



物理化学实验

主 编 高楼军
副主编 侯向阳 柴红梅 唐 龙



非 外 借



科学出版社

物理化学实验

主 编 高楼军

副主编 侯向阳 柴红梅 唐 龙

本书获延安大学学术专著与教材出版经费资助

本书获陕西省化学工程与技术特色学科经费资助

本书获陕西省化学反应工程重点实验室经费资助

本书获化学工程与工艺国家特色专业建设点项目经费资助

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书共4章,包括绪论、实验部分、物理化学实验仪器与技术、附录。绪论包括物理化学实验目的和要求、安全防护、实验测量误差、实验数据的表达与有效数字、实验中的计算机处理数据方法及实验报告规范书写等。实验部分包括24个基础实验、6个综合和设计实验,涵盖物理化学的热力学、电化学、动力学、表面和胶体化学及结构化学。物理化学实验仪器部分侧重介绍实验使用仪器;实验技术部分介绍热化学测量、电化学测量、真空、胶体化学、X射线衍射等基本实验技术。附录主要是法定计量单位、物理化学实验常用数据等。

本书融实验教材、指导书和工具书于一体,其基本的原理与方法具有普遍指导意义,可作为高等学校化学、化工各专业的物理化学实验教材,也可供相关研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 / 高楼军主编. —北京: 科学出版社, 2018.8

ISBN 978-7-03-057882-2

I. ①物… II. ①高… III. ①物理化学-化学实验 IV. ①O63-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第126465号

责任编辑: 丁 里 / 责任校对: 杜子昂
责任印制: 师艳茹 / 封面设计: 迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

石家庄继文印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年8月第一版 开本: 787×1092 1/16

2018年8月第一次印刷 印张: 16 1/2

字数: 418 000

定价: 59.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《物理化学实验》编写委员会

主 编 高楼军

副主编 侯向阳 柴红梅 唐 龙

编 委(按姓名汉语拼音排序)

曹 佳 柴红梅 高楼军

侯向阳 侯秀芳 任宜霞

唐 龙 王丹军 王智香

前 言

本书是由多年从事物理化学及实验课教学的教师，以现代教育、教学理念经过梳理、整合、补充、删减，在目前使用的新仪器和设备及近年来延安大学教学改革、相关科研成果的基础上完善编写而成。

全书分为绪论、实验部分、物理化学实验仪器与技术、附录 4 章。

第 1 章绪论包括实验目的和要求、实验的安全防护、实验测量误差、实验数据的表达与有效数字、实验中的计算机处理数据方法及实验报告规范书写等内容。实验测量误差、数据的表达与有效数字及计算机处理数据方法，着重介绍物理化学实验中常用的误差分析、作图和表达方法，强调计算机处理数据的应用，通过计算机采集和处理数据，实现实验过程的计算机控制。对于较为复杂的内容，计算机处理数据可以代替既烦琐费时又误差很大的手工作图，教师可对数学模型的建立和计算方法的选择进行指导，由于所涉及技术较为复杂，仅限少数实验进行示范教学，目的在于加深学生对计算机功能的感受 and 了解。

第 2 章实验部分包括 24 个基础实验和 6 个综合和设计实验。这部分内容是全书的核心和重点，对培养学生的化学实验素养和提高创新实验综合能力极为重要。在编写时，以培养学生对基本原理、基本操作和基本技能的掌握为编写原则，结合延安大学化学与化工学院实际情况，选编内容涵盖了热力学、电化学、动力学、表面和胶体化学及结构化学五个方面。在编写过程中特别注重以下几个方面：

(1) 在实验原理的叙述上，注意与物理化学理论课的联系，在实验步骤和方法的介绍上注重描述实验的设计思路，便于学生了解实验方法、步骤与实验原理之间的内在联系，培养深度思维能力。

(2) 在实验中特别注意实验步骤、方法的不断更新和发展，结合目前国内仪器快速发展的更新情况，尽量引入现代电子、信息技术，特别强调计算机在物理化学实验中的应用。

(3) 在基础的物理化学实验内容中反映物理化学实验课程教学的最新状况，使学生通过系统训练对物理化学实验有全面、清晰的了解和掌握，以期有效提高学生实验的综合能力，为以后从事实验研究工作打下基础。

(4) 综合和设计实验是在延安大学教学改革的情况及物理化学教研室教师的科研最新进展基础上进行了重整，更具有综合性与创新性，以期更好地培养和提高学生的综合能力及素质，使学生了解物理化学学科发展的最新动态，激发学生进行物理化学实验的兴趣。这些有一定深度和广度的综合性实验对培养学生的创新能力有一定的帮助，有助于提高学生的核心素养。

(5) 在每个实验的结尾附有“实验评注”，以增加学生对实验的认知深度并拓展研究范围，还附有一些启发性的问题，以提高学生分析解决问题的能力，启发学生的创新思维，以期活跃思维、开阔思路、扩大学生的知识面和反映本学科的新进展；特别是增加了数据记录表格和实验的文献值，便于学生规范表达实验数据、书写实验报告，使学生对自己的实验情况有全面、详细的了解，检查实验过程中存在的问题，以期更好地完成实验和培养学生的物理化学实验素养。

第3章物理化学实验仪器与技术是全书的“技术支撑”。仪器部分选择实验中常用的20多种新仪器进行介绍，其中对通用的数字式气压计、气体钢瓶和减压阀、真空泵、温差测量仪、数字电位差计、数字小电容测量仪、数字旋光仪、电导率仪、阿贝折射仪、分光光度计、古埃磁天平、微量热计及X射线衍射仪作了详细介绍；技术部分着重叙述热化学测量技术、电化学测量技术、真空技术、胶体化学实验技术和X射线衍射技术，其余技术仅扼要介绍。这样编排使本书既与物理化学课程保持有机的密切联系，又自成系统，具有相对的独立性。

第4章附录包括法定计量单位和物理化学实验常用数据表，目的是便于学生查找和学习。

本书是编者多年物理化学实验教学经验的总结，是陕西本科高校省级精品资源共享课程“物理化学”建设的组成部分。本书编写具体分工如下：高楼军 1.1 节、1.2 节；侯向阳 1.3 节、1.4 节、2.1.1~2.1.3 节、2.1.7 节、2.5.1 节、2.5.2 节、2.6.1 节、2.6.4 节、3.1.6 节、3.1.11 节、3.2.1 节；王丹军 3.1.4 节、3.1.5 节；任宜霞 2.6.6 节、3.1.2 节；唐龙 1.6 节、2.1.4 节、2.2.1~2.2.4 节、2.3.1 节、2.6.2 节、2.6.3 节、3.1.1 节、3.1.7 节、3.2.2 节；柴红梅 1.5 节、2.3.2 节、2.3.3 节、2.4 节、2.6.5 节、3.1.8~3.1.10 节、3.2.4 节；侯秀芳 2.5.3 节、2.5.4 节、3.1.3 节、3.2.3 节；曹佳 2.1.5 节、2.3.4 节、3.1.12 节、3.2.5 节；王智香 2.1.6 节、2.1.8 节、3.1.13 节、4.1 节、4.2 节，全书由高楼军教授审阅、定稿。

本书的出版得到陕西省化学工程与技术特色学科、陕西省化学反应工程重点实验室、化学工程与工艺国家特色专业建设点项目和延安大学学术专著与教材出版经费资助。

限于编者水平，书中难免出现遗漏和欠妥之处，敬请专家和读者指正。

编 者

2018年1月27日

目 录

前言	
第 1 章 绪论	1
1.1 物理化学实验目的和要求	1
1.2 物理化学实验的安全防护	2
1.2.1 使用受压容器的安全防护	3
1.2.2 使用辐射源的安全防护	4
1.2.3 人身安全防护	5
1.3 物理化学实验测量误差	6
1.3.1 测量中的误差	6
1.3.2 测量的精密度和准确度	10
1.3.3 间接测量中的误差传递	11
1.4 物理化学实验数据的表达与有效数字	16
1.4.1 实验数据的表达方法	17
1.4.2 实验数据的有效数字	21
1.5 物理化学实验中的计算机处理数据方法	22
1.5.1 Microsoft Excel	23
1.5.2 Microsoft Origin	26
1.5.3 物理化学实验数据处理软件	27
1.6 物理化学实验报告规范书写	29
1.6.1 预习报告规范书写及要求	30
1.6.2 实验报告规范书写及要求	30
第 2 章 实验部分	32
2.1 热力学实验	32
2.1.1 恒温水浴的组装及其性能测试	32
2.1.2 燃烧热的测定	35
2.1.3 纯液体饱和蒸气压的测定	38
2.1.4 完全互溶双液系气-液平衡相图的测绘	42
2.1.5 环己烷-乙醇-水三组分体系相图的测绘	45
2.1.6 二组分金属合金相图的测绘	47
2.1.7 分配系数和化学反应平衡常数的测定	50
2.1.8 凝固点降低法测定物质的摩尔质量	53
2.2 电化学实验	55
2.2.1 原电池电动势的测定及应用	55
2.2.2 阴极极化曲线的测定	60

2.2.3	阳极极化曲线的测定	62
2.2.4	电解质溶液的电导测定	66
2.3	动力学实验	70
2.3.1	旋光法测定蔗糖转化反应的动力学参数	70
2.3.2	分光光度法测定丙酮碘化反应的速率方程	73
2.3.3	电导法测定乙酸乙酯皂化反应的动力学参数	77
2.3.4	H ₂ O ₂ 催化分解反应速率常数的测定	81
2.4	表面和胶体化学实验	84
2.4.1	最大气泡法测定溶液的表面张力	84
2.4.2	溶液吸附法测定固体的比表面积	89
2.4.3	黏度法测定高聚物的相对分子质量	93
2.4.4	电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度	97
2.5	结构化学实验	101
2.5.1	溶液法测定偶极矩	101
2.5.2	磁化率的测定	107
2.5.3	物质摩尔折射度的测定	111
2.5.4	亲核取代反应机理的理论研究	113
2.6	综合和设计实验	116
2.6.1	电动势法测定化学反应的热力学函数和动力学参数	116
2.6.2	微量热法测定化学反应的热力学函数和动力学参数	118
2.6.3	TiO ₂ 光催化剂的制备、结构表征及光催化性能表征	119
2.6.4	差热分析和热重分析	121
2.6.5	红外光谱法测定简单分子的结构参数	123
2.6.6	X 射线粉末衍射法物相分析	129
第 3 章	物理化学实验仪器与技术	137
3.1	仪器部分	137
3.1.1	数字式气压计	137
3.1.2	气体钢瓶和减压阀	138
3.1.3	真空泵	140
3.1.4	温差测量仪	148
3.1.5	数字电位差计	150
3.1.6	数字小电容测量仪	153
3.1.7	数字旋光仪	155
3.1.8	电导率仪	159
3.1.9	阿贝折射仪	162
3.1.10	分光光度计	165
3.1.11	古埃磁天平	167
3.1.12	微量热计	170
3.1.13	X 射线衍射仪	172
3.2	实验技术部分	176

3.2.1 热化学测量技术	176
3.2.2 电化学测量技术	196
3.2.3 真空技术	206
3.2.4 胶体化学实验技术	212
3.2.5 X 射线衍射技术	219
第 4 章 附录	241
4.1 法定计量单位	241
4.2 物理化学实验常用数据表	242
参考文献	253

第1章 绪 论

“科学靠两条腿走路，一是理论，一是实验。……但只有使用两条腿，才能前进。在实验中寻找新的关系，上升为理论，然后再在实践中加以检验。”物理化学实验是化学实验的重要分支，是化学、化工专业学生必修的一门重要的基础实验课程。它与无机化学、分析化学和有机化学等基础实验相互衔接，构成化学专业实验课程教学的完整体系。物理化学实验综合了化学领域中各分支学科所需的基本实验工具、研究方法和基本原理，是应用物理学的原理和实验技术、方法，对系统的特定物理化学性质进行测定，旨在理解、检验物理化学学科的基本理论。物理化学实验重在训练学生科学实验方法，培养学生科学思维水平及综合分析、解决问题的能力，对引导学生自觉地学习科学世界观、方法论有着重要促进作用。

1.1 物理化学实验目的和要求

物理化学实验课程教学目的：使学生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；熟悉物理化学实验现象的观察和记录、实验条件的选择和判断、实验数据的测量和处理、实验结果的分析和归纳等一套严谨的实验方法；培养和提高学生实验能力和素质，养成实事求是的科学态度和严谨细致的实验作风，增强解决实际问题的能力。为达到这些目的，必须完成实验讲座、实验操作和实验考核(试)等教学环节及相关教学内容。

1. 实验讲座

实验讲座包括绪论、实验测量误差及数据记录处理、物理化学实验技术和方法及实验所用部分仪器等内容，分两学期完成(第一学期 20 学时，第二学期 10 学时)。讲座内容既可安排系列讲座完成，也可以在实验教学中进行。通过这一教学环节，学生在进行实验操作之前，对本实验课有一个全面概括的了解；懂得如何规范表达实验数据和测量结果，写好实验报告，通过误差分析，明确怎样正确选择和使用合理仪器，查找影响测量结果误差的主要因素和最佳操作条件。总之，就是使学生在具体实验操作训练时，能有的放矢地运用和掌握所涉及的实验技术和方法，如热化学测量技术、真空技术、电化学测量技术等。通过讲座，有利于学生在有限的实验操作训练的基础上，达到举一反三、开阔眼界的目的，有助于推动学生学习和运用近代物理学测试中的新成就，以解决物理化学的实际问题。

