



普通高等教育“十三五”规划教材

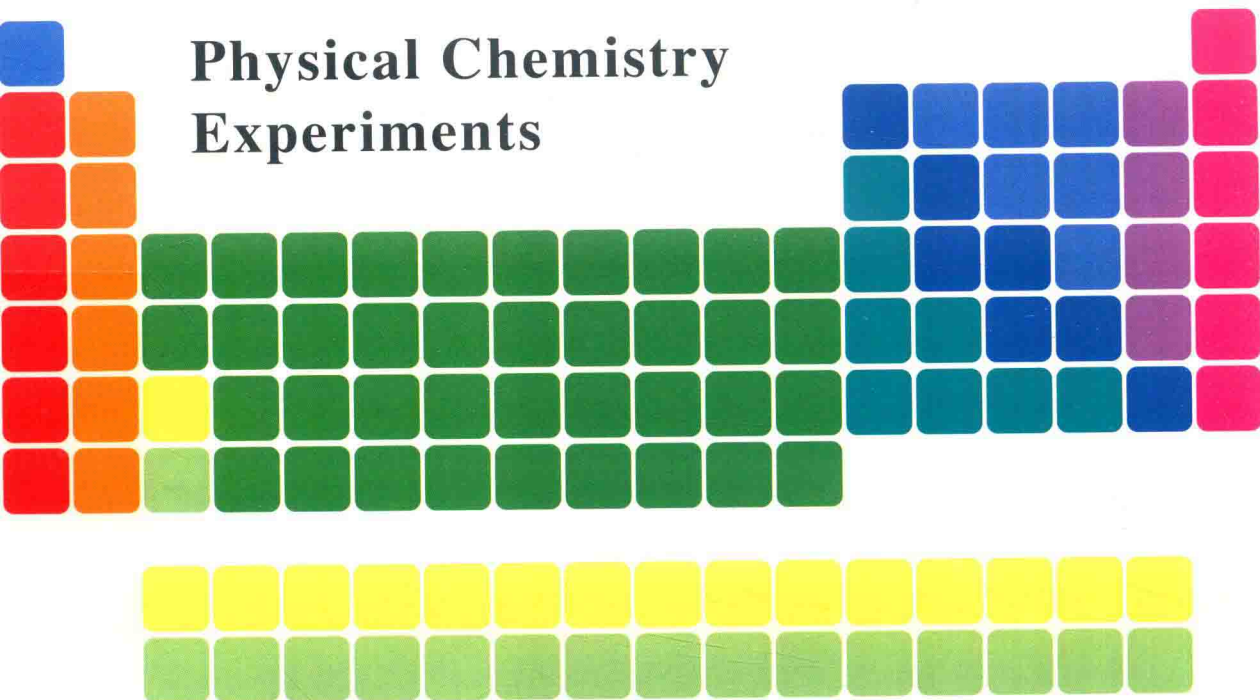
普通高等院校化学化工类系列教材

毕韶丹 主编

周丽 王凯 王雷 王昕 副主编

物理化学实验

Physical Chemistry
Experiments



清华大学出版社

普通高等院校化学化工类系列教材

毕韶丹 主编

周 丽 王 凯 王 雷 王 昕 副主编

物理化学实验

Physical Chemistry
Experiments



清华大学出版社

北京

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/毕韶丹主编. —北京:清华大学出版社,2018

(普通高等院校化学化工类系列教材)

ISBN 978-7-302-50701-7

I. ①物… II. ①毕… 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(2018)第 162918 号

责任编辑:袁琦

封面设计:常雪影

责任校对:赵丽敏

责任印制:刘海龙

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

邮 编:100084

社总机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印装者:三河市吉祥印务有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:185mm×260mm 印 张:10

字 数:242 千字

版 次:2018 年 8 月第 1 版

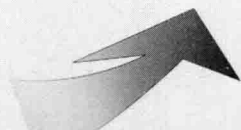
印 次:2018 年 8 月第 1 次印刷

定 价:28.80 元

产品编号:079545-01

前言

FOREWORD



物理化学实验是物理化学课程体系的重要组成部分,它综合了普通物理、有机化学、分析化学等各门实验的方法,以测量各种物理量为基本内容,是培养学生掌握基本测量方法、测定技术的一门综合性基础实践课程。本教材分为绪论、实验室安全与防护、实验基础知识与技术、化学热力学实验、电化学实验、表面与胶体化学实验、化学动力学实验和设计性实验等 8 章内容。绪论部分介绍了物理化学实验的教学目的和基本要求、误差及数据处理的各种方法、数据计算机处理的常用方法。安全与急救知识部分较为详细地介绍了实验室的防火、防爆、防触电等安全防护知识以及事故发生时的急救措施。实验基础知识与技术部分较系统地阐述了温度、压力、电化学和光学测量的实验基础知识、测试方法与技术手段,并且编入了先进的仪器设备和高新技术。基础实验部分(第 4~7 章),选取了化学热力学、电化学、表面与胶体化学和化学动力学等各分支具有代表性的典型实验 21 个。通过实验教学,使学生了解和掌握物理化学实验的原理、方法和技术。设计性实验部分结合物理化学的研究特点以及培养学生创新性和提高实践能力的需要,选取了 6 个设计性实验。附表部分收集了部分物理化学实验常用数据表 15 个,便于读者查阅。

