

◎ 高等学校教学用书

WULI HUAXUE SHIYAN

物理化学实验

◎ 陈 斌 编著

WULI
HUAXUE
SHIYAN

中国建材工业出版社

高等学校教学用书

物理化学实验

陈 斌 编著

中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验/陈斌编著. —北京: 中国建材工业出版社, 2004.2

ISBN 7-80159-571-8

I. 物... II. 陈... III. 物理化学-化学实验-高等学校-教材 IV. 064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 127211 号

内 容 提 要

本书是为高等学校工科本科物理化学实验课程编写的教材。

全书共分绪论、实验、设计性实验、附录和常用数据表五部分。实验部分是本书的主要内容, 编写了包括化学热力学、化学动力学、电化学、界面与胶体化学等二十一个实验, 可供不同学时、不同专业的学生选择。书中还编写了部分设计实验, 要求学生按照设计要求独立设计实验方案, 拟订实验操作步骤, 组装仪器, 并独立完成实验。以便进一步培养学生运用理论知识、实验操作技能和解决实际问题的能力。

为了帮助学生在实验过程中正确使用实验仪器和进行实验数据的处理, 书中还介绍了误差分析、部分常用仪器的原理、结构和使用方法, 并附有一些常用数据表。

本书可作为工科院校开设物理化学实验课程的教材, 也可供相关的研究人员、技术开发人员参考使用。

物理化学实验

陈 斌 编著

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市西城区车公庄大街 6 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京鑫正大印刷有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 10

字 数: 241 千字

版 次: 2004 年 2 月第 1 版

印 次: 2004 年 2 月第 1 次

印 数: 1~6000 册

书 号: ISBN7-80159-571-8/G·102

定 价: 18.00 元

本书如出现印装质量问题, 由我社发行部负责调换。联系电话: (010) 68345931

前 言

本书是根据“高等学校工科本科物理化学课程教学基本要求”(1995年修订版),针对应用化学、化学化工、冶金、选矿、材料、环境科学及环境工程等专业的特点,参考目前国内物理化学实验教材,结合我校物理化学实验室设备现状,在多年来使用教材的基础上充实、完善而成。

全书共分绪论、实验、设计性实验、附录及常用数据表五部分。绪论简要介绍了物理化学实验的目的要求、误差问题、实验数据表达方式及物理化学实验室的安全防护;实验部分是本书的主要内容,二十一个实验涉及了化学热力学、化学动力学、电化学、界面与胶体化学等方面,可供不同学时、不同专业的学生选择使用。为了帮助学生在实验过程中正确使用实验仪器和进行实验数据的处理,书中还介绍了误差分析、部分常用仪器的原理、结构和使用方法,并附有一些常用数据表以便查阅。

本书的编写着眼于加强“三基”(基本理论、基本操作和基本技能)训练,通过不同实验,多次运用物理化学实验的基本操作和常用仪器的使用,切实训练和培养学生综合分析问题和解决问题的能力。

本书将物理化学实验课程教材与实验指导有机结合在一起,每个实验除了讲述实验的目的和要求、实验原理外,还编写了详细操作步骤、实验数据处理方法和格式,以便培养学生严谨的科研态度。

本书还编写了部分设计性实验,要求学生按照设计要求独立设计实验方案、拟订实验操作步骤、选择仪器设备、组装实验装置、独立完成实验并以论文形式写出实验报告。以便进一步培养学生运用理论知识和实验操作技能解决实际问题的能力。

全书由陈斌同志整体策划和统稿,陆大钧教授审校。江元汝、白光辉、邢远清、罗永勤等同志参加了部分内容的编写。西安建筑科技大学化学教研室各位老师对本书的编写提出了许多宝贵建议,西安建筑科技大学教材科张恩茹、倪立宏老师对本书的出版给予了大力支持,在此表示衷心感谢。

中国建材工业出版社责任编辑郑奕对本书的出版给予具体的指导,作了大量细致的工作,使本书得以顺利出版。编著者愿借此机会,对中国建材工业出版社及郑奕编辑表示诚挚的谢意。

限于编著者水平,尽管做了很大努力,但书中取材不妥,乃至纰漏之处在所难免,我们诚恳希望读者批评指正。同时对书中所引用文献资料的作者致以衷心的感谢!

编著者

2004年1月

目 录

绪论	(1)
一、物理化学实验课的目的和要求	(1)
二、物理化学实验中的误差问题	(2)
三、物理化学实验数据的表达方法	(10)
四、物理化学实验的安全防护	(17)
实验部分	(22)
实验一 盐类溶解热的测定	(22)
实验二 燃烧热的测定	(26)
实验三 中和热的测定	(32)
实验四 液体的饱和蒸气压和蒸发热的测定	(36)
实验五 $C + CO_2 = 2CO$ 平衡常数的测定	(40)
实验六 二元合金相图的绘制	(44)
实验七 三元液——液体系等温相图的绘制	(47)
实验八 热重量法 (TG)	(52)
实验九 反应速率常数及活化能的测定	(56)
实验十 金属氧化速率的测定	(60)
实验十一 电导法测弱电解质的电离常数	(65)
实验十二 电池电动势及电极电势的测定	(68)
实验十三 分解电压的测定	(71)
实验十四 水溶液中形成金属氢氧化物的 pH 值测定	(74)
实验十五 滴重法测定纯液体的表面张力	(78)
实验十六 沉降分析	(81)
实验十七 等温吸附	(87)
实验十八 差热分析	(90)
实验十九 丙酮碘化反应	(94)
实验二十 乙酸乙酯皂化反应	(97)
实验二十一 溶胶的制备和性质	(100)
设计性实验	(104)
实验一 不同组成 $CuSO_4$ 溶液中铜的电极电势测定	(105)
实验二 用热敏电阻为感温元件制作温度测量装置	(106)

实验三	硫酸铜水合反应热测定	(107)
实验四	用热分析法绘制 Pb-Sn 合金相图	(108)
实验五	测定乙酸乙酯皂化反应速率常数	(109)
实验六	H^+ 浓度对蔗糖水解反应速率影响的测定	(110)
实验七	用电位跟踪法研究丙酮碘化反应动力学	(111)
实验八	临界胶束浓度测定	(112)
实验九	表面活性剂 SDS 对结晶紫褪色反应的影响	(113)
附录		(114)
附录一	水银温度计	(114)
附录二	贝克曼温度计	(116)
附录三	热电偶温度计	(118)
附录四	气压计	(122)
附录五	机械真空泵和油扩散泵	(125)
附录六	气体钢瓶和气体减压阀	(127)
附录七	UJ1 型直流电位差计(附:标准电池)	(129)
附录八	pH S-2A 型酸度计(附:玻璃电极,甘汞电极)	(133)
附录九	DDS-11A 型电导率仪	(140)
常用数据表		(143)
表 1	常用元素的相对原子质量	(143)
表 2	国际制基本单位 (SI)	(144)
表 3	力单位换算	(145)
表 4	压力单位换算	(145)
表 5	能量单位换算	(145)
表 6	常用物理化学常数	(145)
表 7	不同温度下 KCl 的溶解热	(146)
表 8	不同温度下水的表面张力 σ	(147)
表 9	不同温度下几种液体的密度	(147)
表 10	不同温度下水的比热	(148)
表 11	不同温度下水的饱和蒸气压	(148)
表 12	0~100 °C 时水的绝对粘度	(149)
表 13	Sn-Pb 合金组成和熔点	(149)
表 14	各温度下 $C + CO_2 = 2CO$ 反应的 K° 及平衡时的 CO%	(150)
表 15	25 °C 在水溶液中标准电极电势 E° (V) (还原)	(150)
表 16	一些强电解质的活度系数	(151)
参考文献		(152)

绪 论

与无机化学、分析化学及有机化学一样，物理化学也是建立在实验基础上的科学。物理化学实验是化学实验科学的分支，它综合了化学领域中各分支所需的基本研究工具和方法，通过实验的手段，研究物质的物理化学性质以及这些物理化学性质与化学反应之间的关系，从而形成规律的认识，使学生掌握物理化学的有关理论、实验方法和实验技术，以培养学生分析问题和解决问题的能力。

一 物理化学实验课的目的和要求

物理化学实验的主要目的是使学生能够掌握物理化学实验的基本方法和技能，从而能够根据所学原理设计实验，正确选择和使用仪器，锻炼学生观察现象、正确记录数据、处理数据、分析实验结果的能力；培养学生严肃认真、实事求是的科学态度和作风；通过物理化学实验课程的教学，还可以验证所学原理，巩固和加深对物理化学原理的理解，提高学生物理化学知识灵活运用能力。

为了达到上述目的，必须对学生进行正确而严格的基本训练，并提出明确的要求。在进行每一个具体实验时，必须做到：

（一）实验前的预习

（1）实验前必须充分预习。明确实验内容和目的，掌握实验的基本原理，了解所用仪器、仪表的构造和操作规程，明确实验所需进行的测量和记录的数据，对整个实验过程要求做到心中有数。

