

高等学校精品课程系列教材

物理化学实验

胡卫兵 聂光华 史伯安 王 艳 王 辉 主编



科学出版社

高等学校精品课程系列教材

物理化学实验

胡卫兵 聂光华 史伯安
王 艳 王 辉 主编

科学出版社

北 京

版权所有,侵权必究

举报电话:010-64030229;010-64034315;13501151303

内 容 简 介

本书可作为高等院校理工科相关专业物理化学实验课教材。全书分为绪论、物理化学实验和附录三部分。由于科学技术不断进步,物理化学实验的仪器设备更新也很快,为了适应新的教学仪器设备,结合物理化学的教学内容和各院校教学仪器设备的实际情况,本书选编了三十八个实验,包括化学热力学、电化学、化学动力学、表面性质及胶体、结构化学、综合与创新实验等内容。每个实验包括实验要求、实验原理、仪器和药品、实验步骤、注意事项、实验数据及处理、思考题、仪器及使用方法等内容,力求使学生在预习每一实验内容后能独立地进行实验。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/胡卫兵等主编. —北京:科学出版社,2015.3

高等学校精品课程系列教材

ISBN 978-7-03-043699-3

I. ①物… II. ①胡… III. ①物理化学—化学实验—高等学校—教材
IV. ①O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 048614 号

责任编辑:张颖兵 闫 陶/责任校对:肖 婷

责任印制:高 嵘/封面设计:苏 波

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

武汉首壹印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

开本:787×1092 1/16

2015 年 3 月第 一 版 印张:14 1/4

2015 年 3 月第一次印刷 字数:340 000

定价:37.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

物理化学实验是建立在普通物理实验、无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验等实验学科基础上的一门综合性基础化学实验,同时也将为化学各学科和相关学科的专门化实验及学生今后的科学研究打下一定的基础。

近年来,由于科学技术不断进步,物理化学实验的仪器、设备更新也很快,原有物理化学实验教材已不适应物理化学实验教学的需要。根据当前物理化学学科迅速发展和实验仪器不断更新的形势,编者分析了各高等院校物理化学实验仪器的现状,特编写了《物理化学实验》,经过十届学生的试用,实验教师的修改、补充和完善,最终形成了本教材。

在实验内容的选择上除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外,为了培养具有较强动手能力、实践能力、创新能力和独立工作能力的本科生,还选取了综合实验、设计实验和研究实验等内容。全书共分为绪论、物理化学实验和附录三部分,选编了三十八个实验,其中化学热力学部分十个,化学动力学部分四个,电化学部分四个,表面性质与胶体化学部分五个,结构化学部分三个,综合实验部分五个,设计实验部分四个,研究实验部分三个。每个实验包括目的、预习要求、基本原理、仪器与试剂、操作步骤、注意事项、数据处理、思考题、仪器使用说明和参考资料等内容,力求使学生在预习每一个实验内容后,能独立地进行实验。

由于编者水平有限,本教材的内容可能存在纰漏,敬请用到本教材的读者,不吝指正,俾便修改。

编者

2014 年 12 月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 基础实验	15
化学热力学部分	15
实验一 恒温槽的组装及其性能测试	15
实验二 燃烧热的测定	19
实验三 液体饱和蒸气压的测定	24
实验四 双液系的气-液平衡相图的绘制	30
实验五 二元合金相图	35
实验六 凝固点降低法测相对分子质量	39
实验七 反应热量计的应用	42
实验八 溶液偏摩尔体积的测定	44
实验九 三组分体系等温相图的绘制	48
实验十 氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	51
化学动力学部分	54
实验十一 蔗糖水解反应速率常数的测定	54
实验十二 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	60
实验十三 BZ 振荡反应	65
实验十四 甲酸氧化动力学	67
电化学部分	74
实验十五 原电池电动势的测定及应用	74
实验十六 极化曲线的测定	78
实验十七 电导的测定及其应用	82
实验十八 离子迁移数的测定	85
表面性质与胶体化学部分	91
实验十九 表面张力的测定:最大气泡法	91
实验二十 固液吸附法测定比表面	96
实验二十一 黏度法测高聚物相对分子质量	100
实验二十二 胶体的电泳	103
实验二十三 临界胶束浓度(CMC)的测定	107
结构化学部分	111
实验二十四 磁化率的测定	111
实验二十五 稀溶液法测偶极矩	117

实验二十六 晶体结构分析:X 射线衍射粉末法	122
第三章 综合实验	130
实验二十七 TiO_2 微粉的制备、表面电性质及其悬浮体的稳定性	130
实验二十八 铂电极表面的电化学反应	133
实验二十九 MnO_2 的电解制备与在 KOH 溶液中的电化学行为	137
实验三十 三十六烷在石墨表面自组装结构的扫描隧道显微镜 (STM) 观测	138
实验三十一 水热法制备纳米 SnO_2 微粉	142
第四章 设计实验	146
实验三十二 CaSnO_3 的软化学制备与表征	146
实验三十三 电动势法研究甲酸溴化反应动力学	146
实验三十四 乙酰二茂铁的制备和电化学性质研究	146
实验三十五 氧化钛及碳/氧化钛复合材料的光催化性能	147
第五章 研究实验	148
实验三十六 贵金属纳米复合催化剂的合成及性能探索	148
实验三十七 基于原子力显微镜刻蚀和微接触印刷技术的无机功能纳米结构制备 ...	149
实验三十八 磁性微球的制备、功能化及应用	150
第六章 物理化学实验基本技术与仪器	152
参考文献	201
附录	203

第一章 绪 论

一、物理化学实验目的、要求

(一) 目的

1. 物理化学实验的目的

物理化学实验是化学实验学科的一个重要分支,它是借助于物理学的原理、技术和仪器,借助于数学运算工具来研究物质的物理性质、化学性质和化学反应规律的一门科学。

2. 化学与物理化学之间具有紧密的联系

化学过程包含或是伴有物理过程。例如,化学反应时常伴有物理变化,如体积变化、压力的变化、热效应、光效应等,同时温度、压力、浓度的变化、光的照射、电磁场等物理因素的作用也都可以引起化学变化或影响化学变化的进行。另外,分子中电子的运动、原子的转动、振动,分子中原子相互间作用力等微观物理运动形态,则直接决定了物质的性质及化学反应能力。物理化学实验是从物质的物理现象和化学现象的联系入手来探求化学变化基本规律的一门科学,在实验方法上也主要是采用物理学中的方法。

比如燃烧热测定,它用的就是物理学的量热方法,而精确测定物质的燃烧热就可以求得化学反应的反应热。可逆电池电动势的测定原理是对消法,仪器是电位差计,这都是物理学原理、物理学仪器,而测定不同温度下电池的电动势(以 $E-T$ 作图,就可以求得可逆电池的温度系数),从标准电动势 $E^\ominus$ 就可以求反应的平衡常数 $K^\ominus$,由温度系数就可以求得一系列热力学函数。

(二) 地位和作用

物理化学实验是继无机化学实验、有机化学实验后,在学生进入专业课程学习和做毕业论文之前的一门基础实验课。这一特定的地位,使它起着承前启后的桥梁作用。所谓承前就是学生在学习了先行教材中大量的感性认识的实验材料之后,需要在认识上有飞跃,上升到理性认识的高度;所谓启后就是进行进一步严格的、定量的实验,研究物质的物理性质、化学性质和化学反应规律。物理化学实验将使学生具备坚实的实验基础,又具有初步的科研能力,实现学生由学习知识、掌握技能到进行科学研究的初步转变。

化学是一门实验科学,但化学发展到今天,已经不仅仅是实验科学。化学需要在很多方面上升到理论高度,因为只有上升到理论才能真正成为一门科学。理论的形成靠科学研究,所以从事化学工作的人,必须具有科研能力才能算得一个真正的化学工作者。从事化学工作的人可以分不同的层次:①有些人只能解释化学现象;②有些人可以解决实际问题;③有些人可以进行科学研究。只有能够进行科学研究才能算得上高层次人才。化学专业的学生都要安排一

个学期的毕业论文,就是要培养同学们具有初步的科研能力。而物理化学实验从本质上近似于科学研究,所不同的是在老师的指导下进行,很多结论都是已知的,通过这种培养可以为同学们完成毕业论文打下一定基础。

(三) 特点

物理化学实验既是主要使用精密仪器进行实验的一门实践性很强的课程,又是重演“发现”化学反应基本规律的一门理论性很强的课程。它不仅要求会动手组装和正确使用仪器,而且要求能设计实验并对实验结果进行处理。它不仅培养学生做精密实验的能力,而且培养学生对实验数据进行处理,对实验结果进行讨论的能力。本课程的这一特点,不但决定了学生在学习中必须手脑并用,以培养较强的动手能力和综合分析的思维能力,而且可以起到和日后从事科学研究,发表科研论文的接轨作用。

(四) 方向

应当特别指出的是,近期的物理化学实验不仅仅是以验证物理化学的基本原理为目的,也不仅仅是理论教学的辅助。

(五) 总体要求

物理化学实验的总体要求以智能开发、能力培养为核心。具体地说就是物理化学实验教学在重视知识、技能学习的同时,更要重视研究能力的培养,把教学过程很好地结合起来。在前期要求学生做好规定的实验,这些实验包括热力学、动力学、电化学、表面胶体和大分子化学,以及物质结构等分支的典型实验,熟悉其相应的实验方法、实验技术和实验仪器。这是整个物理化学实验的核心,通过实验操作这一中心环节,为培养能力打好基础。在后期,根据情况适当安排一些不同类型的“研究式实验”:重做或改进一些老实验,选做或设计一些新实验。一般说来,这些实验由老师给定题目,提出方案,并独立完成配制和标定溶液,组装仪器,以及测量和数据处理等。学生应写出研究性报告,并进行交流和总结。

总体要求还包括实验讲座。实验讲座是达到实验目的的重要补充环节。讲座分两部分:一是物理化学实验的一些基本知识、技能,如实验数据的表达与作用,实验结果的误差分析,实验数据的处理方法等,要放在实验操作训练开始之前进行,因为这些基本技能在每个实验报告中都要用到。对于这些基本技能的训练和严格要求,要贯穿整个物理化学实验教学的始终。二是物理化学实验的一些基本实验方法和技术,如温度的测量和控制、压力的测量和校正、真空技术、光学测量技术、电化学测量技术等,这些要在学生实验操作训练的基础上,分阶段进行,以开阔学生解决实际问题的能力。

物理化学实验的具体要求分为预习、实验操作和实验报告等。

1. 预习

(1) 按规定时间进行预习。要认真阅读实验内容,仔细了解实验目的和要求,熟悉所用仪器的性能和操作方法。

(2) 写出预习报告,主要包括测量所依据的实验原理、实验操作步骤、实验的注意事项、拟定好实验数据记录格式等。

(3) 教师检查预习报告,没有预习报告者,不得进行实验。

(4) 要有专用的、整洁的实验预习报告本。

2. 实验操作

(1) 先做好各种准备工作,记录实验条件,如室温、大气压等。

(2) 实验开始后,要仔细观察实验现象,严格控制实验条件,详细记录实验数据。

(3) 要有良好的实验作风和严谨的科学态度。做到仪器摆放合理,实验台清洁整齐,实验操作有条有理,数据记录一丝不苟,还要积极思考,善于发现和解决实验中出现的各种问题。出现异常情况时应及时找指导教师商量解决。

(4) 实验结束后,原始实验数据交指导教师审查,经签字同意后,方可拆除实验装置、洗净仪器,整理好各自实验台面后离开实验室。

(5) 值日生要认真负责。

3. 实验报告

(1) 及时对实验数据进行处理,写出实验报告。报告要求独立完成。

(2) 注意如下几点:数据记录精度是否能反映出测量精度;数学运算是否符合有效数字运算规则;图表是否符合要求;实验结果是否在允许的误差范围内。达不到要求者,必须重做。

(3) 表头部分要逐项填写。要求书面整洁,字迹工整,不得涂改,按时交。

4. 良好的实验习惯

(1) 不得任意扳动仪器开关、旋转仪器旋钮和装置上的活塞;

(2) 注意维护实验环境的整洁,不乱扔废弃物;

(3) 不大声喧哗,走路脚步要轻,东西轻拿轻放;

(4) 实验结束后主动打扫桌面、地面,归置仪器药品;

(5) 损坏仪器要及时报告教师,并按规定赔偿;

(6) 要珍惜药品、爱护仪器,树立爱护公共财产的观念;

(7) 协助教师检查实验室门、窗、水、电是否关好。

5. 尊重教师,尊重劳动

学生要尊重实验课教师、实验室工作人员和所有为实验课辛勤劳动的职工。要团结协作、互相学习、共同进步。

二、物理化学实验的安全防护

安全关系到个人身体,关系到个人生命;安全关系到实验室和国家财产的安全;安全关系到培养良好的工作作风和严谨的科学态度,保证实验顺利进行。

在化学实验室里,安全是非常重要的,它常常潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等事故的危险性。如何来防止这些事故的发生以及万一发生如何来急救,都是每一个化学实验工作者必须具备的素质。这些内容在先行的化学实验课中均已反复做了介绍。本节主要结合物理化学实验的特点介绍安全用电常识及使用化学药品的安全防护等知识。

(一) 安全用电常识

物理化学实验使用电器较多,特别要注意安全用电。表 1-1 给出了 50 Hz 交流电在不同电流强度时通过人体产生的反应情况。

表 1-1 不同电流强度时的人体反应

电流强度/mA	1~10	10~25	25~100	100 以上
人体反应	麻木感	肌肉强烈收缩	呼吸困难,甚至停止呼吸	心脏心室纤维性颤动,死亡

违章用电可能造成仪器设备损坏、火灾,甚至人身伤亡等严重事故。为了保障人身安全,一定要遵守安全用电规则:

1. 防止触电

- (1) 不用潮湿的手接触电器。
- (2) 一切电源裸露部分应有绝缘装置,所有电器的金属外壳都应接上地线。
- (3) 实验时,应先连接好电路再接通电源;修理或安装电器时,应先切断电源;实验结束时,先切断电源再拆线路。
- (4) 不能用试电笔去试高压电。使用高压电源应有专门的防护措施。
- (5) 如有人触电,应首先迅速切断电源,然后进行抢救。

2. 防止发生火灾及短路

- (1) 电线的安全通电量应大于用电功率;使用的保险丝要与实验室允许的用电量相符。
- (2) 室内若有氢气、煤气等易燃易爆气体,应避免产生电火花。继电器工作时、电器接触点接触不良时及开关电闸时易产生电火花,要特别小心。
- (3) 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。
- (4) 电线、电器不要被水淋湿或浸在导电液体中;线路中各接点应牢固,电路元件两端接头不要互相接触,以防短路。

3. 电器仪表的安全使用

- (1) 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(如 380 V、220 V、6 V)。须弄清电器功率是否符合要求及直流电器仪表的正、负极。
- (2) 仪表量程应大于待测量。待测量大小不明时,应从最大量程开始测量。
- (3) 实验前要检查线路连接是否正确,经教师检查同意后方可接通电源。
- (4) 在使用过程中如发现异常,如不正常声响、局部温度升高或嗅到焦味,应立即切断电源,并报告教师进行检查。

(二) 使用化学药品的安全防护

1. 防毒

实验前,应了解所用药品的毒性及防护措施。操作有毒化学药品应在通风橱内进行,避免与皮肤接触;剧毒药品应妥善保管并小心使用。不要在实验室内喝水、吃东西;离开实验室时

要洗净双手。

2. 防爆

可燃气体与空气的混合物在比例处于爆炸极限时,受到热源(如电火花)诱发将会引起爆炸。一些气体的爆炸极限见表 1-2。

表 1-2 与空气相混合的某些气体的爆炸极限(20℃,101 325 Pa)

气体	爆炸高限 (体积分数)/%	爆炸低限 (体积分数)/%	气体	爆炸高限 (体积分数)/%	爆炸低限 (体积分数)/%
氢	74.2	4.0	乙酸	—	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			

因此使用时要尽量防止可燃性气体逸出,保持室内通风良好;操作大量可燃性气体时,严禁使用明火和可能产生电火花的电器,并防止其他物品撞击产生火花。

另外,有些药品如乙炔银、过氧化物等受震或受热易引起爆炸,使用时要特别小心;严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起;久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物;进行易发生爆炸的实验,应有防爆措施。

3. 防火

许多有机溶剂如乙醚、丙酮等非常容易燃烧,使用时室内不能有明火、电火花等。用后要及时回收处理,不可倒入下水道,以免聚集引起火灾。实验室内不可存放过多这类药品。

另外,有些物质如磷、金属钠及比表面积很大的金属粉末(如铁、铝等)易氧化自燃,在保存或使用时要特别小心。

实验室一旦着火不要惊慌,应根据情况选择不同的灭火剂进行灭火。以下几种情况不能用水灭火:

- (1) 有金属钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠等时,应用干沙等灭火。
- (2) 密度比水小的易燃液体着火,采用泡沫灭火器灭火。
- (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) 电气设备或带电系统着火,用二氧化碳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、液氮等温度较低,也会严重灼伤皮肤,使用时要小心。万一灼伤应及时治疗。

(三) 汞的安全使用

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,症状为食欲缺乏、恶心、便秘、贫血、骨骼和关节疼痛、精神衰

弱等。汞蒸气的最大安全浓度为 0.1 mg/m^3 , 而 20°C 时汞的饱和蒸气压约为 0.16 Pa , 超过安全浓度 130 倍。所以使用汞时必须严格遵守下列操作规定:

(1) 储汞的容器要用厚壁玻璃器皿或瓷器, 在汞面上加盖一层水, 避免直接暴露于空气中, 同时应放置在远离热源的地方。一切转移汞的操作, 应在装有水的浅瓷盘内进行。

(2) 装汞的仪器下面一律放置浅瓷盘, 防止汞滴散落到桌面或地面上。万一有汞掉落, 要先用吸汞管尽可能将汞珠收集起来, 然后把硫黄粉撒在汞溅落的地方, 并摩擦使之生成 HgS , 也可用 KMnO_4 溶液使其氧化。擦过汞的滤纸等必须放在有水的瓷缸内。

(3) 使用汞的实验室应有良好的通风设备; 手上若有伤口, 切勿接触汞。

(四) X 射线的防护

X 射线被人体组织吸收后, 对健康是有害的。一般晶体 X 射线衍射分析用的软 X 射线(波长较长、穿透能力较低)比医院透视用的硬 X 射线(波长较短、穿透能力较强)对人体组织伤害更大。轻的造成局部组织灼伤, 重的可造成白细胞下降, 毛发脱落, 发生严重的射线病。但若采取适当的防护措施, 上述危害是可以防止的。

最基本的一条是防止身体各部位(特别是头部)受到 X 射线照射, 尤其是直接照射。因此 X 光管窗口附近要用铅皮(厚度在 1 mm 以上)挡好, 使 X 射线尽量限制在一个小范围内; 在进行操作(尤其是对光)时, 应戴上防护用具(特别是铅玻璃眼镜); 暂时不工作时, 应关好窗口; 非必要时, 人员应尽量离开 X 射线实验室。室内应保持良好通风, 以减少由于高压电和 X 射线电离作用产生的有害气体对人体的影响。

三、物理化学实验中的误差及数据的表达

由于实验方法的可靠程度、所用仪器的精密度和实验者感官的限度等各方面条件的限制, 一切测量均带有误差——测量值与真值之差。因此, 必须对误差产生的原因及其规律进行研究, 方可在合理的人力物力支出条件下, 获得可靠的实验结果, 再通过实验数据的列表、作图、建立数学关系式等处理步骤, 就可使实验结果变为有参考价值的资料, 这在科学研究中是必不可少的。

(一) 误差的分类

误差按其性质可分为如下三种。

1. 系统误差(恒定误差)

系统误差是指在相同条件下, 多次测量同一物理量时, 误差的绝对值和符号保持恒定, 或在条件改变时, 按某一确定规律变化的误差。产生的原因如下。

(1) 实验方法方面的缺陷, 如使用了近似公式。

(2) 仪器药品不良引起, 如电表零点偏差、温度计刻度不准、药品纯度不高等。

(3) 操作者的不良习惯, 如观察视线偏高或偏低。

改变实验条件可以发现系统误差的存在, 针对产生原因可采取措施将其消除。

2. 过失误差(粗大误差)

这是一种明显歪曲实验结果的误差。它无规律可循, 是由操作者读错、记错所致, 只要加

强责任心,此类误差可以避免。如发现有此种误差产生,所得数据应予以剔除。

3. 偶然误差(随机误差)

在相同条件下多次测量同一量时,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,但随测量次数的增加,其平均值趋近于零,即具有抵偿性,此类误差称为偶然误差。它产生的原因并不确定,一般是由环境条件的改变(如大气压、温度的波动)、操作者感官分辨能力的限制(如对仪器最小分度以内的读数难以读准确等)所致。

(二) 测量的准确度与测量的精密度

准确度是指测量结果的准确性,即测量结果偏离真值的程度。而真值是指用以消除系统误差的实验手段和方法进行足够多次的测量所得的算术平均值或者文献手册中的公认值。

精密度是指测量结果的可重复性及测量值有效数字的位数。因此测量的准确度和精密度是有区别的,高精密度不一定能保证有高准确度,但高准确度必须有高精密度来保证。

(三) 误差的表达方法

1. 误差表达的三种方法

(1) 平均误差。

$$\delta = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

式中, d_i 为测量值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 之差; n 为测量次数,且 $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$, $i=1,2,\dots,n$ 。下同。

(2) 标准误差(或称均方根误差)。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

(3) 或然误差。

$$P = 0.675\sigma$$

平均误差的优点是计算简便,但用这种误差表示时,可能会把质量不高的测量掩盖住。标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差比较灵敏,因此它是表示精度的较好方法,在近代科学中多采用标准误差。

2. 绝对误差和相对误差

为了表达测量的精度,误差又分为绝对误差、相对误差两种表达方式。

(1) 绝对误差。它表示测量值与真值的接近程度,即测量的准确度。其表示法为 $\bar{x} \pm \delta$ 或 $\bar{x} \pm \sigma$,其中, δ 和 σ 分别为平均误差和标准误差,一般以一位数字(最多两位)表示。

(2) 相对误差。它表示测量值的精密度,即各次测量值相互靠近的程度。其表示法为

$$\text{平均相对误差} = \pm \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$\text{标准相对误差} = \pm \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%$$

(四) 偶然误差的统计规律和可疑值的舍弃

偶然误差符合正态分布规律,即正、负误差具有对称性。所以,只要测量次数足够多,在消除了系统误差和粗差的前提下,测量值的算术平均值趋近于真值

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = x_{\text{真}}$$

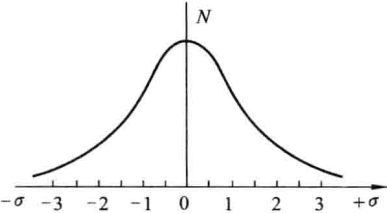


图 1-1 正态分布误差曲线

但是,一般测量次数不可能有无限多次,所以一般测量值的算术平均值也不等于真值。于是人们又常把测量值与算术平均值之差称为偏差,常与误差混用。

如果以误差出现次数 N 对标准误差的数值 σ 作图,得一对称曲线(图 1-1)。统计结果表明,测量结果的偏差大于 3σ 的概率不大于 0.3% 。因此根据小概率定理,凡误差大于 3σ 的点,均可以作为粗差剔除。严格地说,这是指测量达到 100 次以上时方可如此处理,粗略地用于 15 次以上的测量。

对于 10~15 次时用 2σ ,若测量次数再少,应酌情递减。

(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,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。例如,在溶解热实验中,测得温度变化 ΔT 和样品质量 W ,代入公式 $\Delta H = C\Delta T \frac{M}{W}$ 就可求出溶解热 ΔH ,从而使直接测量值 T, W 的误差传递给 ΔH 。

误差传递符合一定的基本公式。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. 间接测量结果的平均误差和相对平均误差的计算

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

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

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,可以代替 du, dx, dy ,则得到简单函数及其误差的计算公式见表 1-3。

表 1-3 部分函数的平均误差

函数关系	绝对误差	相对误差
$y = x_1 + x_2$	$\pm (\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 + x_2} \right)$
$y = x_1 - x_2$	$\pm (\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 - x_2} \right)$
$y = x_1 x_2$	$\pm (x_1 \Delta x_2 + x_2 \Delta x_1)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$

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

例如,计算函数 $x = \frac{8LRP}{\pi(m-m_0)rd^2}$ 的误差,其中, L, R, P, m, r, d 为直接测量值。

对上式取对数 $\ln x = \ln 8 + \ln L + \ln R + \ln P - \ln \pi - \ln(m-m_0) - \ln r - 2 \ln d$,微分得

$$\frac{dx}{x} = \frac{dL}{L} + \frac{dR}{R} + \frac{dP}{P} - \frac{d(m-m_0)}{m-m_0} - \frac{dr}{r} - \frac{2dd}{d}$$

考虑到误差积累,对每一项取绝对值,得

$$\text{相对误差: } \frac{\Delta x}{x} = \pm \left(\frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta(m-m_0)}{m-m_0} + \frac{\Delta r}{r} + \frac{2\Delta d}{d} \right)$$

$$\text{绝对误差: } \Delta x = \frac{\Delta x}{x} \cdot \frac{8LRP}{\pi(m-m_0)rd^2}$$

根据 $\frac{\Delta L}{L}, \frac{\Delta R}{R}, \frac{\Delta P}{P}, \frac{\Delta(m-m_0)}{m-m_0}, \frac{\Delta r}{r}, \frac{2\Delta d}{d}$ 的大小,可以判断间接测量值 x 的最大误差来源。

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

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

部分函数的标准误差见表 1-4:

表 1-4 部分函数的标准误差

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

(六) 有效数字

当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,这样的一个数字称为有效数字,它的位数不可随意增减。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,可以看作四位。
- (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。
- (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。
- (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。
- (7) 在乘方或开方运算中,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。
- (9) 算式中,常数 π , e 及乘子 2 和某些取自手册的常数,如阿伏伽德罗常量、普朗克常量等,不受上述规则限制,其位数按实际需要取舍。

(七) 数据处理

物理化学实验数据的表示法主要有三种方法:列表法、作图法和数学方程式法。

1. 列表法

将实验数据列成表格,排列整齐,可使人一目了然。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。
- (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。

2. 作图法

作图法可更形象地表达出数据的特点,如极大值、极小值、拐点等,并可进一步用图解求积分、微分、外推、内插值。作图应注意如下几点。

- (1) 图要有图名。例如, $\ln K_p$ - T 图, V - t 图等。
- (2) 要用市售的正规坐标纸,并根据需要选用坐标纸种类:直角坐标纸、三角坐标纸、半对数坐标纸、对数坐标纸等。物理化学实验中一般用直角坐标纸,只有三组分相图使用三角坐标纸。目前已基本上采用计算机作图,用 Excel, Origin, Matlab 作图均可,其中 Origin 功能强大,使用简单。
- (3) 在直角坐标中,一般以横轴代表自变量,纵轴代表因变量,在轴旁须注明变量的名称和单位(二者表示为相除的形式)。

(4) 适当选择坐标比例,以表达出全部有效数字为准,即最小的毫米格内表示有效数字的最后一位。每厘米格代表 1,2,5 为宜,切忌代表 3,7,9。如果作直线,应正确选择比例,使直线呈 45°倾斜为好。

(5) 坐标原点不一定选在零,应使所作直线与曲线匀称地分布于图面中。在两条坐标轴上每隔 1 cm 或 2 cm 均匀地标上所代表的数值,而图中所描各点的具体坐标值不必标出。

(6) 描点时,应用细铅笔将所描的点准确而清晰地标在其位置上,可用○、△、□、×等符号表示,符号总面积表示了实验数据误差的大小,所以不应超过 1 mm 格。同一图中表示不同曲线时,要用不同的符号描点,以示区别。

(7) 作曲线时,应尽量多地通过所描的点,但不要强行通过每一个点。对于不能通过的点,应使其等量地分布于曲线两边,且两边各点到曲线距离的平方和要尽可能相等。描出的曲线应平滑均匀。

作图示例如图 1-2 所示。

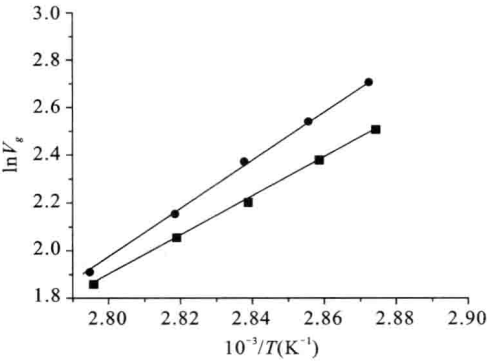


图 1-2 $\ln V_g - 1/T$ 图

(8) 图解微分。图解微分的关键是作曲线的切线,而后求出切线的斜率值,即图解微分值。作曲线的切线可用如下两种方法:①镜像法,取一平面镜,使其垂直于图面,并通过曲线上待作切线的点 P (图 1-3)让镜子绕 P 点转动,注意观察镜中曲线的影像,当镜子转到某一位置,使得曲线与其影像刚好平滑地连为一条曲线时,过 P 点沿镜子作一直线即为 P 点的法线,过 P 点再作法线的垂线,就是曲线上 P 点的切线,若无镜子,可用玻璃棒代替,方法相同;②平行线段法,如图 1-4 所示,在选择的曲线段上作两条平行线 AB 及 CD ,然后连接 AB 和 CD 的中点 PQ 并延长相交曲线于 O 点,过 O 点作 AB 、 CD 的平行线 EF ,则 EF 就是曲线上 O 点的切线。

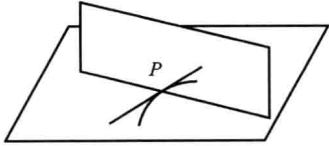


图 1-3 镜像法示意图

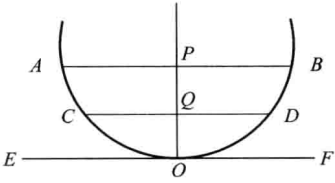


图 1-4 平行线段法示意图