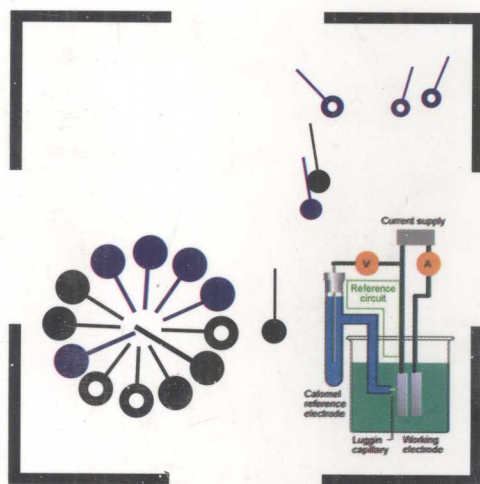


21世纪高等院校实验教学改革与创新系列教材 01

Physical Chemistry Experiment

物理化学实验



刘展鹏 易兵 © 主编



湘潭大学出版社

21 世纪高等院校实验教学改革与创新系列教材

物理化学实验

主 编 刘展鹏 易 兵

副主编 雷钢铁 丁永兰 丁伟和 李朝晖

参编人员(以姓氏笔画为序)

王学业	王桂清	王焕龙
肖启振	陈权启	陈灵谦
徐 英	曹 琪	谭年元

湘潭大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 / 刘展鹏 易兵主编. —湘潭: 湘潭大学出版社, 2009.3

(21 世纪高等院校实验教学改革与创新系列教材)

ISBN 978-7-81128-084-5

I. 物… II. ①刘…②易… 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 (2009) 第 035404 号

物理化学实验

刘展鹏 易 兵 主编

责任编辑: 朱美香

封面设计: 胡 瑶

出版发行: 湘潭大学出版社

社 址: 湖南省湘潭市 湘潭大学出版大楼

电话(传真): 0732-8298966 邮编: 411105

网 址: <http://xtup.xtu.edu.cn>

印 刷: 长沙瑞和印务有限公司

经 销: 湖南省新华书店

开 本: 787×1092 1/16

印 张: 20

字 数: 487 千字

版 次: 2009 年 3 月第 1 版 2009 年 3 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-81128-084-5

定 价: 38.00 元

(版权所有 严禁翻印)

21 世纪高等院校实验教学改革与创新系列教材

编委会

顾 问:罗和安

主 任:陈小明

副主任:夏智伦 高协平

编委会成员(按姓氏笔画为序):

朱卫国	刘任任	刘跃进	苏旭平	张 平
张海良	郑金华	钟建新	舒 适	谭援强

总 序

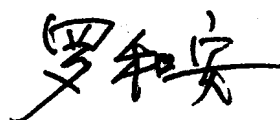
为了提高国家的持续发展能力、综合实力和国际竞争力,党中央、国务院提出构建创新型国家体系、增强自主创新能力的战略,鼓励创造,鼓励创新,特别是鼓励原始创新。创新的关键在人才,人才的成长靠教育。推动教育事业特别是高等教育事业的发展,培养和造就一大批基础扎实、具有创新精神和创新能力的高素质拔尖人才,是构建国家创新体系、建设创新型国家的基础。

正是在这样的背景下,湘潭大学出版社经过精心策划,组织实验教学一线的专家和教师编写了这套“21 世纪高等院校实验教学改革与创新系列教材”。实验教学是培养学生创新能力的基本途径,是培养高素质创新人才教学体系的重要组成部分。目前,对作为连接理论与实践的纽带和激发学生发现问题、研究问题、独立解决问题能力的重要环节——实践教学的研究,还显得相对不足;对如何进一步深化实验教学改革,创新实验教学方法、途径,以更好地发挥实验教学对培养学生创新思维与创造技能的平台作用方面的研究与探讨,尚待深入;已出版的实验教材还比较零散,不成体系和规模,高质量、高水平的实验教材建设与实验教学之间还存在一定的差距。随着科技的发展,各种实验手段、实验仪器不断更新,传统实验教学中的许多范例、方法,既不能体现与学科发展相适应的前沿性,也不能体现与产业相衔接的应用性,使许多实验教材严重滞后于实验教学的现实需要和教学改革的进程。要实现创新人才培养的重要目标,必须重视实验教学;而要实现教学目标,达到好的教学效果,则必须以实验教材为基础,必须有好的实验教材作支撑。因此,湘潭大学出版社出版的这套实验教学改革与创新系列教材就非常有意义。

