



21世纪全国高等院校化学与化工类

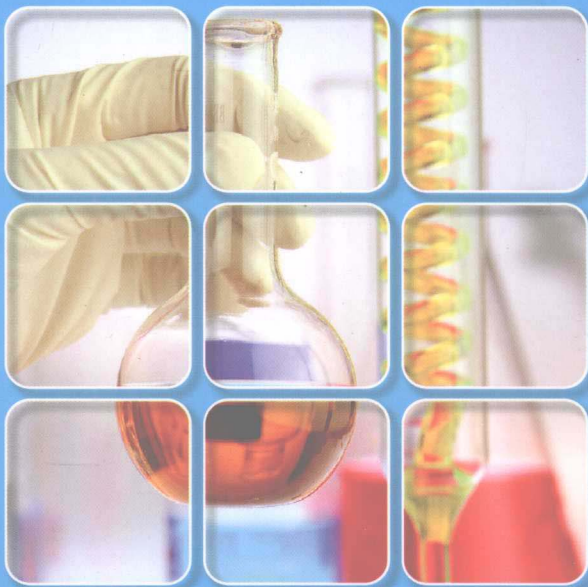
创新型

应用人才培养规划教材



物理化学实验

主 编 宿 辉 白青子



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

21 世纪全国高等院校化学与化工类创新型应用人才培养规划教材

物理化学实验

主 编	宿 辉	白青子	
副主编	原小寓	肖 雪	赵伟杰
参 编	孙沫莹	李 喆	



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书分为绪论、验证性实验、综合设计性实验和仪器及其使用方法 4 个部分,力求全面地反映物理化学实验教材的结构与内容,内容涉及范围广,应用性强。本书编选了验证性、综合设计性两类共 34 个实验项目,内容涉及热力学、相平衡、化学平衡、电化学、动力学、表面现象、胶体等,书后附录内容齐全,信息量大,对学习物理化学及开展物理化学实验教学有较大帮助。

本书可作为高等院校化学类、材料类、制药类、化工类和环境类等相关专业的实验教学用书,也可供其他相关专业参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/宿辉,白青子主编. —北京:北京大学出版社,2011.2

(21 世纪全国高等院校化学与化工类创新型应用人才培养规划教材)

ISBN 978-7-301-18525-4

I. ①物… II. ①宿…②白… 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(2011)第 015817 号

书 名: 物理化学实验

著作责任者: 宿 辉 白青子 主编

策 划 编 辑: 童君鑫

责 任 编 辑: 宋亚玲

标 准 书 号: ISBN 978-7-301-18525-4/TG·0017

出 版 者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> <http://www.pup6.com>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

电 子 邮 箱: pup_6@163.com

印 刷 者: 北京鑫海金澳胶印有限公司

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 11 印张 257 千字

2011 年 2 月第 1 版 2011 年 2 月第 1 次印刷

定 价: 22.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-62752024

电子邮箱: fd@pup.pku.edu.cn

前 言

物理化学是高校化学、化工、材料、环境、制药等专业学生必修的重要基础课程。物理化学实验与物理化学理论课程相互依存、相辅相成,其承接了先期开设的无机化学实验、分析化学实验和有机化学实验,构成了完整的四大化学实验教学体系。物理化学实验教学对于巩固和加深学生对理论课知识的理解、训练实验技能、掌握实验测试技术、培养分析和解决实际问题的能力有着重要的作用。

为了更好地适应当前物理化学实验教学的需要,满足实验技术进步和实验仪器更新换代的需求,编者在物理化学实验教学中不断充实实验内容、优化实验方法、更新实验仪器、总结实验经验。教材编写时十分重视实验测试技术的强化及其应用潜力的开发,在应用方面加大力度,使教材更好地为培养应用型人才服务。所选实验密切联系理论教材实际,尊重理论教材的知识面和章节结构。其中,有经典实验,也有改进实验和新编实验;有验证性实验,也有综合性、设计性实验。为便于学生预习和提高实验教学效果,编者在实验项目内容中增加了实验仪器装置图、思考题及注意事项等内容。

本书具有以下特点:(1)实验内容涵盖面宽,包括化学热力学、相平衡、动力学、电化学、表面化学等内容。实验项目齐全、条理清楚,每个实验均有预习要求、实验原理、注意事项等内容,便于学生阅读。(2)尽量反映物理化学实验教学的最新成果,同时考虑到实验经费的有限投入,采用技术先进且价格适中、使用效果好的实验仪器、装置,适应当代高校教学需要。(3)增加了综合设计性实验的内容,有利于学生综合实验能力的培养和提高。(4)实验内容叙述简洁。

本书分绪论、验证性实验、综合设计性实验、仪器及其使用方法4个部分,由黑龙江工程学院、黑龙江科技学院和齐齐哈尔大学三校合编。本书的编写采用分工协作完成。其中黑龙江工程学院的宿辉编写了第1章、第2章2.2、2.7、2.8、2.9、2.13、2.16、2.19节、第4章及附录的部分内容;黑龙江科技学院的白青子编写了第2章2.1、2.4、2.5、2.11、2.14、2.15、2.18节及第4章的部分内容;黑龙江工程学院的原小寓编写了第2章2.6、2.12、2.17节及第3章3.2、3.4、3.7、3.8节;黑龙江科技学院的赵伟杰编写了第2章2.21、2.22、2.23、2.24、2.25、2.26节及第4章的部分内容;黑龙江工程学院的肖雪编写第2章2.3、2.10、2.20节、第3章3.1、3.3、3.5、3.6节及第4章的4.4.3节;齐齐哈尔大学的李喆和黑龙江工程学院的孙沫莹编写了附录的部分内容。同组人员共同完成书稿的通读、整理和定稿。本书在编写过程中,得到胡明星、栾敏杰等老师的大力支持,同时参考了国内同类教材的部分内容,在此表示衷心感谢!

由于编者水平所限,书中疏漏之处在所难免,恳请使用本书的师生多提宝贵意见。

编 者

2010年11月

目 录

第 1 章 绪论	1	2.12 电导法测定醋酸电离度与电离平衡常数	49
1.1 物理化学实验目的和要求	1	2.13 电池电动势的测定及其应用	51
1.1.1 物理化学实验目的	1	2.14 电势- pH 曲线的测定	56
1.1.2 物理化学实验要求	1	2.15 偶极矩的测定	59
1.1.3 综合设计性实验	2	2.16 最大气泡法测定液体的表面张力	64
1.1.4 实验室规则	3	2.17 溶液吸附法测定物质的比表面积	69
1.2 物理化学实验中的安全知识及意外事故处理	4	2.18 表面活性剂物理化学性质的研究	72
1.2.1 安全用电常识	4	2.19 一级反应——蔗糖的转化	75
1.2.2 使用化学药品的安全防护	5	2.20 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	78
1.2.3 化学实验室意外事故处理	6	2.21 丙酮碘化反应的速率常数和活化能的测定	81
1.3 物理化学实验中的误差及数据的表达	7	2.22 过氧化氢催化分解反应的速率常数的测定	84
1.3.1 误差的分类	7	2.23 B-Z 振荡反应	87
1.3.2 误差和偏差	8	2.24 黏度法测定水溶性高聚物摩尔质量	89
1.3.3 有效数字	10	2.25 溶胶的制备、性质及稳定性	93
1.3.4 实验数据的表达	10	2.26 磁化率的测定	96
第 2 章 验证性实验	15	第 3 章 综合设计性实验	100
2.1 恒温槽装配和性能测试	15	3.1 食品热值的测定	100
2.2 燃烧热的测定	18	3.2 金属离子铸型高分子微球的合成和吸附热力学研究	101
2.3 液体饱和蒸气压的测定	22	3.3 镍在硫酸溶液中的钝化行为	103
2.4 溶解热的测定	24	3.4 乳化剂的优化设计	106
2.5 差热分析	27	3.5 酸化膨润土的制备及催化活性评价	108
2.6 乙醇水溶液偏摩尔体积的测定	29	3.6 纳米材料的制备及表征	111
2.7 凝固点降低法测定摩尔质量	32		
2.8 双液系气液平衡相图的绘制	36		
2.9 分光光度法测 BPB 的电离平衡常数	40		
2.10 二组分金属相图的测定	43		
2.11 离子迁移数的测定	46		



3.7 龙葵红色素热降解动力学 参数的测定	113
3.8 天然沸石材料在含氟水处理中的 实验研究	117
第4章 仪器及其使用方法	120
4.1 温度的测量技术及仪器	120
4.1.1 温标	120
4.1.2 温度计	121
4.1.3 温度控制	124
4.2 压力的测量技术及仪器	128
4.2.1 测压仪表	128
4.2.2 真空技术	130
4.2.3 气体钢瓶及其使用	131
4.3 热分析测量技术及仪器	133
4.3.1 SWC-RJ 型溶解热测定 装置	133
4.3.2 ZCR 差热分析装置	134
4.4 电化学测量技术及仪器	136
4.4.1 常用电化学测量部件	136
4.4.2 SDC-II 型数字电位差综合 测试仪	137
4.4.3 电导率仪	139
4.4.4 离子迁移数测定装置	141
4.4.5 pH-3V 酸度电势 测定仪	142
4.4.6 PGM-II 介电常数实验 装置	145
4.4.7 ZD-BZ 振荡实验装置	147
4.4.8 CTP-I _A 磁天平	148
4.5 光学测量技术及仪器	152
4.5.1 723 型分光光度计的原理及 使用方法	152
4.5.2 旋光仪的原理及使用 方法	154
4.5.3 阿贝折射仪的原理及使用 方法	157
附录 物理化学常用数据表	160
参考文献	169

第 1 章 绪 论

1.1 物理化学实验目的和要求

1.1.1 物理化学实验目的

物理化学实验是继无机化学实验、有机化学实验等之后开设的一门基础实验课程，其综合了化学领域中各分支所需要的基本研究工具和方法，是化学实验科学的重要分支，是一门理论性、实践性和技术性很强的课程。实验目的如下。

(1) 巩固并加深对物理化学课程中基本概念和相关理论的理解，为学生提供理论联系实际和理论应用于实践的机会。

(2) 初步了解物理化学的研究方法，掌握物理化学实验的基本实验技术和技能。

(3) 掌握常用仪器的构造、原理及使用方法，了解近代大型仪器的性能及其在物理化学中的应用。

(4) 通过实验操作、现象观察和数据处理，培养学生的实践能力、观察能力、创新思维能力和进行初步科学研究的能力。

(5) 培养学生严肃认真、实事求是的科学态度和作风。

1.1.2 物理化学实验要求

1. 实验前要求

实验前要求如下。

(1) 准备实验预习报告本。

(2) 对实验内容及有关的参考资料进行仔细阅读，写好实验预习报告。预习报告包括实验目的、简单的实验操作步骤、实验时注意事项、需测定的数据(也可以列成表格)等。

(3) 正式实验前，由指导教师检查同学对实验内容的了解程度以及准备工作是否完成，经指导教师许可后，开始进行实验。

2. 实验操作及注意事项

实验操作及注意事项如下。



(1) 进入实验室后不得大声喧哗, 根据教师的安排进入指定的实验台, 不经教师允许不得随意和同学交换实验顺序。

(2) 按实验内容仔细核对仪器设备、玻璃器皿及所用试剂等, 若有缺损或不足应向指导教师说明, 及时更换或补充。对不熟悉的仪器及设备必须在认真阅读说明书后, 再动手组装实验装置。装置组装完成后, 需经教师检查同意后, 方可开始实验。

(3) 公用仪器及试剂瓶不要随意变更原有位置, 用毕要立即放回原处。

(4) 实验时应严格按教材进行操作, 如有更改建议, 需与指导教师进行讨论, 经指导教师同意后方可实行。如若出现仪器故障, 应及时报告指导教师, 不得擅自拆卸。

(5) 对实验过程中遇到的问题要独立思考、解决, 无法独立解决时应及时请教指导教师。

(6) 实验数据应随时记录在预习报告本上, 记录数据要详细、真实, 且注意整洁清楚, 不得任意涂改。尽量采用表格形式, 要养成良好的记录习惯。

(7) 实验完毕后, 应将实验数据交指导教师检查, 合格后方可拆除实验装置, 如不合格, 需补做或重做实验。

(8) 实验完毕后应清理实验桌, 洗净并核对仪器, 若有损坏, 应自行登记并按规定赔偿。关闭水、电、气, 经指导教师同意后才能离开实验室。

3. 实验报告的书写

实验报告的书写要求如下。

(1) 清楚数据处理的原理、方法、步骤及单位制, 仔细进行计算, 正确表达实验结果。实验数据处理应独立完成, 不得相互抄袭。

(2) 认真书写实验报告, 内容包括实验目的、实验原理、实验仪器及试剂、实验步骤、数据记录及处理、结果分析与讨论等, 其格式见表 1-1。

(3) 按教师规定的时间及时上交实验报告, 批阅后的报告要妥善保存, 以备考核时复习。

表 1-1 实验报告格式举例

物理化学实验报告			
实验题目:			
姓名:	班级:	学号:	同组人:
室温:	气压:	日期:	指导教师:
一、实验目的			
二、实验原理			
三、实验仪器及试剂			
四、实验步骤			
五、数据记录及处理			
六、结果分析与讨论			

1.1.3 综合设计性实验

综合设计性实验是对基础实验的提高和深化, 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,所以对学生进行综合设计性实验的训练,对于初步培养其科学研究的能力是非常重要的。

1. 综合设计性实验的程序

综合设计性实验的程序如下。

(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) 拟定设计方案,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,由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) 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. 综合设计性实验的要求

综合设计性实验的要求如下。

(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,以培养其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。

1.1.4 实验室规则

在实验室应遵循以下规则。

(1) 实验时应遵守一切安全措施,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,不到处走动,不在实验室内打闹。

(3) 使用水、电、煤气及试剂等都应本着节约的原则。

(4) 未经教师允许不得动精密仪器,使用时要爱护仪器,如发现仪器损坏,应立即报告指导教师并追查原因。

(5) 随时注意室内整洁卫生,火柴杆、纸张等废物只能丢在废物缸内,不能随地乱丢,更不能丢入水槽,以免堵塞。实验完毕应将玻璃仪器洗净,把实验桌打扫干净,把公用仪器、试剂摆放整齐。

(6) 实验时要集中注意力,认真操作,仔细观察,积极思考。实验数据要及时、如实、详细地记在预习报告本上,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。



(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、煤气、门窗是否关好, 电闸是否拉掉, 以保证实验室的安全。

1.2 物理化学实验中的安全知识及意外事故处理

物理化学实验室潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、触电等事故的危险性。正确防止这些事故的发生并及时处理是非常重要的。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。

1.2.1 安全用电常识

1. 防止触电

实验室常用电是 50Hz、200V 的交流电。人体通过 1mA 的电流, 便有发麻或针刺的感觉; 10mA 以上人体肌肉会有强烈收缩; 25mA 以上则有呼吸困难, 甚至停止呼吸; 100mA 以上则使心脏的心室产生纤维颤动, 死亡。直流电对人也有类似的危险。因此要注意以下几点。

- (1) 不要用潮湿的手接触电器。
- (2) 电源的裸露部分应有绝缘装置, 电器的金属外壳应保护接地。
- (3) 修理或安装电器时, 应先切断电源。
- (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) 实验时, 应先连接好电路再接通电源; 实验结束时, 应先切断电源再拆线路。
- (6) 如果遇到有人触电, 应首先切断电源, 然后进行抢救。

2. 负荷或短路

物理化学实验室内一般允许的最大电流为 30A, 超过时就会使熔断器熔断。一般实验室电源的最大允许电流为 15A, 使用功率很大的仪器, 应该事先计算电流量, 应严格按照规定接熔断器, 否则长期使用超过规定负荷的电流时, 容易引起火灾或其他严重事故。

接熔断器时应先拉开电闸, 不能在带电时进行操作。为防止短路, 应避免导线间的摩擦, 尽可能不使电线、电器受到水淋或浸在导电的液体中。若室内有大量的氢气、煤气等易燃易爆气体时, 应防止产生电火花, 否则会引起火灾或爆炸, 电火花经常在电器接触点(如插座)接触不良、继电器工作时以及开关电闸时发生, 因此应注意室内通风; 电线接头要接触良好, 包扎牢固以消除电火花, 在继电器上可以并联一个电容器以减弱电火花等。万一着火则应首先拉开电闸, 切断电源, 再灭火。如无法拉开电闸, 则用砂土或 CO_2 灭火, 绝不能用水或泡沫灭火器来灭电火, 因为它们会导电。

3. 使用电器仪表

使用电器仪表的要注意以下几点。

- (1) 仪器应按说明书装接适当的电源, 需要接地时一定要接地。
- (2) 对于直流电器设备, 应注意电源的正负极, 不要接错。
- (3) 若电源为三相电, 则三相电源中的中性点要接地, 意外触电时可以降低接触电

压；接三相电动机时要注意正转方向是否符合，否则要切断电源，对调相线。

(4) 注意仪表的量程。待测定值必须与仪器的量程相适应，若待测量大小不清楚时，必须先从仪器的最大量程开始。例如，某一安培计的量程为 7.5mA、3mA、1.5mA，应先接在 7.5mA 的接头上，若灵敏度不够，可逐次降到 3mA 或 1.5mA。

(5) 接好线路并仔细检查无误后，方可通电进行实验。

(6) 不进行测量时应断开线路或关闭电源。

1.2.2 使用化学药品的安全防护

1. 防毒

大多数化学实验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。因此，防毒的关键是尽量杜绝和减少毒物进入人体，防毒的注意事项如下。

(1) 实验前应了解所用药品的毒性、性能和防护措施。

(2) 操作有毒气体(如 H_2S 、 Cl_2 、 Br_2 、 NO_2 、 HF 等)应在通风橱中进行。

(3) 防止煤气管、煤气灯漏气，使用煤气后一定要把煤气闸关好。

(4) 苯、四氯化碳、乙醚、硝基苯等蒸气会引起中毒，虽然其具有特殊气味，但久吸后会使人嗅觉减弱，必须高度警惕。

(5) 有些药品(如苯、汞等)能穿过皮肤进入人体内，应避免直接与皮肤接触。

(6) 高汞盐 [如 $HgCl_2$ 、 $Hg(NO_3)_2$ 等]，可溶性钡盐(如 $BaCl_2$)，重金属盐(如镉盐、铅盐)以及氰化物、三氧化二砷等剧毒物，应妥善保管。

(7) 不得在实验室内喝水、抽烟、吃东西，以防毒物沾染。离开实验室时要洗净双手。

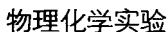
2. 防爆

可燃性气体和空气混合，且两者的比例处于爆炸极限时，只要有适当的热源(如电火花)诱发，将会引起爆炸。某些气体的爆炸极限见表 1-2。

表 1-2 某些气体与空气相混合的爆炸极限 (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	72.0	7.0
乙醇	19.0	3.3	煤气	32.0	5.3
乙醚	36.5	1.9	氨	27.0	15.5
丙酮	12.8	2.6	—	—	—

因此应保持室内通风良好，尽量防止可燃性气体散失到室内空气中，不使二者形成易爆炸的混合气。在操作大量可燃性气体时，应严禁使用明火，严禁使用可能产生电火花的



另外，有些化学药品如乙炔银、乙炔铜、高氯酸盐、过氧化物等受到震动或受热容易引起爆炸，特别应防止强氧化剂与强还原剂存放在一起，久藏的乙醚使用前需除去其中可能产生的过氧化物。在操作可能发生爆炸的实验时，应有防爆措施。

防火的注意事项如下。

- #### 4. 防灼伤

除高温外，强酸、强碱、强氧化剂、溴、磷、钠、钾、苯酚、冰醋酸等都会腐蚀皮肤，尤其应防止其溅入眼内。液氮等低温下也会严重冻伤皮肤。

若水闸开关没有及时关闭,或遇排水不畅,则会发生事故。如淋湿甚至浸泡仪器设备,有些试剂如金属钠、钾、金属氢化物、电石等遇水还会发生燃烧、爆炸等。因此,离开实验室前应检查水、电、煤气开关是否关好。

1.2.3 化学实验室意外事故处理

1. 化学灼烧处理

- (1) 酸(或碱)灼伤皮肤应先擦拭,立即用大量水冲洗,再用碳酸氢钠饱和溶液(或 1%~2% 乙酸溶液)冲洗,最后再用水冲洗,涂敷氧化锌软膏(或硼酸软膏)。
- (2) 酸(或碱)灼伤眼睛不要揉搓眼睛,立即用大量水冲洗,再用 3% 的硫酸氢钠溶液(或 3% 的硼酸溶液)淋洗,然后用蒸馏水冲洗。
- (3) 碱金属氰化物、氢氰酸灼伤皮肤应用高锰酸钾溶液洗,再用硫化铵溶液漂洗,然后用水冲洗。
- (4) 溴灼伤皮肤立即用乙醇洗涤,然后用水冲净,涂上甘油或烫伤油膏。
- (5) 苯酚灼伤皮肤先用大量水冲洗,然后用 4 : 1 的乙醇(70%)和氯化铁($1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的混合液洗涤。

2. 割伤和烫伤处理

- (1) 割伤。若伤口内有异物，先取出异物后，用蒸馏水洗净伤口，再涂上红药水并用消毒纱布包扎，或贴创可贴。
- (2) 烫伤。切勿用水冲洗，更不能把烫起的水泡戳破，应立即涂上烫伤膏。

