高等学校教材

物理化学

吉林工业大学　吴长春　郝德庆　编

机械工业出版社

本书为高等工科院校金属材料与热处理、铸造、焊接等专业物理化学课程的教材。

本书共分七章：热力学第一定律、热力学第二定律、溶液及相平衡、化学平衡、表面现象、电化学和化学动力学。各章后附有小结、思考题、习题及解答。

本书特点是：描述物理化学现象和规律的有关量，其名称、符号以及量方程，均采用国家标准规定的表达形式；本书涉及的计量单位，全部采用我国法定计量单位。本书在基础理论阐述方面，贯彻启发式教学方法，注重学生智能的训练和培养；在内容选取方面，结合我国建设需要及学生实际，在注意教材内容的更新和适当反映专业特点的同时，保证了物理化学本身的科学性、系统性和一定的完整性，为学生学习后续课程打下必要的物理化学基础。本书也可供有关专业工程技术人员参考。

物　理　化　学

吉林工业大学

吴长春　郝德庆　编

*

责任编辑：彭乐群、张蔼玲

版式设计：罗文莉

责任校对：李广孚

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南里一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787\times1092\ ^1/_{16}$·印张 $18^3/_4$·字数 454 千字

1988年 6 月北京第一版·1988年 6 月北京第一次印刷

印数 0,001—5,400·定价：3.15 元

*

ISBN 7-111-00231-8/O·3(课)

编 者 的 话

本实验教材是根据中央广播电视大学的“物理化学实验大纲”编写的。在本书的编写过程中，既着眼有利于培养学生的基本综合实验能力，理论联系实际能力及独立工作能力，同时又考虑到各地电视大学实验条件的差异，以及电大学生的学习特点，所以在实验内容的编排上和数量上都是从方便学生自学出发的。本实验教材共选编了 12 个物理化学实验，实验 1～6 属热力学，实验 7、8 是电化学，实验 9、10 为反应动力学，实验 11、12 则是表面与胶体化学。除大纲规定必做实验外，各地电大还可根据各自情况再选做若干个实验，以达到大纲要求。绪论的内容亦是物理化学实验内容的不可缺部分，建议用一定时间进行实验技术课的讲授，这样对学生能力的培养是有益的。

本教材采用国际单位制(SI)，但因个别学科与数据还未完全实行国际单位制，故本书未能做到完全统一，有关换算问题请查阅有关书刊。

本书由肖衍繁担任主编。参加本书编写工作的有谭逸玲(编写实验1、2、3、5、6、10)、卢光惠(编写实验 4、9、12)、肖衍繁(编写绪论、实验 11)、程发(编写实验 7、8)。

全书由天津大学鲍祁同志审核，在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限，加以时间仓促，书中错误和不妥之处在所难免，恳切希望读者给予批评、指正。

编写中主要参考书有:

(1) 复旦大学等校编《物理化学实验》 1981 年

(2) 成都科技大学编《物理化学实验》 1978 年

(3) 天津大学编《物理化学实验》 1984 年

(4) 千原秀昭编《物理化学实验法》第二版 1980 年

(5) H·D. Crockford 等编“Laboratory Manual of Physical Chemistry”1975 年

(6) 天津大学编《物理化学》(第二版)

编 者

1987 年 1 月

目　录

第一部分　绪　论

第二部分　物理化学实验

第三部分　附　录

第一部分　绪　　论

一、物理化学实验的任务与要求

（一）物理化学实验的任务

物理化学实验是在无机化学、有机化学、分析化学及普通物理等实验课程的基础上，运用物理化学的理论知识，进行物系综合性质测定的承上启下的基础实验课。其特点是实验中常用多种物理测量仪器，并利用物理方法来研究化学系统的变化规律。物理化学实验的任务是培养学生在物化领域的基本综合的实验能力、科学思维及严肃的科学态度，为后继的专业实验与科学研究建立必要的基础。例如，通过物理化学实验，使学生掌握物理化学实验的基本原理与方法、常用仪器设备的操作和使用，学会观测实验现象、分析实验结果以及正确记录数据和处理数据，培养书写比较规范、完整的实验报告的能力，以达到巩固和加深对物理化学理论和概念的理解，培养学生独立工作能力与实事求是的、严肃认真的科学精神。

（二）物理化学实验的要求

1. 实验前的准备

实验前学生应做到认真、仔细阅读实验教材，明确所做实验的目的要求，了解与实验有关的物理化学理论，实验测量所依据的基本原理，实验用的仪器性能和操作规程。基本弄清实验步骤与操作，知道实验所测取的是什么数据及数据应如何处理。在此基础上写出预习报告。预习报告应包括实验目的、简明的实验原理、操作要点和记录数据的表格。实验开始时，指导教师应检查学生是否写出预习报告，无报告者不准进行实验。

2. 实验的进行

在学生动手进行实验之前，指导教师应对学生进行考查，对考查不合格者，教师要酌情处理，直至取消其参加本次实验。然后让学生检查实验装置和试剂是否符合实验要求。实验准备完好后，方可进行实验。实验过程中，要求操作要正确，观察现象要仔细，测取数据要认真，记录要准确、完整，还要开动脑筋，善于发现和解决实验中出现的问题。实验结束后，须将原始记录交指导教师检查并鉴名。

