

高等学校“十二五”规划教材

WULI HUAXUE SHIYAN

物理化学实验

张玉军 闫向阳 主编



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材

物理化学实验

张玉军 闫向阳 主编



化学工业出版社

本书共分四部分：绪论、实验、物理化学实验仪器及使用方法、物理化学实验常用数据。绪论部分包括物理化学实验的目的和要求，实验的数据处理和误差问题。实验部分包括热力学、化学动力学、电化学、表面化学和胶体化学等内容，共 24 个项目。每一实验分为实验目的、实验原理、仪器及试剂、实验步骤、数据处理、注意事项、思考题等。这部分是全书的主要内容。实验仪器及使用单独成章，其好处是不但可以突出仪器的使用和操作在物理化学实验中的作用，而且可以使物理化学实验部分的叙述更突出“三基”（基本原理、基本操作和基本技能）的要求，而不必对仪器作具体介绍。第四部分给出了我国的法定计量单位及一些常用的物理化学数据表，供实验准备人员、教师和学生在学习过程中参考。

本书可作为化学、化工、轻工、粮油食品、环境、生物、材料等专业的教材。



图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验/张玉军, 闫向阳主编. —北京:
化学工业出版社, 2014. 1
高等学校“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-19074-1

I. ①物… II. ①张…②闫… 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 (2013) 第 278243 号

责任编辑：宋林青
责任校对：边涛

文字编辑：刘志茹
装帧设计：史利平

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京市振南印刷有限责任公司

装 订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 10 $\frac{3}{4}$ 字数 262 千字 2014 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：20.00 元

版权所有 违者必究

前 言

为了更好地适应 21 世纪化学化工、轻工、粮油食品、生物和材料类各专业物理化学实验教学改革的需要和发展,结合目前教学设备更新状况,并根据国内外物理化学实验教材的发展趋势,我们编写了这本《物理化学实验》教材。

本书以河南工业大学的《物理化学实验讲义》为基础,总结了几十年来物理化学实验教学经验,参考国内一些著名高校的物理化学实验教材,由多年来从事物理化学实验教学且经验丰富的教师共同编写。

本书共分四部分:绪论、实验、物理化学实验仪器及使用方法、物理化学实验常用数据。绪论部分包括物理化学实验的目的和要求,实验的数据处理和误差问题。该部分较全面地讲述了对物理化学实验进行数据处理、误差分析和书面报告的基本要求和必须具备的基本技能。多年的实践证明,这些内容对学生物理化学实验的整体素质起着十分重要的作用。这部分内容应在实验开始前集中讲授,并在实验开始后严格要求,贯彻始终。实验部分包括热力学、化学动力学、电化学、表面化学和胶体化学等内容,共 24 个项目。每一实验分为实验目的、实验原理、仪器及试剂、实验步骤、数据处理、注意事项、思考题等。这部分是全书的主要内容。所选实验都是经过精选的有代表性的,同时照顾到了化学、化工、轻工、粮油食品、环境、生物和材料等不同专业的需要。物理化学实验技术及仪器使用单独成章,其好处是不但可以突出仪器的使用和操作在物理化学实验中的作用,而且可以使物理化学实验部分的叙述更突出“三基”(基本原理、基本操作和基本技能)的要求,而不必对仪器作具体介绍。该部分对每一种仪器都给出了仪器原理和使用方法,供师生在教学中应用。最后给出了我国的法定计量单位及一些常用的物理化学数据表,供实验准备人员、教师和学生在学习活动和过程中参考。

本书由张玉军、闫向阳主编,杨喜平、曹晓雨、尹春玲、许元栋、杨新丽、刘建平、苗永霞等参编,张玉军负责统稿和定稿。

河南工业大学物理化学教研室的许多教师多年来在物理化学实验教学中,对改进实验教学、提高教学质量作出了重大努力,在教学工作中积累了丰富的教学资料和教学经验,使《物理化学实验讲义》逐步得到完善,为本书的编写奠定了基础,在此我们表示衷心感谢。同时还要感谢河南工业大学教务部门的大力支持,本书出版得到了河南工业大学应用化学培优专业建设项目的资助。

本书编写时虽然作了很大努力,但限于水平,难免有疏漏之处,敬请读者批评指正。

编者

2013 年 8 月于郑州

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 物理化学实验的目的、要求和注意事项	1
1.1.1 物理化学实验的目的	1
1.1.2 实验前的准备	1
1.1.3 实验注意事项	1
1.1.4 实验数据的记录	1
1.1.5 对实验报告的撰写要求	2
1.2 物理化学实验中的误差问题	2
1.2.1 误差种类及其产生的原因	2
1.2.2 误差的表示方法	3
1.2.3 偶然误差的统计规律	5
1.2.4 怎样使测量结果达到要求的准确度	5
1.2.5 间接测量中的误差传递	6
1.2.6 测量结果的正确记录和有效数字	8
1.3 物理化学实验数据的表达方式	9
1.3.1 列表法	9
1.3.2 图解法	10
1.3.3 数学方程式法	12
第 2 章 实验	14
I. 热力学	14
实验 1 燃烧热的测定	14
实验 2 溶解热的测定	18
实验 3 凝固点降低法测摩尔质量	20
实验 4 双液系气-液平衡相图	23
实验 5 纯液体饱和蒸气压的测定	27
实验 6 差热分析	30
实验 7 用分光光度法测定弱电解质的电离平衡常数	34
实验 8 气相色谱法测定无限稀释溶液的活度系数	38
II. 化学动力学	41
实验 9 蔗糖水解速率常数的测定	41
实验 10 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	43
实验 11 催化剂活性的测定——甲醇分解	45
实验 12 复杂反应——丙酮碘化反应	48
实验 13 BZ 振荡反应	51
III. 电化学	54

实验 14	离子迁移数的测定	54
实验 15	电导的测定及其应用	56
实验 16	电动势的测定及其应用	58
实验 17	电动势法测定化学反应的热力学函数	61
IV.	表面化学	63
实验 18	溶液中等温吸附	63
实验 19	最大气泡法测定溶液的表面张力	64
实验 20	容量法测定固体比表面	67
V.	胶体化学	71
实验 21	黏度法测定高聚物分子量	71
实验 22	溶胶的制备和性质	73
实验 23	电泳法测定溶胶的 ξ 电势	77
实验 24	乳状液的制备与鉴别	80
第 3 章	物理化学实验仪器及使用方法	82
3.1	常用测温工具	82
3.1.1	水银温度计	82
3.1.2	贝克曼温度计	84
3.1.3	电阻温度计	86
3.2	温度的控制技术 & 仪器的使用	89
3.2.1	常温控制技术	89
3.2.2	高温控制技术	93
3.2.3	低温控制技术	96
3.3	压力测量技术 & 仪器的使用	97
3.3.1	液柱式测压仪表	97
3.3.2	弹簧式压力表	98
3.3.3	气压计	98
3.3.4	高压钢瓶 & 其使用	101
3.4	溶液的黏度、密度、酸度、折射率、旋光度等的测量技术 & 仪器的使用	103
3.4.1	液体黏度的测定	103
3.4.2	密度的测定	106
3.4.3	酸度的测定	108
3.4.4	折射率的测定	112
3.4.5	旋光度的测定	115
3.4.6	吸光度的测定	119
3.5	电化学测量技术 & 仪器的使用	122
3.5.1	电导测量 & 仪器	122
3.5.2	原电池电动势的测量	126
3.5.3	常用电气仪表	130
3.6	热分析实验技术 & 仪器的使用	137
3.6.1	差热分析法 (DTA)	137

3.6.2	差示扫描量热法 (DSC)	140
3.6.3	热重法 (TG 和 DTG)	142
3.7	气相色谱实验技术及仪器的使用	145
3.7.1	气相色谱仪的工作流程	145
3.7.2	气相色谱法的基本原理	146
3.7.3	定性分析和定量分析	147
3.7.4	操作技术	151
第 4 章	物理化学实验常用数据	155
4.1	法定计量及单位表	155
4.2	常用数据表	156
参考文献		164

第1章 绪论

1.1 物理化学实验的目的、要求和注意事项

1.1.1 物理化学实验的目的

物理化学和无机化学、分析化学、有机化学一样，也是建立在实验基础上的科学。进行物理化学实验的目的如下：

- ① 巩固、加深对物理化学课程中某些理论和概念的理解；
- ② 训练学生使用仪器的操作技能；
- ③ 培养学生观察现象、正确记录数据、处理数据和归纳分析实验数据的能力；
- 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。

1.1.2 实验前的准备

在进行实验之前，必须充分准备，明确实验中每一步如何进行，以及为什么要这样做。只有这样才能较好地完成实验课程的任务，防止原理上、方法上的错误，因为这些错误有时甚至可以导致整个实验失败。另外，根据物理化学实验的特点，往往采取循环安排，许多实验在理论课讲授该内容之前就要进行。因此，实验前充分预习，对于做好物理化学实验来说，尤为重要。

预习时一般应做到仔细阅读实验教材，以及教科书中的有关内容，了解本实验的目的和基本理论，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。并应写出预习报告，其中应扼要写出实验目的，列出原始数据表。

1.1.3 实验注意事项

① 进入实验室后，应按指定位置进入实验台，首先按照仪器使用登记表核对仪器，如有短缺或损坏，应立即提出，以便及时补充或修理。

② 在不了解仪器性能及使用方法之前，不得随意乱试，不得擅自拆卸仪器。仪器装置和线路安装好后，必须经指导教师检查无误后，方可接通电源进行实验。

③ 严格按照实验教材操作步骤进行实验操作，未经允许，不得随意改变实验内容和实验条件。

④ 具体实验操作时，要求严格控制实验条件，仔细观察实验现象，详细记录原始实验数据和实验条件，分析和思考可能出现的问题。如遇异常现象，应立即找指导教师一起分析研究，查明原因。

