



全国高等医药院校药理学类实验教材

QUANGUO GAODENG YIYAO YUANXIAO YAOXUELEI SHIYAN JIAOCAI

物理化学实验

PHYSICAL CHEMISTRY EXPERIMENT

主编 李三鸣

中国医药科技出版社

全国高等医药院校药学类实验教材

物理化学实验

主 编 李三鸣

编 者 (以姓氏笔画为序)

王中彦 王齐放

王 岩 王艳娇

王 晶 车 鑫

朱澄云 李三鸣

卢方正 张向荣

陈洪涛 袁 悦

徐 璐

中国医药科技出版社

内 容 介 绍

本物理化学实验适用于药学专业学生物理化学的学习。内容包括热力学、相平衡、动力学、电化学、表面化学和胶体化学,共收载 26 个试验,其中有 2 个综合设计性试验,旨在培养学生独立思考和分析问题、解决问题的能力。每个实验中都涉及实验原理或方法在药学中的应用,充分体现药学专业的特点。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/李三鸣主编. —北京:中国医药科技出版社,
2007.2

全国高等医药院校药学类实验教材

ISBN 978-7-5067-3604-6

I. 物… II. 李… III. 物理化学—化学实验—医学院校—
教材 IV. 064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 022647 号

美术编辑 陈君杞

责任校对 张学军

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 010-62244206

网址 www.cspyp.cn www.mpsky.com.cn

规格 787×1092mm $\frac{1}{16}$

印张 10 $\frac{3}{4}$

字数 226 千字

印数 1—5000

版次 2007 年 2 月第 1 版

印次 2007 年 2 月第 1 次印刷

印刷 北京市后沙峪印刷厂

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978-7-5067-3604-6

定价 17.00 元

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

全国高等医药院校药学类规划教材编委会

名誉主任委员	吴阶平	蒋正华	卢嘉锡
名誉副主任委员	邵明立	林蕙青	
主任委员	吴晓明	(中国药科大学)	
副主任委员	吴春福	(沈阳药科大学)	
	王温正	(中国医药科技出版社)	
	黄泰康	(国家食品药品监督管理局)	
	彭师奇	(首都医科大学药学院)	
	叶德泳	(复旦大学药学院)	
	张志荣	(四川大学华西药学院)	
秘 书 长	姚文兵	(中国药科大学)	
	朱家勇	(广东药学院)	
委 员	(按姓氏笔画排列)		
	丁安伟	(南京中医药大学中药学院)	
	丁 红	(山西医科大学药学院)	
	刁国旺	(扬州大学化学化工学院)	
	马 毅	(山东轻工业学院化学工程系)	
	元英进	(天津大学化工学院)	
	王广基	(中国药科大学)	
	王月欣	(河北工业大学制药工程系)	
	王 地	(首都医科大学中医药学院)	
	王存文	(武汉工程大学)	
	王志坚	(西南师范大学生命科学学院)	
	王岳峰	(西南交通大学药学院)	
	王 玮	(河南大学药学院)	
	王恩思	(吉林大学药学院)	
	王康才	(南京农业大学园艺学院)	
	韦玉先	(桂林医学院药学院)	
	冯 怡	(上海中医药大学中药学院)	
	史录文	(北京大学医学部)	
	叶永忠	(河南农业大学农学院)	
	白 钢	(南开大学生命科学学院)	

乔延江 (北京中医药大学中药学院)
乔海灵 (郑州大学药学院)
全 易 (江苏工业学院化学工程系)
刘 文 (南开大学医学院)
刘巨源 (新乡医学院药理学系)
刘永琼 (武汉工程大学)
刘红宁 (江西中医学院)
刘 羽 (武汉工程大学)
刘克辛 (大连医科大学药学院)
刘利萍 (浙江绍兴文理学院化学系)
刘志华 (湖南怀化医学高等专科学校药理学系)
刘明生 (海南医学院药理学系)
刘杰书 (湖北民族学院医学院)
刘 珂 (山东省天然药物工程技术研究中心)
刘俊义 (北京大学药学院)
匡海学 (黑龙江中医药大学)
印晓星 (徐州医学院药理学系)
吉 民 (东南大学化学化工系)
孙秀云 (吉林化学学院制药与应用化学系)
曲有乐 (佳木斯大学药学院)
朱大岭 (哈尔滨医科大学药学院)
朱景申 (华中科技大学同济药学院)
朴虎日 (延边大学药学院)
毕开顺 (沈阳药科大学)
纪丽莲 (淮阴工学院生物工程与化学工程系)
齐香君 (陕西科技大学生命科学与工程学院)
吴 勇 (四川大学华西药学院)
吴继洲 (华中科技大学同济药学院)
吴基良 (咸宁学院)
吴清和 (广州中医药大学中药学院)
吴满平 (复旦大学药学院)
吴 翠 (徐州师范大学化学系)
张大方 (长春中医学院药学院)

张丹参 (河北北方学院基础医学部)
张树杰 (安徽技术师范学院动物科学系)
张振中 (郑州大学药学院)
张晓丹 (哈尔滨商业大学药学院)
张崇禧 (吉林农业大学中药材学院)
李元建 (中南大学药学院)
李永吉 (黑龙江中医药大学药学院)
李青山 (山西医科大学药学院)
李春来 (莆田学院药学系)
李勤耕 (重庆医科大学药学系)
杨世民 (西安交通大学药学院)
杨宝峰 (哈尔滨医科大学)
杨得坡 (中山大学药学院)
沈永嘉 (华东理工大学化学与制药学院)
肖顺汉 (泸州医学院药学院)
辛 宁 (广西中医学院药学院)
邱祖民 (南昌大学化学工程系)
陈建伟 (南京中医药大学中药学院)
周孝瑞 (浙江科技学院生化系)
林 宁 (湖北中医学院药学院)
林 强 (北京联合大学生物化学工程学院)
欧珠罗布 (西藏大学医学院)
罗向红 (沈阳药科大学)
罗焕敏 (暨南大学药学院)
郁建平 (贵州大学化生学院)
郑国华 (湖北中医学院药学院)
郑葵阳 (徐州医学院药学系)
姚日生 (合肥工业大学化工学院)
姜远英 (第二军医大学药学院)
娄红祥 (山东大学药学院)
娄建石 (天津医科大学药学院)
胡永洲 (浙江大学药学院)
胡 刚 (南京医科大学药学院)

胡先明 (武汉大学药学院)
 倪京满 (兰州医学院药学院)
 唐春光 (锦州医学院药学院)
 徐文方 (山东大学药学院)
 徐晓媛 (中国药科大学)
 柴逸峰 (第二军医大学药学院)
 殷 明 (上海交通大学药学院)
 涂自良 (郧阳医学院药系)
 秦雪梅 (山西大学化学化工学院药系)
 贾天柱 (辽宁中医学院药学院)
 郭华春 (云南农业大学农学与生物技术学院)
 郭 姣 (广东药学院)
 钱子刚 (云南中医学院中药学院)
 高允生 (泰山医学院药学院)
 崔炯谟 (延边大学医学院)
 曹德英 (河北医科大学药学院)
 梁 仁 (广东药学院)
 傅 强 (西安交通大学药学院)
 曾 苏 (浙江大学药学院)
 程牛亮 (山西医科大学)
 董小萍 (成都中医药大学药学院)
 虞心红 (华东理工大学化学与制药工程学院制
药工程系)
 裴妙荣 (山西中医学院中药系)
 谭桂山 (中南大学药学院)
 潘建春 (温州医学院药学院)
 魏运洋 (南京理工大学化工学院)

全国高等医药院校药学类规划教材编写办公室

主	任	姚文兵 (中国药科大学)
副	主 任	罗向红 (沈阳药科大学)
		郭 姣 (广东药学院)
		王应泉 (中国医药科技出版社)

编写说明

经教育部和全国高等医学教育学会批准，全国高等医学教育学会药学教育研究会于2004年4月正式成立，全国高等医药院校药学类规划教材编委会归属于药学教育研究会。为适应我国高等医药教育的改革和发展、满足市场竞争和医药管理体制对药学教育的要求，教材编委会组织编写了“全国高等医药院校药学类规划教材”。

本系列教材是在充分向各医药院校调研、总结归纳当前药学教育迫切需要补充一些教学内容的基础上提出编写宗旨的。本系列教材的编写宗旨是：药学特色鲜明、具有前瞻性、能体现现代医药科技水平的高质量的药学教材。也希望通过教材的编写帮助各院校培养和推出一批优秀的中青年业务骨干，促进药学院校之间的校际间的业务交流。

参加本系列教材的编写单位有：中国药科大学、沈阳药科大学、北京大学药学院、广东药学院、四川大学华西药学院、山西医科大学、华中科技大学同济药学院、复旦大学药学院、西安交通大学药学院、山东大学药学院、浙江大学药学院、北京中医药大学等几十所药学院校。

教材的编写尚存在一些不足，请各院校师生提出指正。

全国高等医药院校药学类
规划教材编写办公室

2004年4月16日

前 言

这本《物理化学实验》是在 2006 年沈阳药科大学物理化学教研室编写的《物理化学实验》和 2005 年李三鸣等同志主编的《物理化学实验讲义》的基础上，总结近年来物理化学实验教学成果，同时借鉴兄弟院校的经验，并结合我国药学教育自身的特点修订编写的。

物理化学实验是物理化学的重要组成部分。多年的药学教学表明，物理化学实验原理和方法对药学人才的培养是十分必要的。随着时代的发展和科技的进步，现在高校教学中使用的仪器设备几乎全部更新，原《物理化学实验》是更新仪器后的第一版，由于对新仪器的性能、操作还不十分熟悉，在编写时难免出现一些问题，给学生的实验带来一定困难，因此有必要对原《物理化学实验》进行补充和完善。这本《物理化学实验》正是在这样的背景下编写的。随着全国许多高校兴办药学专业，我们觉得把这本具有药学特色的《物理化学实验》公开出版具有一定的意义。希望本书能对学生学习物理化学和物理化学实验有所帮助。

这本《物理化学实验》中涉及的设备是近年来推出和应用较多的新型设备；书中收载了 20 多个实验供读者选用。沈阳药科大学物理化学教研室的王晶、王齐放、张向荣、陈洪涛、王中彦、朱澄云、徐璐、王艳娇、袁悦、王岩、车鑫、卢方正和李三鸣同志参加了编写。

由于对新型仪器和设备我们了解的也不是很深，新的电子设备的稳定性还有待考察，同时由于编者水平有限，因此，缺点错误在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

2006 年 11 月 5 日

目 录

绪论	(1)
实验一 温度控制原理和恒温槽的使用方法及评价	(8)
实验二 液体饱和蒸气压的测定	(13)
实验三 燃烧热的测定	(18)
实验四 环己烷-乙醇二元溶液的沸点-组成图的绘制	(23)
实验五 二元简单低共熔物系相图的绘制	(27)
实验六 电导法测定磺胺解离常数和难溶盐的溶解度	(30)
实验七 电位法测化学反应的平衡常数、 ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0	(34)
实验八 差热分析	(37)
实验九 最大泡压法测定溶液的表面张力	(41)
实验十 硫酸链霉素水解速度常数的测定 (一级反应)	(45)
实验十一 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定 (二级反应)	(48)
实验十二 盐酸苯胺水解常数的测定	(52)
实验十三 黏度法测定右旋糖酐的平均分子量	(56)
实验十四 溶胶的制备及性质	(61)
实验十五 电导法测定临界胶团浓度	(66)
实验十六 沉降分析	(69)
实验十七 过氧化氢分解 (一级反应)	(76)
实验十八 金霉素水溶液的稳定性及有效期预测	(80)
实验十九 凝固点降低法测定萘的摩尔质量	(83)
实验二十 黏度法测定多相分散系的流变性	(88)
实验二十一 溶解热的测定	(92)
实验二十二 中和热的测定	(96)
实验二十三 冰点下降法测定氯化钠注射液渗透压	(100)
实验二十四 次甲基蓝吸附法测定颗粒活性炭比表面积	(104)
实验二十五 快速预测维生素 C 注射液的化学稳定性 (综合设计性实验)	(107)
实验二十六 固体药物常规理化性质的综合测定 (综合设计性实验)	(109)
附录一 气压计	(111)
附录二 贝克曼温度计的调节和使用	(114)
附录三 缓冲储气罐	(117)
附录四 XRY-1A 型数显氧弹式热量计	(119)
附录五 高压钢瓶的使用	(123)
附录六 液体折光率的测定	(126)

附录七	DDS - 11A 型数显电导率仪	(129)
附录八	UJ - 25 型电位差计	(132)
附录九	标准电池和甘汞电极	(134)
附录十	SX721 型数显分光光度计	(136)
附录十一	PHS - 3D 型 pH 计	(140)
附录十二	DYY - 2C 电泳仪	(144)
附录十三	FA/JA 系列电子天平	(147)
附录十四	旋光度的测定	(148)
附录十五	UV - 9100 紫外可见分光光度计	(152)
附录十六	SHZ - 88 水浴恒温振荡器	(156)
附录十七	物理化学常用数据表	(157)

绪 论

化学是建立在实验基础上的科学。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,从中形成规律性的认识,使学生掌握物理化学的有关理论、实验方法和实验技术。

作为一门独立的课程,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,实验条件的确定和数据的归纳整理等,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中的基本理论和基本概念的理解。

通过实验可以熟悉各种物理化学现象,初步掌握许多重要的物理化学测量和实验方法,并通过实验结果得到具有规律性的结论。因此,在进行每一个具体实验时,应当做到:

(1) 实验前的预习 学生应事先认真仔细阅读实验内容,了解实验的目的要求,写出预习报告,预习报告应包括实验测量所依据的扼要原理和实验技术、实验操作的计划、实验的重点、数据记录的格式,以及预习中遇到的疑难问题等。只有经过认真地预习,才能收到良好的实验效果。

(2) 实验操作 进入实验室后应检查测量仪器和试剂是否符合实验要求,并做好实验的各种准备工作,记录实验条件。具体实验操作时,要求严格控制实验条件,仔细观察实验现象,详细记录原始数据。实验过程中要有严谨的科学态度,要有条有理、一丝不苟、积极思维,善于发现和解决实验中出现的各种问题。

(3) 实验报告 实验结束后学生应将原始记录交指导老师确认签名。实验报告应包括:实验的目的要求、简明原理、实验仪器和实验条件、操作方法、数据处理、结果讨论及参考资料等。其中结果讨论是实验报告的重要部分,主要包括实验时的心得体会,结果的可靠程度,对实验现象的分析和解释等。

正确记录数据,了解误差和误差传递原理、误差对实验结果的影响,以及如何进行数据处理。数据处理是物理化学实验中非常重的问题,下面就该问题进行详细讨论。

一、误差的分类及有效数字

在测定任何一个物理量时,由于测量技术和人们观察能力的局限,测量值(X_i)和真值(X)不可能完全一致,其差值($X_i - X$)即为误差。根据引起误差的原因及其特点,可分为系统误差、偶然误差和过失误差。

1. 系统误差

系统误差是由仪器刻度不准、试剂不纯、环境因素变化、操作者的主观因素错误以及计算公式的近似性等引起的。其特点是单向性,即在多次测量中,偏大始终偏大,偏小始终偏小,其误差符号不变。该误差不能单纯依靠增加测量次数以获取平均值的方法消除,

但可通过对仪器的校正、试剂的提纯、对照试验和实验者操作错误习惯的纠正等措施可使之减小到最小程度。也可以采用不同的仪器和方法测定同一物理量,考察结果是否一致,以达到识别系统误差的目的。

2. 偶然误差

偶然误差是一种不能控制和不能预料的由偶然因素引起的误差。例如外界条件不能维持绝对恒定(如电路中电压、恒温槽中温度的波动等)以及实验者在估计仪器最小分度以下数值的出入等。偶然误差的数值的大小、方向都不固定,完全出于偶然。其规律符合统计学的概率规律,误差分布具有对称性。因此,在同一条件下可以通过增加测量次数消除误差,测量的算术平均值($\bar{X}$)就可接近真值 X 。

如果第 i 次测量的偶然误差为 δ_i , $X_i = X + \delta_i$ (δ_i 可正可负),若测量 n 次,则

$$\sum_{i=1}^n X_i = nX + \sum_{i=1}^n \delta_i \quad \text{或} \quad X = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n X_i - \sum_{i=1}^n \delta_i \right)$$

因为

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i = 0$$

所以

$$X = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i = \frac{1}{n} (X_1 + X_2 + \cdots + X_n) = \bar{X}$$

显然,在实验中测量次数 n 越大,算术平均值 $\bar{X}$ 越接近真值 X 。

3. 过失误差

过失误差是由于实验条件突然变化或实验者粗心大意、操作不当、计算的差错引起的。过失误差无规可循,只要认真工作,便可避免。

总之,上述三类误差的大小取决于设备的优劣、条件控制的好坏以及实验者操作水平的高低。在实验中系统误差应减小到最小程度,过失误差不允许存在,偶然误差却难于避免,这正是在最佳条件下测定某物理量还存在误差的原因所在。因此,一个好的测量结果应该只包含偶然误差。

二、误差的表示

1. 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。准确度的高低,可用绝对误差和相对误差表示。测量值与真值之差,称为绝对误差

$$\delta_i = X_i - X$$

绝对误差与真值之比被称为相对误差。

$$A_i = \frac{\delta_i}{X} = \frac{X_i - X}{X} \times 100\%$$

相对误差与真实值和绝对误差两者的大小有关,用相对误差表示各种情况下的测定结果的准确度更为确切、合理。

精密度是在条件不变情况下,反复多次测量同一物理量所得结果的一致程度,表示测定结果的重现性。用偏差表示个别测定值 X_i 与测定平均值 $\bar{X}$ 之间的差,有绝对偏差和相对偏差之分。

$$\text{绝对偏差 } d = X_i - \bar{X}$$

$$\text{相对偏差 } r = \frac{d}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100\%$$

精密度的指所得结果有很小的偶然误差。高精密度的不能说明准确度高，而高准确度的数据却要足够的精密度的来保证。测量中系统误差小，准确度就好；偶然误差小，精密度高。

2. 算术平均误差和标准误差

$$\text{算术平均误差 (平均误差)} \quad \Delta\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|$$

此外，还可以用相对平均误差来表示。

$$\text{相对平均误差} = \frac{\Delta\bar{X}}{\bar{X}} \times 100\%$$

标准误差 (S, 又称均方根误差) 在有限次的测量中表示为:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

计算算术平均误差非常方便，但在反映测定精密度的时候不够灵敏。若对同一测定量有两组数据，甲组每次的绝对误差彼此接近，乙组每次测量的绝对误差有大、中、小之别，如果用算术平均误差表示，可能得到同一结果，如用标准误差表示，就能反映出测定结果的精密度的。相对标准误差亦称相对标准差 (RSD)。

$$RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$$

例 1. 用 1/10℃ 温度计测量苯的沸点，5 次测量结果为：80.13, 80.18, 80.16, 80.20, 80.14℃。求算术平均误差、相对平均误差及苯的沸点。

$$\text{解：根据实验数据求算术平均值：}\bar{X} = \frac{80.14 + 80.18 + 80.16 + 80.20 + 80.14}{5} = 80.16$$

$$\text{算术平均误差：}\Delta\bar{X} = \frac{0.02 + 0.02 + 0.00 + 0.04 + 0.02}{5} = 0.02$$

$$\text{相对平均误差：}\frac{\Delta\bar{X}}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.02}{80.16} \times 100\% = 0.025\% = 0.03\%$$

苯的沸点：80.16℃ ± 0.02℃

三、误差传递及其应用

许多实验中都包含一系列的测量步骤，可直接测量出几个实验数据，然后按照一定的公式算出最后的结果。显然，各测量步骤所引入的测量误差必将传递到最后结果中，而影响其准确度。实验结果的绝对误差和相对误差可根据表绪 - 1 由直接测量的误差进行求算。

表绪-1 函数的绝对误差和相对误差

函数式	绝对误差	相对误差
$u = x \pm y$	$\pm (\Delta x + \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x \pm y} \right)$
$u = x \cdot y$	$\pm (y \Delta x + x \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$
$u = x \cdot y \cdot z$	$\pm (yz \Delta x + xz \Delta y + xy \Delta z)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} + \frac{ \Delta z }{z} \right)$
$u = x^n$	$\pm (nx^{n-1}\Delta x)$	$\pm \left(n \frac{ \Delta x }{x} \right)$
$u = \frac{x}{y}$	$\pm \left(\frac{y \Delta x + x \Delta y }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$
$u = \ln x$	$\pm \left(\frac{\Delta x}{x} \right)$	$\pm \left(\frac{\Delta x}{x \ln x} \right)$

例2. 用冰点降低法测定分子量, 可用下式求算。

$$M = \frac{1000k_f g}{g_0(t_0 - t)} = \frac{1000k_f g}{g_0 \cdot \theta}$$

式中: k_f 为冰点下降常数; g 为溶质质量; g_0 为溶剂质量; θ 为冰点下降度数; t_0 为溶剂冰点; t 为溶液冰点。由实验测出: $g = (0.3000 \pm 0.0002) \text{ g}$, $g_0 = (20.00 \pm 0.02) \text{ g}$, $\theta = (0.300 \pm 0.008)^\circ\text{C}$ 。求分子量的相对误差。

解: 由表绪-1 中公式, 可求分子量的相对误差为:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta g}{g} + \frac{\Delta g_0}{g_0} + \frac{\Delta \theta}{\theta} = \frac{0.0002}{0.3000} + \frac{0.02}{20.00} + \frac{0.008}{0.300} \\ &= 7 \times 10^{-4} + 1 \times 10^{-3} + 2.6 \times 10^{-2} \\ &= 0.028 \\ &= 2.8\% \end{aligned}$$

误差的主要来源是 $\frac{\Delta \theta}{\theta}$, 所以要降低误差, 必须提高温度测量的准确程度 ($\Delta \theta$ 变小), 或者增大溶液浓度 (θ 变大)。但溶液浓度太大则公式不能运用 (公式只限于稀溶液)。因此在实验中只能提高温度的测量准确度, 而溶剂称量准确性的提高不能增加测定分子量的准确性。

四、测量结果的正确记录和有效数字

测量的误差问题紧密地与正确记录测量结果联系在一起。由于测得的物理量或多或少都有误差, 那么, 一个物理量的数值和数学上的数值就有着不同的意义。例如:

数学上 $1.35 = 1.35000$

物理上 $(1.35 \pm 0.01) \text{ m} \neq (1.3500 \pm 0.0001) \text{ m}$, 因为物理量的数值不仅能反映出量的大小, 数据的可靠程度, 而且还反映了仪器的精密程度和实验方法。如 $(1.35 \pm 0.01) \text{ m}$ 用普通米尺测量, 而 $(1.3500 \pm 0.0001) \text{ m}$ 则只能采用更精密的仪器才行。因此物理量的每一位都是有实际意义的。有效数字的位数是由测量时仪表指示的可靠数字和人为估计的一位数字构成, 有效数字的位数与仪器的精密度有关。

现列出与有效数字有关的一些规则和概念。

(1) 误差(绝对误差和相对误差),一般只有一位有效数字,至多不超过二位。

(2) 任何一个物理量数据,其有效数字的最后一位,在位数上应与误差的最后一位划齐,如:

1.35 ± 0.01 正确

1.351 ± 0.01 夸大了结果的精确度

1.3 ± 0.01 缩小了结果的精确度

(3) 有效数字的位数越多,数值的精确程度也越大,即相对误差越小,如:

$(1.35 \pm 0.01)\text{m}$, 三位有效数字,相对误差 0.7%;

$(1.3500 \pm 0.0001)\text{m}$, 五位有效数字,相对误差 0.007%。

(4) 有效数字的位数与十进制制的变换无关,与小数的位数无关。如 $(1.35 \pm 0.01)\text{m}$, 与 $(135 \pm 1)\text{cm}$, 反映了同一实际情况,都有 0.7% 的误差。但在另一种情况下,例如 148000 这个数值就无法判断后面三个 0 究竟是用来表示有效数字的,还是用以标志小数点位置的。为了避免这种歧义,我们常常采用指数表示法。例如 137000 表示三位有效数字,则可写成 1.37×10^5 ; 若表示四位有效数字,则写成 1.370×10^5 。所以指数表示法不但避免了与有效数字的定义发生矛盾,也简化了数值的写法,便于计算。

(5) 若第一位的数值等于或大于 8,则有效数字的总位数可以多算一位,例如 9.15 虽然实际上只有三位有效数字,但在运算时,可以看做四位。

(6) 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的位数可增加一位。

(7) 任何一次直接量度值都要记到仪器刻度的最小估计读数,即记到第一位可疑数字。如测量长度时,最小刻度数为 1mm,它的最后一位估计读数要记到 0.1mm。

(8) 加减运算时,各数值小数点后所取的小数位数与其中小数位数最小者一致。乘除运算时,其积或商的有效数字,应以各数值中有效数字最少的为标准。用对数作运算时,对数尾部的位数应与真数的有效数字相等。

五、实验数据的表示和处理方法

通过物理化学实验得到的数据,采用一定的处理方法可以发现实验现象的内在规律和特点。这些规律必须先经过对原始数据进行去粗取精、去伪存真的初步处理,再以适当的方式来表达。物理化学实验数据的表达方式有列表法、作图法和方程式法。

1. 列表法

将实验测定得到的一系列数据,列成表格,将自变量和因变量的对应数值按一定方式列出。数据表由表序、表题、表头和表身组成。

(1) 每一个表都应有序号,表题要根据实验内容简要标明,表头要列出变量的物理量的名称和单位,将数据按顺序列于表身。

(2) 表中的数据应转化为最简单的形式,共同的乘方因子应在表头的单位下注明。变量的有效数字要与测量的精密度相符合。

(3) 实验条件和环境条件应在表中或表外注明,如室温、大气压、测定日期、时

间等。

列表法简单易行，便于参考比较，实验的原始记录一般采用列表法记录。

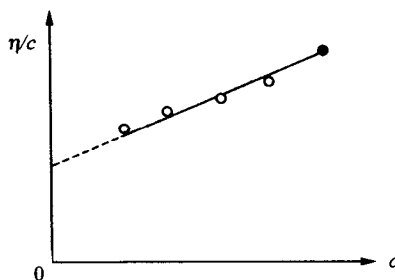
2. 作图法

作图法是用几何图形来表示实验数据的方法，一般用包含两个变量的平面图形来表示物理化学实验结果。作图法有很多优点，如能清晰显示数据的变化规律；能直观看出数据之间所显示的特点，如直线、曲线和极大、极小值和转折点等；能利用直线求斜率，由曲线求切线；还能用内插、外推等方法对数据作进一步处理。

(1) 求内插值 根据实验数据绘制的曲线，在曲线范围内找出任一与自变量相对应的因变量数值，可避免过多的实验，这种方法称为内插法。

(2) 求外推值 在某种情况下，可把根据实验结果所画出的直线关系外推到测量范围之外，求某一函数的极限值，这种方法称为外推法。如图绪-1。

(3) 作切线求函数的微商 从曲线的斜率求函数的微商，再根据斜率与物理量的函数关系而求得某个物理量的数值，是物理化学实验数据处理中常用的方法。如反应物浓度对时间作图，在不同时间下求曲线切线的斜率即为该时间的反应速度。



图绪-1 外推法求高分子溶液特性黏度

在曲线上作切线通常有两种方法：

① 镜像法 作曲线上某一指定点的切线，可取一块平面镜，垂直放在图纸上，使镜边缘与线相交于该指定点。以此点为轴旋转平面镜，直至图上曲线与镜中曲线的映像连成光滑的曲线时，沿镜面做直线即为该点的法线，再作这法线的垂直线，即为该点的切线。

② 在选择的曲线上作二平行线 AB 及 CD ，作二线段中点的连线交曲线于 O 点，作与 AB 及 CD 平行线 EOF 即为 O 点的切线。

(4) 求方程式或经验方程式 如对于液体饱和蒸气压与温度关系可用克拉贝龙-可劳修斯方程式表示：

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

当温度变化不大时， ΔH_v 可视为常数，得到不定积分式：

$$\ln p = -\frac{\Delta H_v}{RT} + C$$

用 $\ln p$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图可得一直线，由直线的斜率可求得 ΔH_v 。

作图时应遵循下述一般步骤和规则。

(1) 坐标纸和比例尺的选择 直角坐标纸最常用，有时也用单对数坐标纸或对数坐标纸，在表达三组分物系相图时，常用三角坐标纸。

在直角坐标图上，习惯用横坐标表示自变量，用纵坐标表示因变量，横、纵坐标读数不一定从零开始，应从略低于最小值的整数开始，达到充分利用坐标纸，提高读数精度的目的。

确定的坐标分度应能从图上迅速读出任一点的坐标值，并宜选 1、2、4、5 的倍数，