



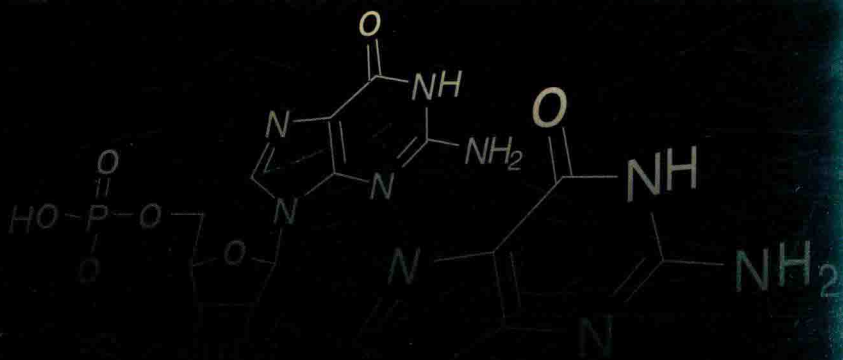
高等学校化学化工实验新课程体系系列教材

丛书主编 何红运

物理化学 实验

主编 曾跃

湖南师范大学化学化工实验教学中心 组编



湖南师范大学出版社



高等学校化学化工实验新课程体系系列教材

丛书主编 何红运

物理化学 实验

主 编 曾 跃

副主编 黄 炜

编 者 曾 跃 黄 炜 黄红梅
荣春英 夏 悦 张吉林

湖南师范大学化学化工实验教学中心 组编

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 / 曾跃主编. —长沙:湖南师范大学出版社,2019.2

ISBN 978 - 7 - 5648 - 3476 - 0

I. ①物… II. ①曾… III. ①物理化学—化学实验 IV. ①O64 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 038283 号

物理化学实验

Wuli Huaxue Shiyān

曾 跃 主编

◇策划组稿:宋 瑛

◇责任编辑:宋 瑛

◇责任校对:罗志丹

◇出版发行:湖南师范大学出版社

地址:长沙岳麓山 邮编:410081

电话:0731 - 88873070 88873071 传真:0731 - 88872636

网址:<http://press.hunnu.edu.cn>

◇经销:湖南省新华书店

◇印刷:长沙印通印刷有限公司

◇开本:787 mm × 1092 mm 1/16

◇印张:17.5

◇字数:375 千字

◇版次:2019 年 2 月第 1 版

◇印次:2019 年 2 月第 1 次印刷

◇书号:ISBN 978 - 7 - 5648 - 3476 - 0

◇定价:45.00 元



高等学校化学化工实验新课程体系系列教材

编辑委员会

主任 何红运

副主任 马 铭 曾 跃

委员 胡瑞祥 谢祥林 徐广宇
徐 琼 陈 超 唐 敏
余丽萍 赵海红 孟 勇

前 言

化学化工实验教学是高校化学、化学工程与工艺、制药工程、应用化学、生物、农学、材料、资源循环、医学等多个专业教学体系的重要组成部分;是向学生传授知识,进行科学实验方法和技能训练,提高学生实践能力与分析解决问题的能力,培养学生科学精神与创新意识,形成科学的世界观和方法论的重要教学环节;是全面实施素质教育的有效形式。

为了适应新世纪人才培养的需要,我院于2008年曾组织教师编写出版了本科化学实验(一)、本科化学实验(二)和化学研究与设计性实验三本教材,全套教材内容由浅入深,由易到难,由简单到综合,涵盖了化学类专业各门实验课程基本内容,满足教育部化学与化工学科教学指导委员会提出的化学类专业实验教学基本内容要求,融合了我院和部分高等院校实验教学改革的成果,内容丰富,结构新颖、合理,特别是在化学研究与设计性实验教材中,一批凝聚着我院大多教师心血与经验的许多科研成果恰当地转化成的研究设计性实验教学项目,使学生有更自由的空间在更高层次上主动学习,更好地启迪和培养了学生的创新意识和创新能力。该教材已在我校多届学生中使用,在培养高素质人才中发挥了重要作用。但随着科学技术的迅猛发展和生产水平的快速提高,化学与其他学科相互渗透、交叉融合,大大促进了其他学科的发展以及新兴交叉学科的形成,进一步确立了化学中心科学的地位。也促进了化学实验课程体系与教学内容的不断调整、优化与更新。为巩固近年实验教学改革的成果,更好地指导今后的实验教学,我们感到很有必要再重新编写一套化学化工类实验系列教材。

编写本系列教材的筹备工作从2013年下学期开始,学院领导对本套教材的编写工作给予了高度重视,成立了编委会,由化学化工实验教学中心国家示范实验室主任何红运教授担任编委会主任,并任总主编,并选定了各册教材的主编与副主编。

本系列教材分为基础化学实验、综合化学实验和专业实验三大模块,基础化学实验分为无机化学实验、分析化学实验(含仪器分析实验)、有机化学实验、物理化学实验、化工原理实验和普通化学实验共6册,综合化学实验分为综合化学实验(一)和综合化学实验(二)共2册,专业实验分为化学工程与工艺、资源循环科学与工程、应用化学、制药工程专业实验和中学化学实验教学研究共5册。

本系列教材的特点是:(1)基础化学实验各册仍然保持与各相关学科理论课的讲授相互配合,相互促进,但不相互依赖的特点,实验基础知识和基本操作技能叙述全

面,便于在基础知识还不够全面的低年级学生中组织教学;(2)综合化学实验包含两个以上二级学科内容,从化学不同分支学科的结合上培养学生综合解决问题的能力,从而使他们的科学思维能力和创新意识得到进一步的培养;(3)专业实验结合学生的专业特色选择实验项目,使学生实验后,既具备扎实的综合基础知识,又掌握了某个特殊专业领域的实验研究与实际操作技能,以满足社会对各类特殊人才的需要。

本册教材为《物理化学实验》,由曾跃主编,参加本册教材编写工作的有曾跃、黄红梅、黄炜、荣春英、夏悦和张吉林。

各册教材初稿完成后,由主编汇总修改,全套教材由何红运教授审阅定稿。

本套教材编写过程中,我们借鉴了兄弟院校教材中许多有益的内容,院学术委员会对该书进行了审阅并提出了许多宝贵的建设性意见,湖南师范大学出版社给予了大力支持,在此一并致谢。

限于编者学识水平和经验,书中难免有错误和疏漏之处,敬请有关专家和读者批评指正。

编委会

2018年12月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 物理化学实验的目的与要求	(1)
第二节 实验数据的误差与误差传递	(1)
第三节 实验数据的整理与表达	(5)
第四节 Origin 软件及其在实验数据处理中的应用	(9)
第二章 实验	(25)
第一部分 热力学实验	(25)
实验一 燃烧热的测定	(25)
实验二 凝固点降低法测定摩尔质量	(30)
实验三 纯液体饱和蒸气压的测定	(34)
实验四 双液系气-液平衡相图的测定	(38)
实验五 用差热分析测定 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的脱水	(44)
实验六 二组分固-液相图的测绘	(50)
第二部分 电化学实验	(56)
实验七 原电池电动势的测定	(56)
实验八 电势-pH 曲线的测定	(62)
实验九 离子迁移数的测定	(66)
实验十 镍在硫酸溶液中的钝化行为的测定	(70)
第三部分 动力学实验	(76)
实验十一 电导法测定乙酸乙酯皂化反应速率常数	(76)
实验十二 分光光度法测定蔗糖酶的米氏常数	(82)
实验十三 旋光法测定蔗糖转化反应速率常数	(86)
实验十四 电化学振荡反应	(92)
第四部分 表面和胶体化学实验	(100)
实验十五 最大泡压法测定溶液的表面张力	(100)
实验十六 溶液吸附法测定固体比表面积	(106)
实验十七 电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度	(111)
实验十八 黏度法测定水溶性高聚物相对分子质量	(118)

实验十九 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体制备与 Zeta 电势的测定	(122)
第五部分 物质结构实验	(126)
实验二十 络合物的磁化率测定	(126)
实验二十一 溶液法测定极性分子的偶极矩	(132)
实验二十二 有机化合物红外光谱的测定及其结构解析	(139)
实验二十三 用计算化学方法研究苯、甲苯、硝基苯的亲电取代反应特性	(142)
第三章 常用实验技术	(148)
第一节 热化学测量技术	(148)
第二节 温度的控制技术	(161)
第三节 电化学测量与分析技术	(169)
第四节 流动法实验技术	(184)
第五节 真空技术	(197)
第六节 胶体化学实验技术	(202)
第七节 模-数转换与数-模转换技术	(213)
第四章 常用实验仪器	(216)
第一节 气压计	(216)
第二节 气体减压阀	(223)
第三节 数字式精密温度温差测定仪	(225)
第四节 电位差计	(226)
第五节 液体介电常数测定仪	(229)
第六节 数字阿贝折光仪	(231)
第七节 旋光仪	(235)
第八节 差热分析仪和热重分析仪	(242)
第九节 真空规	(247)
第十节 电化学工作站	(251)
第十一节 古埃磁天平	(254)
附录 常用数据表	(258)
一、一些基本物理常数	(258)
二、不同温度下水的饱和蒸气压	(259)
三、一些物质的饱和蒸气压与温度的关系	(260)
四、某些溶剂的凝固点降低常数	(260)
五、不同温度下水的密度	(261)
六、铂铑-铂热电偶(分度号 LB-3)热电势与温度换算表	(262)
七、镍铬-考铜热电偶(分度号 EA-2)热电势与温度换算表	(262)
八、镍铬-镍硅热电偶(分度号 EU-2)热电势与温度换算表	(263)

九、一些强电解质溶液离子的平均活度系数·····	(263)
十、水溶液中离子的极限摩尔电导率·····	(264)
十一、一些电解质溶液的摩尔电导率·····	(265)
十二、KCl 溶液的电导率·····	(265)
十三、标准电极电势及温度系数·····	(266)
十四、常用参比电极的电势及温度系数(25 °C)·····	(267)
十五、甘汞电极的电势与温度的关系·····	(267)
十六、一些有机化合物的折光率·····	(267)
十七、不同温度下水的表面张力·····	(268)
十八、不同温度下正丁醇的表面张力·····	(268)
十九、正丁醇 - 乙醇溶液的表面张力·····	(268)

第一章 绪论

第一节 物理化学实验的目的与要求

一、目的

物理化学实验是继无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验之后的一门独立的基础实验课程。它的主要目的是使学生初步了解物理化学的研究方法,掌握物理化学的基本实验技术和技能,学会重要的物理化学性能测定,熟悉物理化学实验现象的观察和记录、实验条件的判断和选择、实验数据的测量和处理、实验结果的分析 and 归纳等一套严谨的实验方法,从而加深对物理化学基本理论的理解,增强解决实际问题的能力。

二、要求

为了做好物理化学实验,应该注意:(1)实验前要认真预习,并要求每人准备一个预习报告本;(2)实验中认真操作与观察;(3)实验后要认真做好实验报告。

实验报告是总结和评价实验工作的主要依据。它是把实验中获得的感性知识上升为理性知识的重要过程。在做实验报告时要认真思考、深入钻研、准确计算、字迹工整、条理清楚。数据处理要独立完成,每位同学分别写出自己的实验报告。

每份实验报告要写明实验题目、完成日期、合作者姓名等,就其内容主要应包括如下几个方面:(1)实验目的与要求;(2)实验原理和测量方法;(3)实验仪器、装置及药品;(4)数据记录和数据处理;(5)结果与讨论。一个完整的实验报告的格式,主要取决于研究课题的特点、指导老师的要求以及学生的创造力,根据具体情况,各有侧重。

第二节 实验数据的误差与误差传递

在实验测量中,有些量是直接测量量。直接测量量的误差可以通过测量仪器的精

度估计出来。而有些是间接测量量,即首先要对几个物理量进行测量,然后按照一定的函数关系(计算公式)计算出最终结果(间接测量量)。显然,各测量量的测量误差必将影响最终的测量结果的误差,这称为误差传递。例如,在“凝固点降低法测定相对分子质量”的实验中,直接测量的是溶剂和溶质的量(w_0 和 w_1)、溶剂和溶液的凝固点(T_0 和 T_1),再利用凝固点降低公式计算出溶质的相对分子质量。直接测量量 w_0 和 w_1 以及 T_0 和 T_1 的误差显然会直接影响测量结果的误差。

一、平均误差和相对误差的传递

假设有一个间接测量量 y ,它是通过测量 x_1, x_2, \dots, x_n 等 n 个直接测量,再通过公式 $y=f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 计算出来。如果已知 x_1, x_2, \dots, x_n 的平均误差分别是 $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$,那么,间接测量量 y 的平均误差(Δy)应该是多少呢?

