

Wuli Huaxue Shiyan



高等学校“十五”规划教材

物理化学实验

主 编 杨冬花 武正簧
副主编 马青兰 安新跃

中国矿业大学出版社

高等学校“十五”规划教材

物理化学实验

主 编 杨冬花 武正簧
副主编 马青兰 安新跃

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

全书共 4 个部分,绪论主要介绍了物理化学实验的基本知识、数据处理及安全知识等内容;基础实验部分选择了 27 个实验,涉及热力学、电化学、动力学、表面性质与胶体化学及结构化学等内容,在这些实验中特别注意到更新实验内容,尽可能采用了先进的技术和方法;综合与设计实验共有 12 个;最后的附录部分,包括物理化学实验仪器的原理和使用方法、常用实验数据,其内容丰富,便于学生查阅。

全书内容丰富,叙述简练,可供工科院校的化学工艺、生物制药、生物工程、应用化学等相关专业的学生以及综合性大学、师范院校的学生和教师使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/杨冬花,武正簧主编. —徐州:中国
矿业大学出版社,2005.6
ISBN 7-81070-955-0

I. 物… II. ①杨…②武… III. 物理化学—化学
实验—高等学校—教材 IV. O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 030627 号

书 名 物理化学实验
主 编 杨冬花 武正簧
责任编辑 褚建萍
责任校对 齐 畅
出版发行 中国矿业大学出版社
(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
排 版 中国矿业大学出版社排版中心
印 刷 徐州新华印刷厂
经 销 新华书店
开 本 787×1092 1/16 印张 11.25 字数 296 千字
版次印次 2005 年 6 月第 1 版 2005 年 6 月第 1 次印刷
定 价 18.50 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

物理化学是化学工程与工艺、制药工程、生物工程、应用化学、高分子材料、环境工程、矿物加工等专业基础课。面向 21 世纪,物理化学理论教学的教学体系、实验教学内容和教学方法均有不同程度的变革。化学是一门理论和实验结合的科学。物理化学实验作为物理化学理论和教学的补充和延伸,兼有理论验证、方法训练和能力培养诸方面的功能。根据物理化学基本要求和教学大纲的安排,为适应新形势、新情况的需要,从物理化学实验教学的实际出发,我们编写了这本物理化学实验教材。在本教材编写过程中,我们力求做到以下几点:①更新理论,摈弃照葫芦画瓢、单纯传授知识的传统做法,努力营造培养学生创新能力的良好环境。②充分利用现代高新技术,更新和充实实验技术和方法,渗透绿色化学的精髓。③从实际出发,融入多年的教学实践经验,丰富和发展了物理化学实验教学。参加本教材编写的有杨冬花、武正簧、安新跃、马青兰、樊金串、尚子龙、郭彦文。本书编写过程中得到了太原理工大学化学化工学院李瑞丰教授、谢鲜梅教授、常瑜教授的指导,并得到了化学基础部教师的大力支持。全书由周亚樵教授进行审稿。本书在编写过程中,参考了国内同类教材的部分内容。在此一并表示衷心感谢!由于时间仓促,错误及不足之处在所难免,希望读者和同仁们提出宝贵意见,并致诚挚谢忱。

编 者

2004 年 11 月于太原理工大学

目 录

绪论	1
热力学实验	22
实验一 液体饱和蒸气压的测定	22
实验二 燃烧热的测定	24
实验三 溶解热的测定	28
实验四 二元液系相图	32
实验五 二组分合金相图	34
实验六 三组分液-液体系相图	36
实验七 色谱法测定无限稀释活度系数	39
实验八 差热热重分析	42
电化学实验	46
实验九 原电池电动势的测定及应用	46
实验十 阳极极化曲线的测定	49
实验十一 电动势法测量化学反应的热力学函数	51
实验十二 强电解质极限摩尔电导率的测定	53
实验十三 电池电动势法测定氯化银的溶度积	55
实验十四 氟离子选择电极测氢氟酸电离常数	56
动力学实验	59
实验十五 蔗糖水解	59
实验十六 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	61
实验十七 丙酮碘化反应动力学	64
实验十八 过氧化氢的催化分解	70
实验十九 B-Z 振荡反应	72
表面性质与胶体化学部分	76
实验二十 溶液表面张力的测定	76
实验二十一 活性炭在溶液中的吸附	79
实验二十二 摩尔体积的测定	80
实验二十三 电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶团浓度 CMC	83
实验二十四 胶体电泳速度的测定	84
实验二十五 粘度法测定高聚物的相对分子质量	87

结构化学部分	91
实验二十六 偶极矩的测定	91
实验二十七 磁化率的测定	96
综合与设计实验	100
实验二十八 粘度法测定液体的流动活化能	100
实验二十九 粒度测定	102
实验三十 TiO_2 薄膜光催化降解苯酚溶液及动力学研究	105
实验三十一 金属离子铸型高分子微球的合成和吸附热力学	109
实验三十二 天然沸石材料在含氟水处理中的实验研究	110
实验三十三 食醋中总酸度的测定	114
实验三十四 食品中钙含量的测定	114
实验三十五 含铬废水的处理	115
实验三十六 废电池的回收和综合利用	115
实验三十七 用煤矸石(或粉煤灰)制备硫酸铝	116
实验三十八 腐殖酸的提取和应用	116
实验三十九 羧甲基纤维素的制备	117
附录	118
附录 1 温度计	118
附录 2 数字贝克曼温度计	119
附录 3 电导率仪	121
附录 4 EM—2A 型数字式电子电位差计	122
附录 5 酸度计	126
附录 6 阿贝折光仪	131
附录 7 旋光仪	134
附录 8 溶液吸收光谱及分光光度计	138
附录 9 表面张力测定仪	141
附录 10 气相色谱仪	143
附录 11 磁天平	150
附录 12 常用数据表	154
主要参考文献	173

绪 论

一、物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是物理化学教学中的重要环节,目的是通过实验的手段,研究物质的物理化学性质以及这些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、研究方法和实验技术,包括实验现象的记录、实验条件的选择、重要物理化学性能的测量、实验结果的分析和归纳等,从而增强解决实际化学问题的能力,加深对物理化学课程中某些重要的基本理论和基本概念的理解。

1. 实验前的预习

在进行实验之前,必须做好充分准备,明确实验中每一步如何进行,为什么要这样做。这样才能较好地完成实验课的任务,防止原理上、方法上的错误,因为这些错误有时可能导致整个实验的失败。另外根据物理化学实验的特点,往往采取循环安排,有些实验在课堂讲授有关内容之前就要进行。因此,实验前充分进行预习,对于做好物理化学实验尤为重要。

预习时一般应做到仔细阅读实验教材,必要时参考教科书中的有关内容,学习实验方法、原理及如何使用仪器。要求了解实验目的,掌握实验原理,明确需要进行哪些测量,记录哪些数据,了解仪器的构造及操作,并写出预习报告。报告中应写出实验目的,列出原始数据表。若有不懂之处,应提出问题。

2. 实验过程

在整个实验过程中,都应严格按实验操作规程仔细地进行操作。注意利用实验时间,仔细观察现象、记录数据。若有可能,可在实验过程中对实验结果进行初步计算或画出草图,以了解实验的进展。

必须准备一个实验记录本,对所有的数据都应完整、如实地记录下来,对需要舍弃的数据,画上一条线即可。

实验结束以前,应核对数据,并对最后结果进行估算,如有必要,可补测数据。

实验室内应保持安静,不得高声喧哗及任意走动,应严格遵守实验室安全守则,以保证实验顺利进行。

实验中应注意爱护仪器,节约药品。实验结束后,清洗并整理好仪器,在仪器使用登记本上写明仪器使用情况并签名,经教师检查后方可离开实验室。

3. 实验报告

实验完毕,学生必须将原始记录交教师签名,然后正确处理数据,写出实验报告。写实验报告的目的有两个:一是向教师报告实验结果和对结果的分析;二是锻炼总结和表达实验结果的能力。要求每个参加实验的人都要写报告,以便及时总结和互相交流。

物理化学实验报告一般应包括:实验目的,简明的实验原理,实验仪器和实验条件,具体操作方法,实验数据,结果处理,问题及讨论等。

实验目的应该用简单明了的文字说明所用实验方法及研究对象。

实验仪器用简图表示,注明各部分的名称,若仪器很简单,这一项可以略去。

实验数据尽可能以表格形式表示,每一项标题应简单、准确,不要遗忘某些实验条件的记录,如室温、大气压力等。

在结果处理中应写出计算公式,注明公式中所需的已知常数的数值,注意各数值所用的单位。若计算结果较多时,最好也用表格形式表示。有时也可以将实验数据和结果处理合并为一项。

作图必须用坐标纸,图要端正地粘贴在实验报告上。

讨论的内容应包括实验中观察到的特殊现象,以及关于原理、操作、仪器设计和实验误差等问题的分析。

写实验报告可以有自己的风格,但必须清楚而简要。简要并不是排除必要的细节,而是用最简练的语言完整地表达所要说明的问题。对于一些技术名词,必须用严格的定义。

书写实验报告时,要求开动脑筋、钻研问题、耐心计算、仔细编写,反对粗枝大叶、字迹潦草。通过编写实验报告,达到加深理解实验内容、提高写作能力和培养严谨科学态度的目的。

