



新世纪高等学校规划教材·化学系列

物理化学实验

(第2版)

主编◎谢 辉

WULI HUAXUE
SHIYAN



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社



新世纪高等学校规划教材·化学系列

物理化学实验

(第2版)

主 编◎谢 辉

副主编◎邹光龙 孙成涛 曾彦飞 杨玉琼

编 委◎陈 卓 汤洪敏 王超英 胡融刚 汪荣凯

张金生 杨 媛 程 琥 郭 军 赵云强

WULI HUA XUE
SHI YAN



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/谢辉主编. —2版. —北京:北京师范大学出版社, 2017.7

新世纪高等学校规划教材·化学系列

ISBN 978-7-303-22309-1

I. ①物… II. ①谢… 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(2017)第 100455 号

营销中心电话 010-62978190 62979006
北师大出版社科技与经管分社 www.jswsbook.com
电子信箱 jswsbook@163.com

出版发行:北京师范大学出版社 www.bnup.com
北京市海淀区新街口外大街 19 号
邮政编码:100875

印 刷:北京京师印务有限公司
经 销:全国新华书店
开 本:787 mm×1092 mm 1/16
印 张:8.25
字 数:190 千字
版 次:2017 年 7 月第 2 版
印 次:2017 年 7 月第 4 次印刷
定 价:19.00 元

策划编辑:范 林 雷晓玲 责任编辑:范 林 雷晓玲
美术编辑:刘 超 装帧设计:刘 超
责任校对:赵非非 责任印制:赵非非

版权所有 侵权必究

反盗版、侵权举报电话:010-62978190

北京读者服务部电话:010-62979006-8021

外埠邮购电话:010-62978190

本书如有印装质量问题,请与印制管理部联系调换。

印制管理部电话:010-62979006-8006

内容简介

本书包含 24 个物理化学实验，内容覆盖了热力学、电化学、动力学、结构化学、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，本书还穿插介绍了 Origin 和 Excel 软件在处理物理化学实验数据中的应用，以使學生扩大知识面，掌握更多的知识技能。

本书可作为高等院校化学、化工、材料、环境、制药等专业的实验用书，也可作为相关专业教师和学生的参考用书。

前 言

物理化学实验是高等院校化学、化工、材料、环境、制药等专业教学计划中的必修课程，它与无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验构成了化学类专业完整的四大化学实验教学体系。作为一门综合性基础化学实验，物理化学实验课程在巩固和加深学生对物理化学理论课基本原理的理解，运用化学中基本的物理方法，训练实验技能，掌握实验测试技术，培养科学思维和分析、解决实际问题的能力，引导学生建立科学的世界观和方法论等方面有着重要的作用，同时也为将来进行化学各学科的综合性实验及今后的科学研究打下一定的基础。

本书分为绪论、物理化学实验和附录三个部分。第1章绪论分为3节，主要介绍了物理化学实验的基本要求和实验误差，数据处理及实验安全常识。第2章实验分为12个必做实验和12个选做实验，包括热力学、电化学、动力学、结构化学、表面化学、物化性能测定等，共编写了24个实验。附录部分为物理化学实验中常用的数据表。

本书由贵州师范大学、贵州民族大学、贵州师范学院、贵阳学院和毕节学院五所高校合编。其中贵州师范大学的谢辉编写了第1章绪论的部分内容和第2章中的实验2、实验3、实验6、实验12、实验13、实验14、实验17、实验21及附录的部分内容；贵州民族大学的邹光龙编写了实验4、实验5、实验23、实验24；贵州师范学院的孙成涛编写了实验7、实验10、实验15、实验18；贵阳学院的曾彦飞编写了实验8、实验11、实验16、实验19；毕节学院的杨玉琼编写了实验1、实验9、实验20、实验22；贵州师范大学的赵云强编写了第1章绪论和附录的部分内容。本书在编写过程中，得到了贵州师范大学化学与材料科学学院陈卓院长、贵州民族大学化学与环境科学学院汤洪敏副院长、贵州师范学院化学与生命科学学院王超英院长、贵阳学院化学与材料工程学院胡融刚副院长等的大力支持，同时参考了国内同类教材的部分内容，北京师范大学出版社的雷晓玲、范林编辑为本书的顺利出版付出了辛勤的劳动，并提出了一些建设性的建议，何海、李云同学完成了本书的部分校对工作，在此表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，书中难免有不当和疏漏之处，恳请使用本书的师生多提宝贵意见。

编者

2017年5月

目 录

第 1 章	绪 论	1
1.1	物理化学实验基本要求及实验误差	1
1.2	物理化学实验数据的处理	7
1.3	物理化学实验安全常识	16
第 2 章	实 验	20
实验 1	恒温水浴的组装及其性能测试	20
实验 2	凝固点降低法测定物质的摩尔质量	24
实验 3	挥发性双液系沸点—组成相图的绘制	28
实验 4	燃烧热的测定	32
实验 5	液体饱和蒸气压的测定	36
实验 6	二组分固—液系统相图的绘制	39
实验 7	电极制备及电池电动势的测定	42
实验 8	液体表面张力的测定	45
实验 9	蔗糖水解反应速率常数的测定	49
实验 10	溶液吸附法测定固体比表面积	53
实验 11	磁化率的测定	56
实验 12	偶极矩的测定	60
实验 13	电导法测定难溶盐的溶解度	64
实验 14	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定——电导率的测定及应用	67
实验 15	分光光度法测定弱电解质的电离常数	70
实验 16	络合物组成和不稳定常数的测定	75
实验 17	丙酮碘化反应速率常数及活化能的测定	80
实验 18	黏度的测定——黏度法测高聚物的摩尔质量	85
实验 19	差热分析	90
实验 20	电导滴定	93
实验 21	胶体的制备及电泳速度的测定	96
实验 22	电桥法测定弱电解质的电离常数	100
实验 23	双氧水分解反应速率常数的测定	105
实验 24	分光光度法研究 Ag^+ 催化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 Cr^{3+} 反应的动力学	109
附录 A		112
附录 B	某些参比电极电势与温度关系式	122
附录 C	课程设置指导	123

第1章 绪论

1.1 物理化学实验基本要求及实验误差

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,可以使學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应用,从而能够根据所学原理选择和使用仪器、设计实验方案,为后续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。

1.1.1 物理化学实验基本要求

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下列内容: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,须经教师检查合格后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,经教师检查合格签字后才能拆卸实验装置。实验要严肃认真,一丝不苟,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后放回原

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. 现象及数据记录

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。不能主观挑选或随意涂改数据。在不得已需要修改的情况下,可在认为不正确的数据上画一道线,做好记号,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也不相同,在计算时应剔除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. 撰写实验报告

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、指导教师的姓名。实验报告的主要内容包括:

(1)实验目的与要求(简明扼要地加以说明)。

(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纸。数据处理和作图均应严格按“误差和数据处理”中的有关规则进行。

(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。

1.1.2 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，仪器零点漂移等。

②试剂的误差。该误差是由于化学试剂不纯或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引起的。如对某种颜色的辨别特别敏锐或迟钝；记录某一种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。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. 准确度和精密度

准确度表示观测值与真实值的接近程度；精密度则表示各观测值互相接近的程度，精密度高又称再现性好。在一组测量中，尽管精密度很高，但准确度不一定很好；相反，若准确度好，则精密度一定高。准确度与精密度的区别，可用图 1-1-1 加以说明。甲、乙、丙 3 人同时测定某一物理量，各分析 4 次，其测定结果以图中小圈表示。从图 1-1-1 可见，甲的测定结果的精密度很高，但平均值与真值相差较大，说明其准确度低。乙的测定结果的精密度不高，准确度也低。只有丙的测量结果的精密度和准确度均高。必须指出的是，在科学测量中只有设想的真值，其通常是以运用正确测量方法并用校正过的仪器多次测量所得结果的算术平均值或载于文献手册的公认值来代替的。

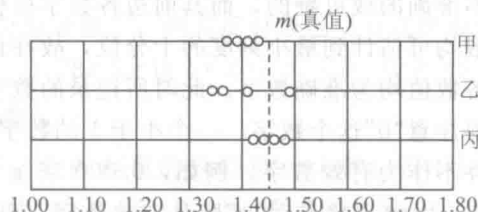


图 1-1-1 甲、乙、丙 3 人的观测结果示意图

3. 误差和偏差的表示方法

(1) 用误差来表示测量值的准确度, 有绝对误差和相对误差之分:

绝对误差 = 测量值 - 真实值

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

(2) 用偏差来衡量测定值的精密度, 常用的有:

绝对偏差 (d) = 测量值 - 测量值的算术平均值

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

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

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

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。

4. 可疑值及其舍弃

由概率理论, 大于 3σ 的误差出现的概率只有 0.3%, 如误差大于 3σ 时, 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。

1.1.3 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 1 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 53.78, 其意义是十位数字为 5, 个位数字为 3, 十分位数字为 7, 百分位数字为 8。从滴定管上的刻度来看, 要读出千分位是不可能的, 因为刻度只刻到 1/10, 1% 已为估计值。故在末位上, 上下可能有正负 1 个单位的出入。因此, 最末 1 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, 故在记录一个数值时, 只应保留 1 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。一个小于 1 的数字, 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, 0.000 36 g 中的小数点后的 3 个“0”都不是有效数字; 而 0.360 g 中的小数点后“0”则是有效数字。再如 680 mm 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 6.8×10^2 mm, 则表示有效数字为 2 位; 写成 6.80×10^2 mm, 则有效数字为 3 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，等于五则把尾数前一位数凑成偶数”的法则。例如，对 29.024 9 取 4 位有效数字时，结果为 29.02；取 5 位有效数字时，结果为 29.025；但将 29.015 与 29.025 均取 4 位有效数字时，则均为 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、0.008 4、2.642 三个数据相加，若各数末位有 ± 1 个单位的误差，则 23.75 的绝对误差 ± 0.01 为最大，也就是小数点后位数最少的是 23.75，所以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 1 位。例如，9.12 的有效数字实际上只有 3 位，但在计算有效数字时，可作 4 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， $7.752 \times 0.019 1 \div 91 = 1.63 \times 10^{-3}$ 。其中，91 的有效数字位数最少，但由于首位是 9，故把它看成 3 位有效数字，其余各数都保留到 3 位，故上式计算结果为 1.63×10^{-3} ，保留 3 位有效数字。又如， $1.3 \times 0.524 = 0.68$ 。

在比较复杂的计算中，计算中间各步可保留各数值位数较以上规则多 1 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 2 位，则上述常数可取 2 位或 3 位。

7. 对数的计算

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，

$$\lg 317.2 = 2.501 3; \lg(7.1 \times 10^{28}) = 28.85$$

(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，

$$1.283 3 = \lg 19.20; 0.652 = \lg 4.49$$

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 1 位，至多也不超过 2 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 1 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 $1\,223.78 \pm 0.054$ ，化整记为 $(1\,223.78 \pm 0.05)$ 。又如，测量结果为 $14\,356 \pm 86$ ，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 4 个数或超过 4 个数取平均，则平均值的有效数字位数可增加 1 位。

10. 计算工具

关于计算工具的问题，现在多采用函数计算器或计算机。

1.2 物理化学实验数据的处理

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。

1.2.1 图解法

图解法又称作图法,用它表达物理化学实验数据,能清晰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,在表示三组分体系作图时,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,测量不同浓度溶液的蒸气压得到表1-2-1所示数据。

表 1-2-1 测量不同浓度溶液的蒸气压得到的数据

溶液中 B 物质的物质的量分数(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 是随物质的量分数 x_B 而改变的,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规则:

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单地读数,又要便于运算,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 的误差的 $1/3$,才能不影响实验的准确度。因此, x_B 的比例尺一般可用每小格代表 x_B 的量(γ_{x_B} 来表示)。 γ_{x_B} 和 x_B 的误差 Δx_B 的关系是:

$$\gamma_{x_B} \times \text{作图误差} \leq \text{实验误差} \times \frac{1}{3}$$

$$\gamma_{x_B} \times 0.2 \leq \frac{\Delta x_B}{3}$$

上述实验数据中没有给出 γ_{x_B} 的误差,但从数据的有效数字来看,一般认为有效数字末位有 1 个单位的误差,即 $\Delta x_B = 0.01$ 。将此值代入上式,得:

$$\gamma_{x_B} \times 0.2 \leq \frac{0.01}{3}$$

$$\gamma_{x_B} \leq \frac{0.01}{0.2 \times 3} = \frac{0.01}{0.6} = 0.017/\text{格}$$

每小格为 0.017 属于不完整数值,不可作为比例尺,只能改为 0.02 或 0.01,设 $\gamma_{x_B} = 0.02/\text{格}$,则作图误差为 $0.02 \times 0.2 = 0.004$,是 Δx_B 的 $1/2.5$ 。当用 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 时,则作图误差为 $0.01 \times 0.2 = 0.002$,此时是 Δx_B 的 $1/5$,符合规定的误差要求。

第二种方法:利用逐步推算的方法,以使图纸所引起的误差可忽略不计。

设取 $\gamma_{x_B} = 0.1/\text{格}$,则图纸引起的误差为 $0.1 \times 0.2 = 0.02$ 。

取 $\gamma_{x_B} = 0.05/\text{格}$,则图纸引起的误差为 $0.05 \times 0.2 = 0.01$,大于 Δx_B 的 $1/3$ 。

取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$,则图纸引起的误差为 $0.01 \times 0.2 = 0.002$,小于 Δx_B 的 $1/3$ 。

因此取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 为宜。

第三种方法:把小格当做 x_B 的有效数字中末位的 1 个单位或 2 个单位,在没有给出测定值的误差时,此法最为方便。

上例中 x_B 有效数字中末位是在小数点后第二位,所以可取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 或 $0.02/\text{格}$ 。如取 $\gamma_{x_B} = 0.02/\text{格}$,图纸带来的误差 $0.02 \times 0.2 = 0.004$,为 Δx_B 的 $1/2.5$,一般可采用。但若取 $\gamma_{x_B} = 0.02/\text{格}$,作图时只需要 50 格,因此还是取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 为宜,一方面可忽略作图的误差,另一方面使绘成的图形不致太小。

(4)画坐标轴。选定比例尺后,画出坐标轴,在轴旁注明该轴所代表变量的名称及单位。在纵轴的左侧及横轴下面,每隔一定距离写下该点对应的数值(标度),以便作图及读数,但不应将实验值写于坐标轴旁,读数时,横轴由左至右,纵轴自下而上。

上面已确定 x_B 的比例尺为 $0.01/\text{格}$,即横坐标每小格为 0.01 , x_B 的变化范围从 $0.02 \sim 1.00$,所以横坐标取 100 小格,起点为 0。

纵坐标按上述比例尺选择的第三种原则规定,也应取约 100 个小格, p 的变化范围为 43.80 mmHg ,所以 $\gamma_p = 43.8/100 = 0.44$,可取 0.5 mmHg ,这样纵坐标长度约为 90 个小格,起点可定为 125 mmHg 。

已知 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$, $\gamma_p = 0.5 \text{ mmHg}/\text{格}$,坐标起点为 $(0, 125)$,即可在坐标纸上画出

标度,没有必要每10个小格就记下标度。横坐标在起点、20个小格、40个小格、60个小格、80个小格、100个小格处标上0、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00;纵坐标在起点、50个小格和100个小格处分别标上125、150、175即可。

(5)描点。将相当于测得数值的点绘于图上,各点可用“+”“○”“×”“□”或其他符号(在有些情况下,其面积之大应近似地显示测量的准确度。如测量的准确度很高,圆圈应记得小些;反之,就大些)表示。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以不同符号表示,以示区别,并需在图上注明。

(6)连曲线。把点描好后,用曲线板或曲线尺作出尽可能接近于各实验点的曲线。曲线应平滑均匀,细而清晰,曲线不必通过所有点,但各点应尽量分布在曲线两侧,且数量应近似相等。各点与曲线间的距离表示了测量的误差,曲线与点间的距离应尽可能小,并且曲线两侧各点与曲线间距离之和也应近似相等。

(7)正确选用绘图仪器。绘图所用的铅笔应该削尖,才能使线条分明清晰,画线时应该用直尺或曲线尺辅助,不要仅凭手来描绘。使用的直尺或曲线板应透明,才能全面地观察实验点的分布情况,画出合理的线条。

(8)写图名。绘图完成后,应写清楚完整的图名及坐标轴的比例尺。图上除了图名、比例尺、曲线、坐标轴及读数之外,一般不再写其他内容及作其他辅助线。数据也不要写在图上,但在报告上应有相应的完整数据。上例中在图像下写明“溶液蒸气压和B物质浓度的关系”,即 $p-x_B$ 关系图。

上例按一般步骤和原则作图如图1-2-1所示。

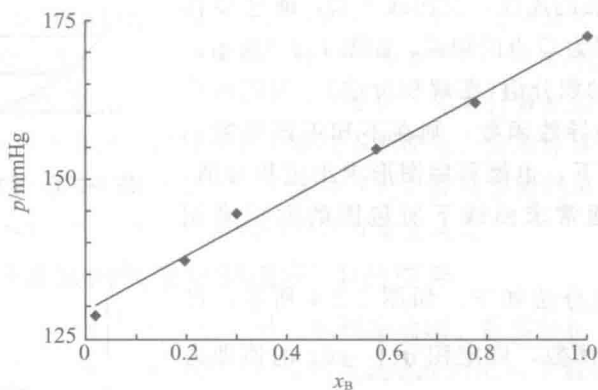


图 1-2-1 溶液蒸气压和 B 物质浓度的关系

此外,在物理化学实验中还常用到图解微分和图解积分技术。

2. 图解法的应用

图解法的应用极为广泛,其中最重要的有以下几方面。

(1)求外推值。有些不能由实验直接测定的数据,常常可以由作图外推的方法求得。主要是利用测量数据间的线性关系,外推至测量范围之外,求得某一函数的极限值,这种方法称为外推法。例如,用黏度法测定高聚物的相对分子质量的实验中,首先必须用外推法求得溶液浓度趋于零时的黏度(即特性黏度)值,才能算出高聚物的相对分子质量。

(2)求极值或转折点。函数的极大值、极小值或转折点,在图形上表现得很直观。例如,可用环己烷-异丙醇双液系相图确定其最低恒沸点(极小值)。

(3)求经验方程。若因变量 y 与自变量 x 之间有线性关系,那么就应符合以下方程:

$$y = mx + b$$

它们的几何图形应为一条直线, m 为直线的斜率, b 为直线在 y 轴上的截距。应用实验数据 (x, y) 作图,作一条尽可能连接实验点的直线,从直线的斜率和截距便可求得 m 和 b 的具体数值,从而得出经验方程。

若因变量和自变量是指数函数的关系,则可通过取对数的方法,将它们转化为线性关系。例如,液体饱和蒸汽压的测定中蒸汽压与温度 $1/T$ 的关系。

(4)作切线求函数的微商(图解微分法)。图解法不仅能表示出测量数据间的定量函数关系,而且可以从图上求出各点函数的微商。具体方法是在所得曲线上选定若干个,然后用镜像法或平行线法作出各切线,计算出切线的斜率,即得该点函数的微商值。

①镜像法。若在曲线的指定点 Q 上作切线,其方法是取一薄的平面镜,使其边缘 AB 放在曲线的横断面上,绕 Q 转动,直到镜外曲线与镜像中曲线连成一平滑曲线时,沿 AB 边画出直线即为法线,通过 Q 作 AB 的垂线即为切线,如图 1-2-2 所示。

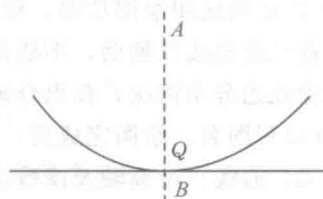


图 1-2-2 镜像法作切线示意图

②平行线法。在所选择的曲线上作两条平行线 AB 和 CD ,作两线段中点的连线,交曲线于 Q ,通过 Q 作 AB 与 CD 的平行线即为 Q 点的切线,如图 1-2-3 所示。

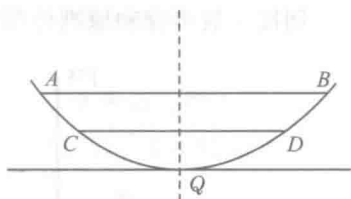


图 1-2-3 平行线法作切线示意图

(5)求导数函数的积分值(图解积分法)。设图形中的因变量是自变量的导数函数,则在不知道该导数函数解析表达式的情况下,也能利用图形求出定积分值,称为图解积分法,通常求曲线下所包围的面积常用此法。

举例说明图解积分法如下。如图 1-2-4 所示,设 $y=f(x)$ 为 x 的导数函数,则定积分 $\int_{x_1}^{x_2} y dx$ 的值即为曲线下阴影的面积,故图解积分即可解决求此面积的问题。粗略地计算,可直接数出阴影部分小格子的个数或剪下称重。某些工作需要精确的结果时,可用积分仪测定。

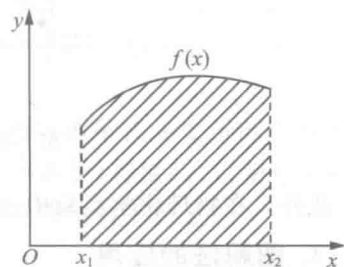


图 1-2-4 图解积分法求面积示意图

1.2.2 列表法

利用列表法列出实验数据时,最常见的是列出自变量和因变量之间的相应数值。每一个表格都应有简明完整的名称。表中的每一行(或列)上都应详细写上该行(或列)上所表示变量的名称、单位和因次。在排列时,数字最好依次递增或递减,在每一行(或列)中,数

字的排列要整齐，位数和小数点要对齐，有效数字的位数要合理。

列表法简单易行，不需要特殊图纸(如坐标纸)和仪器，形式紧凑，便于参考和比较，在同一表格内，可以同时表达几个变量间的变化情况。实验的原始数据一般采用列表法记录。以饱和蒸气压的测定列表为例，如表 1-2-2 所示。

表 1-2-2 列表示例

温度(t)/ $^{\circ}\text{C}$	压差(Δp)/mmHg	蒸气压(p)/mmHg	$\frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$	$\lg p$

1.2.3 方程式法

将一组实验数据用数学方程式表达出来是最为精练的一种方法。它不但方式简单而且便于进一步求解，如积分、微分、内插等。此法首先要找出变量之间的函数关系，然后将其线性化，进一步求出直线方程的斜率 m 和截距 b ，即可写出方程式。也可将变量之间的关系直接写成多项式，通过计算机曲线拟合求出方程系数。

1.2.4 Origin 和 Excel 在物理化学实验中的应用举例

物理化学实验数据的处理，常常需要作二维图形。传统的实验数据处理是在坐标纸上进行的，但由于这种方法在描点画线、选取坐标比例时难免引入因个人因素差异而导致的不同误差，因此即使对同一组实验数据进行处理，所得到的实验结果也常常不能吻合，相互之间误差较大。再者，数据的纸上处理过程繁杂、费时，效率很低，已不能适应信息化时代的要求。因此，改变这种传统的数据处理方法是十分必要的。随着计算机的不断普及，分析条件的不断改善，软件功能的不断增强以及操作方法的不断简化，应用计算机处理实验数据，不但可以减少在数据处理过程中人为因素产生的各种误差，提高实验结果的准确性，还可以极大地提高实验效率，对客观评价学生的实验结果具有重要意义。

1. Origin 在“双液系的气液平衡相图”中的应用

Origin 是由 Origin Lab 公司开发的一种高级科学绘图、数据分析软件，近年来越来越受到科研工作者的欢迎。它是一种功能强大又相当易学易用的科学数据处理软件。与其他专业的实验处理软件不同的是，Origin 处理实验数据不需要编写任何程序，使用者通过简单的学习，即可获得专业的处理结果。Origin 最新版本是 2012 年 3 月发布的 8.6 版，其经典版本为 Origin 7.5，两者差异不大，现常用的是 Origin 8.0 版。

下面以“环己烷—乙醇双液系的气液平衡相图”为例，简要介绍如何用 Origin 软件对实验数据进行计算、作图和非线性拟合。

通过实验，得到实验数据如表 1-2-3 所示。