

绪 论

一、物理化学实验的目的与要求

物理化学实验是继无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验之后一门独立的基础实验课程。该课程的教学目的是使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能，培养和提高从事实际工作的能力；加深对物理化学基本原理和概念的理解，培养理论与实际相结合的良好学风；培养学生细致观察实验现象，准确测定实验数据的能力，掌握正确记录处理分析实验数据和结果的方法。

对学习该课程的学生提出如下要求：

(1) 实验预习。为使学生在进行实验时做到思路清晰，操作有条不紊，对实验现象及测量数据做出正确的分析判断，顺利进行实验并取得好的学习效果，所以要求学生在实验前一定认真预习。即认真阅读实验讲义要完成的实验内容，从而明确实验的目的和原理，了解实验方法及使用的仪器，要测定的数据和操作步骤并写出预习报告。预习报告的内容包括：实验名称，简要原理，操作计划，实验注意点。记录测量的数据要表格化。实验前老师要检查学生的预习报告，对没有预习报告的学生，老师可以停止其实验。

(2) 实验操作。学生在操作过程中要严格控制好实验条件，仔细观察和分析、思考实验现象，客观、正确、认真地记录原始数据。把数据写在预习报告留出的表格里，不能记在书上或其他地方。原始数据不能任意涂改。实验过程是培养训练学生动手能力和科学素质的最有效途径之一，每一个实验自始至终要求学生的学习态度要严谨，要勤于动手动脑，掌握好方法要领和操作技能。

(3) 实验报告。实验报告是学生实验工作的书面总结。通过书写实验报告可以培养学生处理、分析、归纳数据和问题的能力。

实验报告的内容包括：实验名称、目的、简要原理、仪器药品、室温、气压、日期、实验操作步骤或操作要点（不要照抄讲义）、数据记录及其处理（包括原始数据、所用文献数据、计算数据、计算公式、图表、结果等）。在最后可以写一下实验的体会及对实验方法和操作的改进意见等。

教师根据学生预习、实验操作与结果、实验报告的优劣综合评定实验成绩。

二、误差与数据处理

在物理化学实验中，我们把由实验直接测得的物理量的值称为测量值，该值受仪器精度、测量方法、实验者主观条件等因素的影响，总是与该物理量的真实值有一定的距离，这就是误差。实验的结果经常要用一个或多个数据来表达，该结果往往是用测量值代入公式求出或由测量值作图求出，我们称之为间接测量结果。测量值对间接测量结果必然产生影响。即间接测量结果必然存在误差。我们研究误差的目的，就是要根据实验的要求，对实验应该和能够达

到的精确程度进行分析 从而经济合理的选择仪器和使用药品 确保实验结果可靠 避免浪费。还应该运用误差知识, 科学地分析处理数据, 对所得数据给予合理解释, 抓住影响实验准确程度的关键, 改进和提高实验的方法和水平。

(一) 误差的分类

根据误差的性质, 可把测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差。

1. 系统误差

由固定原因引起的误差为系统误差, 其特点是测量值恒偏大或恒偏小, 改变测量条件, 误差按照一定规律改变。系统误差产生的因素有:

- (1) 仪器误差 仪器的构造上存在缺陷 比如刻度不准 调节不当。
- (2) 试剂误差: 试剂纯度不够或存放时间过长而失效。
- (3) 方法误差: 测量方法所依据的理论不完善或引用了经验公式。
- (4) 环境误差: 仪器使用的环境不当。
- (5) 实验者误差: 实验者有不恰当的操作习惯和视读习惯。

为了保证得到的测量结果准确, 需要正确判断和尽量减小系统误差。通常可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、更换仪器、提高试剂纯度等 以确定有无系统误差的存在, 设法使之消除或减至最小。因此, 单凭一种方法所得的结果往往不是十分可靠的 只有由不同实验者、用不同的方法、不同的仪器测得相符的数据 才能认为系统误差已基本消除。

2. 偶然误差

由于各种因素引起的不可预定但具有补偿性的误差, 其特点是误差值围绕着某一数值上下有规律变动, 其观测值符合正态分布规律。对同一物理量观测次数足够多时, 出现数值相等符号相反的偏差的几率相等。增加观测次数, 偶然误差的平均值可以逐渐减小直至接近于零。

3. 过失误差

这种误差是由于实验者犯了某种不应犯的错误所引起的, 如标度看错、记录写错等。这种错误在测量中应尽力避免。

(二) 误差的表示方法

1. 算术平均误差 δ

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \quad (0-1)$$

式中, $d_i = x_i - \bar{x}$ 是测量值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 的偏差, $\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$, n 为测量次数。

2. 标准误差 (均方根误差) σ

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (0-2)$$

3. 或然误差 P

$$P = \pm 0.675\sigma \quad (0-3)$$

以上三种误差之间的关系为

$$P : \delta : \sigma = 0.675 : 0.799 : 1.00$$

由上述关系可知 σ 是三种误差中最大的，所以多采用 σ 表示误差，这样对未来误差的估算也比较有把握。

4. 精密度与准确度

精密度是指测量值的再现性和有效数字位数。测量数据再现性好，有效数字位数多时精密度高，准确度是指测量值与真实值的偏离程度。准确度与系统误差和偶然误差有关。在一组测量中，尽管精密度很高，但准确度不一定很好。也就是说，高的精密度不能保证有高的准确度，但高的准确度必须有高的精密度来保证。

(三) 偶然误差的统计规律

1. 误差的正态分布

偶然误差是一种不规则变动的微小差别，其符号时正时负。但是在相同的实验条件下，对同一物理量进行重复的测量，则发现偶然误差的大小和符号却完全受某种误差分布一般指正态分布的概率规律所支配，这种规律称为误差定律。如果用多次重复测量的数据作图，以横坐标表示偶然误差（算术平均误差） δ ，纵坐标表示各偶然误差出现的次数 N ，则可得到图 0-1 所示的曲线。图中每一条曲线表示用同一种方法在相同条件下对同一个量进行多次测量的结果。如果所用方法或条件不同，就会得到不同形状的分布曲线。从各条曲线可以看出，误差分布具有对称性，即正负误差出现的概率相等。因此多次重复测量的算术平均值是被测之量的最佳代表值。从各条曲线还可以看出，小误差出现的次数比大误差出现的次数多，误差的绝对值不超过某一界限，曲线的形状与测量的精密度有关，精密度愈高， σ 愈小，误差分布曲线愈尖耸。这也说明标准误差 σ 完全表征着测量精度。

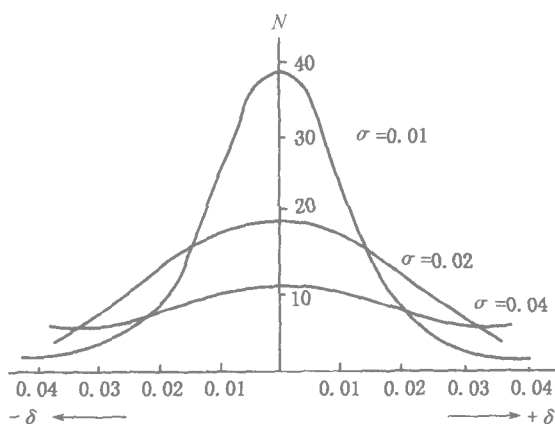


图 0-1 偶然误差正态分布曲线

2. 可疑测量值的舍弃

在测量过程中，经常发现有个别数据很分散。如果保留它，则计算出的误差将较大。初学者多倾向于舍弃这些数据，以便获得较好的结果。但是，这种任意舍弃不合心意的数据是不科学的。科学的方法是首先检查测得这些数据时，有无过失误差，如果没有充分的理由证明是过失所致，则只有根据误差理论决定数据的取舍，这才是正确的做法。

从概率理论可知，误差大于 3σ 的测量值出现的概率只有 0.3%。所以，在一组相当多的数据中，误差大于 3σ 的数据可以舍弃。

H. M. Goodwin 曾提出一个简单的判断法，即略去可疑测量值后，计算其余各测量值的平均值及算术平均误差 δ ，然后算出可疑测量值与平均值的偏差 d 。如果

$$d \geq 4\delta$$

则此可疑值可以舍弃。因为这种测量值存在的概率大约只有千分之一。

还需注意舍弃的测量值不能大于数据总数的五分之一。当一个测量值与另一或更多的测量值相同时,也不能舍弃。

(四) 间接测量结果的误差计算

在大多数情况下,要对几个物理量进行测量,然后通过函数关系加以运算,才能得到所需的结果,这就称为间接测量。在间接测量中,每个直接测量值的精密度都会影响最后结果的精密度。下面分别讨论从直接测量结果的误差来计算间接测量结果的平均误差和标准误差。

1. 间接测量结果的平均误差

平均误差是指绝对误差和相对误差。设直接测量值的数据为 x 和 y 其微分为 dx 和 dy , 而最后结果为 u 其函数关系可表示为

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

取微分

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

设各测量值的绝对误差 $(\Delta x, \Delta y)$ 是很小的,可代替它们的微分 (dx, dy) 并考虑误差积累而取其绝对值 则 u 的绝对误差为

$$\Delta u = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y |\Delta x| + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x |\Delta y| \quad (0-4)$$

$$u \text{ 的相对误差为 } \frac{\Delta u}{u} = \frac{1}{u(x, y)} \cdot \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y |\Delta x| + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x |\Delta y| \right\} \quad (0-5)$$

由于 $dN/N = d \ln N$ 因此在适于取对数的场合 可在取对数后再微分 这时可直接得到相对误差。对于部分函数的平均误差列于表 0-1 中。

表 0-1 部分函数的平均误差

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

例题：用凝固点降低法测溶质分子量实验中

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

这里直接测量的数值为 m_B, m_A, T_f^*, T_f 。如果溶质质量 $m_B = 0.3 \text{ g}$ 在分析天平上的绝对

误差 $\Delta m_B = 0.0002 \text{ g}$ 溶剂质量 $m_A = 20 \text{ g}$ 在粗天平上称量的绝对误差 $\Delta m_A = 0.05 \text{ g}$; 凝固点用贝克曼温度计测量 精密度为 $0.002 \text{ }^\circ\text{C}$ 对溶剂的凝固点 T_f^* 进行三次测量, 其测量值分别为: $5.800 \text{ }^\circ\text{C}, 5.790 \text{ }^\circ\text{C}, 5.804 \text{ }^\circ\text{C}$ 。用同样方法, 对溶液凝固点 T_f 测量三次, 其测量值分别为: $5.500 \text{ }^\circ\text{C}, 5.504 \text{ }^\circ\text{C}, 5.495 \text{ }^\circ\text{C}$ 。计算实验中所测溶质分子量的相对误差。

$$\text{解: } \overline{T_f^*} = \frac{5.800 + 5.790 + 5.804}{3} \text{ }^\circ\text{C} = 5.798 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_f^*(1) = |5.798 - 5.800| = 0.002$$

$$\Delta T_f^*(2) = |5.798 - 5.790| = 0.008$$

$$\Delta T_f^*(3) = |5.798 - 5.804| = 0.006$$

平均绝对误差

$$\overline{\Delta T_f^*} = \pm \frac{0.002 + 0.008 + 0.006}{3} = \pm 0.005$$

同样的方法可求得 $\overline{T_f} = 5.500 \text{ }^\circ\text{C}$ $\overline{\Delta T_f} = \pm 0.003$ 则凝固点降低值为

$$\Delta T_f = \overline{T_f^*} - \overline{T_f} = (5.798 \pm 0.005) - (5.500 \pm 0.003) = 0.297 \pm 0.008$$

由以上数据得到的各测量值的相对误差分别为

$$\frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} = \frac{0.008}{0.297} = 2.70 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta m_B}{m_B} = \frac{0.0002}{0.3} = 6.67 \times 10^{-4}$$

$$\frac{\Delta m_A}{m_A} = \frac{0.05}{20} = 2.50 \times 10^{-3}$$

所测溶质分子量 M_B 的相对误差为

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M_B}{M_B} &= \frac{\Delta m_B}{m_B} + \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} + \frac{\Delta m_A}{m_A} \\ &= \pm (6.67 \times 10^{-4} + 2.70 \times 10^{-2} + 2.50 \times 10^{-3}) \\ &= \pm 0.03 \end{aligned}$$

计算结果表明, 用凝固点降低法测分子量时, 最大的误差来源不是质量的称量而是温度差的测量, 其相对误差取决于测温的精度和温差的大小。增加溶质可使凝固点降低增大, 能增大温差, 但这违背了公式要求的稀溶液条件, 实际上是不允许的。实际操作中, 为了避免过冷现象的出现, 影响温度读数, 有时加入少量固体溶剂作为晶核, 反而能获得较好的结果。由此可见, 实验前进行误差分析, 可事先了解所测各物理量的误差及其影响因素, 指导我们选择正确的实验方法 选用精密度适当的仪器 抓住测量的关键 得到较好的实验结果。

2. 间接测量结果的标准误差

设直接测量的数据为 x 和 y 其函数关系为: $u = u(x, y)$ 则函数 u 的标准误差为

$$\sigma_u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2} \quad (0-6)$$

将部分函数的标准误差列于表 0-2 中。

表 0-2 部分函数的标准误差

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

例题：溶质的分子量 M 可由溶液的沸点升高值 ΔT_b 测定。设苯为溶剂，萘为溶质。用贝克曼温度计测得纯苯的沸点 (T_b^*) 为 2.975 ± 0.003 °C 溶液的沸点 (T_b) 为 (3.210 ± 0.003) °C，而溶液中含萘 (87.0 ± 0.1) g(w_A) 含萘 (1.054 ± 0.001) g(w_B)。试由下列公式计算萘的分子量并估算其标准误差

$$M = 2.53 \times \frac{1\,000 w_B}{w_A \Delta T_b}$$

$$\text{解：} \Delta T_b = T_b - T_b^* = (3.210 \pm 0.003)^\circ\text{C} - (2.975 \pm 0.003)^\circ\text{C} = (0.235 \pm 0.006)^\circ\text{C}$$

由函数的标准误差公式可得

$$\begin{aligned} \sigma_M &= \sqrt{\left(\frac{\partial M}{\partial w_B}\right)^2 (\sigma_{w_B})^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial w_A}\right)^2 (\sigma_{w_A})^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial \Delta T_b}\right)^2 (\sigma_{\Delta T_b})^2} \\ \left(\frac{\partial M}{\partial w_B}\right) &= \frac{2.53 \times 1\,000}{w_A \cdot \Delta T_b} = \frac{2.53 \times 1\,000}{87.0 \times 0.235} = 124 \\ \left(\frac{\partial M}{\partial w_A}\right) &= \frac{2.53 \times 1\,000 w_B}{\Delta T_b} \cdot \frac{1}{w_A^2} = \frac{2.53 \times 1\,000 \times 1.054}{0.235 \times 87.0^2} = 1.50 \\ \left(\frac{\partial M}{\partial \Delta T_b}\right) &= \frac{2.53 \times 1\,000 w_B}{w_A} \cdot \frac{1}{\Delta T_b^2} = \frac{2.53 \times 1\,000 \times 1.054}{87.0 \times 0.235^2} = 555 \\ \sigma_M &= \sqrt{124^2 \times 0.001^2 + 1.50^2 \times 0.1^2 + 555^2 \times 0.006^2} = 3.3 \\ M &= 2.53 \times \frac{1\,000 \times 1.054}{87.0 \times 0.235} = 130 \end{aligned}$$

萘的分子量最后应表示为： 130 ± 3 。

(五) 测量结果的正确记录 and 有效数字

测量的误差问题与正确记录测量数据有关系。例如，在数学上 $1.35 = 1.3500$ 是成立的，而在物理上 $(1.35 \pm 0.01)\text{m} \neq (1.3500 \pm 0.0001)\text{m}$ 。因为物理量的数值不仅是反映出量的大小，而且还反映了仪器的精密程度和实验方法。如 $1.35 \pm 0.01\text{m}$ 用普通米尺即可测量，而 $(1.3500 \pm 0.0001)\text{m}$ 则须用螺旋测微器才能测量。因此物理量的每一位数值都是有实际意义的。

有效数字的位数可以指明测量值精确的程度，它包括测量中可靠的几位和最后估计的一

位数。任何一次直接测量的结果，都会记录到所用仪器刻度的第一位估计数字，所得结果每位具体数字都视为“有效数字”。下面将与有效数字有关的一些规则和概念分条综述如下：

(1) 误差 绝对误差和相对误差一般只有一位有效数字 最多不超过两位。

(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，例如： $(1.35 \pm 0.01)_m$ 是正确的，若记成 $1.351 \pm 0.01)_m$ 则夸大了结果的精确度，若记成 $(1.3 \pm 0.01)_m$ 则缩小了结果的精确度。

(3) 有效数字的位数越多 数值的精确度也越大 即相对误差越小 如 $(1.35 \pm 0.01)_m$ 为三位有效数字 相对误差为 0.7% 而 $(1.3500 \pm 0.0001)_m$ 为五位有效数字 相对误差为 0.007%。

(4) 为了明确地表明有效数字，一般常用指数标记法，因为表示小数位置的“0”不是有效数字 如：1 234, 0.123 4, 0.000 123 4 都是四位有效数字。但遇到 1 234 000 时 却很难说出后面的三个“0”是有效数字？还是表明小数位置的“0”？为了避免这种困难，我们可将上列各数记作 1.234×10^3 , 1.234×10^{-1} , 1.234×10^{-4} , 1.234×10^6 ，这样标记就可说明它们都是四位有效数字。

(5) 若第一位的数值大于或等于 8 则有效数字的位数可以多算一位 如 9.15 虽然实际上只有三位有效数字，但在运算时可以看做四位有效数字。

(6) 有效数字运算规则：

在舍弃不必要的数字时，应用四舍五入原则。

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：

$\begin{array}{r} 0.12 \\ 12.237 \\ +) 1.5646 \\ \hline \end{array}$	按四舍五入改写为	$\begin{array}{r} 0.12 \\ 12.24 \\ +) 1.56 \\ \hline 13.92 \end{array}$
$\begin{array}{r} 21.25 \\ -) 5.2234 \\ \hline \end{array}$	按四舍五入改写为	$\begin{array}{r} 21.25 \\ -) 5.22 \\ \hline 16.03 \end{array}$

在乘除运算中，所得积或商的有效数字，应以各值中有效数字位数最少的值为标准。
如：

$$2.3 \times 0.524 = 1.2$$

$$1.578 \times 0.0182 \div 81 = 3.55 \times 10^{-4}$$

式中 81 的有效数字为 2 位 但其第一位数字等于 8 故有效数字可增加一位 所以上式的结果可取三位有效数字。

作对数运算时，对数尾数部的位数与各值的有效数字相当或多一位。

计算平均值时，如参加平均的数值有四个以上，则平均值的有效数字可多取一位。

三、物理化学实验中的数据表达方法

实验结果的表示方法通常有三种，即列表法、图解法和方程式法。下面简单介绍应用这三种方法时应注意的事项。

(一) 列表法

数据处理的第一步就是把实验所获得的大量数据用列表的方法有规律的排列出来，以便

运算处理时减少差错，列表时应注意下列事项：

- (1) 每个表都应有一个编号和一个简明而又完整的名称。
- (2) 在表中列出的常常是一些纯数值，因此在表的每一行或每一列的第一栏要写明代表这些数值的物理量并除以单位 即 $\text{数值} = \text{物理量} / \text{单位}$ 。
- (3) 公共的乘方因子应记在第一栏，以使数据简化。数值 = 乘方因子 $\times$ (物理量 / 单位)
- (4) 每行每列的数字排列要整齐，小数点要对齐，有效数字要取正确。
- (5) 原始数据与数据处理结果可并列在一张表上，把处理方法和运算公式在表下注明。表中数据如系取自文献手册，也应注明出处。

(二) 作图法

用作图法表达实验结果，能清楚地显示出所研究物理量的变化规律，如极大、极小、转折点、周期性等重要性质。可以利用图形作切线，求面积，有时还可以用作图外推求出实验中难以获得的量。在图中，还便于数据的分析比较和进一步求得函数关系的数学表达式。下面简单介绍作图方法的要点如下：

1. 坐标纸及坐标标度的选择

通常的直角毫米坐标纸能适合大多数用途。有时也用半对数或对数坐标纸。特殊需要时用三角坐标纸或极坐标纸。

用直角坐标纸作图时，以自变量为横轴，因变量为纵轴。坐标的标度不一定从零开始。坐标轴上标度的比例影响曲线形状，选择不当，将使曲线的特殊部分不明显，直接影响实验结果和结论的正确。标度比例的选择应遵循以下原则：

- (1) 要能表示出全部有效数字，以使作图法求出之物理量与测量精确度相适应。
- (2) 坐标轴上刻度所对应的数值应便于迅速方便地从图中读出任一点的坐标值，一般选 1, 2, 5 和它们的倍数 不宜选 3, 7, 9 和它们的倍数。
- (3) 在上述条件下，考虑充分利用图纸的全部面积，使整个图线在图上匀称合理。
- (4) 若所作图线为直线，则标度比例的选择应使直线接近于 45° 为好。

2. 画坐标轴

选定标度比例后，画上坐标轴。在横轴下端和纵轴左端中部注明该轴所代表的变量名称，并除以单位。按标度比例每隔一段距离标出变量的值，标出的数值应与原数据有效数字位数相同。指数因子要乘在变量上，使之符合下式

$$\text{数值} = \text{乘方因子} \times (\text{物理量} / \text{单位}) \quad (0-7)$$

3. 作代表点

将实验测得的代表点标绘于坐标图中。代表点符号可采用 $\blacktriangle$ $\bullet$ $\times$ $\odot$ 等形式。在一张图上绘两条以上曲线时，每条线上的代表点应以不同符号加以区别并加图注说明。代表点所用符号的大小应粗略反映误差的大小。

4. 绘制曲线

用曲线板或曲线尺将各代表点连成光滑曲线。曲线不一定通过所有代表点，但各代表点应均匀分布在曲线两侧邻近，或者更确切地说，是要使所有代表点离开曲线距离的平方和为最小 使之符合“最小二乘法原理”。

5. 写图名

曲线作好后，还应在图上注上图名、编号及主要测量条件。

6. 在图中获取有用信息

图作好后,可在图中获取很多有用信息。如求直线斜率时,应在直线上取两点,用平行于坐标轴的虚线引至纵、横坐标,取值并加以计算。若需作曲线上某点切线斜率,通常采用镜像法做切线,物理化学教科书上有详细介绍。

(三) 方程式法

一组实验数据用方程式表示出来,不但表达方式简单,记录方便,也便于求微分、积分或内插值。经验方程是客观规律的一种近似描述,它是理论探讨的线索和依据。许多经验方程中的系数与某个物理量相对应,因此,为了求得某物理量,将实验数据归纳总结成经验方程也是很必要的。

在某些情况下可根据理论或经验来确定数学模型。有时则先将实验数据在坐标纸上标绘成曲线,再将其与有关公式的典型曲线相对照来选择适当的函数式。为了检验所选函数式的正确性,通常采用直线化检验法。所谓直线化就是将函数 $y = f(x)$ 转换成线性函数。要达到这个目的,可选择新的变量 $X = \phi(x, y)$ 和 $Y = \phi(x, y)$ 来代替变量 x 和 y , 便可得直线方程式

$$Y = A + BX \quad (0-8)$$

表 0-3 中列出几个常见的例子。

表 0-3 几个常见的方程式例子

方程式	变换	直线化后得到的方程式
$y = ae^{bx}$	$Y = \ln y$	$Y = \ln a + bx$
$y = ax^b$	$Y = \lg y, X = \lg x$	$Y = \lg a + bX$
$y = \frac{1}{a + bx}$	$Y = \frac{1}{y}$	$Y = a + bx$
$y = \frac{x}{a + bx}$	$Y = \frac{x}{y}$	$Y = a + bx$

检验的方法是按新变量 (X, Y) 在直角坐标纸上作图,如果数据点在一直线上或接近一直线,即表明所选函数式适合用来表达所研究的变量间的规律。然后由直线的斜率和截距很容易求得方程式中的系数和常数。

作图法求直线方程的系数和常数最为简单,适用于数据较少且不十分精密的场合,在物化实验中用的最多。例如表示液体或固体饱和蒸气压 p 随温度 T 的 Clausius—Clapeyron 方程的积分形式为 $\ln p = -\frac{\Delta H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + B$, 作 $\ln p - \frac{1}{T}$ 图是直线,由直线斜率 $(= -\frac{\Delta H_m}{R})$ 可求得摩尔汽化热或摩尔升华热。

用最小二乘法处理数据能使实验数据与数学方程获得最佳拟合。其理论依据是使残差的平方和为最小。下面以直线方程 $y = mx + b$ 的拟合为例,来说明最小二乘法的应用。残差的定义为

$$\delta_i = b + mx_i - y_i \quad (i = 1, 2, 3 \cdots n) \quad (0-9)$$

$$\Delta = \sum_{i=1}^n \delta_i^2 = \sum_{i=1}^n (b + mx_i - y_i)^2 = \text{最小} \quad (0-10)$$

式中 x_i, y_i 为已知实验数据, b, m 为未知数。根据求极值的条件,应有

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

亦即

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

解联立方程式可得 m 和 b 值

$$m = \frac{\sum x_i \sum y_i - n \sum x_i y_i}{(\sum x_i)^2 - n \sum x_i^2} \quad (0-11)$$

$$b = \frac{\sum x_i y_i \sum x_i - \sum y_i \sum x_i^2}{(\sum x_i)^2 - n \sum x_i^2} \quad (0-12)$$

数理统计的相关分析可以定性地告诉我们哪些因素关系密切, 同时还可以定量地指出各因素的变化关系。用相关系数可以衡量各因素关系的密切程度, 相关系数 $r = \pm 1$ 说明两个变量 (x, y) 之间有线性函数关系; $r = 0$ 说明 (x, y) 之间无依存关系; r 在 0 与 1 之间说明 x 与 y 之间有依存关系但不是直线关系。实验中用相关系数 r 来衡量各点偏离直线的程度。

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta x_i \Delta y_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2 \cdot \sum_{i=1}^n (\Delta y_i)^2}} \quad (0-13)$$

式中, $\Delta x_i = x_i - \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$, $\Delta y_i = y_i - \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n y_i$ 。

例题: 已知一组直线关系的 $x \sim y$ 数据如下:

x	0.03	0.95	2.04	3.11	3.96	5.03	5.99	7.01	8.10
y	-3.01	-0.97	0.96	3.08	4.86	7.11	9.03	10.93	13.23

试求 $y = mx + b$ 中的常数 m, b 及相关系数 r 。

解: 根据已知的 9 组 x, y 值 列出表 0-4 求得需要的各项数据:

表 0-4 9 组 x, y 值数据

n	x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$	Δx_i	Δy_i	$(\Delta x_i)^2$	$(\Delta y_i)^2$
1	0.03	-3.01	0.000 9	9.060 1	-0.090 3	-3.99	-8.03	15.920 1	64.480 9
2	0.95	-0.97	0.902 5	0.940 9	-0.921 5	-3.07	-5.99	9.424 9	35.880 1
3	2.04	0.96	4.161 6	0.921 6	1.958 4	-1.98	-4.06	3.920 4	16.483 6
4	3.11	3.08	9.672 1	9.486 4	9.578 8	-0.91	-1.94	0.828 1	3.763 6
5	3.96	4.86	15.681 6	23.619 6	19.245 6	-0.06	-0.16	0.003 6	0.025 6

续表

n	x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$	Δx_i	Δy_i	$(\Delta x_i)^2$	$(\Delta y_i)^2$
6	5.03	7.11	25.300 9	50.552 1	35.763 3	1.01	2.09	1.020 1	4.368 1
7	5.99	9.03	35.880 1	81.540 9	54.089 7	1.97	4.01	3.880 9	16.080 1
8	7.01	10.93	49.140 1	119.464 9	76.619 3	2.99	5.91	8.940 1	34.928 1
9	8.10	13.23	65.610 0	176.358 4	107.568 0	4.08	8.21	16.646 4	67.404 1
Σ	36.22	45.22	206.35	471.95	303.81	$\Sigma \Delta x_i y_i = 121.42$		62.58	245.41

由最小二乘法公式得

$$m = \frac{36.22 \times 45.22 - 9 \times 303.81}{36.22^2 - 9 \times 206.35} = 2.008$$

$$b = \frac{303.81 \times 36.22 - 45.22 \times 206.35}{36.22^2 - 9 \times 206.35} = -3.049$$

所得直线方程为

$$y = 2.008x - 3.049$$

由相关系数公式得

$$r = 121.42 / (62.58 \times 245.41)^{1/2} = 0.979 8$$

四、实验室安全知识

(一 安全用电常识

1. 关于触电

人体通过 50 Hz 的交流电 1 mA 就有感觉,10 mA 以上使肌肉强烈收缩,25 mA 以上则呼吸困难,甚至停止呼吸,100 mA 以上则使心脏的心室产生纤维颤动,以致无法救活。直流电在通过同样电流的情况下,对人体的损失虽然稍小但也相差不远,防止触电要注意以下几项:

(1) 操作电器时,手必须干燥,因为手潮湿时,电阻显著减小,易于引起触电。不要直接接触绝缘不好的通电电器。

(2) 一切电源裸露部分都应有绝缘装置,电开关应有绝缘匣,电线接头裹以胶布、胶管),所有电器设备的金属外壳应接上地线。

(3) 已损坏的接头或绝缘不良的电线应及时更换。

(4) 修理或安装电器设备时,必须先切断电源。

(5) 不能用试电笔去试高压电。

(6) 如果遇到有人触电,应首先切断电源,因此应该清楚电源的总闸在什么位置。

2. 负荷及短路

接保险丝必须严格按照规定的电流量,否则长期通过超过规定负荷的电流时,易于引起火灾或其他严重事故。使用功率很大的仪器,应该事先计算电流量。

接保险丝时,应先拉开电闸,不能在通电时连接。

为防止短路,应避免电源两端的直接接触,避免电线间的摩擦。电线或电器应尽可能不受水淋或浸在导电的液体中。

3. 电器着火

除上面谈到的负荷过大易引起火灾之外, 如果室内充有大量的氢气、乙烯等易燃气体, 由于电器火花的点燃也会引起火灾。

电火花经常在电插头的插拔过程中、触电器工作时以及开、关电闸时发生, 为防止电器着火应该注意:

- (1) 按允许的最大电流安装保险丝, 保证电路中的电线不能过细。
- (2) 负荷大的电器应安装较粗的电线, 两条电线间的距离不要太近。
- (3) 电线接头地方要结合严密, 包扎牢固, 消除电火花。
- (4) 在继电器上可以联一个电容器, 减弱电火花。
- (5) 室内经常通气, 排除易燃气体, 以免着火爆炸。
- (6) 禁止高温热源靠近电线, 防止火灾。

万一着火应首先拉开电闸, 切断电路, 再用一般方法灭火。如无法拉开电闸则须用沙土或液体 CO_2 灭火, 决不能用水或泡沫灭火器来灭电火, 因为这些液体能导电。

(二) 一般防毒

大多数化学药品都具有不同程度的毒性。毒物可通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体内, 因此防毒的关键是要尽量地杜绝毒物进入人体。

- (1) 实验前应了解所用药品的毒性、性能和防护措施。
- (2) 操作有毒气体或药品 (如 H_2S , Cl_2 , NO_2 浓盐酸 氢氟酸等) 应在通风橱中进行。
- (3) 苯, CCl_4 乙醛 硝基苯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 必须严加警惕。
- (4) 用移液管吸取有毒、有腐蚀性液体 (如苯、洗液等) 时严禁用嘴吸。
- (5) 有些药品 (如苯、汞) 能穿过皮肤进入体内 应避免直接与皮肤接触。
- (6) 高汞盐 [HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$] 可溶性钡盐 (BaCO_3 , BaCl_2) 重金属盐 (铬盐, 铜盐, 铅盐等) 的毒性较大 应妥善保管。
- (7) 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 以免毒物沾染 离开实验室时要洗净双手。

(三) 汞的安全使用

在常温下汞逸出蒸气, 吸入人体会引起严重毒害。一般汞中毒可分急性与慢性两种。急性中毒多由高汞盐入口而得 (如吞入 HgCl_2) 普通情况下在 $0.1 \sim 0.3 \text{ g}$ 即可致死。由汞蒸气引起慢性中毒 其症状为食欲不振 恶心 大便秘结 贫血 骨骼和关节疼痛 神经系统衰弱。引起以上症状的原因, 可能是由于汞离子与蛋白质起作用, 生成不溶物而妨害生理机能。

汞蒸气的最大安全浓度为每立方米 0.1 mg 。而 20°C 时汞的饱和蒸气压为 0.0012 mm Hg ^① 比安全浓度大一百多倍 若在一个不通气的房间内 而又有汞直接暴露于空气时 就有可能使空气中汞蒸气超过安全浓度。所以, 必须严格遵守下列安全用汞操作规定:

- (1) 不准有直接暴露于空气中之汞, 在装有汞的容器中应在汞面上加水或其他液体覆盖。
- (2) 一切倒汞操作 不论量多少一律在浅磁盘上进行 (盘中装水) 在倾去汞上的水时 应

^① $1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$

先在磁盘上把水倒入烧杯,然后再把水倒入水槽。

(3) 装汞的仪器下面一律放置浅磁盘,使得在操作过程中偶然掉出的汞滴不至于散落桌上或地面。

(4) 实验操作前应检查仪器安放处和仪器连接处是否牢固,橡皮管或塑料管的连接处一律用铁丝绑牢,以免在实验时脱落使汞流出。

(5) 倾倒汞时一定要缓慢,不要用超过 250 mL 的大烧杯盛汞,以免倾倒时溅出。

(6) 储存汞的容器必须是结实的厚壁玻璃器皿或瓷器,以免由于汞本身的质量而使容器破裂。如用烧杯盛汞不得超过 30 mL。

(7) 若万一有汞掉落地上、桌上或水槽等地方,应尽可能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)在汞溅落处多次扫过,最后用硫磺粉覆盖在有汞溅落的地方,并摩擦之,使汞变成 HgS 亦可用 $KMnO_4$ 溶液使汞氧化。

(8) 擦过汞齐及极谱分析用毛细管的滤纸或布块必须放在有水之瓷缸内。

(9) 一切敞口装有汞的仪器应避免受热,汞应放在远离热源之处。

(四) 高压钢瓶的安全使用

(1) 钢瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源(如阳光、暖气、炉火等)的地方。

(2) 搬运钢瓶时要轻、稳,要把瓶帽旋上放置。使用时必须牢靠,固定好。

(3) 钢瓶使用时要用气压表(CO_2, NH_3 可例外),一般可燃性气体的钢瓶气门螺纹是反扣的(如 H_2, C_2H_2),不燃性或助燃性气体的钢瓶气门螺纹是正扣的(如 N_2, O_2) 各种气压表不得混用。

(4) 绝不可以让油或其他易燃性有机物沾染在气瓶上(特别是出口和气压表)。也不可用麻、棉等物堵漏,以防燃烧引起事故。

(5) 开启气门时应站在气压表的另一侧,更不许把头或身体对准气瓶总阀门,以防万一阀门或气压表冲击而引起人身危险。

(6) 使用气瓶时注意瓶身上漆的颜色及标字,避免混淆。表 0-5 为我国气瓶常用标记颜色。

表 0-5 气瓶常用标记颜色

气体类别	瓶身颜色	标字颜色
氮	黑	黄
氧	天蓝	黑
氢	深绿	红
压缩空气	黑	白
氨气	黄	黑
二氧化碳	黑	黄
氯	草绿	白
石油气体	灰	红
其他一切可燃气体	红	白
其他一切不可燃气体	黑	黄

五、误差理论与数据处理练习题

- (1) 指出下列几个概念的区别和联系。

精密度与准确度；② 真值与平均值；误差与偏差；④ σ 与 P 。

- (2) 试回答下列标出的测量结果，各表示几位有效数字？

303 m; 30300 m; 0.303 00 m; 0.003 03 m; 3.03×10^4 m; 0.300 3 m。

- (3) 根据下列测量数据，按有效数字表示法计算其结果。

① $99.754 \text{ m} + 0.25 \text{ m}$; $107.50 \text{ m} - 0.003 \text{ m}$; ③ $111 \text{ m} \times 0.200 \text{ m}$;

④ $111 \text{ m} \times 0.02 \text{ m}$; ⑤ $1.627 \text{ m} \times 0.014 8 \text{ m} \div 0.230 2 \text{ m}$;

- (4) 经测试得出某一有机化合物的含氢百分数如下：

2.71, 2.76, 2.79, 2.78, 2.82, 2.76, 2.78, 2.74, 2.76, 2.74。试求：

① 算术平均值；② 算术平均误差；③ 标准误差。

- (5) 在测定 CaCO_3 分解平衡常数实验中，使用镍铬—镍铝热电偶（每 100 约 4 mV）炉温变化为 $(950 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。现有 UJ-36 型电位差计（最小分度为 0.1 mV）和 UJ-1 型电位差计（最小分度为 0.01 mV）。问应选用哪种电位差计？

- (6) 由实验测得如下数据：

B	335	252	205	104	65	70
P	0.315	0.238	0.190	0.098	0.060	0.040

B 与 P 服从方程 $B = AP + C$ 试用作图法求 A 。

- (7) 下列数据是用燃烧分析求碳原子量的结果：

12.008 5	12.010 1	12.010 2
12.009 1	12.010 6	12.010 6
12.009 2	12.009 5	12.010 7
12.009 5	12.009 6	12.010 1
12.009 5	12.010 1	12.011 1
12.010 6	12.010 2	12.011 2

最后一个数据 12.011 2 是否可以舍弃？

求碳原子量的平均值和标准误差。

- (8) 利用苯甲酸燃烧热测定氧弹的热容 C 可用下式求算

$$C = \frac{26\,324 w_{\text{苯甲酸}} + 6\,697 w_{\text{燃烧丝}} - w_{\text{水}}}{\Delta T}$$

式中 26 324 和 6 697 分别代表苯甲酸和燃烧丝的燃烧热（单位 J/g）。实验所得数据如下：

苯甲酸重 $w_{\text{苯甲酸}} = (1.180 0 \pm 0.000 3) \text{ g}$

燃烧丝重 $w_{\text{燃烧丝}} = (0.020 0 \pm 0.000 4) \text{ g}$

量热器中含水 $w_{\text{水}} = (195.5 \pm 2) \text{ g}$

测得水温升高 $\Delta T = (3.140 \pm 0.002)^\circ\text{C}$

计算氧弹热容及相对误差 并指出引起实验的主要误差是什么？

(9) 水在不同温度下的蒸汽压见表 0-6。

表 0-6 水在不同温度下的蒸汽压

T/K	323.2	328.4	333.6	338.2	343.8	348.2	353.5	358.8	363.4
$10^{-3}p/\text{Pa}$	12.33	15.88	20.28	25.00	31.96	38.54	47.54	59.19	70.63

绘出 $p - T$ 图并作 $T = 343.2 \text{ K}$ 时的切线 求切线斜率 $\frac{dp}{dT}$;

作 $\ln p - \frac{1}{T}$ 图 并求出直线的斜率和截距 写出 p, T 的关系式。

实 验

实验 1 恒温槽调节及液体黏度的测定

一、实验目的

- (1) 了解恒温槽的构造、控温原理，掌握恒温槽的调节和使用。
- (2) 掌握一种测量黏度的方法。

二、实验原理

1. 恒温槽恒温原理

物质的许多物理性质和化学性质都与温度有关，因此化学实验普遍要求在恒温下进行。通常采用恒温槽如图 1-1 来获得恒温条件。

恒温槽的恒温原理是由温度敏感元件（感温元件）将温度转化为电信号输送给温度控制元件，再由控制元件发出指令，让加热器工作或停止工作。

常用的恒温槽有玻璃恒温水浴和超级水浴两种，其基本结构相同，主要由槽体、加热器、搅拌器、普通温度计、感温元件、水银定温计和温度控制器等组成，详见仪器附录。

恒温槽作为控温装置是借电加热器间歇加热来完成的，升降温时必然会出现温度传递的滞后现象，因此恒温槽控制的温度并不是某一固定不变的温度，而是有一个波动范围。恒温槽控温的精确度可用灵敏度来衡量，灵敏度是指水浴温度随时间变化曲线的振幅大小。控温的波动范围越小，槽内各处温度越均匀，恒温槽的灵敏度越高。灵敏度可由下式计算

$$\text{灵敏度} = \pm \frac{t_1 (\text{最高温度}) - t_2 (\text{最低温度})}{2} \quad (1-1)$$

恒温槽灵敏度的测定是在一定温度下，用贝克曼温度计或较灵敏的温度计测量温度随时间的变化情况，作出温度 ~ 时间 ($t - \tau$) 图，即灵敏度曲线。图 1-2 是几种典型的灵敏度曲线，图中 (a) 表示恒温槽灵敏度较高；(b) 表示灵敏度较差；(c) 表示加热器功率太大；(d) 表示加热器功率太小或散热太快。

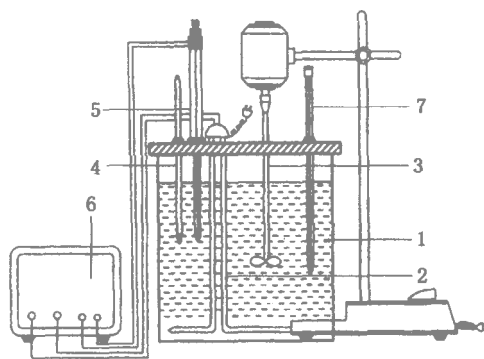


图 1-1 恒温槽装置示意图

- 1—浴槽；2—加热器；3—搅拌器；4—温度计；
5—水银定温计；6—恒温控制器；7—贝克曼温度计

灵敏度是衡量恒温槽恒温性能好坏的主要标志。灵敏度与水银定温计、电子继电器的灵敏度以及加热器的功率、搅拌器的效率、各元件的布局等因素有关。搅拌效率越高,温度越容易达到均匀,恒温效果越好。加热器功率大,则到指定温度停止加热后释放余热也大。一个好的恒温槽应具有以下条件: ① 定温计灵敏度高; ② 搅拌强烈而均匀; ③ 加热器导热良好且功率适当 ④ 各元件的布局合理。具体原则为: 加热器、搅拌器和定温计的位置应接近,使被加热的液体能立即搅拌均匀,并流经定温计及时进行温度控制。

2. 黏度测定

在两块面积均为 A 的相距很近的平行板之间充满某静止的液体,此液体可视为由无数极薄的液层组成。若固定下板而对上板施加一恒定的外力 F 使上板做平行于下板的匀速运动,则两板间的液体必然随之移动。由于液体分子间相互作用力的存在,使各液层的流速不同,上层流体对下层流体施加牵引力,使下层流体向运动方向前进,下层流体对上层流体产生一拖拽力,阻碍上层流体向前运动如图 1-3 所示,这种作用力是在流体内部产生的,称为内摩擦力(或称黏滞力)。实验表明,流体的内摩擦力 F 与两层液体的接触面积 A 成正比,与液体间的速度梯度 $\frac{du}{dy}$ 成正比,即

$$F = \eta A \frac{du}{dy} \quad (1-2)$$

式中, η 为比例系数,称为黏度系数,或称为动力黏度、绝对黏度,简称黏度,其单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

黏度是度量流体黏性大小的物理量,是物质重要性质之一。液体黏度的大小与其分子大小、形状、分子间相互作用力以及分子结构等有关。

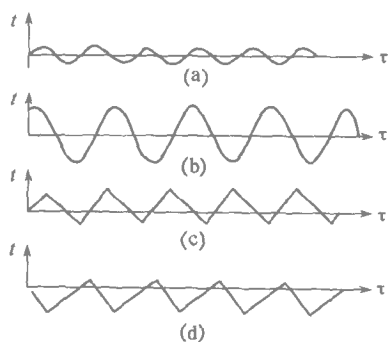


图 1-2 灵敏度曲线

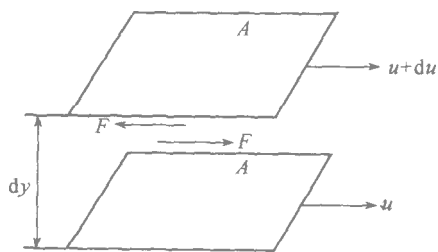


图 1-3 黏性力的推导

某一温度下液体流经毛细管时,其黏度可由波华须尔公式计算

$$\eta = \frac{\pi r^4 p \tau}{8 V l} \quad (1-3)$$

式中, r 为毛细管内半径; p 为毛细管两端的压力差; V 为 τ 时间内流过毛细管液体的体积; l 为毛细管的长度。

由上式可看出, η 与毛细管半径 r 的四次方成正比,故 r 的测量精度对 η 的影响很大,因此我们一般不通过直接测量式中的各物理量来计算 η ,而是测定它对基准液体的相对黏度,由基准液体的绝对黏度便可计算出被测液体的绝对黏度 η_0 。

在同一温度下,相同体积的两种液体(“1”为被测液体,“2”为基准液体)在本身重力作用