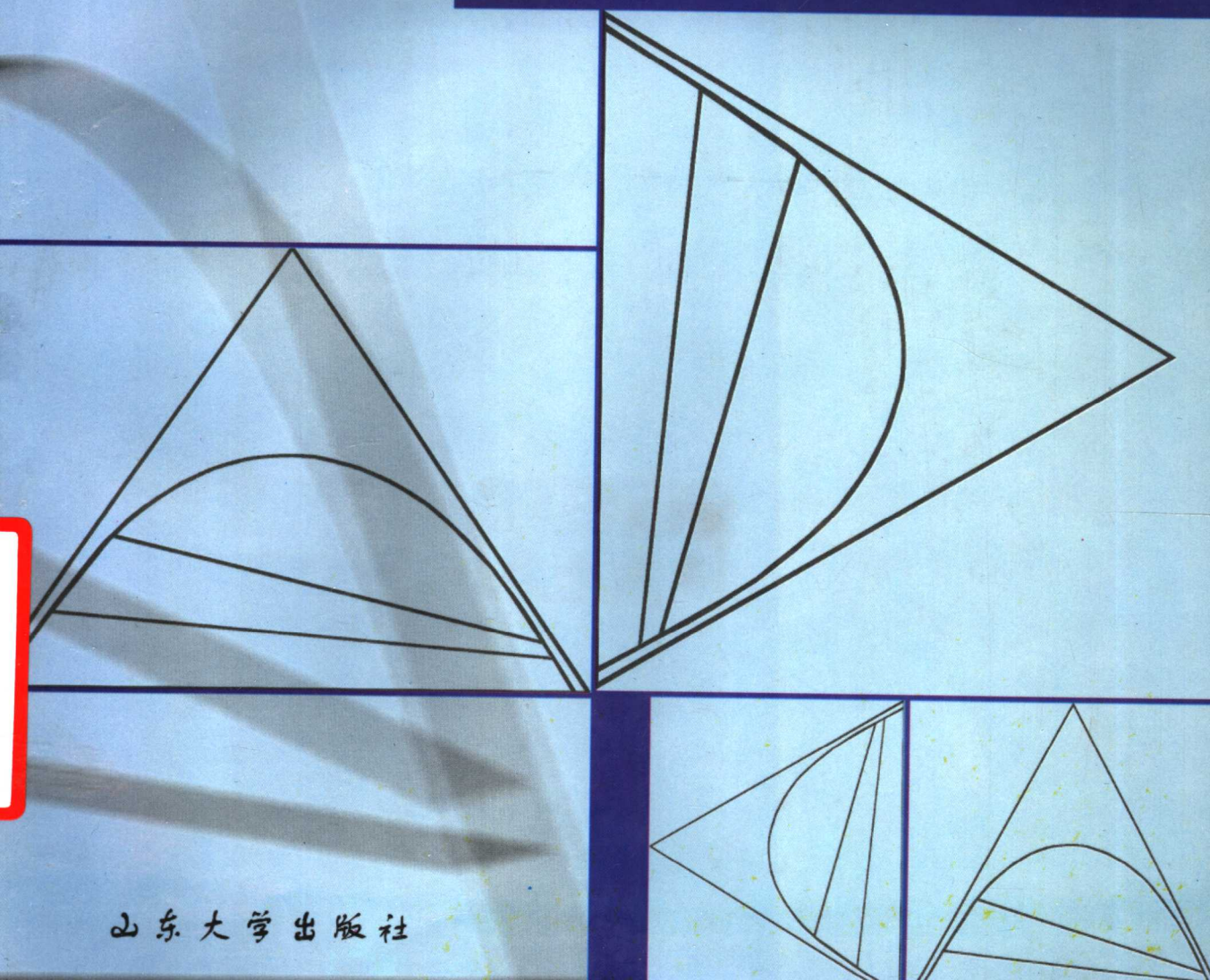


物理化学实验

山东大学等校合编



山东大学出版社

物 理 化 学 实 验

山 东 大 学	青 岛 海 洋 大 学	山 东 师 范 大 学
曲 阜 师 范 大 学	山 东 工 业 大 学	山 东 建 材 学 院
山 东 教 育 学 院	聊 城 师 范 学 院	山 东 矿 业 学 院

