

高等学校实验课系列教材

简明物理化学 实验

JIANMING WULI HUAXUE SHIYAN

李敏娇 司玉军 编 ●

EXPERIMENTATION



重庆大学出版社

<http://www.cqup.com.cn>

简明物理化学实验

重庆大学出版社

内 容 提 要

本书根据普通院校理工科物理化学实验教学大纲并结合化工、材料、制药、生物等相关专业的教学需要编写而成。全书共分4章。第1章介绍了物理化学实验的目的和要求、误差和数据处理。第2章为实验项目,共编入了14个实验,涉及常见的热力学、动力学、电化学、胶体化学、表面化学和结构化学等内容,在实验内容的选择上尽量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。第3章是相关实验技术及常用仪器仪表的简要介绍。第4章为附录部分,附有各类物理化学实验的参考数据。

本书编写精练,注重基础知识与基本技能,注重培养学生的动手能力和分析解决问题的能力,可作为高等院校化工、材料、制药、生物等相关专业本、专科学生的物理化学实验教材。

图书在版编目(CIP)数据

简明物理化学实验/李敏娇,司玉军编. —重庆:重庆大学出版社,2009.11

(高等学校实验课系列教材)

ISBN 978-7-5624-4926-3

I. 简… II. ①李…②司… 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(2009)第 104607 号

简明物理化学实验

李敏娇 司玉军 编

责任编辑:彭 宁 谢 芳 版式设计:彭 宁

责任校对:张洪梅 责任印制:赵 晟

重庆大学出版社出版发行

出版人:张鸽盛

社址:重庆市沙坪坝正街174号重庆大学(A区)内

邮编:400030

电话:(023) 65102378 65105781

传真:(023) 65103686 65105565

网址:<http://www.cqup.com.cn>

邮箱:fxk@cqup.com.cn (营销中心)

全国新华书店经销

重庆东南印务有限责任公司印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:6 字数:150千
2009年11月第1版 2009年11月第1次印刷

印数:1—3 000

ISBN 978-7-5624-4926-3 定价:12.00元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有,请勿擅自翻印和用本书

制作各类出版物及配套用书,违者必究

前言

物理化学实验是化学、化工、生物、材料类专业基础课《物理化学》的配套教学内容。当前,化学类课程体系发生了较大的调整,表现为理论课时减少、实验课与理论课分离,突出实验课在人才培养中的重要性。同时,工科专业物理化学实验的课时也非常有限,如何在有限的时间及实验项目中使学生掌握物理化学实验的基本内涵,提高实验能力,为学生在高级开设的专业实验打下良好的基础,是值得探索的新课题。

另一方面,近年来,物理化学实验仪器设备更新换代加速,实验室资源发生了明显改变,任何一本实验教材都不可能涵盖所有的物理化学实验项目。

基于以上的考虑,我们着手编写《简明物理化学实验》一书。本书具有以下的特点:第一,对物理化学实验的基础理论给予较多的篇幅。编者在教学中发现,不少学生不能理解物理化学实验的基本特征,对物理化学实验数据的处理不够科学、缺乏良好的实验习惯等问题。这正是编者在“绪论”部分所强调的内容。第二,实验项目的选取“广而简”。本书对常见物理化学的领域,如热、力、电、光、磁,均选择了一定的实验项目,但这些项目一般为常见的2~3个。对于其他的一些物理化学实验项目,我们以“附录”的形式将其标题列出,感兴趣的读者可通过其他途径查阅。第三,在每个实验项目中,对实验原理的叙述尽量与理论课程联系起来,避免学生产生脱节的感觉。第四,部分实验项目加入了“延伸阅读”,将实验与实际联系起来。我们希望这种安排是有益的尝试。

本书是在我校出版的《物理化学实验讲义》(第三版)的基础上改编而成的,是物理化学教研室和实验中心诸位同仁长期实验教学的成果。何锡阳、任旺、王涛、邹立科、钟俊波、陈晓霞、马迪、譙康全、曾俊等老师对本书的编写提出了许多宝贵意见,并收集整理了部分资料。本书的编写得到了化学与制药工程学院李建章院长的大力支持,并得到了四川理工学院教改和教材建设基金的支持。同时本书的编写自始至终得到了重庆大学出版社的帮助。在此,我们一并对以上个人和单位致以衷心的感谢!

由于本书变革力度较大,加之编者水平有限,虽经过多次反复修改,仍难免有不妥和错误之处,恳请读者予以批评指正。

编者

2009年3月于四川理工学院

第1章 绪论	1
1.1 物理化学实验的目的和要求	1
1.2 实验数据的测量和有效数字数据处理	4
1.3 实验数据的表达	9
第2章 实验项目	12
实验一 有机物燃烧焓的测定	12
实验二 液体饱和蒸气压的测定	18
实验三 凝固点降低法测定摩尔质量	22
实验四 完全互溶双液系气液平衡相图的绘制	25
实验五 二组分金属相图的绘制	29
实验六 电导法测定乙酸电离平衡常数	32
实验七 电池电动势及温度系数的测定	36
实验八 阳极极化曲线的测定	41
实验九 表面活性剂临界胶束浓度 CMC 的测定(电导法)	44
实验十 最大泡压法测定溶液表面张力	47
实验十一 蔗糖水解反应速率常数的测定	51
实验十二 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	54
实验十三 磁化率的测定	58
实验十四 B-Z 振荡反应	62
第3章 基本测量原理与技术	65
3.1 温度的测量与控制	65
3.2 气体压力的测量	69
3.3 电学测量技术及仪器	73
3.4 光学测量技术与仪器	75
第4章 物理化学实验常用数据表	82
附表1 本书未编入的一些常见的物理化学实验	82

附表 2	国际单位制的基本单位	82
附表 3	国际单位制中具有专用名称的导出单位	83
附表 4	能量单位换算	83
附表 5	力单位换算	84
附表 6	压力单位换算	84
附表 7	不同温度下水和乙醇的折射率*	84
附表 8	KCl 溶液的电导率*	85
附表 9	不同温度下水的饱和蒸汽压	86
附表 10	与空气相混合的某些气体的爆炸极限(20 ℃, 1 个大气压下)表	87
附表 11	我国气体钢瓶的常用标记	87
附表 12	无机酸在水溶液中的解离常数(25 ℃)	88

第1章 绪论

1.1 物理化学实验的目的和要求

一、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,它与物理化学理论课程的关系最为密切,但又有明显的区别:物理化学理论注重物理化学理论知识的掌握;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。它有其自身的系统性与教学规律,以培养学生素质与能力为主线,对学生加强实验方法与原理的训练和培养,让学生具有一个完整的实验科学研究思维空间,逐步确立开拓与创新能力,其作用是理论课无法取代的。物理化学实验是化学基础课之一,属实验技术基础课程,面向化工、无机、冶金、环境、材料、生物工程等各专业。

物理化学实验有两大特点:
第一,物理化学实验主要是大量使用仪器或若干仪器组成一个实验体系,对某一个物理化学性质进行测定,进而研究化学反应基本规律。因此,实验技术(主要是使用仪器的能力)在物理化学实验中是十分重要的。随着实验技术的不断更新和发展,实验仪器的性能也朝着快速、准确、便捷的方向发展。

第二,由于物质的物理化学性质和化学反应性能往往是间接测量得到的,直接测量的结果需利用数学的方法加以整合和综合运算,才能得到所需的结果。因此,物理化学实验具有培养学生综合实验能力和科学研究能力的特点。

物理化学实验教学目的是让学生通过各种类型的实验项目的训练,了解、熟悉和掌握物理化学实验技能、技术、手段和方法,更重要的是了解各种实验研究方法的应用,培养学生的化学素质和创新意识,为将来从事化学理论研究和与化学相关的实践活动打下良好的基础。

二、物理化学实验的要求

物理化学实验课程和其他实验课程一样,着重培养学生的动手能力。物理化学是整个化

学学科的基本理论基础,物理化学实验是物理化学基本理论的具体化、实践化,是对整个化学理论体系的实践检验。物理化学实验方法不仅对化学学科十分重要,而且在实际生活中也有着广泛的应用,如对温度、压力等物理性质的测量,在我们生活中,体温的测量以及高血压患者血压的监测都是必不可少的,使用方便、价格便宜、数字化的温度计和压力计是人们所需求的,而现有的温度计和压力计并不能满足人们的需求。因此,对于物理化学实验,我们不应仅局限于化学的范围,而应该在弄懂原理的基础上举一反三,把我们所学的实验方法应用于实际,这样才能真正有所收获。

我们着重强调实验方法的重要性,一方面,方法的好坏对实验结果有直接的影响,另一方面,对于每个物理化学性质,往往有几种不同的方法加以测定,如测定液体的饱和蒸气压有静态法、动态法、气体饱和法等多种方法。要学会对不同方法加以分析比较,找出其各自优缺点,从而在实际应用中得心应手。在实验过程中不要对书本上的东西过于迷信,应该抱着怀疑的态度,多动脑筋,多思考,才能发现问题,解决问题。

为了做好实验,要求具体做好以下几点:

1. 预习

学生在实验前应该认真仔细阅读实验内容讲义,明确实验目的和要求,掌握实验所依据的实验原理和实验方法,了解所用仪器的构造和使用方法,明确实验要测定的数据及操作步骤。在预习的基础上写出实验预习报告。预习报告要求写出实验目的、原理、仪器、试剂、实验步骤、注意事项、实验时所要记录的数据表格以及预习中产生的疑难问题等。

实践证明,实验前的预习是否充分,不仅直接影响实验效果,而且关系到实验能否正常进行。

2. 实验过程

实验过程是培养学生动手能力和科研素质的有效途径。实验中既要有严谨的科学态度,还要积极思考,善于发现问题,解决问题。

在实验操作开始前,认真听取指导老师的讲解,特别注意老师提到的与实验讲义不同的部分。在实验操作过程中,应严格按照实验操作规程进行,仔细观察实验现象,并在预习报告本中清楚、整齐、真实、客观地记录原始数据(包括实验日期、室温、大气压、仪器型号、试剂名称等内容),标出符号和单位。实验数据记录必须完整、准确,不得随意更改实验数据或选择性地记录“好”的数据,舍弃“不好”的数据。

实验过程中,公用的试剂、器具、仪器不要随意变换原有的位置,用毕立即放回原处;要保持实验仪器、实验环境的整洁。

实验完毕后,应将实验记录交指导老师检查,合格后再拆卸实验装置,整理和清洁实验所用的仪器、药品和其他用品,征得老师同意后方可离开实验室。

3. 实验报告

实验报告是实验的总结,把感性认识上升到理性认识,是培养学生思维能力的有效方法。实验报告要求字迹工整,整齐清洁,语句通顺,格式统一。实验报告内容包括:实验名称、实验日期、室温、外界大气压、实验目的、实验原理、仪器及试剂、数据处理、结果和讨论、结论及建议。

实验目的应简单明了,说明实验方法及研究对象。

实验原理应在弄懂的基础上,用自己的语言表述出来,而不要简单抄书。

数据处理应写出计算公式,并注明公式所用的已知常数的数值及量纲。实验的数据经归纳、处理,才能合理表达和得出满意的结果。结果处理一般有列表法、作图法、数学方程法和计算机处理等方法。

结果讨论的内容可包括对实验现象的分析和解释,以及关于实验原理、操作、仪器设计和实验误差等问题的讨论,或实验成功与否的经验教训。

三、物理化学实验室安全知识

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,要特别注意安全用电。主要应注意以下6点:

- (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。弄清电器功率是否符合要求及直流电器仪表的正、负极。
- (2) 操作仪器时,手要保持干燥,不要用手去触摸电源。
- (3) 在安装和拆除接线等工作时,一定要在断电的状态下进行操作。
- (4) 实验结束后,关闭仪器开关,拔掉仪器接线插头。
- (5) 如有人触电,应迅速切断电源,然后进行抢救。
- (6) 如遇电线起火,应立即切断电源,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。

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) 氰化物、高汞盐(如 HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 等)、可溶性钡盐(如 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。
- (4) 禁止在实验室内喝水、吃东西。饮食用具不要带进实验室,以防毒物污染,离开实验室及饭前要洗净双手。

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。

- (1) 使用可燃性气体时,要防止气体逸出,保持室内通风良好。
- (2) 操作大量可燃性气体时,严禁同时使用明火,还要防止发生电火花及其他撞击火花。
- (3) 有些药品如叠氮化合物、乙炔银、乙炔铜、高氯酸盐、过氧化物等受震动和受热都易引起爆炸,使用时要特别小心。
- (4) 严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起。

3) 防火

实验室防火主要有两个方面:第一,防止带电设备或带电系统着火,所以用电时一定要按规定操作。第二,防止化学试剂着火。许多有机试剂属易燃品,使用时应远离火源。

如果实验室着火,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。以下情况不

能用水灭火:

- (1) 金属钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠着火,应用干沙灭火。
- (2) 比水轻的易燃液体,如汽油、苯、丙酮等着火,可用泡沫灭火器灭火。
- (3) 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灭火。
- (4) 电器设备或带电系统着火,应先切断电源,再用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火器灭火。

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,若被灼伤,应及时治疗。

3. 汞的安全使用

汞在物理化学实验中的应用很普遍,如气压计、水银温度计、含汞电极等都要用到汞。

汞中毒分急性和慢性两种。急性中毒多为高汞盐(如 HgCl_2 入口所致,0.1~0.3 g 即可致死。吸入汞蒸气会引起慢性中毒,症状有食欲不振、恶心、便秘、贫血、骨骼和关节疼、神经衰弱等。使用汞必须严格遵守安全用汞操作规定。

若有汞掉落在桌上或地面上,应先用吸汞管尽可能将汞珠收集起来,然后用硫磺盖在汞溅落的地方,并摩擦使之生成 HgS 。也可用 KMnO_4 溶液使其氧化。擦过汞或汞齐的滤纸或布必须放在有水的瓷缸内。

4. 环境安全

化学药品大多具有一定的毒性,随意排放会造成环境污染。实验操作结束后,废弃的药品能回收的最好回收,不能回收的一定要按要求进行处理后才能排放。实验废弃的药品要在符合环保要求的情况下排放。

1.2 实验数据的测量和有效数字数据处理

一、实验误差分析

化学是一门实验科学,实验工作大部分是定量地研究因果关系,就要涉及物理量的测量。例如测量的重量、体积、密度以及浓度、压强等都是物理量。在测定某一物理量时,往往要求实验结果具有一定的准确度,否则,将导致错误的结论。由于受分析方法、测量仪器、所用的试样和分析工作者主观条件等方面的限制,所得结果不可能绝对准确,总伴有一定的误差。在分析过程中,误差是客观存在的。在一定条件下测定的结果,只能趋近于真实值,而不能达到真实值。因此,我们不仅要得到被测组分的含量,而且必须对分析结果进行评价,判断分析结果的准确性(可靠程度),检查产生误差的原因,采取减小误差的有效措施,从而不断提高分析结果的准确程度。

根据误差的性质与产生的原因,可将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,对某一物理量进行多次测量时,测量误差的绝对值和符号保持恒定(即恒偏大或恒偏小),这种测量误差称为系统误差。产生系统误差的原因有:

(1) 实验方法的理论根据有缺陷,或实验条件控制不严格,或测量方法本身受到限制。

(2) 仪器不准或不灵敏,仪器装置精度有限,试剂纯度不符和要求等。

(3) 个人习惯误差,如读滴度管读数常偏高(或常偏低),计时常太早(或太迟)等。

系统误差决定了测量结果的准确度。通过校正仪器刻度、改进实验方法、提高药品纯度、修正计算公式等方法可减少或消除系统误差。但有时很难确定系统误差的存在,往往要用几种不同的实验方法或改变实验条件,或不同的实验者进行测量,以确定系统误差的存在,并设法减少或消除之。

2. 偶然误差

在相同实验条件下,多次测量某一物理量时,每次测量的结果都会不同,它们围绕着某一数值无规律地变动,误差绝对值时大时小,符号时正时负。这种测量误差称为偶然误差。产生偶然误差的原因可能有:

(1) 实验者对仪器最小分度值以下的估读,每次很难相同。

(2) 测量仪器的某些活动部件所指测量结果,每次很难相同,尤其是质量较差的电学仪器最为明显。

(3) 影响测量结果的某些实验条件如温度值,不可能在每次实验中控制得绝对一样。

偶然误差在测量时不可能消除,也无法估计,但是它服从统计规律,即它的大小和符号一般服从正态分布。若以横坐标表示偶然误差,纵坐标表示实验次数(即偶然误差出现的次数),可得到图1.1。其中 σ 为标准误差。

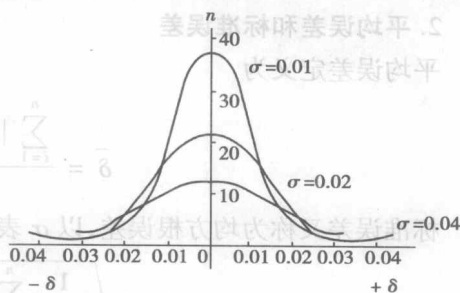


图1.1 偶然误差的正态分布曲线

由图1.1中曲线可见:① σ 愈小,分布曲线愈尖锐,即偶然误差小的,出现的概率大。②分布曲线关于纵坐标呈轴对称,即误差分布具有对称性,说明误差出现的绝对值相等,且正负误差出现的概率相等。当测量次数 n 无限多时,偶然误差的算术平均值趋于零,即

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

因此,为减小偶然误差,常常对被测物理量进行多次重复测量,以提高测量的精确度。

3. 过失误差

过失误差是由于实验者在实验过程中不应有的失误而引起的,如数据读错,记录错,计算出错,或实验条件失控而发生突然变化,等等。只要实验者细心操作,这类误差是完全可以避免的。

二、准确度和精密度

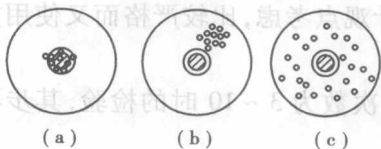


图1.2 精确度和测量的精密度示意图

准确度是指测量结果的准确性。测量值越接近真值,则准确度越好。精密度指的是多次测量某物理量时,其数值的重现性。重现性好,精密度高。准确度与精密度的区别可由射手打靶的情况作一比喻。如图1.2所示,图(a)表示准确度和精密度都很好;图(b)因能集中射

中一个区域,精密度高,但准确度不高;图(c)的数据离散,精密度和准确度都不好。

应说明的是,真值一般是未知的,或不可知的。通常以用正确的测量方法和经校正过的仪器进行多次测量所得算术平均值或文献手册的公认值作为真值。

三、误差的表示方法

1. 测量误差和测量偏差

严格说来,测量误差和测量偏差是有区别的,二者的定义式如下:

$$\text{绝对误差 } \delta_i = \text{测量值 } x_i - \text{真值 } x_{\text{真}}$$

$$\text{绝对偏差 } d_i = \text{测量值 } x_i - \text{平均值 } \bar{x}$$

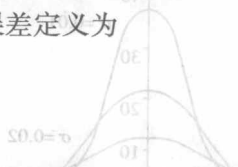
由于真值 $x_{\text{真}}$ 是未知的,习惯上以 $\bar{x}$ 作为 $x_{\text{真}}$,因而误差和偏差也混用而不加以区别。

$$\text{相对误差} = \frac{\delta_i}{\bar{x}} \times 100\%$$

绝对误差的单位与被测量的单位相同,而相对误差是无因次的,因此不同的物理量的相对误差可以互相比。此外,相对误差还与被测量的大小有关。所以在比较各种被测量的精密度或评定测量结果质量时,采用相对误差更合理些。

2. 平均误差和标准误差

平均误差定义为



$$\bar{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\delta_i|$$

标准误差又称为均方根误差,以 σ 表示,定义为

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

式中, n ——测量次数。

用标准误差表示精密度比用平均误差好。用平均误差评定测量精度的优点是计算简单,缺点是可能把质量不高的测量给掩盖了。而用标准误差时,测量误差平方后,较大的误差更显著地反映出来,更能说明数据的分散程度。因此在精密地计算测量误差时,大多采用标准误差。

四、可疑观测值的取舍

在一组平行测定值中常常出现某一两个测定值比其余测定值明显地偏大或偏小,称之为可疑值(离群值)。离群值的取舍会影响结果的平均值,尤其当数据少时,影响更大,因此在计算前必须对离群值进行合理的取舍,若离群值不是明显的过失造成,就要根据随机误差分布规律决定取舍。取舍方法很多,如 3σ 准则、 t 检验法等,从统计观点考虑,比较严格而又使用方便的是 Q 检验法。

Q 检验法由迪安·狄克逊于 1951 年提出,适合于测定次数为 3~10 时的检验,其步骤如下:

(1) 将所得的数据按递增顺序排列 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 。

(2) 计算统计量:

若 x_1 为可疑值, 则

$$\left(\frac{|x_1 - x_2|}{x_2 - x_1} \right) \pm$$

$$Q_{\text{计}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \pm$$

若 x_n 为可疑值, 则

$$\left(\frac{|x_n - x_{n-1}|}{x_n - x_1} \right) \pm$$

$$Q_{\text{计}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \pm$$

式中, 分子为可疑值与相邻的一个数值的差值, 分母为整组数据的极差。 $Q_{\text{计}}$ 越大, 说明 x_1 或 x_n 离群越远, 到一定界限时应舍去, $Q_{\text{计}}$ 称为“舍弃商”, 统计学家已计算出不同置信度的 Q 值。

(3) 选定置信度 P , 由相应的 n 查出 Q , 若 $Q_{\text{计}} > Q$, 可疑值应弃去, 否则应予保留。表 1.1 为 90%, 95% 的 Q 值表。

表 1.1 90%, 95% 的 Q 值表

n	3	4	5	6	7	8	9	10
90% $Q_{0.90}$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
95% $Q_{0.95}$	1.53	1.05	0.86	0.76	0.69	0.64	0.60	0.58

五、误差传递——间接测量结果的误差计算

测量分为直接测量和间接测量两种, 一切简单易得的量均可直接测量出来, 如用米尺量物体的长度, 用温度计测量体系的温度等。对于较复杂而不易直接测得的量, 可通过直接测定简单量, 而后按照一定的函数关系将它们计算出来。这就称为间接测量结果。每个直接测量值的准确度都会影响最后结果的准确性。

下面给出了误差传递的定量公式。通过间接测量结果误差的求算, 可以知道哪个直接测量值的误差对间接测量结果影响最大, 从而可以有针对性地提高测量仪器的精度, 获得好的结果。

1. 间接测量结果误差的计算

设有函数 $u = F(x, y)$, 其中 x, y 为可以直接测量的量, 则

$$du = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right) dy$$

此为误差传递的基本公式。若 $\Delta u, \Delta x, \Delta y$ 为 u, x, y 的测量误差, 且设它们足够小, 可以 du, dx, dy 代替, 则得到具体的简单函数及其误差的计算公式, 如表 1.2 所示。

表 1.2 部分函数的平均误差计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$y = x_1 + x_2$	$\pm \left(\Delta x_1 + \Delta x_2 \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 + x_2} \right)$
$y = x_1 - x_2$	$\pm \left(\Delta x_1 + \Delta x_2 \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 - x_2} \right)$
$y = x_1 x_2$	$\pm \left(x_1 \Delta x_2 + x_2 \Delta x_1 \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$
$y = \frac{x_1}{x_2}$	$\pm \left(\frac{x_1 \Delta x_2 + x_2 \Delta x_1 }{x_2^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$
$y = x^n$	$\pm \left(nx^{n-1} \Delta x \right)$	$\pm \left(n \frac{\Delta x}{x} \right)$
$y = \ln x_1$	$\pm \left(\frac{\Delta x}{x} \right)$	$\pm \left(\frac{\Delta x}{x \ln x} \right)$

2. 间接测量结果的标准误差计算

若 $u = F(x, y)$, 则函数 u 的标准误差为

$$\sigma_u = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \sigma_y^2$$

部分函数的标准误差如表 1.3 所示。

表 1.3 部分函数的标准误差计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$u = x \pm y$	$\pm \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$	$\pm \frac{1}{ x \pm y } \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$
$u = xy$	$\pm \sqrt{y^2 \sigma_x^2 + x^2 \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = \frac{x}{y}$	$\pm \frac{1}{y} \sqrt{\sigma_x^2 + \frac{x^2}{y^2} \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = x^n$	$\pm nx^{n-1} \sigma_y$	$\pm \frac{n}{x} \sigma$
$u = \ln x$	$\pm \frac{\sigma_x}{x}$	$\pm \frac{\sigma_x}{x \ln x}$

六、有效数字

当我们对一个测量的量进行记录时,所记数字的位数应与仪器的精密度相符合,即所记数字的最后一位为仪器最小刻度以内的估计值,称为可疑值,其他几位为准确值,这样的数字称为有效数字,它的位数不可随意增减。例如,普通 50 mL 的滴定管,最小刻度为 0.1 mL,则记录 26.55 mL 是合理的;记录 26.5 mL 和 26.556 mL 都是错误的,因为它们分别缩小和夸大了仪器的精密度。为了方便地表达有效数字位数,一般用科学记数法记录数字,即用一个带小数

的个位数乘以10的相当幂次表示。例如,0.000 567可写为 5.67×10^{-4} ,有效数字为三位;10 680可写为 $1.068 0 \times 10^4$,有效数字是五位,如此等等。用以表达小数点位置的零不计入有效数字位数。

在间接测量中,须通过一定公式将直接测量值进行运算,运算中对有效数字位数的取舍应遵循如下规则:

(1) 误差一般只取一位有效数字,最多两位。

(2) 有效数字的位数越多,数值的精确度也越大,相对误差越小。

(3) 若第一位的数值等于或大于8,则有效数字的总位数可多算一位,如9.23虽然只有三位,但在运算时,可以看做四位。

(4) 运算中舍弃过多不定数字时,应用“4舍6入,逢5尾留双”的法则,例如,有下列两个数值:9.435,4.685,整化为三位数,根据上述法则,整化后的数值为9.44与4.68。

(5) 在加减运算中,各数值小数点后所取的位数,以其中小数点后位数最少者为准。例如:

$$56.38 + 17.889 + 21.6 = 56.4 + 17.9 + 21.6 = 95.9$$

(6) 在乘除运算中,各数保留的有效数字,应以其中有效数字最少者为准。例如:

$$1.436 \times 0.020\ 568 \div 85$$

其中85的有效数字最少,由于首位是8,所以可以看成三位有效数字,其余两个数值,也应保留三位,最后结果也只保留三位有效数字。例如:

$$\frac{1.44 \times 0.206}{85} = 3.49 \times 10^{-4}$$

(7) 在乘法或开方运算中,结果可多保留一位。

(8) 对数运算时,对数中的首数不是有效数字,对数的尾数的位数,应与各数值的有效数字相当。例如:

$$[\text{H}^+] = 7.6 \times 10^{-4}, \text{pH} = 3.12$$

$$K = 3.4 \times 10^9, \lg K = 9.35$$

(9) 作运算时,若遇到常数(如 π 、e和手册上查到的常数等)可按需取适当的位数,一些乘除因子(如 $\frac{1}{2}$, $\sqrt{5}$ 等)应视为有足够的多的有效数字,不必修约,直接进行计算即可。

1.3 实验数据的表达

物理化学实验数据的表示法主要有如下3种方法:列表法、作图法和数学方程式法。

一、列表法

把实验数据按自变量与因变量对应列成表格,排列整齐,使人一目了然。这是数据处理中最简单的方法,列表时应注意以下几点:

(1) 表格要有名称。

(2) 每行(或列)的开头一栏都要列出物理量的名称和单位,并把二者表示为相除的形式。

因为物理量的符号本身是带有单位的,除以它的单位,即等于表中的纯数字。
 (3) 数字要排列整齐,小数点要对齐,公共的乘方因子应写在开头一栏与物理量符号相乘的形式,并为异号。

(4) 表格中表达的数据顺序为:由左到右,由自变量到因变量,可以将原始数据和处理结果列在同一表中,但应以一组数据为例,在表格下面列出算式,写出计算过程。

二、作图法

作图法更能直观表达实验结果及发展趋向。通过图形能清楚地显示出所研究的变量的变化规律,如极大值、极小值、转折点、周期性、数量的变化速率等重要性质。要注意图的规范:有图名、用坐标纸作图,坐标取点适当、数据点分布合理。用作图法表达物理化学实验数据,根据所作的图形,我们还可以作切线、求面积,对数据做进一步处理。
 首先选择坐标纸。坐标纸分为直角坐标纸、半对数或对数坐标纸、三角坐标纸和极坐标纸等几种,其中直角坐标纸最常用。

选好坐标纸后,就要正确选择坐标标度,要求:①能表示全部有效数字;②坐标轴上每小格的数值应可方便读出,且每小格所代表的变量应为1,2,5的整数倍,不应为3,7,9的整数倍。如无特殊需要,可不必将坐标原点作为变量零点,而从略低于最小测量值的整数开始,可使作图更紧凑,读数更精确;若曲线是直线或近于直线,坐标标度的选择应使直线与 x 轴成 45° 夹角。

然后,将测得的数据以点描绘于图上。在同一个图上,若有几组测量数据,可分别用 Δ 、 $\times$ 、 $\odot$ 、 $\circ$ 、 $\bullet$ 等不同符号加以区别,并在图上对这些符号进行说明。

作出各测量点后,用直尺或曲线板画直线或曲线。要求线条能连接尽可能多的实验点,但不必通过所有的点,未连接的点应均匀分布于曲线两侧,且与曲线的距离接近相等。曲线要求光滑均匀,细而清晰。连线的好坏会直接影响到实验结果的准确性,若有条件,鼓励用计算机作图。

在曲线上作切线,通常用两种方法:

1. 镜像法

若需在曲线上某一点 A 作切线,可取一平面镜垂直放于图纸上,也可用玻璃棒代替镜子,使玻璃棒和曲线的交线通过 A 点,此时,曲线在玻璃棒中的像与实际曲线不相吻合,如图1.3(a)所示,以 A 点为轴旋转玻璃棒,使玻璃棒中的曲线与实际曲线重合时(如图1.3(b)),沿玻璃棒作直线 MN ,这就是曲线在该点的法线,再通过 A 点作 MN 的垂线 CD ,即可得切线,如图1.3(c)所示。

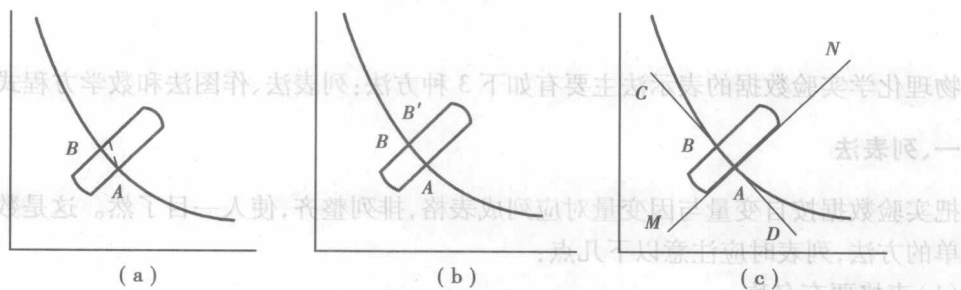


图 1.3 镜像法作切线示意图

2. 平行线法

在所选择的曲线段上,作两条平行线 AB, CD , 连接两线段的中点 M, N 并延长, 与曲线交于 O 点, 过 O 点作 CD 的平行线 EF , 即为通过 O 点的切线, 如图 1.4 所示。

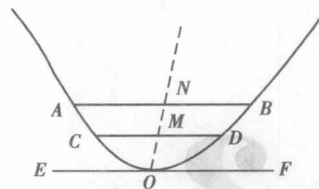


图 1.4 平行线法作切线示意图

三、数学方程和计算机数据处理方法

将实验数据按一定的数学方程式编制计算程序, 由计算机完成数据处理和制作图表。

物理化学实验数据处理方法举例:

(1) 图形分析及公式计算。如“燃烧焓的测定”、“凝固点降低法测定摩尔质量”实验用此方法。

(2) 用实验数据作图或对实验数据计算后作图, 然后线性拟合, 由拟合直线的斜率或截距求得需要的参数。如“液体饱和蒸气压的测定”、“蔗糖水解反应速率常数的测定”等实验用此方法。

(3) 非线性曲线拟合, 作切线, 求截距或斜率。如“电池电动势的测定”、“表面张力的测定”等实验用此方法。

第(1)种数据处理方法用计算器即可完成, 第(2)和第(3)种数据处理方法可用 Origin 软件在计算机上完成。第(2)种数据处理方法即线性拟合, 用 Origin 软件很容易完成。第(3)种数据处理方法即非线性曲线拟合, 如果已知曲线的函数关系, 可直接用函数拟合, 由拟合的参数得到需要的物理量; 如果不知道曲线的函数关系, 可根据曲线的形状和趋势选择合适的函数和参数, 以达到最佳拟合效果。多项式拟合适用于多种曲线, 通过对拟合的多项式求得得到曲线的切线斜率, 由此进一步处理数据。

量热计测定燃烧热的实验(4)

实验原理, 二

实验原理, 二

实验原理, 二

实验原理, 二

实验原理, 二

实验原理, 二