（2）编写预习报告。预习报告要求简明扼要地写出实验目的及实验原理，列出原始数据记录表格。若有不懂之处，应提出问题。

（3）进行实验前，指导老师应检查学生的预习报告，进行必要的提问，并解答疑难问题，在学生达到预习要求后方能进行实验。

（二）实验过程

（1）进入实验室，不得大声喧哗和随意走动，严格遵守实验室安全守则，以保证实验顺利进行。

（2）不了解仪器使用方法时，不得擅自使用和拆卸仪器。仪器装置安装好后，必须经过指导老师检查无误后，方能进行实验。

（3）遇到仪器损坏，应立即报告，检查原因，并登记损坏情况。

（4）严格按实验操作规程进行，不得随意改动，若确有改动的必要，应事先取得指导老师的同意。

(5) 实验数据的记录要求完全、准确、整齐清楚,所有实验数据必须记录在记录纸上,不要忘记某些实验条件的记录,如室温、大气压等,实验数据尽量采用表格形式记录,在记录实验数据过程中,应实事求是,严禁涂改。

(6) 充分利用实验时间,观察现象,记录数据,分析和思考问题,提高学习效率。

(7) 实验结束后,应将实验数据交指导老师签名后,方能拆实验装置;如不合格,须重作或补做。

(8) 实验过程中应爱护仪器,节约药品。实验完毕后,仔细清洗和整理实验仪器,打扫实验室清洁卫生。

(三) 实验报告的编写

(1) 实验报告应包括:实验的目的、要求、简明原理、实验仪器及主要操作步骤、实验数据记录及处理、结果讨论和问题解答等内容。

(2) 实验目的应简单明了,并说明实验方法及研究对象;简要阐明实验步骤。

(3) 实验数据尽可能以表格形式记录,实验数据作图必须用坐标纸。数据处理和结果讨论是实验报告的重要部分,要求叙述清楚数据处理的原理、方法、步骤及数据应用的单位,并对实验结果进行讨论。讨论内容包括:实验时的心得体会,做好实验的关键,实验结果的可靠程度,实验现象的分析和解释,解答实验思考题,对实验提出进一步的改进意见等。

(4) 实验报告的编写应独立进行,不得二人合写一份报告。

(5) 书写实验报告,要求开动脑筋,钻研问题,认真计算,仔细写作,反对粗枝大叶,字迹似草。

(6) 书写实验报告必须清楚而简要。

二 物理化学实验中的误差问题

(一) 前言

化学是一门建立在实验基础上的科学。物理化学实验是研究体系的物理化学性质和化学反应之间的关系,并以测量体系的物理量为基本内容,从而对所测的实验数据加以合理的处理,得出某些重要规律的一门学科。

一切物理量的测量,可分为直接测量和间接测量两种:

1. 直接测量

测量结果可以直接用实验数据表示的称为直接测量,如用直尺测量物体的长度,用天平称量物质的质量,用温度计测量温度等均属于直接测量。

2. 间接测量

测量结果要由若干个直接测量的数据,运用某公式计算而得的测量叫间接测量。物理化学实验的测量,大部分是间接测量。

在实际测量中,由于测量仪器的误差,测量方法不完善以及各种因素的影响,都会使测量值与真值之间存在着一个差值,称为测量误差。大量实践证明,一切实验测量的结果

都具有这种误差。由于这里偏重于误差理论在物理化学实验中的应用,因此,关于误差理论中的一些基本名词,只就本文中引用到的加以解释。一些基本公式,一般直接应用,不另作证明。

(二) 测量误差的分类、来源及其对测量结果的影响和消除方法

根据误差的性质,可把测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差。

1. 系统误差

在相同条件下多次测量同一物理量时,测量误差的绝对值和符号保持恒定,或在条件改变时,按某一确定的规律而变化的测量误差称为系统误差。

系统误差的来源有:

- (1) 仪器刻度不准或零点发生变动,样品的纯度不符合要求等。
- (2) 实验条件控制不严格。如用滴重法测量液体的表面张力时,恒温槽的温度偏高或偏低都会产生显著的系统误差。
- (3) 实验者感官上的最小分辨力和某些固有习惯等引起的误差。如读数恒偏高或恒偏低;在光学测量中用视觉确定终点和电学测量中用听觉确定终点时,实验者本身所引进的系统误差。
- (4) 实验方法有缺点或采用了近似的计算公式。

2. 偶然误差

在相同条件下多次重复测量同一物理量,每次测量结果都有些不同(在末位数字或末两位数字上不同),它们围绕着某一数字上下无规则变动,其误差符号时正时负,其误差绝对值时大时小。这种测量误差称为偶然误差。

