

WULIHUAXUESHIYAN

物理化学实验

● 吕慧娟 吴凤清 杨 桦 编著

吉林大学
出版社

物理化学实验

吕慧娟 吴凤清 杨 桦 编著

责任编辑、责任校对:王瑞金

封面设计:孙 群

吉林大学出版社出版
(长春市解放大路125号)

吉林大学出版社发行
长春市永昌印刷厂印刷

开本:787×1092 毫米 1/16

1999年10月第1版

印张:13.25

2000年4月第2次印刷

字数:333千字

印数:1001—3000册

ISBN 7-5601-2304-X/O · 248

定价:17.00元

前 言

吉林大学化学系开设物理化学实验课已有四十多年的历史。自开设物理化学实验课以来,一直使用自编的讲义作为教材。1992年石佩华、王彩霞、潘廷旺、黄东律同志在原实验讲义的基础上,结合多年教学经验,出版了我校第一部《物理化学实验》,在吉林大学使用了七年,受到了教师和同学的好评。

本书是在以前的讲义和教材的基础上,参考了国内外物理化学实验教材,考虑了教学改革的需要及仪器设备的发展和更新的情况编写而成的。四十年来很多同志承担了吉林大学物理化学实验的教学任务,他们对教材的建设都做出了贡献。

本书在编写中考虑到物理化学实验是以大循环的方式进行,每个学生接触到实验的先后顺序不同,因此每个实验力求自身完整。每个实验的原理介绍都是独立的,所用仪器的使用方法及相关技术和数据都以附录形式给出,以减轻学生负担。

在本书的绪论中,对实验的目的和要求、实验室的安全知识、物理化学实验中误差及数据表达等内容都做了阐述。实验内容包括化学热力学、化学动力学、电化学、表面性质和胶体及结构化学五个方面共30个实验。学生一般作20~24个实验。每个实验按实验目的、原理、仪器与药品、实验步骤、数据处理、思考题、参考资料等顺序编写。在书的最后部分给出了物理化学的常用数据,以便于学生查阅。

由于编者水平有限,缺点和错误在所难免,诚恳希望同行和读者批评指正。

编 者

1999年8月

目 录

绪论	1
实验一 温度的测量及控制	13
实验二 燃烧热的测定	24
附录 高压钢瓶的使用注意事项	27
实验三 溶解热的测定	29
实验四 双液体体系沸点—成分图的绘制	33
附录 阿贝折光仪	36
实验五 液体饱和蒸气压的测定	40
实验六 凝固点降低法测分子量	44
实验七 偏摩尔体积的测定	48
附录 密度的测定	51
实验八 金属相图	53
实验九 三组分体系等温相图的绘制	57
实验十 差热分析法绘制萘—苯甲酸二组分体系的相图	60
附录 PCR-1 差热分析仪	62
实验十一 分光光度法测定弱电解质的电离常数	64
实验十二 平衡常数的测定——氨基甲酸铵的分解	68
附录 化学纯氨基甲酸铵的制备	70
实验十三 一级反应—过氧化氢的催化分解	72
实验十四 蔗糖水解反应速率常数的测定	75
附录 旋光仪	77
实验十五 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	80
附录 DDS-12A 型电导率仪	82
实验十六 丙酮碘化反应	86
附录 722 型光栅分光光度计	89
实验十七 环戊烯的气相分解反应	92
实验十八 复相催化反应—乙醇脱水制乙烯	95
实验十九 离子迁移数的测定	98
(A) 界面移动法测离子迁移数	98
(B) 希托夫法测离子迁移数	101
实验二十 电动势与温度关系的测定	105
附录 盐桥	107
实验二十一 电势—pH 曲线的测定	109
附录 酸度计	113

实验二十二	氢超电势的测定	118
附录	常用电极、标准电池、检流计、 UJ-25 型电位差计的工作原理及使用方法	121
实验二十三	溶胶的制备及电泳	128
实验二十四	BET 重量法测定固体物质的比表面	131
附录	真空技术	135
实验二十五	粘度法测定高分子化合物的摩尔质量	141
实验二十六	最大气泡法测定液体表面张力	146
实验二十七	沉降分析	151
实验二十八	磁化率的测定	155
实验二十九	偶极矩的测定	159
附录	PCM-1A 型精密电容测量仪	163
实验三十	核磁共振(NMR)法绘制三组分体系相图	164
附录	JNM-PMX60Si 型核磁共振波谱仪的使用方法	165
物理化学实验常用数据表		170
表 1	国际单位制的基本单位	170
表 2	国际单位制的辅助单位	170
表 3	国际单位制的一些导出单位	170
表 4	国际单位制倍数单位与分数单位词头	171
表 5	基本物理常数	171
表 6	一些非国际单位制单位与国际单位制单位之间的换算因子	172
表 7	水的蒸气压、密度、粘度、折射率、介电常数和表面张力	173
表 8	几种有机物质的蒸气压	174
表 9	几种有机化合物的密度	174
表 10	液体的折射率	175
表 11	几种液体不同温度下的粘度 η	175
表 12	一些离子在水溶液中的摩尔离子电导	176
表 13	常用于折算仪校正的标准液体的折算率及其温度系数	176
表 14	凝固点降低常数	177
表 15	沸点升高常数	177
表 16	国际原子量表(附熔点)	178
表 17	某些单质及化合物的热容、标准生成热、 自由能及焓(101.325 kPa, 298.15 K)	180
表 18	某些有机化合物的标准燃烧热(298 K)	196
表 19	标准电极电势(25℃)	197
表 20	铂铑 ₁₀ -铂热电偶分度表	200
表 21	镍铬-镍硅(镍铬-镍铝)热电偶分度表	203