3. 实验报告

写出合乎规范的实验报告，对培养学生的综合训练具有十分重要的意义。实验报告的内容包括：实验目的、简明原理（包括必要的计算公式）、仪器和药品、扼要的实验操作与步骤、数据记录与处理、实验结果讨论等。其格式可参考本教材的末页。下次实验前，必须交上次实验报告，不交者不能进行实验。

（三）实验注意事项

1. 实验前，要按实验要求核对仪器和药品。如有破损或不足时，应向指导教师报告，及时补充和更换。

2. 未经指导教师考查，不得擅自操作仪器，以免损坏设备。

3. 对连接电路的实验，在学生连接电路后，要经过教师检查，认为合格后才能接通电源。

4. 为避免造成仪器的损坏，必须严格按操作规程使用仪器，不得随意改变操作方法。

5. 实验时，只许使用本组的仪器。如出现故障，须向教师提出，不许擅自动用他组的仪器而影响他人实验。

6. 实验时，应按实验需用量使用药品等，不得随意浪费。

7. 实验时，除实验装置及必要的用具与书籍外，其余物品一律不许放置在实验桌上。

8. 实验自始至终要保持环境清洁、整齐。实验结束后，应将玻璃仪器清洗干净放回原处，将实验工作台收拾整洁，并须安排值日生打扫实验室。

9. 实验结束后，应将实验用的水门关闭，切断电源。

二、物理化学实验的误差分析

(一) 误差的基本定义

1. 绝对误差与相对误差

任何一种测量中，不管所用的仪器多么精密，操作时多么小心，测量环境的考虑如何周到，但测量的结果总不能完全一致，常有一定的误差。

何谓误差？对一个物理量测量后，测量值与该物理量真(实)值之差，称为此测量值的误差。如测量值用 x_i 表示，而真值用 x 表示，则测量值 x_i 的误差 Δx 应为

$$\Delta x = |x_i - x| \tag{1}$$

为区别于其他误差，Δx 称为绝对误差。如某量的真值为 172，而其测量值为175，则其绝对误差为 $\Delta x = |175-172| = 3$。

绝对误差虽然重要，但仅用它有时还不能说明测定的准确程度。假设测量 A、B 两物体的长度，A 的长度测量值为 100 m，B 的长度测量值为 10m，但它们的绝对误差都是 1 m。显而易见，前者的测量要远较后者准确。为了判断测量的准确度，需将绝对误差与真值进行比较。即求出其相对误差，其定义为

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta x}{x} \tag{2}$$

由式(2)可知，相对误差越大，则说明测量值偏离真值越大；相对误差相同，则测量值具有同样准确程度。

2. 真值与平均值

如前所述，由于实验测量误差难于避免，所以一个待测物理量的真(实)值一般是不知道的，但是能否说真值就绝对不可知呢？根据误差理论，如果在系统误差不存在下，测量的次数无限增多时，则根据正负偶然误差出现的可能性相等的误差分布定律，将各次测量值相加并加以平均，就可以获得极接近于真值的数值。就是说，真值是测量次数无限多时的平均值。但一般实验测量的次数是有限的，因此用有限次数的测量求出的平均值只能是近似于真值。虽然如此，实际应用中仍用平均值来代替真值。如绝对误差定义式中的真值用平均值代替，则改写为 $d_i = x_i - \bar{x}$。d_i 称为偏差。

由于实验数据的分布类型的不同，处理实验结果时所用的平均值也有若干种。在此仅介

绍一种最常用的平均值——算术平均值。设 $x_1, x_2, x_3, \cdots\cdots, x_n$ 代表各次的测量值，n 代表测量次数，则算术平均值为

$$\bar{x}=\frac{x_1+x_2+x_3+\cdots\cdots x_n}{n}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i$$

在多数场合用算术平均值 $\bar{x}$ 近似代替真值。这是因为测量值如服从正态分布，则从数学上可证明算术平均值即为一组等精度测量中的最佳值或最可信赖值。

（二）误差的分类和来源

为什么我们实验的测量值只能是真值的近似值？原因何在？此问题只要分析一下实验数据的误差性质及来源便可了然。实验中遇到的误差，据其性质与特点可分为两类：系统误差与偶然误差。

1. 系统误差

为服从某一确定规律的误差。如多次测量时，误差始终不变或作周期性变化等。其产生原因，是由于测量过程中经常性的原因所造成的。例如，在实验前未校正毫伏计零点，它的指针偏离零点 0.1mV，则用此毫伏计测量的读数为 2.1mV 时，实际上为 2.0mV；若读数为 7.5mV 时，则应为 7.4mV 等，即测量值总是偏大。由此可见，系统误差主要来源有：

（1）仪器误差　由于测量仪器不准确而引起的。包括仪器本身的分度不准确或使用时没有调整到零点。如移液管、滴定管的刻度，温度计的分度等因未校正而引起的误差。

（2）试剂引起的误差　因试剂含有其他杂质而引入的误差。

（3）方法误差　由于测量所依据的理论本身不完善，或由于测量方法本身所形成的误差。如最大气泡压力法所用的公式是假定产生的气泡为圆球形，而使计算的表面张力产生误差。

（4）操作误差　因测量人员的固有习惯或器官的生理变化所致。如对准标志读数时常偏高或偏低，偏上或偏下。

（5）环境误差　由于自然条件的变化所产生的偏差。如大气压的变化将影响溶液的沸点；温度的变化引起仪器的膨胀或收缩而产生系统误差。

由此可知，系统误差的影响靠单纯增加实验次数是无法减少的。但可以根据情况采用诸如校正仪器、改进实验方法、制定标准操作规程等措施检出和消除系统误差。只有消除了系统误差，测量才能获得准确的结果。

