

物理化学实验中的误差分析与数据处理

物理化学实验是研究物质的物理性质以及这些物理性质与其化学反应间关系的一门实验科学。由于仪器和感觉器官的限制，实验研究中测得的数据只能达到一定程度的准确性，因此要求实验者必须在实验前了解测量所能达到的准确度，拟定可行的实验方案，选择合理的实验方法和合适的仪器量程，寻找有利的测量条件；在实验后能对所测得的数据进行归纳、整理，科学地分析各物理量间的关系、规律。这就要求实验者必须具有正确的误差概念，并通过误差分析，实现上述要求。下面简要介绍有关误差分析与数据处理的一些基本概念。

（一）测量与误差

物理化学实验对某一体系的物理化学性质与其化学反应间的关系进行研究，是以测量体系的某些物理量为基本内容，然后对所测出的数据加以处理，从而得到某些重要的规律。

测量一个物理量，通常是将这一物理量与规定的标准单位或标准量相比较。标准单位均有国际规定，由各个国家统一管理和执行。用于进行科学测量的仪器，在生产厂家制造它时，都必须与标准单位作对比，进行检验或校正。

测量的结果称为测量值。

一切物理量的测量可分为直接测量和间接测量两种。测量结果可直接用测量的实验数据表示的称为直接测量。例如用天平称量物质的量，用温度计测量物体的温度等，均属于直接测量。测量结果要由若干直接测量的数据，应用某种公式通过计算才能得到的称为间接测量。例如某物质的燃烧热，某化学反应的平衡常数等，均属于间接测量。

在任何一种测量中，无论所用的测量仪器多么精密，方法多么完善，实验者多么细心，所得结果常常不能完全一致，总有一定的误差或偏差。严格地说，误差是测量值与真值之间的差值，偏差是测量值与平均值之间的差值。

（二）误差的分类及特点

根据误差的性质和来源，可以将误差分为系统误差和偶然误差，此外还有所谓的过失误差。

系统误差是测量过程中，由某种未发觉或未确认的影响因素在起作用而产生的误差。这些影响因素使测量结果永远朝一个方向偏移，其大小及符号在同一实验中完全相同。系统误差的来源有：

(1) 仪器误差：它是由于仪器不良，或校正与调节不适当所引起的。这种误差可以通过一定的检定方法发现，并可以进行改正。

(2) 试剂误差：试剂中存在的杂质常会给测量结果带来极其严重的影响，使测量结果不准确。因此试剂的纯制是科学测量中的一件十分重要的工作。

(3) 环境误差 由于仪器使用环境不适当 或外界条件(温度、大气压、湿度及电磁场等)发生恒向变化 则会引起这种误差。

(4) 方法误差：测量方法所依据的理论不完善会产生这种误差，它可以通过不同测量方法的对比实验来进行检核。

(5) 人身误差：它产生于测量者的感觉器官的不同，或个人的不恰当的视读习惯及偏向。

偶然误差是某些无法发觉，无法确认和无法控制的影响因素所引起的。偶然误差有时大，有时小，有时正，有时负，但如果多次测量，便会发现数据的分布符合一般统计规律。这种规律可由图 0-1 中的典型曲线来表示，此曲线称为误差的正态分布曲线。此曲线的函数形式为

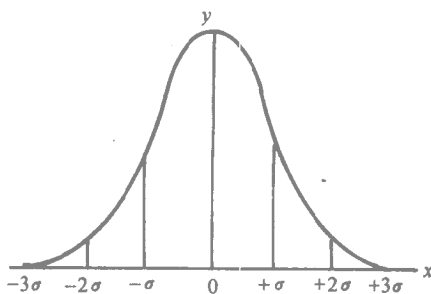


图 0-1 误差正态分布曲线

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$$

式中 y 是 n 次测量中偶然误差出现的概率； σ 为标准误差。

由该曲线可以看出：

1) 误差小的比误差大的出现机会多，故误差的概率与误差大小有关。个别特别大的误差出现的次数极少。

2) 由于正态分布曲线与 y 轴对称，因此数值大小相同，符号相反的正、负误差出现的概率近于相等。如以 m 代表无限多次测量结果的平均值，在没有系统误差的情况下，它可以代表真值 σ 为无限多次测量所得标准误差。由数理统计方法分析可以得出，误差在 $\pm 1\sigma$ 内出现的概率是 68.3%，在 $\pm 2\sigma$ 内出现的概率是 95.5%，在 $\pm 3\sigma$ 内出现的概率是 99.7%，可见误差超过 $\pm 3\sigma$ 的出现概率只有 0.3%。因此如果多次重复测量中个别数据的误差之绝对值大于 3σ 则这个极端值可以舍去。

偶然误差虽不能完全消除。但基于误差理论对多次测量结果进行统计处理，可以获得被测定的最佳代表值及对测量精密度作出正确的评价。在基础物理化学实验中的测量次数有限，若要采用这种统计处理方法进行严格计算可查阅有关参考书。

过失误差是由于实验过程中犯了某种不应有的错误所引起的，如标度看错、记录写错、计算弄错等。过失误差是一种不应该有的人为错误。此类误差无规则可寻，只要多方警惕，细心操作，过失误差是可以完全避免的。

(三) 准确度和精密度

准确度指观测值与真值的接近程度，表示测量结果的准确性大小，精密度是各观测值相互接近的程度，表示测量结果的重现性大小。精密度高又称再现性好。准确度与精密度的区别，可用以下事例说明。三人同时测定某一溶液的折射率，各测量三次，其测定结果如下：A:1.3684, 1.3684, 1.3685 平均值为 1.3684; B:1.3702, 1.3689, 1.3694 平均值为 1.3695; C:1.3685, 1.3687, 1.3688 平均值为 1.3688。已知此溶液的折射率的真值为 1.3687，A 的测定结果的精密度很高，但平均值与真值相差较大，说明其准确度较低。B 的测定结果的准确度与精密度都较低，而 C 的准确度与精密度都很高。可见在一组测量中，尽管精密度很高，但准确度不一定很好，高精密度不能保证高准确度；高准确度必须有高精密度来保障。只有在没有系统误差时，准确度和精密度才是一致的。

这里必须指出，任何测量都不可能得到真值，真值只是理想的数值，但通常可以由通过多次测量所得的算术平均值来代替。在实际应用时，测量准确度的表示通常取测量误差的表示法，而测量精密度的表示也就取测量偏差的表示法。

(四) 绝对误差与相对误差

绝对误差是观测值与真值之差。相对误差是绝对误差与真值的百分比。即

$$\text{绝对误差} = \text{观测值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$$

绝对误差的单位与被测者是相同的，而相对误差是无单位的。因此不同物理量的相对误差是可以相互比较的。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。

(五) 平均误差与标准误差

测量结果的精密度，一般用单次测量的平均误差来表示，即

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n}$$

式中 $d_1, d_2, \dots, d_n$ 为第 $1, 2, \dots, n$ 次测量结果的绝对误差。

各次测量结果的相对平均误差为

$$\text{相对平均误差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中 $\bar{x}$ 为算术平均值。

用数理统计方法处理实验数据时，常用标准误差来衡量测量精密度。标准误差又称为均方根误差。其定义为

$$\sigma = \sqrt{\frac{d_i^2}{n}}$$

$i=1, 2, 3, \dots, n$ 。当测量次数不多时，单次测量的标准误差可按下式计算

$$\sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

式中 $d_i = x_i - \bar{x}$ ， $\bar{x}$ 是 n 个观测值的算术平均值，即 $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n}$ 。 $n-1$ 称为自由度，是指独立测定的次数减去处理这些观测值时所用的外加关系条件的数目。因此在有限观测次数时，计算标准误差公式中采用 $n-1$ 的自由度就起了除去这个外加关系条件（ $\bar{x}$ 等式）的作用。

用标准误差表示精密度要比用平均误差好，因为单次测量的误差平方之后，较大的误差更显著地反映出来，这就更能说明数据的分散程度。例如甲乙二人打靶，每人两次，甲击中处离靶中心为约 6cm(1 寸) 和约 9cm(3 寸) 乙击中处则为约 6cm(2 寸) 和约 6cm(2 寸) 这两人射击的平均误差都为 2。但乙的射击精密度要比甲的要高些，因为按照最小二乘法原理，甲的误差平方和是 $1^2 + 3^2 = 10$ 而乙的是 $2^2 + 2^2 = 8$ 。其甲的标准误差为 $\sqrt{10}$ ，而乙的标准误差却为 $\sqrt{8}$ 。因此在精密地计算实验误差时，大多采用的是标准误差，而不用以百分数表示的算术平均误差。

六) 有效数字与运算法则

在实验工作中,对任一物理量的测定,其准确度都是有限的,我们只能以某一近似值表示之。因此测量数据的准确度就不能超过测量所允许的范围。如果任意将近似值保留过多的位数,反而歪曲测量结果的真实性。实际上有效数字的位数就指明了测量准确的幅度。现将有关有效数字和运算法则简述如下:

(1) 记录测量数据时,一般只保留一位可疑数字。有效数字是指该数字在一个数量中所代表的大小。例如,滴定管的读数为 32.47 从滴定管上的刻度来看 我们都知道要读到千分位是不可能的,因为刻度只刻到十分之一,百分之一已为估计值。故在末位上,上下可能有正负一个单位出入。这末一位数可认为不准确的或可疑的 而其前边各数所代表的数值 则均为准确测量的。通常测量时,一般均可估计到最小刻度的十分位,故在记录一数量时,只应保留一位不准确数字,其余数均为准确数字。我们称此时所记的数字为有效数字。

在确定有效数字时,要注意“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 0.00015 克中小数点后三个 0 都不是有效数字。而 0.150g 中的小数点后的 0 是有效数字 至于 350mm 中的 0 就很难说是不是有效数字 最好用指数来表示 以 10 的方次前面的数字说明有效数字的位数。如写成 $3.5 \times 10^2 \text{mm}$ 则表示有效数字为两位 写成 $3.50 \times 10^2 \text{mm}$ 则有效数字为三位 其余类推。

(2) 在运算中舍去多余数字时采用四舍五入法。凡末位有效数字后面的第一位数大于 5 则在其前一位上增加 1 小于 5 则舍去。等于 5 时 如前一位为奇数 则增加 1,如前一位为偶数则舍去。例如,对 27.0235 取四位有效数字时,结果为 27.02 取五位有效数字时 结果为 27.024。但将 27.015 与 27.025 取为四位有效数字时 则都为 27.02。

(3) 加减运算时,计算结果有效数字的末位的位置应与各项中绝对误差最大的那项相同。或者说保留各小数点后的数字位数应与最小者相同。例如 13.75, 0.0084, 1.642 三个数据相加 若各数末位都有 ± 1 个单位的误差 则 13.75 的绝对误差 ± 0.01 为最大的,也就是小数点后位数最少的是 13.75 这个数 所以计算结果的有效数字的末位应在小数后第二位。此式计算列式为 $13.75 + 0.01 + 1.64 = 15.40$ 。

(4) 若第一位有效数字等于 8 或大于 8 则有效数字位数可多计 1 位。例如 9.12 实际上虽只三位,但在计算有效数字时,可作四位计算。

(5) 乘除运算时,所得的积或商的有效数字,应以各值中有效数字最低者为标准。

例如 $2.3 \times 0.524 = 1.2$

又如, $1.58 \times 91 \times 0.02541 =$ 其中 91 的有效数字最低 但由于首位是 9 故把它看成三位有效数字, 其余各数都保留到三位。因此上式计算结果为 3.65 保留三位有效数字。

在比较复杂计算中, 要按先加减后乘除的方法, 计算中间各步可保留各数值位数较以上规则多一位, 以免由于多次四舍五入引起误差的积累, 会对计算结果带来较大影响, 但最后结果仍只保留其应有的位数。

(6) 在所有计算式中, 常数 R 、 e 和一些取自手册的常数, 可认为无限制的, 按需要取有效数字的位数。例如当计算式中有效数字最低者为二位, 则上述常数可取二位或三位。

(7) 在对数计算中, 所取对数位数 (对数首数除外) 应与真数的有效数字相同。

1) 真数有几个有效数字, 则其对数的尾数也应有几个有效数字。如

$$\lg 317.2 = 2.5013 ; \lg 7.1 \times 10^{28} = 28.85$$

2) 对数的尾数有几位有效数字; 则其反对数也应有几位有效数字。如 $0.652 = \lg 4.49$ 。

(8) 在整理最后结果时, 要按测量的误差进行化整, 表示误差的有效数字一般只取一位 多也不超过二位 例如 1.45 ± 0.01 。当误差第一位数为 8 或 9 时 只需保留一位。

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对应。例如 测量结果为 1223.78 ± 0.054 化整记为 (1223.78 ± 0.05) 。又如, 测量结果为 14356 ± 86 化整记为 $(1.436 \pm 0.009) \times 10^4$ 。

(9) 计算平均值时, 若为四个数或超过四个数相平均, 则平均值的有效数字位数可增加一位。

(七) 间接测量中的误差传递

在物理化学实验数据的测定工作中, 绝大多数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 这称为间接测量。由于直接测量值总有一定的误差, 因此他们必然引起间接测量值也有一定的误差, 即直接测量误差不可避免地会传递到间接测量值中去, 而产生间接测量误差。下面讨论如何从直接测量的误差来计算间接测量的误差。即得到误差传递公式。

当间接测量值 N 为直接测量值 $(x, y, z, \dots)$ 的函数时 即

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

其全微分为

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

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{N} \left[\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial N}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \dots \right]$$

设各变量的直接误差较小，可代替式中的各变量的微分，考虑到最不利的情况，各变量的直接测量的正负误差不能相互抵消，引起误差的积累，故采用他们的绝对值代入上式

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

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{N} \left(\left| \frac{\partial N}{\partial x} \right| |\Delta x| + \left| \frac{\partial N}{\partial y} \right| |\Delta y| + \dots \right)$$

此二式即为由直接误差计算间接误差的计算公式，或称误差传递公式。由此可见，用微分法进行函数相对误差的计算是比较简单，也比较容易记住的。

(1) 加法 设 $N = x + y + z + \dots$

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

(2) 减法 设 $N = x - y - z - \dots$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{|\Delta x| + |\Delta y| + |\Delta z| + \dots}{x - y - z + \dots}$$

(3) 乘法 设 $N = x \cdot y \cdot z \dots$

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

(4) 除法 设 $N = x/y$

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

(5) 方次与根 设 $N = x^n$

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

(6) 对数 设 $N = \ln x$

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

间接测量的绝对误差可由它的相对误差算出，即

$$\Delta N = N \left(\frac{\Delta N}{N} \right)$$

实验后计算的结果应表示为 $N = N \pm \Delta N$

第一章 实验部分

实验一 燃烧热的测定

(一) 实验目的

- (1) 学会使用氧弹卡计测定燃烧热。
- (2) 了解氧弹卡计主要部分的作用，掌握使用氧弹卡计与贝克曼温度计的实验技术。
- (3) 明确燃烧热的定义，了解恒容燃烧热与恒压燃烧热的差别。
- (4) 学会利用雷诺图解法正确求出温差的方法。

(二) 实验原理

物质完全燃烧的热效应称作燃烧热。本实验测定萘的燃烧热。

燃烧热的测定，是让燃烧反应在恒容条件下进行，用氧弹卡计测出的是恒容燃烧热 $Q_V(\Delta U)$ 但常用的数据为恒压燃烧热 Q_p 即 ΔH 对于理想气体 根据热力学推导 Q_p 与 Q_V 的关系是

$$Q_p = Q_V + \Delta n RT$$

Δn 为产物中气体的总物质的量与反应物中气体总物质的量之差。 T 为反应时的温度。

通过实验测得 Q_V 值 根据上述关系可计算出 Q_p 值。

测量热效应的仪器称作量热计（卡计）。量热计的种类很多，一般用氧弹卡计，氧弹卡计和氧弹的结构如图 1-1.1 及 1-1.2 所示。

为了使被测物质能完全燃烧，就需要充足的氧气，本实验使用 $15 \sim 20 \text{ atm}^{1)}$ 的氧气。被测物与氧气装在氧弹中，氧弹放入内装一定水的内桶中，内桶外有空气隔热层，再外面是恒定温度的水套。被测物燃烧所放出的热，大部分被内桶中的水吸收 另一部分被氧弹、水桶、温度计、搅拌器等所吸收。通过测定燃烧前后的温度变化就可求出样品的恒容燃烧热，其关系如下：

$$m_{\text{样}} Q_{V_{\text{样}}} + m_{\text{铁}} Q_{V_{\text{铁}}} + m_{\text{线}} Q_{V_{\text{线}}} = C_{\text{卡}} \Delta T$$

1) $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ J}$ 。

式中 $m_{\text{样}}$ 、 $m_{\text{铁}}$ 、 $m_{\text{线}}$ 分别为参与反应的样品、铁丝、棉线的质量 (g), $Q_{V_{\text{样}}}$ 、 $Q_{V_{\text{铁}}}$ 、 $Q_{V_{\text{线}}}$ 分别为样品、铁丝、棉线的恒容燃烧热 (J/g, 铁丝为 6688 J/g, 棉线为 16740 J/g), $C_{\text{卡}}$ 为卡计的热容 (J/°C 即卡计升高 1°C 所需吸收的热量, 通常称为水当量, 本实验由苯甲酸标定, 苯甲酸的恒容燃烧热为 26460 J/g)。

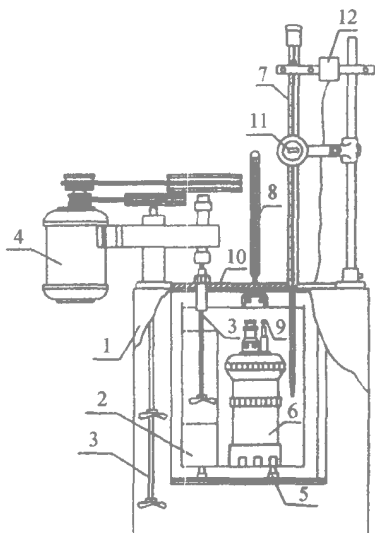


图 1-1.1 氧弹卡计示意图

1. 外壳 2. 内桶 3. 搅拌器 4. 电机 5. 支座 6. 氧弹 7. 贝克曼温度计 8. 玻套温度计 9. 电极 10. 盖子 11. 放大镜 12. 振动器

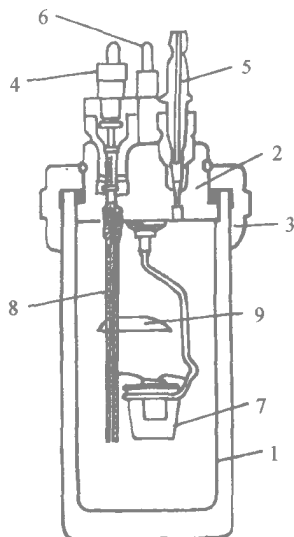


图 1-1.2 氧弹示意图

1. 厚壁圆筒 2. 弹盖 3. 螺帽 4. 进气孔 5. 排气孔 6. 电极 7. 燃烧皿 8. 电极 9. 火焰遮板

为了减少内桶与外水套的热交换, 内桶与外水套之间有隔热层, 内桶需高度抛光以减少辐射, 即使如此, 热泄漏还是无法避免, 因此燃烧前后温度变化的测量值, 必须经过雷诺作图法校正, 校正方法如下:

称量适当的待测物质, 燃烧后能使内桶水升温 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ 预先调节内桶水温 使其低于外水套温度约 1.5°C 然后将燃烧前后 历次观察的水温对时间作图 连成 $abcd$ 线 如图 1-1.3 所示 在 b 点开始燃烧, c 是观测到的最高温度或温升趋于平缓时的温度, O 为温升到达外水套温度的读数。通过 O 点作 AB 垂直线 然后将 ab 和 cd 线分别外延 交 AB 线于 EF 两点 EF 两点间的温度差即为所求的 ΔT 。如果实验时不具备使内桶水温度低于外水套温度的条件, 可将 O 点选作温差中间点 即 a 、 c 两点间温差的中间点代替, 近似计算。

为了正确测量出燃烧热 必须正确测出温差 本实验用 $1/100$ 贝克曼温度测量温差。

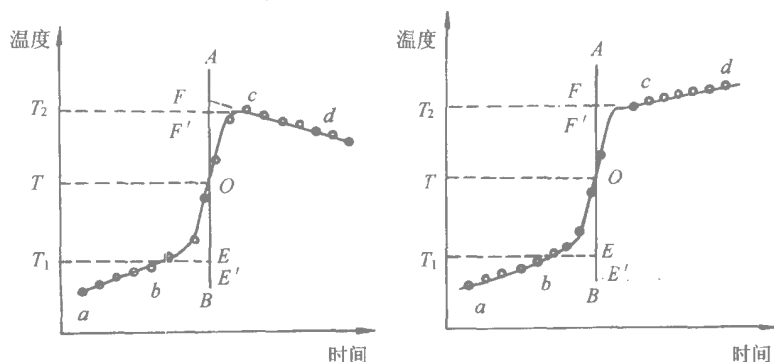


图1-1.3 温度测量校正法(雷诺校正图)

(三) 仪器与试剂

仪器 氧弹卡计一套 氧气钢瓶一只 氧气表一只 压片机一台 分析天平一台, 台秤一台 贝克曼温度计一支 普通温度计一支 量筒 2000mL、1000mL、500mL 各一个, 10mL 移液管一支。

试剂 萘(分析纯) 苯甲酸(分析纯)

其他 棉线 铁丝 万用表 培养皿 镊子 尺子 剪刀 扳手 螺丝刀 吸水纸 称量纸 洗耳球 拭布等。

(四) 实验步骤

- (1) 调整贝克曼温度计, 使之适合实验需要。
- (2) 取 15cm 左右燃烧铁丝, 在分析天平上准确称量。
- (3) 称取 0.8g 苯甲酸 在压片机上压成片 将片上黏附的粉末轻轻敲去 然后于分析天平上准确称量。
- (4) 将苯甲酸用铁丝紧缚在氧弹的两极上, 也可用棉线帮助缚紧, 用万用表检查是否通路。在氧弹底部放入 10mL 蒸馏水 旋紧氧弹盖 通入 15~20atm 的氧气。充气后再用万用表检查铁丝是否断路或短路。
- (5) 将内桶水的温度调至比外水套低 1.5℃ (为什么要低 1.5℃?) 准确量取 2800mL 水 倒入内桶。将氧弹放入其中 装好后 开动搅拌马达。
- (6) 用放大镜读取贝克曼温度计的读数, 每隔半分钟记录一次。当记下 10 个以上稳定上升的温度数据后, 即可通电点燃。样品点燃后每半分钟读一次数据, 待温度升到最高点 转而下降或趋于平缓时 再读 10 个以上均匀下降的读数, 实验即可停止。停止搅拌 取出氧弹 泄出废气 旋开弹盖 仔细检查弹内物品是否燃烧完全, 未燃烧的铁丝应称重。倾出内桶水, 用拭布擦净氧弹及内桶。

(7) 在台称上称取 0.6g 萘，按同样方法重复以上实验测定萘的燃烧热。

(五) 数据记录与处理

(1) 在表 1-1.1 中分别记录两次实验贝克曼温度计测内桶水温度随时间的变化：

表 1-1.1 贝克曼温度计测内桶水温度随时间的变化

室温：_____℃；大气压_____ Pa

苯甲酸的燃烧		萘的燃烧	
实验前外水套温度：_____℃		实验前外水套温度：_____℃	
时间	内桶水温	时间	内桶水温

(2) 用雷诺图解法求苯甲酸燃烧引起的氧弹卡计温度差值 ΔT 值 求出卡计的水当量。

(3) 用雷诺图解法求出萘燃烧引起的氧弹卡计温度差值 ΔT_2 值 并求出萘的恒容燃烧热与恒压燃烧热。

(4) 计算相对误差。

(六) 思考题

- (1) 本实验中如何划分体系和环境？
- (2) 实验测得的温度差值，为何要经过雷诺图解法校正？
- (3) 内桶水的温度是根据什么选择的？为什么要比外水套的温度低 1.5℃？
- (4) 为什么 AB 线要划在内、外桶水温相等的时刻？
- (5) 实验中铁丝、棉线的燃烧及硝酸的生成对 Q_V 有何影响？如不加校正行不行？

实验二 溶解热的测定

(一) 实验目的

- (1) 用量热法测定固体试剂的溶解热；
- (2) 掌握贝克曼温度计的使用方法和量热的基本原理、测量方法；
- (3) 学会用雷诺图解法对热交换、搅拌热等进行温度校正。

(二) 实验原理

物质溶解于溶剂中时产生的热效应称为溶解热。溶解热的正负符号和数值大小取决于溶剂和溶质的性质及它们的相对量以及温度和压力。定温定压（经常特指 25°C 和 101.325kPa ）下 1mol 物质溶于一定量溶剂中所形成某浓度溶液时的热效应，称为该浓度溶液的积分溶解热，以符号 $\Delta_s H_m$ 表示。

本实验所用量热计如图 1-2.1 所示。

由热力学原理可知 $Q_p = C_p \Delta T$ 。在量热过程中，为计算溶解热，必须求得 C_p 和 ΔT 。 C_p 是量热容器中各种物质的热容（包括广口保温瓶、搅拌器、电加热器、水溶液和贝克曼温度计浸入水中的各个部分的热容）它不仅不易算出，而且随温度变化是一个很难通过计算获得的量。为此在待测热量接近相等的 ΔT 范围内，对量热体系通电输入一定的已知热量的 $Q_{\text{电}}$ ，并测出 $\Delta T_{\text{电}}$ （通电加热过程中温度的升高值），由 $Q_{\text{电}} = C \cdot \Delta T_{\text{电}}$ 可求出热当量 C 。再使样品在量热体系中进行溶解，测出 $\Delta T_{\text{待测}}$ （物质溶解过程中温度的降低值），由 $C \cdot \Delta T_{\text{待测}} = Q_{\text{待测}} = Q_p$ ，算出溶解热 Q_p 。这就是溶解热测量的基本原理。

本实验中样品 KNO_3 的溶解为吸热反应，可用电热补偿法求出热当量 C 。

KNO_3 溶解后，体系温度下降。在电热器中通过一定的电流 I （加热器电阻 R ），通电一定时间 t 后，体系由温度的最低值沿原途径升高到原来值。

$$C = \frac{Q_{\text{电}}}{\Delta T_{\text{电}}} = \frac{0.239 I^2 R t}{\Delta T_{\text{电}}} = \frac{Q_{\text{待测}}}{\Delta T_{\text{待测}}} \quad (1-2.1)$$

式中： $Q_{\text{待测}}$ 为使体系温度下降（温差为 $\Delta T_{\text{待测}}$ ）时的溶解热， $Q_{\text{电}}$ 为使体系温度

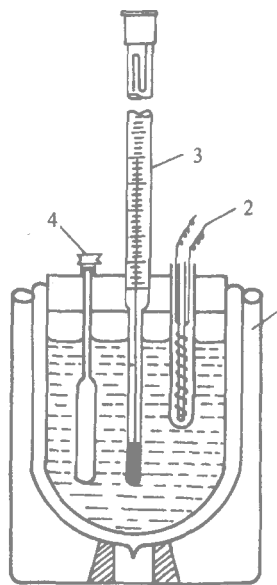


图 1-2.1 量热计示意图

1. 广口保温瓶
2. 电加热器
3. 贝克曼温度计
4. 搅拌器

上升 (温差等于 $\Delta T_{\text{电}}$) 时的电热。

本实验用贝克曼温度计测量体系的温差。在量热过程中, 应该使 $\Delta T_{\text{电}}$ 和 $\Delta T_{\text{待测}}$ 落在同一温度区域为, 数值应尽量接近, 这样由于温度计本身的不均匀性所产生的误差就可以抵消掉。采用水银玻璃贝克曼温度计, 应考虑热惰性, 在读数前要用套有橡胶的玻璃棒轻敲温度计, 以防止温度计读数的热惰性。

量热时不仅要精确地观察始、终态的温度以求出 ΔT 还必须对影响 ΔT 的因素进行校正。这些因素包括由于热传导、蒸发、对流、辐射所引起的热交换和搅拌器运转时所引起的搅拌热等。这些现象的规律性很复杂, 很难找到统一的热交换公式来校正。本实验采用雷诺图解法对 ΔT 进行温度校正。其方法如下:

(1) 将观察到的温度对时间作图 联成 $PADBQ$ 曲线 (如图 1-2.2 示)。A 点相当于热效应开始之点。B 点相当于热效应终了之点。AB 称为主期, 主期以前的 PA 称为前期 主期以后的 BQ 称为后期。

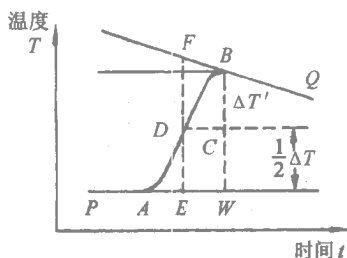


图 1-2.2 温度测量校正曲线

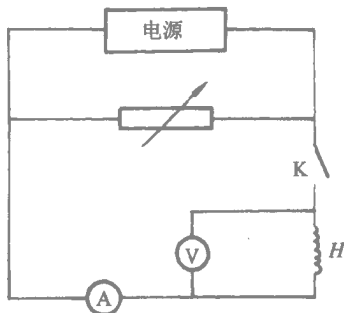


图 1-2.3 电加热器接线图

(2) 量取 AB 两点的垂直距离 BW 即为主期的温度变化值 ΔT 。

(3) 通过 ΔT 中的中点 C 作平行于横坐标的直线交曲线于 D 点。

(4) 过 D 点作一垂线分别交二主切线 (即前期 PA 和后期 BQ 之延长线) 于 E、F 两点 则 EF 线段代表校正后的真正的温度改变值 ΔT 。

本实验先测样品溶解时温度的改变量 $\Delta T_{\text{待测}}$ 体系温度降至最低点时 用电加热器对体系加热, 使体系温度回升到接近原值, 以求出热当量 C。

由于

$$\Delta_r H_m = C \cdot \Delta T_{\text{待测}} \frac{M}{W} \quad (1-2.2)$$

式中 C 为热当量, M 为 KNO_3 的摩尔质量, W 为 KNO_3 的实际溶解量。将式 (1-2.2) 代入式 (1-2.1) 得

$$\Delta_s H_m = \frac{0.239 I^2 R T}{\Delta T_{\text{电}}} \cdot \Delta T_{\text{待测}} \cdot \frac{M}{W} \quad (1-2.3)$$

由式 1-2.3 即可求出 1mol KNO_3 的积分溶解热。

(三) 仪器与试剂

仪器：广口保温瓶一只，电动搅拌器一台，贝克曼温度计一支，电加热器一只，直流稳压电源一台，毫安表一台，伏特计一台，电键一个，秒表一只，放大镜一个，1000mL 烧杯一只 酒精灯一只。

试剂： KNO_3 (分析纯)

(四) 实验步骤

(1) 按图 1-2.3 所示接好线路。

由电源输出的直流电经滑线变阻 R 加在电加热器 H 上。滑线变阻 R 用来调节电流强度 通过电流表 A 和伏特计 V 可以 读出流经电加热器 H 的电流和 H 两端的电压。

(2) 调整贝克曼温度计，使之适合实验需要（玻璃型的贝克曼温度计见第二章实验技术与仪器）

(3) 在量热计的盖上安装好各个附件（搅拌器、加热器、贝克曼温度计等），如图 1-2.1。

(4) 准确量取 3000mL 蒸馏水倒入广口保温瓶中，盖好量热计的盖子。

(5) 用烧杯取已烘干并储存于干燥器中的 KNO_3 50g。

(6) 把滑线变阻器 R 置于最大值 将直流电源输出旋钮旋至零 合上电键 K 调节输出电压 使 H 两端的电压为 65V 左右 然后将电键 K 断开。此后 实验过程中不得再调节电源的电压旋钮。

(7) 开动搅拌器 读出贝克曼温度计上的温度读数 精确到 0.002°C 每分钟读一次（使用玻璃型贝克曼温度计读数前 5s，用套橡胶的玻璃棒在温度计的水银附近轻敲三下 以防温度计的惰性）

(8) 在温度恒定 5min 后 将已称量好的 KNO_3 全部倒入保温瓶中 争取在 1min 内倒完，每分钟读一次温度，直到保温瓶中温度回升。

(9) 合上电键 K 电加热器开始加热 同时开始记录时间 并记取此刻温度 在加热期间 每 2min 记录电流、电压各一次 同时记录温度一次。

(10) 使量热计内水温升至加入 KNO_3 前的最高温度时，将电键 K 断开 加热器 H 停止加热，同时记下准确时间。待热平衡后，记录体系的最高温度。

(五) 数据记录与处理

(1) 按表 1-2.1 记录实验数据。

(3) 按下式计算电流的平均值 I

(4) 求出电热时间 t 。

(5) 计算 KNO_3 的积分溶解热。

- (1) 为什么本实验用电热补偿法标定量热计?
- (2) 实验测得的温度差值,为何要经过雷诺图解法校正?
- (3) 为什么可用 EF 线段代表温度改变值 ΔT ?
- (4) 分析实验中温差 ΔT 的各种影响因素。

(一)实验目的

- ## (二) 实验原理

$$T_f - T_s = \Delta T_f = \frac{RT_f^2}{\Delta H_f} \cdot \frac{n_B}{n_A} \quad (1-3.1)$$

式中, T_f 为纯溶剂的凝固点; T_s 为溶液的凝固点; ΔT_f 为溶液的凝固点降低值; ΔH_f 为纯溶剂的摩尔凝固热; n_A 为溶剂的物质的量; n_B 为溶质的物质的量。

设在质量为 W_A 的溶剂中溶有质量为 W_B 的溶质, M_A 和 M_B 分别表示溶剂与溶质的摩尔质量, 则上式又可写为

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^2}{\Delta H_f} \cdot \frac{M_A}{1000} \left(\frac{W_B}{M_B} \cdot \frac{1000}{W_A} \right) = K_f \cdot \frac{W_B}{M_B} \cdot \frac{1000}{W_A} \quad (1-3.2)$$

式中, K_f 为凝固点降低常数, 它只与溶剂的性质有关, 而与溶质的性质无关。

根据上式如果 W_A 、 W_B 为已知, 可由 ΔT_f 值计算出溶质的摩尔质量 M_B 。利用凝固点降低来求摩尔质量是一种简单而又准确的方法, 但应注意使用的条件。从式 (1-3.2) 可以看出 ΔT_f 值的大小是与溶质在溶液中的“有效质点数”有关的。因此如果溶质在溶液中产生缔合、解离、溶剂化或生成络合物等情况时, 用此法求出的摩尔质量为表观摩尔质量。如果已知溶质的摩尔质量则可用此法研究溶液的缔合度、电解质的电离度、活度及活度系数等性质。

生物体内有自动调节液体浓度以适应外界环境的能力。植物处在低温或干旱条件下, 通过酶的作用可将多糖, 蛋白质等大分子物质分解成小分子的双糖、单糖、草酸、氨基酸等, 从而大大提高生物体内液体中溶质的有效质点浓度, 使体系的渗透压升高, 凝固点降低, 以抵御外界的干旱、低温条件, 所以测定植物液汁的凝固点降低, 可以用来研究植物的某些生理现象。

稀溶液的渗透压为 $\Pi = cRT$ 式中 c 为溶质的量浓度, 对稀溶液

$$c = \frac{\Delta T_f}{K_f} \quad (1-3.3)$$

所以
$$\Pi = \frac{\Delta T_f}{K_f} RT \quad (1-3.4)$$

测出稀溶液的凝固点降低值, 即可由式 (1-3.4) 求出它的渗透压。

(三) 仪器及试剂

仪器: 凝固点测定仪一套, 贝克曼温度计一支, 普通温度计 ($-10 \sim 100^\circ\text{C}$) 一支, 读数放大镜一个, 移液管 (50mL) 一支, 称量瓶, 1000mL 烧杯、400mL 烧杯各一个。

试剂: 葡萄糖 (分析纯) 植物汁液 粗食盐及水。

(四) 实验步骤

1. 冷冻剂的制备

将玻璃缸内放入一定量的碎冰块, 加入适量的冷水和粗食盐, 搅拌使冷冻剂降