



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

05



全国高等医药院校药学类实验双语教材

(第2版)

物理化学 实验与指导

Experiment and
Guidance for Physical
Chemistry

◎ 主编 徐开俊

中国医药科技出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



全国高等医药院校药学类实验双语教材

物理化学

Experiment and Guidance for Physical Chemistry

实验与指导 (第2版)

主 编 徐开俊

副主编 胡芳 阮秀琴

编 者 (按姓氏笔画排序)

王 琛 王险峰 阮秀琴 吴 芸

余丹尼 张 骥 张正华 孟 卫

胡 芳 徐开俊 阙子规 黎文海

中国医药科技出版社

内 容 提 要

本书是全国高等医药院校药理学类实验双语教材之一。全书内容分为绪论和实验两部分，绪论部分包括实验目的和要求、实验误差、实验数据处理和温度的测量与控制；实验部分选取了18个实验，大部分是经典的物理化学实验，且经过长期的教学实践检验，每个实验后编写了实验指导，以方便教学和指导学生实验。实验部分为中英文双语编写，有利于学生对专业英语的学习。

本书可供高等医药院校药理学类相关专业实验教学使用，也可供行业内科研、培训使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验与指导：汉英对照/徐开俊主编. —2版. —北京：中国医药科技出版社，2015.9

全国高等医药院校药理学类实验双语教材

ISBN 978-7-5067-7766-7

I. ①物… II. ①徐… III. ①物理化学—化学实验—双语教学—医学院校—教学参考资料—汉、英 IV. ①O64—33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 207484 号

美术编辑 陈君杞

版式设计 郭小平

出版 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲 22 号

邮编 100082

电话 发行：010-62227427 邮购：010-62236938

网址 www.cspyp.com.cn

规格 787×1092mm¹/₁₆

印张 15¹/₄

字数 289 千字

初版 2009 年 9 月第 1 版

版次 2015 年 9 月第 2 版

印次 2015 年 9 月第 1 次印刷

印刷 三河市双峰印刷装订有限公司

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978-7-5067-7766-7

定价 34.00 元

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

序

教学是学校人才培养的中心环节，实验教学是这一环节的重要组成部分。《教育部、财政部关于“十二五”期间实施“高等学校本科教学质量与教学改革工程”的意见》要求进一步推进高等学校实验教学改革与创新，促进创新人才成长。《全国高等医药院校药学类实验双语教材》是中国药科大学自2005年以来坚持药学实践教学改革，突出提高学生动手能力、创新思维，通过承担教育部“世行贷款——21世纪初高等教育教学改革项目”等多项教改课题，逐步建设完善的一套与药学各专业学科理论课程紧密结合的高水平双语实验教材，也是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本轮修订，适逢《全国高等医药院校药学类第四轮规划教材》及2015年版《中国药典》出版，整套教材的修订强调了与新版理论教材知识的结合，与2015年版《中国药典》、新版《药品质量管理规范》（GMP）等新颁布法典法规结合，为更好的服务于新时期高等院校药学教育与人才培养的需要，在上一版的基础上，进一步体现了各门实验课程自身独立性、系统性和科学性，又充分考虑到各门实验课程之间的联系与衔接，主要突出了以下特点。

1. 适应医药行业对人才的要求，体现行业特色 契合新时期药学人才需求的变化，使修订后的教材符合2015年版《中国药典》及新版GMP、新版GSP等国家标准、法规和规范以及新版国家执业药师资格考试大纲等行业最新要求。

2. 更新完善内容，打造教材精品 在上一轮教材基础上进一步优化、精炼和充实内容。紧密结合《全国高等医药院校药学类第四轮规划教材》，强调与实际需求相结合，进一步提高教材质量。

3. 坚持双语体系，强调素质培养 教材以实践教学为突破口，采用双语体系编写，有利于加快药学教育国际接轨，提高学生的科技英语水平，进一步提升学生整体素质。

《全国高等医药院校药学类实验双语教材》历经十年三轮建设，在各个时期广大编写教师的努力下，在广大使用教材师生的支持下日臻完善。本轮教材的出版，必将对推动新时期我国高等药学教育的发展产生积极而深远的影响。希望广大师生在教学实践中对本套教材提出宝贵意见，以便今后进一步修订完善，共同打造精品教材。

吴晓明

全国高等医药院校药学类规划教材常务编委会主任委员

二〇一五年八月

前 言

化学是一门实验学科，任何关于化学的理论都要经过实验的检验，事实上化学学科中的理论绝大多数都是从实验总结和归纳出来的，因此实验是化学教学中不可或缺的一部分。物理化学实验是物理化学课程的有机组成部分，也是药学专业的重要基础课程，对培养学生严谨踏实的科学态度、综合实践能力和创新能力至关重要。

