

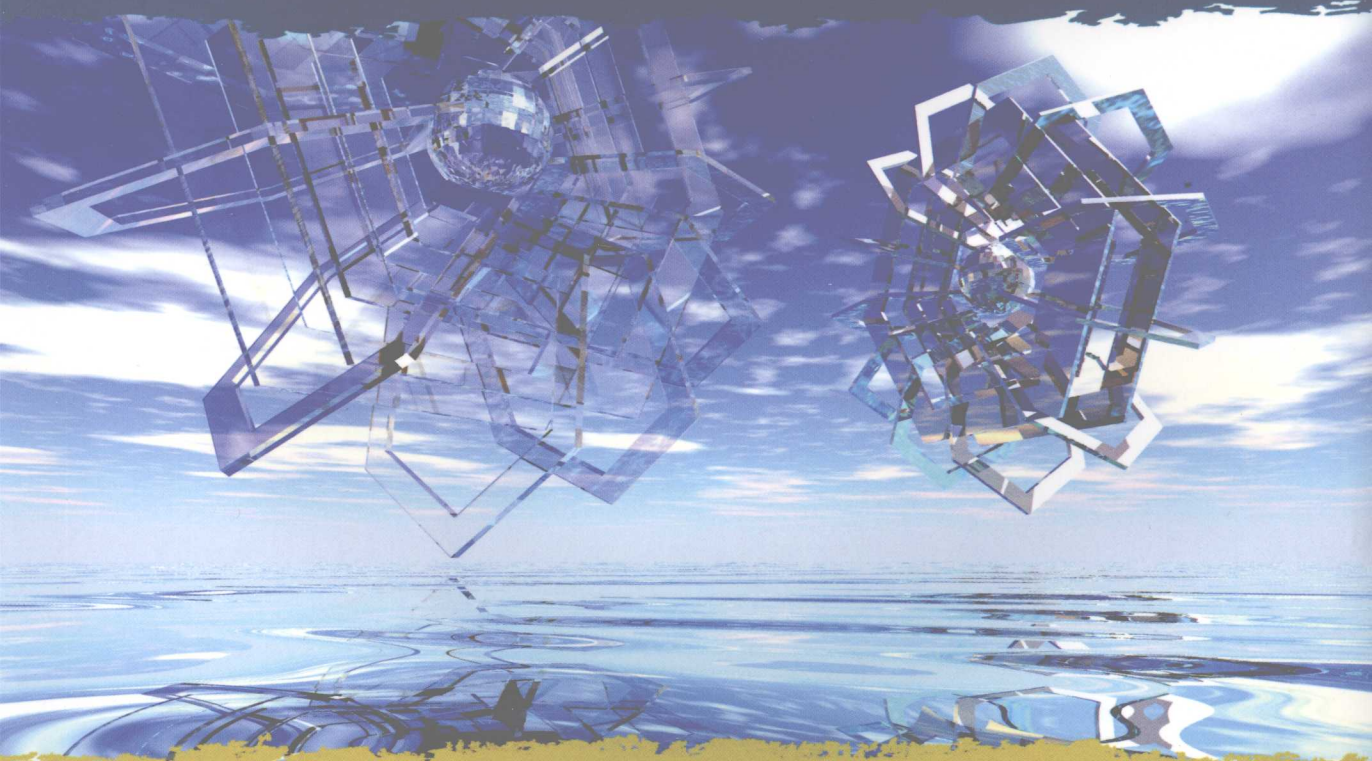


高职高专
化工类课程规划教材

物理化学

(实训篇)

新世纪高职高专教材编审委员会组编
主编 张坤玲 胡海波 主审 杨一平



大连理工大学出版社



高职高专化工类课程规划教材

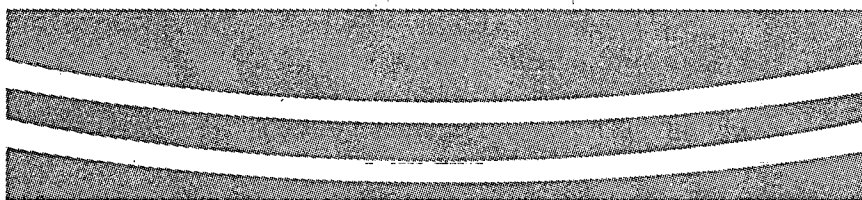
物 理 化 学

(实训篇)

