

物理化学实验

华南理工大学物理化学教研室 编

华南理工大学出版社

物理化学实验

华南理工大学物理化学教研室 编

华南理工大学出版社

·广州·

内 容 简 介

本教材包括了化学热力学、化学动力学、电化学、表面化学、胶体化学、结构化学等内容的 16 个物理化学实验,除了有传统的实验外,还安排了部分的设计实验和一个综合实验。本教材可作为高等院校化学、化工类本科生的物理化学实验用书,也可供其他科研人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/华南理工大学物理化学教研室编. —广州:华南理工大学出版社, 2003.2
ISBN 7-5623-1890-5

I. 物… II. 华… III. 物理化学-化学实验-高等院校-教材 IV. O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 108415 号

总 发 行: 华南理工大学出版社 (广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

发行部电话: 020-87113487 87111048 (传真)

E-mail: scut202@scut.edu.cn

<http://www2.scut.edu.cn/press>

责任编辑: 陈怀芬

印 刷 者: 广东省农垦印刷厂

开 本: 787×1092 1/16 印张: 8.75 字数: 213 千

版 次: 2003 年 2 月第 1 版第 1 次印刷

印 数: 1~2000 册

定 价: 18.00 元

版权所有 盗版必究

前 言

本书是华南理工大学的物理化学实验教材,主要是供我校化学、化工类的本、专科生开设“物理化学实验”课使用。自开课多年以来,原有讲义已反复修改,重印多遍。为了适应教育要面向 21 世纪、面向未来的要求,适应教学改革的要求,满足培养学生的创造精神、提高独立思考和动手能力的需要,本次主要参考了国内外的物理化学实验教材,并根据工科院校物理化学实验教学大纲要求,结合我们现有的仪器设备,组织有教学经验的教师在原有讲义的基础上进行教材的编写。

全书分为四大部分:绪论主要介绍了物理化学实验的要求及误差分析、数据的图表处理;实验部分是主要内容,包括三大部分实验:验证性实验、设计性实验和综合性实验,包含化学热力学、化学动力学、电化学、表面化学、结构化学和胶体化学等方面的 16 个实验(化学类本科生安排做 16 个实验,化工类本、专科生可按课时要求选做其中的 4~12 个实验);实验基本技术和仪器部分介绍物理化学实验的基本技术原理和一些主要仪器的工作原理、实验室安全知识等;数据表为物理化学实验中所需的数据。

全书由杨兆禧统稿,设计性实验及综合性实验由张震统稿,其中实验一、四、五、绪论、实验基本技术由杨兆禧编写,实验二由范祥清、陈洁明编写,实验六、七及数据表由李翠荣编写,实验三、八、十一、十五由肖士民编写,实验九由袁高清编写,实验十由张震编写,实验十二、十三由章莉娟编写,实验十六由胡纪华、彭小兵编写,实验十四和计算机处理实验数据及作图法由葛华才编写。实验一由张宝安、谢逢春修改,实验二、六、七由张宝安修改,数据表由刘仕文校正,全书插图由杨兆禧、张震、葛华才、刘仕文完成。霍瑞贞教授对全书进行了审阅。

此次教材的编写是根据我校教学设施的实际情况,总结多年教学经验,对原实验教学内容和教学方式作了较大的改动,希望我们的大胆尝试,能为物理化学实验课的进一步教学改革起到积极作用。

由于我们的水平有限,书中存在缺点和错漏在所难免,真诚希望提出批评指正。

编 者

2002 年 10 月

目 录

第一部分 绪论	(1)
I 目的和要求	(1)
II 物理化学中的误差分析	(2)
III 实验数据处理	(6)
IV 计算机处理实验数据及作图法	(13)
第二部分 实验	(18)
验证性实验	
实验一 氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	(18)
实验二 电解质溶液电导的测定	(21)
实验三 碘和碘离子反应平衡常数的测定	(25)
实验四 醋酸-苯-水三组分液系相图	(28)
实验五 燃烧热的测定	(31)
实验六 电泳 电渗	(34)
实验七 离子迁移数的测定	(37)
实验八 恒电势法测定阳极极化曲线	(40)
设计性实验	
实验九 二元金属相图	(44)
实验十 电动势的测定及应用	(46)
实验十一 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	(50)
实验十二 溶液表面张力的测定及等温吸附	(53)
实验十三 过氧化氢的催化分解	(56)
实验十四 可充放模拟电池的充、放电曲线的测定	(60)
实验十五 偶极矩的测定:Guggenheim 简化法	(63)
综合性实验	
实验十六 乙醇物理性能的测定	(67)
乙醇粘度的测定	(67)
乙醇饱和蒸气压的测定	(69)
乙醇-乙酸乙酯的气液平衡相图测定	(72)

第三部分 实验基本技术和仪器	(76)
I 温度的测量及控制	(76)
II 压力的测量技术	(88)
III 电学量的测量及仪器	(91)
IV 折射率的测定和应用	(104)
V 实验室安全	(109)
第四部分 数据表	(115)
表 4.1 国际元素的相对原子质量表	(115)
表 4.2 国际单位制的基本单位	(116)
表 4.3 国际单位制中具有专门名称导出单位	(117)
表 4.4 力单位换算	(117)
表 4.5 压力单位换算	(118)
表 4.6 能量单位换算	(118)
表 4.7 SI 词头	(119)
表 4.8 基本常数	(119)
表 4.9 水和空气界面上的表面张力	(120)
表 4.10 水的饱和蒸气压	(120)
表 4.11 水的绝对粘度	(121)
表 4.12 水的折射率(钠光)	(121)
表 4.13 不同温度下液体的密度	(122)
表 4.14 一些液体的蒸气压	(123)
表 4.15 18℃ 和 25℃ 时几种阳离子的迁移数	(123)
表 4.16 25℃ 时在水溶液中一些电极的标准电极电势	(124)
表 4.17 25℃ 时水溶液中强电解质离子的平均活度系数	(125)
表 4.18 常用热电偶的热电势	(126)
表 4.19 几种常用有机试剂的折射率	(127)
表 4.20 某些有机化合物的标准燃烧焓(25℃)	(127)
表 4.21 KCl 溶液的电导率	(128)
表 4.22 25℃ 无限稀释水溶液中离子的摩尔电导率	(128)
表 4.23 无限稀释离子的摩尔电导率	(129)
表 4.24 一些液体的相对介电常数	(130)
表 4.25 25℃ 时弱酸电离常数 K 和 pK 值	(130)
表 4.26 25℃ 时弱碱电离常数	(131)
表 4.27 气相中分子的偶极矩	(132)
参考文献	(133)

第一部分 绪 论

I 目的和要求

物理化学实验的目的主要是培养学生掌握物理化学实验的基本方法和技能;培养学生正确记录实验数据和现象、正确处理实验数据和分析实验结果的能力;掌握有关物理化学的原理,提高学生灵活运用物理化学原理的能力。

物理化学实验是一门独立开设的课程,它综合了几大化学中所需的基本研究方法和工具,对学生独立开展科学研究工作有较好的锻炼作用,学生应该在实验过程中提高自己的实际动手能力,勤动脑筋,注意观察,认真做好每个实验。

1. 实验预习

学生在实验前要认真预习实验内容,预先了解实验的目的和原理,所用仪器的构造和使用方法,实验操作步骤,做到心中有数,然后写出预习报告。其要求如下:

(1)采用装订好的记录本或报告纸,并编上页码。

(2)每次实验的记录页上必须有实验名称、实验目的、简明原理及装置示意简图、简明操作步骤,列出数据记录表格。

2. 实验记录

在物理化学实验中,我们往往需要测量及记录实验的各种数据,这是研究问题和写好报告的原始资料,也可作为日后查阅的永久依据。因此,必须养成良好的记录习惯和掌握正确的记录方法。具体要求如下:

(1)准确记录实验室的大气压、室温以及实验日期、实验者的名字及合作者的名字。

(2)记下所用仪器的型号,药品的名称、分子式、级别,溶液的浓度。

(3)认真观察和记录实验现象,清楚、准确、有条理地在表格上记录测量数据,注意标明数据的单位、符号。

记录数据一定要做到实事求是,不能主观拣选或随意涂改。如数据必须修改时,可在认为不正确的数据上划一道线,作为记号,但不能涂污,然后在原数据旁写上正确的数据。不能随意撕去记录页面,也不应用铅笔或红笔记录,要用钢笔、圆珠笔清楚书写。

3. 实验报告

实验报告是实验工作的总结,在完成实验报告时要认真思考,深入钻研,计算准确,字迹清楚,条理分明。处理数据要求每人独立进行及完成,不能大家合写一份报告或抄袭别人报告。报告要如实反映实验的结果,不能伪造和拼凑数据。

实验报告的主要内容应包括:预习内容、原始实验数据、实验数据处理过程、计算实例、计算结果或图表、结果的分析讨论或回答思考题。作图必须用规定的坐标纸,数据处理应严格按照有效数据的有关规定进行。

在写报告时,要求开动脑筋、钻研问题、细心计算、认真作图,使报告合乎要求。重点应

放在对实验数据的处理和对实验结果的分析讨论上。

4. 物理化学实验室规则

- (1) 实验前必须预习实验教材,并写好预习报告。
- (2) 在未听授必要的实验讲解之前,不能乱动仪器、药品,以免发生意外事故。
- (3) 仪器、药品各组都已固定,不能拿其他组的仪器、药品使用,共用药品用完后盖好放回原处。
- (4) 实验过程应细心操作,认真观察现象,详细、清楚地记录实验数据。
- (5) 要注意安全,爱护仪器,节约药品和水电,注意卫生清洁。
- (6) 实验完毕,先由教师检查实验数据并签名,然后才结束实验,整理好仪器,清洁实验室桌面,值日生打扫地面。

II 物理化学中的误差分析

在实验研究工作中,一方面要会做实验,包括实验方案、实验方法、实验数据的直接测量;另一方面还必须会处理实验所得数据,以寻求被研究的变量间的规律。但不论是测量工作或数据处理,树立正确的误差概念是很有必要的。可以说,一个实验工作者具有正确表达实验结果的能力和他能做精密的实验工作的本领是同等重要的。

在绝大部分的实验研究中,我们所得到的不是直接测量的结果,而是把一些直接测量值(如温度、压力、体积、电压等)代入一定关系式中,再计算出所需要的结果。例如气化法测液体相对摩尔质量时,常采用理想气体公式 $M = WRT/pV$ 来计算结果,因此,摩尔质量 M 是各直接测得的 W 、 p 、 V 和 T 的函数。各直接测量值的误差将影响函数的误差(这里尚未涉及由于采用了近似公式所引入的系统误差)。

误差分析的基本任务在于查明直接测量值的误差对实验结果(间接测量值)误差的影响,从而找出实验结果的最大误差来源,以便合理配置仪器和选择实验方法。

按误差的性质可分为系统误差和随机误差(也叫偶然误差)。误差分析本限于对结果最大误差的估计,因此对各直接测量值只须预先知道其最大误差范围就够了。当系统误差已经改正,而操作控制又足够精密时,通常可用仪器读数精度来表示测量误差范围。如分析天平是 $\pm 0.0002\text{g}$, 50mL 滴定管是 $\pm 0.02\text{mL}$, 贝克曼温度计是 $\pm 0.002^\circ\text{C}$ 等。

物理化学实验的间接测量一般具有多元函数的形式,测定结果 N 是由测量值 x 、 y 、 z 等计算而得,其绝对误差分别为 dx 、 dy 、 dz 等,测定结果的绝对误差 dN 可由函数的全微分求得。

设函数式为 $N = f(x, y, z, \dots)$

全微分

$$dN = \frac{\partial N}{\partial x} dx + \frac{\partial N}{\partial y} dy + \frac{\partial N}{\partial z} dz + \dots$$

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{f(x, y, z, \dots)} \left(\frac{\partial N}{\partial x} dx + \frac{\partial N}{\partial y} dy + \frac{\partial N}{\partial z} dz + \dots \right)$$

设各自变量的绝对误差(Δx , Δy , Δz , ...)是很小的,可代替它们的微分(dx , dy , dz , ...),并考虑误差积累而取其绝对值,这时

$$\Delta N = \left| \frac{\partial N}{\partial x} \right| |\Delta x| + \left| \frac{\partial N}{\partial y} \right| |\Delta y| + \left| \frac{\partial N}{\partial z} \right| |\Delta z| + \dots$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{f(x, y, z, \dots)} \left[\left| \frac{\partial N}{\partial x} \right| |\Delta x| + \left| \frac{\partial N}{\partial y} \right| |\Delta y| + \left| \frac{\partial N}{\partial z} \right| |\Delta z| + \dots \right]$$

由于 $d\ln N = \frac{dN}{N}$, 因此在适于取对数的场合, 可在取对数后再微分, 这时就直接得到相对误差。

随机误差的测定结果是服从正态分布的, 用标准差或方差能够反映分布的分散程度。在分析测定次数有限时, 以样本标准差 S 代替总体标准差 σ 。因此, 解决随机误差传递的较好方法, 是求得各直接测量值 x, y, z 等的标准差 S_x, S_y, S_z 或方差, 及其与测定结果 N 的标准差 S_N 或方差之间的关系:

$$S_N^2 = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)^2 S_x^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial y} \right)^2 S_y^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial z} \right)^2 S_z^2 + \dots$$

各种误差的计算式概括于表 1.1 中。

表 1.1 函数与误差关系表

函数关系	绝对误差	相对误差	随机误差
$N = x + y$	$\pm (\Delta x + \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x + y} \right)$	$S_N^2 = S_x^2 + S_y^2$
$N = x - y$	$\pm (\Delta x + \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x - y} \right)$	$S_N^2 = S_x^2 + S_y^2$
$N = xy$	$\pm (x \Delta y + y \Delta x)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$	$\frac{S_N^2}{N^2} = \frac{S_x^2}{x^2} + \frac{S_y^2}{y^2}$
$N = \frac{x}{y}$	$\pm \left(\frac{y \Delta x + x \Delta y }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$	$\frac{S_N^2}{N^2} = \frac{S_x^2}{x^2} + \frac{S_y^2}{y^2}$
$N = x^n$	$\pm (nx^{n-1}\Delta x)$	$\pm \left(n \frac{\Delta x}{x} \right)$	$S_N^2 = (nx^{n-1})^2 S_x^2$
$N = \ln x$	$\pm \left(\frac{\Delta x}{x} \right)$	$\pm \left(\frac{\Delta x}{x \ln x} \right)$	$S_N^2 = \left(\frac{n}{x} \right)^2 S_x^2$

从表 1.1 可见, 由数学函数式推导的是最大可能的误差, 即各个测定量的误差相互累加, 在实际工作中各测定量的误差可能相互抵消, 使得分析结果的误差比按上式计算的要小些。在估计实验结果的最大误差时, 应考虑到最不利的情况是直接测量值的正负误差不能抵消, 从而引起误差传递和积累。由于实验结果是按一定的公式计算, 每一步中产生的测量误差, 都会或多或少地影响实验结果的准确度, 即个别测量步骤中的误差将传递并累积到最后的結果中, 故算式中各直接测量值的误差取绝对值。

当我们将各直接测量值及其误差已知时求算测定结果的误差问题, 称做误差传递中的正问题; 而对测定结果的误差有一定的要求下求算各直接测量值的误差, 我们称做在误差传递中的反问题。在反问题中, 如各个测量值的误差均未知时, 则很难求算。此时, 有一种办法, 就是把各个测量值对函数所传递的误差视作是相等, 即按所谓的“等传播原则”来确定各直接测量值的误差, 这样就可以求算各个测量值的误差了。

下面通过举例说明物理化学实验中的误差分析。

例1 在20.00g苯中溶入0.1427g萘,用凝固点降低法测定萘的相对摩尔质量时,实验测得溶剂的凝固点 $t_{01}=5.801^{\circ}\text{C}$, $t_{02}=5.790^{\circ}\text{C}$, $t_{03}=5.802^{\circ}\text{C}$;测得溶液的凝固点 $t_1=5.500^{\circ}\text{C}$, $t_2=5.504^{\circ}\text{C}$, $t_3=5.495^{\circ}\text{C}$ 。进行误差分析后求萘的相对摩尔质量。

解 因为

$$M = \frac{K_f m_B}{\Delta T_f m_A} = \frac{K_f m_B}{(T_f^* - T_f) m_A}$$

式中: T_f^* 为溶剂凝固点; T_f 为溶液凝固点; m_A 为溶剂苯的质量; m_B 为溶质萘的质量; K_f 为凝固点降低常数($5.10\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$)。

先进行误差分析:

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm \left(\left| \frac{\Delta m_B}{m_B} \right| + \left| \frac{\Delta m_A}{m_A} \right| + \left| \frac{\overline{\Delta T_f^*} + \overline{\Delta T_f}}{T_f^* - T_f} \right| \right)$$

由于测定凝固点的操作条件难于控制,为了提高测量精度而采用多次测量,天平称量的精度一般都较高,只进行一次测量。

用贝克曼温度计测量溶剂凝固点三次的读数是:

$$t_{01}=5.801^{\circ}\text{C} \quad t_{02}=5.790^{\circ}\text{C} \quad t_{03}=5.802^{\circ}\text{C}$$

平均值

$$t_0 = \frac{5.801 + 5.790 + 5.802}{3} = 5.798(^{\circ}\text{C})$$

即

$$T_f^* = 278.948\text{K}$$

各次测量偏差

$$\Delta t_{01} = 5.801 - 5.798 = +0.003(^{\circ}\text{C})$$

$$\Delta t_{02} = 5.790 - 5.798 = -0.008(^{\circ}\text{C})$$

$$\Delta t_{03} = 5.802 - 5.798 = +0.004(^{\circ}\text{C})$$

平均误差

$$\overline{\Delta t_0} = \frac{0.003 + 0.008 + 0.004}{3} = \pm 0.005(^{\circ}\text{C})$$

即

$$\overline{\Delta T_f^*} = \pm 0.005\text{K}$$

测量溶液凝固点三次的读数是:

$$t_1=5.500^{\circ}\text{C} \quad t_2=5.504^{\circ}\text{C} \quad t_3=5.495^{\circ}\text{C}$$

平均值

$$\bar{t} = 5.500^{\circ}\text{C}$$

即

$$\overline{\Delta T_f} = 278.65\text{K}$$

平均误差

$$\Delta t = \pm 0.003^{\circ}\text{C}$$

$$t_0 - t = 5.798 - 5.500 = 0.298(^{\circ}\text{C})$$

即

$$T_f^* - T_f = 0.298\text{K}$$

参见表1.2中天平、贝克曼温度计的精度与相对误差,所以萘的相对摩尔质量的相对误差:

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm \left(\left| \frac{\Delta m_B}{m_B} \right| + \left| \frac{\Delta m_A}{m_A} \right| + \left| \frac{\overline{\Delta T_f^*} + \overline{\Delta T_f}}{T_f^* - T_f} \right| \right)$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm (1.3 \times 10^{-3} + 25 \times 10^{-3} + 0.027) = \pm 0.031$$

所以

$$M = \frac{K_f m_B}{\Delta T_f m_A} = \frac{5.10\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg} \times 0.1427\text{g}}{0.298\text{K} \times 20.00\text{g}}$$

$$= 0.126\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} = 126\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta M = \pm 0.031 \times 126 = \pm 3.9 (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

故结果可写成 $M = (126 \pm 4) \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

这一结果表示估计可能的最大误差。从直接测量值的误差来看,最大的误差来源是温度差的测量,而温度差测量的相对误差则取决于测温的精度和温差的大小。测温精度受到温度计精度和操作技术条件的限制。增多溶质可使凝固点下降增大,即能增大温差,但溶液浓度增加则不符合上述公式要求的稀溶液条件,从而引入另一系统误差。

可以看出,由于溶剂用量较大,使用工业天平其相对误差仍然不大;而对溶质则因其用量少,就需用分析天平称量。

表 1.2 天平、贝克曼温度计的精度与相对误差

测量值	仪器精度	相对误差
$m_B = 0.1472\text{g}$	$\pm 0.0002\text{g}^*$	$\frac{\Delta m_B}{m_B} = \frac{\pm 0.0002\text{g}}{0.15\text{g}} = \pm 1.3 \times 10^{-3}$
$m_A = 20.00\text{g}$	$\pm 0.05\text{g}^{**}$	$\frac{\Delta m_A}{m_A} = \frac{\pm 0.05\text{g}}{20.00\text{g}} = \pm 2.5 \times 10^{-3}$
$\Delta T_f = 0.298\text{K}$	$\pm 0.002\text{K}^{***}$	$\frac{\Delta T_f^* + \Delta T_f}{T_f^* - T_f} = \frac{\pm 0.008\text{K}}{0.298\text{K}} = \pm 0.027$

* 分析天平; ** 工业天平; *** 贝克曼温度计。

应该重复指出,只有当测量的操作控制精度与仪器精度相符时,才能以仪器精度估计测量的最大误差。贝克曼温度计的读数精度可达 $\pm 0.002\text{K}$,但上例中测定温差的最大误差可达 $\pm 0.008\text{K}$ 就是很好的例证。

例 2 在化学反应动力学中按下式计算一级反应速率常数:

$$k = -\frac{1}{t} \ln(1 - x_A)$$

式中: k 为反应速率常数; t 为反应时间; x_A 为反应时间 t 时反应物 A 的转化率。

先将上式全微分得出增量 Δk ,然后可得出如下的相对误差表示式:

$$\left| \frac{\Delta k}{k} \right| = \left| \frac{\Delta t}{t} \right| + \left| \frac{\Delta x_A}{(1 - x_A) \ln(1 - x_A)} \right|$$

在反应初期,上式等号右端第一项 $\left| \frac{\Delta t}{t} \right|$ 的分母很小,时间测量的误差对函数误差起主要作用。随着时间延长,时间测量的相对误差逐渐减小,而由于反应物转化率增加,右端第二项误差逐渐增大。由此可见,上述实验的初期和末期的误差都可能较大。

以上所讨论的是已知直接测量值的误差,再计算函数误差。下面讨论如果事先对函数误差提出了要求,则对各直接测量值应如何要求。

例 3 用毛细管上升法测液体表面张力按下式计算:

$$\sigma = \frac{r_1 r_2 h}{2(r_1 - r_2)} \rho g$$

式中: r_1, r_2 为两毛细管半径; h 为两管液体上升高度差; g 为重力加速度; ρ 为液体密度。要求表面张力测定的相对误差不超过 0.1%,则对各直接测量值的要求应如何?

已知各直接测得的近似值是: $r_1 = 0.5\text{mm}$; $r_2 = 0.2\text{mm}$; $h = 45\text{mm}$ 。 ρ 和 g 取自手册,可认为不引入误差。

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \pm \left(\left| \frac{\Delta r_1}{r_1} \right| + \left| \frac{\Delta r_2}{r_2} \right| + \left| \frac{\Delta r_1}{r_1 - r_2} \right| + \left| \frac{\Delta r_2}{r_1 - r_2} \right| + \left| \frac{\Delta h}{h} \right| \right) = \pm 0.001$$

按等传播原则可以得到:

$$\pm \left| \frac{\Delta r_1}{r_1} \right| = \pm \left| \frac{\Delta r_2}{r_2} \right| = \pm \left| \frac{\Delta r_1}{r_1 - r_2} \right| = \pm \left| \frac{\Delta r_2}{r_1 - r_2} \right| = \pm \left| \frac{\Delta h}{h} \right| = \pm 0.00025$$

因此,各测定值的绝对误差为:

$$\Delta r_1 = \pm 0.00025 \times 0.5 = \pm 0.000125 \text{ (mm)}$$

$$\Delta r_2 = \pm 0.00025 \times 0.2 = \pm 0.00005 \text{ (mm)}$$

$$\Delta h = \pm 0.00025 \times 45 = \pm 0.01 \text{ (mm)}$$

显然,选用读数显微镜测量毛细管半径也不能达到如此高的精度,必须采用其他更精密的测量手段才能满足所提出的要求。

例 4 电化学的基本计算式为能斯特方程:

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln a$$

式中: E 为测得的电极电位; $E^{\ominus}$ 为标准电极电位; R 为气体常数; T 为绝对温度; z 为发生电极反应时的电子转移数; F 为 Faraday 常数; a 为待测物氧化态的活度(如为待测物还原态的活度,则上式右边的正号改为负号)。以 R 、 F 和 $T(298\text{K})$ 的数值代入上式得

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.025}{z} \ln a$$

$$\ln a = \frac{z(E - E^{\ominus})}{0.025} = 40z(E - E^{\ominus})$$

或

$$a = \exp[40z(E - E^{\ominus})]$$

对 E 求导得

$$\frac{da}{dE} = 40z \exp[40z(E - E^{\ominus})]$$

或

$$s_c = 40zs_E \exp[40z(E - E^{\ominus})]$$

$$\frac{s_c}{a} = 40zs_E \times 100$$

如用电位法测定一价金属离子($z=1$)的含量,测定电极电位的标准差(s_E)为 0.001V ,

则测定结果的相对标准差按 $\frac{s_c}{a}$ 计算,得

$$\frac{s_c}{a} = 40 \times 1 \times 0.001 = 0.04$$

在进行误差分析时,还应注意是否存在不利的函数形式。例如有高次方和大小相近的两数值相减项的存在,前者会使该项相对误差按方次的倍数增大,而后一种情况可使原来的有效数字大大减少从而使相对误差急剧增大。

III 实验数据处理

实验结果通常可用三种形式表示,即列表、作图和方程式。一篇完美的实验报告中往往

三种形式都要用到。下面简单介绍应用这三种方法时应注意的事项。

1. 列表法

数据处理的第一步就是把所得结果设计成表格形式,有规律地排列出来,见表 1.3。列表时应注意下列事项:

①每个表都应有一个编号和完整的名称。如:“表 1.3 CO₂ 的平衡性质”。

②由于表中列出的常常是一些纯数值,因此置于这些纯数之前或之首的栏头应能表示出该栏的单位已经消去,故得出的只是纯数。物理量与单位之间的关系是:

$$\text{物理量} = \text{数值} \times \text{单位}$$

因而

$$\text{物理量/单位} = \text{数值}$$

③公共的乘方因子应记在栏头中,以使数据简化,因此表中的数应是乘上栏头中的乘方因子后得出的。

④每一列的数字排列要整齐,小数点对齐,有效数字要正确。

⑤表中数据如取自文献手册,则应注明出处。

表 1.3 CO₂ 的平衡性质

$t/^{\circ}\text{C}$	T/K	$10^3 T^{-1}/\text{K}^{-1}$	p/MPa	$\ln(p/\text{MPa})$	$V_m^g/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	pV_m^g/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	7.382	1.9990	94.060	0.2745

2. 作图法

用作图法表示实验数据,能清楚地显示出所研究的变化规律,如极大、极小、转折点、周期性、数量的变化、速率等重要性质,从图上易于找出所需数据,同时便于数据的分析比较和进一步求得函数关系的数学表示式。如果曲线足够光滑,则可用于图解微分和图解积分。有时还可用作图外推,以求得实验难于获得的量。

下面举出一个例子说明作图的一般步骤及原则。

(1)坐标纸的选择与坐标的确定

直角坐标纸最为常用,有时根据需要也可选用半对数坐标纸或对数-对数坐标纸,在表示三组分系统作图时,常用三角坐标纸。

在用直角坐标纸作图时,习惯上以自变量为横轴,因变量为纵轴;横轴与纵轴的读数应视具体情况而定,一般不一定从 0 开始。例如,测定在某温度下不同浓度甲醇溶液的蒸气压得到如下数据:

表 1.4 不同组成的甲醇溶液蒸气压

甲醇的摩尔分数 x_B	0.02	0.20	0.30	0.58	0.78	1.00
溶液的蒸气压 $p/(\text{kPa})$	17.16	18.32	19.29	20.64	21.60	23.00

由于溶液的蒸气压 p 是随摩尔分数 x_B 而变,所以在作图时可取 x_B 为横坐标, p 为纵坐标。

(2)坐标的范围

确定坐标的范围就是要包括全部测量数据。

本例中 x_B 的变化范围: $1.00 - 0.02 = 0.98$;

p 的变化范围: $(23.00 - 17.16) \text{ kPa} = 5.84 \text{ kPa}$ 。

(3)图纸和图纸大小的选择

图纸通常选用直角坐标纸(文具店有售),一般裁下约 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 大小的坐标纸为一张图。坐标纸的每 1cm 还分为 10 小格,对 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 大小的坐标纸,其纵、横坐标各有 100 小格,可十分方便地确定比例和描点。另外还有专用的对数坐标纸,具体由作图的曲线关系或类型来决定选用。

(4)比例尺的选择

坐标轴比例尺的选择极为重要。由于比例尺的改变,曲线形状也将随着改变。若选择不当,可使曲线的某些相当于极大、极小或转折点的特殊部分看不清楚。比例尺选择的一般原则:

①要能表示全部有效数字,以便使图解法求出自变量的准确度与测量的准确度相适应,为此将测量误差较小的量取较大的比例尺。

由实验数据作出曲线后,则结果的误差是由两个因素所引起,即实验数据本身的误差及作图时带来的误差。为使作图不致影响实验数据的准确度,一般将作图的误差尽量减少到实验数据误差的 $1/3$ 以下,这就使作图带来的误差可以忽略不计了。

②图纸每一小格所对应的数值既要便于迅速简便的读数,又要便于计算。如 1、2、5 或者是 1、2、5 的 10^n (n 为正或负整数)倍,尽量避免用 3、6、7、9 这样的数值及它的 10^n 倍。

③若作的图形是直线,则比例尺的选择应使其斜率接近于 45° 。

作图时,对横坐标确定比例尺的方法可选用下列三种方法中的任一种,其结果都相同。

第一种方法:直角坐标纸作图每小格有 0.2 格的作图误差,只有作图带来的误差小于实验误差 Δx_B 的 $1/3$,才能不影响实验的准确度。 x_B 的比例尺一般可用每小格代表 x_B 的量 γ_{x_B} 来表示。因此, γ_{x_B} 、 x_B 和实验误差 Δx_B 的关系是:

$$\gamma_{x_B} \times \text{作图误差} \leq \text{实验误差} \times \frac{1}{3}$$

$$\gamma_{x_B} \times 0.2 \text{ 格} \leq \frac{\Delta x_B}{3}$$

本例实验数据中没有给出 x_B 的误差,但从数据的有效数字来看,一般认为有效数字末位有一个单位的误差,即 $\Delta x_B = 0.01$ 。此值代入上式,得

$$\gamma_{x_B} \times 0.2 \text{ 格} \leq \frac{0.01}{3} ,$$

所以

$$\gamma_{x_B} \leq \frac{0.01}{3 \times 0.2 \text{ 格}} = \frac{0.01}{0.6 \text{ 格}} = 0.017/\text{格}$$

每格为 0.017 是属不完整数值,不可作为比例尺,只能改为 0.02 或 0.01。设 $\gamma_{x_B} = 0.02/\text{格}$,则作图误差为 $0.02 \times 0.2 = 0.004$,是 Δx_B 的 $1/2.5$ 。当 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 时,则作图

误差为 $0.01 \times 0.2 = 0.002$, 此时是 Δx_B 的 $1/5$, 符合小于实验数据误差 $1/3$ 的误差要求^①。

第二种方法: 利用逐步推算方法, 以使图纸所引起的误差可以忽略不计。

取 $\gamma_{x_B} = 0.1/\text{格}$, 则图纸引起的误差为 $0.1 \times 0.2 = 0.02$ 。

取 $\gamma_{x_B} = 0.05/\text{格}$, 则图纸引起的误差为 $0.05 \times 0.2 = 0.01$, 大于 Δx_B 的 $1/3$ 。

取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$, 则图纸引起的误差为 $0.01 \times 0.2 = 0.002$, 小于 Δx_B 的 $1/3$ 。

因此取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 为宜。

第三种方法: 把每小格当作 x_B 的有效数字中末位的一个单位或两个单位, 这在没有给出测定值的误差时此法最为方便。

本例中 x_B 的有效数字中末位是在小数后第二位, 所以可取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 或 $0.02/\text{格}$ 。如取 $\gamma_{x_B} = 0.02/\text{格}$, 图纸带来的误差 $0.02 \times 0.2 = 0.004$ 为 Δx_B 的 $1/2.5$, 一般尚可采用。若取 $\gamma_{x_B} = 0.02/\text{格}$, 作图时只用 50 格, 因此还是取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 为宜, 一方面既可忽略作图的误差, 另一方面使绘成的图形不致太小, 可满足 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 的图纸大小。

(5) 画坐标轴

选定比例尺后, 画上坐标轴, 在轴旁注明该轴所代表变数的名称及单位。在纵轴之左面及横轴下面每隔一定距离写下该处变数应有之值(标度), 以便作图及读数, 但不应将实验值写于坐标轴旁, 读数横轴自左至右, 纵轴自下而上。

上面已确定 x_B 的比例尺为 $0.01/\text{格}$, 即横坐标每小格为 0.01 , x_B 的变化范围从 0.02 至 1.00 , 所以横坐标取 100 小格, 起点为 0。

纵坐标按上述比例尺选择的第三种原则规定也应取 100 小格左右, p 变化范围为 5.84kPa , 所以

$$\gamma_p = 5.84\text{kPa}/100 \text{ 格} = 0.0584\text{kPa}/\text{格}$$

可取每 1 格为 0.05kPa , 这样纵坐标长度约为 110 小格, 起点为 17.00kPa 。已知 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$, $\gamma_p = 0.05\text{kPa}/\text{格}$, 坐标起点为 $(0.00, 17.00)$, 即可在坐标纸上写好标度, 没有必要在每 10 个小格都记下标度, 只在横坐标 0、20、40、60、80 及 100 小格下写上 0、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00, 在纵坐标起点、50、100 小格处分别写 17.00、19.50、22.00 即可。

(6) 描点

将相当于测得数值的各点绘于图上, 数值点应该用 $\triangle$ 、 $\times$ 、 $\bullet$ 、 $\circ$ 、 $\square$ 等不同符号表示(在有些情况下其面积之大小应近似地显示测量的准确度。如测量的准确度很高, 数据点符号应记得小些。反之, 就大些), 但不能用很小的一点来表示。在一张图纸上如有数组不同的测量值时, 各组测量值之代表点应以不同符号表示, 以便区别, 并需在图上注明。

(7) 连曲线

把点描好后, 用曲线板或曲线尺尽可能接近于诸实验点的曲线。曲线应平滑均匀细而清晰, 曲线不必通过所有各点, 但各点在曲线两旁的分布其数量上应近于相等。各点和曲线间的距离表示了测量的误差, 曲线与代表点间的距离应尽可能小, 并且曲线两侧各点与曲线间距离之和亦应近于相等。

^① 若 x_B 的误差为 0.3% , 作图的误差为 0.1% (即作图的误差为实验数据误差的 $1/3$), 则两者引起误差按统计均方根法计算 $\sqrt{(0.3)^2 + (0.1)^2} = 0.32\%$, 显然, 可以将作图所引起的误差忽略不计。

如果理论上已阐明自变量和因变量是直线关系,或从描点后各点的走向看来是一直线就应画为直线,否则就按曲线来反映这些点的规律。

在画出直线时,一般先取各点的重心,此重心位置是两个变量的平均值。上例中此溶液具有理想溶液的性质,故 x_B 与 p 应为直线关系。在 x_B - p 图中: $\bar{x}_B = 0.493$; $\bar{p} = 20.00\text{kPa}$ 。

坐标(0.49,20.00)即为图上各点的重心,如图 1.1 中的“●”点,过此重心,选好一直线,使各点在此直线两边分布较均匀(若不是直线关系,则不必求重心)。

(8)正确选用绘图仪器

绘图所用的铅笔应该削尖,才能使线条明晰清楚,画线时应该用直尺或曲尺辅助,不要光凭手来素描。使用的直尺或曲线板应透明,才能全面地观察实验点的分布情况,作出合理的线条。

(9)写图号、图名

写上清楚完整的图号、图名及坐标轴的比例尺。图上除了图名、比例尺、曲线、坐标轴及读数外,一般不再写其他内容及作其他辅助线。数据亦不要写在图上,但在报告上应有相应的完整的数据。本例中在图纸下写明“图 1.1 甲醇溶液蒸气压和甲醇浓度关系图”,或简称“图 1.1 甲醇溶液 p - x_B 关系图”。

本例按一般步骤和原则作图如图 1.1 所示。

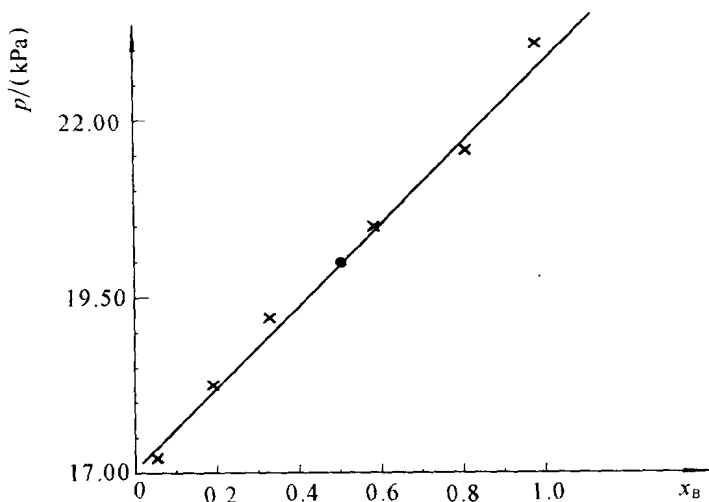


图 1.1 甲醇溶液 p - x_B 关系图

此外,在物理化学实验中还常用到图解微分和图解积分技术。

图解微分即是要准确地地在曲线上作切线。方法很多,常用的是镜像法和平行线法。

镜像法:若在曲线的指定点 Q 上作切线,其方法是取一薄的平面镜子,使其一边放在曲线的横断面上,绕 Q 转动直到镜外曲线与镜像中曲线成一平滑曲线时,沿 AB 边画出直线就是法线,通过 Q 作 AB 的垂线即为切线,如图 1.2 所示。

平行线法:在所选择的曲线上作两条平行线 CD 和 AB ,作两线段中点连线,交曲线于 Q ,通过 Q 作 CD 或 AB 之平行线即为 Q 点之切线,如图 1.3 所示。

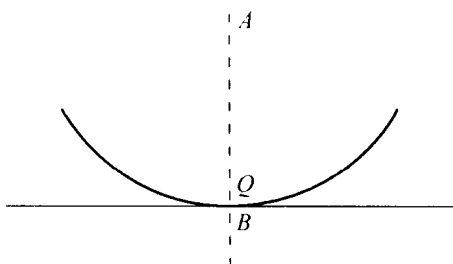


图 1.2 镜像法

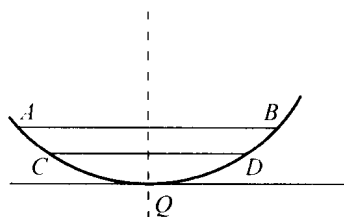


图 1.3 平行线法

图解积分:如图 1.4 所示,设 $y = f(x)$ 为 x 的函数,则定积分 $\int_{x_1}^{x_2} y dx$ 的值即为图 1.4 中曲线下之阴影面积,故图解积分即为求此面积的问题。粗略地计算可直接数阴影部分小格子或剪下称量。某些工作需要精密的结果时,可用积分仪测定,或由计算机处理。

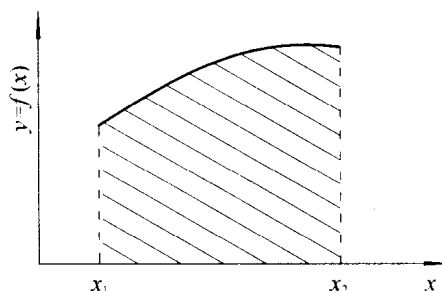


图 1.4 图解积分示意图

3. 方程式法

列表和曲线图使用起来总不如数学方程式简便。使用数学式的重要意义还在于它为用户提供电子计算机创造了条件。

在某些情况下可根据理论或经验来确定数学模型。有时则先将实验数据在坐标纸上标绘成曲线,再将其与有关公式的典型曲线相对照来选择适当的函数式。为了检验所选函数式的正确性,通常采用直线化检验法。所谓直线化就是将函数 $y = f(x)$ 转换成线性函数。要达到这个目的,可选择新的变量 $X = \phi(x, y)$ 和 $\phi(x, y)$ 来代替变量 x 和 y ,以便得出直线方程式。

$$Y = A + BX$$

表 1.5 列出几个常见的例子。

检验的方法是按新变量 (X, Y) 在直角坐标纸上作图,如果点在一直线上或接近一直线,即表明所选函数式适于用来表达所研究的变量间的规律。

将函数直线化后,除了作图上的方便以外,还容易由直线的斜率和截距求得方程式中的系数和常数。

表 1.5 函数关系直线化

方程式	变换	直线化后得到的方程式
$y = ae^{bx}$	$Y = \lg y$	$Y = \lg a + (b/\lg e)x$
$y = ax^b$	$Y = \lg y, X = \lg x$	$Y = \lg a + bX$
$y = \frac{1}{a + bx}$	$Y = 1/y$	$Y = a + bx$
$y = \frac{x}{a + bx}$	$Y = x/y$	$Y = a + bx$