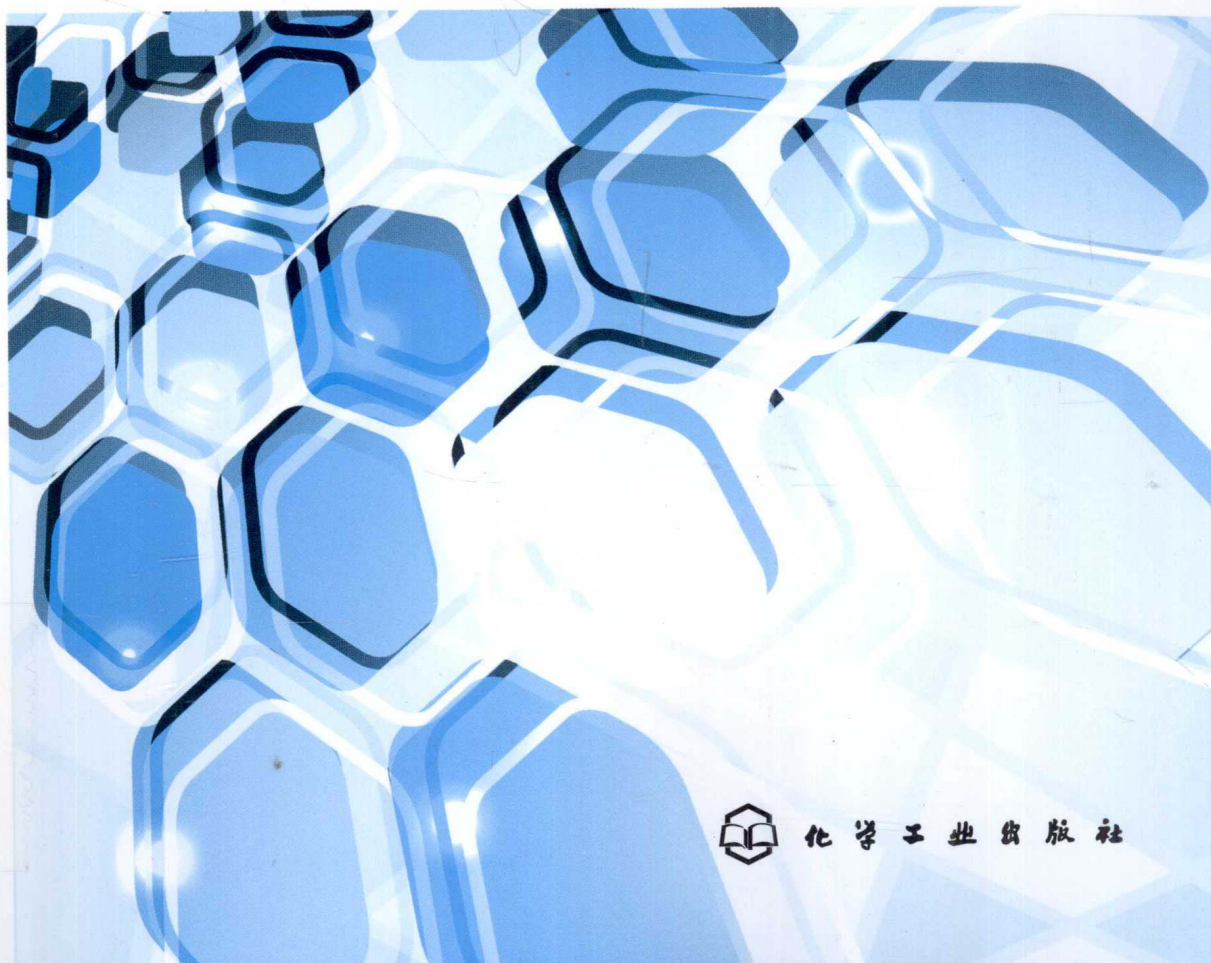


高等学校化学实验教材
GAODENG XUOXIAO HUAXUE SHIYAN JIAOCAI

物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

杨仲年 曹允洁 徐秋红 董晨初 编



化学工业出版社

高等学校化学实验教材

物 理 化 学 实 验

杨仲年 曹允洁 徐秋红 董晨初 编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书在编写过程中,吸收了近年来实验教学改革成果,并吸取了浙江大学、山东大学、滨州学院等校多年来物理化学实验教学的经验。全书由绪论、实验和附表三部分组成:绪论主要介绍实验的目的与要求、实验的安全防护、误差分析和数据的表达;实验包含热力学、电化学、动力学、胶体化学和表面化学及设计实验五部分共 28 个实验;附表包括国际单位制以及实验常用数据表格。

本书突出应用和实用的特点,实验内容直观、易懂,加入“讨论”和“科普小知识”以扩充学生的知识面,激发学生的学习兴趣。

本书可以供各全日制本专科院校、职业和技术类院校的相关专业学生作为教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/杨仲年,曹允洁,徐秋红,董晨初编.
北京:化学工业出版社,2012.1

高等学校化学实验教材

ISBN 978-7-122-12799-0

I. 物… II. ①杨…②曹…③徐…④董… III. 物理
化学-实验 IV. O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 231254 号

责任编辑:周永红

装帧设计:韩 飞

责任校对:顾淑云

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:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 7 字数 164 千字 2012 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:18.00 元

版权所有 违者必究

前 言

物理化学是化学、化工、材料、生化、制药、食品和环境等诸多专业学生必修的重要基础课程，历来受到广大师生的高度重视，主要教学目的是让学生掌握物理化学的基本知识和理论，培养学生使用物理的理论和研究方法研究化学普遍规律意识和能力，进而提高学生专业素养。物理化学实验课程正是实现这一教学目的的重要途径之一，也是学习和运用物理化学课程必不可少的环节。

近年来，随着教育教学形势和教学改革的发展变化，物理化学实验在教学内容、教学方法及教学设备等方面也都有了较大的发展变化。在吸收近年来实验教学改革成果的基础上，我们编写了本书。

本书由绪论、实验和附表三部分组成。绪论主要介绍实验的目的与要求、实验的安全防护、误差分析和数据的表达；实验包含热力学、电化学、动力学、胶体化学和表面化学及设计实验五部分共 28 个实验；附表包括国际单位制以及实验常用数据表格。热力学、电化学、动力学、胶体化学和表面化学四部分 20 个实验中，每个实验项目按实验目的、预习要求、实验原理、仪器药品、实验步骤、注意事项、数据处理、思考题及讨论等顺序编写。在设计实验部分，只列出设计要求、设计原理和参考仪器，具体实验方案由学生查阅资料进行撰写。

在本书编写过程中，突出应用和实用的特点，尽量使实验内容直观、易懂。为引起学生的重视和启发学生思考，我们在 20 个实验项目中都编写了“预习要求”，让学生更加明确实验要求；加入了“讨论”部分，对实验过程中可能发生的问题或其他的实验方法进行了一些讨论和解答；同时还特别编写了“科普小知识”，以扩充学生的知识面，激发学生的学习兴趣。

本教材由杨仲年统稿，绪论由徐秋红和范传刚编写，实验一、实验八、实验十、实验十三、实验十八、实验二十、实验二十四、实验二十五由徐秋红编写，实验二、实验三、实验四、实验五、实验六、实验七、实验十七、实验二十三、实验二十七、实验二十八由曹允洁编写，实验九、实验十一、实验十二、实验十四、实验十五、实验十六、实验十九、附表由董晨初编写，实验二十一、实验二十二、实验二十六由阴军英编写。

本书可以供各全日制本专科院校、职业和技术类院校的相关专业学生作为教材使用。

本书编写过程中，得到滨州学院教材编写（BZXYJCa200803）、教材出版（BZXYJCb201003）和滨州学院双语课程建设项目（BZXYSYKC200807）基金资助；浙江大学张昭教授和山东大学徐桂英教授对编写思路和实验内容都提出了很重要的修改意见，在此一并表示衷心感谢。

