

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

物理化学实验

(第二版)

郑新生 王辉宪 王嘉讯 主编



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

物理化学实验

(第二版)

郑新生 王辉宪 王嘉讯 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书依据高等农林院校物理化学实验教学特点,系统介绍了物理化学实验的基本原理和测试方法,着眼于学生的基本理论和基本操作训练,致力于提高学生的综合分析和解决实际问题的能力。全书分为绪论、基本测量原理及技术、实验和附录。实验部分包括二十八个实验,既有传统经典的物理化学实验,又有反映物理化学实验进展的综合性实验。实验内容包含了化学热力学、化学动力学、电化学和表面与胶体化学。

本书可作为高等农林院校相关专业本科物理化学实验课程教材,也可作为生物、医学和材料化学等专业物理化学实验课程教材,同时可供相关科研技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 / 郑新生, 王辉宪, 王嘉讯主编. —2 版. —北京: 科学出版社, 2017.4

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

ISBN 978-7-03-052494-2

I. ①物… II. ①郑… ②王… ③王… 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(2017)第059840号

责任编辑: 赵晓霞 / 责任校对: 何艳萍
责任印制: 赵 博 / 封面设计: 迷底书装

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>

三河市博文印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006年3月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2017年4月第 二 版 印张: 11 1/2

2017年4月第十四次印刷 字数: 238 000

定价: 29.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《物理化学实验》编写委员会

主 编 郑新生 王辉宪 王嘉讯

副主编 曹菲菲 叶建锋 程志强 唐树戈

编 委 (按姓名汉语拼音排序)

卜平宇 丁 聪 姜晖霞 李子龙 刘祥华

任国兰 夏 泉 杨子欣 张 耕 张 莹

张东方 张瑾华

主 审 尹业平

第二版前言

根据农林院校特点、物理化学教学内容和学时安排编写的《物理化学实验》自 2006 年出版以来,被国内多所院校选用,受到广泛好评。该书出版发行十多年来,物理化学实验内容及测试方法有了较大的更新和提高,为了更好地适应当前物理化学实验教学的需求和发展,对该书进行了修订。这次修订保持了 2006 年版的农林院校特色和教材编写的基本框架,适当反映了华中农业大学十多年来物理化学实验教学的经验和研究成果,注重实验设备的更新,着眼于学生的基本训练和综合分析问题能力的提高。

在实验内容方面增加了利用 CHI 系列电化学工作站进行循环伏安法实验,使用 JC2000C2B 接触角测量仪测定液体在固体表面的接触角实验,以及采用 F-Sorb 2400 比表面积及孔径分析测试仪进行 BET 法测定固体的比表面积实验,缩短了基础物理化学实验与大学生创新研究的距离,拓宽了学生的知识面,提高了学生实验技能和创新能力。同时将 CdS 光催化剂的制备及催化活性研究改写为纳米 TiO_2 光催化降解有机染料的研究,利用 TiO_2 替代有毒的 CdS、把光催化降解有机污染物的机理引入物理化学实验内容,提高大学生节约能量和环境保护的意识。由于实验设备的更新和测量技术的提高,物理化学实验中的一些温度测量(如贝克曼温度计)、压力测量(如 U 形压差计)等仪器均被数字设备所取代,因此在本次修订中进行相应的修改。另外,对部分实验(如燃烧热的测定、旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数、电动势的测定和应用等)的实验步骤、仪器的使用方法和注意事项、思考题和参考资料等内容进行了一些修改、补充和完善。

全书的修订工作由华中农业大学理学院物理化学教研组完成。参加本书修订工作的有郑新生(第一章,实验二十一)、王嘉讯(第二章,实验十八和实验二十)、曹菲菲(实验二和实验三)、张东方(实验九和实验二十四)、杨子欣(实验八)、叶建锋(实验十三)、张瑾华(实验十七和实验二十八)、张耕(实验一和实验四)、李子龙(实验十五)、张莹(实验十六和实验十九)、丁聪(实验六),任国兰参加了相关资料的收集工作。全书最后由郑新生、王嘉讯定稿,尹业平审阅。

本次修订引用了国内外物理化学实验教材提供的经验、材料和相关研究成果,在此谨向这些成果的贡献者表示感谢。向科学出版社对本书的出版支持致以诚挚的感谢。

由于编者水平所限,书中难免有疏漏和不足之处,欢迎读者批评指正。

编者

2016 年 12 月

第一版前言

本书是“21世纪中国高等学校农林类专业数理化基础课程的创新与实践”课题的成果之一。2005年6月,华中农业大学、湖南农业大学和沈阳农业大学三校交流和共同总结了各校的物理化学教学实践改革经验,为适应新时期教学改革发展的要求,结合农业院校专业特点和农业院校物理化学教学内容、教学方法和学时安排,编写了这本《物理化学实验》。

本书包括绪论、基本测量原理及技术、实验和附录四个方面内容。绪论介绍了物理化学实验的数据处理及表达方法、误差问题及实验室的安全防护,这是一个化学工作者必须首先具备的基本知识。基本测量原理及技术部分介绍了温度、光学、电化学测量和现代热分析技术及相应的常用仪器的构造、原理和使用方法,大部分仪器是国内外市场上供应的最新型号的仪器,供学生选作不同实验时参考。实验包括:化学热力学、化学动力学、电化学、表面与胶体化学和提高及综合性实验共25个,可供不同学校或不同专业的学生选用。从实验一到实验十九,是部分物理化学实验的经典内容,要求学生独立操作完成、弄清实验的基本原理、掌握物理化学实验的基本操作技能。从实验二十到实验二十五是提高及综合性实验部分,在此部分实验中,选取了一些涉及知识面较广、操作难度较大或使用仪器设备先进的内容,有的是科学最新发展的新实验,如纳米材料的制备与表征。这类实验是要求学生在完成基本实验的基础上选做的内容,可提高学生的知识面、培养学生的综合能力。每个实验的编写除了目的要求、实验原理、操作步骤和数据处理外,还写入讨论和思考题部分,以启发学生思考,培养其思维方法和能力。

参加本书编写的有华中农业大学尹业平、王嘉讯、张瑾华(第一章,第三章的实验八至十、实验十六、实验十九、实验二十三至二十五),湖南农业大学王辉宪、刘祥华、姜晖霞(第二章四、五,第三章的实验二、实验四至六、实验十二至十五、实验十七、实验二十、实验二十一)和沈阳农业大学唐树戈、夏泉、卜平宇(第二章一至三,第三章的实验一、实验三、实验七、实验十一、实验十八、实验二十二,附录),最后由尹业平、王辉宪统稿和定稿。华中农业大学化学系董元彦教授、郑新生教授对本书的策划和编写给予了热情指导和大力帮助,董元彦教授对初稿进行了细致的审阅,在此表示诚挚的谢意!

由于水平有限,书中的缺点和错误在所难免,敬请读者指正。

编者

2005年12月

目 录

第二版前言

第一版前言

第一章 绪论	1
一、物理化学实验的目的和要求	1
二、实验的误差及数据处理	3
三、数据的表达方法	7
四、物理化学实验室安全防护常识	14
参考文献	16
第二章 基本测量原理及技术	17
一、温度的测量与控制	17
二、气体压力及流量的测量	22
三、光学性质的测量	24
四、电化学测量技术	28
五、热分析实验技术	39
参考文献	51
第三章 实验	53
I 化学热力学	53
实验一 燃烧热的测定	53
实验二 凝固点降低法测定摩尔质量	58
实验三 饱和蒸气压的测定	62
实验四 异丙醇-环己烷双液系相图的绘制	66
实验五 差热分析	70
II 化学动力学	74
实验六 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	74
实验七 过氧化氢分解反应速率常数的测定	79
实验八 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	84
实验九 丙酮碘化反应速率常数的测定	87
实验十 BZ 振荡反应	91
III 电化学	93
实验十一 离子迁移数的测定	93
实验十二 电导法测定弱电解质的电离平衡常数	96

实验十三 电动势的测定和应用	99
实验十四 离子选择性电极的测试和应用	104
实验十五 循环伏安法	107
IV 表面与胶体化学	110
实验十六 表面张力的测定	110
实验十七 黏度法测定高聚物的相对分子质量	117
实验十八 溶胶的制备及电动电势的测定	122
实验十九 表面活性剂临界胶束浓度的测定	125
实验二十 固体在溶液中的吸附	128
实验二十一 液体在固体表面接触角的测定	131
V 提高及综合性实验	135
实验二十二 气相色谱法测定无限稀溶液的活度系数	135
实验二十三 纳米材料的制备及表征	139
实验二十四 纳米 TiO ₂ 光催化降解有机染料的研究	142
实验二十五 热重分析法研究分解动力学	146
实验二十六 三组分液-液体系相图	149
实验二十七 镍在硫酸溶液中的钝化行为	153
实验二十八 BET 法测定固体的比表面积	158
附录	163
附录一 国际单位制和基本常数	163
附录二 常用物理化学数据表	164

第一章 绪 论

物理化学是以物理学理论和实验技术为基础，以数学计算为工具，从物理现象和化学现象的联系入手，研究化学变化规律的科学。学习物理化学要求学生具有较好的数理化综合基础。物理化学实验是物理化学课程教学的一个重要组成部分，是继无机化学实验、有机化学实验和分析化学实验之后的一门重要的化学基础实验课，它综合了化学领域中各分支所需的基本实验工具和研究方法，其中的研究方法和实验技能是化学工作者必须具备的基本功。物理化学实验常采用许多仪器或若干仪器组合成一个实验体系测量某一物理化学性质，直接测量的数据往往需要利用数学的方法加以综合运算和整理才能得到所需要的结果，因此物理化学实验有利于培养学生综合实验能力和科学研究能力。随着实验技术的不断更新和发展，物理化学的研究渗透到自然科学的各个领域，派生出许多与物理化学相关的交叉学科，物理化学实验在现代各门自然科学研究中得到广泛应用。

一、物理化学实验的目的和要求

在其他几门化学实验课学习之后，物理化学实验以其自身的特点，通过更加严格的定量的经典实验，重演人们研究物质的物理性质和化学反应规律、发现真理的过程，使学生初步了解物理化学的研究方法，巩固和加深理解物理化学基础理论和基本概念，掌握基本的实验技术和实验仪器的使用，学会重要的物理化学性质的测定，熟悉实验现象的观察和记录，数据的处理，实验结果的分析、归纳和表述等，培养学生理论联系实际、严谨认真、实事求是的科学态度和学风。开设的具有研究性质的综合性和设计性实验，不仅包括实验技能和方法，还涉及文献的查阅，实验方案的设计，仪器的组合，实验条件的选择，对结果的分析 and 问题的讨论，培养学生综合能力和创新思维能力。物理化学实验不应仅限于化学范围，更应重在弄清基本原理，学习研究方法，举一反三，用于实际各相关领域中。

在进行物理化学实验时，为做好每一次实验，提高物理化学实验教学效果，应做到以下几点：

(1) 实验前必须预习。预习的目的就是要对整个实验内容和方法做到心中有数。根据物理化学实验的特点，实验课往往采取循环方式安排，许多实验在课堂讲授有关内容之前就要进行，预习在物理化学实验中显得尤为重要。做好充分的预习，理解了实验原理，看懂实验方法，才能在实验操作过程中发挥主观能动性，不犯或少犯错误，避免事故发生。预习时认真仔细阅读实验教材和教科书中的有关内容，明确实验目的

和要求,弄清实验所依据的基本原理和方法,明确实验要测定的数据和操作步骤,了解仪器的构造、工作原理及使用方法。在此基础上写出实验预习报告(写在一个专门的预习报告本上)。预习报告要求扼要写出实验的目的、内容和原理,实验所使用的仪器和试剂,主要的实验步骤及注意事项,画出实验时所要记录数据的表格等。预习时,若有没看懂的问题也应记在预习本中,以便实验时请教指导教师。有些问题只有通过实验动手操作,观察实验现象,有了一定的感性认识后才能较好地理解和掌握。而设计性实验需要在实验前查阅大量的文献,设计拟定出实验方案,经指导教师检查同意后才能开始实验。

(2)实验操作要严格遵守实验室各项规章制度,严格执行操作规程。进实验室开始操作前首先核对仪器和药品等实验器材是否齐全。对不熟悉的仪器和设备,不能随意摆弄和扭动其旋钮开关,应仔细阅读说明书,在教师的指导下学会使用后才能独立动手操作,否则容易出现操作失误,损坏仪器现象。在实验室操作过程中严格控制好实验条件,仔细观察和分析实验现象,善于发现和处理好出现的各种问题,做到手脑并用。记录实验数据要实事求是,不能主观挑选和随意涂改。由于操作不慎或记录笔误而造成的错误数据,在其上画一道线,在一旁写上正确的数据。实验的原始数据要用钢笔或圆珠笔直接记录在预习报告本已画好的表格里,不要用铅笔,不要先写在碎纸片上再转抄在笔记本上。数据要注明名称和单位,记下测定这些数据的条件,如室温、大气压等。记录的数据交给指导教师检查,不符合要求者要安排时间重做实验。实验结束后清理实验台,洗净器皿,保持仪器设施整齐洁净,经指导教师同意才能离开实验室。

(3)做完实验需要写实验报告。实验报告是对实验工作的整理和总结,向教师汇报实验内容、过程、结果及对结果的分析等。实验报告的写作是物理化学实验教学的一个重要环节,它能使学生在数据处理、作图、误差分析、逻辑思维等方面得到训练,能使学生更好地理解 and 掌握实验的内容和方法,是培养和提高学生写作能力的实践过程,为今后写毕业论文和科研论文打下良好的基础。

实验报告的写法与研究论文有些相似,一般包括实验目的、原理、仪器和试剂、实验方法、原始数据、数据处理及结果讨论。一般实验教材上都列出了这些项目,特别是原理和实验操作部分,在弄懂、吸收和消化的基础上,用自己的语言表达,而不是简单抄书,有时要画出实验装置图。实验数据尽可能采用表格形式表示。作图必须用坐标图纸,并标明坐标及图名,绘制曲线要用曲线板,也可用计算机处理数据。数据处理和作图按“实验数据处理方法”一节中的规定进行。还要写出处理数据使用的计算公式,注明公式中的常数值,注意各数值的单位。物理化学实验往往是分小组完成的,但实验报告必须每人一份,独立完成,同一小组的测量数据相同,但数据处理的结果和讨论不应一样。实验报告虽然有一般的格式,但每个人都要有自己的写作风格。哪些方面详细,哪些方面简略,根据不同的实验内容,不同的人看问题的角度不同而有所不同。总体要求为:字迹清楚、文笔流畅、条理分明、逻辑严谨。

二、实验的误差及数据处理

1. 误差的种类

在实际测量中,由于各种因素的影响,测量结果与真实值之间存在着一个差值,称为测量误差。根据误差的性质,可把测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差三类。

(1)系统误差。它是由一定的原因引起的,使测量结果恒偏大或偏小,其数值基本不变或按一定规律变化。它主要来源于仪器结构上的某些缺点、试剂中存在杂质、实验者感官上的分辨力和某些固有习惯的局限、实验方法的缺陷或近似公式的引用等。

(2)偶然误差。在同一条件下多次重复测定某一物理量,每次测量结果都有一些差异,产生这种差异没有一定的原因,它们围绕着某一数值上下无规则变动,其符号时正时负,其绝对值时大时小,这种误差称为偶然误差。

(3)过失误差。由于实验者的粗心,在操作或读数上犯下错误而引起的误差,称为过失误差。

只要实验者加强责任感,对工作认真细致,过失误差是完全可以避免的;对于系统误差,可以通过改变实验条件或改进实验方法来设法消除或减小;只有偶然误差的存在是不可避免的,但它服从统计规律,且具有抵偿性,增加测量次数能减少偶然误差。下面简略介绍误差的表示方法和偶然误差的统计规律。

2. 误差表示方法

(1)绝对误差与相对误差。绝对误差是测量值与真值之差;绝对误差与真值的百分比称为相对误差。

$$\text{绝对误差 } d_i = \text{测量值 } x_i - \text{真值 } x \quad (1.1)$$

$$\text{相对误差} = \frac{d_i}{x_i} \times 100\% \quad (1.2)$$

由于 x_i 是未知的,一般用多次测量的算术平均值来代替。

(2)平均误差和标准误差。

$$\text{平均误差 } \bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} \quad (1.3)$$

式中: d_1 、 d_2 、 \cdots 、 d_n 分别为第 1、2、 \cdots 、 n 次测量结果的绝对误差。

$$\text{相对平均误差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.4)$$

式中: \bar{x} 为 n 次测量结果的算术平均值。

标准误差定义为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} \quad (1.5)$$

式中： $n-1$ 称为自由度，是指独立测量的次数减去处理这些测量值所用外加条件的数目。

平均误差的优点是计算简单，但它可能把质量不高的测量掩盖了，因此对测量质量的检验不如标准误差灵敏。

3. 精密度与准确度

准确度指测量结果的正确性，即与真实值偏离的程度。系统误差和偶然误差都小，测量值的准确度就高。精密度是指测量结果的可复性及测得数值的有效数字位数。偶然误差小，测量值的精密度就高。在一组测量值中，尽管精密度很高，但准确度并不一定好，反之，若准确度好，则精密度一定高。换句话说，高的精密度不能保证有高的准确度，但高的准确度必须有高的精密度来保证。

准确度与精密度的区别可用图 1.1 加以说明。有甲、乙、丙三人测定某一物理量，每人重复测量四次，测量值以图中小圆点表示。甲的测量结果精密度高，但平均值与真实值相差大，准确度低。乙的精密度低，因数据分散准确度也不高。只有丙的精密度和准确度都较高。

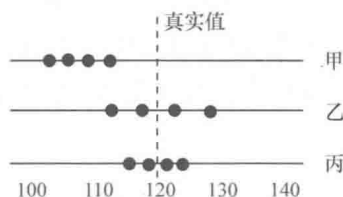


图 1.1 准确度与精密度的关系

4. 偶然误差的统计规律

当在相同条件下对某一个量进行重复多次测量时，由于偶然误差的存在，将会得到不同的观测值。如果用多次重复的数据作图，以横坐标表示偶然误差 δ ，纵坐标表示各偶然误差出现的次数 N ，则可得到如图 1.2 所示的正态分布曲线，其解析式为

$$N = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.6)$$

图 1.2 中每一条曲线表示用同一方法在相同的条件下对同一个量进行多次测量的结果。当测量条件改变后，测量的误差 σ 也就随之改变，这时曲线的形状也就不同。 σ 越大，即测量的精密度越差，曲线越扁平；反之，越陡峭。

从图 1.2 中可以看出：曲线的形状具有对称性，即正负误差出现的概率相等，因此

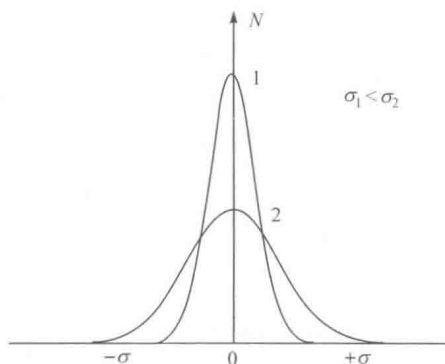


图 1.2 偶然误差正态分布曲线

多次重复测量的算术平均值称为“最佳值”；误差小的数据出现的概率大，极大误差出现的概率小，这意味着大误差的数据一般不会出现。

由概率论可知，一组数据包含偏大于 3σ 的点出现的概率小于 1%，所以从一组相当多的数据中，偏大于 3σ 的数据可以有把握地认为是不合理的，应予以舍弃。但是，对于少数几次观测值，概率论已不适用，而个别失常测量值对算术平均值影响很大，为此，H. M. Goodwin 曾经提出一个简单的判断法，即略去可疑观测值后，计算其余观测值的平均值及平均误差 δ ，然后算出可疑观测值与平均值的偏差 d ，如果 $d > 4\delta$ ，则此可疑值可以舍弃，因为这种观测值存在的概率大约只有千分之一。

5. 有效数字与运算规则

由于间接测量结果需要进行运算，测量数据的记录和运算过程中就要涉及有效数字的位数的确定问题，下面扼要介绍有关规则。

(1) 误差一般只有一位有效数字，至多不超过两位。

(2) 任何一物理量的数据，其有效数字最后一位在位数上应与误差的最后一位划齐，如 1.35 ± 0.01 是正确的，而 1.351 ± 0.01 就不合理。

(3) 有效数字的位数与十进制单位的变化无关，即与小数点的位数无关。为了明确地表明有效数字，一般常用指数表示法，如 1234, 0.1234, 0.012 34 都是 4 位有效数字，但遇到 123 400，其有效数字就不明确了，如果写成 1.234×10^5 就是表示 4 位有效数字，写成 1.2340×10^5 就表示是 5 位有效数字。

(4) 第一位的数字等于或大于 8，则有效数字的位数可以多算一位。

(5) 任何一次直接测量值都要记到仪器刻度的最小估计读数，即记到第一位可疑数字。

(6) 舍弃不必要的数字时，应用“四舍五入”规则。

(7) 在加减运算时，各数值小数点后所取得的位数与其中最少数者相同，如 $0.12 + 12.323 - 1.5683$ 改写为 $0.12 + 12.32 - 1.57$ 。

(8) 在乘除运算中所得的积或商的有效数字，应以各值中有效数字位数最少的值为标准，如 $2.3 \times 0.524 = 1.2$ 和 $532 \div 28.00 = 0.190$ 。

(9) 用对数进行运算时，对数尾部的位数应与各值的有效数字相当或多一位。

6. 间接测量结果的误差计算

在实验研究工作中，我们所需要的往往不是直接测量的结果，而是将直接测量值通过某函数关系加以运算得到最终结果。各个直接测量值的误差都会影响最终结果的误差，在此讨论直接测量的误差与最终误差的关系。

在估计函数的最大误差时，应该考虑到最不利的情况是各直接测量的正负误差不能对消，从而引起误差积累，因此算式中各值直接测量的误差取绝对值。

设函数为 $N = f(x, y, z, \dots)$ ，全微分有

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

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{f(x, y, z, \dots)} \left(\frac{\partial N}{\partial x} dx + \frac{\partial N}{\partial y} dy + \frac{\partial N}{\partial z} dz + \dots \right) \quad (1.7)$$

设各自变量的绝对误差 ($\Delta x, \Delta y, \Delta z, \dots$) 很小, 可代替它们的微分, 并考虑误差积累而取绝对值, 于是, 函数 N (最后结果) 的绝对平均误差 ΔN 和相对平均误差 $\Delta N/N$ 分别为

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

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{f(x, y, z, \dots)} \left(\left| \frac{\partial N}{\partial x} \right| |\Delta x| + \left| \frac{\partial N}{\partial y} \right| |\Delta y| + \left| \frac{\partial N}{\partial z} \right| |\Delta z| + \dots \right) \quad (1.8)$$

例 1 在化学反应动力学中按下式计算二级反应速率常数:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

式中: k 为反应速率常数; a, b 为反应物的初始浓度; x 为经过时间 t 变化了的浓度。

反应速率常数 k 的相对误差计算如下:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta a + \Delta b}{a-b} + \frac{\Delta a + \Delta x}{(a-x)\ln(a-x)} + \frac{\Delta b + \Delta x}{(b-x)\ln(b-x)} + \frac{\Delta a}{a \ln a} + \frac{\Delta b}{b \ln b}$$

在反应初期, 上式右端第一项的分母很小, 时间测量的误差对函数误差起主要作用。随着时间的延长, 时间测量的相对误差逐渐减小, 而由于反应物转化率增加, 右端第三、第四项的误差逐渐增大。由此可见, 上述实验的初期和末期的误差都可能较大。从右端第二项还可看出, 两种物质原始浓度的差值不能太小。

例 2 用毛细管上升法测液体表面张力计算如下:

$$\sigma = \frac{r_1 r_2 (h_2 - h_1) g \rho}{2(r_1 - r_2)}$$

式中: r_1, r_2 分别为两毛细管半径; h_1, h_2 分别为两管液体上升高度; 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? 已知各直接测量值的近似值是: $r_1=0.5\text{mm}$, $r_2=0.2\text{mm}$; $\Delta h = h_2 - h_1 = 45\text{mm}$ 。 ρ 和 g 取自手册, 可以认为不引入误差。

由式(1.8)可得

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \pm \left(\frac{\Delta r_1}{r_1} + \frac{\Delta r_2}{r_2} + \frac{\Delta r_1 + \Delta r_2}{r_1 - r_2} + \frac{\Delta h}{h_2 - h_1} \right) = \pm 0.001$$

按等传播原则(把各直接测量值对函数所传播的误差看成相等)得

$$\frac{\Delta r_1}{r_1} = \frac{\Delta r_2}{r_2} = \frac{\Delta r_1 + \Delta r_2}{r_1 - r_2} = \frac{\Delta h}{h_2 - h_1} = 0.00025$$

因此,各测定值的绝对误差为

$$\Delta r_1 = \pm 0.000\ 25 \times 0.5 = 0.000\ 125(\text{mm})$$

$$\Delta r_2 = \pm 0.000\ 25 \times 0.2 = 0.000\ 05(\text{mm})$$

$$\Delta h = \pm 0.000\ 25 \times 45 = 0.01(\text{mm})$$

三、数据的表达方法

从实验中得到的大量数据需要清楚地表达出来,表示的方法有以下三种。

(一)列表

列表就是用表格将实验数据中量与量之间的对应关系整齐地、有规律地表示出来,便于处理和运算,见表 1.1。

表 1.1 乙酸乙酯皂化反应体系电导随时间的变化(25℃)

序号	时间 t/s	电导 G_t/mS	$(G_0 - G_t)^*/\text{mS}$	$\frac{G_0 - G_t}{t} \times 10^3 / (\text{mS} \cdot \text{s}^{-1})$
1	180	0.4208	0.1172	0.6511
2	240	0.4037	0.1343	0.5596
3	300	0.3894	0.1486	0.4953
4	360	0.3774	0.1606	0.4461
5	420	0.3670	0.1700	0.4671
6	540	0.3501	0.1879	0.3480
7	660	0.3365	0.2015	0.3053
8	780	0.3244	0.2136	0.2738

* G_0 为反应前体系的电导测定值,为 0.5380mS。

列表时应注意以下几点。

- (1) 每个表都应有一完整而又简明的名称。
- (2) 在表格的每一行或每一列的第一栏,要详细地写出名称、单位。
- (3) 自变量的选择可以是时间、温度、浓度等变量,最好选择能使其数值依次等量地递增。
- (4) 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。
- (5) 在每一行中数字排列整齐,位数和小数点对齐。
- (6) 原始数据可与处理的结果并列在一张表中,而把处理方法和运算公式在表下注明。实验条件和环境条件应在表中或表外注明,如室温、大气压、测定日期、时间等。

(二)作图

用作图的方法表示实验数据，能形象地显示数据的特点或函数的变化规律，如极大、极小、转折点等。从图中易于找出所需数据，同时便于数据的分析、比较和进一步求得函数的数学表达式。下面简略介绍作图的一般步骤和规则。

1. 坐标纸和比例尺的选择

最常用的是直角坐标纸，有时也用半对数坐标纸、对数坐标纸、三角坐标纸和极坐标纸等。

在用直角坐标纸时，横轴表示自变量，纵轴表示因变量。横轴与纵轴的读数不一定从零开始，视具体情况而定。坐标轴比例尺的选择极为重要，若比例尺改变，曲线形状将随之而变，有时可使曲线的极值点或折点的部位不明显。选择比例尺时注意以下几点。

(1)要能表示出全部有效数字，以使从作图法求得的物理量的精确度与测量的精确度相适应。

(2)便于读数和计算，如用坐标轴 1cm 表示 1、2 或 5 都是合理的，而不宜表示 3、7、9。

(3)在上述条件下，考虑充分利用图纸的面积，使全图布局匀称合理。

(4)若作的图线是直线或近似直线，则比例尺的选择应使其斜率接近于 1。

2. 画坐标轴

选定比例尺后，画上坐标轴，在轴旁注明该轴变量的名称及单位，在纵轴的左面和横轴的下面每隔一定距离写出该处变量应有的值，以便作图及读数，但不要将实验值写在轴旁或代表点旁。

3. 作代表点

把实验测得的数据各点绘于图上，数据点可用符号如 \otimes 、 \bullet 、 \odot 、 \circ 、 \triangle 等表示，其面积的大小应代表测量的精确度。在一张图纸上如有数组不相同的测量值时，各组测量值的代表点应用不同的符号表示加以区别，并在图上注明。

4. 连曲线

作出各代表点后，用曲线板或曲线尺画出尽可能接近于各实验点的曲线。曲线应光滑均匀、细而清晰。曲线不必通过所有点，但应使各点在曲线两旁分布均匀。对于偏离曲线很远的点，可以酌情舍弃或重新考虑。作图也可以使用计算机。

5. 标注图名

作好曲线，还应在图上注明图名及坐标轴的比例尺，并注明作图所依据的条件

(如温度、压力), 但图上不应有过多其他的文字和辅助线, 以免图的主要部分反而不清楚。

下面介绍确定坐标比例尺的方法, 并以某物质 B 在溶液中的摩尔分数 x_B 与溶液蒸气压 p 的实验数据(表 1.2)作 $p-x_B$ 曲线为例, 说明作图方法。

表 1.2 物质 B 的摩尔分数与溶液蒸气压的关系 (25°C)

甲醇的摩尔分数 x_B	0.02	0.20	0.30	0.58	0.78	1.00
蒸气压 p/kPa	17.16	18.32	19.29	20.64	21.60	23.00

用作图法处理实验数据, 所得结果的误差来源于测量误差和作图引起的误差。一般要求作图的误差尽量减小到实验数据误差的 $1/3$ 。坐标纸每小格有 0.2 格的误差, 测量误差 x_B 可以认为是 0.01 (一般认为是末位数字的正负一个单位), 若 x_B 的比例尺 (每格代表 x_B 的量) 用 γ_{x_B} 表示, 则 $\gamma_{x_B} \times 0.2 \leq \frac{x_B}{3}$, 得 $\gamma_{x_B} \leq \frac{0.01}{0.2 \times 3} = 0.017$ 。 γ_{x_B} 可设为 0.02/格或 0.01/格。所以, 一般确定坐标比例尺的最简单方法是把每小格当作 x_B 的有效数字末位的一个或两个单位。若取 $\gamma_{x_B} = 0.02/\text{格}$, 作图带来的误差为 0.004, 是 Δx_B 的 $\frac{1}{2.5}$, 偏大, 作图只用 50 格的坐标, 图偏小。当取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 时, 则作图误差为 0.002, 是 Δx_B 的 $\frac{1}{5}$, 因此取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$, 作图的误差可以忽略, 绘出的图也不会太小。

本例确定 x_B 的比例尺 γ_{x_B} 为 0.01/格, x_B 的变化范围为 0.02~1.00, 起点为 0, 横坐标用了 100 小格, 纵坐标也应取 100 小格左右, 因 p 的变化范围 $(23.00-17.16)\text{kPa}=5.84\text{kPa}$, $\gamma_p = \frac{5.84\text{kPa}}{100\text{格}} = 0.0584\text{kPa}/\text{格}$ 。所以取纵坐标比例是 0.05kPa/格为宜, 这样纵坐标长度为 110 小格, 起点可定为 17.00kPa, 按照上述规则作 $p-x_B$ 曲线, 见图 1.3。

作图法处理数据时, 通常需要作切线求微分, 下面介绍两种作切线的方法。

(1) 镜像法。用一块平面镜垂直地放在图纸上, 如图 1.4 所示, 并使镜的边缘与图线相交于欲作切线的切点, 以该点为轴旋转平面镜, 使图上的曲线与其在镜中的像连成平滑的曲线而不是形成折线。然后沿镜面边缘作一条直线, 此直线可以认为是曲线在该点上的法线。再将此镜面与另一半段曲线照映, 同上法画出该点的法线, 如所作的两条法线不能互相重叠, 可

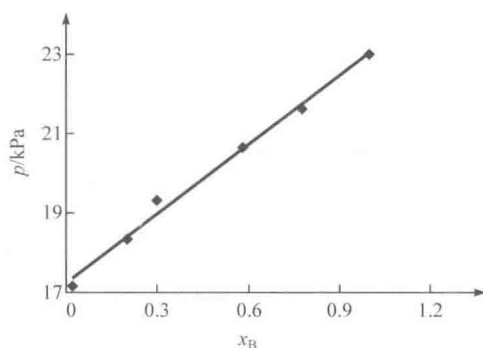


图 1.3 物质 B 的摩尔分数浓度与蒸气压的关系 (25°C)