

普通高等教育“十二五”规划教材

物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

王金 主编 刘桂艳 副主编



化学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

物理化学实验

王 金 主 编

刘桂艳 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书精炼地介绍了物理化学实验的基本知识,重点介绍了物理化学实验测量结果的表达方法和电脑处理的方法。实验内容包含热力学、电化学、动力学、表面性质和大分子溶液五大部分。教材同时包含实验数据处理的案例分析,附录部分列出了物理化学实验常用数据。

本书可供高等院校化学、生物、环境、食品、医学、冶金、石油等专业的学生使用,也可供从事化学科学研究的人员、化学专业技术人员以及与化学密切相关的交叉学科的研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/王金主编. —北京:化学工业出版社,
2015.8

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-24410-9

I. ①物… II. ①王… III. ①物理化学-化学实验-
高等学校-教材 IV. ①064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 138931 号

责任编辑:满悦芝 甘九林
责任校对:边 涛

文字编辑:荣世芳
装帧设计:刘亚婷

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京云浩印刷有限责任公司

装 订:三河市瞰发装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张11½ 字数281千字 2015年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:25.00 元

版权所有 违者必究

前言

物理化学实验是化学、生物、制药、环境及相关专业的重要基础实验课程。目前使用的物理化学实验教材大多数是针对重点大学化学及生物医学类专业编写的,比较强调对理论验证的系统性,实验数量大,实验原理介绍完整,但实验内容应用性不强,实验步骤简略,对于三类本科的应用型教学不太适合。因此编写一本实验原理深入浅出,实验内容应用性强,实验步骤明确清晰,三类本科学子易于接受的教材很有必要。

在本书的编写中,始终是以“精选,实用,简明,先进”为原则,力求解决现行教材中内容偏多、实用性不强、少量实验设备陈旧和数据处理技术落后等不足的缺点。实验项目突出重点,精心筛选;实验内容突出应用,列举案例;实验步骤突出要领,简明精炼;实验方法突出创新,力求先进。

本书包含三大部分:第一章绪论介绍实验的目的、要求、安全知识,明确物理化学实验的特点和学习方法,并重点介绍了物理化学实验测量结果的表达方法和电脑处理的方法。第二章实验部分内容包含热力学、电化学、动力学、表面性质和大分子溶液五大部分,省去了结构化学部分,增加了应用性较强的溶胶、大分子溶液部分。实验项目精选了20个实验,每个实验都有不同的侧重点,可供化学、生物、环境、食品、医学、冶金、石油等专业使用,也可供从事化学科学研究的人员、化学专业技术人员以及与化学密切相关的交叉学科的研究人员参考使用。第三章常用实验仪器列选了物理化学实验和物质性质测定的常用实验仪器的使用方法。附录部分列出了物理化学实验常用数据表。

本书在编写过程中结合我们自身教学经验,采用了案例教学的写作思路。实验原理中给出了知识要点提醒,对实验原理进行精炼,使读者抓住重点,对实验原理有更精准的把握。在实验步骤前指明操作要领,使读者在实验过程中做到心中有数。物理化学实验的数据处理非常繁琐,计算量大,在教材中给出了案例分析,方便读者正确地处理实验数据,并且采用电脑处理数据,提高数据处理的效率和准确度。结尾画龙点睛进行实验小结,帮助读者把握本实验。

物理化学实验中的光学仪器、电子仪器较多,本书在编排上将多次使用的仪器编入第三章,而将只使用一次的实验仪器融入到具体实验中,避免读者在仪器部分和实验部分来回翻阅。在有些实验前需要预先学会使用光学仪器,并测定标准曲线后才能展开实验,本书以预备实验的形式安插在该实验中。

本书是在武汉生物工程学院2006年编写的《物理化学实验讲义》基础上编写,结合编者自身的教学经验,对实验内容和实验步骤进行了修改。武汉生物工程学院史竞艳、隆琪、杨爱华、马红霞、王刚提供了12个实验的实验素材,全书由武汉生物工程学院王金编写、统稿,刘桂艳参加修改。

武汉生物工程学院化学与环境工程系甘复兴教授审阅了全书,提出了许多宝贵的意见,在此谨表示衷心的感谢。

由于编者水平和时间有限,疏漏之处在所难免,敬请读者赐教斧正。

编者

2015年6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知识	2
第三节 物理化学实验中的误差和实验数据的有效数字	4
第四节 物理化学实验测量结果的表达	6
第五节 Origin 在物理化学实验中的应用举例	8
第六节 Excel 在物理化学实验中的应用	23
第二章 实验部分	37
第一节 中和热的测定	37
案例分析	42
第二节 燃烧热的测定	44
案例分析	49
第三节 凝固点降低法测定固体物质摩尔质量	51
案例分析	54
第四节 饱和蒸气压的测定	55
案例分析	59
第五节 乙醇-环己烷汽-液平衡相图	60
案例分析	67
第六节 Sn-Bi 金属相图的绘制	68
案例分析	73
第七节 电导法测定弱电解质的电离平衡常数	78
案例分析	81
第八节 电导法测定难溶盐溶度积	82
第九节 原电池电动势的测定	84
第十节 蔗糖水解反应速率常数的测定	88
案例分析	93
第十一节 乙酸乙酯皂化反应速率常数及活化能的测定	95
案例分析	98
第十二节 催化剂对过氧化氢分解反应速率常数的影响	100
第十三节 流动法测定 γ - Al_2O_3 小球催化剂乙醇脱水的催化性能	104
第十四节 溶液表面张力的测定	109
案例分析	115
第十五节 溶液吸附法测定固体比表面积	120
第十六节 表面活性剂临界胶束浓度的测定	126
案例分析	128
第十七节 黏度法测定高聚物的相对分子质量	131

