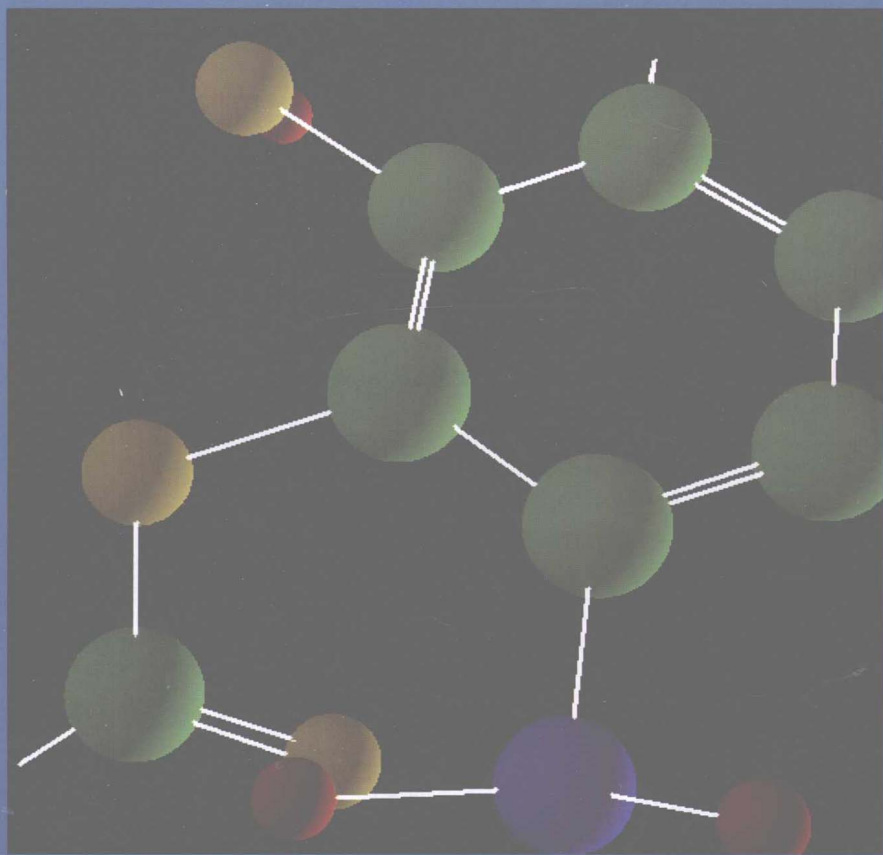


物理化学实验

主编：尹春玲 李青彬



西安地图出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验/尹春玲, 李青彬编. —西安: 西安地图出版社, 2007. 8

ISBN 978-7-80748-157-7

I. 物… II. ①尹…②李… III. 物理化学—化学实验
IV. 064 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 138769 号

物理化学实验

尹春玲 李青彬主编

西安地图出版社出版发行

(西安市友谊东路 334 号 邮政编码: 710054)

新华书店经销 平顶山报仁达印刷有限责任公司印刷

787 毫米×1092 毫米 1/16 开本 14.25 印张 338 千字

2007 年 9 月第 1 版 2007 年 9 月第 1 次印刷

印数 0001 - 2000

ISBN 978-7-80748-157-7

定价: 26.80 元

前 言

本书以相关专业物理化学实验教学大纲为依据, 以使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能、培养学生独立从事科学研究工作的能力为目的而编写; 分绪论、误差理论及数据处理、实验、微型实验、仪器及其使用、附录六部分; 可用作高等院校化学系、环境系、生化系、生物系、医学院等相关院系学生的物理化学实验教材, 亦可供大专院校及其他单位从事物理化学实验工作的人员参考。

近年来, 随着教学改革的深入, 物理化学实验在教学内容、教学方法、仪器设备等方面取得较大进展。本书编写时, 结合当前物理化学学科迅猛发展和实验仪器不断更新的形势, 既照顾经典实验, 又增加了反映近代实验技术和近代仪器的新实验, 如微机测控技术在化学实验中的应用等。在吸收兄弟院校先进经验的基础上, 结合多数高等院校仪器设备现状, 精选 28 个实验进行系统编写, 内容涉及热力学、动力学、电化学、表面性质和胶体化学、结构化学等, 不同专业可按本专业大纲要求从中选做。每个实验均有实验目的、实验原理、仪器和药品、实验步骤、实验注意事项、实验记录 and 数据处理、思考题等, 便于学生阅读。为减少环境污染、节约实验药品、用简单易得的仪器和简明的操作方法完成教学内容, 本书还选编了 13 个微型实验, 这些实验具有快速、直观、现象鲜明等特点。

本书采用国际单位制及有关标准所规定的计量单位名称、符号及表示法, 并在附录列出了本书所用 SI 单位一览表。

本书由尹春玲、李青彬拟定整理、编写大纲, 并由杨维春编写绪言及热力学实验; 李青彬编写第二部分、第四部分、附录一; 尹春玲编写电化学实验及附录二、三、五、六; 张秋霞编写动力学实验及附录四、七、八、九; 褚松茂编写表面现象和胶体分散系部分及附录十、十一、十二; 韩永军编写结构化学部分、附录十三、第六部分。最后由杨维春统稿、定稿。本书的编写也得到了各级领导、老师的关心、支持, 王兴华编审为本书的出版做了大量工作, 在此一并表示深深的感谢!

由于我们水平有限, 编写时间仓促, 缺点错误在所难免, 恳请有关专家和广大读者批评指正。

编 者
2007 年 6 月

目 录

第一部分 绪言	(1)
一 物理化学实验的目的、要求和注意事项	(1)
二 物理化学实验的安全知识	(2)
第二部分 误差理论及数据处理	(5)
第三部分 实验部分	(14)
I 热力学部分	(14)
实验一 恒温槽的装配与性能测试	(14)
实验二 溶解热的测定	(19)
实验三 燃烧热的测定	(23)
实验四 相对分子质量的测定	(27)
实验五 液体饱和蒸气压的测定——静态法	(31)
实验六 完全互溶双液系 $T-X$ 相图的绘制	(34)
实验七 二组分金属固-液平衡相图的绘制	(38)
实验八 差热分析	(41)
II 电化学部分	(44)
实验九 电解质溶液的活度系数测定	(44)
实验十 电动势的测定及其应用	(48)
实验十一 弱电解质电离常数的测定	(52)
实验十二 电导的测定及其应用	(56)
实验十三 阳极极化曲线的测定	(58)
III 动力学部分	(62)
实验十四 蔗糖水解反应速率常数的测定	(62)
实验十五 乙酸乙酯皂化反应速率常数及活化能的测定	(66)
实验十六 “碘钟”反应速率常数及活化能的测定	(70)
实验十七 丙酮溴化反应	(73)
实验十八 催化剂的制备及其活性和选择性的测定	(77)
实验十九 BZ 振荡反应	(80)
IV 表面现象和胶体分散系部分	(84)
实验二十 溶液表面张力的测定	(84)
实验二十一 比表面测定——溶液吸附法	(93)
实验二十二 溶胶的制备及其电学性质的测定	(95)
实验二十三 粘度法测定高聚物相对分子质量	(98)
V 结构化学部分	(102)

实验二十四	偶极矩的测定	(102)
实验二十五	磁化率的测定	(109)
实验二十六	X 射线衍射法测定晶胞常数——粉末法	(113)
实验二十七	HCl 气体的红外光谱	(119)
实验二十八	核磁共振 (NMR) 法测定水溶液杂环碱质子化作用的平衡常数 ...	(124)
第四部分	微型实验	(127)
实验一	单组分体系相图	(127)
实验二	形成简单低共熔混合物的二组分体系相图	(129)
实验三	气相化学平衡	(131)
实验四	浓差电池的电动势的测定	(132)
实验五	分解电压	(133)
实验六	电镀	(134)
实验七	过氧化氢分解反应	(136)
实验八	复相催化	(138)
实验九	不溶性单分子膜的表面压	(139)
实验十	浮选	(140)
实验十一	多用电化学示教板的使用	(141)
实验十二	分配系数的测定—苯甲酸—苯—水体系	(142)
实验十三	反应速率和活化能的测定	(144)
第五部分	仪器及其使用	(146)
附录一	温度控制	(146)
附录二	气压计	(153)
附录三	气体钢瓶和减压器	(155)
附录四	真空泵	(158)
附录五	电导仪和交流电桥	(161)
附录六	电位差计	(165)
附录七	pH 计	(173)
附录八	阿贝折光仪	(177)
附录九	旋光仪	(180)
附录十	分光光度计	(183)
附录十一	热分析实验技术及仪器	(187)
附录十二	X 射线衍射实验仪器及使用	(195)
附录十三	气相色谱实验技术及仪器	(201)
第六部分	常用数据表	(208)

第一部分 绪 言

一 物理化学实验的目的、要求和注意事项

1.1 物理化学实验目的

物理化学实验课是在无机化学、有机化学、分析化学及普通物理等实验课程的基础上,运用物理化学的理论知识,进行系统综合性质测定的承上启下的基础实验课。其特点是在实验中常利用多种物理测量仪器,并利用物理方法研究化学系统的变化规律。其主要目的有以下几点:

1. 学习、了解物理化学的研究方法,学习物理化学实验中的某些实验技能,培养根据所学原理设计实验、选择和使用仪器的能力。
2. 学会观察实验现象、正确记录数据、用作图法及用计算机处理实验数据、运用前修理论知识和实验课所学知识综合判断实验结果的可靠性及分析主要误差来源等方面的问题。
3. 验证物理化学主要理论的正确性,巩固和加深对这些理论的理解。
4. 培养严肃认真、实事求是的科学态度和工作作风。

1.2 实验要求

1. 实验前必须认真、仔细阅读实验教材,明确所做实验的目的要求,掌握与实验有关的基本理论,明确所需测量的物理量和应该记录的数据,了解所用仪器的性能和使用方法,并在此基础上写出预习报告。预习报告内容包括:实验目的、简明的实验原理、操作要点和原始记录数据的表格。实验开始时,教师应检查学生是否写出预习报告,无报告者不准进行实验。

2. 实验过程要认真操作,严格控制实验条件,仔细观察实验现象,按照要求详细记录原始数据。实验完毕离开实验室前,原始数据记录必须交给指导教师审阅、签字。

3. 实验后认真书写实验报告。实验报告内容包括:实验目的,简明原理,仪器和药品,扼要的实验操作与步骤。数据记录和处理,实验结果讨论。实验结果讨论部分主要结合实验现象和发现的问题,讨论误差主要来源,对实验中发现的某些现象作出解释,提出对实验方法、使用的仪器及操作方法的改进意见。对书后的思考题进行解答。下次实验前必须交上次实验报告,否则不能进行实验。

1.3 实验注意事项

1. 实验前,要按实验要求核对仪器和药品。如有破坏或不足时,应向指导老师报告,及时补充和更换。

2. 未经指导教师考查,不得擅自操作仪器,以免损坏设备。

- 3.对连接电路的实验,学生在连接好电路后,要经过教师检查,认为合格后才能接通电源。
- 4.为避免造成仪器的损坏,必须严格按操作规程使用仪器,不得随意改变操作方法。
- 5.实验时,只许使用本组的仪器。如出现故障,须向教师提出,不许擅自自动用他组的仪器而影响他人实验。
- 6.实验时,应按实验需用量使用药品,不得随意浪费。
- 7.实验后,应将仪器设备洗刷干净放回原处,将实验工作台收拾整洁。
- 8.注意实验室用电、防火、防爆、防毒等方面的安全。在实验室内不得吸烟、大声喧哗及打闹。
- 9.每次实验完闭,值日生负责打扫全实验室的卫生。离开实验室前,应将水管关闭,切断电源。

二 物理化学实验的安全知识

化学是一门实验科学,实验室的安全非常重要,化学实验室常常潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等事故的危险性,如何来防止这些事故的发生以及万一发生又如何来急救,这都是每一个化学实验工作者必须具备的素质。这些内容在先行的化学实验课中均已反复地作了介绍。本节主要结合物理化学实验的特点着重介绍安全用电知识,高压钢瓶的使用安全知识。

在物理化学实验室里,经常使用电学仪表、仪器,应用交流电源进行实验,因而介绍交流电源的基本常识非常重要,以利安全用电。

2.1 保险丝

在实验室中,经常使用220V、50Hz的交流电,有时也用到三相电。任何导线或电器设备都有规定的额定电流值(即允许长期通过而不致过度发热的最大电流值),当负荷过大或发生短路时,通过电流超过了额定电流,则会发热过度,致使电器设备绝缘损坏和设备烧坏,甚至引起电着火。为了安全用电,从外电路引入电源时,必须先经过能耐一定电流的适当型号的保险丝。

保险丝是一种自动熔断器,串联在电路中,当通过电流过大时,则会发热过度而熔断,自动切断电路,达到保护电线,电器设备的目的。普通保险丝是指铅(25%)、锡(25%)合金丝,其额定电流值列于表1-2-1。

表 1-2-1 常用保险丝

线型号	直径(mm)	额定电流值(A)
22	0.71	3.3
21	0.82	4.1
20	0.92	4.8
18	1.22	7.0
16	1.63	11.0
15	1.83	13.0
14	2.03	15.0
12	2.65	22.0
10	3.26	30.0

保险丝应接在相线引入处,在接保险丝时应把电闸拉开。更换保险丝时应换上同型号的,不能用型号比其小的代替(型号小的保险丝粗,额定电流值大),更不能用铜丝代替,否则就失去了保险丝的作用,容易造成严重事故。

2.2 三相电源

三相发电机发生三相交流电,发电机三相绕组间有两种连接方式,即所谓星形接法(图 1-2-1)和三角形接法(图 1-2-2)。

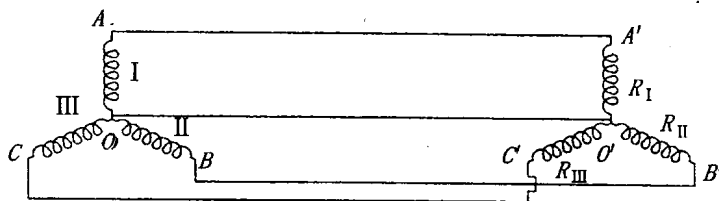


图1-2-1 三相电路的星形接法(四线制)

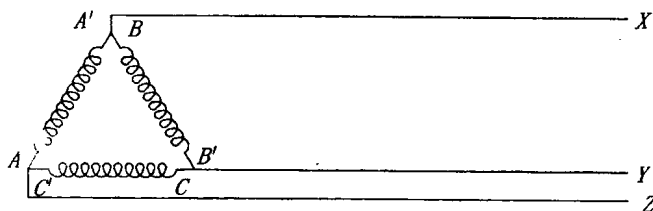


图1-2-2 三相电路的三角形接法

图 1-2-1 中的 I、II、III 为三相交流发电机的三绕组,分别产生 220V 的正弦波交流电(称为相电压),由于它们之间的相位差 120° ,故 AB、BC 或 AC 间的电压(称为线电压)为 $220 \times \sqrt{3} = 380\text{V}$ 。因此,星形接线法的三相电路能供给 220V 的单相交流电和 380V 的三相交流电。 OO' 称为中性线(中线),是各绕组的公共回路。 AA' 、 BB' 、 CC' 分别为三条相线,通过中性线回到发电机。电流应该等于三相电流相量的总和,故当负载平衡时($R_I = R_{II} = R_{III}$),在中性线上并没有电流通过。

有中性线的三相电路在我国最为常用,其优点是既可以供给 220V 的单相电,也可以供给 380V 的三相电。

实验室常用的单相电三孔电流插座上注明“相”、“中”和“地”等字样,分别表示该孔接相线(AA' 、 BB' 、 CC' 三者之一)、中性线(OO')和地线。相线和中性线之间接上所用仪器而构成一通路。若仪器有漏电现象,则可将仪器外壳接上地线,仪器即可安全使用。但应注意,若仪器内部和外壳形成短路而造成严重漏电者(可以用万用电表测量仪器外壳的对地电压),应立即检查修理。此时如接上地线使用仪器,则会产生很大的电流而烧坏保险丝或出现更为严重的事故。

当应用三相电动机、三相电热器等时,由于负荷平衡,可以免去中性线。供给三相电的四孔电源插座中三个一样大小的孔分别为 AA'、BB'、CC' 三条相线,另外一个较大的孔接地线,以消除仪器外壳的漏电现象,三相电功率瞬时值的总和是一条平稳的直线,不随时间而发生起伏波动,对三相电动机可以发生平衡的转矩,与单相电动机中电功率瞬时值或转矩有起伏的情况相比,这显然是一个重要的优点。

2.3 安全用电

人体若通过 50Hz25mA 以上的交流电时会发生呼吸困难,100mA 以上则会致死。因此,安全用电非常重要,在实验室用电过程中必须严格遵守以下的操作规程。

2.3.1 防止触电

1. 不能用潮湿的手接触电器。
2. 所有电源的裸露部分都应有绝缘装置。
3. 已损坏的接头、插座、插头或绝缘不良的电线应及时更换。
4. 必须先接好线路再插上电源,实验结束时,必须先切断电源再拆线路。
5. 如遇人触电,应切断电源后再行处理。

2.3.2 防止着火

1. 保险丝型号与实验室允许的电流流量必须相配。
2. 负荷大的电器应接较粗的电线。
3. 生锈的仪器或接触不良处,应及时处理,以免产生电火花。
4. 如遇电线走火,切勿用水或导电的酸碱泡沫灭火器灭火。应立即切断电源,用沙或二氧化碳灭火器灭火。

2.3.3 防止短路 电路中各接点要牢固,电路元件二端接头不能直接接触,以免烧坏仪器或产生触电、着火等事故。

2.3.4 实验开始以前,应先由教师检查线路,经同意后,方可插上电源。

第二部分 误差理论及数据处理

一 基本概念

在物理化学实验中,一方面要选择适当的测量方法,进行各物理量的直接测量;另一方面还要将所得数据加以处理,以寻求被研究的变量的规律。不论是测量工作还是数据处理,树立正确误差概念是很必要的。因此学生不但要有做精细实验工作的本领,而且还要具有正确表达实验结果的能力。下面介绍有关误差理论的基本概念。

1.1 误差的分类

为什么在任何测量中,无论所用仪器多么精密,方法多么完善,实验者多么细心,但所得结果不完全一致,只能是真实近似值?此问题只要分析一下实验数据的误差性质及来源便可了然。实验中所遇到的误差,根据其性质和起因可分为三类:

1.1.1 系统误差

系统误差是由于一定原因引起的。它对测量结果的影响是固定的或是有规律变化的。它使测量结果总是朝一个方向偏离,即总是偏大或偏小。这类误差的数值或是基本不变,或是按一定规律变化。因而,在多数情况下,它们对测量的影响可以用修正值来消除。

系统误差按产生原因的不同可分类如下:

1. 仪器误差:这是由于仪器结构上的缺陷引起的。如天平砝码不准确,气压计的真空度不够,仪器示数部分的刻度划分得不够准确等。这类误差可以用标定的方法加以校正。

2. 试剂误差:这是在化学实验中,所用试剂纯度不够而引起的误差。在某些情况下,试剂所含杂质可能给实验结果带来严重的影响。消除这类误差的方法是换用纯度合乎要求的试剂。

3. 方法误差:这是由于实验方法的理论依据有缺点而引起的。例如,根据理想气体状态方程测定气体分子量时,由于实际气体对理想气体的偏差,使所求分子量有误差。只有用多种方法测定同一数据相一致时,才可认为方法误差已被基本消除,结果是可靠的。如元素原子量总是靠多种方法测定而确定的。

4. 个人误差:由于观测者的习惯和特点引起个人误差。如记录某一信号的时间总是滞后,读取仪表指示值时眼睛位置总是偏向一边,判定滴定终点的颜色各人不同等。

因为系统误差的数值可能较大,必须消除它的影响,才能有效地提高测量精度。这就需要找出系统误差的来源,选择有效的消除或减少系统误差的办法。因为在相同的条件下,系统误差相同,在不知道真值的情况下,往往难于发现系统误差的存在,故无法消除。因此在测量中常采用改变实验方法,调换实验仪器,提高药品纯度,更换实验者等以确定有无系统误差存在,并找出其原因,再设法消除。

1.1.2 偶然误差

即使系统误差已被消除,但在同一条件下,以同等仔细程度对某一物理量重复测量时,所得数据仍会有微小的差异,被称为偶然误差。偶然误差的产生是没有一定原因的,差值的符号和大小也不确定,呈现随机性。

产生偶然误差的主要原因有:

1. 对仪表最小分度值下的估读,很难每次严格相同。
2. 控制滴定终点时,对指示剂颜色的鉴别深浅不一。
3. 某些实验条件不能完全恒定而有微小波动,如观察温度或电流时呈现微小的起伏等。

在任何测量中,偶然误差都是难以避免的,这是同一量多次测定的结果不能绝对吻合的原因。

1.1.3 过失误差

过失误差是由于测量过程中实验者粗心大意所造成的,或实验条件的突然改变等原因而引起。如果在实验中发现了过失误差,应及时纠正或将所得数据弃去。只要实验者细心,过失误差是可以避免的。

1.2 测量的准确度和精密度

准确度是测量值与真实值接近的程度,表示测量结果的正确性,反映系统误差大小的程度;精密度则指所测量的物理量在测量中重复的好坏,是反映偶然误差大小的程度,并且还涉及到测量值的有效数字的位数。例如,用两只水银温度计测量同一恒温水浴槽的温度,一只温度计的最小分度是 1°C ,多次测量的平均温度为 $30.2 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。另一只温度计的最小分度是 0.1°C ,多次测量的平均结果是 $30.18 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$ 。第二只温度计测量结果包含四位有效数字,它的读数更精密。从仪器角度来讲,最小读数为 0.1°C 的温度计是更精密的仪器。又如用一只温度计进行某液体温度的重复测量,若差异很小,就可以说测量的再现性高,测量的技术是精密的。因此,精密度一词包括了测量值的再现性及测量结果表示出的有效数字数两个因素。当进行某一个量的重复测量后,以确信从上述两个方面来说是精密的,但如不能确定是否有系统误差存在(如温度计未经校正),则虽然测量很精密也可能是不准确的。因此高的精密度不能保证高的准确度,但高的准确度则必须有高的精密度来保证。

1.3 绝对误差与相对误差

绝对误差是测量值与真值之间的差异,相对误差是绝对误差与真值之比。

绝对误差 = 测量值 - 真值

相对误差 = 绝对误差 / 真值 $\times 100\%$

绝对误差的表示单位与被测者是相同的,而相对误差是无因次的。因此不同物理量的相对误差可以相互比较。这样,无论是比较各种测量的精密度或是评定测量结果的准确度来说,采用相对误差更为方便。

1.4 误差的几种表示法

1.4.1 算术平均值

算术平均值是多次重复实验的代表值,其表示式为

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n}{n}$$

式中: $x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n$ 为各次测量值, n 为测量次数。

1.4.2 平均误差与相对平均误差

为了说明测量结果的精密度,一般以单次测量结果的平均误差表示,即

$$\bar{d} = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

式中: d_i 为各次测量结果的绝对误差,即 $d_i = x_i - \bar{x}$, n 测量次数。

单次测量结果的相对平均误差为:

$$\bar{d}_{\text{相对}} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

1.4.3 标准误差与相对标准误差

用数理统计方法处理实验数据时,常用标准误差来衡量精密度。单次测量的标准误差 σ 可按下式计算:

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

式中: d_i 为 $x_i - \bar{x}$, $n-1$ 称为自由度,是指独立测定的次数减去处理这些观察值时所用的外加关系条件的数目。

相对标准误差为:

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%$$

1.5 误差与有效数字

任何测量的结果,由于误差的存在,读数的准确度总有一个范围。因此,表示测量结果数字的位数不易太多,也不易太少。有效数字是指测量中实际能测量的数字。它包括测量中全部准确数字和一位估计数字。有效数字的位数反映测量的准确程度,它与测量中所用仪器有关。例如,使用贝克曼温度计测量温度时,其最小分度为 0.01°C ,若测量某系统温度在贝克曼温度计上的读数是 2.458°C ,则是四位有效数字,前三位是准确数字,最后一个数字 8 是估计数字。所以记录数据时,应记录的位数中只允许最末一位数字是欠确的或可疑的;而其余各数字必须都是准确的。

关于有效数字的表示方法及运算规则如下:

1. 误差一般只有一位有效数字,至多不超过两位。

2. 任何一个物理量的数据,其有效数字的最后一位,在位数上应于与误差的最后一位划齐。例如,记成 3.15 ± 0.01 是正确的,若记成 3.152 ± 0.01 则就夸大了结果的精密度,记成 3.1 ± 0.01 则缩小了结果的精密度。

3. 确定有效数字时,应注意“0”这个符号。紧接小数点后的 0 仅用来确定小数点的位置,并不作为有效数字。例如,0.0026 中小数点后的两个 0 不作为有效数字。但小数点前的位数不为 0 时,则其后的 0 应为有效数字,例如,1.0000 中小数点后四个 0 均为有效数字。

- 4.采用指数表示法时, 10^n 不包括有效数字内。如 1.850×10^4 为四位有效数字。
- 5.任何一次测量都应记录到仪器刻度的最小估计数。
- 6.当有效数字确定后,其余的数字一律舍去,舍去的原则通常采用四舍五入。如将 0.435618 若取三位有效数字,则应写成 0.436;若取四位有效数字,则写成 0.4356。
- 7.加减法运算中,和与差所应保留的小数点后的位数,应与各数中小数点后位数最少的相同。如将 45.98, 0.0256, 7.431 三数相加的和,其应为 53.44,而不是 53.4366。
- 8.乘除法运算中,积与商的位数应与计算项中最少者相等。如 $1.546 \times 2.3 = 3.6$; $8.62 \div 1914 = 0.00450$ 。
- 9.对数运算时,对数尾数有效数字应与真数的有效数字位数相同。例如: $\lg 2367.8 = 3.3743$ 。
- 10.在所有计算中,常数 π 、 e 等有效数字位数,可认为无限制,即在计算中需要几位就可以写几位。

二 误差分析

误差分析的基本任务是查明直接测量值的误差对函数(间接测量值)的影响,从而找出函数的最大误差来源,以便合理配置仪器和选择实验方法。

在物理化学实验中,我们所求的物理量往往不能直接测定,而是通过直接测定数个与所求未知量有一定函数关系的物理量值,并将这些数值代入该函数关系,从而求出该未知量的值,这称为间接测量。在间接测量中每个直接测量值的准确度都会影响最后结果的准确性。例如,在气体压力测量实验中,若该气体可视作理想气体,则可通过公式 $P = nRT/V$ 测定压力 P 。因此 P 是各直接测量值 T 、 V 和 n 的函数,但 T 、 V 、 n 的测量误差对 P 有影响。误差分析就是讨论间接测量值误差与直接测量值误差之间的关系。

设直接测量值为 $x, y, z, \dots$, 而未知量 N 为它们的函数,即

$$N = f(x, y, z, \dots)$$

若 $x, y, z, \dots$ 的绝对误差分别为 $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \dots$ 。 ΔN 代表由这些绝对误差引起的 N 的绝对误差。将上式进行全微分得:

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

设 $\Delta x, \Delta y, \dots$ 足够小时,可以代替它们的微分 $dx, dy, \dots$, 并考虑到在最不利的情况下是直接测量的正负误差不能对消,从而引起误差的积累,故取其绝对值, N 的绝对误差 ΔN 为:

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

而相对平均误差表达式

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

由此可见,用微分法进行函数相对误差的计算是比较简便的。

下面为一些简单函数关系的相对误差计算公式

1. 加减法 $N = x \pm y$

对上式取对数,再微分,并用直接测量值 x, y 的绝对误差代入微分,得出最大相对误差。

$$\frac{\Delta N}{N} = \pm \left(\frac{|\Delta x| + |\Delta y|}{x \pm y} \right)$$

2. 乘法

$$N = xyz$$

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

3. 除法

$$N = \frac{x}{y}$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \pm \left(\left| \frac{\Delta x}{x} \right| + \left| \frac{\Delta y}{y} \right| \right)$$

4. 乘方与开方

$$N = x^n$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \pm \left(n \left| \frac{\Delta x}{x} \right| \right)$$

5. 对数

$$N = \ln x$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \pm \left(\frac{|\Delta x|}{x \ln x} \right)$$

下面以一具体实验例子来加以参谋说明。

例如:在稀溶液的条件下,利用凝固点降低法测溶质摩尔质量 M 时,用下列公式计算:

$$M = \frac{1000 K_f m_2}{m_1 \Delta T_f}$$

式中: m_1 ——溶剂的质量;

m_2 ——溶质的质量

ΔT_f ——纯溶剂的凝固点 t_0 与溶液的凝固点 t 之差;

K_f ——凝固点降低常数。

现将萘溶于苯中,通过凝固点下降的测定求萘的摩尔质量。

已知测得的数据为:

$m_1 = 20.00 \pm 0.05g$ (用工业天平称量)

$m_2 = 0.1472 \pm 0.0002g$ (用分析天平称量)

t_0 用贝克曼温度计进行三次测量,数据分别为: 4.801°C , 4.790°C , 4.802°C 。

t 用贝克曼温度计进行三次测量,数据分别为: 4.500°C , 4.504°C , 4.495°C 。

溶剂凝固点的平均值是:

$$t_0 = \frac{4.801 + 4.790 + 4.802}{3} = 4.798^\circ\text{C}$$

各次测量偏差:

$$\Delta t_{0,1} = 4.801 - 4.798 = +0.003$$

$$\Delta t_{0,2} = 4.790 - 4.798 = -0.008$$

$$\Delta t_{0,3} = 4.802 - 4.798 = +0.004$$

平均误差为:

$$\Delta t_0 = \pm \frac{0.003 + 0.008 + 0.004}{3} = \pm 0.0057^\circ$$

溶液凝固点的平均值:

$$t_0 = \frac{4.500 + 4.504 + 4.495}{3} = 4.500^\circ$$

同理可以求得平均误差为:

$$\Delta t = \pm 0.003^\circ$$

凝固点降低值为:

$$\Delta T_f = t_0 - t = (4.798^\circ \pm 0.005^\circ) - (4.500^\circ \pm 0.003^\circ) = 0.298^\circ \pm 0.008^\circ$$

由上述数据可得相对误差为:

$$\frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} = \pm \frac{0.008^\circ\text{C}}{0.298^\circ\text{C}} = \pm 2.7 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta m_1}{m_1} = \pm \frac{0.05\text{g}}{20.00\text{g}} = \pm 2.5 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\Delta m_2}{m_2} = \pm \frac{0.0002\text{g}}{0.1472\text{g}} = \pm 1.4 \times 10^{-3}$$

则相对分子量 M 的相对误差为:

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta m_2}{m_2} + \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} = \pm (2.5 \times 10^{-3} + 1.4 \times 10^{-3} + 2.7 \times 10^{-2}) = \pm 3.1 \times 10^{-2}$$

已知溶剂的凝固点降低常数 $k_f = 5.12\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

$$M = \frac{10^3 \times 5.12 \times 0.1472}{0.298 \times 20.00} = 126$$

$$\Delta M = 126 \times (\pm 0.031) = \pm 3.9$$

最终结果为

$$M = 126 \pm 4$$

三 数据的表示与处理

测定数据并不是实验最终目的,而是通过将实验数据进行整理、归纳和处理,从中分析和找出某些客观规律。常用的数据表示的处理方法有下列几种。

3.1 列表法

实验数据的初步整理就是列表,即将实验或研究结果以实验数据表的形式载于实验报告上。因列表法是数据表示的最简单的方式之一,所以被广为采用。但制表不是随意的,应使人容易从表中看出所研究变量的关系,能作直观分析以及使用方便。为此,制表时应注意以下几点:

1. 每一表格均应有完整、简明而又能恰当地说明问题的标题。
2. 表中每一行(或列)的开始,应标明该行(或列)变量的名称及量纲,切忌与数字写在一起,否则易引起混乱。
3. 每行所记数据,应注意有效数字,即记录的数字应与测定的精度一致,位数过多或过少都不正确。此外,小数点应对齐。
4. 自变量的排列一般要有规律地递增或递减。

3.2 作图法

作图法是根据实验数据作出因变量随自变量变化的关系曲线图。此法的优点是能直接显示出因变量与自变量的依从关系,并可直接从曲线图中求实验内插值、外推值、曲线某点切线斜率、极值点、拐点及直线的斜率与截矩等。但要作得与实验数据点位置偏差最小而又光滑的曲线图形,必要遵循一定的作图规则:

3.2.1 坐标纸及比例尺的选择

作图首先需选用适宜的坐标纸。最常用的为分度值相同的直角坐标纸(每 cm 分成 10 小格)。当需将非线性关系变换为线性关系或某些特殊要求下,可用半对数坐标纸或双对数坐标纸。物理化学实验有时还用三角坐标纸。

坐标纸选定后,接着是正确选择比例尺。比例尺选择不当,不仅会使曲线变形,甚至还能导致错误的结果。故需遵守以下几点:

1. 作图时一般以横轴表示自变量,以纵轴表示因变量。坐标分度要能表示出测量或计算结果的全部有效数字。
2. 图纸中每小格所对应的数值应便于读数。一般采用 1、2、5 及其倍数最方便。切忌采用 3、7 等奇数及其倍数。
3. 若作直线求斜率,则比例尺的选择应使直线倾角接近 45° ,这样求得的斜率误差很小。
4. 纵、横轴不一定由“0”开始,应视实验具体要求的数值范围而定,要充分利用图纸全部面积,使全图分布均匀合理。

3.2.2 画坐标轴

选定比例尺后,应画上坐标轴,在轴旁说明该轴所代表变量的名称及单位。根据规定,坐标轴的标记应以纯数形式表达。如温度应以 T/K 形式表示,而不得写成 $T(^{\circ}C)$ 的形式,即用某物理量的符号除以某单位的符号,或如 $\ln(p/p_a)$ 的关系,即用某种纯数的数学函数。还有,在纵轴的左边及横轴的下面,每隔一定距离写下该处变量应有的值,以便作图和读数,但不应将实验值写于坐标轴旁或代表点旁。

3.2.3 作代表点

将相当于测量数值的各点绘于图上,在点的周围画圆圈、方块、三角或其他符号,如 $\circ$ 、 $\square$ 、 $\triangle$,小圆的直径或方块的边长等可与数据的误差相适应。在一张纸上如要表示一组数值不同的测量值时,为了区别它们而应用不同符号来描述此组测量值的代表点。

3.2.4 从图上作平滑曲线

在坐标纸上标出各实验点后,如果联结各实验点可以得到一平滑曲线,则该曲线最好通过尽可能多的实验点,但曲线不必通过所有的点,只是应使曲线以外的实验点尽可能位于曲线附

近,而且在曲线两侧的点的数目大体相等,它们与曲线间距之和亦接近相等。

3.2.5 写图名

写上清楚、完整的图名及坐标轴的比例尺。图上除图名、比例尺、曲线、坐标轴和读数外,一般不应再写其他字或作其他辅助线,以免造成主次不分。

3.3 方程式法

当一组实验数据用作图法表示后,常用一方程式或经验公式将该数据之间的关系表达出来,得到普遍的关联式。经验公式使用方便,便于求微分、积分或内插值,更重要的是为使用电子计算机作好准备。在物理化学实验中,直接方程 $y = mx + b$ 在处理 and 表达数据方面有重要地位,因为直线是曲线中最易作的线,并可以直接从图上确定方程式中常数 m 和 b ,所以常将某些非线性函数线性化,即通过坐标变换将指数函数这类函数线性化,如

$$y = bx^a$$

将上式两边取对数,得

$$\log y = a \log x + \log b$$

或

$$Y = \log y, X = \log x$$

经变换,得一直线方程为

$$Y = aX + \log b$$

由此可见,将函数直线化后,除作图上的方便之外,更重要的是由变换后直线的斜率和截距就可求得原方程中的系数和常数。因此,确定直线的斜率和截距就很重要了。通常求斜率和截距有二种方法,即图解法和计算法。

1. 图解法

简单直线方程表示:

$$Y = mx + b$$

在 $x-y$ 的直角坐标图上,用实验数据描点得一直线,可用两种方法求 m 和 b 。

方法一:截距法。将直线延长交于 y 轴,在 y 轴上的截距即为 b ,而直线与 x 轴的交角若为 θ ,则斜率 $m = \tan \theta$ 。

方法二:可由图中直线上到两点的坐标值来计算。

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

$$b_1 = y_1 - mx_1$$

$$b_2 = y_2 - mx_2$$

$$b = \frac{b_1 + b_2}{2}$$

2. 计算法

设实验测得 n 组数据 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$, 建立直线方程组如下: