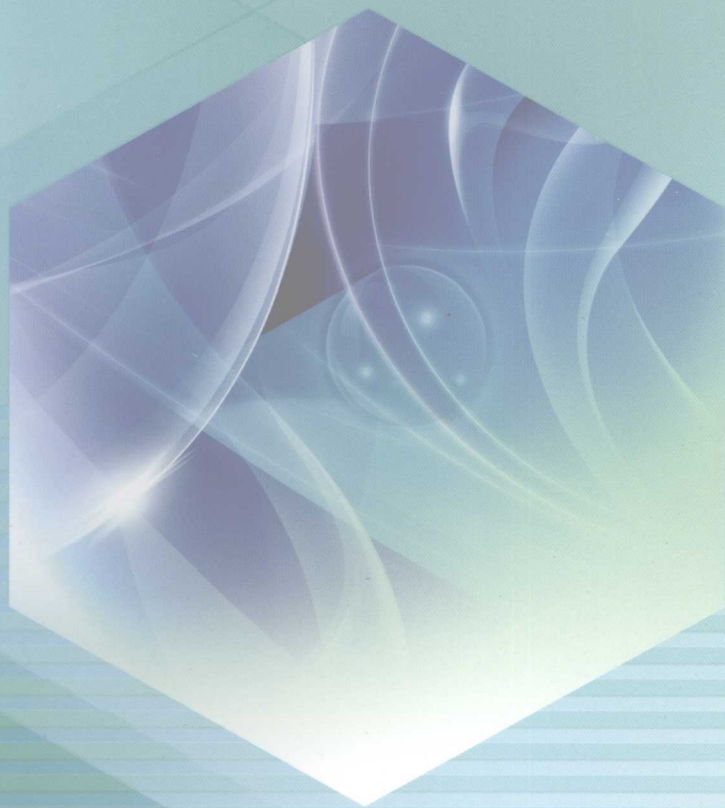




普通高等教育“十一五”国家级规划教材



物理化学实验

(第三版)

■ 高职高专化学教材编写组 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

主要内容

物理化学实验

(第三版)

高职高专化学教材编写组 编

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

主编(916) 主编(916)

高等教育出版社

主要内容

主要内容

内容提要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是根据教育部1999年组织制定的《高职高专教育物理化学课程教学基本要求》,在黄汉平等人编写的第一版,徐瑞云等人编写的第二版的基础上修订而成。

本书主要包括:物理化学实验数据处理方法;温度、压力、光化学、电化学等测量的有关仪器设备使用和基本实验技术介绍;化学热力学、化学动力学、电化学、界面现象及胶体分散系统等方面的二十一个实验;物理化学实验文献资料的查阅方法和部分常用的物理化学标准数据。本书根据《中华人民共和国国家标准(量和单位)》,对全书涉及的物理量的名称、符号、单位等进行统一更新。

本书可供高职高专学校化工、轻工、冶金、纺织、制药、材料等相关专业使用,也可供从事化学实验室工作的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/高职高专化学教材编写组编. —3版.

—北京:高等教育出版社,2008.6

ISBN 978-7-04-023660-6

I. 物… II. 高… III. 物理化学-实验-高等学校: 技术学校-教材 IV. O64-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第042856号

策划编辑	周先海	责任编辑	余大品	封面设计	王凌波	责任绘图	尹 莉
版式设计	陆瑞红	责任校对	金 辉	责任印制	陈伟光		

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 涿州市星河印刷有限公司

开 本 787×1092 1/16
印 张 11
字 数 260 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 1993年8月第1版
2008年6月第3版
印 次 2008年6月第1次印刷
定 价 14.90元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 23660-00

第三版前言

物理化学实验是继无机化学实验、有机化学实验、分析化学实验之后的一门重要的化学实验课程。它可以培养学生掌握物理化学实验技术,学会使用基本的实验仪器;同时也可以使学生掌握实验数据的处理和实验结果的分析、归纳方法,以便在实际工作中加以运用。物理化学实验对于培养学生的思维、观察、动手等诸方面的能力起着重要的作用。

本书作为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是在教育部高职高专规划教材《物理化学实验》(第二版)的基础上,根据近年来物理化学实验教学实践,充分吸收物理化学实验教学改革的经验而修订编写的。编写的基本思路是基本保持原教材的框架,删除和修改部分陈旧内容,增加部分可以满足当前教学实际需要的实用性内容,如使用 EXCEL 处理实验数据、数字式测量仪器的介绍及使用等。本书适用于高职高专化工、冶金、材料、医药、食品等专业物理化学实验课程的教学。

本书的基本内容分为四部分。第一部分为绪论,包括实验目的和要求,实验测量误差、实验数据表达与处理,用 EXCEL 处理物理化学实验数据和表达实验结果;第二部分为实验技术,包括与温度、压力、光学、电化学等测量有关的仪器设备使用和实验技术;第三部分为实验内容,包括化学热力学、化学动力学、电化学、界面现象与胶体化学等方面共 22 个实验;第四部分为附录,包括物理化学实验常用参考资料简介和物理化学实验常用数据。编者还为某些实验数据处理相对复杂的实验编写了 EXCEL 数据处理模板,需要者可与编者联系。

全书由哈尔滨理工大学刘春清、四川化工职业技术学院张宏修订,最后由刘春清统稿。

本书由上海应用技术学院徐瑞云教授和哈尔滨理工大学李东平副教授审定。他们对修订工作提出了宝贵意见和建议,编者表示由衷的感谢。

限于编者的水平,书中难免存在疏漏及缺点,恳求广大读者不吝赐教。

编 者

2008 年 1 月

第二版前言

《物理化学实验》(第二版)作为教育部高职高专规划教材,是根据1999年教育部组织制定的《高职高专教育物理化学课程教学基本要求》,在第一版的基础上修订编写的。本书是与教育部高职高专规划教材《物理化学》(第二版)配套的实验教材,适用于高职高专物理化学实验课程的教学。

本书的基本内容分为四大部分:一、绪论,包括实验目的和要求,实验测量误差、实验数据表达与处理,物理化学常用计算程序简介;二、基本实验技术,包括实验室中常见的温度、压力、光化学、电化学等测量的有关仪器设备使用和实验技术;三、实验部分,包括化学热力学、化学动力学、电化学、界面现象及胶体分散系统等方面的二十一个实验;四、附录,包括物理化学实验文献资料的查阅方法和部分常用的物化标准数据。

本书第一版集中了全国十几所高职高专学校物理化学实验教学经验和教材的精华。在本次修订中,除了基本保持原书的框架和主要内容不变外,对原书中部分陈旧内容进行删除和修改,并增加部分具有实用性的内容和实验。本次修订变动较大的部分如下:

1. 本次修订充实完善了误差理论和实验数据表达部分的内容,并且增加了“物理化学常用计算程序简介”,让学生了解应用计算机在化学实验中进行数据处理的原理和方法,同时删除了原书中用APPLE-Ⅱ机(此类计算机已被淘汰)的BASIC语言编写的程序。

2. 在实验部分,对原书的二十个实验做了修订与更新。根据实际应用的需求,增加了“黏度法测定高聚物的摩尔质量”的实验。同时本次修订充实了每个实验中的应用部分的内容,有利于引导学生积极思考,进一步培养学生的实验技能。

3. 绿色化学是当今化学科学研究的前沿,绿色化学教育将成为21世纪化学学习与教学的新挑战。本书尽可能在实验中不使用毒性较大的试剂和药品,并使化学实验微型化。

4. 在附录中,修订了物化实验常用参考资料的内容,以培养学生在实验之前以及在今后的工作之中顺利查阅所需的参考资料和物化标准数据,使学生在实验技能上有质的提高。

5. 本次修订全面参照《中华人民共和国国家标准(量和单位)》即GB 3100~3102—93,对全书涉及的物理量的名称、符号、单位等进行统一更新。

6. 随着计算机的普及和Internet的迅速发展,可以通过上网查找全球最新的数据和资料。本书在附录一中,列出了一些著名的国内外化学网站,可以通过这些化学网站,或者通过这些网站连接到其他的化学网站,来查找有关化学方面的数据和资料。

7. 本书希望大部分物化实验通过计算机处理实验数据,以加强学生利用计算机解决实际问题的能力。

本书可供高职高专的化工、轻工、冶金、纺织、材料、制药等相关专业使用,也可供从事化学实验室工作的人员参考。

参加本书修订工作的有徐瑞云(上海应用技术学院)和刘春清(哈尔滨理工大学高等职业技术学院),其中第二章2.3和2.4节及第三章实验三、六、七、九、十、十三、十四、十五、十六、十八、二十由刘春清编写,其余部分由徐瑞云编写,全书由徐瑞云主持修订和统稿。

本书承蒙傅玉普教授(大连理工大学)主审。在此,编者对傅玉普教授提出的宝贵意见和给予的热情鼓励表示衷心的感谢。

限于编者水平,书中难免有缺点甚至错误之处,恳切希望广大读者批评指正。

编者

2000年12月

第一版前言

本书是根据国家教委组织制定、并于1991年由高等教育出版社出版的《高等学校工程专科基础课程教学基本要求》中关于物理化学课程的教学基本要求编写的,适用于高等工业专科学校物理化学课程的实验教学。

本书以简明、实用为宗旨,突出应用技术。内容分为两大部分,第一部分为实验技术,介绍温度、压力、浓度等体系参数的测定方法、所采用的仪器及其使用时的注意事项;第二部分是实验内容,共选择了二十个常做的实验,编写中注意介绍实验的注意事项及其应用,突出物理化学实验的教学重点,使学生熟悉测量技术,掌握实验关键,正确进行数据的测定与处理,撰写规范的实验报告。

本书第二章§2-2及第三章实验一、四、五、八、十一、二十由蔡福安(上海化工高等专科学校)编写,第二章§2-4及第三章实验二、六、七、九、十二、十三由廖雨郊(长沙工业高等专科学校)编写,第一章、第二章§2-1和§2-3、第三章实验三、十、十四~十九及附录由黄汉平(上海纺织高等专科学校)编写。全书由黄汉平统稿。

承蒙胡秀仁教授(南京化工学院)认真、细致地审阅了全书,王魁(辽阳石油化工高等专科学校)、丁友华(上海冶金高等专科学校)、徐为勃(盐城工业专科学校)等同志集体审稿,提出了许多宝贵意见,在此,我们深表谢意。在编写过程中,还得到李汝雄(北京石油化工学院)、丁耀强(上海化工高等专科学校)、陈善湘(上海冶金高等专科学校)以及高等教育出版社、上海石油化工专科学校、广东石油化工高等专科学校、蚌埠高等专科学校、连云港化工高等专科学校、洛阳大学、上海化工高等专科学校、长沙工业高等专科学校、上海纺织高等专科学校等学校的物理化学教研室及实验室有关同志的热情帮助,在此一并表示谢意。

限于编者的水平,书中难免有缺点甚至错误之处,恳切希望广大读者批评指正。

编 者

1994年7月

目 录

第一章 绪论	(1)	应用	(104)
1.1 物理化学实验目的与要求	(1)	实验十四 电动势法测定化学反应的	
1.2 实验测量误差与误差的计算	(2)	$\Delta_r G_m, \Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$	(110)
1.3 实验数据的表达与处理	(6)	实验十五 气泡最大压力法测定溶液	
1.4 用 EXCEL 处理物理化学实验		的表面张力	(113)
数据和表达实验结果	(11)	实验十六 固体在溶液中的吸附	(116)
第二章 实验技术	(19)	实验十七 溶胶和乳状液的制备与性	
2.1 温度的测量与控制	(19)	质实验	(118)
2.2 压力的测量与控制	(32)	实验十八 黏度法测定高聚物的摩尔	
2.3 光学测量及应用	(40)	质量	(121)
2.4 电化学测量	(47)	实验十九 蔗糖水解反应速率常数的	
第三章 实验内容	(60)	测定	(127)
实验一 恒温槽的使用与液体黏度		实验二十 乙酸乙酯皂化反应速率常	
的测定	(60)	数的测定	(130)
实验二 燃烧焓的测定	(65)	实验二十一 甲酸氧化反应速率常数	
实验三 中和焓的测定	(70)	及活化能的测定	(135)
实验四 差热分析	(73)	实验二十二 流动法测定氧化锌的催	
实验五 液体纯物质蒸气压的测定	(77)	化活性	(139)
实验六 凝固点降低法测定物质的		第四章 附录	(144)
摩尔质量	(80)	附录一 物理化学实验常用参考资料	
实验七 分配系数的测定	(83)	简介	(144)
实验八 二组分系统气-液相图的		附录二 不同温度下水的体积质量	(149)
绘制	(86)	附录三 水的表面张力 σ	(150)
实验九 二组分固-液相图的绘制	(91)	附录四 热电偶温度与毫伏换算表	(151)
实验十 氨基甲酸铵分解反应的标准		附录五 KCl 溶液的电导率	(159)
平衡常数的测定	(93)	附录六 30.0 °C 下环己烷(B)-乙醇	
实验十一 甲基红标准解离平衡常数		(A)二组分系统的折射率-	
的测定	(95)	组成对照表	(160)
实验十二 电导率的测定及其应用	(100)	附录七 水的黏度 η	(162)
实验十三 电池电动势的测定及其			

第一章 绪论

1.1 物理化学实验目的与要求

1.1.1 实验目的

物理化学实验是建立在无机化学、分析化学、有机化学实验基础上一门独立的基础化学实验课程。开设物理化学实验课的主要目的是:

1. 使学生掌握物理化学实验中常见的物理量(如温度、压力、电性质、光学性质等)的测量原理和方法,熟悉物理化学实验常用仪器和设备的操作与使用,从而能够根据所学原理与技能选择和使用仪器,设计实验方案,为后继课程的学习及今后的工作打下必要的实验基础。
2. 培养学生观察实验现象,正确记录和处理数据,进行实验结果的分析和归纳,以及书写规范、完整的实验报告等能力,并养成严肃认真、实事求是的科学态度和作风。
3. 验证所学的有关基础理论,巩固和加深对物理化学的基本概念、基本原理的理解,增强学生解决实际化学问题的能力。

1.1.2 实验要求

物理化学实验整个过程包括实验前预习、实验操作、数据测量和书写报告等几个步骤,为达到上述的实验目的,对物理化学实验的基本要求如下:

1. 实验前充分预习
学生应事先仔细阅读实验内容,了解实验的目的要求、原理、方法,明确实验所需要测量的物理量,了解一些特殊测量仪器的简单原理及操作方法,在预习中应特别注意影响实验成败的关键操作,在此基础上写出预习报告。预习报告应包括实验的简单原理和步骤,操作要点和记录数据的表格。

无预习报告者,不得进行实验。

2. 认真实验

在动手进行实验前,指导教师应对学生进行考查,不合格者,由教师酌情处理,甚至可取消其参加本次实验。然后,让学生检查实验装置与试剂是否符合实验要求,合格后,方可进行实验。

实验过程中,要求操作准确,观察现象仔细,测量数据认真,记录准确、完整、整洁;要开动脑筋,善于发现和解决实验中出现的問題;实验时,应保持安静,仔细地认真地完成每一步骤的操作。

实验完成后,应将实验原始数据交给教师审查合格后,再拆实验装置;如果数据不合格,必须补做或重做。最后,实验原始记录需经指导教师检查签字。

实验结束后,应将玻璃仪器洗净,所有仪器应恢复原状排列整齐,经教师检查后,方可离开实验室。

3. 正确撰写实验报告

写出合乎规范的实验报告,对学生加深理解实验内容、提高写作能力和培养严谨的科学态度具有十分重要的意义。实验报告的内容包括:实验目的、简明原理(包括必要的计算公式)、仪器装置示意图、扼要的实验步骤和操作关键、数据记录与处理和实验结果讨论。

实验数据尽可能采用表格形式,作图必须用坐标纸,数据处理和作图应按误差分析有关规定进行。如应用计算机处理实验数据,则应附上计算机打印的记录。讨论内容包括:对实验过程特殊现象的分析和解释、实验结果的误差分析、实验的改进意见、实验应用及心得体会等。

1.1.3 实验讲座

物理化学实验讲座是本实验课程的一个重要环节。讲座包括物理化学实验的基本要求、实验及技术等方面的内容。它系统讲授物理化学实验方法及技术,以使学生在具体实验训练的基础上,加深对物理化学研究方法的了解。按照物理化学实验的学习方法、安全保护、数据处理、文献查阅、实验设计思想等基本要求,分成若干次讲座,使学生结合每个实验反复练习,严格要求,将真正有助于提高学生的动手能力。

1.1.4 实验考核

物理化学实验考核是本实验课程的一个必不可少的环节。本课程考核包括平时对每个实验的考核和学期总考核两部分。平时的实验考核主要侧重于对学生实验基本技能的训练和实验素质的培养,学期总考核主要侧重于对学生综合能力的考查。

1.2 实验测量误差与误差的计算

在物理化学实验中,通常是在一定的条件下测量某系统的一个或几个物理量,然后用计算或作图的方法求得另一些物理化学物理量的数值或验证规律。怎样选择适当的测量方法?怎样估计所测得结果的可靠程度?怎样对所得数据进行合理的处理?这是实验中经常遇到的问题。因此,要做好物理化学实验,必须学会进行正确的测量以及对数据进行合适的处理。

1.2.1 系统误差、偶然误差

在任何一类测试中,都存在一定误差,即测量值与真实值之间存在一定的差值。根据误差的性质和来源,可以把测量误差分为系统误差、偶然误差。

1. 系统误差

在指定的测量条件下,多次测量同一量时,如果测量误差的绝对值和符号总是保持恒定,使测量结果永远偏向一个方向,那么这种测量误差称为系统误差。系统误差产生的原因有以下几个因素。

(1) 仪器误差。例如仪器零位未调好,引进零位误差;温度计、移液管、滴定管的刻度不准确;仪器系统本身的问题等。

(2) 测量方法的影响。采用了近似的测量方法或近似公式,例如根据理想气体状态方程计算被测蒸气的摩尔质量时,由于真实气体对理想气体的偏差,不用外推法求得的摩尔质量总比实际的摩尔质量大。

(3) 环境因素的影响。测量环境的温度、湿度、压力等对测量数据的影响。

(4) 化学试剂纯度不够的影响。

(5) 测量者个人的习惯性误差。例如有人对颜色不敏感,滴定时化学计量点总是偏高或偏低;读数时眼睛的位置总是偏高或偏低等。

系统误差不能通过增加测量次数加以消除。通常用几种不同的实验技术或实验方法、改变实验条件、调换仪器、提高试剂的纯度等来确定有无系统误差的存在,确定其性质,然后设法消除或减小,以提高测量的准确度。

2. 偶然误差(或称随机误差)

偶然误差是指在相同的实验条件下多次测量同一物理量时,其绝对值和符号都以不可预料的方式变化的误差。偶然误差在实验中总是存在,无法完全避免。在同一实验条件下对同一物理量测量时,实验数据的分布符合一般统计规律,即误差的正态分布。误差的正态分布具有以下特性:

(1) 对称性。绝对值相等的正误差和负误差出现的概率几乎相等。

(2) 单峰性。绝对值小的误差出现的概率大,而绝对值大的误差出现的概率小。

(3) 有界性。在一定的实验条件下的有限次测量中,误差的绝对值不会超过某一界限。

由此可见,在一定的实验条件下,实验偶然误差的算术平均值随着测量次数无限增加而趋近于零。因此,为了减少偶然误差的影响,在实际测量中,常常对一个物理量进行多次测量以提高测量的精密度和再现性。

除了系统误差和随机误差外,由于实验者的粗心,如标度看错、记录写错、计算错误所引起的疏忽或差错,称为过失误差。这类误差不属于测量误差的范畴,无规律可循,只要实验者细心操作,是完全可以避免的。

1.2.2 平均误差、标准误差和或然误差

在一定条件下对某一个物理量进行 n 次测量,所得的结果为 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 。其算术平均值为:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.1)$$

那么单次测量值 x_i 与算术平均值 $\langle x \rangle$ 的偏差程度就称为测量的精密度。精密度表示各测量值之间的相近程度。精密度的表示方法一般有三种:平均误差、标准误差和或然误差。

1. 平均误差 a

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \langle x \rangle| \quad (1.2)$$

2. 标准误差 σ

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2}{n-1}} \quad (1.3)$$

3. 偶然误差 p

$$p = 0.6745\sigma \quad (1.4)$$

偶然误差的意义是:在一组测量中若不计正负号,误差大于 p 的测量值与误差小于 p 的测量值,各占测量次数的一半。

以上三种误差之间的关系为:

$$p:a:\sigma = 0.675:0.794:1.00 \quad (1.5)$$

平均误差的优点是计算比较简便,但可能把质量不高的测量掩盖掉。标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差比较灵敏,因此它是表示精密度的较好方法,在现代科学中经常采用标准误差。

测量结果的精密度常用 $\langle x \rangle \pm \sigma$ 或 $\langle x \rangle \pm a$ 来表示, σ 或 a 值越小表示测量精密度越高。

1.2.3 准确度和精密度

在定义上,测量准确度与测量精密度是有区别的。准确度是指测量值偏离真值的程度,而精密度是指测量值偏离平均值的程度。

偶然误差小,数据重复性好,测量的精密度就高;系统误差和偶然误差都小,测量值的准确度就高。在一组测量中,尽管精密度很高,但准确度并不一定很好;相反,准确度好的测量值,精密度一定很高。

1.2.4 实验的测量误差

在物理化学实验中,有些物理量是能够直接测量的,但大多数的物理量不能直接测量,而是通过对另一些可直接测得的物理量的数值,按照一定的公式加以运算才能得到,这称为间接测量。在间接测量中每个直接测量的误差都会影响最后结果的误差。

设间接测量的数据为 x 和 y ,其绝对误差为 dx 和 dy ,而最后结果为 u ,绝对误差为 du ,其函数表达式为:

$$u = F(x, y) \quad (1.6)$$

$$du = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy \quad (1.7)$$

因此测量误差 dx, dy 都会影响最后结果 u ,使函数具有误差 du 。设各自变量的平均误差 $\Delta x, \Delta y$ 足够小,可代替它们的微分 dx, dy ,并考虑到在最不利的情况下,直接测量的正负误差不能抵消而引起误差积累,所以取其绝对值,则:

$$\Delta u = \left| \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \Delta x \right| + \left| \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \Delta y \right| \quad (1.8)$$

(1.8)式就是间接测量中计算最终结果绝对误差的基本公式。

如果将(1.6)式两边取对数,再求微分,同理可得间接测量中计算最终结果相对误差的基本

公式:

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{1}{F(x, y)} \left[\left| \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \Delta x \right| + \left| \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \Delta y \right| \right] \quad (1.9)$$

不同函数关系时计算绝对误差和相对误差的公式列于表 1.1:

表 1.1 不同函数关系的绝对误差和相对误差

函数式	绝对误差	相对误差
$u = x + y$	$\Delta u = \pm (\Delta x + \Delta y)$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \frac{ \Delta x + \Delta y }{x + y}$
$u = x - y$	$\Delta u = \pm (\Delta x + \Delta y)$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \frac{ \Delta x + \Delta y }{x - y}$
$u = x \cdot y$	$\Delta u = \pm (y \Delta x + x \Delta y)$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \left(\left \frac{\Delta x}{x} \right + \left \frac{\Delta y}{y} \right \right)$
$u = x / y$	$\Delta u = \pm \frac{ y \Delta x + x \Delta y }{y^2}$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \left(\left \frac{\Delta x}{x} \right + \left \frac{\Delta y}{y} \right \right)$
$u = x^n$	$\Delta u = \pm (n x^{n-1} \Delta x)$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm n \left \frac{\Delta x}{x} \right $
$u = \ln x$	$\Delta u = \pm \left \frac{\Delta x}{x} \right $	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \left \frac{\Delta x}{x \ln x} \right $

如果知道直接测量的误差对最后结果产生的影响,就可以了解哪一方面的测量是实验结果误差的主要来源,如果事先预定了最后结果的误差限度,则各直接测定值可允许的最大误差也可断定,据此就可以决定应该如何选择合适的精密度的测量工具与之配合。但是,如果盲目地使用精密仪器,不考虑相对误差,不考虑仪器的相互配合,则非但不能提高测量结果的准确度,反会枉费精力,浪费仪器、药品。

1.2.5 误差的计算

例 1 本书实验六是用凝固点降低法测定溶质的摩尔质量。溶质 B 的摩尔质量 M_B 可用下式计算得出:

$$M_B = \frac{K_f m_B}{m_A \Delta T_f} = \frac{K_f m_B}{m_A (T_f^* - T_f)}$$

式中 m_A 和 m_B 分别为溶液中溶剂 A 和溶质 B 的质量; T_f^* 和 T_f 分别表示纯溶剂 A 和溶液的凝固点; K_f 为凝固点下降系数。

设溶质 B 的质量 m_B 为 0.300 0 g, 在分析天平上称量的绝对误差 $\Delta m_B = \pm 0.000 4$ g; 溶剂 A 的质量 m_A 为 20.0 g, 在台秤上称量的绝对误差 $\Delta m_A = \pm 0.1$ g; 测量凝固点用贝克曼温度计, 准确度为 0.002 K, 纯溶剂 A 的凝固点 T_f^* 三次测量值分别为: 277.951 K, 277.947 K, 277.952 K。纯溶剂 A 的平均凝固点 $\langle T_f^* \rangle$ 为:

$$\langle T_f^* \rangle = \frac{277.951 \text{ K} + 277.947 \text{ K} + 277.952 \text{ K}}{3} = 277.950 \text{ K}$$

每次测量的绝对误差分别为 0.001 K, -0.003 K, 0.002 K, 则平均绝对误差 $\langle \Delta T_f^* \rangle$ 为:

$$\langle \Delta T_f^* \rangle = \pm \frac{0.001 \text{ K} + 0.003 \text{ K} + 0.002 \text{ K}}{3} = \pm 0.002 \text{ K}$$

那么纯溶剂 A 的凝固点 T_f^* 应该为:

$$T_f^* = 277.950 \text{ K} \pm 0.002 \text{ K}$$

溶液凝固点 T_f 的三次测定值分别为 277.650 K, 277.654 K, 277.645 K, 同样算得 $\langle T_f \rangle = 277.650 \text{ K}$, $\langle \Delta T_f \rangle = \pm 0.003 \text{ K}$, $T_f = 277.650 \text{ K} \pm 0.003 \text{ K}$ 。这样, 凝固点降低值 ΔT_f 为:

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= T_f^* - T_f \\ &= (277.950 \text{ K} \pm 0.002 \text{ K}) - (277.650 \text{ K} \pm 0.003 \text{ K}) \\ &= 0.300 \text{ K} \pm 0.005 \text{ K} \end{aligned}$$

其相对误差为:

$$\frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} = \pm \frac{0.005 \text{ K}}{0.300 \text{ K}} = \pm 0.017$$

而:

$$\frac{\Delta m_B}{m_B} = \pm \frac{0.0004 \text{ g}}{0.3000 \text{ g}} = \pm 1.3 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\Delta m_A}{m_A} = \pm \frac{0.1 \text{ g}}{20.0 \text{ g}} = \pm 5 \times 10^{-3}$$

由此, 可求得测得溶质 B 的 M_B 的相对误差为:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M_B}{M_B} &= \frac{\Delta m_B}{m_B} + \frac{\Delta m_A}{m_A} + \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} \\ &= \pm (1.3 \times 10^{-3} + 5 \times 10^{-3} + 1.7 \times 10^{-2}) \\ &= \pm 0.023 \end{aligned}$$

因此, 测得的溶质的摩尔质量其最大相对误差为 2.3%。由上述计算可以得出: 本实验误差主要来自测量温度的准确性。称量的准确性对提高实验结果 M_B 的准确度影响不大, 所以过分准确的称量(如用分析天平称溶剂的质量)没有必要。本实验的关键是提高温度测量的精度, 所以需要使用贝克曼温度计, 同时, 要很好地控制过冷现象, 以免影响温度读数。

由此可见, 事先计算各个测量的误差, 分析其影响, 能使我们选择正确的实验方法, 选用精密程度适宜的仪器, 抓住实验测量关键, 从而获得较好的实验结果。

精密: $g \pm 0.0001$ 或 $mg \pm 0.1$ 误差: 称量误差 ± 0.0001 天平: 称量误差 ± 0.0001 称量误差 ± 0.0001

1.3 实验数据的表达与处理

实验数据的表示主要有三种方式: 列表法、作图法和数学方程式法。

1.3.1 列表法

列表法是将实验数据用表格形式表达出来,优点是一目了然,它常是对数据进行其他处理的前期工作。

列表时应注意以下几点:

1. 表格名称

每一表格应有简明、完整的名称。

2. 行(或列)名与单位

表格分为若干行和若干列,每一变量应占表格一行(或一列)。每一行(或列)的第一列(或行)写上该行(或列)变量的名称及单位。

3. 有效数字

表格中所记的数据应注意其有效数字,并将小数点对齐。表格中列出的数据应是纯数,因此表的栏头也应表示成纯数,应当是量的符号 G 除以单位的符号 $[G]$,即 $G/[G]$ 。如: p/Pa , T/K ;或者是这些纯数的数学函数,例如: $\ln(p/\text{Pa})$ 。若表中数据有公共乘方因子,为方便起见,可将指数放在行(或列)名旁,但注意指数上的正负号的变化。例如不同温度下 CO_2 的平衡性质如表 1.2 所示:

表 1.2 CO_2 的平衡性质

$t/^\circ\text{C}$	T/K	$T^{-1}/(10^{-3}\text{K}^{-1})$	p/MPa	$\ln(p/\text{MPa})$	$V_{\text{m}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	pV_{m}/RT
-56.60	216.55	4.617 9	0.518 0	-0.657 8	3 177.6	0.914 2
0.00	273.15	3.661 0	3.485 3	1.248 5	456.97	0.701 3
31.04	304.19	3.287 4	7.382 0	1.999 0	94.060	0.274 5

表中如有的栏头所占的地方太宽,可以表示为 $\frac{V_{\text{m}}}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$ 。有时可以将较长的组合物理量用一个简单的符号来表示,而在表的下面说明该符号的意义。

1.3.2 作图法

作图法可使实验所测得各数据间的相互关系表现得更为直观,如极大、极小、转折点、周期性、变化速率等在图上都一目了然。利用图形还可对数据作进一步处理,如求得内插值、外推值、函数的微商、确定经验方程式中的常数等。

作图法的基本要点如下:

1. 坐标纸

在实验中选用最多的是直角坐标纸,有时也用半对数或全对数坐标纸,在表示三组分系统相图时,常用三角坐标纸。

2. 坐标轴

用直角坐标纸作图时,多以主变量为横轴,因变量为纵轴。坐标轴标尺不一定从零开始。作图时应注意,坐标轴是数轴而不是量轴。

比例尺选择在作图法中至关重要。比例尺改变,曲线形状也随之改变,若选择不当,有时能使曲线上的极大、极小或转折点不明显,甚至得出错误的结论。比例尺选择应遵守下列规则:

(1) 能表示出测量值的测量精度。即使图上读出的各物理量的有效数字与测量时的有效数字一致。

(2) 坐标轴上每小格的数值应便于读数和计算。一般取 1,2,5 或者 1,2,5 的 10^n 倍(n 为正或负整数),而不取难于读数的 3,4,6,7,8,9 或其倍数。

(3) 在满足上述两个条件下,要充分考虑利用图纸,使图形布置合理。若图形为直线或近乎直线,则应将其安置在图的对角线邻近位置。

比例尺选好后,画上坐标轴,在轴旁注明该轴的变量名称及单位。在纵轴左边和横轴下面每隔一定距离标出该变量的应有值,以便作图及读数。

3. 绘制测量点

将测得的各数据绘于图上,用比较细的“×”记号或“⊙”记号表示,符号中心表示测得数据的正确值,圆的半径等表示精密度值。若在同一张图上有几组不同的测量值,可用不同的符号(如:⊗、⊕、⊖等)以资区别,并应在图上加以说明。

4. 作曲线

绘好测量点后,按其分布情况,用曲线尺或曲线板作尽可能接近各点的曲线,曲线应光滑清晰。曲线不必通过所有的点,但分布在曲线两旁的点数应近似相等,测量点与曲线距离应尽可能小。

5. 写图名

曲线作好后,应写上完整的图名、比例尺以及主要的测量条件,如温度、压力等。写上姓名及实验日期。

1.3.3 数学方程式法

物理化学实验的数据处理往往是先把数据列成表格,然后将表格中的数据绘制成图,再将图中 x, y 之间的关系用数学方程式表示出来,由方程式解出实验结果。显然,要拟合实验的数据,首先需要寻找一个适当的函数关系式,其次确定函数关系式中各参数的最佳值。当不能确定实验数据的函数关系时,通常首先需要利用实验数据作图,根据图形判断其函数关系式。如果事先已知或者通过作图方式得到函数关系式,就可以利用实验数据,根据函数关系式进行数学拟合,得到函数关系式中各参数的最佳值。

在所有的函数关系式中,把实验数据拟合成二元一次线性方程要比成其他函数关系式来得容易和简单。这不仅因为线性方程易于进行数学处理,易于作图,并且可以直接从图上确定直线方程式中的各参数。例如二元一次线性方程:

$$y = mx + b$$

式中 m 和 b 分别为斜率和截距。

在许多情况下,将所列数据作图时并非都是直线。但有时通过某些数学处理,可以将其转化成二元一次线性方程,此过程称为曲线的直线化。表 1.3 为某些函数关系式的直线化处理方法。

表 1.3 某些函数关系式的直线化处理

函数关系式	线性方程式	纵坐标	横坐标	斜率	截距
$y = ae^{bx}$	$\ln y = bx + \ln a$	$\ln y$	x	b	$\ln a$
$y = ab^x$	$\ln y = x \ln b + \ln a$	$\ln y$	x	$\ln b$	$\ln a$
$y = ax^b$	$\ln y = b \ln x + \ln a$	$\ln y$	$\ln x$	b	$\ln a$
$y = a + bx^2$	$y = a + bx^2$	y	x^2	b	a
$y = a \ln x + b$	$y = a \ln x + b$	y	$\ln x$	a	b
$y = \frac{a}{b+x}$	$\frac{1}{y} = \frac{x}{a} + \frac{b}{a}$	$\frac{1}{y}$	x	$\frac{1}{a}$	$\frac{b}{a}$
$y = \frac{ax}{1+bx}$	$\frac{1}{y} = \frac{1}{ax} + \frac{b}{a}$	$\frac{1}{y}$	$\frac{1}{x}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{b}{a}$

二元一次线性方程参数的确定常采用以下两种方法。

1. 作图法

在直角坐标纸上,将实验测得的数据作图得一直线,在直线两端选两点 (x_1, y_1) , (x_2, y_2) , 则:

$$y_1 = mx_1 + b \quad (1.10)$$

$$y_2 = mx_2 + b \quad (1.11)$$

由此可得:

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (1.12)$$

$$b = y_1 - mx_1 = y_2 - mx_2 \quad (1.13)$$

这样就可以求得斜率 m 和截距 b 。

应注意所选的点不可取自原数据,而应选自图中直线,而且应尽量取在直线两端,以保证测量的准确度。

2. 最小二乘法

如果两个物理量 x, y 之间存在线性关系,即:

$$y = mx + b \quad (1.14)$$

实验测得 n 组数据:

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

$$y_1, y_2, \dots, y_n$$

每一组数据代入(1.14)式就得到一个方程, n 组数据就得到 n 个方程,即:

$$\begin{cases} y_1 = mx_1 + b \\ y_2 = mx_2 + b \\ \dots\dots\dots \\ y_n = mx_n + b \end{cases} \quad (1.15)$$