案例分析	137
第十八节 乳状液的制备与性质	139
第十九节 凝胶的制备与性质	144
第二十节 明胶等电点的测定	146
第三章 常用实验仪器	152
第一节 测温仪器与控制仪	152
第二节 压力计与控制仪	158
第三节 WLS-2 数字恒流电源	160
第四节 旋转黏度计	161
第五节 电导率仪	163
附录 物理化学实验常用数据表	167
附表 1 不同温度下水的密度 ρ	167
附表 2 不同温度下水的绝对黏度 η	167
附表 3 不同纯度水的电导率	168
附表 4 不同温度下水的折射率 n_D'	168
附表 5 水和空气界面的表面张力 σ	168
附表 6 几种常用液体的折射率 n_D'	168
附表 7 常用液体的绝对黏度 η	169
附表 8 几种常用物质的凝固点和摩尔凝固点降低常数	169
附表 9 乙醇-环己烷溶液的折射率-组成关系图 (25℃)	169
附表 10 几种有机化合物的标准摩尔燃烧热	170
附表 11 乙醇的饱和蒸气压 p	170
附表 12 一些液体的饱和蒸气压	170
附表 13 几种常用液体的沸点和沸点时的摩尔气化热 $\Delta_{\text{vap}} H_m$	171
附表 14 常压下共沸物的沸点和组成	171
附表 15 不同温度下 AgCl 的溶度积 K_{sp}	171
附表 16 KCl 不同浓度和温度的电导率	171
附表 17 乙酸的电离度 α 和电离平衡常数 $K^\ominus$ (25℃)	172
附表 18 离子无限稀释的摩尔电导率	172
附表 19 某些表面活性剂的临界胶束浓度	172
附表 20 25℃时在水溶液中一些电极的标准电极电势	173
附表 21 一些阴离子型表面活性剂的 HLB 值	174
附表 22 高分子化合物特性黏度与相对分子质量关系式中的参数表	175
附表 23 一些非离子型表面活性剂的 HLB 值	175
附表 24 乳化法确定的一些表面活性剂的 HLB 值	175
参考文献	176

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

物理化学实验是与物理化学理论课密不可分的一门实验课程，是以实验手段研究物质的物理化学性质及其与化学反应之间的关系。

物理化学实验的主要目的如下。

- ① 掌握物理化学实验的基本方法和技能。
- ② 掌握常见的物理化学性质的测量原理和方法，熟悉物理化学实验常用仪器和设备的操作与使用。
- ③ 掌握观察、记录和处理实验现象和数据的正确方法。
- ④ 加深理解物理化学理论课程中所学的基本理论和概念，提高用物理化学理论解决实际化学反应中问题的能力。

二、物理化学实验的要求

1. 预习实验

进实验室前需要完成：阅读实验教材的有关内容，了解实验目的、实验原理和仪器、设备的正确使用方法，并写出预习报告。预习报告内容包括：实验目的、实验原理、操作步骤、注意事项和原始数据记录表。撰写预习报告注意简明扼要，重点是实验原理、操作步骤和注意事项。特别提醒：预习时要仔细阅读实验所涉及的实验仪器部分的内容。由于物理化学实验通常采用循环安排，实验内容往往超前于理论课程讲授的内容，所以实验预习尤为重要。

进入实验室后首先要穿上实验服，核对仪器和药品，查看是否完好齐备，发现问题及时向指导老师报告，认真听取指导老师的实验讲解，提出预习中碰到的问题，并接受教师的提问、解答和指导，做好实验准备工作。

2. 实验操作

学生要严格遵守实验室的规章制度，注意安全，爱惜实验仪器，节约实验耗材和药品，保持实验室的清洁和安静，听从老师的指导。实验不准无故迟到、早退、旷课，病事假要通知指导老师并申请补做，否则该实验记零分。

学生进入实验室后不可盲目动手，通过预习应该心中有数，严禁进入实验室才看板书，“照方抓药”。实验操作时，要严格按照操作规程使用仪器，仔细观察实验现象，详细记录实验条件和原始数据。未经教师允许，不得擅自改变操作方法。在实验过程中，要持有细心和耐心的态度，实验操作有条有理，实验记录一丝不苟。实验仪器出现故障或损坏要及时报告，并进行登记，并按有关规定处理。实验结束前应整理实验数据，并交给指导教师检查是否有误，以便及时地补测或重测，经教师检查合格签字后才能拆卸实验装置。实验完毕后，应清洗、核对仪器，经指导教师同意后，方可离开实验室。

3. 数据记录

要养成良好的实验数据记录习惯,根据实验仪器的精度,把原始数据详细准确地记录在预习报告上。数据记录尽量采用表格形式,做到整洁、清楚,不随意涂改。在不得已的情况下,可在不正确的数据上划一道线,作为记号,若时间允许重新测量,在原始数据旁边再写上正确的数据。在任何时候都不能随意撕去记录页。

4. 实验报告

实验报告的内容包括实验目的、实验原理、实验仪器和试剂,操作步骤、当天实验时的气压和室温、数据处理、思考题。数据处理应有处理步骤,而不是只列出处理结果。按预先设计的表格填入原始数据,作图必须用规定的坐标图纸,认真书写,或采用计算机绘图,独立完成。

