

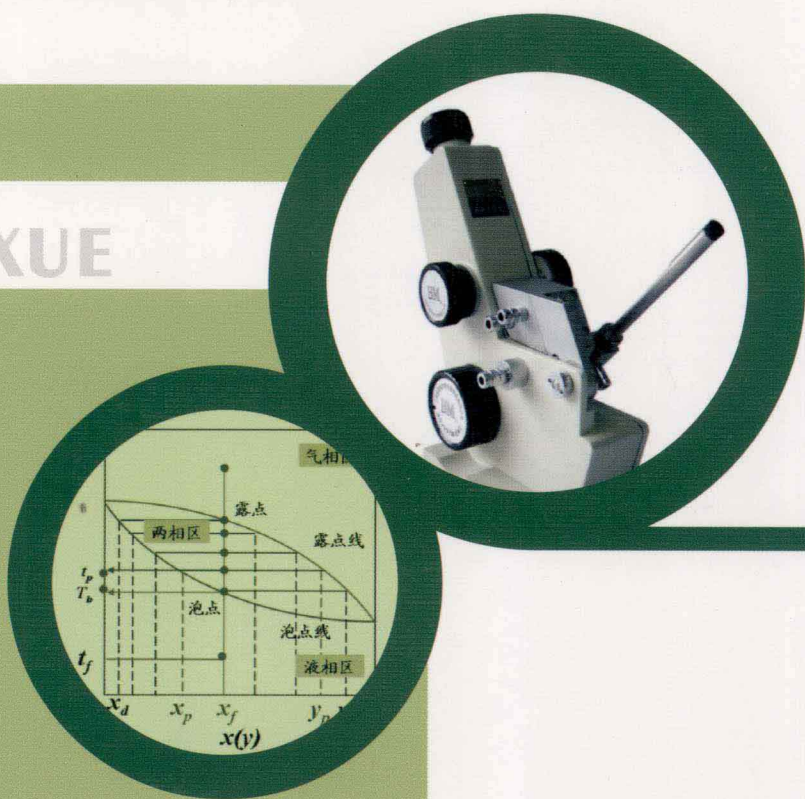
西南交通大学 323 实验室工程 系列教材

物理化学实验

主编 郭婷 孟涛

主审 西南交通大学实验室及设备管理处

WULI HUAXUE
SHIYAN



西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

西南交通大学 “323 实验室工程” 系列教材

物理化学实验

主 编 郭 婷 孟 涛

副主编 童志平 方 伊 舒学彬

主 审 西南交通大学实验室及设备管理处

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

图书在版编目 (C I P) 数据

物理化学实验 / 郭婷, 孟涛主编. —成都: 西南
交通大学出版社, 2011.7
西南交通大学“322 实验室工程”系列教材
ISBN 978-7-5643-1268-8

I. ①物… II. ①郭… ②孟… 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 (2011) 第 137388 号

西南交通大学“323 实验室工程”系列教材

物 理 化 学 实 验

主 编 郭 婷 孟 涛

责任编辑	牛 君
封面设计	本格设计
出版发行	西南交通大学出版社 (成都二环路北一段 111 号)
发行部电话	028-87600564 028-87600533
邮政编码	610031
网 址	http://press.swjtu.edu.cn
印 刷	四川经纬印务有限公司
成品尺寸	185 mm×260 mm
印 张	8.375
字 数	209 千字
版 次	2011 年 7 月第 1 版
印 次	2011 年 7 月第 1 次
书 号	ISBN 978-7-5643-1268-8
定 价	16.00 元

图书如有印装质量问题 本社负责退换
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

科学技术的迅猛发展和社会文明的不断进步对新时期高等院校的人才培养，尤其是学生的动手能力、思维能力和创新能力的提高，提出了新的要求。为了适应这些变化和发展，并充分考虑当前我国普通高校基础课教学现状以及不同学科专业对《物理化学实验》的不同要求，新版的《物理化学实验》立足原版，遵循以人为本的教学理念，在实验内容和编排、新仪器和技术的应用、图表设计、实验报告撰写等方面以及实践性、创新性上均有较大的改进。

在对西南交通大学近年来开展的物理化学实验教学改革情况进行系统总结的基础上，同时汲取兄弟院校的相关成果，广泛听取各方面的意见，编者整理、撰写了新版《物理化学实验》。全书由绪论、实验、仪器与操作技术、附录和实验报告五个部分组成。“绪论”主要介绍物理化学实验的目的要求、安全防护、实验误差与数据处理；“实验”紧密结合物理化学理论课教学内容，设置了热力学、平衡化学、电化学、动力学、表面化学和胶体化学五大板块共 10 个实验；“仪器与操作技术”重点介绍了一些相关的实验技术及常用仪器的原理、构造和使用方法；“附录”提供了一些基本数据以供实验者查找引用；“实验报告”指导学生科学地进行数据收集、处理和实验总结。本书重视基本概念，阐述简明严谨，同时贴合实际操作，强化对动手能力、思维能力与创新能力的培养，可作为高等学校物理化学实验课程教材，也可供相关科研部门从事研究与生产的技术人员参考。