这套教材最大的特点是融入了许多新的实验教学理念和教学方法,引入了新的实验手段与实验方法,尤其是增加了计算机技术在实验中的应用,有利于激发学生的学习兴趣,增强学生对现代高新技术的了解,具有一定的新颖性和前瞻性。教材范围涵盖了物理、化学、计算机、机械等几大传统学科专业,并注意区分了理科和工科教学过程中各自的侧重,做到

了理工交融,也较好地实现了实践性与理论性、基础性与先进性、基本技能与学术视野、传统教学与开放教学的相互结合。好的实验教材既是实验教学成果的直接反映,也是先进的实验教学理念传播的重要载体。相信湘潭大学社出版的这套系列教材,能够为我们提供有益的借鉴,也相信广大教育理论研究者和教师,在不断推进实验教学改革与创新过程中,一定能够探索出新的经验,推出新的成果,编写出更多的精品教材,进一步推广先进的实验教学理念和教学方法,提升实验教学质量与水平,为培养高素质的创新人才,建设创新型国家作出新的贡献。

是为序。

A handwritten signature in black ink, reading '罗和安' (Luo He'an). The characters are stylized and fluid, with the first character '罗' being particularly prominent.

2009年3月

前 言

物理化学实验具有综合测量的特点,其原理及方法对各相关专业的专业实验及科学研究具有普遍的指导意义。本书在湘潭大学化学学院物理化学教研室编写的《物理化学实验》的基础上,根据“高等学校基础课实验教学示范中心建设标准”和“厚基础、宽专业、大综合”,以及理论性与实践性相结合、基础性与先进性相结合、基本技能与学术视野相结合的实验教学理念,并充分考虑物理化学学科的发展和教学改革的需要及仪器设备的更新情况编写而成。全书包括绪论,基础物理化学实验,物理化学综合实验,物理化学实验基础知识与技术,常用仪器简介及附录等内容,含 43 个实验项目,15 种仪器和 6 类实验知识与技术介绍。

本书中安排的 31 个基础实验项目及实验基础知识与技术介绍,涉及物理化学的各分支学科,有利于读者基本实验技能的训练和对物理化学基本原理、实验方法的掌握。本书编写的 12 个综合实验简单介绍了实验提出的背景和实验原理,并以“实验提示”的方式对实验过程进行了简要的说明,目的是希望学生对该类实验有更深入的了解并能自己设计实验过程,以期初步养成学生进行实验设计的良好思路和有效的提高综合实验的能力,培养学生的实践创新能力。

本书有以下几个特点:第一,在实验原理的叙述上注重与物理化学理论课程的联系,在实验方法的介绍中注意实验的设计思路,便于学生了解实验原理与方法之间的内在联系,掌握科学研究的基本方法,培养科学的思维方式;第二,在实验方法中加强了实验手段与方法的更新和发展,尽量引入现代高新技术与手段,尤其是增加了计算机技术在物理化学实验中的应用,有利于激发学生的学习兴趣,增强学生对现代高新技术的了解;第三,基础实验部分设计了规范的数据记录表格,有利于培养学生实验过程的严谨性和规范性。

本书由刘展鹏,易兵任主编,由湘潭大学化学学院刘展鹏、雷钢铁、丁永兰、李朝晖、王学业、王桂清、肖启振、陈权启、陈灵谦、徐英、曹琪及湖南工程学院化学化工学院易兵、丁卫和王焕龙、谭年元共同编写。编写过程中得到了湘潭大学化学学院及湖南工程学院化学化工学院的领导及许多老师的指导及帮助,没有他们的指导与帮助,本书是无法呈现在读者面前的,特此表示感谢!

本书可作为高等学校化学化工类各专业的物理化学实验课程教材,也可供从事化学化工研究的科研人员参考。

限于编者的水平,书中缺点和错误在所难免,衷心期望读者批评指正。

编 者
2008. 12

目 录

第一篇 绪论

1.1 物理化学实验的目的	1
1.2 物理化学实验的要求	1
1.3 物理化学实验的安全与防护	2
1.4 测量误差	4
1.5 实验数据的表示与处理	7

第二篇 基础物理化学实验

实验 1 燃烧热的测定	21
实验 2 溶解热的测定	28
实验 3 液体饱和蒸气压的测定	32
实验 4 凝固点降低法测定摩尔质量	35
实验 5 偏摩尔体积的测定	38
实验 6 完全互溶两组分液态混合物的气-液平衡相图	42
实验 7 两组分金属相图的绘制	46
实验 8 分光光度法测定配位化合物的稳定常数	50
实验 9 氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	54
实验 10 一级反应——蔗糖的转化	58
实验 11 H_2O_2 分解反应	63
实验 12 二级反应——乙酸乙酯的皂化	66
实验 13 丙酮碘化反应动力学	71
实验 14 乙醇脱水复相反应	75
实验 15 弛豫法测定铬酸根-重铬酸根离子反应的速率常数	78
实验 16 离子迁移数的测定	83
实验 17 电动势的测定	86
实验 18 电势-pH 曲线的测定	90
实验 19 铁的极化和钝化曲线的测定	93
实验 20 氢超电势的测定	97
实验 21 溶胶的制备、纯化及聚沉值的测定	100
实验 22 电泳与电渗	104
实验 23 溶液表面张力的测定——最大泡压法	109
实验 24 粘度法测定高聚物的摩尔质量	114
实验 25 固体在溶液中的吸附	119
实验 26 沉降分析	122
实验 27 非牛顿流体流变曲线的绘制	126
实验 28 磁化率的测定	130

实验 29 多晶粉末 X 射线衍射	135
实验 30 紫外可见光谱测定分子间化合物的稳定常数及分子的跃迁距和振子强度	139
实验 31 HCl 红外光谱的测定	142
第三篇 物理化学综合实验	
实验 32 热重分析	145
实验 33 差热分析	148
实验 34 旋转圆盘电极及电极过程动力学参数测定	151
实验 35 循环伏安法研究银在氢氧化钾溶液中的电化学行为	155
实验 36 偶极距的测定	158
实验 37 BZ 化学振荡反应	162
实验 38 流动色谱法测定固体物质的比表面积	165
实验 39 电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度	168
实验 40 核磁共振测定丙酮酸水解速率常数及平衡常数	171
实验 41 主成分分析	174
实验 42 环戊二烯铁的量子化学计算	177
实验 43 交流阻抗测定聚合物膜的电导率	181
第四篇 物理化学实验基础知识与技术	
4.1 压力与流量测量技术	184
4.2 温度测量与控制技术	197
4.3 电学测量技术	213
4.4 光学测量技术	228
4.5 热化学测量技术	238
4.6 表面及胶体实验技术	249
第五篇 常用仪器简介	
5.1 SWC-II _D 精密数字温度温差仪	264
5.2 SWJ 精密数字温度计	265
5.3 UJ-25 型电位差计	266
5.4 SDC 数字电位差综合测试仪	268
5.5 PHSJ-4A 型实验室 pH 计	270
5.6 DP-AW 精密数字压力计	272
5.7 WAY-2S 数字阿贝折射仪	273
5.8 WZZ-2B 自动旋光仪	275
5.9 HDV-7C 晶体管恒电位仪	277
5.10 PCM-1B 型精密电容测量仪	282
5.11 DZ3326 型磁天平	283
5.12 WRT-3P 微量热天平	285
5.13 CRY-2P 高温差热分析仪	290
5.14 ST-2000B 型比表面积及孔径测定仪	291
5.15 NXS-11A 型旋转粘度计	294
附 录	299
参考文献	310

第一篇 绪 论

物理化学实验是化学实验的一个重要分支,它是借助于物理学的原理、技术、手段、仪器和设备,运用数学运算工具来研究和探讨物质体系的物理化学性质和化学反应规律的一门科学,对本科生实验技术的提高和升华起着承前启后的桥梁作用,为毕业论文工作的顺利进行提供了可靠的方法论和技术手段。

1.1 物理化学实验的目的

物理化学实验是化学教学体系中一门独立的课程,它与物理化学课程的关系最为密切,但又有明显的区别:物理化学注重物理化学理论知识的掌握,而物理化学实验则要求学生能够熟练运用物理化学原理解决实际化学问题。

物理化学实验是在无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验的基础上,运用物理化学的知识,承上启下,对体系进行综合性质测定的基础实验。其特点是实验中常采用多种物理测量仪器,利用物理方法研究化学变化的规律。物理化学实验的主要目的是:

1. 使学生掌握物理化学实验中常见物理量(如温度、压力、电性质和光学性质等)的测量原理和方法;熟悉物理化学实验常用仪器和设备的原理与使用。从而能够根据所学原理与技能选择和使用仪器,设计实验方案,为后继的学习及工作打下必要的基础。
2. 培养学生观察实验现象,正确记录和处理数据,对实验结果进行分析和归纳,以及书写规范、完整的实验报告等方面的能力,养成严肃认真、实事求是的科学态度和作风。
3. 验证所学的相关基础理论,巩固和加深对物理化学基本概念、基本原理的理解。

物理化学实验的基本任务是通过实验训练,使学生理解每个实验的基本原理,掌握物理化学的基本实验技术(如恒温调节、热化学测量、电化学测量等)和一些常用物理化学实验仪器(如贝克曼温度计、电位差计、旋光仪等)的使用方法,提高学生的实验技能。

1.2 物理化学实验的要求

物理化学实验整个过程包括实验前预习、实验操作、数据测量和书写报告等几个步骤,为达到上述的实验目的,基本要求如下:

1.2.1 实验预习

学生应事前仔细阅读实验内容,了解实验的目的要求、原理、方法,明确实验所需测量的物理量,了解一些特殊测量仪器的简单原理及操作方法。在预习中应特别注意影响实验成败的关键操作。

在充分预习的基础上写出预习报告。预习报告包括实验的简单原理和步骤,操作要点和记录数据的表格,以及预习中产生的疑难问题。上实验课时要将预习报告带上,实验指导

教师在实验前要检查学生的预习情况,并作必要的提问。无预习报告者,不得进行实验。

1.2.2 实验过程

实验前,学生要检查实验装置与试剂是否符合实验要求,经检查认定合格后,方可进行实验。

实验过程中,要求操作准确,观察现象要仔细、认真,记录要准确、完整、整洁;要开动脑筋,善于发现和解决实验中出现的問題;实验时,应保持安静,仔细认真地完成每一步骤的操作。

实验结束后,实验原始记录需经指导教师检查并签字;整理或清洗实验仪器,所有仪器应恢复原状,排列整齐,经教师检查后,方可离开实验室。

1.2.3 撰写实验报告

实验报告必须个人独立完成,要用简练的语言,完整地表达所要说明的问题。

实验报告的内容包括:实验名称、实验目的、简明原理(包括必要的计算公式)、仪器装置示意图、扼要的实验步骤和关键操作、数据记录与处理、实验结果讨论等。

实验报告格式见图 1-2.1:

姓 名	学 号	班 级
课 程	实验名称	实验次数
组 号	实验日期	页 数
一、实验目的		
二、实验原理		
简单介绍原理,包括必要的计算公式和实验装置图。		
三、实验用品		
试剂		
仪器		
四、操作步骤		
五、注意事项		
六、数据记录与处理		
1. 实验原始数据表格		
2. 数据处理结果(包括图形分析)		
七、结果讨论及实验感受		

图 1-2.1 实验报告基本格式

实验数据尽可能采用表格形式,作图必须用坐标纸,数据处理和作图应按误差有关规定进行。如应用微机处理实验数据,则应附上微机打印的记录。讨论内容包括:对实验过程特殊现象的分析和解释、实验结果的误差分析、实验的改进意见、实验应用及心得体会等。

1.3 物理化学实验的安全与防护

物理化学是一门实验性科学,实验室安全工作非常重要。具体应做好以下几方面的工作。

1.3.1 仪器的使用与维护

仪器使用得当,维护及时,可大大延长使用寿命,保证一定的测量精度,提高它的使用效益。进行实验前必须做好以下工作:

(1) 仔细阅读仪器使用说明书,严格遵守操作规程,弄清仪器的结构原理、使用方法和注意事项;

(2) 仪器接好线路后,经仔细检查确认无误后方可接通电源进行实验。实验完毕后,关机时应按开机的逆顺序进行;

(3) 根据实验需要和仪器情况选择适当的测量精度和量程。在未知测量范围时,量程应放在最大挡,然后逐渐降挡;

(4) 光学仪器上的透镜、反射镜、棱镜、光栅等切忌用手触摸。如有灰尘应先用洗耳球吹去,再用镜头纸轻擦干净(但光栅不能用镜头纸擦拭)。

1.3.2 实验室安全用电常识

(1) 常用交流电:我国市售交流电为 50 Hz,220 V 的交流电。

(2) 安全电压:我国规定的安全电压为 36 V,50 Hz 的交流电,超过 45 V 为危险电压。

(3) 操作电器时,手必须保持干燥。

(4) 修理和安装电器设备必须先切断电源。

(5) 物理化学实验室一般允许最大电流为 30 A,实验台电流最大不超过 15 A,切忌超负荷工作。

(6) 仪器的保险丝使用要合理,不能使用不匹配的保险丝。

1.3.3 高压储气瓶的使用与防护

(1) 注意不同类型的气体,其储气瓶颜色的异同。

(2) 正确使用减压阀。

(3) 实验者的手、衣服或工具上沾污油脂不得使用氧气类钢瓶。

(4) 氧气钢瓶漏气时不得使用麻、棉等物去堵漏。

1.3.4 实验过程中的防护意识

1.3.4.1 防毒

① 实验前,应了解所用药品的毒性及防护措施。

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。

③ 苯、四氯化碳、乙醚、硝基苯等的蒸气会引起中毒。它们虽有特殊气味,但久嗅会使人嗅觉减弱,所以应在通风良好的情况下使用。

④ 有些药品(如苯、有机溶剂、汞等)能透过皮肤进入人体,应避免与皮肤接触。

⑤ 氰化物、高汞盐(HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 等)、可溶性钡盐(BaCl_2)、重金属盐(如镉、铅盐)、三氧化二砷等剧毒药品,应妥善保管,使用时要特别小心。

⑥ 禁止在实验室内喝水、吃东西。饮食用具禁止带入实验室,以防毒物污染。离开实验室及饭前要洗净双手。

1.3.4.2 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。一些气体的爆炸极限见表 1-3.1。

- ① 使用可燃性气体时,要防止气体逸出,室内通风要良好。
- ② 操作大量可燃性气体时,严禁使用明火,还要防止发生电火花及其他撞击火花。
- ③ 有些药品如叠氮铝、乙炔银、乙炔铜、高氯酸盐、过氧化物等受震和受热都易引起爆炸,使用要特别小心。
- ④ 严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起。
- ⑤ 久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物。
- ⑥ 进行容易引起爆炸的实验,应有防爆措施。

表 1-3.1 与空气相混合的某些气体的爆炸极限的体积分数(20 ℃, 1 个大气压) $\omega/\%$

气体	爆炸高限	爆炸低限	气体	爆炸高限	爆炸低限
氢	74.2	4.0	醋酸	—	4.1
乙烯	28.6	2.8	乙酸乙酯	11.4	2.2
乙炔	80.0	2.5	一氧化碳	74.2	12.5
苯	6.8	1.4	水煤气	72	7.0
乙醇	19.0	3.3	煤气	32	5.3
乙醚	36.5	1.9	氨	27.0	15.5
丙酮	12.8	2.6			

1.3.4.3 防火

① 许多有机溶剂如乙醚、丙酮、乙醇、苯等非常容易燃烧,大量使用时室内不能有明火、电火花或静电放电。实验室内不可存放过多这类药品,用后还要及时回收处理,不可倒入下水道,以免聚集引起火灾。