因水平有限，难免有不当和疏漏之处，敬请读者指正。

编者

2011 年 9 月

目 录

第一章 绪论	1	实验八 差热分析	38
第一节 物理化学实验的目的和要求	1	附录 1: STA 449 F3 同步热分析仪简介	41
一、实验目的	1	附录 2: 坩埚的清洗	43
二、实验要求	1	实验九 甲基红的酸离解平衡常数的测定	43
第二节 物理化学实验的安全防护	2	附录 1: 紫外-可见分光光度计的工作	
一、实验室规则	3	原理	46
二、仪器的使用与维护	3	附录 2: pH 计的工作原理及使用方法	46
三、安全用电常识	3	第三章 电化学实验	47
四、三防常识	4	实验十 希托夫法测定离子迁移数	47
五、高压储气瓶的使用与防护	4	实验十一 氯离子选择性电极的测试和	
第三节 物理化学实验中的误差及数据的		应用	51
表达	5	实验十二 电导法测弱酸的电离平衡常数	54
一、误差的分类	5	附录: 电导率仪 (DDS-11 系列) 的原理	
二、准确度与精密度	5	与使用	56
三、准确度与精密度的表示方法	6	实验十三 原电池电动势的测定	57
四、提高分析结果准确度的方法	7	第四章 动力学实验	61
五、有效数字	8	实验十四 蔗糖的转化——旋光法	61
六、数据处理	8	附录: 旋光仪使用说明	64
第二章 热力学实验	11	实验十五 乙酸乙酯水解速率常数的测定	65
实验一 恒温槽装配和性能测试	11	附录: DDS-307 型数字式电导率仪	67
附录: 贝克曼温度计的工作原理及使用		实验十六 丙酮的碘化反应	69
说明	14	第五章 胶体化学和表面化学实验	73
实验二 燃烧焓的测定	15	实验十七 溶液表面张力的测定法——最大	
附录 1: 氧弹量热计介绍	19	气泡法	73
附录 2: 精密温度差仪的使用方法	20	实验十八 电泳法测量溶胶的电动电势	77
附录 3: 高压钢瓶安全使用	20	实验十九 黏度法测定高聚物的分子量	81
实验三 溶解热的测定	22	附录: 奥氏黏度计介绍	84
实验四 凝固点降低法测摩尔质量	25	实验二十 固体比表面积的测定	85
附录: 精密数字贝克曼温度计使用说明	28	第六章 设计实验	90
实验五 液体饱和蒸气压的测定	28	实验二十一 中和热的测定	90
附录: DP-AF 精密数字压力计使用		实验二十二 碳酸钙分解焓的测定	90
说明	31	实验二十三 复相分解反应平衡常数的测定	91
实验六 双液系的气-液平衡相图	32	实验二十四 沸点升高法测定摩尔质量	92
附录: 阿贝折射仪 (图 2-19) 使用说明	34	实验二十五 三组分液-液体系相图的绘制	92
实验七 二组分金属相图的测定	35		
附录: 热电偶的工作原理	37		

实验二十六	电导法测难溶盐的溶度积	93	附表六	常用 pH 缓冲溶液的配制和 pH 值	100
实验二十七	普通洗衣粉临界胶束浓度的 测定	94	附表七	一些离子在水溶液中的摩尔离子 电导率(无限稀释)(25℃)	101
实验二十八	反应级数和速率常数的 测定——碘钟实验	94	附表八	乙醇水溶液的表面张力	101
附表		96	附表九	几种液体不同温度下的黏度 $\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	102
附表一	国际单位制	96	附表十	常见溶剂的凝固点和凝固点降低 常数	102
附表二	其他单位与国际单位制单位 互换	97	附表十一	不同温度下纯水与乙醇的折 光率	103
附表三	物理化学常数	98	附表十二	不同温度下 KCl 的溶解热 (1mol KCl 溶于 200mol 水中 的积分溶解 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}$)	103
附表四	水在不同温度下的各项性质	99			
附表五	一些微溶电解质的溶度积 (25℃)	100			

第一章 绪 论

第一节 物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是实验化学科学的重要分支，是化学化工类专业及其相关专业学生必修课程之一。它综合运用了物理和化学领域的一些重要实验技术和手段以及数学运算方法来研究物质的性质和化学反应规律。因此，物理化学实验是一个理论性、实践性和技术性很强的综合技能实验课。

一、实验目的

(1) 使学生系统掌握物理化学实验研究方法和基本技术，帮助学生理解和运用理论知识，巩固并加深对物理化学基本原理和概念的理解，培养理论联系实际的能力。

(2) 掌握常用仪器构造、原理、用途和使用方法，以及选择使用仪器设计实验的能力；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) 培养学生认真观察实验现象、正确记录和处理实验数据的能力，从而锻炼学生分析问题、解决问题的能力。

(4) 通过实验训练，进一步培养学生的创新意识、创新精神和创新能力，为学生今后从事化学研究或相关领域的科学研究和技术开发工作打下坚实的基础。

二、实验要求

为了使学生做好每一个实验，并通过实验帮助他们掌握理论知识和实验技能、树立理论联系实际、实事求是、严肃认真的科学态度。要求学生在学习物理化学实验课程过程中，做好实验预习、实验操作和撰写实验报告三个环节。

1. 基础实验

(1) 实验前预习

① 进入实验室之前，对要做的实验进行充分预习，仔细阅读实验内容，了解实验目的、实验原理、仪器药品、实验条件以及测量的物理量等。除此之外，还要对实验涉及的基础知识与相关资料进行查阅。在此基础上写出预习报告，包括实验目的、实验原理、仪器药品、实验步骤、实验注意事项及数据记录表等。

② 进入实验室，应自觉遵守实验室规则，保持安静。

③ 进入实验室后首先要核对仪器与药品，发现问题及时向指导教师提出。

④ 记录实验条件：室温、大气压力等。

⑤ 正式实验前，由指导教师进行必要的讲解，并检查学生对实验内容的了解程度，准备工作完成后，经指导教师许可后开始进行实验。

(2) 实验操作

① 仪器的使用要严格、认真按照操作规程进行，不可盲动。

② 实验过程中要仔细观察实验现象，发现问题应仔细查明原因，或请指导教师帮助分

析处理。

③ 将实验数据详细、准确、实事求是地记录在数据记录纸上, 尽量采用表格形式, 做到整洁、清楚, 要养成良好的记录习惯。实验结束, 应将实验数据交给老师检查、签字, 不合格的应重做, 直至合格。

④ 实验完毕后, 应清洗、核对、整理好仪器, 在仪器使用记录本上写明仪器使用情况并签字, 经教师检查合格后方可离开实验室。

⑤ 值日生负责整个实验室卫生清洁, 并检查水电开关。

(3) 实验报告

撰写实验报告不仅能培养学生分析问题、解决问题的能力、正确表达实验结果的能力, 而且还能加深对实验原理的理解, 知识更加系统深刻, 因此学生必须写好实验报告。学生要做到以下几点。

① 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、原理、步骤及流程图、原始数据、数据处理、结果讨论和思考题。数据处理应有处理步骤, 而不是只列出处理结果, 作图需要用坐标纸。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; 实验的心得体会及对实验的改进意见等。

③ 实验报告用黑色或蓝色笔完成, 作图用铅笔。语言要简练, 字迹要工整, 整个实验报告要干净整洁。

2. 综合与设计型实验

综合与设计型实验不是基础实验的重复, 而是作为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撰写实验报告。由于物理化学实验与科学研究之间在设计思路、测量原理和方法上有许多相似性, 因而对学生进行设计型实验的训练, 可以较全面地提高他们的实验技能和综合素质, 对于初步培养科学研究的能力是非常重要的。实验步骤包括以下几步。

(1) 选题。在教材提供的设计型实验题目中选择自己感兴趣的项目, 或者自己确定实验项目。

(2) 查阅文献。通过各种方法查阅文献, 包括实验原理、实验方法、仪器装置等方面的文献, 对不同方法进行对比、综合、归纳等。

(3) 设计方案。设计方案应包括实验装置示意图、详细的实验步骤、所需要的仪器、药品、注意事项等。

(4) 可行性论证。在实验开始前一周进行实验可行性论证, 请指导教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) 实验操作。实验过程中注意随时观察实验现象, 考察影响因素等, 反复进行实验直至成功。

(7) 实验报告。按照要求, 写好实验报告, 综合处理实验数据, 进行误差分析。

第二节 物理化学实验的安全防护

物理化学实验是一门实验科学, 实验室的安全非常重要。结合物理化学实验的特点, 主

要从以下几个方面进行介绍。

一、实验室规则

- (1) 必须在指定的时间参加实验,不得迟到、早退。
- (2) 实验前必须认真预习实验指导书以及实验内容,明确实验目的、步骤、原理,回答指导教师的提问,回答不合格者,必须重新预习,方能进行实验。
- (3) 由于特殊原因不能参加实验者,经指导教师同意后方可补做。无故不参加实验者,以旷课论处。
- (4) 进入实验室后应保持安静,不得高声喧哗和打闹,不准随地吐痰,不准吸烟,不准乱抛纸屑杂物,保持实验室和仪器设备整齐清洁。
- (5) 实验准备就绪后,必须经指导教师检查,方可进行实验。实验时必须严格遵守实验室的规章制度和仪器设备操作规程,如实记录实验数据,认真完成实验报告,不准抄袭他人实验结果。
- (6) 爱护仪器设备,节约使用材料,未经许可不得动用与本实验无关的仪器设备及其他物品,不准将实验室任何物品带出室外。
- (7) 实验时要切实注意安全,如发生事故,应立即切断电源、保护现场、向指导教师报告,待查明原因并排除故障后,方可继续进行实验。
- (8) 实验完毕后,应及时切断电源、关闭水阀和气阀,将所有仪器设备恢复原位,经指导教师检查仪器设备、工具、材料及实验记录后,方可离开实验室。
- (9) 对违反实验室规章制度和操作规程,擅自动用与实验无关的仪器设备,私自拆卸仪器而造成事故和损失的,肇事者应写出书面检查并赔偿损失,视情节轻重和认识程度给予纪律处分。

二、仪器的使用与维护

仪器使用得当,维护及时,可以大大延长仪器使用寿命,否则会使一些精密贵重的仪器提前损坏,直接影响实验工作的正常进行。使用中应注意以下问题。

- (1) 放置仪器的工作台要结实,台面要平整。
- (2) 使用仪器前要仔细阅读仪器使用说明书,使用过程中,严格遵守操作规程。
- (3) 仪器接好线路后,应仔细检查后再通电。
- (4) 根据实验需要和仪器情况,选择适当的精度和量程。如果不知道测量范围,量程应先放在最大挡,然后逐渐降挡。
- (5) 作标准用的一些仪器,如标准温度计、标准电池等要定期校验。
- (6) 不用的仪器要注意防尘、防潮。

三、安全用电常识

违章违规用电容易造成人身伤亡、火灾、损坏仪器设备等严重事故。物理化学实验室使用电器较多,特别要注意安全用电。

1. 防止触电

- (1) 操作电器时,手必须干燥。
- (2) 一切电源裸露部分应有绝缘措施,所有电器的金属外壳都应接上地线,已经损坏的插座、插头要及时更换。
- (3) 修理或安装电器时,应先切断电源。

(4) 如果要试验电器是否有电, 应用试电笔, 但是不能用试电笔去试高压电。

(5) 如果有人触电, 首先应迅速切断电源, 然后进行抢救。

2. 防止发生火灾及短路

(1) 使用的保险丝要与实验室允许的用电量相符, 不能超过规定的负荷。

(2) 室内若有氢气、煤气等易燃易爆气体, 应防止产生电火花。

(3) 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。

(4) 避免导线间的摩擦, 以防短路。电线、电器不要被水淋湿或浸在导电液体中。

四、三防常识

1. 防毒

实验前, 应了解所用药品的毒性及防护措施, 确保室内通风良好, 操作有毒性化学药品应在通风橱内进行, 避免与皮肤接触; 剧毒药品应妥善保管并小心使用。不要在实验室内喝水、吃东西; 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 1-1。

表 1-1 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%	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			

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, 有些药品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药品。

另外, 有些物质易氧化自燃, 在保存和使用时要特别小心。

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。

五、高压储气瓶的使用与防护

(1) 氧气瓶及其专用工具严禁与油类接触, 操作人员也绝对不能穿用沾有各种油脂或油污的工作服、手套以免引起燃烧。

(2) 高压气瓶必须分类保管, 直立要固定, 远离热源, 避免暴晒和强烈震动, 室内陈放气瓶不得超过五瓶。

(3) 氧气瓶、可燃性气体气瓶与明火的距离不小于十米（确实难以达到时，在采取可靠防护措施后，方可适当缩短）。

(4) 高压气瓶上选用的减压阀要专用，安装时螺丝要拧紧。

(5) 开启高压气瓶时，操作者必须站在侧面，即站在气瓶接口处成垂直方向的位置上，以免气流射伤人体，操作时严禁敲打，发现漏气必须立即修好。

(6) 压缩气体和液化气体（如液氯、液氧、氧气、二氧化碳等）不能全部用尽，气瓶内应留有余压，以防止其他物质窜入。

(7) 各种气瓶必须进行定期技术检验，充装一般气体的气瓶，每三年检查一次，充满腐蚀性气体的气瓶，每两年检查一次。气瓶在使用过程中，如发现严重腐蚀或其他严重损伤应该提前进行检验。

第三节 物理化学实验中的误差及数据的表达

在物理化学实验中，首先要拟订实验方案，选择一定精密度的仪器和适当的方法进行测量，然后将数据加以整理、归纳、分析并寻求研究变量之间的规律。但是由于实验条件、仪器以及实验者感官等原因的限制，使得一切测量均带有误差——测量值与真值之差。因此，需要对误差产生的原因及其规律进行研究。

一、误差的分类

误差是表达测量数据可靠程度的一个量。严格地说，误差是指测量值与真实值之差。误差按其性质可分为如下三种。

1. 系统误差

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，产生的原因有以下几方面：

- (1) 实验方法方面的缺陷，例如使用了近似公式；
- (2) 仪器药品的不良，如电表零点偏差，温度计刻度不准，药品纯度不高等；
- (3) 操作者的不良习惯，如观察视线偏高或偏低；
- (4) 仪器使用时的环境因素，如温度、湿度、气压等发生定向变化。

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. 偶然误差（随机误差）

在实验中，即使消除了系统误差，但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。

3. 过失误差

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。

二、准确度与精密度

准确度是指测量结果的准确性，即测量结果偏离真值的程度。而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。

精密度是指测量结果的可重复性及测量值有效数字的位数。因此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。

三、准确度与精密度的表示方法

1. 绝对误差与相对误差

绝对误差表示了测量值与真值的接近程度，即测量的准确度。

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

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。

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

绝对误差的表示单位与被测值是相同的，而相对误差是无因次的。因此，不同物理量的相对误差可以相互比较。所以，采用相对误差更为方便。

2. 平均误差与相对平均误差

平均误差：

$$\delta = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

其中 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

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}, \quad i=1, 2, \dots, n。$$

相对平均误差：

$$\delta_{\text{相对}} = \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100\%$$

3. 偏差

偏差又称为表观误差，是指个别测定值与测定的平均值之差，它可以用来衡量测定结果的精密度，偏差分为绝对偏差和相对偏差、标准偏差和相对标准偏差。

绝对偏差是指某一次测量值与平均值的差异：

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

相对偏差是指某一次测量的绝对偏差占平均值的百分比：

$$d_{\text{相对}} = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\%$$

标准偏差是指统计结果在某一个时段内误差上下波动的幅度：

$$s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

相对标准误差是指标准偏差占平均值的百分率：

$$s_{\text{相对}} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

平均偏差的优点是计算简便,但用这种偏差表示时,可能会把质量不高的测量掩盖住。标准偏差对一组测量中的较大偏差或较小偏差感觉比较灵敏,因此它是表示精密度的较好方法,在近代科学中多采用标准偏差。

四、提高分析结果准确度的方法

在实验和数据处理的过程中,很多因素会影响检验结果的准确度,对实验结果的要求往往又是非常严格的,因此,必须采取相应的措施,消除影响,使分析结果达到所要求的准确度。具体方法如下。

1. 选择适当的分析方法

在生产实践和一般的分析科研工作中,各种分析方法的准确度是不相同的,有时方法标准中会有多种方法,需要根据检验性质和待测成分的含量来选择最佳检验方法。化学分析法的灵敏度虽然不高,但对高含量组分的测定能获得准确和较满意的结果,一般相对误差在千分之几,而对低含量组分的测定,化学分析法就达不到这个要求。然而仪器分析法则具有较高的灵敏度,可用于低含量组分的测定。

2. 减小测量的相对误差

仪器和量器的测量误差也是产生误差的重要因素之一。尽管天平、滴定管等仪器已经校正过,但在使用中仍会出现一定的误差。例如:使用万分之一的天平,在一般的情况下称取一份试样,就会引入 $\pm 0.0002\text{g}$ 的绝对误差,为减小测量误差,使测量的相对误差小于 0.1% ,则试样的最低称样量应为:

$$\text{试样质量} = \text{绝对误差} / \text{相对误差} = 0.0002\text{g} / 0.001 = 0.2\text{g}$$

使用滴定管完成一次滴定,就会引入 $\pm 0.02\text{mL}$ 的绝对误差,要想使测量的相对误差小于 0.1% ,则滴定试剂的最少消耗体积为:

$$V = \text{绝对误差} / \text{相对误差} = 0.02\text{mL} / 0.001 = 20\text{mL}$$

3. 减少偶然误差

偶然误差是指测定值受各种因素的随机变动而引起的误差。增加平行测定的次数,并取平均值,使正负偶然误差相互抵消,在消除了系统误差的条件下,这样取得的平均值就接近真实值。在一般的分析测定中,平行测定 $3\sim 5$ 次即可满足检验要求。

4. 消除测定中的系统误差

系统误差是定量分析中误差的主要来源,可以采用下述方法予以检验和消除。

(1) 对照实验

对照实验用于检验和消除方法误差。用于检验的分析方法测定某标准试样或纯物质,并将结果与标准值或纯物质的理论值相对照,亦可用该方法与标准方法或公认的经典方法同时测定某一试样,并对结果进行显著性检验。如果判断两种方法之间的确有系统误差存在,则需找出原因并予以校正。最简单有效的对照实验是用加标回收率的方法检验,即取两份的试样,在一份中加入一定量的待测组分的纯物质,用相同的方法测定,计算测定结果和加入纯物质的回收率,以检验分析方法的可靠性。

(2) 空白实验

空白实验是在不加试样的情况下,按试样分析规程,在同样的操作条件下进行的测定得出空白值,从试样结果中扣除空白值就起到了校正误差的作用。空白实验的作用是检验和消

除由试剂、溶剂和器皿中某些杂质所引起的系统误差。空白值一般较小，经扣除后可以得到比较准确的测定结果。

(3) 校准仪器

在对准确度要求较高的实验中，所用的具有准确体积和质量的仪器，如天平砝码的质量、滴定管、移液管和容量瓶等的体积都应进行校准，以消除仪器不准所引起的系统误差。

五、有效数字

当我们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。在间接测量中，必须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。
- (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。
- (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。
- (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。
- (7) 在乘方或开方运算中，结果可多保留一位。
- (8) 对数运算时，对数中的首数不是有效数字，对数的尾数的位数，应与各数值的有效数字相当。
- (9) 算式中，常数 π 、 e 和某些取自手册的常数，如阿伏伽德罗常数、普朗克常数等，不受上述规则限制，其位数按实际需要取舍。

六、数据处理

物理化学实验数据的表示法主要有如下三种方法：列表法、作图法和方程式法。

1. 列表法

将实验数据列成表格，排列整齐，使人一目了然。这是数据处理中最简单的方法，列表时应注意以下几点。

- (1) 每一个表格要有简明完备的名称。
- (2) 每行（或列）的开头一栏都要列出物理量的名称和单位，并把两者表示为相除的形式。
- (3) 数字要排列整齐，小数点要对齐，公共的乘方因子应写在开头一栏与物理量符号相乘的形式，并为异号。
- (4) 表格中表达的数据顺序为：由左到右，由自变量到因变量，可以将原始数据和处理结果列在同一表中，但应以一组数据为例，在表格下面列出算式，写出计算过程。

2. 作图法

作图法可更形象地表达出数据的特点，如极大值、极小值、拐点等，并可进一步用图解求积分、微分、外推、内插值。作图应注意以下几点。

- (1) 图要有图名。例如“ $\ln K_p - 1/T$ 图”，“ $V-T$ 图”等。

(2) 要用市售的正规坐标纸, 并根据需要选用坐标纸种类: 直角坐标纸、三角坐标纸、半对数坐标纸、对数坐标纸等。物理化学实验中一般用直角坐标纸。

(3) 在直角坐标中, 一般以横轴代表自变量, 纵轴代表因变量, 在轴旁必须注明变量的名称和单位 (两者表示为相除的形式)。

(4) 适当选择坐标比例, 以表达出全部有效数字为准。

(5) 坐标原点不一定选在零, 应使所作直线与曲线匀称地分布于图面中。

(6) 描点时, 应用细铅笔将所描的点准确而清晰地标在其位置上。同一图中表示不同曲线时, 要用不同的符号描点, 以示区别。

3. 数学方程式法

将一组实验数据用数学方程式表达出来是最为精炼的一种方法。它不但方式简单而且便于进一步求解, 如积分、微分、内插等。此法首先要找出变量之间的函数关系, 然后将其线性化, 进一步求出直线方程的系数——斜率 m 和截距 b , 即可写出方程式。也可将变量之间的关系直接写成多项式, 通过计算机曲线拟合求出方程系数。

