



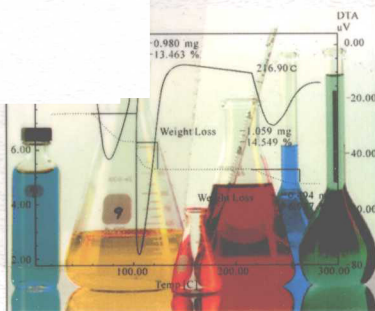
中国地质大学(武汉)实验教学系列教材  
中国地质大学(武汉)实验技术研究项目资助

# 物理化学实验

W U L I H U A X U E S H I Y A N

华 萍 主 编

王君霞 付凤英 副主编



中国地质大学(武汉)实验教学系列教材  
中国地质大学(武汉)实验技术研究项目资助

# 物理化学实验



中国地质大学出版社  
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

## 图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/华萍主编,王君霞、付凤英副主编. —武汉:中国地质大学出版社,2010.4  
ISBN 978-7-5625-2470-0

- I. ①物…  
II. ①华…②王…③付…  
III. ①物理化学-化学实验-高等学校-教材  
IV. ①064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 018473 号

## 物理化学实验

华萍 主编  
王君霞 副主编  
付凤英

责任编辑:周 华

责任校对:张咏梅

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 388 号)

邮政编码:430074

电 话:(027)67883511

传 真:67883580

E-mail:cbb@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

<http://www.cugp.cn>

开本:787 毫米×1 092 毫米 1/16

字数:246 千字 印张:9.625

版次:2010 年 4 月第 1 版

印次:2010 年 4 月第 1 次印刷

印刷:武汉中科兴业印务有限公司

印数:1—1 000 册

ISBN 978-7-5625-2470-0

定价:14.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

# 中国地质大学(武汉)实验教学系列教材

## 编委会名单

主任：成金华

副主任：向东 杨伦

编委会成员：(以姓氏笔划排序)

王广君 王莉 李珍 李鹏飞 陈凤

吴立 杨坤光 卓成刚 周顺平 饶建华

段平忠 胡祥云 夏庆霖 梁杏 梁志

程永进 董范 曾健友 薛秦芳 戴光明

选题策划：

梁志 毕克成 郭金楠 赵颖弘 王凤林

# 前 言

物理化学实验是化学化工类专业教学计划中一门重要课程,物理化学实验课程在理解化学学科的基本理论、掌握和运用化学学科中的基本方法和技能,培养科学思维、提高分析问题和解决问题的能力方面有很重要的作用。本教材以高等学校物理化学课程教学基本要求为依据,分析了当今物理化学学科的不断发展和实验仪器的不断更新的形式,考虑到与物理化学理论课的密切关系,在实验内容的选题上除了以培养训练学生的基本实验技能、加强基本理论和基本概念为目的的经典实验外,还选择了一些近代科学研究所需要的测试方法作为实验内容,并介绍了 Excel 数据处理的详细步骤,希望借此能开拓学生的视野。

本教材主要内容包括四大部分,其中第一章介绍了物理化学实验的目的、要求以及分析实验误差和处理数据的方法;第二章编写了 20 个基础实验和 4 个综合性实验,注重经典实验与现代实验技术的结合;第三章系统介绍了物理化学实验所需的基本测试方法和技术,使学生对测试原理和方法有较全面的了解;第四章对 Excel 处理物理化学实验数据的方法进行了介绍,其中重点介绍了公式和函数的应用、图表操作、实验数据的最小二乘法线性回归和非线性回归,使得学生通过实验不仅有测定数据的能力,还培养了学生利用计算机处理数据的能力。

参加本书编写工作的有:华萍(第一章,第二章实验一、实验二、实验四、实验十、实验十一、实验十三);王君霞(第二章实验十二~实验十九、实验二十二、实验二十四);付凤英(第二章实验六~实验八、实验二十一,第三章部分内容);洪建和(第二章实验九,第四章);何明中(第二章实验三、实验五、实验二十);王惠玲(第三章部分内容)。全书由华萍、王君霞统稿和定稿。

教材编写过程中参考了国内外出版的一些教材和著作,受益匪浅,在此向这些作者表示感谢。

教材的编写得到中国地质大学(武汉)实验室设备处的大力支持,在此表示感谢。

由于水平有限,教材中可能存在不足甚至错误,恳请读者批评指正。

编 者

2010 年 3 月

# 目 录

第一章 绪 论 .....	(1)
第二章 实 验 .....	(19)
第一节 热力学部分 .....	(19)
实验一 恒温槽的装配与性能测定 .....	(19)
实验二 燃烧热的测定 .....	(24)
实验三 溶解热的测定 .....	(28)
实验四 液体饱和蒸气压的测定 .....	(32)
实验五 氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定 .....	(34)
实验六 双液系气-液平衡相图 .....	(37)
实验七 二组分金属相图 .....	(40)
实验八 凝固点降低法测摩尔质量 .....	(42)
实验九 黏度法测定高聚物的摩尔质量 .....	(45)
第二节 动力学部分 .....	(49)
实验十 蔗糖水解反应速率常数的测定 .....	(49)
实验十一 一级反应——过氧化氢的催化分解 .....	(52)
实验十二 电导法测定乙酸乙酯二级反应的速率常数 .....	(55)
第三节 电化学部分 .....	(58)
实验十三 希托夫法测定离子的迁移数 .....	(58)
实验十四 交流电桥法测定电解质溶液的电导 .....	(61)
实验十五 电动势法测定化学反应的热力学函数 .....	(63)
实验十六 极化曲线的测定 .....	(66)
第四节 表面与胶体部分 .....	(68)
实验十七 溶胶的制备与电泳 .....	(68)
实验十八 最大气泡法测定溶液的表面张力 .....	(70)
实验十九 固体-溶液界面上的吸附 .....	(75)
第五节 综合实验 .....	(77)
实验二十 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的“热重/差热”同步热分析 .....	(77)

实验二十一	可逆电池电动势的测定 .....	(79)
实验二十二	碳钢在碳酸氢铵溶液中极化曲线的测定 .....	(82)
实验二十三	计算机联用研究 Belousov-Zhabotinsky 振荡反应 .....	(84)
实验二十四	载体电催化剂的制备、表征与反应性能 .....	(88)
<b>第三章</b>	<b>基本测量技术及实验仪器使用简介 .....</b>	<b>(90)</b>
第一节	温度测量技术 .....	(90)
第二节	压力测量与控制 .....	(102)
第三节	电学测量技术 .....	(109)
第四节	光学测量技术 .....	(120)
<b>第四章</b>	<b>Excel 处理物理化学实验数据 .....</b>	<b>(125)</b>
第一节	Excel 基础知识 .....	(125)
第二节	线性回归 .....	(130)
第三节	非线性回归 .....	(134)
<b>附录 A</b>	<b>国际单位制和基本常数 .....</b>	<b>(137)</b>
<b>附录 B</b>	<b>水的某些物理常数 .....</b>	<b>(139)</b>
<b>附录 C</b>	<b>有关物质的某些物理常数 .....</b>	<b>(141)</b>
<b>参考文献</b>	<b>.....</b>	<b>(145)</b>

# 第一章 绪 论

## 一、物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是一门独立的课程,是化学学科的一个重要分支,它综合了化学领域中各个分支所需要的基本研究工具和方法。物理化学实验通过实验的手段,研究物质的物理化学性质以及这些物理化学性质与化学反应之间的关系。

物理化学实验课的主要目的是使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能;培养学生正确记录实验数据和现象,正确处理实验数据和分析实验结果的能力;掌握有关物理化学的原理,提高学生灵活运用物理化学原理的能力。通过实验,使学生初步了解物理化学的研究方法,包括实验现象的记录、实验条件的选择、重要物理化学性能的测量、实验数据的处理及可靠程度的判断、实验结果的分析 and 归纳等,从而增强解决实际化学问题的能力。通过物理化学实验教学,还可以加深对物理化学和物质结构中某些重要的基本理论和概念的理解,提高学生对物理化学知识灵活运用能力。

为了达到上述目的,要求做到以下几点:

### (一)实验前的准备

(1)实验前必须充分预习,预习以实验指导书为主,明确实验的目的与要求,掌握实验所依据的基本理论,明确需要测定的量,了解实验步骤及所用仪器,对于贵重精密的仪器最好能对照实物进行预习,掌握其构造、性能和操作规程。

(2)写预习报告,简要地写出实验目的,根据实验中需要记录的数据,详细地设计出一个原始数据表格,这个表格应充分反应操作程序。预习报告在实验前须经指导教师检查。

由于物理化学实验一般安排两个人一个小组,因此在预习中,应共同研究拟订实验计划,作出合理分工,以有效地利用时间。

### (二)实验过程和记录

(1)按指定实验台进行实验,不得随意动用其他仪器,更不得擅自拆卸仪器,仪器装置安装好后,须经指导教师检查后方能进行实验。

(2)严格按实验操作规程进行,未经允许,不得更改。如仪器出现故障,应立即停止操作并迅速报告指导教师。

(3)原始数据及与实验有关材料应如实记入实验记录本,不要将数据记录在小纸片上,也不要重抄一遍。不得用铅笔或红笔记录。记录本应编页码,不得撕页。记录数据要求完全、准确、真实、清楚,决不要“记好弃坏”,数据记录尽量表格化,实验名称、日期、同组人,使用仪器的型号规格,常规环境条件(如室温、实验温度、大气压等)也应例行填写,严格养成良好的记录习惯。

(4)仔细观察实验现象,对于特异或反常现象应详细记录,并认真分析和思考。



(5) 实验完毕, 应将数据交指导教师审查合格后, 再清理、拆卸实验装置。

实验过程中总的要求是: 操作正确、观察仔细、测量认真和记录准确。

### (三) 数据处理和实验报告

(1) 填写实验名称、日期、实验条件、报告人和同组人以及室温、气压等常规环境。

(2) 简明扼要地写出实验目的、原理、仪器装置示意图, 重要的试剂规格(纯度、特征、晶型、粒度等)最好也要填写清楚。

(3) 实验部分不必过于繁琐, 最好能以简单清楚的“方框流程图”示意, 但对于关键操作及观察到的特异现象应仔细填写。

(4) 数据计算和处理均应按误差和数据处理原则进行, 各种量的单位应正确表示。所有数据力求以表格形式表示, 作图应使用坐标纸。

(5) 结论和讨论。对于一个完整的实验来说, 这是很重要的一部分, 它是整个实验的精华。同一实验, 即使是两人合作进行, 收益和认识也会大不相同, 这就反应出观察和分析问题的水平。每一个实验, 如能对每一步都能细心观察和思考, 对数据和现象进行严格的分析探讨, 无疑将会发现更多的问题, 提出更多的设想, 获得更广泛深入的认识, 这对于培养人的独立工作能力和创造精神是十分有益的。

实验报告是整个实验中重要的一项工作, 既不要简单地重复“实验指导书”, 也不要过于繁琐, 希望学生开动脑筋、钻研问题、耐心计算、仔细写作, 使每份报告都合乎要求。

## 二、量纲分析

在科学实验中, 量纲分析是一个有力的手段, 如果一个方程式是正确的, 则等式两边的量纲应一致。长度、质量、时间、电流、热力学温度、物质的量和发光强度这 7 个基本量的量纲可分别用 L、M、T、I、 $\Theta$ 、N 和 J 表示, 则任一物理量 Q 的量纲可以表达成基本量纲的幂次之积

$$[Q] = L^a M^b T^c I^d \Theta^e N^f J^g$$

量纲分析就是在保证量纲一致的原则下, 分析和探求物理量之间的关系, 即用数学公式表示一个物理定律时, 等式两端必须保持量纲一致——量纲齐次性原则。

我们举出两个简单的例子, 来了解如何正确地进行量纲分析。

[例 1.1] 表面张力作为毛细管液面上升高度的函数的表达式是

$$\gamma = \frac{h\rho g r}{2}$$

在这个表达式中各项及其量纲如表 1-1 所示。

表 1-1 物理量符号及量纲

量	符号	量纲
表面张力	$\gamma$	$MT^{-1}$
柱高	$h$	L
液体密度	$\rho$	$L^{-3}M$
重力加速度	$g$	$LT^{-2}$
毛细管半径	$r$	L

代入方程式得

$$MT^{-1} = L \cdot L^{-3} M \cdot LT^{-2} \cdot L$$

方程为恒等式。

【例 1.2】 气体分子运动速率为  $u = \sqrt{\frac{3RT}{m}}$ , 速率  $u$  的量纲为  $LT^{-1}$ ; 气体的摩尔质量  $M$  的单位是  $kg \cdot mol^{-1}$ , 其量纲为  $MN^{-1}$ ; 气体常数  $R$  的单位为  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ , 其量纲为  $L^2 MT^{-2} \cdot \Theta^{-1} \cdot N^{-1}$ 。将上述量纲代入表达式, 两边恒等, 即

$$LT^{-1} = \sqrt{\frac{L^2 MT^{-2} \cdot \Theta^{-1} \cdot N^{-1} \Theta}{MN^{-1}}}$$

有一类经常遇到的表达式, 从量纲分析观点, 有点令人失措, 这是一类含有对数的表达式, 通过一实例来分析它们的量纲。

【例 1.3】 蒸气压随温度变化的微分方程是

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

式中,  $R$  的量纲是  $L^2 MT^{-2} \cdot \Theta^{-1} \cdot N^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{vap}} H_m$  的量纲是  $ML^2 T^{-2} N^{-1}$ , 则

$$d \ln p = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m \cdot dT}{RT^2} = \frac{ML^2 T^{-2} N^{-1} \Theta}{L^2 MT^{-2} \cdot \Theta^{-1} \cdot N^{-1} \Theta^2} = 1$$

因此,  $d \ln p$  为无量纲的量。所有的对数值都是无量纲的量, 同时它的真数也应是无量纲的, 为了明确表示这一点,  $\ln p$  应表示为  $\ln(p/\text{压力单位})$ 。

### 三、误差分析

在科学实验中, 我们要找出被研究变量间的规律, 以达到继续深入认识客观世界和有效服务于生产实践的目的。因此, 一方面要对实验方案进行分析研究, 选择适当的测量方法进行数据的直接测量; 另一方面还必须将所得数据加以整理归纳, 去伪存真, 从而得到正确的结论。完成这两方面的工作, 树立正确的误差概念是很有必要的。下面我们介绍有关的基本概念。

#### (一) 准确度和精密度

通过实验获得的数据, 其精确性和可靠性如何? 这是我们首先关心的, 准确度和精密度就是与此相关的概念。

准确度是指测量值与真实值符合的程度, 用它来衡量测量结果的正确性。

精密度是指测量中所测数值重复性的好坏, 如果所测数据重复性好, 那么实验结果的精密度高。

有两点应该注意:

(1) 实际测量值都只能是近似值, 我们所指的真值是用校正过的仪器多次测量所得的算术平均值或者是载于文献手册的公认值。

(2) 在多次测量同一物理量中, 尽管精密度很高, 但准确度不一定好。例如, 在 1 个大气压下, 测量水的沸点 50 次, 假如每次测量的数值, 都在  $98.2 \sim 98.3^\circ\text{C}$  之间, 如  $98.25^\circ\text{C}$ 、 $98.23^\circ\text{C}$ 、 $98.28^\circ\text{C}$  …, 这表明所测数值重复性好, 也就是这些测量的精密度很高, 但是它们并不准确, 因为在 1 个大气压下, 水的沸点是  $100^\circ\text{C}$ , 上述测量值存在系统的偏差。可见, 高的精密度不能保证高的准确度, 但高的准确度必须有高的精密度来保证。

如何定量地表示精密度呢？常用的办法是考虑测量数值的有效数字位数。如用两支温度计测量同一恒温水浴温度，一支温度计最小的分度是 $1^{\circ}\text{C}$ ，测得温度为 $(25.2 \pm 0.2)^{\circ}\text{C}$ 。另一支温度计最小分度是 $0.1^{\circ}\text{C}$ ，测得温度是 $(25.18 \pm 0.02)^{\circ}\text{C}$ 。第二支温度计测量结果包含4位有效数字，它的读数精度比第一支高。记录中 $0.2^{\circ}\text{C}$ 和 $0.02^{\circ}\text{C}$ 都是精密度的一个量度，这些值也可称为相应测量中最小读数精密度。

## (二) 误差种类及产生的原因

任何一次测量中，无论所用仪器如何精密完善，实验者如何小心翼翼，所得结果仍不能完全一致，常有一定的差异。观测值和真值之差称为误差，观测值和所有观测值的平均值之差称为偏差。习惯上将二者混用而不加以区别。

误差一般可分为三类：

### 1. 系统误差

这种误差是由一定原因引起，它使测量结果恒偏大或恒偏小，其数值或是基本不变，或是按一定规律变化，但总可设法加以确定。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。

产生系统误差的原因主要是：

(1) 测量方法本身的限制。如应用固-液界面吸附测定溶质分子的横截面积，因实验原理中没有考虑溶剂的吸附，所以测定结果必然出现系统误差。

(2) 对实验理论探讨不够，或者考虑影响因素不全面。如称量时未考虑空气的浮力，温度计读数时没有校正等。

(3) 仪器药品带来的误差。如滴定管、移液管的刻度不准确，天平不灵敏，药品不纯净引起所配溶液的浓度不准确等。

(4) 实验者本人习惯性的误差。如滴定时对溶液颜色的变化不敏感；读数时习惯偏向一侧；使用秒表时，总是按得较快或较慢。

系统误差恒偏向一方，所以增加实验次数，并不能使之消除。消除系统误差，一般可采取下列措施：

(1) 仔细考虑所用的实验方法、计算公式，并采取相应措施，尽量减小由此产生的系统误差。

(2) 用标准样品或标准仪器，校正由于仪器所产生的系统误差。

(3) 用纯化样品，校正由样品不纯引起的系统误差。

(4) 用标准样品，校正由实验者本人习惯性引起的系统误差。

### 2. 过失误差

这是由于实验过程中犯了某种不应有的错误所引起的，如读数读错，记录记错，计算算错，或实验条件的突然改变。如果实验中发现了过失误差，应及时纠正，并将所得数据丢弃。

### 3. 偶然误差

即使系统误差已被改正，但在同一条件下，以同等仔细程度对某一个量进行重复观察时，仍会发现测量值间存在微小差别，这种差别的产生是没有一定原因的，差值的符号和大小也不确定。例如，观察温度或电流时呈现微小的起伏，估计仪器最小分度时而偏大或偏小，在判断滴定终点时对指示剂颜色变化的观察每次不可能完全相同等。

在任何测量中，偶然误差总是存在的，但在同样的条件下，用同一精度的仪器，对同一物理

量作多次重复测量,则可发现偶然误差完全服从统计规律。误差的大小及正负,完全由几率决定,我们没有理由认为误差偏向一方比偏向另一方更为可能。因此,随着测量次数的增加,偶然误差的算术平均值将趋于零,多次测量结果的平均值将趋于真值。

