

高等院校规划教材

物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

主 编 李桂芬



煤炭工业出版社

高等院校规划教材

物理化学实验

主 编 李桂芬

副主编 严玉清

煤炭工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验 / 李桂芬主编. -- 北京: 煤炭工业出版社,
2013

高等院校规划教材

ISBN 978 - 7 - 5020 - 4403 - 9

I. ①物… II. ①李… 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 (2013) 第 311111 号

煤炭工业出版社 出版
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)

网址: www.ceiph.com.cn

北京市郑庄宏伟印刷厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

*

开本 787mm × 1092mm¹/₁₆ 印张 4

字数 85 千字 印数 1—2 500

2013 年 12 月第 1 版 2013 年 12 月第 1 次印刷

社内编号 7235 定价 14.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 本社负责调换

内 容 提 要

本书由实验准备、实验部分、仪器使用和附录四部分组成。实验准备主要介绍误差分析和实验数据处理的一般方法；实验部分包括化学热力学、电化学、化学动力学、界面化学与胶体化学等方面的 11 个实验，是各部分内容的典型实验；仪器部分包括实验常用仪器的测量原理和使用方法；附录部分包括安全防护、物理化学实验常用数据。

本书可作为普通高等院校化学、化工、环境、矿物等相关专业的物理化学实验教材，也可供从事化学实验或化学研究的人员参考。

前 言

华北科技学院环境工程学院化学系组织编写的《物理化学实验》，是化学系长期从事《物理化学》课程教学的教师及基础实验教学的教师，在多年实际教学经验积累的基础上，以多版本《物理化学实验》讲义为蓝本，与学校各专业《物理化学》课程内容相结合，经过修改与补充编写而成的。市面上大多数《物理化学实验》教材中，内容繁多，学时要求高，与实际《物理化学》教学中的实验学时差距较大，这本《物理化学实验》与其他实验教材相比，本书内容精炼、简明易懂、与专业教学贴合紧密，最大程度地满足了化工、环境、矿物、材料等本科专业的《物理化学》教学需要。

化学实验教学的改革在全国开展得如火如荼，改革的焦点在于通过实验提高学生的基本实验技能，培养学生的综合创新能力。基础化学实验正是培养学生基本实验技能的主要训练平台。

环境工程学院化学系实验中心作为一个校级的公共基础实验平台，面对全校化工、环境、矿物、安全、材料等多个学科专业的本科生开设物理化学实验。学生的人数多，面对的学科专业也多，在这种情况下如何有效地组织物理化学实验教学，颇具有挑战性；这本《物理化学实验》教材精选物理化学最重要和最具代表性的实验内容，涉及热力学、动力学、电化学、表面化学、胶体化学等诸方面，能够全面地反映物理化学的内容要求；并将物理化学实验中的重要仪器和典型的实验方法介绍给读者，同时提供实验安全操作、物理化学实验文献资料的查阅方法和常用数据等内容，以期培养读者良好的实验技能和实验习惯。

本教材第一部分由华北科技学院李桂芬编写，第二、第三部分由华北科技学院严玉清编写，第四部分由华北科技学院高明编写，全书由李桂芬、严玉清通稿。

由于编者水平有限，书中难免存在错误和不当之处，希望并欢迎读者提出宝贵意见。

编 者

2013 年 12 月

目 次

第一章 实验准备.....	1
第一节 实验目的与要求.....	1
第二节 实验测量误差.....	2
第三节 实验数据处理方法.....	9
第二章 实验内容	12
第一节 热力学实验	12
第二节 电化学实验	25
第三节 动力学实验	33
第四节 界面与胶体化学实验	39
第三章 常用仪器的使用	48
第一节 旋光仪	48
第二节 电导率仪	49
附录	52
参考文献	56

