

高等学校教材

# 物理化学实验

(理科类专业用)

北京科技大学物理化学教研室 组织编写

王桂华 韦美菊 主编

WULI HUAXUE  
SHIYAN  
LIKELEI ZHUANYEYONG

064-33  
105



化学工业出版社

013942670

064-33  
105

高等学校教材

# 物理化学实验

(理科类专业用)

北京科技大学物理化学教研室 组织编写  
王桂华 韦美菊 主编



化学工业出版社

· 北京 ·



北航

C1651103

064-33

105

V1

07050810

本教材分为绪论、实验部分、基本实验技术与实验仪器 3 章。基础实验内容系统涵盖了化学热力学、化学动力学、电化学、表面与胶体化学、结构化学等分项的 19 个实验内容。综合设计实验包含 3 个实验内容。实验的设计力求反映物理化学新进展、新技术并与应用紧密结合。

本教材可供化学专业本科生物理化学实验教学使用，并可供物理化学科研人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验 (理科类专业用) / 王桂华, 韦美菊主编. —北京:  
化学工业出版社, 2013. 3  
高等学校教材  
ISBN 978-7-122-16468-1

I. ①物… II. ①王…②韦… 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 020202 号

责任编辑: 杨 菁  
责任校对: 吴 静

文字编辑: 颜克俭  
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 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 8½ 字数 206 千字 2013 年 7 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: 22.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

为配合国家“十二五”教材编写计划，本教材根据化学专业的本科物理化学实验教学要求，在北京科技大学原有的、经长期使用的物理化学实验讲义的基础上编写而成的，其中凝聚了北京科技大学物理化学教研室几代人的智慧与辛劳。

目前随着物理化学研究方法的形成和发展，以掌握物理化学现代实验技术和方法为主的教学目的也就愈来愈向培养学生的综合能力和科学研究能力发展。该教材立意于体现国家“十二五”教材的特色，在传承以往工作的基础上，参考了国内外大量的相关资料，综合了化学领域中各学科所需的基本研究手段和方法，涵盖面扩大，既包括物理化学基础实验部分，又增加了部分新型综合设计实验，力图与国际接轨，使学生通过训练培养创新思维能力与初步进行科学研究的能力。

本教材共分为绪论、实验部分和基本实验技术与实验仪器 3 章。实验部分按照基本实验、综合设计实验两个层次展开。基础实验内容系统地涵盖了化学热力学、化学动力学、电化学、表面与胶体化学、结构化学等分支的 19 个实验内容。综合设计实验包含 3 个实验内容，这些实验注重实验方法与手段的更新与发展，力求反映物理化学新进展、新技术并与应用紧密结合。根据国家标准局颁布的有关标准，本教材采用国际单位制 (SI) 及有关标准所规定的计量单位名称、符号和表示法。附录中还列出了一些物理化学常用数据表，供学生查找和扩展相关知识，强化对实验的理解和掌握。

教材在实验内容与学时安排上具有可操作性，适用于综合性大学和高等院校与化学有关的理科专业不同层次的物理化学实验教学使用，也可供科研人员使用与参考。

本教材由王桂华，韦美菊担任主编，编写组成员有（排名不分先后）：王桂华，陈飞武，叶亚平，李晔，袁文霞，王碧燕，李旭琴，张恒建，邓金侠，钱维兰，顾聪，樊红霞，郭中楠等老师。

本教材的编写得到了“十二五”期间高等学校本科教学质量与教学改革工程建设项目和北京科技大学教材建设经费资助，在此深表感谢。

由于编者水平有限，不当之处在所难免，敬请读者不吝批评指正。

编者

2012 年 11 月

# 目 录

<b>第1章 绪论</b> .....	1
1.1 物理化学实验的目的 .....	1
1.2 物理化学实验的要求 .....	1
1.3 物理化学实验的安全防护 .....	2
1.4 物理化学实验中的误差分析 .....	5
1.5 物理化学实验中的数据处理 .....	10
<b>第2章 实验部分</b> .....	14
基础实验 .....	14
实验1 液体饱和蒸气压的测定 .....	14
实验2 溶解热和冲淡热的测定 .....	18
实验3 碳与二氧化碳反应平衡常数的测定 .....	23
实验4 凝固点下降法测定不挥发溶质的相对分子质量及溶质、溶剂的活度 .....	26
实验5 挥发性双液系气液平衡相图的绘制 .....	30
实验6 三组分液-液体系相图 .....	33
实验7 蔗糖水解的反应速率常数的测定 .....	36
实验8 乙酸乙酯皂化反应速率的测定 .....	40
实验9 丙酮碘化反应 .....	43
实验10 电导滴定 .....	47
实验11 原电池电动势的测定 .....	50
实验12 恒电流法测定铁在酸中腐蚀的极化曲线 .....	53
实验13 活性炭在水溶液中吸附醋酸量的测定 .....	56
实验14 憎液溶胶的制备与溶胶的聚沉作用 .....	59
实验15 溶液表面张力的测定 .....	62
实验16 黏度法测定高聚物的摩尔质量 .....	67
实验17 不溶物单分子膜 .....	70
实验18 燃烧焓的测定 .....	73
实验19 浓度弛豫法测定反应速率常数 .....	78
综合设计实验 .....	83
实验20 乙醇物性测定 .....	83
实验21 弱电解质的电导 .....	86
实验22 过氧化氢的催化分解反应动力学研究 .....	89
<b>第3章 基本实验技术与实验仪器</b> .....	95
3.1 温度的测量与控制 .....	95

3.2	JDF-3F 型精密温差测量仪使用说明	103
3.3	电位差计构造原理及电动势的测定方法	103
3.4	旋光仪	107
3.5	WAY-2S 数字阿贝折射仪	109
3.6	ZR-2J 溶解热测定装置	112
3.7	电导率仪	113
3.8	真空技术	116
3.9	气体钢瓶减压阀	122
<b>附录</b>		<b>124</b>
附录 1	国际单位制	124
附录 2	物理化学常用符号	124
附录 3	物理化学实验中常用数据表	126
<b>参考文献</b>		<b>130</b>

# 第1章 绪 论

## 1.1 物理化学实验的目的

物理化学实验是继无机化学实验和分析化学实验之后的一门独立的基础实验课程，本课程以物理化学基本理论和方法为基础，利用物理仪器，通过实验，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，学会重要的物理化学性能测定方法，实验教学内容综合了化学领域中各分支需要的基本研究工具和方法。所以物理化学实验的主要目的是熟悉物理化学实验现象的观察和记录，实验条件的判断和选择，实验数据的测量和处理，实验结果的分析 and 归纳等一套严谨的实验方法，从而加深对物理化学基本理论的理解，增强解决实际化学问题的能力，为学生今后做专业基础实验、专业实验和毕业论文打下坚实的基础。

## 1.2 物理化学实验的要求

### 1.2.1 基础实验要求

(1) 实验前的预习 学生在实验前要充分预习，应事先认真仔细阅读实验内容，了解实验的目的和原理、所用仪器的构造和使用方法、实验操作过程和步骤，做到心中有数。在预习的基础上写出实验的预习报告，其内容包括：实验目的、实验原理、实验仪器和药品、实验步骤和实验数据的记录表格。原始数据记录表非常重要，由学生单独设计，以便记录实验中测出的数据。进入实验室后，教师应检查学生的预习报告，并进行必要的讲解和提问，达到预习要求后方可进行实验。

实践证明，学生有无充分预习对实验结果的好坏和对仪器的损坏程度影响极大。因此，一定要坚持做好实验前的预习工作，提高实验效果。

(2) 实验过程和实验记录 学生开始实验前应检查实验仪器设备的种类和数量是否符合要求，并做好实验前的各种准备工作，如放置样品、装置仪器和连接线路等。准备完毕后，须经教师或实验室的老师检查无误后，方可进行实验。实验过程中要注意控制实验条件，正确地进行每一个操作，仔细观察，认真记录实验现象和实验数据。

实验数据必须记录在事先设计好的原始数据记录表中。记录原始实验数据和现象必须真实和准确。记录数据时，不能只拣“好”的数据记。字迹要准确清楚，不能随意涂抹数据。保持一个良好的记录习惯是物理化学实验的基本要求之一。实验原始记录必须经教师检查签字后方有效。

实验条件也必须记录。实验结果与实验条件是紧密相关的，它提供了分析实验中出现问题和误差大小的重要依据。实验条件一般包括环境条件，如大气压、室温和湿度等，以及仪器药品条件，如使用药品的名称、纯度、浓度和仪器的名称、规格、型号和实际精度等。

教师对每一个实验，可根据实验所用的仪器、试剂及具体操作条件，提出对实验结果的要求范围，学生达不到此要求，则该实验必须重做。

实验完毕后, 仪器、药品和实验场地必须进行清洗和整理, 需要烘干的仪器清洗后放入烘箱。最后, 经实验室老师查收后, 方可离开实验室。

(3) 实验报告要求 完成实验报告是本课程的基本训练, 它将使学生在实验数据处理、作图、误差分析、问题归纳等方面得到训练和提高。实验报告的质量在很大程度上反映了学生的实际水平和能力。学生在实验的预习报告基础上, 对实验数据进行处理, 实验现象进行分析, 最后写出实验报告。实验报告应包括: 实验预习报告和数据处理, 结果和讨论等。

在写报告时, 要求开动脑筋、钻研问题、耐心计算、认真作图, 使每次报告都合乎要求。重点应放在对实验数据的处理和对实验结果的分析讨论上。实验报告的讨论内容应包括: 对实验现象的分析和解释、对实验结果的误差分析、对实验的改进意见和心得体会等方面。

一份好的实验报告应该做到实验目的明确、原理清楚、数据准确、作图合理、结果正确和讨论深入。

### 1.2.2 综合设计实验要求

设计型实验不是基础实验的重复, 是作为基础实验的提高和深化。它是在教师的指导下, 由教师指定或学生选择实验内容和课题, 应用已经学过的物理化学实验原理、方法和技术, 查阅文献资料, 独立设计实验方案, 选择合理的仪器设备, 组装实验装置, 进行独立的实验操作, 写出设计实验报告。由于物理化学实验与科学研究之间在设计思路、测量原理和方法上有许多相似性, 因而对学生进行设计型实验的训练, 可以较全面地提高他们的实验技能和综合素质, 对于初步培养科学研究的能力是非常重要的。

#### (1) 设计实验的程序

① 选题 在教材提供的设计型实验题目中选择自己感兴趣的题目, 或者自己确定实验题目。

② 查阅文献 查阅包括实验原理、实验方法和仪器装置等方面的文献。

③ 设计方案 在文献调研的基础上, 提出实验方案。设计方案应包括实验装置示意图、详细的实验步骤及所需的仪器、药品清单等。

④ 可行性论证 在实验开始前一周提交设计型实验的预习报告, 进行可行性论证。请老师和同学提出存在的问题, 优化实验方案。

⑤ 实验准备 提前一周到实验室进行实验仪器、药品等的准备工作。

⑥ 实验实施 实验过程中注意观察实验现象, 考察影响因素等, 反复进行实验直到成功。

⑦ 数据处理 综合处理实验数据, 进行误差分析, 按论文的形式写出实验报告。

#### (2) 设计实验的要求

① 所查文献最好包括 1 篇外文文献, 同时提交有关设计型实验的预习报告。

② 学生必须自己独立设计实验、组合仪器并完成实验, 以培养综合运用化学实验技能和所学的基础知识解决实际问题的能力。

③ 实验设计方案必须经老师批准同意后, 方可进行实验。

## 1.3 物理化学实验的安全防护

化学实验过程中的安全防护, 是保证实验能否顺利进行, 以及确保实验者人身安全及实



实验室设备和财产安全的重要问题，同时也与培养学生良好的实验素质密切相关。物理化学实验过程中潜藏着各种危险的事故，例如着火、爆炸、灼伤、割伤、中毒、触电等。如何去防止事故的发生以及学会事故发生后的紧急处理措施是每一个化学实验工作者所必须具备的基本素质。这些内容在先行的化学类实验课中已多次作了介绍，在此主要结合物理化学实验特点，介绍安全用电以及使用化学药品的安全防护等知识。

### 1.3.1 安全用电常识

物理化学实验过程中需使用很多电器设备等，所以要特别注意安全用电。50 Hz 交流电通过人体时电流强度达到 25mA 以上即会出现呼吸困难甚至停止呼吸，若通过 100mA 以上时心脏的心室发生纤维性颤动，会导致人直接死亡。直流电对人体的伤害与交流电类似。违章用电除造成人身伤亡外，常常还可能造成火灾、损坏仪器设备等严重事故。因此，使用电器时一定要遵守实验室安全守则。

#### (1) 防止触电

- ① 电器设备保持干燥，不用潮湿的手接触电器设备。
- ② 电源裸露部分应有绝缘装置（例如电线接头处应裹上绝缘胶布）。
- ③ 所有电器设备的金属外壳必须保护接地。
- ④ 实验时，应先连接好电路后才接通电源。实验结束时，先切断电源再拆线路。
- ⑤ 维修或安装电器设备时，应先切断电源。
- ⑥ 不能用普通电笔测试高压电。使用高压电源应有专门的防护措施。
- ⑦ 如有人触电，应迅速切断电源（进实验室时首先观察电源总闸位置），然后进行抢救。

#### (2) 防止引起火灾和短路

- ① 使用的保险丝必须符合电器设备的额定需要，防止电器设备超负荷运转。
- ② 使用电线必须满足电器设备的功率要求，禁止高温热源接近电线。
- ③ 实验室内若有氢气等易燃易爆气体，必须避免产生电火花。继电器工作时、电器接触点（如插头等）接触不良时以及开关电闸时，都容易产生电火花，要特别小心。
- ④ 如遇电线起火或电器设备着火，应立即切断电源，用砂或二氧化碳、四氯化碳灭火器灭火（用二氧化碳、四氯化碳灭火器或砂灭火），禁止用水或泡沫灭火器等导电液体灭火。
- ⑤ 线路中各接点应牢固，电路元件两端接头不要互相结触，以防短路。
- ⑥ 电线、电器设备等不要被水淋湿或浸在导电液体中。

#### (3) 电器仪表的安全使用

- ① 电器设备仪表灯在使用前，首先了解其使用电源为交流电还是直流电，是三相电还是单相电，以及电压的大小（380V、220V、110V 或 6V 等）。必须弄清电器设备功率是否符合要求，以及直流电器仪表的正、负极。
- ② 电器仪表量程应大于待测量。如果待测量大小不明时，应从最大量程开始测量。
- ③ 实验之前检查线路连接是否正确，经老师检查同意后才可接通电源。
- ④ 电器设备仪表使用过程中，如果发现有不正常声响、局部温度升高或嗅到绝缘漆过热产生的焦味，应立即切断电源，并报告老师进行检查。

### 1.3.2 化学药品安全防护

#### (1) 防毒

- ① 实验前，应首先了解所用药品的毒性及防护措施。

② 操作有毒气体(如氯气、硫化氢、浓盐酸、氢氟酸、二氧化氮、苯及其衍生物、易挥发性有机溶剂等)时应在通风橱内或在配有通风设施的实验台上进行,避免与皮肤接触。

③ 实验室中所用水银温度计含剧毒金属汞,尽量避免摔碎。如不慎摔碎将汞洒落时,应及时且尽量用吸管回收汞液,再用硫黄粉覆盖并搅拌使之形成硫化汞(在汞面上加水或其他液体覆盖不能降低汞的蒸气压)。

④ 氰化物、高汞盐 [ $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  等]、可溶性钡盐 ( $\text{BaCl}_2$ )、重金属盐(如镉、铅盐)、三氧化二砷等剧毒药品,应妥善保管,使用时要特别小心。

⑤ 禁止在实验室内喝水、吃东西。饮食用具不要带进实验室,以防毒物污染,离开实验室及饭前要洗净双手。

## (2) 防爆

① 可燃气体与空气混合,当两者比例达到爆炸极限时,受到热源(如电火花)的诱发,就会引起爆炸。一些气体的爆炸极限见表 1.3.1。使用可燃性气体时,要防止气体逸出,室内通风要良好。操作大量可燃性气体时,严禁同时使用明火和可能产生电火花的电器设备,并防止其他物品撞击产生火花。

表 1.3.1 与空气混合的某些气体的爆炸极限 (20°C, 1 个标准大气压下)

气体	氨	一氧化碳	水煤气	煤气	醋酸	氢	乙醇	丙酮	乙烯	乙炔	乙酸乙酯	苯	乙醚
爆炸高限 /(%体积)	27	74.2	72	32	—	74.2	19	12.8	28.6	80	11.4	6.8	36.5
爆炸低限 /(%体积)	15.5	12.5	7	5.3	4.1	4	3.3	2.6	2.8	2.5	2.2	1.4	1.9

② 有些药品如乙炔银、高氯酸盐、过氧化物等受震和受热都易引起爆炸,使用时要特别小心。

③ 严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起。

④ 久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物。

⑤ 进行容易引起爆炸的实验,应有防爆措施。

## (3) 防火

① 许多有机溶剂如乙醚、丙酮、乙醇、苯等非常容易燃烧,大量使用时室内不能有明火、电火花或静电放电。实验室内不可存放过多这类药品,用后还要及时回收处理,不可倒入下水道,以免聚集引起火灾。

② 有些物质如磷、金属钠、钾、电石及金属氢化物等,在空气中易氧化自燃。还有一些金属如铁、锌、铝等粉末,比表面积大时也易在空气中氧化自燃。这些物质要隔绝空气保存,使用时要特别小心。

③ 实验室如果着火不要惊慌,应根据情况进行选择不同的灭火剂进行灭火。几种情况处理方法如下:金属钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠着火,应用干沙灭火;比水轻的易燃液体,如汽油、苯、丙酮等着火,可用泡沫灭火器;有灼烧的金属或熔融物的地方着火时,应用干沙或干粉灭火器;电器设备或带电系统着火,先切断电源,再用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火器。

(4) 防灼伤 强酸、强碱、强氧化剂、溴、磷、钠、钾、苯酚、冰醋酸等都会腐蚀皮

肤,特别要防止溅入眼内。液氧、液氮等低温物质也会严重灼伤皮肤,使用时要小心。万一灼伤应及时治疗。

## 1.4 物理化学实验中的误差分析

物理化学实验课程中涉及许多物理量的测量。这些物理量中,有些是可以直接测量的,如温度和压力等,它们被称为可直接测量的量。有些物理量是不能直接测量的,但能利用它们和某些可直接测量的量之间的函数关系计算出来,这些量被称为间接测量的量。例如在凝固点下降法测量溶质的摩尔质量实验中,溶质的摩尔质量就是间接测量的量,因为它是利用凝固点下降公式最后计算出来的。

测量误差是实验测量值和真值之间的差值。测量误差的大小表示测量结果的准确度。它和实验仪器本身的精度、试剂的纯度、环境的影响以及实验者个人等因素有关。测量误差分为系统误差和偶然误差两类。这些误差又通过各种函数关系式传递给间接测量的量。

精密度表示几次平行测量结果之间的相互接近程度。测量结果的重现性越好,其精密度就越高。但是,精密度越高,并不一定表示测量结果越准确,因为可能由于系统误差,所有的结果都偏离了真值。

误差分析就是分析各种误差产生的原因、误差分布的规律、误差的传递以及对实验结果准确度和精密度的影响。

### 1.4.1 误差的种类

根据误差的性质和来源可将实验误差分为系统误差和偶然误差两大类。下面分别加以介绍。

(1) 系统误差 系统误差是某些固定因素引起的。系统误差的一个显著特点是:多次重复测量某一物理量时,测量的误差总是偏大或偏小。它不会时大时小。系统误差主要由下列因素引起。

① 仪器误差 由于仪器结构上的缺点或校正与调节不适当所引起的。如天平砝码不准、气压计真空度不够、仪器读数部分的刻度划分不准确等。这类误差可以通过对仪器的校正而加以修正。

② 试剂误差 由于实验中所用试剂含有某些杂质而给实验结果带来误差。这类误差可用提纯试剂加以改善。

③ 方法误差 由于测量方法所依据的理论不完善,或采用了不恰当的近似计算公式而引起的误差。如用冰点下降法测量摩尔质量,其结果总是偏低于真值。这时可用更精确的公式取代近似公式加以解决,或可估计其误差的大小。

④ 个人误差 由于实验观察者的分辨能力和固有习惯所引起的误差。如记取某一变化信号的时间总是滞后,读数时眼睛的位置总是偏高或偏低,判断滴定终点时颜色的程度不同等。这类误差可以通过训练而加以克服。

系统误差产生的原因很复杂。实验工作者的重要任务之一就是找出系统误差存在的形式,并尽量想办法加以修正改进。除了上面提出的方法外,还可通过不同的实验方法来检验实验结果的可靠程度。比较不同实验的结果,有助于分析某一实验中是否存在系统误差,并进一步采取措施来消除它。

(2) 偶然误差 在相同条件下多次重复观测某一物理量,仍会发现存在微小误差,这种

误差的符号时正时负, 其绝对值时大时小, 这种误差称为偶然误差。偶然误差又称为随机误差。如估计仪器最小分度以下读数时, 时而偏大, 时而偏小。又如判断终点时指示剂颜色会稍有深有浅。这些都是对同一物理量多次重复测量不能完全吻合的原因。偶然误差主要由下列因素引起。

① 观察者的偶然误差 观察者对仪器最小分度值以下读数的估计, 很难每次完全一致, 特别在变化中读取时更是如此。

② 外界条件变化引起的偶然误差 如很多体系的物理化学性质与温度、压力有关, 而实验过程中温度、压力的恒定控制范围是有限的。温度和压力的不规则波动必然导致实验结果的偶然误差。

需要指出的是, 如操作不正确、记录写错以及计算错误等由于实验者的过失所引起的误差, 不属于测量误差的范畴, 也无规律可循。每一位实验工作者必须认真仔细, 对这类错误加以克服。

(3) 平均值和标准偏差 设在相同实验条件下, 对某一物理量  $x$  进行独立的  $n$  次测量, 得到如下  $n$  个测量值:

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$$

物理量  $x$  的算术平均值  $\bar{x}$  定义为:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_{n-1} + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.4.1)$$

当测量次数为无限多时, 物理量  $x$  的平均值趋近一极限值, 记为  $\bar{x}_\infty$ , 式(1.4.1) 变为:

$$\bar{x}_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.4.2)$$

系统误差是指在相同条件下, 无限多次测量物理量  $x$  所得结果的平均值  $\bar{x}_\infty$  与其真值之间的差值, 即:

$$\epsilon = \bar{x}_\infty - x \text{ 的真值} \quad (1.4.3)$$

第  $i$  次测量的偶然误差是指其测量结果  $x_i$  与相同条件下无限多次测量物理量  $x$  的平均值  $\bar{x}_\infty$  的差值, 即:

$$\delta_i = x_i - \bar{x}_\infty \quad (1.4.4)$$

在实际过程中测量次数不可能无限多, 式(1.4.4) 中  $\bar{x}_\infty$  常用  $\bar{x}$  来代替, 以计算偶然误差。

有了平均值的定义式(1.4.2), 标准误差以  $\sigma$  表示, 定义如下:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_\infty)^2}{n}} \quad (1.4.5)$$

标准误差又称为均方根误差。在实验过程中, 测量都只能进行有限次, 式(1.4.5) 相应地改为:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.4.6)$$

式中,  $(n-1)$  表示独立的自由度。以  $s$  表示的标准偏差称为样本标准差。 $\sigma$  和  $s$  常用

来表示测量结果的精密度。

文献中还常遇到其他表示误差的方法,如第  $i$  次测量的绝对误差  $\alpha_i$ 、绝对偏差  $\beta_i$  和平均误差  $\gamma$ 。它们分别定义如下:

$$\alpha_i = x_i - x \text{ 的真值}, \quad \beta_i = x_i - \bar{x}, \quad \gamma = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1.4.7)$$

式(1.4.7)中的平均误差  $\gamma$  也称为精密度。

### 1.4.2 偶然误差的统计规律

偶然误差服从高斯正态分布。设  $\delta$  表示偶然误差,  $y$  表示偶然误差为  $\delta$  时出现的概率密度,则  $y$  和  $\delta$  之间的函数关系如下:

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1.4.8)$$

式(1.4.8)表示偶然误差出现的正态分布形式。图 1.4.1 是正态分布示意。设积分的区间为  $[-a, a]$ , 积分值为  $c$ 。 $c$  表示对物理量  $x$  进行测量时偶然误差在  $-a$  和  $a$  之间的概率。 $c$  的具体形式可以表示如下:

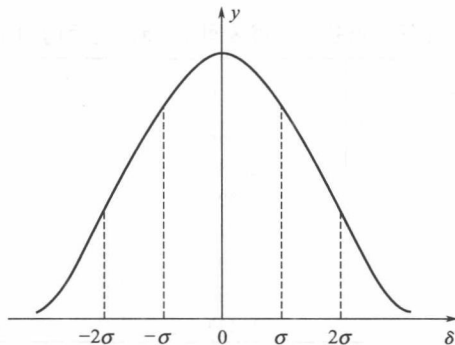


图 1.4.1 偶然误差正态分布示意

$$c = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{-a}^a \exp\left(-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}\right) d\delta \quad (1.4.9)$$

如果  $a$  为正无穷大,则积分值  $c$  为 1。除此之外,对于任意的其他区间  $[-a, a]$ ,积分值  $c$  没有解析的形式,但可以通过数值积分很容易的计算出来。表 1.4.1 给出了偶然误差在常用区间出现的概率。

表 1.4.1 正态分布偶然误差在常用区间出现的概率

区间 <sup>①</sup>	$[-\sigma, \sigma]$	$[-1.5\sigma, 1.5\sigma]$	$[-2\sigma, 2\sigma]$	$[-2.5\sigma, 2.5\sigma]$	$[-3\sigma, 3\sigma]$
$c$	0.682	0.866	0.954	0.988	0.997

①  $\sigma$  为标准误差。

从表 1.4.1 看出,随着区间的增大,偶然误差出现的概率快速增加。在  $[-3\sigma, 3\sigma]$  区间内,偶然误差出现的概率高达 0.997。偶然误差超过  $\pm 3\sigma$  的测量值出现的概率仅为 0.003。这说明在多次重复测量中出现特别大的误差的概率是很小的。因此,在多次重复测量中,如果个别测量值的偶然误差的绝对值大于  $3\sigma$ ,则可以考虑将这个值舍去。

在无限次测量中偶然误差分布服从正态分布。但在实际过程中,测量不可能进行无限多

次。在有限次测量中,偶然误差不再服从正态分布规律,而是服从  $t$  分布。 $t$  分布是英国统计学家兼化学家 Gosset 用笔名 Student 提出来的。定义自变量  $t$  如下:

$$t = \frac{\delta}{s} \quad (1.4.10)$$

式中,  $\delta$  为偶然误差,  $s$  为样本的标准偏差。 $t$  分布函数为:

$$y(t, f) = \frac{\Gamma\left(\frac{f+1}{2}\right)}{\sqrt{f\pi}\Gamma\left(\frac{f}{2}\right)} \int_{-a}^a \left(1 + \frac{t^2}{f}\right)^{-\frac{f+1}{2}} dt \quad (1.4.11)$$

其中  $f=n-1$ ,  $\Gamma\left(\frac{f}{2}\right)$  为半整数  $\Gamma$  函数。 $\Gamma$  函数定义如下:

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{+\infty} x^{\alpha-1} e^{-x} dx \quad (\alpha > 0) \quad (1.4.12)$$

当  $n$  趋于无穷大时,  $t$  分布趋近于正态分布。和正态分布类似,对式(1.4.11)进行数值计算,可得出偶然误差在不同积分区间  $[-a, a]$  和  $f$  时出现的概率。表 1.4.2 中列出了不同  $f$  和概率  $y$  时对应的数值  $a$ 。需要了解更多有关  $t$  分布以及可疑值取舍等相关知识的读者请参看文献[1,2]。

表 1.4.2  $t$  分布偶然误差在常用区间  $[-a, a]$  和  $f$  下出现的概率  $y$

$f \backslash y$	0.80	0.85	0.90	0.99
1	3.078	4.166	6.314	63.657
2	1.886	2.282	2.920	9.925
3	1.638	1.924	2.354	5.841
4	1.534	1.778	2.132	4.605
5	1.476	1.699	2.015	4.033
6	1.440	1.650	1.943	3.708
$\infty$	1.282	1.439	1.645	2.576

### 1.4.3 误差的传递

前面已经提到,从实验的角度物理量分为可直接测量的物理量和间接测量的物理量。直接测量的物理量的误差在 1.4.1 节和 1.4.2 节已经讨论了。间接测量的物理量是采用已知的公式,通过代入直接测量的物理量计算得到的。因此,直接测量的物理量的误差会传递给间接测量的物理量。

(1) 绝对误差和相对误差的传递 设间接测量的物理量为  $u$ , 它是变量  $x$  和  $y$  的函数,即:

$$u = u(x, y)$$

则  $u$  的全微分为:

$$du = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy \quad (1.4.13)$$

如果变量  $x$  和  $y$  的测量误差分别为  $|dx|$  和  $|dy|$ , 则  $u$  的绝对误差为:

$$du = \frac{\partial u}{\partial x} |dx| + \frac{\partial u}{\partial y} |dy| \quad (1.4.14)$$

从式(1.4.14), 可以得出  $u$  的相对误差的计算公式为:

$$\frac{du}{u} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{|dx|}{u} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{|dy|}{u} \quad (1.4.15)$$

部分常用函数的绝对误差和相对误差的传递公式列于表 1.4.3。

表 1.4.3 常用函数绝对误差和相对误差的传递公式

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

(2) 标准误差的传递 将式(1.4.13)代入到标准误差的计算式(1.4.5)或式(1.4.6), 考虑到变量  $x$  和  $y$  的独立性, 得到:

$$\sigma_u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2} \quad (1.4.16)$$

式中,  $\sigma_u$  表示间接测量的物理量  $u$  的标准误差,  $\sigma_x$  和  $\sigma_y$  分别表示变量  $x$  和  $y$  的标准误差。部分常用函数标准误差的误差传递公式列于表 1.4.4。

表 1.4.4 常用函数标准误差和相对标准误差的传递公式

函数	标准误差	相对标准误差
$u=x\pm y$	$\pm\sqrt{\sigma_x^2+\sigma_y^2}$	$\pm\frac{\sqrt{\sigma_x^2+\sigma_y^2}}{ x\pm y }$
$u=xy$	$\pm\sqrt{y^2\sigma_x^2+x^2\sigma_y^2}$	$\pm\sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2}+\frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u=\frac{x}{y}$	$\pm\sqrt{\frac{\sigma_x^2}{y^2}+\frac{x^2\sigma_y^2}{y^4}}$	$\pm\sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2}+\frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u=x^n$	$\pm nx^{n-1}\sigma_x$	$\pm\frac{n\sigma_x}{x}$
$u=\ln x$	$\pm\frac{\sigma_x}{x}$	$\pm\frac{\sigma_x}{x\ln x}$

例如, 在化学反应动力学中的二级反应的速率常数由下式表示:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

式中,  $k$  为反应速率常数;  $a, b$  为反应物的初始浓度;  $x$  为反应时间为  $t$  时的生成物浓度, 则速率常数  $k$  的相对误差用下式计算为:

$$\frac{\Delta k}{k} = \pm \left( \frac{|\Delta t|}{t} + \frac{|\Delta a| + |\Delta b|}{a-b} + \frac{|\Delta a| + |\Delta x|}{(a-x)\ln(a-x)} + \frac{|\Delta b| + |\Delta x|}{(b-x)\ln(b-x)} + \frac{|\Delta a|}{a \ln a} + \frac{|\Delta b|}{b \ln b} \right)$$

式中,  $\Delta k, \Delta t, \Delta a, \Delta b$  和  $\Delta x$  分别表示  $k, t, a, b$  和  $x$  的实验测量误差。

#### 1.4.4 有效数字的处理

记录和处理测量的结果时涉及到有效数字的表示和运算, 下面分别介绍一些简单的规则。

##### (1) 有效数字的表示

① 误差 (平均误差或标准误差) 一般只有一位有效数字, 至多不超过两位。

② 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对齐, 例如记录  $1.23 \pm 0.01$  是正确的, 但  $1.234 \pm 0.01$  则夸大了结果的精确度,  $1.2 \pm 0.01$  则没有准确反映测量结果的精确度。

③ 为了明确地表明有效数字, 一般采用科学计数法来记录实验数据。例如对如下四个记录

$$0.123, \quad 0.0123, \quad 123, \quad 1230$$

正确的记录应为

$$1.23 \times 10^{-1}, \quad 1.23 \times 10^{-2}, \quad 1.23 \times 10^2, \quad 1.23 \times 10^3$$

它们都是 3 位有效数字。

(2) 有效数字的运算规则

① 在舍弃有效数字后的数字时, 应采用四舍五入的原则。当数值的首位等于或大于 8 时, 该数据可多算一位有效数字, 如 8.76 在运算时可看成 4 位有效数字去处理。

② 在加减运算时, 将各位数值列齐, 保留小数点后的数字位数与位数最少的相同。

$$\begin{array}{r} 1.12 \\ +)13.136 \\ \hline \end{array} \quad \text{应写为} \quad \begin{array}{r} 1.12 \\ +)13.14 \\ \hline 14.26 \end{array}$$

③ 在乘除法运算中, 保留各数据的有效数字不大于其中有效数字最低者。例如算式

$$1.578 \times 0.0182 / 81$$

其中 81 的有效数字最低, 但由于首位是 8, 故可以看成三位有效数字, 其余各数都可保留三位有效数字, 这时上式变为:

$$1.58 \times 0.0182 / 81 = 3.55 \times 10^{-4}$$

最后结果也保留三位有效数字。

在复杂的运算未达到最后结果的中间各步, 其数值可保留有效数字较规则多一位, 以免多次四舍五入造成误差的积累。但最后结果仍保留应有的有效数字。

④ 在整理最后结果时, 表示误差的有效数字最多用两位, 而当误差第一位数为 8 以上时, 只需保留一位。例如对如下数据

$$x_1 = 128.345 \pm 0.117, \quad x_2 = 123961 \pm 798$$

正确地表述应为:

$$x_1 = 128.345 \pm 0.12, \quad x_2 = (1.240 \pm 0.008) \times 10^5$$

## 1.5 物理化学实验中的数据处理

数据是表达实验结果的重要方式之一。因此, 要求实验者将测量的数据正确地记录下来, 加以整理、归纳、处理, 并正确表达实验结果所获得的规律。实验数据的处理方法主要有 3 种: 列表法、作图法和方程式拟合。现分述其应用及表达时应注意的事项。

(1) 列表法

做完实验后, 将所获得的大量数据用表格形式表达出来, 以便从表格上迅速而清楚看出各数据之间的关系。例如, 液体蒸汽压与温度的关系表、盐类溶解度与温度关系表等。另



外,将数据尽可能整齐地、有规律地列表表达出来,使得全部数据能一目了然,便于处理、运算,容易检查而减少差错。列表时应注意以下几点。

- ① 每一个表开头都应写出表的序号及表的名称。
- ② 在表的每一行或每一列的第一栏,要详细地写出名称和单位。如  $p$ (压力)/Pa。
- ③ 在表中的数据应化为最简单的形式表示,公共的乘方因子应在栏头加以注明。
- ④ 记录数据应注意有效数字,在每一列中数字排列整齐,位数和小数点要对齐。

## (2) 作图法

用作图来表示实验数据,能直观地表现出测量各数据间的相互关系,如极大、极小、转折点、周期性和数量的变化速率等重要性质,同时也便于数据的分析和比较,还为进一步求得函数的数学表达式提供参考,有时还可用图解外推法,以求得实验难于获得的数值。作图方法的要点简述如下。

- ① 每个图应有序号和简明的图名。
- ② 每个坐标轴应注明相对应的物理量及单位。
- ③ 图中不同类型的数据点应分别用不同的符号表示,如 $\triangle$ 、 $\bullet$ 、 $\diamond$ 、 $\circ$ 、 $\blacksquare$ 、 $\square$ 、 $\blacktriangle$ 等。
- ④ 图中有两条或两条以上的曲线时,应采用不同的曲线表示,如用实线和虚线等加以区分。
- ⑤ 作直线或曲线时,应使直线或曲线尽可能多地通过数据点。即使有一部分点不在直线或曲线上,也应该尽量让其对称地分布于直线或曲线的两边。

### ⑥ 镜像法作曲线的切线

如图 1.5.1 (I),若在曲线上的指定点  $A$  处作切线,先应作过该点的法线。方法是取一平而薄的镜子,过点  $A$  垂直于曲线所在的纸面,如图 1.5.1 (II) 所示,图中虚线为曲线段在镜子中的影像。绕  $A$  转动镜面,当镜外的曲线段(实线)与镜中的曲线段(虚线)连成一条光滑的曲线时,镜面和纸面的交线  $AB$  即为过  $A$  点的曲线的法线,如图 1.5.1 (III) 所示。过  $A$  点垂直于法线的直线就是要作的切线。

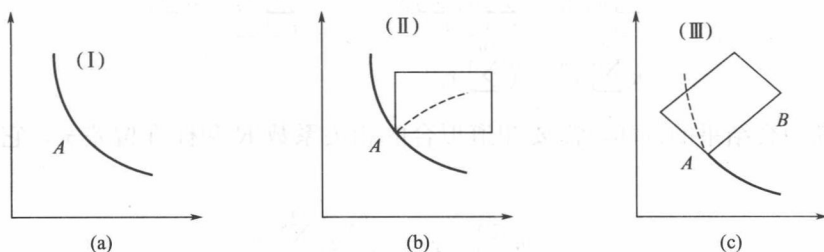


图 1.5.1 镜像法作切线示意

## (3) 方程式拟合

① 作图 在直角坐标纸上,采用目测的方法对实验数据作图得一直线。设直线在  $y$  轴上的截距为  $b$ ,直线与  $x$  轴的夹角为  $\theta$ 。记直线的斜率为  $a$ ,则  $a = \tan(\theta)$ 。于是,直线的方程为:

$$y = b + ax \quad (1.5.1)$$

另外,从直线上任取两点  $(x_1, y_1)$  和  $(x_2, y_2)$ ,也可得到直线的方程式。它的具体形式为: