

◎ 高等学校教材

崔广华 崔文权 主编

物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN



中国计量出版社

CHINA METROLOGY PUBLISHING HOUSE

高等学校教材

物理化学实验

崔广华 崔文权 主编

中国计量出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验

物理化学实验/崔广华, 崔文权主编. —北京: 中国计量出版社, 2007. 11
高等学校教材

ISBN 978-7-5026-2727-0

I. 物… II. ①崔… ②崔… III. 物理化学—化学实验—高等学校—教材 IV. 064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 148658 号

内 容 提 要

全书共分三章: 第一章为绪论, 主要介绍了物理化学实验的目的和要求、误差和数据处理的方法。第二章为基础实验, 共编入 20 个实验, 涵盖了物理化学的热力学、电化学、动力学、胶体和表面化学四个分支学科。第三章包括 6 个综合设计性实验。

本书内容丰富、叙述简练, 注重基础知识与基本技能, 注重培养学生的动手能力和分析问题的能力, 可作为理工院校化工及其相关专业的本科生实验教材, 也可供其他院校相关专业参考使用。

中国计量出版社 出版

地 址 北京和平里西街甲 2 号 (邮编 100013)
电 话 (010) 64275360
网 址 <http://www.zgjl.com.cn>
发 行 新华书店北京发行所
印 刷 北京市媛明印刷厂印刷
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 10
字 数 234 千字
版 次 2008 年 1 月第 1 版 2008 年 1 月第 1 次印刷
印 数 1—3 000
定 价 17.00 元

如有印装质量问题, 请与本社联系调换
版权所有 侵权必究

编委会

主 编 崔广华 崔文权

编 委 李跃华 刘 栋 戴 磊

董桂英 刘春燕

前 言

教育部在“新世纪教改工程”中强调了新世纪人才的培养宗旨，即注重学生综合素质的提高，培养学生的创新意识和实验能力。化学是一门以实验为基础的自然科学，在国民经济和现代化建设中占有重要地位。作为当代大学生，除了要有广博的知识和良好的创新意识外，还必须有扎实的实验基本功、良好的实验技能和熟练应用现代测试仪器与技术进行科学研究和生产实践活动的能力。物理化学实验是一门理论性、实践性和技术性都很强的独立的课程，它综合了化学领域中各分支学科所需要的基本研究技术和研究方法，在化学专业实验课程中占有重要地位。近年来，在物理化学实验教学中，随着教学改革的不深入进行，课程体系、教学内容、教学模式、实验设备、实验教学管理等都发生了很大的变化，在实验中增加了许多智能化、数字化和无汞害的仪器设备，普遍使用计算机处理实验数据和表达实验结果。编者在编写本书时，重视基础知识与基本技能，注重理论联系实际，深入浅出；在介绍经典仪器设备的同时，特别注意引入先进的实验方法和实验技术以及介绍处理实验数据和表达实验结果的新方法，力争融入前沿，反映现代科技的发展；在重视培养学生的动手能力和分析问题、解决问题能力的基础上，着重培养学生勇于创新的精神、严密的科学素质及较高的综合实验水平。

本书内容分为：绪论、基础实验、综合实验和附录四部分，可作为应用化学、化学工程、环境工程、冶金工程、材料科学与工程和生物工程等相关专业的本、专科学生的物理化学实验教材。

本书主要参考了河北理工大学物理化学教研室历年编写使用的讲义和教材，也参考了其他院校编写出版的实验教材，在此表示衷心感谢！

河北理工大学王岭教授审阅了本书初稿，提出了许多建设性的意见和建议，作者对此表示深深的谢意。

本书由河北理工大学崔广华、崔文权主编，李跃华、刘栋、戴磊、董桂英、刘春燕参加了本教材的编写的工作，在此表示感谢。由于编者水平有限、时间仓促，疏漏之处在所难免，恳请读者不吝指正。

