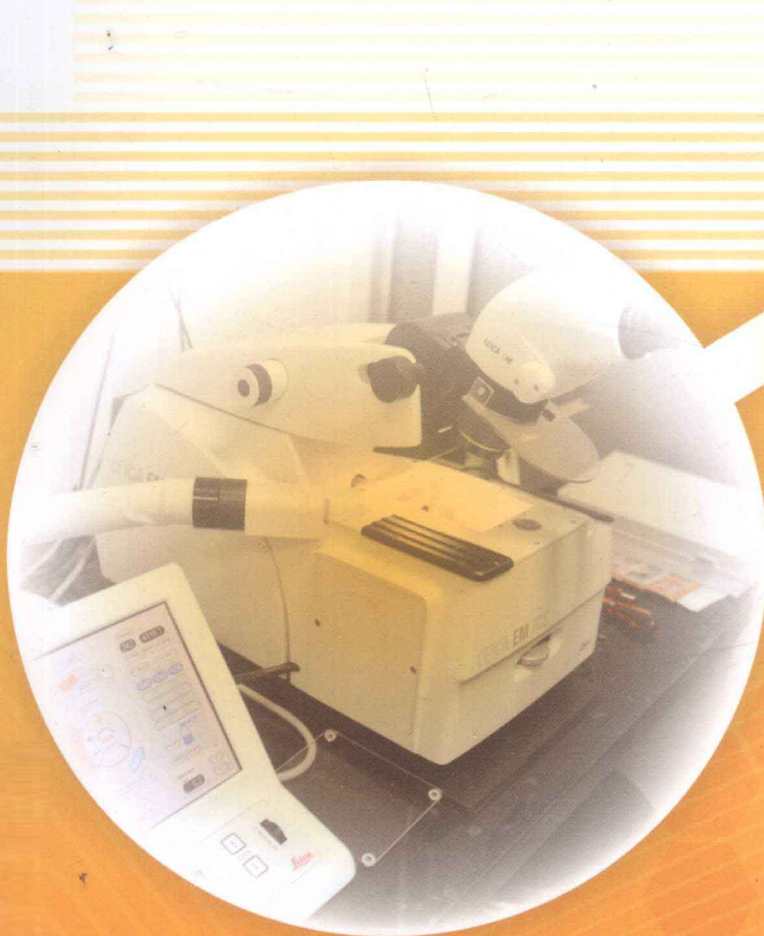


高等学校教材

物理化学实验

董超 李建平 等编



WULI HUAXUE
SHIYAN



化学工业出版社

高等学校教材

物理化学实验

董超 李建平等编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书列有 20 个基础实验项目, 涉及化学热力学、化学动力学、电化学、胶体与表面化学和结构化学等内容。此外, 为充分利用基础实验的仪器设备, 教材还列出了 6 个综合实验项目。

教材在各实验项目中将实验内容、仪器使用方法、实验数据处理、思考题、相关的物性数据等集中编写, 力求结构严谨、内容浅显易懂、操作步骤详尽, 便于学生预习、复习及自学。

本书可作为普通高校化学、化工、材料等专业的教材, 亦可供从事物理化学实验教学的人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验/董超, 李建平等编. —北京: 化学工业出版社, 2011.1
高等学校教材
ISBN 978-7-122-09968-6

I. 物… II. ①董… ②李… 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 (2010) 第 228789 号

责任编辑: 宋林青
责任校对: 陈 静

文字编辑: 刘志茹
装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 9 $\frac{3}{4}$ 字数 236 千字 2011 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 19.00 元

版权所有 违者必究

前言

随着化学实验教学改革深入、实验设备的更新、计算机技术的广泛应用，原有的物理化学实验教材已不能满足实验教学的需要。我们在多年自编实验讲义的基础上，从基础实验教学的实际出发，借鉴参考了国内其他兄弟院校的实验教材后编写了本书，以用作普通高校化学、化工、材料等专业的教材，希望也能给从事物理化学实验教学的人员提供参考。

全书列出 20 个基础实验项目，涉及化学热力学、化学动力学、电化学、胶体与表面化学和结构化学等内容，大部分实验是目前各高等院校普遍开设的，涉及的仪器也是各院校普遍使用的。此外，本着充分利用基础实验的仪器设备，并易于开设的思想，教材还列出了 6 个综合实验项目，目的是使学生在完成基础实验的训练后，将所学的理论知识、实验技能加以综合运用，以提高学生解决实际问题的能力。

在物理化学实验教学中，我们一直十分注重对学生计算机应用能力的培养，因此大部分实验的附中都编写了计算机处理该实验数据的操作指南。学生可根据书中介绍的方法，利用 Excel 和 Origin 软件完成实验数据的计算及绘图。

本书在各实验项目中将实验内容、仪器使用方法、实验数据处理、思考题、相关的物性数据等集中编写，力求结构严谨、内容浅显易懂、操作步骤详尽，便于学生预习、复习及自学。

教学工作与教材的编写是一融合了集体智慧，并传承与发展的事业，本书的编写是长期从事物理化学实验教学工作的教师们共同努力的结果。参加本书编写和实验工作的教师有董超、李建平、胡玮、张干兵、曹红燕等。

本教材虽经多次修改，但因编者水平所限，书中难免存在缺点和不妥之处，恳请读者批评指正。

编者

二〇一〇年九月

目 录

第一部分 绪论	1
第一章 物理化学实验的目的、 内容和要求	1
第二章 误差分析与实验数据的表达	3
第一节 误差与误差分析	3
第二节 实验数据的表达	8
第三章 实验数据的计算机处理方法	12
第一节 应用 Excel 软件处理实验数据	12
第二节 应用 Origin6.0 软件处理实验数据	17
第二部分 基础实验	21
实验一 液体饱和蒸气压的测定	21
附 1. SWQ 智能数字恒温控制仪 (见图 1-3) 使用方法	24
2. DP-A 精密数字压力计的使用方法	24
3. SYP 玻璃恒温水浴使用方法	24
4. 真空泵工作原理及使用方法	25
5. 实验数据的计算机处理方法	25
6. 液体饱和蒸气压的测定方法	25
实验二 燃烧热的测定	26
附 1. 雷诺温度校正	29
2. 气体钢瓶和减压阀的使用方法	30
实验三 凝固点降低法测定摩尔质量	31
附 1. 冷却曲线的计算机绘制方法	33
2. SWC-II 数字贝克曼温度计的使用方法	34
实验四 差热-热重分析	35
附 铂铑 10-铂热电偶分度表	40
实验五 二组分合金系统相图的绘制	42
实验六 双液系沸点-组成图的绘制	45
附 1. 环己烷-异丙醇双液系汽-液平衡相图的计算机处理	48
2. 阿贝折光仪的原理及使用方法	49
实验七 三氯甲烷-醋酸-水三液系相图的绘制	50

附 三氯甲烷-醋酸-水三液系相图的绘制方法	53
实验八 电桥法测定弱电解质的电离平衡常数	54
实验九 原电池电动势的测定	57
实验十 蔗糖水解速率常数的测定	61
附 1. 实验数据的处理及 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ 曲线的拟合方法	64
2. 旋光仪的工作原理及使用方法	64
实验十一 乙酸甲酯水解反应速率常数的测定	66
附 实验数据处理及 $\ln(V_\infty - V_t) - t$ 曲线的拟合方法	68
实验十二 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	68
附 1. 实验数据的处理及 $\kappa_t - \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$ 曲线的拟合方法	71
2. DDSJ-308A 型电导率仪简介	72
实验十三 丙酮碘化反应速率常数的测定	73
附 1. 722N 型分光光度计简介	76
2. 722N 型分光光度计的使用方法	76
实验十四 沉降分析	77
附 1. 实验数据的处理及 $G_t - t$ 、 $F(r) - r$ 曲线的拟合方法	82
2. 图解法绘制粒度分布曲线原理	83
实验十五 溶液吸附法测定硅胶的比表面	83
实验十六 最大气泡法测定溶液的表面张力	85
附 实验数据的处理及 $\gamma - c$ 、 $\frac{c}{F} - c$ 曲线的拟合方法	89
实验十七 电泳	90
实验十八 配合物磁化率的测定	94
实验十九 偶极矩的测定	99
实验二十 半经验分子轨道计算	105

第三部分 综合实验 112

实验二十一 固体酒精的制备及其燃烧热的测定	112
实验二十二 乙酰水杨酸水解反应速率常数及活化能的测定	113
实验二十三 电动势法测定化学反应的热力学函数	116
实验二十四 表面活性剂临界胶束浓度的测定及其应用	118
实验二十五 B-Z 振荡反应	121
实验二十六 三氯化六氨合钴的制备及性质的测定	125

第四部分 附录 129

附录一 温度的测量与控制技术简介	129
附录二 压力的测量技术简介	137
附录三 物理化学实验常用数据表	141
附表 3-1 SI 基本单位	141

附表 3-2	具有专门名称的 SI 导出单位.....	141
附表 3-3	压力单位换算表	141
附表 3-4	能量单位换算表	142
附表 3-5	一些物理化学常数	142
附表 3-6	元素的相对原子量表 (1997)	142
附表 3-7	不同温度下水的饱和蒸气压	143
附表 3-8	一些物质的饱和蒸气压与温度的关系	143
附表 3-9	一些有机化合物的密度与温度的关系	144
附表 3-10	一些溶剂的凝固点及凝固点降低常数	144
附表 3-11	一些离子在无限稀释水溶液中的摩尔电导率	144
附表 3-12	不同温度下 KCl 水溶液的电导率	145
附表 3-13	25℃时常用参比电极的电极电势及温度系数	145
附表 3-14	一些化合物的摩尔磁化率	146
附表 3-15	一些液体的介电常数	146
附表 3-16	气相中分子的偶极矩	146

第一部分 绪 论

第一章 物理化学实验的目的、内容和要求

一、物理化学实验的目的

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的重要分支，它综合了化学领域中各分支学科所需的基本研究工具和方法，因而是化学化工类以及与之关系密切的多个专业的学生必修的一门重要基础实验课程。

由于物理化学实验利用物理方法研究化学变化系统的性质和变化规律，实验中涉及多种物理测量仪器和测试技术；而且许多物理量的测量需要通过设计一个变化过程、改变实验条件并跟踪系统中某个可测物理量的变化来实现；实验的结果和结论常常需要根据物理化学的基本原理和公式，借助各种数据处理和数学分析方法才能得到。因此通过物理化学实验教学可以使学生初步掌握物理化学实验的基本方法和技能，包括学会选择实验条件；正确使用科学仪器；细致观察实验现象；准确记录实验数据以及分析、处理、归纳实验数据和实验结果的方法等。通过本课程的学习，还可以加深对物理化学理论的认识，提高灵活运用物理化学原理和实验技能解决实际问题的能力。

二、物理化学实验的内容

物理化学实验的教学内容包括以下三个部分：

① 物理化学实验讲座。内容包括介绍物理化学实验课程的学习方法，以及对实验操作过程、实验报告书写、实验数据处理等方面的要求；较系统地介绍物理化学的基本实验方法和技术。

② 完成 16 个实验的操作和训练，分两个学期完成。

③ 实验的考核由平时成绩和第二学期的笔试成绩构成，其中平时成绩主要包括实验操作和实验报告成绩。平时成绩占总成绩的 70%，笔试成绩占总成绩的 30%。

三、物理化学实验的要求

1. 实验前的预习

学生应在实验前认真阅读物理化学实验教材以及物理化学理论课教材中的相关部分，了解实验目的、实验原理和实验方法，并写出预习报告。预习报告内容包括：简明的实验原理和实验方法；实验测量原理简图或测量系统简图，实验操作步骤等。

准备一个实验记录本(40~50页),在实验记录本上设计出结构合理的数据记录表格,记录预习过程中的疑难点。

2. 实验操作过程

(1) 进入实验室后应首先检查核对实验仪器和试剂,对不熟悉的仪器设备应对照仪器再次阅读实验教材中的有关部分,熟悉仪器的操作方法。记录实验当时的室温和大气压,做好实验的准备工作。指导教师应检查学生的预习情况,对学生进行必要的提问,并解答学生提出的疑难问题。

(2) 仪器设备安装完毕或连接好实验线路后,须经指导教师检查才能开始实验。实验过程中,应严格按照实验操作步骤及仪器操作方法进行,如有更改意见,须与指导教师进行讨论,经指导教师同意后方可实行。

(3) 实验操作时,要严格控制实验条件,仔细观察实验现象,积极思考,善于发现和解决实验中出现的各种问题。如遇困难,应先独立思考,设法解决。仍不能解决时再请教指导教师。

(4) 要爱护实验设备,实验中仪器出现故障应及时报告,在教师指导下处理。

(5) 实验的原始数据应详细记录在实验记录本上,且注意整齐清洁,尽量采用表格形式,注意培养良好的记录习惯。

(6) 实验完毕后,应先将实验数据交与指导教师检查同意后才能拆卸实验装置。

(7) 实验结束后应清理实验台,洗净并核对仪器,若有损坏应自行登记。将实验数据整理并填写在实验报告本上“实验原始数据记录”一栏里,经指导教师签字确认后方能离开实验室。

(8) 严格按照实验分组安排表进行实验,未经教师允许不得随意调换实验时间。在实验过程中应遵守纪律,不迟到早退,不看与实验无关的书籍,不谈论与实验无关的事情,不随意走动和擅自离岗。在讨论与实验有关的问题时,应注意小声说话,保持实验室安静。

(9) 每次实验时,各实验小组需指定2人负责打扫本实验台及周围的卫生。

3. 实验报告

(1) 实验报告统一用实验报告本手工书写,要求内容完整,独立完成。

(2) 实验报告本上写明实验目的、实验原理和实验方法(若该部分较长可附页书写),绘出实验测量原理简图或测量系统简图,列出实验所需的仪器、药品以及实验步骤。

(3) 实验数据处理、实验误差计算以及实验结果讨论是书写实验报告的重点。其中在数据处理部分,要求数据表格及作图完整、规范,数值运算要合乎有效数字的处理和表达原则。实验结果讨论部分的内容包括:必须完成相应实验的思考题,还可以将实验的心得体会、实验结果的可靠程度、实验现象的分析和解释、对实验改进的内容等写入此栏目中。

(4) 实验报告应按时完成,一般在当日实验开始前交付上次实验的实验报告。

第二章 误差分析与实验数据的表达

第一节 误差与误差分析

物理化学实验通常是在一定条件下测量系统在变化过程中有关物理量的大小，然后对所测物理量的实验数据进行合理的处理，从而求得所需要的实验结果。实验表明，由于测量仪器、测量方法、测量环境、人的观察力、测量的程序等诸多因素均会对实验结果的准确度产生影响，因此实验结果的真值是无法测得的，而只能得到与真值之间存在一定差值的实验测量值。实验测量值与其真值之间的差值称为“测量误差”。

作为一个科学工作者，必须树立正确的误差概念，了解误差分析的基础知识，以便能够正确地表达测量结果的可靠程度，合理地选择适当精度的实验仪器、实验方法和实验控制条件，从而在一定条件下得到更接近于真值的最佳测量结果。

一、误差的分类

根据误差的性质可将误差分为：系统误差和随机误差。

1. 系统误差

系统误差定义为在重复性条件下，对同一被测量进行无限多次测量所得结果的平均值与被测量的真值之差，以 $\delta_{\text{系统}}$ 表示。即定义

$$\delta_{\text{系统}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i - x_{\text{真}} = x_{\infty} - x_{\text{真}}$$

式中， $x_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ 称为测量值的数学期望； $x_{\text{真}}$ 为测量值的真值。

很明显， $\delta_{\text{系统}}$ 越小， x_{∞} 越接近于 $x_{\text{真}}$ ，测量的正确度越高，因此 $\delta_{\text{系统}}$ 可用于表示测量值的期望值偏离真值的程度。

系统误差的特征是在同一条件下，多次测量同一量值时，该误差的绝对值和符号保持不变，或在条件改变时，按某一确定规律变化。

系统误差产生的主要原因如下：

- ① 仪器装置本身精度有限（如滴定管、温度计刻度不准，天平砝码不准等）；仪器失灵或不稳。
- ② 仪器使用的环境条件（如温度、压力等）发生变化。
- ③ 药品不纯。
- ④ 实验方法本身的限制（如采用近似的测量方法，计算公式存在一定的近似等）。
- ⑤ 测量者的习惯与偏向（如记录数据时时间提前或滞后，读数时视线的位置偏高或偏低等）。

系统误差可以通过测量前对仪器进行校正或更换，改进实验方法，提高药品纯度，修正计算公式等方法减小或消除。只有不同的实验者采用不同的实验技术、不同的实验方法所得的数据相符合，才能认为系统误差基本消除。

2. 随机误差

随机误差定义为测量值 x_i 与在重复性条件下对同一被测量进行无限多次测量所得结果

的平均值之差, 以 $\delta_{\text{随机}}$ 表示。即定义

$$\delta_{\text{随机}} = x_i - x_{\infty}$$

$\delta_{\text{随机}}$ 越大, 测量值越分散, 因此 $\delta_{\text{随机}}$ 反映了测量值对测量值期望值的离散程度。

随机误差的特征是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以不可预定的方式变化。

引起随机误差的原因很多, 如读数时, 视线的位置不正确; 实验仪器的性能由于环境温度、湿度、因素的影响而产生微小变化等。

实验表明, 在相同条件下对同一物理量进行重复多次测量时, 随机误差的分布服从正态分布, 即正、负误差出现的概率相等。因此用多次测量的算术平均值作为该物理量的测量结果, 可以较好地减少随机误差。

由于实验者的过失或错误 (如: 刻度读错, 计算错误等) 也会引起误差, 常称为过失误差。过失误差不属于测量误差的范畴, 也无规律可循, 只要正确细心地操作便可避免。含有过失误差的测量值是坏值, 应从结果中剔除。

二、误差的表示方法

1. 绝对误差和相对误差

测量值 x_i 与真值 $x_{\text{真}}$ 之差称为绝对误差, 以 Δx 表示。即

$$\Delta x = x_i - x_{\text{真}}$$

绝对误差与真值之比称为相对误差, 以 ϵ 表示。即

$$\epsilon = \frac{x_i - x_{\text{真}}}{x_{\text{真}}}$$

绝对误差 Δx 的量纲与被测物理量相同, 其值大小与被测量无关; 而相对误差 ϵ 是量纲为 1 的纯数, 其值大小与绝对误差 Δx 以及被测量有关。因此不同物理量的相对误差可以相互比较, 而且在比较各种测量的精度和评定测量结果的质量时采用相对误差更为合理。

2. 正确度、精密度和精确度

(1) 正确度 正确度表示测量值与真值一致的程度。正确度可以用系统误差的大小来表示。

由于系统误差的表达式中包含有 $x_{\text{真}}$, 而 $x_{\text{真}}$ 是无法测定的, 故常用 $x_{\text{标}}$ 近似地代替 $x_{\text{真}}$ 。 $x_{\text{标}}$ 是指用其他更为可靠的方法测出的值或文献记载的公认值。

$$\text{正确度} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{标}}|$$

(2) 精密度 精密度表示对同一被测量进行多次测量时, 测量值的重复性程度。精密度可以用随机误差的大小来表示。测量值的随机误差越小, 测量值分布越密集, 测量的精密度越高。

精密度常用以下三种方式表示:

$$\text{平均误差} \quad \Delta \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}_i|$$

式中, $\bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$, 为有限次测量值的算术平均值。

标准误差

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

或然误差

$$P = 0.6745\sigma$$

以上三种精密度表示在数值上略有不同，它们之间的关系是

$$P : \Delta \bar{x} : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.000$$

物理化学实验中通常用平均误差和标准误差来表示测量的精密度。其中平均误差的优点是计算方便，但有把质量不高的测量值掩盖的缺点。标准误差是平方和的开方值，能更明显地反映误差大小，在精密计算实验误差时最为常用。

(3) 精确度 精确度是测量值的系统误差和随机误差的综合体现，它反映了测量值与真值一致的程度。精确度大的测量其测量值的系统误差和随机误差必然都很小。因此，精密度大的测量不一定准确度高，但准确度高的测量精密度必然高。

由于实际上测量值的真值难以得到，因此目前国际上将测量不确定度用于评定测量结果的质量。测量不确定度为与测量结果相联系的参数，它表征合理地赋予被测量之值的分散性。对测量不确定度可以简单地理解为是由于测量误差的存在使得测量结果不能确定的程度或被测量真值所处范围。测量不确定度有三种定量表达式：标准偏差、标准偏差的倍数以及置信概率下的置信区间的半宽度。关于测量不确定度的表示和计算的方法请参阅有关书籍。

(4) 提高测量精确度的方法

① 尽量消除或减小系统误差的引进。例如：选用合适的仪器并对仪器进行校正、纯化试剂、改进测量方法等。

② 增加平行测量的次数，以减小测量过程中的随机误差。

③ 舍弃可疑的观测值。若某一测量值 x_i 有

$$(x_i - \bar{x}) \geq 4 \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \right)$$

则该测量值可舍弃。但需注意每五个数据最多只可舍弃一个。

三、误差分析

在测定物理量的过程中，根据测量的方式不同，可将测量分为直接测量和间接测量。其中直接测量是指用测量仪器和待测量进行比较，直接得到测量结果的方法。例如：用温度计测量温度，用天平称物质的质量，用电桥法测定电阻等；间接测量则是依据待测量与某几个直接测定量的函数关系求出待测量的方法。例如：用旋光法测定蔗糖水解反应的速率常数，就是用旋光仪测定一定浓度的蔗糖水溶液的旋光度随时间变化的关系数据，再通过作图和公式计算得到蔗糖水解反应的速率常数。由于直接测量值有误差，因而间接测量的结果也会有误差。通过误差分析，可以查明直接测量的误差对间接测量结果的影响，从而找出误差的主要来源，以便于选择适当的实验方法，合理配置仪器，寻求测量的有利条件。

1. 间接测量结果的平均误差和相对平均误差

设间接测量结果 U 为直接测量值 $x, y, z, \dots$ 的函数。

$$U = f(x, y, z, \dots)$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz + \dots \text{——计算间接测量结果平均误差的基本公式}$$

$$\frac{dU}{U} = \frac{1}{f(x, y, z, \dots)} \left(\frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz + \dots \right)$$
——计算间接测量结果相对误差的基本公式

一些函数的平均误差和标准误差的计算公式分别见表1和表2。

表1 一些函数平均误差的计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差	函数关系	绝对误差	相对误差
$U = x \pm y$	$\pm (\Delta x + \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x \pm y} \right)$	$U = x^n$	$\pm (nx^{n-1} x)$	$\pm \left(n \frac{ \Delta x }{x} \right)$
$U = xy$	$\pm (x \Delta y + y \Delta x)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$	$U = \ln x$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x \ln x} \right)$
$U = \frac{x}{y}$	$\pm \left(\frac{x \Delta y + y \Delta x }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$			

例：某一液体的密度 ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 经多次测量为：1082 1079 1080 1076，求其平均误差、标准误差和平均标准误差。

解：

	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\Delta \rho_i$	$ \Delta \rho_i $	$ \Delta \rho_i ^2$
1	1082	3	3	9
2	1079	0	0	0
3	1080	1	1	1
4	1076	-3	3	9
Σ	4317	1	7	19

$$\text{算术平均值} \quad \bar{\rho}_i = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \rho_i = 1079 \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

$$\text{平均误差} \quad \Delta \bar{\rho}_i = \pm \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 |\Delta \rho_i| = \pm 2 \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

$$\text{平均相对误差} \quad \frac{\Delta \bar{\rho}_i}{\bar{\rho}_i} = \pm \frac{2}{1079} \times 100\% = \pm 0.2\%$$

$$\text{标准误差} \quad \sigma = \pm \sqrt{\frac{19}{4-1}} = \pm 2.5 \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

2. 间接测量结果的标准误差

设间接测量结果 U 为直接测量值 x 、 y 的函数， x 、 y 、 z ... 的标准误差分别为 σ_x 、 σ_y 、 σ_z ... 则 U 的标准误差 σ_U 为

$$\sigma_U = \sqrt{\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)^2 \sigma_z^2 + \dots}$$

表2 一些函数标准误差的计算公式

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

四、有效数字

在对被测量进行测量或计算时，所涉数值中所有可靠数字（即最小分度及以上的值）和可疑数字（最小分度值以下的值）一起称为“有效数字”。例如：压力测量值为 $(2054.8 \pm 0.4)\text{Pa}$ ，其中 2054 是可靠数字，8 是估计出来的，为可疑值，该数据的有效数字为五位。有效数字的位数指明了测量精确的幅度，不能随意变更。严格地说，一个数据若未指明不确定范围（即精密度范围），则该数据的含义是不清楚的。一般认为，最后一位数字的不确定范围为 ± 3 。

在记录、报告和计算测量数据时，必须遵守以下有效数字规则。

(1) 误差最多包含两位有效数字，任何一个物理量的数值，其有效数字的最后一位，在位数上应与误差的最后一位对齐。例如：

1.35 ± 0.01	正确
1.351 ± 0.01	不正确，夸大结果的精密度
1.3 ± 0.01	不正确，缩小结果的精密度

(2) 为了明确表明有效数字，一般常用指数标记法。

例如：以下数据若取四位有效数字

123400 1234 0.1234 0.0001234

应写成以下形式 1.234×10^5 1.234×10^3 1.234×10^{-1} 1.234×10^{-4}

在确定有效数字时，需要注意“0”这个符号，它可以是也可以不是有效数字。

① 若 0 前有非零数值，则 0 为有效数字，例如：滴定管读数 20.05mL 或天平称量为 1.1670g 中，所有的 0 都是有效数字；

② 紧接小数点后仅用来确定小数点的位置的 0，不能算作有效数字。例如 0.0001234 中小数点后的 3 个 0 都不是有效数字；

③ 123400 中的 2 个 0 可能是有效数字也可能不是有效数字。若写为 1.234×10^5 ，有 4 位有效数字，而写为 1.23400×10^6 ，则有 6 位有效数字了。

(3) 在记录测定数据和运算结果时，只保留一位可疑数字。数字的位数与所用测量仪器和方法的精度一致。当有效数字位数确定之后，其后面的数字应按“四舍六入五单双”的规则取舍。被修约的那个数字等于或小于 4 时，舍去该数字；等于或大于 6 时，则进位。该修约的数字为 5 时，若 5 后有数就进位；若无数或为零时，则看 5 的前一位为奇数就进位，偶数则舍去。修约数字时，只能对原数据一次修约到所需要的位数，不能逐级修约。例如：将 1.2450 取 3 位有效数字为 1.24；将 1.2456 取 4 位有效数字为 1.246；而取 2 位有效数字则为 1.2。

(4) 当数值的首位大于 8 时，可多算一位有效数字，如：92.1 可看作四位有效数字。

(5) 计算式中的常数如： π ， e 及乘除因子，如： $\sqrt{2}$ ， $\frac{1}{3}$ 和一些取自手册的常数，可按需要取有效数字，一般取 4 位有效数字。

(6) 用对数作运算时，对数尾数的位数应与真数的有效位数相同。

例如： $\lg 5.6744 = 0.75392$

(7) 计算平均值时，若参加平均的数值有 4 个以上，则平均值的有效位数可多取一位。

(8) 在加减运算中，各数值小数点后所取位数与其中最少者相同。而在乘除运算中，各

数值所取位数不超过其中有效位数最低者。例如：

$$0.32 + 0.655 + 36.322 \quad \text{应改写为: } 0.32 + 0.66 + 36.32 = 37.30$$

$$\frac{1.673 \times 0.0524}{56} \quad \text{应改写为: } \frac{1.67 \times 0.0524}{56} = 1.6 \times 10^{-3}$$

(9) 在四则混合运算中，为避免误差叠加在最终运算以前的各步中，有效数字可多保留一位，最后结果再取回原位。例如：

$$\left[\frac{0.678 \times (35.24 - 15.3)}{55 + 12} \right]^2 = \left(\frac{0.678 \times 19.9}{67} \right)^2 = \left(\frac{13.5}{67} \right)^2 = 0.040$$

第二节 实验数据的表达

物理化学实验数据的表达及处理方法主要有以下三种：列表法、图解法和数学方程式法。

一、列表法

列表法是以列表的方式将实验结果的自变量 x 和因变量 y 的相应数值一一对应列出。该方法的优点是能使全部数据一目了然，便于处理运算，容易检查而减少差错。

列表时应注意下列几点：

- ① 每一个表格都应有简明而完备的名称；
- ② 表格中的每一行或每一列的第一栏，要详细地写出数据的名称和量纲；
- ③ 在每一行（或列）中，数字排列要整齐，位数和小数点要对齐，有效数字的位数要合理；
- ④ 表格中的数据应化成最简单的形式表示，公共的乘方因子应在第一栏的名称下注明；
- ⑤ 表格中的数据应按依次递增或递减排列，缺失的数据用“—”表示。

二、图解法

实验数据图解法是根据几何原理，用几何图形将实验数据表示出来。其优点是能直观地表现出实验测得的各数据间的相互关系，并能清楚地显示出所研究问题的变化规律，如：极大值、极小值、转折点、周期性、数量变化的速率等，还易于求得函数关系的数学表达式。因而该方法在物理化学实验的数据表达和处理中应用十分广泛。

1. 图解法在物理化学实验中的应用

(1) 求内插值

以自变量为横轴，以因变量为纵轴，所得曲线即表示二变量之间的定量关系。在曲线所示的范围内，可方便地从曲线上求出任一自变量所对应的因变量的数值。例如：双液系汽液平衡相图实验中，从不同组成溶液的折射率工作曲线上直接读出某一折射率对应的溶液组成。

(2) 求外推值

若测定的物理量不能或不易由实验直接测定，在一定的条件下，将所测量的数据间的函数关系外推至测量范围之外，可获得所需要的数值。值得注意的是，外推法只有在下列情况下才能使用：

- ① 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认为是线性

关系；

- ② 外推范围距实际测量范围不能太远；
- ③ 外推所得的结果与已有的正确经验不能相抵触。

(3) 作切线求函数的微商

从曲线上选定若干点作切线，计算出该点的斜率，即得该点的微商值。例如：利用不同浓度溶液的表面张力随浓度变化的关系曲线作切线，由其斜率求出某一指定浓度下溶液的表面吸附量。利用曲线作切线求微商的关键问题是如何准确地在曲线上作切线。常用的方法有两种：镜面法和平行线法。

① 镜面法（用于求取曲线上某定点 Q 的切线）如图 1 所示，若需在 Q 点作切线，则可取一平而薄的矩形镜子，使其边缘 AB 放在曲线的 Q 点上，绕 Q 点转动，直至镜外曲线与镜像中曲线成一光滑曲线时，沿 AB 所画出的直线 $\overline{CD}$ 即为曲线在 Q 点的法线，作 Q 点法线的垂线 $\overline{QE}$ ，即为曲线在 Q 点的切线。

② 平行线法（用于求取某段曲线上点 Q 的切线）如图 2 所示，在所选择的曲线上作两条平行线 $\overline{AB}$ 、 $\overline{CD}$ ，作两线段中点的连线交曲线于 Q ，过 Q 点作与 AB 、 CD 的平行线 $\overline{EF}$ ，即为曲线在 Q 点的切线。

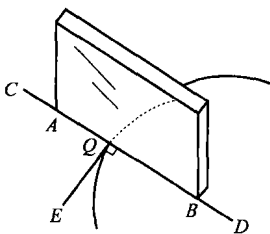


图 1 镜面法示意图

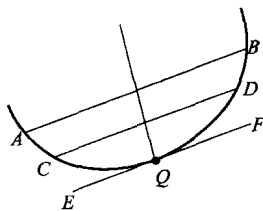


图 2 平行线法示意图

(4) 求经验方程

做出测量结果的函数关系的图形，以图形形式变换函数，使图形线性化，得到新函数 y 和新自变量 x 间的线性关系为

$$y = mx + b$$

以 y 对 x 作图，作一条直线，使之尽可能靠近每一点，由直线的斜率和截距求出线性方程中的 m 和 b ，然后再换算成原函数和自变量，即得原函数的解析表达式。

(5) 求函数的极值或转折点

函数的极大值、极小值或转折点，在图形上表现得直观且准确，因此在许多情况下都要应用它。例如：双液系汽液平衡相图实验中，双液系共沸物的恒沸点和恒沸物组成的确定都常用作图法。

(6) 求面积计算相应的物理量（图解积分法）

设图形中的因变量是自变量导数的函数，求取曲线下自变量在一定取值范围内的面积即为该因变量的定积分值。例如：作 p - V 曲线，可求得相应一定体积变化区间内曲线所包围的面积，即为该过程所做的功。

2. 作图法

作图技术是利用图解法表达、处理实验数据取得优良结果的关键之一。作图时采用的工具主要有：铅笔（HB 或 1H 为宜）、直尺、曲线板（应选用透明的）或曲线尺、圆规等，

作图的一般步骤及规则如下。

(1) 坐标纸和比例尺的选择

通常所用的坐标纸有直角坐标纸、半对数和对数-对数坐标纸及三角坐标纸，在基础物理化学实验中最常用的是直角坐标纸。

用直角坐标纸作图时，应以自变量为横轴，以因变量为纵轴，坐标轴比例尺的选择一般遵循以下原则：

① 能表示出全部有效数字，以使用作图法求出的物理量的精确度与测量的精确度相适应；

② 图纸每小格对应的数值应便于迅速简便地读数，便于计算。如分度应为 1、2、5 或其倍数，避免 3、6、7、9 及其倍数；

③ 在满足上述条件下，考虑充分利用图纸的全部面积，若无必要，不必将坐标原点作为变量的零点，使图形布局匀称合理；

④ 若作的图是直线，则比例尺的选择应使其斜率接近于 1。

(2) 画坐标轴

选定比例尺后，画上坐标轴，在轴旁注明该坐标轴变量的名称、量纲及公共的乘方因子。在纵轴的左面和横轴的下面每隔一段距离写下该处变量应有的值，以便作图及读数。

(3) 作代表点

把实验的测量值描点于图上，在点的周围画上圆圈、正方形、矩形或其他符号以区别各组的测量值。数据点周围的集合符号的面积大小应代表测量的精确度。若测量的精确度高，则圆圈的半径及矩形边长的半长度相应较小，反之则较大。

(4) 连曲线

图纸上作好代表点后，按代表点的分布情况或作直线，或作曲线，表示代表点的平均变动情况。作曲线时，应先用铅笔轻轻地沿各点的变动趋势，手描一条曲线，然后用曲线板逐段拟合，使之成为一条光滑的曲线。画线时，并不一定所有的数据点都在所绘的线上，但各点应在所绘曲线的两旁均匀分布，并使代表点与曲线间的距离的平方和为最小（即符合最小二乘法）。

(5) 写图名

曲线作好后，还应在图上注上图名，图名放在图的下方。

值得注意的是，图是用形象来表达科学的语言，作图时应注意联系理论的基本原理，通常所作曲线不应当有不能解释的间断点、突变点、自身交叉或其他不正常的特性。

三、数学方程式法

数学方程式法是将实验中各变量之间的关系用解析的形式表达出来。其优点是表达简单清晰，记录方便，也便于求微分、积分或内插值。由实验数据归纳出的解析式常称为经验方程式。经验方程式是客观规律的一种近似描述，是理论探讨的线索和依据，经验方程式中的参数往往与某一物理量相联系。

欲从实验数据归纳出经验方程式，首先要建立因变量与自变量之间的数学关系模型。该数学模型至少应满足三个条件：第一，能够表达因变量与自变量之间的曲线关系；第二，能满足实验结果包含的初始条件和边界条件；第三，与其他经验方程联合导出的数学关系式也能满足实验结果包含的初始条件和边界条件。