求直线方程系数一般有三种方法。

(1) 图解法

将实验数据在直角坐标纸上作图, 得一直线, 此直线在 y 轴上的截距即为 b 值 (横坐标原点为零时); 直线与轴夹角的正切值即为斜率 m 。或在直线上选取两点 (此两点应远离 (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2))。则

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

$$b = \frac{y_1 x_2 - y_2 x_1}{x_2 - x_1}$$

(2) 平均法

若将测得的 n 组数据分别代入直线方程式, 则得 n 个直线方程

$$y_1 = mx_1 + b$$

$$y_2 = mx_2 + b$$

.....

$$y_n = mx_n + b$$

将这些方程分成两组, 分别将各组的 x , y 值累加起来, 得到两个方程

$$\sum_{i=1}^k y_i = m \sum_{i=1}^k x_i + kb$$

$$\sum_{i=k+1}^n y_i = m \sum_{i=k+1}^n x_i + (n-k)b$$

解此联立方程, 可得 m , b 值。

(3) 最小二乘法

这是最为精确的一种方法, 它的根据是使误差平方和最小, 以得到直线方程。对于 $(x_i, y_i) (i=1, 2, \dots, n)$ 表示的 n 组数据, 线性方程 $y=mx+b$ 中的回归数据可以通过此种方法计算得到。

$$b = \bar{y} - m \bar{x}$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

其中 x 的离差平方和

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2$$

y 的离差平方和

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2$$

x, y 的离差乘积之和

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)$$

得到的方程即为线性拟合或线性回归。由此得出的 y 值称为最佳值。

第二章 热力学实验

实验一 恒温槽装配和性能测试

一、实验目的

- (1) 了解恒温槽的构造及其恒温原理，学会恒温槽的装配技术。
- (2) 掌握绘制恒温槽的灵敏度曲线的方法，学会分析恒温槽的性能。
- (3) 掌握贝克曼温度计及接触温度计的调节及使用方法。

二、预习要求

- (1) 了解恒温槽的构造及恒温原理。
- (2) 了解贝克曼温度计及接触温度计的调节及使用方法。
- (3) 完成预习报告。

三、实验原理

物质的物理化学性质，如电导、黏度、密度、蒸气压、表面张力、折光率、化学反应速率常数等都与温度有关，要测定这些性质必须在恒温条件下进行，因此，掌握恒温技术非常必要。

恒温控制可分为两类，一类是利用物质的相变点温度来获得恒温，但温度的选择受到很大限制；另外一类是利用电子调节系统进行温度控制，此方法控温范围宽、可以任意调节设定温度。恒温槽一般由浴槽、电接点温度计、继电器、加热器、搅拌器和温度计组成，具体装置示意图 2-1。继电器必须和电接点温度计、加热器配套使用。

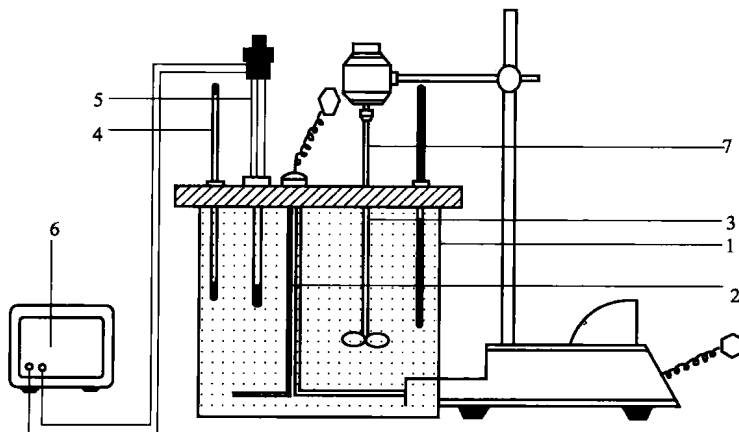


图 2-1 恒温槽的装置

- 1—玻璃缸；2—加热器；3—搅拌器；4—温度计；
5—电接点温度计；6—继电器；7—贝克曼温度计