新世纪高职高专教材编审委员会组编

主审 杨一平

主编 张坤玲 胡海波 副主编 王 平 王景芸 赵红霞



WULI HUAXUE

大连理工大学出版社

DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

物理化学. 实训篇 / 张坤玲, 胡海波主编. — 大连: 大连理工大学出版社, 2007. 6
新世纪高职高专化工类课程规划教材
ISBN 978-7-5611-3642-3

I. 物… II. ①张…②胡… III. 物理化学—高等学校: 技术学校—教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 094854 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市软件园路 80 号 邮政编码: 116023

发行: 0411-84708842 邮购: 0411-84703636 传真: 0411-84701466

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 185mm×260mm 印张: 8.5 字数: 182 千字

印数: 1~4000

2007 年 6 月第 1 版

2007 年 6 月第 1 次印刷

责任编辑: 雷春雨

责任校对: 梁 静

封面设计: 季 强

ISBN 978-7-5611-3642-3

定 价: 13.00 元

总序

我们已经进入了一个新的充满机遇与挑战的时代,我们已经跨入了 21 世纪的门槛。

20 世纪与 21 世纪之交的中国,高等教育体制正经历着一场缓慢而深刻的革命,我们正在对传统的普通高等教育的培养目标与社会发展的现实需要不相适应的现状作历史性的反思与变革的尝试。

20 世纪最后的几年里,高等职业教育的迅速崛起,是影响高等教育体制变革的一件大事。在短短的几年时间里,普通中专教育、普通高专教育全面转轨,以高等职业教育为主导的各种形式的培养应用型人才的教育发展到与普通高等教育等量齐观的地步,其来势之迅猛,发人深思。

无论是正在缓慢变革着的普通高等教育,还是迅速推进着的培养应用型人才的高职教育,都向我们提出了一个同样的严肃问题:中国的高等教育为谁服务,是为教育发展自身,还是为包括教育在内的大千社会?答案肯定而且惟一,那就是教育也置身其中的现实社会。

由此又引发出高等教育的目的问题。既然教育必须服务于社会,它就必须按照不同领域的社会需要来完成自己的教育过程。换言之,教育资源必须按照社会划分的各个专业(行业)领域(岗位群)的需要实施配置,这就是我们长期以来明乎其理而疏于力行的学以致用问题,这就是我们长期以来未能给予足够关注的教育目的问题。

如所周知,整个社会由其发展所需要的不同部门构成,包括公共管理部门如国家机构、基础建设部门如教育研究机构和各种实业部门如工业部门、商业部门,等等。每一个部门又可作更为具体的划分,直至同它所需要的各种专门人才相对应。教育如果不能按照实际需要完成各种专门人才培养的目标,就不能很好地完成社会分工所赋予它的使命,而教育作为社会分工的一种独立存在就应受到质疑(在市场经济条件下尤其如此)。可以断言,按照社会的各种不同需要培养各种直接有用人才,是教育体制变革的终极目的。

随着教育体制变革的进一步深入,高等院校的设置是否会同社会对人才类型的不同需要一一对应,我们姑且不论。但高等教育走应用型人才培养的道路和走研究型(也是一种特殊应用)人才培养的道路,学生们根据自己的偏好各取所需,始终是一个理性运行的社会状态下高等教育正常发展的途径。

高等职业教育的崛起,既是高等教育体制变革的结果,也是高等教育体制变革的一个阶段性表征。它的进一步发展,必将极大地推进中国教育体制变革的进程。作为一种应用型人才培养的教育,它从专科层次起步,进而应用本科教育、应用硕士教育、应用博士教育……当应用型人才培养的渠道贯通之时,也许就是我们迎接中国教育体制变革的成功之日。从这一意义上说,高等职业教育的崛起,正是在为必然会取得最后成功的教育体制变革奠基。

高等职业教育还刚刚开始自己发展道路的探索过程,它要全面达到应用型人才培养的正常理性发展状态,直至可以和现存的(同时也正处在变革分化过程中的)研究型人才培养的教育并驾齐驱,还需要假以时日;还需要政府教育主管部门的大力推进,需要人才需求市场的进一步完善发育,尤其需要高职教学单位及其直接相关部门肯于做长期的坚忍不拔的努力。新世纪高职高专教材编审委员会就是由全国100余所高职高专院校和出版单位组成的旨在以推动高职高专教材建设来推进高等职业教育这一变革过程的联盟共同体。

在宏观层面上,这个联盟始终会以推动高职高专教材的特色建设为己任,始终会从高职高专教学单位实际教学需要出发,以其对高职教育发展的前瞻性的总体把握,以其纵览全国高职高专教材市场需求的广阔视野,以其创新的理念与创新的运作模式,通过不断深化的教材建设过程,总结高职高专教学成果,探索高职高专教材建设规律。