第一章 实验准备

第一节 实验目的与要求

一、实验目的

物理化学实验是在无机化学、分析化学、有机化学实验基础上形成的一门独立的基础实验课程。物理化学实验目的：

(1) 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。

(2) 掌握基本实验方法和实验技术，学会通用仪器的操作，培养动手能力。

(3) 通过实验操作、现象观察和数据处理，锻炼分析问题、解决问题的能力。

(4) 加深对物理化学基本原理的理解，提供理论联系实际和理论应用于实践机会。

(5) 培养勤奋学习、求真、求实、勤俭节约的优良品德和创新意识。

二、实验要求

1. 做好预习

在进入实验室之前，必须仔细阅读实验教材中有关的实验及基础知识，明确本次实验中测定什么量，最终求算什么量，用什么实验方法，使用什么仪器，控制什么实验条件。在此基础上，将实验目的、操作步骤、记录表和实验时注意事项写在预习报告上。

进入实验室后，首先要查对仪器是否完好，发现问题及时向指导教师提出；然后对照仪器进一步预习，并接受教师的提问、讲解，在教师指导下做好实验准备工作。

2. 实验操作及注意事项

经指导教师同意后，方可接通仪器电源进行实验。使用仪器时要严格按照规定的操作规程进行，不可盲动；对于实验操作步骤，要通过预习做到心中有数；实验过程中要仔细观察实验现象，发现异常现象应仔细查明原因，或请教指导教师帮助分析处理。实验结果必须经教师检查，数据不合格时应及时返工重做，直至获得满意结果。实验数据应随时记录在实验报告上，尽量采用表格形式，并养成良好的记录习惯。记录数据要实事求是、详细准确，注意整洁清楚，不得任意涂改。实验完毕后，要对实验仪器和实验台进行清洁和整理，经指导教师同意后，方可离开实验室。

3. 实验报告

学生应独立完成实验报告，及时送指导教师批阅。实验报告的内容包括实验目的、简明原理、实验装置简图（有时可用方框图表示）、简单操作步骤、数据处理、结果讨论和思考题。数据处理应有原始数据记录表和计算结果表示表（有时两者可合二为一），需要计算的数据必须列出算式，多组数据时可列出其中一组数据的算式。作图时，必须按数据处理部分所要求的去做。实验报告的数据处理中不仅包括表格、作图和计算，还应有必要

的文字叙述。例如：“所得数据列入 $\times\times$ 表”，“由表中数据作 $\times\times\sim\times\times$ 图”等，以使报告更加清晰、明了，逻辑性强，便于批阅和留作以后参考。结果讨论应包括对实验现象的分析解释、查阅文献的情况、对实验结果误差的定性分析或定量计算、对实验的改进意见和做实验的心得体会等，这是锻炼学生分析问题的重要一环，应予以重视。

三、注意事项

- (1) 实验时应遵守操作规则，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，不大声谈笑，不到处乱走，不在实验室内嬉闹及恶作剧。
- (3) 节约使用水、电、煤气、药品试剂等。
- (4) 未经老师允许不得乱动精密仪器，使用时要爱护仪器，如发现仪器损坏，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、纸张等废物只能丢入废物缸内，不能随地乱丢，更不能丢入水槽，以免堵塞。实验完毕后要将玻璃仪器洗净，把实验桌打扫干净，公用仪器、试剂药品等整理整齐。
- (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、详细地记在实验报告上，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、门窗是否关闭好，电闸是否拉掉，以保证实验室的安全。

第二节 实验测量误差

一、物理量的测量

通常物理量的测量可分为直接测量和间接测量两类。测量结果可用实验数据直接表示的测量称为直接测量。用米尺测量长度、秒表记时间、压力表测气压、天平称质量等，都是直接测量。若测量的结果不能直接得到，而是利用某些公式对直接测量量进行运算后才能得到所需结果的测量方法称为间接测量。例如，某温度范围内水的平均摩尔气化热是通过测量水在不同温度下的饱和蒸气压，再利用 Clausius—Clapeyron 方程求得；用粘度法测聚合物的分子量，是先利用毛细管粘度计测出纯溶剂和聚合物溶液的流出时间，然后利用作图法和公式计算求得分子量，这些都是间接测量。物理化学实验大多数测量属于间接测量。

直接测量和间接测量都必须使用一定的物理仪器和实验手段，间接测量还必须运用某些理论公式进行数学处理。由于科学水平的限制，实验者使用的仪器、实验手段、理论及公式不可能百分百的完善，因此测量值与真实值间往往有一定的差值，这一差值称为测量误差。为此，必须研究误差的来源，使误差减少到最低程度。