3. 毒物与毒气处理

(1) 毒物误入口应立即内服 5~10mL 稀 CuSO_4 温水溶液, 再用手指入咽喉促使呕吐毒物。

(2) 误吸入煤气等有毒气体时, 应立即在室外呼吸新鲜空气; 误吸入溴蒸气、氯气等有毒气体时, 应立即吸入少量酒精和乙醚的混合蒸气, 以便解毒。

4. 触电处理

触电后, 立即拉下电闸, 必要时进行人工呼吸。当所发生的事故较严重时, 进行上述急救后应速送医院治疗。

5. 起火处理

(1) 小火、大火。小火用湿布、石棉布或砂子覆盖燃物; 大火应使用灭火器, 根据不同的着火情况, 选用不同的灭火器, 并报火警。

(2) 油类、有机溶剂着火。切勿用水灭火, 小火用砂子或干粉覆盖灭火, 大火用二氧化碳灭火器灭火, 亦可用干粉灭火器或 1211 灭火器灭火。

(3) 精密仪器、电器设备着火。切断电源, 小火可用石棉布或湿布覆盖灭火, 大火用四氯化碳灭火器灭火, 亦可用干粉灭火器或 1211 灭火器灭火。

(4) 活泼金属着火。可用干燥的细砂覆盖灭火。

(5) 纤维材质着火。小火用水降温灭火, 大火用泡沫灭火器灭火。

(6) 衣服着火。应迅速脱下衣服或用石棉覆盖着火处或卧地翻滚。

1.3 物理化学实验中的误差及数据的表达

在物理化学实验中, 由于测量时所用仪器、实验方法、条件控制和实验者观察局限等的限制, 任何实验都不可能测得一个绝对准确的数值, 测量值和真值之间必然存在着一个差值, 称为“测量误差”。只有清楚实验结果的误差, 才能判断结果对科学研究和生产的价值。

1.3.1 误差的分类

物理量的测定, 可分为直接测量和间接测量两种, 直接表示所求结果的测量称为直接测量, 如用天平称量物质的质量, 用电位计测定电池的电动势等。若所求的结果由数个测量值以某种公式计算而得, 则这种测量称为间接测量, 如用电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数。物理化学实验中的测量大都属于间接测量。按误差的性质和来源, 将其分为 3 种: 系统误差、过失误差、偶然误差。

1. 系统误差

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, 称为系统误差。产生的原因如下。

(1) 仪器误差。由仪器结构上的缺点所引起的误差, 如天平的两臂不等、温度计未经



校正、电表的零点偏差等。

(2) 试剂误差。试剂的纯度不符合实验要求等。

(3) 测试方法的限制。如反应没进行完全,指示剂选择不当,使用了近似公式等。

(4) 操作者的习惯性误差。操作者感官上最小分辨力和某些习惯所引起的误差,如观察视线偏高或偏低等。

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基本消除。

2. 过失误差(或粗差)

过失误差由于实验者粗心大意、操作不正确等引起。此类误差无规则可寻,只要正确、细心操作就可避免,发现有此种误差,所得数据应予以除去。

3. 偶然误差(随机误差)

在相同条件下,多次测量同一物理量时,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,但随着测量次数的增加,其平均值趋近于零,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(如对仪器最小分度以内的读数难以读准确等)所致。偶然误差分布具有对称性,即正、负误差出现的概率相等,因此多次重复测量的算术平均值是其真值的最佳代表值。

1.3.2 误差和偏差

1. 误差的定义

误差有两种表示方法:绝对误差和相对误差。绝对误差是测量值与真值之差,可表示为: $E = x - x_T$ 。其中 x 为测量值, x_T 为真值。误差越小,表示测量值与真值越接近,准确度越高;反之,误差越大,准确度越低。当测量值大于真值时,误差为正,表示测定结果偏高;当测量值小于真值时,误差为负,表示测定结果偏低。相对误差是绝对误差相当于真值的百分率,可表示为

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\% = \frac{x - x_T}{x_T} \times 100\% \quad (1-1)$$

2. 偏差的定义

设在相同的实验条件下对某一物理量 x 进行了等精密度的 n 次独立的测量,测得值分别为 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, 则被测量的算术平均值为