绪 论

一、物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是继无机化学实验、分析化学实验和有机化学实验之后的一门基础实验课，它综合了化学领域中各分支所需的基本研究工具和方法，是任何一个将从事化学工作的学生所必需的训练之一。物理化学实验的主要目的：第一，使学生掌握物理化学实验的基本原理方法和技能，学会设计实验，选择和使用仪器。第二，培养学生正确地观察现象，记录数据和处理数据，分析实验结果的能力。第三，提高对物理化学知识灵活运用能力，培养严肃认真，实事求是的科学态度和作风。

为了达到上述目的，必须对学生进行正确的、严格的基本操作训练和提出明确的要求。实验过程的具体要求分三个方面。

(一) 实验前的准备

(1) 实验前必须充分预习，了解本实验的目的，掌握实验所依据的基本理论，了解所用仪器的构造和操作规程，记住实验步骤，明确要测量和记录的数据。

(2) 写出预习报告，其内容包括：实验目的和原理，针对实验时要记录的数据详细地设计一个原始数据记录表，这个表应反映出操作过程。预习报告在实验前交教师检查。

(二) 实验过程

(1) 进入实验室后按编号到指定的实验台，先按实验台上的标牌核对仪器。

(2) 不了解仪器使用方法时，不得乱试，不得擅自拆卸仪器。仪器装置安好后，必须经过教师检查无误，方能进行实验。

(3) 遇有仪器损坏，应立即报告，检查原因，并登记损坏情况。

(4) 严格按实验操作规程进行，不得随意改动，若确有改动的必要，事先应取得教师的同意。

(5) 记录数据要求完全、准确、整齐清楚。所有数据应记在记录本上，不要只拣好的记；记录本应编页码，不得撕页，不得用铅笔或红笔记录。要采用表格形式记录数据。不能随意涂抹数据。如发现某个数据确有问题，应该舍弃时，可用笔轻轻圈去或划一横再写出正确数据。应注意养成良好的记录习惯。

(6) 充分利用实验时间，观察现象，记录数据，分析和思考问题，提高学习效果。

(7) 实验完毕，应将数据交教师审查合格后，再拆实验装置，如数据不合格需补做或重做。

(三) 实验报告的写作

(1) 认真写实验报告，内容可分为实验目的、实验原理、实验数据、结果处理、作图、讨论等项。学生应把重点放在实验数据的处理和讨论上。讨论内容包括：对实验过程中现象的分析和解释，对实验结果的误差分析，对实验的改进意见以及实验后的心得和体会等。

(2) 搞清数据处理的原理、方法、步骤及数据应用的单位，仔细地进行计算，正确表达数据结果。处理数据应每人独立完成，不得抄写或者合写一份报告。

(3) 实验报告是整个物理化学实验中主要的一项工作。切忌粗枝大叶，错误百出。写报

告过程中要开动脑筋,钻研问题,耐心计算,仔细写作。

二、实验室安全

物理化学实验中要用到多种化学药品及各种电学仪器,有发生诸如爆炸、着火、中毒、灼伤、触电等事故的潜在危险。一旦发生事故,就可能造成人身伤亡和仪器损坏等财产损失,因此安全是实验课的重要内容之一,要求学生高度重视安全知识的学习,要遵守操作规程,听从教师指导,避免发生事故。一旦发生事故要能够妥善处理,避免严重后果。

1. 安全用电

人体通过 50 Hz 的交流电 1 mA 就有感觉; 10 mA 以上会使肌肉强烈收缩, 25 mA 以上会使人呼吸困难, 甚至停止呼吸, 100 mA 以上会使心室产生纤维性颤动, 以至于无法救活。在通过同样大小的直流电的情况下, 对人体也有相似的危害。所以用电时要特别注意人身安全, 避免触电。此外, 所使用的仪器设备, 若用电不当, 也会损坏、着火, 造成财产损失。为此要求:

(1) 不经教师允许, 不得随意开启实验室电闸。离开实验室前, 关闭总电闸, 拔掉实验台上各插头。

(2) 操作电器时, 手必须干燥。因为手潮湿时, 电阻显著减小, 容易引起触电。注意, 切不可触摸电源。

(3) 一切电源裸露部分都应有绝缘装置, 所有电源设备的金属外壳应接上地线。

(4) 不能用试电笔去试高压电。

(5) 如果遇到有人触电, 应首先切断电源, 然后进行抢救。

(6) 使用仪器时, 注意要求的电源是交流电还是直流电, 是三相电还是单相电, 及电压的大小。

(7) 仪表量程要与测量范围相应。测量范围不明确时, 应从仪表大量程开始测试, 逐渐减小量程, 直到合适的量程, 以防烧坏仪表。

(8) 对各种测量仪器必须熟悉其使用方法后方可操作。对测量电路必须认真检查, 确认无误后方可通电。

(9) 若电气系统或带电设备着火, 应先拉开电闸, 切断电源, 再用砂土、干粉灭火器或 CO_2 灭火器等灭火, 决不能用水和泡沫灭火器来灭火, 因为它们导电。

2. 安全使用药品

(1) 防止化学药品中毒。大多数化学药品都具有不同程度的毒性。毒性可以通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体体内。因此, 防毒的关键是要尽量地杜绝或减小毒物进入人体。

1) 实验前应了解所用药品的毒性、性能和防护措施。

2) 防止煤气管、煤气灯漏气, 使用完煤气后一定要把煤气阀门关好。

3) 苯、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、乙酸乙酯、丙酮、乙醚等的蒸气会引起中毒。虽然它们都有特殊气味, 但吸久后会使人嗅觉减弱, 必须引起重视。

4) 用移液管吸取有毒或有腐蚀性液体时, 必须用洗耳球, 严禁用口吸取。有些药品能穿过皮肤进入体内, 应避免直接与皮肤接触。

5) 不得在实验室内喝水、抽烟、吃东西。饮食用具不得带到实验室内, 以防毒物沾染。离开实验室时要洗净双手。

6) 为了防止汞蒸气中毒, 汞不能直接露于空气中, 在装有汞的容器中应在汞面上加水或

其它液体覆盖。

7) 一切倒汞操作,一律在浅磁盘中进行(盘中装水)。

8) 若万一水银温度计被打破,有汞掉在地上、桌上或水槽等地方,应尽可能地用吸汞管将汞珠收集起来,再用能生成汞齐的金属片,如 Zn、Cu,对汞溅落处多次扫过。最后用硫磺粉覆盖在有汞溅落的地方,并摩擦之,使汞变为 HgS 。亦可用 KMnO_4 溶液使汞氧化。

9) 若手上有伤口,切勿接触汞。

(2) 防火、防爆

1) 使用有机溶剂时室内不应有明火,用后要及时回收处理,切不可倒入下水道,以免积聚引起火灾等。

2) 在密闭系统(如高压系统和真室系统)中操作时,应严密监视和控制系统压力,使之在安全范围内。或者设防护屏和戴防护面罩。

3) 可燃性的气体和空气的混合物,当两者的比例处于爆炸极限时,只要有适当的热源诱发,就可能爆炸着火。因此应尽量防止可燃性气体散失到室内空气中,要保持室内通风良好。在操作大量可燃气体时,应严禁使用明火,严禁产生电火花。

4) 使用煤气时,若中途灭火,必须关闭煤气。若发现有煤气泄漏,必须马上报告老师检修。

5) 万一发生爆炸、着火等事件,应冷静分析如何灭火。水是常用的灭火物质,但能否用水要作具体分析。若存在与水发生化学反应的药品,以及比水轻的易燃液体、气体时,都不用水灭火,可用灭火毯、沙土、 CO_2 灭火器和泡沫灭火器等灭火。

三、物理化学实验误差及数据的表达

物理化学实验是以研究体系的物理化学性质与化学反应间的关系,并测量体系的物理量为基本内容。同时还要将所得数据加以归纳整理,找出变量间的规律。在测量时,由于所用仪器、测量方法、条件控制和实验者观察局限等因素的影响,都会使测量值与真值之间存在着一个差值,称为测量误差。实践表明一切实验测量的结果都具有这种误差,严格来说真值是无法测得的。只有了解误差的种类、起因和性质才可能帮助我们抓住提高实验准确性的关键,突破难点。通过误差的分析可以寻找较合适的实验方法,选择适当精度的仪器,寻求测量的最有利的条件。此外还要求学生掌握有效数字,将数据列表、作图,正确表达测量的结果,培养正确分析归纳实验结果的能力,这是物理化学实验的重要组成部分。

(一) 误差的分类

根据性质的不同,一般测量误差可分为系统误差和偶然误差两类。

1. 系统误差

系统误差是由于某种特殊原因所造成的误差,具有方向性和可测性。由固定原因引起实验结果永远朝一个方向偏,测得的数据偏高或偏低,当重复测量时,这种误差会重复出现,多次测量也不会相互抵消。

系统误差产生的原因有:

(1) 仪器误差来源于仪器本身不够精确,如温度计、移液管、滴定管的刻度不够准确,天平砝码不准,仪器失灵或不稳。

(2) 化学试剂纯度不够,如试剂和蒸馏水含有被测物质或干扰物质。

(3) 测量方法本身的限制,如滴定分析中反应进行不完全,干扰离子的影响,等当点及

滴定终点不符合实际, 以及副反应的发生、指示剂选择不当等。

(4) 测量者个人习惯性引入的主观误差, 使测量数据有习惯性偏高或偏低, 如辨别滴定终点的颜色时有的人偏深, 有的人偏浅; 读取刻度值时, 有的人偏高, 有的人偏低。

2. 偶然误差

偶然误差又称随机误差, 它是由一些随机的偶然因素造成的, 是客观存在的, 不以人们的意志为转移的, 是允许存在的。如测量时环境温度、湿度和气压的微小波动, 仪器的微小变化, 观察者在估计仪器的最小分度的分数时都会产生这种误差。具有不可测性和不可避免性, 测得的值时大时小, 时正时负, 方向不一定。它是由于相互制约、相互作用的一些偶然因素造成的。偶然误差的大小和正负一般服从正态分布规律。误差分布具有对称性, 可采取多次测量取平均值的办法来消除, 而且测量次数越多, 其算术平均值就越接近于真值。

除了上述两类误差之外, 还有所谓的“过失误差”。这种误差是由于实验者粗心、操作不正确所致。如标度看错, 记录写错, 称取试样时未注意防止试样吸湿或挥发, 洗涤沉淀过分或不充分等。此类误差只要正确、细心操作就可避免。根据系统误差产生的原因, 可采取相应的措施减小或消除系统误差, 因为最好的实验结果应该只含有偶然误差。

(二) 误差及其表示法

1. 误差定义

误差为测得值与真值之差, 用数学方法可表示为

$$E = X - X_T$$

其中 X 为测得值, X_T 为真值。误差越小, 表示测定结果与真值越接近, 准确度越高; 反之误差越大, 准确度越低。测定结果大于真值时误差为正值, 表示测定结果偏高; 测定结果小于真值时误差为负值, 表示测定结果偏低。

2. 相对误差

误差和真值之比称为相对误差, 即

$$\text{相对误差} = \frac{\text{误差}}{\text{真值}} = \frac{X - X_T}{X_T}$$

误差的单位与被测量相同, 而相对误差是无因次的, 因此比较各种测量的精密度或评定测量的质量, 采用相对误差更为合理。

3. 准确度与精密度

准确度是指测量值与真值的符合程度, 即 $E = X - X_T$ 的大小, 一般说 E 值小即误差小, 分析结果的准确度高。但真正的“真值”是得不到的, 一般是用权威机构所公布的结果或者有经验人员多次测定的平均值来替代, 这实际是一种约定的真实值。

精密度是指测量值的重复性的, 偶然误差小, 数据重复性就好, 测量值的精密度就高, 用偏差表示, 即 $d = X - \bar{X}$ ($\bar{X}$ 为平均值)。偏差 d 值越小, 精密度就越高。准确度高精密度一定高, 但精密度高不一定准确度高, 精密度的高低是谈论准确度的前提和必要条件, 只有精密度高, 才能谈及准确度的高低, 反之亦然。

4. 误差的表示法

严格说来误差是指测量值与真值之差, 偏差是指测量值与平均值之差, 但习惯上两者常混用而不加区别。因为大多数物理化学实验中真值是我们要求测定的结果, 但无法得到真值。不过, 由于偶然误差的对称性, 在没有系统误差时, 进行无限多次测量的算术平均值就是真值, 而我们只能做有限次的测量, 故只能把有限次测量的算术平均值作为可靠值。

误差的表示方法通常有三种。设在相同的实验条件下对某一物理量 x 进行了等精密度的 n 次独立测量, 测得值分别为 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i$, 则被测量的算术平均值为

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

每次测量值与算术平均值的偏差为

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

所做实验的精密程度常用三种不同方式来表示。

(1) 用算术平均误差 $\bar{d}$ 来表示:

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i|$$

(2) 用标准误差又称均方根误差 S 来表示, 其定义为

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$$

(3) 用或然误差 P 来表示。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, 占总测量次数的一半。

物理化学实验中通常用平均误差或标准误差来表示测量的精确度。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。引进标准误差, 数据更具严格性, 得到结果更可靠, 在精密地计算实验误差时最为常用。测量结果可表示为 $\bar{x} \pm S$ 或 $\bar{x} \pm \bar{d}$, $S, \bar{d}$ 越小, 表示测量的精度越高。也可用相对误差来表示:

$$S_{\text{相对}} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%, \text{ 或 } \bar{d}_{\text{相对}} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

测量结果表示为 $\bar{x} \pm S_{\text{相对}}$ 或 $\bar{x} \pm \bar{d}_{\text{相对}}$ 。

5. 间接测量结果的误差计算

大多数实验的结果都不是直接测量得到的, 而是对多个物理量测量后, 通过某种函数关系进行运算, 才能得到所需的结果。这就是间接测量。在间接测量中, 每个直接测量的物理量的误差都会包含在结果中, 但它们的关系如何, 这就需要进行计算。

(1) 间接测量结果的平均误差和相对平均误差:

若计算的函数关系为 $u = f(x, y, z)$, 即所要求的实验结果 u 是三个直接测量的物理量 x, y, z 的函数, 直接测量时 x, y, z 的误差分别为 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$, 它们引起最终测量结果 u 的误差为 Δu , 当 $\Delta u, \Delta x, \Delta y, \Delta z$ 与 u, x, y, z 比较是很少时, 可用微分式来表达它们的关系:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y} dz$$

把误差看成是微小的变化, 则误差间有如下的关系:

$$\Delta u = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z} \Delta x + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z} \Delta y + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y} \Delta z$$

若相对误差为

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z} \Delta x}{f(x, y, z)} + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z} \Delta y}{f(x, y, z)} + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y} \Delta z}{f(x, y, z)}$$

经过推导可得出间接测量的标准误差为

$$S_u^2 = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z}^2 S_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z}^2 S_y^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y}^2 S_z^2$$

其相对的标准误差为

$$\frac{S_u^2}{u} = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z}^2 S_x^2}{f(x, y, z)} + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z}^2 S_y^2}{f(x, y, z)} + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y}^2 S_z^2}{f(x, y, z)}$$

其中, S_u , S_x , S_y , S_z 分别代表测量 u , x , y , z 的标准误差。

【例 1】以苯为溶剂, 用凝固点降低法测定萘的摩尔质量时,

$$M = K_f \frac{1000W_B}{W_A(T_0 - T)} = K_f \frac{1000W_B}{W_A \Delta T_f}$$

式中 K_f 为凝固点降低常数(其值为 5.12), W_B 为溶质质量, W_A 为溶剂质量, T_0 为溶剂的凝固点, T 为溶液的凝固点, ΔT_f 为冰点下降值。

测量时溶质质量是用分析天平称得, $W_B = 0.2042 \pm 0.0002$ g, 溶剂质量为 $(30.0 \pm 0.1) \times 0.879$ g。用 25 mL 移液管吸取苯液, 其比重为 $0.879 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。若用贝克曼温度计测量凝固点, 其精度为 0.002°C , 三次测得的纯苯的凝固点 $T_0(^{\circ}\text{C})$ 为: 5.769, 5.778, 5.775; 溶液的凝固点 $T(^{\circ}\text{C})$ 为: 5.458, 5.467, 5.461。计算得:

$$\bar{T}_0 = \frac{5.769 + 5.778 + 5.775}{3} = 5.774$$

各次测量偏差为:

$$\Delta T_{01} = |5.774 - 5.769| = 0.005$$

$$\Delta T_{02} = |5.774 - 5.780| = 0.006$$

$$\Delta T_{03} = |5.774 - 5.775| = 0.001$$

平均绝对误差为

$$\Delta \bar{T}_0 = \frac{0.005 + 0.006 + 0.001}{3} = 0.004$$

$$T_0 = \bar{T}_0 \pm \Delta \bar{T}_0 = 5.774 \pm 0.004$$

同理求得

$$\bar{T} = 5.462, \quad \Delta \bar{T} = 0.003$$

$$T = \bar{T} \pm \Delta \bar{T} = 5.462 \pm 0.003$$

冰点下降值

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= T_0 - T = (\bar{T}_0 - \bar{T}) \pm (\Delta \bar{T}_0 + \Delta \bar{T}) \\ &= \Delta \bar{T}_f \pm \Delta(\Delta \bar{T}_f) = 0.312 \pm 0.007 \end{aligned}$$

冰点下降的绝对误差

$$\Delta(\Delta \bar{T}_f) = (\Delta \bar{T}_0 + \Delta \bar{T}) = 0.007$$

ΔW_A 和 ΔW_B 可由仪器的精密度计算:

$$\Delta W_A = 0.1 \times 0.879 = 0.09(\text{g})$$

$$\Delta W_B = 0.0002(\text{g})$$

按公式

$$\begin{aligned}\Delta M &= \left(\frac{\partial M}{\partial W_A} \right)_{w_B \Delta T_f} \cdot \Delta W_A + \left(\frac{\partial M}{\partial W_B} \right)_{w_A \Delta T_f} \cdot \Delta W_B + \left(\frac{\partial M}{\partial \Delta T_f} \right)_{w_A, w_B} \cdot \Delta(\Delta T_f) \\ &= K_f \frac{1000 W_B}{W_A^2 \Delta T_f} \Delta W_A + K_f \frac{1000}{W_A \Delta T_f} \Delta W_B + K_f \frac{1000 W_B}{W_A (\Delta T_f)^2} \Delta(\Delta T_f)\end{aligned}$$

因为误差不能抵消, 所以式中各项全取正号。相对误差

$$\begin{aligned}\frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta W_A}{W_A} + \frac{\Delta W_B}{W_B} + \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} \\ &= \frac{0.0002}{0.2042} + \frac{0.09}{30.0 \times 0.879} + \frac{0.0007}{0.312} \\ &= 9.8 \times 10^{-4} + 3.4 \times 10^{-3} + 2.2 \times 10^{-2} \\ &= 0.026\end{aligned}$$

$$M = 5.12 \times \frac{1000 \times 0.2042}{30 \times 0.879 \times 0.312} = 127$$

$$\Delta M = 127 \times 0.026 = 3$$

所测定的萘的摩尔质量可表示为 127 ± 3 或者 $127 \pm 2.6\%$ 。这一计算表明用凝固点降低法测摩尔质量时, 相对误差决定于测量温度的精确度。提高称重的精确度并不能增加测定摩尔质量的精确度。实验的关键在于温度的读数, 为避免实验过冷现象的出现, 加入少量固体溶剂作为晶种, 能获得较好的结果。

【例 2】在蔗糖转化实验中, 估算由于温度偏高 1 度对速率常数 K 所引起的系统误差。

由阿累尼乌斯公式:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

实验时温度由 298 K 偏高 1 度, 活化能 $E_a = 46024 \text{ J/mol}$, 常数 $R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, 则

$$\begin{aligned}\Delta K &= A e^{-\frac{E_a}{RT}} \left(\frac{E_a}{RT^2} \right) \Delta T \\ \frac{\Delta K}{K} &= \frac{E_a}{RT^2} \Delta T = \frac{46024}{8.314 \times 298^2} = 0.062 = 6.2\%\end{aligned}$$

由于温度偏高 1 度, 引起 K 值 6.2% 的系统误差。可见, 蔗糖转化实验恒温十分重要。

【例 3】利用惠斯登电桥测量电阻时, 电阻 R_x 可由下式计算:

$$R_x = R \frac{l_1}{l_2} = R \frac{L - l_2}{l_2}$$

式中 R 是已知电阻, L 是电阻丝全长 ($l_1 + l_2 = L$)。因此, 间接测量 R_x 的误差取决于直接测量 l_2 的误差:

$$\Delta R_x = \frac{dR_x}{dl_2} \Delta l_2 = \frac{RL}{l_2^2} \Delta l_2$$

相对误差

$$\frac{\Delta R_x}{R_x} = \frac{L}{(L - l_2) l_2} \Delta l_2$$

因为 L 是常数, 所以 $(L - l_2) l_2$ 最大时相对误差最小, 即

$$\frac{d[(L - l_2) l_2]}{dl_2} = 0$$

得 $L - 2l_2 = 0$, $l_2 = \frac{L}{2}$ 时, 即 $l_1 = l_2$ 时误差最小。

由误差的计算可知, 各直接测量的误差对最后的结果产生的影响有多大, 并可了解哪些因素是误差的主要来源, 以此来适当地选择测量仪器, 不必盲目地追求精密仪器。

(三)有效数字

有效数字就是实际上能测到的数字, 如读取滴定管上的刻度, 甲得到 23.43 mL, 乙得到 23.42 mL, 这四位数字中前三位数字都很准确, 第四位数字称为可疑数字, 是估计出来的, 所以稍有差别。这第四位数字称为可疑数字。但它不是臆造的, 所以记录时应该保留它, 这四位数字都是有效数字。

1 测定有效数字的原则

(1) 误差(绝对误差和相对误差)一般只有一位有效数字。

(2) 任何一物理量的数据, 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, 如 2.35 ± 0.01 是正确的, 若写成 2.351 ± 0.01 或 2.3 ± 0.01 , 则意义不明确。

(3) 若第一位的数值等于或大于 8, 则有效数字的总位数可以多算一位, 例如 8.34 在运算时, 可以看作四位。

(4) 0 到 9 都是有效数字, 但 0 的作用是不同的。凡用 0 表明小数点的位置, 通常用乘 10 的相当幂次来表示, 例如 0.0043 应作 4.3×10^{-3} , 又如 248000 若表示成三位有效数字则应写成 2.48×10^5 ; 若表示成四位有效数字则应写成 2.480×10^5 。

(5) 有效数字的位数与十进位制单位的变换无关, 如 10.1 L 有效数字为三位, 与 1.01×10^4 mL 完全一样。

(6) 对数有效数字的位数只算真数部分, 因整数部分说明该数的幂次。

例如 $\text{pH} = 11.20$, 其有效数字是两位, 则 $a_{\text{H}^+} = 6.3 \times 10^{-12}$ 。

2. 有效数字的修约规则

有效数字位数确定之后, 就要将它后面的多余的数字舍弃, 舍弃多余数字的过程称为数字修约过程。

(1) “四舍六入五成双”规则:

如 10.344 要求四位有效数字, 则舍弃 4, 为 10.34; 10.346, 要有四位有效数字, 则六进 1, 为 10.35; 10.3451, 要求四位有效数字, 因凡是 5 后边还有数字, 就进 1, 故为 10.35。如可舍弃的数为 5, 5 后边没数, 前一位若为奇数则进 1, 若前一位为偶数就舍去。

(2) 一次修约完, 如 8.44346, 要求四位有效数字, 则为 8.443。

3. 有效数字的运算规则

(1) 加减法运算:

各数值小数点所取的位数与其中最小者相同。例如

$$0.0121 + 25.64 + 1.05782$$

应为

$$0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$$

(2) 乘除法运算:

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。例如:

$$3.2 \times 0.432 = 1.4$$

(3) 在复杂运算时, 未达最后结果之前的中间各步, 可多保留一位有效数字, 以免造成

误差积累,但最后的结果中应按修约规则保留应有的有效数字的位数。

(四) 数据的表达

实验结果的表示法主要有三种方式,即列表法、作图法和数学方程式法。

1. 列表法

做完实验后,应该将获得的大量数据,尽可能整齐地有规律地列表表达出来,以便处理运算。

列表时应注意以下几点:

- (1) 每一个表都应有简明完备的名称。
- (2) 在表的每一行或每一列的第一栏,要详细地写出名称、单位和因次。
- (3) 在每一行中数字排列要整齐,位数和小数点要对齐,有效数字的位数要合理。
- (4) 原始数据可与处理的结果写在一张表上,在表下注明处理方法和选用的公式。

2. 作图法

利用图形表达实验结果,更易比较数值,显示出数据的特点,如极大点、极小点、转折点等,还可利用图形求面积、作切线、进行内插和外推等。常用的有以下几种方法。

(1) 求外推值:

例如强电解质无限稀释溶液的摩尔电导率 λ_0 的值不能由实验直接测定,但可作图外推至浓度为 0,即得无限稀释溶液的摩尔电导率。

(2) 求转折点和极值:

例如双液系 $T-x$ 成分图及最低恒沸点的测定。

(3) 求经验方程:

例如依据反应速度常数 K 与活化能 E_a 的关系式(阿累尼乌斯公式):

$$K = Z \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

测不同温度 T 下的 K 值,以 $\lg K$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,则可得一条直线,由直线的斜率和截距可分别求出活化能 E_a 和碰撞频率 Z 的数值。

(4) 作切线以求函数的微商:

从曲线的斜率求函数的微商在数据处理中是经常应用的。例如利用偏摩尔体积的曲线作切线,从其斜率求出某一指定浓度下的偏摩尔体积。

在画图时应注意以下几点:

(1) 坐标纸和比例尺的选择:

最常用的坐标纸是直角坐标纸,其它如对数坐标纸、半对数坐标纸和三角坐标纸也有时用到。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,要视具体情况而定。制图时选择比例尺是极为重要的,因为比例尺的改变,将会引起曲线外形的变化。特别对于曲线的一些特殊性质,如极大点、极小点、转折点等,比例尺选择不当会使图形显示不清楚,例如图 0-1 为 y 轴与 x 轴比例不当时的 $y=f(x)$ 图。图 0-2 为 y 轴与 x 轴比例适当时的 $y=f(x)$ 图。

比例尺的选择应遵循如下的规则:

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精确度与测量的精确度相适应。

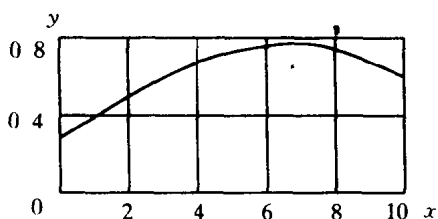


图 0-1 y 轴与 x 轴比例不当时的 $y=f(x)$ 图

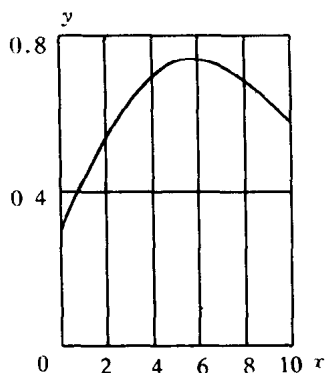


图 0-2 y 轴与 x 轴比例适当时的 $y=f(x)$ 图

- 2) 图纸每小格所对应的数值应便于迅速简便地读数, 便于计算。
- 3) 充分利用图纸的全部面积, 使全图布局匀称合理。
- 4) 若作的图形是直线, 则比例尺的选择应使其斜率接近于 1, 即直线与横轴成 45° 角。

(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:

将测得数值的各点绘于图上, 实验点用铅笔以 $\times$ 、 $\square$ 、 $\circ$ 、 $\triangle$ 等符号标出(符号的大小表示误差的范围)。若测量的精确度很高, 这些符号应作得小些, 反之就大些。在一张图纸上如有数组不同的测量值时, 各组测量值代表点应用不同符号表示, 以示区别。

(4) 连曲线:

借助于曲线尺或直尺把各点连成线, 曲线应光滑均匀, 细而清晰, 曲线不必强求通过所有各点, 实验点应该分布在曲线的两边, 在数量上应近似于相等。代表点与曲线间的距离表示测量的误差, 曲线与代表点间的距离应尽可能小。

(5) 写图名:

写上清楚完备的图名及坐标轴的比例尺。作好一张图的另一个关键是正确选用绘图仪器。铅笔应该削尖, 线条才能明晰清楚。画线时应该用直尺或曲线尺辅助, 不能光凭手来描绘。选用的直尺或曲线板应该透明, 才能全面地观察实验点的分布情况, 画出较理想的图形。

在曲线上作切线通常有两种方法:

(1) 镜像法: 先作该点的法线, 再作切线。方法是取一块平面镜, 垂直放在图纸上, 使镜的边缘与线相交于该指定点。以此点为轴旋转平面镜, 直到图上曲线与镜像中曲线成一光滑的曲线时, 沿镜面作直线即为该点的法线, 再作这法线的垂直线, 即为该点的切线。如图 0-3 所示。

(2) 在所选择的曲线段上作两条平行线 AB 及 CD , 作这两线段中点的连线, 交曲线于 O 点, 通过 O 作 AB 与 CD 的平行线 EOF 即为 O 点的切线。如图 0-4 所示。

作图时应注意联系基本原理。例如双液体系统沸点-成分图的绘制, 因为恒沸混合物组成随外界条件而变化, 在 $T-x$ 图上不出现奇异点, 所以这时气相线和液相线在恒沸点时是光滑的曲线, 而不是突变地相交。

3. 方程式法

一组实验数据用数学方程式表示出来, 不但表达方式简单、记录方便, 也便于数据处理。

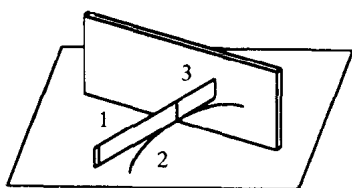


图 0 3 镜像法作切线的示意图

1 直尺, 2 曲线, 3 镜子

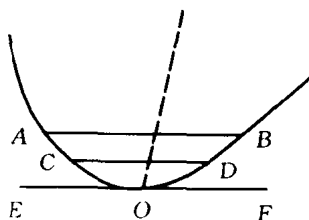


图 0 4 平行线作切线示意图

求方程式有两类方法。

(1) 图解法:

当数学方程为一直线方程时, 常用图解法。设直线方程为

$$y = mx + b$$

这条直线的斜率为 m , y 轴上的截距为 b , 在许多情况下, 直接用原来变数作图所得并非直线。例如, 液体饱和蒸气压 p 对温度 T 作图为一光滑曲线; 若将方程加以改造, 另选变数即成为一条直线, 如 Clausius-Clapeyron 方程的积分形式为

$$\lg p = \frac{-\Delta \tilde{H}}{2.3031R} \cdot \frac{1}{T} + B$$

作 $\lg p - \frac{1}{T}$ 图, 直线斜率为 $\frac{-\Delta \tilde{H}}{2.3031R}$, 这样就可求液体的气化热。

对指数方程, 可取对数后成直线。如 $y = be^{mx}$ 取对数 $\ln y = mx + \ln b$, $\ln y$ 对 x 作图为直线; $y = bx^m$, 取对数 $\ln y = m \ln x + \ln b$, 以 $\ln y$ 对 $\ln x$ 作图为一横线。

(2) 计算法:

不用作图而直接由所测数据计算。设实验得到几组数据:

$$(x_1, y_1), (x_2, y_2), (x_3, y_3), \dots, (x_n, y_n)$$

代入直线方程 $y = mx + b$ 中得

$$\begin{cases} y_1 = mx_1 + b \\ y_2 = mx_2 + b \\ \vdots \\ y_n = mx_n + b \end{cases}$$

就可以把 m, b 确定下来。但由于测定中有误差存在, 所以这样处理偏差较大。

对偏差的处理有不同的方法, 下面简略介绍平均法和最小二乘法。

1) 平均法:

它的原理是基于 m, b 值能使 $mx_i + b$ 减去 y_i 之差的总和为零, 即

$$\sum_{i=1}^n [(mx_i + b) - y_i] = 0$$

计算时把数据代入直线方程式, 再将它分成数目相等的两组, 然后将两组方程式相加, 得到下面两个方程

$$\begin{aligned} m \sum_{i=1}^k x_i + kb - \sum_{i=1}^k y_i &= 0 \\ m \sum_{j=k+1}^n x_j + (n-k)b - \sum_{j=k+1}^n y_j &= 0 \end{aligned}$$

解此联立方程即得 m, b 。

2) 最小二乘法:

这种方法处理较繁琐,但结果较可靠,它需要 7 个以上的数据。它的基本原理是在有限次数的测量中,

$$\sum_{i=1}^n [(b + mx_i) - y_i]$$

并不一定为零,但可设想使偏差的平方和为最小,即

$$\Delta = \sum_{i=1}^n [(b + mx_i) - y_i]^2 = \text{最小}$$

由函数有极值的条件可知

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

由此得出两个方程式:

$$\begin{cases} \frac{\partial \Delta}{\partial b} = 2 \sum_{i=1}^n [(b + mx_i) - y_i] = 0 \\ \frac{\partial \Delta}{\partial m} = 2 \sum_{i=1}^n x_i (b + mx_i - y_i) = 0 \end{cases}$$

即

$$nb + m \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i$$

$$b \sum_{i=1}^n x_i + m \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

解得

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