三、物理化学实验的学习方法

1. 抓住实验测定的物理量

在物理化学实验中,测定的物理量往往较多,要抓住实验数据处理中最终要获取的那个物理量。由此倒推,逐步弄清这个物理量的测量与计算方法,即实验原理。

2. 明确实际测量的量

物理化学实验直接测定的物理量往往并不是实验最终测定的量。这是物理化学实验的特点,它往往利用物理手段,测定体系的物理性质,来分析计算实验最终需要求解的内容。例如在中和热的测定中,通过测定体系的温度,来分析中和反应放出的热量,又如在蔗糖水解的实验中通过测定体系的旋光度来分析实验的反应速率。

3. 准确记录实验数据

在进行物理化学实验过程中,主要内容是实验数据的记录,每个实验都有大量的实验数据需要记录,实验数据的准确与否直接决定了实验的成败,因此在实验中错记或漏记实验数据都会导致最终的实验结果有较大的出入。

4. 明确数据处理思路,准确绘制数据曲线

实验数据处理最常用的方法就是图解法,它能够清晰地看出物理量的变化趋势。在物理化学实验中往往用坐标纸绘图或电脑(Excel或Origin)绘图。电脑绘图不仅数据准确,而且复杂繁多的计算可以通过Excel或Origin准确地计算处理。

第二节 物理化学实验的安全知识

一、防毒

化学实验室中的药品大部分都有毒性,例如砷、苯甲酸等药品,所以实验前应了解所用药品的毒性及防护措施。使用后的实验药品不可随意丢弃,有机试剂不可倒入下水道中,而应收集到指定的位置或废液缸中,避免污染环境。在实验室不要饮食,不要喝水,餐具也不要带入到实验室,以防止中毒。

物理化学实验室特别要注意防止汞中毒。实验室常会使用到含汞的药品或仪器,如各类含汞的电极。汞的毒性很大,进入体内后不易排出。汞中毒分,急性中毒和慢性中毒两种,急性汞中毒多是高汞盐引起的,如 HgCl_2 吸入 $0.1\sim 0.3\text{g}$ 就会导致人死亡。室温下汞的安全蒸气压为 0.16Pa (0.00012mHg),当比此浓度大时,吸入汞蒸气就会导致慢性中毒,症状有头昏、头痛、失眠、多梦,随后有情绪激动或抑郁、焦虑和胆怯以及多汗、皮肤划痕症

(人工荨麻疹)等。

身体染汞后的处理方法如下。皮肤接触：脱去污染的衣着，立即用流动清水彻底冲洗，然后将衣服用塑料袋包裹好，以防止乱扔，造成二次污染。眼睛接触：立即提起眼睑，用大量流动清水或生理盐水冲洗。食入：误服者立即漱口，给饮牛奶或蛋清。慢性中毒者应离开现场避免进一步接触。急救完毕后都应进一步就医。

破损的含汞仪器不能乱扔，应及时报告指导老师。若汞掉落在地面、台面或水槽中，先用吸管尽可能吸起汞珠，将其收集起来，并在破损的仪器、地面和散落的汞珠上撒上硫粉。剩余的汞不能随意丢弃，更不能倒入下水道。擦过汞的滤纸应也用硫粉充分混合与收集的汞珠一起处置。

汞若散落出来，应保证实验室通风良好。

二、防爆炸

可燃气体与空气混合后，当两者的比例达到爆炸极限时，受到热源的诱发就会爆炸。与空气相混合的某些气体的爆炸极限见表 1-2-1。

表 1-2-1 与空气相混合的某些气体的爆炸极限 (20℃, 101325Pa)

气体	爆炸高限(体积分数) /%	爆炸低限(体积分数) /%	气体	爆炸高限(体积分数) /%	爆炸低限(体积分数) /%
氢	74.2	4.0	乙酸	—	4.1
乙烯	28.6	2.8	乙酸乙酯	11.4	2.2
乙炔	80.0	2.5	一氧化碳	74.2	12.5
苯	6.8	1.4	水煤气	72	7.0
乙醇	19.0	3.2	煤气	32	5.3
乙醚	36.5	1.9	氨	27.0	15.5
丙酮	12.8	2.6	甲醇	36.5	6.7

实验室经常接触一些易挥发的溶剂，当气温较高时，易挥发的溶剂就会形成较高的蒸气压。在实验室使用可燃气体时，要防止气体逸出。要保持室内良好的通风，在大量使用这些可燃气体时，严禁使用明火，更不允许在实验室里吸烟，同时也要防止电火花引燃气体。有些药品如过氧化物受热或受震动易引发爆炸。严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起，避免二者混合引发爆炸。

三、防火

实验室有许多有机物非常容易燃烧，如乙醇，大量使用时应保持室内通风，并且室内不能有明火或电火花。

实验室如果着火不要惊慌，应根据着火的原因进行灭火。若着火的是金属钠、钾、镁或过氧化钠，应用干砂进行灭火，不能用水灭火。比水轻的液体如苯、丙酮等着火，可用泡沫灭火器灭火。电器设备或带电系统着火，可用二氧化碳灭火器灭火。

四、防腐蚀

在物理化学实验中会用到强酸、强碱等具有腐蚀性的化合物，这些药品碰到皮肤和衣物会有一定的腐蚀性，进实验室后必须穿实验服，必要的时候须戴手套取用。在使用有腐蚀性的液体试剂时要防止溅到皮肤上，尤其要防止溅入眼内，若溅入眼内应及时就医治疗。

盛装过腐蚀药品的容器，做完试验后应及时清洗，尤其是金属容器，防止在放置过程中

进一步腐蚀。

五、高压钢瓶的使用

实验室中常常储存有高压的实验气体。我国根据气体的种类规定了承装气体钢瓶的色标，见表 1-2-2。

表 1-2-2 我国常用钢瓶的色标

钢瓶名称	瓶身颜色	字样	字样颜色	横条颜色
氮气瓶	黑色	氮	黄色	棕色
氧气瓶	蓝色	氧	黑色	
氢气瓶	深蓝色	氢	红色	红色
压缩空气瓶	黑色	压缩空气	白色	
二氧化碳气瓶	黑色	二氧化碳	黄色	
氦气瓶	棕色	氦	白色	
液氨瓶	黄色	氨	黑色	
氯气瓶	草绿色	氯	白色	白色
乙炔气瓶	白色	乙炔	红色	
氟氯烷气瓶	绿白色	氟氯烷	黑色	
石油气瓶	灰色	石油气	红色	
粗氩气瓶	黑色	粗氩	白色	
纯氩气瓶	灰色	纯氩	绿色	

气瓶的出口都安装有减压阀，使用时检查减压阀是否已关，方法是逆时针旋转阀门，直至阀门螺杆松动为止。使用气瓶时，打开钢瓶总阀，此时高压表上有瓶中气体的总压。然后打开减压阀直至实验所需的压力为止。使用完毕后，先关总阀，等减压阀内的余气逸出后，再关闭减压阀。

搬运气瓶时要小心轻放，放在钢瓶架上，并套上钢瓶链。钢瓶在储存时应放在阴凉、远离电源和火源的位置，并固定在支架上。可燃性气体和物质应与氧气瓶分开放置。

可燃性气瓶的螺丝为反丝，不可燃性或助燃性气瓶为正丝，不可混用。使用钢瓶时，工具和手上不可有油污，用易燃溶剂清洗油污须待全部挥发干燥后再使用，防止爆炸。开启气瓶时，头或身体不可正对阀门，防止阀门和压力表冲出伤人。钢瓶内气体不可用尽，以防外界空气进入钢瓶。一般保持在 0.5MPa 表压以上。

第三节 物理化学实验中的误差和实验数据的有效数字

一、物理化学实验中的误差

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和可靠性。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

系统误差是指由于某种不确定原因引起的误差，也叫规律误差。例如仪器本身不准确造

成的误差, 化学试剂不纯、不准, 测定方法不完善, 使用经验公式, 个人观察习惯等。

采用校正仪器、改进实验方法、提高试剂纯度、制定标准操作规程等措施, 可使系统误差减小。

2. 偶然误差

偶然误差是由不确定的偶然因素引起的误差, 其方向和大小是可变的, 有时大, 有时小, 有时正, 有时负。偶然误差可用“多次测定, 取平均值”的方法来减小。

3. 过失误差 (粗差)

过失误差是由于实验者粗心、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。

二、测量的准确度与测量的精密度

准确度是指测量结果的准确性, 即测量结果偏离真值的程度。而真值是指在消除过失误差和系统误差的前提下, 用已消除系统误差的实验手段和方法进行足够多次的测量所得的算术平均值或者文献手册中的公认值。

精密度是指重复测量一个样品的物理量数值的一致程度, 即测量值的重现性。因此测量的准确度和精密度是有区别的, 高精密度不一定能保证有高准确度, 但高准确度必须有高精密度来保证。

三、误差的表示方法

(1) 测量的准确度用绝对误差和相对误差来表示 绝对误差表示测量值与真实值的接近程度。相对误差表示绝对误差占真实值的比例, 即:

$$\text{绝对误差} = \text{测定值} - \text{真实值}$$

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

(2) 测量的精密度是指测量值和算术平均值的偏差程度, 用以下 3 种方法表达。

① 平均误差: $\delta = \frac{\sum |d_i|}{n}$ 。式中, δ 为平均误差; d_i 为测量值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 之差; n 为测量次数, 且 $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$, $i=1, 2, \dots, n$, 以下同上。

② 标准误差 (或称均方根误差): $\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$ 。

③ 或然误差: $P=0.675\sigma$ 。

在物理化学实验中通常采用平均误差或标准误差来表示精密度。平均误差的优点是计算简便, 但这种误差可能会掩盖质量不高的测量值。标准误差对一组的测量误差感觉会比较灵敏, 因此它是表示精密度的较好方法, 在实验中多采用标准误差。

四、有效数字与运算法则

1. 有效数字

在测定的实验数据中所涉及的所有可靠数字 (即大于和等于最小分度的数值) 和可疑数字 (比最小分度小的数值) 一起称为有效数字。例如移液管测得的液体体积 15.61mL, 其

中 1、5、6 是可靠数字，1 是估计出的可疑数字，有效数字为四位。

实验测定的数据中分直接测定值和间接测定值。那些直接从设备上读取的数值为直接测定值，通过公式运算得到的数值为间接测定值。

① 在直接测定值的记录中应保证测定值与设备的精密度相符，即数据的最后一位数字是仪器最小刻度的估计值。例如，25mL 的移液管的最小刻度是 0.1mL，则记录 15.51mL 是合理的，记录 15.5mL 或 15.510mL 是错误的，因为它们分别缩小和夸大了仪器的精密度。

② 在确定有效数字时，需注意“0”这个符号，有时它是有效数字，有时它不是有效数字。若 0 是作为普通数字来使用的，它就是有效数字。例如移液管 25.00mL，这里的 0 是有效数字。若 0 仅是用来确定小数点的位置，它不能算有效数字。例如分析天平称量的 0.0015g，前面三个 0 都不是有效数字。

③ 在记录数据时采用指数形式。因为在单位换算时若不采用指数形式很容易混淆有效数字的位数。例如质量 25.0g 若换算成 mg 为单位，则可表示成为 2.50×10^4 mg，若表示成为 25000mg，就会误认为有五位有效数字。

④ 对数运算中，对数的首位数不是有效数字，对数中小数的位数才是有效数字，并且与真数的有效数字相同。例如 $\lg K = 9.53$ ， $K = 3.4 \times 10^9$ ，有效数字是两位，而不是三位。

2. 运算法则

在运算的时候，舍弃过多的不确定数字时应采用“四舍六入五留双”的原则。若须舍弃的数字大于或等于 6 则进位，若舍弃的数字小于或等于 4 则舍弃，若舍弃的数字恰好是 5，则须看舍去 5 后的最后一位数字是否为偶数，若是偶数则直接舍去，若是奇数则进位。例如有下列数值 7.165 和 7.155，要化为三位有效数字则都变为 7.16。

① 数值在进行加减时，以运算中小数点后位数最少者为准。

② 数值在乘除时，最后计算结果的有效数字应以运算中有效数字最少者为准。

③ 数值在乘方和开方时，结果可多保留一位。

④ 数值在对数运算时，对数中小数的位数与真数的有效数字相同。

⑤ 计算式中的常数（如 π 、 e ），乘除因子（如 $\sqrt{2}$ 、 $\frac{1}{3}$ ），以及一些取自手册的常数，可按需要取有效数字，一般取 4 位有效数字。

⑥ 在计算平均数值时，若参加平均的数值有 4 个以上，则平均值的有效位数可多取一位。

第四节 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

1. 图解法在物理化学实验中的应用

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趋势，还可通过图中的曲线外推、线性拟合等对数据进一步处理。

(1) 求外推值 当需要的数据不能直接测定, 只能通过测定允许条件下的数值, 根据数值间的函数关系, 将实验数据所做的图像延伸至测量范围以外得到函数的极限值。例如黏度法测定高聚物的相对分子质量实验, 只能通过外推法求得浓度趋于零时的黏度值, 求得相对分子质量。

(2) 求测定数据间的线性函数表达式 当测定的数据呈线性关系时, 将数据连成直线, 得到直线的斜率和截距, 根据这条直线的斜率数值能计算出实验所测定的物理量。例如饱和蒸气压的测定中 $\ln p$ 与 $\frac{1}{T}$ 呈线性关系, 通过斜率可求出实验温度范围内液体的平均摩尔汽化热 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 。

(3) 求拐点或转折点 函数的拐点或转折点, 在图形中可直接读出。例如乙醇-环己烷汽-液平衡相图中最低恒沸点的温度和组成, Sn-Bi 金属相图步冷曲线上的凝固点都可直接读出来。

(4) 从图形中查得更多的被测物理量的数值 从绘制的图线上找到指定自变量(横坐标)对应的点, 其纵坐标值即是所需物理量的数值。例如从雷诺校正图中能直接读出校正后的温度数值, 从乙醇-环己烷溶液的折射率-浓度的变化直线上可通过折射率查得对应的浓度。

(5) 做切线求函数的微商 对曲线上的某点做切线, 其斜率即是该点求函数的微商。例如在溶液表面张力的测定中, 通过表面张力和溶液浓度间的微商值可求出汽-液界面上的吸附量。

2. 图解法的作图要点

① 绘制图形时坐标标度的选择应以方便从坐标纸上读数为原则。一般应选择一个单位坐标格的 1、2、5 倍数的坐标格为一个基本坐标标度, 不应选择 3、7、9 倍数的坐标格为一个基本坐标标度。

② 绘制图形时不一定从原点 (0, 0) 开始为起点, 可从略小于最小测量值的整数或小数开始, 使图形位于坐标平面的中心并在图纸上分布均匀。例如乙醇-环己烷溶液的折射率-浓度的变化直线上的折射率若最小值都大于 1.36, 则可从 1.36 开始作为纵坐标的起点。

③ 坐标分度值要表示测量结果的精度。在坐标纸上取得最小格子所表示的有效数字的最后一位可靠数字。例如折射率的测定值为 1.3721, 可靠数字为千分位上的 2, 则坐标纸上最小格代表折射率 0.001。分度值不可表示得太大, 否则不能准确地反映变量间的关系。

④ 图形绘制分布均匀。应让尽可能多的点落在曲线上, 其他的点均匀分布在线的两侧, 线条清晰光滑。线条上的点不可太大, 也不可太小, 应可粗略地表示实验的测量误差。

⑤ 绘图时使用铅笔和直尺作图, 不可随手绘制。

⑥ 曲线绘制好后, 标上坐标轴代表的物理量及单位, 注明测定时的温度和压强, 并在图中标出单位数值的大小或曲线的函数关系式, 在图下注明图形的名称。

⑦ 在绘制切线时可采用镜像法。如图 1-4-1 用一块平面镜垂直地通过 P 点, 此时在镜中可以看到该曲线的镜像。调节平面镜与 a 点的垂直位置, 注意平面镜始终与坐标纸面垂直并通过 P 点, 使镜内曲线影像与原曲线连成一条光滑的曲线, 看不到折点, 此时沿镜面所做的直线就是曲线上 P 点的法线。作该法线的垂线即为 P 点的切线。

二、列表法

在物理化学实验中, 常用表格来表示测定的实验数据和处理的实验结果。将自变量和因

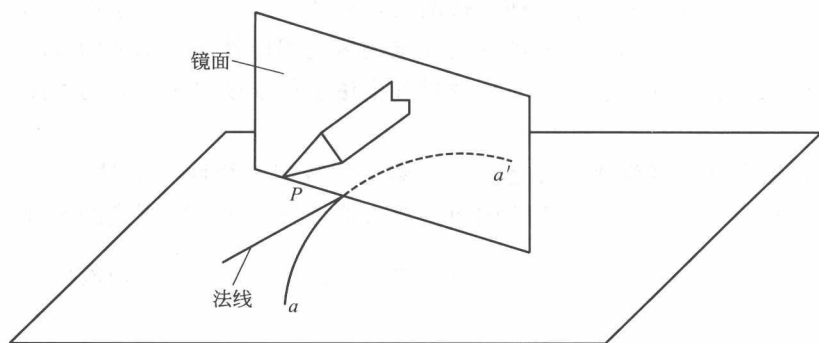


图 1-4-1 镜像法做切线

变量一个一个地对应着排列起来，从表格上就能清楚、迅速地看到不同自变量下因变量对应的数值。

在绘制表格时，每一个表格都有一个能概括表格所有内容的名称。表中的每一行（或列）都应标明该行所表示物理量的名称、单位。自变量在表格中的排列最好依次递增或递减，在数据记录时数字排列要对齐，更应注意有效数字的位数。若数据用指数的形式表示，为简明起见可将指数放在该行（或列）物理量的名称旁边，但指数上的正负号应变号。例如乙酸的电导率为 $3.40 \times 10^{-2} \text{ S/m}$ ，该行（或列）的物理量可写成电导率 $\times 10^2 / (\text{S} \cdot \text{m})$ ，表格中的数填 3.40 即可。

三、方程式法

该法是将实验中各个变量的关系用函数关系式表示出来。物理化学实验中有很多实验的因变量与自变量呈线性关系，可通过求出直线方程 $y = mx + b$ ，得到直线方程中的截距和斜率，从而求得需测量的物理量。例如饱和蒸气压的测定中，求出 $\ln p$ 与 $\frac{1}{T}$ 直线的斜率就能计算出乙醇的平均摩尔汽化热。直线的截距和斜率可用作图法求得，尤其是用计算机作图和拟合曲线非常快捷方便。

第五节 Origin 在物理化学实验中的应用举例

Origin 是由 Origin Lab 公司开发的一个高级科学绘图、数据分析软件，近年来越来越受到科研工作者的欢迎。

一、Origin 8.0 工作界面的介绍

1. 常用的功能键介绍

图 1-5-1 中第一排是菜单栏，能够实现大部分功能。菜单栏中最常用的就是“File”、“Edit”和“Analysis”。

“File”：用来新建数据表窗口或绘图窗口，打开、保存文件用的。

“Edit”：主要会用到“Copy Page”选项，可以把绘制的图像保存到 Word 文档中去。

“Analysis”：分析功能操作。对绘图窗口能对散点进行线性拟合、对曲线上的点进行微分。

图中菜单栏的下方是工具栏，工具栏中间一排有文字的字体、字号、字形和特殊效果的

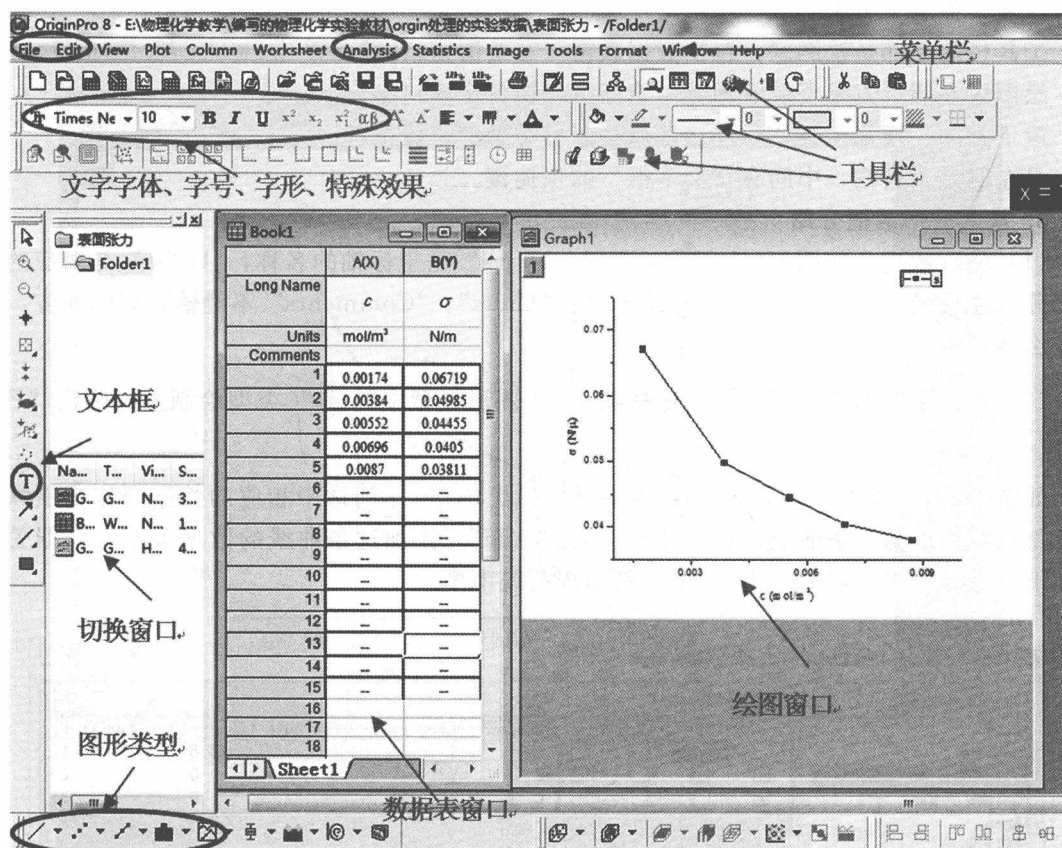


图 1-5-1 Origin 8.0 工作界面截图

Book1			
	A(Y)	B(X1)	C(X2)
Long Name	T	y	x
Units	$^{\circ}\text{C}$		
Comments			
1	78.8	0	0
2	73.7	0.161	0.043
3	70.3	0.586	0.117
4	66.0	0.601	0.377
5	66.1	0.643	0.865
6	67.2	0.653	0.931
7	77.9	0.694	0.984
8	80.6	1.000	1.000
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			
26			
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			
34			
35			
36			
37			
38			
39			
40			
41			
42			
43			
44			
45			
46			
47			
48			
49			
50			
51			
52			
53			
54			
55			
56			
57			
58			
59			
60			
61			
62			
63			
64			
65			
66			
67			
68			
69			
70			
71			
72			
73			
74			
75			
76			
77			
78			
79			
80			
81			
82			
83			
84			
85			
86			
87			
88			
89			
90			
91			
92			
93			
94			
95			
96			
97			
98			
99			
100			

图 1-5-2 数据表窗口

编辑按钮，如图 1-5-1 所示。

工具栏的下部是绘图区，包括数据表窗口和绘图窗口。

绘图区左侧下方是资源管理器，能任意切换各个窗口。

最下方的一排是工具栏，左边区域是图形类型的快捷按钮。

最左侧是工具栏，中间有“文本框”的快捷按钮。

2. 常用的对话框介绍

(1) 输入数据 如图 1-5-2 所示，“Long Name”是坐标轴的名称，“Units”是对应的单位名称。注意最开始的三行“Long Name”、“Units”、“Comments”不是输数据的地方，如果什么都不输也可以。

(2) 选择数据列绘制折线图 选择图 1-5-1 图形类型中的  类型绘制图，弹出“Plot Setup”对话框。

如图 1-5-3 所示为“Plot Setup”对话框。A、B、C 三列选中相应的数据列作为横纵坐标，每选择一次为一条曲线的横纵坐标，点“Add”，添加这条曲线的数据关系，数据关系可在下部区域看出，然后点击“OK”就出现折线图了。

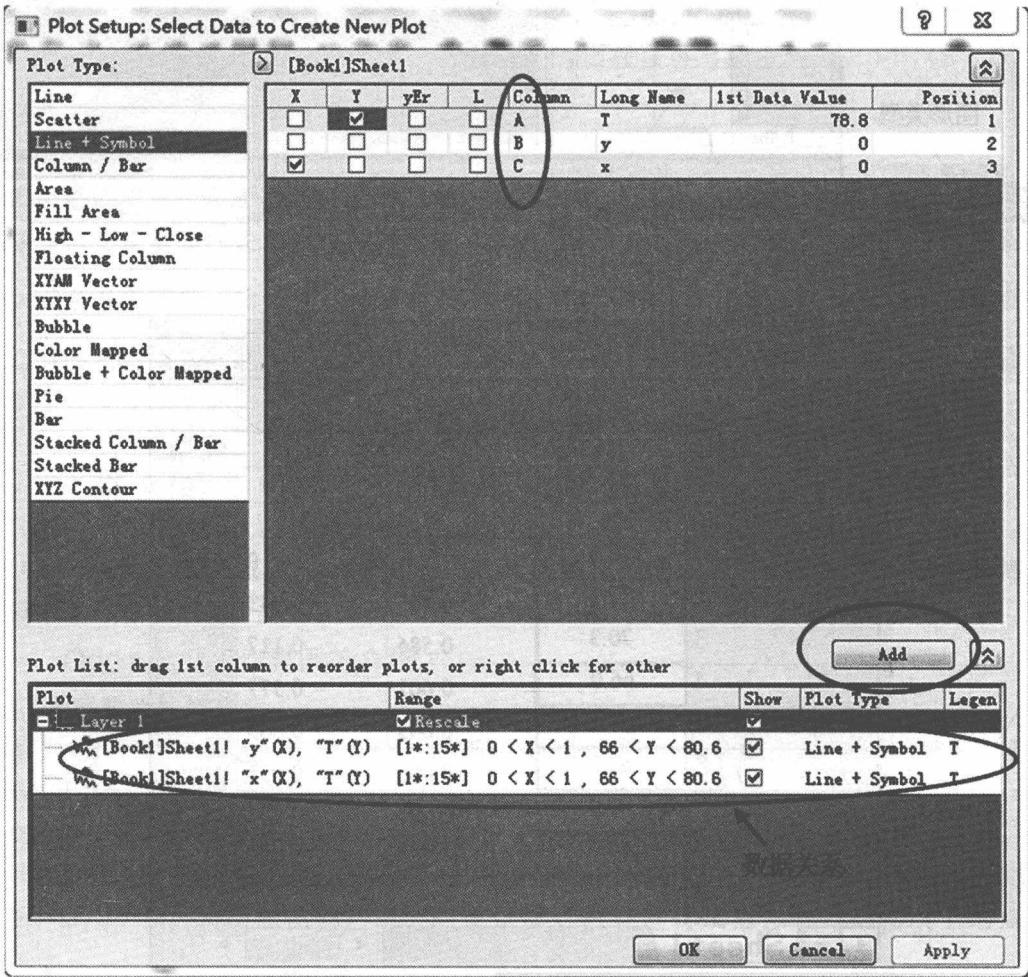


图 1-5-3 选择数据列对话框

图 1-5-4 为绘制的折线图。图 1-5-4 中横纵坐标轴的名称及对应的单位，正是图 1-5-2 中“Long Name”和“Units”的内容。

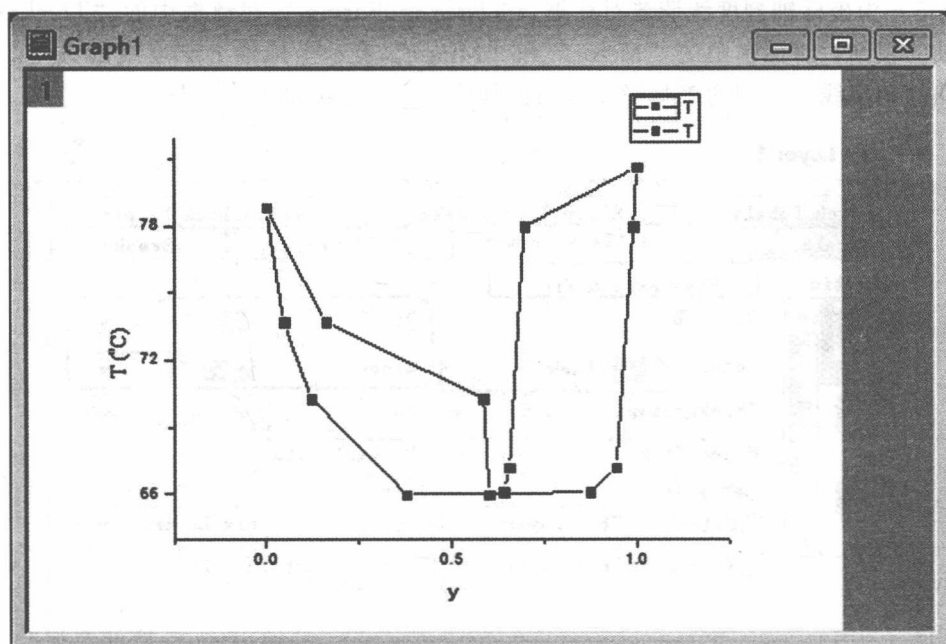


图 1-5-4 绘图窗口

(3) 坐标轴的调节 双击纵坐标轴，弹出坐标轴数值范围调节对话框，如图 1-5-5 所示。

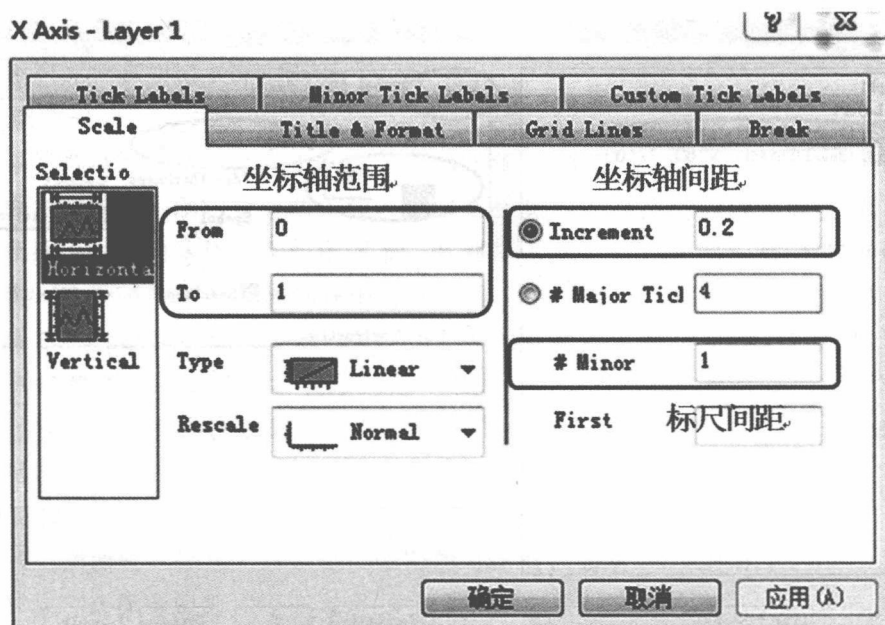


图 1-5-5 坐标轴数值范围调节对话框

“Scale”对话框中的“From”是坐标轴的最小值，对话框中的“To”是坐标轴的最大