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-2)$$

偏差是单次测量值与算术平均值 $\bar{x}$ 之差,可表示为

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (1-3)$$

3. 准确度与精密度

准确度是指测量值与真值的接近程度,用误差来衡量。误差越小,测量结果的准确度越高,反之误差越大,准确度越低。

精密度(精确度)是指几次平行测定结果之间的相互接近程度,用偏差来衡量。偏差越小,精密度就越高。准确度高精密度一定高,但精密度高准确度不一定高,精密度的高低是比较准确度的前提和必要条件,只有精密度高,才能涉及准确度的高低。

4. 测量结果的精密度

在一般测量工作中平行测定的次数不多时,常用平均偏差 $\bar{d}$ 来表示测量结果的精密度,其数学表达式为

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1-4)$$

当测定次数较多时,一般使用标准偏差 s 来表示一组测定结果的精密度,其数学表达式为

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (1-5)$$

要使测量结果达到需要的精密度,可以采用以下方法。

- (1) 正确选择仪器。按实验精密度等要求,确定所用仪器的规格。
- (2) 校正实验仪器和药品的系统误差。校正仪器、纯化药品、并选用标准样品测量。
- (3) 减少测量过程中的偶然误差。测定某种物理量时,要进行多次连续重复测量(必须在相同的实验条件下),直至测量结果围绕某一数值上下不规则变动时,取这些测量数值的算术平均值。
- (4) 进一步校正系统误差。当测量结果达不到要求的精密度,且确认测量误差为系统误差时,应进一步探索,反复实验,直至达到标准值。

5. 间接测量结果的误差传递

大多数实验的结果都不是直接测量得到的,而是对多个物理量测量后,通过某种函数关系进行运算得到的结果,这就是间接测量。在间接测量中,每个直接测量的物理量的误差都会包含在结果中,但二者间的关系需要进行计算。

1) 平均误差和相对平均误差

若计算的函数关系为 $u=f(x, y, z)$, 直接测量时 x 、 y 、 z 的误差分别为 Δx 、 Δy 、 Δz , 它们引起最终测量结果 u 的误差为 Δu , 当 Δu 、 Δx 、 Δy 、 Δz , 与 u 、 x 、 y 、 z 比较很小时,可用如下微分式表达它们的关系

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y} dz \quad (1-6)$$

将误差看作微小的变化,则平均误差间有如下的关系

$$\Delta u = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z} \Delta x + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z} \Delta y + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y} \Delta z \quad (1-7)$$

相对平均误差为

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z} \Delta x}{f(x, y, z)} + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z} \Delta y}{f(x, y, z)} + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y} \Delta z}{f(x, y, z)} \quad (1-8)$$



2) 标准误差的传递

经过推导可得出间接测量的标准误差为

$$\sigma_u = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z} \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z} \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y} \sigma_z^2 \quad (1-9)$$

1.3.3 有效数字

有效数字指实际上能测到的数字,如读取滴定管上的刻度,甲得到 23.43mL,乙得到 23.42mL,这 4 位数字中前 3 位数字都很准确,第 4 位数字称为可疑数字,是估计出来的,所以稍有差别。可疑数字不是臆造的,所以记录时应保留,这 4 位数字都是有效数字。

1. 测定有效数字的原则

(1) 误差(绝对误差和相对误差)一般只有一位有效数字。

(2) 任何一个物理量的数据,其有效数字的最后一位,在位数上应与误差的最后一位划齐,如 2.35 ± 0.01 是正确的,若写成 2.351 ± 0.01 或 2.3 ± 0.01 则意义不明确。

(3) 若第一位的数值等于或大于 8,则有效数字的总位数可以多算一位。例如,8.34 在运算时,可以看作 4 位。

(4) 0 到 9 都是有效数字,但 0 的作用是不同的。凡用 0 表示小数点的位置,通常用乘 10 的相应幂次来表示,例如 0.0043 应写作 4.3×10^{-3} 。248000 若表示成 3 位有效数字则应写成 2.48×10^5 ;若表示成 4 位有效数字则应写成 2.480×10^5 。

(5) 有效数字的位数与十进制制单位的变换无关,如 10.1L 有效数字为 3 位,与 1.01×10^4 mL 完全一样。

(6) 对数有效数字的位数只取决于小数部分数字的位数,因整数部分说明该数的幂次。例如, $\text{pH}=11.20$,其有效数字是两位,则 $c_{\text{H}^+} = 6.3 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2. 有效数字的运算规则

(1) 加减法运算。各数值小数点后所取的位数与其中最少者相同。例如, $0.0121 + 25.64 + 1.05782$,应写为 $0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$ 。

(2) 乘除法运算。所得的积或商的有效数字,应以各值中有效数字位数最少的值为标准,如 $3.2 \times 0.432 = 1.4$ 。

(3) 在复杂运算时,未达最后结果之前的中间各步,可多保留一位有效数字,以免造成误差积累,但最后的结果中应按修约规则保留应有的有效数字的位数。

1.3.4 实验数据的表达

物理化学实验数据的表示方法主要有 3 种:列表法、作图法和数学方程式法。

1. 列表法

利用列表法表达实验数据时,最常见的是列出自变量 x 和因变量 y 间的相应数值。每一表格都应有简明完整的名称,表中的每一行(或列)上都应详细地列出相应的名称、数量单位和因次。在排列时,数字最好依次递增或递减,在每一行(或列)中,数字的排列要整齐,位数和小数点要对齐,有效数字的位数要合理。

2. 作图法

利用图形表示实验结果,更易显示出数据的特点,如极大值、极小值、转折点等,还可利用图形求面积、作切线、进行内插和外推等。作图法被广泛应用,其中重要的有如下几种。

(1) 求外推值。根据变量间的函数关系,将实验数据描述的图形延伸至测量范围以外,求得该函数的极限值。当需要的数据不能或不易直接测定时,常用外推法求得。例如,强电解质无限稀释溶液的摩尔电导率 Λ_m^∞ 的值不能由实验直接测定,但可作图外推至浓度为零,即得到 Λ_m^∞ 。

(2) 求内插值。根据实验所得数据,作出函数间相互作用的关系曲线,再确定某函数相应的物理量数值。例如在溶解热的测定中,根据不同浓度时的积分溶解热曲线,可以直接找出某一种盐溶解在不同量水中时所放出的热量。

(3) 求经验方程。如依据反应速率常数 k 与活化能 E_a 的关系式(阿伦尼乌斯公式): $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$, 测定不同温度 T 下的 k 值,以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图,可得一条直线,由直线的斜率和截距可分别求出活化能 E_a 和指前因子 A 的数值。

(4) 由面积计算相应的物理量。例如,在求电量时,只要以电流和时间作图,求出相应时间曲线所包围的面积,即得到电量的数值。

(5) 求极值和转折点。函数的极大值、极小值或转折点,在图形上表现得很直观。例如,电位滴定和电导滴定时等当点的求得,异丙醇-环己烷双液系相图中最低恒沸点的确定等都是应用作图法。

(6) 作切线以求函数的微商。由曲线的斜率求函数的微商在数据处理中是经常用到的。例如,利用偏摩尔体积的曲线切线,从其斜率求出某一指定浓度下的偏摩尔体积。

一个图形可能因在作图过程中不太规范,而失去其应有的作用。因此如何将一组数据正确地作图并表示出来,是十分重要的,下面将分别介绍作图的步骤及规则。

(1) 坐标纸的选择。最常用的是直角坐标纸,有时也用单对数坐标纸。在表达三组分系统相图时,常用三角坐标纸。

(2) 坐标比例尺的选择。用直角坐标纸作图时,以主变量为横轴,应变量为纵轴,比例尺指沿 x 轴及 y 轴每条坐标线所代表的数值大小。比例尺的选择极为重要,因为比例尺的改变,曲线的形状也跟着改变,若比例尺选择不当,可能使曲线的某些特性(如极大值、极小值、转折点等)不清楚或由于作图而引入误差,如图 1.1、图 1.2 所示。

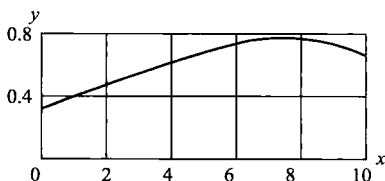


图 1.1 x 轴与 y 轴比例不当时的 $y=f(x)$ 图

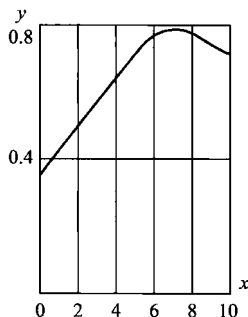


图 1.2 x 轴与 y 轴比例适当时的 $y=f(x)$ 图