本教材的编写特点如下:一、加强了实验基本知识和基本技术的介绍,使学生系统掌握测量方法和技术的现状和发展,为学生较好的完成基础实验以及后续课的综合实验打下良好基础。二、注重实验手段和仪器设备的不断更新和发展,增加了一些先进技术和新型仪器的介绍。三、强调计算机在物理化学实验中的应用,部分实验编入了 Origin 软件处理实验数据的方法。四、在多数实验中引入“实验讨论与拓展”,以期加深对实验内容的理解和拓展知识。五、贯彻绿色化学的理念,在实验试剂、溶剂等的选用方面,尽可能使用无毒、无害的化学药品,对有污染的废液进行科学处理,引导学生注重对环境的保护。

本书可作为高等理工类院校化学、化学工程、应用化学、材料科学和工程、环境科学和工程、生物和生命科学和制药工程等相关专业本科生的物理化学实验教材,也可供研究生和从事化学实验室工作及相关科研工作的人员参考和使用。

本书由沈阳理工大学的毕韶丹老师主编,副主编为辽宁中医药大学杏林学院的周丽老师、沈阳科技学院的王凯老师以及沈阳理工大学的王雷老师和王昕老师。参与实验验证和编写工作的还有沈阳理工大学的王铮老师。

由于编者的时间和水平所限,书中难免有错误和不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者

2018 年 2 月

目录

CONTENTS

第 1 章 绪论	1
1.1 物理化学实验的目的和要求	1
1.2 物理化学实验中的误差及数据处理	3
1.3 计算机处理物理化学实验数据	13
第 2 章 实验室安全与防护	15
2.1 安全用电与防护	15
2.2 化学药品的安全使用与防护	16
第 3 章 实验基础知识与技术	19
3.1 温度测量技术及仪器	19
3.2 压力测量技术及仪器	30
3.3 电导的测量及仪器	39
3.4 电池电动势的测量及仪器	43
3.5 折射率的测量与阿贝折射仪	47
3.6 旋光度的测量与旋光仪	49
3.7 吸光度的测量与分光光度计	51
3.8 溶液 pH 的测量及仪器	54
第 4 章 化学热力学实验	57
实验 1 恒温槽的装配及其性能测试	57
实验 2 凝固点降低法测定相对分子质量	60
实验 3 二组分金属相图的绘制	64
实验 4 燃烧热的测定	67
实验 5 液体饱和蒸汽压测定	74
实验 6 溶解热的测定	77
实验 7 化学平衡常数及分配系数的测定	81
实验 8 二组分气-液平衡相图的绘制	84
实验 9 分光光度法测定弱电解质的电离平衡常数	89

第 5 章 电化学实验	93
实验 10 极化曲线的测定	93
实验 11 电极制备和电池电动势的测定	96
实验 12 电导率的测定及其应用	100
实验 13 中药的离子透析	104
第 6 章 表面与胶体化学实验	106
实验 14 溶液吸附法测定固体比表面积	106
实验 15 胶体的制备、性质及电泳	110
实验 16 最大气泡法测定溶液表面张力	114
实验 17 电导法测定表面活性剂的临界胶束浓度	119
第 7 章 化学动力学实验	123
实验 18 蔗糖水解反应速率常数的测定	123
实验 19 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	128
实验 20 丙酮碘化反应的速率方程	132
实验 21 过氧化氢的催化分解	136
第 8 章 设计性实验	140
实验 22 电解质溶液平均活度因子的测定	140
实验 23 酸度对蔗糖水解反应速率的影响	141
实验 24 临界胶束浓度的测定	142
实验 25 热分析法绘制 Pb-Sn 金属相图	143
实验 26 固体比表面的测定	143
实验 27 溶胶的制备及其性质测定	144
参考文献	146
附录 物理化学实验常用数据表	147

第 1 章

绪 论

1.1 物理化学实验的目的和要求

1.1.1 物理化学实验的目的和任务

物理化学实验是一门重要的基础实践课,它与物理化学理论课程紧密联系,具有独立的实验理论、实验方法和技术。它同无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验等构成了整个基础化学实验体系。物理化学实验是应用物理学的原理、技术和仪器,借助数学运算方法来研究物质的性质和化学反应规律的一门学科。在培养学生踏实求真的科学态度、严肃细致的实验作风、熟练规范的操作技能以及运用物理化学实验方法分析、解决实际问题的能力等方面起着重要的作用。

物理化学实验的主要目的如下。

- (1) 巩固和加深对物理化学一些重要的基本理论和基本概念的理解。
- (2) 掌握物理化学实验的基本实验方法和实验技术,了解常用仪器的构造和原理,学会正确操作仪器;了解近代大中型仪器的基本性能、发展趋势以及在物理化学实验中的应用。
- (3) 学会重要物理化学性能的测定,培养学生观察和记录实验现象、判断和选择实验条件、测量和处理实验数据、分析和归纳实验结果的能力。
- (4) 通过综合与设计性实验,培养学生查阅文献资料的能力、创新性思维的能力和初步进行科学研究的能力。
- (5) 培养学生综合分析问题和解决问题的能力。
- (6) 学习和掌握计算机在物理化学实验中的应用。
- (7) 培养学生热爱学习、求真、求实、勤俭节约的优良品德和科学精神。

本课程的基本任务是:通过讲授和实验项目的训练,使学生掌握物理化学基本实验技术,如恒温调节、热化学测量、电化学测量等,以及一些常用物理化学实验仪器如恒温槽、氧弹量热计、电位差计、电导率仪、旋光仪、分光光度计等的使用方法,理解每个实验的基本原理,进一步提高学生的实验素养和实验能力。

1.1.2 物理化学实验的要求

为达到物理化学实验的目的,需对学生提出严格而明确的要求。

1. 实验前准备

(1) 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,实验所依据的基本理论,了解所用仪器的构造和使用方法,熟知整个实验的操作步骤,明确要测量和记录的数据。

(2) 写出预习报告。预习报告内容包括:实验目的、实验原理、简单的实验内容提要和注意事项,以及预习中产生的疑难问题等,根据实验中要记录的不同数据,按照操作步骤的先后顺序,设计相应的原始数据记录表。

预习报告在实验前要交教师检查,同时教师要根据学生的预习情况进行必要的提问,并解答疑难问题。学生达到预习要求并经同意后,方可进行实验,对未预习或未达到预习要求的学生,不允许进行实验。学生是否充分预习,对实验效果的好坏和对仪器的损坏程度影响极大,因此必须坚持做好实验前的预习,以利于提高实验效果。

2. 实验过程

(1) 进入实验室后,按实验分组到指定的实验台前,先根据预习中的仪器和药品清单进行核对,如有短缺或损坏,应向老师声明,以便补充和修理。等待实验指导教师讲解。

(2) 在指导老师讲解实验操作的要点,仪器的组装、使用方法及操作的注意事项后,方能开始组装仪器,仪器装置安好后,须经教师检查无误,方能进行实验。以确保实验安全、正常进行。不了解仪器使用方法前,不得乱试,不得擅自拆卸仪器。

(3) 如遇有仪器损坏,应立即报告,找寻原因,并登记损坏情况。

(4) 要严格按照实验操作规程和仪器使用说明进行实验,不得随意改动,如果需要改动,应事先取得教师的同意。实验操作中,严禁“看一步,做一步”的操作方式,要课前熟知操作步骤,实验中连续进行操作。

(5) 要仔细观察实验现象,严格控制实验条件,要积极思考,善于发现和解决实验中出现的各种问题。遇到难以解决的问题,应找指导教师予以帮助。

(6) 养成良好的记录习惯,要随时将实验原始数据记录在预习报告上,数据记录要表格化,不得随便将数据记录在纸条、书或其他地方。数据记录要真实、准确、整洁、清楚,对原始数据不得随意涂改,任意取舍,不得转抄他组的实验数据,不允许回忆补记。如发现某个数据确有问题应该舍弃时,可用笔先将其划掉,再写出正确数据。实验测试结束时,应将实验原始数据交指导教师检查、签字。如数据不合格,则需补做或重做。

(7) 实验结束后,应及时清洗、整理和核对仪器,做好仪器使用情况登记。若发现仪器有损坏,应及时报告指导教师,做好登记。搞好实验室卫生,经指导教师同意后,方能离开实验室。

3. 实验报告的写作

培养学生书写一份规范、高质量的实验报告,是物理化学实验教学的主要任务之一。实验报告的写作是学生分析、处理实验数据,归纳、总结实验结果的过程,是学生将实验获得的感性认识上升为理性认识的过程,是对整个实验工作的全面总结和提升。

(1) 实验报告内容包括实验目的、实验原理、数据记录与处理、结果及讨论。

实验目的要简明扼要,说明用什么实验方法解决研究对象的什么问题。

实验原理要重点突出,简明扼要地阐述,不要简单照抄实验教材内容。

数据记录要有原始数据记录表,数据处理要写出计算公式及计算过程。作图要用坐标纸或计算机绘制的图形,标明坐标轴物理量、单位,图、表要注明各自的图名和表题,图纸应贴在报告纸上。

结果与讨论主要包括实验结果的误差分析,实验过程中异常现象的分析和解释、对实验方法、操作步骤、仪器装置等改进的意见等。

(2) 实验报告一律采用统一的实验报告纸,页面各边须留有适当空格,字迹要清楚,须用钢笔书写报告。

(3) 实验报告由指导教师批改,按优、良、中、及格、不及格五级评分。不及格者,若为数据达不到要求范围,应重做实验;若为数据处理错误或实验报告不符合要求,应重写实验报告;不交实验报告者以不及格论。

1.2 物理化学实验中的误差及数据处理

在物理化学实验中,经常使用仪器对各种物理量进行测量,并对测得的数据进行归纳和处理,找出变量间的规律。测量的方式有直接测量法和间接测量法两类:将被测的量直接与同类量进行比较的方法称为直接测量。若被测的量要根据其他量的测量结果,通过公式计算或标准曲线作图得到,这种测量方法就是间接测量。无论是直接测量法还是间接测量法,由于所用仪器、测量方法、条件控制和实验者观察局限等因素的影响,都会使测量值与真值之间存在着一个差值,称为测量误差。实践表明一切实验测量的结果都存在这种误差,严格来说真值是无法测得的。因此,实验时必须对所测对象进行分析研究,选择适当的测量方法,了解实验过程中误差产生的原因及误差出现的规律,以便采取相应的措施减小误差;此外还要掌握有效数字,将数据列表、作图,正确表达测量的结果,培养正确分析、归纳实验结果的能力,使实验结果尽可能接近真值。

1.2.1 误差的分类

根据误差的性质和产生的原因,可将误差分为系统误差、偶然误差和过失误差三类:

1. 系统误差

系统误差又称恒定误差,它是由于某种特殊原因所造成的误差。具有方向性和可测性。这种固定原因引起的误差使实验结果永远朝一个方向偏离,测得的数据全部偏大或全部偏小,当重复测量时,这种误差会重复出现,多次测量也不会相互抵消。

系统误差产生的主要原因有:

(1) 仪器误差。来源于仪器本身不够精确,如移液管、滴定管、温度计的刻度不够准确,天平砝码不准,仪器失灵或不稳等。

(2) 试剂误差。所使用的化学试剂纯度不够,如试剂和蒸馏水含有被测物质或干扰物质。

(3) 方法误差。测量方法本身的限制,如反应没有完全进行到底,计算公式有某些假设或近似,指示剂选择不当,干扰离子的影响,副反应的发生等。

(4) 个人误差。由于测量者的个人习惯和特点所引入的主观误差。如对时间信号的反

应总是滞后；辨别滴定终点时对颜色感觉不灵敏，读数总是偏高或偏低等。

(5) 环境误差。由于实验环境不同所引起的。如温度、湿度、气压等发生定向变化所引起的误差。

系统误差靠增加实验次数是无法消除的。可以通过改变实验方法和实验条件，选用不同的仪器设备，提高化学试剂的纯度，更换观测者，采用不同的实验技术等手段，综合考虑影响因素，达到消除或减小系统误差的目的，提高准确度。

2. 偶然误差

在相同条件下，多次重复测量同一物理量，每次测量结果都在某一数值附近随机波动，这种测量误差称为偶然误差。偶然误差也称为不确定误差或随机误差。

偶然误差来源于实验时某些无法发觉、无法确认和无法控制的变化因素对测量的影响，它在实验过程中总是存在的。引起偶然误差的主要原因如下。

(1) 操作者感官分辨能力的限制。如实验者对仪器的最小分度值以下的估读、颜色变化的判断，每次很难完全一致。

(2) 测量仪器的某些活动部件所指示的测量结果，在反复测量时很难每次完全一致。如电流和电压的波动。

(3) 暂时无法控制的某些实验环境条件的变化，也会使测量结果无规则变化。如环境温度、湿度和气压的微小波动等。

偶然误差具有不可测性和不可避免性，它决定着测量结果的精密度。偶然误差的大小和正负一般服从正态分布规律。误差分布具有对称性，可采取多次测量取平均值的办法来消除，而且测量次数越多，其算术平均值就越接近于真值。

3. 过失误差

过失误差是指由于实验者的错误、不正确操作或测量条件突变造成的误差，称为过失误差。如标度看错、记录写错、计算错误等。

过失误差无规律可循，在实验过程中应尽量避免。只要多方警惕，细心操作，加强责任心，此类误差是完全可以避免的。如果发现有此种误差产生，所得数据应谨慎予以剔除。

上述的3种误差都会影响测量结果，但是，过失误差在实验中是不允许发生的，系统误差也是可以避免的，而偶然误差则是不可避免的。那么，当避免了过失，校正了系统误差，则偶然误差就是测量误差。也就是说，最好的实验结果应只含有偶然误差。

1.2.2 误差的表示方法

1. 误差和相对误差

在物理量的测定中，偶然误差总是存在的，所以测得值 x 和真值 $x_{\text{真}}$ 之间总有着一定的偏差 Δx ，这个偏差称为误差。

$$\Delta x = x - x_{\text{真}} \quad (1-1)$$

误差和真值之比，称为相对误差，即：

$$\text{相对误差} = \frac{x}{x_{\text{真}}} \times 100\% \quad (1-2)$$

误差的单位与被测量的单位相同，而相对误差无因次，因此不同物理量的相对误差可以互相比较。误差的大小与被测量的大小无关，而相对误差则与被测量的大小及误差的值都

有关,因此评定测定结果的精密程度以相对误差更为合理。

2. 偏差和相对平均偏差

在消除了系统误差和过失误差的情况下,由于偶然误差分布的对称性,进行无限次测量所得值的算术平均值即为真值。然而在大多数情况下,实验只作有限次的测量。故只能把有限次测量的算术平均值作为可靠值。

有限次测量的算术平均值 $\bar{x}$ 为

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-3)$$

因实验过程中测量的次数极为有限,故只能以较少的测量次数所得结果的算术平均值代替误差计算公式中的真值,这样计算得到的误差,即测量值与算术平均值之差,称为偏差,以 d_i 表示,即:

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-4)$$

因每次测量结果的偏差数值可正可负,当测量次数很大后,每次测量结果偏差的代数和 d_i 就趋向于零,为此引入平均偏差的概念,即每次测量结果偏差绝对值的平均值,即:

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

与相对误差对应,相对平均偏差 δ 定义为平均偏差与算术平均值之比,即

$$\delta = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-6)$$

3. 标准偏差和相对标准偏差

除了上面的平均偏差和相对误差外,还可以用标准偏差(又称均方根偏差) σ 和相对标准偏差来表示测量误差。

标准偏差 σ :

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

相对标准偏差也称变异系数 $\sigma_{\text{相对}}$,即:

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-8)$$

例如,某实验中5次测量压力的数据及相关数据处理列于表1-1。

表 1-1 五次测量压力的数据及数据处理

测量次数	测量压力 p_i/Pa	偏差 d_i/Pa	$ d_i /\text{Pa}$	$ d_i ^2$
1	98 978	-1	1	1
2	98 986	7	7	49
3	98 975	-4	4	16
4	98 974	-5	5	25
5	98 982	3	3	9
Σ	494 895	0	20	100

所测质量的算术平均值:

$$\bar{p} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 p_i = 494\,895/5 = 98\,979(\text{Pa})$$

平均偏差为

$$\bar{d} = \pm \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 |d_i| = \pm 20/5 = \pm 4(\text{Pa})$$

相对平均偏差为

$$\delta = \frac{\bar{d}}{\bar{p}} \times 100\% = \frac{4}{98\,979} \times 100\% = 0.004\%$$

标准偏差为

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} = \pm \sqrt{\frac{100}{4}} = \pm 5(\text{Pa})$$

相对标准偏差为

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{p}} \times 100\% = \frac{5}{98\,979} \times 100\% = 0.005\%$$

所以,上述测量质量的实验中,用平均偏差表示所测质量的精密度为 $(98\,979 \pm 4)\text{Pa}$,而用标准偏差表示的则为 $(98\,979 \pm 5)\text{Pa}$ 。

在物理化学实验中,通常是用平均偏差或标准偏差来表示实验测量结果的精密度。平均偏差的优点是计算简单方便,但缺点是会将质量不高的测量结果掩盖起来。标准偏差是平方和的开方,用于表示实验的精密度更好,但计算较为烦琐,所幸的是现在常用的电子计算器中大都专门设置了按键,在精密计算实验偏差时最为常用,在科学研究中用得最多。

1.2.3 间接测量结果的误差计算

在物理化学实验中,大多要测量几个物理量,通过函数运算才能得到所需要的结果,这称为间接测量。由于直接测量的数据是有误差的,因此,间接测量也不可避免地有一定的误差。下面讨论如何计算间接测量的误差。

1. 间接测量结果的平均误差和相对平均误差

设某个物理量 u 是从直接测量 x 和 y 求得,即 u 为 x, y 的函数。函数关系为

$$u = f(x, y) \quad (1-9)$$

将式(1-9)微分得

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)\mathrm{d}x + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)\mathrm{d}y \quad (1-10)$$

已知直接测量 x, y 时的平均误差为 $\Delta x, \Delta y$,它所引起数值 u 的误差为 Δu ,当误差 $\Delta u, \Delta x, \Delta y$ 足够小时,可代替它们的微分 $\mathrm{d}u, \mathrm{d}x, \mathrm{d}y$,并考虑到直接测量的正、负误差不能抵消而引起误差积累,取其绝对值,这时 u 的平均误差 Δu 为

$$\Delta u = \left|\frac{\partial u}{\partial x}\right| |\Delta x| + \left|\frac{\partial u}{\partial y}\right| |\Delta y| \quad (1-11)$$

若将式(1-9)两边取对数,再微分,然后结合式(1-11)可得出相对平均误差的表达式:

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{1}{f(x, y)} \left[\left| \frac{\partial u}{\partial x} \right| |\Delta x| + \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right| |\Delta y| \right] \quad (1-12)$$

以上两式分别为间接测量结果的平均误差和相对平均误差的普遍公式。由此可以导出部分函数的平均误差计算公式见表 1-2。

表 1-2 部分函数的误差计算公式

函数关系	平均误差	相对平均误差
$u = x \pm y$	$\pm (\mathrm{d}x + \mathrm{d}y)$	$\pm \left(\frac{ \mathrm{d}x + \mathrm{d}y }{x \pm y} \right)$
$u = xy$	$\pm (y \mathrm{d}x + x \mathrm{d}y)$	$\pm \left(\frac{ \mathrm{d}x }{x} + \frac{ \mathrm{d}y }{y} \right)$
$u = x/y$	$\pm \left(\frac{y \mathrm{d}x + x \mathrm{d}y }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ \mathrm{d}x }{x} + \frac{ \mathrm{d}y }{y} \right)$
$u = xn$	$\pm (nx^{n-1}\mathrm{d}x)$	$\pm \left(\frac{n}{x} \mathrm{d}x \right)$
$u = \ln x$	$\pm \left(\frac{1}{x} \mathrm{d}x \right)$	$\pm \left(\frac{1}{x \ln x} \mathrm{d}x \right)$

例 1: 以苯为溶剂, 用凝固点降低法测定萘的摩尔质量, 计算公式为

$$M = K_f \frac{m_B}{\Delta T_f m_A} = K_f \frac{m_B}{(T_0 - T_f) m_A}$$

式中: ΔT_f 为凝固点降低值, $\Delta T_f / K = \Delta t_f / ^\circ\text{C}$, $\Delta t_f = t_0 - t_f$, t_f 、 t_0 、 m_A 、 m_B 为直接测量值, 溶质质量 m_B 用分析天平称得, $m_B = (0.1472 \pm 0.0002) \text{g}$; 溶剂用 25mL 移液管移苯液, 其密度 $0.879 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。溶剂质量 $m_A = (25.0 \pm 0.1) \times 0.879 \text{g}$ 。

用贝克曼温度计测量凝固点, 其精密度为 0.002°C , 3 次测得纯苯的凝固点 t_0 读数为 3.784°C 、 3.777°C 、 3.785°C 。溶液的凝固点 t_f 读数为 3.510°C 、 3.514°C 、 3.505°C , 试计算实验测定的苯摩尔质量 M 及其相对误差。

对测得的纯苯凝固点 t_0 求平均值:

$$\overline{t_0} = (3.784 + 3.777 + 3.785) / 3 = 3.782^\circ\text{C}$$

其平均偏差为

$$\overline{\Delta t_0} = \pm (0.002 + 0.005 + 0.003) / 3 = \pm 0.003^\circ\text{C}$$

同上法计算溶液凝固点的平均值和平均偏差:

$$\overline{t_f} = 3.510^\circ\text{C}, \quad \overline{\Delta t_f} = \pm 0.004^\circ\text{C}$$

对于 Δm_A 和 Δm_B 的确定, 可由仪器的精密度计算:

$$\Delta m_A = \pm 0.1 \times 0.879 = \pm 0.09 \text{g}$$

$$\Delta m_B = \pm 0.0002 \text{g}$$

所以凝固点降低值为:

$$\Delta T_f = \Delta t_f = (3.782 \pm 0.003) - (3.510 \pm 0.004) = (0.272 \pm 0.007)^\circ\text{C}$$

则萘的摩尔质量 M 的相对误差为:

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta m_A}{m_A} + \frac{\Delta m_B}{m_B} + \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f}$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \left(\pm \frac{0.09}{25.0 \times 0.879} \right) + \left(\pm \frac{0.0002}{0.1472} \right) + \left(\pm \frac{0.007}{0.272} \right)$$

$$= \pm (4.0 \times 10^{-3} + 1.4 \times 10^{-3} + 2.6 \times 10^{-2}) = \pm 3.1 \times 10^{-2}$$

已知溶剂的凝固点降低常数 $5.12 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则:

$$M = K_f \frac{m_B}{\Delta T_f m_A} = \frac{5.12 \times 0.1472}{0.272 \times 25 \times 0.879} = 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta M = 126 \times (\pm 3.1 \times 10^{-2}) = \pm 4$$

最终结果为:

$$M = (126 \pm 4) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由上所述,测定萘的相对分子质量的最大相对误差为 3.1%。最大的误差来自温度差的测量。而温度差的相对平均误差则取决于测温的精密度和温差的大小。增加溶质,虽 ΔT_f 增大,相对误差可以减小,但有一定限度,因为溶液浓度过大则不符合计算公式所要求的稀溶液条件,从而将引入系统误差。因此,本实验的关键在于测温的精密度,故采用贝克曼温度计。而且在实验操作中,常加入少量固体溶剂作为晶种,以避免过冷现象而影响读数。

计算表明,由于溶剂用量较大,可用移液管移取或粗天平称量,而对溶质则因用量少,就需用分析天平称量。事先了解各个所测之量的误差及其影响,就能指导我们选择正确的实验方法,选择精密度相当的仪器,抓住测量的关键得到较好的结果。

2. 间接测量结果的标准偏差

设物理量 u 是直接测量 $x, y, \dots$ 的函数。函数关系为 $u = f(x, y, \dots)$, 其中 $x, y, \dots$ 的标准偏差分别为 $\sigma_x, \sigma_y, \dots$, 则 u 的标准偏差经推导为:

$$\sigma_u = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \sigma_y^2 + \dots \right]^{1/2} \quad (1-13)$$

此式是计算标准偏差的普遍公式。

1.2.4 有效数字

有效数字是指测量中实际能测量到的数字,它包括测量中全部准确数字和一位估计数字。有效数字的位数反映测量的准确程度,它与测量中所用仪器有关。例如,我们量取某液体的体积,用最小分度为 0.1mL 的滴定管量取为 6.52mL,用最小分度为 1mL 的小量筒量取为 6.5mL,前者是三位有效数字,6 和 5 是准确数字,2 是估计数字,后者是二位有效数字,6 是准确数字,5 是估计数字。可见,用滴定管量取比用小量筒量取准确。

关于有效数字的表示方法及其运算规则:

(1) 误差一般只取一位有效数字,至多不超过二位。

(2) 任何一测量的数据,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,用分度为 0.1mL 的移液管移取体积为 3.25mL,正确记法为 $(3.25 \pm 0.01) \text{ mL}$,若记成 $(3.250 \pm 0.01) \text{ mL}$,就夸大了结果的精密度,若记成 $(3.2 \pm 0.01) \text{ mL}$,则缩小了结果的精密度。

(3) 确定有效数字位数时,应注意“0”这个符号。绝对值小于 1 的物理量用小数表示时,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 0.0026 中小数点后的两个 0 不作为有效数字。非 0 数字之后的 0 作为有效数字,如 0.002 604 和 0.002 600

都是四位有效数字；又如，1.0000 中小数点后四个 0 均为有效数字。对于所测物理量过小或过大的情况，一般结合实际测量时的有效数字，采用科学计数法表示，即用乘 10 的相应幂次表示。如 26 000，若表示五位有效数字写成 2.6000×10^4 ，若表示二位有效数字则写成 2.6×10^4 ；又如 0.0026 表示二位有效数字写成 2.6×10^{-3} ，表示三位有效数字则写成 2.60×10^{-3} 。

(4) 有效数字的位数越多，所测量数值的精确度越高，相对误差就越小。例如，分度为 1°C 的温度计测得水的温度为 23.5°C ，是三位有效数字，误差为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ，相对误差为 0.4% ；而分度为 0.1°C 的温度计测得水的温度为 23.53°C ，是四位有效数字，误差为 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ，相对误差为 0.04% 。

(5) 若第一位的数值等于或大于 8，则有效数字的总位数可多算一位。例如，9.58 尽管只有三位，但在运算时可以看作四位。

(6) 在运算舍弃多余的数字时，采用“四舍六入逢五尾留双”的原则。例如，将数据 9.435 和 4.685 取三位有效数字，根据上述原则，应分别取为 9.44 和 4.68。

(7) 在加减运算中，各数值小数点后所取的位数以其中小数点后位数最少者为准。例如 $13.648 + 0.01 + 1.632$ 的计算应为 $13.65 + 0.01 + 1.63 = 15.29$ 。

(8) 在乘除运算中，各数保留的有效数字应以其中有效数字最少者为准。例如 $1.436 \times 0.020568 \div 85$ 其中 85 的有效数字最少，由于首位是 8，所以可以看作三位有效数字，其余两个数值也应保留三位，最后结果也只保留三位有效数字，即： $1.44 \times 0.0206 \div 85 = 3.49 \times 10^{-4}$ 。

(9) 乘方或开方运算中，结果可多保留一位有效数字。

(10) 对数运算时，对数中的首数不是有效数字，对数的尾数的位数应与各数值的有效数字相当。例如， $[\text{H}^+] = 7.6 \times 10^{-4}$ 两位有效数字，则 $\text{pH} = 3.12$ 小数点后应保留两位； $K = 3.4 \times 10^9$ ，则 $\lg K = 9.35$ 。

(11) 若第一次运算结果需代入其他公式进行第二、第三次运算，则各中间值可多保留一位有效数字，以免误差叠加。但在最后的结果中仍要按“四舍六入逢五尾留双”原则，以保持原有的有效数字位数。

(12) 算式中，常数 π 、 e 和手册中的常数如阿伏伽德罗常量、普朗克常量等不受上述规则限制，其有效数字位数可根据实际需要取舍。

1.2.5 实验数据的表达

物理化学实验结果的表示方法主要有 3 种：列表法、作图法和数学方程式法。

1. 列表法

列表法就是将实验数据用表格的形式表达出来。其优点是能使全部数据一目了然，便于检查和进一步处理。列表时应注意以下几点。

(1) 表格要有序号和简明、完整的名称，每行或每列第一栏应列出表头，即物理量的名称、单位。必要时在表下附以说明，注明数据的来源和处理方法。

(2) 由于在表中列出的常常是一些纯数（数值），因此相应的表头也应该是一纯数。这就是说，应当是量的符号 A 除以单位的符号 $[A]$ ，即 $A/[A]$ ，例如 p/Pa ；或者是这些纯数的数学函数，例如 $\ln(p/\text{Pa})$ 。

(3) 表中的数据应化为最简形式，如果数据有公共乘方因子，可将公共的乘方因子写在

表头内,表示为与物理量符号相乘的形式。如不同温度下水的离子积有公共乘方因子 10^{-14} ,则表头可写为 $10^{-14} K_w$ 。

(4) 在每一行中所列数据要排列整齐,位效和小数点要上下对齐,数值空缺时应记为横线。

(5) 表格中表达的数据排列顺序为:由左到右,由自变量到因变量。自变量应按增加或减少的顺序排列,最好以整数值等间隔增加。

(6) 原始数据和处理结果列于同一表中时,应在表下列出计算公式,给出计算过程和处理方法,有时也写在表格第一栏。一个完整的数据表应包括表的顺序号、名称、项目、说明及数据来源五项内容。

2. 作图法

作图法就是将实验数据用一定的函数图形表示出来的方法。作图法的优点是既能直观地显示出数据的变化规律及特点,如极大值、极小值、转折点、变化周期和速率等,又便于数据的分析比较,确定经验方程式中的常数,还可以利用图形对数据作进一步处理,如求内插值、外推值、曲线的斜率等。

1) 作图的一般原则

(1) 使用坐标纸作图。一般选择直角坐标纸,有时也选用对数坐标纸和半对数坐标纸,在表达三组分体系相图时,通常采用三角坐标纸。

(2) 在直角坐标中,一般以自变量为横轴,因变量为纵轴,轴旁以“名称/单位”的形式注明变量的名称与单位, 10 的幂次以相乘的形式紧跟名称之后。

(3) 选择适当的坐标比例。一般坐标比例和分度应与实验测量的准确度一致,即图中的最小分度(毫米格)应与仪器的最小分度一致,以便能表示出全部有效数字。坐标纸每小格对应的数值应方便易读,一般采用 1 、 2 或 5 较好。

(4) 横坐标零点不一定选在原点,应充分利用图纸,提高图的准确度,使所作图形匀称地分布于图面。若图形为直线或近似直线,应尽可能使直线与横坐标的夹角接近 45° 。

(5) 将测得数据的各点标注在图上,实验点用铅笔以“ $\times$ ”“ $\square$ ”“ $\star$ ”“ $\triangle$ ”等符号标出(符号的大小表示误差的范围),点的大小应代表测量的精确度。若测量的精确度很高,这些符号应作得小些,反之就大些。若在同一图中作多条曲线或直线,应采用不同的符号予以区别,并且在图中要注明各符号所代表的曲线种类。

(6) 标注实验点后,借助于曲线尺或直尺把各点连成线,绘制的曲线或直线应尽可能贯穿或接近所有的实验点,曲线应光滑均匀,细而清晰。曲线不必强求通过所有各点,实验点应该分布在曲线的两边,在数量上应近似于相等。数据点与曲线间的距离表示测量的误差,曲线与数据点间的距离应尽可能小。使线两边分布的点数以及点离线的距离大致相同。

(7) 曲线作好后,在图的正下方要标明图的序号和名称。

2) 在曲线上作切线的方法

物理化学实验数据处理时,常遇到需要求解曲线的切线斜率问题。作曲线的切线有镜像法和平行线段法两种方法。

(1) 镜像法。取一块平面镜,垂直放在坐标纸上,使镜子的边缘与曲线相交于 P 点。以 P 点为轴旋转平面镜,直到图上曲线与镜像中曲线连成光滑的曲线,过点 P 沿镜面作直线即为该点的法线,再过点 P 作这条法线的垂直线,即为曲线 P 点的切线。如图 1-1 所示。

(2) 平行线法。在选择的曲线上作两条平行线 AB 及 CD , 连接这两条线段的中点 P 、 Q , 交曲线于 O 点, 过 O 点做 AB 与 CD 的平行线 EOF , 即为 O 点的切线, 如图 1-2 所示。
(注: 此法仅适用于对称图形, 如高斯曲线、洛伦兹曲线等。)

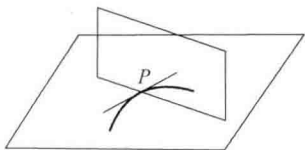


图 1-1 镜像法作切线示意图

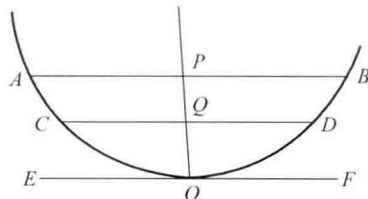


图 1-2 平行线法作切线示意图

手工作图难免产生人为的实验误差, 可以利用有关软件辅助处理物理化学实验数据, 如 Microsoft Excel、Origin、Matlab 等, 可以提高数据处理效率和结果的准确性。

3. 方程式法

方程式法, 就是将实验中各变量的依赖关系用数学方程式或经验方程式的形式表达出来。方程式法的优点是方式简单、关系明确、记录方便; 便于进行理论分析和说明, 可进行精确的微分、积分和内插值等。

1) 建立经验方程式的基本步骤

- (1) 将实验测定的数据加以整理和校正。
- (2) 选出自变量和因变量并绘出曲线。
- (3) 由曲线的形状, 根据解析几何的知识, 判断曲线类型。
- (4) 确定公式的形式, 将曲线的函数关系变换成直线关系, 若不是直线方程, 可将经验公式经变量的代换, 变为直线方程。
- (5) 求出直线的常数建立方程式。
- (6) 若曲线不能变换成直线关系, 可将原函数表示成多项式, 多项式项数的多少以结果能表示的精密度在实验误差范围内为准。

2) 确定直线常数的常用方法

设直线为 $y = mx + b$, 通常求解方程常数 m 和 b 有图解法、计算法两种方法。

(1) 图解法。在直角坐标纸上, 用实验数据作图, 得一直线。将直线延长与 y 轴相交, 在 y 轴上的截距即为 b 。直线的斜率记为 m 。

或者, 在直线上任选远离的两个点 (x_1, y_1) , (x_2, y_2) , 因为它们都在直线上, 必然符合直线方程, 所以有

$$\begin{cases} y_1 = mx_1 + b \\ y_2 = mx_2 + b \end{cases} \quad (1-14)$$

解此联立方程得

$$\begin{cases} m = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \\ b = y_1 - mx_1 \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{cases} m = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \\ b = y_2 - mx_2 \end{cases} \quad (1-15)$$

(2) 计算法。直接由所测数据进行计算求得方程常数的方法。设实验测得 n 组数据: