

物理化学实验

张春晔 赵 谦 编

南京大学出版社

高等学校试用教材

物理化学实验

张春晔 赵 谦 编

南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/张春晔编. —南京: 南京大学出版社, 2003

ISBN 7-305-04025-8

I. 物... II. 张... III. 物理化学-实验-高等学校-教材 IV. 064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 071195 号

书 名 物理化学实验
编 者 张春晔 赵 谦
出版发行 南京大学出版社
社 址 南京市汉口路 22 号 邮编 210093
电 话 025-3596923 025-3592317 传真 025-3686347
网 址 <http://press.nju.edu.cn>
电子邮件 nupress1@public1.ptt.js.cn
经 销 全国各地新华书店
印 刷 江都市印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 11.75 字数 296 千
版 次 2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月第 1 次印刷
印 数 1—2 500
ISBN 7-305-04025-8/O·289
定 价 19.5 元

* 版权所有,侵权必究

* 凡购买南大版图书,如有印装质量问题,请与所购图书
销售部门联系调换

前 言

科学技术的迅猛发展和社会的文明进步对新时期高等院校的人才培养提出了新的要求,特别是对学生的动手能力、思考能力和创新能力提出了更高的要求。本书是在对我校近年来开展的化学实验教学改革进行系统总结的基础上,汲取了部分兄弟院校的相关成果,面对普通高等工科院校的实际需要而编写的。本书所选实验使用的仪器设备既考虑到大多数工科院校的目前实际情况和可能,又注重其科学性、系统性和实用性。全书共分为四个部分:

第一部分为绪论。介绍了化学实验目的、要求和注意事项、物理化学实验中的误差及数据的表达、物理化学实验的安全知识等,以便于学生在开课前了解一些必要的知识和要求。

第二部分为实验。总共 31 个实验,是本书的主要内容。由热力学、电化学、动力学、表面化学和胶体化学、设计性实验等五大板块组成。实验说明书一般编写比较详细,包括实验目的、预习要求、简明原理、仪器试剂、实验步骤、记录表格、数据处理、思考问题等,以便学生通过预习之后,既能独立进行实验,又能按照要求作好实验记录并写出报告。通过相应的实验训练,使学生们对所学的物理化学知识和理论有更深入的理解,提高其实验技能和技巧,增强动手能力。设计性实验是为了培养学生创新、创造能力安排的,教师在教学中应给予足够的重视。

第三部分为实验基础知识与技术。重点介绍了一些常用的实验技术和常用仪器原理、结构和使用方法,供学生预习时之用。

第四部分为附录。供学生实验和处理数据时查找。

本书的实验内容和要求主要侧重于工科院校的本科学生,适当兼顾其他层次的学生。在本书编写过程中,得到了姜廷顺等老师的大力支持和指导,在此表示衷心感谢。

由于编者水平所限,书中错误和不当之处在所难免,恳请使用本书的师生、读者给予批评指正。

编 者

2003 年 1 月

目 录

I 绪 论

一、物理化学实验目的、要求和注意事项	(1)
二、物理化学实验中的误差及数据的表达	(2)
三、物理化学实验安全知识	(11)

II 实验部分

一、热力学	(17)
实验一 恒温水浴的装配和性能测定	(17)
实验二 燃烧热的测定	(21)
实验三 溶解热的测定	(26)
实验四 液体的饱和蒸气压	(29)
实验五 凝固点降低法测摩尔质量	(31)
实验六 挥发性双液系 $T-X$ 图的绘制	(34)
实验七 二组分金属相图的绘制	(37)
实验八 用分光光度法测定弱电解质的电离常数	(40)
实验九 铈(IV)-乙醇络合物组成及生成常数	(44)
实验十 三组分液-液体系相图	(47)
实验十一 色谱法测无限稀活度系数	(51)
实验十二 碘在四氯化碳和水中分配系数的测定	(55)
二、电化学	(57)
实验十三 强电解质溶液无限稀释摩尔电导的测定	(57)
实验十四 氯离子选择性电极的测试和应用	(60)
实验十五 电池电动势的测定及应用	(63)
实验十六 电池热力学	(68)
实验十七 阳极极化曲线的测定	(70)
三、动力学	(73)
实验十八 蔗糖的水解	(73)
实验十九 过氧化氢的催化分解	(77)
实验二十 乙酸乙酯皂化反应	(80)
实验二十一 “碘钟”反应	(87)
实验二十二 丙酮碘化	(90)

实验二十三 离子交换动力学	(96)
四、表面化学和胶体化学	(99)
实验二十四 表面张力的测定	(99)
实验二十五 溶胶和乳状液的制备及其性质	(102)
实验二十六 液体粘度和密度的测定	(106)
实验二十七 临界胶团浓度的测定	(109)
五、设计性实验	(113)
实验二十八 碳酸钙分解压的测定	(113)
实验二十九 测定锌和硫酸铜反应的热力学函数	(114)
实验三十 测定碘酸钾和亚硫酸钠反应的速率常数	(115)
实验三十一 测定三氯化铁和硫氰酸铵反应的平衡常数	(116)

III 基础知识与技术

第一章 热效应测量技术及仪器	(117)
1.1 温度的测量	(117)
1.2 温标	(118)
1.3 温度计	(123)
第二章 压力的测量技术及仪器	(129)
2.1 压力的定义和单位	(129)
2.2 常用测压仪表	(130)
2.3 气压计	(131)
2.4 真空技术简介	(132)
2.5 高压钢瓶及其使用	(135)
第三章 酸度、折射率、旋光度、吸光度测定技术	(137)
3.1 酸度的测定	(137)
3.2 折射率的测定	(140)
3.3 旋光度的测定	(143)
3.4 吸光度的测定	(147)
第四章 电化学测量技术及仪器	(151)
4.1 电导测量及仪器	(151)
4.2 原电池电动势的测量	(155)
第五章 气相色谱实验技术及仪器	(160)
5.1 气相色谱仪的基本组成	(160)
5.2 气相色谱法的基本原理	(162)
5.3 定性分析和定量分析	(162)
5.4 操作技术	(167)

IV 附 录

物理化学实验常用数据表	(171)
-------------------	-------

I 绪 论

一、物理化学实验目的、要求和注意事项

(一) 目的

1. 使学生了解物理化学实验的基本实验方法和实验技术,学会通用仪器的操作,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. 培养学生勤奋学习、求真、求实、勤俭节约的优良品德和科学精神。

(二) 要求

1. 做好预习

学生在进实验室之前,必须仔细阅读实验书中有关的实验及基础知识,明确本次实验中测定什么量,最终求算什么量,用什么实验方法,使用什么仪器,控制什么实验条件,在此基础上,将实验目的、操作步骤、记录表和实验时注意事项写在预习笔记本上。

进入实验室后不要急于动手做实验,首先要对照卡片查对仪器,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,并随时接受教师的提问、讲解,在教师指导下做好实验准备工作。

2. 实验操作及注意事项

经指导教师同意方可接通仪器电源进行实验。仪器的使用要严格按照“基础知识与技术”中规定的操作规程进行,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,动一下手。

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,数据不合格的应及时返工重做,直至获得满意结果,实验数据应随时记录在预习笔记本上,记录数据要实事求是,详细准确,且注意整洁清楚,不得任意涂改。尽量采用表格形式。要养成良好的记录习惯。实验完毕后,经指导教师同意后,方可离开实验室。

3. 实验报告

学生应独立完成实验报告,并在下次实验前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、实验装置简图(有时可用方块图表示)、简单操作步骤、数据处理、结果讨论和思考题。数据处理应有原始数据记录表和计算结果表示表(有时二者可合二为一),需要计算的数据必须列出算式,对于多组数据,可列出其中一组数据的算式。作图时必须按本绪论

中数据处理部分所要求的去做,实验报告的数据处理中不仅包括表格、作图和计算,还应有必要的文字叙述。例如:“所得数据列入 $\times\times$ 表”,“由表中数据作 $\times\times\sim\times\times$ 图”等,以便使写出的报告更加清晰、明了,逻辑性强,便于批阅和留作以后参考。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、对实验的改进意见和做实验的心得体会等,这是锻炼学生分析问题的重要一环,应予以重视。

4. 实验室规则

(1) 实验时应遵守操作规则,遵守一切安全措施,保证实验安全进行。

(2) 遵守纪律,不迟到,不早退,保持室内安静,不大声谈笑,不到处乱走,不许在实验室内嬉闹及恶作剧。

(3) 使用水、电、煤气、药品试剂等都应本着节约原则。

(4) 未经老师允许不得乱动精密仪器,使用时要爱护仪器,如发现仪器损坏,立即报告指导教师并追查原因。

(5) 随时注意室内整洁卫生,火柴头、纸张等废物只能丢入废物缸内,不能随地乱丢,更不能丢入水槽,以免堵塞。实验完毕将玻璃仪器洗净,把实验桌打扫干净,公用仪器、试剂药品等应整理整齐。

(6) 实验时要集中注意力,认真操作,仔细观察,积极思考,实验数据要及时如实详细地记在预习报告本上,不得涂改和伪造,如有记错可在原数据上划一杠,再在旁边记下正确值。

(7) 实验结束后,由同学轮流值日,负责打扫整理实验室,检查水、煤气、门窗是否关好,电闸是否拉掉,以保证实验室的安全。

实验室规则是人们长期从事化学实验工作的总结,它是保持良好环境和工作秩序,防止意外事故,做好实验的重要前提,也是培养学生优良素质的重要措施。

二、物理化学实验中的误差及数据的表达

由于实验方法的可靠程度,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,就可使实验结果变为有参考价值的资料,这在科学研究中是必不可少的。

(一) 误差的分类

按其性质可分为如下三种:

1. 系统误差

在相同条件下,多次测量同一量时,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,称为系统误差。产生的原因有:

(1) 实验方法的缺陷。例如使用了近似公式。

(2) 仪器药品不良引起。如电表零点偏差、温度计刻度不准、药品纯度不高等。

(3) 操作者的不良习惯。如观察视线偏高或偏低。

改变实验条件可以发现系统误差的存在,针对产生原因可采取措施将其消除。

2. 过失误差(或粗差)

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(随机误差)

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),操作者感官分辨能力的限制(例如对仪器最小分度以内的读数难以读准确等)所致。

误差的表达方法有三种:

1. 平均误差 $\delta = \frac{\sum |d_i|}{n}$, 其中 d_i 为测量值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 之差, n 为测量次数, 且 $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$, $i = 1, 2, \dots, n$ 。以下同上。

2. 标准误差(或称均方根误差) $\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$

3. 或然误差 $P = 0.675\sigma$

一般常用前面两种。

为了表达测量的精度,又有绝对误差、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。其表示法: $\bar{x} \pm \delta$ 或 $\bar{x} \pm \sigma$, 其中 δ 和 σ 分别为平均误差和标准误差,一般以一位数字(最多两位)表示。

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。其表示法为:

(1) 平均相对误差 $= \pm \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100\%$

(2) 标准相对误差 $= \pm \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%$

(二) 偶然误差的统计规律和可疑值的舍弃

偶然误差符合正态分布规律,即正、负误差具有对称性。所以,只要测量次数足够多,在消除了系统误差和粗差的前提下,测量值的算术平均值趋近于真值:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = x_{真}$$

但是,通常测量次数不可能有无限多次,所以一般测量值的算术平均值也不等于真值。于是人们又常把测量值与算术平均值之差称为偏差,常与误差混用。

如果以误差出现次数 N 对标准误差的数值 σ 作图,得一对称曲线(如图 I-1)。统计结果表明测量结果的偏差大于 3σ 的概率不大于 0.3%。因此根据小概率定理,凡误差大于 3σ 的点,均可以作为粗差剔除。严格地说,这是指测量达到一

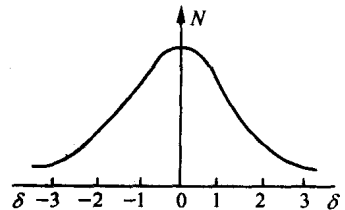


图 I-1 正态分布误差曲线

百次以上时方可如此处理,粗略地用于 15 次以上的测量。对于 10~15 次时可用 2σ ,若测量次数再少,应酌情递减。

表 I - 1 不同次数的测量值与偏差

i	x_i	d_i	d_i^2
1	20.42	0.02	0.0004
2	20.43	0.03	0.0009
3	20.40	0.00	0.0000
4	20.43	0.03	0.0009
5	20.42	0.02	0.0004
6	20.43	0.03	0.0009
7	20.39	-0.01	0.0001
8	20.30	-0.10	0.0100
9	20.40	0.00	0.0000
10	20.43	0.03	0.0009
11	20.42	0.02	0.0004
12	20.41	0.01	0.0001
13	20.39	-0.01	0.0001
14	20.39	-0.01	0.0001
15	20.40	0.00	0.0000
	$\bar{x} = 20.40$		$\sum d_i^2 = 0.0152$

例如,相同条件下对某温度测量 15 次,结果如表 I - 1。试问第 8 次测量值是否应予剔除,由表中数据计算:

$$3\sigma = 3 \times \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = 3 \times \sqrt{\frac{0.0152}{14}} = 3 \times 0.033 = 0.099$$

第八点的偏差为

$$|d_8| = |x_8 - \bar{x}| = |20.30 - 20.40| = 0.100 > 0.099$$

所以第八点应予剔除。剔除后, $\sum d_i^2 = 0.0052$

$$3\sigma = 3 \times \sqrt{\frac{0.0052}{13}} = 3 \times 0.02 = 0.06$$

所剩 14 个点的偏差均不超过 0.06,故不必再剔除。

(三) 误差传递——间接测量结果的误差计算

测量分为直接测量和间接测量两种,一切简单易得的量均可直接测量出,如用米尺量物体的长度,用温度计测量体系的温度等。对于较复杂不易直接测得的量,可通过直接测定简单量,而后按照一定的函数关系将它们计算出来。例如测量热计温度变化 ΔT 和样品重 W ,代入公式 $\Delta H = C\Delta T \frac{M}{W}$,就可求出溶解热 ΔH ,于是直接测量的 T 、 W 的误差,就会传递给 ΔH 。

下面给出了误差传递的定量公式,通过间接测量结果误差的求算,可以知道哪个直接测量值的误差对间接测量结果影响最大,从而可以有针对性的提高测量仪器的精度,获得好的结果。

1. 间接测量结果误差的计算

设有函数 $u = F(x, y)$, 其中 x, y 为可以直接测量的量, 则

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

此为误差传递的基本公式。若 $\Delta u, \Delta x, \Delta y$ 为 u, x, y 的测量误差, 且设它们足够小, 可以代替 du, dx, dy , 则得到具体的简单函数及其误差的计算公式, 列入表 I-2。

表 I-2 函数关系与测量误差

函 数 关 系	绝 对 误 差	相 对 误 差
$y = x_1 + x_2$	$\pm (\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 + x_2} \right)$
$y = x_1 - x_2$	$\pm (\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 - x_2} \right)$
$y = x_1 x_2$	$\pm (x_1 \Delta x_2 + x_2 \Delta x_1)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$
$y = \frac{x_1}{x_2}$	$\pm \left(\frac{x_1 \Delta x_2 + x_2 \Delta x_1 }{x_2^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$
$y = x^n$	$\pm (n x^{n-1} \Delta x)$	$\pm \left(n \frac{ \Delta x }{x} \right)$
$y = \ln x$	$\pm \left(\frac{\Delta x}{x} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x \ln x} \right)$

例如用莫尔盐标定磁场强度 H , 求 H 的间接测量误差, 已知计算磁场强度的公式为

$$H = \sqrt{\frac{2(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})ghM}{\chi_m W}}$$

其中, χ_m 为物质摩尔磁化率, 由公式 $\chi_m = \frac{9\,500}{T+1} \times 10^{-6}$ 求得; g 为重力加速度; h 为样品高度; M 为样品的相对分子质量; W 为样品重; $(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})$ 为样品在磁场中的增重。又知各自变量的测量精度如下:

$$W = (13.51 \pm 0.000\,4)\text{g}^{①} \qquad h = (18.0 \pm 0.05)\text{cm}$$

$$T = (301.7 \pm 0.02)\text{K} \qquad (\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}}) = (0.086\,8 \pm 0.000\,8)\text{g}^{①}$$

利用上表中公式,可写出摩尔磁化率的相对误差为

$$\frac{\Delta \chi_m}{\chi_m} = \frac{\Delta T}{T+1} \tag{①}$$

① 令普通分析天平的称量误差为 0.000 2 g, 按误差传递公式, W 是经二次称量获得的值, 所以其称量误差为 0.000 4 g, $(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})$ 是经 4 次称量获得的值, 所以称量误差为 0.000 8 g。

将磁场强度公式取对数,然后微分:

$$\frac{dH}{H} = \frac{1}{2} \left[\frac{d(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})}{\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}}} + \frac{dh}{h} + \frac{d\chi_m}{\chi_m} + \frac{dW}{W} \right] \quad ②$$

式②近似为

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})}{\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}}} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta\chi_m}{\chi_m} + \frac{\Delta W}{W} \right] \quad ③$$

将式①代入③得

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H}{H} &= \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})}{\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}}} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta T}{T+1} + \frac{\Delta W}{W} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{0.0008}{0.0868} + \frac{0.05}{18.0} + \frac{0.02}{302.7} + \frac{0.0004}{13.5100} \right] \\ &= \frac{1}{2} (0.0092 + 0.0028 + 0.00006607 + 0.00002961) \\ &= 0.0060 = 0.6\% \end{aligned}$$

再将已知数据代入公式,求出 $H = 2688 \text{ G}$,得磁场强度的绝对误差为

$$\Delta H = \pm 0.0060 \times 2688 = 16.128 \text{ G} \approx 16 \text{ G} = 0.0016 \text{ T(特斯拉)}$$

由上面计算可知,引起计算磁场强度最大误差的是样品在磁场中增重的称量。

由于多次称重使称重误差累加,所以本实验应选用较高精度的分析天平。其次是样品高度的测量,由所给数据可知,原测量是用的普通米尺,误差为 0.5 mm ,若借助于放大镜,使误差减至 $\pm 0.2 \text{ mm}$,则 $\frac{\Delta h}{h} = 0.0011$,可使误差大大减小。

2. 间接测量结果的标准误差计算

若 $u = F(x, y)$,则函数 u 的标准误差为

$$\sigma_u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2}$$

部分函数的标准误差列入表 I-3。

表 I-3 函数关系与标准误差

函数关系	绝对误差	相对误差
$u = x \pm y$	$\pm \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$	$\pm \frac{1}{ x \pm y } \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$
$u = xy$	$\pm \sqrt{y^2 \cdot \sigma_x^2 + x^2 \cdot \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = \frac{x}{y}$	$\pm \frac{1}{y} \sqrt{\sigma_x^2 + \frac{x^2}{y^2} \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = x^n$	$\pm nx^{n-1} \sigma_x$	$\pm \frac{n}{x} \sigma_x$
$u = \ln x$	$\pm \frac{\sigma_x}{x}$	$\pm \frac{\sigma_x}{x \ln x}$

(四) 有效数字

当我们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。其它几位为准确值,这样一个数字称为有效数字,它的位数不可随意增减。例如,普通 50 mL 的滴定管,最小刻度为 0.1 mL,则记录 26.55 是合理的;记录 26.5 和 26.556 都是错误的,因为它们分别缩小和夸大了仪器的精密度。为了方便地表达有效数字位数,一般用科学记数法记录数字,即用一个带小数的个位数乘以 10 的相当幂次表示。例如 0.000 567 可写为 5.67×10^{-4} ,有效数字为三位;10 680 可写为 $1.068 0 \times 10^4$,有效数字是五位,如此等等。用以表达小数点位置的零不计入有效数字位数。

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。
(a) $(1.35 \pm 0.01)\text{m}$,三位有效数字,相对误差 0.7%。
(b) $(1.350 0 \pm 0.000 1)\text{m}$,五位有效数字,相对误差 0.007%。
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,可以看作四位。
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。例如有下列两个数值:9.435、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。
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。例如:

$$56.38 + 17.889 + 21.6 = 56.4 + 17.9 + 21.6 = 95.9$$

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。例如:

$$1.436 \times 0.020\ 568 \div 85$$

其中 85 的有效数字最少,由于首位是 8,所以可以看成三位有效数字,其余两个数值,也应保留三位,最后结果也只保留三位有效数字。例如:

$$\frac{1.44 \times 0.020\ 6}{85} = 3.49 \times 10^{-4}$$

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。例如:

$$[\text{H}^+] = 7.6 \times 10^{-4} \quad \text{pH} = 3.12$$

$$K = 3.4 \times 10^9 \quad \lg K = 9.35$$

9. 算式中,常数 π 、 e 及乘子 $\sqrt{2}$ 和某些取自手册的常数,如阿伏加德罗常数、普朗克常数等,不受上述规则限制,其位数按实际需要取舍。

(五) 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、作图法和数学方程式法。

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。列表时应注意以下几点:

(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,并为异号。

(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,在表格下面列出算式,写出计算过程。示例见表 I-4。

表 I-4 液体饱和蒸气压测定数据表

$t/^{\circ}\text{C}$	T/K	$10^3 \frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$	$10^{-4} \Delta h/\text{Pa}$	$10^{-4} p/\text{Pa}$	$\ln(p/\text{Pa})$
95.10	368.25	2.716	1.253	8.703	11.734

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“ $\ln K_p - \frac{1}{T}$ 图”,“ $V-t$ 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: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) 在直角坐标中,一般以横轴代表自变量,纵轴代表因变量,在轴旁须注明变量的名称和单位(二者表示为相除的形式),10的幂次以相乘的形式写在变量旁,并为异号。

(4) 适当选择坐标比例,以表达出全部有效数字为准,即最小的毫米格内表示有效数字的最后一位。每厘米格代表1、2、5为宜,切忌3、7、9。如果作直线,应正确选择比例,使直线呈 45° 倾斜为好。

(5) 坐标原点不一定选在零,应使所作直线与曲线匀称地分布于图面中。在两条坐标轴上每隔1 cm或2 cm均匀地标上所代表的数值,而图中所描各点的具体坐标值不必标出。

(6) 描点时,应用细铅笔将所描的点准确而清晰地标在其位置上,可用 $\circ$ 、 $\triangle$ 、 $\square$ 、 $\times$ 等符号表示,符号总面积表示了实验数据误差的大小,所以不应超过1 mm格。同一图中表示不同曲线时,要用不同的符号描点,以示区别。

(7) 作曲线时,应尽量多地通过所描的点,但不要强行通过每一个点。对于不能通过的点,应使其等量地分布于曲线两边,且两边各点到曲线的距离之平方和要尽可能相等。描出的曲线应平滑均匀。

作图示例如图 I-2 所示。

(8) 图解微分,图解微分的关键是作曲线的切线,而后求

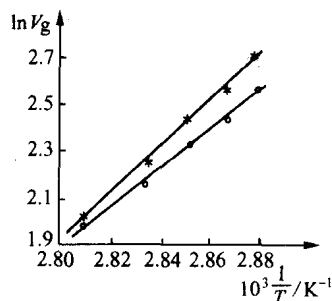


图 I-2 $\ln V_g - \frac{1}{T}$ 图

出切线的斜率值,即图解微分值。

作曲线的切线可用如下两种方法:

① 镜像法

取一平面镜,使其垂直于图面,并通过曲线上待作切线的点 P (如图 I-3),然后让镜子绕 P 点转动,注意观察镜中曲线的影像,当镜子转到某一位置,使得曲线与其影像刚好平滑地连为一条曲线时,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。若无镜子,可用玻璃棒代替,方法相同。

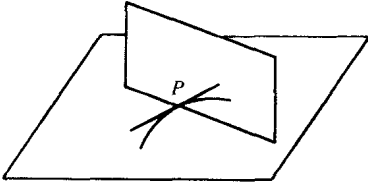


图 I-3 镜像法示意图

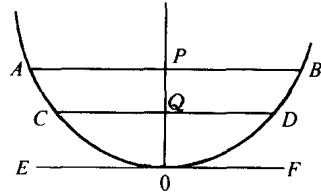


图 I-4 平行线段法示意图

② 平行线段法

如图 I-4,在选择的曲线段上作两条平行线 AB 及 CD ,然后连接 AB 和 CD 的中点 PQ 并延长相交曲线于 O 点,过 O 点作 AB 、 CD 的平行线 EF ,则 EF 就是曲线上 O 点的切线。

3. 数学方程式法

将一组实验数据用数学方程式表达出来是最为精练的一种方法。它不但方式简单而且便于进一步求解,如积分、微分、内插等。此法首先要找出变量之间的函数关系,然后将其线性化,进一步求出直线方程的系数——斜率 m 和截距 b ,即可写出方程式。也可将变量之间的关系直接写成多项式,通过计算机曲线拟合求出方程系数。

求直线方程系数一般有三种方法:

(1) 图解法

将实验数据在直角坐标纸上作图,得一直线,此直线在 y 轴上的截距即为 b 值(横坐标原点为零时);直线与轴夹角的正切值即为斜率 m 。或在直线上选取两点(此两点应远离 (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2)),则

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad b = \frac{y_1 x_2 - y_2 x_1}{x_2 - x_1}$$

(2) 平均法

若将测得的 n 组数据分别代入直线方程式,则得 n 个直线方程

$$y_1 = mx_1 + b$$

$$y_2 = mx_2 + b$$

$$\vdots$$

$$y_n = mx_n + b$$

将这些方程分成两组,分别将各组的 x , y 值累加起来,得到两个方程

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^K y_i = m \sum_{i=1}^K x_i + kb \\ \sum_{i=k+1}^n y_i = m \sum_{i=k+1}^n x_i + (n-k)b \end{cases}$$

解此联立方程,可得 m 、 b 值。

(3) 最小二乘法

这是最为精确的一种方法,它的根据是使误差平方和为最小,对于直线方程

$$\Delta = \sum_{i=1}^n (mx_i + b - y_i)^2 \text{ 为最小}$$

根据函数极值条件,应有

$$\frac{\partial \Delta}{\partial m} = 0 \quad \frac{\partial \Delta}{\partial b} = 0$$

于是得方程

$$\begin{cases} 2 \sum_{i=1}^n x_i (b + mx_i - y_i) = 0 \\ 2 \sum_{i=1}^n (b + mx_i - y_i) = 0 \end{cases}$$

即

$$\begin{cases} b \sum x_i + m \sum x_i^2 - \sum x_i y_i = 0 \\ (nb + m \sum x_i - \sum y_i) = 0 \end{cases}$$

解此联立方程得

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

此过程即为线性拟合或称线性回归。由此得出的 y 值称为最佳值。

最小二乘法是假设自变量 x 无误差或 x 的误差比 y 的小得多,可以忽略不计。与线性回归所得数值比较, y_i 的误差为

$$\sigma_{y_i} = \sqrt{\frac{\sum (mx_i + b - y_i)^2}{n-2}}$$

σ_{y_i} 越小,回归直线的精度越高。

关于相关系数的概念:此概念出自于误差的合成,用以表达两变量之间的线性相关程度,表达式为:

$$R = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

R 的取值应为 $-1 \leq R \leq +1$ 。当两变量线性相关时, R 等于 ± 1 ; 两变量各自独立毫无关系时, $R = 0$; 其它情况均处于 $+1$ 和 -1 之间。

习 题

1. 计算下列各值:

$$(1) \frac{1.522^2 - 1.1}{1.71} \times \frac{112.56 + 0.00432}{1.13 + 5.896};$$

(2) 已知 $p = 7.89 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V = 0.865 \text{ m}^3$, $T = 273.15 \text{ K}$ 。求体系中所含氮气的质量。

2. 已知每分钟内测得气体流量如下:

V/dm^3 0.44, 0.50, 0.51, 0.50, 0.49, 0.52, 0.49, 0.50, 0.52, 0.51

(1) 求气体的平均流量及其标准误差。

(2) 通过计算说明第一个值 0.44 可否舍弃(作为粗差剔除)?

3. 按下式用比重瓶测 35°C 时氯仿的密度:

$$d = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} d_1$$

其中, $W_0 = (15.1232 \pm 0.0002) \text{ g}$, 为干燥的比重瓶的质量; $W_1 = (18.5513 \pm 0.0002) \text{ g}$, 装满水后瓶加水的质量; $W_2 = (18.3090 \pm 0.0002) \text{ g}$, 装满氯仿后瓶加氯仿的质量; 35°C 时水的密度 $d_1 = 0.9941 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。按误差传递公式求氯仿密度的绝对误差和相对误差。

4. 水在不同温度下的蒸气压如下:

T/K	323.2	328.4	333.6	338.2	343.8	348.2	353.5	358.8	363.4	369.0
$10^{-3} p/\text{Pa}$	12.33	15.88	20.28	25.00	31.96	38.54	47.54	59.19	70.63	87.04

(1) 给出 $p-T$ 图并作 $T = 343.2 \text{ K}$ 时的切线, 求切线斜率 $\frac{dp}{dT}$ 。

(2) 作 $\ln p - \frac{1}{T}$ 图, 并求出直线斜率和截距, 写出 p 、 T 的关系式。

三、物理化学实验安全知识

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又如何来急救, 这都是每一个化学实验工作者必须具备的素质。这些内容在先行的化学实验课中均已反复地作了介绍, 本节主要结合物理化学实验的特点介绍安全用电、使用化学药品的安全防护等知识。

1. 安全用电常识

违章用电常常可能造成人身伤亡、火灾、损坏仪器设备等严重事故。物理化学实验室使用