



高等院校药学类专业**双语实验教材**

WULI HUAXUE
SHUANGYU SHIYAN

物理化学

双语实验

主编 刘景 段煜



中国健康传媒集团
中国医药科技出版社

双语实验教材

物理化学双语实验

主 编 刘 景 段 煜

副主编 石茂健 周金辉 吕 美 王晓岚

编 委 (以姓氏笔画为序)

王晓岚 (潍坊医学院)

王焕南 (济宁医学院)

王慧云 (济宁医学院)

尹红霞 (济宁医学院)

孔凡栋 (济宁医学院)

石茂健 (济宁医学院)

吕 美 (济宁医学院)

刘 景 (济宁医学院)

周金辉 (济宁医学院)

段 煜 (潍坊医学院)

凌爱霞 (济宁医学院)

盛 筱 (济宁医学院)



中国健康传媒集团
中国医药科技出版社

内 容 提 要

本教材是“高等院校药学类专业双语实验教材”中的一本。本套教材由济宁医学院联合潍坊医学院共同编写。为适应医药行业国际化对药学类人才的需求,结合目前大学生英语水平普遍较高的特点,本套教材采用中英文双语编写。本教材共包括绪言、实验、附录三个部分,其中第二部分包括12个实验。

本教材适合高等药学院校药学类专业使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学双语实验 / 刘景, 段煜主编. —北京: 中国医药科技出版社, 2019.1

高等院校药学类专业双语实验教材

ISBN 978-7-5214-0718-1

I. ①物… II. ①刘… ②段… III. ①物理化学-化学实验-双语教学-高等学校-教材 IV. ①O64-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第010762号

美术编辑 陈君杞

版式设计 易维鑫

出版 中国健康传媒集团 | 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲22号

邮编 100082

电话 发行: 010-62227427 邮购: 010-62236938

网址 www.cmstp.com

规格 787×1092mm 1/16

印张 10

字数 211千字

版次 2019年1月第1版

印次 2019年1月第1次印刷

印刷 三河市双峰印刷装订有限公司

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978-7-5214-0718-1

定价 28.00元

版权所有 盗版必究

举报电话: 010-62228771

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

前言

物理化学是一门实践性很强的学科，物理化学实验在物理化学的教学中占有重要的地位。

本教材参照高等医药院校药学类专业物理化学及物理化学实验大纲编写，编写过程中强调基本理论知识、基本思维方法和基本实验技能，并突出了实验教学的科学性、先进性、启发性与适用性。本教材由三部分组成。绪言部分着重介绍物理化学实验的目的、要求、实验规则及常用的误差分析和数据处理方法。这些最基本的内容经常被忽略或训练不足，故把它列为第一部分，并强调在实验中加以应用。实验部分是本教材的主要内容，共 12 个教学实验，包括热力学、相平衡、电化学、动力学、表面化学及分散体系的性质与物性测定。虽然教材中大部分实验都是经典的物理化学实验项目，但在实验技术和教学内容上都做了不同程度的改革，注重了学生实践技能的培养。本教材的编写过程中还特别注意结合药学专业特点，强调物理化学实验技术的实际应用。同时也考虑到目前医药类院校的实际情况，所选实验需要的仪器设备都是实验室容易获得、操作较为简便的，另外对大部分仪器的使用都在附录部分进行了详细的介绍。尽管我们做了这些努力，由于各校实验设备不一样，在采用本书作为教材时，实验项目可根据本校的实际情况进行选择，或对实验条件做相应的改变。

本教材实验的编写都比较详细，包括目的要求、实验原理、仪器试剂、实验步骤、实验数据的记录与处理、注意事项和思考等部分。以便学生通过预习之后，即能独立进行实验，并按要求做好记录和写出实验报告。

本教材由刘景、段煜任主编，具体编写分工如下：王晓岚（实验 1、实验 6），刘景（绪言部分、实验 2、实验 5），石茂健（实验 3、实验 11），段煜（实验 7），周金辉（实验 8、实验 10），吕美（实验 9、实验 12），王慧云（实验 4），孔凡栋（绪言部分），凌爱霞（附录），尹红霞（附录），盛筱（附录），王焕南（附录）等老师。此外，济宁医学院药学院的王慧云院长、丁林副院长以及潍坊医学院药学院的阎芳院长等对本教材的编写提出了宝贵的建议；另外，本教材在编写过程中得到了济宁医学院药学院和潍坊医学院药学院的大力支持与帮助，在此我们表示诚挚的感谢！

由于编写水平有限，书中难免存在缺点和错误，我们真诚希望读者们批评指正。

编者

2018 年 10 月

目 录

第一部分 绪言	1
第二部分 实验	13
实验一 燃烧热的测定	13
Experiment 1 Heats of Combustion	17
实验二 溶解热的测定	22
Experiment 2 Heats of Solution	27
实验三 液体饱和蒸气压的测定	33
Experiment 3 Vapor Pressure of a Pure Liquid	37
实验四 弱电解质电离常数的测定	42
Experiment 4 The Determination of Dissociation Constant of Weak Electrolyte	47
实验五 完全互溶双液系的平衡相图	53
Experiment 5 Phase Diagram of a Miscible Binary Liquid System	57
实验六 三组分体系等温相图的绘制	62
Experiment 6 Phase Diagram for a Ternary Liquid System	66
实验七 原电池电动势的测定及应用	71
Experiment 7 Measurement and Application of Electromotive Force of a Primary Cell	78
实验八 蔗糖的转化	86
Experiment 8 The Conversion of Sucrose	90
实验九 乙酸乙酯的皂化反应	94
Experiment 9 Saponification of Ethyl Acetate (Acetidin)	97
实验十 最大泡压法测定溶液的表面张力	101
Experiment 10 Surface Tension of Solution Determined by the Maximal Bubble Pressure Method	106
实验十一 溶胶的制备及电泳	112
Experiment 11 Preparation of Sol and Electrophoresis	115
实验十二 黏度法测定高聚物的相对分子质量	119
Experiment 12 Average Relative Molecular Weight of the Polymer by Viscosity Method	124

第三部分 附录	129
附录 1 常用恒温仪器的使用方法	129
附录 2 饱和蒸气压缓冲储气罐的使用	131
附录 3 DP-A 系列精密数字压力计的使用	132
附录 4 旋片式真空泵的使用	134
附录 5 722 分光光度计的使用	135
附录 6 pHs 系列酸度计的使用	137
附录 7 SDC-II 数字电位差综合测试仪的使用	139
附录 8 阿贝折射仪的使用	141
附录 9 WZZ-1 型自动指示旋光仪的使用	142
附录 10 电导率仪的使用	144
附录 11 电泳仪的使用	147
附录 12 SWC-RJ 溶解热测定装置(一体化)的使用	148
附录 13 FDY 双液系沸点测定仪(一体化)的使用	149
附录 14 常用数据表	150
参考文献	154

第一部分 绪 言

一、物理化学实验的目的和要求

物理化学在药学专业中是一门重要的专业基础课程，物理化学实验作为独立的基础实验课是物理化学课程中不可分割的一部分。物理化学实验的主要目的有以下几项。

(1) 通过实验，巩固和加深所学理论知识，提高分析问题和解决问题的能力，学会知识的灵活运用。

(2) 培养学生学会物理化学实验常用仪器的使用方法，学会合理观察实验现象、记录实验数据，严格训练学生对数据的处理、计算以及书写实验报告的能力。

(3) 熟练掌握物理化学实验方法的基本原理及操作技能，培养学生的创新和实践技能。

(4) 培养学生严肃认真的科学态度，掌握严密的科学方法，在严格的科学训练中，逐步树立理论联系实际的科学作风。

为达到以上目的，物理化学实验的基本要求有以下几项。

(1) 实验前充分预习，了解实验的目的、实验原理、仪器设备、操作步骤及数据处理方法。写出完整的实验预习报告。

(2) 熟悉物理化学实验中常用仪器的原理和性能并掌握正确的使用方法（包括检查、校准、维护等）。

(3) 要求认真严肃地进行实验。要有完整的原始数据记录本，标好页数（不得随意撕掉）。记录要准确、完整、清晰，不得随意更改原始实验数据。实验结束后要及时进行数据处理，写出实验报告。

(4) 熟悉常用的物理化学手册及物理化学实验主要参考书。掌握查阅有关物理化学常用数据的方法。

二、物理化学实验的特点及实验规则

物理化学实验是在物理学、无机化学、有机化学、分析化学实验的基础上进行的，因此在物理化学实验中必须继续巩固所学的基本操作，才能较好地完成实验。物理化学实验中有些仪器是比较贵重精密的，使用时必须非常细心，如果不熟悉不能乱动，以免造成损失。另外如果仪器使用所限，部分实验可以采取轮回实验的方法。

为更好地进行物理化学实验，需要遵守如下实验规则。

(一) 实验预习

实验前充分预习实验，并写出预习报告。结合讲课内容详细阅读实验讲义，了解实验

的目的、原理、操作步骤及注意事项,明确需要进行哪些测量,记录哪些数据,如何处理数据等。预习报告内容包括:实验目的、原理、简单的实验步骤、计算公式和数据记录表格。预习中如有疑难,要在实验前向教师问明。实验前教师要检查,没有预习的同学不允许进行实验。

(二) 实验中的注意事项

- (1) 开始实验前先检查仪器和药品,如有短缺或损坏,立即报告老师或实验员。
- (2) 进实验室后,不得乱动仪器,经老师同意后方可操作仪器。
- (3) 保持仪器整齐清洁,桌面干净。
- (4) 数据记录要求真实完整。实验数据要立即记在记录本上,不要用铅笔或红笔,不要记在小纸片上。
- (5) 在实验室要保持安静,不能大声说话及进行不必要的谈话。
- (6) 几人一组做实验时,要合理安排,务必使每一个人都有锻炼的机会。
- (7) 实验完毕,数据要交给老师审查,不合格的要重做。
- (8) 实验结束后要清洗仪器、整理桌面,仪器清点无误后,经老师允许方可离开。
- (9) 为保持实验室清洁,班长或课代表要安排轮流值日。

(三) 实验数据的处理和实验报告

实验报告的内容要包括:实验目的、实验原理、实验步骤、数据的记录与处理和问题与结果讨论等。

实验目的:要求简单明了,说明实验方法及实验对象。

实验原理:简单清晰,介绍清楚实验设计理论知识即可。

实验步骤:按照实验真实情况,简明扼要。

数据处理:必须根据真实原始数据进行处理与分析,画出合理的数据分析图示,根据图示解决问题,必要时写出计算公式,注明公式中已知常数的数值。

问题及讨论:包括原理、操作、仪器设备实验误差来源及改进办法等各项问题,讨论应以事实为依据。

实验报告是整个物理化学实验中极为重要的环节,是培养独立工作能力和从事科学工作的最基本训练,因此要求每个同学必须独立完成,实验报告中要清楚地表达出实验的情况,分析实验结果,说明存在的问题、引起问题产生的可能原因等,字迹要端正,文字要通顺,不得粗心大意、字迹潦草。

三、测量误差及有效数字

实践证明,在实验测量时,由于实验方法、所用仪器设备、条件控制、实验者观察局限等因素的影响,所测量的量都存在误差。在实验中,应该选择适当精度的仪器设备、实验方法和条件控制,对仪器精度的过低或过高要求都是不恰当的。对于被测的物理量,若不说明其测量的可靠性,该数据的价值是不大的。一个实验工作者,不仅要能精细地从事实验工作,而且还要能正确地判断和表达实验结果。

(一) 量的测量及测量中的误差种类

1. 直接测量与间接测量 实验中的测量方法很多,一般分为直接测量与间接测量两类。可以直接读出所需结果的测量称为直接测量,如用尺子测量长度、用秒表测量时间、

用温度计测量温度、用天平称量物质的质量、用电位差计测量电池的电动势等等。若所求的结果由数个测量值以公式计算而得,则称为间接测量,如黏度法测定物质的摩尔量、用电导法测量乙酸乙酯皂化反应的速率常数等等。物理化学实验中的测量大都属于间接测量。

2. 系统误差 系统误差是由于测量方法中的某些原因所致,或是因仪器精度、设计方法、试剂纯度、标准量偏差、实验者的操作等因素造成的误差。它的特点是在同一条件下多次测量某一物理量,其误差的符号和绝对值大小基本恒定不变,属于系统误差。

系统误差不具抵偿性,不能用增多测量次数来消除,只能通过对仪器、方法的校准或通过不同人用不同方法、仪器进行测量,彼此核对,找出原因,取得合理结果。

3. 过失误差 过失误差主要是由于实验者粗心大意、操作不规范所致。此类误差无规律可循,只要细心、规范操作就可以避免,或者通过判断、剔除坏值来消除过失误差。

4. 偶然误差 在系统误差、过失误差消除的情况下测定某物理量时,以不可预知方式变化的测量误差称随机误差或偶然误差。该类误差不能消除,但它服从统计规律,误差值的大小及正、负的出现由概率决定。结果的可靠性与测量次数有关,随测量次数的无限增多,误差的算术平均值将趋于零,使测量结果的算术平均值接近真值。偶然误差是数据统计处理研究的主要对象。

(二) 误差的计算及应用

1. 真值、平均值、标准值 根据误差理论,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,即:

$$x_{\text{真}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1-1)$$

然而在大多数情况下,我们只能做有限次的测量,故将有限次测量的算术平均值作为可靠值,即:

$$\bar{x}_i = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1-2)$$

标准值 $x_{\text{标}}$ 是指用更为可靠的方法测出的值,或载之文献上被大家公认的值。在难以获得真值的情况下,可以近似地用标准值代替真值进行误差计算。

2. 误差与相对误差 在测量物理量时,偶然误差总是存在的,测量值 x 与真值 $x_{\text{真}}$ 之间总有一定的偏差 Δx ,这个偏差称为绝对误差,也可称为误差,即:

$$\Delta x = x - x_{\text{真}} \quad (1-3)$$

由于在大多数情况下,只做有限次的测量难以得到真值,只能得到算术平均值。因此将各次测量值与算术平均值的差作为各次测量的误差,即:

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

各次测量的误差可正可负,对于整个测量来说需引入平均误差:

$$\begin{aligned}\overline{\Delta x} &= \frac{|\Delta x_1| + |\Delta x_2| + \cdots + |\Delta x_n|}{n} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}_i|}{n}\end{aligned}\quad (1-5)$$

还可以用标准误差和偶然误差来表示误差。

标准误差为：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}{n-1}} \quad (1-6)$$

标准误差对一组测量中较大或较小误差感觉比较灵敏，且意义明确，它是表示精确度的较好方法，在现代科学中广为采用。测量结果表示为 $x \pm \sigma$ 。

偶然误差为：

$$p = 0.6745\sigma \quad (1-7)$$

偶然误差 p 的意义是，在一组测量中若不计正负号，误差大于 p 的测量值与误差小于 p 的测量值，各占测量次数的一半。即误差落在 $+p$ 与 $-p$ 之间的测量次数，占总测量次数的一半。

绝对误差和真值之比，称为相对误差，即：

$$\text{相对误差} = \frac{\text{误差}}{\text{真值}} = \frac{\Delta x}{x_{\text{真}}} \quad (1-8)$$

相对平均误差为：

$$\frac{\overline{\Delta x}}{\bar{x}_i} = \frac{|\Delta x_1| + |\Delta x_2| + \cdots + |\Delta x_n|}{n\bar{x}_i} \quad (1-9)$$

例如一组测量数据为：55.5, 55.9, 55.3, 55.1, 54.8, 56.0。那么这组测量数据的平均值、平均误差、标准误差、相对误差分别为：

$$\text{平均值 } \bar{x}_i = \frac{55.5 + 55.9 + 55.3 + 55.1 + 54.8 + 56.0}{6} = 55.4$$

$$\text{平均误差 } \overline{\Delta x} = \frac{|0.1| + |0.5| + |-0.1| + |-0.3| + |0.4| + |0.6|}{6} = 0.4$$

$$\text{标准误差 } \sigma = \sqrt{\frac{0.1^2 \times 2 + 0.3^2 + 0.4^2 + 0.5^2 + 0.6^2}{6-1}} = 0.5$$

$$\text{相对平均误差} = \frac{0.4}{55.4} \times 100\% = 0.7\% \quad \text{相对标准误差} = \frac{0.5}{55.4} = 0.9\%$$

绝对误差的单位与被测量值的单位相同，绝对误差的大小与被测量值的大小无关。为了能合理地说明测量的准确度，常采用相对误差，相对误差量纲为 1，其大小与绝对误差及被测量值的大小都有关。相对误差可用以比较各种测量的精度、评价测量结果的质量，也是实验中选择匹配仪器的依据，相匹配仪器的相对误差应相同。

3. 标准误差的估算 在实验测量中经常需要计算标准误差，但很多情况下测量次数较少甚至只有一次。有一种由最大误差估算标准误差的方法，虽其精度较差，但对测量次数很少的情况（如条件限定只能测量一次）是一种有价值的估算方法。依式（1-10）计算标准误差：

$$\sigma = C_n |(\Delta x)_{\max}| \tag{1-10}$$

式中， $(\Delta x)_{\max}$ 为最大误差的绝对值， C_n 为与测量次数有关的系数，其值由表 1-1 查得。

表 1-1 测量次数与 C_n 值

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_n	1.25	0.88	0.75	0.68	0.64	0.61	0.58	0.56	0.55	0.53

例如用分析天平称量 1 次， $m=0.1472\text{ g}$ ，已知该天平 $\Delta m=\pm 0.0003\text{ g}$ ，则估算标准误差为 $\sigma=1.25\times 0.0003=0.0004$ 。

4. 准确度与精密度

准确度：表示测量值与真值的符合程度，即测量的正确性或可靠性。误差越小，准确度越高。测量的准确度定义为：

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{真}}| \tag{1-11}$$

但是在大多数物理化学实验中，真值 $x_{\text{真}}$ 是测量的结果，且真值难以获得，因此用标准值 $x_{\text{标}}$ 代替真值 $x_{\text{真}}$ 近似地计算准确度：

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{标}}| \tag{1-12}$$

精密度：表示测量值与平均值的偏离程度，偶然误差越小，精密度越高。

精密度一般有三种表示方法：平均误差 Δx 、标准误差 σ 、偶然误差 p 。这三种方法都可以用来表示测量的精密度，但在数值上略有不同，它们之间的关系式为：

$$p:\overline{\Delta x}:\sigma = 0.675:0.794:1.00 \tag{1-13}$$

在物理化学实验中通常使用平均误差或标准误差来表示测量的精密度，平均误差的优点是计算方便，但容易掩盖一些质量不高的测量数据。因此现在多采用标准误差。

有时也采用相对精密度来表示精密度：

$$\text{相对精密度} = \frac{\sigma}{x} \times 100\%$$

测量结果的精密度高，准确度并不一定高。因此考察一个实验方法的好坏，更重要的是要看准确度；而考察一个实验操作的好坏，主要看精密度。

5. 可疑值的取舍

在一组测量数据中，常有某个值偏差很大，一些同学常认为是坏数据，随意舍弃这些值，以获得结果的一致性，这是不科学的。只有充分证明这些数据是过失误差时（如意外错误操作或读错数据）才可以舍弃，否则只有对可疑值作出科学判断，才能决定取舍。根据概率和数理统计理论，评价可疑值的方法很多，下面介绍几种。

(1) 3σ 规则 在测量次数很多的情况下, 根据误差理论可知, 误差在 $\pm 2\sigma$ 范围的概率为 95.5%, 故一般以 $\pm 2\sigma$ 作为最大允许误差。误差在 $\pm 3\sigma$ 范围的概率为 99.7%, 大于 3σ 的误差出现的机会是极小的, 如果出现这类误差, 可认为是过失误差, 可以作为可疑值而舍弃。

(2) 极差检验法 在实际实验测量中, 测量次数有限, 在测量次数 $n < 10$ 时, 极差检验法是一种简便方法, 步骤如下。

- ① 计算包括可疑值 x_e 在内的所有数据的平均值 $\bar{x}$ 。
- ② 计算极差 R (一组测量值中最大值与最小值之差)。
- ③ 计算可疑值 x_e 与平均值之差的绝对值与极差之比, $t_1 = \frac{|x_e - \bar{x}|}{R}$ 。
- ④ 根据测量次数 n 从表 1-2 查得 t_1 的临界值, 并将计算值与临界值进行比较, 如 $t_{1(\text{算})} > t_{1(\text{表})}$, 则可疑值应舍弃; 反之, 应保留。

表 1-2 极差检验法舍弃无效测量值的 t_1 的临界值

测量次数	3	4	5	6	7	8	9	10
临界值	1.53	1.05	0.86	0.76	0.69	0.64	0.60	0.58
测量次数	11	12	13	14	15	20		
临界值	0.56	0.54	0.52	0.51	0.50	0.46		

注: 此表数据所取置信水平为 95%

(3) Q 检验法 是一种简便且具直观性的方法, 步骤如下。

- ① 将数据从小到大按序排列出来, 如 $x_1 < x_2 < x_3 < x_4 < \cdots < x_n$, 其中 x_1 、 x_n 为可疑值。
- ② 分别计算可疑值与它的临近值之差和极差 R , 并由式 (1-14) 求检验商 Q 。

$$Q_{\text{算}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} = \frac{x_2 - x_1}{R} \quad \text{或} \quad Q_{\text{算}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{x_n - x_{n-1}}{R} \quad (1-14)$$

③ 从表 1-3 查出 Q 的临界值, 比较 $Q_{\text{算}}$ 与 $Q_{\text{表}}$ 。若 $Q_{\text{算}} \geq Q_{\text{表}}$ 应舍弃可疑值; 若 $Q_{\text{算}} < Q_{\text{表}}$ 应保留可疑值。

表 1-3 90%置信水平的 Q 临界值表

测量次数	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

(4) Grubbs (格拉布斯) 检验法 是一种合理又普遍适用的方法, 它适用于一个、两个或两个以上可疑值的情况。下面介绍只有一个可疑值的情况, 检验步骤如下。

- ① 将所测数据按大小排列: $x_1 < x_2 < x_3 < x_4 < \cdots < x_n$, 其中 x_1 、 x_n 为可疑值。
- ② 计算检验商 G :

$$G_{1,\text{算}} = \frac{\bar{x} - x_1}{\sigma} \quad \text{或} \quad G_{n,\text{算}} = \frac{x_n - \bar{x}}{\sigma} \quad (1-15)$$

式中， $\bar{x}$ 为平均值； σ 为标准误差。

③从表 1-4 查出 G 的临界值，并比较 $G_{\text{算}}$ 和 $G_{\text{表}}$ 。如 $G_{1,\text{算}} \geq G_{\text{表}}$ ， x_1 为坏值应舍弃，如 $G_{n,\text{算}} \geq G_{\text{表}}$ ， x_n 为坏值，应舍弃；反之，应保留。 G 临界值是由测量次数 n 和置信水平两个因素决定的。

表 1-4 Grubbs（格拉布斯）检验法 G 的临界值表

测量次数	G 的临界值		测量次数	G 的临界值	
	95%置信水平	99%置信水平		95%置信水平	99%置信水平
3	1.15	1.15	15	2.55	2.81
4	1.48	1.50	16	2.59	2.85
5	1.71	1.76	17	2.62	2.89
6	1.89	1.97	18	2.65	2.93
7	2.02	2.14	19	2.68	2.87
8	2.13	2.27	20	2.71	3.00
9	2.21	2.39	21	2.74	3.03
10	2.23	2.48	22	2.76	3.06
11	2.36	2.56	23	2.78	3.09
12	2.41	2.64	24	2.80	3.11
13	2.46	2.70	25	2.82	3.14
14	2.51	2.76			

(5) 简单判定法 在次数不多的测量中，首先不计入可疑值计算平均值和平均误差，然后再将可疑值与平均值进行比较，如果可疑值与平均值之差比平均误差大 4 倍以上，则可将可疑值舍弃。但是，每 5 个数据最多只能舍弃一个，且不能舍弃那些有两个或两个以上相互一致的数据。

置信水平越高，置信限（真值按一定概率落在的范围）也越宽。(1)、(3) 法其置信水平为 95%，(2) 法为 90%，如果用同一种方法检验的结果是勉强保留（或舍弃），即计算值与表中临界值接近，最好再补做几次实验，多得几个数据再作处理。

6. 仪器精密度 在实验测量中，仪器的精度不能低于实验要求的精度；但也不必过分高于实验要求的精度，否则造成资源的浪费。表 1-5 列出物理化学实验中常用仪器的估计精度。

表 1-5 常用仪器精度

仪器	精度	
	一等	二等
移液管 50 ml	± 0.05 ml	± 0.12 ml
移液管 25 ml	± 0.04 ml	± 0.10 ml

续表

仪器	精度	
	一等	二等
移液管 10 ml	± 0.02 ml	± 0.04 ml
移液管 5 ml	± 0.01 ml	± 0.03 ml
移液管 2 ml	± 0.006 ml	± 0.015 ml
容量瓶 1000 ml	± 0.30 ml	± 0.60 ml
容量瓶 500 ml	± 0.15 ml	± 0.30 ml
容量瓶 250 ml	± 0.10 ml	± 0.20 ml
容量瓶 100 ml	± 0.10 ml	± 0.20 ml
容量瓶 50 ml	± 0.05 ml	± 0.10 ml
容量瓶 25 ml	± 0.03 ml	± 0.06 ml
分析天平	± 0.0001 g	
工业天平	± 0.001 g	
台秤 (称量 1 kg)	± 0.1 g	
台秤 (称量 100 g)	± 0.01 g	
温度计 (分度为 1 $^{\circ}\text{C}$)	± 0.2 $^{\circ}\text{C}$	
温度计 (分度为 0.1 $^{\circ}\text{C}$)	± 0.02 $^{\circ}\text{C}$	

由表 1-6 可见，相对误差随被测物理量增大而减小。因此在可能时用增大被测物理量值以减少测量的相对误差。

表 1-6 称量误差

	A 物体	B 物体
实际量	1.0002 g	0.1001 g
称量结果	1.0001 g	0.1000 g
绝对误差相同	-0.0001 g	-0.0001 g
相对误差不同	-0.01%	-0.1%

7. 间接测量的误差计算 物理化学实验一般是在一定条件下，测量体系的一种或几种物理量后，用计算或作图的方法得到所需结果。前面所讨论的均为直接测量值的误差计算，在物理化学实验中，大多数的实验结果是由一些直接测量得到的物理量值，根据一定函数关系计算而得的，这样的结果称为间接测量结果。显然，每个直接测量值的误差都会影响最后结果的误差，该影响称为间接测量中的误差传递，部分函数的平均误差和标准误差传递公式见表 1-7 所示。

表 1-7 部分函数的平均误差和标准误差传递公式

函数关系	平均误差 (ΔN)	相对平均误差 ($\Delta N/N$)	标准误差 σ	相对标准误差 σ/N
$N = x+y$	$\pm(\Delta x + \Delta y)$	$\pm\left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x+y}\right)$	$\pm\sqrt{\sigma_x^2+\sigma_y^2}$	$\pm\frac{1}{ x+y }\sqrt{\sigma_x^2+\sigma_y^2}$
$N = x-y$	$\pm(\Delta x + \Delta y)$	$\pm\left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x-y}\right)$	$\pm\sqrt{\sigma_x^2+\sigma_y^2}$	$\pm\frac{1}{ x-y }\sqrt{\sigma_x^2+\sigma_y^2}$
$N = xy$	$\pm(y \Delta x +x \Delta y)$	$\pm\left(\frac{ \Delta x }{x}+\frac{ \Delta y }{y}\right)$	$\pm\sqrt{y^2\sigma_x^2+x^2\sigma_y^2}$	$\pm\sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2}+\frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$N = x/y$	$\pm\left(\frac{y \Delta x +x \Delta y }{y^2}\right)$	$\pm\left(\frac{ \Delta x }{x}+\frac{ \Delta y }{y}\right)$	$\pm\frac{1}{y}\sqrt{\sigma_x^2+\frac{x^2}{y^2}\sigma_y^2}$	$\pm\sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2}+\frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$N = x^n$	$\pm(n x^{n-1} \Delta x)$	$\pm\left(n\frac{ \Delta x }{x}\right)$	$\pm n x^{n-1}\sigma_x^2$	$\pm\frac{n}{x}\sigma_x$
$N = \ln x$	$\pm\left(\frac{ \Delta x }{x}\right)$	$\pm\left(\frac{ \Delta x }{x \ln x}\right)$	$\pm\frac{\sigma_x}{x}$	$\pm\left(\frac{\pm\sigma_x}{x \ln x}\right)$

如:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta g}{g} + \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta T}{T} \\ &= \frac{0.0002}{0.3000} + \frac{0.02}{20.00} + \frac{0.008}{0.300} \\ &= 0.0007 + 0.001 + 0.026 \\ &= 0.028\end{aligned}$$

由计算结果可以看出,测定结果存在 2.8%的相对误差。误差主要来源于温度,所以要降低误差,必须提高温度测量的准确程度。

(三) 测量结果的记录及有效数字

一个物理量的数值,不仅反映出量的大小,而且还反映了数据的可靠程度,反映了实验方法和所用仪器的精确程度。如 $(20.0\pm0.2)^{\circ}\text{C}$ 是普通温度计测量的,而 $(20.00\pm0.02)^{\circ}\text{C}$ 则是用 1/10 温度计测量的。可见物理量的每一位数都是有实际意义的。有效数字的位数表明了测量精度,它包括测量中的几位可靠数字和最后估计的一位可疑数字。又如 $(102.23\pm0.01)\text{g}$ 是用台秤称量的, $(1.2745\pm0.0001)\text{g}$ 是用分析天平称量的,它们都是 5 位有效数字,前者末位数“3”是可疑的,后者末位数“5”是可疑的,但可疑范围不同。物理化学实验中一些常用仪器的估计精确度已在前面列出。若不了解测量精确度,一般认为最后一位数字的不确定范围为 ± 3 。

有效数字的概念在记录、计算数据时很重要。下面对其表示法、运算规则作一简单介绍。

1. 有效数字的表示法

- (1) 误差(平均误差和标准误差)一般只有一位有效数字,至多不超过两位。
- (2) 任何一物理量的数据,其有效数字的最后一位数,在位数上应与误差的最后一位

取齐。如记成 1.27 ± 0.01 是正确的, 若记成 1.271 ± 0.01 或 1.3 ± 0.01 都是错误的。又如某物理量的误差为 ± 3 , 记成 138 ± 3 是正确的, 若记成 138.3 ± 3 或 138.3 ± 3.0 都是错误的。

(3) 为了明确地表明有效数字, 常用指数表示法。如下列数据都是四位有效数字: 1234, 0.1234, 0.0001234, 1234000, 对中间两个数据, 因表示小数位置的“0”不是有效数字, 不难判断为四位有效数字; 但最后一个数据其后面三个“0”究竟是表示有效数字, 还是表示小数点位置则无法判断, 上面的数据若用指数表示为 1.234×10^3 , 1.234×10^{-1} , 1.234×10^{-4} , 1.234×10^6 则很清楚都是四位有效数字, 写成 1.234×10^6 表示四位有效数字, 若写成 1.2340×10^6 则表示五位有效数字。可见, 有效数字位数越多, 数值的精度也越高, 相对误差也越小。

(4) 有效数字的位数与十进位制的变换无关。如 $(1.27 \pm 0.01) \text{ m}$ 和 $(127 \pm 1) \text{ cm}$ 完全反映同一情况, 都是 0.8% 的相对误差。

2. 有效数字的运算规则

(1) 在舍弃不必要的数字时, 应用“四舍六入五成双”原则。即欲保留的末位有效数字的后面第一位数字为 4 或小于 4 时, 则弃去; 若为 6 或大于 6 时则在前一位 (即有效数字的末位) 加上 1; 若等于 5 时, 如前一位数字为奇数则加上 1 (即成“双”, 如前一位数字为偶数, 则舍弃不计。

(2) 在加减运算时, 各数值小数点后所取位数, 以其中最少数为准。例如: $0.12 + 12.232 + 1.5685$ 应写成 $0.12 + 12.23 + 1.57$ 。

(3) 乘除运算时, 所得积或商的有效数字, 应以各值中有效数字位数最少的值为准。

(4) 在做对数运算时, 对数尾数的位数应与真数的有效数字相同或多一位。

(5) 如数值的首位大于 8, 则有效数字的总位数可多算一位。例如 9.12 虽只有三位有效数字, 但在运算时可当作四位有效数字。

(6) 计算式中的常数 (如 π , e) 以及取自手册的常数, 均按需要取有效数字的位数。在做复杂运算时, 中间步骤涉及数值的位数, 按上述规则多取一位, 这可避免多次四舍六入造成误差积累对结果的较大影响, 但最后应保留其应有的有效数字位数。

四、物理化学数据的表达方法

物理化学实验数据的表达, 主要有如下三种方法: 列表法、图解法和数学方程式法。

(一) 列表法

物理化学实验测定的物理量通常包括几个变量, 例如独立变量 (自变量) 和从变量 (因变量)。列表法是将一组实验数据中的自变量、因变量的各个数值依一定的形式和顺序一一对应列出来, 能一目了然, 便于处理和运算。

列表法的优点是: 数据易参考比较, 易检查; 同一表内可同时表示几个变量间的变化关系。物理化学实验中通常使用三线表, 在第一条线上注明表格名称及简要说明; 在第二条线上注明物理量的名称和单位, 例如时间以秒为单位, 记为 t/s ; 在第三条线上注明物理量的数值, 为使表中的数据简明直观, 应将物理量的单位和倍数 (乘方因子) 放在第二条线上。

所记数据应注意有效数字, 最好将小数点对齐。当原始数据与处理结果列于同一表上

时, 应把处理方法和运算公式在表下注明。

(二) 图解法

实验数据用图形表示, 如用线段的长度、面积等将实验数据表示出来。其优点是能直观、简明地表达实验所测各数据间的相互关系, 便于比较, 且易显示出数据中的最高点、最低点、转折点、周期性以及其他奇异性。此外, 如图形作得足够准确, 则不必知道变量间的数学关系式, 便可对变数求微分或积分(作切线、求面积)等, 对数据直接进行处理。

1. 图解法用途

(1) 表示变量间的定量依赖关系, 如热电偶的工作曲线、校正曲线等。

(2) 求内插值。由实验数据作出函数间的相互关系曲线, 然后从曲线中找出与某函数相应的物理量的值。

(3) 求外推值。测量数据间的线性关系可外推到测量范围之外, 求某一函数的极限值。但只有在充分确信外推所得结果可靠时, 外推法才有实际价值。

(4) 求函数的微商(图解微分法), 在所得曲线上选定某点, 做出切线, 计算斜率, 即得该点微商值。

(5) 求某函数的积分值(图解积分法), 曲线下的面积即为函数积分值。

(6) 求函数的极值或转折点, 如二元恒沸混合物的最高(或最低)恒沸点及其组成的测定、固态二元相图中相变点的确定等。

(7) 求测量数据间函数关系的解析表示式。预测函数关系并作图, 变换变量, 使图形直线化, 得线性关系 $y = mx + b$, 得到直线的斜率 m 和截距 b 后, 再推导出原来的函数解析式。

2. 作图一般步骤及规则

(1) 常用直角坐标, 另外还有单对数和双对数坐标。选用什么形式的坐标, 其原则是以能获得线性图形为佳。一般自变量为横轴, 因变量为纵轴。坐标轴应能表示出全部有效数字, 使图上读出的各物理量的精确度与测量的精确度一致。不一定将坐标的原点作为变量的零点, 要充分利用图纸的全部面积, 使全图布局匀称合理。如直线和近于直线的曲线, 应安置在图纸的对角线附近。

(2) 要在轴的旁边注明该轴变量的名称及单位, 因轴上表示的是纯数, 因此量的名称(或符号)应被其单位除。如纵坐标变量名称是压强, 符号为 P , 其单位为 Pa , 则标为 P/Pa 。

(3) 作代表点 将所测数据的各点绘于图上。如纵轴与横轴上测量值的精确度相近, 可用 $\odot$ 表示, 圆心小点表示测得数据的正确值, 圆的半径表示精确度值。若在同一图上表示多组不同测量值, 注意用不同符号以区别之, 并在图上注明。如纵轴与横轴精确度相差较大, 则代表点需用矩形符号来表示。矩形的中心是数据正确值, 矩形各边长度的一半表示二变量各自的精确度值。

(4) 作曲线 图上画好代表点后, 按代表点分布情况, 用曲线板或曲线尺作一光滑、均匀、细而清晰的曲线。不一定要曲线全部通过各点, 但使各点均匀地分布在曲线两侧附近, 要求所有代表点离开曲线距离的平方和为最小, 这就是最小二乘法原理。

(5) 作切线 在曲线上作切线通常使用镜像法和平行线法。

镜像法: 作曲线上某一点的切线, 使用一块平面镜, 垂直放在图纸上, 使镜子的边缘