二、测量中的误差

测量误差可分为系统误差、随机误差、过失误差等。

1. 系统误差

在相同条件下，多次测量同一物理量时，往往出现被测结果总是朝一个方向偏差，当条件改变时这种误差又按一定的规律变化，这类误差称为系统误差。

系统误差的主要来源有：

- (1) 实验所根据的理论或采用的方法不够完善，或采用了近似的计算方式。
- (2) 所使用的仪器构造有缺点，如天平两臂不等、仪器示数刻度不够准确。
- (3) 所使用的样品纯度不够高。
- (4) 实验时所控制的条件不合格，如控制恒温时恒温槽的温度一直偏高或一直偏低等。
- (5) 实验者感官不够灵敏或者某些固有的习惯使读数有误差，如眼睛对颜色变化觉察不够灵敏、记录某一信号时总是滞后等。

系统误差是影响测量准确度的最重要因素。在同样条件下，系统误差不能通过增加测量次数或通过实验人员认真细心地操作来消除，需要根据误差来源采用相应办法才能消除。

通常消除系统误差的方法：

- (1) 对仪器、样品所引起的系统误差，可用标准仪器、标准样品来校正仪器和药品，或更换仪器、药品，以消除或减少仪器、药品所引起的误差。
- (2) 重新控制实验条件。用不同的实验方法、不同的实验者检出并消除由于理论、方法的不完善或实验者感官不灵敏及习惯所引起的系统误差。

2. 随机误差

随机误差也称偶然误差。在相同条件下，多次重复测定同一物理量时，每次测量结果都有些不同，并围绕着某一数值上下无规则地变动，这类误差称为随机误差。

造成随机误差的原因大致为：

- (1) 实验者在每次读数时对仪器最小分度值以下的值读数很难做到完全准确。
- (2) 实验仪器中的某些活动的部件在指示测量结果时，不一定完全准确。
- (3) 实验者对某些实验条件的控制不太严格，或者在实验中存在某些无法控制的实验条件而造成。

在相同的条件下，对同一物理量进行多次反复地测量，可发现随机误差的大小和符号完全符合一般的统计规律，这种规律可用误差的正态分布曲线表示，如图 1-1 所示。

图 1-1 说明：①曲线最高点对应数值 μ 为测量平均值 $\bar{x}$ ；②曲线对称于图中直线 OO' ，并在直线两边单调下降；③对应拐点的数值与平均值的差值相等。

例如： $x_1O = x_2O = \sigma$ ， $x_1'O = x_2'O = 2\sigma$ 。其中 σ 为标准误差，曲线的形状可高低、宽窄地变化，但仅涉及 σ 的大小变化而已，上述关系等式仍存在。 $(x_1 + dx)$ 之间测量出现的概率为曲线与 $(x_1 + dx)$ 所围的面积，总体测量曲线所围的面积为 1。由数理统计方法可得出，误差在 $\pm\sigma$ 内出现的概率为 68.3%；在 $\pm 2\sigma$ 内出现的概率为 95.5%；在 $\pm 3\sigma$ 内出现的概率为 99.7%。随机误差对测量的影响，犹如打靶时，虽然打中，点集中在目标附近，但仍然有一定的分散度，只有对物理量进行多次的重复测量，才能提高测量的精度。

3. 过失误差

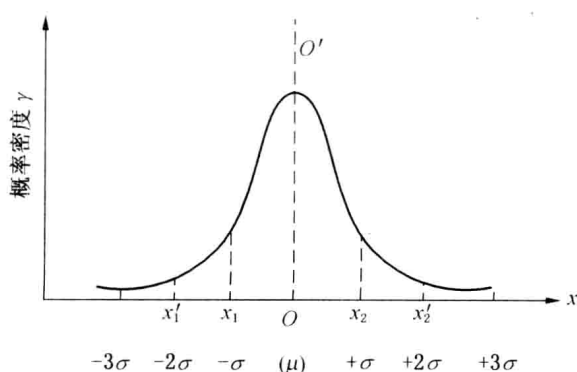


图 1-1 正态分布曲线

由于实验者的粗心、不正确操作或测量条件的突变，造成读错数、记错数、算错数所引起的误差称为过失误差。过失误差也称错误或差错。过失误差在实验中是不允许发生的，必须防止这种误差的出现。

三、误差的表示

1. 基本概念

真值是所测物理量的真正值，用 $x_{\text{真值}}$ 表示。

算术平均值是指等精度、独立的有限次测量的平均值，用 $\bar{x}$ 表示。即

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

数学期望是指当测量次数 n 趋向无穷大 ($n \rightarrow \infty$) 时算术平均值的极限，用 x_{∞} 表示。即

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

2. 系统误差和随机误差的表示

系统误差可用测定值的数学期望与真值之差来表示。即

$$\varepsilon = x_{\infty} - x_{\text{真值}} \quad (1-3)$$

随机误差可用 n 次测量中各次测量值 x_i 与测量数学期望之差来表示。即

$$\sigma_i = x_i - x_{\infty} \quad (1-4)$$

图 1-2 是 $x_{\text{真值}}$ 、 x_{∞} 和 x_i 关系的示意图。从图 1-2 中可知，随机误差 σ_i 说明各次测量值与 x_{∞} 的离散程度（即精密度）， σ_i 越小，说明数据的重复性好、精密度高；系统误差 ε 可作为 x_{∞} 与真值 $x_{\text{真值}}$ 偏离的尺度， ε 越小，即准确度越高。

3. 平均误差与标准误差的表示

(1) 平均误差 $\bar{d}$ 可用下式表示

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \quad (1-5)$$

用平均误差表示测量误差，计算方便，但由于采用平均值的方法，容易掩盖个别质量

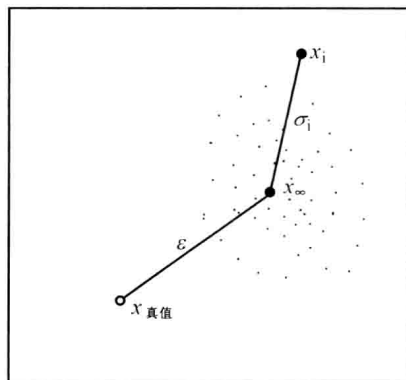


图 1-2 $x_{\text{真值}}$ 、 x_{∞} 和 x_i 关系的示意图

不高的测量。

(2) 标准误差 σ 又称均方根误差。标准误差 σ 可用下式表示

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{真值}})^2}{n}} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (1-6)$$

通常 $x_{\text{真值}}$ 是未知的，而且测量次数 n 有限，这时可以用贝塞尔 (Bessel) 式得出在有限次测量情况下，单次测量值的标准离差 S ，且把测量的标准离差 S 作为标准误差 σ 的估计， $\sigma \approx S$ ，这样标准误差 σ 就表示为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-7)$$

4. 绝对误差与相对误差的表示

绝对误差是测量值与真值之间的偏差。某次实验的绝对误差可用下式计算

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值} \quad (1-8)$$

绝对误差可以是正值，也可以是负值，它的单位与测量的单位相同。

相对误差是绝对误差与真值的比值 (百分数表示)。某次实验的相对误差可用下式计算

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\% \quad (1-9)$$

相对误差是无因次的，因此不同物理量测量的相对误差可以互相比较，是一种常用的评定测量结果优劣的方法。相对误差也有正、负值之分。

在实际使用时，真值一般采用手册中查得的数值或理论计算值。

四、测量结果的表示

1. 坏值及其剔除

多次反复测量中，由于种种原因使个别测量值较为分散，若保留这一数据可能使结果

误差较大。能否将其舍去，下面介绍两种判断的方法。

(1) 3σ 法则。由统计规律可知，在多次测量中，任意一个测量值 x 在 $(\bar{x} - 3\sigma, \bar{x} + 3\sigma)$ 范围内出现的机会为 99.7%，因此在 x 大于 $(\bar{x} + 3\sigma)$ 及 x 小于 $(\bar{x} - 3\sigma)$ 范围内出现 x 值的可能性不大，所以定义 $(\bar{x} \pm 3\sigma)$ 为测量值的范围大小， 3σ 为误差界，故误差 $|\bar{x}_i - x|$ 超过 3σ 的测量即为粗差，可以舍去。但在测量次数较少 (n 小于或等于 10) 的情况下，若用 3σ 作为粗差识别标准，则可能剔不出粗差。

(2) 肖维勒准则。肖维勒准则可以满足测量次数较少时的粗差剔除。肖维勒准则认为：对相同精度相互独立测量所得数值，若测量值 x_i 满足： $|x_i - \bar{x}| > W_n \cdot \sigma$ 时， x_i 即为粗差，应给予剔除。其中 W_n 与测量值的测试次数 n 有关，见表 1-1。

表 1-1 肖维勒系数 W_n 数值表

n	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	...
W_n	1.38	1.53	1.65	1.73	1.80	1.86	1.92	1.96	2.00	2.03	2.07	2.10	2.13	...

以上两种坏值剔除方法均要注意两点：一是在进行判断时，计算平均值要包括可疑值；二是如果确定可疑值要弃去，在剔除可疑值后，要重新计算 $\bar{x}$ 及 σ 。

剔除坏值应是极个别的，否则应从实验方法和技术上查找原因。

2. 测量结果精密度和准确度的表示

精密度是表示各测量值相互接近的程度，即表示每次测量的重复性，用平均误差 $\bar{d}$ 或标准误差 σ 表示。物化实验中测量结果的精密度表示为

$$\bar{x} \pm \sigma \quad \text{或} \quad \bar{x} \pm \bar{d} \quad (1-10)$$

$\bar{d}$ 或 σ 越小，表示测量的精密度越好。

有时也用相对值直接表示相对精密度。即

$$d_{\text{相对}} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-11)$$

准确度是表示测量值与真值接近的程度。若用 $x_{\text{真值}}$ 代表真实值， x_i 为第 i 次测量时所得的测量值， n 为测量次数，物化实验中测量结果的准确度 b 可表示为

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{真值}}| \quad (1-12)$$

在大多数情况下， $x_{\text{真值}}$ 是很难得到的，实际常用某种更为可靠的方法测得的数值 $x_{\text{标}}$ (或从手册中查得) 来代替 $x_{\text{真值}}$ 。因此，测量结果的准确度可近似地表示为

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{标}}| \quad (1-13)$$

从上述可知，精密度和准确度既有严格的区别，又有一定的联系。在物化实验中，必须注意使用仪器（如移液管、容量瓶、天平等）的精密度。使用温度计时，一般取其最小分度值的 $1/10$ 或 $1/5$ 作为精密度，例如 1° 刻度的温度计的精密度的可估读到 $\pm 0.2 \text{ K}$ ， $1/10^\circ$ 刻度的温度计的精密度的可估读到 $\pm 0.02 \text{ K}$ 。

五、误差的传递

大多数物理化学数据测量时,要对几个物理量进行测量,通过函数关系加以运算,才能得到所需要结果。如在凝固降低法测分子量实验中,溶质分子量 M 为

$$M = \frac{1000K_f g}{G(T'_f - T_f)} \quad (1-14)$$

M 为间接测量的量,每个直接测量量(如 g 、 G 、 T'_f 、 T_f)的误差都会影响最终测量结果 M ,这种影响称为误差的传递。从测量结果的表示式($\bar{x} \pm \bar{d}$ 或 $\bar{x} \pm \sigma$)看,关键是要了解直接测量量的平均误差 $\bar{d}$ 或标准误差 σ 是如何传递给间接测量量的。

这里仅介绍平均误差的传递:

设有函数 $N=f(u_1, u_2, \dots, u_n)$,其中 N 由 $u_1, u_2, \dots, u_n$ 各直接测量值所决定。

现已知测定 $u_1, u_2, \dots, u_n$ 时的平均误差为 $\Delta u_1, \Delta u_2, \dots, \Delta u_n$,求间接测量值 N 的平均误差 ΔN 为多少?

对 N 全微分得

$$dN = \left(\frac{\partial N}{\partial u_1} \right)_{u_2, u_3, \dots, u_n} du_1 + \left(\frac{\partial N}{\partial u_2} \right)_{u_1, u_3, \dots, u_n} du_2 + \dots + \left(\frac{\partial N}{\partial u_n} \right)_{u_1, u_2, \dots, u_{n-1}} du_n \quad (1-15)$$

设各自变量的平均误差 $\Delta u_1, \Delta u_2, \dots, \Delta u_n$ 足够小时,可代替它们的微分 $du_1, du_2, \dots, du_n$,考虑到在不利的情况下是直接测量的正负误差不能对消,从而引起误差的积累,故取其绝对值,则间接测量值 N 的平均误差 ΔN 为

$$\Delta N = \left| \frac{\partial N}{\partial u_1} \right| |\Delta u_1| + \left| \frac{\partial N}{\partial u_2} \right| |\Delta u_2| + \dots + \left| \frac{\partial N}{\partial u_n} \right| |\Delta u_n| \quad (1-16)$$

由此可见,应用微分法直接进行函数平均误差的计算是较为简便的。

误差的传递计算举例:

以下用凝固点降低法测分子量的例子说明平均误差传递的计算:以苯为溶剂,用凝固点降低法测定萘的分子量,按下式计算:

$$M = \frac{1000K_f W_B}{W_A \Delta T_f} = \frac{1000K_f W_B}{W_A (T'_f - T_f)} \quad (1-17)$$

式中凝固点降低常数 K_f 可查表得出: $K_f = 5.12$,而直接测量值为 W_B 、 W_A 、 T'_f 、 T_f ;其中溶质质量 W_B 为0.1472 g,若用分析天平称重,溶质质量测定的绝对误差 ΔW_B 为0.0002 g,溶剂质量 W_A 为20 g,若用工业天平称重,溶剂质量测定的绝对误差 ΔW_A 为0.05 g。

测量凝固点降低值,若用贝克曼温度计测量,其精密度为0.002,测出溶剂的凝固点 T'_f 的3次读数分别为5.800、5.790和5.802,则:

$$T'_f = \frac{5.800 + 5.790 + 5.802}{3} = 5.797$$

各次测量偏差:

$$\Delta T'_{f_1} = 5.800 - 5.797 = +0.003$$

$$\Delta T'_{f_2} = 5.790 - 5.797 = -0.007$$

$$\Delta T'_{f_3} = 5.802 - 5.797 = +0.005$$

溶剂凝固点测定的平均误差为：

$$\Delta \bar{T}_f' = \pm \frac{0.003 + 0.007 + 0.005}{3} = \pm 0.005$$

溶剂凝固点测定的结果表示为 5.797 ± 0.005 。

溶液凝固点 T 测量 3 次，其读数分别为 5.500、5.504、5.495，按上述方法计算可求得溶液凝固点测定的结果表示为 5.500 ± 0.003 。溶液凝固点降低数值可表示为

$$T_f' - T_f = (5.797 \pm 0.005) - (5.500 \pm 0.003) = 0.297 \pm 0.008$$

从中可知：凝固点降低的平均值为 ΔT_f 为 0.297，凝固点降低测量的平均误差 $\Delta \bar{T}_f$ 为 ± 0.008 。

当以平均误差表示最终结果时，写为 $M \pm \Delta M$ ；其中 M 为分子量的测定值， ΔM 为分子量测定经传递的平均误差。因为

$$M = \frac{1000 \cdot K_f \cdot W_B}{W_A \cdot \Delta T_f}$$

依平均误差传递公式：

$$\Delta M = \left| \frac{\partial M}{\partial W_A} \right| \cdot |\Delta W_A| + \left| \frac{\partial M}{\partial W_B} \right| \cdot |\Delta W_B| + \left| \frac{\partial M}{\partial (\Delta T_f)} \right| \cdot |\Delta \bar{T}_f|$$

$$\text{其中} \quad \frac{\partial M}{\partial W_B} = \frac{1000 \cdot K_f}{W_A \cdot \Delta T_f} = \frac{1000 \times 5.12}{20.0 \times 0.297} = 862.0$$

$$\frac{\partial M}{\partial W_A} = \frac{1000 \cdot K_f \cdot W_B}{W_A^2 \cdot \Delta T_f} = \frac{1000 \times 5.12 \times 0.1472}{(20.0)^2 \times 0.297} = 6.344$$

$$\frac{\partial M}{\partial (\Delta T_f)} = \frac{1000 \cdot K_f \cdot W_B}{(\Delta T_f)^2 \cdot W_A} = \frac{1000 \times 5.12 \times 0.1472}{(0.297)^2 \times 20.0} = 427.2$$