山 东 大 学 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/顾月姝主编. —3版. —济南:山东大学出版社,1999.7

ISBN 7-5607-0159-0

I. 物… II. 顾… III. 物理化学-实验 IV. 064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 30916 号

山东大学出版社出版发行

(山东省济南市山大南路 27 号 邮政编码:250100)

山东省新华书店经销

山东实验中学印刷厂印刷

787×1092 毫米 1/16 15 875 印张 364 千字

1999 年 7 月第 3 版 1999 年 9 月第 4 次印刷

印数:21001-24000 册

定价:15.80 元

《物理化学实验》编委会

主 编 顾月姝

副主编 (以姓氏笔画为序)

孙海涛 陈鲁生 杜 敏 尚玉霞 姚明明

编 委 (以姓氏笔画为序)

王亚娟 王雪琳 王学之 毛宏志 田爱民

孙海涛 祁学勇 李 英 刘福祥 张人杰

张洪林 宋淑娥 陈鲁生 杜 敏 孟凡玲

尚玉霞 苑世领 周 武 周爱秋 姚明明

顾月姝 谢式南 魏西莲

第三版前言

本书于 1988 年出版发行, 1993 年第二版总结各使用院校的经验, 吸收各院校师生的建设性意见, 并根据当时各院校的设备情况和教学计划的要求, 进行了全面修订。目前, 各高校对基础实验课更加重视, 教学大纲经过了调整, 仪器设备条件得到不同程度的改善, 对教学效果的要求更高。鉴于此种情况, 此次再版对本书进行了修订。

本次修订的指导思想是在保持原书特色的基础上, 尽可能反映几年来各高校物理化学实验教学改革的经验 and 成果, 增加新仪器和新方法的介绍, 避免内容简单重复, 删除不必要的具体细节, 使全书更简洁实用。本书增加了“基础知识与技术”部分, 系统介绍温度的测量与控制等基本物理化学实验方法和技术, 方便各校进行知识讲座, 有利于学生全面了解有关实验技术, 扩大知识面。删去原书中的附录一至四, 将附录五实验室安全移至绪论, 附录中只保留国际单位制和基本常数数据表, 对全部数据表作了确证和补充, 并注明出处, 以便查阅使用。实验总个数仍保持 31 个, 在化学动力学实验部分增加“计算机模拟基元反应”, 删去“过氧化氢催化分解”, 全部实验内容本着简洁、清楚、实用的原则进行增减。另外鉴于目前微机软件的进步, 删除原书中所有用 BASIC 语言编写的计算机程序。

本书修订工作由山东大学、青岛海洋大学、山东师范大学、曲阜师范大学、山东工业大学、山东教育学院、山东建材学院、聊城师范学院和山东矿业学院等九所院校共同完成。在修订过程中编者虽作了很大努力, 但限于水平, 难免有错误和疏漏之处, 敬请读者批评指正。历年来本书受到各使用院校师生的欢迎和关怀, 并对本书提出不少希望和宝贵意见, 借此机会向他们表示衷心的感谢。

编 者

一九九九年六月

第二版前言

本书于1988年初版以来,受到各使用院校师生的欢迎和关怀。历年来他们对本书提出不少希望和宝贵意见,借此机会向他们表示衷心的感谢。

这次再版,是在总结几年来使用该书的经验、吸收了各院校师生建设性意见的基础上,根据当前各院校的设备状况和教学计划的要求,对原书进行了全面的修订。新书既保留了原有的特色,又在内容的广度和深度上作了充实,使它更适合于当前各院校物理化学实验教学的需要。

这次修订,共选入31个实验。在化学动力学实验部分增加了“过氧化氢催化分解”,在结构化学部分,删去了“苯及其衍生物的紫外吸收光谱”,增加了“晶体结构分析-X衍射粉末法”实验。在附录部分,对测量技术和常用仪器作了必要的补充和调整。为了便于读者查阅使用,对附录七“常用的物理化学数据”,除了增补了一些必要的数据表外,对每个数据表都列出数据出处和原始文献。参加本书修订再版工作的院校由原来五所扩大为七所,他们是:山东大学,青岛海洋大学,山东师范大学,曲阜师范大学,山东工业大学,山东教育学院,山东建筑材料学院。参加本书编写的有:顾月姝、林元、舒延凌、牛林、赵世勇、李红彬(山东大学);谢式南、季荣、张力军(青岛海洋大学),陈鲁生、刘红景、周武(山东师范大学);孙海涛、郁章玉、秦梅、刘永军、景志红、张洪林(曲阜师范大学);李彩珍、孟杰(山东工业大学);王雪琳、从修杰(山东建材学院);王亚娟、祁学勇(山东教育学院)。

尽管在这次再版修订中,做了较大的努力,但是由于我们水平有限,加之时间仓促,缺点和错误在所难免,敬请读者批评指正。

编 者
一九九三年六月

[注]各校参加编写的内容如下:

山东大学:绪论、实验四、十四、十九、二十二、二十八、二十九,附录五、六、七;青岛海洋大学:实验二、七、十一、十二、二十六,附录一;山东师范大学:实验八、十六、十六、三十、三十一,附录三;曲阜师范大学:实验十、十八、二十一、二十三、二十四、二十五,附录四;山东工业大学:实验五、九、二十,附录二;山东建材学院:实验三、十三、十五;山东教育学院:实验一、六、二十六。

初 版 前 言

本书由山东大学、青岛海洋大学、山东师范大学、曲阜师范大学、山东工业大学五所学通力合作,根据各校多年物理化学实验的教学实践,并吸收国内外的兄弟院校同类教材的优点而编写的。本书可作为综合性大学、高等师范院校和工科院校化学系或化工系学生的物理化学实验课教材,亦可供其它大专院校及从事物理化学实验的人员参考。

全书由绪论、实验和附录三部分组成。绪论包括物化实验的目的和要求、误差与数据处理。实验部分共编入 30 个实验,分属化学热力学、化学动力学、表面现象和胶体化学、结构化学五个方面。附录部分介绍实验技术和常用仪器、实验室安全、国际单位制和常用的物理化学数据。

编写时,考虑到各类学校对实验内容的不同要求和仪器设备现状,所以在一个实验中往往同时介绍几种不同的实验方法、实验体系和仪器装置。这样不仅使任课教师有更多的选择余地,也有利于扩大学生的知识面,为了培养学生应用计算机处理实验数据的能力,在部分实验中设计了计算机(APPIE II)程序。同时注意到在书中采用 SI 单位制。并根据习惯使用了一些倍数和分数单位,例如浓度用 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,密度用 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$,质量用 g 等。同时为了方便起见,还使用了某些与 SI 单位制暂时并用的单位,例如压力用 mmHg,液体体积用 mL 等。

参加本书编写的有:舒延凌、顾月姝、林元、袁云龙(山东大学);李鸿瑞、谢式南、崔巍、谈岳华、张丽君(青岛海洋大学);陈鲁生、刘红景(山东师范大学);刘西德、张玉华、王洪恩、赵景胜、张洪林(曲阜师范大学);李彩珍、孟杰(山东工业大学)。最后由山东大学负责统稿。

由于我们水平所限,书中存在的缺点和错误在所难免,真诚希望读者们批评指正,以便再版时修改。

编 者
一九八八年十月

目 录

I 绪论	1
一、物理化学实验目的、要求和注意事项	1
二、物理化学实验中的误差及数据的表达	2
三、物理化学实验室安全知识	11
II 基础知识与技术	17
第一章 温度的测量与控制	17
第二章 气体压力及流量的测量	29
第三章 热分析测量技术及仪器	40
第四章 电学测量技术及仪器	48
第五章 光学测量技术及仪器	59
III 实验	72
化学热力学	72
实验一 燃烧热的测定	72
实验二 溶解热的测定	82
实验三 液体饱和蒸气压的测定	87
实验四 完全互溶双液系的平衡相图	91
实验五 二组分金属相图的绘制	95
实验六 差热分析	98
实验七 三组分体系等温相图的绘制	101
实验八 气相色谱法测定无限稀溶液的活度系数	105
实验九 凝固点降低法测分子量	110
实验十 氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	113
实验十一 液相反应平衡常数的测定	117
实验十二 溶液偏摩尔体积的测定	124
电化学	128
实验十三 电导及其应用	128
实验十四 离子迁移数的测定	132
实验十五 原电池电动势的测定及应用	138
实验十六 氯离子选择性电极的测试和应用	144
实验十七 极化曲线的测定	147

化学动力学	151
实验十八 蔗糖的转化.....	151
实验十九 乙酸乙酯皂化反应.....	154
实验二十 丙酮碘化.....	157
实验二十一 复相催化——甲醇分解.....	162
实验二十二 计算机模拟基元反应.....	165
表面现象和胶体化学	170
实验二十三 溶液表面张力的测定.....	170
实验二十四 固液吸附法测定比表面.....	178
实验二十五 溶胶的制备及电泳.....	182
实验二十六 沉降分析.....	187
实验二十七 粘度的测定和应用.....	191
结构化学	197
实验二十八 偶极矩的测定.....	197
实验二十九 磁化率的测定.....	204
实验三十 双原子气态分子 HCl 的红外光谱	208
实验三十一 晶体结构分析——X 衍射粉末法	212
IV 附录	222
附录一 国际单位制和基本常数	222
表 IV-1-1 国际单位制.....	222
表 IV-1-2 一些物理和化学的基本常数(1986 年国际推荐值)	223
表 IV-1-3 单位换算表.....	224
附录二 常用物理化学常数	225
表 IV-2-1 原子量四位数表.....	225
表 IV-2-2 不同温度时水的蒸气压.....	226
表 IV-2-3 有机化合物的蒸气压.....	228
表 IV-2-4 水的密度.....	229
表 IV-2-5 有机化合物的密度.....	229
表 IV-2-6 20℃ 下乙醇水溶液的密度.....	230
表 IV-2-7 乙醇水溶液的混合体积与浓度的关系.....	230
表 IV-2-8 水在不同温度下的折射率、粘度和介电常数	230
表 IV-2-9 25℃ 下某些液体的折射率.....	231
表 IV-2-10 液体的粘度	231
表 IV-2-11 不同温度下水的表面张力	231
表 IV-2-12 几种溶剂的冰点下降常数	231
表 IV-2-13 金属混合物的熔点(℃)	232
表 IV-2-14 无机化合物的脱水温度	232

表 IV-2-15	常压下共沸物的沸点和组成	232
表 IV-2-16	无机化合物的标准溶解热	232
表 IV-2-17	不同温度下 KCl 在水中的溶解热	233
表 IV-2-18	有机化合物的标准摩尔燃烧焓	233
表 IV-2-19	几种化合物的热力学函数	233
表 IV-2-20	18℃~25℃ 下难溶化合物的溶度积	233
表 IV-2-21	18℃ 下水溶液中阴离子的迁移数	234
表 IV-2-22	不同温度下 HCl 水溶液中阳离子的迁移数	234
表 IV-2-23	25℃ 下醋酸在水溶液中的电离度和离解常数	234
表 IV-2-24	KCl 溶液的电导率	235
表 IV-2-25	无限稀释离子的摩尔电导率和温度系数	235
表 IV-2-26	25℃ 下 HCl 水溶液的摩尔电导和电导率与浓度的关系	236
表 IV-2-27	25℃ 下标准电极电位及温度系数	236
表 IV-2-28	均相热反应的速率常数	236
表 IV-2-29	25℃ 下一些强电解质的活度系数	237
表 IV-2-30	高聚物—溶剂体系的 $[\eta]$ —M 关系式	238
表 IV-2-31	几种胶体的 ζ 电位	238
表 IV-2-32	几种化合物的磁化率	238
表 IV-2-33	液体的分子偶极矩 μ , 介电常数 ϵ 与极化度 $P_{\infty}(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	239
表 IV-2-34	镍铬—考铜(分度号 EA-2)热电偶毫伏值与温度换算表	239
表 IV-2-35	铂铑—铂(分度号 LB-3)热电偶毫伏值与温度换算表	240
表 IV-2-36	铂铑—铂(分度号 LL-2)热电偶毫伏值与温度换算表	240
表 IV-2-37	镍铬—镍硅(分度号 EU-2)热电偶毫伏值与温度换算表	241
附录三	参考文献	242

I 绪 论

一、物理化学实验目的、要求和注意事项

(一) 目的

1. 使学生了解物理化学实验的基本实验方法和实验技术,学会通用仪器的操作,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. 加深对物理化学基本原理的理解,给学生提供理论联系实际和理论应用于实践的机会。
4. 培养学生勤奋学习,求真,求实,勤俭节约的优良品德和科学精神。

(二) 要求

1. 作好预习

学生在进实验室之前必须仔细阅读实验书中有关的实验及基础知识,明确本次实验中测定什么量,最终求算什么量,用什么实验方法,使用什么仪器,控制什么实验条件,在此基础上,将实验目的,操作步骤、记录表和实验时注意事项写在预习笔记本上。

进入实验室后不要急于动手做实验,首先要对照卡片查对仪器,看是否完好,发现问题及时向指导教师提出,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. 实验操作及注意事项

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“抓中药”式的操作,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,或请教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笔记本上,记录数据要实事求是,详细准确,且注意整洁清楚,不得任意涂改。尽量采用表格形式。要养成良好的记录习惯。实验完毕后,经指导教师同意后,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指导教师批阅。实验报告的内容包括实验目的、简明原理、实验装置简图(有时可用方块图表示)、简单操作步骤、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,对于多组数据,可列出其中一组数据的算式。作图时必须按本绪论中数据处理部分所要求的去作,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 $\times\times\sim\times\times$ 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，应予以重视。

4. 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，不许在实验室内嘻闹及恶作剧。

(3) 使用水、电、煤气、药品试剂等都应本着节约原则。

(4) 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。

(5) 随时注意室内整洁卫生，火柴杆、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。

(6) 实验时要集中注意力，认真操作，仔细观察，积极思考，实验数据要及时如实详细地记在预习报告本上，不得涂改和伪造，如有记错可在原数据上划一杠，再在旁边记下正确值。

(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。

实验室规则是人们长期从事化学实验工作的总结，它是保持良好环境和工作秩序，防止意外事故，做好实验的重要前提，也是培养学生优良素质的重要措施。

二、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，使得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

按其性质可分为如下三种：

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，或在条件改变时，按某一确定规律变化的误差，产生的原因有：

(1) 实验方法方面的缺陷。例如使用了近似公式。

(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(或粗差)

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、记错所致,只要加强责任心,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。

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(例如对仪器最小分度以内的读数难以读准确等)所致。

误差的表达方法有三种:

1. 平均误差 $\delta = \frac{\sum |d_i|}{n}$ 其中 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 $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}, i = 1, 2, \dots, n$ 。以下同上。

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

3. 偶然误差 $P = 0.675\sigma$

一般常用前面两种。

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。

1. 绝对误差

它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: $\bar{x} \pm \delta$ 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:

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

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

(二) 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

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

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 对标准误差的数值 σ 作图,得一对称曲线(如图 I-1)。统计结果表明测量结果的偏差大于 3σ 的概率不大于

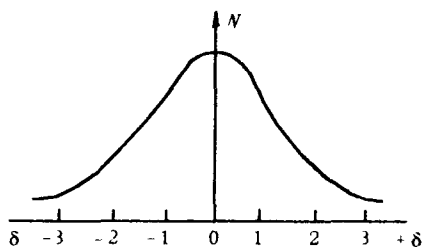


图 I-1 正态分布误差曲线

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，这是指测量达到一百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 次时可用 2σ ，若测量次数再少，应酌情递减。

i	x_i	d_i	d_i^2
1	20.42	0.02	0.0004
2	43	0.03	9
3	40	0.00	0
4	43	0.03	9
5	42	0.02	4
6	43	0.03	9
7	39	-0.01	1
8	30	-0.10	100
9	40	0.00	0
10	43	0.03	9
11	42	0.02	4
12	41	0.01	1
13	39	-0.01	1
14	39	-0.01	1
15	40	0.00	0
	$\bar{x} = 20.40$		$\sum d_i^2 = 0.0152$

例如，相同条件下对某温度测量 15 次，结果如上表。试问第 8 次测量值是否应予剔除。由表中数据计算：

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

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， $\sum d_i^2 = 0.0052$

$$3\sigma = 3 \times \sqrt{\frac{0.0052}{13}} = 3 \times 0.02 = 0.06$$

所剩 14 个点的偏差均不超过 0.06，故不必再剔除。

（三）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。例如测量热计温度变化 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 , 则得到具体的简单函数及其误差的计算公式, 列入下表。

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

例如用莫尔盐标定磁场强度 H , 求 H 的间接测量误差, 已知计算磁场强度的公式为

$$H = \sqrt{\frac{2(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})ghM}{\chi_M W}}$$

其中, χ_M 为物质摩尔磁化率, 由公式 $\chi_M = \frac{9500}{T+1} \times 10^{-6}$ 求得。 g 为重力加速度; h 为样品高度; M 为样品的分子量; W 为样品重; $(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})$ 为样品在磁场中的增重。又知各自变量的测量精度如下:

$$W = (13.51 \pm 0.0004)g^* \quad h = (18.0 \pm 0.05)cm$$

$$T = (301.7 \pm 0.02)K \quad (\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}}) = (0.0868 \pm 0.0008)g^*$$

利用上面表中公式, 可写出摩尔磁化率的相对误差为

$$\frac{\Delta \chi_M}{\chi_M} = \frac{\Delta T}{T+1} \quad (1)$$

将磁场强度公式取对数, 然后微分,

$$\frac{dH}{H} = \frac{1}{2} \left[\frac{d(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})}{\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}}} + \frac{dh}{h} + \frac{d\chi_M}{\chi_M} + \frac{dW}{W} \right] \quad (2)$$

(2)式近似为

* 令普通分析天平的称量误差为 0.0002g, 按误差传递公式, W 是经二次称量获得的值, 所以其称量误差为 0.0004g, $(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})$ 是经四次称量获得的值, 所以称量误差为 0.0008g。

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})}{\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}}} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta \chi_M}{\chi_M} + \frac{\Delta W}{W} \right] \quad (3)$$

将(1) 代入(3)得

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H}{H} &= \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})}{\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}}} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta T}{T+1} + \frac{\Delta W}{W} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{0.0008}{0.0868} + \frac{0.05}{18.0} + \frac{0.02}{302.7} + \frac{0.0004}{13.5100} \right] \\ &= \frac{1}{2} (0.0092 + 0.0028 + 0.00006607 + 0.00002961) \\ &= 0.0060 = 0.6\% \end{aligned}$$

再将已知数据代入公式, 求出 $H = 2688\text{G}$ 。得磁场强度的绝对误差为

$$\Delta H = \pm 0.0060 \times 2688 = 16.128\text{G} = 16\text{G} = 0.0016 \text{ 特斯拉}$$

由上面计算可知, 引起计算磁场强度最大误差的是样品在磁场中增重的称量。

由于多次称重使称重误差累加, 所以本实验应选用较高精度的分析天平。其次是样品高度的测量, 由所给数据可知, 原测量是用的普通米尺, 误差为 0.5mm , 若借助于放大镜, 使误差减至 $\pm 0.2\text{mm}$, 则 $\frac{\Delta h}{h} = 0.0011$, 可使误差大大减小。

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下表:

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

(四) 有效数字

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, 其它几位为准确值, 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 50mL 的滴定管, 最小刻度为 0.1mL , 则记录 26.55 是合理的; 记录 26.5 和 26.556 都是错误的, 因为它们分别缩小和夸大了仪器的精密度。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。例如 0.000567 可写为 5.67×10^{-4} ,有效数字为三位;10680 可写为 1.0680×10^4 ,有效数字是五位,如此等等。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。

(a) $(1.35 \pm 0.01)\text{m}$,三位有效数字,相对误差 0.7%。

(b) $(1.3500 \pm 0.0001)\text{m}$,五位有效数字,相对误差 0.007%。

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,例如有下列两个数值: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。例如:

$$56.38 + 17.889 + 21.6 = 56.4 + 17.9 + 21.6 = 95.9$$

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。例如:

$$1.436 \times 0.020568 \div 85$$

其中 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。例如:

$$\frac{1.44 \times 0.0206}{85} = 3.49 \times 10^{-4}$$

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,对数的尾数的位数,应与各数值的有效数字相当。例如:

$$[\text{H}^+] = 7.6 \times 10^{-4} \quad \text{pH} = 3.12$$

$$K = 3.4 \times 10^9 \quad \lg K = 9.35$$

9. 算式中,常数 π , e 及乘子 $\sqrt{2}$ 和某些取自手册的常数,如阿佛加德罗常数、普朗克常数等,不受上述规则限制,其位数按实际需要取舍。

(五) 数据处理

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,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。