



普通高等教育化学专业"十二五"规划教材

大学实验教学系列

物理化学实验

(修订版)

主编 严 峰



HEUP 哈尔滨工程大学出版社



普通高等教育化学专业“十二五”规划教材

大学实验教学系列

物理化学实验

(修订版)

主 编 严 峰

副主编 王 兵 于 浩

余建国 贺晓凌

HEUP 哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

本书根据工科类院校本科基础化学教学的要求编写,着眼于培养有综合素质及创新意识的工科人才。全书力求全面地反映出工科院校物理化学实验教材的结构与内容,涉及范围广,应用性强。全书选编了基础验证性、综合性和设计研究型三类共 20 个实验项目,内容涉及热力学、相平衡、化学平衡、电化学、化学反应动力学、表面现象及胶体化学等。每个实验后编写了与该实验相关的背景阅读及实验技术等相关内容,以提高学生兴趣及扩展其视野。仪器部分详细地介绍了物理化学实验涉及的一些仪器的基本原理及使用方法;附录部分收录了大量必要的物理化学实验数据。本书在内容安排上适应当前教学改革的需要,既有传统的验证实验,也有反映现代物理化学的新进展、新技术及与应用密切结合的实验,体现了基础性、应用性和综合性等特点,同时在基础化学实验与专业实验相衔接方面也做了一些尝试。

本书可作为高等院校化学、化工、环境、制药及材料等专业的教材,也可作为有关专业技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验:修订版/严峰主编. —哈尔滨:哈尔滨
工程大学出版社, 2014. 7
ISBN 978 - 7 - 5661 - 0864 - 7

I. ①物… II. ①严… 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(2014)第 172339 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 787mm × 1092mm 1/16
印 张 12
字 数 290 千字
版 次 2014 年 8 月第 1 版
印 次 2014 年 8 月第 1 次印刷
定 价 27.00 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

物理化学实验是高等院校化学、化工、应化、轻化、材料、环境、石油、制药等工科类专业的一门重要的实验课。目前随着物理化学研究方法的形成和发展,以掌握物理化学现代实验技术和方法为主的教学目的也愈来愈向培养学生的综合能力和科学研究能力发展。为进一步贯彻教育部全面提高教学质量、培养高素质人才及加强教材建设的精神,本教材在传承以往工作的基础上,参考了国内外大量的相关资料,综合了化学领域中各学科所需的基本研究手段和方法,涵盖面扩大,既包括物理化学基础实验部分,又涵盖了综合性实验和设计型实验,力图与国际接轨,使学生通过训练培养创新思维能力与初步进行科学研究的能力。

本书注重实验方法与手段的更新与发展,力求反映物理化学新进展、新技术并与应用紧密结合。全书共五章,实验部分按照基础实验、综合性实验和设计型实验的不同层次展开。基础实验内容系统地涵盖了化学热力学、化学动力学、电化学、表面与胶体化学等分支的10个实验内容。综合性实验和设计型实验分别设立了6个和4个实验内容。根据国家标准局颁布的有关标准,本教材采用国际单位制(SI)及有关标准所规定的计量单位名称、符号和表示法。附录中还列出了一些物理化学常用数据表,在每一个实验的后面还为读者准备了与该实验相关的背景阅读及实验技术等相关内容,以提高学生兴趣及扩展其视野,同时给出主要的参考文献,供学生强化对实验的理解和掌握并扩展相关知识。本教材在实验内容与学时安排上具有可操作性,适用于工科类大学和高等院校与化学有关专业的不同层次的物理化学实验教学使用,也可供科研人员使用与参考。

参加本书编写修订工作的有严峰、王兵、于浩、余建国、贺晓凌,全书由严峰统稿。本教材的编写修订还得益于学校的立项资助以及兄弟院校的支持,在此深表谢意。

由于编者水平有限,疏漏之处在所难免,希望读者不吝指正。

编 者

2014年6月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 物理化学实验的目的和要求	1
1.2 物理化学实验中的误差与数据表达	3
1.3 用计算机处理实验数据和表达实验结果	11
第2章 基础实验	27
实验1 恒温水浴调节和黏度的测定	27
实验2 二元液系的气液平衡相图	33
实验3 液体饱和蒸气压的测定	39
实验4 氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	46
实验5 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	53
实验6 蔗糖水解反应速率常数的测定	58
实验7 原电池电动势的测定	65
实验8 表面活性剂临界胶团浓度的测定	75
Experiment 9 Determination of the Rate Law for the Iodination of Acetone	85
Experiment 10 Determination of Molar Mass by Freezing Point Depression	92
第3章 综合性实验	100
实验11 B-Z 振荡反应	100
实验12 铝阳极氧化膜电解着色	110
实验13 溶胶和乳状液的制备及其性质	114
实验14 黏度法测定高聚物的摩尔质量	120
实验15 溶液吸附法测定固体比表面积	127
实验16 蛋白质等电点的测定	130
第4章 设计型实验	136
实验17 电还原草酸制备乙醛酸的方法	136
实验18 电镀铜	140
实验19 过氧化氢分解催化剂的制备及其性能比较	144
实验20 植物色素热降解动力学参数的测定	147
第5章 仪器	153
仪器1 恒温水浴	153
仪器2 阿贝折光仪	156

仪器 3	数字式差压计	159
仪器 4	电导率仪	161
仪器 5	旋光仪	165
仪器 6	EM-2A 型数字式电子电位差计	169
仪器 7	JK99 全自动表面张力仪	170
仪器 8	JS94H 微电泳仪	171
附录	常用数据表	175
参考文献		182

第1章 绪 论

1.1 物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是物理化学教学中的重要环节,目的是通过实验的手段,研究物质的物理化学性质以及这些性质与化学反应之间的关系,从中形成规律性的认识,使学生掌握物理化学的有关理论、研究方法和实验技术,包括实验现象的记录、实验条件的选择、重要物理化学性能的测量、实验结果的分析和归纳等,从而增强解决实际化学问题的能力,加深对物理化学课程中某些重要的基本理论和基本概念的理解。

1.1.1 实验前的预习

在进行实验之前,必须做好充分准备,明确实验中每一步如何进行及为什么要这样做。这样才能较好地完成实验课的任务,杜绝原理上、方法上的错误,因为这些错误有时可能导致整个实验的失败。另外根据物理化学实验的特点,往往采取循环安排,有些实验在课堂讲授有关内容之前就要进行。因此,实验前充分进行预习,对于做好物理化学实验尤为重要。

预习时一般应做到仔细阅读实验教材,必要时参考教科书中的有关内容,学习实验方法、原理及如何使用仪器。要求明确实验目的,掌握实验所依据的基本原理,明确需要进行哪些测量,记录哪些数据,了解仪器的构造及操作并写出预习报告。预习报告用 A4 纸书写,报告中应包括实验名称、实验目的、简明原理、需要用到的实验仪器和实验条件、操作要点、注意事项,列出原始数据表,在实验前交指导老师检查。

1.1.2 实验过程

进入实验室必须遵守实验室各项规章制度。经教师检查提问,认为达到预习要求后才能进行实验操作。在整个实验过程中,都应严格按实验操作规程仔细地进行操作。实验中仔细观察,客观记录数据,不能用铅笔或红笔记录,不能记在纸片上,原始数据不能涂覆,按规定修改记错写错的数据。若有可能,可在实验过程中对实验结果进行初步计算或画出草图,以了解实验的进展。

实验结束以前,应核对数据,并对最后结果进行估算,如有必要,可补测数据。实验结束,经教师检查后,拆卸实验装置。将原始数据登记在实验室指定的记录本上,记录实验时的室温、气压、天气等数据及实验日期、时间、实验合作者、指导教师等资料,整理、清洁仪器及实验台,然后离开实验室。

实验室内应保持安静,不得高声喧哗及任意走动,应严格遵守实验室安全守则,以保证实验顺利进行。

实验中应注意爱护仪器,节约药品。实验结束后,清洗并整理好仪器,在仪器使用登记

本上写明仪器使用情况并签名,经教师检查后方可离开实验室。

1.1.3 实验报告

实验完毕,学生必须将原始记录交教师签名,然后正确处理数据,写出实验报告。写实验报告的目的有两个:一是向教师报告实验结果和对结果的分析;二是锻炼总结和表达实验结果的能力。要求每个参加实验的人都要写报告,以便及时总结和互相交流。

物理化学实验报告一般应包括实验目的、简明的实验原理、实验仪器和实验条件、具体操作方法、实验数据、结果处理、问题及讨论等。

实验目的应该用简单明了的文字说明所用实验方法及研究对象。

实验仪器用简图表示,注明各部分的名称,若仪器很简单,这一项可以略去。

实验数据尽可能以表格形式表示,每一项标题应简单、准确,不要遗忘某些实验条件的记录,如室温、大气压力等。

在结果处理中应写出计算公式,注明公式中所需的已知常数的数值,注意各数值所用的单位。若计算结果较多时,最好也用表格形式表示。有时也可以将实验数据和结果处理合并为一项。

作图统一采用计算机软件作图,并用 A4 纸打印,附于实验报告相应位置。

讨论的内容应包括实验中观察到的特殊现象以及关于原理、操作、仪器设计和实验误差等问题的分析。

写实验报告可以有自己的风格,但必须清楚而简要。简要并不是排除必要的细节,而是用最简练的语言完整地表达所要说明的问题。对于一些技术名词,必须用严格的定义。

书写实验报告时,要求开动脑筋、钻研问题、耐心计算、仔细编写,反对粗枝大叶、字迹潦草。通过编写实验报告,达到加深理解实验内容、提高写作能力和培养严谨科学态度的目的。

1.1.4 设计型实验要求

设计型实验不同于综合型提高性实验,它要求利用物理化学原理、实验方法和实验技术开展初步的科学研究,进行具有创新性的工作。所谓创新,不是重复别人已经进行的工作,而是针对自己感兴趣的课题,有所发现,有所发明,有所创造。研究结果可以作为学术论文在公开刊物上发表。

物理化学的理论和方法是化学各个学科的基础。对于化学来说,研究各种化学物质和材料的制备、性能以及他们与物质微观结构的关系是一条主线。平衡和速率是制备和性能研究中最基本的问题。物理化学的研究对象包括了有机、无机、分析化学的各个分支,它的研究方法如热力学方法、动力学方法、统计热力学方法及量子力学方法对化学各个学科都有重要应用。因此研究创新型实验可以涉及不同的专业、不同的领域,其核心在于这类实验要体现物理化学的原理与方法。

这类实验的目的在于为学生提供一个开展科学研究的空间。通过这类实验,在老师的指导下,初步完成由学习到应用、由读书至进行科学研究的转变,全面提高学生的综合素质。这类实验要求学生在完成基本实验、综合提高型实验的基础上进行。时间可以较长,可以在课余时间进行,最终要求以学术论文的形式发表。这类实验可以按本部分提供的实验示例

开展,也可由学生自己提出题目,经指导老师同意后即可进行前期的准备工作。

任何一项科学研究都离不开现有的实验手段和方法。本部分给出一些关于电化学、催化化学及动力学研究的基本手段、方法及实验示例,供同学们参考和学习。希望在此基础上,在教师指导下开展一些研究创新型实验。

1.2 物理化学实验中的误差与数据表达

在物理化学实验过程中,通常是对某一系统的物理化学性质与系统发生化学反应之间的关系进行研究。以测量系统的某些物理量为基本内容,通过对所测得的实验数据进行分析 and 处理,从中获得重要规律。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,也就是测量值与真值之差。因此,要对误差产生的原因及其规律进行研究后,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,使实验结果变为有参考价值的资料,这在物理化学实验乃至科学研究中是十分重要的。

1.2.1 物理量的测量与单位

1. 量的测量

物理量的测量可分为直接测量与间接测量两种方式。将被测量的量直接与同一类量进行比较的方法称直接测量。如用米尺量长度、秒表计时间、温度计测温度、天平称物质质量等。测量结果要由若干个直接测量的数据应用一些公式计算才能得到的称为间接测量。如黏度法测乙醇的相对黏度,就是用毛细管黏度计测出纯水和乙醇的流出时间,然后利用公式求得乙醇的相对黏度。物理化学实验的大多数测量问题是通过间接测量获得解决的。

2. 物理量的单位与数值的规定

物理化学实验数据的记录与表达一般采用国际单位制(SI)。我国的法定计量单位等效采用国际标准。有关SI和我国的国家标准的叙述和讨论可参阅有关文献和标准。

使用SI时应注意以下几点关于单位与数值的规定:

(1) 组合单位相乘时应该用圆点或空格,不用乘号。如密度单位可写成 kg/m^3 或 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 不可写成 $\text{kg} \times \text{m}^{-3}$ 。

(2) 组合单位中不能用一条以上的斜线,不可写成 $\text{J}/(\text{K}/\text{mol})$ 等错误形式。

(3) 对于分子无量纲,分母有量纲的组合单位,一般用负幂形式表示。如 K^{-1} , s^{-1} , 不可写成 $1/\text{K}$, $1/\text{s}$ 。

(4) 任何物理量的单位符号应放在整个数值的后面。如 1.52 m 不可写作 $1\text{m}52$ 。

(5) 不得使用重叠的冠词。如 nm (纳米), Mg (兆克), 不可写作 $\text{m}\mu\text{m}$ (毫微米), kgg (千千克)。

(6) 数值相乘时,为避免与小数点相混,应采用乘号而不用圆点,如 2.58×6.17 不可写作 $2.58 \cdot 6.17$ 。

(7) 组合单位中,中文名称的写法与读法应与单位一致。如比热单位是 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 即“焦耳每千克开尔文”,不应写或读为“每千克开尔文焦耳”。

1.2.2 误差的分类

误差按其性质可分为系统误差、偶然误差和过失误差三种。

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,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。产生的原因有如下几点:

- (1) 仪器药品不良。如电表零点偏差、温度计刻度不准、药品纯度不够等。
- (2) 实验方法方面的缺陷。如使用了近似公式。
- (3) 环境方面的影响,使测量数据不是偏大就是偏小。如折射率、旋光度、光密度等均与温度有关。
- (4) 操作者的习惯。如观察视线偏高或偏低,对颜色的敏感程度差异。

系统误差可分为不变系统误差和可变系统误差。在整个测量过程中,符号和大小固定不变的误差称为不变的系统误差。例如,天平砝码未经校正;某 100 mL 容量瓶的实际容积为 101 mL;在使用中由于未加校正而引入固定的 +1 mL 系统误差。可变系统误差是随测量值或时间的变化,误差值和符号也按一定规律变化的误差。改变实验条件可以发现系统误差的存在,针对产生的原因可采取措施将其消除。系统误差产生的原因不能完全知道。通常可采用几种不同的实验技术,或采用不同的实验方法,或改变实验条件、调整仪器、提高试剂的纯度等,以便确定有系统误差存在,并确定其性质,然后设法消除或减少。

2. 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。它在实验中总是存在的,无法完全避免,但它服从概率分布。如在同一条件下对同一物理量多次测量时,会发现数据符合如图 1-2-1 所示的正态分布规律,称为偶然误差的正态分布曲线,横轴表示偶然误差 σ 为无限多次测量所得的标准误差,纵坐标表示偶然误差出现的次数 N 。由图 1-2-1 可见偶然误差的规律如下。

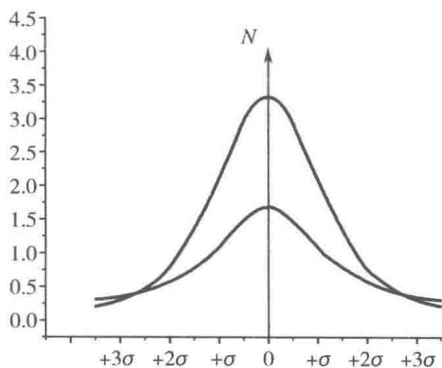


图 1-2-1 正态分布误差曲线

(1) 对称性: 绝对值相等的正误差、负误差出现的概率几乎相等, 正态分布曲线以 y 轴对称。

(2) 单峰性: 小误差出现的概率大, 大误差出现的概率小, 很大误差出现的概率接近于零。

(3) 有界性: 在一定测量条件下的有限次测量值中, 偏差的绝对值不会超过某一界限。

偶然误差的表达方法有三种:

① 平均偏差

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

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;

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (i=1, 2, \dots, n, \text{以下同})$$

② 标准偏差(或称均方根偏差)

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

式中, $\sum d_i^2 = (x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2$ 。

③ 或然误差

$$p = 0.675\sigma$$

或然误差 p 的意义是在一组测量中若不计正负号, 误差大于 p 的测量值与误差小于 p 的测量值将各占测量次数的 50%, 即误差落在 $+p$ 与 $-p$ 之间的测量次数占总测量数的一半。

平均误差的优点是计算方便, 仅用这种误差表示时, 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感觉比较灵敏, 因此, 它是表示精度的较好方法。在近代科学中一般采用标准误差。为了表达测量的精度, 又有绝对误差、相对误差两种表达方法。

3. 测量结果表示方法

绝对误差表示了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 分别为平均偏差和标准偏差, 一般以一位数字(最多两位)表示。

相对偏差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: 平均相对偏差 = $\pm \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100\%$; 标准相对偏差 = $\pm \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%$ 。测量结果表示为 $\bar{x} \pm$ 平均相对偏差或 $\bar{x} \pm$ 标准相对偏差。

4. 过失误差(或粗差)

过失误差是一种明显歪曲实验结果的误差。它无规律可循, 不属于测量误差范畴, 是由操作者读错实验数据、记录错误、计算错误引起的误差。只要实验者加强责任心, 此类误差

可以避免。发现有此种误差产生,所得数据应予以剔除。

5. 精密度与准确度

精密度是指测量值重复性的_{大小},偶然误差小,数据重复性就好,测量的精密度就高。准确度是指测量值与真值符合程度,系统误差与偶然误差都小,测量值的准确度就高。一个精度好的测量,其准确度不一定很好,但要得到高的准确度就必须有高精度的测量结果来保证。如 A,B,C 三人同时测定某一个物理量,测定次数相同,其结果如图 1-2-2 所示。A 的测量结果精密度和准确度都高;B 的测量精密度虽高,但准确度低,C 的测量结果的精密度和准确度均低。

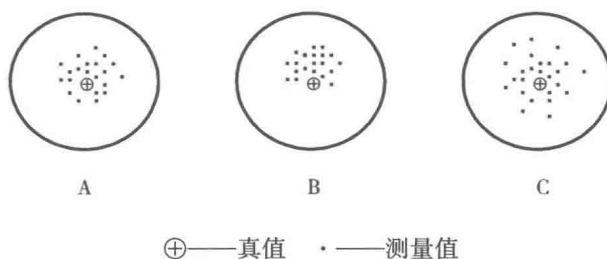


图 1-2-2 A,B,C 三人测量结果

1.2.3 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过失误差的前提下,测量值的算术平均值趋近于真值 $\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = x_{\text{真}}$ 。

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 对标准偏差的数值 σ 作图,得一对称曲线(如图 1-2-1)。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,均可以作为过失误差剔除。严格地说,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。10~15 次时可用 2σ ,若测量次数再少,应酌情递减。

例如,相同条件下对某系统温度测量 15 次,结果如表 1-2-1 所示。试问第 8 次测量值是否应予剔除?

表 1-2-1 相同条件下对某温度测量 15 次的实验结果

i	x_i	d_i	d_i^2
1	20.42	0.02	0.004
2	20.43	0.03	9
3	20.40	0.00	0
4	20.43	0.03	9
5	20.42	0.02	4
6	20.43	0.03	9
7	20.39	-0.01	1
8	20.30	-0.10	100
9	20.40	0.00	0

表 1-2-1 (续)

i	x_i	d_i	d_i^2
10	20.43	0.03	9
11	20.42	0.02	4
12	20.41	0.01	1
13	20.39	-0.01	1
14	20.39	-0.01	1
15	20.40	0.00	0
$\bar{x} = 20.40$			$\sum d_i^2 = 0.0152$

由表中数据计算,得

$$3\sigma = 3 \times \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = 3 \times \sqrt{\frac{0.0152}{14}} = 3 \times 0.033 = 0.099$$

第八点的偏差为

$$|d_8| = |x_8 - \bar{x}| = |20.30 - 20.40| = 0.100 > 0.099$$

所以第八点应予剔除。剔除后,得

$$\sum d_i^2 = 0.0052$$

$$3\sigma = 3 \times \sqrt{\frac{0.0152}{13}} = 3 \times 0.02 = 0.06$$

所剩 14 个点的偏差均不超过 0.06,故不必再剔除。

1.2.4 间接测量结果的误差传递

大多数情况下,要通过对几个简单的物理量进行测量,通过函数关系的计算来获得所需的实验结果。各测量步骤所引起的测量误差必然通过计算传递到最后结果,而影响准确度。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

一般而言,设有函数 $u = F(x, y)$, 其中 x, y 为可以直接测量的量。则

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

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 ,则得到具体的简单函数及其误差的计算公式如表 1-2-2 所示。

表 1-2-2 几种简单函数关系间接测量结果的绝对误差和相对误差

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

2. 间接测量结果的标准偏差计算

直接测量的实验数据假设为 x 和 y , 与间接测量数据 u 的关系符合函数 $u = f(x, y)$, 则函数 u 的标准偏差为

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

部分函数的标准偏差列入表 1-2-3。

表 1-2-3 几种函数关系间接测量结果的绝对标准偏差和相对标准偏差

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

1.2.5 测量结果的有效数字

物理量的数值不仅能反映出量的大小、数据的可靠程度,而且还反映了仪器的精确程度等问题。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。这样一个数字称为有效数字,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 27.55 是合理的;记录 27.5 和 27.556 都是错误的,因为它们分别缩小和放大了仪器的精密度。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。如 0.000 667 可写为 6.67×10^{-4} ,有效数字为三位;10 670 可写为 1.067×10^4 ,有效数字是五位。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;任何一物理量的数值,其有效数字的最后一位,在位数上应与误差的最后一位划齐。

① 1.25 ± 0.01 m,三位有效数字,相对误差 0.8%。

② $1.250 0 \pm 0.000 1$ m,五位有效数字,相对误差 0.008%。

将 1.25 ± 0.01 m,三位有效数字写成 1.251 ± 0.01 m 或 1.3 ± 0.01 m 都不正确。

(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,可以看成四位。

(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。

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。

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。

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

如
$$\frac{1.44 \times 0.020\ 6}{85} = 3.94 \times 10^{-4}$$

(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,对数尾数的位数应与各数值的有效数字相当。

如
$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 7.6 \times 10^{-4} \\ \text{pH} &= 3.12 \\ K &= 3.4 \times 10^9 \\ \lg K &= 9.35 \end{aligned}$$

(9) 计算公式中的一些常数 π, e , 阿伏加德罗常数、普朗克常数等,不受上述规则限制,

其位数按实际需要取舍。

1.2.6 实验数据的表达

为了阐明和分析某些规律,将实验数据归纳、处理,常用列表法、作图法和方程式法建立数值间的相互关系,现分述如下。

1. 列表法

做完实验后,所获得的大量数据,应尽可能整齐地有规律地列表表达出来,使得全部数据能够一目了然,便于运算处理,容易检查而减少差错。

列表时应注意以下几点:

- (1) 每一个表都应有完备的名称;
- (2) 在表的每一行或每一列的第一栏,要详细写出名称、数量、单位;
- (3) 在表中的数据应化为最简单的形式表示,公共的乘方因子应在第一栏的名称下注明;
- (4) 在每一行中数字排列要整齐,位数和小数点要对准;
- (5) 原始数据可与处理的结果并列在一张表上,而把处理方法和运算公式在表下注明。

2. 作图法

利用图形表达实验结果,有许多好处,首先它能直接显示出数据的特点,像极大极小,转折点等;其次能够利用图形作切线,求函数的微商,求面积、外推值等。将数据进一步地进行处理,用处极为广泛。作图法要注意以下几点。

(1) 坐标纸和比例尺的选择

最常用的坐标纸是直角坐标纸,其他如对数坐标纸。半对数坐标纸和三角坐标纸有时也用到。

在用直角坐标纸作图时,以自变数为横轴,因变数为纵轴,横轴与纵轴的读数一般不一定从0开始,视具体情况而定。坐标轴上比例尺的选择极为重要。由于比例尺的改变,曲线形状也将跟着改变,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。比例尺的选择应遵守下述规则:

- ① 要能表示出全部有效数字,以便从作图法求出的物理量的准确度与测量的准确度相适应,为此,最好将测量误差较小的取量较大的比例尺;
- ② 图纸每小格所对应的数值应便于迅速简便的读数,便于计算;
- ③ 在上述条件下,考虑充分利用图纸的全部面积,使全部布局匀称合理;
- ④ 若作的图形是直线,则比例尺的选择应使其斜率接近于45。

(2) 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。横轴读数自左至右,纵轴自下至上。

(3) 作代表点

将相当于测得数值的各点绘于图上,在点的周围画上圆圈、方块或其他符号(在有些情况下其面积之大小应近似地显示测量的准确度。若测量的准确度很高,圆圈就作得小些,反之就大些)。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用不同符号表示,以示区别,并须在图上注明。

(4) 连曲线

作出各代表点,用曲线板或曲线尺作出尽可能接近于诸实验点的曲线,曲线应光滑均匀,细而清,曲线不必强求通过所有各点,但各点在曲线两旁之分布,在数量上应近似于相等,代表点和曲线间的距离表示了测量的误差,曲线与代表点之间的距离应尽可能小,并且曲线两侧各代表点与曲线间距离之和亦应近于相等。

(5) 写图名

写上清楚而完备的图名以及坐标轴的比例尺。图上除图名、曲线、坐标轴及读数之外,一般不再写其他的字及作其他的辅助线,以免主要部分反而不清楚。数据亦不要写在图上,但在报告上应有相应的完整的数据。

3. 方程式法

当一组实验数据用列表法或图形法表示后,进一步常需用数字方程式表示出来。因为经验公式不仅形式紧凑,也便于求微分、积分或插值。经验方程式是客观规律的一种近似描写,它是理论探讨的线索和根据。

对于一组实验数据,一般没有一个简单方法可以直接获得一个理想经验公式。通常是先将一组实验数据画图,根据经验和解析几何原理,或者参考有关文献,确定公式的形式。公式中最直观的为直线形式,因此,凡在许可情况下,应尽可能使所得函数为一直线式。对指数方程 $y = be^{ax}$ 或 $y = bx^a$ 可取对数便成 $\ln y = ax + \ln b$ 或 $\ln y = a \ln x + \ln b$, 这样,若以 $\ln y$ 对 x 或 $\ln y$ 对 $\ln x$ 作图,均可得直线而求出 a 和 b 来。

上面只是简单地提到怎样由作图求经验方程,除此之外还有其他几种方法,在这里就不叙述了。

1.3 用计算机处理实验数据和表达实验结果

随着科学技术的进步,特别是近年来信息科学技术的发展,使得信息技术在物理化学实验中得到越来越广泛的应用。在物理化学实验中,使用的智能化、数字化仪器设备越来越多,获得数据的方式发生了很大的变化,处理实验数据与表达实验结果的方法也相应发生了变化。在处理实验数据和表达实验结果时,计算机的使用越来越普遍。在物理化学实验课程中,特别是撰写实验报告时,经常需要用表格列出实验数据和实验结果,根据数据作出相应的图形、作直线求斜率和截距、绘制曲线求各点切线的斜率,等等。

计算机软件种类多,并且不断升级,发展很快。在实验中和撰写实验报告时,可以利用的软件也比较多。下面通过例子介绍两种常用的工具软件(Excel 2003 和 Origin 7.0)在基础物理化学实验数据处理与结果表达中的应用。

1.3.1 用 Excel 列表处理数据并作图

在液体饱和蒸气压测定实验中,直接测量了 8 个温度及对应的真空度。数据处理时,要计算蒸气压, $1/T$, $\ln p$, 作 $\ln p - 1/T$ 图,拟合直线求斜率,计算平均摩尔汽化焓。用 Excel 处理数据及作图步骤如下:

(1) 启动 Excel,将大气压、8 个温度及对应的真空度数据填入表格的 A, B, C 列中,在