本书由郭婷、孟涛主编，童志平、方伊、舒学彬参与编写和校正，在编写过程中得到了西南交通大学化学化工系全体教师的帮助和指导，以及我校实验室及设备管理处的支持，编者在此由衷地表示感谢。

鉴于编者水平有限，书中难免有不足之处，敬请老师和同学们批评指正。

编 者

2011 年 5 月于成都

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 物理化学实验的目的要求	1
第二节 物理化学实验的安全防护	2
第三节 实验误差与数据处理	4
第二章 实 验	17
第一节 热力学实验	17
实验一 凝固点降低法测定摩尔质量	17
实验二 燃烧热的测定	20
第二节 平衡化学实验	25
实验三 纯液体饱和蒸气压的测量	25
实验四 挥发性双液系气-液平衡相图的测绘	28
第三节 电化学实验	32
实验五 原电池电动势温度系数的测定	32
实验六 铁的极化和钝化曲线的测定	34
第四节 动力学实验	38
实验七 旋光法测定蔗糖水解反应速率常数	38
实验八 电导法测定乙酸乙酯皂化反应活化能	41
第五节 表面化学和胶体化学实验	44
实验九 最大泡压法测绘液体表面张力等温线	44
实验十 电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度	47
第三章 仪器与操作技术	51
第一节 气体压力的测定和气体钢瓶减压阀的使用	51
第二节 温度的测定和控制	58
第三节 阿贝折光仪	65
第四节 旋光仪	69
第五节 DDS-307 型电导率仪	73
第六节 UJ-25 型直流电位差计	76
第七节 电化学分析测量仪(电化学工作站)	81
附 录	83
附录 1 希腊字母表	83
附录 2 我国高压气体钢瓶标记	83

附录 3	$0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液的电导率	84
附录 4	水的饱和蒸气压、密度、黏度和表面张力	84
附录 5	一些液体的表面张力和对水的界面张力 (20°C)	85
附录 6	水和一些液体的折光率	85
附录 7	一些物质的比旋光度	86
参考资料		87
物理化学实验报告		89

第一章 绪 论

第一节 物理化学实验的目的要求

物理化学实验是化学实验科学的重要分支，也是研究物理和化学基本理论问题的重要方法。物理化学实验的特点是利用物理方法研究化学系统变化规律，通过实验的手段，研究物质的物理化学性质及这些性质与化学反应之间的某些重要规律。物理化学实验教学的主要目的是：

(1) 通过物理化学实验，使学生初步了解物理化学的研究方法，掌握物理化学的基本实验技术和技能，并培养学生观察实验现象，正确记录和处理实验数据，以及分析问题和解决问题的能力。

(2) 加深对物理化学基本理论和概念的理解并巩固所学的知识，给学生提供理论联系实际和理论应用于实践的机会。

(3) 培养学生的动手能力，学会常用仪器的操作，了解先进新型仪器在物理化学实验中的应用。

(4) 培养学生查阅文献资料的能力以及实事求是的科学态度，严肃认真、一丝不苟的科学作风。

作为本科阶段的一门基础实验课程，物理化学实验在培养学生踏实求真的科学态度，严谨细致的实验作风，熟练正确的实验技能，灵活创新的分析、解决问题的能力等方面，既和无机化学、分析化学、有机化学等其他化学实验课程具有相同的要求，又具有自身的特点。物理化学实验大都涉及比较复杂的物理测量仪器，每种测量技术往往都是建立在一套完整的化学原理或理论基础上的。因此，要特别注意理论和实验的结合，在进行每一个具体的实验时，要求做到以下几点：

1. 做好预习

学生在进实验室之前，必须认真仔细阅读实验内容，了解实验的目的要求及相关理论知识点，并写出预习报告。预习报告应包括：实验目的、实验仪器及试剂、实验原理、实验步骤、注意事项及预习中产生的疑难问题等。在达到预习要求后才能进行实验。

2. 实验前准备

学生进入实验室后不要急于动手做实验，首先应检查测量仪器和试剂是否符合实验要求，发现问题及时向教师提出，然后对照仪器进一步预习，并随时注意教师的提问和讲解，做好实验前准备工作，记录当时的实验条件。

3. 实验操作及注意事项

经教师同意后方可进行实验。仪器的使用要严格按照“仪器与操作技术”中规定的操作规程进行，不可妄动。在实验过程中，要仔细观察实验现象，及时记录原始数据，严格控制实验条件，发现异常现象应仔细查明原因，或请教师帮助分析处理。