2. 偶然误差

单次测量时，误差或正或负，可大可小，但多次测量时，其平均值趋于零，具有这种性质的误差称偶然误差。引起偶然误差的有：测量人员因感觉器官的缺点或操作不熟练造成对数据每次判断不一致，外界条件的变动，测量仪器构造上的不完善等等。可以说是一种完全偶然与无意引入的误差。因此，它与系统误差不同，它不能从实验中消除。

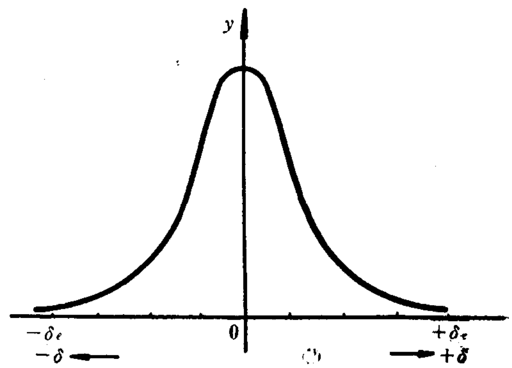

图 1　偶然误差正态分布曲线

虽然偶然误差大小与正负都是不定的，但是，在相同的测量条件下，对同一物理量进行多次测量时，则会发现偶然误差的大小与符号却符合某种误差分布（正态分布）的统计规律。这种规律可用上图中的曲线表示。此曲线称为误差曲线或高斯正态分布曲线，是根据高斯从概

率论及高等数学定律导出的误差方程而画出的。横坐标表示偶然误差 δ，纵坐标表示各偶然误差出现的概率(可能性)。从曲线可以看出偶然误差具有以下几个特性:

(1) 正误差与负误差绝对值相等时,它们出现的可能性也相等。

(2) 在一定的测定条件中,偶然误差的绝对值不超过某一限度。如图中的 $-\delta_e$ 与 $+\delta_e$ 为其限度,则 δ 超过此界限的可能性(y 值)很小,可认为等于零。

(3) 绝对值小的偶然误差比绝对值大的偶然误差在测定中出现的可能性大。

(4) 用等精度测量某一物理量时,随着测量次数的无限增加,其偶然误差的算术平均值将趋向于零。

(三) 测量的精密度与准确度

精密度与准确度是实验测量中经常出现的概念。准确度是指测量值与真实值接近的程度,是表示测量的准确性，反映系统误差大小的程度;而精密度则指所测量的物理量在测定中的重复性的好坏，是反映偶然误差大小的程度。可以通过下图来理解。

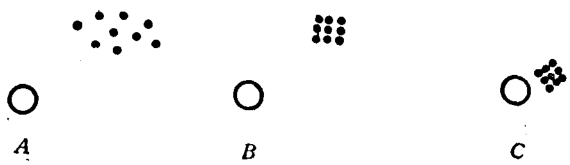

图 2　精度比较

假设图中的 ○ 代表真值，而 ⁝⁝⁝ 代表一组的测量值，每一小点代表一次测量值。图中 A、B、C代表 3 组测量结果,A组是系统误差大而偶然误差也大,即准确度与精密度都低;B组是系统误差大而偶然误差小,即精密度高而准确度低;C 组为系统误差与偶然误差都较小，从而精密度与准确度都较高。由图可见,测量值 x_i 与平均值 $\bar{x}$ 之差小,则说明测量是精密的。但是一个精密的测量不一定是准确的测量(如图中B);反之,一个准确的测量必定是精密的测量(如图中C)。所以，要测量准确,除了要有适当仪器外,进行正确的操作更是重要。

精密度还涉及到测量值的有效数字的位数。例如，用两支温度计去测量同一恒温槽的温度,一支最小读数为 1°,另一支的最小读数为 0.1°,用第一支温度计测得的温度为 30.2±0.2°,用第二支温度计测得为 30.18±0.02°,因用第二支温度计测得的温度有四位有效数字,所以是更精密的读数。从仪器角度说，最小读数为 0.1°的温度计是更精密的仪器。关于有效数字问题后面再叙。

(四) 误差的表示法

误差表示中除上述的绝对误差和相对误差外,还有下列四种:即算术平均误差、均方误差、范围误差、概率误差。下面介绍最常用的两种。

1. 算术平均误差

算术平均误差是表示实验数据误差的较好方法之一。其定义为

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

式中 n 为测量次数,$\bar{x}$ 为测量数据的算术平均值,d_i 为测量值与平均值的偏差。

算术平均误差表示法的优点是计算简单，缺点是无法表示出各次测量数据间彼此符合的程度。例如,一组测量中偏差彼此接近,如为 1.99,2.01,2.03,而另一组测量中偏差则彼此较分

