

邹文樵 陈大勇 编

物理化学 实验与技术

华东化工学院出版社

PPCE T

物理化学实验与技术

邹文樵 陈大勇 编

华东化工学院出版社

内 容 简 介

物理化学实验具有综合测量的特点,其原理与方法对化学专业实验与科学研究都具有一定的普遍意义。本书基本内容分为三大部分:一、简要介绍实验的测量误差与数据处理方法;二、较详尽地介绍了热化学、相平衡、化学平衡、表面化学、化学动力学、电化学、物质结构等具有代表性的 34 个实验,并进行有所“开阔”的进一步讨论;三、较系统地集中阐述了实验室中常见的(如温度、压力、电性、光性等)测量物理量的有关仪器设备的原理与实验技术,以使学生对物理化学实验课程有一个比较完整的了解,为培养实验能力打下必要的基础,在教学上起承上启下的作用。

本书除了可作理工院校基础物理化学实验教材外,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。

责任编辑 李全和

物 理 化 学 实 验 与 技 术

Wulihuaxue Shíyán yu Jìshù

邹文樵 陈大勇 编

华东化工学院出版社出版

(上海市梅陇路 130 号)

新华书店上海发行所发行

商务印书馆上海印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 11.625 字数 288 千字

1990 年 5 月第 1 版 1990 年 5 月第 1 次印刷

印数 1-5000 册

ISBN 7-5628-0084-7/O·12 定价 2.30 元

前 言

本书是华东化工学院多年来所使用的《物理化学实验》与《物理化学实验技术》各种版本教材的综合修订本。

物理化学实验是在普通物理、无机化学、有机化学与分析化学等实验基础上的一门综合性的基础化学实验,同时又是各化学学科的专业实验与科学研究中有普遍性的基本训练。因此,本书在内容安排上,将具体实验与实验技术并列。即除了安排必要的实验数据处理、测量误差分析和在热化学、相平衡、化学平衡、表面化学、化学动力学、电化学与结构化学等七个物化领域有代表性的34个实验外,把在实验室中常见的温度、压力的测量与控制、电性质测量、光性质测量等有关仪器设备的原理及其测量技术独立设章,集中阐述。使学生对这些基本的测量有一个比较系统的了解,为今后能动地开展科学实验工作打下基础。

考虑到物化理论课与实验课脱节在所难免,因此在实验原理的叙述上注意其来龙去脉,同时,在每一实验末,对实验原理、技术及其应用等方面进行有所“开闢”的进一步讨论,以扩大学生的视野和加深其对具体实验的理解。

限于编者水平,上述愿望未必尽如人意,书中不妥与错误之处,恳请读者批评指正。

本书出版是多年来教学组集体努力的结果。谢幼珍、戎宗明、钟天耕参与编写了部分初稿,马树人、方国女、王世容、王琨、刘国杰、陈德川、郑树亮、张开琴、张国政、徐秀坤、宦全根、盛克俭、黑恩成、窦启荣、虞大红以及秦松麟、金丽萍、高永煜等为有关实验的开发与完善作了许多工作。在编写过程中还吸收了国内外同类教材中有关内容^{[1]~[10]}以及许多作者的研究成果^{[11]~[32]},出版社李金和同志对全书内容提出了许多宝贵的意见,编者在此一并表示衷心感谢。

编 者

目 录

一 测量误差与实验数据处理

(一)误差的分类及其特点	1
(二)偶然误差正态分布	2
(三)误差表示与有效数字	3
(四)函数的相对误差计算及其应用	5
(五)物理量、数值与单位	8
(六)实验结果的表示	10
(七)习题	14

二 实 验 部 分

(一)温度、压力的测量与控制	15
实验 1 恒温槽使用与液体粘度的测定	15
实验 2 恒温槽控温精度的研究	18
实验 3 气压计的使用与液体摩尔质量的测定	19
实验 4 恒压控制与液体沸点测定	22
实验 5 真空技术与低压气体 pVT 的研究	24
实验 6 气体粘度测定	27
(二)热化学实验	30
实验 7 溶解热测定	30
实验 8 燃烧热测定	33
实验 9 温度滴定法测求弱酸的离解热	37
实验 10 差热分析	39
(三)相平衡实验	43
实验 11 液体饱和蒸气压测定	43
实验 12 二元气液平衡数据测定	45
实验 13 二元金属液固相图的绘制	48
实验 14 沸点升高法测求物质摩尔质量	51
实验 15 凝固点下降法测求物质摩尔质量	55
实验 16 热重分析	57
(四)化学平衡实验	60
实验 17 氨基甲酸铵分解压力的测定	60
实验 18 甲基红酸离解常数的测定	63
实验 19 氢氟酸离解常数的测定	65
(五)表面化学实验	69

实验 20 溶液表面张力测定	69
实验 21 沉降法测定粒度分布	72
实验 22 BET 容量法测求固体比表面	77
(六)化学动力学实验	82
实验 23 过氧化氢催化分解反应速度常数测定	82
实验 24 蔗糖转化反应速度常数测定	85
实验 25 酯皂化反应动力学	87
实验 26 甲酸液相氧化反应动力学方程式的建立	90
实验 27 一氧化碳催化氧化反应动力学研究	94
(七)电化学实验	97
实验 28 强电解质溶液无限稀释摩尔电导的测定	97
实验 29 离子迁移数测定	99
实验 30 原电池电动势测定	102
实验 31 阳极极化曲线的测定	105
(八)结构化学实验	108
实验 32 分子介电常数和偶极矩的测定	108
实验 33 分子磁化率测定	112
实验 34 X 射线晶体结构分析	115

三. 基本测量技术

(一)温度的测量与控制	120
1 温标	120
2 玻璃液体温度计	121
3 热电偶	125
4 电阻温度计	129
5 饱和蒸气温度计	132
6 恒温槽及其控温原理	132
(二)压力的测量与控制	136
1 压力单位	136
2 U 形液柱压力计	136
3 气压计	138
4 电测压力计	140
5 恒压控制	141
6 真空的获得、测量与真空系统的组装、检漏	142
(三)光性测量	146
1 阿贝(Abbe)折射仪	146
2 旋光仪	148
3 分光光度计	150
(四)电化学测量	153

1 电导、电导率及其测定	153
2 标准电池	155
3 直流电位差计	156
4 检流计	157
5 参比电极与盐桥	157
6 电极镀铂黑与汞齐化	159

四 附 录

(一)实验仪器设备使用简介	161
1 SG-3 型复合真空计	161
2 麦氏真空规	161
3 JK-100 型高真空抽气机组	162
4 DWT-702 型精密温度自动控制仪	163
5 PXD-2 型通用离子计	163
6 PHS-2 型酸度计	164
7 XD7 低频信号发生器	165
8 QJ19 型单双臂两用电桥	165
9 ST16型示波器	166
10 DDS-11A 型电导率仪	166
11 UJ-25 型高电势电位差计	167
12 ZH ₂ -B 型平衡指示仪	167
13 JH2C 恒电位仪	167
14 CC-6 型小电容测量仪	168
15 CT5A 型高斯计	168
(二)部分实验数据表	170
表 4-1 不同温度下水的密度、表面张力、粘度、蒸气压	170
表 4-2 镍铬-考铜热电偶(EA-2)分度表(°C~mV)	171
表 4-3 30.0°C 下环己烷-乙醇二元系组成(以环己烷摩尔分数表示)~ 折 射 率 对应表	172
(三)实验室安全知识	174
1 安全用电	174
2 安全使用化学试剂	174
3 安全使用汞	175
4 安全使用高压钢瓶	176
(四)参考资料	177

一 测量误差与实验数据处理

(一) 误差的分类及其特点

在实验中,我们直接测量一个物理量,由于测量技术和人们观察能力的局限,测量值 x 与客观真值 x_0 不可能完全一致,其差值 $x_1 - x_0$ 即为误差。根据引起误差的原因及其特点,可分为系统误差和偶然误差两类。

1 系统误差

此误差可由仪器刻度不准、试剂不纯、实验者操作上不合理的习惯以及计算公式的近似性等引起。系统误差的特点是单向性,即在多次测量中其误差常保持同一大小并且符号一致,即偏大的始终偏大,偏小的总是偏小。所以,不能单靠增加测量次数而取平均值的方法来消除。但是通过对仪器的校正、试剂的提纯、计算公式的修正、操作偏差的改正等措施,可使系统误差减少到最小程度。另外,也可采用不同的仪器或方法测量同一物理量,看结果是否一样,这可以帮助我们识别系统误差。

2 偶然误差

又称随机误差。这是一种不能控制的偶然因素引起的误差。如外界条件不能维持绝对的恒定(如电路中电压、恒温槽中温度的波动等等)以及实验者对仪器最小分度值以下的读数估计有出入等等。偶然误差的数值有时大,有时小;可以正,也可以负,其出现完全出于偶然,其规律受着统计学的概率支配,在多次测量中出现正、负值的概率相等。因此,在同一条件下可以通过增加测量的次数,使偶然误差的平均值趋近于零,测量的平均值就可接近于真值。

设每次测量的偶然误差为 δ_i , 则

$$x_i = x_0 + \delta_i \quad (1-1)$$

若测量 n 次,则:

$$\sum_{i=1}^n x_i = nx_0 + \sum_{i=1}^n \delta_i$$

或

$$x_0 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} - \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i}{n} \quad (1-2)$$

因为

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i}{n} = 0 \quad (1-3)$$

所以

$$x = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \bar{x} \quad (1-4)$$

显然,在实验中测量次数 n 越大,算术平均值 $\bar{x}$ 越接近真值 x 。

由于真值 x 不能测得,习惯上只能用在最佳条件下求得的算术平均值 $\bar{x}$ 或文献、手册上的公认值来代替,故误差实际上即谓偏差($x_i - \bar{x}$)。

此外,由于实验条件突然变化或实验者操作、计算的差错引起的过失“误差”,实际上属于错误。过失“误差”无规可循,对含此因素的测量值应作为坏值剔除。

总之,上述各种误差的大小,主要是取决于仪器设备的优劣、实验条件控制的好坏以及实验者操作水平的高低。由于在实验中,系统误差应减少到最小程度;过失“误差”不允许存在;而偶然误差却难于避免的,所以,这也正是尽管在最佳条件下测量,但还存在误差的根本原因。因此一个好的测量值,应该只包含偶然误差。

(二) 偶然误差正态分布

上面述及的偶然误差虽出于偶然因素,但若在相同条件下,用同一方法对某一物理量进行多次测量时,发现其大小与符号的分布完全受概率支配。例如,用读数显微镜测量某一毛细管的长度 x_i 共 42 次,在排除系统误差后,测得数据 x_i 及相应出现的次数如下:

5.211(1 次), 5.212(4 次), 5.213(9 次), 5.214(13 次)

5.215(8 次), 5.216(4 次), 5.217(2 次), 5.218(1 次)

$$\text{平均值 } \bar{x} = \frac{1}{42} \sum_{i=1}^{42} x_i = 5.214$$

若以测量值 x_i 为横坐标,(其间距取 ± 0.0005),以 x_i 值出现的次数 n_i 为纵坐标,可得图 1-1 中的长方形组成的塔形分布。随着测量次数的增加,间距的缩小,便可得一光滑曲线,如图中虚线所示。

现在,若以偶然误差 δ_i 为横坐标,用 δ_i 的概率密度 y (即 $\frac{n_i}{n \Delta \delta_i}$) 为纵坐标,也可得类似图 1-1 的分布曲线,见图 1-2。这类分布称为正态分布。该分布曲线的数学方程式为:

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\delta_i^2}{2\sigma^2}} \quad (1-5)$$

式中 σ 为均方根误差(或标准误差)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \delta_i^2}{n}} \quad (1-6)$$

令精密密度指数 $h = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma}$, 代入式 1-5, 则:

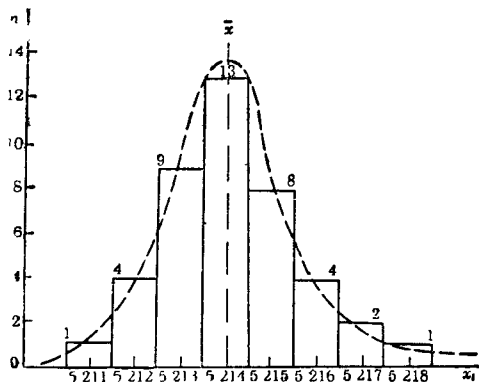


图 1-1 测量值分布

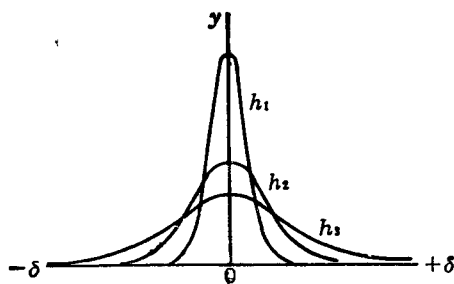


图 1-2 正态分布

$$y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 \delta^2} \quad (1-7)$$

显然, 曲线以下的面积代表出现误差的所有可能性,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y \, d\delta_i \approx \sum_{i=1}^n \left(\frac{n_i}{n \Delta \delta_i} \right) \Delta \delta_i = 1 \quad (1-8)$$

从图 1-2 可见, 当 $\delta_i = 0$ 时, y 值最大, 即 x_i 的出现概率最大, 此 x_i 即为平均值 $\bar{x}$ 。由于曲线是对称形式分布, 所以出现绝对值相等的正误差与负误差的概率一样, 而且误差越大, 出现概率越小。从对正态分布曲线积分计算可知, 误差 $\delta > 3\sigma$ 的出现可能性只占所有可能出现误差的 1% 不到。因此, 在测量数据中, 对误差超过 3σ 者, 可以认为不属于偶然误差的范畴, 应作为坏值予以舍弃。

图 1-2 中三条曲线表示在不同实验条件下测量的结果。可见, 测量的精密度指数 h 越大 (即 σ 值越小), 分布曲线则越收敛; 反之, 曲线则越发散。显然, 这三条曲线的精密度指数之间的关系为 $h_1 > h_2 > h_3$ 。

(三) 误差表示与有效数字

1 准确度与精密度

准确度反映了测量值与真值之间的符合程度, 即测量准不准问题。精密度则反映测量结果的重复性。例如在 101325 Pa 下测得纯苯的沸点分别为 81.32, 81.36, 81.34, ... 摄氏度, 前三个有效数字都是 81.3, 差别都只在小数点后第二位, 这组数据是很精密的; 但是准确度很低, 因为纯苯的正常沸点应为 80.10°C。所以, 高精密度不能说明准确度好, 而高准确度的数据却要足够的精密度来保证。

应该指出: 测量中系统误差小, 准确度就好; 偶然误差小, 精密度就高。

2 绝对误差和相对误差

测量值 x_i 与真值 x 之差, 称为绝对误差。绝对误差常用算术平均误差 $\bar{\delta}$ 与标准误差 σ 表示。在有限的 n 次测量中, 应用偏差 $(x_i - \bar{x})$ 代替误差 $(x_i - x)$, 则:

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1-9)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-10)$$

算术平均误差 $\bar{\delta}$ 计算方便, 但在反映测量精密度时不够灵敏。若对同一测量有两组数据, 第一组每次测量的绝对误差彼此接近, 第二组每次测量的绝对误差有大、中、小之别。如取 $\bar{\delta}$ 表示, 两组数据可得同一结果; 如取 σ 表示, 则可反映出两组的差别。

【例】在 CO 变换的催化反应中, 测得 CO 转化率 (%) 如下两组数据:

1) 15.09, 15.24, 15.08, 15.25, 15.09, 15.25

2) 15.15, 15.13, 14.92, 15.16, 15.33, 15.18

根据式 1-4 分别求算术平均值, 得: $\bar{x}_1 = 15.17$, $\bar{x}_2 = 15.14$ 。代入式 1-9 和式 1-10 得:

算术平均误差

$$\bar{\delta}_1 = \frac{1}{6} (0.08 + 0.07 + 0.09 + 0.08 + 0.08 + 0.08) = 0.08$$

$$\bar{\delta}_2 = \frac{1}{6} (0.01 + 0.01 + 0.22 + 0.02 + 0.19 + 0.04) = 0.08$$

标准误差

$$\sigma_1 = \left[\frac{1}{6-1} (64 + 49 + 81 + 64 + 64 + 64) \times 10^{-4} \right]^{\frac{1}{2}} = 0.09$$

$$\sigma_2 = \left[\frac{1}{6-1} (1 + 1 + 484 + 4 + 361 + 16) \times 10^{-4} \right]^{\frac{1}{2}} = 0.13$$

$\sigma_2 > \sigma_1$, 即第二组数据的精密度指数较第一组低, 数据分布较为发散。

相对误差指绝对误差与真值之比。对应于算术平均误差 $\bar{\delta}$ 有相对算术平均误差 $\bar{\delta}_{\text{相对}}$; 对应于标准误差 σ 有相对标准误差 $\sigma_{\text{相对}}$, 即:

$$\bar{\delta}_{\text{相对}} = \frac{\bar{\delta}}{x} \times 100\% \quad (1-11)$$

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{x} \times 100\% \quad (1-12)$$

可见, 相对误差不仅与绝对误差有关, 还与测量值有关。当绝对误差相同时, 测量值越大, 则其相对精度越高。应该指出, 在多项测量中, 要求每项测量的相对误差相匹配。

3 仪器读数的精度

测量误差的计算, 要求一定的测量次数, 因此甚感不便。在避免系统误差的规范操作下, 可根据使用仪器的精度来估计测量的误差值。例:

一等分析天平	$\delta = \pm 0.0002 \text{ g}$
一等 100 mL 容量瓶	$\delta = \pm 0.10 \text{ mL}$
二等 50 mL 移液管	$\delta = \pm 0.12 \text{ mL}$
$\frac{1}{10}$ 分度的水银温度计	$\delta = \pm 0.02^\circ\text{C}$

如用 $\frac{1}{10}$ 分度的温度计测得温度为 28.48°C , 应表示为 $28.48 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 。

4 有效数字

在任何测量中, 由于误差的存在, 读数的准确度总有一个范围。如用精度为 $\pm 0.02 \text{ A}$ 的电流表测得电流为 3.46 A , 这就意味着电流值是在 $3.44 \sim 3.48 \text{ A}$ 之间。其中 3.4 是完全确定的数字, 而末位数 6 却是可疑的数字。所谓有效数字, 即指一个数据中包含着的所有完全确定的数字和一位可疑数字。 3.46 A 即有三位有效数字。

在实验中, 首先要按照所用仪器的精度来记录数据, 如用 $\frac{1}{100}$ 分度的温度计应记到 0.002°C 。若位数记得太多, 则夸大了仪器的精度; 若位数记得太少, 则没有表达测量的应有精度。其次, 在数字运算中, 要按照有效数字运算规则决定最后结果的位数。用电子计算器运算时, 要防止过多的有效数字。

有效数字的运算规则: 在加减运算中, 其和与差所保留小数点后的位数应与各数中小数点后位数最少者相同。在乘除运算中, 积与商的位数不多于其中有效数字最低者。在对数运算中, 对数位数(首数除外)应与真数有效数字相同。对于如 π 、 $\sqrt{2}$ 及有关常数可按需要任意取其有效数字。当数值的首位大于 8 者, 必要时可以多算一位有效数字。

特别要指出, 有效数字的多少是测量精度的反映, 与选择单位无关。如 1.82 mm 是三位有效数字, 若写成 0.182 cm 或 0.00182 m , 仍然只是三位。因为 182 前面的 0 仅取决于所采用的单位, 而不改变测量的精度。对于如 1800 mL 这样的数, 则要作具体分析。若 1800 mL 是用分度为 10 mL 可估读到 2 mL 的量筒量取的, 则其个位、十位数字的确是 0 , 故有四位有效数字; 若是用分度为 100 mL 的量筒量取的, 则只有三位有效数字。最后一个数字 0 仅表示 8 与 1 是在百位与千位上而已。为明确起见, 对此常用 10 的指数表示, 如写成 $1.80 \times 10^3 \text{ mL}$ 。

(四) 函数的相对误差计算及其应用

在实际工作中, 我们常常不是要得到如长度、温度之类可以直接测量的数据, 而是通过对几个物理量的直接测量, 然后按照一定的函数关系式进行计算。如由实验测得质量 m 、

压力 p 、体积 V 及温度为 T 的值, 通过 $M = mRT/pV$ 式可求得某气体的摩尔质量 M 。显然, 这类间接测量的函数误差是由各直接测量值的误差决定的。

设一函数 $u = f(x, y, z)$, x, y, z 各为直接测量量, 其相应的各绝对误差为 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ 。将 u 全微分, 则

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

$$\frac{du}{u} = \frac{1}{f(x, y, z)} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x,y} dz \right] \quad (1-13)$$

由于 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ 的值都很小, 可用其代替上式中的 dx, dy, dz , 且在估计函数 u 的最大误差时, 是取各测定值误差的绝对值加和, (即误差的积累), 因此, 表示函数相对平均误差的普遍式, 式 1-13, 可具体化为:

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{1}{f(x, y, z)} \left[\left| \frac{\partial u}{\partial x} \right| \cdot |\Delta x| + \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right| \cdot |\Delta y| + \left| \frac{\partial u}{\partial z} \right| \cdot |\Delta z| \right] \quad (1-14)$$

利用

$$\frac{\Delta u}{u} \approx \frac{du}{u} = d \ln f(x, y, z) \quad (1-15)$$

所以, 欲求任一函数的相对平均误差, 也可先取其函数的自然对数, 然后再微分之。这种求法与式 1-14 相同, 但比较方便。

例如

$$u = x + y + z$$

$$d \ln u = d \ln (x + y + z)$$

所以

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{|\Delta x| + |\Delta y| + |\Delta z|}{x + y + z}$$

函数相对误差除了用平均误差表示外, 还常用标准误差表示。设 x, y, z 各测定量的标准误差为 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$, 则 u 的相对标准误差为

$$\frac{\sigma_u}{u} = \sqrt{\left(\frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \sigma_z^2} \quad (1-16)$$

式中 σ_u 为 u 的标准误差,

$$\sigma_u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \sigma_z^2} \quad (1-17)$$

表 1-1 列出了常见函数相对误差的两种表达式。

表 1-1 函数的相对误差

函 数 式	相对平均误差	相对标准误差
$u = x \pm y$	$\pm \left \frac{\Delta x + \Delta y}{x \pm y} \right $	$\pm \frac{1}{x \pm y} \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$
$u = x \cdot y$	$\pm \left \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y} \right $	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = \frac{x}{y}$	$\pm \left \frac{\Delta x}{x} - \frac{\Delta y}{y} \right $	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = x^n$	$\pm \left n \frac{\Delta x}{x} \right $	$\pm \frac{n}{x} \sigma_x$
$u = \ln x$	$\pm \left \frac{\Delta x}{x \ln x} \right $	$\pm \frac{\sigma_x}{x \ln x}$

下面以计算函数的相对平均误差为例,讨论函数误差分析的三个应用:

(1) 在确定的实验条件下,求函数的最大误差和误差的主要来源。

【例】在测定萘溶解在苯中的溶液凝固点下降的实验中,试应用稀溶液依数性的公式 $M = \frac{K_f m_B}{m_A(t_f^* - t_f)}$ 求算萘的摩尔质量。

式中 m_A 与 m_B 分别为纯苯与萘的质量, t_f^* 与 t_f 分别为纯苯与溶液的凝固温度, K_f 为苯的凝固点下降常数, M 为萘的摩尔质量。

若用分析天平称取 $m_B \approx 0.2\text{g}$, 其称量误差 $\Delta m_B = \pm 0.0002\text{g}$; 用工业天平称取 $m_A \approx 20\text{g}$, $\Delta m_A = \pm 0.04\text{g}$; 用贝克曼温度计测温差 $t_f^* - t_f \approx 0.3^\circ\text{C}$, 其测量误差 $\Delta(t_f^* - t_f) = \pm 0.004^\circ\text{C}$ 。那末萘的摩尔质量的最大相对误差可根据式 1-15 求得:

$$\begin{aligned} d \ln M &= d \ln \left[\frac{K_f m_B}{m_A(t_f^* - t_f)} \right] \\ d \ln M &= d[\ln K_f + \ln m_B - \ln m_A - \ln(t_f^* - t_f)] \\ \frac{\Delta M}{M} &= \left| \frac{\Delta m_B}{m_B} \right| + \left| \frac{\Delta m_A}{m_A} \right| + \left| \frac{\Delta(t_f^* - t_f)}{t_f^* - t_f} \right| \quad (\text{误差积累}) \\ &= \frac{0.0002}{0.2} + \frac{0.04}{20} + \frac{0.004}{0.3} = (0.1 + 0.2 + 1.3) \times 10^{-2} = 1.6\% \end{aligned}$$

由此可见,在上述条件下,测求萘的摩尔质量的最大相对误差可达 $\pm 1.6\%$ 。其主要来源于凝固点下降的温差测定,即 $\frac{\Delta(t_f^* - t_f)}{t_f^* - t_f}$ 项。所以,要提高整个实验的精度,关键在于选用更精密的温度计。因为,若对溶剂的称量改用分析天平,并不会提高结果的精度,相反却造成仪器与时间的浪费。若采用增大溶液浓度的方法从而增加温差,使误差 $\frac{\Delta(t_f^* - t_f)}{t_f^* - t_f}$ 减小,也是不可以的,因为溶液浓度增大后就不符合稀溶液条件,应用上述稀溶液公式即引入了系统误差。

(2) 怎样选用不同精度的仪器,以满足函数最大允许误差的要求?

【例】测定一个半径 $r \approx 1\text{cm}$, 高 $h \approx 5\text{cm}$ 的圆柱体的体积 V , 要求体积的相对平均误差 $\frac{\Delta V}{V} = \pm 1\%$, 问测量 r 与 h 的精度要求如何?

已知圆柱体体积 $V = \pi r^2 h$, 据式 1-15, 则

$$\frac{\Delta V}{V} = 2 \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta h}{h} = \pm 0.01$$

为求各直接测量值的精度 (Δr , Δh), 据等传播假设, 令各测量值对函数误差的贡献相同, 即

$$2 \frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta h}{h} = \pm \left(\frac{1}{2} \times 0.01 \right)$$

所以

$$\Delta r = \pm \frac{0.01}{2 \times 2} \times r = \pm 0.0025 \times 10 = \pm 0.025 \text{ mm}$$

$$\Delta h = \pm \frac{0.01}{2} \times h = \pm 0.005 \times 50 = \pm 0.25 \text{ mm}$$

因此,测量半径 r 应用螺旋测微器; 测量高度 h 可用游标尺。

(3) 在一定的仪器精度下,怎样选择最好的实验条件才使测量结果误差最小?

【例】如图 1-3 所示的由四个电阻组成的平衡电桥，平衡时待求的电阻 R_x 为

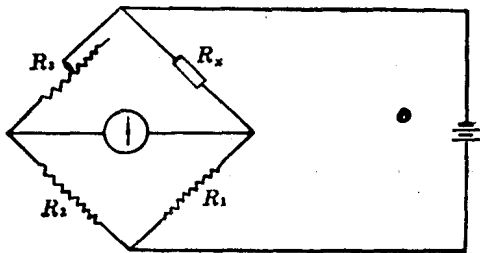


图 1-3 平衡电桥测电阻值

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} \cdot R_3$$

$$\frac{\Delta R_x}{R_x} \approx \frac{d R_x}{R_x} = \frac{d(R_1/R_2)}{(R_1/R_2)} + \frac{d R_3}{R_3}$$

平衡时 $\frac{d R_3}{R_3}$ 为定值，欲要 $\frac{\Delta R_x}{R_x}$ 最小，应令

$$d\left(\frac{R_1}{R_2}\right) = 0$$

$$d\left(\frac{R_1}{R_2}\right) = \left[\frac{\partial(R_1/R_2)}{\partial R_1}\right]_{R_2} d R_1 + \left[\frac{\partial(R_1/R_2)}{\partial R_2}\right]_{R_1} d R_2 = 0$$

$$\frac{d R_1}{R_2} - \frac{R_1 d R_2}{R_2^2} = 0$$

因为

$$d R_1 = d R_2 \neq 0$$

所以

$$\frac{1}{R_2} - \frac{R_1}{R_2^2} = 0$$

显然，只要当 $R_1 = R_2$ ，即采取等臂电桥，测得 R_x 的相对误差 $\frac{\Delta R_x}{R_x}$ 最小。

(五) 物理量、数值与单位

从广义上讲，物理量就是描述物质属性或其状态的量，如质量、温度等等。所谓测量，实际上是将某一物理量与该物理量的标准量进行比较，得到的是一个比值。例如，测得某物体的质量为 1.78 kg，这意味着该物体的质量与国际标准千克原器的质量(标准量)之比为 1.78。所以，测得的物理量数值应只是一个纯数。若上述的标准量有一个公认的定义，且在规定的条件下可以复现其值，就可定它为单位，则有

$$\frac{\text{物理量}}{\text{单位}} = \text{数值(纯数)} \quad (1-18)$$

由此式可见：

(1) 物理量是数值与单位的乘积。所以，测量的物理量应注明单位，否则是无意义的。

(2) 用表格或图形表示的各物理量数值之间关系时，在表格前栏或坐标轴的标记应以纯数形式表示。例用物理量符号除以单位符号，

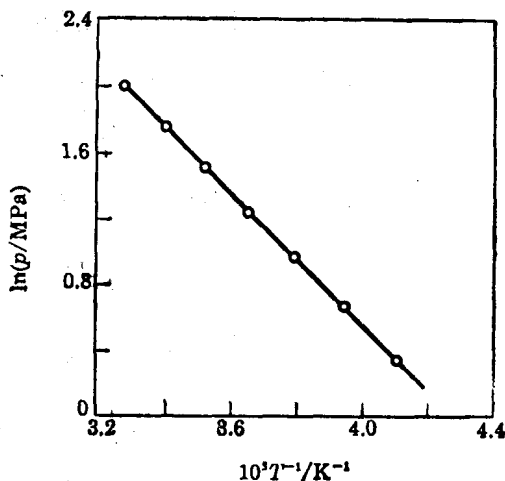


图 1-4 CO_2 $\ln p-1/T$ 图

如温度用 T/K ；或用某些物理量符号组合而得的纯数，如 pV_m/RT ；或用某种纯数的数学形式，如 $\ln(p/\text{MPa})$ ，等等。

例如， CO_2 的温度 T 、压力 p 、摩尔体积 V_m 的平衡数据列表如下：

$t/^\circ\text{C}$	T/K	$10^3 T^{-1}/\text{K}^{-1}$	p/MPa	$\ln(p/\text{MPa})$	$V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	pV_m/RT
-56.60	216.55	4.6179	0.5180	-0.6578	3177.6	0.9142
0.00	273.15	3.6610	3.4853	1.2485	456.97	0.7013
31.04	304.19	3.2874	7.328	1.9990	94.060	0.2745

将上述 CO_2 压力与温度关系作图，见图 1-4。

(3) 任一物理量本身不包含特定的单位。根据式 1-18 的简单代数方程，不同单位与其相应的数值相乘，可以得到同一物理量的相等值。这就是不同单位可进行相互换算的依据。

根据国际单位制(SI)，确定了彼此独立、定义严格的 7 个特定量的单位，作为 SI 基本单位。按单位一贯性原则，其它物理量的单位都由这基本单位来导出。7 个 SI 基本单位的名称与符号列于下表：

物 理 量	单 位 名 称	国 际 符 号
长 度	米	m
质 量	千克(公斤)	kg
时 间	秒	s
电 流	安[培]	A
热力学温度	开[尔文]	K
物质的量	摩[尔]	mol
发光强度	坎[德拉]	cd

在 SI 制中，对单位与数值的表示有一整套规定，现列举几点说明如下：

- 1) 组合单位相乘时应用圆点，不用乘号。如密度的单位可写成 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 kg/m^3 ，不要写成 $\text{kg} \times \text{m}^{-3}$ 。
- 2) 组合单位中不能用一条以上的斜线(/)。如 $\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}$ ，不可写为 $\text{J}/\text{K}/\text{mol}$ 。
- 3) 对分子无量纲，分母有量纲的组合单位，一般不用分式而用负幂的形式表示。如 K^{-1} 、 s^{-1} ，不可写为 $\frac{1}{\text{K}}$ 、 $\frac{1}{\text{s}}$ 。
- 4) 任何物理量的单位符号应放在整个数值的后面。如 1.52 m 不可写为 1 m 52。
- 5) 不得使用重叠的词冠。如 nm (纳米)、Mg (兆克)，不可写为 $\text{m}\mu\text{m}$ (毫微米)、 kkg (千千克)。
- 6) 数值相乘时，为避免与小数点相混，应用乘号不用圆点。如 1.32×1.73 不可写为 $1.32 \cdot 1.73$ 。
- 7) 组合单位中，中文名称的写法与读法应与单位一致。如比热单位是 $\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$ ，即“焦耳每千克开尔文”，不应写为或读为“每千克开尔文焦耳”。

(六) 实验结果的表示

1 列表法

列表简单易作,形式紧凑,在同一表中还可以同时归纳许多变量之间的关系。在制表时要求:写明表的名称及有关条件;每一行(或列)开始应标明变量名称、符号、单位;自变量数据应按依次增加(或降低)排列;各项数据的小数点及数字应排列整齐,等等。

2 图解法

图解即取独立变量(通常是直接测量的量)为横坐标,因变量为纵坐标,将实验数据描绘成图以表达变量之间关系。图解法优点很多:简明直观;易发现问题如最高点、最低点等转折变化;可以适当内插外推,补充实验数据;便于比较不同实验的结果;有利于找到变量之间的数学解析式,等等。图解最常用的是直角坐标(或对数、半对数坐标)。基本要求是:

1) 坐标分度要便于读数 以纯数值表示的坐标单位格子应取 1, 2, 5 等简单整数或其倍数,不宜取难以读数的 3, 7, 9 等奇数或其倍数。

2) 坐标分度值要表示出测求结果的精度 在坐标纸上取单位最小的格子表示有效数字的最后一位可靠数字(或可疑数字)。数据点以 $\odot$ 或 $\square$ 标绘。小圆的直径与长方形的边长表示变量的误差(Δx , Δy)大小。因为绘成的图是实验结果的反映,所以只有当坐标分度与实验测定值的有效数字相一致时,绘出的图线才能正确地反映变量间的函数关系。

例如有一组数据如下:

x	1.05	2.00	3.05	4.00
y	8.00	8.23	8.32	8.00

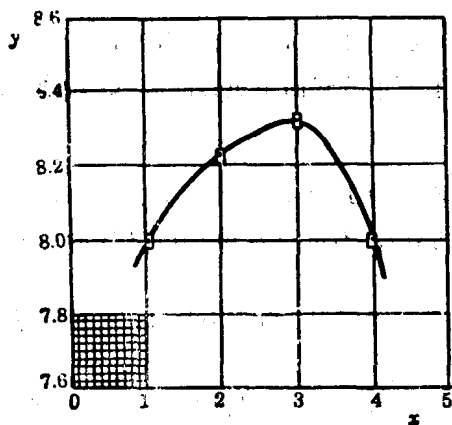


图 1-5 正确的坐标分度

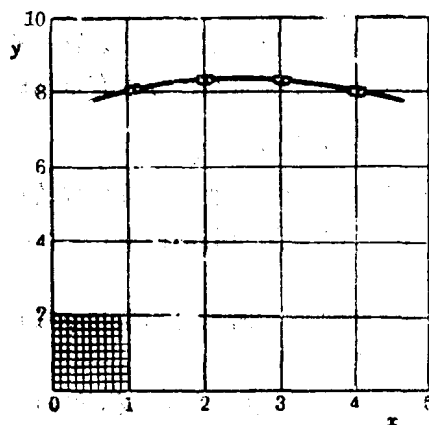


图 1-6 不正确的坐标分度