实验完成后必须经教师检查，数据不合格的要及时返工重做，直至获得满意结果。实验数据应记录在原始数据纸上，养成良好的记录习惯，尽量采用表格形式，要求实事求是，详细准确，且注意整洁清楚，不得任意涂改。实验完毕，经教师签字后，方可离开实验室。

4. 实验报告

学生应独立完成实验报告，并在下次实验前及时送教师批阅。实验报告内容包括：实验目的、实验原理、实验步骤（前三项在预习中完成），以及原始数据、数据处理、误差分析与结果讨论、思考题。其中结果讨论是学生通过实验所获得的心得体会，对实验结果和实验现象的分析、归纳和解释，以及对实验的改进意见等。

第二节 物理化学实验的安全防护

物理化学实验的安全防护，是一个关系到培养良好的实验素质，保证实验顺利进行，确保实验者和国家财产安全的重要问题。物理化学实验室里，经常遇到高温、低温的实验条件，使用高压（各种高压气瓶）、低压（各种真空系统）、高电压、高频的仪器，而且许多精密的自动化设备使用日益普遍，因此需要实验者具备必要的安全防护知识，懂得应采取的预防措施，以及一旦发生事故应及时采取的处理方法。以下是实验者人身安全防护要点：

(1) 实验者到实验室进行实验前，应首先熟悉仪器设备和各项急救设备的使用方法，了解实验楼的楼梯和出口，实验室内的电器总开关、灭火器具和急救药品的位置，以便一旦发生事故能及时采取相应的防护措施。

(2) 大多数化学药品都有不同程度的毒性，原则上应防止任何化学药品以任何方式进入人体。必须注意，有许多化学药品的毒性在相隔很长时间以后才会显示出来；不要将使用少量、常量化学药品的经验，任意移用于大量化学药品的情况，更不应将常温、常压下实验的经验，在进行高温、高压、低温、低压的实验时套用；当进行有危险性或在极端条件下的反应时，应使用防护装置，戴防护面罩和眼镜。

实验时应尽量少与有致癌变性能的化学物质接触，确实需要使用时，应戴好防护手套，并尽可能在通风橱中操作。这些物质中特别要注意的是苯、四氯化碳、氯仿、1,4-二氧六环等常见溶剂，实验时通常用甲苯代替苯，用二氯甲烷代替四氯化碳和氯仿，用四氢呋喃代替1,4-二氧六环。

(3) 许多气体和空气的混合物有爆炸组分界限，当混合物的组分介于爆炸高限与爆炸下限之间时，只要有适当的灼热源（如一个火花、一根高热金属丝）诱发，全部气体混合物便会瞬间爆炸。某些气体与空气混合的爆炸高限和低限，以其体积分数表示，参见表 1.2.1。

表 1.2.1 某些气体与空气混合的爆炸极限 (20 °C, $p^\ominus$)

气 体	爆炸高限	爆炸低限	气 体	爆炸高限	爆炸低限
	体积分数/%	体积分数/%		体积分数/%	体积分数/%
氢	74.2	4.0	乙 醇	19.0	3.2
一氧化碳	74.2	12.5	丙 酮	12.8	2.6
煤 气	74.0	35.0	乙 醚	36.5	1.9
氨	27.0	15.5	乙 烯	28.6	2.8
硫化氢	45.5	4.3	乙 炔	80.0	2.5
甲 醇	36.5	6.7	苯	6.8	1.4

实验时应尽量避免能与空气形成爆鸣混合气的气体散逸到室内空气中,同时实验室应保持通风良好,不使某些气体在室内聚集而形成爆鸣混合气。实验需要使用某些与空气混合有可能形成爆鸣气的气体时,室内应严禁明火和使用可能产生电火花的电器等,禁穿鞋底上有铁钉的鞋子。

(4) 在物理化学实验中,实验者要接触和使用各类电气设备,因此必须了解使用电气设备的安全防护知识:

① 实验室所用的市电为频率 50 Hz 的交流电。人体感觉到触电效应时电流约为 1 mA,此时会有发麻和针刺的感觉;通过人体的电流达到 6~9 mA,一触就会缩手;再大的电流,会使肌肉强烈收缩,手抓住了带电体后便不能释放;电流达到 50 mA 时,人就有生命危险。因此使用电气设备安全防护的原则,是不要使电流通过人体。

② 通过人体的电流大小,决定于人体电阻和所加的电压。通常人体的电阻包括人体内部组织电阻和皮肤电阻。人体皮肤电阻为 1 k Ω (潮湿流汗的皮肤)到数万欧 (干燥的皮肤)。因此,我国规定 36 V、50 Hz 的交流电为安全电压上限,超过 45 V 都是危险电压。

③ 电击伤人程度与通过人体的电流大小、通电时间长短、通电途径有关。电流若通过人体心脏或大脑,最易引起电击死亡,所以实验时不要用潮湿有汗的手去操作电器,不要用手紧握可能带电的电器,不应以两手同时触及电器,电器设备外壳均应接地。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。

(5) 灭火常识:

物质燃烧需要空气和一定的温度,所以通过降温或者将燃烧物质与空气隔绝,便能达到灭火的目的。一旦失火可采取以下措施:

① 停止加热和切断电源,避免引燃电线,把易燃、易爆的物质移至远处。

② 用湿布、石棉布、沙土灭火。

小火用湿布、石棉布覆盖在着火的物体上便可方便地扑灭火焰。对钠、钾等金属着火,通常用干燥的细沙覆盖,严禁使用某些灭火器如四氯化碳灭火器,因四氯化碳与钾、钠等发生剧烈反应,会强烈分解,甚至爆炸。

③ 使用灭火器。

不同的灭火器有不同的应用范围,不能随便使用。表 1.2.2 给出了常用灭火器及其应用范围。

表 1.2.2 灭火器种类及其应用范围

灭火器名称	应用范围
泡沫灭火器	由 NaHCO_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液作用产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 CO_2 泡沫, 泡沫把燃烧物质包住, 与空气隔绝而灭火。用于油类着火; 因泡沫能导电, 因此不能用于扑灭电器着火
二氧化碳灭火器	内装液态 CO_2 , 用于扑灭电器设备失火和小范围油类及忌水的化学品着火
1211 灭火器	内装 CF_2ClBr 液化气, 适用于油类、有机溶剂、精密仪器、高压电器设备的灭火
干粉灭火器	内装 NaHCO_3 等盐类物质与适量的润滑剂和防潮剂, 用于油类、可燃气体、电器设备、精密仪器、图书文件等不能用水扑灭的火焰
四氯化碳灭火器	内装液态 CCl_4 , 用于电器设备和小范围的汽油、丙酮等的着火

(6) 实验室中一般伤害的救护。

- ① 割伤: 先挑出伤口的异物, 然后用红药水、紫药水或消炎粉处理。
- ② 烫伤: 涂抹烫伤药 (如万花油), 不要把烫的水泡挑破。
- ③ 酸伤: 先用大量水冲洗, 再用饱和碳酸氢钠溶液或稀氨水冲洗, 最后再用水冲洗。
- ④ 碱伤: 先用大量水冲洗, 再用 1% 柠檬酸或硼酸溶液冲洗, 最后用水冲洗。
- ⑤ 吸入有毒气体: 如溴蒸气、氯气、氯化氢气体, 可吸入少量酒精和乙醚的混合蒸气解毒; 若吸入硫化氢气体后头晕, 应到室外呼吸新鲜空气。

第三节 实验误差与数据处理

物理化学实验中经常要使用仪器对一些物理、化学量进行测量, 从而对系统中的某些物理化学性质作出定量描述, 以便发现事物的客观规律。实践证明, 任何测量的结果都只能是相对准确的, 或者说存在某种程度上的不可靠性, 这种不可靠性被称为实验误差。产生误差的原因, 是因为测量仪器、方法、实验条件以及实验者本身不可避免地存在一定的局限性。

对于不可避免的实验误差, 实验者应了解其产生的原因、性质及有关规律, 从而在实验中设法控制和减小误差, 并对测量结果进行归纳取舍等适当处理, 以达到可以接受的程度。

一、误差及其表示方法

1. 误差类别及减少误差的方法

根据误差的来源和特点, 可将其分为系统误差 (或称可测误差) 和偶然误差 (或称随机误差) 两大类。

(1) 系统误差。系统误差是由某些固定的原因所造成的, 它对测定结果的影响比较恒定, 使测量结果总是偏高或偏低, 具有一定的规律性。产生系统误差的原因有:

- ① 仪器装置本身精密度有限, 如仪器零位未调好, 引入零位误差; 指示的数值不正确,

如温度计、移液管、滴定管的刻度不准确,天平砝码不准,仪器系统本身的问题等。

② 仪器使用时的环境因素。如温度、湿度、气压等,发生定向变化所引起的误差。

③ 测量方法的限制。由于对测量中发生的情况没有足够的了解,或者由于考虑不周,以致一些在测量过程中实际起作用的因素,在测量结果表达式中没有得到反映;或者所用公式不够严格,以及公式中系数的近似性等,都会产生方法误差。

④ 所用化学试剂的纯度不符合要求。

⑤ 操作误差和主观误差。如记录某一信号的时间总是滞后,有人对颜色的感觉不灵敏或读数时眼睛的位置总是偏高或偏低等。在平行滴定时,估读滴定管最后一位数字时,常想使第二份滴定结果与前一份滴定结果相吻合,有“先入为主”的主观因素存在等。

对于系统误差可采取下列措施减免:

① 对照试验。用公认的标准方法与采用的测定方法对同一试样进行测定;或用已知含量的标准试样和待测样,同时用同一方法进行分析测定,求出校正因子,消除方法误差。对照试验是消除系统误差的最有效方法。

② 空白试验。在不加试样的情况下,按照试样的测定步骤和条件进行测定,所得结果称为空白值,从试样的测定结果中扣除空白值,就可消除由试剂差异、所用器皿引入杂质等所造成的系统误差。

③ 仪器校正。实验前对所使用的砝码、容量器皿或其他仪器进行校正,求出校正值,排除零位误差,提高测量准确度。

(2) 偶然误差。偶然误差又称随机误差,是由测定过程中各种因素不可控制的随机变动所引起的误差,产生的直接原因往往难于发现和控制。如测定时温度、湿度、气压的微小波动,仪器性能的微量变化,个人辨别的差异等。随机误差在实验中总是不可避免地存在,并且无法加以消除,它构成了测量的最终限制。

偶然误差虽然由偶然因素引起,但其分布也有一定的规律,可用高斯方程表示:

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

式中 y ——偶然误差的概率;

x ——各个测定值;

σ ——测定的标准偏差(关于 σ 的讨论见后)

μ ——正态分布的总体平均值,在消除了系统误差后,即为真实值。

以横坐标表示偶然误差的值,纵坐标表示误差出现的概率,可得出偶然误差的分布曲线,如图 1.3.1 所示。

由图 1.3.1 可知偶然误差的规律:

- ① 绝对值相等的正误差、负误差出现的几率几乎相等;
- ② 小误差出现的几率大,大误差出现的几率小;
- ③ 很大误差出现的几率近乎为零;
- ④ 出现真实值的几率最大。

为了减少偶然误差,可适当增加测定次数。在消除系统误差的情况下,平行测定的次数越多,测得值的平均值越接近真实值。

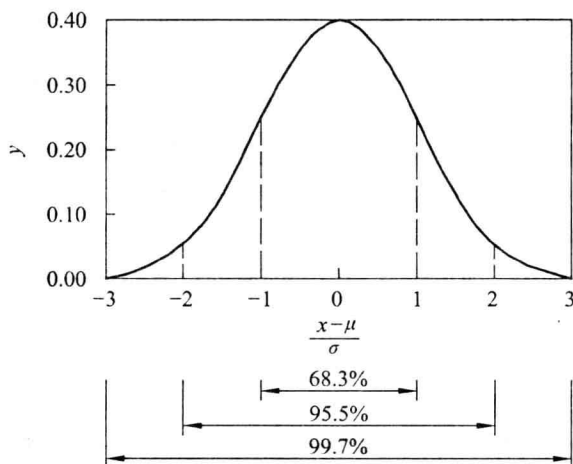


图 1.3.1 偶然误差的正态分布曲线

(3) 过失误差。除了上述两类误差之外,还有过失误差。过失误差是由于操作者的疏忽大意,没有完全按照操作规程进行实验等原因造成的误差,如丢损试液、加错试剂、看错读数、记录出错、计算错误等。这类误差使测量结果与事实明显不符,无规律可循,需要通过加强责任心和认真工作来避免。判断是否发生过失误差必须慎重,应有充分的依据,最好重复实验检查,将有问题的数据予以剔除,不能参加平均值计算;如果经过细致实验后仍出现这个数据,要根据已有的科学知识判断是否有新的问题,或有新的发展,这在实践中是常有的事。

2. 误差的表示方法

(1) 准确度。准确度是指测定值 x 与真实值 μ 的接近程度,一般以误差 E 表示。两者差值越小,测定结果的准确度越高。准确度的高低可用绝对误差和相对误差表示:

$$\text{绝对误差} \quad E = x_i - \mu$$

$$\text{相对误差} \quad E_r = \frac{x_i - \mu}{\mu} \times 100\%$$

绝对误差表示实验测定值与真实值之差,它具有与测定值相同的量纲;相对误差表示绝对误差在真实值中所占的比率,常用百分数表示。用相对误差表示测定结果的准确度更为确切、合理。

(2) 精密度。精密度是指在相同条件下,反复多次测量同一试样,所得结果之间的一致程度。精密度常用偏差表示,偏差小说明精密度好。在实际工作中,真实值往往不知道,无法说明准确度的高低,因此常用精密度说明测定结果的好坏。偏差可用下列几种方式表示:

$$\text{绝对偏差} \quad d_i = x_i - \bar{x}$$

$$\text{相对偏差} \quad d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$\text{平均偏差} \quad \bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

$$\text{相对平均偏差} \quad \overline{d}_r = \frac{\overline{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

用数理统计方法处理数据时，常用标准偏差 s 和相对标准偏差 s_r 来衡量精密度：

$$\text{标准偏差} \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n(\bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\text{相对标准偏差} \quad s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

在实际的测定工作中，只可能作有限次数的测定，根据几率可以推导出在有限测定次数时的标准偏差 s ：

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

从计算式分析可知，用标准偏差表示精密度比用平均偏差更准确，因为它将单次测定的偏差 $(x_i - \bar{x})$ 平方后，较大的偏差便显著地反映出来了，从而更好地说明了数据的分散程度。

应该指出，准确度和精密度是两个不同的概念。图 1.3.2 说明了二者的关系，甲、乙、丙、丁四人测定同一试样中的铁含量。甲的准确度、精密度均好，结果可靠；乙的精密度高，但准确度低；丙的准确度和精密度均差；丁的平均值虽然接近真实值，但由于精密度差，其结果也不可靠。可见精密度是保证准确度的先决条件，精密度差，所得结果不可靠；但精密度高不一定保证其准确度也高，因此需要将实验数据进一步验证。

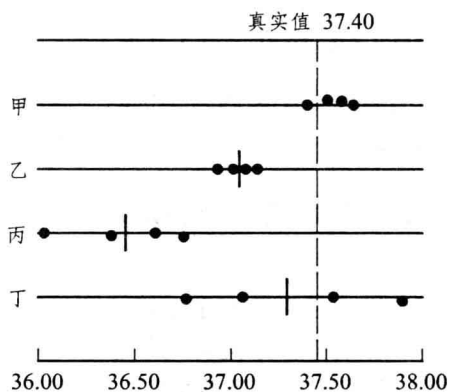


图 1.3.2 准确度和精密度的关系

二、有效数字及其运算规则

科学实验要得到准确的结果，不仅要求正确地选用实验方法和实验仪器测定各种量的数值，而且要求正确地记录和运算。实验所获得的数值，不仅表示某个量的大小，还反映出测量这个量的准确程度。因此，实验中各种量应采用几位数字，运算结果应保留几位数字都是很严格的，不能随意增减和书写。实验数值表示的正确与否，直接关系到实验的最终结果以及它们是否合理。

1. 有效数字

有效数字是指在实验中实际能够测量到的数字，其中包括若干个准确的数字和最后一位的不准确数字。

有效数字与数学上的数字含义不同。它不仅表示量的大小，还表示测量结果的可靠程度，同时反映出所用仪器和实验方法的准确度。例如，需称取“ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 8.4 g”，有效数字为两位，

这不仅说明了 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 质量为 8.4 g, 而且表明用精度为 0.1 g 的台秤称量就可以了; 若需称取 “ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 8.400 0 g” 则表明须在精度为 0.000 1 g 的分析天平上称量, 有效数字是 5 位。这里 8.4 g 和 8.400 0 g 二者精确程度相差了 1 000 倍, 所以记录数据时不能随便写, 任何超过或低于仪器准确限度的有效数字的数值都是不恰当的。

“0” 在数字中的位置不同, 其含义不同, 有时算作有效数字, 有时则不算:

(1) “0” 在数字前, 仅起定位作用, 本身不算有效数字。如 0.001 24, 数字 “1” 前面的三个 “0” 都不算有效数字, 该数是三位有效数字。

(2) “0” 在数字中间, 算有效数字。如 4.006 中的两个 “0” 都是有效数字, 该数是四位有效数字。

(3) “0” 在数字后, 也算有效数字。如 0.035 0 中, “5” 后面的 “0” 是有效数字, 该数是三位有效数字。

(4) 以 “0” 结尾的正整数, 有效数字位数不定。如 2 500, 其有效数字位数可能是两位、三位甚至是四位。这种情况应根据实际测定的精确度改写成 2.5×10^3 (两位), 或 2.50×10^3 (三位) 等。

(5) pH, $\lg K$ 等对数的有效数字的位数仅由小数部分的位数确定, 整数部分只说明这个数的方次, 只起定位作用, 不是有效数字。如 $\text{pH}=10.20$, 其有效数字为两位, 这是因为它由 $c(\text{H}^+) = 6.3 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 得来。

有效数字不会因为单位的不同而发生改变。如 2.1 g, 若以 kg 为单位则是 $2.1 \times 10^{-3} \text{ kg}$; 10 mL 即 $10 \times 10^{-3} \text{ L}$ 。

2. 有效数字的运算规则

在实验过程中, 常需测定不同的物理、化学量, 然后依据计算式计算结果。结果的有效数字位数应按有效数字运算规则确定。

(1) 有效数字运算结果也应是有效数字, 多余的数字按 “四舍六入五成双” 的规则进行修约。规则规定: 当测量值中被修约的数字等于或小于 4 时, 该数字舍弃; 等于或大于 6 时, 进位; 等于 5 时, 若 5 前面数字是奇数, 进位; 若 5 前面的数字是偶数, 舍弃。根据这一规则, 下列测量值修约成两位有效数字时, 其结果应为

$$4.147 \rightarrow 4.1$$

$$6.262\ 3 \rightarrow 6.3$$

$$1.451\ 0 \rightarrow 1.4$$

$$2.550\ 0 \rightarrow 2.6$$

$$4.450\ 0 \rightarrow 4.4$$

(2) 加减法运算中, 结果的有效数字位数应以这几个数据中小数点后位数最少 (即绝对误差最大) 的一个数据为依据来进行修约。如

$$\begin{array}{r} 0.135\ 72 \\ +) \quad 2.31 \\ \hline 2.445\ 72 \end{array}$$

结果应为 2.44。

(3) 乘除法运算：结果的有效数字位数应以这几个数据中有效数字位数最少（即相对误差最大）的一个数据为依据来进行修约。如

$$0.1032 \times 10.1 = 1.04$$

(4) 计算式中用到的常数，如 π 、 e 以及乘除因子 $\sqrt{3}$ 、 $1/2$ 等，可以认为有效数字的位数是无限的，不影响其他数字的修约。

(5) 对数计算中，对数值小数点后的位数应与原数的有效数字位数相同，如

$$c(\text{H}^+) = 7.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

则 $\text{pH} = 4.10$ 。

(6) 大多数情况下，表示误差时，取一位有效数字就足够，最多取两位。

三、数据处理

在保证测定数据与测定精度一致后，一般应校正系统误差和剔除错误的测定结果。首先要把数据加以整理，剔除由于明显的原因而与其他测定结果相差甚远的那些数据。对于一些精密度不太高的可疑数据，可按照 Q 检验法（或根据实验要求的其他方法）决定取舍，然后计算数据的平均值、绝对偏差、平均偏差与标准偏差，最后按要求的置信度求出平均值的置信区间。

1. 置信度与平均值的置信区间

绝对偏差 d 和标准偏差 s 都是讨论测定值与平均值之间的偏差问题，为了表示出测定结果与真实值间的误差情况，还应进一步了解平均值与真实值之间的误差。

在正态分布曲线图 1.3.1 中，曲线上各点的横坐标是 $x_i - \mu$ 。其中 x_i 为每次测定的数值， μ 为总体平均值（真实值）。曲线上各点的纵坐标表示某个误差出现的频率，曲线与横坐标从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 之间所包围的面积表示具有各种大小误差的测定值出现几率的总和（100%）。由计算可知，对于无限次数测定而言，在 $\mu - \sigma$ 到 $\mu + \sigma$ 区间内，曲线所包围的面积为 68.3%，即真实值落在 $\mu \pm \sigma$ 区间内的几率（称置信度）为 68.3%，还可算出落在 $\mu \pm 2\sigma$ 和 $\mu \pm 3\sigma$ 区间的几率分别为 95.5% 和 99.7%。

对于有限次数的测定，只计算平均值是不够的，还应该指出真实值 μ 与平均值 $\bar{x}$ 之间的关系

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

式中 s ——标准偏差；

n ——测定次数；

t ——在选定的某一置信度下的几率系数，可根据测定次数从表 1.3.1 查得。

利用上式可以计算出，在选定的置信度下，总体平均值（即真实值）在以测定平均值 $\bar{x}$ 为中心的多大范围内出现，这个范围称为平均值的置信区间。

从表 1.3.1 还可看出，在一定测定次数范围内，适当增加测定次数，可使 t 值减小，因而求得的置信区间的范围越窄，即测定平均值与总体平均值 μ 越接近。

表 1.3.1 对于不同测定次数及不同置信度的几率系数 t 值

测定次数 n	置 信 度				
	50%	90%	95%	99%	99.5%
2	1.000	6.314	12.706	63.657	127.32
3	0.816	2.292	4.303	9.925	14.089
4	0.765	2.353	3.182	5.841	7.453
5	0.741	2.132	2.276	4.604	5.598
6	0.727	2.015	2.571	4.032	4.787 3
7	0.718	1.943	2.447	3.707	4.317
8	0.711	1.895	2.365	3.500	4.029
9	0.706	1.860	2.306	3.355	3.832
10	0.703	1.833	2.262	3.250	3.690
11	0.700	1.812	2.228	3.169	3.581
21	0.687	1.725	2.086	2.845	3.153
∞	0.674	1.645	1.960	2.576	2.807

