

物理化学实验

中山大学化学系
洪惠婵 黄钟奇 主编



33

中山大学出版社

高等学校教材

物理化学实验

中山大学化学系

洪惠婵 黄钟奇 主编

中山大学出版社

内 容 简 介

本书是总结中山大学化学系历届使用的物理化学实验讲义和多年教学经验的基础上编写而成的。全书共分四个部分：第一部分介绍物理化学实验的基本知识；第二部分常用仪器及其使用方法；第三是实验部分，共编35个实验，其中有2个设计实验。既有经典的，又有近代实验技术。内容涉及化学热力学、电化学、化学动力学、胶体和表面化学以及结构化学；第四部分为附录，编辑了物理化学常用的数据手册和参考书、国际单位制（SI），常用物理化学常数表供查阅参考。

本书可供综合性大学、师范院校作为教材，也可供科研单位及从事物理化学工作的技术人员参考。

物 理 化 学 实 验

洪惠婵 黄钟奇 主编

责任编辑：徐镜昌 封面设计：方楚娟

*

中山大学出版社出版发行

广东省新华书店经销

广东第二新华印刷厂印刷

787×1092毫米 16开本 17.125印张 1插页 39.1万字

1993年3月第1版 1993年3月第1次印刷

印数：1~1200册

*

粤新登字 11号

ISBN7-306-00649-5/○·44

定价：7.70元

前 言

本书是以中山大学化学系历届所用的“物理化学实验讲义”为基础,根据综合性大学化学系各专业物理化学实验教学大纲的要求,参考了国内外物理化学实验教材,并顾及仪器设备和实验室条件编写而成。可作综合性大学化学系及地质、生物化学专业的物理化学实验教材,也可供其他院校有关专业选用。

全书包括四个部分:一、物理化学实验的基本知识;二、常用仪器及其使用方法;三、实验;四、附录。在取材和叙述方面溶进了教学的实践经验和科研成果。既有经典的实验内容,又有近代的实验技术,具有简明精练,实用而便于自学的特点。如在第一部分的“基本数据的测量和处理”这节中,主要叙述了实验数据处理的基本原理和方法,且重点介绍了常用的作图法。第三部分实验是全书的主干,包括化学热力学、电化学、化学动力学、胶体和表面化学以及结构化学等35个实验。其中安排了两个设计性实验,让学生根据课题特点及设备条件,自行查阅文献,设计实验路线,完成测试,书写报告,以培养学生的独立工作能力。

每一个实验有目的要求、原理、仪器和药品、实验步骤、数据处理、讨论和说明、思考题以及参考文献等八个项目。在阐述原理和实验步骤时,力图概念准确,条理清晰,既指出关键又留有思考钻研余地。对于某些未能在原理和实验步骤中叙述而又显得重要的问题,则在“讨论与说明”中加以阐述,使学生拓宽思路,加深认识。由于计算机在化学中已普遍应用,除了书中“燃烧热的测定”用 HRY-Ⅲ 电脑量热仪外,还扼要介绍了计算机的使用方法,实验数据处理的程序实例。

在附录中还编辑了常用的物理化学文献资料、参考书及物理化学常数表等,供查阅参考。

本书由洪惠婵、黄钟奇主编。廖楚雄、李玉光、陈元浩老师编写了部分实验。全书由黄钟奇统篇,并绘制了插图。

近年来参加过本课程教学和教材编写工作的陆志刚、丘开容、古喜兰、陈楚辉、郑康成、黄胜华、余小岚、何伟光、冯妙卷、黎永祺、方北龙、詹必增、童叶翔、冯宏等老师积累的实践经验和丰富资料,为编者提供了有力的参考。陈志行教授、施开良教授、杨绮琴教授等对本书提过十分宝贵的建议和指导意见,王瑞琴副教授修改并编写了部分结构化学实验。曾昭槐教授对全书初稿进行了修改和审阅,并参加全部定稿讨论。本书编写过程中,一直得到我校教务处、化学系、物化教研室和中山大学出版社领导的大力支持。在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中的错误和不当之处在所难免,敬请评批指正。

编 者

1992年10月

目 录

第一部分 物理化学实验的基本知识	(1)
一、物理化学实验的目的和要求.....	(1)
二、物理化学实验的设计.....	(2)
三、物理化学实验室中的安全防护.....	(2)
(一) 使用化学药品的安全防护.....	(3)
(二) 汞的安全使用	(4)
(三) 安全用电.....	(5)
(四) 使用高压容器的安全防护.....	(5)
(五) 使用辐射源的安全防护	(6)
四、基本数据的测量及处理.....	(7)
(一) 测量和误差.....	(7)
(二) 物理化学实验中的数据表达方法.....	(15)
(三) 微型计算机在物理化学实验数据处理中的应用	(25)
第二部分 常用仪器及其使用方法	(33)
一、温度计与温度的测量.....	(33)
二、气压计、气体钢瓶减压器.....	(35)
三、真空技术简介.....	(38)
四、XWC-200/A型长图自动平衡记录调节仪的使用.....	(42)
五、雷磁25型酸度计.....	(44)
六、DDS-11A型电导率仪.....	(46)
七、气相色谱仪.....	(49)
八、阿贝 (Abbe) 折 射 仪.....	(51)
九、阿贝比长仪 (WBJ 型)	(54)
十、CT 5 A 特 斯 拉 计.....	(56)
十一、JES-FE1XG 型电子自旋共振 (ESR) 波谱仪.....	(59)
十二、岛津 XD-3 A型X射线衍射仪.....	(64)
十三、密度的测定.....	(67)
十四、IBM PC/XT 计 算 机	(70)
十五、应用微机处理物理化学实验数据的BASIC语言程序 举 例.....	(81)

第三部分 实 验	(91)
一、化学热力学	(91)
实验一 恒温槽与贝克曼温度计的使用	(91)
实验二 燃烧热的测定	(96)
实验三 溶解热的测定	(107)
实验四 温度滴定法测定反应热	(110)
实验五 液体饱和蒸气压的测定	(115)
实验六 双液系气-液平衡相图	(118)
实验七 Pb-Sn 二元金属相图	(121)
实验八 三组分液-液物系乙醇-水-氯苯相图	(126)
实验九 碘和碘离子反应平衡常数的测定	(129)
实验十 差热分析	(133)
二、电化学	(135)
实验十一 离子迁移数的测定——希托夫法	(135)
实验十二 电导法测定乙酸的电离常数	(138)
实验十三 电动势测定	(143)
实验十四 pH 测定与电位滴定	(149)
实验十五 镍在硫酸溶液中的钝化行为	(153)
实验十六 循环伏安法研究铁氰化钾和庚基紫精的电极过程	(156)
三、化学动力学	(160)
实验十七 均相催化——过氧化氢在 KI 水溶液中分解	(160)
实验十八 乙酸乙酯皂化反应	(164)
实验十九 反应温度系数及活化能测定	(167)
实验二十 复相催化——甲醇分解	(171)
四、表面现象和胶体化学	(174)
实验二十一 比表面测定——溶液吸附法	(174)
实验二十二 比表面测定——BET 流动吸附法	(177)
实验二十三 比表面测定——BET 容量法	(181)
实验二十四 溶液表面张力的测定——最大气泡压力法	(188)
实验二十五 粘度法测定聚合物的分子量	(191)
实验二十六 沉降分析	(196)
实验二十七 电泳测定	(201)
五、结构化学	(203)
实验二十八 碱金属原子光谱的剖析	(203)
实验二十九 氢原子光谱和钠原子光谱	(208)
实验三十 磁化率测定	(213)
实验三十一 偶极矩的测定	(218)
实验三十二 X射线粉末法物相分析	(225)

实验三十三 对苯半醌负离子自由基的电子自旋共振波谱的测定	(229)
六、设计实验	(238)
实验三十四 表面活性剂的临界胶团浓度测定及胶团形成的热力学函数计算	(238)
实验三十五 从天然精油中分离目的组分	(242)
附 录	(247)
一、物理化学数据资料和实验参考书简介	(247)
(一) 一般物理化学手册	(247)
(二) 专用手册	(249)
(三) 物理化学实验参考书简介	(251)
二、ASTM卡片索引	(252)
三、国际单位制 (SI) 及常用物理化学常数	(257)
(一) 国际单位制 (SI)	(257)
(二) 常用物理化学常数及换算因子	(259)

第一部分 物理化学实验的基本知识

一、物理化学实验的目的和要求

“物理化学实验”是化学专业一门必修的基础课程。它对于培养学生理论联系实际的风气，正确逻辑思维的方法和分析解决问题的能力，分担着重要的任务。

“物理化学实验”虽是一门独立课程，它与“物理化学”课的关系又是非常密切的，故实验内容也是按化学热力学、电化学、化学动力学、表面现象与胶体化学、结构化学来编写。每一部分均各选编若干个有代表性的实验，这些实验的原理和方法都具有典型的意义。随着科学技术的进步，许多物理化学实验引用现代测试仪器，加上采用计算机控制实验操作和处理数据，充实更新了物理化学的实验内容，改进了方法，提高了质量，使物理化学实验对学生的培养更能发挥有效的作用。

物理化学实验的目的，不仅是通过实验验证物理化学的基本原理，加深某些规律的认识，更在于使学生掌握实验方法和测量技术；养成正确记录实验数据，细心观察实验现象的习惯；学习查阅文献资料、使用工具书和正确处理实验数据的方法；以及提高分析问题和解决问题的能力，为进一步学习和从事实际工作打下坚实的基础。通过实验还可以培养实事求是，严谨治学的作风。

为了做好物理化学实验，实验前必须认真预习，了解实验的目的和原理、仪器的构造和使用方法、实验装置和操作步骤，以免边做实验边看指南，并应拟订工作计划，写出预习报告。同时还要求在实验过程中勤于动手，敏锐观察，细心操作，开动脑筋，分析钻研问题。这样，就能提高效率，保证质量。

实验过程中，必须准确记录原始数据，所有数据应记录在编有页码和日期的实验记录本上，不能随意涂抹数据。如发现某个数据确有问题，应该舍弃的，可用笔轻轻圈去。字迹要整齐清楚，切忌潦草马虎。绝不可用零碎纸片记录数据。保持一个良好的记录习惯是做好物理化学实验的基本保证之一。

实验结束后，应把原始记录数据交教师批阅，并应及时整理，写出实验报告。

物理化学实验报告一般应包括以下几个部分：

- 1) 实验目的和原理 目的要明确，原理要清楚。
- 2) 实验的仪器装置、实验条件和原始实验数据 实验仪器装置的构造及各部件的名称、生产厂家及型号、测量的精度，药品的纯度、物理化学性质（熔点、密度和折射率等）要求记述清楚。采用的实验条件要注明，原始数据应列表表示。

3) 实验数据的处理和作图 把实验的原始数据代入相应的公式计算或作图,从而求得必要的结果,并把结果与文献数据比较。要求有效数字合理,结果表示正确,并一同列入表格中。

4) 讨论 包括实验现象的解释、实验结果的评价、误差分析、对实验的改进意见和查阅文献的情况等内容。要求讨论深入,有独特的见解。

写实验报告是本课程的基本训练,能反映出学生的实际水平和能力,所以,学生写作实验报告时,一定要积极开动脑筋,认真思考问题,细心演算数据,精益求精地完成。

学生在做实验时一定要注意安全防护,遵守操作规程和实验室规则,保持安静和整洁,创造良好的实验环境。

二、物理化学实验的设计

物理化学实验教材中的课题,都是前人根据科学研究的初步结果,经反复实践,不断完善积累编辑而成。其原理和方法都比较成熟可靠,而当作学习的范例,对于初学者掌握物理化学实验的基本方法和技能是很有帮助的。然而,我们的学习并不止于模仿继承,更在于创新开拓,因此学会物理化学实验的设计思路和方法,对于以后从事科学研究工作是十分有益的。基于这种考虑,我们安排了两个设计型的实验,试图使学者有机会在实践中学到实验设计的一些初步知识和方法,从而培养这方面的能力。

如何进行物理化学实验的设计呢?当有了设想的题目后,应从所附介绍资料的提示中初步了解课题的目的、意义和要求,需要解决什么问题,实验的依据和可能采用的测量方法;然后调查实验室能提供的仪器设备,进一步选定基本的实验方法;再查阅文献资料,深入了解这类方法的实验原理、仪器装置详情、实验条件、影响因素,作为设计方案的依据;最后写成开题报告,交老师审阅,并共同讨论修改和定稿,便可开始实验。

实验完毕,按要求进行数据处理,并应引出必要的结论,若结果不合理,如物理意义不合理或误差太大,则须检查设计路线或方法是否恰当,仪器设备是否可靠,影响因素考虑是否周密,条件控制是否严格,测量技术有无错误,试剂药品是否符合纯度要求,数据处理有无谬误等等。无论哪个(些)环节出了毛病,都要有针对性地加以改进,反复实践,力求得到应有的预期结果。最后要写出正式实验报告,对方法和结果进行讨论评价,指出其优缺点和改进设想。

在实践的全过程中,只要认真对待,全力以赴,相信能够得到较大的收获。

三、物理化学实验室中的安全防护

在近代物理化学实验室里,除了象在一般的化学实验室那样,经常使用各种化学药品和仪器设备,以及水、电、煤气外,还会经常遇到高温、低温、高压、真空、高电压、高频和带有辐射源的实验条件和仪器,如果缺乏必要的安全防护知识,会造成生命和财

产的巨大损失。因此，物理化学实验室的安全防护，格外显得重要。这里，仅就使用化学药品、电器仪表、高压设备和辐射源等的安全防护知识，简述如下。

（一）使用化学药品的安全防护

1. 防毒

大多数化学药品都具有不同程度的毒性。这些有毒化学药品可通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体而发生中毒现象。如氢氟酸侵入人体，将会损伤牙齿、骨骼、造血和神经系统；烃、醇、醚等有机物对人体有不同程度的麻醉作用；三氧化二砷、氰化物、氯化高汞等是剧毒品，吸入少量会致人死亡。因此，要尽量杜绝和减少毒物进入体内。

① 实验前应了解所用药物的毒性、性能和防护措施。

② 使用有毒气体（如 H_2S 、 Cl_2 、 Br_2 、 NO_2 、浓盐酸、氢氟酸）应在通风橱中进行操作。

③ 苯、四氯化碳、乙醚、硝基苯等蒸气经常久吸会使人嗅觉减弱，必须高度警惕。

④ 有机溶剂如苯等能穿过皮肤进入人体，应避免直接与皮肤接触。

⑤ 高汞盐 $[\text{HgCl}_2$ 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 、重金属盐（镉盐、铅盐）以及氰化物、三氧化二砷等剧毒品，应妥善保管。

⑥ 任何情况下都不能用口吸移液管移取液体或溶液。

⑦ 不得在实验室内喝水、抽烟、吃东西，离开实验室要洗净双手。

2. 防火

① 防止煤气管、煤气灯漏气，使用煤气后一定要把煤气阀门关好。

② 乙醚、酒精、丙酮、二硫化碳、苯等药品容易引起燃烧，实验室不得存放过多。注意防止泄漏，切不可倒入下水道，以免积聚引起火灾。

③ 金属钠、钾、铝粉、电石、黄磷以及金属的氢化物要注意使用和存放，尤其不宜与水直接接触。

万一着火，应该冷静判断情况，采取适当措施灭火。水是最常用的灭火物质，可以降低燃烧物质的温度，并可可将可燃物质与火焰隔开，或阻止空气接近燃烧物质。砂、各种灭火器也是很好的灭火器材，可根据情况适当选用。如是上述第③种情况，应采用干砂等灭火；对于第②种情况，采用泡沫灭火剂更为有效。因为泡沫灭火剂比易燃液体轻，覆盖上面可隔绝空气；如果是带电系统或设备着火，应先切断电源，再用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火较合适。

3. 防爆

许多可燃性气体与空气混合，当混合物的组分比例处于爆炸极限时，一旦有一个适当的热源（如火花）诱发，全部气体混合物便瞬间爆炸。这类爆炸通常称为支链爆炸。某些气体与空气混合时，其对空气体积百分比的爆炸高限和低限如表 I-3-1 所示。

还有一种爆炸称为热爆炸，象过氧化物、高氯酸盐、叠氮铅、乙炔铜、三硝基甲苯等易爆物质，受震或受热可能引起爆炸。

因此，对于防止支链爆炸，主要是防止可燃性气体或蒸气散失到室内空气中。此

表 I-3-1 与空气混合的某些气体的爆炸极限 (20℃, $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$)

气 体	爆 炸 高 限 $\varphi / (\%)$	爆 炸 低 限 $\varphi / (\%)$	气 体	爆 炸 高 限 $\varphi / (\%)$	爆 炸 低 限 $\varphi / (\%)$
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	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			

外, 在实验室工作时应打开窗户, 保持室内通风良好。当大量使用可燃性气体时, 室内应严禁使用明火和可能产生电火花的电器等。

对于预防热爆炸, 强氧化剂和强还原剂必须分开存放, 使用时要按专门规程进行, 采取防爆措施。

4. 防灼伤

除了高温、低温可以引起皮肤灼伤外, 强酸、强碱、强氧化剂、溴、磷、钠、钾、苯酚、冰醋酸等化学药品都会灼伤皮肤, 液氮等低温物质也会严重灼伤皮肤。

防止灼伤的办法就是在使用上述各种物质或器件时, 应注意不要让皮肤与之直接接触, 更要防止这些化学药品溅入眼内, 万一受伤要及时治疗。

(二) 汞的安全使用

物理化学实验室使用汞的机会较多, 其安全防护特别值得强调。

汞的毒性很大, 而且汞进入人体后不易排出, 形成累积性毒物。汞中毒分为急性和慢性二种。急性中毒多由高汞盐进入人体 (如吞入 HgCl_2) 而得。进入人体的量在 $0.1 \sim 0.3 \text{g}$ 可致人死命。慢性中毒多由汞蒸气引起。室温下汞的蒸气压为 0.0012 mmHg 柱 ($1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$), 比安全浓度大一百多倍。如果实验室中汞直接露于空气中, 通风又不好, 这样空气中汞蒸气就可能超过安全浓度。

安全使用汞的操作规定:

- ① 汞不能直接露于空气中, 其上应加水或其他液体覆盖。
- ② 一切用汞操作, 应在浅瓷盘上进行, 盘上应有水。任何剩余量的汞都不能倒入下水槽中。
- ③ 储汞容器必须是结实的厚壁器皿, 并且器皿应放在瓷盘之上。
- ④ 装汞的容器应远离热源。
- ⑤ 万一有汞掉在地上、桌上或水槽中, 应尽可能用吸汞管将汞珠收集起来, 再用能形成汞齐的金属片 (Zn , Cu , Sn 箔等) 在汞溅落处多次扫过, 最后用硫磺粉覆盖在有汞溅落的地方, 使之成为 HgS 。
- ⑥ 用汞实验室应有良好通风。

- ⑦ 手上有伤口，切勿接触汞。

(三) 安全用电

1. 用电者的人身安全防护

实验室所用电为频率50 Hz, 220 V 的交流电。人体通过 1 mA 这种交流电，便有发麻或针刺的触电感觉，10 mA 以上人体肌肉会强烈收缩，25 mA 以上则呼吸困难，甚至停止呼吸，就有生命危险。直流电在通过同样电流时，对人体也有相似的危害。为防止触电，应做到：

- ① 修理或安装电器设备时，必须先切断电源，切不可带电操作。
- ② 使用电器时，手必须干燥，不要用潮湿的、有汗水的手去操作电器。
- ③ 一切电源裸露部分应有绝缘装置，一切电器设备的金属外壳应接上地线。
- ④ 不能用试电笔去试高压电。
- ⑤ 不应以双手同时触及电器，以防止触电时电流通过心脏。
- ⑥ 一旦有人触电，应首先切断电源，然后抢救。

2. 电器仪器设备的安全防护

① 一切仪器设备应按仪器说明书装接适当的电源，在电器设备使用说明书上标明需要接地的，应作好保护接地。

② 如果是直流电器设备，应注意电源的正负极，不能接错。

③ 如果电源为三相电源，则三相电电源的中性点要接地，这样万一触电时，可降低接触电压；设备发生故障时应及时切断电源。接三相电动机时要注意正转方向是否符合，否则，要切断电源，对调接一组相线。

④ 接线时应注意接头要牢靠，并要根据电器的额定电流选用适当的连接导线。

⑤ 接好电路应仔细检查无误后，方可试探性通电。如发现有异常现象，应立即切断电源，进行检查。

(四) 使用高压容器的安全防护

物理化学实验室常常用到高压储气钢瓶和一般受压的玻璃仪器，使用不当，会导致爆炸。为了安全使用高压钢瓶及受压玻璃仪器，需要掌握有关常识和操作规程。

1. 气瓶的分类、用途及特性

表 I-3-2 气瓶的类型及用途

气瓶类型	用 途	工作压力/ (kg·cm ⁻²)	试验压力/(kg·cm ⁻²)	
			水压试验	气压试验
甲	充装H ₂ , O ₂ , N ₂ , Ar, He, 压缩空气等	150	225	150
乙	充装纯净水煤气、CO ₂ 等	125	190	125
丙	充装氨、氯、光气等	30	60	30
丁	充装SO ₂ 等	6	12	6

2. 气瓶的识别

为了识别不同的气瓶,按气瓶所装气体的种类,涂以不同的识别颜色。各类气瓶的识别标志见表 I-3-3。

表 I-3-3 气瓶的识别标志

气瓶名称	外表颜色	字 样	字样颜色	横条颜色
氧气瓶	天 蓝	氧	黑	红 棕 白
氢气瓶	深 绿	氢	红	
氮气瓶	黑	氮	黄	
纯氩气瓶	灰	纯 氩	绿	
氨气瓶	棕	氨	白	
压缩空气	黑	压缩空气	白	
氯气瓶	黄	氯	白	
二氧化碳气瓶	黑	二氧化碳	黄	

3. 气瓶的安全使用

使用气瓶的主要危险是爆炸和漏气。性质相抵触的气体相混;气瓶过量充装;气瓶倒灌;气瓶坠落或撞击坚硬物体等都会导致气瓶爆炸。气瓶爆炸造成的破坏和伤亡甚大,使用时必须倍加注意。

- ① 气瓶应专瓶专用,不可随意将瓶改装、充灌别种气体。
- ② 气瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源的地方,易燃气体气瓶与明火距离应保证不小于 5 m;氢气瓶最好放在远离实验室的小屋内。
- ③ 气瓶搬运要轻要稳,放置必须牢靠。
- ④ 各种气压表一般不得混用。
- ⑤ 氧气瓶严禁油污,操作者手上、衣服上、或扳手上沾有油脂时,严禁接触氧气瓶。因为高压氧气与油脂相遇易燃烧,乃至爆炸。
- ⑥ 气瓶内气体不可用尽,要留有至少 1 kg/cm^2 的压力,以防倒灌。
- ⑦ 开启气门时应站在气压表的另一侧,不准将头或身体对准气瓶总阀,以防万一阀门或气压表冲出伤人。

(五) 使用辐射源的安全防护

物理化学实验室的电离辐射,主要指 X 射线和同位素源的 γ 射线。X 射线被人体组织吸收后,对人体健康是有害的,长期反复地接受照射,会导致疲倦,记忆力减退,头痛,白血球降低等。 γ 射线较 X 射线的波长短,能量大,但两者在性质上是相同的,对人体作用也相似。

防护办法就是防止身体各部(特别是头部)直接受到照射。因此,操作时需要采取屏蔽和缩时、加距等防护措施。屏蔽的物质有铅、铅玻璃。操作时,辐射管窗口附近用铅皮挡好。操作者应站在侧边操作,避免直接照射,还要戴上铅玻璃眼镜。操作完毕,用铅屏把人和辐射源隔开,暂停工作时,应关好辐射管窗口。

四、基本数据的测量及处理

(一) 测量和误差

1. 测量方法

在物理化学实验中, 我们需要测定各种物理量, 由于受各种因素的影响, 如测定仪器、测定方法、环境和人的观察力等等, 实验结果都不可能做到十分准确, 故在实验过程中, 实验数据或多或少地总有误差, 即所测量的数值, 只是近似于准确值。误差的大小, 表示了测量的准确程度。

测量的方法很多, 但总的可归纳为二类:

1) 直接测量 例如用米尺测量某物体的长度, 用温度计测量某体系的温度等, 都可以直接读出数据。

2) 间接测量 不能用直接测量而需要引用一些原理、算式、图表等, 把直接测量的数值, 根据这些原理、算式、图表等推算而得出的物理量, 如平衡常数、热函、比表面和加速度等。

2. 实验数据的记录和计算

在直接测量中, 每一种仪器都有它可能达到的精密限度, 这个精密限度, 就是仪器的最小分度。如 50 mL 的滴定管, 它的最小分度是 0.1 mL, 就是说, 它的精密度是 0.1 mL。在分度之间还可以进行估计, 显然这个估计是不一定可靠的。如图 I-4-1, 滴定管内液面处在 22.2~22.3 mL 之间, 读取 22.25 mL。其中前面三位数字是可以读准的, 而第四位数是估计出来的, 有人可能读取 6, 也有人可能读取 4, 因此是可疑的, 就是说, 这个 22.25 mL 只是准确值的近似值。在物理化学的实验中, 常常要处理很多这样的近似值, 因此, 有必要掌握实验数值的记录和计算的方法。

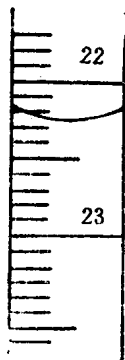


图 I-4-1 滴定管读数

在测量各物理量时, 如何正确地记录数据呢? 例如上述滴定管液面的读数可记为 22.25 mL。又如用一把米尺来测量书本长度, 尺子最小分度为 0.1 cm, 如果被量的书本长度恰好在 18.1 cm 的刻度上, 则记录时应写为 18.10 cm, 说明小数后第二位估计是 0, 而不是别的数。在上述的数据中, 前三位数字是准确的, 第四个数字是可疑的。一个数据中除了末位数字是可疑的, 其余的各位数字都是确切可靠的, 这个数据中的所有数字, 都叫有效数字。

从以上二例可知, 有效数字的表达应与测量仪器的精密度及测量方法相适应。从滴定管的最小分度为 0.1 mL 可知其读数应记到小数点后第二位 (如 22.25 mL)。反过来, 从测量的长度 18.10 cm, 可看出尺子最小分度为 0.1 cm。

在测量和数值的计算中, 一些人往往有这样的想法:

① 在一个数值中，小数点后面的位数愈多，则精密度愈高。

② 在计算结果中，保留的位数愈多，这个结果就愈精密。

实际上，这两个想法都是错误的。第一种想法的错误在于没弄清楚小数点的位置不是决定精密度的标准，小数点的位置仅仅与所用的单位大小有关，例如，记体积为 22.25 mL 与 0.02225 L 的精密度完全相同。第二种错误在于不了解所有的测量，由于仪器和我们感观的限制，只能做到一定的精密度。这个精密度，一方面决定于所用仪器的刻度的精细程度，另一方面也与我们所用的方法有关。因此，在我们的计算结果中，无论写多少位数，绝不可能使精密度增加到超过测量所能允许的范围。反之，表示一个数值时书写位数过少，低于测量所能达到的精密度，同样是错误的，因为它不能正确反映实验的精度。正确的写法应按测量的精度来表示，即写出的位数除末位数字为可疑的估计数外，其余各位数字都是确切知道的。

在这里还要谈一谈关于“0”是否是有效数字的问题。例如，滴定管读数 30.05 mL，及天平称量为 1.2010 g 中，所有“0”都是有效数字。而在长度为 0.00320 m 中，前面三个“0”均非有效数字，因为这些“0”只与所取的单位有关，而与测量的精度无关，若改用 mm 为单位，则前面三个“0”全消失，变为 3.20 mm，故有效数字实际位数为三位。

在转换单位时，有效数字的“数目”应不会减少或增加，例如，29.80 L 等于 29800 mL，显然，后者后面的两个“0”中的头一个“0”是有效数字，第二个“0”则不是有效数字。单写 29 800 mL，这两个“0”是不是有效数字，就不清楚了。为了分清后面的“0”是不是有效数字，一般采用这样的记录方法：将小数点移到第一个有效数字之后再乘 10 的若干次方，例如， $29.8 \text{ L} = 2.98 \times 10^4 \text{ mL}$ ， $29.80 \text{ L} = 2.980 \times 10^4 \text{ mL}$ 。这样就显示出前者有三个有效数字，后者则有四个有效数字。同时，这种记录方法在查对数表时也较方便：对数的首位数就等于所乘的 10 的方次数，如 $\lg 2.980 \times 10^4 = 4.4742$ ， $\lg 2.980 \times 10^{-4} = \overline{4}.4742$ 。

有一个问题需加说明，有些数值写的虽是有限的有效数字，但它是完全正确的，其有效数字可看作无限多。例如， H_2O 中的 2，摄氏温度 ($^{\circ}\text{C}$) 和华氏温度 ($^{\circ}\text{F}$) 的关系式 $\{t\}^{\circ}\text{F} = 1.8\{T\}^{\circ}\text{C} + 32$ 中的 1.8 等。手册中常列出某种数据随温度或浓度的变化关系，如水在 20°C 时的密度 $0.99825 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，这个 20°C 也不能看作只有两个有效数字，而应看作所谓“给定值”，没有误差。诚然，温度的测量是有误差的，但现在说明的是在 20°C 时的密度是多少，所有的实验误差都算在密度上，用密度的数据来反映实验的精度。同样，在讨论具体问题时，常指明“在 1 atm 下”，“在 2 L 的容器中”，“用 10 kg 水”之类的条件，这里的 1，2，10 同样也是给定值，当作没有误差。

下面谈一谈有关实验数据的计算问题。记录测量数据时，一般只保留一位可疑数字，有效数字确定后，其余数字应按四舍五入一律弃去。

有效数字的最后一位又称为有效位，13.65 的有效位是小数点后第二位；1082 的有效位是个位； $2.98 \times 10^4 = 29800$ 的有效位是百位。

若干个数据相加减结果的有效位决定于各数中有效位最前者。

例如，将 13.65，0.0082，1.632 三个数据相加，因有效位分别为小数点后第二位、

第四位和第三位，有效位最前者为 13.65，在小数点后第二位，故结果亦应记至小数点后第二位，即

$$13.65 + 0.0082 + 1.632 = 15.39$$

把小数点移至最后一个有效数字的后面，所得的值称为有效度。例如，20.10 的有效度是 2010，301 的有效度就是 301， 2.98×10^4 的有效度是 298。

若干个不相关的数相乘除，结果的有效度决定于各数中有效度最小的一个，亦即应取其有效度与这最小有效度相近，这所谓相近是按倍数而不是按差数来考虑的。

例如： $20.03 \times 0.20 = 4.0$ ，这里相乘两数有效度最小为 20，结果取 4.0，有效度 40 与 20 相近，若写为 4.00，有效度为 400，比 20 大得多，不合理。又如 $0.90 \div 0.9 = 1.0$ ，这里相除两数有效度最小的为 9，结果取 1.0，有效度为 10，与 9 相近；若取 1，则有效度为 1，比 9 小得多，就损失了精密度。

对数有效数字运算的法则可表达为：常用对数的有效位若为小数点后第 n 位，则对应于真数的有效度为 $10^n \lg e$ 。

这里的 $e = 2.718$ ，为自然对数底，于是，三位尾数的对数对应于真数的有效度是 $10^3 \lg e = 434$ ，四位尾数的对数对应的是 4343，五位尾数的对数对应的是 43429。

例如， $\lg 2.00 = 0.301$ ，这里真数有效度为 200，与 434 相近，故取三位尾数的对数； $\lg 100.0 = 2.000$ ，这里真数有效度为 1 000，与 434 相近而不与 4343 相近，故取对数的尾数为三位而不取四位。通常说的真数有多少个有效数字对应于对数尾数多少位，这规则对于对数表开头的部分来说并不适合。例如，把 100.0 的末位改变 3 个单位而成为 100.3，其对数为 2.0013，显见小数三位已有误差，因而应取三位尾数。

上述数据运算的法则的根据是误差传递规律，关于误差传递规律后面再介绍。

记录和处理数据时，在大多数情况下，只保留一位可疑数字，但有时为避免由于计算而引起的误差，可以保留两位可疑数字，而把第二位可疑数字写小一些，写低一些，以资区别。

3. 测量的精密度与准确度

所谓测量的精密度是指在测量中所测数据重复性的的大小和测量值的有效数字的位数。

准确度是指所测数据与准确值符合的程度。

精密度与准确度的区别，可以用打靶的例子来说明。

图 I-4-2 中 A, B, C 表示三种打靶结果。中心斜线区是靶心，表示准确值，各点则

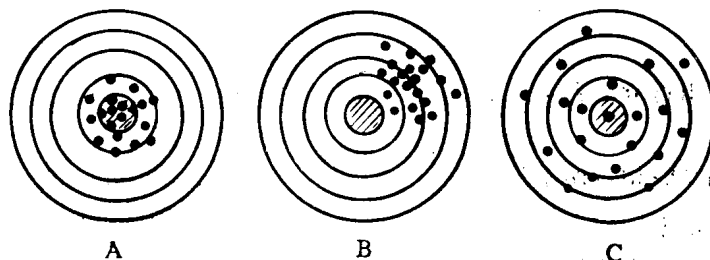


图 I-4-2 精密度与准确度示意图

为实验测定值。A 表示精密度和准确度都高；B 表示精密度高但准确度不高；C 表示精密度和准确度都不高。

我们也可以这样说：A 的偏差和误差都小，B 的偏差小而误差大，C 的偏差和误差都大。

可知，精密度是对平均值而言，其大小用偏差这个概念表示。准确度是对准确值而言，其大小用误差这个概念表示。

4. 误差和偏差

正如上面所述，我们进行各种实验所得的结果只是正确值的近似值而已，这就是所谓产生了误差。表示误差有两种方式：绝对误差和相对误差。

实验测定值与正确值之差，叫绝对误差：

$$\text{绝对误差} = \text{测定值} - \text{正确值}$$

即

$$\delta_t = \Delta N = M - N \quad (\text{I-4-1})$$

正确数值一般可取我们认为比较正确可靠的数据。

例如，关于水的密度，前人做过多次测定（已列在手册上），我们认为比较正确可靠，可当作正确值。设我们初次测定水的密度在 25℃ 时，为 $0.9990 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，从手册中查得 $0.99707 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则绝对误差 = $(0.9990 - 0.99707) \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0019 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

又如我们用感量为 0.1 g 的天平去称一个小烧杯，得质量 48.51 g，而用分析天平称则质量 48.5236 g，我们认为分析天平较精密可靠，可做为正确值，则这一数据的绝对误差为：

$$(48.51 - 48.5236) \text{ g} = -0.0136 \text{ g}$$

通常表示误差时只用一至两位数字，所以，上述绝对误差可写成 -0.014 g 。

由上可知：

- ① 绝对误差有正误差和负误差。
- ② 若数据有单位，则绝对误差也要写清单位。

但是，仅仅知道绝对误差还不够，还不能充分说明测量的质量如何。例如，我们称一烧杯，质量为 40.0 g，绝对误差为 0.1 g，再称一药品质量为 4.0 g，绝对误差也是 0.1 g，很显然前者的测量比后者的测量要好得多。因此，我们又引用相对误差：

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

即

$$\frac{\Delta N}{N} \times 100\% = \frac{\delta_t}{x_{\text{正}}} \times 100\% \quad (\text{I-4-2})$$

相对误差常用百分数表示。上例中，称烧杯时的相对误差为： $\frac{0.1}{40.0} = 0.0025$

$= 0.25\%$ ，称药品时相对误差为： $\frac{0.1}{4.0} = 0.025 = 2.5\%$ ，两者相比，即可看出，前者比后者的测量好得多。

在讨论问题时，常笼统地只说“误差”，没指明是绝对误差或相对误差，相对误差是没有单位的，并且一般都是用“%”表示，如误差带有单位，则指的是绝对误差。