2. 实验操作

实验操作训练是物理化学实验教学的中心环节，内容包括：从 24 个基础物理化学实验中，选做 16~18 个必做的基础物理化学实验(涉及热力学、电化学、动力学、表面和胶体及结构化学等方面)；选做几个综合实验。通过实验操作训练，学生能够熟悉各种物理化学实验

现象,掌握重要的物理化学数据的实验测量方法,学会基本的实验技术和技能,培养文字表达能力、动手能力、分析问题和解决问题能力,提高实验素质。因此,进行每个具体实验时,都必须做到以下几点:

(1) 认真做好实验预习。“凡事预则立,不预则废”,实验证明预习是做好物理化学实验的关键。因此,学生在实验室进行实验操作之前,应仔细阅读待做实验的相关内容,在预习基础上写出实验预习报告。预习报告内容包括:①实验扼要原理;②实验操作步骤;③设计实验数据记录表格(尽可能用一个表,使实验测定数据、处理过程中的中间关键数据及最终结果都体现在一个表中);④实验注意事项、预习过程中产生的问题及实验数据处理过程中用到的计算公式和有关常数等。进入实验室之后,要进一步进行实验预习,主要是对照实验所用仪器,明确测量的具体方案,初步调试实验装置,做好实验的各种准备工作,目的是对该实验原理、操作方法、仪器的使用及实验注意事项有全面而清晰的理解。指导教师必须严格检查学生实验预习情况,进行必要的提问,并解答学生预习中存在的问题,讲解实验过程中可能遇到的问题及关键操作和注意事项等,保证达到理想的实验预习的效果。实践证明,预习是否充分,不仅直接影响实验效果,而且关系到实验能否正常进行。

(2) 规范实验过程。进行实验时,要求做到:检查实验装置是否科学合理,实验试剂要符合要求,并做好实验前的各项准备工作。实验过程中,实验条件要严格控制,实验操作要准确无误,实验记录要实事求是,实验中遇到异常情况要积极分析和解决,保持实验台的整洁等。对于实验原始数据(实验日期、室温、大气压、仪器的型号与厂家、试剂名称与等级、溶液浓度及原始数据等)记录,除要求尊重事实、准确无误外,还要求实验数据不得随意涂抹,若确实需要舍弃时,可用笔轻轻地圈去或划一记号。数据记录要表格化,要记录在正式装订(最好有页码)和有日期的实验记录本上,原始记录经指导教师签名后才有效。实验过程中,教师要认真检查学生做实验的情况,实验结束后,仔细检查有关仪器、试剂、基本设备的使用情况,填写学生实验情况记录表。

(3) 独立完成实验报告。实验报告的质量很大程度上反映了学生的实际水平和综合实验能力。我国著名化学家卢嘉锡曾说过:“一个只会创造而不会表达的人,不能算是一个真正的科学工作者。”

3. 实验考核

任何考核都是衡量一个人知识、能力和素质的量尺,也是进行教学质量评估的重要手段。它包括平时每个实验的考核和两次阶段性考核。平时的实验考核侧重实验基本技能的训练和实验素质的培养,阶段性考核则注重实验综合能力的考查。

考核内容:①实验基本知识,包括实验原理及方法,实验注意事项及安全等;②基本实验技能,主要有量热技术、真空技术、电化学测量技术、界面和胶体化学实验技术等;③实验数据处理和表达能力、仪器使用能力、误差分析能力等。

1.2 物理化学实验的安全防护

实验室的安全防护是关系到培养学生良好的实验素质、保证实验顺利进行、保证人身和国家财产安全的重要问题。近代的物理化学实验经常遇到高温、低温的实验条件,需要使用

高压(各种高压气瓶)、低压(各种真空系统)、高电压、高频和带有辐射线(X射线、激光、 γ 射线)的仪器或设备,而且许多精密的自动化仪器、设备使用率也提高。因此,每个实验者都必须具有安全防护知识,懂得预防措施和应急处理方法。使用化学药品的安全防护(包括防毒、防爆、防火、防灼伤等),已在先行的化学实验课中反复作了介绍。这里结合物理化学实验的特点,着重介绍使用受压容器和辐射源的安全防护,同时对实验者的人身安全防护作必要的补充。