二、物理化学实验中的误差分析和应用

1. 误差的种类及产生的原因

在物理化学实验中,即使是同一实验者,使用同样的仪器,按照相同的实验方法进行实验,连续几次测定所得的数值往往或多或少地有些差异。一般取相近结果的平均值作为测定值,该测定值(又称最可能值)不一定是真实值。测定值与真实值之间的差值称为误差。误差的大小可以用来表示实验结果的可靠性。

误差一般分为三种:

(1) 系统误差

在同一条件下多次测量同一量时,误差的符号保持恒定(恒定偏大或恒定偏小),其数值按某一确定的规律变化,这种误差称为系统误差。

产生系统误差的原因,主要有以下几种情况:

① 测量方法本身的限制——如用固—液界面吸附法测定溶质分子的截面积,因实验原理中没有考虑溶剂的吸附,所以出现系统误差。

② 对实验理论探讨不够,或考虑影响因素不全面——如称量时未考虑空气的浮力,温度计的读数没有校正等。

③ 仪器药品带来的误差——如滴定管、移液管的刻度不准确、天平不灵敏、药品不纯净引起所配溶液的浓度不准确等。

④ 实验者本人习惯性误差——如滴定时,对溶液颜色的变化不敏感;读取仪表读数时视线偏于一边;使用秒表时,总是卡得较快或较慢等。

由于系统误差恒偏于一方,所以增加实验次数并不能使之消除。消除系统误差,一般可以采取下列措施:

① 仔细考察所用的实验方法、计算公式,并采取相应的措施,尽量减小由此产生的系统误差。

② 用标准样品或标准仪器,校正由于仪器所产生的系统误差。

③ 用纯化的样品校正因样品不纯引起的系统误差。

④ 用标准样品校正由实验者本人操作习惯引起的系统误差。

(2) 偶然误差

在同一实验条件下测定某一量时,从单次测量值看,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,呈现随机性,但是经多次测量,这些误差具有抵偿性,这类误差称为偶然误差。例如,同一实验者采用完善的仪器,选择恰当的方法,很细致地进行实验,但是在多次测量同一物理量时,仍然发现测量值之间存在着微小的差异,这就是偶然误差。

产生偶然误差的原因大致有下列几种情况:

- ① 估计仪表所示的最小读数,有时偏大,有时偏小。
- ② 控制滴定终点时,对指示剂颜色的鉴别时深时浅。
- ③ 实验往往要多次重复测定,要求尽可能在同样的外界条件下进行,可是目前尚难以控制外界条件完全恒定不变,因此也会产生偶然误差。

从产生偶然误差的原因来看,在任何测量中,偶然误差总是存在的。它不能通过校正的方法来消除,只能通过概率的计算,求得多次实验结果的最可能值。偶然误差的数值时正时负,存在正负相消的机会;测定的次数越多,偶然误差的平均值应该越小。多次测量的平均值的偶然误差,比单次测量的偶然误差小,这种性质称为抵偿性。所以增加测量次数是能够减少偶然误差的。

(3) 过失误差

这是由于实验中犯了某种不应犯的误差所引起的误差。例如,实验者读错了数据、写错了记录或看错了仪器刻度等。显然在实验中是不允许出现这类误差的。只要专心致志、认真细心地进行实验,完全可以避免这类误差的产生。

2. 准确度和精密度

准确度是指测量值与真实值符合的程度。若实验的准确度高,说明测量值与真实值之间的差异小;若实验的准确度不高,说明测量值与真实值之间的差异大。精密度是指测量中所测数值重复性的好坏。假如所测数据重复性很好,那么此实验结果的精密度高,反之,精密度低。根据以上叙述,很显然,若一组测定值的准确度高,则此实验的系统误差小;若一组测定值的精密度高,则此实验的偶然误差必然小。

在多次测量同一物理量时,尽管精密度很高,但准确度不一定好。例如在 1 个大气压下,测量水的沸点 50 次,若每次测量的数值都在 $98.2^{\circ}\text{C} \sim 98.3^{\circ}\text{C}$ 之间,如 98.25°C , 98.23°C , 98.28°C , ..., 那么这些测量值的精密度很高,但是它们并不准确,因为大家公认,在 1 个大气压下,水的沸点应该是 100°C ,这个公认的真实值 100°C 与测量值之间的差异,是由系统误差产生的。在这种情况下,误差的来源可能是:温度计校正不当,压力读数不准确,温度计的测量位置不合适,或测量用水不纯净等。

3. 误差的表示方法

表示实验误差的方法很多。

测量值与真值之间的差异,称为绝对误差。绝对误差与真值之比称为相对误差。即

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}}$$

一个量的真值,不可能通过实验求出,所以只好根据多次测定的结果求平均值,以此作为最可能值。测定的次数越多,最可能值越趋近于真值。

若在实验中对某物理量进行 k 次测量,各次测量结果的绝对误差分别为 $\Delta N_1, \Delta N_2, \dots$,

ΔN_k , 它们的算术平均值称为平均绝对误差, 以 ΔN 表示, 即

$$\Delta N = \frac{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \cdots + \Delta N_k}{k}$$

将平均绝对误差 ΔN 与真值相比, 其商即为平均相对误差, 即

$$\text{平均相对误差} = \frac{\text{平均绝对误差}}{\text{真值}}$$

实际上, 在物理化学实验中, 测定的次数总是有限的, 因此不得不以较少的测量次数所得结果的平均值代替真值或最可能值, 用来计算实验的误差。严格地说, 以平均值代替真值计算得到的误差应称为偏差, 因而分别有

$$\text{绝对偏差} = \text{测量值} - \text{平均值}$$

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{绝对偏差}}{\text{平均值}}$$

$$\text{平均绝对偏差} = \text{各次绝对偏差的算术平均值}$$

$$\text{平均相对偏差} = \frac{\text{平均绝对偏差}}{\text{平均值}}$$

除已给出真值的实验外, 通常就以平均绝对偏差和平均相对偏差表示实验的误差。

4. 测量的精密度

对实验精密度的估计是根据偶然误差的计算确定的。偶然误差的表示方式最常见的有以下两种:

(1) 平均绝对偏差和平均相对偏差

假设在同一实验条件下, 对某物理量进行 k 次测量, 每次测量值分别为 $N_1, N_2, \cdots, N_k$, k 次测量的平均值 N 为

$$N = \frac{N_1 + N_2 + \cdots + N_k}{k}$$

各次测量的绝对偏差分别为

$$\Delta N_1 = N_1 - N$$

$$\Delta N_2 = N_2 - N$$

$$\vdots$$

$$\Delta N_k = N_k - N$$

各次测量的相对偏差为

$$\frac{\Delta N_1}{N}, \frac{\Delta N_2}{N}, \cdots, \frac{\Delta N_k}{N}$$

根据以上所述, 平均绝对偏差 ΔN 为

$$\Delta N = \frac{|\Delta N_1| + |\Delta N_2| + \cdots + |\Delta N_k|}{k}$$

$$\text{平均相对偏差} = \frac{\Delta N}{N}$$

(2) 均方根偏差

根据对偶然误差的研究, 发现它符合高斯分布曲线(见图 1), 横坐标为偶然误差 δ , 纵坐

标为偶然误差出现的次数 n 。这种曲线又称正态分布曲线,它的数学表达式为

$$n = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}}$$

式中, $\sigma = \sqrt{\frac{1}{k} \sum \delta_i^2}$; σ 为均方根误差; k 为测量次数。

从图 1 可以看出, σ 越小, 误差分布曲线越尖锐, 说明测量的精密度越高; σ 越大, 误差分布曲线越平缓, 测量的精密度越低。所以均方根误差可以表示测量的精密度。它可以作为评价精密度的标准, 又称为标准误差。

在实际运算中, 可以用绝对偏差代替偶然误差, 所以均方根偏差应为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta N_i^2}{k-1}}$$

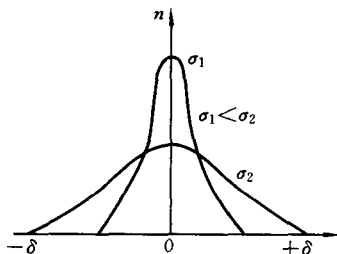


图 1 偶然误差正态分布曲线

表示误差时, 还必须与测定的量联系起来, 为此常用变异系数 CV 表示测量的精密度, 即

$$CV = \frac{\sigma}{N}$$

上述表示偶然误差的方法, 都可以用来衡量实验的精密度。根据误差理论, 用均方根偏差表示实验的精密度最好。但是, 这种方法计算繁琐, 而平均偏差的计算要简便得多。所以, 在一般的实验中, 用平均绝对偏差和平均相对偏差表示实验的精密度即可。

5. 间接测量结果的误差计算——误差的传递

在大多数物理化学实验中, 往往要测量几个物理量, 通过运算才能得到所需要的结果, 这称为间接测量。在间接测量中, 每次直接测量的准确度都会影响最后结果的准确度。下面讨论怎样通过直接测量的误差计算间接测量的误差。

设直接测量的数据为 x, y , 其绝对误差为 dx, dy , 最后结果为 N , x, y 与 N 的函数关系为

$$N = F(x, y)$$

对上式微分

$$dN = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right) dy$$

因此在运算过程中, 误差 dx 和 dy 就会影响最后结果 N , 使其产生 dN 的误差。各种运算过程所受影响的规律如表 1 所示。

举例说明:

用凝固点降低法测定分子量, 计算公式为

$$M = K_f \cdot \frac{1000\omega}{\omega_0(T_f^* - T_f)}$$

式中, M 为溶质的分子量; K_f 为溶剂的凝固点降低常数; ω 为溶质的质量; ω_0 为溶剂的质量; T_f^*, T_f 分别为溶剂与溶液的凝固点。直接测量的数值为 $\omega, \omega_0, T_f^*, T_f$, 试求 M 的误差。

令溶质质量 $\omega = 0.3 \text{ g}$, 在分析天平上称重, 其绝对误差 $\Delta\omega = 0.0002 \text{ g}$; 溶剂质量 $\omega_0 = 20 \text{ g}$, 在粗天平上称重, 其绝对误差 $\Delta\omega_0 = 0.05 \text{ g}$ 。

表 1

运算过程	绝对误差	相对误差
$N=x+y$	$\pm(dx+dy)$	$\pm\left(\frac{dx+dy}{x+y}\right)$
$N=x-y$	$\pm(dx+dy)$	$\pm\left(\frac{dx+dy}{x-y}\right)$
$N=xy$	$\pm(xdy+ydx)$	$\pm\left(\frac{dx}{x}+\frac{dy}{y}\right)$
$N=\frac{x}{y}$	$\pm\frac{xdy-ydx}{y^2}$	$\pm\left(\frac{dx}{x}+\frac{dy}{y}\right)$
$N=x^m$	$\pm(mx^{m-1}dx)$	$\pm\left(m\frac{dx}{x}\right)$
$N=\ln x$	$\pm\left(\frac{dx}{x}\right)$	$\pm\left(\frac{dx}{x\ln x}\right)$
$N=\sin x$	$\pm(\cos x dx)$	$\pm(\cot x dx)$
$N=\cos x$	$\pm(\sin x dx)$	$\pm(\tan x dx)$

测量凝固点用贝克曼温度计,其准确度为 $0.002\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。测量溶剂凝固点 T_i^* 三次,其数值分别为 $3.801\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $3.790\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $3.802\text{ }^{\circ}\text{C}$,三次测量的平均值 $\overline{T_i^*}=3.797\text{ }^{\circ}\text{C}$,各次测量的绝对偏差分别为

$$3.797-3.801=-0.004(^{\circ}\text{C})$$

$$3.797-3.790=+0.007(^{\circ}\text{C})$$

$$3.797-3.802=-0.005(^{\circ}\text{C})$$

平均绝对偏差为:

$$\Delta\overline{T_i^*}=\pm\frac{0.004+0.007+0.005}{3}=\pm0.005(^{\circ}\text{C})$$

同样,测量溶液凝固点 T_i 三次,其数值分别为 $3.500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $3.504\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $3.495\text{ }^{\circ}\text{C}$,仍按上述方法计算,得出 $\overline{T_i}=3.500\text{ }^{\circ}\text{C}$,则

$$\Delta\overline{T_i}=\pm0.003\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_i=\overline{T_i}+\Delta\overline{T_i}=(3.500\pm0.003)^{\circ}\text{C}$$

所以凝固点降低值为

$$\begin{aligned} T_i^*-T_i &= (3.797\pm0.005)-(3.500\pm0.003) \\ &= (0.297\pm0.008)^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

令 $\Delta T=0.297\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta(\Delta T)=0.008\text{ }^{\circ}\text{C}$,由此得出凝固点降低值的相对偏差为

$$\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}=\frac{0.008}{0.297}=2.7\times10^{-2}$$

$$\frac{\Delta\omega}{\omega}=\frac{0.0002}{0.3}=6.6\times10^{-4}$$

$$\frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} = \frac{0.05}{20} = 2.5 \times 10^{-3}$$

测定分子量的相对误差应为

$$\begin{aligned}\frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} + \frac{\Delta\omega}{\omega} + \frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} \\ &= \pm(2.7 \times 10^{-2} + 0.066 \times 10^{-2} + 0.25 \times 10^{-2}) \\ &= \pm 3.0 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

通过上述计算,了解到测量分子量的最大相对误差为3.0%,同时还了解到:

① 用凝固点降低法测定分子量,其相对误差主要决定于测量温度的准确性。若溶质较多, ΔT_f 可能较大,相对误差可以相应减少。但应注意,凝固点降低的公式只适用于稀溶液,若溶液浓度过大,不一定使分子量测定更准确。

② 精确称重并不能增加分子量测定的准确度,因此不必采取过分准确的称重。例如用分析天平称溶剂的质量就没有必要。

③ 温度读数是实验的关键,因此在实验中应采取措施保证准确的温度数据。

通过上例说明,在实验进行之前,计算各测定值的误差及其影响能帮助选择正确的实验方法,选用精密度相当的仪器,并抓住测量中的关键,可得到较准确的结果。

6. 有效数字

测量误差与正确记录测量结果密切相关。一般采用有效数字来正确记录测量结果。所谓有效数字,就是测量的准确度所达到的数字,它包括测量中可靠的几位和最后估计的一位。例如:若以分度为1℃的普通温度计测量水温为26.5℃,2和6为可靠数字,而5是估计数字;若以分度为 $\frac{1}{10}$ ℃的精密温度计测量此水的温度,读数为26.53℃,那么2、6、5都是可靠数字,而3则是估计数字。

关于有效数字的概念和规则,以及有效数字的运算法则,综述如下:

① 误差(指绝对误差和相对误差)的有效数字,一般只有一位,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一致。例如:用 $\frac{1}{10}$ ℃的温度计测量水温为26.53℃,正确表示应为 (26.53 ± 0.01) ℃;若写成 (26.531 ± 0.01) ℃,就夸大了测量的准确度;若写成 (26.5 ± 0.01) ℃,就缩小了测量的准确度。

③ 有效数字的位数越多,数值的准确度也越大,相对误差越小。例如:测量某物体的长度为1.35 cm,误差 ± 0.01 ,有效数字是三位,相对误差为0.7%;若用螺旋测径器来测量,则为 (1.3500 ± 0.0001) cm,有效数字是五位,相对误差为0.007%。

④ 任何一次直接测量值,都应读到仪器刻度的最小估计读数。如滴定时,滴定管的最小估计读数为0.01 mL,读数的最后一位也要读到0.01 mL。例如:消耗的溶液为18.44 mL,不应记录为18.4 mL。

⑤ 若第一位数字大于8,则有效数字的总位数可以多算一位,例如9.68,有效数字是三位,但是在运算时,可以看做四位。

⑥ 确定有效数字的位数时,应注意“0”这个符号,紧接在小数点后面的“0”不算有效数字;而在数值中的“0”应包括在有效数字中,如0.003065,这个数值有四位有效数字,至于

30 650 000,后面的四个“0”就很难说是不是有效数字。这种情况最好用指数表示法来表示有效数字。若是四位有效数字,可写为 3.065×10^7 ;若为五位有效数字,则可写为 3.0650×10^7 。

⑦ 运算中舍弃过多的不定数字时,应用“‘4’舍‘6’入、逢5尾留双”的法则。例如:将两个数值 9.435 和 4.685 整化为三位数,根据上述法则,整化后的数值为 9.44 与 4.68。

⑧ 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的为准。例如:0.012 1、25.64 和 1.057 8 相加,其和应为

$$\begin{array}{r} 0.01 \\ 25.64 \\ + 1.06 \\ \hline 26.71 \end{array}$$

因为 25.64 只准确到小数点后第二位,第一个数值及第三个数值的准确度尽管比第二个数值高,但相加的结果的准确度不能超过小数点后的第二位。

⑨ 在乘除运算中,各数保留的有效数字,应以其中有效数字最低者为准。例如: $1.436 \times 0.20568 \div 85$,其中 85 的有效数字最少,由于首位是 8,所以看成三位有效数字,其余两个数值,也应保留到三位,最后结果也只保留三位有效数字,即

$$\frac{1.44 \times 0.206}{85} = 3.49 \times 10^{-3}$$

⑩ 用对数运算时,对数中首数不是有效数字,对数中尾数的位数与各值的有效数字相当或者多一位。

三、实验数据的表达

数据是表达实验结果的重要方式之一。因此,要求实验者将测量的数据正确地记录下来,加以整理、归纳、处理,并正确表达实验结果所获得的规律。实验数据的表达方法主要有三种:列表法、图解法和数学方程式法。现分别介绍如下。

1. 列表法

在物理化学实验中,多数测量至少包括两个变量,在实验数据中,选出自变量和因变量,将两者的对应值列成表格。

数据表简单易作,无需特殊工具,而且由于在表中所列的数据已经过科学整理,有利于分析和阐明某些实验结果的规律性,使人对实验结果获得相互比较的概念。

列表还应注意以下几点:

① 每个表开头都应写出表的序号及表的名称。

② 在表的每一行或每一列应正确写出栏头,由于在表中列出的通常是一些纯数(数值),因此在置于这些纯数之前或之首的表示也应该是一纯数。这就是说,应当是量的符号 A 除以其单位的符号 $[A]$,即 $A/[A]$,例如 V/mL ;或者应该是一个数的量,例如 K ;或者是这些纯数的数学函数,例如 $\ln(p/\text{MPa})$ 。

③ 表中的数值应用最简单的形式表示,公共的乘方因子应放在栏头注明。

④ 在每一行中的数字要排列整齐,小数点应对齐。

⑤ 直接测量的数值可与处理的结果并列在一张表上,必要时应在表的下面注明数据的

处理方法或数据的来源。

⑥ 表中所有数值的填写都必须遵守有效数字规则。

表 2 是 CO_2 的平衡性质,其形式可作为一般参考。

表 2 CO_2 的平衡性质

$t/^{\circ}\text{C}$	T/K	$10^3\text{K}/T$	p/MPa	$\ln(p/\text{MPa})$	$V_{\text{gm}}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	pV_{gm}/RT
-56.60	216.55	4.617 9	0.518 0	-0.657 8	3 177.6	0.914 2
0.00	273.15	3.661 0	3.485 3	1.248 5	456.97	0.701 3
31.04	304.19	3.287 4	7.382 0	1.999 0	94.060	0.274 5

像 $V_{\text{gm}}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 这样的栏头,如果嫌它占的地方太宽,可以用相当的其他式子来代替。例如,可以将其写成

$$\frac{V_{\text{gm}}}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

有时也可以将长的组合单位用一个简单的符号来代表,而在表的下面说明符号的意义。

2. 图解法

(1) 图解法在物理化学实验中的应用

用图解法表示实验数据,能直观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、周期性和变化速率等重要特性,并可以从图上简便地找出各变量中间值,还便于数据的分析比较,确定经验方程式中的常数等。其用处极为广泛,其中最重要的有:

① 表达变量间的定量依赖关系

以自变量为横坐标,因变量为纵坐标,在坐标纸上标绘出数据点 (x_i, y_i) ,然后按作图规则(见后)画出曲线,此曲线便可表示出两变量的定量关系。在曲线所示的范围内,可求对应于任意自变量数值的因变量数据。

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。例如环己烷—乙醇双液系相图确定最低恒沸点(极小值)和凝固点下降法测摩尔质量实验中从步冷曲线上确定凝固点(转折点)等。

③ 求外推值

当需要的数据不能或不易直接测定时,在适当的条件下,常用作图外推法求得。所谓外推法,就是根据变量间的函数关系,将实验数据描述的图像延至测量范围以外,求得该函数的极限值。例如用粘度法测定高聚物的相对分子质量实验中,首先必须用外推法求得溶液的浓度趋于零时的粘度(即特性粘度)值,才能算出相对分子质量。

必须指出,使用外推法必须满足以下条件:一是外推的那个区间离实际测量的那个区间不能太远;二是在外推的那段范围及其邻近测量数据间的函数关系是线性关系或可以认为是线性关系;三是外推所得结果与已有的正确经验不能有抵触。

④ 求函数的微商(图解微分法)

作图法不仅能表示出测量数据间的定量函数关系,而且还可以从图上求出各点函数的微商,而不必先求出函数关系的解析表达式,这种方法称图解微分法。具体做法是在所得曲

线上选定若干个,然后采用几何作图法,作出各切线,计算出切线的斜率,即得该点函数的微商值。

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,亦能利用图形求出定积分值,这种方法称图解积分法。求曲线下所包含的面积常用此法。

⑥ 求测量数据间函数关系的解析表达式(经验方程式)

如果我们找出测量数据间函数关系的解析表达式,则无论我们对客观事物的认识深度或是对应用的方便而言,都将远远跨前一步。通常寻找这种解析表达式的途径也是从作图入手,即:对测量结果作图,将图形形式变换成函数,使图形线性化,即得新函数 y 和新自变量 x 间的线性关系

$$y = mx + b \quad (1)$$

算出此直线的斜率 m 和截距 b (详见后)后,再换回原来函数和自变量,即得原函数的解析表达式。例如反应速度常数 k 与活化能 E 的关系式为指数函数关系

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$

可使两边均取对数令其直线化,以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,由直线斜率和截距可分别求出活化能 E 和碰撞频率因子 A 的数值。

(2) 作图技术

图解法获得优良结果的关键之一是作图技术,以下介绍作图技术要点。

① 工具

在处理物理化学实验数据时作图所需工具主要有铅笔、直尺、曲线板、曲线尺、圆规等。铅笔一般以中等硬度(例如 1 H)为宜,太硬或太软的铅笔、颜色笔、蓝墨水钢笔都不适于此处作图。直尺和曲线板应选用透明的,作图时才能全面观察实验点的分布情况,两者的边均应平滑。圆规在这里主要作直径为 1 mm 左右的小圆用,最好使用专供绘制这种小圆用的“点圆规”。

② 坐标纸

用得最多的是直角坐标纸,半对数坐标纸和对数—对数坐标纸也常用到,前者两轴中有一轴是对数标尺,后者两轴均系对数标尺。将一组测量数据绘图时,究竟使用什么形式的坐标纸,要尝试后才能确定(以能获得线性图形为佳)。

在表达三组分体系相图时,则常用三角坐标纸。

③ 坐标轴

用直角坐标纸作图时,以自变量为横轴,因变量(函数)为纵轴,坐标轴比例尺的选择一般遵循下列原则:

- 能表示出全部有效数字,使图上读出的各物理量的精密度与测量时的精密度一致。
- 方便易读。例如用坐标轴 1 cm 表示数量 1、2 或 5 都是适宜的,表示 3 或 4 就不好了,表示 6、7、8、9 在一般场合下是不妥的。
- 在前两个条件都满足的前提下,还应考虑充分利用图纸。若无必要,不必把坐标的原点作为变量的零点。曲线若系直线,或近乎直线,则应被安置在图纸的对角线附近。

比例尺选定后,要画上坐标轴,在轴旁注明该轴变量的名称及单位。在纵轴的左面和横

轴的下面每隔一定距离(例如 5 cm 间距)写下该处变量应有的值,以便作图及读数,但不要将实验值写在轴旁。

④ 代表点

代表点是指在坐标中与测得的各数据相对应的点。代表点反映了测得数据的准确度和精密度。若纵轴与横轴上两测量值的精密度相近,可用点圆符号($\odot$)表示代表点,圆心小点表示测得数据的正确值,圆的半径表示精密度值。若同一图纸上有数组不同的测量值时,则各组测量值可各用变形的点圆符号 $\odot, \oslash, \bullet, \ominus, \otimes, \times$ 等来表示不同组的代表点。

若纵、横两轴变量的精密度相差较大,则代表点需用矩形符号($\square$ 或 $\square$)来表示,此时矩形两边的半长度表示两变量各自的精密度值,矩形的心是数据的正确数值。若同一图纸上有数组不同测量值时,可用变形的矩形符号(如 $\square, \blacksquare, \boxminus, \boxplus$ 等)来表示不同组的代表点。

⑤ 曲线

在图纸上作好代表点后,按代表点的分布情况,作一曲线,表示代表点的平均变化情况。因此,曲线无需全部通过各点,只要使各代表点均匀地分布在曲线两侧邻近即可,或者更确切地说,是要使所有代表点离开曲线距离的平方和为最小,这就是“最小二乘法原理”(关于“最小二乘法原理”,后面还要谈到)。所以,绘制曲线时,若考虑离曲线很远的个别代表点,一般所得曲线都不会是正确的,即使此时其他所有代表点都正好落在曲线上。遇到这种情况,最好将此个别代表点的数据重新复测,如原测量确属无误,则应严格遵循上述正确原则绘线。

曲线的具体画法:先用淡铅笔轻轻地循各代表点的变动趋势,手描一条曲线(这条曲线当然不会十分平滑),然后用曲线板逐段凑合手描线的曲率,作出光滑的曲线。这里要特别注意各段接合处的连续,做好这一点的关键是:a. 不要将曲线板上的曲边与手描线所有重合部分一次描完,一般只描半段或 2/3 段;b. 描线时用力要均匀,尤其在线段的起、终点时,更应注意用力适当。

⑥ 图名及图坐标的标注

每个图应有序号和简明的标题(即图名),有时还应对测试条件等方面作简要说明,这些一般都安置在图的下方(如写实验报告也可在图纸的空白地方写上实验名称、图名、姓名、日期)。

与上述的道理相同,曲线图坐标的标注也应该是一个纯数学关系式。图 2 是 CO_2 的平衡性质 $\ln(p/\text{MPa})$ 与 $1/T$ 的关系图,其标注可以作为一般参考。

过去有些栏头或图坐标的标注在概念上是含糊的或不正确的,现在应该注意改正。例如,将栏头或标注“ T/K ”写成“ T, K ”或“ $T(\text{K})$ ”,将栏头或标注“ $\ln(p/\text{MPa})$ ”写成“ $\ln p, \text{MPa}$ ”或“ $\ln p(\text{MPa})$ ”。写“ T, K ”或“ $T(\text{K})$ ”在概念上是含糊的。写“ $\ln p, \text{MPa}$ ”或“ $\ln p(\text{MPa})$ ”在概念上是错误的。

3. 实验数据方程的拟合

我们常会需要寻求一个最佳方程以拟合实验

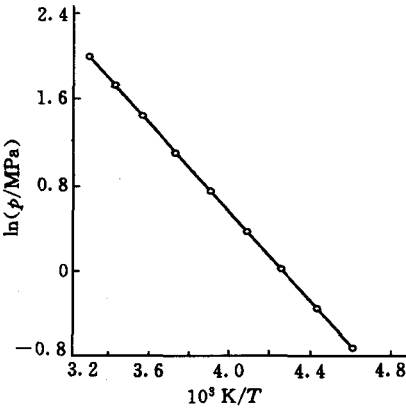


图 2 平衡性质 $\ln(p/\text{MPa})$ 与 $1/T$ 的关系