⑤ 实验室内应保持安静，不得高声说话及任意走动，严格遵守实验室安全守则，以保证实验顺利进行。

⑥ 要保持实验仪器、实验台及实验室的整齐；要节约实验药品；实验结束后，仔细清洗仪器、打扫清洁卫生。

1.1.4 实验数据的记录

实验记录是完成实验报告和供今后查阅原始资料的依据，必须认真填写。掌握正确的记录方法，养成良好的记录习惯，是培养学生从事科学研究工作的重要环节。因此，学生应按

下列要求做好记录。

① 准备实验记录本。要求记录本扉页上编有目录，其中包括实验日期、实验程序、实验题目、记录页数等。

② 每次实验均应注明实验者、同组者、日期、实验题目、室内温度、湿度、大气压、所用仪器的型号、化学药品的名称和级别、化学试剂的浓度等。

③ 要完整、准确、整齐、清楚地记录全部实验数据。不得随意改动数据，如需改正或舍弃数据，应在该数据上画一条细线，然后在上或旁边写上正确的数据，不能用橡皮擦数据。

1.1.5 对实验报告的撰写要求

实验做完以后，必须撰写实验报告。认真撰写实验报告是每个进行科学实验的人员都必须做的一项重要工作，也是培养学生独立工作能力的一个重要环节，要求学生独立完成。

实验报告内容应包括：实验题目，姓名，日期，实验目的和要求，简明原理，实验条件，药品规格，仪器型号及测量装置示意图，实验操作步骤与方法，实验数据及其处理方法（包括正确列表与作图），实验结果及其讨论，并列参考资料等。对于结果的讨论，应从自己的实验实际情况出发，通过误差计算，对实验结果的可靠程度、实验现象恰如其分地加以分析和解释。

实验报告的书写，必须准确、清楚，不可粗枝大叶，字迹潦草，如不符合要求应重写。

1.2 物理化学实验中的误差问题

1.2.1 误差种类及其产生的原因

在物理化学实验中，即使是同一实验者，使用同样的仪器，按照同一实验方法进行实验，连续测定几次，所得的结果往往或多或少有些差别。一般取相近结果的平均值作为测定值，但此测定值不一定是真实值，测定值与真实值之间的差值，称为误差。误差的大小可以用来表示实验结果的可靠性。误差一般可以分为三种。

1.2.1.1 系统误差

在指定测量条件下，多次测量同一量时，如果测量误差的绝对值和符号总是保持恒定，使测量结果永远朝一个方向偏离（偏正或偏负），那么这种测量误差称为系统误差或恒定误差。系统误差的产生与下列因素有关。

① 仪器、装置本身的精确度有限。如仪器零位未调好，引进零位误差；指示的数值不准确，如温度计、移液管、滴定管的刻度不准确，天平砝码不准，仪器系统漏气等。

② 仪器使用时的环境因素（如温度、湿度、大气压……）发生定向变化所引起的误差属环境误差。

③ 测量方法本身的限制：如应用固-液界面吸附测定溶质分子的横截面积，因为实验原理中没有考虑溶剂的吸附，所以测定结果必然出现系统误差。

④ 所用化学试剂或样品的纯度不符合要求。

⑤ 实验者本人习惯性的误差：如滴定时，对溶液颜色的变化不敏感；读取仪表读数时头总偏于一边；使用秒表时，总是按得较快或较慢等。

系统误差是恒差，因此增加测量次数是不能消除它的。通常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，调换仪器，提高试剂的纯度等手段以确定有无系统误差存在，并确定其性质，然后设法消除或者减少，以提高测量的准确度。

1.2.1.2 过失误差

这是由于实验中犯了某种不应该犯的误差所引起的误差，例如实验者读错了数据；写错了记录或看错了仪器的刻度等。显然实验中是不允许出现此类错误的。只要专心致志、细心地进行实验，完全可以避免这类误差的产生。

1.2.1.3 偶然误差

在同一实验条件下测定某一量时，从单次测量值看，误差的绝对值和符号的变化，时大时小，时正时负，呈现随机性，但是经多次测量，它们的误差具有抵偿性，这类误差称为偶然误差。例如：同一实验者采用了完善的仪器，选择了恰当的方法，很细致地进行实验，但是在多次测量同一物理量时，仍然发现测量值之间存在着微小的差异。这就是偶然误差。

产生偶然误差的原因，大致有下列几方面。

① 估计仪表所示的最小读数时，有时偏大，有时偏小。

② 控制滴定终点时，对指示剂颜色的鉴别，时深时浅。

③ 实验往往要多次重复测定，要求尽可能在同样的外界条件下进行，可是目前尚难以控制外界条件完全恒定不变，因此也会产生偶然误差。

从产生偶然误差的原因来看，在任何测量中，它总是存在的。它不能通过校正的方法来消除，只能通过概率的计算，求得多次实验结果的最可能值。偶然误差的数值既能时正时负，就存在正负相消的机会；测定的次数越多，偶然误差的平均值应该越小。多次测量的平均值的偶然误差，比单个测量的误差要小，这种性质称为抵偿性。所以增加测定次数，能减少偶然误差。

1.2.2 误差的表示方法

1.2.2.1 测量的准确度与精密度

准确度是指测量值与真实值的符合程度。测量的系统误差和偶然误差都小时，则测量值的准确度就高。

测量的准确度定义为

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{真}}| \quad (1-2-1)$$

式中， n 为测量的次数、 x_i 为第 i 次的测量值； $x_{\text{真}}$ 为真值。

由于大多数的物理化学实验中真值 $x_{\text{真}}$ 正是我们要求测定的结果，因此 b 值很难算出，但一般可近似地用标准值 $x_{\text{标}}$ 来代替 $x_{\text{真}}$ ($x_{\text{标}}$ 是用其他更可靠的方法测出的值，也可用文献手册上查出的公认值代替)。在此时测量的准确度可近似地表示为

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{标}}| \quad (1-2-2)$$

精密度（准确度）又称再现性或重现性，它表示多次测量的重复程度，由试验的偶然误差所决定，偶然误差小，数据的重复性就好，测量值的精密度就高。考察一个试验方法的好坏，不仅应看它的精密度，更要看它的准确度。如果两个条件都能满足，则几次测量值的平均值，就应当和真实值相接近。若此方法存在着系统误差，尽管也能取得一系列相近的结果，重复性良好，但如果系统误差不校正，则该方法的意义就不大。这可用射手打靶的情况作比喻，如图 1-2-1 所示。(a) 表示精密度和准确度都很好；(b) 表示精密度很高，但准确

度不高；(c) 表示准确度、精密度都不高。因此，可以这样说，高精密度不一定能保证有高精度，但高精度必须有高精度来保证。

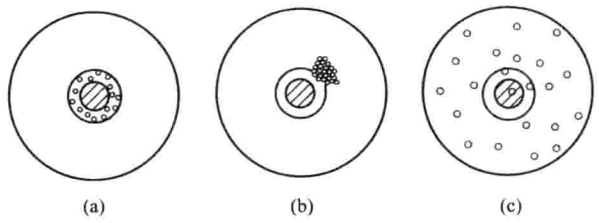


图 1-2-1 准确度和精密度示意

1. 2. 2. 2 误差与偏差

测量值与真实值的差异，称为绝对误差。绝对误差与真值的比值，称为相对误差。即

绝对误差 = 测量值 - 真值 (1-2-3)

相对误差 = $\frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$ (1-2-4)

在进行物理化学实验中，实际测定的次数总是有限的，因此不得不以较少的测定次数所得的平均值，代替真值或最可能值，用来计算实验的误差。严格地说，以平均值代替真值计算的误差应称为偏差。这样相应有：

绝对偏差 = 测量值 - 平均值 (1-2-5)

相对偏差 = $\frac{\text{绝对偏差}}{\text{真值}} \times 100\%$ (1-2-6)

1. 2. 2. 3 偶然误差的表示法

偶然误差的表示方法通常有三种：平均误差、标准误差和或然误差。

平均误差：平均误差即算术平均误差，其定义为

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\Delta_i|$$
 (1-2-7)

式中， a 为平均误差； n 为测量次数； $\bar{x}$ 为一组测量值的平均值； Δ_i 为测量值 x_i 与平均值 $\bar{x}$ 的偏差。平均误差的优点是计算简便，缺点是无法表示出各次测量间彼此符合的情况，可能会把质量不高的测量掩盖住。

标准误差：标准误差 σ 又称均方根误差，其定义为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$
 (1-2-8)

标准误差不仅是一组测量中各个观测值的函数，而且对一组测量中的较大误差或较小误差比较敏感，能较好地反映各次观测值的符合程度，因此它是表示精密度的较好方法，在近代科学中已广泛采用。

或然误差：或然误差常用 p 表示。其意义是：在一组测量中，若不计正负号，误差大于与小于 p 的测量值将各占总测量次数的一半，即误差落在 $+p$ 与 $-p$ 之间的测量次数占总测量次数的 50%。以上三种误差之间的关系为

$$p : a : \sigma = 0.675 : 0.799 : 1.00$$

测量结果的精密度可用平均误差和标准误差表示为： $\bar{x} \pm a$ 或 $\bar{x} \pm \sigma$ 。 a 、 σ 值越小，测

量的精密度越高。也可用相对误差来表示

$$a_{\text{相对}} = \frac{a}{x} \times 100\%$$

(1-2-9a)

或

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

(1-2-9b)

1.2.3 偶然误差的统计规律

1.2.3.1 偶然误差的正态分布曲线

如果用多次重复测量的数值作图，以横坐标表示偶然误差 σ ，以纵坐标表示各偶然误差出现的次数 n ，则可得到如图 1-2-2 所示的曲线，这种曲线称为偶然误差正态分布曲线。图中各条曲线代表用同一方法在相同条件下的测量结果。当测量条件改变后，测量的误差亦随之改变，此时曲线的形状也就不同。由图还可以看出，误差越小，误差分布曲线越尖锐，说明测量的精密度越高；反之，误差越大，误差分布曲线越平缓，测量的精密度越低。

1.2.3.2 可疑观测值的舍弃

在一组实验中，常会发现个别观测值与其余观测值差异很大，初学者常欲随意舍弃这些数据，以获得实验结果的一致性，这是不科学的。在实验中，只有充分理由证明这些数据是由过失引起（如砝码加减有误、读数有误等）时，方可舍弃。根据误差理论来决定数据的取舍才是正确的。

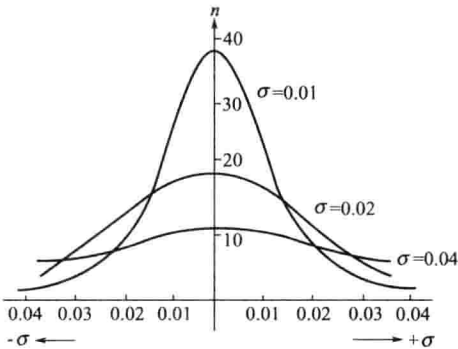


图 1-2-2 偶然误差正态分布曲线

对 $\geq 3\sigma$ 的误差称为最大可能误差或极限误差。由误差理论可知，误差 $\geq 3\sigma$ 的观测值出现的概率只有 0.3%，即有 99.7% 的把握可以认为这个观测值是不合理的，应当舍弃不用。将最大误差的数据舍弃后求出新的平均值。根据某数据单次偏差 $\geq 3\sigma$ 而决定弃留的规则称为 3σ 规则。观测值落在 $\bar{x} \pm 3\sigma$ 范围内是可靠的，其可靠性称为置信度，它随着测量次数的不同而异，见表 1-2-1。

表 1-2-1 不同测量次数时的置信度

测量次数(n)	2	4	8	14	∞
置信度	0.8	0.95	0.98	0.99	0.9973

从表 1-2-1 可以看出，当测量次数为 14 时，用 3σ 作极限误差置信度只有 0.99，而不是 0.9973，随着测量次数减少，置信度下降到 0.95~0.8。

1.2.4 怎样使测量结果达到要求的准确度

在测定某一物理量 X 时，一般依照下列顺序进行。

1.2.4.1 正确选择仪器

按照实验要求确定所用仪器的类型和规格。仪器的精密度不能劣于实验要求的精密度，但也不必过分优于实验要求的精密度。物理化学实验常用仪器的精密度可按下列方法估计（见表 1-2-2 和表 1-2-3）。

表 1-2-2 容量仪器(用平均误差表示)

移 液 管			容 量 瓶		
规格/mL	一等/mL	二等/mL	规格/mL	一等/mL	二等/mL
50	±0.05	±0.12	1000	±0.30	±0.60
25	±0.04	±0.10	500	±0.15	±0.30
10	±0.02	±0.04	250	±0.10	±0.20
5	±0.01	±0.03	100	±0.10	±0.20
2	±0.006	±0.015	50	±0.05	±0.10
			25	±0.03	±0.06

表 1-2-3 重量仪器 (用平均误差表示)

分析天平		工业天平(或称物理天平)	台秤	
一等	二等		称量 1000g	称量 100g
0.0001g	0.0004g	0.001g	0.1g	0.01g

① 温度计 一般取其最小分度值的 1/10 或 1/5 作为其精密度。例如 1/10 刻度的温度计估读到 0.02℃。

② 电表 新的电表，可按其说明书中所述准确度来估计，例如 1.0 级电表的准确度为其最大量程值的 1%；0.5 级电表的准确度为其最大量程值的 0.5%。不可贸然认为电表的精密度就等于其最小分度值的 1/5 或 1/10。电表的新旧程度对电表精密度的影响也较大，最好在每次测量时均进行标定。

1. 2. 4. 2 尽量消除或减小可能引起的系统误差

首先应判断一下测量结果是否存在系统误差，一般可采取以下方法来判断：
当测量次数 $n \geq 15$ 时，若 $|\bar{x} - x_{\text{标}}| < a$ ，或当测量次数 $n \geq 5$ 时， $|\bar{x} - x_{\text{标}}| < 1.73a$ ，表明测量结果是对的，系统误差很小，或者说原则上可不考虑其系统误差。
反之，若 $|\bar{x} - x_{\text{标}}| > a$ ($n \geq 15$ 时) 或 $|\bar{x} - x_{\text{标}}| > 1.73a$ ($n \geq 5$ 时)，此时测量的精密度也有可能符合要求，但测量准确度差，说明测量过程中存在着系统误差。必须设法消除或尽量减小误差。

1. 2. 4. 3 缩小测量过程中的偶然误差

可在相同条件下，连续重复测量多次，直至发现这些数值 x_i 围绕某一数值上下不规则地变动时，取这种情况下的一组数据的算术平均值 $\bar{x}$ ，作为初步的测量结果。

1. 2. 5 间接测量中的误差传递

前面几节中所谈的主要是直接测定物理量时的情况。但在大多数物理化学实验中是要对几个物理量进行测量，代入某种函数关系式，然后加以运算，才能得到所需要的结果的，这就称为间接测量。那么，每一步的测量误差对最终测量结果有何影响呢？这就需要分析误差的传递问题。

1. 2. 5. 1 平均误差和相对平均误差的传递

设某量 y 是从测量 $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$ 各直接测量值求得的，即 y 为 $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$ 的函数，写作

$$y=f(u_1, u_2, u_3, \dots, u_n) \tag{1-2-10}$$

现已知测定 $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$ 时的平均误差分别为 $\Delta u_1, \Delta u_2, \Delta u_3, \dots, \Delta u_n$ ，如何求 y 的平均误差 Δy 为多少？

将式 (1-2-10) 全微分得

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial u_1} \right)_{u_2, u_3, \dots} du_1 + \left(\frac{\partial y}{\partial u_2} \right)_{u_1, u_3, \dots} du_2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial u_n} \right)_{u_1, u_2, \dots} du_n \quad (1-2-11)$$

设各自变量的平均误差 $\Delta u_1, \Delta u_2, \Delta u_3, \dots, \Delta u_n$ 足够小时, 可代替它们的微分 $du_1, du_2, du_3, \dots, du_n$, 并考虑到在最不利的情况下, 直接测量的正负误差不能对消而引起误差积累, 故取其绝对值, 则式 (1-2-11) 可改写为

$$\Delta y = \left| \frac{\partial y}{\partial u_1} \right| |\Delta u_1| + \left| \frac{\partial y}{\partial u_2} \right| |\Delta u_2| + \dots + \left| \frac{\partial y}{\partial u_n} \right| |\Delta u_n| \quad (1-2-12)$$

这就是间接测量中计算最终结果的平均误差的普遍公式。

如果将式 (1-2-10) 两边取对数, 再求微分, 然后将 $du_1, du_2, du_3, \dots, du_n$ 分别换成 $\Delta u_1, \Delta u_2, \Delta u_3, \dots, \Delta u_n$, 且 dy 换成 Δy , 则得

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{1}{f(u_1, u_2, \dots, u_n)} \left[\left| \frac{\partial y}{\partial u_1} \right| |\Delta u_1| + \left| \frac{\partial y}{\partial u_2} \right| |\Delta u_2| + \dots + \left| \frac{\partial y}{\partial u_n} \right| |\Delta u_n| \right] \quad (1-2-13)$$

这就是间接测量中计算最终结果的相对平均误差的普遍公式。

例 1-2-1 以苯为溶剂, 用凝固点降低法测定萘的摩尔质量, 按下式计算:

$$M = K_f \frac{1000m}{m_0(T_0 - T)} \quad (1-2-14)$$

式中, K_f 为凝固点降低常数, 其值为 5.07; m 为溶质质量; m_0 为溶剂质量; T_0 为溶剂的凝固点; T 为溶液的凝固点。

测量时溶质质量是用分析天平称得的, $m = 0.2352\text{g} \pm 0.0002\text{g}$, 溶剂质量 m_0 为 $(25.0 \pm 0.1) \times 0.879\text{g}$, 用 25mL 移液管移取纯苯, 其相对密度为 0.879。若用贝克曼温度计测量凝固点其精密度为 0.002°C , 三次测得纯苯的凝固点为 T_0 ($^\circ\text{C}$): 3.596、3.570、3.571; 溶液的凝固点为 T ($^\circ\text{C}$) 等于 3.130、3.128、3.121。

试计算实验测定的萘的摩尔质量及其相对误差, 并说明实验是否存在系统误差?

解:
$$\bar{T}_0 = \frac{3.569 + 3.570 + 3.571}{3} = 3.570^\circ\text{C}$$

各次测量偏差:
$$\Delta T_{01} = 3.570 - 3.569 = +0.001$$

$$\Delta T_{02} = 3.570 - 3.570 = 0.000$$

$$\Delta T_{03} = 3.570 - 3.571 = -0.001$$

平均绝对误差:
$$\Delta \bar{T}_0 = \pm \frac{0.001 + 0.000 + 0.001}{3} = \pm 0.001$$

同理求得:
$$\bar{T} = 3.126^\circ\text{C} \quad \Delta T = \pm 0.004^\circ\text{C}$$

对于 Δm_0 和 Δm 的确定, 可由仪器的精密度计算:

$$\Delta m_0 = \pm 0.1 \times 0.879 = \pm 0.09(\text{g})$$

$$\Delta m = \pm 0.0002(\text{g})$$

将计算公式取对数, 再微分, 然后将 dm, dm_0, dT_0, dT 换成 $\Delta m, \Delta m_0, \Delta T_0, \Delta T$, 可得摩尔质量 M 的相对误差:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta m_0}{m_0} + \frac{\Delta \bar{T}_0 + \Delta \bar{T}}{(\bar{T}_0 + \bar{T})} \\ &= \pm \left(\frac{0.0002}{0.2352} + \frac{0.09}{25.0 \times 0.879} + \frac{0.001 + 0.004}{3.570 - 3.126} \right) \\ &= \pm 1.6\% \end{aligned}$$

故有

$$M = \frac{1000 \times 0.2352 \times 5.07}{25.0 \times 0.879 \times (3.570 - 3.126)} = 122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta M = \pm 122 \times 1.6\% = \pm 2$$

最终结果为 $M = (122 \pm 2) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($M_{\text{标}} = 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

又因 $|122 - 128| = 6 > 2$, 故该实验存在系统误差。

1.2.5.2 标准误差的传递

设函数 $y = f(u_1, u_2, u_3, \dots, u_n)$, $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$ 的标准误差分别为 $\sigma_{u_1}, \sigma_{u_2}, \dots, \sigma_{u_n}$, 则 y 的标准误差为:

$$\sigma_y = \left(\frac{\partial y}{\partial u_1} \right)^2 \sigma_{u_1}^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial u_2} \right)^2 \sigma_{u_2}^2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial u_n} \right)^2 \sigma_{u_n}^2 \quad (1-2-15)$$

此式是计算最终结果的标准误差的普遍公式 (其证明从略)。

1.2.6 测量结果的正确记录和有效数字

能否正确记录测量结果直接影响着测量误差。一般采用有效数字来正确记录表示测量和计算的结果。所谓有效数字, 就是测量的准确度所达到的数字, 它包括测量中可靠的位数和最后估计的一位。例如: 若以 1/1000 天平称量一样品为 0.316g, 其中 3、1 为可靠数字, 而 6 为估计数字; 若以 1/10000 天平称量一样品为 0.3165g, 其中 3、1、6 为可靠数字, 而 5 为估计数字。由此可见, 一个物理量的数值不仅反映出量的大小, 而且还反映了数据的可靠程度, 反映了实验方法和采用仪器的精确程度。下面介绍一些关于有效数字的规则。

1.2.6.1 有效数字的表示方法

① 误差 (指绝对误差和相对误差) 的有效数字, 一般只有一位, 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, 在位数上应与误差的最后一位相一致。例如, 用 1/10000 分析天平称量其误差为 0.0001, 如将称量结果表示为:

(7.4321 ± 0.0001)g, 正确

(7.43215 ± 0.0001)g, 不正确, 夸大了结果的精确度

(7.432 ± 0.0001)g, 不正确, 缩小了结果的精确度

③ 有效数字的位数越多, 数值的精确度就越高, 相对误差也就越小。如:

(2.00 ± 0.02)cm, 三位有效数字, 相对误差 1%

(2.000 ± 0.002)cm, 四位有效数字, 相对误差 0.1%

④ 有效数字的位数与所用单位无关, 与小数点的位数无关。如 10.3mL 与 0.0103mL, 其有效数字都是三位, 反映了同一实际情况。紧接小数点后的“0”, 不算有效数字; 而在数字中的“0”, 应包括在有效数字中。至于四位有效数字, 可写成 1.306×10^6 , 若为五位有效数字, 则可写成 1.3060×10^6 。又如 0.000000216, 只有三位有效数字, 则可写成 2.16×10^{-7} 。所以指数表示法不仅明确表示了有效数字, 而且简化了数值的写法, 便于计算。

⑤ 任何一次直接测量值, 都应该读到仪器刻度的最小估计读数。如进行滴定实验时, 滴定管的最小估计读数为 0.01, 每次读数的最后一位要读到 0.01。

1.2.6.2 有效数字的运算规则

① 数值的首位大于 8, 就可多算一位有效数字, 例如 8.47 虽然只有三位, 但在运算时可以当作四位有效数字。

② 在有效数字位数确定之后, 其余数字应一律舍去。舍弃时应使用“4 舍 6 入, 逢 5 尾

留双”的法则，即末位有效数字后边的第一位数大于5，则在其前一位上增加1，小于5，则弃去不计，等于5时，如前一位为奇数，则增加1，如前一位为偶数，则弃去不计。例如，对32.0249取四位有效数字时，结果为32.02，取5位有效数字时，结果是32.025。若将32.02和32.035各取四位有效数字时，则分别为32.02和32.04。

③ 在加减运算时，各数值小数点后所取的位数与其中最少数者相同。例如：

$$\begin{array}{rcl} 0.23 & & 0.23 \\ 12.245 & \text{舍弃后改写为} & 12.24 \\ 1.5683 & & +) 1.57 \\ & & \hline & & 14.04 \end{array}$$

④ 在乘除运算中，保留各数的有效数字位数应以其中有效数字最少者为准。例如：

$$1.578 \times 0.00182 \div 81$$

其中81的有效数字位数最少，但由于首位是8，所以把它看成三位有效数字，其余各数也应保留到三位有效数字，最后结果也只保留三位有效数字，即：

$$1.578 \times 0.00182 \div 81 = 3.56 \times 10^{-3}$$

⑤ 对于复杂的计算，应先算加减，后算乘除。在运算未达到最后结果之前的中间各步，可多保留一位有效数字，以免多次使用取舍规则造成误差积累。但最后结果仍只保留应有的位数。

⑥ 在对数及指数运算中，对数中首数不是有效数字，对数尾数的有效数字位数应与真数的有效数字位数相同。例如：

$$\lg 401.2 = 2.6032 \quad e^{32.46} = 1.3 \times 10^{14}$$

⑦ 计算平均值时，参加平均的数在四个或四个以上者，平均值的有效数字多取一位。

⑧ 计算式中的常数，如 π 、 e 、 R 、 L 及 $\sqrt{2}$ 和一些取自手册的常数或单位换算系数等，取得有效数字位数应较式中各物理量测量值的有效数字位数多一位以上，以减少由于常数取值不当带来的误差。

⑨ 表示误差的数值有效数字最多两位，一般只需一位。测量值的末位数与绝对误差的末尾数要对应。例如可表示为：

$$237.46 \pm 0.13 \quad (1.234 \pm 0.009) \times 10^5$$

1.3 物理化学实验数据的表达方式

物理化学实验结果的表达方式主要由三种：列表法、作图法和数学方程式法。下面分别叙述这三种方法的应用及注意事项。

1.3.1 列表法

1.3.1.1 列表

在物理化学实验中，多数测量至少包括两个变量，在实验数据中，选出自变量和因变量，将两者的对应值列成表格。

数据表简单易作，无需特殊工具，而且由于在表中所列的数据已经过科学整理，有利于分析和阐明某些实验结果的规律性，便于对实验结果进行比较。

1.3.1.2 列表时应注意的事项

① 每一个表开头都应写出表的序号及表的名称。

② 在表的每一行或每一列应正确写出栏头。由于在表中列出的常常是一些纯数（数值），因此在置于这些纯数之前或之首的表示也应该是一纯数。这就是说，应当是量的符号 A 除以单位的符号 $[A]$ ，即 $A/[A]$ 。例如 p/MPa ；或者应该是一个数的量，例如 K ；或者是这些纯数的数学函数，例如 $\ln(p/\text{MPa})$ 。

③ 表中的数值应化为最简单的形式表示，公共的乘方因子应放在栏头注明。

④ 在每一行中的数字要排列整齐，小数点应对齐。

⑤ 直接测量的数值可与处理的结果并列在一张表上，必要时应在表的下面注明数据的处理方法或数据的来源。

⑥ 表中所有数值的填写都必须遵守有效数字规则。

下面是 CO_2 的平衡性质，其形式可作为一般参考。

表 1-3-1 CO_2 的平衡性质

$T/^\circ\text{C}$	T/K	$\frac{10^3}{T}/\text{K}^{-1}$	p/MPa	$\ln(p/\text{MPa})$	$V_m^g/\text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}$	pV_m^g/RT
-56.60	216.55	4.6179	0.5180	-0.6578	3177.6	0.9142
0.00	273.15	3.6610	3.4853	1.2485	456.92	0.7013
31.04	304.19	3.2874	7.3820	1.9990	94.060	0.2745

有时可以将长的组合单位用一个简单符号来代表，而在表外面说明符号的意义。

1.3.2 图解法

1.3.2.1 图解法在物理化学实验中的作用

图解法表达实验数据，能直观地显示出所研究的变量的变化规律，如极大值、极小值、转折点、周期性和变化速率等重要特性，并可从图上简便地找出各变量中间值，还便于数据的分析比较，确定经验方程式中的常数等，其用处极为广泛，其中最重要的有如下几种。

(1) 表达变量间的定量依赖关系

以自变量为横坐标、因变量为纵坐标，在坐标上标绘出数据点 (x_i, y_i) ，然后按作图技术画出曲线，此曲线便可表示出两变量的定量关系。在曲线所示的范围内，欲求对应于任意自变量数值的应变量数值。

(2) 求极值或转折点

函数的极大值、极小值或转折点，在图上表现得很直观。例如正己烷-乙醇双液系相图中确定最低恒沸点（极小值）和凝固点下降法测摩尔质量实验中从步冷曲线上确定凝固点（转折点）等。

(3) 求外推值

当需要的数据不能或不易直接测定时，在适当的条件下，常用作图外推法求得。所谓外推法，就是根据变量间的函数关系，将实验数据描绘的图像延伸至测量范围以外，求得该函数的极限值。例如用黏度法测定高聚物的分子量实验中，首先必须用外推法求得溶液的浓度趋于零时的黏度（即特性黏度）值，才能算出分子量。

必须指出，使用外推法必须满足以下条件：

① 外推的区间离实际测量区间不能太远；

② 在外推的那段范围及其邻近，测量数据间的函数关系是线性关系或可认为是线性关系；

③ 外推所得结果不能有悖于已有的正确经验。