

内容提要

本书是东北师范大学等校编《物理化学实验》(第二版)的修订版,由八所师范大学联合修订。在保持原教材特色的基础上,结合近年来高等学校物理化学实验教学的最新进展和改革成果,对原教材的实验内容进行了增减和整合,在实验技术上介绍了目前较先进的实验测量仪器。

本书由“绪论、实验、附录”三部分组成。绪论篇包括物理化学实验的目的和要求、安全知识、误差分析及实验数据的记录与处理;实验篇编入了热力学、电化学、动力学、界面与胶体化学和结构化学实验,共计 34 个题目;附录篇列出了 23 个物理化学实验常用数据表。

本书可作为高等师范院校和综合性大学的本科化学类专业物理化学实验课程教材,也可供相关专业选用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/东北师范大学等校编.--3版.--北京:高等教育出版社,2014.6

ISBN 978-7-04-039765-9

I. ①物… II. ①东… 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(2014)第 095764 号

策划编辑	殷 英	责任编辑	岳延陆	封面设计	张申申	版式设计	于 婕
插图绘制	杜晓丹	责任校对	刘娟娟	责任印制	刘思涵		

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
印 刷 北京明月印务有限责任公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 15.5
字 数 370 千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址	http://www.hep.edu.cn http://www.hep.com.cn
网上订购	http://www.landraco.com http://www.landraco.com.cn
版 次	1982 年 4 月第 1 版 2014 年 6 月第 3 版
印 次	2014 年 6 月第 1 次印刷
定 价	22.50 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 39765-00

《物理化学实验》(第三版)编委会

主 编

孙文东 陆嘉星

编 委

(以姓氏笔画为序)

王 欢	王 梅	王媛媛	毛 双	仇永清
乔艳红	刘成站	刘景林	吕秀勇	孙文东
杨 平	杨 华	李武客	张贵荣	陆嘉星
武克忠	奚洪民	曹映玉	路 勇	戴立益

参 编 单 位

东北师范大学
华中师范大学
河北师范大学
北华大学

华东师范大学
天津师范大学
四川师范大学
内蒙古民族大学

第三版前言

由东北师范大学等校编写的《物理化学实验》(第二版),于1989年由高等教育出版社出版发行以来,为许多高等师范院校长期使用,至今已重印34次。二十余年来,物理化学实验的教学内容和实验方法发生了很大变化,在实验中增加了许多数字化、智能化的仪器设备,自动处理实验数据和表达实验结果,普遍使用了无毒害的化学试剂。为了适应新形势下实验教学的需要,我们在高等教育出版社的热情帮助下,吸取了近年来高等师范院校实验教学改革的经验,对本书进行了再次修订。

本次修订的指导思想是在保持原教材特色的基础上,尽可能反映近年来高等学校物理化学实验教学的最新进展和改革成果,本着简洁、清晰和实用的原则进行了增减,具体做法是:

1. 在实验选题上突出基础性和实用性。所选入的34个基础实验,既涵盖了物理化学各分支学科的实验内容,同时兼顾了各学校的实际情况,为教师选做实验留有一定余地。尽管经典实验的题目变化不大,但实验方法和实验仪器方面都有很大改进。

2. 在实验仪器上突出现代性。在介绍传统测量原理和方法的同时,尽量引入目前相对先进、商品化的产品,以适应新形势的发展。删掉了原教材中的“BASIC语言”等陈旧内容,补充了“Excel和Origin”软件处理实验数据的方法。

3. 在实验原理的叙述上注重与物理化学理论课程的联系,力争通俗易懂,方便学生预习。定义、概念、原理的表述及物理量的符号,大多采用国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)和量和单位国家标准(GB)中的规定。

4. 本书在体例安排上仍然保持了原教材的风格,按“绪论、实验、附录”三部分编写,把实验技术和仪器使用分散在各实验选题的后面,以附录的形式给出。这样既保持了相对独立,又方便了各实验的教学。

本书由八所师范大学的物理化学实验教师联合修订。他们多年积累的教学经验为此次修订提供了基础,同时得益于连续30年来每两年举办一次的全国高等师范物理化学和物理化学实验教学研讨会的同行交流。

本次修订由孙文东、陆嘉星担任主编。任务分工如下:华东师范大学[陆嘉星:实验2、17、20;张贵荣:实验10、15(I);戴立益:实验18、25、34;王欢:实验2、17、20;王媛媛:实验18、25、34;路勇:实验30、31;杨平:实验31];华中师范大学[李武客:实验4、5、13、14、15(II)];天津师范大学[乔艳红:实验3(II)、6、9、16(I);曹映玉:实验11、16(I);杨华:实验29];河北师范大学(武克忠:实验19、21、28);四川师范大学(毛双:实验33);内蒙古民族大学[刘景林:实验16(II)、23、26];北华大学(奚洪民:实验12、24);东北师范大学[孙文东:绪论、实验1、附录;刘成站:实验3(I)、8、32;王梅:计算机处理实验数据的方法、实验7;仇永清:实验22]。全书最后

由孙文东、陆嘉星统稿、审定。

本书虽经参编人员的认真编写,并几经修改,但仍会存在错误与不足,希望使用者多提出宝贵意见,以便日后再版予以改正。

编 者

2014年2月20日

第二版前言

该书自 1982 年出版发行已有五年了。在这五年中,全国高师物理化学实验课作为独立的基础实验课开设得到了加强,教师队伍有所充实,仪器设备条件有不同程度的改善,在对学生的基本操作、基本技能和独立实验工作能力的培养上有了加强,还有一些院校开设了较高层次的选修课,从而使物理化学实验课的教学质量有了较明显的提高。几年来,几经试用此教材的院校曾提出了不少宝贵的修改意见。为了适应物化实验教学改革的新形势,我们进行了该书的修订工作,并在修订中注意坚持以下几点:

1. 在物化实验选题上进行更新与补充。这次修订将基本实验题目增加到 42 个。这些实验题目照顾到各院校的实际,为教师选定实验题目留有充分的余地。
2. 在实验选题的内容中,注意选用不同方法、不同仪器和不同难度的实验。这样既便于教师选择实验内容以加强学生的基本训练,又便于教师选定独立实验题目,同时也为开设物化实验选修课的学校提供了方便。
3. 注意提供更多思考讨论题,培养学生的思考能力。
4. 在某些具有代表性的实验选题后面,增加了计算机程序,以利于学生掌握计算机处理实验数据的技术。考虑到当前使用的一般情况,采用 APPLE II 机, BASIC 语言。

该书的修订仍保持了初版的风格。坚持把物理化学实验技术和仪器使用分散在各实验选题的后面。为了查阅方便,这些内容将在目录中列出。另外,书中基本上采用了 SI 单位制,对实验中某些 atm, mmHg 等压力单位仍予以保留,具体换算关系可参阅书后附录。

在修订中还注意尽可能反映近几年来全国高师院校物理化学实验教学改革的经验。书中部分内容取自有关院校在近几年全国高师物理化学实验教学经验交流会的论文,在此谨致谢意。

本书修订工作由东北师范大学(严忠、张河哲、吴子生、李永孚、曹汉瑾)、华东师范大学(陈龙武、张五昌、沈鹤柏)、上海师范大学(徐慧俭、王寿祥、龚福泰)、河北师范大学(张文智、魏雨)、华中师范大学(朱长缨)、天津师范大学(秦保罗、孙树珏、潘云祥)、华南师范大学(李星华、庄汉城)、四川师范大学(罗忠鉴)等八所院校^①完成。

1987 年 10 月在桂林会议上,由北京师范大学邓希贤、广西师范大学陈元发、哈尔滨师范大学沈访霞等同志对修订稿进行了认真的审查,并提出了宝贵意见。会后由东北师范大学又作了进一步的修改。严忠教授负责整理和最后定稿。

^① 修订工作分工如下:华东师范大学,实验 2(I)、10、15、16、18、19、21、30、34、36、37、40;上海师范大学,实验 8、9(I)、20、23、31(I)、41、42;河北师范大学,实验 2(II)、22、33(II);华中师范大学,实验 5、13、14、29、33(I)及误差分析与数据处理;天津师范大学,实验 9(II)、11、17、27 及附录(IV);华南师范大学,实验 6、28 及计算机程序;四川师范大学,实验 39 及教材全部初稿插图的绘制工作;东北师范大学,实验 1、3、4、7、12、24、25、26、31(II)、32、35、38 和全部演示实验及边讲边做实验。

初 版 前 言

本教材是受教育部委托于1978年末着手组织编写的。可用作四年制高等师范院校化学系学生物理化学实验课教材,其他大专院校也可参考选用。

本教材编写时,分析了当前物理化学学科的迅速发展和实验仪器不断更新的形势;注意了各高等师范院校物理化学教学仪器的现状;吸收了兄弟院校的先进经验。在实验内容的选题上除选取以培养训练学生基本实验技能技巧,进一步加深基本理论和基本概念为目的的经典实验外,还选取了一些反映近代科学研究成果和化工生产新成就的内容共有三十一个实验,以开阔学生的视野。使用本教材的各兄弟院校可酌情取舍。

对于必要的实验技术、仪器构造原理、使用方法,本教材采取分散到各实验中,但又相对集中于某一题目之下的办法。对于实验讲座的内容既可以结合有关的实验进行讲解,也可以集中进行课堂讲授。

本教材考虑到物理化学实验课与物理化学课有密切联系,两者有相辅相成的特点,故在教材中选编了演示实验和边讲边做实验二十四个,这些实验具有快速、直观、现象鲜明等特点,它将在配合物理化学课的教学改革,深化物理化学基本概念,丰富学生课外学习等方面起到积极的推动作用。

本教材由东北师范大学(严忠、张河哲、吴子生、黄敬安、李永孚)、华东师范大学(张五昌、陈龙武、沈鹤柏)、上海师范学院(王寿祥、龚福泰、邱志新)、河北师范大学(胡教平、崔家毅、刘桂存、张文智)、华中师范学院(朱长缨)、天津师范学院(潘云祥、张融、孙树珏、秦保罗)、华南师范学院(周良胜)、四川师范学院(罗忠鉴)等八所院校共同编写,并由东北师范大学负责主编工作。

1979年8月在苏州召开了审稿会,由北京师范大学(主审)、复旦大学(特邀),以及江苏师范学院、新乡师范学院、北京师范学院、陕西师范大学、湖南师范学院对教材进行了认真的审查,与会代表提出许多宝贵意见。会后编写单位做了进一步的修改。又根据1980年在长春召开的理科化学专业教学大纲审订会的精神,由主要编审人员于1981年12月在北京对本教材作了最后的审定修改。全书由东北师范大学严忠同志整理定稿。

本教材虽经多次修改,但因编者水平所限,缺点、错误在所难免,诚恳希望读者批评指正。

编 者

一九八一年十二月

目 录

第一部分 绪 论

一、物理化学实验的目的和要求	1
二、物理化学实验的安全知识	2
三、实验数据误差分析	6
四、实验数据的记录与处理	13
五、思考讨论题	21
六、参考文献	23

附录 1 实验报告的撰写格式 (仅供参考)	23
附录 2 计算机处理实验数据的方法	25

第二部分 实 验

A. 化学热力学实验	35
实验一 恒温槽装配和性能测试	35
附录 1 水银温度计的校正	39
附录 2 贝克曼温度计的构造及其 修正使用方法	40
附录 3 热电偶温度计	42
附录 4 数字式恒温水浴	44
附录 5 数字精密温度温差仪	46
实验二 燃烧焓的测定	48
附录 XRY—1A 数显氧弹热 量计	51
实验三 中和焓、溶解焓的测定	54
(I) 中和焓的测定	54
(II) 溶解焓的测定	57
实验四 凝固点降低法测定分子的 摩尔质量	60
实验五 液体饱和蒸汽压的测定	65
附录 1 DP—AF 精密数字压力计 (低真空压力计)	69
附录 2 DP—AG 精密数字气压计 (绝压气压计)	70
实验六 偏摩尔体积的测定	71
附录 1 表观摩尔体积等关系式	

的推导	74
附录 2 密度的测量方法 (比重瓶法)	75
实验七 双液系气液相图	76
附录 阿贝折射仪	78
实验八 金属相图	82
附录 SWKY—I 数字控温仪	85
实验九 三液系部分互溶相图	87
实验十 热分析	92
(I) 用差热分析仪进行 差热分析	92
附录 1 差热分析仪(CDR—4P 型)	96
附录 2 差热峰面积的测量	98
(II) 差示扫描量热法测定固体 物质的热容	99
实验十一 配合物组成和稳定常数的测 定——等物质的量系列法	102
附录 1 分光光度计	105
附录 2 酸度计	107
实验十二 液相平衡	109
实验十三 甲基红的酸解离平衡常数 的测定	112
实验十四 氨基甲酸铵分解压的 测定	117
附录 化学纯氨基甲酸铵的制备	120
B. 电化学实验	121
实验十五 离子迁移数的测定	121
(I) 希托夫法	121
(II) 界面移动法	124
实验十六 电导测定的应用	128
(I) 难溶盐溶解度的测定	128
附录 水的处理	131
(II) 弱电解质解离平衡常数 的测定	131
实验十七 电极制备及电池电动势 的测定	134

第一部分 绪 论

一、物理化学实验的目的和要求

物理化学实验(包括结构化学实验)是本科化学类专业基础化学实验的一个重要组成部分。它综合运用了物理学和化学领域中一些重要实验技术、手段及数学运算工具来研究物质的性质和化学反应规律。物理化学是整个化学学科的理论基础,而物理化学实验则是将物理化学理论的具体化、实践化,是对整个化学理论体系的实践检验。物理化学实验方法不仅对化学学科十分重要,而且在实际生活中也有着广泛的应用。物理化学实验的教学任务就是通过进一步严格的、定量的实验,培养学生具备坚实的实验基础和初步的研究能力,实现由学习知识技能到进行科学研究的初步转化。

物理化学实验的基本目的是:

(1) 掌握物理化学的基本实验技术和技能 通过本课程的学习,掌握物理化学的基本实验技术和方法(如温度测量、热化学测量、压力测量、电学测量、光学测量、磁学测量等),以及一些常用实验仪器(如贝克曼温度计、电位差计、旋光仪、分光光度计、磁天平、电容仪等)的使用方法。

(2) 对学生进行实验工作的综合训练 如实验方案的设计,实验条件的选择,实验方法的比较,相关信息的查询,实验现象的解释,实验数据的处理,实验结果的分析、归纳和总结,实验报告的撰写,等等。物理化学实验为这些能力的培养提供了良好的素材。

(3) 培养学生理论联系实际的能力 物理化学理论课的概念、公式和理论能够在本课程学习中得到进一步巩固和加深,同时应注意运用物理化学理论来指导本实验课程的学习。

为了达到上述目的,必须对学生提出明确的要求。本课程的具体要求如下:

1. 实验前的预习

对初学者来说,物理化学实验课程内容较难理解,因此要求学生实验前必须充分预习。要仔细阅读实验教材,了解实验的目的、原理,明确需要进行哪些测量,记录哪些数据,实验中的每一步如何进行,以及为什么要这样做。总之,要对整个实验内容有一个大概的了解。

在充分预习的基础上写出预习报告。要单独准备一个记录本,写预习报告不是照抄教材,而是扼要写明实验原理、操作步骤、记录数据的表格,以及预习中产生的疑难问题等。上实验课时要将预习报告带上,实验指导教师实验前要检查,并作必要的提问。实践证明,未经预习者达不到预期的实验效果。

2. 实验操作过程

按实验分组到指定的实验台,对照实物阅读实验教材,待指导教师讲解后,方可进行实验。

动手操作(包括观察、思维和记录)是实验课程的中心环节,要认真按操作规程进行。记录数据要真实、准确、清晰,养成良好的科学作风。应当特别指出的是,实验操作并非只是机

械操作和照方抓药,更是锻炼思维的过程。希望同学们要养成勤于思考的习惯,善于观察实验现象,遇事多问几个为什么。在物理化学实验中的原理、现象和操作的背后,往往包含着深刻的内涵,同学们通过分析、对比、归纳、综合等方法经常能找到正确的答案,学生之间也可以就实验问题展开交流与讨论,本教材中的“思考讨论题”就是以启发学生的思维为目的而编写的。

实验结束后,将实验记录的数据交指导教师签字。整理或清洗实验仪器,然后再离开实验室。

3. 撰写实验报告

撰写实验报告的目的,一方面是向教师报告实验结果和对结果的分析,培养学生的写作能力,为今后撰写毕业论文或科研论文打下基础。另一方面可以加深对实验原理和实验设计思想的理解,实现认识的新飞跃。实验报告必须各人独立完成,各有自己的风格,要用简练的语言完整地表达所要说明的问题。

实验报告既有一定的格式,又要避免雷同化。其内容一般包括:简要原理,实验操作要点,数据处理(列出原始数据、计算过程和结果、作图),讨论(对实验现象和测定结果的分析、实验心得体会、对实验方法和操作的改进意见或查阅文献的情况等)。实验报告可不画装置图。撰写格式参见“附录1 实验报告的撰写格式”。

二、物理化学实验的安全知识

在化学实验室中,经常接触到各种电器和化学药品,有发生诸如触电、中毒、着火、爆炸等各种事故的潜在危险,因此实验的安全知识是实验者必须首先掌握的内容,避免事故的发生,学会预防措施的应急办法。这里,仅就物理化学实验涉及的安全问题作简单介绍。

2.1 安全用电

人体通过 50 Hz、1 mA 的交流电就有感觉,通过 100 mA 以上的交流电会使肌肉强烈收缩,达到 50 mA 以上就有生命危险。此外,用电不当,还会损坏仪器设备,甚至发生火灾。

1. 防止触电

(1) 所有电源裸露部分必须有绝缘装置,电器的金属外壳都应接上地线。

(2) 不能用潮湿的手接触电器,不得直接接触绝缘性能不好的电器。

(3) 已损坏的接头、插座或绝缘不良的电线应及时更换。

(4) 实验时,应先连接好电路,再接通电源;修理或安装仪器时,应首先切断电源,再行操作;实验结束后,先切断电源,再拆卸电路。

(5) 不能用验电笔试高压电。使用高压电源要有专门的防护措施。

(6) 发生触电时,应迅速切断电源,再进行救护工作。

2. 防止发生火灾及短路

(1) 物理化学实验室内一般允许使用的最大电流负荷为 30 A,而一般的实验台电源为 15 A,当使用功率特别大的用电器时,应先计算电流量,严格按照规定安装保险丝,并且使用较粗的电线,使电线的安全通电荷量大于用电功率。

(2) 生锈的仪器或接触不良的地方应及时处理,以免产生火花,特别是在室内有煤气等易燃易爆物品时更要格外小心。

或实验台上时,应先用吸管收集汞珠,再用硫磺粉覆盖并摩擦之,使汞变为硫化汞,擦过汞或汞齐的布必须放在盛水的容器内。

2.3 安全使用气体钢瓶

在物理化学实验中,经常要使用一些气体,例如在“实验二 燃烧焓的测定”实验中要使用氧气。为了便于运输、贮藏和使用,通常将气体压缩成高压气体或液化气体,灌入耐压钢瓶内。当钢瓶受到撞击或遇高温时就会有发生爆炸的危险。另外,一些压缩气体有剧毒,一旦泄漏,也会造成严重后果,因此安全地使用气体钢瓶是十分重要的。

使用钢瓶必须注意下列事项:

(1) 在使用气体钢瓶前,要按照钢瓶外表油漆颜色、字样等正确识别气体种类,切勿误用以免造成事故。

根据国标(GB 7144—1999)规定,各种钢瓶必须按照表 I-1 所示规定进行漆色、标注气体名称。

表 I-1 气体钢瓶的颜色和字样

气瓶名称	外表颜色	字样	字样颜色
氧气瓶	淡蓝	氧	黑
氢气瓶	淡绿	氢	大红
氮气瓶	黑	氮	淡黄
纯氯气瓶	银灰	氯	深绿
二氧化碳气瓶	铝白	液化二氧化碳	黑
氨气瓶	淡黄	液化氨	黑
氯气瓶	深绿	液化氯	白

(2) 气体钢瓶在运输、贮藏和使用时,注意勿使气体钢瓶与其他坚硬物体撞击,或曝晒在烈日下及靠近高温处,以免引起钢瓶爆炸。钢瓶应定期进行安全检查,如进水压试验、气密性试验和壁厚测定等。

(3) 严禁油脂等有机物沾污氧气钢瓶,因为油脂遇到逸出的氧气就可能燃烧,如已有油脂沾污,则应立即用四氯化碳洗净。氢气、氧气或可燃性气体钢瓶严禁靠近明火。

(4) 存放氢气钢瓶或其他可燃性气体钢瓶的房间应注意通风,以免漏出的氢气或可燃性气体与空气混合后遇到火种发生爆炸。室内的照明灯及电气通风装置均应防爆。

(5) 原则上有毒气体(如液氯等)钢瓶应单独存放,严防有毒气体逸出,注意室内通风。最好在存放有毒气体钢瓶的室内设置毒气鉴定装置。

(6) 若两种钢瓶中的气体接触后可能引起燃烧或爆炸,则这两种钢瓶不能存放在一起。如氢气瓶和氧气瓶、氢气瓶和氯气瓶等。

(7) 气体钢瓶存放或使用时要固定好,防止滚动或跌倒。为确保安全,最好在钢瓶外面装置橡胶防震圈。液化气体钢瓶使用时一定要直立放置,禁止倒置使用。

(8) 不能将钢瓶内的气体全部用完,要留下一些气体,以防止外界空气进入气体钢瓶。

三、实验数据误差分析

在实验研究工作中,一方面要拟订实验的方案,选择一定精度的仪器和适当的方法进行测量;另一方面必须将所测得的数据加以整理归纳,科学地分析并寻求被研究变量间的规律。但由于仪器和感觉器官的限制,实验测得的数据只能达到一定程度的准确性。因此,在着手实验之前要了解测量所能达到的准确度,以及在实验以后合理地进行数据处理,都必须具有正确的误差概念,在此基础上通过误差分析,选用最合适的仪器量程,寻找适当的实验方法,得出测量的有利条件。下面首先简要介绍有关误差等几个基本概念。

3.1 基本概念

1. 误差

在任何一种测量中,无论所用仪器多么精密,方法多么完善,实验者多么细心,所得结果常常不能完全一致而会有一定的误差或偏差。严格地说,误差是指观测值与真值之差,偏差是指观测值与平均值之差。但习惯上常将两者混用而不加区别。

根据误差的种类、性质及产生的原因,可将误差分为系统误差、偶然误差和过失误差三种。

(1) 系统误差 这种误差是由于某种特殊原因所造成的恒定偏差,或者偏大或者偏小,其数值总可设法加以确定,因而一般说来,它们对测量结果的影响可用改正量来校正。系统误差起因很多,例如:

① 仪器误差:这是由于仪器构造不够完善、示数部分的刻度划分得不够准确所引起的,如天平零点的移动,温度计、移液管、滴定管的刻度不够准确等。

② 测量方法本身的限制:如根据理想气体状态方程式测量某蒸气的相对分子质量时,由于实际气体对理想气体有偏差,不用外推法求得的相对分子质量总较实际的相对分子质量为大。

③ 个人习惯性误差:这是由于观测者有自己的习惯和特点所引起的,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、滴定终点总是偏高等。

系统误差决定测量结果的准确度。它恒偏于一方,偏正或偏负,测量次数的增加并不能使之消除。通常是用几种不同的实验技术或用不同的实验方法或改变实验条件、调换仪器等以确定有无系统误差存在,并确定其性质,设法消除或使之减少,以提高准确度。

(2) 偶然误差 在实验时即使采用了完善的仪器,选择了恰当的方法,经过了精细的观测,仍会有一定的误差存在。这是由于实验者的感官的灵敏度有限或技巧不够熟练、仪器的准确度限制,以及许多不能预料的其他因素对测量的影响所引起的。这类误差称为偶然误差。它在实验中总是存在的,无法完全避免,但它服从概率分布。偶然误差是可变的,有时大,有时小,有时正,有时负。但如果多次测量,便会发现数据的分布符合一般统计规律。这种规律可用图 I-2 中的典型曲线表示,此曲线称为误差的正态分布曲线,此曲线的函数形式为

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad \text{或} \quad y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2}$$

式中: h 称为精确度指数; σ 为标准误差; h 与 σ 的关系为 $h = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}$ 。

由图 I-2 中的曲线可以看出:

① 误差小的比误差大的出现机会多,故误差的概率与误差大小有关。个别特别大的误差出

(2) 减法 设

$$N = u_1 - u_2 - u_3 - \cdots \quad (\text{I-7})$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{|\Delta u_1| + |\Delta u_2| + |\Delta u_3| + \cdots}{u_1 - u_2 - u_3 - \cdots} \quad (\text{I-8})$$

(3) 乘法 设

$$N = u_1 \cdot u_2 \cdot u_3 \quad (\text{I-9})$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \left| \frac{\Delta u_1}{u_1} \right| + \left| \frac{\Delta u_2}{u_2} \right| + \left| \frac{\Delta u_3}{u_3} \right| \quad (\text{I-10})$$

(4) 除法 设

$$N = \frac{u_1}{u_2} \quad (\text{I-11})$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \left| \frac{\Delta u_1}{u_1} \right| + \left| \frac{\Delta u_2}{u_2} \right| \quad (\text{I-12})$$

(5) 方次与根 设

$$N = u^n \quad (\text{I-13})$$

$$\frac{\Delta N}{N} = n \left| \frac{\Delta u}{u} \right| \quad (\text{I-14})$$

实例分析 以苯为溶剂,用凝固点降低法测定萘的摩尔质量,按下式计算:

$$\begin{aligned} M_B &= \frac{K_f m_B}{m_A \Delta T_f} \\ &= \frac{K_f m_B}{m_A (T_0 - T)} \end{aligned}$$

式中直接测量值为 m_B 、 m_A 、 T_0 、 T 。其中:溶质质量 m_B 为 0.1472 g,若用分析天平称量,其绝对误差为 $\Delta m_B = 0.0002$ g。溶剂质量 m_A 为 20 g,若用托盘天平称量,其绝对误差为 $\Delta m_A = 0.05$ 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 °C,测出溶剂的凝固点 T_0 三次,分别为 5.801 °C, 5.790 °C, 5.802 °C。

$$\begin{aligned} \overline{T_0} &= \frac{5.801\text{ °C} + 5.790\text{ °C} + 5.802\text{ °C}}{3} \\ &= 5.798\text{ °C} \end{aligned}$$

各次测量偏差:

$$\begin{aligned} \Delta T_{01} &= 5.801\text{ °C} - 5.798\text{ °C} = +0.003\text{ °C} \\ \Delta T_{02} &= 5.790\text{ °C} - 5.798\text{ °C} = -0.008\text{ °C} \\ \Delta T_{03} &= 5.802\text{ °C} - 5.798\text{ °C} = +0.004\text{ °C} \end{aligned}$$

平均绝对误差:

作技术条件的限制。例如增多溶质, ΔT_f 较大, 相对误差可以减小, 但溶液浓度过于增大则不符合上述要求的稀溶液条件, 从而引入系统误差, 实际上就不能使摩尔质量测得更准确些。

误差计算结果表明, 由于溶剂用量较大, 使用托盘天平其相对误差仍然不大; 对溶质则因其用量少, 就需用分析天平称量。

由于上例实验的关键在于温度差的读数, 因此要采用精密温度计即贝克曼温度计, 而且在实际操作中有时为了避免过冷现象的出现而影响温度读数, 加入少量固体溶剂作为晶种, 反而能获得较好的结果。可见事先计算各个所测定量的误差及其影响, 就能指导我们选择正确的实验方法, 选用精密度相当的仪器, 抓住测量的关键, 会得到质量较高的结果。

2. 标准误差的传递

设函数为

$$N = f(u_1, u_2, \cdots, u_n)$$

式中 $u_1, u_2, \cdots, u_n$ 的标准误差分别为 $\sigma_{u_1}, \sigma_{u_2}, \cdots, \sigma_{u_n}$, 则 N 的标准误差为

$$\sigma_N = \left[\left(\frac{\partial N}{\partial u_1} \right)^2 \sigma_{u_1}^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial u_2} \right)^2 \sigma_{u_2}^2 + \cdots + \left(\frac{\partial N}{\partial u_n} \right)^2 \sigma_{u_n}^2 \right]^{1/2} \quad (\text{I-15})$$

此式证明从略。

(I-15) 式是计算最终结果的标准误差的普遍公式。例如, $N = \frac{u_1}{u_2}$, 则

$$\sigma_N = N \left(\frac{\sigma_{u_1}^2}{u_1^2} + \frac{\sigma_{u_2}^2}{u_2^2} \right)^{1/2} \quad (\text{I-16})$$

关于平均值的标准误差的传递, 只要用平均值的标准误差替代各分量的标准误差。

$$\sigma_{\bar{N}} = \left[\left(\frac{\partial N}{\partial \bar{u}_1} \right)^2 \sigma_{\bar{u}_1}^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial \bar{u}_2} \right)^2 \sigma_{\bar{u}_2}^2 + \cdots + \left(\frac{\partial N}{\partial \bar{u}_n} \right)^2 \sigma_{\bar{u}_n}^2 \right]^{1/2} \quad (\text{I-17})$$

实例分析 在气体温度测量实验中, 用理想气体状态方程式 $T = \frac{pV}{nR}$ 测定温度 T , 由直接测量得 p, V, n 的数据及其精密度如下:

$$p = (50.0 \pm 0.1) \text{ mmHg}^{①}$$

$$V = (1\,000.0 \pm 0.1) \text{ cm}^3$$

$$n = (0.010\,0 \pm 0.000\,1) \text{ mol}$$

$$R = 62.4 \times 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mmHg}^{①} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由 (I-16) 式可计算 T 的精密度 σ_T 。

① 1 mmHg = 133 Pa

定时间的曲线下所包围的面积即得电荷量数值。

(6) 求转折点和极值 例如电位滴定和电导滴定时等当点的求得,最高和最低恒沸点的确定等都是应用图解法。

作图的一般步骤原则为

(1) 作图使用的工具是铅笔、直尺和曲线尺,坐标纸为直角坐标纸(此外还有半对数坐标、对数坐标和三角坐标)。

(2) 坐标轴习惯上以自变量为横坐标,以因变量为纵坐标,并注明名称和单位。横坐标与纵坐标的读数不一定从零开始,视情况而定。

(3) 比例尺的选择尤为重要,要能表示全部有效数字,使从图解法求得物理量的精确度与测量的精确度一致;坐标纸上每一小格(1 mm)所表示的数量是1、2或5,使坐标方便易读;要充分利用坐标纸的全部面积,使全图匀称合理,若图形为直线,应使直线与横坐标交角尽量接近于 45° 。

(4) 描点:将所得数据各点绘于图上,点的大小应代表测量精确度。若测量精确度高,点应小而实,反之则大些。连线:用直尺或曲线尺画出尽可能接近于各点的曲线,曲线应光滑、均匀、清晰;曲线不必通过所有的点,应使不在曲线上的点均匀地分布在曲线的两侧。

例如,利用上述表 I-3 中的数据进行作图。在 $12\text{ cm} \times 12\text{ cm}$ 的坐标纸上,横坐标范围可选为 $3.20 \times 10^{-3} \sim 3.42 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$;纵坐标范围可选为 $1.70 \sim 2.70$;坐标起点为 $(3.20 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}, 1.70)$;比例尺横坐标每小格(1 mm)代表 $0.002 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$,纵坐标每小格(1 mm)代表 0.01;用直尺画出直线如图 I-4 所示。

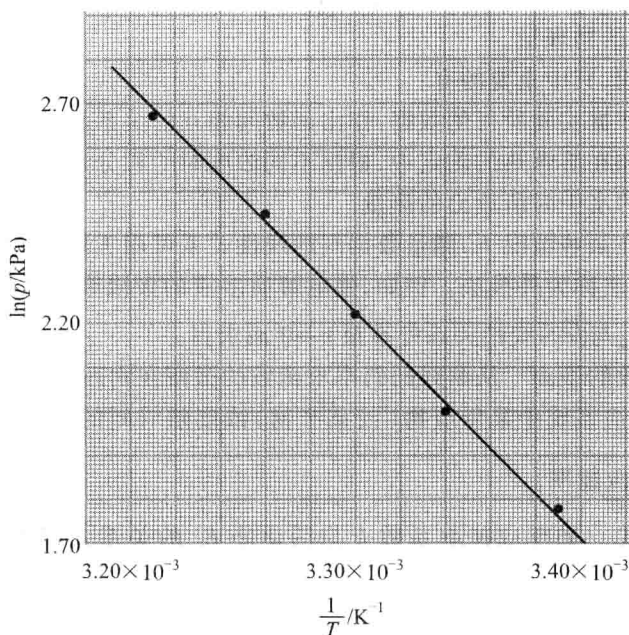


图 I-4 用直角坐标纸手工绘制 $\ln(p/\text{kPa}) - \frac{1}{T}$ 图

在直线上取两点为 $(3.22 \times 10^{-3}, 2.74)$ 和 $(3.40 \times 10^{-3}, 1.81)$, 可求直线的斜率为

令偏微商等于零,并引入平均值:

$$\begin{aligned} m \bar{x}_1 &= \sum_{i=1}^m x_{1i}, & m \bar{x}_2 &= \sum_{i=1}^m x_{2i}, & m \bar{y} &= \sum_{i=1}^m y_i \\ m \bar{x}_1^2 &= \sum_{i=1}^m x_{1i}^2, & m \overline{x_1 x_2} &= \sum_{i=1}^m x_{1i} x_{2i} = \sum_{i=1}^m x_{2i} x_{1i}, \\ m \bar{x}_2^2 &= \sum_{i=1}^m x_{2i}^2, & m \overline{x_1 y} &= \sum_{i=1}^m x_{1i} y_i, & m \overline{x_2 y} &= \sum_{i=1}^m x_{2i} y_i. \end{aligned}$$

可得

$$\bar{y} - a - b \bar{x}_1 - c \bar{x}_2 = 0 \quad (\text{I-24})$$

$$\overline{x_1 y} - a \bar{x}_1 - b \bar{x}_1^2 - c \overline{x_1 x_2} = 0 \quad (\text{I-25})$$

$$\overline{x_2 y} - a \bar{x}_2 - b \overline{x_1 x_2} - c \bar{x}_2^2 = 0 \quad (\text{I-26})$$

由(I-24)式有

$$a = \bar{y} - b \bar{x}_1 - c \bar{x}_2 \quad (\text{I-27})$$

代入(I-25)式、(I-26)式并整理得

$$b(\bar{x}_1^2 - \bar{x}_1^2) + c(\bar{x}_1 \bar{x}_2 - \overline{x_1 x_2}) = \bar{x}_1 \bar{y} - \overline{x_1 y}$$

$$b(\bar{x}_1 \bar{x}_2 - \overline{x_1 x_2}) + c(\bar{x}_2^2 - \bar{x}_2^2) = \bar{x}_2 \bar{y} - \overline{x_2 y}$$

$$\begin{aligned} \text{令} \quad l_{11} &= \bar{x}_1^2 - \bar{x}_1^2, & l_{12} &= \bar{x}_1 \bar{x}_2 - \overline{x_1 x_2}, & l_{22} &= \bar{x}_2^2 - \bar{x}_2^2, \\ l_{1y} &= \bar{x}_1 \bar{y} - \overline{x_1 y}, & l_{2y} &= \bar{x}_2 \bar{y} - \overline{x_2 y}. \end{aligned}$$

解方程,得

$$b = \frac{l_{1y} l_{22} - l_{2y} l_{12}}{l_{11} l_{22} - l_{12}^2} \quad (\text{I-28})$$

$$c = \frac{l_{11} l_{2y} - l_{12} l_{1y}}{l_{11} l_{22} - l_{12}^2} \quad (\text{I-29})$$

把求得的 b, c 再代回(I-27)式即得 a 。引用记号 $l(l_{11}, l_{12}, \dots)$ 后,就可把公式推广到多元的情况。

五、思考讨论题

1. 指出下列情况属于偶然误差还是系统误差?

- (1) 视差;
- (2) 游标尺零点不准;
- (3) 天平零点漂移;
- (4) 水银温度计毛细管不均匀。

2. 将下列数据舍入到小数点后3位。

3.141 59; 2.717 29; 4.510 150; 3.216 50; 5.623 5; 7.691 499

3. 下述说法正确否?为什么?

- (1) 用等臂天平称量采取复称法是为了减少偶然误差,所以取左右两边所称得质量的平均值作为测量结

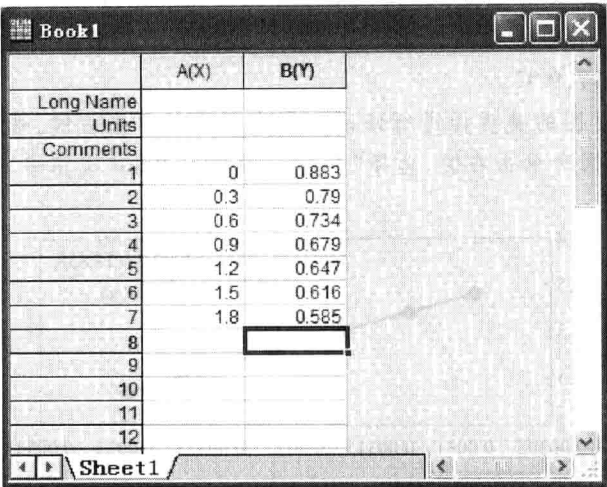


图 I - 10 输入数据

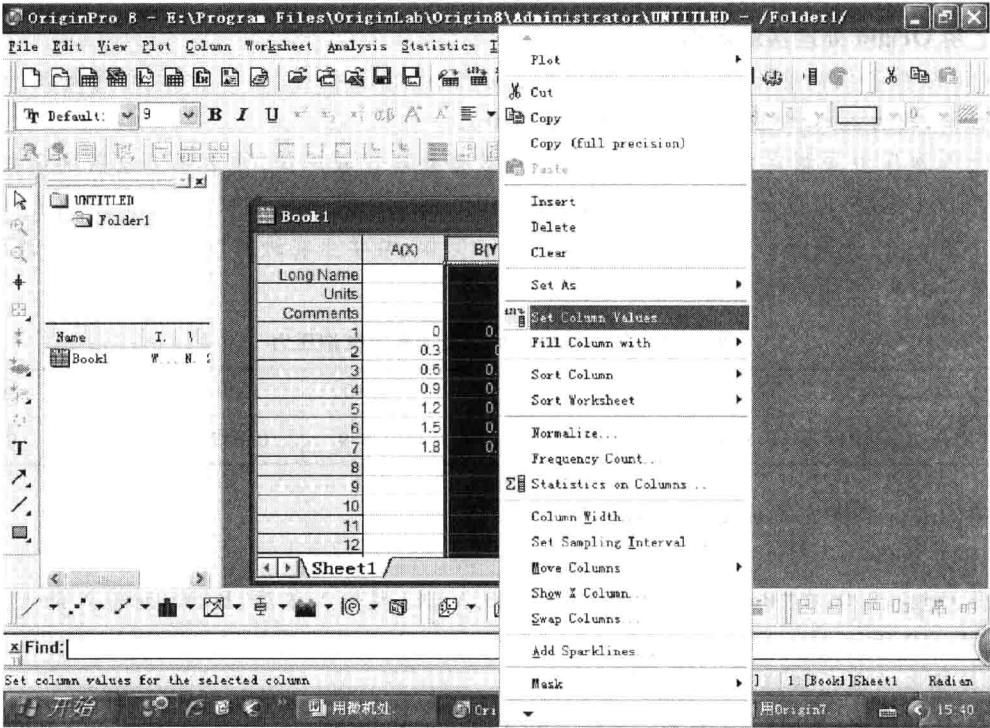


图 I - 11 计算溶液的表面张力(一)

出现 NLFit 对话框,在“Category”右边选择“Logarithm”,在“Function”右边选择“Log3P1”,在菜单“Code”下,可以看到拟合公式的编码,而在下面“Formula”下可看到拟合方程。在“Parameters”菜单下将参数 abc 的值都改成“1”,点击“Fit”,又出现“Book1”窗口,可看到“Book1”窗口多出

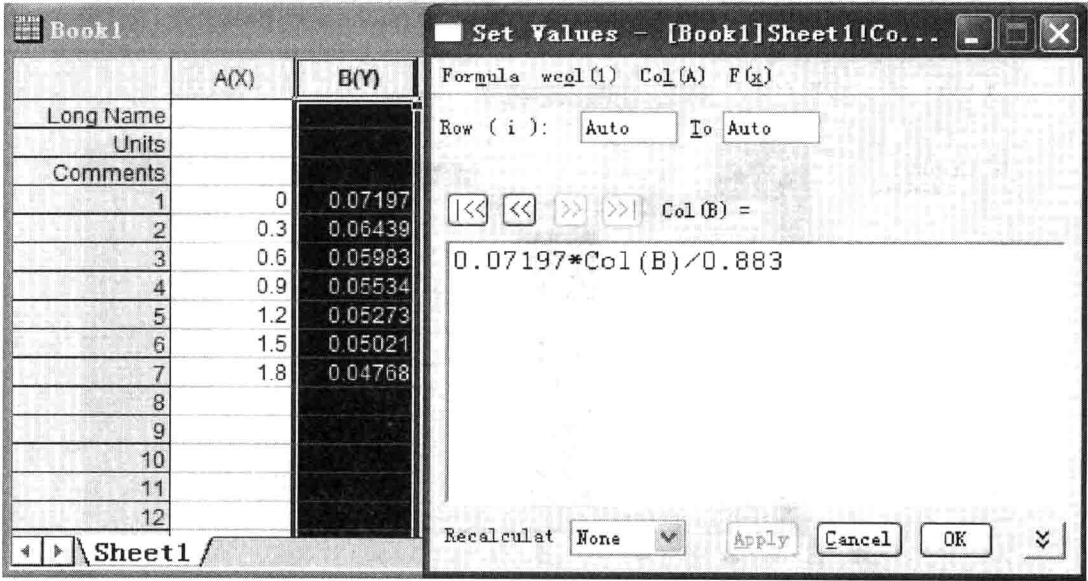


图 I-12 计算溶液的表面张力(二)

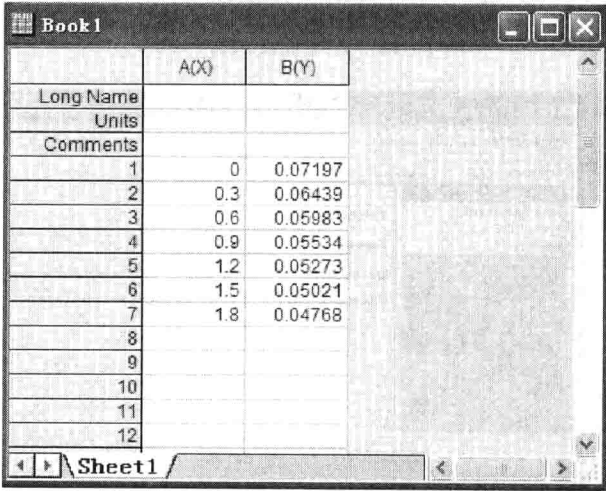


图 I-13 计算溶液的表面张力(三)

“FitNL1”和“FitNLCurves1”两个表单。在表单“FitNL1”中,找到“Fitted Curves Plot”下面的图,双击得到拟合后的曲线,如图 I-14 ~ 图 I-17 所示。表单“FitNL1”中的“Parameters”下列出了拟合曲线的参数值,注意“Statistics”下显示的“Adj. R-Square”即相关系数很重要,这个数字越接近 1,表示数据相关度越高,拟合越好。因为这个数值可以反映实验数据的离散程度,通常来说两个 9 即 0.99 以上是有必要的。

在图中双击 x (或 y) 轴,出现对话框“X Axis Layer1”。在菜单“Scale”下将 x 轴改为从 0 到 2,右边“Increment”改成 0.3,“# Minor”改为 0。在“Title & Format”下选择下面的 x 轴,在“major”中选择“In”;选择上面的 x 轴,将“Show Axis & Tick”打钩,在“major”中选择“None”;选