散，如为 1.95，1.99，2.09，虽然它们的测量值的 $\bar{x}$ 皆为 2.01，但这两组测量数的 ε 分别为 0.013 与 0.053。说明前者的精密度较后者为高。但是，如 A 组为 5.2，5.1，5.1，5.2，5.5；B 组为 5.2，5.0，5.3，5.0，5.3 的两组测量数据，其前者的 ε 值为 0.11，后者的 ε 值为 0.13。从 ε 值看，后一组数据精密度不如前者，可是前者却有最大偏差 d_i 为 0.28 的数据，而后者最大偏差 d_i 却为 0.13。由此可见，算术平均误差不能反映出较大的个别误差，所以引进新的误差表示——均方误差。

2. 均方误差

均方误差亦称标准误差。是近代物理、化学等领域广为采用的表示实验数据误差的方法。当测量次数 n 为无限多时，其定义为

$$\sigma=\sqrt{\frac{\Sigma\,(x_i-\bar{x})^2}{n}}=\sqrt{\frac{\Sigma\,(d_i)^2}{n}}$$

即为各个偏差平方和的平均值的平方根。

当测量次数为有限次时，则改用下列表达式

$$\sigma=\sqrt{\frac{\Sigma\,(d_i)^2}{n-1}}$$

用均方误差式计算所得的值不但与一组测量值中每个数据有关，而且对其中较大误差或较小误差感觉很灵敏，能较明显的反映出个别较大误差。例如，分析上述 A 组 5.2，5.1，5.1，5.2，5.5 与 B 组 5.2，5.0，5.3，5.0，5.3 这两组测量数据的精密度，分别计算如下：

A 组：测量值的算术平均值 $\bar{x}_A=\dfrac{5.2+5.1+5.1+5.2+5.5}{5}=5.22$

算术平均误差 $\varepsilon_A=\dfrac{0.02+0.12+0.12+0.02+0.28}{5}=0.11$

均方误差 $\sigma_A=\sqrt{\dfrac{0.02^2+0.12^2+0.12^2+0.02^2+0.28^2}{5}}=0.15$

B 组：测量值的算术平均值 $\bar{x}_B=\dfrac{5.2+5.0+5.3+5.0+5.3}{5}=5.16$

算术平均误差 $\varepsilon_B=\dfrac{0.04+0.16+0.14+0.16+0.14}{5}=0.13$

均方误差 $\sigma_B=\sqrt{\dfrac{0.04^2+0.16^2+0.14^2+0.16^2+0.14^2}{5}}=0.135$

从两组计算结果比较可知，根据 ε 值似乎 A 组精密度较 B 组为优，而据 σ 值，则证明 B 组数据的精密度要优于 A。这是因为均方误差能反映个别较大误差的影响，就是说即使有一个数据偏离平均值较大，也要影响到均方误差的数值。所以，均方误差越小，说明实验数据的分布越加密集在狭窄的误差范围以内，也就说明测量精密度高。

（五）误差与有效数字

任何测量的结果，由于误差的存在，读数的准确度总有一个范围。因此，表示测量结果数字的位数不宜太多，也不宜太少。太多容易使人误认为测量精度很高，太少则会损失精度。例如，在测量温差电动势时，用精度为 ±0.1 mV 的毫伏计测得的读数为 250.5 mV，这意味着250是充分可靠的，而 0.5 却是由估计得来的，亦即电动势值在 250.4～250.6 之间，末位数上下存 0.1 的出入。我们说此数据为四位有效数字。由此可知，所谓有效数字是一数据的所有准确数字和一位可疑数字的总和。所以记录数据时，应记录的位数中只允许最末一位数字是欠准的

或可疑的，而其余各位数字必须都是准确的。如在实验中记录某一温度测定时，应该记为30.15℃，倘若记为30.1℃，则所记数据低于实际所能达到的准确度，这是不能允许的。

在数据处理时，由于测量仪器精度不同引起实验数据的准确度不同，因此，在运算中如何处理这些精度不同的数据？此外，还有些数据需从数据手册中查取，查得的数据位数如何取舍？下面列出一些规则，有助于省时、省力并避免误差积累。

1. 除另有规定外，每一数据的可疑数字均表示该数据的末位数上有±1个单位的误差。如用最小读数为0.1的温度计测得某物系温度为25.05℃，则说明此物系温度值在25.04～25.06℃之间，即可表示为25.05±0.01℃。

2. 当有效数字位数确定后，其余数字一律舍去，舍去原则通常采用四舍五入。如将数0.57816取三位有效数字，则应写成0.578；如取四位有效数字，则应写成0.5782。

3. 有效数字位数是测量精度的反映，故与选择单位无关。如3.25 mm是三位有效数字，而写成0.325 cm或0.00325 m仍为三位。

4. 有效数字位数与小数点位置无关。如3.25，0.325，0.00325三个数皆为三位。

5. “0”在数字的前面，只表示小数点的位置，不包括在有效数字位数内；“0”如在数字的中间或末端，则表示一定数值，故应包括在有效数字位数中。如0.0068为二位有效数字，而0.00608及0.00680皆为三位有效数字。

6. 采用指数表示法时，10^n 不包括在有效数字内。如 1.850×10^{-3} 为四位有效数字。

7. 所有取自手册上的数据，其有效数字位数较多时，应按计算时需要几位就取几位。但原始数据如有限制，则应忠实于原著。

8. 加减运算中，和与差所应保留的小数点后的位数，应与各数中小数点后位数最少的相同。如将13.37，0.0071，1.584三数相加，其和应为14.96，而不能写成14.9611。

9. 在乘除计算中，积与商的位数与计算项中有效位数最少者相等。如 $0.524\times2.3=1.2$；$3.32\div2810=0.00118$。

10. 对数运算时，对数尾数的有效数字位数应与真数的有效数字位数相同。

11. 当数值的第一位数字等于或大于8者，可以多算一位有效数字。例如9.37，它只有三位有效数字，但计算时可作为四位计算。

12. 误差(绝对误差与相对误差)一般只有一位有效数字，最多不超过二位。

（六）间接测量结果的误差计算——函数的误差分析

在进行实验或研究时，我们所求的未知量往往不能直接测得，而是通过直接测定数个与所求未知量有一定函数关系的物理量值，并将这些数值代入该函数关系，从而求出该未知量的数值，这称为间接测量。如实验中测得某气体的 p、V、T、m 的值，若该气体可视作理想气体，则可通过 $M=mRT/pV$ 公式求出该气体的摩尔质量 M。但 p、V、T、m 的测量误差对 M 有影响。

设直接测量的量值为 $x_1, x_2, \cdots\cdots, x_n$，而未知量 y 为它们的函数，则

$$y=f(x_1, x_2\cdots\cdots, x_n)$$

若 $x_1, x_2, \cdots\cdots, x_n$ 的绝对误差分别为 $\Delta x_1, \Delta x_2, \cdots\cdots, \Delta x_n$，则 y 的绝对误差为

$$\Delta y=\left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)\Delta x_1+\left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)\Delta x_2+\cdots\cdots+\left(\frac{\partial y}{\partial x_n}\right)\Delta x_n$$

而相对误差为

$$\frac{\Delta y}{y}=\frac{1}{y}\left[\left|\frac{\partial y}{\partial x_1}\right|\Delta x_1+\left|\frac{\partial y}{\partial x_2}\right|\Delta x_2+\cdots\cdots+\left|\frac{\partial y}{\partial x_n}\right|\Delta x_n\right]$$

测量值的误差是可正、可负的，但当考虑他们对函数 y 的误差影响时，是从最不利的角度出发，即取各测量值误差的积累，所以取其误差绝对值相加，而 $\Delta y/y$ 则为函数 y 的最大相对误差。上式就是求各种形式函数相对误差的普遍式。若 $\Delta x_1, \Delta x_2, \cdots\cdots, \Delta x_n$ 的数值很小时，上式可写成

$$\frac{dy}{y}=\frac{1}{y}\left[\left|\frac{\partial y}{\partial x_1}\right|dx_1+\left|\frac{\partial y}{\partial x_2}\right|dx_2+\cdots\cdots+\left|\frac{\partial y}{\partial x_n}\right|dx_n\right]$$

根据微分基本关系式，又可改写为

$$\frac{dy}{y}=d\ln y=d\ln f(x_1, x_2, \cdots\cdots, x_n)$$

因此，具体计算函数 y 的相对误差时，可先将函数取自然对数，然后再进行微分。

例 1. $y=x_1+x_2+x_3$

取对数再微分，得

$$d\ln y=\frac{dy}{y}=d\ln(x_1+x_2+x_2)$$

而

$$d\ln(x_1+x_2+x_3)=\frac{dx_1+dx_2+dx_3}{x_1+x_2+x_3}$$

$$\therefore \quad \frac{\Delta y}{y}=\frac{\Delta x_1+\Delta x_2+\Delta x_3}{x_1+x_2+x_3}$$

例2. $y=\frac{x_1\cdot x_2\cdot x_3}{x_4}$

两边取对数，得

$$\ln y=\ln x_1+\ln x_2+\ln x_3-\ln x_4$$

将上式微分，得

$$\frac{dy}{y}=\frac{dx_1}{x_1}+\frac{dx_2}{x_2}+\frac{dx_3}{x_3}+\frac{dx_4}{x_4}$$

若取绝对值并考虑最不利的情况，则

$$\frac{\Delta y}{y}=\frac{\Delta x_1}{x_1}+\frac{\Delta x_2}{x_2}+\frac{\Delta x_3}{x_3}+\frac{\Delta x_4}{x_4}$$

例 3. $y=x^n$

两边取对数，得

$$\ln y=n\ln x$$

微分得

$$\frac{dy}{y}=n\frac{dx}{x}$$

$$\therefore \quad \frac{\Delta y}{y}=n\frac{\Delta x}{x}$$

以上数例说明求函数误差的方法，下面以一具体实验例来加以说明。

例：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

$$M_2=K_f\frac{1000m_2}{m_1\Delta T_f}$$

式中：m_1——溶剂的质量；

m_2——溶质的质量；

M_2——溶质的摩尔质量；

ΔT_f——纯溶剂与溶液的凝固之差。

现将萘溶于苯中，通过凝固点下降的测定求萘的摩尔质量。

已测得的数据为：

$m_2 = 0.1200 \pm 0.0002$ g(用分析天平称量)

$m_1 = 20.00 \pm 0.05$ g(用工业天平称量)

$\Delta T_f = 0.200 \pm 0.004$ K(用贝克曼温度计)

因ΔT_f是温度计两次读数之差，故从误差积累考虑，ΔT 的绝对误差应为$2 \times \pm 0.002$(贝克曼温度计的精度)。下面求萘摩尔质量的最大相对误差。

将上式取对数，得

$$\ln M_2 = \ln 1000 \cdot K_f + \ln m_2 - \ln m_1 - \ln \Delta T_f$$

再微分得

$$\frac{dM_2}{M_2} = \frac{dm_2}{m_2} - \frac{dm_1}{m_1} - \frac{d\Delta T_f}{\Delta T_f}$$

从误差积累考虑，应为

$$\begin{aligned}\frac{\Delta M_2}{M_2} &= \frac{\Delta m_2}{m_2} + \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} \\ &= \frac{0.0002}{0.1200} + \frac{0.05}{20.00} + \frac{0.004}{0.200} \\ &= 1.7 \times 10^{-3} + 2.5 \times 10^{-3} + 2.0 \times 10^{-2} \\ &= 2.4\%\end{aligned}$$

从上面最大相对误差分析可知，萘的摩尔质量的误差主要来源于$\Delta(\Delta T_f)/\Delta T_f$，说明要想提高整个实验的准确度，应从提高温度计的精密度入手。如不作误差分析，则往往会主观认为误差来源于 m_1 的秤量，而用分析天平代替工业天平来秤量，实际上是不会提高最终结果的准确度的，反而造成仪器与时间浪费。由此可见，进行误差分析，能使我们抓住测量的关键，指出实验改进之处，从而得到较好的结果。

三、实验数据的表示及处理

测定数据并不是实验最终目的，而是通过将实验数据进行整理、归纳和处理，从中分析和找出某些客观规律。常用的数据表示和处理方法有下列几种。

（一）列表法

实验数据的初步整理就是列表，即将实验或研究结果以实验数据表示表的形式载于实验报告上。因列表法是数据表示的最简单的方式之一，所以被广为采用。但制表不是随意的，应使人易从表中看出所研究变量的关系，能作直观分析以及使用方便。为此，制表时应注意以下几点：

1. 每一表格均应有完整、简明而又能恰当地说明问题的标题。

2. 表中每一行(或列)的开始,应标明该行(或列)变量的名称及量纲,切忌与数字写在一起,否则易引起混乱。

3. 每行所记数据,应注意有效数字,即记录的数字应与测定的精度一致,位数过多或过少皆不正确。此外,小数点应对齐。

4. 自变量的排列一般要有规律地递增或递减。

(二) 作图法

列表法虽然简单,但不能表示出各数值间连续变化的规律,以及不能在实验数值范围内给出与任一自变量相对应之因变量值。能克服此缺点的方法之一,就是作图法。作图法是根据实验数据作出因变量随自变量变化的关系曲线图。此法之优点是能直接显示出因变量与自变量的依从关系,并可直接从曲线图求实验内插值、外推值、曲线某点切线斜率、极值点、拐点及直线的斜率与截矩等。但要作得与实验数据点位置偏差最小而又光滑的曲线图形,必须遵循一定的作图规则。

1. 坐标纸及比例尺的选择

作图首先需选用适宜的坐标纸。最常用的为分度值相同的直角坐标纸(每 cm 分成 10 小格)。当需将非线性关系变换为线性关系或某些特殊要求下,可用半对数坐标纸或双对数坐标纸。物理化学实验有时还用三角坐标纸。

坐标纸选定后,接着是正确选择比例尺。比例尺选择不当,不仅会使曲线变形,甚至还能导致错误的结果。故需遵守以下各点:

(1) 作图时一般以横轴表示自变量,以纵轴表示因变量。坐标分度要能表示出测量或计算结果的全部有效数字。

(2) 图纸中每小格所对应的数值应便于读数。一般采用 1、2、5 及其倍数最方便,切忌采用 3、7 等奇数及其倍数。

(3) 若作直线求斜率,则比例尺的选择应使直线倾角接近45°,这样求得的斜率误差最小。

(4) 纵、横轴不一定由"0"开始,应视实验具体要求的数值范围而定,要充分利用图纸全部面积,使全图分布均匀合理。

2. 画坐标轴

选定比例尺后,应画上坐标轴,在轴旁说明该轴所代表变量的名称及单位。根据规定,坐标轴的标记应以纯数形式表达。如温度应以 T/K 形式表示,而不得写成$T\,(\mathrm{K})$的形式,即用某物理量的符号除以其单位的符号,或如 $\ln(p/\mathrm{atm})$的关系,即用某种纯数的数学函数。还有,在纵轴的左边及横轴的下面,每隔一定距离写下该处变量应有的值,以便作图和读数,但不应将实验值写于坐标轴旁或代表点旁。

3. 作代表点

将相当于测得数值的各点绘于图上,在点的周围画圆圈、方块、三角或其它符号,如⊙、⊡、△,小圆的直径或方块的边长等可与数据的误差相适应。在一张纸上如要表示一组数值不同的测量值时,为了区别它们而应用不同符号来描绘此组测量值的代表点。

4. 从图上进行平滑

在坐标纸上标出各实验点后,如果联结各实验点可以得到一平滑曲线,则该曲线最好通过尽可能多的实验点,但曲线不必通过所有的点,只是应使曲线以外的实验点尽可能位于曲线附近,而且在曲线两侧的点的数目大体相等,它们与曲线间距之和亦应接近相等。

5. 写图名

写上清楚、完整的图名及坐标轴的比例尺。图上除图名、比例尺、曲线、坐标轴和读数外，一般不应再写其它字或作其它辅助线，以免造成主次不分。

图 3 中的图(*b*)中所出现的错误是初作图的人易犯的错误。它包括有：(1) 横坐标未标明组成是以何物质为基准，并且未标明是何种浓度表示法；(2) 纵坐标的单位表达不符合国际单位制的规定，亦不应从"0"开始，且比例尺稍嫌过小，致使图形不好。反之，图(*a*) 则能较正确、清楚地反映蒸馏曲线。

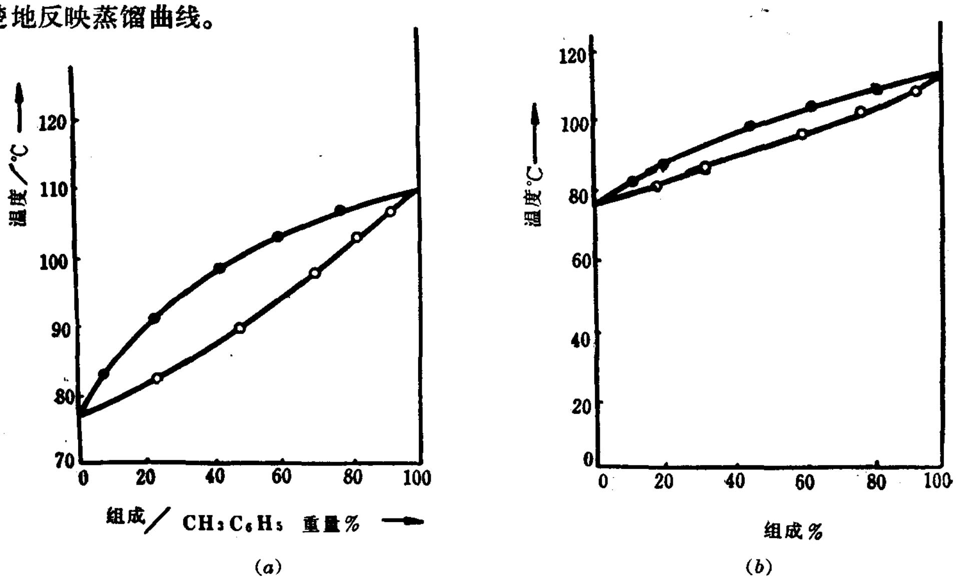

图 3 CCl_4-$CH_3C_6H_5$ 蒸馏曲线图

(三)数学表达式法

当一组实验数据用作图法表示后，常需要用一方程式或经验公式将该组数据之间关系表示出来，得到普遍的关联式。经验公式使用方便，便于求微分、积分或内插值，更重要的是为使用电子计算机作好准备。在物理化学实验中，直线方程 $y=mx+b$ 在处理和表达数据方面有重要地位，因为直线是曲线中最易作的线，并可以从图上直接确定方程式中常数 m 与 b，所以常将某些非线性函数直线化，即通过坐标变换将指数函数这类函数线性化，如

$$y=bx^a$$

将上式两边取对数，得 $$\log y=a\log x+\log b$$

设 $Y=\log y$, $X=\log x$

经变换，得一直线方程为

$$Y=aX+\log b$$

由上可见，将函数直线化后，除作图上的方便之外，更重要是由变换后直线的斜率和截距就可求得原方程式中的系数和常数。因此，确定直线的斜率和截距就相当重要了，通常有三种方法，即作图法、平均值法及最小二乘法。作图法最简单，适用于数据较少而且要求不十分精密的场合；平均法稍微麻烦一点，但是当有 6 个或 6 个以上比较精密的数据时，所得的结果较作图好；最小二乘法是三种方法中最麻烦的一种，它需 7 个或 7 个以上较精密的数据，但用此法所得的截距与斜率是最精确。在此只介绍作图法与最小二乘法，并用下列一组数据来说明、比较。

一定条件下某实验测定 x、y 的值

x	1.00	3.00	5.00	8.00	10.00	15.00	20.00
y	5.4	10.5	15.3	23.2	28.1	40.4	52.8

1. 作图法

根据上述实验数据绘出图4，从数据点的排列表明为一直线，因此可用下列直线方程来表示：

$$y = mx + b$$

方程中的系数 m 与 b，可由图中直线上取两点的坐标值来计算。

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{47.8 - 13.0}{18.0 - 4.0} = 2.49$$

$$b' = y_1 - mx_1 = 3.04$$

$$b'' = y_2 - mx_2 = 2.98$$

$$b = \frac{b' + b''}{2} = 3.01$$

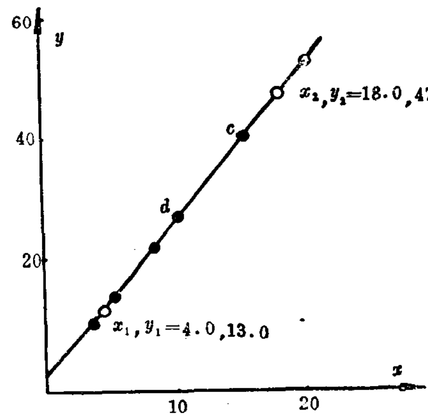

图 4

b 值也可直接从直线与纵轴的交点读出。将 m 与 b 代入直线方程中，得

$$y = 2.49x + 3.01$$

在图上取点求斜率时，应注意取的两点不能过近，如果取图 4 上 c、d 两点，将会带来较大的误差。

2. 最小二乘法

作图尽管很简便，但对同一组的 x、y 测量值(或计算值)，不同人所作的直线就可能有较大的差别，而使 $y = mx + b$ 方程式中的 m 与 b 差异很大。那么，是否有一标准来判别哪一条线更准确呢？一个常用的标准就是最小二乘法。利用最小二乘法求 $y = mx + b$ 式中的 m 与 b 时，有如下两假定：

(1) 将自变量 x 看作无误差的值，而因变量 y 是含有偶然误差的值；

(2) 在众多可能的直线中，最佳直线必然使测量值 y 与由 $y' = mx + b$ 方程式计算的 y' 值的偏差平方和为最小。

设有 n 个测量值 (x_i, y_i)，$i = 1, 2, \cdots\cdots, n$，根据假定(2)，应有

$$\sum_{i=1}^{n}(y_i - y'_i)^2 = \sum_{i=1}^{n}(y_i - mx_i - b)^2 \text{ 为最小}$$

由微积分中求多元函数极值的方法处理上式，得

$$\sum_{i=1}^{n}x_i y_i - m\sum_{i=1}^{n}x_i^2 - b\sum_{i=1}^{n}x_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^{n}y_i - m\sum_{i=1}^{n}x_i - nb = 0$$

解此联立方程式得出

$$m=\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i\sum_{i=1}^{n}y_i-n\sum x_iy_i}{\left(\sum_{i=1}^{n}x_i\right)^2-n\sum_{i=1}^{n}x_i^2}$$

$$b=\frac{\sum_{i=1}^{n}x_iy_i\sum_{i=1}^{n}x_i-\sum_{i=1}^{n}y_i\sum_{i=1}^{n}x_i^2}{\left(\sum_{i=1}^{n}x_i\right)^2-n\sum_{i=1}^{n}x_i^2}$$

用最小二乘法进行计算时，一般皆将有关值列成表，以便于计算并避免出错，下面是利用上表数值的计算例：

x_i	y_i	x_i^2	x_iy_i
1.0	5.4	1.0	5.4
3.0	10.5	9.0	31.4
5.0	15.3	25.0	76.5
8.0	23.2	64.0	185.5
10.0	28.1	100.0	281.0
15.0	40.4	225.0	606.0
20.0	52.8	400.0	1506.0
$\sum_{i=1}^{n}x_i=62.0$	$\sum_{i=1}^{n}y_i=175.7$	$\sum_{i=1}^{n}x_i^2=824.0$	$\sum_{i=1}^{n}x_iy_i=2242.0$

$$m=\frac{(62.0)(175.7)-7(2242.0)}{(62.0)^2-7(824.0)}=2.47$$

$$b=\frac{(2242.0)(62.0)-(175.7)(824.0)}{(62.0)^2-7(824.0)}=3.03$$

因此，最佳直线方程为

$$y=2.47x+3.03$$

最小二乘法是三种方法中最为繁杂的，但随着电子计算机的普及，此类计算已被大大简化，故在实验与研究中已广泛采用。

3*. 求曲线上某点的斜率(图解微分)

在数据处理中，不仅要求直线的斜率，还有时需要求曲线上任一点的斜率。其求法亦有作图法与非线性最小二乘法。在此我们只介绍作图法中的一种——镜面微分法。其方法如下，见图5。

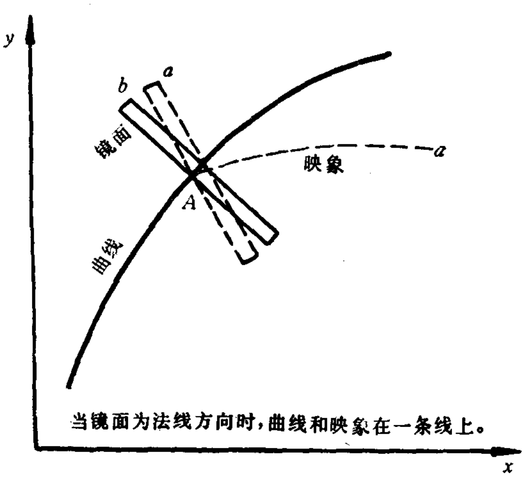

图5 镜面微分法

在曲线需要确定斜率的一点(如 A 点)上，用一平面镜垂直和曲线相交，如图中 a 的位置，此时在镜中看见该曲线的映象为 a'；当将镜面顺反时针方向调节，直至镜前曲线的映象平滑不折地连着曲线本身为止，如图中 b 的位置，这时沿镜面所作的直线就是曲线上 A 点的法线，而后作通过 A 点的该法线的垂线，即为曲线上 A 点的切线。