编者

2007 年 12 月

目 录

第一章 绪 论	(1)
一、物理化学实验目的、要求及注意事项	(1)
二、物理化学实验室安全知识	(2)
三、物理化学实验中的误差及数据表达	(5)
四、计算机处理物理化学实验数据的方法	(8)
第二章 基础物理化学实验	(21)
第一节 化学热力学实验	(21)
实验 1 燃烧热的测定	(21)
实验 2 二元凝聚物系相图	(29)
实验 3 凝固点降低法测定摩尔质量	(33)
实验 4 液体饱和蒸气压的测定	(38)
实验 5 双液系气液平衡相图的绘制	(41)
实验 6 碳酸钙分解压的测定	(49)
实验 7 氨基甲酸铵分解反应标准平衡常数的测定	(52)
第二节 电化学实验	(56)
实验 8 电动势及电极电势的测定	(56)
实验 9 电导法测定弱电解质的电离常数	(60)
实验 10 氯离子选择性电极的测试和应用	(65)
实验 11 电势—pH 曲线的测定及其应用	(69)
实验 12 极化曲线的测定及应用	(73)
第三节 化学动力学实验	(78)
实验 13 蔗糖的转化	(78)
实验 14 丙酮碘化反应速率常数的测定	(82)
实验 15 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	(85)

实验 16 过氧化氢的催化分解	(89)
第四节 胶体和表面化学实验	(93)
实验 17 溶液表面吸附及表面张力的测定	(93)
实验 18 黏度的测定和应用	(99)
实验 19 溶胶的制备及电泳	(107)
实验 20 表面活性剂临界胶束浓度(CMC)的测定——电导法	(112)
第三章 综合设计性实验	(115)
实验 1 甲酸氧化动力学研究	(115)
实验 2 2-甲基-2 亚硝基丙烷的制备及其物性的测定	(122)
实验 3 十二烷基硫酸钠的合成、性质及洗发香波的配制	(127)
实验 4 连续流动色谱法测定固体比表面积	(131)
实验 5 溶胶—凝胶法制备二氧化钛超细粉	(135)
实验 6 电化学合成聚苯胺及电化学性能测试	(140)
附 录	(144)
附表 1 国际单位制基本单位(SI)	(144)
附表 2 国际单位制导出单位	(144)
附表 3 物理化学基本常数	(145)
附表 4 水的密度、黏度、折光率、表面张力和饱和蒸气压、介电常数	(145)
附表 5 乙醇的饱和蒸气压	(147)
附表 6 一些液体的折射率(25℃)	(147)
附表 7 几种溶剂的凝固点降低常数	(148)
附表 8 Sn-Pb 合金组成和熔点	(148)
附表 9 25℃下标准电极电位及温度系数	(148)
附表 10 不同温度不同浓度下 KCl 溶液的电导率	(149)
参考文献	(150)

第一章 绪 论

一、物理化学实验目的、要求及注意事项

1. 实验目的

物化实验是物理化学教学内容的一个重要组成部分,为以后进行的专业课实验打下良好的基础,学生必须以认真的科学态度,做好每一个实验。实验的目的如下:

(1) 掌握物理化学实验的基本实验方法和实验技术,学会常用仪器的操作;了解近代大中型仪器在物理化学实验中的应用,培养学生的动手能力。

(2) 通过实验操作、现象观察和数据处理,锻炼学生分析问题、解决问题的能力。

(3) 加深对物理化学基本原理的理解,给学生提供理论联系实际和理论应用于实践的机会。

(4) 培养学生实事求是的科学态度和严肃认真、一丝不苟的科学作风。

2. 实验要求

(1) 实验预习

进实验室之前必须仔细阅读实验内容及基础知识与技术部分的相关资料,明确本次实验中采用的实验方法及仪器、实验条件和需要测定的物理量等,在此基础上写出预习报告,包括实验目的、简要操作步骤、实验注意事项及实验数据记录表等。

进入实验室后首先要核对仪器与药品,看是否完好,发现问题及时向指导教师提出;然后对照仪器进一步预习,并接受教师的提问、检查,在教师指导下做好实验准备工作。

(2) 实验操作

经指导教师同意后方可进行实验。仪器的使用要严格按照操作规程进行,不可盲动;对于实验操作步骤,通过预习应心中有数,严禁“抓中药”式的操作(看一下书,动一动手)。实验过程中要仔细观察实验现象,发现异常现象应仔细查明原因,或请教指导教师帮助分析处理;实验结果必须经教师检查,数据不合格的应重做,直至获得满意结果。要养成良好的记录习惯,即根据仪器的精度,把原始数据详细、准确、实事求是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。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) 实验报告

学生应在规定时间内独立完成实验报告,及时送指导教师批阅。实验报告的内容包括实验目的、简明原理、实验仪器装置图、简单操作步骤、原始数据、数据处理、结果讨论

和思考题。数据处理应有处理步骤,而不应只列出处理结果;结果讨论应包括对实验现象的分析解释,查阅文献的情况,对实验结果误差的定性分析或定量计算,实验的心得体会及对实验的改进意见等。结果讨论是实验报告中的重要一项,可以锻炼分析问题的能力。

3. 注意事项

(1) 在指定时间内到实验室进行预习,除本组仪器外不要动用其他仪器,以免影响实验的正常进行。

(2) 实验前要按讲义核对仪器和药品,如不齐全或破损应找指导教师,及时补充或更换。

(3) 在开始实验时要首先进行仪器的安装和电路连接,完毕后要经教师检查方能正式开始实验(电路连接后不经教师检查,不可接通电源)。

(4) 实验时要按讲义进行操作,以免损坏仪器设备,不经指导教师同意不得擅自改变操作方法。

(5) 在实验过程中要注意勤俭节约。

(6) 仪器损坏必须及时报告指导教师,按学校有关规定进行处理。

(7) 在实验时要保持安静及台面的整齐和清洁,书包、衣物等不要放在实验台上。实验完毕后应将仪器、药品加以整理,放回原处。

(8) 实验完毕后将所用玻璃仪器洗干净,以便下次使用。每次实验完了由各班班长安排(轮流)清洁卫生值日。

二、物理化学实验室安全知识

在化学实验室里,安全是非常重要的,它常常潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等事故的危险性。如何来防止这些事故的发生,以及万一发生事故如何急救,都是每一个化学实验工作者必须具备的素质。本节主要结合物理化学实验的特点介绍安全用电常识及使用化学药品的安全防护等知识。

1. 安全用电常识

物理化学实验使用电器较多,特别要注意安全用电。违章用电可能造成仪器设备损坏、火灾、甚至人身伤亡等严重事故。为了保障人身安全,一定要遵守以下安全用电规则。

(1) 防止触电

- 不用潮湿的手接触电器。
- 一切电源裸露部分应有绝缘装置,所有电器的金属外壳都应接上地线。
- 实验时,应先连接好电路再接通电源;修理或安装电器时,应先切断电源;实验结束时,先切断电源再拆线路。
- 不能用试电笔去试高压电。使用高压电源应有专门的防护措施。
- 如果有人触电,首先应迅速切断电源然后进行抢救。

(2) 防止发生火灾及短路

- 电线的安全通电量应大于用电功率；使用的保险丝要与实验室允许的用电量相符。
- 室内若有氢气、煤气等易燃易爆气体，应避免产生电火花。继电器工作时、电器接触点接触不良及开关电闸时均易产生电火花，要特别小心。
- 如遇电线起火，立即切断电源，用沙或二氧化碳、四氯化碳灭火器灭火，禁止用水或泡沫灭火器等导电液体灭火。
- 电线、电器不能被水浸湿，更不能浸在导电液体中；线路中各接点应牢固，电路元件两端接头不要互相接触，以防短路。

(3) 电器仪表的安全使用

- 使用前先了解电器仪表要求使用的电源是交流电还是直流电；是三相电还是单相电，以及电压的大小（如 380 V、220 V）。须弄清电器功率是否符合要求及直流电器仪表的正、负极。
- 仪表量程应大于待测量。待测量大小不明时，应从最大量程开始测量。
- 实验前要检查线路连接是否正确，经教师检查同意后方可接通电源。
- 在使用过程中如发现异常，如不正常声响、局部温度升高或嗅到焦味，应立即切断电源，并报告教师进行检查。

2. 使用化学药品的安全防护

(1) 防毒

实验前，应了解所用药品的毒性及防护措施。操作有毒性化学药品应在通风橱内进行，避免与皮肤接触；剧毒药品应妥善保管并小心使用。不要在实验室内喝水、吃东西；离开实验室要洗净双手。

(2) 防爆

可燃气体与空气的混合物在比例处于爆炸极限时，受到热源（如电火花）诱发将会引起爆炸。

因此使用时要尽量防止可燃性气体逸出，保持室内通风良好；操作大量可燃性气体时，严禁使用明火和可能产生电火花的电器，并防止其他物品撞击产生火花。

另外，有些药品如乙炔银、过氧化物等受震或受热易引起爆炸，使用时要特别小心。严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起；久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物；进行易发生爆炸的实验，应有防爆措施。

(3) 防火

许多有机溶剂如乙醚、丙酮等非常容易燃烧，使用时室内不能有明火、电火花等。用后要及时回收处理，不可倒入下水道，以免聚集引起火灾。实验室内不可存放过多这类药品。

另外，有些物质如磷、金属钠及比表面很大的金属粉末（如铁、铝等）易氧化自燃，在保存和使用时要特别小心。

实验室一旦着火不要惊慌，应根据情况选不同的灭火剂进行灭火。以下几种情况不能用水灭火：

- 有金属钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠等时，应用干沙等灭火；

- 密度比水小的易燃液体着火,应采用泡沫灭火器;
- 有灼烧的金属或熔融物的地方着火时,应用干沙或干粉灭火器;
- 电器设备或带电系统着火,用二氧化碳或四氯化碳灭火器。

(4) 防灼伤

强酸、强碱、强氧化剂、溴、磷、钠、钾、苯酚、冰醋酸等都会腐蚀皮肤,特别要防止溅入眼内。液氧、液氮等低温也会严重灼伤皮肤,使用时要小心。万一灼伤应及时治疗。实验室化学灼伤的简单治疗方法有以下几点。

①发现化学烧伤后,要立即脱去被污染的衣物、鞋袜,随后用大量清水冲洗创面15~20 min。有条件时边冲洗边用pH试纸不断测定创面的酸碱度,一直冲洗到中性(pH=7)。

②干石灰或浓硫酸烧伤时,不得先用水冲洗。因它们遇水反而放出大量的热,会加重伤势。可先用干布(纱布或棉布)擦拭干净后,再用清水冲洗。

③氢氟酸烧伤时,要引起足够的重视。因为氢氟酸烧伤开始时不明显,病人也无不适的感觉,当稍有疼痛时,说明烧伤已到严重程度。氢氟酸不但能腐蚀皮肤、组织和器官,还可腐蚀至骨骼。经常是麻痹1~2 h后才感到疼痛。万一被氢氟酸(包括氟化物,它们能水解成氢氟酸)烧伤,应立即用水冲洗几分钟,然后在伤口处敷以新配制的20% MgO甘油悬浮液。

④如果可以确定是酸碱类化学烧伤,可慎用低浓度的弱酸、弱碱进行中和处理。酸性烧伤可用清水或2%的碳酸氢钠(即小苏打)溶液冲洗;碱性烧伤可用2%醋酸溶液或2%的硼酸溶液冲洗,冲洗后涂上油膏,并将伤口扎好。重者送医院诊治。

⑤溴灼伤,应立即用酒精洗涤,涂上甘油,用力按摩,将伤处包好。如眼睛受到溴蒸气刺激,暂时不能睁开时,可对着盛有氯仿或酒精的瓶内注视片刻。

⑥热沥青(柏油)烧伤时,千万不能用手去揭已沾在皮肤上的沥青,否则可加重创面皮肤的损伤,加重伤情。清拭沾在皮肤上的沥青可用棉花或纱布,沾上二甲苯或氯仿(也可用豆油或菜油),轻轻擦拭。擦干净后,再涂上一层抗生素药膏。使用氯仿时要注意不宜过多,以防止引起局部麻醉。

⑦口、眼的化学灼伤与急救

口、眼皮肉对腐蚀性药物特别敏感,一旦灼伤,如不及时处理,容易发炎甚至溃烂。在使用危险药品时,要特别注意保护口腔与眼睛,应戴上防护眼镜和口罩。

• 眼睛的化学灼伤:凡溶于水的化学药品进入眼睛,应立即用水洗涤,然后根据具体情况分别处理:如属碱类灼伤,则用2%的医用硼酸溶液淋洗;如属酸类灼伤,则用3%的医用碳酸氢钠溶液淋洗。重者应立即送医院治疗。

• 口腔的化学灼伤:迅速用蒸馏水或自来水漱口,然后酌情处理:如属碱类灼伤,用2%的硼酸溶液反复漱口;如属酸类灼伤,则用3%的碳酸氢钠溶液反复漱口。最后,都应用洁净水多次漱洗。

3. 汞的安全使用

汞中毒分急性和慢性两种。急性中毒多为高汞盐(如 HgCl_2)入口所致,0.1~0.3 g

即可致死。吸入汞蒸汽会引起慢性中毒, 症状为食欲不振、恶心、便秘、贫血、骨骼和关节疼痛、精神衰弱等。汞蒸气的最大安全浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 而 20°C 时汞的饱和蒸气压约为 0.16 Pa , 超过安全浓度 130 倍。所以使用汞必须严格遵守下列操作规定:

(1) 贮汞的容器要用厚壁玻璃器皿或瓷器, 在汞面上加盖一层水, 避免直接暴露于空气中, 同时应放置在远离热源的地方。一切转移汞的操作, 应在装有水的浅瓷盘内进行。

(2) 装汞的仪器下面一律放置浅瓷盘, 防止汞滴散落到桌面或地面上。万一有汞掉落, 要先用吸汞管尽可能将汞珠收集起来, 然后把硫磺粉撒在汞溅落的地方, 并摩擦使之生成 HgS , 也可用 KMnO_4 溶液使其氧化。擦过汞的滤纸等必须放在有水的瓷缸内。

(3) 使用汞的实验室应有良好的通风设备; 手上若有伤口, 勿接触汞。

三、物理化学实验中的误差及数据表达

由于实验方法的可靠程度, 受所用仪器的精密度和实验者感官的限度等各方面条件的限制, 使得一切测量均带有误差——测量值与真实值之差。因此, 必须对误差产生的原因及其规律进行研究, 方可在合理的人力物力支出条件下, 获得可靠的实验结果, 再通过实验数据的列表、作图、建立数学关系式等处理步骤, 使实验结果成为有参考价值的资料, 这在科学研究中是必不可少的。

1. 误差的分类

误差按其性质可分为如下三种。

(1) 系统误差 (恒定误差)

系统误差是指在相同条件下, 多次测量同一物理量时, 误差的绝对值和符号保持恒定, 或在条件改变时按某一确定规律变化的误差。产生的原因有以下几点:

- 实验方法的缺陷, 例如使用了近似公式;
- 仪器药品的原因, 如电表零点偏差、温度计刻度不准、药品纯度不高等;
- 操作者的不良习惯, 如观察视线偏高或偏低。

通过改变实验条件可以发现系统误差的存在, 针对产生的原因可采取相应措施, 使系统误差尽量减少。

(2) 过失误差

这是一种明显歪曲实验结果的误差。它无规律可循, 是由操作者读错、记错所致, 只要加强责任心, 此类误差可以避免。发现有此种误差产生, 所得数据应予以剔除。

(3) 偶然误差

在相同条件下多次测量同一量时, 误差的绝对值时大时小, 符号时正时负, 但随测量次数的增加, 其平均值趋近于零, 即具有抵偿性, 此类误差称为偶然误差。它产生的原因并不确定, 一般是由环境条件的改变 (如大气压、温度的波动) 及操作者感官分辨能力的限制所致。

2. 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。

精密度的指测量结果的可重复性及测量值有效数字的位数。因此测量的准确度和精密度的区别，高精密度不一定能保证有高精度，但高精度必须有高精度来保证。

3. 误差的表达方法

(1) 误差一般用以下三种方法表达：

① 平均误差

$$\delta = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

式中： d_i ——测量值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 之差；

n ——测量次数，且 $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$ ， $i=1, 2, \dots, n$ 。

② 标准误差

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

③ 偶然误差

$$P = 0.675\sigma$$

平均误差的优点是计算简便，但用这种误差表示时，可能会把质量不高的测量掩盖住。标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差感觉比较灵敏，因此它是表示精度的较好方法，在近代科学中多采用标准误差。

(2) 为了表达测量的精度，又分为绝对误差、相对误差两种表达方法。

① 绝对误差

它表示了测量值与真值的接近程度，即测量的准确度。其表示方法为 $\bar{x} \pm \delta$ 或 $\bar{x} \pm \sigma$ 。

② 相对误差

它表示测量值的精密度，即各次测量值相互靠近的程度。

4. 有效数字

当对一个测量的量进行记录时，所记数字的位数应与仪器的精密度相符合，即所记数字的最后一位为仪器最小刻度以内的估计值，称为可疑值，其他几位为准确值，这样一个数字称为有效数字，它的位数不可随意增减。在间接测量中，须通过一定公式将直接测量值进行运算，运算中对有效数字位数的取舍应遵循如下规则：

(1) 误差一般只取一位有效数字，最多两位；

(2) 有效数字的位数越多，数值的精确度也越大，相对误差越小；

(3) 若第一位的数值等于或大于 8，则有效数字的总位数可多算一位，如 9.23 虽然只有三位，但在运算时，可以看做四位；

(4) 运算中舍弃过多不定数字时，应用“4 舍 6 入，逢 5 尾留双”的法则；

(5) 在加减运算中，各数值小数点后所取的位数，以其中小数点后位数最少者为准；

(6) 在乘除运算中，各数保留的有效数字，应以其中有效数字最少者为准；

(7) 在乘方或开方运算中，结果可多保留一位；

(8) 对数运算时，对数中的首数不是有效数字，对数的尾数的位数，应与各数值的有

效数字相当;

(9) 算式中, 常数 π , e 及 $\sqrt{2}$ 和某些取自手册的常数不受上述规则限制, 其位数按实际需要取舍。

5. 数据处理

物理化学实验数据的表示法主要有如下三种方法: 列表法、作图法、数学方程式法。

(1) 列表法

将实验数据列成表格, 排列整齐, 使人一目了然。这是数据处理中最简单的方法, 应注意以下几点:

① 表格要有名称。

② 每行(或列)的开头一栏都要列出物理量的名称和单位, 并把二者表示为相除的形式。因为物理量的符号本身是带有单位的, 除以它的单位, 即等于表中的纯数字。

③ 数字要排列整齐, 小数点要对齐, 公共的乘方因子应写在开头一栏与物理量符号相乘的形式。

④ 表格中表达的数据顺序为: 由左到右, 由自变量到因变量, 可以将原始数据和处理结果列在同一表中, 但应以一组数据为例, 在表格下面列出算式, 写出计算过程。

(2) 作图法

作图法可更形象地表达出数据的特点, 如极大值, 极小值, 拐点等, 并可进一步用图解求积分、微分、外推、内插值。作图应注意如下几点:

① 图要有图名。例如“ $\ln K^\circ - 1/T$ 图”等。

② 要用市售的正规坐标纸, 并根据需要选用坐标纸种类, 如直角坐标纸、三角坐标纸、半对数坐标纸、对数坐标纸等。物理化学实验中一般用直角坐标纸, 只有三组分相图使用三角坐标纸。

③ 坐标轴。自变量为横轴, 函数为纵轴。

④ 适当选择坐标比例。以能表达出全部有效数字为准。

⑤ 无特殊需要, 不必从坐标轴原点作标度起点。从略低于最小的测量值的整数开始, 这样能充分利用坐标纸, 使全图分布均匀。

⑥ 在轴旁注明该轴变量的名称及单位。在纵轴的左面和横轴的下面注明刻度。

⑦ 代表点。将测得数量的各点绘于图上, 在点的周围画上 $\circ$ 、 $\times$ 、 $\square$ 、 $\triangle$ 等符号, 其面积之大小应代表测量的精确度, 若测量的精确度大, 则符号应小些, 反之则大些。在一张图纸上作有数组不同的测量值时, 各组测量值的代表点应用不同的符号表示, 以示区别, 并需在图上注明。

⑧ 曲线。曲线尽可能接近实验点, 但不必全部通过各点, 只要各点均匀的分布在曲线两侧邻近即可, 一般原则为:

- 曲线两旁的点数量近似相等;
- 曲线与点间的距离尽可能小;
- 曲线两侧各点与曲线距离之和接近相等;
- 曲线应光滑均匀。

⑨ 曲线上作切线。一般用镜像法, 若在曲线的指定点作切线, 可取一平而薄的镜子, 使其垂直于图面上, 并通过曲线上待作切线的点 P , 然后让镜子绕 P 点转动, 注意观察

镜中曲线影像,当镜子转到某一位子,使得曲线与其影像刚好平滑的连成一条曲线时,过 P 点沿镜子作一直线即为 P 点的法线,过 P 点再作法线的垂线就是曲线上 P 点的切线。

四、计算机处理物理化学实验数据的方法

1. 物理化学实验数据处理的方法

物理化学实验中常见的数据处理方法包括:

- 公式计算;
- 用实验数据作图或对实验数据计算后作图;
- 线性拟合,求截距或斜率;
- 非线性曲线拟合;
- 作切线,求截距或斜率。

目前学生多用坐标纸手工作图;手工拟合直线,求斜率或截距;手工作曲线和切线,求斜率或截距。这种手工作图的方法不仅费时费力,而且误差较大。本来实验数据就有一定的误差,加上数据处理带来的较大误差,可想而知,所得结果的误差就更大。

物理化学实验中常用的数据处理方法主要有三种:

(1) 图形分析及公式计算,如“燃烧热的测定”、“反应热量计的应用”、“凝固点降低法测定摩尔质量”、“差热分析”、“离子迁移数的测定希托夫法”、“极化曲线的测定”、“电导法测定弱电解质的电离常数”、“电泳”、“磁化率的测定”等实验用此方法。

(2) 用实验数据作图或对实验数据计算后作图,然后线性拟合,由拟合直线的斜率或截距求得需要的参数。如“液体饱和蒸气压的测定”、“氢超电势的测定”、“一级反应蔗糖的转化”、“丙酮碘化反应速率常数的测定”、“乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定”、“黏度法测大分子化合物的分子量”、“固体比表面的测定”、“偶极矩的测定”等实验用此方法。

(3) 非线性曲线拟合,作切线,求截距或斜率。如“溶液表面吸附的测定”、“沉降分析”等实验用此方法。

由于物理化学实验一般数据比较多,学生实验后,手工处理数据太费时,大约需要一天时间,且有较多的人为因素,更不用说对实验数据误差处理分析。随着计算机应用的深入发展,计算机作图软件越来越多。利用 Excel、Origin 和 Matlab 软件可方便地进行作图、线性拟合、非线性曲线拟合等数据处理,能够满足物化实验数据处理的要求。使用 Excel、Origin 等软件处理实验数据,一般仅需 1~2 h 即可完成,同时能够符合实验的要求。使用软件绘图直观简便,同时还可进行数据处理与图形分析。

2. Excel 软件处理物化实验数据的操作

(1) Excel 软件主要功能及用法简介

在物理化学实验中,高聚物相对分子质量的测定、燃烧热的测定等实验数据的处理很繁杂,学生通常用计算器一步一项地计算,手工作图求解,既费时又费力,结果也欠准

确。繁琐的计算常常使学生不堪重负，对实验的积极性不高。

我们用 Excel 电子表格的相对引用、函数、图表等功能进行这些较繁重的计算和作图，并将实验数据处理过程的基本单元，用 Excel 的单元格表示出来，制作成 Excel 电子表格模块，并以模块的形式保存或复制成软盘保存起来。学生在使用时调出，输入原始数据，用 Excel 计算功能很快便可以得到实验要求的各项参数。

(2) Excel 软件处理物化实验数据实例

【例 1—1】液体饱和蒸气压的测定

在一定温度下，与纯液体处于平衡状态时的蒸气压力，称为该温度下的饱和蒸气压。这里的平衡状态是动态平衡。纯液体的蒸气压是随温度变化而改变的，它们的关系可以用克劳修斯—克拉贝龙方程表示：

$$d \ln p^* / dT = \Delta_v H_m / RT^2 \quad (1-1)$$

式中： p^* ——纯液体温度 T 时的饱和蒸气压，Pa；

T ——热力学温度，K；

$\Delta_v H_m$ ——液体摩尔气化热， $J \cdot mol^{-1}$ 。

温度变化不大时， $\Delta_v H_m$ 可视为恒值。将式 (1—1) 式积分得：

$$\ln p^* = -\Delta_v H_m / RT + C \quad (1-2)$$

在一定温度范围内，测定不同温度下的饱和蒸气压，以 $\ln p^*$ 对 $1/T$ 作图，可得一直线，由此直线的斜率可求出温度范围内 $\Delta_v H_m$ 的值。当外压为标准大气压时，液体蒸气压与外压相等时的温度称为该液体的正常沸点。

解：①数据处理：测量的数据如表 1—1。

表 1—1 纯液体饱和蒸气压的测定实验数据

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
蒸气压(p^*)/Pa	29502	38432	45762	54425	61222	69352	77749	85479
沸点(T)/K	342.65	349.15	353.35	357.95	360.95	364.15	365.65	368.65

②用 p^* 对 T 作图，具体方法如下。

用鼠标选定第二行和第三行数据，选“插入”中的“图表”，或单击工具栏中的“图表”符号。出现一个对话框，选择“标准类型”中的“XY 散点图”，在出现的对话框上单击“完成”。出现一个图表，如图 1—1 所示。

在图 1—1 中右击，选择“添加趋势线”。再在趋势线上右击，选择“趋势线格式”，出现一个对话框，在“类型”中选择“指数”，在“图案”可以选择趋势线的样式，在“选项”中选择显示公式，此功能十分有用，可以给出方程，减少人工处理的误差。出现的方程字体可以调节大小。在空白处右击，选择“图表选项”可以标出图表名称以及坐标轴代表的含义和单位，还可以选择网格线的格式。在两个坐标轴附近右击，可以调节坐标轴的刻度，字体大小等。在输入 x 轴单位时，可以通过调节字的字体达到效果。最后做出的图，如图 1—2 所示。

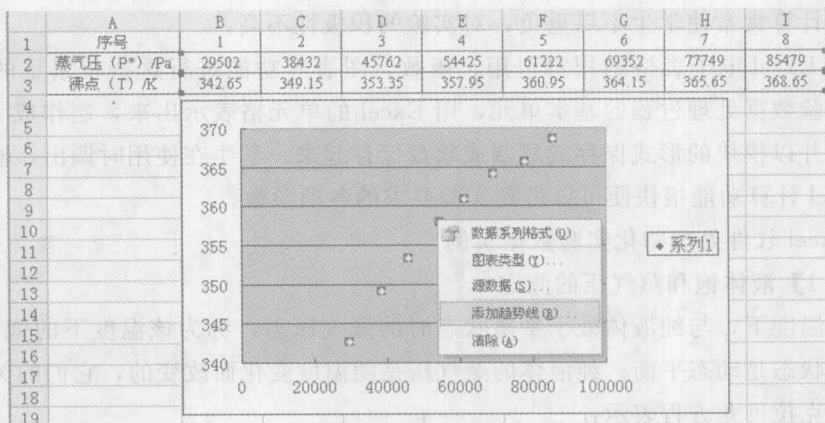
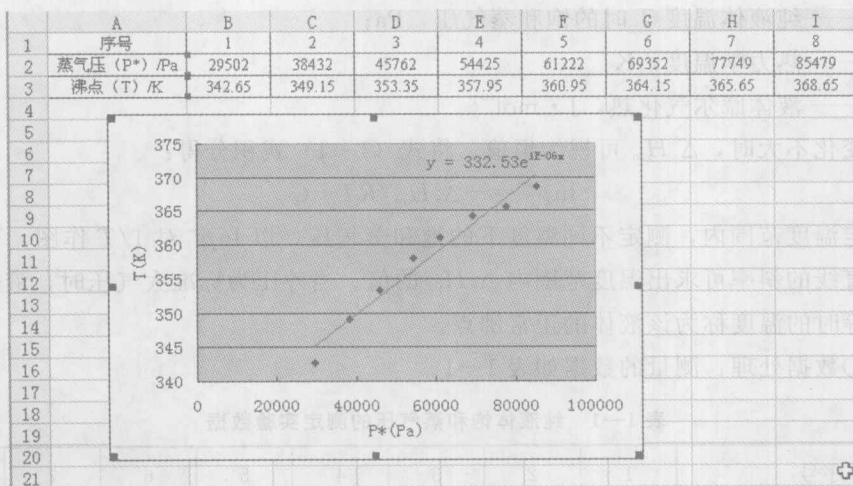


图 1—1 Excel 作图

图 1—2 p^*-T 图

由方程均匀取 10 组数 T 和 p^* 的值, 并求出对应的 $1/T$ 和 $\ln p^*$ 。可以利用 Excel 的计算功能求出。具体方法为:

在一行输入 10 个均匀的数据 T , 例如在第四行, 在第五行输入公式 $=0.0238e^{0.0409x}$, 但将 x 换为对应 T 值的位置, 如 B4, 另外, 指数幂需要用“插入”中的 EXP 函数。最后公式为: $=0.0238 * \text{EXP} (0.0409 * B4)$ 。

用鼠标拖动, 求出其他值。同样方法利用公式求出对应的 $1/T$ 和 $\ln p^*$ 值。

T	340	343	346	349	352	355	358	361
p^*	26054.1	29455.3	33300.6	37647.8	42563	48118.9	54401	61502
$\ln p^*$	10.1679	10.2906	10.4133	10.536	10.659	10.7814	10.904	11.027
$1/T$	0.00294	0.00292	0.00289	0.00287	0.0028	0.00282	0.0028	0.0028

用 $\ln p^*$ 对 $1/T$ 作图, 方法同上, 只是在选择“类型”时选择“线型”, 作出的图如图