代入平均误差的传递公式得

$$\Delta M = 862.0 \times 0.0002 + 6.344 \times 0.05 + 427.2 \times 0.008 = 3.907 \approx 4$$

$$M = \frac{1000 \times 5.12 \times 0.1472}{20.0 \times 0.297} = 127$$

最终结果表示为： $M = 127 \pm 4$ (g/mol)。

六、实验误差的估计

根据被选定的实验内容和实验体系，分析所用仪器及实验步骤中可能产生最大误差的因素，从而引起操作上的注意，这种分析称为实验误差的估计。这种估计可以为选择仪器装置及试剂等级提供依据。

以下以凝固点降低法测分子量实验，说明如何估计实验的误差。

在此实验中，用台秤称量溶剂，分析天平称量溶质，并用贝克曼温度计测量凝固点的降低值，分子量测定的相对平均误差为：

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M}{M} &= \pm \left(\frac{|\Delta W_B|}{W_B} + \frac{|\Delta W_A|}{W_A} + \frac{|\Delta \bar{T}_f|}{\Delta T_f} \right) = \pm \left(\frac{0.0002}{0.15} + \frac{0.05}{20} + \frac{0.008}{0.297} \right) \\ &= \pm (1.3 \times 10^{-3} + 2.5 \times 10^{-3} + 2.7 \times 10^{-2}) = \pm 0.031 \end{aligned}$$

上式中 0.0002 g 为分析天平称量溶质时的绝对误差，0.15 g 为溶质克数；0.05 g 为台秤称量溶剂时的绝对误差，20 g 为溶剂克数；0.008 g 是用贝克曼温度计测量凝固点降低

值时（溶剂、溶液各测量 3 次）带来的绝对误差，0.297 g 为凝固点降低的值；由上式看出，当在实验时使用上述仪器，实验最大的相对平均误差为 ± 0.031 。

若用刻度为 1/10 的温度计代替刻度为 1/100 贝克曼温度计，当其他条件不变时，按每次测温的绝对误差都增大 10 倍计，则

$$\frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} = \frac{0.08}{0.297} = 0.27$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm (1.3 \times 10^{-3} + 2.5 \times 10^{-3} + 0.27) = \pm 0.27$$

此时测定分子量的相对误差从 3.1% 升到 27%，很显然所得分子量测定结果误差太大，改用刻度 1/10 的温度计测量显然是不适宜的。

同样，提高溶剂称量的精度，而其他条件不变时改用分析天平来称量溶剂时，称量的精度从 0.05 g 提高到 0.0002 g，则

$$\frac{\Delta W_A}{W_A} = \frac{0.0002}{20} = 1 \times 10^{-5}$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm (1.3 \times 10^{-3} + 1 \times 10^{-5} + 2.7 \times 10^{-2}) = \pm 0.028$$

计算表明，这时对分子量测定的相对误差从 3.1% 降到 2.8%，对最后结果影响并不大，显然不必要用分析天平称量溶剂。

同样，对于溶质的称量，由于溶质少，所以用分析天平称量是必要的。但是，溶质计量的精度如果稍有降低，对测定结果影响也并不太大。例如当称量精度降低 50%，即其误差为 $\Delta W_B = 0.0004$ 时，则

$$\frac{\Delta W_B}{W_B} = \frac{0.0004}{0.15} = 2.7 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm (2.7 \times 10^{-3} + 2.5 \times 10^{-3} + 2.7 \times 10^{-2}) = \pm 0.032$$

由此可见，称量溶质精度降低 50%，最大相对误差从 3.1% 增大到 3.2%，只增加了 0.1%。因此，在此实验中往往可以加入少量固体溶质作为凝固过程的晶种，以避免过冷现象出现而影响温度读数的精确性，这种做法的结果往往反而提高实验的精确度。

以上分析说明，在此实验中测温的精确度（包括温度计的精度和操作技术条件）是造成这种误差的主要原因，如果要提高用凝固点降低法测分子量的精确度，首先要考虑提高测温的精确度。反之，测温精确度的降低必将大大增加分子量测定的误差。

事先估计各项所测的误差及其影响，可以指导选用精密度适宜的仪器和选择正确的实验方法，控制适宜的条件并抓住测量的关键，从而得到精密度较高的实验结果。

第三节 实验数据处理方法

实验的目的或是测量某个量的值，或是确定某些量之间的函数关系。数据处理的主要内容是估算待测量的最佳值，估算测量结果的不确定度或寻求多个待测量间的函数关系。如何规则地记录原始数据与运算数据，以及如何明确合理地揭示几个量之间的变化规律，显示或建立其函数关系，并进一步求出某些待测量，对于实验结果的准确性具有至关重要

的作用。

一、列表法

用合适的表格将实验数据（包括原始数据与运算数值）记录出来就是列表法。实验数据既可以是同一个物理量的多次测量值及结果，也可以是相关几个量按一定格式有序排列的对应的数值。

数据列表本身就能直接反映有关量之间的函数关系。此外，列表法还有一些明显的优点：便于检查测量结果和运算结果是否合理；若列出了计算的中间结果，可以及时发现运算是否有错；便于日后对原始数据与运算进行核查。

数据列表时的要求：

- (1) 表格力求简单明了，分类清楚，便于显示有关量之间的关系。
- (2) 表中各量应写明单位，单位写在标题栏内，一般不要写在每个数字的后面。
- (3) 表格中的数据要正确地表示出被测量的有效数字。

二、作图法

在坐标纸上描绘出所测物理量的一系列数据间关系的图线就是作图法。该方法简便直观，易于揭示出物理量之间的变化规律，粗略显示出对应的函数关系，是寻求经验公式最常用的方法之一。

1. 选用合适的坐标纸与坐标分度值

一般常用毫米方格坐标纸，再认真选取坐标分度值。坐标分度值的选取要符合测量值的准确度，应能反映出测量值的有效数字位数。一般以一小格（1 mm）或二小格对应于测量仪表的最小分度值或对应于测量值的次末位数（倒数第二位数），以保证图上读数的有效数字不少于测量数据的有效数位，不降低数据的精度，当然也不应夸大精度。分度时应使各个点的坐标值都能迅速方便地从图中读出，一般一大格（10 mm）代表1、2、5、10个单位较好，而不采用一大格代表3、6、7、9个单位，也不应该用3、6、7、9个小格（1 mm）代表一个单位。否则，不仅标实验点和读数不方便，也容易出错。两轴的比例可以不同。坐标范围应恰好包括全部测量值，并略有富余，一般图面不要小于10 cm × 10 cm。最小坐标值不必都从零开始，以便做出的图线大体上能充满全图，布局美观合理。原点处的坐标值，一般可选取略小于数据最小值的整数开始。

2. 标明坐标轴

以横轴代表自变量（一般为实验中可以准确控制的量，如温度、时间等），以纵轴代表因变量，用粗实线在坐标纸上描出坐标轴，在轴端注明物理量名称、符号、单位，并按顺序标出轴线整分格上的量值。

3. 标实验点

实验点可用+、×、⊙、Δ等符号中的一种标明，不要仅用“·”标实验点。同一条图线上的数据用同一种符号，若图上有两条图线，应用两种不同符号以便于区别。

4. 连成图线

使用直尺、曲线板等工具，按实验点的总趋势连成光滑的曲线。由于存在测量误差，且各点误差不同，不可强求曲线通过每一个实验点，但应尽量使曲线两侧的实验点靠近图

线，且分布大体均匀。

描绘仪器仪表的校正曲线时，相邻两点一律用直线连接，呈折线形式，这是因为在校正点处已经检测了明确的对应关系，而相邻两个校正点之间的对应关系却是未知的，因而用线性插入法予以近似。

5. 写出图线名称

在图纸下方或空白位置写出图线的名称，必要时还可写出某些说明。