1.2.1 使用受压容器的安全防护

物理化学实验中,受压容器主要指高压储气瓶、真空系统、供气流稳压用的玻璃容器及放液氮的保温瓶等。

1. 高压储气瓶的安全防护

高压储气瓶由无缝碳素钢或合金钢制成,适用于装介质压力在 15 MPa 以下的气体。标准气瓶类型见表 1.2.1。气瓶使用时主要危险是气瓶可能发生爆炸(受热或瓶颈螺纹损坏引起)和漏气(对可燃性气体钢瓶更危险)。因此,使用气瓶时应特别注意以下事项:

(1) 放置要求:气瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源(如阳光、暖气、炉火等)的地方,并用固定环将气瓶固定在稳固的支架、实验桌或墙壁上。易燃气瓶(如氢气瓶等)最好放在远离实验室的小屋内,且不应有明火或电火花。

表 1.2.1 标准气瓶型号分类表

气瓶 型号	用途	工作压力 /MPa	实验压力/MPa	
			水压实验	气压实验
15	装 O ₂ 、H ₂ 、N ₂ 、Ar、He、CH ₄ 及压缩空气等	15	23	15
13	装纯净水煤气及 CO ₂ 等	13	19	13
3	装 NH ₃ 、Cl ₂ 、光气等	3	6	3
0.6	装 SO ₂ 等	0.6	1.2	0.6

(2) 使用操作要求:①搬运气瓶时要轻稳,要把瓶帽旋上,固定牢靠后方可使用,使用氢气瓶最好用导管引入(千万要防止漏气),并应加上防止回火的装置;②使用时要安装减压阀(CO₂、NH₃可例外),一般可燃性气体(如 H₂、C₂H₂)的钢瓶气门螺纹是反向的左牙纹,不燃性或助燃性气体(如 N₂、O₂)的钢瓶气门螺纹是正向的右牙纹,各种减压阀(或称气压表)一般不得混用;③绝不可使油或其他易燃性有机物沾染在氧气瓶上(特别是出口或减压阀),也不可用麻、棉等物堵漏,以防燃烧引起事故;④开启气门时应站在减压阀接管的侧面,更不许把头或身体对准气瓶总阀门,以防阀门或减压阀突然损坏冲击伤人;⑤不可把气瓶内气体用尽,以防重新灌气时发生危险;⑥使用时注意各气瓶上漆的颜色及标字,不得混用,我国常用气瓶的色标见表 1.2.2;⑦使用期间的气瓶每隔三年至少要进行一次检验,装腐蚀性气体的气瓶每两年至少要进行一次检验,不合格的气瓶应报废。

表 1.2.2 常用气瓶的色标

气瓶名称	瓶身颜色	字样	标字颜色	横条颜色
氧气瓶	天蓝	氧	黑	
氢气瓶	深绿	氢	红	红
氮气瓶	黑	氮	黄	棕
纯氦气瓶	灰	纯氦	绿	
氦气瓶	棕	氦	白	
压缩空气瓶	黑	压缩空气	白	
氨气瓶	黄	氨	蓝	
二氧化碳气瓶	黑	二氧化碳	黄	
乙炔瓶	白	乙炔	红	
氯气瓶	草绿	氯气	白	白

2. 受压玻璃仪器的安全防护

物理化学实验室的受压玻璃仪器包括供高压或真空试验用的玻璃仪器、装载水银的容器、压力计及各种保温容器等,使用这类仪器时,必须注意:

- (1) 受压玻璃仪器不能用薄壁材料或平底烧瓶之类器皿。
- (2) 供气稳压用的玻璃稳压瓶,其外壳应裹以布套或细网套。
- (3) 真空系统进行低温吸附实验时,用液氮获得低温后,将液氮注入真空容器要注意真空容器可能发生破裂,不要把脸靠近容器的正上方;实验结束后,应先开启真空泵对真空容器进行抽空,然后移去保温瓶,否则可能导致系统压力过大,真空系统爆裂。
- (4) 若装载水银的 U 形压力计或玻璃容器破裂,水银会溅到桌上或地上。因此,在使用和装载水银时,应在其下面放置搪瓷盘或适当的容器,使用 U 形水银压力计时,应防止系统压力变动过于剧烈而使压力计的水银散溅到系统内外。
- (5) 真空玻璃系统的任何一个活塞的开、关均会影响系统的其他部分。因此,在开启或关闭活塞时,应两手操作:一手握活塞套,另一手缓缓旋转内塞,以防系统各部分产生力矩,发生扭裂。在使用该系统时,还应防止在系统内形成高温爆鸣气混合物或让爆鸣气混合物进入高温区。

1.2.2 使用辐射源的安全防护

物理化学实验遇到的辐射源主要指产生 X 射线、 γ 射线、中子流、带电粒子束的电离辐射和频率为 $10 \sim 10^5$ MHz 的电磁波辐射。电离辐射和电磁波辐射作用于人体,都会造成人体组织的损伤,引起一系列复杂的组织机能的变化,因此必须重视使用辐射源的安全防护。

对于从事放射工作的专业人员,我国目前规定了电离辐射的最大容许剂量,即每日不得超过 0.05 R(伦琴),非放射性工作人员每日不得超过 0.005 R。对 X 射线和 γ 射线(同位素源放射),则主要采用屏蔽防护(如使用铅或铅玻璃等)、缩短使用时间和远离辐射源等措施。而采用这些措施的重要前提是严防放射性物质从呼吸道或食道进入体内。

高频电磁波辐射作为特殊情况下的加热源,目前已在光谱中用作光源,并在高真空技术中得到应用。辐射强度的分级安全标准是:每天辐射时间小于 15 min 时,辐射强度小于 $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 小于 2 h 的情况下,辐射强度小于 $0.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$;整天接受辐射时,辐射强度小于 $10 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。防止电磁波辐射最根本的有效措施是减少辐射源的泄漏。当泄漏不可避免时,可利用能反射或吸收电磁波的材料,如金属、多孔性生胶和炭黑做成罩、网以屏蔽辐射源。实验者在操作时,应穿特制的防护服和戴防护眼镜等。

除上述电离辐射和电磁波辐射外,紫外线的短波部分(300~200 nm)能引起角膜炎和结膜炎,红外线的短波部分(1600~760 nm)能引起视网膜灼伤症,激光对皮肤和眼睛的烧伤或损伤也相当严重。防护紫外线、红外线和激光的有效办法是戴防护眼镜,但应注意不同光源、不同光强度时必须选用不同的防护镜片,并要注意不要使眼睛直接对准光束。对大功率的 CO_2 气体激光,还应戴上防护头盔以防伤害中枢神经系统。

1.2.3 人身安全防护

(1) 实验者进入实验室实验前,应熟悉仪器设备和各项急救设备的使用方法、各种化学药品的性能和使用规则(特别是剧毒、易燃、易爆药品),了解实验楼的通道和出口、实验室内的电气总开关、灭火器具和急救药品的位置,以便应对各种突发事件。

(2) 在实验时必须注意:不要随意增大化学药品的用量;不要任意改变或套用实验的条件;进行有危险性或严酷条件下的实验时,应使用防护装置,戴防护面罩和眼镜;特别要注意,由于化学试剂大多具有一定毒性,实验后,废弃药品尽量回收,不能回收的按要求处理,符合安全环保要求后才能排放。

(3) 苯、四氯化碳、氯仿、1,4-二噁烷等常见溶剂被列为有致癌性能的物质。所以,在可能的实验中,通常用甲苯代替苯,用二氯甲烷代替四氯化碳和氯仿,用四氢呋喃代替1,4-二噁烷。汞蒸气可引起慢性中毒,其症状为食欲缺乏、恶心、大便秘结、贫血、骨骼和关节疼痛、神经系统衰弱。汞蒸气的最大安全浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$, 而 20°C 时汞的饱和蒸气压为 0.6 Pa , 比安全浓度大 100 多倍。若在一个不通气的房间内,又有汞直接露于空气时,就有可能使空气中汞蒸气超过安全浓度,所以用汞时必须严格遵守安全用汞的操作规定。

(4) 对气体方面必须注意两点:一是某些气体与空气中的其他气体混合时可能发生爆炸,因此应了解爆炸极限问题;二是要注意有毒气体的操作应在通风橱内进行。

(5) 安全用电。在物理化学实验中,实验者要接触和使用各类电器设备,了解使用电器设备的安全防护知识显得十分重要。电击伤人的程度与通过人体电流大小、通电时间长短、通电的途径等因素有关(电流通过人体心脏或大脑,最易引起电击死亡)。人体感觉到触电效应(有发麻和针刺的感觉)时的电流强度约为 1 mA ;当电流强度升到 $6\sim 9 \text{ mA}$ 时,一触就会缩手,在电流强度达到 50 mA 时,人就有生命危险。因为人体内部组织电阻约 1000Ω , 皮肤电阻为 $1 \text{ k}\Omega$ (潮湿流汗的皮肤)到数万欧姆(干燥的皮肤),所以我国规定 36 V 、 50 Hz 的交流电为安全电压,超过 45 V 为危险电压。