【例 1】测定试样中 SiO_2 的质量分数,经校正系统误差后,得到下列数据:0.286 5、0.286 2、0.285 4、0.285 1、0.2855、0.286 6。求平均值、标准偏差、置信度分别为 90%和 95%时的平均值的置信区间。

$$\text{解: } \bar{x} = \frac{0.286\,5 + 0.286\,2 + 0.285\,4 + 0.285\,1 + 0.285\,5 + 0.286\,6}{6} = 0.285\,9$$

$$s = \sqrt{\frac{0.000\,6^2 + 0.000\,3^2 + 0.000\,5^2 + 0.000\,8^2 + 0.000\,4^2 + 0.000\,7^2}{6-1}} = 0.000\,6$$

查表 1.3.1, 置信度为 90%, $n=6$ 时, $t=2.015$, 则

$$\mu = 0.285\,9 \pm \frac{2.051 \times 0.000\,6}{\sqrt{6}} = 0.285\,9 \pm 0.000\,5$$

同理, 对于置信度为 95%, $n=6$ 时, $t=2.571$, 则

$$\mu = 0.285\,9 \pm \frac{2.571 \times 0.000\,6}{\sqrt{6}} = 0.285\,9 \pm 0.000\,7$$

计算结果, 置信度为 90%时, $\mu = 0.285\,9 \pm 0.000\,5$, 即说明 SiO_2 含量的平均值为 28.59%, 而且有 90%的把握认为 SiO_2 的真实值 μ 在 28.54%~28.64%之间。把两种置信度下的平均值置信区间相比较可知, 如果真实值出现的几率为 95%, 则平均值的置信区间将扩大为 28.52%~28.66%。

2. 可疑数据的取舍

在实际工作中, 常常会遇到一组平行测定值中有个别数据可疑, 在计算前必须对这种可疑值进行合理的取舍, 现介绍一种确定可疑数据取舍的方法—— Q 检验法。

当测定次数在 3~10 次时, 根据所要求的置信度, 按照下列步骤对可疑值进行检验, 再决定取舍。

- (1) 将各数据按递增的顺序排列: $x_1, x_2, \dots, x_n$ 。假设 x_i 为可疑值。
- (2) 计算 Q 值

$$Q = \frac{x_i - x_{i-1}}{x_n - x_1} \quad \text{或} \quad Q = \frac{x_{i+1} - x_i}{x_n - x_1}$$

- (3) 根据测定次数 n 和要求的置信度 (如 90%) 查表 1.3.2 得出 $Q_{0.90}$ 。
- (4) 将 Q 与 $Q_{0.90}$ 相比, 若 $Q > Q_{0.90}$ 则弃去可疑值, 否则应予保留。

表 1.3.2 不同置信度下, 舍弃可疑数据的 Q 值表

测定次数 n	$Q_{0.90}$	$Q_{0.95}$	$Q_{0.99}$	测定次数 n	$Q_{0.90}$	$Q_{0.95}$	$Q_{0.99}$
3	0.94	0.98	0.99	7	0.51	0.59	0.68
4	0.76	0.85	0.93	8	0.47	0.54	0.63
5	0.64	0.73	0.82	9	0.44	0.51	0.60
6	0.56	0.64	0.74	10	0.41	0.48	0.57

【例 2】某试样 5 次分析结果为 35.40%、37.20%、37.30%、37.40%、37.50%, 在 90% 置信水平下, 计算测定结果的平均值, 写出相应置信区间。

解: 分析测定数据, 35.40% 是可疑值:

$$Q = \frac{37.20 - 35.40}{37.50 - 35.40} = 0.86$$

由表 1.3.2 查得, 当 $n=5$ 时, $Q_{0.90}=0.64$, 因 $Q > Q_{0.90}$, 应弃去 35.40%, 此时测定结果的平均值和标准偏差计算结果如下:

$$\bar{x} = \frac{37.20 + 37.30 + 37.40 + 37.50}{4} = 37.35$$

$$s = \sqrt{\frac{(37.35 - 37.20)^2 + (37.35 - 37.30)^2 + (37.40 - 37.35)^2 + (37.50 - 37.35)^2}{4 - 1}} = 0.129\%$$

对于置信度 90%, $n=4$, 查表 1.3.1 得 $t = 2.353$, 则

$$\mu = 37.35\% \pm \frac{2.353 \times 0.129}{\sqrt{4}}\% = 37.35\% \pm 0.15\%$$

计算结果表明, 测定结果的平均值为 37.35%, 而且有 90% 的把握认为真实值在 37.20%~37.50% 之间。

四、实验结果表达

1. 计算处理

对要求不太高的实验, 一般只重复两三次, 如数据的精密度好, 可用平均值作为结果。如果一定要注明结果的误差, 可根据方法误差求得, 或者根据所用仪器的精密度估计出来。