造成偶然误差的原因大致有:

- (1) 实验者对仪器最小分度值以上的估读,很难每次严格相同。
- (2) 测量仪器的某些活动部件所指示的测量结果,在重复测量时很难每次完全相同,这种现象在使用年久、质量较差的电子仪器时最为明显。

暂时无法控制的某些实验条件的变化,也会引起测量结果的不规则变化。如许多物质的物理化学性质都与温度有关,实验测量过程中,温度必须控制,但温度恒定总是有一定限度的,在这个限度内温度仍然不规则变动,导致测量结果的不规则变化。

3. 过失误差

由于实验者的粗心,不正确操作或测量条件的突变而引起的误差称为过失误差。例如用了有问题的仪器,实验者选错、记错或算错数据等都会引起过失误差。

上述三类误差都会影响测量结果。显然,过失误差在实验工作中是不允许发生的,如果认真地从事实验,也是完全可以避免的。因此这里着重讨论系统误差和偶然误差对测量结果的影响。为此,需要给出系统误差和偶然误差的严格定义:

设在相同的实验条件下,对某一物理量 X 进行等精度的独立的 n 次测量,得值

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n$$

则测定值的算术平均值为:

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

当测量次数 n 趋于无穷 ($n \rightarrow \infty$) 时, 算术平均值的极限称为测定值的数学期望 X_∞ 。

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

测定值的数学期望 X_∞ 与测定值的真值 $X_{\text{真}}$ 之差被定义为系统误差 ϵ , 即

$$\epsilon = X_\infty - X_{\text{真}} \quad (3)$$

n 次测量中各次测定值 X_i 与测量值的数学期望 X_∞ 之差, 被定义为偶然误差 δ , 即

$$\delta_i = X_i - X_\infty \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (4)$$

故有

$$\epsilon + \delta_i = X_i - X_{\text{真}} = \Delta X_i \quad (5)$$

式中 ΔX_i ——测量次数从 1 到 n 的各次测量误差, 它等于系统误差和各次测量的偶然误差的代数和。

从上述定义不难看出, 系统误差越小, 则测量结果越准确。因此, 系统误差可以作为衡量测定值与其数学期望真值偏离程度的尺度。偶然误差 δ_i 说明了各次测定值与其数学期望的离散程度。测量结果越离散, 则测量的精度越低, 反之越高。 ΔX_i 反映了系统误差和偶然误差的综合影响, 故它可作为衡量测量精确度的尺度。所以, 一个精密测量结果可能不正确 (未消除系统误差), 也可能正确 (消除系统误差)。只有消除了系统误差的精密测量才能获得准确的测量结果。

消除系统误差, 通常采用下列方法:

(1) 用标准样品校正实验者本身引进的系统误差。

(2) 用标准样品或标准仪器校正测量仪器引进的系统误差。

(3) 纯化样品, 校正样品引进的系统误差。

(4) 实验条件、实验方法、计算公式等引起的系统误差, 则比较难于发觉, 须仔细探索是哪些方面不符合要求, 才能采用相应措施设法消除。

此外, 还可以用不同的仪器, 不同的测量方法, 不同的实验者进行测量和对比, 以检和消除这些系统误差。

(三) 偶然误差的统计规律和处理方法

1. 偶然误差的统计规律

偶然误差是一种不规则变动的微小差别, 其绝对值时大时小, 符号时正时负。但是, 在相同的实验条件下, 对同一物理量进行重复测量, 则发现偶然误差的大小和符号完全受某种误差分布 (一般指正态分布) 的概率规律所支配。这种规律称为误差规律。偶然误差的正态分布曲线如图 1 所示。图中, $y(x)$ 代表测定值的概率密度; σ 代表标准误差, 在相同条件的测量中其值恒定, 它可作为偶然误差大小的量度。

根据误差定律, 偶然误差具有下述特点:

(1) 在一定的测量条件下, 偶然误差的绝对值不会超过一定的界限。

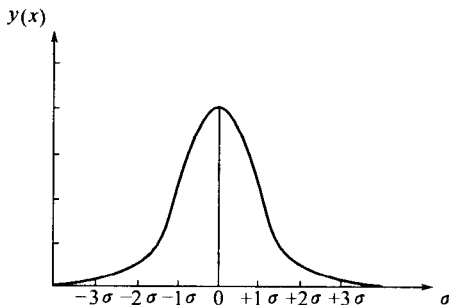


图 1 正态分布的误差曲线图

(2) 绝对值相同的正负误差出现的机会相同。

(3) 绝对值大的误差出现的机会比绝对值小的误差出现的机会少。

(4) 以相同精度测量某一物理量时, 其偶然误差的算术平均值, 随着测量次数 n 的无限增加而趋近于零, 即

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{\delta} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i = 0 \quad (6)$$

因此, 为了减小偶然误差的影响, 在实际测量中常常对被测的物理量进行多次重复的测量, 以提高测量的精密度或重复性。

2. 可靠值及可靠程度

在等精度的多次重复测量中, 由于每次测定值的大小不等, 那么, 如何从一系列的测量数据 $x_1, x_2, x_3 \cdots, x_i, \cdots, x_n$ 中来确定被测物理量的可靠值呢?

在只有偶然误差的测量中, 假设系统误差已被消除, 即

$$\epsilon = x_{\infty} - x_{\text{真}} = 0$$

于是得到

$$x_{\infty} = x_{\text{真}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} \quad (7)$$

上式说明在消除系统误差之后, 测定值的数学期望 X_{∞} 等于被测物理量的真值 $X_{\text{真}}$, 这时测量结果不受偶然误差的影响。

但是, 在有限次的测量中, 被测物理量的数学期望是无法求得的, 然而在大多数情况下, 我们是以测定值的算术平均值 $\bar{x}$ 作为测量结果的可靠值。由于, $\bar{x}$ 远比 X_i 更逼近 $X_{\text{真}}$, 而 $\bar{x}$ 并不完全等于 $X_{\text{真}}$, 所以必须讨论 $\bar{x}$ 的可靠程度, 即 $\bar{x}$ 与 $X_{\text{真}}$ 究竟相差多大?

按照误差定律, 可以认为 $X_{\text{真}}$ 在绝大多数情况下 (几率为 99.79%) 是落在:

$$\bar{x} \pm 3\sigma_{\bar{x}} \quad (8)$$

的范围内, 式中 $\sigma_{\bar{x}}$ 又称为平均值的标准误差。

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (9)$$

也就是说, 我们以平均值标准误差的 3 倍作为有限次测量结果 (可靠值 $\bar{x}$) 的可靠程度。

在一般的物理化学实验数据处理中, 常用如下式:

$$\text{若 } n \geq 15 \quad \text{则 } \bar{x} \pm a \quad (10)$$

$$\text{若 } n \geq 5 \quad \text{则 } \pm 1.73a \quad (11)$$

式中

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}| \quad (12)$$

称为平均误差。(11)、(12) 式表明了测量结果的可靠程度。

3. 测量的精密度

单次测量值 X_i 与可靠值 $\bar{x}$ 的偏差程度称为测量的精密度。精密度一般常用下列三种方法表示;

(1) 用平均误差 a 表示;

(2) 用标准误差 σ 表示;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (13)$$

σ 是单次测量值 X_i 与可靠值 $\bar{x}$ 的标准误差。它与式 (9) 的平均值标准误差 $\sigma_{\bar{x}}$ 的关系是:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

即 $\sigma_{\bar{x}}$ 的大小与测量次数 n 的平方很成反比。

(3) 用或然误差 P 表示;

$$p = 0.6745\sigma \quad (14)$$

上面三种方法可用来表示测量的精密度,但在数值上略有不同,它们的关系是

$$p:a:\sigma = 0.675:0.794:1.00$$

物理化学实验通常用平均误差或标准误差表示测量的精密度。由于不能肯定 X_i 离 $\bar{x}$ 是偏高还是偏低,所以测量结果常用 $\bar{x} \pm \sigma$ (或 $\bar{x} \pm a$) 来表示, σ (或 a) 越小,表示测量的精密度越好。有时也用相对精密度 $\sigma_{\text{相对}}$

$$\sigma_{\text{相对}} = \left(\frac{\sigma}{\bar{x}} \right) \times 100\% \quad (15)$$

来表示测量的精密度。

例:对某种样品重复 10 次色谱分析实验,分别测得其峰高 x (mm) 列于表 1,试计算它的平均误差和标准误差,正确表示峰高的测量结果。

表 1 测量记录与计算

n	X_i (mm)	$ X_i - \bar{x} $	$(X_i - \bar{x})^2$
1	142.1	4.5	20.25
2	147.0	0.4	0.16
3	146.2	0.4	0.16
4	145.2	1.4	1.96
5	143.8	2.8	7.84
6	146.2	0.4	0.16
7	147.3	0.7	0.49
8	150.3	3.7	13.69
9	145.9	0.7	0.49
10	151.8	5.2	27.04
	$\Sigma 1465.8$	$\Sigma 20.2$	$\Sigma 72.24$

算术平均值 (可靠值) $\bar{X} = \frac{1465.8}{10} = 146.6 \text{ mm}$

平均误差 $a = \frac{20.2}{10} = 2.02 \text{ mm}$

标准误差 $\sigma = \sqrt{\frac{72.24}{10-1}} = 2.8 \text{ mm}$

则峰高测量结果为: $146.6 \pm 2.8 \text{ mm}$

相对精密密度 $\frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{2.8}{146.6} \times 100\% = 1.9\%$

4. 测量的准确度

测量准确度定义如下:

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - X_{\text{真}}| \quad (16)$$

由于大多数物理化学实验中 $X_{\text{真}}$ 是我们要求测出的结果, 因此准确度 b 很难算出。但一般用 $X_{\text{标}}$ (标准值) 近似地代替 $X_{\text{真}}$, 所谓标准值的含义是用其它更可靠的方法测出的值。此时测量的准确度 b 可近似地表示为

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - x_{\text{标}}| \quad (17)$$

准确度与精密度的区别:

(1) 一个精密度很好的测量结果, 其准确度不一定很好; 但准确度好的结果却必须精密度很好。

(2) 通常可用准确度来表示某一测量系统误差的大小, 系统误差小的实验测量称为准确度高的测量; 同样, 可用精密度来表示某一测量的偶然误差的大小, 偶然误差小的实验测量称为精密密度高的测量。

(3) 当 $X_{\text{标}}$ 落在 $\bar{X} \pm a$ 的范围内时, 表明测量的系统误差小; 当 $X_{\text{标}}$ 落在 $\bar{X} \pm a$ 的范围之外 (若 $n \geq 15$), 即

$$|\bar{x} - x_{\text{标}}| > a$$

此时测量的精密密度可能符合要求, 但测量的准确度差, 说明测量的系统误差大。

5. 绝对误差与相对误差

绝对误差是测量值与真值间的异差; 相对误差是绝对误差与真值之比。

绝对误差 = 测量值 - 真值

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

绝对误差的单位与被测的单位量相同。而相对误差则是无因次的。因此, 不同物理量的相对误差可以互相比; 另外, 绝对误差的大小与被测量的大小无关, 相对误差与被测量的大小及绝对误差的数值都有关系。因此, 不论是比较各种测量的精度或是评定测量结果的质量, 采用相对误差都更为合适。

6. 可靠程度的估计

一般说来, 在基础物理化学实验中, 通常只测量一个 X_i , 因此, 不能得到测量可靠值的可靠程度 (因为: $n \geq 5$ 时才能得到可靠性的可靠程度), 但可按所用仪器的规格, 估计测量值的可靠程度。下面是物理化学实验常用仪器的估计精密密度。

(1) 容量仪器 (用平均误差表示):

移液管	一等	二等
50 毫升	± 0.05 毫升	± 0.12 毫升
25 毫升	± 0.04 毫升	± 0.10 毫升

10 毫升	± 0.02 毫升	± 0.04 毫升
5 毫升	± 0.01 毫升	± 0.03 毫升
2 毫升	± 0.006 毫升	± 0.015 毫升
容量瓶		
1000 毫升	± 0.30 毫升	± 0.60 毫升
500 毫升	± 0.15 毫升	± 0.30 毫升
250 毫升	± 0.10 毫升	± 0.20 毫升
100 毫升	± 0.10 毫升	± 0.20 毫升
50 毫升	± 0.05 毫升	± 0.10 毫升
25 毫升	± 0.03 毫升	± 0.06 毫升

(2) 重量仪器 (用平均误差表示):

分析天平	1 等	0.000 1 克
	2 等	0.000 4 克
工业天平 (或物理天平)		0.001 克
台称	称量 1 千克	0.1 克
	称量 100 克	0.01 克

(3) 温度计:

一般取其最小分度值的 $1/10$ 或 $1/5$ 作为其精密度。例如 1°C 刻度的温度计的精密度估读到 $\pm 0.2^\circ\text{C}$, $1/10$ 度刻度的温度计的精密度估读到 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 。

(4) 电表:

新的电表, 可按其说明书所述准确度来估计, 例如 1.0 级电表的准确度为其最大量程值的 10% ; 0.5 级电表的准确度其最大量移值的 0.5% 。电表的精密度不可冒然认为就是其最小分度值的 $1/5$ 或 $1/10$ 。电表测量结果的精密度最好每次测定。

(四) 怎样使测量结果达到足够的精确度

综上所述, 已知测定某一物理量时, 为使测量结果达到足够的精确度。应按下列次序进行:

1. 正确选择仪器

按实验要求, 确定所用仪器的规格, 仪器的精密度不能低于实验结果要求的精密度, 但也不必过优于实验结果的精密度。

2. 校正实验仪器和药品的系统误差

即校正仪器、纯化药品, 并选用标准样品测量。

3. 减小测量过程中的偶然误差

测定某种物理量时, 要进行多次连续重复测量 (必须在相同的实验条件下), 直至测量结果围绕某一数值上下不规则变动时, 取这些测量数值的算术平均值。

4. 进一步校正系统误差

当测量结果达不到要求的精密度, 且确认测量误差为系统误差时, 应进一步探索, 反复实验, 以至可以否定原来的标准值。

(五) 有效数字

前面谈过, 实验中测量的物理量 X 值的结果应表示为 $\bar{x} \pm a$, 即 $\bar{x}$ 有一个不确定范围 a , 因此, 在具体记录数据时, 没有必要将 $\bar{x}$ 的位数记录超过 a 所限定的范围。例如, 称量某物重量, 测得结果为 1.2345 ± 0.0004 克, 其中 1.234 都是完全确定的, 末位数字 5 则不确定, 它只告诉出一个 1 到 9 的范围。通常, 称所有确定的数字 (不包括表示小数点位置的“0”) 和这位有疑问的数字在一起为有效数字。记录和处理数据时, 只须记下有效数字, 多余数字没有必要记录。如果一个数据未注明不确定范围 (即精密度范围), 则严格来说这个数字的含义是不清楚的, 一般可以认为最后一位数字的不确定范围为 ± 3 。

由于间接测量结果需要进行计算, 涉及到运算过程中有效数字位数的确定问题。下面介绍有关规则:

(1) 误差 (平均误差和标准误差) 一般只有一个有效数字, 至多不能超过两位。

(2) 任何一物理量的数据, 其有效数字的最后一位, 在位数上应和误差的最后一位划齐。例如, 记成 1.35 ± 0.01 是正确的, 若记成 1.351 ± 0.01 或 1.3 ± 0.01 意义就不清楚了。

(3) 为了明确地表明有效数字, 一般常用科学记数法, 因为表示小数点位置的“0”不是有效数字, 下列数据:

$$1234, 0.1234, 0.0001234, 1234000$$

都是 4 位有效数字, 但遇到 1234000 时, 就很难说出后面三个“0”是有效数字, 还是表明小数点位置“0”? 为了避免这种困难, 上述数据常表示成指数形式:

$$1.234 \times 10^3, 1.234 \times 10^{-1}, 1.234 \times 10^{-4}, 1.234 \times 10^6$$

这就表明它们都是 4 位有效数字。

2. 有效数字的运算规则

(1) 在舍弃多余的数字时应用四舍五入法。

(2) 在加减运算时, 各数值小数点后所取的位数应与其中最少数者相同。如

0.12	0.12
12.232	12.23
+) 1.568 33	+) 1.57
13.920 33	13.92

(3) 当数字的首位大于 8 时, 在运算时就可以多算一位有效数字。如 9.12 在运算时可看成四位有效数字

(4) 在乘除法运算中, 保留各数的有效位数不大于其中有效位数最低者。例如,

$$\frac{1.578 \times 0.0182}{81} = ?$$

其中 81 和 0.0182 的有效位数最低 (均为 3 位), 那么其它数字都保留到 3 位, 这时上式变为:

$$\frac{1.58 \times 0.0182}{81} = 3.56 \times 10^{-4}$$

对于复杂计算, 应先加减, 后乘除。

例如:

$$\left[\frac{0.552(82.52 + 4.4)}{662 - 642} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{0.552 \times 86.9}{20} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{0.55 \times 87}{20} \right]^{\frac{1}{2}} = 0.46$$

在复杂运算未达到最后结果之前的中间各步，可保留各数值位数较上述规则多一位，以免多次四舍五入造成误差积累，对结果带来较大影响。但最后结果仍只保留其应有的位数。

(5) 计算式中的常数如， π ， ρ ，及因子如 $\sqrt{2}$ 、 $\frac{1}{3}$ 和一些取自手册的常数，可以按需要取有效数字。例如当计算式中有效数字位数最低是3位，则上述常数取3位或4位即可。