由于系统误差可以消除,过失误差不能允许,本书以后所讲的误差如无特别指明,都是偶然误差。

误差可用绝对误差和相对误差来表示。

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

$$\text{相对误差} = \text{绝对误差} / \text{真值}$$

绝对误差的单位与被测量之量的单位相同,而相对误差是无因次的,因此不同的物理量的相对误差是可以比较的。另外,绝对误差的大小与被测之量大小无关,而相对误差与被测之量的大小及绝对误差的数值都有关系。因此,不论是比较各种测量的精度,或是评定测量结果的质量,采用相对误差更为合理。

### (三)可疑观察值的舍弃

在测量的过程中,经常发现有个别数据很分散,如果保留它,则计算出的误差将较大,初学者多倾向于舍弃这些数据,企图获得数据的较好重复性,这种任意舍弃不合心意的数据是不科学的。在实验过程中,只有充分证明在实验中有某种过失,如称量时砝码加减有错误,样品在实验中被玷污或溅失等,才能决定舍弃某一坏数据。如果没有充分的理由,则只有根据误差理论决定数据的取舍。

从概率的理论可知,偏差大于  $3\sigma$  的数据出现的概率只有 0.3%。所以在一组相当多的数据中,偏差大于  $3\sigma$  的数据可以舍弃,并有 99% 以上的把握认为这个数据是不合理的,故通常把这一数值称做极限误差,即

$$\delta_{\text{极限}} = 3\sigma$$

然而,问题是如何从少数几次观测值中舍弃可疑值。因为测量次数少,概率论已不适用,而个别失常测量值对算术平均值影响又很大。

H. M. Goodwin 曾提出一个简单的判断法,即略去可疑观察值后,计算其余各观察平均值及平均偏差  $\epsilon$ ,然后算出可疑观察值与平均值的偏差  $d$ 。如果

$$d \geq 4\epsilon$$

则此可疑值可以舍弃。因为这种观测值存在的概率大约只有 1%。

### (四)测量结果的正确记录和有效数字

在实验工作中,对任一物理量的测定,其准确度都是有限的,我们只能以某一近似值表示,因此记录的测量数据的准确度就不能超过测量所允许的范围。如果任意将记录值保留过多的位数,反而歪曲了测量结果的真实性。为了保证测量结果及数据处理的真实可靠,将有关法则简述如下:

(1)记录测量数据时,一般只保留 1 位可疑数字。例如,滴定管的最小刻度为  $0.1\text{cm}^3$ ,在读数时只能估读到  $0.01\text{cm}^3$ ,不能估读出  $0.001\text{cm}^3$ ,因此假如一读数为  $32.47\text{cm}^3$ ,此时的末位数 7 已是估读出来的,在末位上可能有正负一个单位的出入,有人也许会读  $32.46\text{cm}^3$ ,有人也许会读  $32.48\text{cm}^3$ ,而绝大多数情况,所得读数介于  $32.46\text{cm}^3$  与  $32.48\text{cm}^3$  之间。故末一位数字是不准确的或是可疑的,而前面的三位数 3、2、4 则是准确的。在记录数据时,只应保留 1

位可疑数字即  $32.47 \text{ cm}^3$ 。我们将准确的数字和末位的可疑数字通称为有效数字,此时有 4 位有效数字。

一般说来,可疑数字表示末位上有  $\pm 1$  个单位,或下一位有  $\pm 5$  个单位的误差。因此,记录的  $32.47 \text{ cm}^3$  实为  $(32.47 \pm 0.01) \text{ cm}^3$ 。

(2)在整理最后结果时,要按测量的误差进行化整,表示误差的有效数字一般只取 1 位,最多不超过 2 位,如  $32.47 \pm 0.01, 1.4 \pm 0.1$ 。

(3)有效数字的位数越多,数值的精度也越高,即相对误差越小,如:

$(1.35 \pm 0.01) \text{ m}$ , 3 位有效数字,相对误差为  $0.01/1.35 = 0.7\%$ 。

$(1.3500 \pm 0.0001) \text{ m}$ , 5 位有效数字,相对误差为  $0.007\%$ 。

(4)有效数字的位数与十进制单位的变换无关,与小数点位数无关。如  $(1.35 \pm 0.01) \text{ m}$  与  $(135 \pm 1) \text{ cm}$  完全一样,反应了同一个实际情况,都有  $0.7\%$  的误差。但在另一种情况下,例如,15 800 这个数值就无法判断后面两个 0 究竟是用来表示有效数字的,还是用来表示小数点位置的。为了避免这种困难,我们常常采用指数表示法。15 800 若表示 3 位有效数字,则可写成  $1.58 \times 10^4$ ;若表示 4 位有效数字,则可写成  $1.580 \times 10^4$ 。又如,0.000 000 135 只有 3 位有效数字,则可写成  $1.35 \times 10^{-7}$ 。所以指数表示法不但避免了与有效数字的定义发生矛盾,也简化了数值的写法,便于计算。

(5)若第 1 位数字等于或大于 8,则有效数字的总数可以多算 1 位。例如,9.15 虽然实际上只有 3 位有效数字,但在运算时,可以看作 4 位。

(6)运算中舍弃过多的不定数值时,应用“4 舍 6 入逢 5 尾留双”的法则。例如,有下列两个数值:9.345、4.685 整化为 3 位数,根据上述法则,整化后的数值为 9.34、4.68。

(7)加减运算时,各数值小数点后所取的位数,以其中小数点后位数最少的为准。例如,0.012 1、25.64 和 1.057 8 相加,其和应为  $0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$ ,因为 25.64 只准确到小数点后两位,尽管第 1 个数值及第 3 个数值的准确度比 25.64 高,但相加的结果的准确度不能超过小数点后第 2 位。

(8)乘除运算中,各数保留的有效数字,应以其中有效数字最低者为准。例如,  $1.436 \times 0.20568 \div 85$ ,其中 85 的有效数字位数最少,由于首位是 8,所以可看成 3 位有效数字,其余两个数值也应保留到第 3 位,最后结果也只保留 3 位有效数字,即  $1.44 \times 0.206 \div 85 = 3.49 \times 10^{-3}$ 。

(9)用对数运算时,对数中首数不是有效数字,对数尾数的位数,与真数的有效数字相当,如  $\lg 317.2 = 2.5013$ 。

(10)计算式中的常数如  $\pi, e$  及乘子加 2、1/2 和一些取自手册的常数,可以按需要取有效数字。例如,当计算式中有效数字最低者是 3 位,则上述常数取 3 位或 4 位即可。

(11)计算平均值时如参加平均的数值有 4 个以上,则平均值的有效数字可多取 1 位。

#### (五)间接测量结果的误差计算

在大多数情况下,要对几个物理量进行测量,再通过函数关系加以运算,才能得到所需的结果,这就称为间接测量。在间接测量中每个直接测量值的精确度都会影响最后结果的精确度。因此须查明直接测量值的误差对函数(间接测量值)误差的影响,从而找出函数的最大误差来源,以便合理配置仪器和选择实验方法。这一过程常称为“误差分析”。

误差分析本限于对结果最大误差的估计,因此对各直接测量值,只须预先知道其最大误差

误差范围就够了。当系统误差已经改正,而操作控制又足够精密时,通常可用仪器读数精度来表示测量误差范围,如分析天平是 $\pm 0.002\text{g}$ , $50\text{cm}^3$ 滴定管是 $\pm 0.02\text{cm}^3$ ,贝克曼温度计是 $\pm 0.002^\circ\text{C}$ 等。

但是也有不少例子可以说明操作控制精度与仪器精度不相符合,例如,恒温系统温度的无规律变化是 $\pm 1^\circ\text{C}$ ,而测温用的温度计的精度是 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ,这时的测温误差主要由温度控制的精度所决定。

在估计函数的最大误差时,应考虑到不利的情况是直接测量值的正负误差不能抵消,从而引起误差积累,故算式中各直接测量值的误差取绝对值。

下面分别讨论从直接测量的误差来计算间接测量的平均误差和标准误差。

### 1. 间接测量结果的平均误差

设函数 $U=f(x, y)$ , $U$ 由直接测量值 $x, y$ 决定。

$$\text{对上式全微分: } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\frac{dU}{U} = \frac{1}{f(x, y)} \left( \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy \right)$$

设各自变量的绝对误差 $(\Delta x, \Delta y)$ 很小,可代替它们的微分 $dx, dy$ ,并考虑误差积累而取其绝对值,这时

$$\Delta U = \left| \frac{\partial U}{\partial x} \right| |\Delta x| + \left| \frac{\partial U}{\partial y} \right| |\Delta y|$$

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{1}{f(x, y)} \left[ \left| \frac{\partial U}{\partial x} \right| |\Delta x| + \left| \frac{\partial U}{\partial y} \right| |\Delta y| \right]$$

或

$$d \ln U = d \ln f(x, y)$$

由此可见,用微分法进行函数相对误差的计算是比较简便的。

部分函数的误差列于表1-2。

有关百分误差的计算,可参考表1-2进行运算。例如,

表 1-2 百分误差计算式

函数关系	绝对误差	相对误差
$U=x+y$	$\pm( dx + dy )$	$\pm\left(\frac{ dx + dy }{x+y}\right)$
$U=x-y$	$\pm( dx + dy )$	$\pm\left(\frac{ dx + dy }{x-y}\right)$
$U=xy$	$\pm(x dx +y dy )$	$\pm\left(\frac{ dx }{x}+\frac{ dy }{y}\right)$
$U=\frac{x}{y}$	$\pm\left(\frac{y dx +x dy }{y^2}\right)$	$\pm\left(\frac{ dx }{x}+\frac{ dy }{y}\right)$
$U=x^n$	$\pm(nx^{n-1}dx)$	$\pm\left(n\frac{ dx }{x}\right)$
$U=\ln x$	$\pm\left(\frac{dx}{x}\right)$	$\pm\left(\frac{dx}{x \ln x}\right)$

$$U = \frac{x}{y}$$

相对误差为

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y}$$

百分误差则为

$$\frac{\Delta U}{U} \times 100 = \frac{\Delta x}{x} \times 100 + \frac{\Delta y}{y} \times 100$$

[例 1.4] 以苯为溶剂,用凝固点降低法测定萘的相对摩尔质量时,有下式计算:

$$M = \frac{K_f W_B}{W_A (t_0 - t)}$$

式中,  $t_0$  为溶剂凝固点( $^{\circ}\text{C}$ );  $t$  为溶液凝固点( $^{\circ}\text{C}$ );  $W_A$  为溶剂质量(g);  $W_B$  为溶质质量(g);  $K_f$  为  $5.12\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

因此 
$$\frac{\Delta M}{M} = \pm \left( \frac{\Delta W_A}{W_A} + \frac{\Delta W_B}{W_B} + \frac{\Delta t_0 + \Delta t}{t_0 - t} \right)$$

由于测定凝固点的操作条件难于控制,为了提高精度而采用多次测量。称量的精度一般都较高,只进行一次测量。

用贝克曼温度计 3 次测量溶剂凝固点的结果是:

$$t_{01} = 5.800^{\circ}\text{C} \quad t_{02} = 5.790^{\circ}\text{C} \quad t_{03} = 5.802^{\circ}\text{C}$$

平均值: 
$$\bar{t}_0 = \frac{(5.800 + 5.790 + 5.802)^{\circ}\text{C}}{3} = 5.797^{\circ}\text{C}$$

各次测量偏差:

$$\Delta t_{01} = (5.800 - 5.797)^{\circ}\text{C} = +0.003^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_{02} = (5.790 - 5.797)^{\circ}\text{C} = -0.007^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_{03} = (5.802 - 5.797)^{\circ}\text{C} = +0.005^{\circ}\text{C}$$

平均误差: 
$$\Delta \bar{t}_0 = \frac{(0.003 + 0.007 + 0.005)^{\circ}\text{C}}{3} = \pm 0.005^{\circ}\text{C}$$

3 次测量溶液凝固点的结果是:

$$t_1 = 5.500^{\circ}\text{C} \quad t_2 = 5.504^{\circ}\text{C} \quad t_3 = 5.495^{\circ}\text{C}$$

平均值: 
$$\bar{t} = 5.500^{\circ}\text{C}$$

平均误差: 
$$\Delta \bar{t} = \pm 0.003^{\circ}\text{C}$$

$$\bar{t}_0 - \bar{t} = 5.797^{\circ}\text{C} - 5.500^{\circ}\text{C} = 0.297^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta \bar{t}_0 + \Delta \bar{t} = \pm (0.005 + 0.003)^{\circ}\text{C} = \pm 0.008^{\circ}\text{C}$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm (1.4 \times 10^{-3} + 2.5 \times 10^{-3} + 0.027) = \pm 0.031$$

$$M = \frac{(5.12\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (0.147\text{g})}{(20.00\text{g}) \cdot (0.297\text{K})} = 127\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta M = (127\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 0.031 = 3.9\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

其他各测量值及相对误差见表 1-3。

表 1-3 测量值及相对误差

测量值	仪器精度	相对误差
$W_B = 0.147 \text{ g}$	$\pm 0.000 \text{ 2g}^*$	$\frac{\Delta W_B}{W_B} = \frac{0.000 \text{ 2g}}{0.147 \text{ 2g}} = \pm 1.4 \times 10^{-2}$
$W_A = 20.00 \text{ g}$	$\pm 0.05 \text{ g}^{**}$	$\frac{\Delta W_A}{W_A} = \frac{0.05 \text{ g}}{20.00 \text{ g}} = \pm 2.5 \times 10^{-2}$
$\bar{t}_0 - \bar{t} = 0.297 \text{ }^\circ\text{C}$	$\pm 0.002 \text{ }^\circ\text{C}^{***}$	$\frac{\Delta \bar{t}_0 + \Delta \bar{t}}{\bar{t}_0 - \bar{t}} = \frac{0.008 \text{ }^\circ\text{C}}{0.297 \text{ }^\circ\text{C}} = \pm 2.7 \times 10^{-2}$