安全使用电器设备的原则是不要使电流通过人体。因此,在实验时不要用潮湿的手操作电器,不要用手紧握可能荷电的电器,不应以两手同时触及电器,电器设备外壳应接地。万一不慎发生触电事故,应立即切断电源开关,对触电者采取急救措施。

1.3 物理化学实验测量误差

测量一般分为直接测量和间接测量。在任何一种实验测量中,误差总是不可避免的。因此,作为实验工作者,就必须进行误差的分析。误差分析有两方面目的:一是运用误差基本概念和原理,对测量结果进行误差计算,正确表达测量结果及其可信度;二是根据误差分析设计最佳实验方案,选择最适合仪器,或对实验方法进行改进。因此,一个实验工作者具有较强数据误差分析、正确表达实验结果的能力与具有做精细实验工作的本领同等重要。下面简要介绍误差的基本概念和间接测量中误差传递规律。

1.3.1 测量中的误差

根据误差的性质和来源,一般把测量误差分为系统误差和偶然误差两类。

1. 系统误差

在相同条件下无限多次测量同一物理量时,所得结果的平均值与被测量的真值(一般情况用文献值替代)之差称为系统误差。系统误差特点是测量误差的大小有恒定值,符号具有单向性,在测量条件改变时误差按一确定规律变化。其中符号和大小固定不变的误差称为不变系统误差,如天平砝码、移液管和容量瓶未经校正等引入的误差。随测量值或时间的变化,误差值的大小和符号也按一定规律变化的误差称为可变系统误差,如贝克曼温度计的毛细管不均匀、温度对测高仪的线性影响等均属于这类误差。可变系统误差与偶然误差不同,前者的变化有规律,且可被发现和克服,后者则相反。

系统误差直接影响测量结果的准确度,有时系统误差的值比偶然误差要高出一个数量级,因此在测量中绝不能忽视。产生系统误差的原因很多,通常有:仪器误差,如仪器构造不完善或指示刻度不够准确(天平不等臂、气压计真空度不十分完善)等;方法误差,如测量方法本身有缺陷(采用近似测量方法和近似公式);实验条件无法准确控制(如温度);化学试剂的纯度不够、测量者操作时固有习惯的影响等。对于系统误差,首先要确定其产生原因,然后采取相应措施减少或者消除。

1) 系统误差的判断

测量数据是否存在系统误差,一般可采取以下方法检查:

(1) 实验对比法。对于不变系统误差,可改变产生系统误差的条件,进行对比测量以检查是否有系统误差存在。例如,在称量时可用高一精度等级的砝码进行对比称量,以发现未校准砝码引入的系统误差。测量温度、压力、电阻等物理量时都存在同样的问题。

(2) 数据统计比较法。对同一物理量进行两组(或多组)独立测量,分别求出它们的平均值和标准误差,当不存在系统误差时,式(1.3.1)成立,否则不成立:

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 \leq 2\sqrt{\delta_1^2 + \delta_2^2} \quad (1.3.1)$$

式中, \bar{x}_1 、 δ_1 和 \bar{x}_2 、 δ_2 分别为第一组和第二组数据的平均值、标准误差。

例 1.3.1 瑞利(Rayleigh)用不同方法制备氮气,发现有不同的结果。采用化学法(热分解氮的氧化物)制备的氮气,其平均密度及标准误差为

$$d_1=2.299\ 71\pm 0.000\ 41$$

由空气液化制氮所得的平均密度及标准误差为

$$d_2=2.310\ 22\pm 0.000\ 19$$

由于 $\Delta d = |\bar{d}_1 - \bar{d}_2| = 0.010\ 51$ ，则

$$\Delta d \geq 2\sqrt{0.000\ 41^2 + 0.000\ 19^2} = 0.0009$$

根据式(1.3.1)可以判断两种结果之间必存在系统误差。由于操作引起系统误差的可能性很小，瑞利当时并没有使两者之差变小，相反强调两种方法的差别，从而导致后来发现了稀有气体。

(3) 对同组测量结果还可用以下方法判断：

设有限测量次数为 n ，平均误差为 a ，则有

当 $n \geq 15$ 时

$$|\bar{x}_1 - x_{\text{标}}| \begin{cases} \leq a & \text{系统误差较小, 可以忽略} \\ > a & \text{系统误差较大, 不可忽略} \end{cases} \quad (1.3.2)$$

当 $5 \leq n < 15$ 时

$$|\bar{x}_1 - x_{\text{标}}| \begin{cases} \leq 1.73a & \text{系统误差较小, 可以忽略} \\ > 1.73a & \text{系统误差较大, 不可忽略} \end{cases} \quad (1.3.3)$$

例 1.3.2 用阿贝折射仪测定水的折射率 15 次，得到数据如下：

1.332 93	1.332 94	1.332 93	1.332 89	1.332 92
1.332 95	1.332 92	1.332 93	1.332 93	1.332 94
1.332 91	1.332 96	1.332 90	1.332 95	1.332 96

由手册查得 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时水的折射率文献值为 1.332 96，试计算测量的精密度(用平均误差表示)和准确度，并分析测量的系统误差。

解 根据测量数据求得折射率的平均值

$$\bar{n}_D^{20} = 1.332\ 93$$

由平均误差的计算公式求测量精密度

$$\alpha = \pm \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| = \pm \frac{1}{15} \sum_{i=1}^{15} |n_D^{20} - \bar{n}_D^{20}| = \pm 0.000\ 02$$

其测量的准确度 b ，即

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{标}}| = \frac{1}{15} \sum_{i=1}^{15} |n_D^{20} - 1.332\ 96| = 0.000\ 03$$

因为 $|\bar{x} - x_{\text{标}}| = |1.332\ 93 - 1.332\ 96| = 0.000\ 03 > a$ ，所以测量中引入系统误差。

2) 系统误差的估算

在实验中，有时要估算改变某一因素是否引入系统误差，这对于分析系统误差的来源有参考价值。例如，在测量气体相对分子质量时，可推算由于采用理想气体状态方程所引入的系统误差；在凝固点降低法测相对分子质量的实验中，可推算由于加入晶种而引入的系统误差；在蔗糖转化动力学实验中，可推算由反应温度偏差所造成的系统误差等。

例 1.3.3 在蔗糖转化(用 H^+ 催化)反应实验中, 估算由温度升高 1 K 对速率常数 k 所引起的系统误差。

解 由阿伦尼乌斯公式:

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

实验时温度由 298.2 K 升高 1 K, 活化能 $E_a=108.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 则

$$\begin{aligned} \frac{\Delta k}{k} &= \frac{A \exp(-E_a / RT_2) - A \exp(-E_a / RT_1)}{A \exp(-E_a / RT_1)} = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]^{-1} \\ &= \exp \left[-\frac{108 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{299.2 \text{ K}} - \frac{1}{298.2 \text{ K}} \right) \right]^{-1} \\ &= 16\% \end{aligned}$$

即温度升高 1 K, 将引起 k 值 16% 的系统误差。可见, 在动力学实验中恒温十分重要, 否则将引入较大的系统误差。

3) 系统误差的减小和消除

弄清系统误差的来源是减小和消除它的前提。因此, 要求实验者对测量过程中可能产生系统误差的各个环节仔细分析, 找出原因并在测量前加以消除。例如, 为了防止仪器的调整误差, 在测量前要正确和严格地调整仪器; 又如, 为了防止测量过程中仪器零点变动, 在测量开始和结束时都需检查零点; 再如, 为了防止仪器长期使用精密度降低, 需要定期进行严格检定与维护; 若系统误差是由外界条件变化引起的, 应在外界条件比较稳定时进行测量。下面再介绍两种方法:

(1) 修正法消除系统误差: 这种方法是预先将仪器的系统误差检定出来或计算出来, 做出误差图表或误差曲线, 然后取与误差数值大小相同符号相反的值作为修正值, 进行误差修正, 即

$$x_{\text{真}} = x_{\text{测}} + x_{\text{修}} \quad (1.3.4)$$

若天平砝码不准, 应采用标准砝码进行校核, 求出每个砝码的修正值。在称量时就应加上相应砝码的修正值。这就克服了称量所造成的系统误差。容量瓶、滴定管、移液管等容量仪器均可用水重量法求出各自的修正值。电阻器、电容器、电表、温度计、压力计等均可用相应的办法求得修正值。

(2) 对消法消除系统误差: 这种方法要求进行两次测量, 使两次读数时出现的系统误差大小相等、符号相反。两次测量值的平均值作为测量结果以消除系统误差。例如, 由于仪器灵敏度的限制, 测量仪器的旋钮往往由右边和左边调近测量值的结果不同。这时, 可取两个读数的平均值作为测量值。

由于造成系统误差的各个因素没有内在的联系, 所以很难找到一种普遍有效的方法来消除它。要消除系统误差, 只能采用各个击破的方法。

2. 偶然误差

在实验时即使采用了最完善的仪器, 选择了最恰当的方法, 经过了十分精细准确的观测, 所得的数据也不可能每次完全相同, 仍会有误差存在。其特点是绝对值和符号都以不可预料