



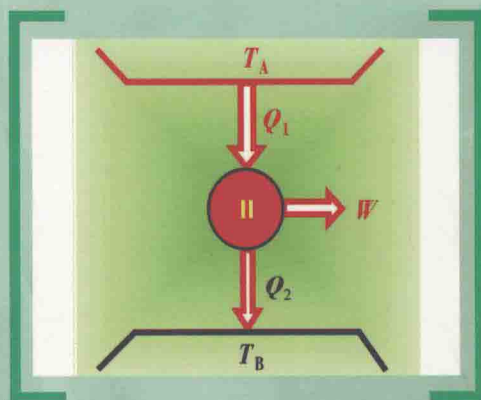
全国应用型本科院校化学课程统编教材

物理化学实验

(第二版)

Physical Chemistry Experiments

李红 程时劲 主编



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

物理化学实验

(第二版)

- 主 编** 李 红(湖南中医药大学)
程时劲(武汉东湖学院)
- 副主编** 何武强(武汉工商学院)
姜晖霞(湖南农业大学)
雷雪峰(电子科技大学中山学院)
罗 伦(湖北医药学院)
冯彤英(北京理工大学珠海学院)
李 龙(湖南中医药大学)
- 参 编** 王辉宪(湖南农业大学)
刘建庄(电子科技大学中山学院)
马军现(电子科技大学中山学院)
刘祥华(湖南农业大学)
惠华英(湖南中医药大学)

华中科技大学出版社
中国·武汉

内 容 提 要

本书是编者在总结多年实验教学经验的基础上编写而成的。

全书共六章。第一章绪论,介绍物理化学实验的教学目的和要求、安全防护、误差分析、实验数据的表达方法。第二章基础性实验,包括化学热力学、电化学、化学反应动力学、界面现象与胶体化学实验,共 25 个。第三章综合性实验,共 5 个。第四章设计性实验,共 2 个。第五章实验技术。第六章简要介绍几种常用仪器的工作原理及使用方法。附录中提供物理化学实验常用的数据表。

全书内容丰富,叙述简练,简明易懂,针对性和实用性强,可供应用型本科院校的化学、化工、环境、材料、生命、药学等相关专业的教师和学生使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/李红,程时劲主编.—2版.—武汉:华中科技大学出版社,2019.5
全国应用型本科院校化学课程统编教材
ISBN 978-7-5680-5055-5

I. ①物… II. ①李… ②程… 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(2019)第 068254 号

物理化学实验(第二版)

李 红 程时劲 主编

Wuli Huaxue Shiyan(Di-er Ban)

策划编辑:王新华

责任编辑:王新华

封面设计:原色设计

责任校对:李 弋

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)
武汉市东湖新技术开发区华工科技园

电话:(027)81321913

邮编:430223

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:武汉华工鑫宏印务有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:9.5

字 数:248千字

版 次:2019年5月第2版第1次印刷

定 价:28.00元



华中出版

本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

第二版前言

本教材是在 2011 年出版的第一版基础上修订而成的。第一版从出版至今,得到众多读者的认可,并被广泛使用,同时我们也收集到许多意见和建议。为了更好地为本科教学服务,特对第一版教材进行修订。

本教材根据教学需要,在第一版的基础上新增加了一些实验,如“化学平衡常数及分配系数的测定”、“固-液界面的吸附”等;删除了一些大部分院校很少开设的实验,如“氢超电势的测定”等;修改了一些实验,如“双液系的气液平衡相图”、“乙酸乙酯皂化反应速率常数及活化能的测定”等;同时对第一版中的一些错误进行了订正。

因为第一版的编写人员有的已经退休或有工作变动,所以调整了编写人员。本教材的主编是湖南中医药大学李红和武汉东湖学院程时劲。其他参加本次教材修订的人员有:武汉工商学院何武强,湖南农业大学姜晖霞、王辉宪、刘祥华,电子科技大学中山学院雷雪峰、刘建庄、马军现,北京理工大学珠海学院冯彤英,湖北医药学院罗伦,湖南中医药大学李龙、惠华英。

在此,我们要向第一版作者表示衷心的感谢,是他们的辛勤劳动和大量付出,为本教材奠定了良好的基础。

由于编者水平有限,本教材难免会有不足之处,敬请各位读者批评指正。

编者

2019 年 2 月

第一版前言

随着社会经济的发展,各行各业对人才的需求呈现出多元化的特点,特别是对应用型人才的需求显得十分迫切,目前应用型本科院校正承担着应用型人才的培养重任。

应用型人才的培养需理论教学与实验教学并行,实践教学尤为重要。

目前国内已有许多物理化学实验教材,各有特色,而适用于应用型本科院校的化学、化工、环境、材料、生命、药学等相关专业的物理化学实验课程的教材还没有,为适应新形势的要求,特编写了本教材。

本书内容丰富,简明易懂,针对性和实用性较强,且选择的实验大部分学校都有能力开出。

本书分绪论、基础性实验、综合性实验、设计性实验、实验技术、几种常用仪器的工作原理及使用方法、附录七个部分。

绪论部分介绍物理化学实验的教学目的和要求、安全防护、误差分析、实验数据的表达方法等。基础性实验包括化学热力学、电化学、化学反应动力学、界面现象与胶体化学实验,共25个。综合性实验共10个,主要针对学生独立思考、分析和解决问题能力的培养和训练,使学生能把学过的理论知识及实验技术加以综合运用。设计性实验共4个,主要针对学生的初步科研能力的培养和训练,让学生学会自己查资料,设计实验方法、实验步骤及独立完成实验。几种常用仪器的工作原理及使用方法部分着重介绍在多个实验中共同使用的仪器,如分光光度计、电导率仪、电位差计、酸度计等。某个实验中专用的仪器如旋光仪、阿贝折光仪等不安排在此章,而放在相关实验中介绍。附录中收录了物理化学常用的数据资料。

参加本书编写的人员来自国内多所高校,而且是长期从事物理化学实验教学的老师,具有丰富的教学经验和较高的学术水平。

本书由安从俊担任主编,王辉宪、李红担任副主编。参加编写人员具体分工如下:安从俊编写第一章,第二章实验6、实验9、实验13、实验14、实验15、实验18、实验19、实验25,第三章实验2、实验5,第四章实验4;王辉宪编写第二章实验1、实验2,第三章实验3、实验8,第五章;李红编写第二章实验10、实验24,第三章实验9,部分附录;程时劲编写第二章实验3、实验22,第四章实验1,第六章,部分附录;何武强编写第二章实验5、实验23,第四章实验2;杨娟编写第二章实验11、实验12、实验16,第三章实验6;张建策编写第二章实验8,第三章实验1;武银桃编写第二章实验7,第四章实验3;雷雪峰编写第二章实验17、实验20、实验21,第三章实验7;王春晖编写第二章实验4,第三章实验4;王丹编写第三章实验10。

最后全书由安从俊教授统稿、宋昭华教授主审。由于编者水平有限,书中难免有不足之处,恳请使用本书的师生、读者给予批评指正。

编者

2011年1月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 物理化学实验的目的和要求	(1)
第二节 物理化学实验的安全防护	(2)
第三节 物理化学实验的误差分析	(3)
第四节 物理化学实验数据的表达方法	(8)
第二章 基础性实验	(11)
I 化学热力学实验	(11)
实验 1 恒温水浴装置的组装及性能测试	(11)
实验 2 摩尔燃烧热的测定	(14)
实验 3 溶解热的测定	(17)
实验 4 化学平衡常数及分配系数的测定	(22)
实验 5 静态法测定液体饱和蒸气压	(25)
实验 6 双液系的气液平衡相图	(27)
实验 7 固-液界面的吸附	(30)
实验 8 三组分相图的绘制	(32)
实验 9 凝固点降低法测定摩尔质量	(35)
实验 10 乙酸解离平衡常数的测定	(38)
实验 11 铈(VI)-乙醇配合物组成及生成常数的测定	(40)
实验 12 配位化合物的组成及稳定常数的测定	(42)
II 电化学实验	(45)
实验 13 原电池电动势的测定	(45)
实验 14 希托夫法测定离子迁移数	(49)
实验 15 氟离子选择性电极测氢氟酸解离常数	(52)
实验 16 电导滴定法测定溶液的浓度	(55)
III 化学反应动力学实验	(57)
实验 17 蔗糖水解反应速率常数的测定	(57)
实验 18 丙酮碘化反应速率常数的测定	(60)
实验 19 乙酸乙酯皂化反应速率常数及活化能的测定	(62)
实验 20 过氧化氢催化分解反应速率常数的测定	(65)
实验 21 碘钟反应	(68)
IV 界面现象与胶体化学实验	(71)
实验 22 溶液表面张力的测定——最大气泡压力法	(71)
实验 23 黏度法测定高聚物的摩尔质量	(74)
实验 24 溶液吸附法测定固体比表面积	(77)
实验 25 电泳法测定氢氧化铁胶体的电动电势	(80)

第三章 综合性实验	(84)
实验 1 电动势测定方法的应用——测定反应的热力学参数	(84)
实验 2 离子选择性电极的应用	(86)
实验 3 表面活性剂 CMC(临界胶束浓度)的几种测定方法 ——电导法测定十二烷基硫酸钠的 CMC	(89)
实验 4 牛奶中酪蛋白和乳糖的分离及检测	(91)
实验 5 药物有效期的测定	(93)
第四章 设计性实验	(96)
实验 1 难溶盐溶度积的测定	(96)
实验 2 电导法测定电解质的摩尔电导率与浓度的关系	(97)
第五章 实验技术	(99)
第一节 温度的测量	(99)
第二节 热分析技术	(104)
第三节 压力测量技术	(108)
第四节 电化学测量技术	(113)
第六章 几种常用仪器的工作原理及使用方法	(119)
第一节 分光光度计	(119)
第二节 电导率仪	(121)
第三节 电位差计	(124)
第四节 酸度计	(126)
第五节 阿贝折光仪	(129)
第六节 旋光仪	(131)
附录 物理化学实验中常用数据	(134)
附录 A 国际相对原子质量	(134)
附录 B 国际单位制中具有专门名称的导出单位	(135)
附录 C 国际单位制的基本单位	(136)
附录 D 用于构成十进倍数和分数单位的词头	(136)
附录 E 力单位换算	(136)
附录 F 压力单位换算	(137)
附录 G 能量单位换算	(137)
附录 H 不同温度下水的饱和蒸气压	(137)
附录 I 不同温度下水的表面张力	(139)
附录 J 水的黏度	(139)
附录 K 甘汞电极的电极电势与温度的关系	(139)
附录 L 不同温度下 KCl 在水中的溶解热	(140)
附录 M 不同温度下 KCl 溶液的电导率	(140)
附录 N 一些电解质水溶液的摩尔电导率	(141)
附录 O 乙酸的标准解离平衡常数	(141)
附录 P 不同温度下水的密度	(141)
附录 Q 不同温度下几种常用有机液体的密度	(143)
参考文献	(144)

第一章 绪 论

第一节 物理化学实验的目的和要求

一、物理化学实验的目的

物理化学实验是物理化学学科中的一门独立课程,与物理化学理论有着同等重要的地位,物理化学学科正是在理论和实验的相互验证和提升中不断得以发展。学习物理化学实验,可以使学生加深对物理化学理论的理解,了解物理化学实验的设计思路,掌握物理化学实验的基本实验技能和相关仪器的使用方法,训练学生仔细观察实验现象、如实记录实验数据、全面分析实验误差、正确处理实验数据、独立分析问题和解决问题的能力,培养学生实事求是的科学态度和创新精神,为将来从事科学研究工作打下良好的基础。

二、物理化学实验的要求

为了做好实验并达到实验目的,要求具体做好以下几点。

(1) 实验前的预习。

实验前必须认真预习、了解实验目的和原理、仪器的结构和使用方法、实验装置和操作步骤,画出记录数据的表格,写出符合要求的实验预习报告。

(2) 实验操作。

实验过程中,应严格按照实验操作规程进行操作,随时注意实验现象,尤其是一些反常现象不应放过。

应在预习报告中的数据表格内准确记录原始数据,不能随意涂改,字迹要清楚,还需记录实验条件如室温,大气压,药品纯度,仪器的名称、型号、生产厂家等。

实验结束后,应将原始数据交给教师审阅,清理实验台面,洗净玻璃仪器并放置整齐,并将电学仪器连接的外电源断开,经教师同意后才能离开实验室。

(3) 实验报告。

撰写实验报告是化学实验课程的基本训练内容,它能使学生在实验数据处理、作图、误差分析、逻辑思维等方面得到训练,为今后撰写科研论文打下良好的基础。

物理化学实验报告应包括实验目的、实验原理、仪器与试剂、实验操作步骤、数据处理、结果和讨论、思考题等。

实验目的、仪器与试剂、实验操作步骤都要根据实际实验操作的情况简明扼要地撰写,实验原理应主要阐明实验的理论依据,辅以必要的公式即可。

数据处理一项要求用表格列出原始数据、计算公式,并注明公式所用的已知常数的数值,注意各数值所用的单位要统一。结果用计算所得到的数据以表格或作图形式表示。讨论的内容可包括对实验现象进行分析和解释,对实验结果进行误差分析,对实验方法提出改进意见等。

第二节 物理化学实验的安全防护

一、安全用电

违章用电可能造成人身伤亡、火灾、仪器损坏等严重事故。物理化学实验室使用电器较多,要特别注意用电安全,主要应注意以下几点。

(1) 防止触电。

不要用潮湿的手接触电器,所有电器的外壳都应接地,实验时应先接好电路然后才能通电,实验结束后,应先断开电源再拆线路。不能用试电笔去试高压电,使用高压电源时应有专门的防护措施。如有人触电,应迅速切断电源,然后进行抢救。

(2) 防止引起火灾。

使用的保险丝要与实验室允许电量相符,电线的安全载电量应大于用电功率。电器接触不良时,应及时修理。如遇电线起火,应立即切断电源,用沙或二氧化碳灭火器、四氯化碳灭火器灭火,禁止用水等导电液体灭火。

(3) 防止短路。

线路中各连接点应牢固,电路元件两端接头不要互相接触,以防短路。电线、电器不要淋湿或浸在导电液体中。

(4) 电器仪表的安全使用。

使用仪器前,应先了解仪器要求用什么电源,因电源有直流电、单相交流电、三相交流电,电压的大小有 380 V、220 V、110 V、6 V 等,还要考虑功率是否适合,所以要正确选择电源。仪表的量程应大于被测量值,若被测量值不明,应从最大量程开始测量,要防止电器超负荷运转。使用的保险丝必须符合电器的额定要求,所用电线要符合电器功率的要求,仪器不用时应切断电源。

二、使用化学药品的安全防护

(1) 防毒。

大多数化学药品都有不同程度的毒性,毒物可通过呼吸道、消化道、皮肤进入体内,因此实验前要了解所用药品的毒性、性能及防护措施。

苯、硝基苯、四氯化碳、乙醚会引起嗅觉降低而中毒,有毒气体或产生有毒气体的物质如硫化氢、氯、溴、浓盐酸等应在通风橱中使用,剧毒药品如高汞盐、重金属盐、氰化物等应妥善保管。

汞和汞化合物是高毒性物质,汞在常温下易变成蒸气,吸进体会引起慢性中毒。盛汞的容器中应加水防止汞蒸发,若汞掉在桌面、地上、水槽内,要用吸管尽可能将汞收集在容器中,再用与汞作用能形成汞齐的锌或铜片在汞溅落的地方多次扫过,最后用硫黄粉覆盖在可能有汞溅落的地方并摩擦,使汞生成难挥发的硫化汞。手上有伤口时切勿触及汞。用汞时实验室要通风。

(2) 防爆。

可燃气体和空气的混合比例达到可燃气体的爆炸极限时,接触热源如电火花会引起爆炸。要尽量防止可燃气体散失到室内,要求保持室内通风良好。如要操作大量可燃气体,应尽量避免明火。

有些固体试剂如高氧化物、过氧化物等受热或受震动易爆炸,使用时要按要求进行操作,避免强氧化剂和强还原剂放在一起;在操作有可能发生爆炸的实验时,应有防爆措施。

(3) 防火。

许多有机溶剂如乙醚、丙酮、乙醇等易引起燃烧,使用这类试剂时室内不能有明火、电火花等。有些物质如磷,金属钠、钾以及表面积很大的金属粉末如铁粉等,易氧化自燃,要隔绝空气保存,使用时要特别小心。

实验室万一着火应冷静判断情况并采取措施,下面几种情况都不能用水灭火:钠、钾、铝粉、电石、过氧化钠等着火时应用干沙灭火;比水轻的易燃液体如汽油、苯着火时要用泡沫灭火器灭火;有灼烧的金属或熔融物的地方着火时用干沙或固体粉末灭火器灭火;电气设备或带电系统着火时,用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火器灭火。

(4) 防灼伤。

强酸、强碱、强氧化剂、溴、钠、苯酚等都会腐蚀皮肤,特别要防止它们溅入眼内。液氮、干冰等低温物质会冻伤皮肤,使用时需戴防护用具。

(5) 防环境污染。

由于化学试剂大多有毒性,随意排放会造成环境污染。实验结束后,废弃药品和废液要回收到指定的容器中,能回收的可以再利用,不能回收的一定要按要求进行处理,达到环保的要求后才能排放。

三、高压钢瓶的安全使用

气体钢瓶是由无缝碳素钢或合金钢制成的,使用钢瓶的主要危险是可能发生爆炸或漏气,因此要正确使用钢瓶。关于如何正确使用钢瓶,请参见本书第五章第三节。

第三节 物理化学实验的误差分析

物理化学实验以测量物理量的数值为基本内容。无论是直接测量的量,还是间接测量的量,由于测量方法及外界条件等因素的影响,测量值与真实值(或文献值)之间存在差值,这个差值称为测量误差。

误差是不可避免的,为了能得到更接近真实值的测量结果,要正确选用精密度相当的仪器及试剂。写实验报告时,要正确表达实验结果,要指出结果的不确定程度,因此正确理解和掌握误差的概念极为重要。

一、准确度和精密度

准确度指测量值与真实值符合的程度,测量值越接近真实值,准确度越好。精密度指多次测量某一物理量时其数值的重现性,重现性好,精密度高。精密度高,准确度不一定好;相反,准确度好,精密度一定高。可以用射手打靶情况作一比喻,如图 1.3.1 所示。其中图 1.3.1(a)表示准确度好精密度高,图 1.3.1(b)表示精密度高准确度差,图 1.3.1(c)表示准确度差精密度低。

二、误差分类

根据误差的性质,误差可分为系统误差、偶然误差、过失误差。

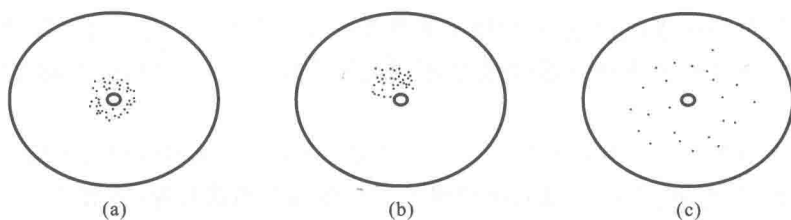


图 1.3.1 准确度与精密度示意图

(1) 系统误差。

在相同条件下,对某一物理量进行多次测量时,测量的误差的绝对值和符号保持恒定(即恒偏大或恒偏小),这种测量误差称为系统误差。产生原因如下。

- ① 实验方法的理论根据不足,或实验条件控制不严,或实验方法本身受限制。
- ② 仪器不准或不灵敏,仪器装置精密度有限,试剂纯度不符合要求等。
- ③ 个人习惯误差,如读取滴定管读数常偏高或常偏低等。

系统误差决定了测量的准确度。通过校正仪器的刻度、改进实验方法、提高药品的纯度、修正计算公式等措施可减小或消除系统误差。

(2) 偶然误差。

在相同实验条件下,多次测量某物理量,每次测得的数值都不同,围绕某一数值无规则地变动,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,这种误差称为偶然误差。产生原因可能如下。

- ① 实验者对仪器最小分度值以下的估读每次很难相同。
- ② 测量仪器的某些活动部件所指示的测量结果每次很难相同。
- ③ 影响测量的某些条件如温度,不可能在每次实验中控制得绝对不变。

偶然误差不可能避免,但它服从统计规律,它的大小及符号服从正态分布,对同一物理量的测量次数足够多时,偶然误差的平均值可接近于零。

(3) 过失误差。

过失误差是由于实验者在实验过程中不应有的失误而引起的,如读错数据、计算错误等,只要实验者细心操作,这类误差可以避免。

三、误差的表示方法

(1) 绝对误差和相对误差。

绝对误差 = 测量值 - 真实值

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值(平均值)}} \times 100\%$$

在相同条件下对同一物理量进行 n 次反复测定,则测定值的算术平均值为

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (1-3-1)$$

真实值是未知的,一般可用平均值 \bar{X} 代替。用相对误差表示测定结果的准确度。

(2) 平均误差和标准误差。

$$\text{平均误差} \quad a = \pm \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}| \quad (1-3-2)$$

$$\text{标准误差} \quad \sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (1-3-3)$$

用平均误差评定测量精密度的优点是计算简单,缺点是可能把质量不高的测量给掩盖了。而用标准误差时,测量误差平方后,较大的或较小的误差更能显著反映出来,因此在近代科学中多采用标准误差。

测量结果的精密度可表示为

$$X \pm \sigma \quad \text{或} \quad X \pm a \quad (1-3-4)$$

也可用相对误差来表示,即

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{X} \times 100\% \quad \text{或} \quad a_{\text{相对}} = \frac{a}{X} \times 100\% \quad (1-3-5)$$

四、可疑测量值的取舍

在原始数据的处理中,对可疑数据进行取舍常采用下列方法:根据概率论,大于 3σ 的误差出现的概率只有 0.3% ,在无数次测量中对误差超过 3σ 的测量值可舍弃。

对少数几次测量,概率论已不适用,方法是计算出平均值及平均误差 a ,再计算可疑值与平均值的差值 d ,如果 $d \geq 4a$,则可舍弃。

要注意舍弃的测量值的个数不能超过数据总数的五分之一。

五、间接测量结果的误差——误差传递

大多数物理化学数据,是将直接测量值代入公式中计算出的值,此值为间接测量所得。每个直接测量值的准确度对间接测量的准确度都有影响。

(1) 平均误差和相对平均误差的传递。

设直接测量的物理量为 x 和 y ,其平均误差分别为 dx 和 dy ,最后结果为 u ,其函数关系为

$$u = f(x, y)$$

其微分式为

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x dy \quad (1-3-6)$$

当 Δx 与 Δy 很小时,可以代替 dx 与 dy ,并考虑误差积累,故取绝对值,有

$$\Delta u = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y |\Delta x| + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x |\Delta y| \quad (1-3-7)$$

Δu 称为函数 u 的绝对算术平均误差。其相对算术平均误差为

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y |\Delta x| + \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x |\Delta y| \quad (1-3-8)$$

部分函数的平均误差计算公式列于表 1.3.1 中。

表 1.3.1 部分函数的平均误差计算公式

函数关系	绝对平均误差	相对平均误差
$u = x + y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \frac{ dx + dy }{x + y}$
$u = x - y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \frac{ dx + dy }{x - y}$
$u = xy$	$\pm (x dy + y dx)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y}\right)$
$u = x/y$	$\pm \frac{y dx + x dy }{y^2}$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y}\right)$

续表

函数关系	绝对平均误差	相对平均误差
$u = x^n$	$\pm nx^{n-1} dx $	$\pm n \frac{ dx }{x}$
$u = \ln x$	$\pm \frac{ dx }{x}$	$\pm \frac{ dx }{x \ln x}$

(2) 间接测量结果的标准误差计算。

设函数关系同上,即 $u = f(x, y)$, 则标准误差为

$$\sigma_n = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x^2 \sigma_y^2} \quad (1-3-9)$$

部分函数的标准误差计算公式列于表 1.3.2 中。

表 1.3.2 部分函数的标准误差计算公式

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

例如:以苯为溶剂,用凝固点下降法测萘的摩尔质量,计算公式为

$$M_B = \frac{K_f m_B}{m_A (T_f^\circ - T_f)}$$

式中:A 和 B 分别代表溶剂和溶质; m_A 、 m_B 、 T_f° 和 T_f 分别为苯和萘的质量以及苯和溶液的凝固点,且均为实验的直接测量值。

相关数据见表 1.3.3,试根据这些测量值求萘的摩尔质量的相对误差 $\frac{\Delta M_B}{M_B}$, 并估计所求摩尔质量的最大误差。已知苯的 K_f 为 $5.12 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表 1.3.3 实验测得的 T_f° 、 T_f 和平均误差

实验编号	1	2	3	平均值	平均误差
$T_f^\circ / ^\circ\text{C}$	5.801	5.790	5.802	5.798	$\pm 0.005^\text{①}$
$T_f / ^\circ\text{C}$	5.500	5.504	5.495	5.500	$\pm 0.003^\text{②}$

注:① $\pm |\Delta T_f^\circ| = \pm \frac{|5.801 - 5.798| + |5.790 - 5.798| + |5.802 - 5.798|}{3} \text{ } ^\circ\text{C} = \pm 0.005 \text{ } ^\circ\text{C}$

② $\pm |\Delta T_f| = \pm \frac{|5.500 - 5.500| + |5.504 - 5.500| + |5.495 - 5.500|}{3} \text{ } ^\circ\text{C} = \pm 0.003 \text{ } ^\circ\text{C}$

表 1.3.4 实验测量的 m_A 、 m_B 和 $T_f^\circ - T_f$ 值及相对平均误差

测量值	使用仪器及测量精密度	相对平均误差
$m_A = 20.00 \text{ g}$	工业天平, $\pm 0.05 \text{ g}$	$\pm \frac{ \Delta m_A }{m_A} = \pm \frac{0.05}{20.00} = \pm 2.5 \times 10^{-3}$
$m_B = 0.1472 \text{ g}$	分析天平, $\pm 0.0002 \text{ g}$	$\pm \frac{ \Delta m_B }{m_B} = \pm \frac{0.0002}{0.1472} = \pm 1.4 \times 10^{-3}$
$T_f^\circ - T_f = 0.298 \text{ }^\circ\text{C}$	贝克曼温度计, $\pm 0.002 \text{ }^\circ\text{C}$	$\pm \frac{ \Delta T_f^\circ + \Delta T_f }{T_f^\circ - T_f} = \pm \frac{0.008^*}{0.298} = \pm 0.027$

注: * 见表 1.3.3: $\pm (|\Delta T_f^\circ| + |\Delta T_f|) = \pm (0.005 + 0.003) \text{ }^\circ\text{C} = \pm 0.008 \text{ }^\circ\text{C}$

根据误差传递公式有

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M_B}{M_B} &= \pm \left(\frac{|\Delta m_A|}{m_A} + \frac{|\Delta m_B|}{m_B} + \frac{|\Delta T_f^\circ| + |\Delta T_f|}{T_f^\circ - T_f} \right) \\ &= \pm \left(\frac{0.05}{20.00} + \frac{0.0002}{0.1472} + \frac{0.008}{0.298} \right) = \pm 0.031 \\ M_B &= \frac{5.12 \times 1000 \times 0.1472}{20.00 \times 0.298} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 127 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta M_B &= 127 \times 0.031 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

实验测量的相关数据见表 1.3.4。从以上测量结果可见,最大误差来源于温度差的测量,而温度差的误差又取决于测温精密度和操作技术条件的限制。因此在实验之前要估算各测量值的误差,这有助于正确选择实验方法和选用精密度相当的仪器,以达到预期的效果。

六、有效数字

在直接测量中,表示测量结果的数字,其数字与仪表的精密度应一致。如滴定管的最小分度是 0.10 mL,管内液面在 22.20~22.30 mL 之间,测量值记录为 22.28 mL,前三位数字是准确的,第四位数字是估计的,这样的数字称为有效数字,有四位。

(1) 有效数字的表示方法。

① 误差只有一位有效数字,最多不超过两位。

② 任何一个物理量的数据,其有效数字的最后一位和误差的最后一位一致。

例如:1.24 \pm 0.01 是正确的,若记成 1.241 \pm 0.01 或 1.2 \pm 0.01,意义就不明确了。

③ 为了明确表示有效数字的位数,一般采用指数表示法。

例如:1.234 \times 10³、1.234 \times 10⁻¹、1.234 \times 10⁻⁴、1.234 \times 10⁵ 都是四位有效数字。

若写成 0.0001234,则表示小数点位置的 0 不是有效数字,它仍是四位有效数字。若写成 1234000,后面有三个 0,就说不清楚是有效数字还是表示小数点的位置,指数表示法就没有此问题。

(2) 有效数字运算规则。

① 用“4 舍 5 入”规则舍弃不要的数字,当数值的首位大于或等于 8 时,可以多算一位有效数字,如 8.31 在运算中看成四位有效数字。

② 在加减运算时,各小数点后取的位数与其中最少位数对齐,例如:

$$0.12 + 12.232 + 1.458 = 0.12 + 12.23 + 1.46 = 13.81$$

③ 在乘除运算中,保留各数的有效数字位数与其中有效数字位数最少者相同。

例如:1.576 \times 0.0183/82,其中 82 有效数字位数最少,但由于首位是 8,故可看成三位有效数字,所以其余各数都保留三位有效数字,则上式变为 1.58 \times 0.0183/82。

- ④ 计算式中的常数如 π 、 e 或 $\sqrt{2}$ 等,以及一些查手册得到的常数,可按需要取有效数字。
- ⑤ 对数运算中所取的对数位数(对数首数除外)应与真数的有效数字位数相同。

第四节 物理化学实验数据的表达方法

物理化学实验数据的表达方法主要有三种:列表法、作图法和数学方程式法。下面分别介绍这三种方法。

一、列表法

在物理化学实验中,数据测量一般至少包括两个变量,在实验数据中选出自变量和因变量。列表法就是将这一组实验数据的自变量和因变量的各个数值依一定的形式和顺序一一对应列出来。

列表时应注意以下几点。

(1) 每个表开头都应写出表的序号及表的名称。

(2) 表格的行或列的第一栏应该详细写上名称及单位,名称用符号表示,因表中列出的通常是一些纯数(数值),因此行首的名称及单位应采用“名称符号/单位符号”的形式,如 p (压力)/Pa。

(3) 表中的数值应用最简单的形式表示,公共的乘方因子应放在栏头注明。

(4) 每一行中的数值要排列整齐,小数点对齐,应注意有效数字的位数。

二、作图法

作图法可以更形象地表达出数据的特点,如极大值、极小值、拐点等,并可进一步用图解求积分、微分、外推值、内插值等。

作图的基本要点如下。

(1) 选择坐标纸。坐标纸分为直角坐标纸、半对数或对数坐标纸、三角坐标纸和极坐标纸等几种,其中直角坐标纸最常用。

(2) 选好坐标纸后,要正确选择坐标分度,要求:①要能表示全部有效数字;②坐标轴上每小格的数值应可方便读出,且每小格所代表的变量应为1、2、5的整数倍,不应为3、7、9的整数倍。如无特殊需要,可不将坐标原点作为变量零点,而从略低于最小测量值的整数开始,可使图形更紧凑,读数更精确;若图形是直线或近乎直线,则坐标分度的选择应使直线与 x 轴约成 45° 夹角。

(3) 然后将测得的数据以点描绘于图上。在同一个图上,如有几组测量数据,可分别用 \triangle 、 \times 、 \odot 、 \circ 、 \bullet 等不同符号加以区别,并在图上注明这些符号。

(4) 作出各测量点后,用直尺或曲线板画直线或曲线。要求线条能连接尽可能多的实验点,但不必通过所有的点,未连接的点应均匀分布于曲线两侧,且与曲线的距离应接近相等。要求曲线光滑均匀,细而清晰。连线的好坏会直接影响实验结果的准确性,如条件允许时鼓励用计算机作图。

在曲线上作切线,通常用镜像法。

若需在曲线上作某一点 A 的切线,可取一平面镜垂直放于图纸上,也可用玻璃棒代替镜子,使玻璃棒和曲线的交线通过 A 点,此时,曲线在玻璃棒中的像与实际曲线不相吻合,见图

1.4.1(a),以 A 点为轴旋转玻璃棒,使玻璃棒中的曲线与实际曲线重合,见图 1.4.1(b),沿玻璃棒作直线 MN ,这就是曲线在该点的法线,再通过 A 点作 MN 的垂线 CD ,即可得切线,见图 1.4.1(c)。

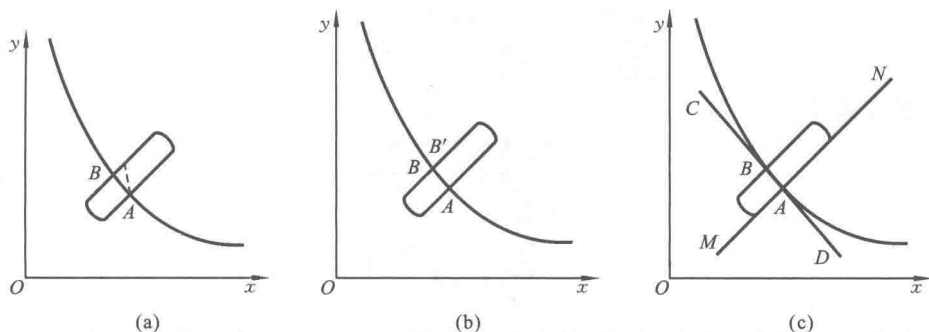


图 1.4.1 作切线的方法

三、数学方程式法

一组实验数据可以用数学方程式表示出来,这样的表示一方面可以反映出数据结果间的内在规律性,便于进行理论解释或说明;另一方面简单明了,还可进行微分、积分等其他变换。

此法首先要找出变量之间的函数关系,然后将其间的关系由曲线方程转变成直线方程。直线方程的基本形式是

$$y = a + bx$$

直线方程的拟合就是根据若干自变量 x 与变量 y 的实验数据确定 a 和 b 。如何确定 a 和 b 的值呢? 现介绍常用的几种方法。

(1) 作图法。

将 (x, y) 对应的点描于坐标轴中,通过各点作一直线,使该直线尽可能靠近每一实验点,这条直线的斜率就是直线方程中的 b 值,而其在 y 轴上的截距就是直线方程中的 a 值。直线斜率可由 $\Delta y / \Delta x$ 值读出。

(2) 最小二乘法。

利用最小二乘法求 a 和 b 时,有两个假设:一是所给自变量的给定值均无误差,因变量的各值则有测量误差;二是曲线与各点的偏差 δ 值的平方和为最小,见图 1.4.2。

为了便于说明,将偏差放大若干倍。

设有 n 对 x, y 值适合方程

$$y = a + bx \quad (1-4-1)$$

令 y'_1 代表 a, b 已知时根据式(1-4-1)计算出来的值,则

$$y'_1 = a + bx_1$$

测量值与曲线的偏差为

$$\delta_1 = y_1 - y'_1 = y_1 - (a + bx_1) = y_1 - a - bx_1$$

$$\text{令} \quad \sum \delta_i^2 = \theta = (y_1 - a - bx_1)^2 + (y_2 - a - bx_2)^2 + \dots \quad (1-4-2)$$

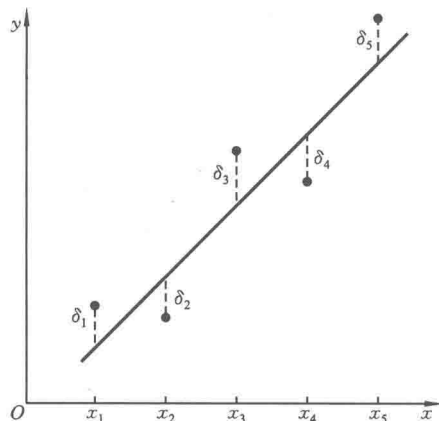


图 1.4.2 直线关系式曲线

根据假设 δ^2 最小, 因测量值 y_i 、 x_i 是固定的值, 根据函数极值条件, 应有 $\frac{\partial \theta}{\partial a} = 0$, $\frac{\partial \theta}{\partial b} = 0$ 。

于是得方程组

$$\begin{cases} \sum y_i - na - b \sum x_i = 0 \\ \sum x_i y_i - a \sum x_i - b \sum x_i^2 = 0 \end{cases}$$

解此方程组可求得

$$b = \frac{\sum x_i \sum y_i - n \sum x_i y_i}{(\sum x_i)^2 - n \sum x_i^2} \quad (1-4-3)$$

$$a = \frac{\sum y_i}{n} - b \frac{\sum x_i}{n} \quad (1-4-4)$$

相关系数 R 用以表达两变量之间的线性相关程度, 相关系数 R 的取值应在 ± 1 之间。当 $|R|=1$ 时为完全相关, 即所有的实验数据点全部落在拟合直线上。 $R=0$ 则为完全不相关, 即实验数据不存在线性关系。当实验数据与拟合直线间显著相关时, 一般有 $|R| \geq 0.95$ 。

相关系数的符号与斜率相同, 如实验数据满足曲线方程, 可将曲线方程转换成直线方程。如曲线方程 $y = ae^{bx}$ 可转化为直线方程 $\ln y = \ln a + bx$ 。

随着计算机的普及, 用于处理数据和作图的软件也越来越多。常用 Origin 软件, 只要输入测量到的数据, 计算机即可自动拟合, 进行线性回归、多项式回归以及非线性回归, 可得相关系数和图表。