注: \* 分析天平; \*\* 工业天平; \*\*\* 贝克曼温度计。

故结果可写成:萘的相对摩尔质量  $M_r = 127 \pm 4$ 。

从直接测量值的误差来看,测定相对摩尔质量时最大的相对误差为 3.0%,它来源于温度差的测量;而温度差测量的相对误差则取决于测温的精度和温差的大小。测温精度受到温度计精度和操作技术条件的限制。增多溶质可使凝固点下降增大,即能增大温差,但溶液浓度增加到不符合上述公式要求的稀溶液条件,从而引入另一系统误差,实际上达不到使相对摩尔质量测得更准确些的目的。

计算结果表明,由于溶剂用量较大,使用工业天平其相对误差仍然不大。因此提高称重的精度并不能增加测定的精度,过分精确的称量(如用分析天平称溶剂质量  $W_A$ )是不适宜的。当然,对于溶质则因其用量少,就需用分析天平称量。

从上面分析可知,实验的关键是温度的读数。因此,在实验操作中,有时为了避免过冷现象的出现影响温度读数,而加入少量固体溶剂作为晶种,反而能获得较好的结果。可见事先了解各个所测之量的误差及其影响,就能指导我们正确地选择实验方法,选用精确度相当的仪器,抓住测量的关键,得到较好的结果。

这里要再次指出,只有当测量的操作控制精度与仪器精度相符合时,才能以仪器精度估计测量的最大误差。贝克曼温度计的读数精度可达  $\pm 0.002 \text{ }^\circ\text{C}$ ,但例 1.4 中测定温差的最大误差可达  $\pm 0.008 \text{ }^\circ\text{C}$ ,就是一例证。

## 2. 间接测量结果的标准误差

设直接测量的数据为  $x$  和  $y$ ,其函数关系为

$$U = f(x, y)$$

则函数的标准误差为

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

上式是计算最终结果标准误差的普遍公式。例如,

$$u = \frac{x}{y}$$

$$\sigma_u = u \cdot \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$$

## 四、数据的表达方式

物理化学实验结果的表达方式主要有 3 种:列表法、作图法和方程式法。下面分别叙述这



## 3 种方法的应用及注意事项。

## (一)列表法

在进行物理化学实验时,常常得到大量的数据,应该尽可能列表,使其整齐有规律地表达出来,便于运算处理,同时也便于检查,以减少差错。

用列表法表达实验数据时,主要是将自变量  $x$  和因变量  $y$  对应列出,以便可以清楚地看出二者的关系。

列表时应注意以下几点:

(1)每一表格有简明完备的名称。

(2)每一变量应占表中一行(列),每一行(列)的第一列(行)写上该行(列)变量的名称及单位。

(3)通常选择较简单的变量如温度、时间、浓度等作为自变量,选择时最好使其数值依次等量递增地变化。如果实际测定时不能这样做,可以先将直接测定的结果按自变量和因变量作图,再从图上读出新的等量递增的自变量数据,再用表格列出相应的因变量。这种方法在测定随时间改变的物理量时最常用。

(4)每一行中,数字的排列要整齐,位数和小数点要对齐,应特别注意有效数字的位数。

表 1-4 给出的是乙胺在不同温度下的蒸气压数据表。

表 1-4 乙胺在不同温度下的蒸气压

$t/^\circ\text{C}$	-13.9	-10.4	-5.6	0.9	5.8	11.5	16.2
$T/\text{K}$	259.25	262.75	267.55	274.05	278.95	284.65	289.35
$10^3 T/\text{K}$	3.85	3.80	3.73	3.65	3.58	3.51	3.45
$p/\text{mmHg}$	183.0	234.0	281.8	371.5	481.3	595.7	750.5
$\lg(p/\text{mmHg})$	2.26	2.37	2.45	2.57	2.68	2.78	2.88

## (二)作图法

利用作图法来表达物理化学实验数据有许多优点。首先它能清楚地显示出所研究的变化规律与特点,如极大、极小、转折点、周期性、数量变化的速率等重要性质;其次在图上易于找出所需数据,便于数据的分析比较和进一步得出函数关系的数学表达式。如果曲线足够光滑,可作图解微分和图解积分,有时还可用作图外推以求得实验难于获得的量。

利用绘制的函数图形可以:

(1)求内插值。根据实验所得数据,作出函数间相互的关系曲线,然后找出与某函数相应的物理量的数值。例如,在溶解热的测定中,根据不同浓度时的积分溶解曲线,可以直接找出某一种盐溶解在不同量的水中时所放出的热量。

(2)求外推值。在某些情况下,测量数据间的线性关系可用于外推至测量范围以外,求某一函数的极限值,此种方法称为外推法。例如,无限稀释强电解质溶液的摩尔电导  $\Lambda_m$  的值不能由实验直接测定,因为无限稀释的溶液本身就是一种极限溶液。但可测得不同浓度的准确摩尔电导值,直至测不出,然后作图外推至浓度为 0,即得无限稀释溶液的摩尔电导。