

高等学校“十二五”规划教材

物理化学实验

■ 王亚珍 主编

■ 彭荣 徐志花 副主编

WULI
HUAXUE
SHIYAN



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材

物理化学实验

■ 王亚珍 主编

■ 彭荣 徐志花 副主编

WULI
HUAXUE
SHIYAN



化学工业出版社

· 北京 ·

本书分绪论、基础性实验、综合设计性实验、研究性实验、常用仪器的使用、常用仪器操作训练项目及附录七个部分,在实验项目选择上,注意基础与提高相结合,由浅入深,循序渐进,达到培养学生独立完成和设计实验的目的。本教材增加了常用数据处理软件如 Excel 和 Origin 在物理化学实验中的应用实例,以提高学生计算机在化学中的应用意识。

本书可作为高等院校化学类及近化学类专业本科生的教材,也可供相关科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/王亚珍主编. —北京:化学工业出版社, 2013. 7

高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-17383-6

I. ①物… II. ①王… 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 101277 号

责任编辑:宋林青 洪 强
责任校对:吴 静

文字编辑:周 侗
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:三河市延冈印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 12½ 字数 304 千字 2013 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:24.00 元

版权所有 违者必究

《物理化学实验》编写人员

主 编 王亚珍（江汉大学）

副 主 编 彭荣（湖北文理学院）

徐志花（黄冈师范学院）

参编人员 徐俊晖（江汉大学）

吴天奎（江汉大学）

许江扬（江汉大学）

林雨露（江汉大学）

前言

本教材是按照教育部高等学校化学类专业教学指导委员会对物理化学实验的要求，结合我们连续使用多年且不断改进的物理化学实验讲义，集编者多年来的物理化学实验教学改革经验和成果编写而成的。

随着高等学校物理化学教师队伍不断充实，实验教学仪器设备不断更新和改善，物理化学学科为适应社会发展需要，培养社会适应性人才，必须考查学生综合运用化学原理和实验方法及实验技术解决实际测量问题的能力，考查学生设计实验的思想和能力、正确处理实验数据的能力。本书一方面加强了对学生基本操作、基本技能和独立实验工作能力的培养，另一方面联系生活实际及结合教师科研开设了一些较高层次的综合设计性和研究性实验供学生选择，同时还增强了学生对物理化学实验常用仪器设备的操作训练。多年来的教学实践证明，物理化学实验课程的教学质量明显提高。本教材在编写上具有以下特点。

1. 内容丰富

全书内容丰富，信息量大。基础性实验部分，选择了 33 个实验（含结构化学部分），同时有 5 个综合设计性实验，7 个研究性实验，可供不同学校的教师及学生选择。对物理化学实验中用到的仪器设备进行了整合，并单独列为一章——第五部分，便于教师和学生快速浏览所需仪器设备的使用方法。为使学生掌握物理化学实验中常用仪器的使用，增加了物理化学实验常用仪器操作训练项目。为方便学生在不同实验项目中查阅和处理数据，编写了 24 个附录。

2. 层次清晰

本教材以增加实验范围、扩展学生视野为基本出发点，将过去单一的基础性实验，扩展为基础性实验、综合设计性实验以及研究性实验三个教学层次，每个教学层次有不同的教学目的与要求，使传统实验内容与现代内容兼顾，基本实验技能与综合应用能力并存，由浅入深、循序渐进，最终达到培养学生独立完成实验与独立设计实验的能力，促进学生创新意识和创新能力的提高。此外，我们还按照物理化学理论课程体系对实验内容进行了归类。这种“多层次、开放性”的实验教学体系便于教师根据不同专业、不同学时的教学特点，灵活选择实验教学内容。

3. 与时俱进

实验数据处理是物理化学实验教学的一项重要内容。过去，学生做完实验后，教师一般要求学生用坐标纸绘图和处理数据。随着计算机知识的普及以及计算机在物理化学实验中的应用，本教材增加了常用数据处理软件如 Excel、Origin 等对实验数据的处理方法，并对一些具有代表性的实验要求学生必须掌握利用软件处理实验数据的技术，如表面张力测定实验中要求学生学会用 Origin 软件对实验数据进行非线性拟合等。

本教材编写工作主要由王亚珍、彭荣、徐志花、徐俊晖、吴天奎、许江扬、林雨露等完成，王亚珍教授担任主编，彭荣副教授、徐志花副教授担任副主编。实验一、实验四～实验九、实验十二、实验十九、实验二十二、实验二十三、实验二十五、实验三十、实验三十九～实验四十二以及附录部分由王亚珍编写；实验十、实验十五～实验十八、实验二十、实验三

十一、实验四十三由彭荣编写；实验三十二、实验三十三、实验四十四、实验四十五及第五部分 5.11 X 射线粉末衍射仪简介由徐志花编写；第一部分绪论、实验十一、实验十三、实验十四、实验二十一、实验二十四、实验二十六及实验二十七由徐俊晖编写；实验二及第五部分 5.1~5.10 由吴天奎编写；实验三十四~实验三十八以及第六部分由许江扬编写；实验三、实验二十八、实验二十九由林雨露编写。徐俊晖对本教材进行了认真的审阅，江汉大学陈少峰、蒋旭东、曹春华等老师对本教材的编写提出了宝贵意见，王亚珍负责整理和最后定稿。

在本书编写中编者还参考了其他兄弟院校物理化学实验教材的相关内容；江汉大学化学与环境工程学院及教务处对该教材的出版给予了大力支持；化学工业出版社为本教材的出版费了许多心血，在此一并谨致谢意。

在编写此教材时，我们对自编的物理化学实验讲义所有内容进行了修改与修订，但限于编者的水平，不妥或疏漏之处在所难免，希望读者不吝指正。

编 者

2013 年 3 月

目 录

第一部分 绪论	1
1.1 物理化学实验目的与要求	1
1.1.1 物理化学实验目的	1
1.1.2 物理化学实验要求	1
1.1.3 物理化学实验注意事项	1
1.2 误差分析和数据处理	2
1.2.1 基本概念	2
1.2.2 间接测量结果的误差分析	6
1.2.3 实验数据处理	7
1.3 实验数据的计算机处理——Excel 与 Origin 的应用	9
1.3.1 Excel 的应用	10
1.3.2 Origin 的应用	16
1.4 实验预习报告与实验报告的书写规范	20
1.4.1 实验预习报告的书写要求	20
1.4.2 实验报告的书写要求	20
第二部分 基础性实验	22
热力学部分	22
实验一 恒温槽装配和性能测试	22
实验二 燃烧热的测定	25
实验三 溶解热的测定	33
实验四 凝固点降低法测相对分子质量	35
实验五 液体饱和蒸气压的测定	38
实验六 异丙醇-环己烷双液系相图	40
实验七 金属相图的绘制	43
实验八 液相平衡	46
实验九 甲基红酸离解平衡常数的测定	49
实验十 氨基甲酸铵分解平衡常数的测定	51
实验十一 差热-热重分析	54
电化学部分	57
实验十二 电导法测定弱电解质的电离平衡常数	57
实验十三 电池电动势的测定	60
实验十四 电动势法测定化学反应的热力学函数变化值	62
实验十五 难溶盐溶度积的测定	64
实验十六 电解质溶液活度系数的测定	68

实验十七	氯离子选择电极的性能测试与应用	70
实验十八	希托夫法测定离子的迁移数	74
实验十九	循环伏安法测定铁氰化钾的电极反应过程	76
实验二十	恒电位法测定金属的极化曲线	79
动力学部分		82
实验二十一	蔗糖水解反应速率常数的测定	82
实验二十二	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	85
实验二十三	丙酮碘化反应	87
实验二十四	脉冲式微型催化反应器评价催化活性	91
表面与胶体化学部分		93
实验二十五	表面张力测定——最大气泡压力法测定溶液的表面张力	93
实验二十六	固体比表面的测定——溶液吸附法	103
实验二十七	固体比表面的测定——BET容量法	105
实验二十八	电泳	107
实验二十九	电渗	110
实验三十	黏度法测定高聚物相对分子质量	112
结构化学部分		117
实验三十一	磁化率的测定	117
实验三十二	偶极矩和介电常数的测定	122
实验三十三	X射线粉末衍射法物相定性分析	127
第三部分 综合设计性实验		131
实验三十四	固、液体可燃物燃烧热的测定	131
实验三十五	醋酸性质测试	132
实验三十六	电动势法测络合物的稳定常数	134
实验三十七	普通洗衣粉临界胶束浓度的测定	136
实验三十八	凝固点降低法测弱电解质的电离平衡常数	137
第四部分 研究性实验		138
实验三十九	环糊精与十二烷基硫酸钠包结作用研究	138
实验四十	溶胶形成条件的探索及Zeta电位的测定	139
实验四十一	纳米分散体系在电化学中的应用	140
实验四十二	表面活性剂增敏催化动力学光度法研究	142
实验四十三	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料的制备及性质	143
实验四十四	TiO_2 纳米管阵列的电化学制备及光电催化降解甲基橙性能的研究	144
实验四十五	碳量子点的电化学制备及其荧光性能测试	146
第五部分 常用仪器的使用		148
5.1 温度测量		148
5.1.1 水银温度计		148
5.1.2 贝克曼温度计		149

5.1.3	SWC-II _C 数字贝克曼温度计	150
5.1.4	SWC-II _D 精密数字温度温差仪	152
5.2	压力测量与压力计	153
5.2.1	福廷式气压计	154
5.2.2	DP-A 精密数字压力温度计	155
5.2.3	真空技术	157
5.2.4	2XZ 型直联旋片式真空泵	157
5.3	氧气钢瓶与氧气减压阀	159
5.3.1	氧气钢瓶	159
5.3.2	氧气减压阀	160
5.4	阿贝折光仪	160
5.4.1	构造原理	160
5.4.2	使用方法	162
5.5	721 型和 721E 型分光光度计	162
5.5.1	721 型分光光度计	162
5.5.2	721E 型分光光度计	164
5.6	PHS-2C 型酸度计	165
5.6.1	仪器结构	165
5.6.2	使用方法	165
5.6.3	仪器的维护及注意事项	167
5.6.4	电极使用维护及注意事项	167
5.7	SDC-II 型数字电位综合测试仪	168
5.7.1	仪器特点	168
5.7.2	使用方法	168
5.7.3	维护注意事项	169
5.8	旋光仪	169
5.8.1	构造原理	169
5.8.2	使用方法	170
5.9	电导仪	171
5.9.1	测量原理	171
5.9.2	使用方法	172
5.10	CHI660B 电化学工作站	173
5.10.1	仪器的安装	173
5.10.2	仪器的初步测试	173
5.10.3	实验操作	174
5.10.4	其他注意事项	175
5.10.5	关于仪器的噪声和灵敏度	175
5.11	X 射线衍射仪简介	175
5.11.1	基本构造	175
5.11.2	X 射线衍射原理	176
5.11.3	X 射线衍射分析的应用	176

第六部分 常用仪器操作训练项目	178
6.1 物理化学实验中常用仪器操作训练项目 (1)	178
6.1.1 训练项目及课时	178
6.1.2 训练时间	179
6.1.3 注意事项	179
6.1.4 操作考试	179
6.2 物理化学实验中常用仪器操作训练项目 (2)	179
6.2.1 训练项目及课时	179
6.2.2 训练时间	180
6.2.3 注意事项	180
6.2.4 操作考试	180
附录	181
附录一 用于构成十进倍数和分数单位的词头	181
附录二 能量单位换算表	181
附录三 IUPAC 推荐的五种标准缓冲溶液的 pH	181
附录四 不同温度下水的密度	182
附录五 不同温度下水的蒸气压	182
附录六 几种常用液体的折射率 (25℃, 钠光 $\lambda=589.3\text{nm}$)	182
附录七 恒沸混合物的沸点和组成 (101325Pa)	182
附录八 低共熔混合物的组成和低共熔温度	183
附录九 质量摩尔凝固点降低常数	183
附录十 醋酸的标准电离平衡常数	183
附录十一 水的表面张力	183
附录十二 乙醇水溶液的表面张力	184
附录十三 不同温度下水的黏度	184
附录十四 一些常见液体物质的介电常数	185
附录十五 气相中常见分子的偶极矩	185
附录十六 饱和标准电池电动势-温度公式	185
附录十七 常用参比电极在 25℃ 时的电极电势及温度系数 α (相对于标准氢电极)	185
附录十八 水的电导率 κ	186
附录十九 不同温度下 KCl 的电导率 κ	186
附录二十 一些离子在水溶液中的摩尔电导率 (25℃)	186
附录二十一 强电解质溶液的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ (25℃)	187
附录二十二 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_3AsO_4 、 Na_3PO_4 、 NdCl_3 溶液的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ (25℃)	188
附录二十三 某些有机化合物的燃烧热 (101325Pa, 25℃)	188
附录二十四 一些燃料的燃烧值	189
参考文献	190

第一部分 绪 论

1.1 物理化学实验目的与要求

1.1.1 物理化学实验目的

物理化学实验是化学实验的重要分支，它以测量系统的物理量为基本内容，通过实验手段，研究系统的物理性质以及这些物理性质与化学反应之间的某些重要规律。物理化学实验的目的：

- ①通过物理化学实验，使学生掌握有关基本仪器的使用方法，掌握实验要领及技能，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加深学生对物理化学基本理论和概念的理解并巩固所学习的知识；
- ③培养学生严肃认真、实事求是和一丝不苟的科学态度及工作作风。

1.1.2 物理化学实验要求

①实验前预习。为做好一个实验，必须在实验前有充分的准备，认真仔细阅读实验内容，了解实验的目的要求，熟悉仪器装置及操作步骤，并写出预习报告（包括实验目的及原理、实验操作计划及要点、原始数据记录表格以及预习中遇到的疑难问题等），没有预习报告者不得进行实验。

②进入实验后，教师检查学生的预习情况，并对学生进行必要的提问和考查，不合格者不能进行实验。

③实验过程。首先检查测量仪器和试剂是否符合要求，并做好实验的各种准备工作。在实验过程中，要仔细观察实验现象，详细记录原始数据及条件，不要用铅笔或红笔记录，不要将数据写在纸片上。实验中严格按照所给条件进行，要做到一丝不苟、有条不紊、实事求是。要积极思考，善于发现和解释实验中出现的各种问题。实验完毕，应将原始数据记录交教师审查，合格后再拆卸实验装置。

④实验报告。实验完毕，应认真填写实验报告。实验报告应包括：实验目的、实验简明原理、实验步骤、数据记录及处理、思考题与误差分析等几个部分。实验数据应尽可能采用表格形式表示，严格按照误差及数据处理的各项规定进行仔细的计算和作图，作图必须用坐标纸，并用铅笔画图。正确写出实验结果与相对误差。若误差超过了实验要求的一定范围，还应进行误差分析。下次实验时，交上次实验报告，延期不交者不能进行实验。教师应根据实验所用的仪器、试剂及具体操作条件，提出实验结果数据的要求范围，学生如达不到此要求，则须重做该实验。

1.1.3 物理化学实验注意事项

①实验前要按讲义核对仪器与药品，若不齐全或破损，应向指导教师报告，及时补充和更换。

②实验开始前要进行仪器的安装和电路连接,必须经教师检查后方能正式开始实验(电路连接后未经教师检查,不得接通电源)。

③仪器使用须按仪器的操作规程进行,以防损坏。未经指导教师同意不得擅自改变操作方法。

④实验时,除所用仪器外,不得动用其他仪器,以免影响实验的正常进行。

⑤在实验过程中,需注意节约药品,以免浪费。

⑥实验过程中如有仪器损坏,应立即报告教师,检查原因并登记损坏情况。

⑦实验时,要保持安静及台面的整洁,书包、衣服等物品不要放在实验台上。

⑧实验完毕后应在实验仪器的使用登记本和实验室情况登记本上如实做好登记。并将仪器、药品整理好放回原处,清洗所用仪器,打扫实验室卫生,关紧水龙头、关闭电源,教师检查合格后,方能离开实验室。

1.2 误差分析和数据处理

在科学研究和实验工作中,一方面要拟定实验的方案,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。

1.2.1 基本概念

1.2.1.1 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。严格来说,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以区别。

根据误差的种类、性质以及产生的原因,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,因而一般来说,它们对测量结果的影响可用修正量来校正。导致系统误差的原因如下。

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引起的,如天平零点的移动,气压表的真空度不高,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 这是由于观测者因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、滴定等当点总是偏高等。

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 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 1-1 中的典型曲线表示, 此曲线称为误差正态分布曲线, 此曲线的函数形式为:

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

式中, h 称为精确度指数; σ 为标准误差。

$$h \text{ 与 } \sigma \text{ 的关系为: } h = \frac{1}{\sigma\sqrt{2}}$$

由图 1-1 中的曲线可以看出以下几点。

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

② 由于正态分布曲线与 y 轴对称, 因此数值大小相同, 符号相反的正、负误差出现的概率近于相等。如以 m 代表无限多次测量结果的平均值, 在没有系统误差的情况下, 它可以代表真值, σ 为无限多次测量所得标准误差。由数理统计方法分析可以得出, 误差在 $\pm 1\sigma$ 内出现的概率是 68.3%, 在 $\pm 2\sigma$ 内出现的概率是 95.5%, 在 $\pm 3\sigma$ 内出现的概率是 99.7%, 可见误差超过 $\pm 3\sigma$ 的出现概率只有 0.3%。因此如果多次重复测量中个别数据的误差之绝对值大于 3σ , 则这个极端值可以舍去。

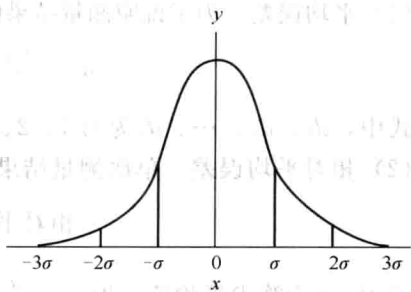


图 1-1 误差正态分布曲线

偶然误差虽不能完全消除, 但基于误差理论对多次测量结果进行统计处理, 可以获得被测定的最佳代表值及对测量精密度作出正确的评价。在基础物理化学实验中的测量次数有限, 若要采用这种统计处理方法进行严格计算可查阅有关参考书。

(3) 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, 如标度看错、记录写错、计算弄错等。此类误差无规律可寻, 只要多方警惕, 细心操作, 过失误差是完全可以避免的。

1.2.1.2 准确度和精密度

准确度是表示观测值与真值接近程度; 精密度是表示各观测值相互接近的程度。精密度

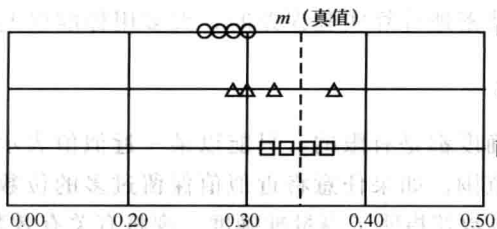


图 1-2 甲、乙、丙三人的观测结果示意图

高又称再现性好。在一组测量中, 尽管精密度很高, 但准确度不一定很好; 相反, 若准确度好, 则精密度一定高。准确度与精密度的区别, 可用图 1-2 加以说明。

例如, 甲、乙、丙三人同时测定某一物理量, 各分析四次, 从图 1-2 可见, 甲的测定结果的精密度很高, 但平均值与真值相

差较大,说明其准确度低。乙的测定结果的精密度不高,准确度也低。只有丙的测定结果的精密度和准确度均高。必须指出的是在科学测量中,只有设想的真值,通常是以运用正确测量方法并用校正过的仪器多次测量所得的算术平均值或载之文献手册的公认值来代替的。

1.2.1.3 绝对误差与相对误差

绝对误差是观测值与真值之差。相对误差是指绝对误差在真值中所占百分数。它们分别可用下列两式表示:

$$\text{绝对误差} = \text{观测值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \text{绝对误差} \div \text{真值} \times 100\%$$

绝对误差的表示单位与被测者是相同的,而相对误差是无量纲的。因此不同物理量的相对误差可以相互比较。这样,无论是比较各种测量的精密度或是评定测量结果的准确度,采用相对误差更为方便。

1.2.1.4 平均误差和标准误差

(1) 平均误差 为了说明测量结果的精密度,一般以单次测量结果的平均误差表示,即:

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n}$$

式中, d_1 、 d_2 、 $\cdots$ 、 d_n 为第 1、2、 $\cdots$ 、 n 次测量结果的绝对误差。

(2) 相对平均误差 单次测量结果的相对平均误差为:

$$\text{相对平均误差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中, $\bar{x}$ 为算术平均值, 即 $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n}$ 。

(3) 标准误差 用数理统计方法处理实验数据时,常用标准误差来衡量精密度。标准误差又称为均方根误差,其定义为:

$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n}}$, $i=1, 2, 3, \cdots$ 。当测量次数不多时,标准误差 σ 可按下式计算:

$$\sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

式中, $d_i = x_i - \bar{x}$, 一般实验 n 是有限的测定次数。

用标准误差表示精密度要比用平均误差好,因为单次测量的误差平方之后,较大的误差更显著地反映出来,这就更能说明数据的分散程度。例如甲、乙两人进行某实验,甲的两次测量误差为 +1、-3,而乙为 +2、-2。显然乙的实验精密度比甲高,但甲、乙的平均误差均为 2,而其标准误差甲和乙各为 $\sqrt{1^2 + (-3)^2} = \sqrt{10}$ 、 $\sqrt{2^2 + (-2)^2} = \sqrt{8}$,由此可见用后者来反映误差比前者优越。因此化学工作者在精密地计算实验误差时,大多用标准误差,而不用以百分数表示的算术平均误差。

1.2.1.5 有效数字与运算法则

在实验工作中,对任一物理量的测定,其准确度都是有限的,只能以某一近似值表示。因此测量数据的准确度就不能超过测量所允许的范围。如果任意将近似值保留过多的位数,反而歪曲测量结果的真实性。实际上有效数字的位数就指明了测量准确度。现将有关有效数字和运算法则简述如下。

(1) 记录测量数据时,一般只保留一位可疑数字。有效数字是指该数字在一个数量中所代表的大小。例如,一滴定管的读数为 32.47,其意义为十位数为 3,个位数为 2,十分位上为 4,百分位上为 7。从滴定管上的刻度来看,都知道要读到千分位是不可能的,因为刻度只刻到十分之一,百分之一已为估计值。故在末位上,上下可能有正负一个单位出入。这末一位数可认为不准确的或可疑的,而其前边各数所代表的数值,则均为准确测量的。通常测量时,一般均可估计到最小刻度的十分位,故在记录一数量时,只应保留一位不准确数字,其余数均为准确数字,称此时所记的数字均为有效数字。

在确定有效数字时,要注意“0”这个数字。紧接小数点后的 0 仅用来确定小数点的位置,并不作为有效数字。例如 0.00015g 中小数点后三个 0 都不是有效数字。而 0.150g 中的小数点后的 0 是有效数字。至于 350mm 中的 0 就很难说是不是有效数字,最好用指数来表示,以 10 的方次前面的数字表示,如写成 $3.5 \times 10^2 \text{ mm}$,则表示有效数字为两位;写成 $3.50 \times 10^2 \text{ mm}$,则有效数字为三位;其余类推。

(2) 在运算中舍去多余数字时采用四舍五入法。凡末位有效数字后面的第一位数大于 5,则在其前一位上增加 1,小于 5 则舍去。等于 5 时,如前一位为奇数,则增加 1;如前一位为偶数则舍去。即所谓四舍六入五留双。例如,对 27.0235 取四位有效数字时,结果为 27.02;取五位有效数字时,结果为 27.024。但将 27.015 与 27.025 取为四位有效数字时,则都为 27.02。

(3) 加减运算时,计算结果有效数字的末位的位置应与各项中绝对误差最大的那项相同。或者说保留各小数点后的数字位数应与最小者相同。例如 13.75、0.0084、1.642 三个数据相加,若各数末位都有 ± 1 个单位的误差,则 13.75 的绝对误差 ± 0.01 为最大的,也就是小数点后位数最少的是 13.75 这个数,所以计算结果的有效数字的末位应在小数点后第二位。

$$\begin{array}{rcl}
 & 13.75 & \\
 & 0.0084 & \xrightarrow{\text{舍去多余数后得}} \\
 +) & 1.642 & \\
 \hline
 & 15.40 &
 \end{array}$$

(4) 若第一位有效数字等于 8 或大于 8,则有效数字位数可多计 1 位。例如 9.12 实际上虽然只有三位,但在计算有效数字时,可作四位计算。

(5) 乘除运算时,所得的积或商的有效数字,应以各值中有效数字最低者为标准。

例如: $2.3 \times 0.524 = 1.3$ 。又如 $1.751 \times 0.0191 \div 91$,其中 91 的有效数字最低,但由于首位是 9,故把它看成三位有效数字,其余各数都保留到三位,因此上式计算结果为 3.64×10^{-4} ,保留三位有效数字。

在比较复杂的计算中,要按先加减后乘除的方法。计算中间各步可保留各数值位数较以上规则多一位,以免由于多次四舍五入引起误差的积累,对计算结果带来较大影响。但最后结果仍只保留其应有的位数。

$$\text{例如} \quad \left[\frac{0.663 \times (78.24 + 5.5)}{881 - 851} \right]^2 = \left[\frac{0.663 \times 83.7}{30} \right]^2 = 3.4$$

(6) 在所有计算式中,常数 π 、 e 及乘子(如 $\sqrt{2}$)和一些取自手册的常数,可无限制的,按需要取有效数字的位数。例如当计算式中有效数字最低者二位,则上述常数可取二位或三位。

(7) 在对数计算中,所取对数位数(对数首数除外)应与真数的有效数字相同。

① 真数有几个有效数字,则其对数的尾数也应有几个有效数字。如:

$$\lg 317.2 = 2.5013; \lg 7.1 \times 10^{28} = 28.85$$

②对数的尾数有几个有效数字, 则其反对数也应有几个有效数字。如:

$$-1.3030 = \lg 0.2000; \quad 0.652 = \lg 4.49$$

(8) 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一位, 至多也不超过二位, 例如 1.45 ± 0.010 当误差第一位数为 8 或 9 时, 只须保留一位。

任何一个物理量的数据, 其有效数字的最后一位, 在位数上应与误差的最后一位相对应。例如, 测量结果为 1223.78 ± 0.054 , 化整记为 1223.78 ± 0.050 。又如, 测量结果为 14356 ± 86 , 化整记为 $(1.436 \pm 0.009) \times 10^4$ 。

(9) 计算平均值时, 若为四个数或超过四个数相平均, 则平均值的有效数字位数可增加一位。

1.2.2 间接测量结果的误差分析

在物理化学实验数据的测定工作中, 绝大多数是要对几个物理量进行测量, 代入某种函数关系式, 然后加以运算, 才能得到所需要的结果, 这称为间接测量。在间接测量中每个直接测量值的准确度都会影响最后结果的准确性。例如在气体温度测量实验中, 用理想气体方程式 $T = \frac{pV}{nR}$ 测定温度 T 。因此 T 是各直接测量量 p 、 V 和 n 的函数。

通过误差分析可以查明直接测量的误差对函数误差的影响情况, 从而找出影响函数误差的主要来源, 以便选择适当的实验方法, 合理配置仪器, 以寻求测量的有利条件, 因此误差分析是鉴定实验质量的重要依据。

误差分析限于对结果的最大可能误差而估计, 因此对各直接测量的量只要预先知道其最大误差范围就够了。当系统误差已经校正, 而操作控制又足够精密时, 通常可用仪器读数精密度来表示测量误差范围。如 50mL 滴定管为 $\pm 0.02\text{mL}$, 分析天平为 0.0002g , 1/10 刻度的温度计为 $\pm 0.02^\circ\text{C}$, 贝克曼温度计为 $\pm 0.002^\circ\text{C}$ 等。

究竟如何具体分析每一步骤的测量误差对结果准确度的影响呢? 下面介绍两种经常遇到的情况, 见表 1-1。

表 1-1 几种常见公式的误差计算式

类型	绝对误差	相对误差
$y = a + b$	$\pm (da + db)$	$\pm \left(\frac{da}{a} + \frac{db}{b} \right)$
$y = a - b$	$\pm (da + db)$	$\pm \left(\frac{da}{a} + \frac{db}{b} \right)$
$y = ab$	$\pm (adb + bda)$	$\pm \left(\frac{da}{a} + \frac{db}{b} \right)$
$y = a/b$	$\pm \left(\frac{bda + adb}{b^2} \right)$	$\pm \left(\frac{da}{a} + \frac{db}{b} \right)$
$y = a^n$	$\pm (na^{n-1}da)$	$\pm \left(n \frac{da}{a} \right)$
$y = \ln a$	$\pm \frac{da}{a}$	$\pm \left(\frac{da}{a \ln a} \right)$

当已知各直接测量值可能发生的误差范围后, 应用以上计算公式可以估计出间接测量结果的最大误差。计算时, da 及 db 均取绝对值。

现以凝固点降低法测分子量 (或摩尔质量) 的实验为例来说明。

在稀溶液的条件下, 利用凝固点降低法测溶质摩尔质量的公式为:

$$M_B = \frac{K_f \cdot m(B)}{\Delta T_f \cdot m(A)}$$

式中, $m(\text{A})$ 为溶剂的质量; $m(\text{B})$ 为溶质的质量; M_{B} 为溶质的摩尔质量; ΔT_{f} 为凝固点下降值。

依据表 1-1 中相对误差公式, 则:

$$\frac{\Delta M_{\text{B}}}{M_{\text{B}}} = \frac{\Delta m(\text{A})}{m(\text{A})} + \frac{\Delta m(\text{B})}{m(\text{B})} + \frac{\Delta(\Delta T_{\text{f}})}{\Delta T_{\text{f}}}$$

即溶质的摩尔质量的相对误差等于各直接所测量相对误差之和。设溶质的质量 $[m(\text{B})]$ 约为 0.12g, 在分析天平上称它的质量, 误差为 0.0002g。溶剂的质量 $[m(\text{A})]$ 为 20g, 在工业天平上称它的质量, 误差为 0.05g。 ΔT_{f} 通常在 0.2K 左右, 用贝克曼温度计测量温度准确度可达 0.002K。由于 ΔT_{f} 是两次读数来决定的, 所以它的绝对误差为 $0.002 \times 2 = 0.004$ 。所以诸量的相对误差如下:

$$\Delta m(\text{A})/m(\text{A}) = 0.05/20 = 2.5 \times 10^{-3}$$

$$\Delta m(\text{B})/m(\text{B}) = 0.0002/0.12 = 1.7 \times 10^{-3}$$

$$\Delta(\Delta T_{\text{f}})/\Delta T_{\text{f}} = 0.004/0.2 = 2.0 \times 10^{-3}$$

从上列数据可以看出, 溶质的摩尔质量的误差主要决定于 ΔT_{f} 的误差。要增加测量的准确度只有提高温度计的精密程度。在上列实验条件下, 如果改用分析天平称量溶剂的质量, 实际上并不能使摩尔质量的测定更准确些, 只会白白浪费时间。如果增加溶质的质量, 的确可以加大 ΔT_{f} , 这样似乎可以增加测量的准确度, 但应注意所使用的公式只适用于稀溶液, 增加溶液浓度, 反倒会增加测定的误差。由此可见, 事先了解各个所测之量的误差及其影响, 就能指导人们选择正确的实验方法, 选用精密程度相当的仪器, 抓住测量的关键, 以期得到较好的结果。

1.2.3 实验数据处理

物理化学实验数据经初步处理后, 为了表示由实验结果所获得的规律, 通常采用列表法、作图法、方程式法三种。以下分别对这三种表示方法的应用作一介绍, 由于在基础物理化学实验数据处理中大多运用图形表示法, 因此以下重点讨论作图法。

1.2.3.1 列表法

利用列表法表达实验数据和计算结果时, 通常将自变量 x 和因变量 y 一一对应排列起来, 数值按大小次序编排。作表格时, 应注意以下几点。

(1) 表格名称 每一表格均应有一完全而又简明的名称。

(2) 行名与量纲 由于在表中列出的常常是一些纯数(数值), 根据物理量 = 数值 $\times$ 单位这一关系, 因此在置于这些纯数之前或之首的表示式也应该是一纯数, 即量的符号除以量的单位, 如 $t/^{\circ}\text{C}$ 、 p/Pa ; 或是表示这些纯数的数学函数如 $\ln(p/\text{Pa})$ 等。这样将表格分成若干行, 每一变量应占表格中一行, 每一行的第一格应详细写上该行变量的名称、量纲。

(3) 有效数字 每一行所记数据, 应注意其有效数字位数, 并将小数点对齐。为简便起见, 可将表示数据中小数点位置的指数放在行名旁, 但须注意此时指数上的正负号应相应易号。例如醋酸的电离常数 $K_{\text{a}} = 1.76 \times 10^{-5}$, 则该行行名可写成: $K_{\text{a}} \times 10^5$ 。

(4) 自变量的选择 自变量的选择有时有一定的伸缩性, 通常选择较简单的如温度、时间、距离等。自变量最好是均匀等间隔地增加, 若实际测定情况不是这样, 可先将直接测定数据作图, 由图上读出自变量是均匀等间隔地增加的一套新数据, 再作表。

列表法虽然简单, 但却不能表示出各数值间连续变化的规律及取得实验数据范围内任意的自变量和因变量的对应值, 故常采用作图法。