

高等学校教材

物理化学实验

胡晓洪 刘弋潞 梁舒萍 编



化学工业出版社

高等学校教材

物理化学实验

胡晓洪 刘弋潞 梁舒萍 编



化学工业出版社

· 北 京 ·

物理化学实验具有综合测定的特点,其原理和方法对有关专业的专业实验和科学研究有一定的借鉴作用。本书分为三大部分,第一大部分简要介绍了实验的测量误差和数据处理方法;第二大部分较详尽地介绍了物理化学各分支学科有代表性的 22 个实验,并进行了有所拓展的进一步开放设计实验的讨论;第三大部分为附录,介绍了带有普遍性的有关实验技术。希望学生能对物理化学实验课程有比较完善的把握和了解,为培养创新思维能力和实践动手能力打下坚实的基础。

本书可作为理工院校化学及其相关专业的物理化学实验教材,也可供从事化学实验室工作或从事化学研究工作的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/胡晓洪,刘弋潞,梁舒萍编.——北京:化学工业出版社,2007.7

高等学校教材

ISBN 978-7-122-00558-8

I. 物 II. ①胡…②刘…③梁… III. 物理化学-化学实验-高等学校-教材 IV. O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 081725 号

责任编辑:宋林青

文字编辑:孙凤英

责任校对:蒋宇

装帧设计:潘峰

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)

印装:北京市彩桥印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 7½ 字数 181 千字 2007 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:14.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书充分反映了我们近年来在教学改革、新实验开发方面的进展和成果。物理化学实验是在大学物理、基础化学实验——无机化学、分析化学和有机化学等实验开设之后的一门综合性基础化学实验，同时又是化学及其相近学科的专业实验和科学研究的基础。因此，本书内容安排了必要的实验数据处理、测量误差分析和在物理化学各分支学科领域有代表性的实验 22 个，还把必要的实验方法进行了介绍，使学生对这些基本的实验有比较系统地了解和掌握，希望能提高学生的实践动手能力，为今后开展科学研究工作打下坚实的基础。

本书的特点是：在实验原理的叙述上注重与物理化学理论课程的联系，着重说明在该实验中如何将实验目的通过一定的实验方法建立起来；每一实验的结尾有“进一步拓展设计实验”的讨论，对该实验的原理、方法、技术及其应用等方面进行换位比较的思考，以拓宽学生的视野，培养创新能力。

本书由胡晓洪负责编写绪论、实验一、八、九、十一、十五、十七、十八、二十一、二十二；刘弋潞编写实验二、三、四、五、七、十六、十九、二十及附录；梁舒萍编写实验十二、十三、十四；实验六由胡晓洪和梁舒萍合编；实验十由刘弋潞和胡晓洪合编；全书由胡晓洪统稿。本书有作者多年指导实验的心得，又参考了国内出版的一些物理化学实验书籍；本书在编写过程还得到了南京桑力仪器有限公司的大力支持，许多实验采用了该公司仪器的操作方法，在此表示感谢！由于时间仓促，加之学识有限，难免会存在疏漏之处，恳请广大教师、学生不吝赐教和指正。

编 者

2007 年 3 月

目 录

绪论	1
一、物理化学实验的任务与要求	1
二、物理化学实验室安全知识	2
三、物理化学实验的误差分析	3
四、实验数据的表达及处理	9
实验	15
第一部分 热力学实验	15
实验一 恒温槽的组装和性能测试	15
实验二 燃烧热的测定	19
实验三 溶解热的测定	23
实验四 中和热的测定	27
实验五 凝固点降低法测摩尔质量	31
实验六 乙醇物理性能的测定	35
实验七 差热分析	41
实验八 三组分金属相图的绘制	45
第二部分 电化学实验	48
实验九 电导法测定弱电解质的电离常数及难溶盐的溶解度	48
实验十 电极材料电化学性能的综合测定	50
实验十一 离子迁移数的测定	59
第三部分 动力学实验	62
实验十二 一级反应——蔗糖的转化	62
实验十三 H_2O_2 分解速率常数的测定	65
实验十四 二级反应——乙酸乙酯的皂化	68
实验十五 联机测定 B-Z 化学振荡反应	71
第四部分 表面化学实验	74
实验十六 比表面测定——溶液吸附法	74
实验十七 表面活性剂物理化学性质的研究	76
实验十八 最大泡压法测定溶液的表面张力	78
实验十九 胶体的制备和电泳	82
实验二十 溶胶聚沉值的测定	85
第五部分 结构化学实验	90

实验二十一 磁化率的测定	90
实验二十二 偶极矩的测定	94
附录	98
附录一 测温计	98
附录二 气压计	101
附录三 高压钢瓶的安全使用	102
附录四 电导的测量及仪器	104
附录五 分光仪	108
附录六 物理化学实验常用数据	111
参考文献	113

绪 论

一、物理化学实验的任务与要求

1. 物理化学实验的任务

化学是一门实验科学，它通过实验现象的观察和测量、实验数据的综合和分析，深入化学现象的本质，从而揭示化学反应的规律。整部化学学科发展的历史就是在实验的基础上发展化学理论，又在理论的指导下进行新的实验探索的过程。实验是化学研究的基本手段，实验和理论的这种效证关系不断推动化学学科日益发展。

物理化学实验是在基础化学实验——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、承上启下的独立开设的基础实验课。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理化学领域的基本实验能力、科学思维能力及严谨的科学态度，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、实验条件的判断和选择，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，培养学生独立工作的能力与实事求是、严肃认真的科学精神。

2. 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，并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，指导教师检查学生是否写出了预习报告，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問題。实验结束后，须将原始记录交指导教师检查并签名。

(3) 实验报告

写出合乎规范的实验报告对培养学生的综合素质具有十分重要的意义。实验报告的内容包括：实验目的、简明实验原理（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。下次实验前，必须交上次实验报告，不交者不能进行实验。

3. 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,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,应将实验用的水闸关闭,切断电源。

二、物理化学实验室安全知识

在化学实验室中,安全是非常重要的,它常常潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等事故的危险性,如何防止这些事故的发生以及万一发生又如何来急救是每一个化学实验工作者必须具备的素质。本节主要结合物理化学实验的特点介绍安全用电、使用化学药品的安全防护等知识。

1. 安全用电常识

违章用电常常可能造成人身伤亡、火灾、损坏仪器设备等严重事故。物理化学实验室使用电器较多,特别要注意安全用电。为了保障人身安全,一定要遵守实验室安全规则。

(1) 防止触电

- ① 不用潮湿的手接触电器。
- 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 所有电器的金属外壳都应保护接地。
- ④ 实验时,应先连接好电路再接通电源。实验结束时,先切断电源再拆线路。
- ⑤ 修理或安装电器时,应先切断电源。
- ⑥ 不能用试电笔去试高压电。使用高压电源时,应有专门的防护措施。
- ⑦ 如有人触电,应迅速切断电源,然后进行抢救。

(2) 防止引起火灾

- ① 使用的保险丝要与实验室允许的用电量相符。
- ② 电线的安全通电量应大于用电功率。
- ③ 室内若有氢气、煤气等易燃易爆气体,应避免产生电火花。继电器工作和开关电闸时,易产生电火花,要特别小心。电器接触点(如电插头)接触不良时,应及时修理或更换。
- ④ 如遇电线起火,立即切断电源,用沙或二氧化碳、四氯化碳灭火器灭火,禁止用水或泡沫灭火器等导电液体灭火。

(3) 防止短路

- ① 线路中各接点应牢固,电路元件两端接头不要互相接触,以防短路。
- ② 电线、电器不要被水淋湿或浸在导电液体中,例如实验室加热用的灯泡接口不要浸在水中。

(4) 电器仪表的安全使用

- ① 在使用前,先了解电器仪表要求使用的电源是交流电还是直流电;是三相电还是单

相电以及电压的大小 (380V、220V、110V 或 6V)。须弄清电器功率是否符合要求及直流电器仪表的正、负极。

② 仪表量程应大于待测量。若待测量大小不明时, 应从最大量程开始测量。

③ 实验之前要检查线路连接是否正确。经教师检查同意后方可接通电源。

④ 在电器仪表使用过程中, 如发现有不正常声响, 局部温升或嗅到绝缘漆过热产生的焦味, 应立即切断电源, 并报告教师进行检查。

2. 使用化学药品的安全防护

(1) 防毒

① 实验前, 应了解所用药品的毒性及相应的防护措施。

② 操作有毒气体 (如 H_2S 、 Cl_2 、 Br_2 、 NO_2 、浓 HCl 和 HF 等) 应在通风橱内进行。

(2) 防爆

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。

(3) 防火

(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、液氮等低温也会严重灼伤皮肤, 使用时要小心。万一灼伤应及时治疗。

3. 汞的安全使用

① 若有汞掉落在桌上或地面上, 先用吸汞管尽可能将汞珠收集起来, 然后用硫黄盖在汞溅落的地方, 并摩擦使之生成 HgS 。也可用 KMnO_4 溶液使其氧化。

② 手上若有伤口, 切勿接触汞。

三、物理化学实验的误差分析

1. 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:

$$\Delta x = |x_i - x|$$

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 100m, B 的长度测量值为 10m, 但它们的绝对误差都是 1m。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, 相对误差定义为:

$$\epsilon_x = \Delta x / x$$

由上式可知, 相对误差越大, 说明测量值偏离真值越大; 相对误差相同, 则测量值具有同样的准确程度。

(2) 真值与平均值

如前所述, 由于测量误差难以避免, 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不同,处理实验结果时所用的平均值也有若干种。下面仅介绍一种最常用的平均值——算术平均值,设 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ 代表各次的测量值, n 代表测量次数,则算术平均值为:

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

在多数场合,可用算术平均值 $\bar{x}$ 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。

2. 误差的分类和来源

为什么实验的测量值只能是真值的近似值?原因何在?这个问题只要分析一下实验数据的误差及来源便可了然。实验中遇到的误差根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

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,系统误差的主要来源有以下几个。

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尚有调整到零点,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。如最大泡压法所用的公式是假定产生的气泡为圆球形,且认为气泡破裂时的曲率半径恰好等于毛细管半径,但实际情况并非如此,故计算的表面张力会产生误差。

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,单纯靠增加实验次数是无法避免系统误差的,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。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、或大或小,但多次测量时,其平均值趋于零,具有这种性质的误差称为偶然误差。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判断不一致,外界条件的变动,测量仪器构造上的不完善等。可以说偶然误差是一种

因偶然与无意引入的误差。因此，它与系统误差不同，不能从实验中消除。

虽然偶然误差的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符合某种误差分布（正态分布）的统计规律。这种规律可用图 1 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。

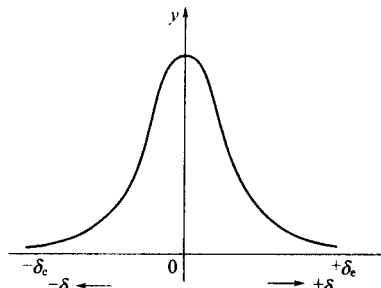


图 1 偶然误差正态分布曲线

- 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 1 中的一 δ_e 与 + δ_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。

3. 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重复性的好坏，是反映偶然误差大小的程度。可以通过图 2 来理解。

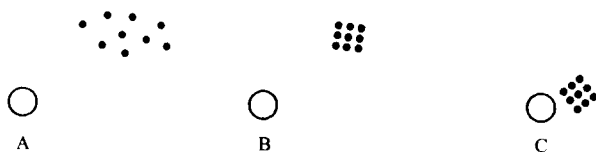


图 2 精密度比较

假设图 2 中的 $\bigcirc$ 代表真值，而点代表一组的测量值，每一点代表一次测量值。图 2 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 2 可见，测量值 x_i 与平均值 $\bar{x}$ 之差小，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 2 中 B），反之，一个准确的测量必定是精密的测量（如图 2 中 C），所以要测量准确，除了要有适当仪器外，进行正确的操作更重要。

精密度还涉及测量值有效数字的位数，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°C ，另一支最小读数为 0.1°C ，用第一支温度计测得的温度为 $(30.2 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ ，用第二支温度计测得为 $(30.18 \pm 0.02)^\circ\text{C}$ ，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°C 的温度计是更精密的仪器。

4. 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：

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

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，虽然它们测量值的 $\bar{x}$ 皆为 2.01，但这两组测量数的 δ 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，其前者的 δ 值为 0.11，后者的 δ 值为 0.13。从 δ 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 0.16。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：

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

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，可改用下列表达式：

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

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，而且对其中的较大误差或较小误差感觉很灵敏，能较明显地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 两组测量数据的精密度，分别计算如下。

$$\text{A 组：测量的算术平均值} \quad \bar{x}_A = \frac{5.2+5.1+5.1+5.2+5.5}{5} = 5.22$$

$$\text{算术平均误差} \quad \delta_A = \frac{0.02+0.12+0.12+0.02+0.28}{5} = 0.11$$

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

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

$$\text{算术平均误差} \quad \delta_B = \frac{0.04+0.16+0.14+0.16+0.14}{5} = 0.13$$

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

从两组计算结果比较可知，根据 δ 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，就是说即使只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越高。

5. 误差与有效数字

任何测量结果,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 $\pm 0.1\text{mV}$ 的毫伏计测得的读数为 250.5mV ,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 $250.4\sim 250.6\text{V}$ 之间,末位数上下有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位数总和,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测定温度时,应该记为 30.15°C ,倘若记为 30.1°C ,则所记数据低于实际所能达到的准确度,这是不允许的。

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,在运算中如何处理这些精度不同的数据?此外,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°C ,则说明此物系温度值在 $25.04\sim 25.06^\circ\text{C}$ 之间,即可表示为 $(25.05\pm 0.01)^\circ\text{C}$ 。

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六入、五看情况。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 有效数字位数与小数点位置无关。如3.25,0.325,0.00325皆为三位有效数字。

④ “0”如在数字的前面,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为两位有效数字,而0.00608及0.00680皆为三位有效数字。

⑤ 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。

⑥ 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。

⑦ 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。

⑧ 在乘除计算中,积与商的位数与计算项中有效数字位数少者相等。如 $0.524\times 2.3=1.2$; $3.32\div 2810=0.00118$ 。

⑨ 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。

⑩ 当数值的第一位数字等于或大于8时,可以多算一位有效数字。例如9.37只有三位有效数字,但计算时可作为四位计算。

⑪ 误差(绝对误差与相对误差)一般只有一位有效数字,最多不超过两位。

6. 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,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,并将数值代入函数关系,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 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 而未知量 y 为它们的函数, 则:

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

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

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

而相对误差为:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{1}{y} \left(\left| \frac{\partial y}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 + \left| \frac{\partial y}{\partial x_2} \right| \Delta x_2 + \dots + \left| \frac{\partial y}{\partial x_n} \right| \Delta x_n \right)$$

测量值的误差是可正、可负的, 但当考虑它们对函数 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 $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$ 的数值很小时, 上式可写成:

$$\frac{dy}{y} = \frac{1}{y} \left(\left| \frac{\partial y}{\partial x_1} \right| dx_1 + \left| \frac{\partial y}{\partial x_2} \right| dx_2 + \dots + \left| \frac{\partial y}{\partial x_n} \right| dx_n \right)$$

根据微分基本关系式, 又可改写为:

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

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:

$$d \ln y = \frac{dy}{y} = d \ln(x_1 + x_2 + x_3)$$

而

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

故

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

【例 2】 $y = \frac{x_1 x_2 x_3}{x_4}$

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:

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

故

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

以上数例说明求函数误差的方法，下面以一具体实例来加以说明。

例：在稀溶液的条件下，利用凝固点降低法测量摩尔质量的公式为：

$$M_2 = K_f 1000 m_2 / (m_1 \Delta T_f)$$

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 —— 纯溶剂和溶液的凝固点之差。

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：

$m_2 = (0.1200 \pm 0.0002) \text{ g}$ (用分析天平称量)

$m_1 = (20.00 \pm 0.05) \text{ g}$ (用工业天平称量)

$\Delta T_f = (0.200 \pm 0.004) \text{ K}$ (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_f 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：

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

再微分，得：

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

从误差各积累考虑，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 的称量，而用分析天平代替工业天平来称量，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的浪费。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。

四、实验数据的表达及处理

测定数据并不是实验的最终目的，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。

1. 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。

2. 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、不能在实验数值范围内给出与任一自变量相对应的因变量值。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距等, 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(每厘米分成 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要用三角坐标纸。

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 及其倍数较方便, 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, 不得写成 $T(K)$ 的形式, 即用某物理量的符号除以其单位的符号, 或如 $\ln(p/\text{atm})$ 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、三角或其他符号, 如 $\bigcirc$ 、 $\square$ 、 $\triangle$, 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, 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,一般不应再写其他字或作其他辅助线,以免造成主次不分。

图 3(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 3(a) 则能较正确、清楚地反映蒸馏曲线。

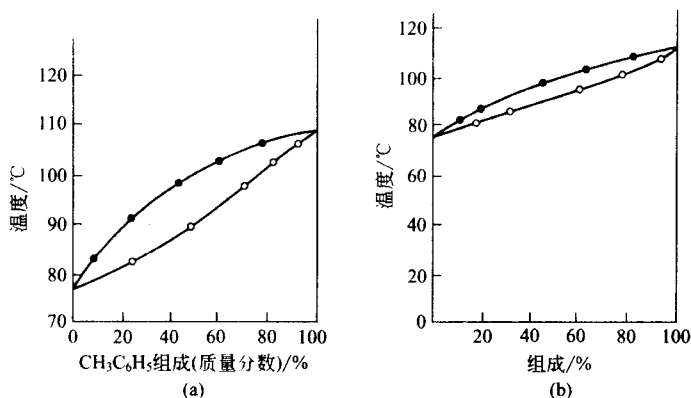


图 3 $\text{CCl}_4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ 蒸馏曲线

3. 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的关系表示出来,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类函数线性化,如:

$$y=bx^a$$

将上式两边取对数,得: $\lg y = a \lg x + \lg b$

设 $Y = \lg y$, $X = \lg x$, 经变换,得一直线方程为:

$$Y = aX + \lg b$$

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即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是相当重要的,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,所得的结果较作图法好;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最精确。下面只介绍作图法与最小二乘法,并用表 1 一组数据来说明、比较。

表 1 一定条件下某实验测定 x 、 y 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制出图 4,从数据点的排列表明为一直线,因此可用下列直线方程