



普通高等教育“十一五”部委级规划教材(本科)

物理化学实验

■ 郑秋容 顾文秀 主 编
朴银实 姚国胜 副主编



中国纺织出版社

普通高等教育“十一五”部委级规划教材(本科)

物理化学实验

郑秋容 顾文秀 主 编



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书包含 30 个物理化学实验,内容覆盖了热力学、电化学、动力学、表面化学、物化性能测定等方面的实验方法,并将实验的注意事项、实验室安全知识、实验报告的书写格式等相关内容编入书中,使学生能够全面系统地掌握物理化学实验的基本知识。同时为了适应信息化时代的要求,本书还介绍了 Origin 和 Excel 软件在处理物理化学实验数据中的应用,使学生扩大知识面,掌握更多的实验技能。

本教材可作为高等院校化学、化工、材料、医药、轻工、纺织、地质等专业的实验用书,也可作为相关专业的教师和学生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/郑秋容,顾文秀主编. —北京:中国纺织出版社, 2010.3

普通高等教育“十一五”部委级规划教材. 本科

ISBN 978-7-5064-6183-2

I. ①物… II. ①郑… ②顾… 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(2010)第 004371 号

策划编辑:秦丹红 责任编辑:范雨昕 责任校对:俞坚沁
责任设计:李 歆 责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号 邮政编码:100027

邮购电话:010—64168110 传真:010—64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail:faxing@c-textilep.com

中国纺织出版社印刷厂印刷 三河市永成装订厂装订

各地新华书店经销

2010 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:14

字数:263 千字 定价:34.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

全面推进素质教育,着力培养基础扎实、知识面宽、能力强、素质高的人才,已成为当今本科教育的主题。教材建设作为教学的重要组成部分,如何适应新形势下我国教学改革要求,与时俱进,编写出高质量的教材,在人才培养中发挥作用,成为院校和出版人共同努力的目标。2005年1月,教育部颁发了教高[2005]1号文件“教育部关于印发《关于进一步加强高等学校本科教学工作的若干意见》”(以下简称《意见》),明确指出我国本科教学工作要着眼于国家现代化建设和人的全面发展需要,着力提高大学生的学习能力、实践能力和创新能力。《意见》提出要推进课程改革,不断优化学科专业结构,加强新设置专业建设和管理,把拓宽专业口径与灵活设置专业方向有机结合。要继续推进课程体系、教学内容、教学方法和手段的改革,构建新的课程结构,加大选修课程开设比例,积极推进弹性学习制度建设。要切实改变课堂讲授所占学时过多的状况,为学生提供更多的自主学习的时间和空间。大力加强实践教学,切实提高大学生的实践能力。区别不同学科对实践教学的要求,合理制定实践教学方案,完善实践教学体系。《意见》强调要加强教材建设,大力锤炼精品教材,并把精品教材作为教材选用的主要目标。对发展迅速和应用性强的课程,要不断更新教材内容,积极开发新教材,并使高质量的新版教材成为教材选用的主体。

随着《意见》出台,教育部组织制订了普通高等教育“十一五”国家级教材规划,并于2006年8月10日正式下发了教材规划,确定了9716种“十一五”国家级教材规划选题,我社共有103种教材被纳入国家级教材规划。在此基础上,中国纺织服装教育学会与我社共同组织各院校制定出“十一五”部委级教材规划。为在“十一五”期间切实做好国家级及部委级本科教材的出版工作,我社主动进行了教材创新型模式的深入策划,力求使教材出版与教学改革和课程建设发展相适应,充分体现教材的适用性、科学性、系统性和新颖性,使教材内容具有以下三个特点:

(1)围绕一个核心——育人目标。根据教育规律和课程设置特点,从提高学生分析问题、解决问题的能力入手,教材附有课程设置指导,并于章后附有复习指导及形式多样的思考题等,提高教材的可读性,增加学生学习兴趣和自学能力,提升学生科技素养和人文素养。

(2)突出一个环节——实践环节。教材出版突出应用性学科的特点,注重理论与生产实践的结合,有针对性地设置教材内容,增加实践、实验内容。

(3)实现一个立体——多媒体教材资源包。充分利用现代教育技术手段,将授课知识点制作成教学课件,以直观的形式、丰富的表达充分展现教学内容。

教材出版是教育发展中的重要组成部分,为出版高质量的教材,出版社严格甄选作者,组织专家评审,并对出版全过程进行过程跟踪,及时了解教材编写进度、编写质量,力求做到作者权威,编辑专业,审读严格,精品出版。我们愿与院校一起,共同探讨、完善教材出版,不断推出精品教材,以适应我国高等教育的发展要求。

中国纺织出版社
教材出版中心

科学技术日新月异,实验仪器不断更新,一大批先进的仪器相继用于物理化学实验室。此外,本着以人为本和绿色环保的精神,多年来,江南大学物理化学教研室不断对原有的实验进行改进,所有的实验系统已经基本实现无汞、无毒。可以说,目前物理化学实验正处于传统和经典的实验方法与现代化的仪器相结合的新时代。鉴于以上情况,有必要编写一本适合现行实验仪器及实验系统的物理化学实验教科书。此书由江南大学主编,常州工学院、新疆农业大学参编而成。

本书包含 30 个物理化学实验,内容覆盖了热力学、电化学、动力学、表面化学、物化性能测定等实验方法。本书首次将精馏、固体的溶解速率、原盐效应等实验写入物理化学实验。各校可根据教学大纲的要求、自身的仪器设备条件以及专业特点,对实验进行相应的取舍。同时将实验的注意事项、实验室安全知识、实验报告的书写格式等相关内容融入书中,使学生能够全面系统地掌握物理化学实验的基本知识。

江南大学的郑秋容、顾文秀、朴银实、高海燕、鲍明伟、张革新、赵泳、周小兰、邵山欢负责编写第一章,第二章中的实验 1、实验 2-1、实验 2-3、实验 3~实验 8、实验 10~实验 12、实验 17~实验 19、实验 23、实验 24、实验 26 和实验 29,第三章以及附录。

常州工学院的姚国胜、苏扬、张秋云、张金涛、朱少萍负责编写第二章中的实验 9、实验 14、实验 15、实验 16-1,实验 21、实验 22、实验 25、实验 28 和实验 30。

新疆农业大学的杜光明、陈燕勤负责编写第二章中的实验 2-2、实验 13、实验 16-2、实验 20 和实验 27。

全书由郑秋容老师通读,并统稿。在此要感谢三所院校所有参编老师的积极配合,才能使成书如此顺利。

由于三所院校的实验体系不尽相同,所用仪器也有差异,因此某些实验介绍了多种实验方法。这样虽然增加了教材的篇幅,但可以扩大学生的知识面,使学生能够掌握更多的实验方法和技能。

本书的选材取舍和撰写编排都着眼于学生基本理论的巩固和基本操作的训练,致力于学生的思维能力、分析能力和综合能力的提高。

由于作者水平有限,本书中的缺点和疏漏在所难免,我们真诚期望广大读者不吝批评指正。

编者
2010 年 1 月

课程名称 物理化学实验

适用专业 可作为高等院校应用化学、化学工程、生物工程、食品工程、食品科学、环境工程、环境科学、制药工程、轻化工程等专业物理化学实验的教材。也可供高等院校的相关专业参考使用。

总学时 120 学时

课程性质 物理化学实验课程是一门重要的化学实验课程。它与无机化学实验、分析化学实验和有机化学实验相互衔接,构成化学专业完整的实验教学体系。

课程目的 物理化学实验的主要目的是使学生初步了解物理化学的研究方法,包括实验现象的记录、实验条件的选择、重要物化性能的测量、实验数据的处理及可靠程度的判断、实验结果的分析和归纳等,从而增强解决实际化学问题的能力。通过物理化学实验教学,还可以加深对物理化学某些重要基本理论和概念的理解。

课程教学的基本要求 物理化学实验是化学实验科学的重要分支。它通过实验的手段,研究物质的物理化学性质以及这些物理化学性质与化学反应之间的关系,从而形成规律性的认识,使学生掌握物理化学的有关理论、实验方法和实验技术。

(1)实验教学:共 30 次,合计 120 学时。各校可根据教学大纲的要求、自身的仪器设备条件以及专业特点,选择相关实验。

(2)作业:每次实验后撰写实验报告,内容包括实验目的、原理、步骤、仪器和药品,根据所学的理论知识,对所得实验数据进行处理和分析,对实验结果进行较为全面的讨论。

实验环节学时分配表

实 验	讲 授 内 容	学时分配
实验 1	温度控制和液体黏度的测定	4
实验 2	高聚物摩尔质量的测定	4
实验 3	液体饱和蒸气压的测定	4
实验 4	燃烧焓的测定	4
实验 5	化学反应热的测定	4
实验 6	化学反应平衡常数的测定	4
实验 7	差热分析	4
实验 8	二元液系的气液平衡相图	4
实验 9	精馏	4
实验 10	电动势的测定及其应用	4
实验 11	电动势法测定热力学函数	4
实验 12	阳极极化曲线的测定	4
实验 13	电导滴定	4
实验 14	电导的测定及其应用	4
实验 15	电解质的摩尔电导率与弱电解质电离常数的测定	4
实验 16	弱电解质电离常数的测定	4
实验 17	蔗糖水解反应速率常数的测定	4
实验 18	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	4
实验 19	丙酮碘化反应速率常数及活化能的测定	4
实验 20	双氧水分解反应速率常数的测定	4
实验 21	固体溶解速率的测定	4
实验 22	原盐效应	4
实验 23	液体表面张力的测定	4
实验 24	表面吸附量的测定	4
实验 25	固体在溶液中的等温吸附	4
实验 26	沉降分析	4
实验 27	胶体的制备及电泳速率的测定	4
实验 28	取代基效应	4
实验 29	莫氏盐磁化率的测定	4
实验 30	红外光谱法分析分子的结构参数	4
合 计		120

第一章 绪论	1
第一节 物理化学实验要求及数据处理	1
一、物理化学实验的要求	1
二、物理化学实验中的误差及偏差	2
三、物理化学实验数据的有效数字与运算法则	4
第二节 物理化学实验测量结果的表达	5
一、图解法	6
二、列表法	10
三、方程式法	10
第三节 物理化学实验室安全常识	10
一、安全用电常识	10
二、化学药品使用常识	11
三、意外事故处理方法	13
第四节 Origin 和 Excel 在物理化学实验中的应用举例	13
一、Origin 在“二元液系的气液平衡相图”中的应用	14
二、Excel 在“液体饱和蒸气压的测定”实验数据处理中的应用	16
 第二章 物理化学实验	19
实验 1 温度控制和液体黏度的测定	19
实验 1-1 温度控制	19
实验 1-2 液体黏度的测定	22
实验 2 高聚物摩尔质量的测定	25
实验 2-1 凝固点降低法测定高聚物的摩尔质量	25
实验 2-2 黏度法测定高聚物的平均摩尔质量	29
实验 2-3 CCl_4 和未知物蒸气密度及摩尔质量的测定	33
实验 3 液体饱和蒸气压的测定	37
实验 4 燃烧焓的测定	40
实验 5 化学反应热的测定	45
实验 6 化学反应平衡常数的测定	47
实验 7 差热分析	49
实验 8 二元液系的气液平衡相图	52

实验 9 精馏	55
实验 10 电动势的测定及其应用	57
实验 10-1 电极电动势的测定	57
实验 10-2 醌氢醌电极测定溶液的 pH 值	58
实验 10-3 微溶盐溶度积和溶解度的测定	59
实验 11 电动势法测定热力学函数	62
实验 12 阳极极化曲线的测定	65
实验 13 电导滴定	69
实验 14 电导的测定及其应用	72
实验 15 电解质的摩尔电导率与弱电解质电离常数的测定	76
实验 16 弱电解质电离常数的测定	79
实验 16-1 电桥法测定弱电解质的电离常数	79
实验 16-2 分光光度法测定弱电解质的电离常数	84
实验 17 蔗糖水解反应速率常数的测定	89
实验 18 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	92
实验 19 丙酮碘化反应速率常数及活化能的测定	96
实验 20 双氧水分解反应速率常数的测定	101
实验 21 固体溶解速率的测定	105
实验 22 原盐效应	110
实验 23 液体表面张力的测定	114
实验 23-1 界面张力仪法测定液体的表面张力	114
实验 23-2 滴重法测定液体的表面张力	115
实验 24 表面吸附量的测定	118
实验 25 固体在溶液中的等温吸附	121
实验 26 沉降分析	124
实验 26-1 离心力场沉降分析	124
实验 26-2 重力场沉降分析	129
实验 27 胶体的制备及电泳速率的测定	132
实验 28 取代基效应	137
实验 29 莫氏盐磁化率的测定	141
实验 30 红外光谱法分析分子的结构参数	146
 第三章 常用实验仪器	 149
仪器 1 测温仪器	149
仪器 2 黏度计	155
仪器 3 CRY-1P 型差热分析仪	158

仪器 4	阿贝折射仪	160
仪器 5	数字式电动势综合测试仪	163
仪器 6	DJS - 292 型双显恒电位仪	167
仪器 7	电导率仪	169
仪器 8	分光光度计	175
仪器 9	WZZ - 2B 全自动旋光仪	178
仪器 10	FD - NST - I 型液体表面张力测定仪	181
仪器 11	粒度测定仪	184
仪器 12	傅立叶红外光谱仪	190
仪器 13	电源	192
仪器 14	常用压缩气体钢瓶	195
参考文献		197
附录 相关数据表		199
附表 1	国际元素的相对原子质量表	199
附表 2	国际单位制的基本单位	201
附表 3	国际单位制中具有专门名称的导出单位	201
附表 4	力的单位换算	202
附表 5	压力的单位换算	202
附表 6	能量的单位换算	202
附表 7	SI 词头	203
附表 8	基本常数	203
附表 9	不同温度下水与空气界面上的表面张力	204
附表 10	不同温度下水的饱和蒸气压	204
附表 11	不同温度下水的黏度	205
附表 12	不同温度下液体的密度	205
附表 13	水溶液中一些电极的标准电极电势 (25℃)	206
附表 14	水溶液中强电解质离子的平均活度因子 $\gamma_{\pm}$ (25℃)	207
附表 15	几种常用有机试剂的折射率	207
附表 16	某些有机化合物的标准燃烧焓 (25℃)	207
附表 17	不同温度下 KCl 溶液的电导率 κ	208
附表 18	一些离子的极限摩尔电导率 (298K)	209

第一章 绪 论

第一节 物理化学实验要求及数据处理

物理化学实验是化学实验学科中的一个重要分支,它综合了化学领域中各分支所需要的基本研究工具和方法。通过物理化学实验,可以使学生掌握物理化学实验中常见的物理量的测量原理和方法,熟悉物理化学实验常用仪器和设备的操作与使用,从而能够根据所学原理选择和使用仪器、设计实验方案,为后继课程的学习及今后的工作打下必要的实验基础。学生通过学习实验现象的记录、实验条件的选择、重要物化性能的测定、实验数据的处理及可靠程度的判断、实验结果的分析和归纳等研究方法,可增强解决实际问题的能力。现简单介绍物理化学实验的基本要求,针对如何正确表达实验结果,扼要介绍实验中误差的表示方法及数据处理。

一、物理化学实验的要求

进行每个实验都包括预习实验、实验操作、现象及数据记录和撰写实验报告四个步骤,它们之间是相互关联的,任何一步做不好,都会严重影响实验教学的质量。

1. 预习实验

实验的预习需要完成:阅读实验教材的有关内容,查阅相关资料,了解实验的目的、要求、原理和仪器、设备的正确使用方法,结合实验教材和有关参考资料写出预习报告。预习报告的内容包括:实验目的、实验原理、操作步骤、注意事项及原始数据记录表。撰写预习报告要注意简明扼要,重点是实验目的、操作步骤和注意事项。实验前,教师要检查每个学生的预习报告,针对疑难问题,可进行必要的提问,并耐心讲解。未预习和未达到预习要求的学生,必须完成预习,而后经教师同意,方可进行实验。

2. 实验操作

学生要严格遵守实验室的规章制度,注意安全,爱护仪器设备,节约实验用品,保持实验室的清洁和安静,听从教师的指导。实验不准无故迟到、早退、旷课,病假要持医院证明并申请补做,否则该实验记零分。

学生进入实验室后,应首先检查实验所需仪器和试剂是否齐全,做好实验前的准备工作。仪器设备安装完毕或连接好线路后,须经教师检查合格才能接通电源开始实验。实验操作时,要严格控制实验条件,仔细观察实验现象,详细记录原始数据,积极思考,善于发现问题和解决实验中出现的各种问题。未经教师允许,不得擅自改变操作方法。实验中仪器出现故障要及时报告,在教师指导下进行处理。仪器损坏要立即报告,进行登记,并按有关规定处理。实验数据

必须达到要求,经教师检查合格后才能拆卸实验装置。实验要严肃认真,一丝不苟,不串位,不喧哗,不将不文明行为带进实验室。严禁穿拖鞋背心进入实验室。实验完毕后,要将用过的玻璃仪器清洗干净,仪器和药品要整理好、放回原位,实验台和地面清理干净。经教师检查后,方可离开实验室。

3. 数据记录

数据记录是研究问题和写好实验报告的原始资料,也是以后可备查阅的永久依据。因此,养成良好的记录习惯和掌握正确的记录方法是培养研究工作能力的重要环节。

记录数据一定要做到准确、完整、条理分明。不能主观拣选或随意涂改数据。在不得已需要修改的情况下,可在认为不正确的数据上划一道线,作为记号,经查明之后在原数据旁直接写上正确的数据。在任何时候都不得随意撕去记录页。所记录测量值的数字不仅表示数值的大小,而且要正确地反映测量的精确度。实验中所测得的各个数据,由于测量的精确度不完全相同,因而其有效数字的位数可能也不相同,在计算时应弃去多余的数字进行修约。过去人们常采用“四舍五入”的数字修约规则,现在应根据我国国家标准进行修约。

4. 实验报告

实验报告是总结和评价实验工作的重要依据。它是把实验中获得的感性认识上升为理性认识的重要过程。在书写报告时要认真思考,深入钻研,准确计算,字迹清晰,条理分明。每位同学应独立进行数据处理,独立完成实验报告。实验报告要真实反映实验的过程和结果,不得伪造和拼凑数据。实验报告的封面上要写明实验题目、完成日期、实验者和同组者的姓名、班级、室温、大气压、指导老师的姓名。实验报告的主要内容应包括:

(1)实验的目的与要求(简单扼要地加以说明)。

(2)实验的简明原理与测量方法(以提纲形式写出)。

(3)实验装置及所需药品与仪器。

(4)数据的记录与处理。按预先设计的表格填入数据,作图必须用规定的坐标图纸。数据处理和作图均应严格按“误差和数据处理”中有关规则进行。

(5)实验结果讨论。一般应包括实验结果的误差分析,对照文献值对其结果进行评价,提出做好本实验的改进意见与建议。

一个完整的实验报告格式主要取决于实验研究的课题、指导教师所规定的标准和学生的创造能力,上述各项内容仅作为写好报告的参考。

二、物理化学实验中的误差及偏差

1. 误差的基本概念

在实验中直接测量一个物理量时,由于测量技术和人们观察能力的局限,测量值与客观真实值不可能完全一致,其差值即为误差。只有知道实验结果的误差,才能了解结果的真实性、可靠性,决定这个结果对科学研究和生产是否有价值,进而研究如何改进实验方法、技术以及考虑仪器的正确选用和搭配等问题。若在实验前能清楚地了解测量允许的误差大小,则可以正确地选择适当精度的仪器、实验方法和实验条件,不致过分提高或降低实验的要求,造成不必要的浪

费和损失。根据引起误差的原因及特点,可将误差分为以下几类:

(1)系统误差。系统误差是指由于一定原因引起的具有“单向性”的误差,它对测量结果的影响有一定的规律,使测量结果系统偏高或偏低,重复测定会重复出现,它的大小在理论上可以加以确定。引起系统误差的原因主要有:

①仪器的误差。该误差是由于仪器本身不够准确或未经校准所引起的。如温度计、移液管、压力计、电表的刻度不准而又未经校正,仪器零点飘移等。

②试剂的误差。该误差是由于化学试剂不纯和蒸馏水中含有微量杂质所引起的。试样中含微量杂质或干扰测定的物质,试剂浓度不准确等都会引起误差。

③方法的误差。该误差是由于实验方法本身有缺陷或不够完善而造成的。如采用了近似测量方法或者由于计算过程中公式不够严谨,公式中的系数采用近似值而引入的误差。

④个人的误差。该误差是由于观察者个人的习惯而引起的。如对某种颜色的辨别特别敏锐或迟钝;记录某一信号的时间总是滞后;读数时眼睛的位置习惯性偏高或偏低等。

采取校正仪器、改进实验方法、提高试剂纯度、制订标准操作规程等措施,系统误差可消除或减小。另外,也可以采用由不同的实验者用不同的仪器或方法测量同一物理量,根据结果是否一致,来判定是否存在或是否已经消除系统误差。

(2)偶然误差(用 δ 表示)。偶然误差是指由于一种难以控制的自然原因所造成的误差。它是可变的,有时大,有时小,有时正,有时负,是方向不定的非确定性误差。偶然误差虽可通过改进仪器和测量技术、提高操作的熟练程度来减小,但它是不可避免的。偶然误差的出现受正态分布规律的支配,可用“多次测定,取平均值”的方法来减小。

(3)过失误差。过失误差是指由于实验者的粗心,不正确的操作或测量条件的突变所引起的误差。过失误差是不允许发生的,只要仔细专心地从事实验,是完全可以避免的。

所以,系统误差和过失误差总是可以设法避免的,而偶然误差是不可避免的,因此最好的实验结果应该只可能含有偶然误差。

2. 误差和偏差的表示方法

(1)用误差来表示测量值的准确度,有绝对误差与相对误差之分:

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真实值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{测量值} - \text{真实值}}{\text{真实值}} \times 100\%$$

(2)用偏差来衡量测量值的精密度,常用的有:

$$\text{绝对偏差}(d) = \text{测量值} - \text{测量值的算术平均值}$$

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{绝对偏差}}{\text{测量值的算术平均值}} \times 100\%$$

$$\text{平均偏差}(\bar{d}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i|$$

$$\text{标准偏差}(\sigma) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i^2}$$

误差和偏差在概念上是有区别的,前者以真实值为标准,后者以平均值为标准,但由于“真实值”无法知道,一般用平均值代替真实值,因此在实际工作中,不严格区分误差与偏差。

3. 可疑值及其舍弃

由概率理论,大于 3σ 的误差出现概率只有 0.3%,如可疑值 $> 3\sigma$,则可以认为是过失误差而舍去,但一般测量次数少,概率理论并不适用。

三、物理化学实验数据的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,只能以某一近似值表示。因此测量数据的准确度就不能超越测量所容许的范围。如果任意将近似值保留过多的位数,反而会歪曲测定结果的真实性。实际上有效数字的位数就指明了测量准确度的幅度。现将有关有效数字和运算法则简述如下。

1. 测量数据的记录

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,一支滴定管的读数为 42.49,其意义是十位数字为 4,个位数字为 2,十分位数字为 4,百分位数字为 9。从滴定管上的刻度来看,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的出入。因此,最末一位数可认为是不准确的或可疑的,而其前边各数字所代表的数值,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,故在记录一数值时,只应保留一位不准确数字,其余各数值均为准确数字。此时所记录的数字均为有效数字。

在确定有效数字时,要注意“0”这个数字。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,0.00045g 中小数点后的三个“0”都不是有效数字;而 0.450g 中的小数点后“0”则是有效数字。再如 850mm 中的“0”就很难说是不是有效数字,这种情况下,通常将数据写成指数形式,如写成 8.5×10^2 mm,则表示有效数字为两位;写成 8.50×10^2 mm,则有效数字为三位;其余依此类推。

2. 运算过程中的尾数处理

在运算中采用尾数“小于五则舍,大于五则入,等于五则把尾数凑成偶数”的法则。例如,对 29.0249 取四位有效数字时,结果为 29.02;取五位有效数字时,结果为 29.025;但将 29.015 与 29.025 均取四位有效数字时,则都为 29.02。

3. 加减运算

对实验数据进行加减运算时,计算结果的有效数字末位的位置应与各项中绝对误差最大的那项相同。例如,23.75,0.0084,2.642 三个数据相加,若各数末位都有 ± 1 个单位的误差,则 23.75 的绝对误差 ± 0.01 为最大的,也就是小数点后位数最少的是 23.75,所以计算结果的有效数字的末位应在小数点后第二位。

4. 第一位有效数字 ≥ 8 的情况

若第一位有效数字 ≥ 8 ,则有效数字位数可多计一位。例如,9.12 的有效数字实际上只有三位,但在计算有效数字时,可作四位计算。

5. 乘除运算

对实验数据进行乘除运算时,所得的积或商的有效数字,应以各值中有效数字最少者为标准。例如, $7.752 \times 0.0191 \div 91 = 1.63 \times 10^{-3}$ 。其中 91 的有效数字位数最少,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,故上式计算结果为 1.63×10^{-3} ,保留三位有效数字。又如, $1.3 \times 0.524 = 0.68$ 。

在比较复杂的计算中,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,会对计算结果产生较大的影响,但最后结果仍只保留其应有的位数。例如:

$$\left[\frac{0.663 \times (78.24 + 5.5)}{881 - 851} \right]^2 = \left(\frac{0.663 \times 83.7}{30} \right)^2 = 3.4$$

6. 常数的处理

在所有计算式中,常数 π , e 及一些取自手册的常数,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两位,则上述常数可取两位或三位。

7. 对数计算

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位数相同。

(1) 真数有几位有效数字,则其对数的尾数也应有几位有效数字。例如,

$$\lg 317.2 = 2.5014; \lg(7.1 \times 10^{28}) = 28.85$$

(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。例如,

$$1.3010 = \lg 0.2000; 0.652 = \lg 4.49$$

8. 最后结果的整理

在整理最后的结果时,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,至多也不超过两位,例如, 1.45 ± 0.01 。而当误差第一位有效数字为 8 或 9 时,只需多保留一位。

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. 平均值的计算

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。

10. 计算工具

关于计算工具问题,现在多采用函数计算器和计算机。

第二节 物理化学实验测量结果的表达

物理化学实验数据经初步处理后,为了表达实验结果所得出的规律,通常采用列表法、图解法、方程式法。由于在基础物理化学实验数据处理中大多运用图形表示法,因此以下重点讨论

图解法,对列表法和方程式法只做简单介绍。

一、图解法

图解法又称作图法,用它表达物理化学实验数据,能清楚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、数量的变化速率等重要性质。根据所作的图形,还可以作切线、求面积,将数据进一步处理。

1. 图解法的一般步骤及原则

下面举例说明实验结果的图解法处理的一般步骤及原则。

(1)坐标纸的选择与坐标的确定。其中以直角坐标纸最为常用,有时根据需要也可选用半对数坐标纸或对数坐标纸,在表示三组分体系用图时,常用三角坐标纸。

在用直角坐标纸作图时,习惯上以自变量为横轴,因变量为纵轴;横轴与纵轴的读数应视具体情况而定,一般不一定从0开始。例如,测定不同浓度溶液的蒸气压得到如下数据:

溶液中 B 物质的摩尔分数(x_B)	0.02	0.20	0.30	0.58	0.78	1.00
溶液的蒸气压 p/mmHg ●	128.7	137.4	144.7	154.8	162.0	172.5

由于溶液的蒸气压 p 是随摩尔分数 x_B 而变,所以在作图时可取 x_B 为横坐标, p 为纵坐标。

(2)坐标范围的确定。确定坐标的范围就是要包括全部测量数据。

上例中 x_B 的变化范围: $1.00 - 0.02 = 0.98$; p 的变化范围: $172.5 - 128.7 = 43.8\text{mmHg}$ 。

(3)比例尺的选择。坐标轴比例尺的选择极为重要。由于比例尺的改变,曲线形状也将随之改变。若选择不当,可使曲线的某些相当于极大、极小或转折点的特殊部分看不清楚。比例尺的选择一般应遵循如下原则:

①要能表示全部有效数字,以便使图解法求出自变量的准确度与测量的准确度相适应,为此将测量误差较小的量取较大的比例尺。

由实验数据画出曲线后,则结果的误差是由两个因素所引起的,即实验数据本身的误差及作图时产生的误差。为使作图不致影响实验数据的准确度,一般将作图的误差尽量减小到实验数据误差的 $1/3$ 以下,这就使作图带来的误差可以忽略不计了。

②图纸每一小格所对应的数值既要便于迅速简便地读数,又要便于计算,如 $1, 2, 5$ 或者 $1, 2, 5$ 的 10^n (n 为正整数或负整数)倍,尽量避免用 $3, 6, 7, 9$ 这样的数值及它们的 10^n 倍。

③若画出的图形是直线,则比例尺的选择应使其斜率接近于 45° 。

作图时对横坐标确定比例尺的方法可选用下列三种方法中的任意一种,其结果都相同。纵坐标比例尺的确定可参照执行。

第一种方法:图纸每小格(0.2 个格)的误差,若作图带来的误差要小于 x_B 的误差 $1/3$,才能

● $1\text{mmHg} = 133.3\text{Pa}$ 。由于毫米汞柱不是国际单位,为了国际单位的推广与使用,现将其换算关系注于此,后面如有出现不再标注。