从高等数学我们知道,全微分概念实际上就是当自变量发生微小变化时,因变量的变化。对误差传递的处理,就是利用全微分的概念。我们对 y 全微分,则

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial y}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial y}{\partial x_n} dx_n$$

当 $\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3, \dots, \Delta x_n$ 很小时,可以将 $\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3, \dots, \Delta x_n$ 以及 Δy 分别代替上式中的 $dx_1, dx_2, dx_3 \dots dx_n$ 以及 dy 。即

$$\Delta y = \frac{\partial y}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial y}{\partial x_2} \Delta x_2 + \dots + \frac{\partial y}{\partial x_n} \Delta x_n$$

由于在实验中,具体的公式是知道的,如果知道直接测量量的平均误差($\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$),就可以通过上式计算出间接测量量的平均误差(Δy)。遗憾的是,在实际过程中尽管直接测量量的平均误差的大小(即绝对值)是知道的,但它的正负号是不知道的。所以,严格意义上讲用上式还是不能计算出间接测量量的平均误差。但我们可以将上式右边各项取绝对值再求和,计算出最大平均误差值 $\overline{\Delta y_{\max}}$:

$$\overline{\Delta y_{\max}} = \left| \frac{\partial y}{\partial x_1} \right| \cdot |\Delta x_1| + \left| \frac{\partial y}{\partial x_2} \right| \cdot |\Delta x_2| + \dots + \left| \frac{\partial y}{\partial x_n} \right| \cdot |\Delta x_n|$$

这就是平均误差传递的基本公式。

另外,利用 $d(\ln y) = \frac{dy}{y}$,做上述类似处理即可得到相对平均误差的传递公式为:

$$\frac{\overline{\Delta y_{\max}}}{y} = \left| \frac{\partial \ln y}{\partial x_1} \right| \cdot |\Delta x_1| + \left| \frac{\partial \ln y}{\partial x_2} \right| \cdot |\Delta x_2| + \dots + \left| \frac{\partial \ln y}{\partial x_n} \right| \cdot |\Delta x_n|$$

二、标准误差的传递

实验的误差除了能用平均误差表示外,还可以用标准误差表示。假设有一个间接测量量(y),且知道直接测量量 x_1, x_2, \dots, x_n 的标准误差分别是 $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$,且间接测量 y 与直接测量量 x_1, x_2, \dots, x_n 的关系是 $y=f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 。通过误差理论可以得出,间接测量量 y 的标准误差(σ)与直接测量量的标准误差($\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$)的关系是:

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)^2 \sigma_1^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)^2 \sigma_2^2 + \cdots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_n}\right)^2 \sigma_n^2}$$

此式即为标准误差传递公式。

三、误差传递在误差分析中的应用

1. 仪器选型

【例1】热电偶的测温原理是利用测量热电偶的热电势差测量温度,若某热电偶在某温度区间的热电势 E 与温度 T 之间的关系为 $E/V = -0.057 + 0.041 T/^\circ\text{C}$,若希望温度测量精度 ΔT 达到 $\pm 0.2^\circ\text{C}$,问电位差计的电位测量精度 ΔE 至少要达到多少?

根据数学微分原理有: $d(E/V) = -0.041d(T/^\circ\text{C})$

再根据误差传递原理可以得出:

$$|\Delta E/V|_{\max} = 0.041 |\Delta T/^\circ\text{C}|$$

$$\text{因此, } \Delta E_{\max} = \pm 0.041 \times 0.2 \text{ V} = \pm 0.0082 \text{ V}$$

所以,要想达到 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 温度测量精度,电位差计的精度至少应该达到 $\pm 0.0082 \text{ V}$ 以上。

2. 分析实验的主要误差来源以及配套仪器的选定

【例2】在以苯作为溶剂,利用凝固点降低法测定萘的相对分子量(M)的实验中,我们是通过直接测量溶剂和溶质的质量 m_A 和 m_B ,以及溶剂和溶液的凝固点 T_A 和 T_B 。再利用凝固点降低公式

$$M = \frac{1000K_f m_A}{m_B (T_A - T_B)}$$

求算萘的相对分子量(M)。

从实验上我们知道,为了保证溶液满足稀溶液的性质,一般控制凝固点的温度数约为 0.5°C ,即 $(T_A - T_B) \approx 0.5^\circ\text{C}$ 。溶剂和溶质的质量一般分别取 $m_A \approx 20 \text{ g}$ 和 $m_B \approx 0.2 \text{ g}$ 。如果质量测定选用分析天平,则 $\Delta m_A \approx \Delta m_B \approx \pm 0.0002 \text{ g}$ 。溶剂和溶液的凝固点用贝克曼温度计测定,则 $\Delta T_A \approx \Delta T_B \approx \pm 0.002^\circ\text{C}$ 。那么,根据误差传递公式,萘的相对分子量(M)的平均相对误差可通过下式计算:

$$\frac{|\Delta M|}{M} = \frac{|\Delta m_A|}{m_A} + \frac{|\Delta m_B|}{m_B} + \frac{|\Delta T_A| + |\Delta T_B|}{T_A - T_B}$$

从上式可以看出,萘的相对分子量(M)的平均相对误差主要由三部分组成。

(1) 溶剂质量测量平均相对误差:

$$\frac{|\Delta m_A|}{m_A} \approx \frac{0.0002}{20} = 0.01\%$$

(2) 溶质质量测量平均相对误差:

$$\frac{|\Delta m_B|}{m_B} \approx \frac{0.0002}{0.2} = 0.1\%$$

(3) 温度测量误差:

$$\frac{|\Delta T_A| + |\Delta T_B|}{T_A - T_B} \approx \frac{0.002 + 0.002}{0.5} = 0.8\%$$

从上面分析不难得出,本实验的主要误差来源是温度测量误差。

$\frac{|\Delta m_A|}{m_A} \approx \frac{0.04}{20} = 0.2\%$ 另外,在实验测定中,仪器选配原则是误差相近原则,所以

溶剂质量的测定我们选择精度较低的工业天平($\Delta m \approx \pm 0.04 \text{ g}$)就可以满足误差要求,因为此时引起的误差

$$\frac{|\Delta m_A|}{m_A} \approx \frac{0.04}{20} = 0.2\%$$

仍然小于温度测量所引起的误差 0.8%。事实上,我们选择适当的刻度移液管就可以了,这样会使得实验操作更为简单。

3. 在仪器精度一定的情况下,选择最有利的实验条件

【例 3】在惠斯登电桥测电阻的实验中,为什么电桥平衡时要求 A 接触点尽量置于中点(参见图 1.2-1)?

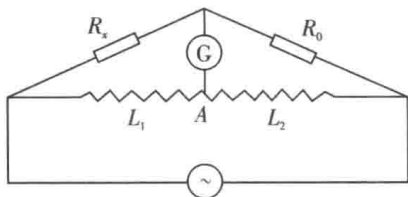


图 1.2-1 惠斯登电桥测电阻的原理

根据惠斯登电桥测电阻的原理,电桥平衡时,待测电阻 R_x 可通过下式计算:

$$R_x = R_0 \frac{L_1}{L_2} = R_0 \frac{L - L_2}{L_2}$$

式中 R_0 是已知电阻($L = L_1 + L_2$), L 是均匀电阻丝总长度。

根据误差传递公式可得:

$$\frac{|\Delta R_x|}{R_x} = \frac{|\Delta L_2|}{L - L_2} + \frac{|\Delta L_2|}{L_2} = \frac{L}{(L - L_2)L_2} \cdot |\Delta L_2|$$

由于 L 是常数,所以当 $(L - L_2)L_2$ 为最大时,未知电阻 R_x 的测量相对误差最小,即

$$\frac{d[(L - L_2)L_2]}{dL_2} = 0$$

$$\text{得: } L_2 = \frac{L}{2}$$

所以在惠斯登电桥测电阻的实验中,电桥平衡时要求 A 接触点尽量置于中点,这样未知电阻 R_x 的测量相对误差最小。

第三节 实验数据的整理与表达

在实验测量中,往往是测量的是一系列数据。例如,我们测量出不同温度下水的饱和蒸气压。我们展示这些数据时,我们不仅要表达出每个单个数据的有效数值等特性,同时还要表达出数据之间的相互关系,即相互之间的函数依赖关系。实验数据相互关系的表达,一般有三种方法:列表法、作图法和方程式法。

一、列表法 (Tables)

把实验获得的数据按照函数关系归类,以一定的顺序整齐排列制成表格来表达实验数据之间的关系的的方法,称列表法。其优点是:简单易作,形式紧凑,整齐规则,易于检查和比较。完整的表格应该包含表格的序号、名称、项目、说明和数据来源等,在具体进行表格制作时应该注意(请参照表 1.3-1):

(1) 表格的序号和名称。每一个表格都应该有一个序号和名称。在表 1.3-1 中,表的序号是“表 1.3-1”,表的名称是“不同温度下 CO_2 的饱和蒸气压”。

(2) 栏头。又称作表头。在表格制作时,表的每一行或每一列应该正确写出表头。在制作表头应该特别注意,由于在表中只能列出纯数(数值),所以栏头的形式应该是:量/单位。如表 1.3-1 中的第一列表头是“ $t/^\circ\text{C}$ ”,是实验所获得的物理量温度 t /单位 $^\circ\text{C}$,得到的是纯数,列于表中。

(3) 公共乘方因子应放在栏头。为了表中的数据具有简洁的形式,公共的乘方因子应放在表头。如表 1.3-1 中的第三列,列出的是温度 T 的倒数,都有公共的乘方因子 10^{-3} ,所以表头就用“ $10^3 \text{ K}/T$ ”,表示该列的数据是 $(1/T)/(1/\text{K}) \times 10^3$ 。

(4) 排列要整齐。数字要排列整齐,小数点对齐。

(5) 指明数据来源。在表下或正文中应注明数据处理方法或数据来源。

(6) 遵守有效数字规则。表格中数据处理应该遵守有效数字规则。

表 1.3-1 不同温度下 CO_2 的饱和蒸气压

$t/^\circ\text{C}$	T/K	$(10^3/T)/(1/\text{K})$	p/MPa	$\ln(p/\text{MPa})$	$V_m/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$pV_m/(RT)$
0.00	216.61	3.661	3.485	1.2485	456.97	0.7013
31.04	304.19	3.287	7.382	1.9990	94.06	0.2745

二、作图法 (Graphs)

作图法是用几何图形将实验数据的函数关系表示出来的方法,其优点是简明直观,易于比较,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征,还可进一步进行数据处理(如微分、积分)和经验方程

式中的常数确定等。

1. 作图法的应用

在化学实验中,作图法的一般应用主要有:

(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,在坐标纸上绘出数据点 (x_i, y_i) ,然后按作图规则画出曲线,此曲线便可表示出两变量间的定量关系。在曲线所示的范围内,可求对应任意自变量数值的因变量数值。

(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,例如双液系相图的测定实验中确定最低恒沸点(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伸至测量范围以外,往往用于求函数的极限值。例如用黏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黏度(即特性黏度)值,才能算出相对分子质量。

值得注意的是,使用外推法必须满足以下条件:

①外推的那个区间离实际测量的那个区间不能太远;

②在外推的那段范围及其临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;

③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关系,而且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示式,称图解微分法。具体做法是在曲线上选取对应的点,然后采用几何作图法,作出过该点的切线,计算出切线的斜率,即得该点函数的微商值。

(5) 求函数的积分值(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示式的情况下,亦能利用图形求出定积分值,称图解积分法。通常是通过求曲线下所包含的面积来求出导数值的积分值。

(6) 求测量数据间函数关系的解析表示式(即确定经验方程式)

寻找测量数据间函数关系的解析表示式,通常是从作图入手,即首先对测量实验数据作图,从图形形式找出适当函数,然后将函数线性化,即得新函数 y 和新自变量 x 间的线性关系:

$$y = mx + b$$

然后根据实验数据确定直线的斜率 m 和截距 b 后,再换回原来函数和自变量,即

得原函数的解析表示式。

例如反应速率常数 k 与活化能 E 的关系式为指数函数关系:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

可使两边均取对数将其直线化,以 $\lg k$ 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. 作图时应遵守的原则

为了有效准确表达实验数据的关系,降低由作图引起的二次误差,作图时应该遵守如下原则:

(1) 选取适当的绘图工具。正式的作图应该使用商售的绘图笔、点圆规、曲线板或曲线尺等。作为学生实验报告,可以使用 HB 铅笔,便于绘图有误时修改。

(2) 选取适当的坐标纸。坐标纸有许多种,常用的有直角坐标纸、对数坐标纸、半对数坐标纸以及三角坐标纸等。使用最多的是直角坐标纸。当自变量对数与因变量对数的关系是线性关系时,使用对数坐标纸;当自变量对数与因变量之间是线性关系时,使用半对数坐标纸;有时也使用三角坐标纸,如物理化学实验中的三元组成相图的绘制。

(3) 选取适当的坐标轴区间和坐标比例。

坐标轴区间的选择:完整表达所有实验数据,实验数据点布局合理。

坐标比例的选择原则:

① 能表示全部有效数字。

假设 r 代表坐标纸上最小刻度的值, Δx 代表测量误差。由于坐标纸上最小刻度的几何宽度约为 1 mm,而人眼睛对几何宽度的分辨率约为 ± 0.2 mm,因此,读图所引起的误差约为 $0.2r$ 。

当要求 $0.2r$ (读图误差) $\approx |\Delta x|/3$ (实验误差的 $1/3$),此时,如果读数误差为 σ_2 ,实验误差为 σ_1 ,则总误差(实验误差与读图误差两步的累计误差)为

$$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} = \sqrt{\sigma_1^2 + (\sigma_1/3)^2} = \sqrt{1 + (1/3)^2} \sigma_1 = 1.05\sigma_1$$

当要求 $0.2r$ (读图误差) $\approx |\Delta x|$ (实验误差),此时,如果读数误差为 σ_2 ,实验误差为 σ_1 ,则总误差(实验误差与读图误差两步的累计误差)为

$$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_1^2} = \sqrt{1^2 + 1^2} \sigma_1 = 1.41\sigma_1$$

② 所取的刻度应方便易读。坐标的分度以便于方便读取数值为原则,宜采用 1、2、5 以及他们的倍数,避免用 3、7、9、11 等作为分度。

③ 图为直线时,坐标值的比例应尽量选取斜率接近 1,使图形对称美观。

(4) 描点。各个测量值可以用 ● 或 ○ 表示;在同一图上表示不同组的数据时,应使用不同的符号,如 ⊙ ◆ ■ □ * ▲ ► ◀ 等,以便区别。

(5) 连曲线。应使连接出来的曲线圆滑流畅,且使用最小二乘法的原则,将实验点均匀分布在曲线两侧。

(6) 图名及坐标的标注。作好图后,应写上完整的图序、图名以及坐标比例、坐标变量。坐标变量的标注和表头的标注一样,应该使用量/单位,如图 1.3-1 所示。

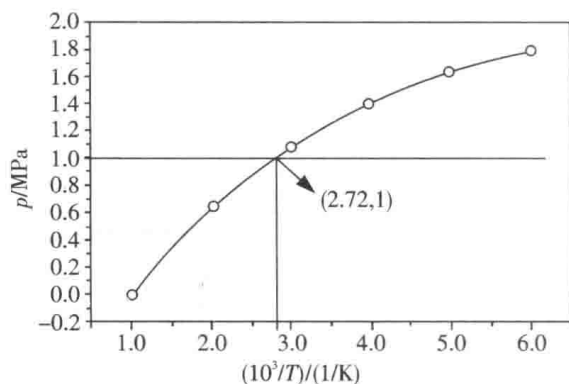


图 1.3-1 CO_2 的饱和蒸气压与温度之间的关系

三、方程式法 (Equations)

把实验数据用一定的函数式表示的方法称方程式法,其优点是表达形式简洁,还可以进行进一步的数据处理,如微分、积分、求极值等。一个理想的方程式,应该能准确代表实验数据,且参数要尽可能少。方程式的具体类型的获得,一般有两种方法:一是从理论上推证出两者之间的函数关系,另外一种是从实验数据构建方程式。当没有适当的理论方程或理论方程不能满足要求时,通常根据数据所得图形,与已知函数图形进行比较,选择类型相近的函数式进行拟合。

从实验数据构建方程式的方法:

- (1) 将实验数据加以整理和校正。
- (2) 选择自变量和因变量并绘制坐标图。
- (3) 根据几何知识,由曲线形状判断曲线的类型。通常是所得的曲线形状与已知函数的曲线形状相比较获得。
- (4) 将方程化成直线方程。
- (5) 由图解法或其他处理方法确定方程中各参数,若难找出适当的方程式,可由多项式拟合。

当然,以上是传统的方程式建立的方法,随着计算机以及数据处理软件的普及,方程式的建立变得更加简单有效。如用传统的方法确定方程中的参数,仅对线性方程有效,对于其他方程有较大难度。但使用计算机软件进行数据拟合,如使用 Origin 科学数据处理与绘图工具软件等进行数据拟合,原则上对多达几十个参数的任何方程,均能迅速拟合,获得方程参数。在下一节,我们具体介绍 Origin 软件及其在实验数据处理中的应用。