



中国科学院教材建设专家委员会规划教材
全国高等院校医学实验教学规划教材

物理化学实验

主 编 罗三来 吴文娟



科学出版社

中国科学院教材建设专家委员会规划教材
全国高等院校医学实验教学规划教材

物理化学实验

总 编 审	谭载友		
主 编	罗三来	吴文娟	
副 主 编	潘育方	沈雪松	
编 委	(按姓氏笔画排序)		
	王 丹	王秀芳	王菊平
	韦 卉	朱再盛	李剑华
	杨慧文	吴文娟	张 荣
	罗三来	郭鹏峰	梁 莹
	雷 彤	谭艳芝	谭载友
	潘育方		
编 审	沈雪松	桂林医学院	
	马丽英	滨州医学院	
	宁军霞	长治医学院	
	黄燕君	广西医科大学	
	程 艳	牡丹江医学院	

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

《物理化学实验》是由广东药科大学物理化学实验室编写,旨在为学生提供一套能广泛涵盖物理化学各分支领域的实验教材。本教材参考了国内外众多物理化学理论及实验教材,根据本实验室的教学课时、实验质量要求和费用等实际情况,并结合 30 多年来在本实验室工作的老师们的持续改进,精心挑选出 19 个可靠、有意义并达至相当精确度要求的实验项目,基本覆盖了物理化学理论教学的范围。并在其中配套了 3 个综合性实验,对学生实验素养的训练实为有益探索。

本教材适合于药学、医学及相关专业本科生使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 / 罗三来, 吴文娟主编, —北京: 科学出版社, 2016.7

中国科学院教材建设专家委员会规划教材·全国高等院校医学实验教学规划教材

ISBN 978-7-03-048887-9

I. ①物… II. ①罗… ②吴… III. ①物理化学—化学实验—医学院校—教材 IV. ①O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 136594 号

责任编辑: 胡治国 周 园 / 责任校对: 桂伟利

责任印制: 赵 博 / 封面设计: 陈 敬

版权所有, 违者必究。未经本社许可, 数字图书馆不得使用

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>

天津市新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 7 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2016 年 7 月第一次印刷 印张: 9

字数: 174 000

定价: 29.80 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

《物理化学实验》是广东药科大学物理化学实验室为药学及相关专业本科生进行物理化学实验所编写的指导教材。提供一套供药学及相关专业使用的能广泛涵盖物理化学各分支领域的实验，必然受到时间和仪器的限制。本教材参考了国内外众多物理化学理论及实验教材，根据本实验室的教学课时、实验质量要求和费用等实际情况，并结合 30 多年来本实验室工作的老师们的持续改进，由精心挑选出的 19 个可靠、有意义并达至相当精确度要求的实验项目组成。本教材是广东药科大学物理化学实验室集体工作的成果总结。

为了学生能有效利用时间，每个实验的装置和步骤都描述得比较详细。每个实验按照实验目的、原理、仪器和试剂、实验步骤、数据记录、数据处理和问题思考顺序编写。学生应该重点思考实验的原理，以及为什么要按照描述的方法做这个实验。学生要在实验教师的指导下独立地进行实验和完成实验报告。条件具备，可引导学生提出更多的方法来改进实验装置，实现学生实验训练的更高要求。

本教材在出版前由现任教师校编。前言和绪论由谭载友、罗三来编写；实验一、二由王菊平、谭艳芝编写；实验三由谭艳芝、王菊平编写；实验四、十一由朱再盛、吴文娟编写；实验五、十二由雷彤、张荣编写；实验六由吴文娟、朱再盛编写；实验七由罗三来、王丹编写；实验八、十三由王丹、罗三来编写；实验九由潘育方、王秀芳编写；实验十由张荣、雷彤编写；实验十四由王秀芳、潘育方编写。实验十五、十六由谭载友编写；实验十七由郭鹏峰编写；实验十八由韦卉编写；实验十九由梁营编写。杨慧文负责仪器装置图形的录用及部分物理化学常用数据表的整理。实验验证，实验准备由李剑华、杨慧文完成。罗三来进行文字的编辑和排版等工作地总校审。最后由谭载友进行总编审工作。

梁月迎，俞红，庄礼天，李焕文，谭石松，符惟光，方黎明，洪祥乐，胡珊妮，余聪，秦晋国，高丽亚，李明，冯剑修，郭波，林华兴，何慰蔚，郑敦胜等老师为本实验室实验课工作做过贡献，深致敬意。

编印过程可能出现不足之处，欢迎使用本教材的师生提出宝贵意见，以便再版时修改。

罗三来 吴文娟

2016 年 3 月

目 录

绪论	1
实验一 温度的控制	19
实验二 黏度的测定	27
实验三 过氧化氢均相催化分解速率	30
实验四 纯液体饱和蒸气压的测定	34
实验五 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	40
实验六 化学平衡常数及分配系数的测定	45
实验七 环己烷-乙醇体系的气液平衡相图的测定	49
实验八 溶液表面张力的测定——最大泡压法	55
实验九 溶液吸附法测定固体物质的比表面	61
实验十 蔗糖水解反应速率常数的测定	65
实验十一 黏度法测定高聚物的相对分子质量	68
实验十二 电泳	74
实验十三 表面活性剂临界胶束浓度的测定	78
实验十四 三组分液-液体系相图	80
实验十五 SU2162 药物化学动力学参数测定	84
实验十六 固体(复方丹参片)表面张力的测定	86
实验十七 分光光度法测定液相反应的平衡常数	89
实验十八 TiO_2 光催化降解甲基橙性能研究	93
实验十九 镍在硫酸溶液中的钝化极化曲线	97
参考文献	102
附录一 福廷式气压计	103
附录二 DDSJ-308A 型电导率仪	106
附录三 DDS-307 使用说明	114
附录四 阿贝折射仪构造原理及使用方法	117
附录五 2WJ 阿贝折射仪	122
附录六 旋光仪的构造原理及使用方法	127
附录七 S22PC 型分光光度计的构造原理及使用方法	130
附录八 部分物理化学常用数据表	134



绪 论

一、物理化学实验的目的和要求

(一) 实验目的

物理化学是药学教育中一门专业基础课程,实验是该课程不可分割的重要组成部分。物理化学在药学中的应用建立了物理药剂学的基础,成为药剂学的重要内容。

物理化学实验不仅应验证已建立的原理,巩固和加深对物理化学基本理论的理解,提高学生灵活运用物理化学知识的能力,更重要的是使学生通过学习各类物理化学参数测量的方法和技能所获得的经验来培养研究能力,从而学会选择实验条件,使用科学仪器,运用所学原理设计新实验。实验过程,能培养学生观察实验现象,正确记录数据、处理数据、分析实验结果的能力;能培养学生严谨的科学态度和实事求是的工作作风。

(二) 实验要求

(1) 实验前必须充分预习,了解实验目的,重点是透彻掌握实验原理,了解实验步骤,明确需要进行哪些测量,记录哪些数据,了解所用仪器的操作规程。如有疑问,应在实验前请教老师。

(2) 写预习报告,包括实验操作要点、实验流程、注意事项、记录数据的表格,预习报告在实验前交老师审阅。

(3) 实验前要认真阅读实验室安全规则。每个人员必须了解实验工作可能碰到的各种各样的危险,不可疏忽大意,特别是用电安全。必须了解急救设备放置处和使用方法,紧急电话和紧急出口。必须认真验收实验用品和仪器,使用前小心检查所有用电仪器的接口是否正常。

(4) 物理化学实验工作需要许多复杂而贵重仪器装置连接,许多还是专门为特定实验制造,实验过程中,未经老师同意,不得擅自乱试或乱拆卸仪器,严格按操作规程进行操作,不得随意改动。

(5) 养成良好的记录习惯。认真观察现象,记录数据,分析和思考问题。

(6) 遇有仪器损坏,立即报告,检查原因并登记损坏情况。废物应按照规定程序处置,避免危及安全和污染环境。

(7) 节约药品、水电。保持仪器和桌面整洁,保持实验室安静。离开时,要确保水电门窗关好。

(8) 不要单独一人在实验室工作。如果必须单独工作,要确认附近实验室有

人工作或有保安人员,并一定时间确认一次。

(三) 实验记录

设立实验记录簿(最好有页码),直接记录实验测量和实验环境的所有数据。记录实验的过程及相关信息。最好使用钢笔或圆珠笔记录数据,不要用铅笔。记录本开头的目录应记下实验开始的时间及开始记录的页数。每一数据页必须有明确的标题,包括姓名(同组者的姓名)、实验题目、日期、页码。如果需要更改,在不正确数字或文字处划一单线,然后在上边或旁边直接写上正确的数字或文字。不可涂写,要清楚留下更改的痕迹。仪器记录如谱图,打印或复印后,标明日期和确认信息,贴入记录簿相应位置。一切更改必留标注。所有记录要求清楚,有序,适当标注和完整。

(四) 数据舍弃

多次测量中,偶尔会发生某一数据与其他数据的差异比其余数据之间的差异大得多。此数据是否在进行平均前舍弃呢?需要科学评价来确定。首先要检查误差有否明确的证据(如用错移液管、加错试剂、读错数据等)。如果没有发现误差证据,则用下面两种统计方法判断。①大量测量样品时,舍弃数据的传统规则是舍弃值与其他数据的平均值之差比其他值的平均偏差大 4 倍的数据;②若 3~10 次测量样品时,一个测量值偏离平均值似乎过大,则计算 Q , Q 是怀疑值和与它最一致值之差与这组测量值的最大值减最小值的比值。把 Q 值与表 0-1 中对应 Q_c 比较。如果 Q 等于或大于 Q_c ,则怀疑值应舍弃。如果 Q 比 Q_c 小,则怀疑值保留。

表 0-1 Q 对小量样本估算的系数

测量数	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Q_c (90%)	—	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41

例如,在标准波长下分光光度计基线的 5 次测量读数是 0.32, 0.38, 0.21, 0.35 和 0.34 吸光单位, 0.21 可否舍弃?

$$Q = (0.32 - 0.21) / (0.38 - 0.21) = 0.65$$

从表 0-1 可知测量数 $n=5$ 的临界值 Q_c 是 0.64。 Q 值大于 Q_c , 因此有 90%把握将 0.21 舍弃。

(五) 实验报告

实验报告是表达实验结果的总结,也是实验工作评价的主要依据。报告内容和长度取决于实验事实和指导老师的要求。一般应包括:实验目的、基本原理、实验步骤、实验数据和结果处理并作图、结果讨论、思考题,共 7 个部分。预习报告应该包含前三项。实验步骤要针对实际情况,用最简练的语言表达出来,实验数据和结果处理一般用表格形式表示。有时也可以将实验数据和结果合并用一表格形式表示,但要写出计算公式,注明公式所需的已知常数和各数值所用的单

位及公式来源。结果讨论是实验报告的重要组成部分,主要包括特殊现象的解释、误差分析、心得体会、提出实验的改进建议。

二、物理化学实验的误差和数据处理

(一) 误差的来源

实验误差,可分为以下两大类。

1. 系统误差 主要由实验方法本身的限制、使用的仪器不够精确、实验者个人习惯所引入的主观误差三方面造成。

2. 偶然误差 主要由以下两方面造成。

(1) 估计读数不够准确:实验者在测量中对最后一位读数的估计不可避免地会产生误差。此情况超出实验者的控制能力。

(2) 意外因素:在测量过程中,温度与压力的起伏、空气的流动、电源电压的变动等意外因素所引起的误差,非人力所能控制。偶然误差随测定的重复次数的增多而减小。它是不可避免的。

(二) 误差的几种表示法

1. 误差和相对误差 测量值 a 和真值 $a_{\text{真}}$ 之间的偏差 Δa 称为误差。

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

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

评定测定结果的精密程度以相对误差更为合理。

误差理论认为,消除了系统误差和意外因素,考虑偶然误差分布的对称性,进行无限次测量所得值的算术平均值为真值。即

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

又在大多数情况下只作有限次测量(n 次),故只把有限次测量的算术平均值 $\bar{a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i$ 作为可靠值。

把各次测定值 a_i 与 $\bar{a}$ 的差 Δa_i 作为各次测量的误差: $\Delta a_i = a_i - \bar{a}$ (0-4)

因各次测量误差的数值可正可负,对整个测量来说不能由它来表达其特点,故引入平均误差(Δa)

$$\overline{\Delta a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}| \quad (0-5)$$

$$\text{平均相对误差} = \frac{\overline{\Delta a}}{\bar{a}} \quad (0-6)$$

2. 准确度和精密度

(1) 准确度是指测量结果的正确性, 即偏离真值的程度, 因此准确度可表示为

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - a_{\text{真}}| \quad (0-7)$$

由于大多数物化实验中, 真值是要测定的结果, 一般可近似用文献值或由可靠方法测出的标准值 $a_{\text{标}}$ 代替 $a_{\text{真}}$, 所以测量的准确度可近似地表示为

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

(2) 精密度是指测量结果的重复性与所得数据的有效数字的位数, 即各次测定值 a_i 与可靠值 $\bar{a}$ 的偏差程度。精密度常用三种方式来表示。

1) 平均误差 $\bar{a}$

$$\Delta \bar{a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}| \quad (0-9)$$

2) 标准误差 σ

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a})^2}{n-1}} \quad (0-10)$$

3) 或然误差 p

$$p = 0.6745 \sigma \quad (0-11)$$

三者关系为

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

物化实验中, 常用 $\Delta \bar{a}$ 或 σ 表示测量精密度。平均误差的优点是计算方便, 缺点是可能掩盖一些质量不高的测量; 标准误差是平方和的开方, 能更明显地反映误差, 所以精密计算实验误差时常用 σ 。

3. 误差的传递 间接测量中, 每一步的测量误差对最终测量结果都会产生影响, 这称为误差的传递。

(1) 平均误差和相对平均误差的传递: 设某变量 y 是从 $u_1, u_2, \dots, u_n$ 各直接测量值求得的。即 y 为 $u_1, u_2, \dots, u_n$ 的函数:

$$y = f(u_1, u_2, \dots, u_n) \quad (0-12)$$

若已知测定的 $u_1, u_2, \dots, u_n$ 的平均误差为 $\Delta u_1, \Delta u_2, \dots, \Delta u_n$, 如何求得 y 的平均误差 Δy ? 将式(0-12)全微分得

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial u_1} \right)_{u_2 \dots u_n} du_1 + \left(\frac{\partial y}{\partial u_2} \right)_{u_1 u_3 \dots u_n} du_2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial u_n} \right)_{u_1 \dots u_{n-1}} du_n \quad (0-13)$$

设各自变量的平均误差 $\Delta u_1, \Delta u_2, \dots, \Delta u_n$ 等足够小时, 可代替它们的微分 $du_1, du_2, \dots, du_n$, 并考虑到在最不利的情况下, 直接测量的正负误差不能对消而引起误差积累, 故取其绝对值, 则式(0-13)可改写为

$$\Delta y = \left| \frac{\partial y}{\partial u_1} \right| |\Delta u_1| + \left| \frac{\partial y}{\partial u_2} \right| |\Delta u_2| + \dots + \left| \frac{\partial y}{\partial u_n} \right| |\Delta u_n| \quad (0-14)$$

这就是间接测量中计算最终结果的平均误差的普遍公式。

如将式(0-12)两边取对数,再求微分,然后将 $du_1, du_2, \dots, du_n$ 分别换作 $\Delta u_1, \Delta u_2, \dots, \Delta u_n$, 且 dy 换成 Δy , 则得

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{1}{f(u_1, u_2 \dots u_n)} \left[\left| \frac{\partial y}{\partial u_1} \right| |\Delta u_1| + \left| \frac{\partial y}{\partial u_2} \right| |\Delta u_2| + \dots + \left| \frac{\partial y}{\partial u_n} \right| |\Delta u_n| \right] \quad (0-15)$$

这就是间接测量中计算最终结果的相对平均误差的普遍公式。

例题 1: 以苯为溶剂, 用凝固点降低法测定苯的摩尔质量, 按式(0-16)计算:

$$M = K_f \cdot \frac{m}{\Delta T} = K_f \cdot \frac{W}{W_0(T_0 - T)} \quad (0-16)$$

式中, K_f 是凝固点降低常数, 其值为 $5.12^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$ 。直接测量 W 、 W_0 、 T 、 T_0 的值。其中溶质质量是用分析天平称得, $W=(0.2352 \pm 0.0002)\text{g}$, 溶剂质量 W_0 为 $(25.0 \pm 0.1) \times 0.879\text{g}$, 用 25ml 移液管移取苯溶液, 其密度为 0.879g/cm^3 。若用贝克曼温度计测量凝固点, 其精密度为 0.002°C , 3 次测得纯苯的凝固点 T_0 读数为: 3.569, 3.570, 3.571。溶液的凝固点 T 读数为: 3.130, 3.128, 3.121。试计算实验测定的苯摩尔质量 M 及其相对误差, 并说明实验是否存在系统误差。

首先对测得的纯苯凝固点 T_0 数值求平均

$$\bar{T}_0 = \frac{3.569 + 3.570 + 3.571}{3} = 3.570(^\circ\text{C})$$

$$\text{其平均绝对误差为 } \Delta T_0 = \pm \frac{0.001 + 0.001 + 0.001}{3} = \pm 0.001(^\circ\text{C})$$

$$\text{同理求得 } \bar{T} = 3.126^\circ\text{C}, \Delta \bar{T} = \pm 0.004^\circ\text{C}$$

对于 ΔW_0 和 ΔW 的确定, 可由仪器的精密度计算:

$$\Delta W_0 = \pm 0.1 \times 0.879 = \pm 0.09(\text{g})$$

$$\Delta W = \pm 0.0002(\text{g})$$

将计算公式取对数, 再微分, 然后将 dW, dW_0, dT, dT_0 换成 $\Delta W, \Delta W_0, \Delta T_0$ 和 ΔT , 可得摩尔质量 M 的相对误差:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta W}{W} + \frac{\Delta W_0}{W_0} + \frac{\Delta \bar{T}_0 + \Delta \bar{T}}{(\bar{T}_0 - \bar{T})} \\ &= \pm \left(\frac{0.0002}{0.2352} + \frac{0.09}{25.0 \times 0.879} + \frac{0.001 + 0.004}{3.570 - 3.126} \right) \\ &= \pm 1.6\% \end{aligned} \quad (0-17)$$

$$\therefore \tilde{M} = \frac{1000 \times 0.2352 \times 5.12}{25.0 \times 0.879 \times (3.570 - 3.126)} = 123(\text{g/mol})$$

$$\Delta M = \pm 123 \times 1.6\% = \pm 2(\text{g/mol})$$

最终结果为: $M=(123 \pm 2)\text{g/mol}$, 与文献值 128.11g/mol 比较, 可认为该实验存在系统误差。

(2) 标准误差的传递: 设函数 $y=f(u_1, u_2, \dots, u_n)$, $u_1, u_2, \dots, u_n$ 的标准误差分别为 $\sigma_{u_1}, \sigma_{u_2}, \dots, \sigma_{u_n}$, 则 y 的标准误差为

$$\sigma = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial u_1} \right)^2 \sigma_{u_1}^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial u_2} \right)^2 \sigma_{u_2}^2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial u_n} \right)^2 \sigma_{u_n}^2 \right]^{1/2} \quad (0-18)$$

此式是计算最终结果的标准误差普遍公式。

例题 2: 测量某一电热器功率时, 得到电流 $I=(8.40 \pm 0.04)\text{A}$, 电压 $U=(9.5 \pm 0.1)\text{V}$, 求该电热器功率 P 及其标准误差。

电功率 $P=IU=8.40 \times 9.5=79.8(\text{W})$

其标准误差:

$$\begin{aligned} \sigma_P &= P \left(\frac{\sigma_I^2}{I^2} + \frac{\sigma_U^2}{U^2} \right)^{1/2} \\ &= 79.8 \times \left(\frac{0.04^2}{8.40^2} + \frac{0.1^2}{9.5^2} \right)^{1/2} \\ &= \pm 0.8(\text{W}) \end{aligned}$$

最终结果为: $P=(79.8 \pm 0.8)\text{W}$

(三) 有效数字

有效数字包括可靠数字和不确定的数字。例如, 温度计的最小刻度是 1°C , 可读至 25.1°C , 小数点左边为可靠数字, 小数点右边为不确定数字, 有效数字为三位。

现将与有效数字有关的一些规则综述如下。

(1) 误差(绝对误差和相对误差)一般只有一位有效数字, 至多不超过两位。

(2) 任何一物理量的数据, 其有效数字的最后一位, 在位数上应与误差的最后一位统一。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单位的变换无关, 与小数点的位数无关, 如 $(1.35 \pm 0.01)\text{m}$ 与 $(135 \pm 1)\text{cm}$ 完全一样, 都有 0.7% 的误差。但在另一种情况下, 如 $158\,000$ 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, 还是用来标

志小数点位置的。为避免此种困难，常采用指数表示法。例如，158 000 若表示三位有效数字，则写成 1.58×10^5 ；若表示四位有效数字，则写成 1.580×10^5 。

(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，如 9.15 在运算时可看作四位有效数字。

(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可增加一位。

(7) 任何一次直接测量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。例如，滴定管的最小刻度为 0.1ml，则它的最后一位估读数要记到 0.01ml。

(8) 加减运算时，将各位数值列齐，对舍去的数，可先按四舍五入进位，后进行加减运算。例如，

$$\begin{array}{r}
 0.254 \\
 21.2 \\
 + 1.23 \\
 \hline
 22.7
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{r}
 21.21 \\
 - 0.2234 \\
 \hline
 20.99
 \end{array}$$

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位数最少的值为标准。例如， $2.3 \times 0.524 = 1.2$ ； $5.32 \div 2.801 = 1.90$ 。

用对数作运算时，对数尾部的位数与真数的有效数字相等。

(四) 实验数据的表达

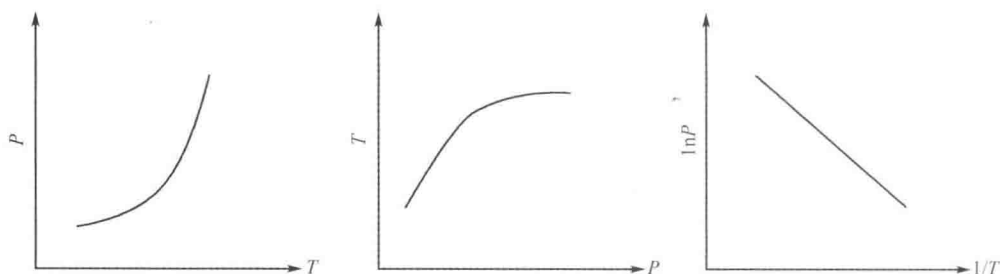
实验数据的表示法主要有三种方式：列表法、作图法和方程式法。实验数据处理中大多数运用作图法，因此重点讨论作图法。

1. 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 和应变量 y 间的相应数值。每一表格都应有简明完备的名称，表中每一行(列)上都应详细写上该行(列)所表示的名称、数量单位和因次。在排列时，数字最好依次递增或递减，在每一行(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。

2. 作图法 用作图法表示实验数据能直观地反映数据的变化规律，如极大、极小、转折点、周期性变化速率等重要性质。从图上易于找出所需数据，同时可以求得函数关系式。

作图的一般步骤及规则如下。

(1) 坐标纸和纵、横坐标的选取：直角坐标纸最常用，有时也选用半对数坐标纸或对数-对数坐标纸。作三组分体系相图时，常用三角形坐标纸。用直角坐标纸作图时，习惯上自变量为横轴，应变量为纵轴。互换也不成问题，此时图形变了，但两变量关系不变。如图 0-1 所示。

图 0-1 纯液体水的 P - T 图

(2) 坐标范围的选取: 横轴与纵轴的读数不一定从 0 开始, 视具体情况而定。只要选取的坐标范围包括了全部测量数据(若要在图上求截距, 则横轴必须从 0 开始)。

(3) 比例尺的选择: 坐标轴上比例尺的选择极为重要。所谓比例尺是指图纸上每一小格所代表的量(以 r 表示)。由于比例尺的改变, 曲线形状也将跟着改变, 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。

比例尺选择的规则如下。

1) 能表示出全部有效数字, 使从作图法求出的物理量的精密性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, 一般每一小格代表的数值宜选 1、2、5 等及其倍数, 切忌选 3、7、9 及其倍数。

3) 在上述条件下, 应考虑充分利用图纸的全部面积使全图布局匀称合理。

4) 若作的图形是直线, 则比例尺的选择应使其斜率接近于 1。

(4) 画坐标轴: 选定比例尺后, 画上坐标轴, 在轴旁注明所代表变数的名称及单位。在纵轴之左面及横轴下面每隔一定距离写下该变数应有之值, 以便作图及读数。但不应将实验值写于坐标轴或代表点旁, 横轴读数自左至右, 纵轴自下而上。

(5) 作代表点: 将相当于测得数量的各点描于图上。一般最常用“+”号描点。交叉处即为数值的准确值。在一张图纸上如有不同组别的测量值时, 各组测量值之代表点应用 $\odot$ 、 $\square$ 、 $\bullet$ 等不同符号表示, 以示区别, 并须在图上注明。

(6) 线的描绘: 作出各代表点后, 据点的分布, 用尺子划出直线或曲线。若理论上已阐明自、应变变量间是直线关系或代表点的走向是明显的直线关系, 则画成直线, 否则一律画成曲线。画直线时, 先描出该直线的重心点(两个变量各自的平均值在图形上所对应的位置), 然后用透明直尺, 通过重心点, 调节所作直线的位置, 使直线两侧分布的点的数目基本相等, 并且直线两侧各点与直线间距离之和接近于相等。画曲线时, 用曲线板或曲线尺作出尽可能接近于诸实验点的曲线。曲线应光滑均匀, 细而清晰, 曲线不必通过所有各点, 但各点在曲线两旁之分布, 同样要求在数量上应近似相等, 代表点和曲线间距离应尽可能小, 并且曲线两侧各点距离之和接近于相等。在作图时也存在作图误差, 所以作图技术的好坏将影

响实验结果的准确性。

(7) 写图名：在图的下方写上清楚完备的图名。注明坐标轴的比例尺。图上除图名、比例尺、曲线(或直线)、坐标轴外，一般不再写其他字及作其他辅助线。图形作好后，若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。若要在曲线上作切线，通常应用下述两个方法。

1) 若在曲线的指定点 Q 上作切线，可应用镜像法，先作该点法线，再作切线。方法是取一平面而薄的镜子，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成一光滑的曲线时，沿 AB 边画出直线就是法线，通过 Q 作 AB 的垂线即为切线，如图 0-2 所示。

2) 在所选择的曲线上，作两条平行线 AB 及 CD ，作两线段中点的连线，延长交曲线于 Q ，通过 Q 作 AB 或 CD 的平行线即为 Q 点的切线，如图 0-3 所示。

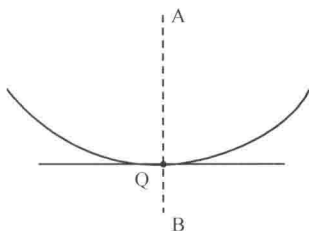


图 0-2 镜像法作切线

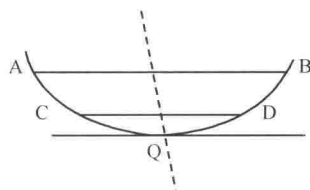


图 0-3 中线法作切线

例题 3: H_2O_2 分解实验数据如表 0-2 所示。

表 0-2 实测数据

$\ln(V_\infty - V_{\text{O}_2})$	4.56	4.52	4.48	4.37	4.29	4.21
$t(\text{min})$	1.0	2.1	3.2	6.0	7.9	9.8

已知直线方程为 $\ln(V_\infty - V_{\text{O}_2}) = -kt + \ln V_\infty$ ，请作图。

解：横轴 t ，绝对误差为 0.1；纵轴 $\ln(V_\infty - V_{\text{O}_2})$ ，绝对误差为 0.01。选择比例尺 r 时，应能表示全部有效数字，即图形上读出精密度不能损害测量数据的精密度。若假设所作图的纵、横坐标的长度各取约 100 格。

$$\text{则横轴比例尺 } r_{\text{横}} = \frac{9.8 - 1.0}{100} = 0.088 \begin{cases} r = 0.05 \\ \text{或 } r = 0.1 \end{cases}$$

$$\text{纵轴比例尺 } r_{\text{纵}} = \frac{4.56 - 4.21}{100} = 0.0035 \quad (r = 0.005)$$

$$\text{重心点求算：横轴 } t_{\text{平}} = \frac{1.0 + 2.1 + 3.2 + 6.0 + 7.9 + 9.8}{6} = 5.0$$

$$\text{纵轴 } \ln(V_{\infty} - V_{O_2})_{\text{平}} = \frac{4.56 + 4.52 + 4.48 + 4.37 + 4.29 + 4.21}{6} = 4.41$$

直线拟合

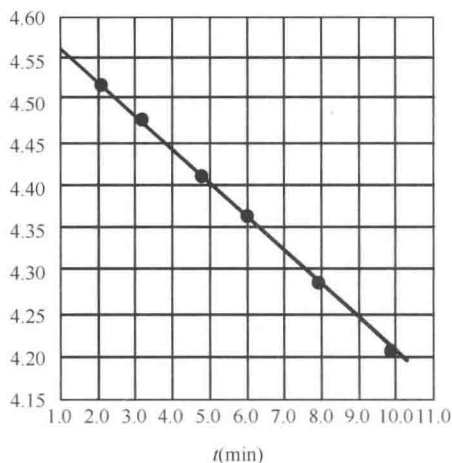


图 0-4 直线拟合结果

重心点(5.0, 4.41), 得到图 0-4。

3. 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。求解方程式有两类方法。

(1) 图解法: 在 x - y 的直角坐标图纸上, 用实验数据作图, 则可用方程:

$$y = mx + b \quad (0-19)$$

表示。 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 轴的夹角为 θ , 则斜率 $m = \tan\theta$; 方法二, 端值法是直线两端选两点(x_1, y_1), (x_2, y_2), 将它们代入式(0-19)即得

$$\begin{cases} y_1 = mx_1 + b \\ y_2 = mx_2 + b \end{cases}$$

解此方程组即得 m 和 b 。

在许多情况下, 直接用原变数作图并非直线, 而需加以改造, 另选变数, 使成直线。例如, 表示液体或固体的饱和蒸气压 p 与 T 的 Clausius-Clapeyron 方程的积分式为

$$\lg p = -\frac{\Delta \tilde{H}}{2.303R} \frac{1}{T} + B \quad (0-20)$$

作 $\ln p - \frac{1}{T}$ 图, 由直线斜率可求得 $-\frac{\Delta \tilde{H}}{2.303R}$, 这样就可求汽化热或升华热。

对指数方程 $y = be^{mx}$ 或 $y = bx^m$ 可取对数, 使成 $\ln y = mx + \ln b$ 或 $\ln y = \ln b + m \ln x$, 这样, 若以 $\ln y$ 对 x 作图, 或以 $\ln y$ 对 $\ln x$ 作图, 均可得直线而求出 m 和 b 。

若不知曲线的方程式, 则可参看有关文献, 根据曲线的类型, 确定公式的形式, 然后将曲线变换成直线方程或者表达成多项式。

(2) 计算法: 不用作图而直接由所测数据计算。将实验得到的几组数值(x_1, y_1), (x_2, y_2), (x_3, y_3), ..., (x_n, y_n)代入式(0-19), 得

$$\begin{cases} y_1 = mx_1 + b \\ y_2 = mx_2 + b \\ \vdots \\ y_n = mx_n + b \end{cases} \quad (0-21)$$

由于测定值各有偏差,若定义: $\delta_i = b + m_i - y_i$, $i=1, 2, 3, \dots$, δ_i 为第 i 组数据的残差。对残差的处理有不同的方法。

1) 平均法是最简单的方法,令经验公式中残差的代数和等于零,即 $\sum_{i=1}^m \delta_i = 0$, 计算时把方程组(0-21)分成数目相等的两组,按下式叠加起来,得到下面 2 个方程,解之,即得 m 和 b 。

例如,设 $y=mx+b$, x 、 y 见表 0-3。

表 0-3 数据表

x	1	3	8	10	13	15	17	20
y	3.0	4.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0

依次代入式(0-21),得下列 8 个方程式: $b+m=3.0$ ①, $b+3m=4.0$ ②, $b+8m=6.0$ ③, $b+10m=7.0$ ④, $b+13m=8.0$ ⑤, $b+15m=9.0$ ⑥, $b+17m=10.0$ ⑦, $b+20m=11.0$ ⑧, 将式①~④分为一组,相加得一方程式;式⑤~⑧分为另一组,相加得另一方程式,即

$$\begin{cases} 4b + 22m = 20.0 \\ 4b + 65m = 38.0 \end{cases}$$

解此联立方程式得, $b = 2.70$, $m = 0.420$, 代入原方程得

$$y = 2.7 + 0.420x$$

2) 最小二乘法是较为准确的处理方法。其根据是残差的平方和最小,即

$$\Delta = \sum_{i=1}^n \delta_i^2 = \text{最小}, \text{在最简单情况下, } \Delta = \sum_{i=1}^n (b + mx_i - y_i)^2 = \text{最小}, \text{由函数有极小}$$

值的必要条件可知, $\frac{\partial \Delta}{\partial b}$ 和 $\frac{\partial \Delta}{\partial m}$ 等于零,由此得方程式

$$\begin{cases} \frac{\partial \Delta}{\partial b} = 2 \sum_{i=1}^n (b + mx_i - y_i) = 0 \\ \frac{\partial \Delta}{\partial m} = 2 \sum_{i=1}^n (b + mx_i - y_i) x_i = 0 \end{cases} \quad (0-22)$$

亦即

$$nb + m \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i \quad (0-23)$$

$$b \sum_{i=1}^n x_i + m \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n x_i y_i \quad (0-24)$$

解之,可以得到 m 和 b 值。

$$m = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 (\sum x_i)^2} \quad (0-25)$$

$$b = \frac{\sum y_i}{n} - m \frac{\sum x_i}{n} \quad (0-26)$$

解出方程后, 最好能选择一、二个数据代入公式, 加以核对验证。若相距太远, 还可改变方程的形式或增加常数, 重新求更准确的方程式。计算法的结果比较准确, 但计算麻烦, 如采用计算机, 则十分简便。

三、物理化学实验数据的计算机处理

随着国际标准 ISO/IEC 17025: 2005《检测和校准实验室能力的通用要求》的实施, 对检测和校准实验室在测量结果的不确定度评定方面提出了更高的要求。如果通过设计一个简单的 Excel 电子表格来辅助计算, 或利用 Origin 进行数据统计分析就可使问题大为简化。Excel 和 Origin 编程均可在 Windows 环境下运行, 有关它们详细的使用方法请参考相关书籍。以下举几个应用实例。

(一) Excel 计算实验标准差

某一个被测量, 进行了 n 次测定, 获得一组数据, 使用 Excel 来计算实验标准差。步骤如下。

(1) 在 Excel 表格中先选工作表, 对齐方式设置为居中。在 B1~K1 单元格中输入测量次数 1~10, 在 L1 单元格中输入实验标准差的符号 $s(x)$, 在 A2 单元格中输入数据 x , 在 B2~K2 单元格中输入所测定的数据。

(2) 在 L2 单元格中输入计算实验标准差的公式: 单击 L2 单元格, 输入“=STDEV(B2:K2)”, 按回车键, 从 L2 单元格即可得测量数据的实验标准差。如表 0-4。

表 0-4 实验标准差计算表格

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$S(x)$
数据 x	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	112	142	155	16	13	128	16	201	212	15	031

(二) Origin 进行误差计算、绘图和曲线拟合

1. 误差计算 启动 Origin, 软件将打开一个空的数据表, 供输入数据。默认形式为两列, 分别为“A(X)”和“B(Y)”。将 n 次测量值输入到数据表的 A 列(或 B 列)。用鼠标单击“B(Y)”, 选中该列, 然后单击“Statistics”菜单, 在下拉菜单项中选择菜单命令“Descriptive Statistics”→“Statistics on Columns”, 即可对该列进行统计分析。给出平均值(Mean), 单次测量值的实验标准差(sd), 平均值的实验标准差(se)等结果。

2. 绘图 将 n 对实验值(分别为 X, Y), 输入 A 列和 B 列。选中 B 列, 在“Plot”