本书是在上版的基础上修订而成，是物理化学教研室多年的实验教学经验总结。全书内容分绪论和实验，绪论包括四部分：实验目的和要求、实验误差、实验数据处理，以及温度的测量与控制。实验部分选取 18 个实验并分别用中英文编写，英文部分不再重复配图。本书主要作为药学专业的本科和专科教学用书，也可以作为其他相关专业教学参考。

书中实验都经过长期的教学实践检验，所有实验的教学时间都在 4 学时以内并适合于学生单独操作。每个实验内容后都编写了实验指导，其中注意事项的大部分内容都是我们在教学实践中的经验总结，仪器和常用数据等也放在相关实验的附录中，以方便教学使用。实验中所用的仪器装置实用合理，全部实验中不使用苯、三氯甲烷和重金属等有毒试剂。本书所选的实验原理简明，方法可靠，结果准确，大部分是经典的物理化学实验内容，既可用于教学参考，也可用于科研参考。第 2 版新增加“大孔树脂吸附动力学”，是首次出现在国内的实验教材中。

本书由徐开俊主编，胡芳、阮秀琴副主编。吴芸、孟卫、王险峰、黎文海、阚子规、王琛、余丹尼、张骥、张正华等老师参加部分编写工作。韩永虎、李明皓老师为实验中的许多自制仪器的设计和制作做了很多出色的工作，并为实验做了大量的准备工作。他们的工作对本教材的出版是至关重要的。

本书在编写过程中得到了中国药科大学教务部门和理学院领导的大力支持和帮助，理学院和教研室的各位同仁给我们提供了许多的宝贵意见和真诚帮助，在此一并表示衷心的感谢。

在本书的编写过程中，我们力求做到准确，尤其是英文部分，但由于水平有限，肯定存在大量的缺陷和错误，敬请各位读者不吝指正，以便再版时改正。

编 者

2015 年 6 月

目 录

绪 论	(1)
第一节 物理化学实验的目的和要求	(1)
第二节 物理化学实验误差	(3)
第三节 物理化学实验数据处理	(6)
第四节 物理化学实验中的温度测量与控制	(19)
实 验	(26)
实验一 凝固点降低法测定溶质的摩尔质量	(26)
Experiment 1 Cryoscopic Determination of Molar Mass	(32)
实验二 萘的燃烧焓测定	(39)
Experiment 2 Heat of Combustion	(46)
实验三 积分溶解焓的测定	(53)
Experiment 3 Heat of Solution	(58)
实验四 液体蒸汽压的测定	(63)
Experiment 4 Vapor Pressure of a Pure Liquid	(69)
实验五 二元液态混合物的气-液平衡相图	(75)
Experiment 5 Binary Liquid-Vapor Phase Diagram	(84)
实验六 低共熔二元体系相图的绘制	(94)
Experiment 6 Binary Solid-Liquid Phase Diagram	(97)
实验七 三组分体系相图	(101)
Experiment 7 Phase Diagram for a Three-component System	(106)
实验八 电动势法测 pH 和 K_{sp}	(111)
Experiment 8 Determination of pH of Solution and Solubility Product of Insoluble Salt by EMF Method	(119)
实验九 弱电解质的电离平衡常数的测定	(127)
Experiment 9 Measurement of Ionization Constant of HAc	(132)
实验十 用电动势法测热力学量	(138)
Experiment 10 Measurement of Thermodynamics Functions by EMF Method	(141)
实验十一 蔗糖转化速率常数的测定	(144)
Experiment 11 Rate Constant for the Conversion of Sucrose	(150)
实验十二 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	(157)
Experiment 12 Measurement of Rate Constant for the Saponification of Ethyl Acetate	(162)

实验十三 表面张力等温线的测定	(167)
Experiment 13 Surface Tension of Solutions	(172)
实验十四 溶液吸附法测定硅胶比表面	(178)
Experiment 14 Measurement of Specific Surface Area of Silica Gel by Solution Adsorption	(181)
实验十五 大孔树脂吸附动力学	(185)
Experiment 15 The adsorption Kinetics of Macroporous Resin	(188)
实验十六 黏度法测定高聚物相对分子质量	(193)
Experiment 16 Measurement of the Molecular Weight of PEG by Ubbelohde Viscometer	(200)
实验十七 胶体的制备与血清白蛋白的醋酸纤维薄膜电泳	(207)
Experiment 17 Preparation of Colloid and Cellulose Acetate Electrophoresis of Bovine Serum Albumin	(212)
实验十八 非等温动力学方法研究	(219)
Experiment 18 Studies of Nonisothermal Kinetics	(228)
参考文献	(236)

绪 论

第一节 物理化学实验的目的和要求

一、物理化学实验目的

物理化学是药学教育中的一门重要专业基础课程，物理化学实验作为一门独立的基础实验课是该课程不可分割的一个组成部分。其主要目的如下。

(1) 验证物理化学理论体系中已建立的原理，巩固、加深对物理化学基本理论的理解，提高学生对物理化学知识灵活运用能力。

(2) 培养学生观察实验现象、记录实验数据、处理实验数据和分析实验结果的能力。

(3) 掌握物理化学实验方法的基本原理和实验操作技能，学会选择实验条件、正确使用科学仪器，培养学生的综合创新能力和实践能力。

(4) 培养学生严谨的科学态度、踏实刻苦的学风。

二、实验要求

(1) 实验前必须充分预习。预习时要了解实验的目的，实验所依据的基本理论和方法原理，明确须进行哪些测量，记录哪些数据，了解所用仪器的操作规程和维护要求，做到心中有数。如有疑难，应在实验前请教老师或者实验指导人员。

(2) 写预习报告。它应包括实验的目的、实验操作要点、注意事项，同时详细地设计一个实验时要记录的数据表格，预习报告在实验前交指导教师审阅。

(3) 实验过程中不得擅自乱试、乱拆。不了解仪器使用方法时，不得擅自乱试或乱拆；仪器装置和线路安装好后，须经教师检查无误，方能接通电源进行实验；严格按操作规程进行操作，不得随意改动，若确需改动，须事先取得指导教师同意，按教师规定的步骤进行实验。

(4) 认真观察实验现象，真实、及时和准确记录实验数据。认真观察和分析实验现象，随时记录数据和实验现象，保证实验数据准确、真实。无论因何种原因引起的

数据误差均不得涂改,不得抄袭他人的实验结果。实验过程中如有异常现象应及时查明原因,不要擅自舍弃异常数据。

(5) 遇有仪器损坏,应立即报告,检查原因,并登记损坏情况。

(6) 节约药品、水电,随时保持仪器和桌面整齐、清洁,强碱、强酸等腐蚀性药品不得沾在仪器上,仪器应排放整齐合理,保持实验室安静整洁。

(7) 实验完毕,须经指导教师审查数据并签字然后再将仪器设备按原样整理完毕,并按照教师要求打扫实验室卫生。

三、实验报告

1. 实验记录 实验记录本是写报告和出版物的原始资料,也是许多年以后可被查阅的永久记录。因此,养成良好的记录习惯和正确的记录方法是培养研究工作能力的重要一环。每个学生必须备有记录本,记录本可以和预习报告本共用。实验记录应包括:实验名称、日期、天气状况、操作人姓名、实验数据、实验现象等。

原始数据不能随意涂改,如果数据记录有误,须修改,可在错误的数字上划一条删除线,表示舍弃,然后在原地方下方或旁边写上正确的数据。例如:

$t = 20.55^{\circ}\text{C}$	数字错误,正确数字是 $t = 20.25^{\circ}\text{C}$
$t = 20.\overline{55}^{\circ}\text{C}$	在错误数据上划线,表示舍弃
$t = 20.\overline{55}^{\circ}\text{C}$ $t = 20.25^{\circ}\text{C}$	正确的修改方法
$t = 20.\overline{55}^{\circ}\text{C}$ $t = 20.25^{\circ}\text{C}$	正确的修改方法
$t = \blacksquare 20.55^{\circ}\text{C}$	不正确
$t = 20. \blacksquare 5^{\circ}\text{C}$	不正确
$t = 20.55^{\circ}\text{C}$	不正确

记录原始数据要使用钢笔或签字笔,尽量不用圆珠笔等油性染料笔,更不得使用铅笔。所有的数据都不得写在零散的纸片上。在有条件的实验室应对原始数据记录本编号,集中保存,也可以印刷专用实验数据记录本。

2. 实验报告 实验报告是总结和评价实验工作的依据。编写实验报告是学生分析、归纳、总结实验数据,讨论实验结果的意义并把实验获得的感性认识上升为理性认识的过程,也是训练学生文字表达能力的一个环节。

实验报告是整个物理化学实验中的重要组成部分。要求学生在书写报告的过程中耐心计算,合理制表,准确绘制图形,字迹清楚,文字通顺,条理分明,处理数据应由每人独立进行,不得两人合写一份报告,报告要真实反映实验结果,坚决杜绝伪造数据或拼凑数据的不良行为。有条件的同学和实验室可以采用计算机处理实验数据,但必须附有原始记录。实验报告的最后应有思考题解答,如有必要可写上个人心得和建议。

四、实验室守则与安全

(1) 上实验课不迟到、不早退。进入实验室或其他实验场地,必须穿着实验服。

(2) 进入实验室后服从指导教师和实验室工作人员的管理,不要大声喧哗,更不得打闹,实验过程中不得在实验室吃自带的食品。

(3) 实验中注意安全, 严格遵守操作规程。爱护仪器设备, 节约水、电、气、试剂等。凡违反操作规程或不听指导而造成仪器设备损坏等事故者, 应按学校有关规定赔偿。认真学习关于电学、消防、有害化学品防护、生物防护等方面的基本知识。遇有紧急情况时, 不要惊慌, 首先报警、撤离, 然后抢险。学生进入实验室后首先要了解撤离通道和消防抢险器材的位置。在接触有害化学品的实验中务必听从老师指导, 严格按照操作规程进行实验。实验后剩余药品要上交, 不得随意倾倒, 更不得带出实验室。

第二节 物理化学实验误差

一、误差的来源

在物理化学实验中, 经常须测量温度、压力、浓度、体积和电势等物理量。由于测量仪器准确度的限制, 人的感觉器官灵敏度的限制, 某些理论或关系式近似等因素, 同一个实验者在相同的情况下, 多次测量的结果可能不尽相同。经验告诉我们, 这是无法避免的。由此可见, 各次测量的结果不会都是真值, 而很可能是近似值。为了说明实验的精确程度, 仅仅指出实验的结果是不够的, 还应指出实验的误差。

实验误差可分为系统误差和偶然误差两大类。

1. 系统误差 这类误差主要存在于下列几种情况。

(1) 实验方法本身的限制, 如反应没有完全进行到底, 指示剂选择不当, 计算公式有某些假定及近似等。

(2) 使用的仪器不够精确, 如滴定管的刻度不准、仪器失灵或不稳、药品不纯等。

(3) 实验者个人习惯所引起的主观误差, 使测量数据习惯地偏高或偏低等。

系统误差总是以同一符号出现, 在相同条件下重复实验而无法消除。可以通过测量前对仪器进行校正或更换, 选择合适的实验方法, 修正计算公式和用标准样品校正实验者本身所引进的系统误差。只有不同实验者用不同的校正方法、不同的仪器, 所得数据相符合, 才可认为系统误差基本消除。

2. 偶然误差 主要由于下列两种情况所引起。

(1) 估计读数不够准确。实验者在估计一个测定量时不可能达到比仪器最小刻度更加准确的程度, 也就是说, 在测量中对最后一位读数的估计不可避免地会产生误差。例如, 对于一支最小刻度为 1°C 温度计作小于 1°C 的多次估计时, 可能每次的估计值不相同或不全相同, 这种情况是出于实验者的控制能力之外的。

(2) 意外的因素。在测量过程中, 温度与压力的起伏、空气的流动、电源电压的波动、周围电磁场的影响等意外因素所引起的误差也都非人力所能完全控制。

偶然误差对每一个观察者来说, 是变动的, 数值可大可小, 符号可正可负。它服从统计规律, 正负两种误差的概率相同。因此, 与系统误差不同的是, 偶然误差随测定的重复次数的增多而减少。

最后还应指出的是, 错误与误差是不同的。所谓错误包括:

①读数的错误, 把 25°C 误读为 35°C , 把 22ml 误读为 23ml 等;

②记录的错误,把7误记为9,把12.5误记为15.2等;

③运算的错误,按计算器时错位,演算时所发生的一切错误,都是运算上的错误。很明显,错误完全是人为的。如果能谨慎地读数,正确地记录,细心地运算,错误是可以避免的,这与误差完全不同。

二、误差的几种表示法

1. 误差和相对误差 在物理量的测量中,偶然误差是存在的。所以测得值 a 和 $a_{\text{真}}$ 之间总有一定的偏差 Δa , 这个偏差称为误差, 即

$$\Delta a = a - a_{\text{真}} \quad (0-1)$$

误差和真值之比称为相对误差, 即

$$\text{相对误差} = \frac{\text{误差}}{\text{真值}} = \frac{\Delta a}{a_{\text{真}}} \quad (0-2)$$

误差的单位与被测量的单位相同, 而相对误差是纯数, 因此不同物理量的相对误差可以互相比较。误差的大小与被测量的大小无关, 而相对误差则与被测量的大小及误差的值都有关, 因此评定测定结果的精密程度以相对误差更为合理。

例如, 测量 0.5 m 的长度时, 所用的尺可以引入 $\pm 0.0001\text{m}$ 的误差, 平均误差为 $\frac{0.0001}{0.5} \times 100\% = 0.02\%$; 用同样的尺测量 0.01m 的长度时, 相对误差为 $\frac{0.0001}{0.01} \times 100\% = 1\%$, 比前者大 50 倍。显然用这一尺来测量 0.01m 长度是不够精密的。

由误差理论可知, 在消除了系统误差和意外的因素情况下, 由于偶然误差分布对称, 进行无限次测量所得值的算术平均值为真值, 即

$$a_{\text{真}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (0-3)$$

然而在大多数情况下只是作有限次的测量, 故只能把有限次测量的算术平均值作为可靠值, 即

$$\bar{a}_i = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (0-4)$$

把各次测量值与算术平均值的差作为各次测量的误差, 即

$$\Delta a_i = a_i - \bar{a}_i \quad (0-5)$$

又因各次测量误差的数值可正可负, 对于整个测量来说不能由它来表达其特点, 为此引入“平均误差”概念, 即

$$\Delta \bar{a} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + |\Delta a_3| + \cdots + |\Delta a_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i|}{n} \quad (0-6)$$

而平均相对误差为

$$\frac{\Delta \bar{a}}{\bar{a}_i} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + |\Delta a_3| + \cdots + |\Delta a_n|}{n \bar{a}_i} \times 100\% \quad (0-7)$$

2. 准确度与精密度 准确度是指测量结果的正确性, 即偏离真值的程度, 准确的

数据只有很小的系统误差。精密度高指的是所得结果具有很小的偶然误差。

准确度的定义为

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - a_{\text{真}}| \quad (0-8)$$

由于大多数物理化学实验中 $a_{\text{真}}$ 是要测量的结果，一般可近似用 a 的标准值 $a_{\text{标}}$ 来代替 $a_{\text{真}}$ 。所谓标准值是指用其他更为可靠的方法测出或载之文献的公认值。因此，测量的准确度可近似地表示为

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - a_{\text{标}}| \quad (0-9)$$

精密度的指各次测量值 a_i 与可靠值 \bar{a}_i 的偏差程度，也就是指在 n 次测量中测得值之间相互偏差的程度。它可判断所做的实验是否精细（注意，不是准确度），常用 3 种不同方式来表示。

(1) 平均误差 $\Delta\bar{a}$ ，即

$$\Delta\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i|}{n}$$

(2) 标准误差 σ ，即

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a}_i)^2}{n-1}}$$

(3) 或然误差 p ，即

$$p = 0.6745\sigma$$

以上 3 种所表示的测量精密度的数值上略有不同，它们的关系是：

$$p : \Delta\bar{a} : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00$$

在物理化学实验中，通常是用平均误差或标准误差来表示测量精密度的。平均误差的优点是计算方便，但有把质量不高的测量掩盖的缺点。标准误差是平方和的开方，能更明显地反映误差，在精密地计算实验误差时最为常用。如甲、乙两人进行某实验，甲的两次测量误差 +2，-2，而乙为 +1，-3。显然甲的实验精密度的比乙高，但甲、乙的平均误差均为 2，而其标准误差甲和乙各为 $\sqrt{2^2+2^2} = \sqrt{8}$ 和 $\sqrt{1^2+3^2} = \sqrt{10}$ ，由此可见，用后者来反映误差比前者优越。

由于不能肯定 a_i 对 \bar{a}_i 是偏高，还是偏低，所以测量结果常用 $\bar{a}_i \pm \sigma$ （或 $\bar{a}_i \pm \Delta\bar{a}$ ）来表示。 σ （或 $\Delta\bar{a}$ ）越小，则表示测量的精密度的越高。有时也用相对精密度的 $\sigma_{\text{相对}}$ 来表示精密度的，即

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{a}_i} \times 100\% \quad (0-10)$$

表 0-1 测量压力的五次有关数据

i	p_i/Pa	$\Delta p_i/\text{Pa}$	$ \Delta p_i /\text{Pa}$	$ \Delta p_i ^2/\text{Pa}^2$
1	98294	-4	4	16

续表

i	p_i/Pa	$\Delta p_i/\text{Pa}$	$ \Delta p_i /\text{Pa}$	$ \Delta p_i ^2/\text{Pa}^2$
2	98306	+8	8	64
3	98298	0	0	0
4	98301	+3	3	9
5	98291	-7	7	49
Σ	491490	0	22	138

其算术平均值 $\bar{p}_i = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 p_i = 98298 \text{ Pa}$;

平均误差 $\Delta \bar{p}_i = \pm \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 |\Delta p_i| = \pm 4 \text{ Pa}$;

平均相对误差 $\frac{\Delta \bar{p}_i}{\bar{p}_i} = \pm \frac{4}{98298} \times 100\% = \pm 0.004\%$;

标准误差 $\sigma = \pm \sqrt{\frac{138}{5-1}} \text{ Pa} = \pm 6 \text{ Pa}$;

标准相对误差 $\frac{\sigma}{\bar{p}_i} = \frac{6}{98298} \times 100\% = 0.006\%$ 。

上述压力测量值的精密度为 $(98298 \pm 6) \text{ Pa}$, 或 $(98298 \pm 4) \text{ Pa}$ 。

从概率论可知, 大于 3σ 的误差出现概率只有 0.3% , 故通常把这一数值称为极限误差, 即

$$\delta_{\text{极限}} = 3\sigma \quad (0-11)$$

如果个别测量的误差超过 3σ , 则可认为是意外的因素引起而将其舍弃。重要的是如何从少数几次测量值中舍弃可疑值的问题。由于测量次数少, 概率理论已不适用, 而个别失误测量值对算术平均值影响很大。为避免这一失常的影响, 有人提出一个简单的判断法, 即

$$a_i - \bar{a}_i \geq 4 \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i| \right) \quad (0-12)$$

a_i 值为可疑值, 则弃去。因为这种观测值存在的概率大约为 0.1% 。

第三节 物理化学实验数据处理

物理化学实验数据的表示方法主要有如下四种: 列表法、图解法、数学方程式法和计算机处理法。使用何种方法根据具体情况而定, 原始实验记录一般使用列表法, 物理化学实验数据处理中大量运用图形表示法, 因此要学好手工和使用计算机软件绘图的方法。

一、列表法

利用列表来表达实验数据时, 最常见的是列出自变量 x 和因变量 y 间相应的数值。

每一表格都应有简明完备的名称，表中的每一行（或列）上都应详细写上该行（或列）所表示的名称、数量单位。排列要整齐，位数和小数点要对齐，有效数字的位数要合理。

某同学在“液体饱和蒸气压”实验中测得的纯水蒸气压和温度的原始数据如下。

t	58.5	63.0	71.5	81.2	86.1	90.6	94.3	95.8	100.1
p	0.0843	0.0805	0.0702	0.0539	0.0424	0.0312	0.0206	0.0155	0.0010

该同学记录的数据表格温度较多。根据列表法的要求，首先，此表格没有表名。第二，第一栏温度没有单位，改为 $t/^\circ\text{C}$ ；压力 p 的记录也是错误的，因为压力计显示的是系统和环境的压差，且是负值，单位是 MPa，应改为 $-\Delta p/\text{MPa}$ 。第三，该同学在读取温度数据时并没有估读一位，比如 58.50、63.01 等；第四，一般情况下都是用三线表，此表格的表框太多，不够简洁。根据以上几点，对表格稍作修改后（表 0-2），它更科学、更美观，更真实地反映实验的原始数据（温度数据都补零）。

表 0-2 纯水在不同温度下的饱和蒸气压原始记录

室温: 21°C	大气压: 101325 Pa								实验日期 $2009-4-21$
$t/^\circ\text{C}$	58.50	63.00	71.50	81.20	86.10	90.60	94.30	95.80	100.10
$-\Delta p/\text{MPa}$	0.0843	0.0805	0.0702	0.0539	0.0424	0.0312	0.0206	0.0155	0.0010

在实验数据的处理过程中，不但用数据表格记录原始数据，而且处理后的数据也经常列成表格。比如本例，首先须对温度进行校正，其次须将 Δp 转换为 p ，最后还须将摄氏温度 t 转为热力学温度 T ，再转为其倒数 $1/T$ ，压力 p 须转为对数 $\ln\{p\}$ （由于对数的运算对象必须是纯数，所以可用 $\{p\}$ 表示 p 的数值，或用 p/kPa 、 $p/[p]$ 表示纯数化，这里 $[p]$ 表示 p 的单位）。如果假设该同学在实验时的大气压为一个标准大气压，即 101325 Pa ，所用的水是纯水，则最后一个数据的温度应该 100.00°C ，而现在的读数是 100.10°C ，可见温度计存在 $+0.10^\circ\text{C}$ 的误差（关于温度计的校正，可参见具体实验的附录或讨论），如果该温度计的线性非常好，可假设 95.80 处的误差也是 $+0.10^\circ\text{C}$ ，其他刻度处亦如是，所以只需将所有的温度记录减去 0.10°C 即可。由于 $\Delta p = p - p_{\text{atm}}$ （ p_{atm} 表示大气压力），所以 $p = p_{\text{atm}} + \Delta p$ ，故压力值只需将相应数据的负值（单位要换算）加上大气压即可。仔细查看本例的压力数据，最后一个应该直接连通大气的，此时的读数应为 0.0000 ，所以压力表亦存在误差，基于与温度计校正的相同考虑，压力计的每一刻度存在误差都是 $+0.0010\text{ MPa}$ 。表 0-3 是进行了误差校正及单位换算后的实验数据。

表 0-3 纯水在不同温度下的饱和蒸气压

室温: 21°C	大气压: 101.325 kPa								实验日期 $2009-4-21$
$t/^\circ\text{C}$	58.40	62.90	71.40	81.10	86.00	90.50	94.20	95.70	100.00
p/kPa	18.025	21.825	32.125	48.425	59.925	71.125	81.725	86.825	101.325

为应用克劳修斯-克拉伯龙方程作图, 须将 t 转换为 $1/T$, p 转为 $\ln\{p\}$, 如表0-4所示。

表0-4 纯水的 $\ln(p/\text{kPa}) - 1/T$ 数据

室温: 21℃	大气压: 101325Pa									实验日期 2009-4-21
T/K	331.55	336.05	344.55	354.25	359.15	363.65	367.35	368.85	373.15	
$10^3 \text{ K}/T$	3.016	2.976	2.902	2.823	2.784	2.750	2.722	2.711	2.680	
$\ln(p/\text{kPa})$	2.89176	3.08306	3.46964	3.88002	4.09309	4.26444	4.40336	4.46390	4.61833	

将摄氏温度换算为绝对温度的规则是 $T/\text{K} = t/^\circ\text{C} + 273.15$, 保留的有效数字位数原始数据相同。注意, 对数运算时, 结果的小数点后保留的有效数字位数不大于原始数据的有效位数。

作表时也可以将所有数据列在一张表格中, 基本原则是每一行和每一列都要把物理量、单位、有效数字表达清楚。总之, 列表法是物理化学实验数据处理中基本和常用的方法, 在实验前的预习时就应设计实验数据记录表格, 处理实验数据时也应尽量把各种数据列成表格形式。

二、图解法

利用图解法来表达物理化学实验数据具有许多优点: 首先它能清楚地显示出所研究的变化规律和特点, 如极大、极小、转折点、周期、数量的变化速率等重要性质; 其次, 能够利用足够光滑的曲线, 可作图解微分和图解积分, 有时还可用作图外推以求得实验难于获得的量。

1. 图解法的应用范围

(1) 求内插值。根据实验所得数据, 作出函数间相互的关系曲线, 然后找出与某函数相应的物理量的数值。例如, 在溶解热的测定中, 根据不同浓度的积分溶解热曲线, 可以直接找出某一种盐溶解在不同量的水中时所放出的热量。

(2) 求外推值。在某些情况下, 测量数据间的线性关系可用外推法推至测量范围以外, 以求某一函数的极限值。例如, 无限稀释强电解质溶液的摩尔电导率 Λ_m^∞ 的值不能由实验直接测定, 因为无限稀释的溶液本身就是一种极限溶液。但可测得不同浓度下的准确摩尔电导值, 然后作 $\Lambda_m - \sqrt{c}$ 图外推至浓度为零, 即得无限稀释溶液的摩尔电导。

(3) 作切线求函数的微分。从曲线的斜率求出函数的微分, 在数据处理中是经常应用的。例如, 利用积分溶解焓的曲线作切线, 从其斜率求出某一指定浓度下的微分稀释焓, 就是很好的例子。

(4) 求经验方程式。如反应速度常数 k 与活化能 E_a 的关系式, 即阿累尼乌斯 (Arrhenius) 公式:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

若根据不同温度下的 k 值, 作 $\ln k/[k]$ 和 $1/T$ 的图, 则可得一条直线, 由直线的斜率和截距分别可求得活化能 E_a 和碰撞频率 A 的数值。

(5) 由求面积计算相应的物理量。例如, 在求电量时, 只要以电流和时间作图,

求出相应的时间曲线下所包围的面积，即得电量数值。

(6) 求转折点和极值。这是图解法最大的优点之一，在许多情况下都可应用。例如，最低恒沸点的测定、相变温度的测定等都用此法。

2. 图解法的一般步骤及原则

(1) 坐标纸和比例尺的选择。直角坐标纸最为常用，在表达三组分体系相图时，常用三角坐标纸。在用直角坐标纸作图时，一般以自变量为横轴；因变量为纵轴；横轴的读数不一定从0开始，视具体情况而定。坐标轴上比例尺的选择极为重要，由于比例尺的改变，若选择不当，会使曲线上某些相当于极大、极小或转折点的特殊部分看不清楚。比例尺的选择应遵守下述规则：①要能表示出全部有效数字，以使从图解法求出的物理量的精确度与测量的精确度相适应；②图纸每小格所对应的数值应便于迅速简便地读数，便于计算，如1、2、5等，切忌3、7、9或小数；③在上述条件下，考虑充分利用图纸的全部面积，使全图布局匀称合理；④若作的图线是直线，则比例尺倾斜，接近 45° 。

(2) 画坐标轴。选定比例尺后，画上坐标轴，在轴旁注明该轴所代表变量的名称及单位，如 T/K 。在一般情况下，物理量斜体，单位用正体。在纵轴左面及横轴下面每隔一定距离写下该处变量相应的值，以便作图时读数。但不应将实验值写于坐标轴旁。横轴读数自左至右，纵轴自下而上；一般不用箭头代表数据变化方向。

(3) 作代表点。将相当于测得数量的各点绘于图上，在点的周围画上圆圈、方块或其他符号。其面积之大小应代表测量的精确度，若测量的精确度很高，圆圈应作得小些，反之就大些，在一张图纸上如有数组不同的测量值时，各组测量值的代表点应用不同符号表示，以示区别，并须在图上注明。

(4) 连曲线。作出各代表点后，用曲线板或曲线尺画出可能接近于诸实验点的曲线。曲线应平滑均匀，线条清晰，曲线不必通过所有各点，但各点在曲线两旁分布，在数量上应近似相等，曲线与代表点之间的距离应尽可能地小，它表示了测量的误差，并且曲线两侧各代表点与曲线间的距离之和亦应近似相等。在作图时，也存在作图误差，所以作图技术的好将影响实验结果的准确度。

(5) 写图名。写上清楚完备的图名及坐标轴的比例尺。图上除图名、比例尺、曲线、坐标轴外，一般不再写其他的字及作其他辅助线，以免使主要部分不清楚。数据亦不要写在图上，但在报告上应有相应完整的数据。有时图线为直线而欲求其斜率时，应在直线上取两点，再平行于坐标轴画出虚线，并加以计算。要作好一张图的另一个关键是正确地选用绘图仪器，绘图所用的铅笔要削尖，以使线条明晰清楚，画线时应应用直尺或曲线尺辅助，不能光凭手来描绘。也可先用铅笔轻轻画出草图，再用签字笔描出来，然后擦除草图。选用的直尺或曲线尺应该透明，以便全面地观察实验点的分布情况，绘出合理的线条来。计算机绘图更快更好更准确，鼓励同学采用合适的计算机软件绘图，可免除手工绘图的各种麻烦。

图是一种用形象来表达科学的语言，作图时应注意联系基本原理。例如，恒沸混合物的组成随外界条件而变化，在 $T-x$ 图上并不出现奇异点，因此，这时气相线和液相线在恒沸点时上光滑地相切，而不是突变地相交。

图0-1是根据表0-3的数据绘制的压力-温度图。

物理化学实验对实验数据处理时,也常通过对实验数据线性化,再在图上用直线表示出来,图0-2就是根据表0-4绘制的纯水 $\ln(p/p^\ominus)-1/T$ 关系图。

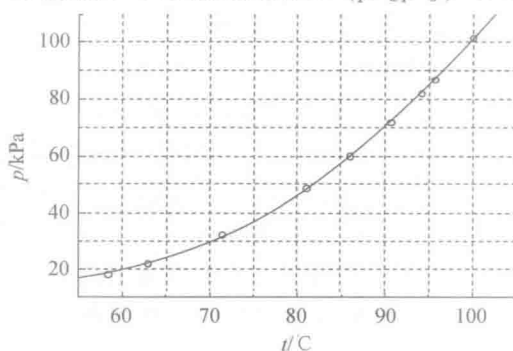


图0-1 纯水的压力-温度关系图

Fig. 0-1 The plot of pressure against temperature for pure water

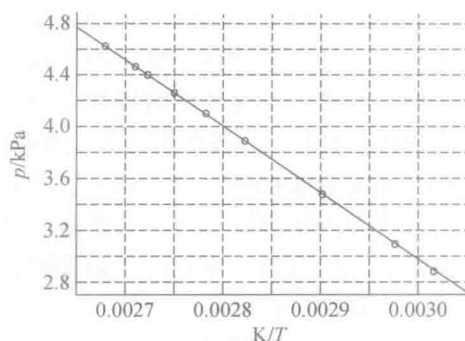


图0-2 纯水的 $\ln p-1/T$ 关系图

Fig. 0-2 The linear relationship of $\ln p$ against $1/T$ for pure water

同样,要注意图名和坐标轴书写。一般无须再加入额外的内容,如有的同学喜欢在图的右上角写上直线的斜率、截距,自己的姓名和日期等,这在实验报告及专业著作中都是没有必要的冗余信息。因为正文中都会对这些作出交代,如果是在 Microsoft PowerPoint 中插入图形,这些信息可能是必要的。

三、数学方程式法

一组实验数据用数学方程式表示出来,不但表达方式简单,记录方便,也便于求微分、积分或内插值。许多经验方程式中系数的数值与某一物理量是相应的,因此为了求得某一物理量,将数据归纳总结成经验方程式,也是非常必要的。求方程式有两类方法。

(1) 图解法 在 $x-y$ 的直角坐标图纸上用实验数据作图,若得一直线,则可用式(0-13)表示。

$$y = mx + b \quad (0-13)$$

m 和 b 可用以下两法求出。

方法一,截距斜率法是将直线延长交于 y 轴,在 y 轴上的截距即为 b ,而直线与 X