(6) 在对数计算中所取对数位数（对数首数除外）应与真数有效位数相同。

(7) 计算平均值时，如参加平均的数值有四个以上，则平均值的有效数字可多取一位。

三 物理化学实验数据的表达方法

物理化学实验结果的表示方法主要有三种：列表法、图解法和数学方程式法。现分述如下：

(一) 列表法

在物理化学实验中，用表格表示实验结果是指将主变量 X 与应变量 Y 一个一个地对应着排列起来，以便从表格上能清楚而迅速地看出二者的关系。作表格时，应注意以下几点：

(1) 表格名称。每一表格应用一个完整而又简洁的名称。

(2) 行名与量纲。将表格分成若干行，每一变量应占有表格中的一行，每一行的第一列应写上该行变量的量纲。

(3) 有效数字。每一行所记数据，应注意其有效数字位数，并将小数点对齐，如果用指数来表示数据中小数点位置，为了简明起见，可将指数项放在行名旁，但此时应注意指数上的正负号应异号。如：HAc 的电离常数为 $1.75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-1}$ ，则该行行名可写成：电离常数 $\times 10^5 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-1})$ 。

(4) 主变量的选择。主变量的选择有时有一定的伸缩性，通常选择较简单的。例如温度、时间、距离等。主变量最好是选择均匀的等间隔地增加的。

(二) 图解法

1. 图解法在物理化学实验中的作用

图解法可使实验测得各数据之间的相互关系表现的更为直观，尤其能清楚地显示出所研究变量间的变化规律。如极大、极小、转折点、周期性、数量的变化速率等特点，并能从图上找出所需数据，以确定经验方程中的常数，或利用图形进而求取其它物理量。同时便于数据分析比较和进一步求得函数关系的数学表达式。

作图法的主要用途有以下几点：

(1) 表达变量间的定量依赖关系。将主变量作横轴, 应变量作纵轴画出一条曲线, 表示二变量间的定值关系。在曲线的所示范围内。欲求对应于任何主变量值的应变量值, 均可方便地从曲线上读出。

(2) 求外推值。有时测定的直接对象不能或不易由实验直接测定, 在适当的条件下, 常可用作图外推的方法获得, 即外推法。所谓外推法, 就是将测量数据间的函数关系外推至测量范围以外, 求测量范围外的函数值。显然, 只能在有充分理由确信外推所得结果可靠时, 外推法才有意义。因此, 外推法常常只在下列情况下应用:

- a. 在外推的那段范围及其邻近, 测量数据的函数关系是线性的或可以认为是线性的。
- b. 外推的那段范围不能离开测量的那段范围太远。
- c. 外推所得结果不能与已有正确经验有抵触。

求外推值的具体实例有: 强电解质无限稀释溶液的摩尔电导 λ^∞ 的值不能由实验直接测定, 因无限稀释的溶液本身就是一个极限溶液; 但可以测定不同浓度的摩尔电导, 直至最低浓度仍可得到准确摩尔电导值为止。然后, 从图外推至浓度为零, 所对应的摩尔电导就是无限稀释溶液的摩尔电导。

(3) 求函数的微商 (图解微分法), 作图法不仅可以表示出被测物理量之间的函数关系, 而且还可以从图上求得每一个点的微商, 而不必先求出函数关系的解析表达式, 即图解微分法。具体做法是在所得曲线上选定的若干点处 (有目的选择) 作切线, 计算出切线的斜率, 即得函数在该点的微商。

(4) 求函数的极值或转折点。

(5) 求导数函数的积分值 (图解积分法), 设图形中的应变量是主变量的导数函数, 则在不知道导数函数解析表达式的情况下, 可利用图形求出定积分值, 称图解积分法。通常求曲线下所包的面积常用此法。

(6) 求测量数据间函数关系的解析表达式, 如果需要建立测量数据间函数关系的解析表达式, 通常也是从作图入手, 作出测量结果的函数关系的图形表达; 再根据图形形式和变换变量, 使得图形线性化, 即得新函数 y 和新主变量 X 间的线性关系式:

$$y = mx + b$$

算出此直线的斜率 m 及截距 b 后, 再换回原来的函数和主变量, 即得原函数的解析表达式。

如反应速率常数 k 与活化能 E 的关系式为指数函数关系:

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

可将两边取对数令其直线化:

$$\ln k = \ln Z - \frac{E}{RT}$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 由曲线斜率和截距分别可以求出活化能 E 和碰撞频率 Z 的数值。

2. 作图术

图解法获得良好结果的重要关键之一是作图术, 下面介绍作图要点。

(1) 工具:

作图工具主要有铅笔、直尺、曲线板、曲线尺、圆规 (点圆规) 等。

(2) 坐标纸: