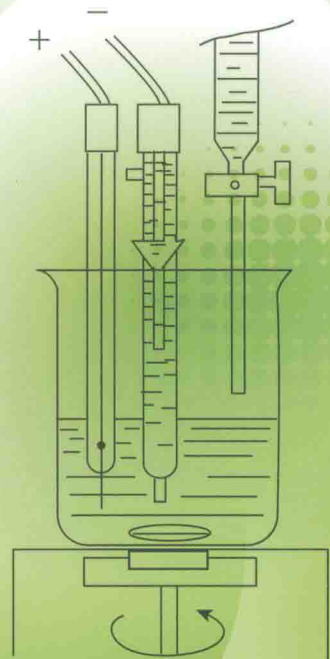


省级实验教学示范中心系列教材

大学化学实验(IV)

——物理化学实验

庄文昌 主编 朱捷 冯长君 副主编



省级实验教学示范中心系列教材

大学化学实验(Ⅳ)——物理化学实验

庄文昌 主编

朱捷 冯长君 副主编



化学工业出版社

·北京·

本书包括物理化学实验基础知识、物理化学实验基本技术与研究方法、基础验证性实验、研究设计性实验共四章及相关附录,包含了43个实验,每类实验可供灵活选择使用,全书内容精炼、信息量大。

本书可作为化学、化工、材料、环境、制药等专业本科生的物理化学实验课教材,也可供从事物理化学实验和科研的相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学实验(IV)——物理化学实验/庄文昌主编. —北京:
化学工业出版社, 2014. 8
省级实验教学示范中心系列教材
ISBN 978-7-122-21102-6

I. ①大… II. ①庄… III. ①化学实验-高等学校-教材②物
理化学-化学实验-高等学校-教材 IV. ①O6-3

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第141187号

责任编辑:宋林青
责任校对:吴静

文字编辑:向东
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印刷:北京市振南印刷有限责任公司
装订:三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张13½ 字数333千字 2014年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:28.00元

版权所有 违者必究

《大学化学实验》系列教材编委会

主 编：堵锡华

副主编：陈 艳

编 委(以姓名笔画为序)：

石春玲
冯 惠
刘 青
陈 艳
堵锡华

田 林
朱 捷
李鸣建
周颖梅
董黎明

史小琴
庄文昌
李 靖
宫贵贞
蔡可迎

冯长君
刘 彤
吴 琼
高淑云

《大学化学实验》系列教材共分五册，是根据目前大学基础化学实验改革的新趋势，在多年实践教学经验的基础上编写而成的。本教材自成体系，力求实验内容的规范性、新颖性和科学性，编入的实验项目既强化了基础，又兼顾了综合性、创新性和应用性。教材将四大化学的基本操作实验综合为一册，这样就避免了各门课程实验内容的重复；其它四册从实验(I)~实验(IV)，涵盖了无机化学实验、有机化学实验、分析化学实验、物理化学实验的专门操作技能和基本理论，增加了相关学科领域的新知识、新方法和新技术，并适当增加了综合性、设计性和创新性实验内容项目，以进一步培养学生的实际操作能力和创新能力。

本书是系列实验教材中的第五分册。近年来，随着教学改革的深入和发展，物理化学在教学内容、教学方法及教学设备等方面均有了很大的发展和变化。为落实教育部关于加强普通高等教育本科教材建设的相关要求，深入贯彻落实科学发展观，贯彻落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要(2010—2020年)》，我们以服务人才培养为目标，以提高教材质量为核心，以创新教材建设的体制机制为突破口，编写完成了大学化学实验系列教材中的物理化学实验教材。本书在内容安排上由浅入深、由易到难，既有传统的实验，也有反映现代物理化学新进展、新技术及与应用密切相关的实验，体现了基础性、应用性和综合性等特点，对学生综合素质的提高，知识结构、操作能力、逻辑思维、分析能力的加强，创新意识的启迪等方面都有着重要的作用。

本书的主要特色有以下三个方面。

(1) 将物理化学实验分为基础验证性实验和研究设计性实验两个层次。在基础性实验中，通过物质的基本物化性质测量实验及实验基本技术讲授，使学生掌握最基本和最常用的测量方法，了解各方法的应用条件和适用范围；在研究性实验中，提供一些比较复杂且带有研究性的小课题让学生实践，开展一些综合性的、向科研过渡的训练。

(2) 加强实验之间的横向联系，将各个实验进行分类、合并；在介绍一种实验的时候，指出这种实验方法能进一步解决哪些方面的问题，同时说明达到同一个实验目的可以采用的多种途径。

(3) 实验内容以指导学生实践为其主要目的，具有较强的概括性和适用性，写法上更多地注意启发学生的思维，给学生留有充分思考的余地。

本书由庄文昌任主编，朱捷、冯长君任副主编。其中庄文昌编写第2章、实验3、实验7、实验9~实验10、实验15~实验18、实验20~实验23、实验27、实验35~实验43；朱捷编写第1章、实验12~实验14、实验28~实验34、附录；冯长君编写实验1~实验2、实验4~实验6、实验8、实验11、实验19、实验24~实验26。

本书可作为化学、化工、材料、环境、制药等专业的本科生物理化学实验用教材，也可作为从事物理化学实验和科研相关人员的参考资料。

由于编者水平有限、时间仓促，疏漏之处在所难免，恳请有关专家和广大读者批评指正。

编者

2014年4月

| | | |
|------------|------------------------|-----------|
| 第1章 | 物理化学实验基础知识 | 1 |
| 1.1 | 物理化学实验目的与要求 | 1 |
| 1.2 | 物理化学实验室安全知识 | 2 |
| 1.3 | 实验误差与误差的计算 | 3 |
| 1.4 | 实验数据的表达与处理 | 6 |
| 1.5 | Excel 在物理化学实验数据处理中的应用 | 8 |
| 第2章 | 物理化学实验基本技术与研究方法 | 14 |
| I | 物理化学实验基本技术 | 14 |
| 2.1 | 温度的测量与控制 | 14 |
| 2.2 | 压力及流量的测量与控制 | 18 |
| 2.3 | 真空技术 | 23 |
| 2.4 | 光学测量及仪器 | 29 |
| 2.5 | 电学测量技术及仪器 | 37 |
| II | 物理化学实验研究方法 | 45 |
| 2.6 | 热分析研究方法 | 45 |
| 2.7 | 电化学研究方法 | 51 |
| 2.8 | 化学动力学研究方法 | 58 |
| 2.9 | 表面化学分析方法 | 61 |
| 2.10 | 晶体结构分析方法 | 64 |
| 第3章 | 基础验证性实验 | 70 |
| I | 热效应的测量 | 70 |
| 实验 1 | 燃烧热的测定 | 70 |
| 实验 2 | 溶解热的测定 | 73 |
| 实验 3 | 中和热的测定 | 76 |
| II | 相图的绘制 | 78 |
| 实验 4 | 双液系气-液平衡相图 | 78 |
| 实验 5 | 三元相图的绘制 | 81 |
| 实验 6 | 二组分金属相图 | 84 |
| III | 平衡常数与活度系数以及分配系数测定 | 86 |
| 实验 7 | 液相反应平衡常数 | 86 |

| | | |
|-------|------------------------------|-----|
| 实验 8 | 氨基甲酸铵分解压的测定——静态法 | 90 |
| 实验 9 | 乙酸电离度和电离常数的测定 | 92 |
| 实验 10 | 电解质溶液活度系数的测定 | 96 |
| 实验 11 | I_2 分配系数和 I_3^- 不稳定常数的测定 | 98 |
| IV | 电动势测定与应用 | 101 |
| 实验 12 | 电极电势的测定 | 101 |
| 实验 13 | 难溶盐溶度积的测定 | 103 |
| 实验 14 | 电动势法测定溶液 pH 值 | 104 |
| V | 反应速率与活化能的测定 | 107 |
| 实验 15 | 蔗糖的转化——一级反应 | 107 |
| 实验 16 | 乙酸乙酯的皂化——二级反应 | 109 |
| 实验 17 | 丙酮的碘化效应 | 112 |
| 实验 18 | 甲酸氧化反应速率常数及活化能的测定 | 115 |
| VI | 分子量测定 | 117 |
| 实验 19 | 凝固点降低法测定分子量 | 117 |
| 实验 20 | 黏度法测定高聚物的分子量 | 120 |
| VII | 物质结构的测定 | 123 |
| 实验 21 | 偶极矩的测定 | 123 |
| 实验 22 | 配合物结构的测定 | 126 |
| 实验 23 | 双原子气态分子 HCl 的红外光谱 | 128 |
| VIII | 多组分热力学中偏摩尔量的测定 | 132 |
| 实验 24 | 溶液偏摩尔体积的测定 | 132 |
| IX | 真空技术应用 | 134 |
| 实验 25 | 液体饱和蒸气压的测定——静态法 | 134 |

第4章 研究设计性实验 137

| | | |
|-------|---------------------------------------|-----|
| I | 热分析研究 | 137 |
| 实验 26 | 差热分析法测定 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 脱水反应活化能 | 137 |
| 实验 27 | 热重分析 | 139 |
| II | 电化学研究 | 141 |
| 实验 28 | 离子迁移数的测定——希托夫法 | 141 |
| 实验 29 | 电导的测定及其应用 | 144 |
| 实验 30 | 极化曲线的测定 | 147 |
| 实验 31 | 电位滴定法测定水中氯离子的含量 | 149 |
| 实验 32 | 胶体的电泳 | 151 |
| 实验 33 | 循环伏安法判断 $K_3[Fe(CN)_6]$ 电极过程的可逆性 | 154 |
| 实验 34 | 库仑滴定法测定 As(III) 的浓度 | 155 |
| III | 动力学研究 | 157 |
| 实验 35 | 流动法测定氧化锌的催化活性 | 157 |

| | | |
|-------|----------------------|-----|
| 实验 36 | 计算机模拟基元反应 | 160 |
| 实验 37 | BZ 振荡反应 | 163 |
| IV | 表面化学研究 | 166 |
| 实验 38 | 溶液表面张力与吸附量的测定 | 166 |
| 实验 39 | 溶胶和乳状液的制备与性质 | 169 |
| 实验 40 | 固体在溶液中的吸附 | 172 |
| 实验 41 | 沉降法测定颗粒的粒度 | 174 |
| 实验 42 | 液相中纳米粒子的制备与表征 | 178 |
| V | 晶体结构分析 | 181 |
| 实验 43 | X 射线衍射法测定晶胞常数 | 181 |

附录 附录 186

| | | |
|-------|---|-----|
| 附录 1 | 物理化学实验常用参考资料简介 | 186 |
| 附录 2 | 国际单位制 | 187 |
| 附录 3 | 一些物理和化学常数及换算因子 | 188 |
| 附录 4 | 不同温度下水的蒸气压 | 189 |
| 附录 5 | 几种胶体的 ζ 电位 | 190 |
| 附录 6 | 有机化合物的蒸气压 | 190 |
| 附录 7 | 25 $^{\circ}\text{C}$ 下某些液体的折射率 | 190 |
| 附录 8 | 水的密度 | 191 |
| 附录 9 | 乙醇-水溶液的混合体积与浓度的关系 | 191 |
| 附录 10 | 水的表面张力 | 191 |
| 附录 11 | 水的黏度 | 192 |
| 附录 12 | 几种溶剂的凝固点下降常数 | 192 |
| 附录 13 | 无机化合物的脱水温度 | 192 |
| 附录 14 | 金属混合物的熔点 | 193 |
| 附录 15 | 水溶液中阴离子的迁移数 | 193 |
| 附录 16 | 有机化合物的标准燃烧焓 | 193 |
| 附录 17 | 25 $^{\circ}\text{C}$ 下醋酸在水溶液中的电离度和解离常数 | 194 |
| 附录 18 | 常压下共沸物的沸点和组成 | 194 |
| 附录 19 | 无机化合物的标准溶解热 | 194 |
| 附录 20 | 均相热反应的速率常数 | 195 |
| 附录 21 | 常温下难溶化合物的溶度积 | 195 |
| 附录 22 | 不同浓度、不同温度下 KCl 溶液的电导率 | 197 |
| 附录 23 | 高聚物特性黏度与分子量关系式中的参数 | 197 |
| 附录 24 | 无限稀释离子的摩尔电导率和温度的关系 | 198 |
| 附录 25 | 25 $^{\circ}\text{C}$ 下标准电极电位及温度系数 | 198 |
| 附录 26 | 25 $^{\circ}\text{C}$ 不同质量摩尔浓度下强电解质的活度系数 | 199 |
| 附录 27 | 几种化合物的磁化率 | 199 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 附录 28 | 铂铑-铂(分度号 LB-3)热电偶热电势与温度换算表 | 199 |
| 附录 29 | 镍铬-镍硅(分度号 EU-2)热电偶热电势与温度换算表 | 200 |
| 附录 30 | 液体分子的偶极矩 μ 、介电常数 ϵ 和极化度 P_∞ | 200 |

参考文献

| | |
|-------|------------|
| | 202 |
|-------|------------|

第1章

物理化学实验基础知识

1.1 物理化学实验目的与要求

1.1.1 实验目的

- ① 掌握物理化学实验的基本实验方法和实验技术，学会常用仪器的操作；了解近代大中型仪器在物理化学实验中的应用，培养学生的动手能力。
- ② 通过实验操作、现象观察和数据处理，锻炼学生分析问题、解决问题的能力。
- ③ 加深对物理化学课程中基本理论和概念的理解。
- ④ 培养学生实事求是的科学态度，严肃认真、一丝不苟的科学作风。

1.1.2 实验要求

(1) 做好预习

学生必须按教师要求准时进入实验室，不得无故迟到或缺勤。在进入实验室之前必须仔细阅读实验教材中有关的实验及基础知识，明确本次实验中需要测定什么物理量，最终求算什么物理量，以及实验所用的方法、仪器、实验条件等，在此基础上，将实验目的、实验原理、实验步骤、记录表格和实验时的注意事项写在预习报告本上。

进入实验室后不要急于动手做实验，首先要对照预习报告检查仪器是否齐全或完好，发现问题应及时向指导教师汇报，然后对照仪器进一步预习，并接受教师的提问、讲解，在教师指导下做好实验准备工作。

(2) 实验操作

经指导教师同意方可接通仪器电源进行实验。仪器的使用要严格按照“基础知识与技术”中规定的操作规程进行，不可盲动；对于实验操作步骤，通过预习应心中有数，严禁在不了解实验原理和步骤的情况下，机械照搬书上的操作步骤，看一下书、动一动手。实验过程中要仔细观察实验现象，发现异常现象应仔细查明原因，或请指导教师帮助分析处理。实验结果必须经教师检查，数据不合格的应及时返工重做，直至获得满意结果，实验数据应随时记录在预习报告本预先画好的表格内，不得随意记录在实验书的空白处或草稿纸上。实验数据应采用蓝色或黑色水笔记录，严禁使用铅笔记录数据。记录数据要实事求是、详细准确，且注意整洁清楚。如有实验数据记录错误需要改正，必须按要求划去原数据后重新记录，不得使用橡皮、涂改液、胶带纸或用笔反复涂抹覆盖原数据，以修改后仍能看清原数据为准，养成良好的记录习惯。实验完毕后，经指导教师签字同意后，方可离开实验室。

(3) 实验报告

学生应独立完成实验报告，并在下次实验前及时送交指导教师批阅。实验报告的内容包

括实验目的与要求、实验原理、仪器与试剂、实验步骤、数据处理、结果讨论和思考题。数据处理应有原始数据记录表和计算结果表示表(有时二者可合二为一),需要计算的数据必须列出算式,不可只列出处理结果。作图时必须按本绪论中数据处理部分所要求的去做,通常需要作图软件辅助。实验报告的数据处理中不仅包括表格、作图和计算,还应有必要的文字叙述。例如,“所得数据列入 $\times\times$ 表”、“由表中数据作 $\times\times-\times\times$ 图”等,以便使写出的报告更加清晰、明了,逻辑性强,便于批阅和留作以后参考。结果讨论应包括对实验现象的分析解释,查阅文献的情况,对实验结果误差的定性分析或定量计算,对实验的改进意见和做实验的心得体会等,这是锻炼学生分析问题的重要一环,可以锻炼学生分析问题的能力。

1.2 物理化学实验室安全知识

1.2.1 实验室规则

- ① 实验时应遵守操作规则,遵守一切安全措施,保证实验安全进行。
- ② 遵守纪律,不迟到,不早退,保持室内安静,不大声谈笑,不到处乱走,不许在实验室内嬉闹及恶作剧。
- ③ 严禁将饮用水和食物带入实验室,严禁在实验室内吃东西。
- ④ 使用水、电、煤气、药品试剂等都应本着节约原则。
- ⑤ 未经老师允许不得乱动精密仪器,使用时要爱护仪器,如发现仪器损坏,立即报告指导教师并追查原因。
- ⑥ 随时注意室内整洁卫生,火柴棍、纸张等废物只能丢入废物缸内,不能随地乱丢,更不能丢入水槽,以免堵塞。实验完毕将玻璃仪器洗净,把实验桌打扫干净,公用仪器、试剂药品等都整理整齐。
- ⑦ 实验结束后,由同学轮流值日,负责打扫整理实验室,检查水、煤气、门窗是否关好,电闸是否拉掉,以保证实验室的安全。

1.2.2 安全用电

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,特别要注意安全用电。为了保障人身安全,一定要遵守实验室安全规则。

(1) 防止触电

- ① 不可用潮湿的手接触电器。
- ② 所有电源的裸露部分应有绝缘装置(例如电线接头处应裹上绝缘胶布)。
- ③ 所有电器的金属外壳都应接上地线。
- ④ 实验时,应先连接好电路后再接通电源。实验结束时,先切断电源再拆线路。
- ⑤ 修理或安装电器时,应先切断电源。
- ⑥ 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。
- ⑦ 如有人触电,应迅速切断电源,然后进行抢救。

(2) 防止引起火灾

- ① 使用的保险丝要与实验室允许的用电量相符。
- ② 电线的安全通电量应大于用电功率。
- ③ 室内若有氢气、煤气等易燃易爆气体,应避免产生电火花。继电器工作和开关电闸

时,易产生电火花,要特别小心。电器接触点(如电插头)接触不良时,应及时修理或更换。

④ 如遇电线起火,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。

⑤ 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。

⑥ 电线、电器不要被水淋湿或浸在导电液体中,例如实验室加热用的灯泡接口不要浸在水中。

(3) 电器仪表的安全使用

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(380V、220V、110V或6V)。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。若待测量大小不明时,应从最大量程开始测量。

③ 实验之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 在电器仪表使用过程中,如发现有不正常声响、局部温升或嗅到绝缘漆过热产生的焦味,应立即切断电源,并报告教师进行检查。

1.3 实验误差与误差的计算

在物理化学实验中,通常是在一定的条件下测量某系统的一个或几个物理量,然后用计算或作图的方法求得另一些物理量的数值或验证规律。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,使得一切测量均带有误差,即测量值与真值之差。因此,必须对误差产生的原因及其规律进行研究,方可正确估计所测结果的可靠程度,并对数据进行合理的处理,使实验结果变为有参考价值的资料,这在科学研究中是不可少的。

1.3.1 误差的分类

根据误差的性质和来源,可以将误差分为以下三种。

(1) 系统误差

在相同条件下,多次测量同一量时,误差的绝对值和符号保持恒定,使测量结果永远偏向一个方向,或在条件改变时,按某一确定规律变化的误差称为系统误差。产生的原因有以下几点。

① 实验方法方面的缺陷。例如使用了近似的测量方法或近似公式。

② 仪器误差或药品纯度不够引起。如仪器零点偏差,温度计刻度不准,药品纯度未达到实验精度要求等。

③ 操作者的不良习惯。如观察视线偏高或偏低,操作者个人对颜色变化不敏感等。

④ 环境因素的影响。如测量环境的温度、湿度、压力等对测量数据的影响。

系统误差无法通过增加测量次数加以消除。通常情况下,可以通过以下方法来发现系统误差的存在:改变实验技术或实验方法、改变实验条件、调换仪器、提高试剂的纯度、更换实验操作者等,针对产生原因可采取措施将其消除或减小,以提高测量的准确度。

(2) 过失误差(粗差)

这是一种明显歪曲实验结果的误差。它无规律可循,是由操作者读错数据、记录错误、计算错误所致,只要加强责任心,此类误差完全可以避免。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, 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(例如对仪器最小分度以内的读数难以读准确等)所致。偶然误差不可预料, 但服从概率分布, 随测量次数的增加, 其平均值趋近于零, 即具有抵偿性, 可以通过多次重复测量减少偶然误差, 提高测量的精密度。

1.3.2 精密度和准确度

精密度是指测量偏离平均值的程度, 精密度越高, 结果的可重复性越好。准确度是指测量结果的正确性, 即测量值偏离真实值的程度。在实际测量中, 测量的精密度很高, 准确度不一定很好, 但是准确度好的测量值, 精密度一定很高。

1.3.3 误差的表达方法

(1) 误差的表达方法

误差的表达方法有三种。

$$\textcircled{1} \text{ 平均误差 } \delta = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

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

$$\textcircled{2} \text{ 标准误差(或称均方根误差) } \sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

$$\textcircled{3} \text{ 或然误差 } P = 0.675\sigma$$

平均误差的优点是计算比较简便, 但可能把质量不高的测量掩盖掉。标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差比较灵敏, 因此它是表示精密度的较好方法, 在近代科学中常采用标准误差。

(2) 测量精度的表示方法

为了表达测量的精度, 又分为绝对误差、相对误差两种表达方法。

$\textcircled{1}$ 绝对误差 它表示了测量值与真实值的接近程度, 即测量的准确度。其表示法为 $\bar{x} \pm \sigma$ 或 $\bar{x} \pm \delta$, 一般以一位数字(最多两位)表示。 σ 或 δ 越小表示测量精密度越高。从概率论可知大于 3σ 的误差出现的概率只有 0.3%, 通常把 3σ 称为极限误差。如果个别测量值的误差超过极限误差, 则可认为是由过失误差引起而将其舍弃。

$\textcircled{2}$ 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:

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

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

1.3.4 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, 如用米尺测量

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。例如测量温度变化 ΔT 和样品重 W ,代入公式 $\Delta H = c\Delta T \frac{M}{W}$,就可求出溶解热 ΔH ,于是直接测量的 T 、 W 的误差,就会传递给 ΔH 。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 Δu 、 Δx 、 Δy 为 u 、 x 、 y 的测量误差,且设它们足够小,可以代替 du 、 dx 、 dy ,则得到具体的简单函数及其误差的计算公式,列入表 1-1 中。

表 1-1 部分函数的平均误差

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

例如,计算函数 $\eta = \frac{\pi pr^4 t}{8VL}$ 的误差,其中 p, r, t, V, L 为直接测量值。

对上式取对数: $\ln \eta = \ln \pi + \ln p + 4 \ln r + \ln t - \ln 8 - \ln V - \ln L$

微分得: $\frac{d\eta}{\eta} = \frac{dp}{p} + \frac{4dr}{r} + \frac{dt}{t} - \frac{dV}{V} - \frac{dL}{L}$

考虑到误差积累,对每一项取绝对值,然后计算得到:

$$\textcircled{1} \text{ 相对误差 } \frac{\Delta \eta}{\eta} = \pm \left[\frac{\Delta p}{p} + \frac{4\Delta r}{r} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta L}{L} \right]$$

$$\textcircled{2} \text{ 绝对误差 } \Delta \eta = \frac{\Delta \eta}{\eta} \frac{\pi pr^4 t}{8VL}$$

根据 $\frac{\Delta p}{p}$ 、 $\frac{4\Delta r}{r}$ 、 $\frac{\Delta t}{t}$ 、 $\frac{\Delta V}{V}$ 、 $\frac{\Delta L}{L}$ 各项的大小,可以判断间接测量值 η 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列入表 1-2 中。

表 1-2 部分函数的标准误差

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

如果知道直接测量的误差对最后结果产生的影响, 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, 据此就可以决定应该如何选择合适的精密度的测量工具或合适纯度的试剂。但是, 如果盲目地使用精密仪器或高纯度试剂, 不考虑相对误差, 不考虑仪器的相互配合, 则非但不能提高测量结果的准确性, 反而会造成仪器和药品的浪费。

1.4 实验数据的表达与处理

物理化学实验数据的表示法主要有如下三种方法: 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, 使人一目了然。这是数据处理中最简单的方法, 也是其他数据处理方法的前期工作。列表时应注意以下几点。

① 表格要有名称, 名称应简单、完整, 表达出表格所包含的内容。

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以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。

(2) 作图法

作图法可使数据之间的关系更为直观, 如极大值、极小值、斜率、拐点等, 并可进一步用图解求积分、微分、外推、内插值等。作图法通常需要用电脑作图软件, 此部分内容详见 1.5 节。作图应注意以下几点。

① 图要有图名。例如“ $\ln K_p - 1/T$ 图”, “ $V-t$ 图”等。

② 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), 10 的幂次以相乘的形式写在变量旁, 并为异号。

③ 坐标原点不一定选在零，应使所作直线或曲线匀称地分布于图面中。

④ 作图时，如同一图中表示不同曲线时，要用不同的符号描点，如○，△，□，×等，以示区别。

⑤ 作曲线时，应尽可能用电脑作图软件拟合，应选择符合实验原理的直线或曲线关系。当各点的关系是一条曲线时，不可为了使曲线通过更多的点而强行使用较复杂但不符合实验原理的曲线关系。如果电脑软件提供的曲线关系均不能很好满足实际实验数据的规律，则需要手工描点。手工描点的方法是使用曲线板，使描出的曲线平滑均匀。描点的原则是，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，且两边各点到曲线的距离之平方和要尽可能相等。

⑥ 图解微分 图解微分是通过作曲线的切线而求出切线的斜率值，即图解微分值。如使用手工作图，因为在拟合曲线时就已经引入了较大的误差，在此基础上二次作图画切线的误差将会进一步增大。因此，对于图解微分法，建议用电脑软件作图。方法是，拟合曲线时选择合适的曲线方程，并根据此曲线方程求出曲线上任意一点的斜率的表达式，并根据斜率的值求出切线方程，并利用作图软件将此切线画在坐标系内。

(3) 数学方程式法

将一组实验数据用数学方程式表达出来是最为精练的一种方法。它不但方式简单而且便于进一步求解，如积分、微分、内插等。此法首先要找出变量之间的函数关系，原则上优先找直线关系。如 y 和 x 成反比关系，则 y 与 $1/x$ 成线性关系；如 $K = \exp[-1/(T/K)] + C$ ，则 $\ln K$ 与 $1/T$ 成线性关系。再进一步由此线性关系求出直线方程的系数斜率 m 和截距 b ，即可写出完整的方程式。如果不满足直线关系则尽可能找简单关系，如将变量之间的关系写成多项式，通过计算机曲线拟合求出方程系数。数学方程式法通常与作图法结合使用，求出直线方程的表达式并以图形的形式表示在坐标系内。

直线方程拟合的原理是最小二乘法，它的根据是使误差平方和为最小，对于直线方程，

令 $\Delta = \sum_{i=1}^n (mx_i + b - y_i)^2$ 最小，根据函数极值条件，应有

$$\frac{\partial \Delta}{\partial m} = 0$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial b} = 0$$

于是得方程

$$\begin{cases} 2 \sum_{i=1}^n (b + mx_i - y_i) = 0 \\ 2 \sum_{i=1}^n x_i (b + mx_i - y_i) = 0 \end{cases}$$

即

$$\begin{cases} b \sum x_i + m \sum x_i^2 - \sum x_i y_i = 0 \\ nb + m \sum x_i - \sum y_i = 0 \end{cases}$$

解此联立方程得

$$\begin{cases} m = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \\ b = \frac{\sum y_i}{n} - \frac{m \sum x_i}{n} \end{cases}$$

此过程即为线性拟合或称线性回归。由此得出的 y 值称为最佳值。在作图软件中所拟

合出的直线，即以最小二乘法为原理所拟合。因此以上计算过程在实际作图中通常不再需要人工完成，但作为对基本原理的理解，仍然是有必要掌握的。

1.5 Excel 在物理化学实验数据处理中的应用

随着计算机技术在化学领域不断开发应用，计算机不仅应用于化学实验数据处理、统计、分析，而且越来越多地应用于自动控制化学实验过程。在物理化学实验中经常会遇到各种不同类型的实验数据，要从这些数据中找到有用的信息、得到可靠的结论，就必须对实验数据进行认真的整理和必要的分析和检验。很多学者对如何使用计算机软件处理物理化学实验数据方面做了大量的工作。现阶段应用于物理化学实验数据处理的计算机应用软件很多，常用的有 Matlab 语言、Origin 及 Microsoft Excel 等。其中 Excel 软件因为具有简单、易学、操作简单、易于学生掌握等优点，成为化学专业本科生处理物理化学实验数据的首选方法之一。

物理化学实验中常见的数据处理有：①数据计算，基本上所有的物理化学实验都涉及数据计算；②线性拟合，求截距或斜率，如原电池电动势的测定，蔗糖水解速率常数的测定；③非线性曲线拟合，并作切线，求斜率或截距，如偏摩尔体积的测定；④根据实验数据作图，如完全互溶双液系气液平衡相图实验中相图的绘制。下面就以 Microsoft Excel 2003 为例对 Excel 在物理化学实验数据处理过程中的应用做一个简单的介绍。

1.5.1 数据计算

以蔗糖水解速率常数的测定实验为例。本实验需要测定蔗糖在盐酸催化下的水解反应体系的旋光度 α_t 随时间 t 的变化，以及水解反应进行完全时体系的旋光度 α_∞ ，用 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对 t 作图。因此，需要计算 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 的数值。此过程用 Excel 表格求解如下(图 1-1)。

在列 A 和列 B 分别输入实验所测的数据，选中要显示公式结果的 C2 单元格，然后输入“=”，进入公式编辑状态，输入公式“LN(B2-B\$17)”，点击“编辑栏”中的“√”或按下“Enter”键确定输入，C2 单元格内即刻显示输入结果。当同一列多个单元格使用相同的公式时，

| | A | B | C |
|----|-----------------|--------|---------------------------------|
| 1 | t | a | $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ |
| 2 | 3 | 12.444 | 2.800 |
| 3 | 6 | 11.932 | 2.768 |
| 4 | 9 | 11.292 | 2.727 |
| 5 | 12 | 10.63 | 2.683 |
| 6 | 15 | 10.074 | 2.644 |
| 7 | 18 | 9.502 | 2.603 |
| 8 | 21 | 9.002 | 2.565 |
| 9 | 24 | 8.474 | 2.524 |
| 10 | 27 | 7.954 | 2.481 |
| 11 | 30 | 7.524 | 2.444 |
| 12 | 35 | 6.744 | 2.374 |
| 13 | 40 | 6.068 | 2.309 |
| 14 | 45 | 5.404 | 2.241 |
| 15 | 50 | 4.74 | 2.168 |
| 16 | | | |
| 17 | α_∞ | -4 | |

图 1-1 数据处理表格示例

可以利用鼠标拖曳来完成输入：用鼠标点选 C2 单元格，并移至右下角位置，鼠标变成“+”，按下鼠标左键，向下拖动至所需单元格，即可得到不同时间 t 时的 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 的值。需要说明的是，公式中行号前的“\$”符号代表锁定公式中相应参数的行位置。如在此例中，此时 C2 下方的单元格的公式中的“B2”依次变为“B3”、“B4”、“B5”……，而“B\$17”则始终保持不变。同样的，如果公式需要横向拖动，在列号前加“\$”符号可锁定相应参数的列位置。选择“设置单元格格式”，还可以选取有效数字的位数。

在上述示例中，“LN”代表函数“ln”，其他物理化学实验中常用的函数有如下表示。

EXP(number)：求 e 的 n 次方，其中 number