在微观层面上,我们将充分依托众多高职高专院校联盟的互补优势和丰裕的人才资源优势,从每一个专业领域、每一种教材入手,突破传统的片面追求理论体系严整性的意识限制,努力凸现高职教育职业能力培养的本质特征,在不断构建特色教材建设体系的过程中,逐步形成自己的品牌优势。

新世纪高职高专教材编审委员会在推进高职高专教材建设事业的过程中,始终得到了各级教育主管部门以及各相关院校相关部门的热忱支持和积极参与,对此我们谨致深深谢意,也希望一切关注、参与高职教育发展的同道朋友,在共同推动高职教育发展、进而推动高等教育体制变革的进程中,和我们携手并肩,共同担负起这一具有开拓性挑战意义的历史重任。

新世纪高职高专教材编审委员会

2001年8月18日

前 言

《物理化学(实训篇)》是新世纪高职高专教材编审委员会组编的化工类课程规划教材之一,它与《物理化学(理论篇)》是配套教材。

物理化学实验是化学实验学科的一个重要分支,它是借助于物理学的原理和方法及数学运算工具来研究和探讨物质系统的物理化学性质和化学反应规律的一门科学。本教材内容包括物理化学实验基础知识、实验内容、实验仪器及使用技术、附录四部分。物理化学实验基础知识中讲述了物理化学实验的目的、要求、实验中的误差与数据处理、实验室安全知识等;实验内容包括化学热力学、化学动力学、电化学、界面现象与胶体化学实验共 21 个;实验仪器及使用技术中介绍了温度的测量与控制、气体压力与流量测量、热分析测量、电学和光学测量所涉及的典型仪器的构造、原理及使用方法;附录中给出了物理化学实验常用数据。本教材具有如下特点:

1. 准确把握高职高专培养目标,突出高职高专教育特色,着眼于对学生基本操作和技能的训练,致力于培养和提高学生各种能力,结构紧凑,内容详实,通俗易懂,简明实用。

2. 选取以培养训练学生实验技能技巧,加深学生对基本理论和基本概念理解为目的典型实验。每一实验包括实验目的、实验原理、仪器和药品、实验步骤、关键操作及注意事项、数据记录与处理、思考题等项目。其中关键操作及注意事项在一定程度上可以帮助学生避免实验的失败和仪器的损坏;思考题则可以拓宽学生思路,培养学生能力,提高实验技术。在一些实验中还同时介绍了几种不同的实验方法、实验体系和仪器装置,既有利于扩大学生的知识面,又给教师选定实验题目留有充分的余地。

4 / 物理化学(实训篇) □

3. 对物理化学实验中常用的测量方法、原理与技术集中进行了阐述,使之既与物理化学理论教材保持了密切联系,又自成系统,具有相对独立性。书中注意到物理化学学科迅速发展和实验仪器不断更新的形势,既融入了近几年出现的物理化学新仪器和新设备,又考虑到高职院校物理化学教学仪器现状和各专业对实验内容的不同要求。

本教材由石家庄职业技术学院张坤玲、大庆职业学院胡海波任主编,齐齐哈尔大学应用技术学院王平、辽宁石油化工大学职业技术学院王景芸、吉林工业职业技术学院赵红霞任副主编,石家庄职业技术学院陈玉峰、齐齐哈尔大学应用技术学院王丽华参与了本教材的编写。具体分工如下:张坤玲(第1章、实验十一、实验十七),陈玉峰(实验一、实验八、温度的测量与控制仪器、附录),胡海波(实验三、实验五、实验七、实验二十一、气体压力与流量的测量仪器),赵红霞(实验四、实验六、实验九、实验十、光学测量仪器),王景芸(实验二、实验十三、实验十四、实验十五、氧弹式量热计、电学测量仪器),王平、王丽华(实验十二、实验十六、实验十八、实验十九、实验二十、温度的测量与控制仪器、电学测量仪器)。张坤玲、胡海波负责全书的体系结构及统稿、定稿。辽宁石化职业技术学院杨一平老师审阅了全部书稿并提出了很多宝贵的意见,在此谨致谢忱。

尽管我们在探索本教材特色建设的突破方面做了许多努力,但由于编写时间仓促以及编者水平所限,难免存在错误和不当之处,恳请各相关高职高专院校在使用本教材的过程中给予关注,并将改进意见及时反馈给我们,以便在下次修订时完善。

所有意见和建议请发往:gzjckfb@163.com

联系电话:0411-84707492 0411-84706104

编 者
2007年6月



第 1 章 物理化学实验基础知识	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与数据处理	3
1.3 物理化学实验室安全知识	15
第 2 章 实验内容	17
实验一 恒温槽的组装及性能测试	17
实验二 燃烧焓的测定	19
实验三 溶解热的测定	22
实验四 中和热的测定	25
实验五 液体饱和蒸气压的测定	27
实验六 完全互溶双液系气-液平衡相图的绘制	30
实验七 二组分固-液平衡相图的绘制	33
实验八 凝固点降低法测定溶质的摩尔质量	36
实验九 氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	39
实验十 甲基红电离平衡常数的测定	42
实验十一 电导法测定弱电解质的电离常数	45
实验十二 电导法测定难溶盐溶解度	48
实验十三 电动势法测定难溶盐的溶度积	50
实验十四 原电池电动势的测定及应用	53
实验十五 溶液 pH 值的测定	55
实验十六 蔗糖水解反应速率常数的测定	59
实验十七 过氧化氢催化分解反应速率系数的测定	62
实验十八 乙酸乙酯皂化反应速率系数的测定	66
实验十九 溶液表面张力的测定	69
实验二十 固体的吸附作用及比表面积的测定	73
实验二十一 溶胶和乳状液的制备与性质	79
第 3 章 实验仪器及使用技术	83
3.1 温度的测量与控制仪器	83
3.2 气体压力与流量测量仪器	92
3.3 氧弹式量热计	101
3.4 电学测量仪器	102
3.5 光学测量仪器	110

附录	117
附录 1 KCl 溶液的电导率	117
附录 2 无限稀释离子的摩尔电导率和温度系数	118
附录 3 298.15 K 标准电极电势及其温度系数	118
附录 4 常用参比电极的电势与温度系数	118
附录 5 不同温度下水的饱和蒸气压	119
附录 6 水在不同温度下的折射率、黏度和介电常数	120
附录 7 不同温度下水的密度	120
附录 8 不同温度下水的表面张力	121
附录 9 甘汞电极的电极电势与温度的关系	121
附录 10 几种溶剂的凝固点下降常数	121
附录 11 25 °C 下 HCl 水溶液的摩尔电导率和电导率与浓度的关系	121
附录 12 铂铑-铂热电偶(分度号 LB-3)热电势与温度换算表	122
附录 13 镍铬-镍硅热电偶(分度号 EU-2)热电势与温度换算表	123
附录 14 铂铑-铂热电偶(分度号 LL-2)热电势与温度换算表	123
附录 15 常见标准缓冲溶液的 pH 值	124
物理化学实验报告参考格式	125
参考文献	126

第 1 章

物理化学实验基础知识

物理化学实验是化学实验课程的一个重要分支,是研究物质的物理性质与其化学反应之间关系的一门实验科学。它以测量系统的物理量为基本内容,综合了化学领域中各分支所需的基本实验工具和研究方法,通过对所得实验数据进行科学的处理或关联,分析并寻求被研究变量的规律,从而深入化学现象的本质,揭示化学反应的规律。

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

1. 验证理论课中学到的基本理论,巩固和加深对相关理论和概念的理解,提高灵活运用物理化学理论知识的能力。
2. 掌握物理化学实验的基本方法、基本技能和常用仪器的构造、原理及使用方法,了解近代大型仪器的性能及其在物理化学中的应用,培养学生的动手能力。
3. 通过对实验条件的选择,实验现象的观察,实验数据的测量、记录和处理,实验结果的归纳和分析等,培养学生的综合实验技能。
4. 通过物理化学实验课培养学生勤奋刻苦的学习精神,严肃认真的科学态度,严格细致的工作作风和勤俭节约的优良品德。

1.1.2 物理化学实验的要求

1. 实验前预习

学生在进入实验室之前必须预习实验内容及相关基础知识和实验技术。要明确本次实验的目的要求、选择的实验方法和仪器药品、需控制的实验条件及控制方法、要测定的物理量及测定方法、最终求算的物理量及求算方法等,并在此基础上写出预习报告。预习报告应包括:实验目的、实验所依据的基本原理和实验技术、实验操作步骤、实验注意事项、原始数据记录表及预习中产生的疑难问题等。指导教师要检查学生的预习情况,对学

生进行必要的提问并解答疑难问题,学生达到预习要求后方可进入实验室。

2. 实验操作

(1)学生进入实验室后首先要检查仪器和试剂是否符合实验要求,并做好实验前的各种准备工作。然后按照实验要求安装调试实验设备,对照仪器进一步预习,并记录好实验条件。

(2)具体操作时,仪器的使用要严格按照操作规程进行,不可盲动;对于实验操作步骤,通过预习应心中有数,严禁看一眼书,动一动手的“抓中药”式的操作。若对实验步骤有更改意见,必须与指导教师讨论,经指导教师同意后后方可实行。

(3)实验过程中,要仔细观察实验现象,详细记录原始数据,严格控制实验条件。发现异常现象要仔细查明原因,或请指导教师帮助分析处理。实验结果必须经指导教师检查,数据不合格的要及时返工重做,直至获得满意结果。整个实验过程要有严谨的科学态度,做到条理清楚、一丝不苟。实验原始数据记录建议采用表格形式,不能随意“修正”、涂抹原始数据。

(4)公用仪器及试剂瓶不要随便改变其原有摆放位置,用毕要立即放回原处。实验时只能使用本组的仪器药品,不得擅自用其他组或实验室闲置的仪器药品。

(5)实验完毕,应将实验数据交指导教师审查,合格后,方可拆卸实验装置,否则需要重做或补做。然后整理实验台面,洗净并核对仪器,若有损坏应自觉登记,并按规定赔偿。最后关闭水、电、气,经指导教师同意后才能离开实验室。

3. 实验报告

书写实验报告是物理化学实验教学的一个重要环节,它可以使学生在实验数据的处理和对问题的分析、归纳等方面得到全面的训练和提高。一份好的实验报告,应该目的明确,原理清楚,字迹工整,文字通顺,条理分明,作图合理,讨论深入,原始数据测量准确,数据处理及结论正确合理。处理实验数据应独立完成,不得抄袭。

实验报告内容包括:

(1)实验名称、日期、实验条件、实验者及同组人姓名。

(2)实验目的。

(3)实验原理(包括必要的公式)。

(4)实验仪器及装置示意图,标明仪器型号与精度。

(5)实验试剂(包括试剂名称、级别、溶液浓度等)。

(6)实验操作步骤。若实验步骤与实验教材相同,可写出步骤摘要,否则要写出具体操作步骤。

(7)数据处理。写清楚数据处理的原理、方法、步骤及单位,仔细进行计算,正确表达数据结果。数据处理应有原始数据记录表和计算结果表示表(有时二者可合二为一)。需要计算的数据必须列出算式,对于多组数据,可列出其中一组数据算式。作图时需用坐标纸,并标明坐标及图名。实验报告的数据处理中除包括表格、作图和计算外,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 $\times\times$ 图”等。

(8)实验讨论。对实验的讨论应包括实验现象解释、实验结果分析、实验的心得体会和对实验的改进建议等。实验讨论是实验报告的重要部分,也是锻炼学生分析问题能力

的重要环节。

(9) 实验要求回答的思考题。

学生在写实验报告时,应把重点放在数据处理和对实验结果的分析讨论上,这部分内容最能调动学生的主观能动性和发掘他们的学习潜力,同时也最能反映学生思考与创造的能力。

1.2 物理化学实验中的误差与数据处理

物理化学实验所获得的数据按其来源可分为直接测量值和间接测量值,前者是通过实验所用的仪器直接测得的,后者是通过一定的公式从直接测量值计算而得的。在测量时,由于所用仪器、实验方法、条件控制和实验者观察的局限性,所测得的实验数据实际上是带有随机误差的近似值,需要对其进行科学的处理。一方面要估计所得数据的可靠程度并给予合理的解释,另一方面还要将所得数据进行整理、归纳,以一定的方式表示各数值之间的关系。由此可见,只有对误差产生的原因及其规律进行研究,才能在合理的人力物力支出条件下,获得可靠的实验结果。而通过实验数据的列表、作图,建立数学关系式等处理步骤,则可使实验结果变为有参考价值的资料。

1.2.1 测定结果的误差和偏差

1. 误差与准确度

在实践中,我们直接测定一个物理量时,由于测量技术和人们观察能力的局限,测量值与真实值有一定差距。通常用准确度表示实验结果与真实值接近的程度。误差是指测定结果与真实值之间的差值。误差越小,分析结果的准确度越高。误差的大小可用绝对误差和相对误差表示。

绝对误差(E)表示测定值(x)与真实值(x_T)的差值: $E = x - x_T$

相对误差是绝对误差在真实值中所占的百分率:

$$E_r = \frac{x - x_T}{x_T} \times 100\% = \frac{E}{x_T} \times 100\%$$

例如,称得某样品 A 的质量为 1.7308 g,而该样品的真实质量为 1.7307 g,则

$$E(A) = 1.7308 - 1.7307 = 0.0001 \text{ g}$$

若称得样品 B 的质量为 0.1732 g,其真实质量为 0.1731 g,则

$$E(B) = 0.1732 - 0.1731 = 0.0001 \text{ g}$$

其相对误差分别为

$$E_r(A) = \frac{0.0001}{1.7307} \times 100\% = 0.006\%$$

$$E_r(B) = \frac{0.0001}{0.1731} \times 100\% = 0.06\%$$

可见,在绝对误差相同的情况下,被测定的量较大时,相对误差较小,测定的准确度

较高。

2. 偏差和精密度

实际上,客观存在的真实值不可能精确地测得,只能在最佳条件下,在有限测量中求得近似真实值的算术平均值($\bar{x}$)。测量值与平均值之差称为偏差。偏差也有绝对偏差和相对偏差之分,测定结果与平均值之差称为绝对偏差,绝对偏差在平均值中所占的百分率称为相对偏差。通常用精密度表示平行测定结果相互接近的程度。精密度是保证准确度的先决条件,只有精密度高、准确度也高的测定数据才是可信的。

1.2.2 误差的分类、产生原因及其减免方法

1. 系统误差

系统误差是指在一定条件下,由于某些固定的原因所引起的误差,可由实验方法本身不够完善或有缺陷、所用仪器本身不够精确、实验时所用的试剂不纯、实验者操作原因、计算方式的近似性等引起。系统误差对实验结果的影响比较固定,使测定结果系统地偏高或偏低,当重复测定时,它会重复出现,其大小也有一定规律。系统误差可以采用对照实验、空白实验、校准仪器、实验者操作偏向的改正等方法加以校正。采用不同的仪器和方法测同一物理量,比较结果,可以识别是否存在系统误差。由于产生系统误差的原因可以找到,并能够设法测定和校正,从而消除其影响,所以系统误差又称为可测误差。

2. 偶然误差

偶然误差是指测定值因各种因素的随机变动而引起的误差,又叫做随机误差。例如,测量时环境温度、湿度和气压的微小波动,仪器性能的微小变化等,都将使测定结果在一定范围内波动,从而造成误差。偶然误差无法测量,也不可能校正,所以又称为不可测误差。偶然误差难以察觉,也难以控制,是不可避免的。偶然误差的数据时大、时小,可正、可负。但是在消除系统误差后,在同样条件下进行多次测定,则可发现偶然误差的分布符合正态分布规律,可用图 1-1 所示的误差分布曲线来表示,图中横坐标表示偶然误差,纵坐标代表偶然误差出现的几率。

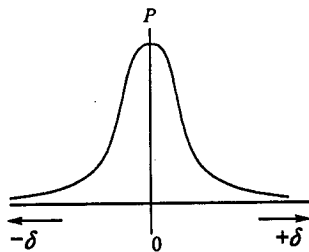


图 1-1 偶然误差正态分布曲线

偶然误差的分布特点:

- (1) 绝对值相等的正误差和负误差出现的概率相同。
- (2) 偶然误差的绝对值局限在某一限度内,且绝对值越小的偶然误差出现的几率越大。
- (3) 当测量次数无限增多时,偶然误差的算术平均值趋于零。

3. 过失误差

过失误差是由于在实验中犯了不应有的错误所引起的。例如,加错试剂、试液溅失、操作不正确、读数或记录数据错误、计算错误等,只要我们加强责任感,在实验中一丝不苟,严格遵守操作规程,过失是完全可以避免的。若出现很大的误差,经分析确定是由过失引起的,则在计算平均值时应舍弃。

1.2.3 误差的表示方法

除了上述绝对误(偏)差和相对误(偏)差外,在物理化学实验中还常用下面两种方法表示误差。

1. 平均偏差

若测量次数为 n , 每次测量值为 x_i , 测量数据的平均值为 $\bar{x}$, 则对于有限次的测量, 每次测量值的绝对偏差为

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

绝对偏差绝对值之和的平均值, 称为平均偏差, 用符号 $\bar{d}$ 表示。

$$\bar{d} = \frac{\sum |d_i|}{n} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}$$

则测量结果的相对平均偏差为 $\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$

2. 标准偏差

标准偏差又称均方根偏差。当测定次数趋于无穷大时, 标准偏差 σ 的表达式为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}}$$

式中, μ 为总体平均值, 在校正系统误差的情况下 μ 即为真实值。

当测量次数不多时, 实验标准偏差 s 可按下式计算:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

相对标准偏差也称为变异系数(CV), 其计算式为

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

用标准偏差表示精密度比用平均偏差好, 因为单次测量的偏差平方后, 较大的偏差便更显著地反映出来, 从而更能说明所测数据的分散程度。例如: A、B 二人对同一系统的压力进行测定, 所得结果如下:

p / kPa	1	2	3	4	5
A	190	190	200	210	210
B	180	200	200	200	220

分析测定结果, 可得

	测定结果平均值 $\bar{p} / \text{kPa}$	平均偏差	标准偏差
A	200	8	10
B	200	8	14

由此可知, 平均偏差不能正确反映测量的精密度。由上述标准偏差值可以看出 A 的

测量精密度高于 B。

1.2.4 实验数据的整理与可疑数值的取舍

1. 可疑数值的取舍

在实际工作中,常常会遇到一组平行测定中有个别数据远离其他数据,我们将这种明显偏离平均值的测定值称为离群值或可疑值。对于可疑值,如果查明确实是由于过失引起的,就应舍弃,当无法查明原因时,就必须进行统计检验,以决定取舍。下面介绍一种确定可疑数值取舍的方法——Q 值检验法。

Q 值检验法适用于 3 ~ 10 次平行测定,其步骤为:

- (1) 将测得数据按递增的顺序排列 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 。
- (2) 确定检验端,首先算出两端相邻值差 $x_2 - x_1$ 及 $x_n - x_{n-1}$,然后比较两个差值的大小,差值大的一端先检验。
- (3) 计算舍弃商 Q。

$$Q = \frac{|x_{\text{可疑}} - x_{\text{相邻}}|}{x_{\text{最大}} - x_{\text{最小}}}$$

- (4) 根据测定次数和指定的置信度(如 90%)查 Q 值表(见表 1-1)可得相应的 $Q_{0.90}$ 值。

(5) 将 Q 与 $Q_{0.90}$ 相比, $Q > Q_{0.90}$,则此可疑值应弃去,否则应予保留。

- (6) 舍弃一个可疑值后,应对其余数据继续进行 Q 值检验,直至无可疑值为止。

表 1-1 Q 值表(置信度 90% 和 95%)

测定次数	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{0.90}$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
$Q_{0.95}$	0.98	0.85	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51	0.48

例如,实验测得一组数据

25.09 24.95 24.98 25.03 24.78 25.11 25.04

其中 24.78 和 25.11 两个数据较可疑,按 Q 值检验法确定是否应舍弃。

$$Q = \frac{25.11 - 25.09}{25.11 - 24.78} = \frac{0.02}{0.33} = 0.06$$

$$Q = \frac{24.95 - 24.78}{25.11 - 24.78} = \frac{0.17}{0.33} = 0.52$$

将计算所得值与表 1-1 中的 Q 值比较,0.06 小于 7 次测量时的 Q 值(0.51 或 0.59),故 25.11 这个数据应予保留;而后者介于 $Q_{0.90}$ 与 $Q_{0.95}$ 之间,这意味着,若测量结果的置信度达到 95%,则 24.78 这个数据也应保留,若置信度达到 90% 则可舍弃该数据。

2. 有效数字

表示测量结果的数据,不仅反映出所测量数值的大小,还反映出测量的准确程度。当我们记录测量的数据时,所记数字的位数应与仪器的精密度相符合,数字的最后一位为仪器最小刻度内的估计值,称为可疑值,其他几位为准确值,这样一个数字称为有效数字,它

的位数不能随意增减。

(1) 有效数字的位数

有效数字是指实际能测量到的数字,在记录一个测量所得数据时,只有最后一位是不确定数字,通常认为有效数字中末位数字的绝对值误差是1个单位。例如,使用 $1/10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 刻度的温度计测量某系统温度,读数为 $20.56\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。前三位由温度计刻度直接读得,最后一位数“6”则是在 $20.5\sim 20.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 刻度中间估计得出的,是可疑数字。这四位都是有效数字。有效数字位数为4。

①误差(绝对误差和相对误差)一般只有一位有效数字,至多不超过两位。

②任一物理量数据,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,用普通量筒量取液体的体积,量筒的最小刻度为 0.1 mL , 26.55 ± 0.01 正确; 26.5 ± 0.1 缩小了结果的准确度; 26.550 ± 0.001 夸大了结果的准确度。

③有效数字的位数越多,数值的精确程度越大,相对误差越小。如 $(26.55\pm 0.01)\text{ mL}$,四位有效数字,相对误差 0.04% , $(26.550\pm 0.001)\text{ mL}$,五位有效数字,相对误差 0.004% 。

④数字“0”在数据中具有双重意义,当其作为普通数字使用时为有效数字,当其仅起定位作用时就不能算有效数字。例如:

	5.02	50.2	0.502	0.0502	0.5020
有效数字位数	三位	三位	三位	三位	四位

由此可知,“0”在数字的前面,仅起定位作用,不包括在有效数字的位数中;“0”在数字的中间或末端,则表示一定的数值,应包括在有效数字的位数中。

⑤在记录比较大或比较小的数据时,为了表达清楚有效数字的位数,一般用科学记数法记录数字。例如:

	2600	2.600×10^3	2.60×10^3	2.6×10^3
有效数字位数	含糊不清	四位	三位	二位

注意:数字 2.600 在计算器上只能显示出数字 2.6 ,在记录该数据时应补写上“有效0”才能正确反映测试精度。

⑥改变单位有效数字的位数并不改变。例如 24.3 kg 若以 g 为单位,则应记为 $2.43\times 10^4\text{ g}$,不能记为 24300 g 。

⑦对数的有效数字位数只记小数点后的数字位数,即与真数的有效数字位数相等。例如, $[\text{H}^+]=5.6\times 10^{-13}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=12.25$,二者都是两位有效数字。

⑧计算中表示数目的数字,例如测定次数、倍数等是非测量数字,没有可疑数字,视为足够有效;对于如 π 、 e 、 $\sqrt{2}$ 、 $1/\sqrt{2}$ 及有关常数的位数可以视为无限制。

(2) 有效数字的运算规则

①加减运算时,各数值小数点后面所取的位数与其中最少者相同。例如

$$23.34+5.821+0.019=23.34+5.82+0.02=29.18$$

②乘除运算时,所得的积或商的有效数字与各数值中有效数字位数最少者相等。
例如

$$\frac{1.436 \times 0.0206}{85} = \frac{1.44 \times 0.0206}{85} = 3.49 \times 10^{-4}$$

③若第一位的数值等于或大于8,则有效数字的位数可多算一位。如9.46虽然只有三位,但是运算时可以看做四位有效数字。

④运算中舍弃过多不定数字时,应用“四舍六入五留双”的数字修约规则,以避免出现误差的单向性。并且,在确定修约位数后,应一次修约获得结果,不得多次连续修约。对于负值修约时,应先将其绝对值进行修约,然后在修约值前面加上负号。例如有下列两个值:9.435、4.685,修约为三位数后数值分别为9.44与4.68。

⑤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数值位数较以上规则多一位,以避免由于多次修约引起误差的积累,但最后结果仍只保留其应有的位数。

⑥计算平均值时,若为四个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。

1.2.5 误差分析

在物理化学实验中,绝大多数是要对几个物理量进行测定,然后按照一定的函数关系加以运算才能得到所需的实验结果。例如,由实验测得 m 、 p 、 V 、 T 值,通过 $M = \frac{mRT}{pV}$ 可计算出某气体的摩尔质量 M ,则 M 是各直接测量量 m 、 p 、 V 、 T 的函数,称为间接测量量。显然,间接测量量的误差是由各直接测量值的误差大小决定的。

设有函数 $u = f(x, y, z, \dots)$,其中 $x, y, z, \dots$ 为直接测量值,其绝对误差分别为 $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \dots$,则 u 的绝对误差为 Δu ,对 u 取全微分,得

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z,\dots} dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x,z,\dots} dy + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x,y,\dots} dz + \dots$$

由于 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ 的值都很小,可以用其代替上式中的 dx, dy, dz 。并且在估计函数 u 的最大误差时,取各测量值误差的绝对值之和(即误差的累计),因此函数 u 的绝对误差为

$$\Delta u = \left| \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z,\dots} \Delta x \right| + \left| \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x,z,\dots} \Delta y \right| + \left| \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x,y,\dots} \Delta z \right| + \dots$$

相对误差为

$$\frac{du}{u} = \frac{1}{f(x, y, z, \dots)} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z,\dots} dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x,z,\dots} dy + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x,y,\dots} dz + \dots \right]$$

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{1}{f(x, y, z, \dots)} \left[\left| \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z,\dots} \Delta x \right| + \left| \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x,z,\dots} \Delta y \right| + \left| \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x,y,\dots} \Delta z \right| + \dots \right]$$

此式即为求各种形式函数相对误差的普通式。

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{du}{u} = d \ln u = d \ln f(x, y, z, \dots)$$

由此可见,欲求任一函数的相对误差,也可先取其函数的自然对数,然后再微分之,这种方法较为方便。表1-2列出了一些简单函数的绝对误差和相对误差的计算公式。