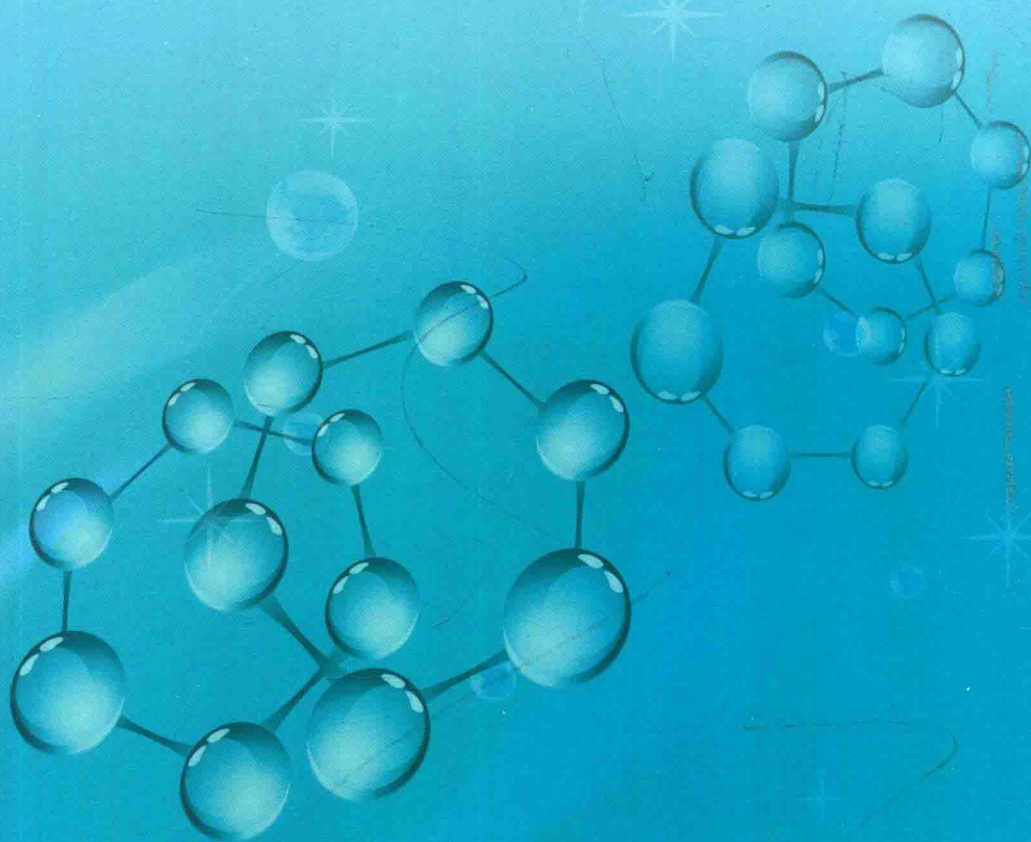


工科基础化学实验系列教材

物理化学实验

主 编 杨 琴

副主编 党方方 陈利君



科学出版社

工科基础化学实验系列教材

物理化学实验

主 编 杨 琴

副主编 党方方 陈利君

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为西安建筑科技大学“工科基础化学实验系列教材”之一，重在培养学生掌握实验基础技能，提高利用物理化学方法设计实验、综合解决相应科学问题的能力。全书共 6 章，第 1 章介绍了物理化学实验目的和要求、实验误差及数据处理，重点介绍了用两个软件处理实验数据的方法；第 2 章是基础实验，包括热力学、动力学、电化学及界面现象实验；第 3 章是设计实验，第 4 章是综合实验，第 5 章是常用物理化学仪器，第 6 章是常用物理化学实验技术。书后附录给出了常用数据。

本书可作为高等学校应用化学、化学工程与工艺、环境科学与工程、冶金工程及材料科学与工程等相关专业本科生的物理化学实验教材，也可作为相关专业研究生及科研工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 / 杨琴主编. —北京: 科学出版社, 2018.9

工科基础化学实验系列教材

ISBN 978-7-03-058668-1

I. ①物… II. ①杨… 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 (2018) 第 200269 号

责任编辑: 陈雅娴 孙 曼 / 责任校对: 杜子昂
责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 华路天然工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京虎彩文化传播有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 9 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2018 年 9 月第一次印刷 印张: 12 1/2

字数: 260 000

定价: 39.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

工科基础化学实验系列教材

编写委员会

主 编 江元汝

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

党方方	董社英	郭育涛	韩选利
何盈盈	江元汝	孟晓荣	谢会东
杨 琴	张 良	张思敬	赵亚娟
周元臻			

《物理化学实验》编写委员会

主 编 杨 琴

副主编 党方方 陈利君

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈利君	党方方	付义乐	戈 蔓
许 冰	杨 琴	杨清翠	张 国
钟吕玲			

“工科基础化学实验系列教材”编写说明

化学是 21 世纪的中心学科，是一门实用的创造性的学科。大学化学教育已经渗透到理、工、文、法、经、管等各个学科。基础化学实验教学是化学及相关学科高等教育的重要组成部分，对于培养具有创新意识、创新思维能力及创新实践能力的高级专门人才，具有独特的作用。

“工科基础化学实验系列教材”主要是针对非化学化工类工科院校基础化学实验学时相对较少、实验经费与实验设备条件相对薄弱的现状，结合工科院校近化学类的材料科学与工程、冶金工程、环境科学与工程等学科与基础化学的密切联系，以及不同学科专业对基础化学教学要求和基础化学实验改革与建设项目的实施情况，遵循“厚基础、宽口径、重素质、强能力”的教育理念，立足基础，面向应用。“工科基础化学实验系列教材”建设围绕培养具有较强实践能力和创新意识的应用研究型人才的基本要求，按照传授知识与培养能力并重、知识的深度和广度相统一、基础与前沿并举、理论与实践相结合四项基本原则制定了编写思路。

本系列教材包括《大学化学实验》、《分析化学实验》、《有机化学实验》、《物理化学实验》和《综合化学实验》。实验教学体系在保证基础知识、基本能力培养的同时，注意实验课程理论体系的相互交叉与相对独立性，注意各门基础实验的交叉与融合，理论教学与实验教学之间的关系，利于不同学科专业选用。在实验教学内容方面，各门实验课程都减少了验证性实验内容，取代以设计性、综合性实验项目。各门实验课程以“宽口径、厚基础、求创新、重能力”为目标设置了综合性、设计性实验和开放性实验项目，将“基础化、专业化、个性化、国际化”紧密结合，重视培养不同专业的通用人才。在实验内容选取上注重与专业实践相结合，将先进的科研成果引入基础实验。在《大学化学实验》中针对土木工程学院学生开设了“混凝土溶蚀规律测定”实验项目，在《分析化学实验》中针对环境与市政工程学院学生开设“水硬度测定”、“工业污水 COD 测定”等实验项目，针对材料与矿资学院开设“硅酸盐全分析”等与科研、工程和社会应用实践密切联系的实验项目。《综合化学实验》除了设置了化学研究方法 & 基础化学实验基本理论与技术的理论教学内容，还有以物质的制备—分离—表征—应用为主线的在学科层面及实验方法层面的综合化学实验，将化学实验基本理论知识与实验研究方法融入教材，利于不同学科专业选用。本系列教材建立并实现了以能力培养为核心的分层次、立体化的工科基础化学实验教学体系。

“工科基础化学实验系列教材”获得陕西省基础化学实验教学中心建设项目、西安建筑科技大学学科重点培育计划人才培养专项、西安建筑科技大学重点教材建设项目资助。

由于编者水平和经验有限，本系列教材中难免有疏漏和不妥之处，敬请读者批评指正。

“工科基础化学实验系列教材”编写委员会

2013 年 4 月

前 言

本书是按照教育部高等学校化学类专业教学指导委员会对物理化学实验的基本要求,以“夯基础、重综合、强创新”的教学指导思想为原则,结合西安建筑科技大学开设的物理化学实验,参考兄弟院校近几年物理化学实验教学改革的部分成果,集编者多年的物理化学实验教学改革经验编写而成的。

本书在实验选取上突出基础,注重设计及综合实验,体现工科的实践性及学科交叉性,在仪器选用上尽量选取新型仪器,反映现代物理化学的新进展、新技术。其中,基础实验 27 个,设计实验 7 个,综合实验 5 个,实验内容涵盖了热力学、动力学、电化学及界面现象等。基础实验重在培养学生基本的实验操作能力,使学生深入理解物理化学原理;设计实验要求学生独立设计实验方案、选择合适的实验仪器并完成实验,培养学生运用所学理论知识解决问题的能力;综合实验旨在培养学生运用所学理论知识综合解决问题的能力。另外,实验选取时考虑了工科院校的背景,既有针对冶金和材料专业的实验(如相图绘制、纳米材料的制备及表征等),又有针对环境工程类等专业的实验(如吸附、离子浮选法处理电镀废水中的重金属离子等)。针对物理化学实验中使用的仪器及技术较多的特点,本书在第 5 章专门介绍了常用物理化学仪器的原理及使用方法,在第 6 章介绍了常用物理化学实验技术。另外,针对现代计算机的普及,在绪论中介绍了用计算机软件处理数据的方法。

本书由西安建筑科技大学物理化学教研组组织编写。杨琴任主编,党方方、陈利君任副主编。其中,杨琴编写了第 1 章、第 2 章热力学部分、第 3 章,党方方编写了第 2 章动力学部分,杨清翠编写了第 2 章界面现象部分,张国编写了第 2 章电化学部分,付义乐、许冰编写了第 4 章,陈利君编写了第 5 章,钟吕玲编写了第 6 章,戈蔓编写了附录。全书由杨琴统稿。

由于时间仓促,编者水平有限,书中难免存在疏漏和不妥之处,敬请广大读者和同行批评指正。

编 者

2018 年 4 月

目 录

“工科基础化学实验系列教材”编写说明

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 物理化学实验目的和要求	1
1.2 物理化学实验中的误差及实验数据的表达方法	3
1.3 实验数据的计算机处理	11
1.4 物理化学实验中的量和单位	18
第 2 章 基础实验	23
热力学部分	23
实验一 盐类溶解热的测定	23
实验二 燃烧热的测定	26
实验三 液体的饱和蒸气压和汽化焓的测定	31
实验四 凝固点降低法测定物质的摩尔质量	34
实验五 $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ 平衡常数的测定	37
实验六 核磁共振法测定质子化反应的平衡常数	41
实验七 二元合金相图的绘制	44
实验八 三元液-液体系等温相图的绘制	46
实验九 密度法测定偏摩尔体积	50
动力学部分	54
实验十 丙酮碘化反应动力学	54
实验十一 反应速率常数及活化能的测定	58
实验十二 BZ 化学振荡反应	61
实验十三 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	65
实验十四 分光光度法测定蔗糖酶的米氏常数	69
实验十五 量气法测定过氧化氢分解反应的速率常数	73
实验十六 弛豫法测定铬酸根-重铬酸根离子反应的速率常数	76
实验十七 核磁共振法测定丙酮酸水合反应的速率常数	83
电化学部分	85
实验十八 分解电压和超电位的测定	85
实验十九 原电池电动势的测定	88
实验二十 蛋白质等电点的测定	92
实验二十一 电导法测定弱电解质的电离常数	96

实验二十二 电池电动势法测定氯化银的溶度积和溶液的 pH	99
界面现象	104
实验二十三 乙酸在活性炭上的吸附	104
实验二十四 色谱法测定固体比表面积	107
实验二十五 滴重法测定溶液表面张力	111
实验二十六 电导法测定表面活性剂的临界胶束浓度	114
实验二十七 接触角的测定	116
第 3 章 设计实验	121
实验二十八 硫酸铜水合反应热的测定	121
实验二十九 不同食用油热值的测定	121
实验三十 折射率法测定配合物的组成	122
实验三十一 栀子黄色素的提取和浸提动力学	122
实验三十二 维生素 C 注射液稳定性和有效期测定	123
实验三十三 不同浓度 CuSO_4 溶液中铜的电极电位测定	124
实验三十四 电还原草酸制备乙醛酸的方法	125
第 4 章 综合实验	127
实验三十五 黏度法测定高聚物的摩尔质量	127
实验三十六 乙醇-环己烷气-液平衡相图的绘制	131
实验三十七 纳米材料的制备及表征	135
实验三十八 离子浮选法处理电镀废水中的重金属离子	137
实验三十九 热重-差热分析	139
第 5 章 常用物理化学仪器	143
5.1 贝克曼温度计	143
5.2 气压计	144
5.3 机械真空泵和油扩散泵	146
5.4 气体减压阀	149
5.5 电导率仪	151
5.6 温差测量仪	155
5.7 阿贝折光仪	157
5.8 电位差计	159
5.9 旋光仪	162
5.10 电子密度计	164
第 6 章 常用物理化学实验技术	167
6.1 温度控制技术	167
6.2 电化学测量技术	168
6.3 真空测量技术	169
6.4 表面张力测量技术	170

6.5 密度测量技术	173
6.6 X 射线粉末衍射技术	176
参考文献	178
附录	179
附录 1 国际单位制 (SI)	179
附录 2 常用单位换算	180
附录 3 常用物理化学常数	181
附录 4 不同温度下 KCl 的溶解热	181
附录 5 不同温度下水与空气界面上的表面张力	182
附录 6 不同温度下水的比热容	182
附录 7 不同温度下水的黏度	183
附录 8 低共熔混合物的组成和低共熔点	184
附录 9 各温度下 $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ 的 $K^\ominus$ 及平衡时 CO 的体积分数	184
附录 10 25℃ 时水溶液中一些电极的标准电极电位 (还原)	184
附录 11 不同温度下不同浓度 KCl 溶液的电导率	186
附录 12 邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液的配制	187
附录 13 不同温度下水和乙醇的密度	187
附录 14 常用表面活性剂的临界胶束浓度 (CMC)	188
附录 15 一些有机化合物在水中的表面张力	189
附录 16 不同温度下水的折射率和介电常数	189
附录 17 不同温度下 99.8% 乙醇的折射率	189
附录 18 不同温度下乙醇的饱和蒸气压	190

另外,实验者进入化学实验室前,应了解实验室的建筑布局,熟悉仪器设备和各项急救设备的使用方法,实验室内的电器总开关、灭火器具和急救药品存放位置,紧急洗眼器、紧急淋浴器的位置及使用方法,以及逃生门、逃生楼梯的位置。在进行实验操作时应穿实验服,有特殊要求的应穿特制工作服,戴防护面具,佩戴防护眼镜,从而确保实验者的生命安全,为实验的顺利进行提供保障。

2. 实验预习

要做好实验,必须在实验前做好充分的准备,仔细阅读实验内容,查阅相关文献,明确实验目的,掌握实验依据的基本原理,了解所用仪器、仪表的构造和操作规程,明确实验需要进行的测量和需要记录的数据。值得注意的是,物理化学实验中直接测定的物理量往往并不是实验最终需要的量,往往利用物理手段测定系统的物理性质,以分析、计算实验最终需要求解的内容。

特别提醒:预习时要仔细阅读实验中涉及的实验仪器部分。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内容,所以预习非常重要。

3. 实验过程

进入实验室后,要严格遵守实验室安全守则,以保证实验顺利进行。不了解仪器使用方法时,不得私自使用及擅自拆卸仪器。仪器装置安装好后,必须经指导教师检查无误后,方能进行实验。发现仪器损坏时应立即报告,检查原因,并登记损坏情况。严格按实验操作规程进行实验,不得随意改动,若确有改动的必要,事先应取得指导教师的同意。

实际操作时,要仔细观察实验现象,严格控制实验条件,客观详细地记录实验数据,及时发现并妥善处理实验中遇到的各种问题。实验过程中应爱护仪器,节约药品。

4. 实验记录

实验数据的记录要求完全、准确、整齐清楚、实事求是。实验数据尽量采用表格形式记录在预习报告上,不能随意涂改。如果确实发现某个数据有问题而需要舍弃时,用笔轻轻标注。不要忘记记录某些实验条件,如室温、大气压等。在记录实验数据时,应实事求是,严禁涂改。充分利用实验时间观察现象,分析和思考问题,提高学习效率。

实验结束后,将实验数据交指导教师检查签字后,方能拆实验装置,若不合格,须重做或补做。实验完毕后,仔细清洗和整理实验仪器,做好实验室清洁工作。

5. 实验报告

实验结束后,学生应针对所做实验写出一份完整的实验报告。实验报告的质量反映了对实验的理解程度、实验操作的水平和数据分析的能力。实验报告应包括:实验目的、简明原理、主要实验仪器及药品、主要操作步骤、实验数据记录及处理、结果讨论和问题解答等项目。其中,数据处理和结果讨论是实验报告的重要部分,要求科学处理实验

数据,合理讨论实验结果,分析实验结果的可靠程度,解释实验现象,解答实验思考题,并对实验提出进一步的改进意见。实验报告应独立撰写,每人写一份。

实验数据处理最常用的方法是绘制曲线,它能够清晰地呈现物理量的变化趋势。在物理化学实验中往往用坐标纸或计算机软件(Excel 或 Origin)绘图。计算机软件绘图不仅数据准确,而且可以准确地处理复杂繁多的计算。

1.2 物理化学实验中的误差及实验数据的表达方法

误差理论和科学实验及精密测量等的关系非常密切,实验数据如何处理、产品质量是否合格、仪器性能的考核等都需要根据误差理论做出科学、正确的判断。随着科学技术的迅猛发展,误差理论越来越受到科技工作者的重视。在物理化学实验课中,要求学生根据误差理论科学地分析和处理实验数据,准确地表达实验结果,这是衡量学生是否掌握实验技能的一项重要指标。

1.2.1 误差的分类及消除方法

物理量的测量可分为直接测量和间接测量两种。测量结果可以直接用实验数据表示的称为直接测量,如用直尺测量长度、用秒表测量时间、用天平称量物质质量、用温度计测量温度等均属于直接测量。测量结果要由若干个直接测量的数据,运用某公式计算而得的测量称为间接测量,如用凝固点降低法测定物质的摩尔质量、用电导法测量乙酸乙酯皂化反应的速率常数等。物理化学实验的测量大部分是间接测量。

在实际测量中,受测量仪器不准、测量方法不完善及其他各种因素的影响,测量值与真值之间存在一个差值,称为测量误差。本书偏重于误差理论在物理化学实验中的应用,因此关于误差理论中的一些基本名词,只对本书中引用的加以解释。根据误差的性质,可把测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差三类。

1. 系统误差

在相同条件下多次测量同一物理量时,测量误差的绝对值(大小)和符号保持恒定,或条件改变时,按某一确定的规律而变化的测量误差称为系统误差。误差按确定的规律变化,也就是说,原则上误差是某一个因素或几个因素的函数。这种函数一般可用数学式或曲线来表达。

系统误差是由某些经常性的原因造成的,其主要来源如下:

(1) 仪器误差:仪器刻度不准或零点发生变动,或使用未校正的砝码或刻度仪表(如温度计、滴定管等)所造成的。

(2) 试剂误差:样品的纯度不符合要求等。

(3) 方法误差:由于对理论理解不够,或知识不足,实验方法本身带有的误差。或者对正确的方法做了不合理的简化而引起的误差。

(4) 计算误差:计算误差并不是由计算错误造成的,而是由所使用的计算公式的限

制性引起的。例如,测定气体反应平衡常数时,是采用理想气体的标准平衡常数表达式进行计算的,而反应气体并非理想气体,从而使测定结果产生误差。

(5) 个人习惯误差:例如,用滴重法测量液体的表面张力时,恒温槽的温度偏高或偏低都会产生显著的系统误差;在滴定时读数的恒偏高或恒偏低;在光学测量中用视觉确定终点和电学测量中用听觉确定终点时,由操作者本身造成的系统误差。

为了获得正确的实验结果,要尽力校正或消除系统误差。系统误差可根据来源不同分别进行校正或消除。例如,用标准样品校正实验者本身引入的系统误差;用标准样品或标准仪器校正测量仪器引入的系统误差;纯化样品、校正样品引入的系统误差;实验条件、实验方法、计算公式等引入的系统误差则比较难发现,需仔细检查是哪些方面不符合要求,才能采取相应的措施使其消除。此外,还可以采用不同的仪器、不同的测量方法,由不同的实验者进行测量和对比,以检出和消除这些系统误差。

2. 偶然误差

实验时即使采用了完善的仪器,选择了恰当的方法,经过了认真细心的观察,仍会存在一定的误差。在相同条件下多次重复测量同一物理量,每次测量结果都有些不同(在末位数字或末两位数字上不同),它们围绕着某一数字上下无规则变动,其误差符号时正时负,其误差绝对值时大时小。这种测量误差称为偶然误差。

造成偶然误差的主要原因如下:

(1) 实验者对仪器最小分度值以外数据的估读,很难每次都相同。

(2) 测量仪器的某些活动部件所指示的测量结果,在重复测量时很难每次完全相同,这种现象在使用陈旧、质量较差的电子仪器时最为明显。暂时无法控制的某些实验条件的变化也会引起测量结果的不规则变化。例如,许多物质的物理化学性质都与温度有关,实验测量过程中必须控制温度,但温度恒定总是有一定限度的,在这个限度内温度仍在不规则变动,从而导致测量结果的不规则变化。

3. 过失误差

由实验者的粗心、不正确操作或测量条件的突变引起的误差称为过失误差。例如,使用了有问题的仪器,实验者选错、记错或算错数据等都会引起过失误差。显然,过失误差在实验工作中是不允许发生的。

1.2.2 误差计算及应用

1. 真值、平均值、标准值

根据误差理论,在消除了系统误差和过失误差的情况下,根据偶然误差分布的对称性,进行无限次测量所得的算术平均值为真值,即

$$x_{\text{真}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \right) \quad (1.2.1)$$

然而大多数情况下,只能做有限次数的测量,所以将有限次数测量的算术平均值 $\bar{x}$ 作为可靠值,即

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.2.2)$$

标准值是指用更可靠的方法测出的值,或被大家公认的值。在难以获得真值的情况下,可以近似地用标准值代替真值进行误差计算。

2. 误差与相对误差

在测量物理量时,偶然误差总是存在的,测量值 x 与真值 $x_{\text{真}}$ 之间有一定的偏差,这种偏差称为绝对误差,也可称为误差,即

$$\Delta x = x - x_{\text{真}} \quad (1.2.3)$$

由于大多数情况下只能做有限次数的测量,难以得到真值,只能用算术平均值,所以将各次测量值与算术平均值的差作为各次测量的误差,即

$$\Delta x_i = x_i - \bar{x}_i \quad (1.2.4)$$

各次测量的误差可正可负,对于整个测量来说引入平均误差

$$\overline{\Delta x} = \frac{|\Delta x_1| + |\Delta x_2| + \cdots + |\Delta x_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}_i|}{n} \quad (1.2.5)$$

还可以用标准误差和或然误差来表示误差。标准误差为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}{n-1}} \quad (1.2.6)$$

标准误差对一组测量中较大或较小的误差感觉比较灵敏,且意义明确,它表示方法的精确度较好,应用较为广泛。测量结果可以表示为 $x \pm \sigma$ 。

或然误差为

$$p = 0.6745\sigma \quad (1.2.7)$$

p 的意义是,在一组测量中若不计正、负号,误差大于 p 的测量值与误差小于 p 的测量值各占测量次数的一半,即误差落在 $+p$ 与 $-p$ 之间的测量次数占总测量次数的一半。

相对误差是指绝对误差与真值之比,即

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} = \frac{\Delta x}{x_{\text{真}}} \quad (1.2.8)$$

相对平均误差为

$$\frac{\overline{\Delta x}}{\bar{x}_i} = \frac{|\Delta x_1| + |\Delta x_2| + \cdots + |\Delta x_n|}{n\bar{x}_i} \quad (1.2.9)$$

绝对误差的单位与测量值相同,绝对误差的大小与测量值的大小无关。为了合理说明测量的准确度,常用相对误差。相对误差的量纲为一,其大小与绝对误差及测量值的大小有关。相对误差可比较各种测量精度、评价测量结果的好坏,也可以体现实验中所用仪器的误差。

3. 准确度与精密度

准确度表示测量值与真值的符合程度，即测量的正确性或可靠性。误差越小，准确度越高。

准确度定义如下：

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{真}}| \quad (1.2.10)$$

在大多数物理化学实验中， $x_{\text{真}}$ 是要求测出的结果，真值难以获得。因此，用 $x_{\text{标}}$ （标准值）代替 $x_{\text{真}}$ 近似地计算准确度：

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{标}}| \quad (1.2.11)$$

精密度表示单次测量值 x_i 与平均值的偏差程度。偶然误差越小，精密度越高。精密度一般常用三种方法表示：平均误差 $\overline{\Delta x}$ 、标准误差 σ 、或然误差 p 。这三种方法都可以表示测量的精密度，但在数值上略有不同，它们之间的关系是

$$p : \overline{\Delta x} : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00 \quad (1.2.12)$$

在物理化学实验中，通常用平均误差或标准误差表示测量的精密度。由于不能肯定 x_i 比 $\bar{x}$ 是偏高还是偏低，所以测量结果常用 $\bar{x} \pm \sigma$ 来表示， σ 越小，表示测量的精密度越好。

有时也用相对精密度 $\sigma_{\text{相对}}$ 来表示测量的精密度。

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.2.13)$$

可以用准确度来衡量某一测量的系统误差的大小，系统误差小的实验测量称为准确度高的测量；同样，可用精密度来形容某一测量的偶然误差的大小，偶然误差小的实验测量称为精密度高的测量。测量结果的精密度高，其准确度不一定很好；但结果的准确度好，必然精密度也很高。因此，考察一个实验方法的好坏，更重要的是看准确度。

4. 怎样使测量结果达到足够的精密度

综上所述，为了使测量结果达到足够的精密度，首先，按实验要求，确定所用仪器的规格，仪器的精密度不能劣于实验结果要求的精密度，但也没必要过于优于实验结果的精密度。其次，校正由实验仪器、药品引进的系统误差。最后，对某个物理量进行测量时，在相同的实验条件下要进行多次连续重复测量，直至测量结果围绕某一数值上下不规则变动时，取这些测量数值的算术平均值以减小测量过程中的偶然误差；当测量结果达不到要求的精密度，且确认测量误差为系统误差时，应反复实验，找出原因，甚至可以否定原来的标准值。

1.2.3 有效数字的运算

一个物理量的数值不但反映量的大小，而且反映数据的可靠程度及实验方法和所用仪器的精确程度。例如， $(20.0 \pm 0.2)^{\circ}\text{C}$ 是用普通温度计测量的，而 $(20.00 \pm 0.02)^{\circ}\text{C}$

则是用1/10温度计测量的。可见，物理量的每一位数都是有实际意义的。有效数字的位数表明了测量精度，它包括测量中的几位可靠数字和最后一位估计的可疑数字。 $(102.23 \pm 0.01)\text{g}$ 是用台秤称量的， $(1.2745 \pm 0.0001)\text{g}$ 是用分析天平称量的，它们都是五位有效数字，前者末位数“3”是可疑的，后者末位数“5”是可疑的，但可疑范围不同。有效数字的概念在实验记录及实验数据处理时很重要，下面对其表示方法及其运算法则做简单介绍。

1. 有效数字表示方法

在科学实验中，由于测量结果总有误差，究竟用几位数字来表达实验结果才是正确的呢？如前所述，实验中测量的物理量 X 的结果应表示为 $\bar{x} \pm \sigma$ ，即 $\bar{x}$ 有一个不确定范围 σ ，因此在具体记录数据时，没有必要将 $\bar{x}$ 的位数记录到超过 σ 所限定的范围。例如称量某物的质量，得到的结果为 $(1.8456 \pm 0.0004)\text{g}$ ，其中1.845都是完全确定的，末位数字6则不确定，它只给出一个1~9的范围。通常将所有确定的数字（不包括表示小数点位置的“0”）和末位不确定的数字一起称为有效数字。记录和处理数据时，只需记下有效数字，多余的数字没有必要记录。如果一个数据未标明不确定范围（精密度范围），严格来说这个数字的含义是不清楚的，一般可以认为最后一位数字的不确定范围为 ± 3 。

由于间接测量的结果需要进行计算，因此涉及运算过程中有效数字位数的确定问题。下面介绍有关规则。

(1) 误差（平均误差和标准误差）一般只有一位有效数字，不能超过两位。

(2) 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和误差的最后一位划齐。例如，记成 1.24 ± 0.01 是正确的，如果记成 1.241 ± 0.01 或 1.2 ± 0.01 ，意义就不清楚了。

(3) 为了明确地表明有效数字，常用科学计数法。表示小数点位置的“0”不是有效数字。例如，下列数据

$$1356 \quad 0.1356 \quad 0.0001356$$

都有4位有效数字，但遇到1234000时，就很难说出后面三个“0”是有效数字，还是表明小数点位置的“0”。为了避免这种情况，上述数据常表示成以下指数形式

$$1.356 \times 10^3 \quad 1.356 \times 10^{-1} \quad 1.356 \times 10^{-4}$$

这就表明它们都是4位有效数字。

(4) 有效数字的位数与十进制的变换无关。例如， $(1.27 \pm 0.01)\text{m}$ 和 $(127 \pm 1)\text{cm}$ 完全反映同一情况，都是0.8%的相对误差。

2. 有效数字运算法则

(1) 当舍弃不必要的数字时，应用“四舍六入五成双”原则。也就是说，欲保留的末位有效数字的后面第一位数字为4或小于4时，则弃去；若为6或大于6，则在前一

位加上 1; 当等于 5 时, 如果前一位数字为奇数则加上 1 (即成“双”), 如果前一位数字为偶数, 则舍弃不计。

(2) 在加减运算时, 各数值小数点后所取的位数应与其中最少数者相同。例如

$$11.25 + 0.0081 + 1.634 = ?$$

应写成

$$11.25 + 0.01 + 1.63 = 12.89$$

(3) 在乘除运算中, 最后结果的有效数字位数以各数值中有效数字位数最少的为准, 而与小数点的位置无关。例如

$$0.0181 \times 24.64 \times 1.27082 = ?$$

以有效数字最少的 0.0181 为准, 只保留三位有效数字, 故上式为

$$0.0181 \times 24.6 \times 1.27 = 0.565$$

(4) 在复杂运算未达到最后结果之前的中间各步, 可保留各数值位数较上述规则多一位, 以免多次四舍五入造成误差积累, 给结果带来较大影响。但最后结果仍只保留其应有的位数。

(5) 在计算有效数字位数时, 若某数第一位数字是 8 或 9, 则有效数字位数可多计一位。例如, 9.16 虽只有三位有效数字, 但已经接近 10.00, 可看作四位有效数字。

(6) 计算式中的常数如 π 、 ρ 和因子如 $\sqrt{2}$ 、 $1/3$ 以及一些取自手册的常数, 可以按需要取有效数字。例如, 当计算式中有效数字位数最低是 3 位时, 则上述常数取 3 位或 4 位即可。

(7) 在对数计算中, 所取对数位数 (对数首数除外) 应与真数有效位数相同或多一位; 计算平均值时, 如果参加平均值计算的数值有四个以上, 则平均值的有效数字可多取一位。

1.2.4 物理化学实验数据的表达方法

实验数据表达方法主要有图解法、列表法、数学方程式法三种, 这三种方法各有优缺点, 同一组数据不一定同时需要采用三种方法表达, 应根据实际情况选择。由于在基础物理化学实验数据处理中大多用图解法, 因此下面重点讨论图解法。

1. 图解法

1) 图解法在物理化学实验中的作用

图解法也称作图法, 它是利用几何图形将实验数据表示出来。它的优点在于形式简明直观, 能显示出数据特点, 如极值、转折点、周期性及其他奇异性等。通过图中的曲线外推、线性拟合等可对数据进行进一步处理。图解法的主要用途有以下几点:

(1) 求外推值。当需要的数据不能直接测定时, 通过可测量的实验数据根据其函数间的关系, 将图形中的曲线外延至测量范围以外得到函数的极限值。显然, 只有在有充分的理由确信外推所得结果可靠时, 外推法才有意义。因此, 外推法通常只在下列情况

下应用。例如,因为无限稀释的溶液本身就是一个极限溶液,强电解质无限稀释溶液的摩尔电导率 λ_m^∞ 的值不能由实验直接测定,不过可以测定不同浓度下的摩尔电导率,直至最低浓度下仍可得到准确摩尔电导率为止,然后从图外推至浓度为零,所对应的摩尔电导率就是无限稀释溶液的摩尔电导率。再如,黏度法测定高聚物的相对分子质量实验,可通过外推法求得浓度趋于零时的黏度值,再求得相对分子质量。

(2) 作切线求函数的微商。通过图解法不仅可以表示出被测物理量之间的函数关系,还可以从图上求得每一个点的微商,而不必先求出函数关系的解析表达式,即图解微分法。具体做法是在所得曲线上选定的若干点处(有目的选择)作切线,计算出切线的斜率,即得到函数在该点的微商。例如,在溶液表面张力测定中,通过表面张力和溶液浓度间的微商值可求出气-液界面上的吸附量。

(3) 求拐点或转折点。函数的拐点及转折点可以在图形中直接读出。例如, Sn-Bi 金属相图的步冷曲线上的凝固点可直接读出。

(4) 从图形中可读出更多的被测物理量的数值。从曲线上找到指定自变量(横坐标值),其纵坐标值就是相应横坐标值对应的物理量。例如,从雷诺校正图中可直接读出校正后的温度值。

(5) 求测量数据间的线性函数表达式。如果找出测量数据间函数关系的解析表达式,则无论是对客观事物的认识深度还是对应用的方便而言,都将远远跨前一步。当测定数据具有线性关系时,根据直线的斜率及截距可计算出实验所测定的物理量。例如,液体的饱和蒸气压测定, $\ln p$ 与 $1/T$ 具有线性关系,可通过斜率求出实验温度范围内液体的平均摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 。

2) 图解法作图的要点

(1) 图纸的选择。图纸通常有直角坐标纸、三角坐标纸、半对数坐标纸和对数坐标纸等,最常用的是直角坐标纸,绘制三元相图时使用三角坐标纸。选择坐标纸要求大小合适,太小不能表示出原始数据的有效数字,太大会超过原始数据的精密密度。

(2) 坐标的分度。用直角坐标纸作图时,坐标分度的选择原则是方便易读,数值最好为 1、2、5 等,应避免 3、7、9 等。坐标原点的读数不一定从零开始。在一组数值中,自变量和因变量都有最高值和最低值,根据具体情况选择低于最低值的某一整数作起点,高于最高值的某一整数作终点。这样可以充分利用图纸,画出的图纸清楚、布局合理。分度的大小能合理地体现实验的原始数据,也能反映出仪器的精度。比例尺选定后,要画上坐标轴,并在轴旁注明该轴对应变量的名称和单位。在纵轴左边和横轴下边每隔一定距离写上该处变量应有的值。

(3) 描点作图。描点就是按照选好的横坐标及纵坐标把对应的实验数据标在坐标纸上。在图纸上标好数据点后,按数据点的分布情况作一曲线,曲线不必通过全部各点,只要使各数据点均匀地分布在曲线两侧邻近位置即可,或者更确切地说是使所有数据点距离曲线的距离的平方和为最小,这就是最小二乘法原理。但是在作图过程中,如果发现有个别点远离曲线,且没有依据判定两个变量在这一区间内存在突变,则只能认为是