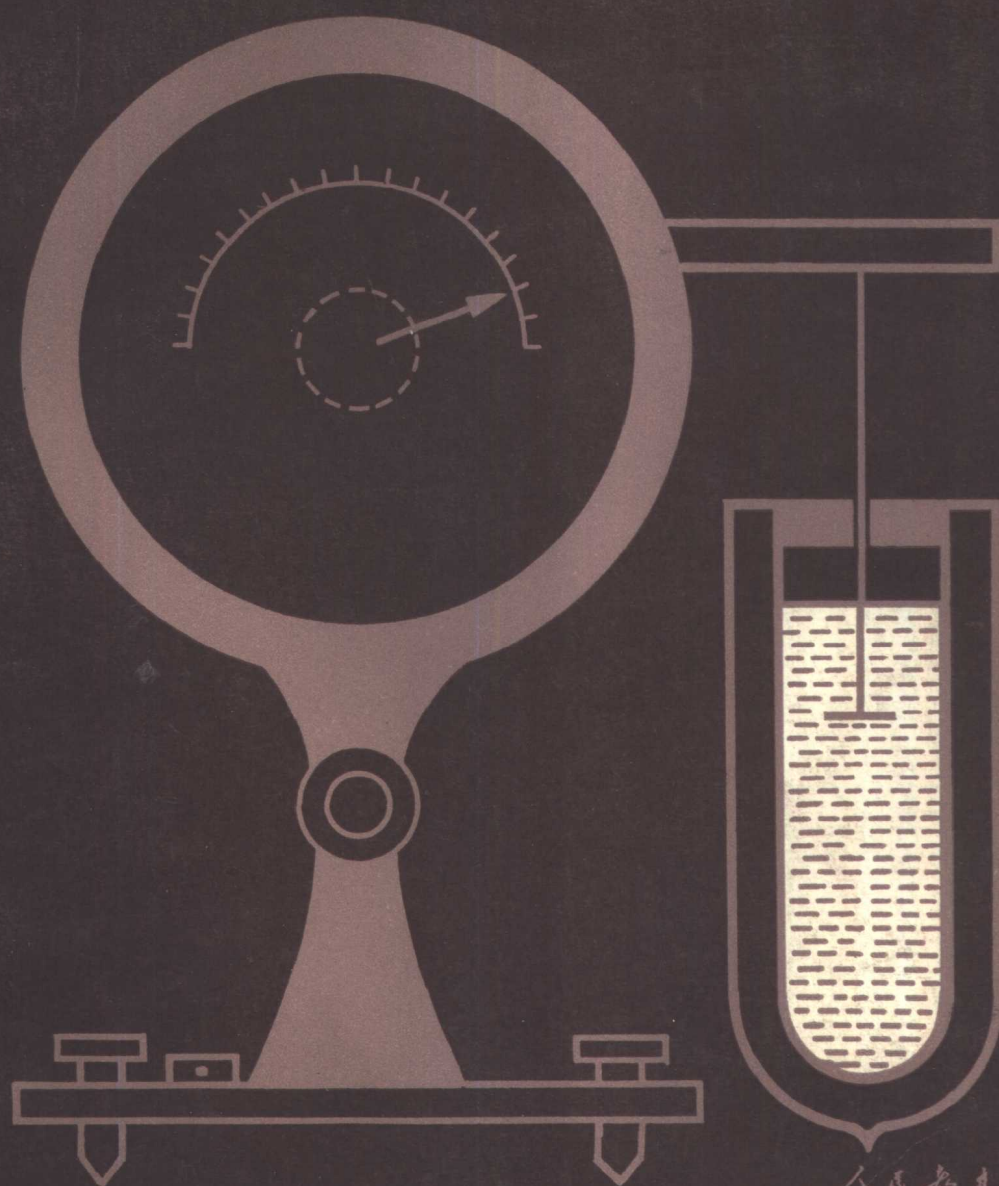


高等学校试用教材

# 物理化学实验

东北师范大学等校 编



人民教育出版社

高等学校试用教材

# 物 理 化 学 实 验

东北师范大学等校 编

人民教育出版社

## 内 容 提 要

本书是供高等师范院校化学系用的物理化学实验试用教材。全书共分误差分析与数据处理、学生实验、演示实验和边讲边做实验三部分。结合目前各院校教学仪器设备情况选编学生实验三十一个,每个实验包括有目的、基本原理、仪器与试剂、操作步骤、数据记录和处理、思考讨论题和参考资料等内容,且附有测试仪器的构造原理和使用方法等。为配合物理化学课的教学改革选编了演示实验和边讲边做实验二十四,每个实验包括教学目的、演示方法和思考讨论题等内容。这些实验具有简易、快速、直观和现象鲜明等特点。

本书还可供其他大专院校参考选用。

高等学校试用教材

### 物理化学实验

东北师范大学等校编

\*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷三厂印装

\*

开本 787×1092 1/16 印张15.25 字数347,000

1982年4月第1版 1982年8月第1次印刷

印数 00,001—14,500

书号 13012·0749 定价 1.15 元

# 前 言

本教材是受教育部委托于1978年末着手组织编写的。可用作四年制高等师范院校化学系学生物理化学实验课教材,其他大专院校也可参考选用。

本教材编写时,分析了当前物理化学学科的迅速发展和实验仪器不断更新的形势;注意了各高等师范院校物理化学教学仪器的现状;吸收了兄弟院校的先进经验。在实验内容的选题上除选取以培养训练学生基本实验技能技巧,进一步加深基本理论和基本概念为目的的经典实验外,还选取了一些反映近代科学研究成果和化工生产新成就的内容共有三十一个实验,以开阔学生的视野。使用本教材的各兄弟院校可酌情取舍。

对于必要的实验技术、仪器构造原理、使用方法,本教材采取分散到各实验中,但又相对集中于某一题目之下的办法。对于实验讲座的内容既可以结合有关的实验进行讲解,也可以集中进行课堂讲授。

本教材考虑到物理化学实验课与物理化学课有密切联系,两者有相辅相成的特点。故在教材中选编了演示实验和边讲边做实验二十四,这些实验具有快速、直观、现象鲜明等特点,它将在配合物理化学课的教学改革,深化物理化学基本概念,丰富学生课外学习等方面起到积极的推动作用。

本教材由东北师范大学(严忠、张河哲、吴子生、黄敬安、李永孚)、华东师范大学(张五昌、陈龙武、沈鹤柏)、上海师范学院(王寿祥、龚福泰、邱志新)、河北师范大学(胡教平、崔家毅、刘桂存、张文智)、华中师范学院(朱长缨)、天津师范学院(潘云祥、张融、孙树珏、秦保罗)、华南师范学院(周良胜)、四川师范学院(罗忠鉴)等八所院校\*共同编写,并由东北师范大学负责主编工作。

1979年8月在苏州召开了审稿会,由北京师范大学(主审)、复旦大学(特邀)以及江苏师范学院、新乡师范学院、北京师范学院、陕西师范大学、湖南师范学院对教材进行了认真的审查,与会代表提出许多宝贵意见。会后编写单位做了进一步的修改。又根据1980年在长春召开的理科化学专业教学大纲审订会的精神,由主要编审人员于1981年12月在北京对本教材作了最后的审定修改。全书由东北师范大学严忠同志整理定稿。

本教材虽经多次修改,但因编者水平所限,缺点、错误在所难免,诚恳希望读者批评指正。

编 者

一九八一年十二月

---

\* 教材编写的具体分工如下:华东师范大学:实验2(I)、10、18、20、22、28、29、31;上海师范学院:实验7、8(I)、21、24、25;河北师范大学:实验2(II)、17、23;华中师范学院:实验5、9、16、27及误差分析与数据处理;天津师范学院:实验8(II)、11、19及附录一至十三;华南师范学院:实验26;东北师范大学:实验1、3、4、6、12、13、14、15、30和全部演示实验及边讲边做实验;四川师范学院:教材中全部插图的绘图工作。

# 目 录

## I 误差分析和数据处理

|          |    |
|----------|----|
| 一、基本概念   | 1  |
| 二、误差分析   | 5  |
| 三、实验数据处理 | 10 |
| 习题       | 17 |

## II 学生实验

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 实验一 恒温槽装配和性能测试       | 19  |
| 实验二 燃烧热的测定           | 28  |
| (I) 用氧弹卡计测定萘的燃烧热     | 28  |
| (II) 用绝热式量热仪测定萘的燃烧热  | 34  |
| 实验三 中和热的测定           | 38  |
| 实验四 凝固点降低法测分子量       | 41  |
| 实验五 液体饱和蒸气压的测定       | 44  |
| 实验六 苯-乙醇双液系相图        | 48  |
| 实验七 金属相图             | 54  |
| 实验八 差热分析             | 60  |
| (I) 用差热分析仪进行差热分析     | 60  |
| (II) 用组装差热分析仪进行差热分析  | 66  |
| 实验九 氨基甲酸铵分解压的测定      | 70  |
| 实验十 合成氨反应的平衡常数测定     | 74  |
| 实验十一 络合物组成和不稳定常数的测定  |     |
| ——等摩尔系列法             | 79  |
| 实验十二 液相平衡            | 88  |
| 实验十三 蔗糖水解反应速度常数的测定   | 91  |
| 实验十四 乙酸乙酯皂化反应速度常数的测定 | 97  |
| 实验十五 丙酮碘化反应速度常数的测定   | 102 |
| 实验十六 异丙醇脱水复相催化反应     | 105 |
| 实验十七 气相色谱法测定异丙醇的浓度   | 113 |
| 实验十八 脉冲式微型催化反应器评价催化剂 |     |

|    |     |
|----|-----|
| 活性 | 121 |
|----|-----|

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 实验十九 电导法测定难溶盐的溶解度       | 125 |
| 实验二十 电极制备及电池电动势的测定      | 129 |
| 实验二十一 电解质溶液的活度系数测定      | 137 |
| 实验二十二 电动势法测定化学反应的热力学函数  | 141 |
| 实验二十三 碳钢在碳酸铵溶液中极化曲线的测定  | 144 |
| (I) 恒电流法测定极化曲线          | 144 |
| (II) 恒电位法测定极化曲线         | 145 |
| 实验二十四 离子选择性电极的制备和应用     | 150 |
| 实验二十五 最大气泡法测定溶液的表面张力    | 155 |
| 实验二十六 溶液吸附法测定固体物质的比表面   | 159 |
| 实验二十七 BET 容量法测定固体物质的比表面 | 162 |
| 实验二十八 电渗                | 174 |
| 实验二十九 电泳                | 178 |
| 实验三十 粘度法测定高聚物分子量        | 182 |
| 实验三十一 磁化率的测定            | 186 |

## III 演示实验和边讲边做实验

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 实验三十二 绝热膨胀               | 190 |
| 实验三十三 苯胺在两个热源间的运动        | 191 |
| 实验三十四 偏摩尔体积              | 192 |
| 实验三十五 完全互溶双液体体系的 $P-x$ 图 | 193 |
| 实验三十六 单组分体系的相图           | 195 |
| 实验三十七 形成简单低共熔混合物的二组      |     |

|                                     |                                 |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| 分体系相图.....197                       | 实验五十三 电渗.....223                |
| 实验三十八 形成稳定中间化合物的二组分<br>体系相图.....200 | 实验五十四 浮选.....224                |
| 实验三十九 形成不稳定中间化合物二组分<br>体系相图.....202 | 实验五十五 两类乳状液.....225             |
| 实验四十 气相化学平衡.....204                 | 实验五十六 多用电化学示教板的使用...226         |
| 实验四十一 过氧化氢分解反应.....206              | 附录一 国际单位制(SI).....228           |
| 实验四十二 反应速度常数和活化能的测<br>定.....207     | 附录二 水的蒸气压.....230               |
| 实验四十三 光化学反应.....209                 | 附录三 几种物质的蒸气压.....231            |
| 实验四十四 复相催化.....210                  | 附录四 水的密度.....231                |
| 实验四十五 离子迁移.....211                  | 附录五 乙醇在不同温度时的密度.....232         |
| 实验四十六 浓差电池的电动势.....213              | 附录六 乙醇在水中的表面张力.....232          |
| 实验四十七 液接电位.....214                  | 附录七 液体的折射率.....232              |
| 实验四十八 分解电压.....215                  | 附录八 水对空气的表面张力.....233           |
| 实验四十九 氢过电位.....216                  | 附录九 液体的粘度.....233               |
| 实验五十 电镀.....217                     | 附录十 水的粘度.....234                |
| 实验五十一 金属的腐蚀.....219                 | 附录十一 摩尔凝固点降低常数.....234          |
| 实验五十二 金属的钝化.....221                 | 附录十二 饱和标准电池电动势—温度公<br>式.....234 |
|                                     | 附录十三 一些离子在水溶液中的离子电<br>导.....235 |

# I 误差分析和数据处理

物理化学实验是研究物质的物理性质以及这些物理性质与其化学反应间关系的一门实验科学。在实验研究工作中,一方面要拟定实验的方案,选择一定精度的仪器和适当的方法进行测量;另一方面必须将所测得的数据加以整理归纳,科学地分析并寻求被研究变量间的规律。但由于仪器和感觉器官的限制,实验测得的数据只能达到一定程度的准确性。因此在着手实验之前要了解测量所能达到的准确度以及在实验以后合理地进行数据处理,就必须具有正确的误差概念,在此基础上通过误差分析,选用最合适的仪器量程,寻找适当的实验方法,得出测量的有利条件等。下面首先简要介绍有关误差等几个基本概念。

## 一、基本概念

1. 误差。在任何一种测量中,无论所用仪器多么精密,方法多么完善,实验者多么细心,所得结果常常不能完全一致而会有一定的误差或偏差。严格地说,误差是指观测值与真值之差,偏差是指观测值与平均值之差。但习惯上常将两者混用而不加区别。

根据误差的种类、性质以及产生的原因,可将误差分为系统误差、偶然误差和过失误差三种。

系统误差:

这种误差是由于某种特殊原因所造成恒定偏差,或者偏大或者偏小,其数值总可设法加以确定,因而一般说来,它们对测量结果的影响可用改正量来校正。系统误差起因很多,例如:

(1) 仪器误差。这是由于仪器构造不够完善,示数部分的刻度划分得不够准确所引起,如天平零点的移动,气压表的真空度不高,温度计、移液管、滴定管的刻度不够准确等。

(2) 测量方法本身的限制。如根据理想气体方程式测量某蒸气的分子量时,由于实际气体对理想气体有偏差,不用外推法求得的分子量总较实际的分子量为大。

(3) 个人习惯性误差。这是由于观测者有自己的习惯和特点所引起,如记录某一信号的时间总是滞后、有人对颜色的感觉不灵敏、滴定等当点总是偏高等。

系统误差决定测量结果的准确度。它恒偏于一方,偏正或偏负,测量次数的增加并不能使之消除。通常是用几种不同的实验技术或用不同的实验方法或改变实验条件、调换仪器等以确定有无系统误差存在,并确定其性质,设法消除或使之减少,以提高准确度。

偶然误差:

在实验时即使采用了完善的仪器,选择了恰当的方法,经过了精细的观测,仍会有一定的误差存在。这是由于实验者的感官的灵敏度有限或技巧不够熟练、仪器的准确度限制以及许多不能预料的其它因素对测量的影响所引起的。这类误差称为偶然误差。它在实验中总是存在的,无法完全避免,但它服从几率分布。偶然误差是可变的,有时大,有时小,有时正,有时负。但如

果多次测量，便会发现数据的分布符合一般统计规律。这种规律可用图(I-1)中的典型曲线表示，此曲线称为误差的正态分布曲线，此曲线的函数形式为：

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad \text{或} \quad y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2}$$

式中： $h$ 称为精确度指数， $\sigma$ 为标准误差， $h$ 与 $\sigma$ 的关系为： $h = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma}$ 。由图 I-1 中的曲线可以看出：

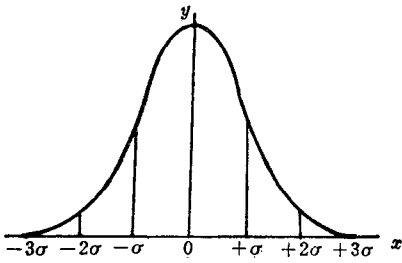


图 I-1 误差正态分布曲线

(1) 误差小的比误差大的出现机会多，故误差的几率与误差大小有关。个别特别大的误差出现的次数极少。

(2) 由于正态分布曲线与  $y$  轴对称，因此数值大小相同，符号相反的正、负误差出现的机率近于相等。如以  $m$  代表无限多次测量结果的平均值，在没有系统误差的情况下，它可以代表真值， $\sigma$  为无限多次测量所得标准误差。由数理统计方法分析可以得出，误差在  $\pm 1\sigma$  内出现的几率是 68.3%，在  $\pm 2\sigma$  内出现的几率是 95.5%，在  $\pm 3\sigma$  内出现的几率是 99.7%，可见误差超过  $\pm 3\sigma$  的出现几率只有 0.3%。因此如果多次重复测量中个别数据的误差之绝对值大于  $3\sigma$ ，则这个极端值可以舍去。

偶然误差虽不能完全消除。但基于误差理论对多次测量结果进行统计处理，可以获得被测量的最佳代表值及对测量精密度作出正确的评价。在基础物理化学实验中的测量次数有限，若采用这种统计处理方法进行严格计算可查阅有关参考书。

过失误差：

这是由于实验过程中犯了某种不应有的错误所引起的，如标度看错、记录写错、计算弄错等。此类误差无规则可寻，只要多方警惕，细心操作，过失误差就可以完全避免的。

2. 准确度和精密度。准确度是表示观测值与真值接近程度；精密度是表示各观测值相互接近的程度。精密度高又称再现性好。在一组测量中，尽管精密度很高，但准确度不一定很好；相反，若准确度好，则精密度一定高。准确度与精密度的区别，可用图 I-2 加以说明。例如甲乙丙三人同时测定某一物理量，各分析四次，其测定结果以  $\circ$  号表示。从图 I-2 上可见，甲的测定结果的精密度很高，但平均值与真值相差较大，说明其准确度低。乙的测定结果的精密度不高，准确度也低。只有丙的测得结果的精密度和准确度均高。必须指出的是在科学测量中，只有设想的真值，通常是以运用正确测量方法并用校正过的仪器多次测量所得的算术平均值或载之文献手册的公认值来代替的。

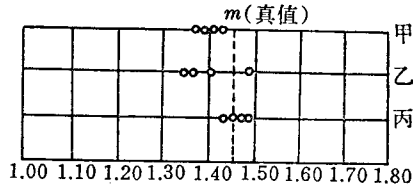


图 I-2 甲乙丙三人的观测结果示意图

3. 绝对误差与相对误差。绝对误差是观测值与真值之差。相对误差是指误差在真值中所占百分数。它们分别可用下列两式表示：

$$\text{绝对误差} = \text{观测值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$$

绝对误差的表示单位与被测者是相同的, 而相对误差是无因次的。因此不同物理量的相对误差可以相互比较。这样, 无论是比较各种测量的精密度或是评定测量结果的准确度来说, 采用相对误差更为方便。

4. 平均误差和标准误差。为了说明测量结果的精密度, 一般以单次测量结果的平均误差表示, 即

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n}$$

式中:  $d_1, d_2, \cdots, d_n$  为第 1、2、 $\cdots$ 、 $n$  次测量结果的绝对误差。

单次测量结果的相对平均误差为:

$$\text{相对平均误差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中  $\bar{x}$  为算术平均值

用数理统计方法处理实验数据时, 常用标准误差来衡量精密度。标准误差又称均方根误差, 其定义为  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n}}$ ,  $i=1, 2, 3, \cdots, n$ 。当测量次数不多时, 单次测量的标准误差  $\sigma$  可按下式计算。

$$\begin{aligned} \sigma &= \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} \end{aligned}$$

式中:  $d$  为  $x_i - \bar{x}$ ,  $\bar{x}$  是  $n$  个观测值的算术平均值即  $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n}$ 。 $n-1$  称为自由度, 是指独立测定的次数减去处理这些观测值时所用的外加关系条件的数目。因此在有限观测次数时, 计算标准误差公式中采用  $n-1$  的自由度就起了除去这个外加关系条件( $\bar{x}$  等式)的作用。

用标准误差表示精密度要比用平均误差好, 因为单次测量的误差平方之后, 较大的误差更显著地反映出来, 这就更能说明数据的分散程度。例如甲乙二人打靶, 每人两次, 甲击中处离靶中心为 1 和 3 寸, 乙击中处则为 2 和 2 寸。这两人射击的平均误差都为 2。但乙的射击精密度要比甲的高些, 因为按照最小二乘方原理, 甲的误差乘方和是  $1^2 + 3^2 = 10$ , 而乙的是  $2^2 + 2^2 = 8$ 。其甲的标准误差为  $\sqrt{10}$ , 而乙的标准误差却为  $\sqrt{8}$ 。因此化学工作者在精密地计算实验误差时, 大多采用标准误差, 而不用以百分数表示的算术平均误差。

5. 有效数字与运算法则。在实验工作中, 对任一物理量的测定, 其准确度都是有限的, 我们只能以某一近似值表示之。因此测量数据的准确度就不能超过测量所允许的范围。如果任意将近似值保留过多的位数, 反而歪曲测量结果的真实性。实际上有效数字的位数就指明了测量准确的幅度。现将有关有效数字和运算法则简述如下:

(1) 记录测量数据时, 一般只保留一位可疑数字。有效数字是指该数字在一个数量中所代表的大小。例如, 一滴定管的读数为 32.47, 其意义为十位数为 3, 个位数上为 2, 十分位上为 4,

百分位上为7。从滴定管上的刻度来看,我们都知道要读到千分位是不可能的,因为刻度只刻到十分之一,百分之一已为估计值。故在末位上,上下可能有正负一个单位出入。这末一位数可认为不准确的或可疑的,而其前边各数所代表的数值,则均为准确测量的。通常测量时,一般均可估计到最小刻度的十分位,故在记录一数量时,只应保留一位不准确数字,其余数均为准确数字。我们称此时所记的数字均为有效数字。

在确定有效数字时,要注意“0”这个符号。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0.00015克中小数点后三个0都不是有效数字。而0.150克中的小数点后的0是有效数字,至于350毫米中的0就很难说是不是有效数字,最好用指数来表示,以10的方次前面的数字。如写成 $3.5 \times 10^2$ 毫米,则表示有效数字为两位;写成 $3.50 \times 10^2$ 毫米,则有效数字为三位;其余类推。

(2) 在运算中舍去多余数字时采用四舍五入法。凡末位有效数字后面的第一位数大于5,则在其前一位上增加1,小于5则舍去。等于5时,如前一位为奇数,则增加1,如前一位为偶数则舍去。例如,对27.0235取四位有效数字时,结果为27.02,取五位有效数字时,结果为27.024。但将27.015与27.025取为四位有效数字时,则都为27.02。

(3) 加减运算时,计算结果有效数字的末位的位置应与各项中绝对误差最大的那项相同。或者说保留各小数点后的数字位数应与最小者相同。例如13.75, 0.0084, 1.642三个数据相加,若各数末位都有 $\pm 1$ 个单位的误差,则13.75的绝对误差 $\pm 0.01$ 为最大的,也就是小数点后位数最少的是13.75这个数,所以计算结果的有效数字的末位应在小数后第二位。

$$\begin{array}{r} 13.75 \\ 0.0084 \\ +) 1.642 \\ \hline \end{array} \xrightarrow{\text{舍去多余数后得}} \begin{array}{r} 13.75 \\ 0.01 \\ +) 1.64 \\ \hline 15.40 \end{array}$$

(4) 若第一位有效数字等于8或大于8,则有效数字位数可多计1位。例如9.12实际上虽只三位,但在计算有效数字时,可作四位计算。

(5) 乘除运算时,所得的积或商的有效数字,应以各值中有效数字最低者为标准。

例如  $2.3 \times 0.524 = 1.2$

又如  $\frac{1.751 \times 0.0191}{91}$  其中91的有效数字最低。但由于首位是9,故把它看成三位有效数字,其余各数都保留到三位。因此上式计算结果为  $3.68 \times 10^{-4}$ , 保留三位有效数字。

在比较复杂计算中,要按先加减后乘除的方法,计算中间各步可保留各数值位数较以上规则多一位,以免由于多次四舍五入引起误差的积累,会对计算结果带来较大影响。但最后结果仍只保留其应有的位数。

例如

$$\left[ \frac{0.663(78.24 + 5.5)}{881 - 851} \right]^2 = \left[ \frac{0.663 \times 83.7}{30} \right]^2 = 3.4$$

(6) 在所有计算式中,常数 $\pi$ ,  $e$ 及乘子如 $\sqrt{2}$ 和一些取自手册的常数,可认为无限制的,按需要取有效数字的位数。例如当计算式中有效数字最低者二位,则上述常数可取二位或三位。

(7) 在对数计算中, 所取对数位数(对数首数除外)应与真数的有效数字相同。

① 真数有几个有效数字, 则其对数的尾数也应有几个有效数字。如

$$\lg 317.2 = 2.5013; \lg 7.1 \times 10^{28} = 28.85$$

② 对数的尾数有几个有效数字; 则其反对数也应有几个有效数字。如

$$\bar{1}.3010 = \lg 0.2000; 0.652 = \lg 4.49$$

(8) 在整理最后结果时, 要按测量的误差进行化整, 表示误差的有效数字一般只取一位, 至多也不超过二位, 例如  $1.45 \pm 0.01$ 。当误差第一位数为 8 或 9 时, 只须保留一位。

任何一个物理量的数据, 其有效数字的最后一位, 在位数上应与误差的最后一位相对应。例如, 测量结果为  $1223.78 \pm 0.054$ , 化整记为  $(1223.78 \pm 0.05)$ 。又如, 测量结果为  $14356 \pm 86$ , 化整记为  $(1.436 \pm 0.009) \times 10^4$ 。

(9) 计算平均值时, 若为四个数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。

(10) 关于计算工具问题。在进行乘除等计算时, 常采用对数表或计算尺。一般认为, 对于四位有效数字的乘除计算可用四位对数表, 对于五位有效数字运算可用五位对数表, 而三位有效数字进行乘除运算要求误差不大于 0.25% 时用 25 厘米计算尺即可, 要求精密度高的计算就得使用电子计算器。

## 二、误差分析

在物理化学实验数据的测定工作中, 绝大多数是要对几个物理量进行测量, 代入某种函数关系式, 然后加以运算, 才能得到所需要的结果, 这称为间接测量。在间接测量中每个直接测量的准确度都会影响最后结果的准确性。例如在气体温度测量实验中, 用理想气体方程式  $T = \frac{PV}{nR}$  测定温度  $T$ 。因此  $T$  是各直接测量  $P$ 、 $V$  和  $n$  的函数。

通过误差分析我们可以查明直接测量的误差对函数误差的影响情况, 从而找出影响函数误差的主要来源, 以便选择适当的实验方法和合理配置仪器, 以寻求测量的有利条件等, 因此误差分析是鉴定实验质量的重要依据。

误差分析若限于对结果的最大可能误差而估计。因此对各直接测量只要预先知道其最大误差范围就够了。当系统误差已经校正, 而操作控制又足够精密时, 通常可用仪器读数精密度来表示测量误差范围。如 50 毫升滴定管为  $\pm 0.02$  毫升。分析天平为 0.0002 克。1/10 刻度的温度计为  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 。贝克曼温度计为  $\pm 0.002^\circ$  等。

究竟如何具体分析每一步骤的测量误差对结果准确度的影响呢? 这就是下面所要讨论的误差传递问题。

### 1. 平均误差与相对平均误差的传递

设有函数

$$N = f(u_1, u_2, \dots, u_n) \quad (\text{I-1})$$

$N$  由  $u_1, u_2, \dots, u_n$  各直接测量值所决定。

现已知测定  $u_1, u_2, \dots, u_n$  时的平均误差分别为  $\Delta u_1, \Delta u_2, \dots, \Delta u_n$ , 求  $N$  的平均误差  $\Delta N$  为多少?

将式 (I-1) 全微分得:

$$dN = \left( \frac{\partial N}{\partial u_1} \right)_{u_2, u_3, \dots} du_1 + \left( \frac{\partial N}{\partial u_2} \right)_{u_1, u_3, \dots} du_2 + \dots + \left( \frac{\partial N}{\partial u_n} \right)_{\dots, u_{n-2}, u_{n-1}} du_n \quad (I-2)$$

设各自变量的平均误差  $\Delta u_1, \Delta u_2, \dots, \Delta u_n$  等足够小时, 可代替它们的微分  $du_1, du_2, \dots, du_n$ , 并考虑到在最不利情况下是直接测量的正负误差不能对消, 从而引起误差的积累, 故取其绝对值, 则式 (I-2) 可改写成:

$$\Delta N = \left| \frac{\partial N}{\partial u_1} \right| |\Delta u_1| + \left| \frac{\partial N}{\partial u_2} \right| |\Delta u_2| + \dots + \left| \frac{\partial N}{\partial u_n} \right| |\Delta u_n| \quad (I-3)$$

如将式 (I-1) 两边取对数, 再求微分, 然后将  $du_1, du_2, \dots, du_n, dN$  等分别换成  $\Delta u_1, \Delta u_2, \dots, \Delta u_n, \Delta N$ , 则可直接得出相对平均误差表达式:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{f(u_1, u_2, \dots, u_n)} \left[ \left| \frac{\partial N}{\partial u_1} \right| |\Delta u_1| + \left| \frac{\partial N}{\partial u_2} \right| |\Delta u_2| + \dots + \left| \frac{\partial N}{\partial u_n} \right| |\Delta u_n| \right] \quad (I-4)$$

式 (I-3)、(I-4) 分别是计算最终结果的平均误差和相对平均误差的普遍公式。

由此可见, 应用微分法进行直接函数相对平均误差的计算是较为简便的。

例如:

#### (1) 加法

$$\text{设} \quad N = u_1 + u_2 + u_3 + \dots \quad (I-5)$$

将式 (I-5) 取对数再微分, 并用自变量的平均误差代替它们的微分得出最大相对平均误差。

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{|\Delta u_1| + |\Delta u_2| + |\Delta u_3| + \dots}{u_1 + u_2 + u_3 + \dots} \quad (I-6)$$

#### (2) 减法

$$\text{设} \quad N = u_1 - u_2 - u_3 - \dots \quad (I-7)$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{|\Delta u_1| + |\Delta u_2| + |\Delta u_3| + \dots}{u_1 - u_2 - u_3 - \dots} \quad (I-8)$$

#### (3) 乘法

$$\text{设} \quad N = u_1 \cdot u_2 \cdot u_3 \quad (I-9)$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \left| \frac{\Delta u_1}{u_1} \right| + \left| \frac{\Delta u_2}{u_2} \right| + \left| \frac{\Delta u_3}{u_3} \right| \quad (I-10)$$

#### (4) 除法

$$\text{设} \quad N = u_1 / u_2 \quad (I-11)$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \left| \frac{\Delta u_1}{u_1} \right| + \left| \frac{\Delta u_2}{u_2} \right| \quad (I-12)$$

#### (5) 方次与根

$$\text{设} \quad N = u^n \quad (I-13)$$

$$\frac{\Delta N}{N} = n \left| \frac{\Delta u}{u} \right| \quad (I-14)$$

**实例 1** 以苯为溶剂,用凝固点降低法测定萘的分子量,按下式计算

$$M = \frac{1000 K_f W_B}{W_A \Delta T_f}$$

$$= \frac{1000 K_f W_B}{W_A (T_0 - T)}$$

式中: 直接测量值为  $W_B$ 、 $W_A$ 、 $T_0$ 、 $T$ 。

其中: 溶质重量  $W_B$  为 0.1472 克, 若用分析天平称量, 其绝对误差为  $\Delta W_B = 0.0002$  克。

溶剂重量  $W_A$  为 20 克, 若用工业天平称重, 其绝对误差为  $\Delta W_A = 0.05$  克。

测量凝固点降低值, 若用贝克曼温度计测量, 其精密密度为  $0.002^\circ$ , 测出溶剂的凝固点  $T_0$  三次, 分别为  $5.801^\circ$ ,  $5.790^\circ$ ,  $5.802^\circ$ 。

$$\bar{T}_0 = \frac{5.801^\circ + 5.790^\circ + 5.802^\circ}{3}$$

$$= 5.797^\circ$$

各次测量偏差:

$$\Delta T_{01} = 5.801^\circ - 5.797^\circ = +0.004^\circ$$

$$\Delta T_{02} = 5.790^\circ - 5.797^\circ = -0.007^\circ$$

$$\Delta T_{03} = 5.802^\circ - 5.797^\circ = +0.005^\circ$$

平均绝对误差:

$$\Delta \bar{T}_0 = \pm \frac{0.004^\circ + 0.007^\circ + 0.005^\circ}{3}$$

$$= \pm 0.005^\circ$$

溶液凝固点  $T$  测量三次, 分别为  $5.500^\circ$ 、 $5.504^\circ$ 、 $5.495^\circ$ , 按上式计算可以得到:

$$\bar{T} = \frac{5.500^\circ + 5.504^\circ + 5.495^\circ}{3}$$

$$= 5.500^\circ$$

同理可以求得:

$$\Delta T = \pm 0.003^\circ$$

凝固点降低数值为:

$$\Delta T_f = T_0 - T$$

$$= (5.797^\circ \pm 0.005^\circ) - (5.500^\circ \pm 0.003^\circ)$$

$$= 0.297^\circ \pm 0.008^\circ$$

由上述数据可得到相对误差为:

$$\frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} = \frac{\pm 0.008}{0.297} = \pm 0.027 = \pm 2.7 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta W_B}{W_B} = \frac{\pm 0.0002}{0.15} = \pm 1.3 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\Delta W_A}{W_A} = \frac{\pm 0.05}{20} = \pm 2.5 \times 10^{-3}$$

则分子量  $M$  的相对误差为:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta W_B}{W_B} + \frac{\Delta W_A}{W_A} + \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} \\ &= \pm(1.3 \times 10^{-3} + 2.5 \times 10^{-3} + 2.7 \times 10^{-2}) \\ &= \pm 0.031 \\ M &= \frac{1000 \times 5.12 \times 0.1472}{20 \times 0.297} = 127 \\ \Delta M &= 127 \times (\pm 0.031) = \pm 3.9\end{aligned}$$

最终结果为:

$$M = 127 \pm 4$$

由上所述,测定苯分子量最大相对误差为 3.1%。最大的误差来自温度差的测量。而温度差的平均相对误差则取决于测温的精密度和温差大小。测温精密度却受到温度计精度和操作技术条件的限制。例如增多溶质,  $\Delta T_f$  较大,相对误差可以减小,但溶液浓度过于增大则不符合上述要求的稀溶液条件,从而引入系统误差、实际上就不能使分子量测得更准确些。

误差计算结果表明,由于溶剂用量较大,使用工业天平其相对误差仍然不大,对溶质则因其用量少,就需用分析天平称重。

由于上例实验的关键在于温度差的读数。因此要采用精密温度计即贝克曼温度计,而且在实际操作中有时为了避免过冷现象的出现而影响温度读数,需要加入少量固体溶剂作为晶种,反而能获得较好的结果,可见事先计算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,选用精密度相当的仪器,抓住测量的关键,得到质量较高的结果。

**实例 2** 当运用惠斯顿电桥测量电阻时,电阻  $R_x$  可由下式求得

$$\begin{aligned}R_x &= R_0 \frac{l_1}{l_2} \\ &= R_0 \frac{l - l_2}{l_2}\end{aligned}$$

式中:  $R_0$  为已知电阻,  $l$  为滑线电阻的全长,  $l_1$ 、 $l_2$  为滑线电阻的两臂之长。间接测量  $R_x$  之绝对误差决定于直接测量  $l_2$  的误差。

$$\begin{aligned}dR_x &= \pm \left[ \left( \frac{\partial R_x}{\partial l_2} \right) dl_2 \right] \\ &= \pm \left[ \frac{\partial \left( R_0 \frac{l - l_2}{l_2} \right)}{\partial l_2} \right] dl_2 \\ &= \pm \left( \frac{R_0 l}{l_2^2} dl_2 \right)\end{aligned}$$

相对误差为

$$\begin{aligned}\frac{dR_x}{R_x} &= \pm \left[ \frac{R_0 l}{l_2^2} dl_2 / R_0 \left( \frac{l - l_2}{l_2} \right) \right] \\ &= \pm \left[ \frac{l}{(l - l_2) l_2} dl_2 \right]\end{aligned}$$

因为  $l$  是常量, 所以当  $(l-l_2)l_2$  为最大时, 相对误差最小, 即

$$\frac{d}{dl_2}[(l-l_2)l_2]=0$$

当  $l_2 = \frac{l}{2}$  时, 其分母为最大, 所以在  $l_1 = l_2$  时, 可得最小的相对误差, 这一结论就提供我们选择最有利的实验条件。当然在用电桥测电阻时, 除读数本身引起的误差外, 仍有其它因素。

**实例 3** 在测定表面张力时, 根据下式计算:

$$S = \frac{rhdg}{2}$$

式中  $S$  为表面张力,  $r$  为毛细管半径,  $h$  为液体在毛细管内上升高度,  $d$  为液体密度,  $g$  为重力加速度。设  $S$  的相对误差要求为 0.2%, 求测  $r, h, d, g$  各数量时所能允许的最大误差。

根据公式(I-10)、(I-12), 当用相对误差表示时, 可以得到:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta S}{S} &= \pm \left( \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta g}{g} \right) \\ &= \pm 0.002\end{aligned}$$

设测量  $r, h, d, g$  时可达到同样精度, 则对每个量所允许的最大相对误差为:

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta h}{h} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta g}{g} = \frac{\pm 0.002}{4} = \pm 0.0005$$

通常测定表面张力时,  $r = 0.3\text{mm}$ ,  $h = 50\text{mm}$ ,  $d = 1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $g = 980\text{cm}\cdot\text{s}^{-2}$ , 故测定  $r, h, d, g$  所允许的误差分别为:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta r}{0.3} &= \pm 0.0005, \quad \Delta r = \pm 0.0002(\text{mm}) \\ \frac{\Delta h}{h} = \frac{\Delta h}{50} &= \pm 0.0005, \quad \Delta h = \pm 0.02(\text{mm}) \\ \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta d}{1} &= \pm 0.0005, \quad \Delta d = \pm 0.0005(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}) \\ \frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta g}{980} &= \pm 0.0005, \quad \Delta g = \pm 0.5(\text{cm}\cdot\text{s}^{-2})\end{aligned}$$

上述精度在测量中  $d$  与  $g$  是可以超过的, 但  $r$  与  $h$  实际上用一般读数显微镜是没法达到的, 因此必须采用其它测量方法。

## 2. 标准误差的传递

设函数为:

$$N = f(u_1, u_2, \dots, u_n)$$

$u_1, u_2, \dots, u_n$  的标准误差分别为  $\sigma_{u_1}, \sigma_{u_2}, \dots, \sigma_{u_n}$ , 则  $N$  的标准误差为:

$$\sigma_N = \left[ \left( \frac{\partial N}{\partial u_1} \right)^2 \sigma_{u_1}^2 + \left( \frac{\partial N}{\partial u_2} \right)^2 \sigma_{u_2}^2 + \dots + \left( \frac{\partial N}{\partial u_n} \right)^2 \sigma_{u_n}^2 \right]^{1/2} \quad (I-15)$$

此式证明从略。式(I-15)是计算最终结果的标准误差的普遍公式。

例如,  $N = \frac{u_1}{u_2}$

$$\sigma_N = N \left( \frac{\sigma_{u_1}^2}{u_1^2} + \frac{\sigma_{u_2}^2}{u_2^2} \right)^{1/2} \quad (\text{I-16})$$

关于平均值的标准误差的传递, 只要用平均值的标准误差替代各分量的标准误差。

$$\sigma_N = \left[ \left( \frac{\partial N}{\partial u_1} \right)^2 \sigma_{u_1}^2 + \left( \frac{\partial N}{\partial u_2} \right)^2 \sigma_{u_2}^2 + \cdots + \left( \frac{\partial N}{\partial u_n} \right)^2 \sigma_{u_n}^2 \right]^{1/2} \quad (\text{I-17})$$

**实例 1** 在气体温度测量实验中, 用理想气体方程式  $T = \frac{PV}{nR}$  测定温度  $T$ , 由直接测量得  $P$ 、 $V$ 、 $n$  的数据及其精密度如下:

$$P = 50.0 \pm 0.1 \text{ 毫米汞柱}$$

$$V = 1000.0 \pm 0.1 \text{ 厘米}^3$$

$$n = 0.0100 \pm 0.0001 \text{ 摩}$$

$$R = 62.4 \times 10^3 \text{ 厘米}^3 \cdot \text{毫米汞柱} \cdot \text{摩}^{-1} \cdot \text{开}^{-1}$$

由式(I-16)可计算  $T$  的精密度  $\sigma_T$ 。

$$\begin{aligned} \sigma_T &= \frac{PV}{nR} \left[ \frac{\sigma_P^2}{P^2} + \frac{\sigma_n^2}{n^2} + \frac{\sigma_V^2}{V^2} \right]^{1/2} \\ &= 80.2 \times \left[ \left( \frac{0.1}{50} \right)^2 + \left( \frac{0.0001}{0.01} \right)^2 + \left( \frac{0.1}{1000} \right)^2 \right]^{1/2} \\ &= 80.2 \times [4 \times 10^{-6} + 1 \times 10^{-4} + 1 \times 10^{-8}]^{1/2} \\ &= \pm 0.8 \text{ 开} \end{aligned}$$

即最终结果为  $80.2 \pm 0.8$  开

**实例 2** 在某实验中, 我们测量一电热器的功率, 得到电流  $I = 7.50 \pm 0.04$  安培, 电压  $V = 8.0 \pm 0.1$  伏特, 求此电热器的功率  $P$  及其标准误差。求法如下:

$$P = IV = 7.50 \times 8.0 = 60 \text{ 瓦}$$

$$\frac{\sigma_I}{I} = \frac{0.04}{7.50} = 0.5\%$$

$$\frac{\sigma_V}{V} = \frac{0.1}{8.0} = 1.0\%$$

功率的相对误差

$$\frac{\sigma_P}{P} = \sqrt{(0.5\%)^2 + (1\%)^2} = 1.0\%$$

功率的标准误差

$$\sigma_P = 1\% \times P = 1\% \times 60 = 0.6 \text{ 瓦}$$

由此求得电热器的功率为

$$P = 60 \pm 0.6 \text{ 瓦} \text{ 或 } P = 60 \text{ 瓦} \pm 1\%$$

### 三、实验数据处理

物理化学实验数据经初步处理后, 为了表示实验结果所获得的规律, 通常采用列表法、图解法、方程式法三种。以下分别对这三种表示方法的应用简要作一介绍, 由于在基础物理化学实验

数据处理中大多运用图形表示法,因此以下重点讨论图解法。

### 1. 列表法

做完实验后获得了大量数据,经初步处理后,应该尽可能地列表,整齐而有规律地表达出来,使得全部数据一目了然,便于进一步处理运算与检查。

利用列表法表达实验数据时,通常是列出自变量  $x$  和因变量  $y$  间的相应数值,每一表格都应有简明完备的名称,在表的每一行上,都应详细地写上名称、数量单位和因次。自变量的选择可以是时间、温度、浓度等变量,选择时最好能使其数值依次等量的递增。在每一行中,数字的排列要整齐、位数和小数点要对齐,有效数字的位数应特别注意。

选择依次均匀递增的自变量的方法,通常是将原始数据先按自变量和因变量的关系作图,画出光滑曲线,消去一些偶然误差,然应从曲线上可选取适当的变量的间隔,用列表法列出相应的因变量的数值来。这种方法在测定随时间进行不断改变的物理量时最为常用。

### 2. 图解法

利用图解法来表达物理化学实验数据具有许多优点,首先它能清楚地显示出所研究的变化规律与特点,如极大、极小、转折点、周期性、数量的变化速率等重要性质。其次,能够利用足够光滑的曲线,可作图解微分和图解积分。有时还可用作图外推以求得实验难于获得的量。

图解法的广泛应用,重要的有:

(1) 求内插值。根据实验所得的数据,作出函数间相互的关系曲线,然后找出与某函数相应的物理量的数值。例如在溶解热的测定中,根据不同浓度时的积分溶解热曲线,可以直接找出某一种盐溶解在不同量的水中时所放出的热量。

(2) 求外推值。在某些情况下,测量数据间的线性关系可用于外推至测量范围以外,求某一函数的极限值,此种方法称为外推法。例如,无限稀释强电解质溶液的当量电导  $\Lambda_0$  的值不能由实验直接测定,因为无限稀释的溶液本身就是一种极限溶液,但可测得准确当量电导值为止,然后作图外推至浓度为 0,即得无限稀释溶液的当量电导。

(3) 作切线求函数的微商。从曲线的斜率求函数的微商在物化实验数据处理中是经常应用的。例如利用积分溶解热的曲线作切线,从其斜率求出某一指定浓度下的微分冲淡热值,就是一个很好的例子。

(4) 求经验方程式。如反应速度常数  $k$  与活化能  $E$  的关系式即阿仑尼乌斯公式

$$k = Ae^{-E/RT}$$

若根据不同温度下的  $k$  值,作  $\lg k$  和  $\frac{1}{T}$  的图,则可得一条直线,由直线的斜率和截距分别可求得活化能  $E$  和碰撞频率  $A$  的数值。

(5) 由求面积计算相应的物理量。例如在求电量时,只要以电流和时间作图,求出相应一定时间的曲线下所包围的面积即得电量数值。

(6) 求转折点和极值。例如电位滴定和电导滴定时等当点的求得,最高和最低恒沸点的测定等等都是应用图解法。