② 有些物质如磷、金属钠、钾、电石及金属氢化物等,在空气中易氧化自燃。还有一些金属如铁、锌、铝等粉末,比表面大也易在空气中氧化自燃。这些物质要隔绝空气保存,使用时要特别小心。

实验室如果着火不要惊慌,应根据情况进行灭火。常用的灭火剂有:水、沙、二氧化碳灭火器、四氯化碳灭火器、泡沫灭火器和干粉灭火器等,可根据起火的原因选择使用。以下几种情况不能用水灭火:金属钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠着火,应用干沙灭火;比水轻的易燃液体,如汽油、苯、丙酮等着火,可用泡沫灭火器;有灼烧的金属或熔融物的地方着火时,应用干沙或干粉灭火器;电器设备或带电系统着火,可用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火器。

1.3.4.4 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、液氮等的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。

1.4 测量误差

在物理化学实验中,通常是在一定的条件下测量某一个或几个物理量的大小,然后用计算或作图的方法求得其物理化学的数值或验证规律。如何选择适当的测量方法,如何估计所测得结果的可信程度,如何对所得数据进行合理的处理,这是实验中经常遇到的问题。因

此,要做好物理化学实验,必须进行正确的测量以及对数据进行合适的处理。

1.4.1 常用仪器的测量精度

在实验中,必须按照所用仪器的测量精度来记录数据。物理化学实验中常用仪器的测量精度 d 如下列表格所示。

表 1-4.1 分析天平的测量精度

天平	一等分析天平	二等分析天平	工业天平
d/kg	$\pm 0.000\ 1 \times 10^{-3}$	$\pm 0.000\ 4 \times 10^{-3}$	$\pm 0.05 \times 10^{-3}$

表 1-4.2 台秤的测量精度

称重	称量 1 kg	称量 0.1 kg
d/kg	$\pm 0.1 \times 10^{-3}$	$\pm 0.02 \times 10^{-3}$

表 1-4.3 移液管的测量精度

规格/mL	一等仪器的 d/mL	二等仪器的 d/mL
50	± 0.05	± 0.12
25	± 0.04	± 0.10
10	± 0.02	± 0.04
5	± 0.01	± 0.03
2	± 0.006	± 0.01

表 1-4.4 容量瓶的测量精度

规格/mL	一等仪器的 d/mL	二等仪器的 d/mL
250	± 0.10	± 0.20
100	± 0.10	± 0.20
50	± 0.05	± 0.10

表 1-4.5 水银温度计的测量精度

水银温度计	1 °C 刻度温度计	0.1 °C 刻度温度计	贝克曼温度计
$d/^\circ\text{C}$	± 0.2	± 0.02	± 0.002

注: d 一般取温度计最小分度值的 1/10 或 1/5。

水银压力计的测量精度 d 取 $\pm 13\text{ Pa}$ (或 $\pm 0.1\text{ mmHg}$); 1.0 级电表测量精度 d 取最大量程值的 1%; 0.5 级电表测量精度 d 取最大量程值的 0.5%。

如果对某仪器的精度不详,则按一般经验, d 为其最小分度值的 3/10。

1.4.2 实验误差的估计

在物理化学实验中,有些物理量是能够直接测量的,有些是不能直接测量,而是通过直接测得另一些物理量的数值,按照一定的公式加以运算才能等到,这称为间接测量。在间接

测量中每个直接测量的误差都会影响最后结果的误差。不同函数关系式计算相对误差和绝对误差的公式列于表 1-4.6。

表 1-4.6 利用函数关系计算式的相对误差和绝对误差公式

函数关系	绝对误差	相对误差
加法 设 $u = x + y$	$\Delta u = \pm (\Delta \bar{x} + \Delta \bar{y})$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \left(\frac{ \Delta \bar{x} + \Delta \bar{y} }{x + y} \right)$
减法 设 $u = x - y$	$\Delta u = \pm (\Delta \bar{x} + \Delta \bar{y})$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \left(\frac{ \Delta \bar{x} + \Delta \bar{y} }{x - y} \right)$
乘法 设 $u = x \cdot y$	$\Delta u = \pm (x \Delta \bar{y} + y \Delta \bar{x})$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \left(\frac{ \Delta \bar{x} }{x} + \frac{ \Delta \bar{y} }{y} \right)$
除法 设 $u = x/y$	$\Delta u = \pm \left(\frac{x \Delta \bar{y} + y \Delta \bar{x} }{y^2} \right)$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \left(\frac{ \Delta \bar{x} }{x} + \frac{ \Delta \bar{y} }{y} \right)$
乘方 设 $u = x^n$	$\Delta u = \pm (nx^{n-1} \Delta \bar{x})$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm n \left(\frac{ \Delta \bar{x} }{x} \right)$
对数 设 $u = \ln x$	$\Delta u = \pm \left(\left \frac{\Delta \bar{x}}{x} \right \right)$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \left(\frac{ \Delta \bar{x} }{x \ln x} \right)$

由此可见,若几个数值相乘或相减时,最后结果的相对误差,等于各个数值的相对误差之和。因此,结果的相对误差比其中任一个数据测量的相对误差都大。

如果知道直接测量的误差对最后结果产生的影响,那就可以了解哪一方面的测量是实验结果误差的主要来源,如果事先预定了最后结果的误差限度,则各直接测定值可允许的最大误差也可断定,据此就可以选择合适的精密度的测量工具与之配合。但是,如果盲目地使用精密仪器,不考虑相对误差,不考虑仪器的相互配合,非但不能提高测量结果的准确度,反而徒然枉费精力,浪费仪器和药品。因此,事先计算各个测量的误差,分析其影响,必须选择正确的实验方法,选用精密度适宜的仪器,抓住了实验测量关键,才能获得较好的实验结果。

1.4.3 误差分析应用举例

例如:以苯为溶剂,用凝固点下降法测定萘的摩尔质量,计算公式为:

$$M_B = \frac{K_f W_B}{W_A (T_f^0 - T_f)}$$

式中:A和B分别代表溶剂和溶质; W_A 、 W_B 、 T_f^0 和 T_f 分别为苯和萘的质量以及苯和溶液的凝固点,且均为实验的直接测量值。试据这些测量值(见表 1-4.7 中前三列数据)求摩尔质量的相对误差 $\Delta M/M$,并估计所求摩尔质量的最大误差。已知苯的 K_f 为 $5.12 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。

表 1-4.7 实验测值及误差计算

实验次数	凝固点 $T/^\circ\text{C}$	
	T_f^0	T_f
1	5.801	5.500
2	5.790	5.504
3	5.802	5.495
平均值	5.797	5.500
平均误差	$\pm 0.005(1)$	$\pm 0.003(2)$

(1) 平均误差

$$\Delta T_f^0 = \frac{|5.801 - 5.797| + |5.790 - 5.797| + |5.802 - 5.797|}{3} = \pm 0.005 \text{ } ^\circ\text{C}$$

(2) 平均误差

$$\Delta T_f^0 = \frac{|5.500 - 5.500| + |5.504 - 5.500| + |5.495 - 5.500|}{3} = \pm 0.003 \text{ } ^\circ\text{C}$$

根据误差传递公式有：

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M}{M} &= \pm \left(\frac{\Delta W_A}{W_A} + \frac{\Delta W_B}{W_B} + \frac{\Delta T_f^0 + \Delta T_f}{T_f^0 - T_f} \right) \\ &= \pm \left(\frac{0.05}{20} + \frac{0.0002}{0.15} + \frac{0.008}{0.3} \right) = \pm 0.031 \end{aligned}$$

$$M = \frac{5.12 \times 1000 \times 0.1472}{20.00 \times 0.297} = 127$$

$$\Delta M = 127 \times 0.031 = 3.9$$

所以

$$M = (127 \pm 4) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

实验测量值的平均值及平均误差列于表 1-4.7 后两行, 实验测量时的仪器精度及相对误差列于表 1-4.8。

表 1-4.8 实验测量的 W_A 、 W_B 和 $(T_f^0 - T_f)$ 值及相对误差

测量值	使用仪器及测量精度	相对误差
$W_A = 20.00 \text{ g}$	工业天平, $\pm 0.05 \text{ g}$	$\frac{\Delta W_A}{W_A} = \frac{0.05}{20} = \pm 2.5 \times 10^{-3}$
$W_B = 0.1472 \text{ g}$	分析天平, $\pm 0.0002 \text{ g}$	$\frac{\Delta W_B}{W_B} = \frac{0.0002}{0.15} = \pm 1.3 \times 10^{-3}$
$T_f^0 - T_f = 0.297 \text{ } ^\circ\text{C}$	贝克曼温度计, $\pm 0.002 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta T_f^0 + \Delta T_f}{T_f^0 - T_f} = \frac{\pm 0.005 + 0.003 }{0.3} = \pm 0.027$

从以上测量结果可见, 最大误差来源是温度差的测量, 而温度差的误差又取决于测温精度和操作技术条件的限制。只有当测量操作控制精度和仪器精度相符时, 才能以仪器的测量精度估计测量的最大误差。上例中贝克曼温度计的读数精度可达 $\pm 0.002 \text{ } ^\circ\text{C}$, 而温度差测量的最大误差达 $0.008 \text{ } ^\circ\text{C}$, 所以不能直接用贝克曼温度计的测量精度来估计测量的最大误差。因此在实验之前要估算各测量值的误差, 有助于正确选择实验方法和选用精密度相当的仪器, 达到预期的效果。

1.5 实验数据的表示与处理

1.5.1 有效数字

在物理化学实验中, 为了得到准确的实验结果, 不仅要准确地测定各种数据, 而且还要正确地记录和计算数据。对任一物理量的测量, 其数据不仅表示该物理量的大小, 而且还反映了测定的准确程度, 因其准确度是有限的, 我们只能以某一近似值表示之。例如:

$$K = \frac{IUT}{\Delta T} = \frac{1.02 \times 0.98 \times 1260}{0.802} = 1570.4438$$

从运算来讲,并无错误,但实际上用这样几位数字表示上述测量结果是错误的,因为实验上所用的测量仪器不可能准确到这种程度。

1.5.1.1 有效数字及其记录

有效数字是指实际上能测量到的数字。记录数据和计算结果究竟应该保留几位有效数字,须根据使用仪器的精度来决定,所保留的有效数字中只有最后一位是可疑的数字。

例如:分析天平 1.684 8 g 五位有效数字

滴定管 24.40 mL 四位有效数字

有效数字越多,表明测量结果的准确度越高,但超过测量精度的范围,过多的位数毫无意义。

在确定有效数字时,要注意“0”这个符号。

0.001 5 g 二位有效数字

0.150 g 三位有效数字

至于 750 mmHg 中的“0”很难说是不是有效数字,应写成指数形式。

7.5×10^2 mmHg 二位有效数字

7.50×10^2 mmHg 三位有效数字

pH=13.54 四位有效数字

$[\text{H}^+] = 3.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二位有效数字

1.5.1.2 有效数字的运算

有效数字进行运算舍去多余数字时采用“四舍六入五留双”的原则。即欲保留的末位有效数字其后面第一位数字为 4 及以下时,则舍去;若为 6 及以上,则在前一位加上 1;若为 5 时,如果前一位数字为奇数,则加上 1(即成“双”),如果前一位数字为偶数,则舍去不计。例如:

数 字	四位有效数字	五位有效数字
27.023 5	27.02	27.024
27.011 5	27.01	27.012
27.106 5	27.11	27.106

(1) 加减运算时,计算结果有效数字末位的位置应与各项中绝对误差最大的那项相同。

例如:

0.12		0.12
+) 12.232	应先进行有效数字修约再计算	+) 12.23
-) 1.568 3		-) 1.57

(2) 若第一位有效数字等于或大于 8,则有效数字位数可多记 1 位。

例如:

8.12 可以看为四位有效数字

9.03 可以看为四位有效数字

(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最低者为标准。

例如:

$$2.3 \times 0.524 = 1.2$$