

高等医学检验专业教材

医用物理化学实验

大连医学院 山东医科大学 吉林医学院 张家口医学院 合编
重庆医科大学 湖北药检专科学校 福建医学院 镇江医学院



3-33

大连海运学院出版社

(辽)新登字 11 号

医用物理化学实验

大连医学院 山东医科大学 吉林医学院 张家口医学院 合编
重庆医科大学 湖北药检专科学校 福建医学院 镇江医学院

大连海运学院出版社出版、发行

大连铁道学院印刷厂印装

责任编辑：袁杰利 封面设计：高船舟

开本：787×1092 1/16 印张：7 字数：170 千

1993 年 2 月第 1 版 1993 年 2 月第 1 次印刷

印数：0001—3000 定价：3.50 元

ISBN 7-5632-0533-0/R·4

前 言

随着医学教学事业的兴旺发达,高等医学检验专业已如雨后春笋蓬勃地发展起来。但感缺憾的是,在众多的供医学检验专业使用的教材的大家庭中,还没有一本专门为它编写的物理化学实验教材。为此,我们化了一年多的时间,参考了众多的物理化学实验教材,结合我们多年来的医学教学实践(特别是近几年来的高等医学检验专业的物理化学教学实践),编写了这本医用物理化学实验教材。我们的愿望是为医学教学事业尽一份绵薄的力量,奉献给大家一本较合适的实验教材。

全书共分绪论、实验、仪器介绍、常用实验数据四大部分。考虑到同时开设的分析化学实验课对误差分析、有效数字等已有较详尽的阐述,故本教材在绪论中对这些内容只作简单的介绍,而对物理化学实验中常用的作图技术、数据处理等则作了比较详细的阐述。实验部分分四大部分共十五个实验,各院校可根据本校具体情况选做其中的八到十个。其中,实验七、实验九各增设了一个附录实验,采用非经典的、现在常用的实验仪器,供需要者选用。仪器介绍部分介绍了物理化学的常用仪器,这些不仅是同学们在预习时是必须的,对他们日后在工作中作必要的查阅也不无裨益。在常用实验数据部分,除介绍了一些物理化学实验常用的实验数据外,还专门提供了用最小二乘法处理实验数据的计算机程序,供需要者直接上机应用。

根据实际情况,物理化学实验课时应为三十六学时,其中六学时用于前言、实验技能、实验仪器的课堂教学,三十学时用于分组实验。

本实验教材是由大连医学院(濮良忠、李红、李发胜)、山东医科大学(张维琴、邵伟)、吉林医学院(韩永贵、郑英姿)、张家口医学院(宋绍培)、重庆医科大学(丁敏)、湖北药检专科学校(周传佩)、福建医学院(陈元麒)、镇江医学院(谢吉民)等八所院校合编(以上排列次序是按学校名的笔划多少排列)。

濮良忠为本书主编,孙发山为本书主审。

高船舶(大连医学院)、周传佩绘制了本书的全部插图。吕广艳、曲淑贤、曹晶萍为本书的出版做了不少工作,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,书中不妥或失误之处在所难免,祈盼各位老师和同学予以谅解和给以指正。

目 录

绪 论

一、目的和要求	1
二、误差分析	2
三、数据记录及处理	5

第一部分 实 验

I、化学热力学	9
实验一 恒温槽的组成及性能测试	9
实验二 氧弹式量热计测定燃烧热	13
实验三 液体饱和蒸气压与平均摩尔气化热的测定	17
实验四 双液系沸点-组成图的绘制	21
实验五 三组分体系等温相图的绘制	25
实验六 分光光度法测定络合物的组成和稳定常数	29
II、电化学	33
实验七 电导法测定弱电解质的电离平衡常数	33
附：用电导率仪测定弱电解质的电离平衡常数	37
实验八 电导滴定	39
实验九 电池电动势的测定及应用	41
附：用 pH 计测定电池的电动势及其热力学函数	44
III、动力学	46
实验十 蔗糖水解反应速度常数的测定	46
实验十一 乙酸乙酯皂化反应速度常数的测定	50
IV、表面现象和胶体化学	53
实验十二 最大气泡法测定溶液的表面张力	53
实验十三 溶胶的制备及电泳	57
实验十四 固体在溶液中的吸附	60
实验十五 粘度法测大分子化合物的分子量	63

第二部分 常见物理化学仪器的构造、 使用方法及一般维护

I、温度的测量与控制	67
II、福丁式气压计	75

III、UJ—25 型电位差计	77
IV、721 型分光光度计	79
V、DDS—11 型电导仪和 DDS—11A 型电导率仪	82
VI、pH 计	85
VII、旋光仪	88
VIII、阿贝折光仪	91
IX、真空泵	94
X、高压钢瓶及减压表	95

第三部分 物理化学实验常用数据表

I、国际原子量表	97
II、不同温度时水的饱和蒸气压	99
III、一些液体的蒸气压	101
IV、不同温度下水的折光率	102
V、一些液体的折光率 (25℃)	102
VI、水和空气界面上的表面张力	102
VII、水的粘度	103
VIII、强电解质活度系数 (25℃)	104
IX、无限稀释时常见离子的摩尔电导率 (25℃)	104
X、计算机程序 用最小二乘法处理实验数据	105

绪 论

一、目的和要求

物理化学是在实践中发展起来的一门独立的学科,生产实践、科学实验对物理化学的创立和发展起着非常重要的作用,因此,配合物理化学理论课给学生开设物理化学实验课是必不可少的。物理化学实验是一门独立的课程,它虽然是化学实验科学的一个分支,却又与普通的化学实验不同,它主要是用物理学的实验方法研究化学变化的规律,并经常需要进行繁复的数据处理工作。通过物理化学实验,不仅可以进一步理解物理化学的基本原理及其应用,还可掌握物理化学的实验技术和常见物理化学仪器的使用方法,学会记录并分析处理大量繁复的实验数据,并能够进行初步的误差分析。因此,物理化学实验对医学检验专业的学生来说,是非常重要的。有了良好的物理化学实验训练,能为日后的仪器分析、临床检验等课程及毕业后独立从事检验工作和科学研究打下坚实的基础。

在做物理化学实验时要开动脑筋,勤于动手,通过实验提高自己的实际工作能力。在做每一个实验时,要求做到:

(1) 实验前预习

实验前应认真阅读实验内容,在此基础上写出实验预习报告(注意:与实验报告不同,应单独准备一个实验预习本)。实验预习报告应包括以下几部分:简要的实验原理,实验操作计划,原始数据记录表,预习中遇到的疑难问题。

实验前的预习是学生准确使用仪器,做好实验的关键,一定要重视。

(2) 注重实验操作及记录

学生进入实验室后,应先核对实验仪器和药品是否齐全并符合要求,在教师对本次实验作必要讲解后,检查自己写的操作计划是否有误,然后按正确的操作方法及步骤进行实验,详细把实验数据记录于预习报告的数据记录表中,不得用散纸随意记录。实验记录应实事求是,不得随意涂抹数据,如经重复实验发现某些数据确实有问题,应另行填写并注明原因。实验结束后应把原始记录交给教师审阅并签字认可。在实验过程中,要有严谨的科学态度和良好的实验作风,并要积极思维,善于发现和解决实验中出现的各种问题。

在实验过程中,要严格按照操作规程使用仪器,发现异常现象立即报告,自始至终做到实验物品摆放有序、保持台面整洁。

(3) 写好实验报告

实验报告与预习报告不同,它是整个实验的总结。实验报告应包括以下内容:实验目的和原理、仪器和药品、操作步骤、实验数据的记录和处理、结果讨论、思考题的解答。结果讨论可包括以下部分:对实验数据及由此引出的结果进行讨论及作误差分析、对实验中的异常现象的探讨、实验后的心得体会等。

写实验报告是非常重要的一环,它使学生在处理实验数据、作图、误差分析、问题归纳等方面得到训练和提高,为日后独立从事科研工作、撰写高质量的科研论文打下坚实的基础,因此,学生应重视实验报告的书写。写实验报告时应把注意力着重放在数据处理和结果讨论

上,这两个方面是培养学生分析问题和归纳问题的重要环节。

二、误差分析

物理化学实验是以测量体系的物理量为其主要手段,因此,怎样做到准确测量和如何处理测量所得结果就成了一个非常重要的问题。在实际测量中,由于测量仪器存在误差,外界条件影响及测量者人为的感官失误等因素的存在,都只能使测量结果达到某一准确度,测量值与真值间不能完全吻合,存在着一定的差值。把测量值与真值的差值称为测量误差。

(一) 误差分类

测量误差一般可分成系统误差、偶然误差和过失误差。

在相同的条件下多次测量同一物理量时,若发现测量误差的大小和符号都不变,而改变测量条件时,它又按另一确定规律而变化,称这种测量误差为系统误差。系统误差往往要比偶然误差大出一个数量级,此外,它不具有抵消性,即使在相同的条件下重复多次测量,也无法互相抵消。因此,发现和消除系统误差是很重要的。

在相同的实验条件下,多次重复测量同一物理量,若各次测得的值总是围绕着某一个数值上下无规则地变化而不完全一样(在末一位或末二位不同),称这种测量误差为偶然误差。偶然误差的大小和符号服从正态分布的规律,具有抵消性。在实验中,可以采取在相同条件下多次重复测量同一物理量然后取平均值的办法来消除偶然误差。

由于实验者的粗心,不正确的操作方法或测定条件的突变而引起的误差称为过失误差。过失误差完全是人为造成的,是不允许的。实验者只要仔细、专心地操作,完全可以避免此类误差。

(二) 误差分析

1. 数学期望值与真值

在相同条件下,对某一物理量进行等精度的 n 次测量,可得到 n 个数据: $x_1, x_2, \dots, x_n$,测定值的平均值为

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i \quad (1)$$

当测量次数趋于无穷时,算术平均值就变为数学期望值 x_∞ 。某一物理量的数学期望值与其真值之差即为系统误差 ξ ,

$$\xi = x_\infty - x_{\text{真}} \quad (2)$$

每一次的测定值与其数学期望值之差被定义为偶然误差 d_i ,

$$d_i = x_i - x_\infty \quad (3)$$

在测量中,只有人为设定的真值,它是在假设消除了系统误差之后,运用正确的实验方法,经过无限多次测量后得到的数学期望值。由于消除了系统误差, $\xi=0$,因此 $x_\infty=x_{\text{真}}$,即:可以用数学期望值代替真值。在实际测量中,一般只能做到有限次的测量,测量值的算术平均值不会等于其数学期望值,因此,就必须研究测定偏差及其它有关问题。

2. 平均误差和相对平均误差

把各次测量值与测量值的平均值的差称为偏差,用符号 d 表示

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (4)$$

定义平均误差 δ 为

$$\delta = \pm \frac{\sum |d_i|}{n} \quad (5)$$

定义相对平均误差 $\delta_{\text{相对}}$ 为

$$\delta_{\text{相对}} = \frac{\delta}{\bar{x}} \quad (6)$$

3. 标准误差

标准误差又称为均方根误差, 定义标准误差 σ 为

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} \quad (7)$$

使用平均误差的优点是计算简便, 但用它来估量测量误差时, 可能会把质量不高的测量掩盖住, 而标准误差对一组测量中的较大误差和较小误差的感觉比较灵敏, 因此它是表示测量精度的较好方法。

4. 平均值的标准误差

定义平均值的标准误差为

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n(n-1)}} \quad (8)$$

可以看出

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

在消除了系统误差之后, 在相同条件下, 对同一物理量进行 n 次测量后, 可以得到该物理量的算术平均值 $\bar{x}$, 那么 $\bar{x}$ 的可信程度究竟怎么样呢? 按照误差理论, $x_{\text{真}}$ 与 $\bar{x}$ 有如下关系: $x_{\text{真}}$ 有 68.3% 的可能性落在 $\bar{x} \pm \sigma_{\bar{x}}$ 的范围内, 有 95.5% 的可能性落在 $\bar{x} \pm 2\sigma_{\bar{x}}$ 的范围内, 有 99.79% 的可能性落在 $\bar{x} \pm 3\sigma_{\bar{x}}$ 的范围内。因此, 我们可以把平均值的标准误差的三倍作为有限次测量的可靠程度, $\sigma_{\bar{x}}$ 越小, $\bar{x}$ 越接近于真值。

5. 可疑值的舍弃

在测量中, 有时会发现某个 (或某些) 值与其它值相距较远, 若经检验证明, 确属过失误差引起的, 则可以舍弃, 否则要应用误差理论通过计算来决定是否可以舍弃。从前面的讨论已知, $x_{\text{真}}$ 有 99.79% 的可能性落在 $\bar{x} \pm 3\sigma_{\bar{x}}$ 之中, 也就是说, 偏差大于 $3\sigma_{\bar{x}}$ 的测量值出现的几率远小于 1%, 因此, 在一组测量中, 假若有偏差大于 $3\sigma_{\bar{x}}$ 的数据, 则可以认为它是由于过失误差引起的而予以舍弃。

(三) 准确度和精密度

测量的准确度是指测量值与真值接近的程度, 定义准确度 b 为

$$b = \frac{1}{n} \sum |x_i - x_{\text{真}}| \quad (10)$$

测量的精密度是指各测量值之间互相接近的程度, 物理化学中常用平均误差或标准误差来表示测量的精密度。准确度和精密度是两个不同的概念。测定的精密度高, 说明测定过程中偶然误差小, 但若测定过程中存在着较大的系统误差, 则其准确度就低。这说明, 精密度高的测定结果, 其准确度不一定高; 而准确度高的测定结果, 不仅系统误差小, 其偶然误差也小, 因此其精密度也一定高。

(四) 间接测量的误差

上面讲的是直接测量某一物理量时的误差分析, 在大多数物理化学实验中, 实验的结果

是通过测量二个或二个以上的物理量, 经过数学运算后才得到的。把通过测量其它物理量而计算得到另一物理量的测量方法称为间接测量。现在讨论间接测量的平均误差、相对平均误差和标准误差。

设有如下函数关系

$$y = f(a_1, a_2, \dots, a_n) \quad (11)$$

式中, $a_1, a_2, \dots, a_n$ 是能够直接测得的物理量, y 是通过它们进行数学运算后得到的物理量。对式 (11) 微分, 可得

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial a_1}\right)_{a_2, a_3, \dots, a_n} da_1 + \left(\frac{\partial y}{\partial a_2}\right)_{a_1, a_3, \dots, a_n} da_2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial a_n}\right)_{a_1, a_2, \dots, a_{n-1}} da_n$$

当各测量值的平均误差 $\Delta a_1, \Delta a_2, \dots, \Delta a_n$ 足够小时, 可以分别用它们代替上式中的 $da_1, da_2, \dots, da_n$, 同时, 考虑到在最不利的情况下, 直接测量的正负误差不能互相抵消, 从而引起误差积累, 则上式可写成

$$\Delta y = \left| \left(\frac{\partial y}{\partial a_1}\right)_{a_2, a_3, \dots, a_n} \cdot \Delta a_1 \right| + \left| \left(\frac{\partial y}{\partial a_2}\right)_{a_1, a_3, \dots, a_n} \cdot \Delta a_2 \right| + \dots + \left| \left(\frac{\partial y}{\partial a_n}\right)_{a_1, a_2, \dots, a_{n-1}} \cdot \Delta a_n \right| \quad (12)$$

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{1}{y} \left[\left| \left(\frac{\partial y}{\partial a_1}\right)_{a_2, a_3, \dots, a_n} \cdot \Delta a_1 \right| + \left| \left(\frac{\partial y}{\partial a_2}\right)_{a_1, a_3, \dots, a_n} \cdot \Delta a_2 \right| + \dots + \left| \left(\frac{\partial y}{\partial a_n}\right)_{a_1, a_2, \dots, a_{n-1}} \cdot \Delta a_n \right| \right] \quad (13)$$

式 (12)、(13) 中的 $\Delta y, \frac{\Delta y}{y}$ 就是间接测量的最终结果的平均误差和相对平均误差。显而易见, 它们均应是正值。

同样可以证明 (证明略), 对于标准误差, 有

$$\sigma_y = [(f_{a_1})^2 \cdot \sigma_{a_1}^2 + (f_{a_2})^2 \cdot \sigma_{a_2}^2 + \dots + (f_{a_n})^2 \cdot \sigma_{a_n}^2]^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

$$\sigma_y = [(f_{a_1}')^2 \cdot \sigma_{a_1}^2 + (f_{a_2}')^2 \cdot \sigma_{a_2}^2 + \dots + (f_{a_n}')^2 \cdot \sigma_{a_n}^2]^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

式中, σ_y 是间接测量结果的标准误差, $\sigma_{a_1}, \sigma_{a_2}, \dots, \sigma_{a_n}$ 分别是能直接测量的物理量的标准误差, σ_y 是间接测量结果的平均值的标准误差, $\sigma_{a_1}, \sigma_{a_2}, \dots, \sigma_{a_n}$ 分别是能直接测量的物理量的平均值的标准误差; $f_{a_1}, f_{a_2}, \dots, f_{a_n}$ 分别是 y 对 $a_1, a_2, \dots, a_n$ 的偏导数。

也可以很容易地得到下面两个推论。

(1) 和或差的平均误差等于各分量的平均误差之和。即, 如果

$$y = a_1 \pm a_2 \pm \dots \pm a_n$$

则

$$\Delta y = |\Delta a_1| + |\Delta a_2| + \dots + |\Delta a_n| \quad (16)$$

(2) 乘积或商的相对平均误差等于乘式或除式中各因子的相对平均误差之和。即, 如果

$$y = \frac{a_1 \cdot a_2 \cdot \dots \cdot a_n}{a_{n+1} \cdot a_{n+2} \cdot \dots \cdot a_{n+m}}$$

则

$$\frac{\Delta y}{y} = \left| \frac{\Delta a_1}{a_1} \right| + \left| \frac{\Delta a_2}{a_2} \right| + \dots + \left| \frac{\Delta a_{n+m}}{a_{n+m}} \right| \quad (17)$$

例1 在气体温度测量实验中,用理想气体方程式 $T = \frac{PV}{nR}$ 可确定 T 。在某次实验中,经直接测量得 P 、 V 、 n 的数值及其精密度(标准误差)如下:

$$P = 0.0658 \pm 0.0001 \text{ 大气压}$$

$$V = 1.0000 \pm 0.0001 \text{ 升}$$

$$n = 0.0100 \pm 0.0001 \text{ 摩尔}$$

试计算由这些测量值计算得到的 T 的数值及其标准误差。

解:由式(14)可得到计算 T 的标准误差 σ_T 的公式(推导略)并作如下计算:

$$\sigma_T = \frac{PV}{nR} \left(\frac{\sigma_P^2}{P^2} + \frac{\sigma_V^2}{V^2} + \frac{\sigma_n^2}{n^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{0.0658 \times 1.0000}{0.0100 \times 0.082} \times \left[\left(\frac{0.0001}{0.0658} \right)^2 + \left(\frac{0.0001}{1.0000} \right)^2 + \left(\frac{0.0001}{0.0100} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= 0.8 \text{ K} \end{aligned}$$

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{0.0658 \times 1.0000}{0.0100 \times 0.082} = 80.2 \text{ K}$$

因此,间接测得的 T 可表示为 $80.2 \pm 0.8 \text{ K}$ 。

要指出的是,间接测量的误差不会由于直接测量值的单位变化而变化。例如,在上例中,若 P 用毫米汞柱表示, V 用厘米³表示,则在作了相应的单位换算后,依据式(18)计算出的 σ_T 还是 0.8。这可以用式(14)作极简单的理论推导就可得到证明。

三、数据记录及处理

(一) 测量结果的正确记录和有效数字

由于上面讲到的原因,在实验中对任一物理量的测定,都只能达到一定的准确度,我们只能用某一个近似值来表示这个物理量,并且以平均误差表示其不确定值的范围。通常把所有确定的数字(不包括表示小数点位置的零)和最后一位有疑问的数字合称为有效数字。记录和计算时,仅需记下有效数字,多余的数字不必填写。在确定有效数字的位数时,对于数字中间出现的零要特别注意,紧接小数点后面的零,不作为有效数字。例如:0.0025的有效数字仅是两位,而0.00250的有效数字是三位,象2500这样的数字,其有效数字的位数就不容易确定了。一般情况下,采用指数形式的写法来表示有效数字的位数,如: 2.5×10^{-3} 、 2.50×10^{-3} 、 2.500×10^{-3} 分别表示它们各有二位、三位、四位有效数字。有效数字的运算有严格的规则,在运用有效数字作数学运算时一定要注意,不要违反这些规则而得出错误的结果。

(二) 数据记录和处理

实验结果的表示法主要有三种:列表法、作图法和方程式法。现在分别叙述如下。

1. 列表法

做完实验后,应将原始记录的数据用表格的形式整齐、有规律地表达出来,使全部数据一目了然,便于进一步处理、运算。列表时应注意:

(1) 要有简明的表格名称。

(2) 自变量、应变量应一一对应,以横行填写,各行前应写上行名。

(3) 填写数据前应先处理好有效数字的位数,填写时,应注意上、下行数据的小数点对齐,若用指数表示时,为简便起见,可把指数放到行名旁,此时指数上的正负号应易号。如

$$m/g \quad | \quad 1.35 \times 10^{-3} \quad | \quad 2.69 \times 10^{-3} \quad | \dots\dots$$

可写成

$$m/g \times 10^3 \quad | \quad 1.35 \quad | \quad 2.69 \quad | \dots\dots$$

2. 作图法

把实验结果用图形表示出来,可使实验数据之间的联系、规律和特点表现得更直观,并能用它方便地作进一步的数据分析工作。作图法的作用和优越性往往是列表法无法比拟的。

作图法的一般应用

(1) 求内插值

根据实验所得到的自变量、应变量的数据,在直角坐标图上标出相应的点,然后用规定的作图方法就可以得到相应的函数关系曲线。根据这条曲线,可以从某一个自变量(或应变量)查得其相应的应变量(或自变量)的值。这种方法就是平时所称的工作曲线法。

(2) 求外推值

在某些情况下,测量数据间的线性关系可外推至测量范围以外,以求得某一变量的极限值,此种方法称为外推法。外推法经常用于无法直接测量的点,例如:无限稀释时的 λ 的测量、气体压强趋近于零时的某些性质等等。无限稀释的实验条件无法实现,因而无限稀释时的 λ 也无法直接测得,但是,由于 λ 与溶液浓度成线性关系,因此我们可以通过准确测定已知浓度的稀溶液的 λ ,作出其工作直线,然后反向延长,外推至浓度为零,从而得到无限稀释时的 λ 。

(3) 求经验方程

若两变量有下列函数关系: $y=ax+b$,则以一组 y_i 、 x_i 画出各工作点,然后用下文介绍的画图法画出一条直线,则直线的斜率就是 a ,截距即是 b ,由此就可得到经验方程。

(4) 求转折点或极限值

这是经常采用的方法。例如电导滴定中通过两直线的相交点求出滴定终点、双液系相图中最高或最低恒沸点的测得等。

(5) 图解微分

在曲线的指定点作出与该曲线相切的切线,就可以根据坐标图计算出曲线在此点的切线的斜率。动力学实验中,先测出不同时刻反应物(或产物)的浓度,作出 $c-t$ 图,应用图解微分可求得不同时刻的反应速度。

作切线的具体方法是:先通过指定点应用镜象法作此曲线的法线,再过此点作法线的垂线,即为曲线在该点的切线。法线的画法是:取一平面薄的镜子,使其边缘AB经过指定点D压在曲线的横断面上(图1),然后在保持AB始终经过D点及平面镜与图面垂直的情况下旋转平面镜,当镜内、外曲线形成一条光滑的曲线时,沿AB边画出的直线就是法线。

(6) 图解积分

通过求面积计算相应的物理量。例如电化学实验中求电量时,只要测出不同时刻所通过的电流,以电流对时间作图,求出曲线所包围的面积,就可以得到电量的数值。

作图的步骤和原则

(1) 选择合适的绘图工具

绘图时一般需要铅笔、直尺、曲线板、曲线尺、圆规等。铅笔应选中等硬度的,并且应该削尖,这样绘出的图形、线条才能明晰清楚。画线时应该用直尺、曲线尺或曲线板,切忌用手凭空描绘,选用的直尺、曲线尺、曲线板应该是透明的,这样,在画线时才能全面观察实验点的分布和所画出图、线的情况,画出合理的图形。

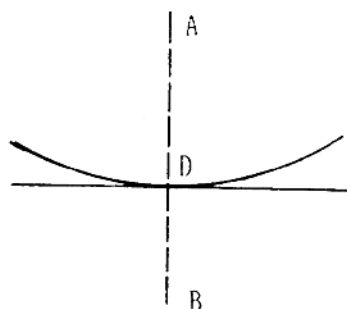


图1 镜象法作法线

(2) 选择适用的坐标纸和确定合适的比例尺

一般情况下使用直角坐标纸,有时也要用到半对数坐标纸或对数坐标纸,在表达三组分体系相图时,还要用到三角坐标纸。

用直角坐标作图时,一般以自变量为横轴、应变量为纵轴;不一定以 $(0, 0)$ 作为坐标原点,应视作图需要而定;坐标范围的确定则应包括全部测量数据并留有适当余地。如在恒温水浴的实验中,假设实验时间是 $0 \sim 60$ 分钟,实验温度是 $1.578 \sim 2.466^\circ\text{C}$,则坐标原点可定为 $(0, 1)$,横坐标的范围可定在 $0 \sim 70$ 分钟,纵坐标的范围可定在 $1.000 \sim 3.000^\circ\text{C}$ 。

坐标纸的大小和比例尺的选择也是很重要的,坐标纸太小将会使所绘图形不能表示全部有效数字,造成较大的绘图误差,坐标纸太大则又会造成不必要的浪费;比例尺选得不合适将会使所绘曲线变形,以至在需要了解曲线的极大、极小值或转折点时,不能得到准确结果。

• 选择坐标纸的大小和确定比例尺的一般原则和做法是:

① 要能表示全部有效数字,以使从图解法求出的各量的准确度与测量的准确度相适应。一般要求将作图引起的误差降到实验数据误差的三分之一以下,为达到此目的,可使坐标纸上每一格的值相当于实验数据中有效数字末位的一个单位或两个单位(视图纸大小而定,取一个单位比取两个单位绘图引起的误差小一倍)。例如在恒温水浴的性能测试实验中,纵坐标每格取 0.001°C (或 0.002°C),横坐标取每格1分为宜。

② 图纸上每一小格所对应的数值应便于迅速简便地读数和计算。一般来说,要求分度值取1、2、5或者是它们的 10^n 倍(n 为整数),避免用其它的数值做分度值。

③ 若所作曲线为直线,选定适当的比例尺,使所画出的直线斜率接近于 45° 。

(3) 作图的步骤

① 画坐标轴,每隔适当距离标上分度值。

② 作代表点。将相对于各对测得值的点绘于图上,若有不同组的数据,应该以不同的符号(如 $\cdot$ 、 $\circ$ 、 $\odot$ 、 $*$ 、 $\triangle$ 、 $\square$ 等)区别画点。

③ 连曲线。作出各代表点后,用曲线板作出尽可能接近各代表点的曲线,曲线应光滑均匀、细而清晰,曲线不必通过所有各点,但应使各点均匀地分布在曲线两侧附近,曲线两侧的代表点的数目应近似相等,各代表点与曲线间的距离应尽可能小。按照这个原则画曲线时,应先用铅笔轻轻地沿着各代表点手描一条淡而细的曲线,然后用曲线板逐段沿着手描曲线作出光滑的曲线。

若所画曲线是直线时,除了应遵循上述连线原则外,应先找出直线的“重心”,“重心”的位置(横、纵坐标)分别是各点的自变量和应变量的平均值。找到重心后,过重心遵照上述连线原则画出一条直线即可。

作图的好坏对实验结果的准确性影响较大,而作图法人为的因素很多,因此这是牵动全局、至关重要的一步,不容忽视。

④ 写图名。作图后,应写上清楚完备的图名。图上除了图名、坐标轴的分度值(比例尺)、代表点和工作曲线外,不应有其它的数据及辅助曲线,所有其它的数据应在附表中说明。

3. 方程式法

在实际工作中,函数式如 $y=ax+b$ 的工作曲线经常会遇到,正如上文所讲的,用作图法作出这种工作曲线的个人差异较大,它直接影响分析结果。随着计算机的普及,用最小二乘法处理数据直接得到工作曲线的直线方程的方法逐渐被采用。这种方法的优点是,由于直线方程是由计算得到的,因此就排除了任何人为因素的影响,因而它是最为准确的一种方法。另外,由于使用了计算机处理数据,所以也大大缩短了数据处理时间。

最小二乘法原理的基本想法是:最终结果应使实际测量值与理论值的总误差最小。设总误差的平方和为 S , 则

$$S = \sum_{i=1}^n (b + ax_i - y_i)^2 \quad (19)$$

使 S 为极小的必要条件是

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 2 \sum (b + ax_i - y_i) \cdot x_i = 0 \quad (20)$$

$$\frac{\partial S}{\partial b} = 2 \sum (b + ax_i - y_i) = 0 \quad (21)$$

即

$$b \sum x_i + a \sum x_i^2 - \sum x_i y_i = 0$$

$$nb + a \sum x_i - \sum y_i = 0$$

解由这两个式子组成的二元一次方程组,可得

$$a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (22)$$

$$b = \frac{\sum y_i - a \sum x_i}{n} \quad (23)$$

同时可得到各点对于所得直线的拟合度(或称相关系数) R

$$R = a \cdot \left[\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n}{\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2/n} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

R 的值越接近于 1,说明所测得的 x_i 与 y_i 的线性关系越好。

将实验测得的 n 对 x_i 、 y_i 代入式(22)、(23)可求得 a 、 b ,代入直线方程即可。

在测得未知样品的某一物理量 x 后,代入所求得的直线方程就可求得 y 。

如果已配备了微处理机,在编制好工作程序后(见第三部分·X),即可将测得的工作数据输入微处理机,很快就可得到直线方程并进行下一步的运算。

(大连医学院 濮良忠)

第一部分 实 验

I、化学热力学

实验一 恒温槽的组成及性能测试

实验目的

1. 了解恒温槽的组成及其恒温原理，初步掌握恒温槽的装配及调试技术。
2. 测绘恒温槽的灵敏度曲线（时间-温度曲线），学会分析恒温槽的性能。
3. 初步掌握接触温度计和贝克曼温度计的调节及正确的使用方法。

实验原理

温度对许多物理化学的参量如：蒸气压、折光率、粘度、表面张力、吸附量、化学反应速度常数等都有着极重要的影响，故要测定这些参量就必须在一恒定的温度下进行。在物理化学实验中通常是用恒温槽来达到这一目的的。恒温槽是一种以液体为恒温介质的恒温装置，它之所以能恒温，主要是靠加热器及恒温控制器来控制其热平衡。当恒温槽因对外散热致使槽内介质温度下降时，恒温控制器就接通电源使加热器工作；当达到需恒定的温度时，恒温控制器断开电源，使加热器停止工作。这样周而复始，就可使液体介质的温度在一定范围内保持恒定。

恒温槽可有不同形式及规格，但一般都是由浴槽、加热器、搅拌器、温度计、感温元件及恒温控制器等组成。其简单装置如图 1.1.1 所示。现分别简单介绍如下。

1. 浴槽 浴槽包括缸和介质。实验室中常用的是玻璃缸，以便于观察现象。其大小形状视实验需要而定。若欲恒定的温度与室温相差较大，可用有保温装置的金属容器。

液体介质视需恒定温度的范围而定。最常用的是水，其温度范围在 $0^{\circ}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之间。若高于 100°C ，可用甘油或液体石蜡作介质。

2. 加热器 常用的加热装置为电加热器。要求其热容量小，导热性能好。其功率大小应视恒温槽的大小及恒温温度的实际需要而定。如容量为 20L 的浴槽，要求恒温在 $20^{\circ}\sim 30^{\circ}\text{C}$ ，则可选用 300W 左右的电加热器。为提高恒温效率及精度，可采用两套加热器连用，开始升温时使用功率较大的加热器，恒温时则启用功率较小的加热器。

3. 搅拌器 搅拌器由马达带动，其功能是使槽内介质各部分温度均匀一致。一般选用马达的功率为 40W，用变速器来调节搅拌速度。搅拌器位置应在加热器上部或附近。

4. 温度计 常用经过校正的 $1/10^{\circ}\text{C}$ 水银温度计来观察温度。在测定恒温槽灵敏度时，还需用贝克曼温度计。温度计的校正及贝克曼温度计的使用方法见第二部分，I。

5. 感温元件 感温元件为恒温槽的感觉中枢，是决定恒温槽精度的关键部件。目前普遍

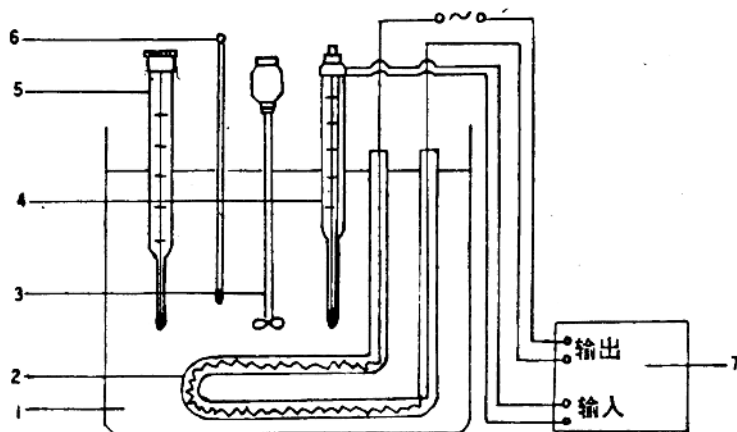


图 1.1.1 恒温槽装置示意图

1. 浴槽 2. 加热器 3. 搅拌器 4. 感温元件（接触温度计）
5. 贝克曼温度计 6. 1/10℃水银温度计 7. 恒温控制器

使用的感温元件为接触温度计，其作用是：当恒温槽的温度达到指定温度或离开指定温度时，发出讯号给温度控制器，进而控制对电加热器的“断”、“通”，以保持恒温槽温度恒定不变。

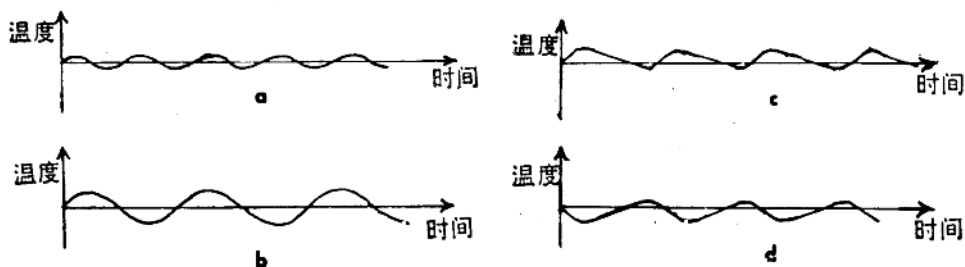


图 1.1.2 灵敏度曲线的几种形式

6. 电子继电器 亦即温度控制器，为恒温槽的温度控制中心。从感温元件发来的讯号经电子电路控制继电器触点的“开”、“关”，从而控制电加热器的“通”和“断”。目前广泛使用的为晶体管继电器。其工作原理见第二部分·I。

如前所述，当电加热器接通以及断开后，因为介质的传热过程存在着滞后现象，故恒温温度有一个在所需恒温点上下波动的温度范围。而且槽内各处的温度也会因搅拌效果的优劣而不同。恒温槽的灵敏度越高，性能越好，则被控温度的波动范围越小，各处温度越均匀。因此，灵敏度是衡量恒温槽性能好坏的主要标志。灵敏度与感温元件、继电器、搅拌器的效率、

加热器的功率以及组装技术等因素均有关。

测定灵敏度的方法，是在指定温度下，用贝克曼温度计记录温度随时间的变化。以温度为纵坐标，相应时间为横坐标，绘制恒温槽灵敏度曲线。如图 1.1.2 所示。若所测最高温度为 t_1 ，最低温度为 t_2 ，则该恒温槽的灵敏度 t_E 为：

$$t_E = \pm \frac{t_1 - t_2}{2} \quad (1.1.1)$$

在图 1.1.2 中，a 表示恒温槽灵敏度良好；b 表示灵敏度较差；c 表示加热器功率过大；d 表示加热器功率过小，或散热太快。

综上所述，要组装一个优良的恒温槽须选择合适的组件并进行合理的安装。

仪器药品

玻璃缸（容量 20L）	1 个	接触温度计	1 支
贝克曼温度计	1 支	1/10℃ 水银温度计	1 支
秒 表	1 块	搅拌器（功率 40W）	1 台
加热器（功率 300W 的电热丝）	1 支	调压变压器	1 台
电子继电器	1 台	放大镜	1 个
烧杯（200ml）	1 个	以水作恒温介质	

实验步骤

1. 将蒸馏水注入浴槽至 $\frac{3}{4}$ 处，按图 1.1.1 所示，依次将电加热器、搅拌器、接触温度计、1/10℃ 水银温度计及继电器安装好。
2. 接通电源，按照第二部分，I 中的要求调节接触温度计至指定温度后（可从温度控制器的红绿指示灯交替亮与暗来判断），恒温一段时间，观察 1/10℃ 水银温度计的温度是否真正稳定。
3. 按要求调节好贝克曼温度计，当贝克曼温度计放入已恒温的恒温槽中时，应使它的读数为 2.5 左右。调节后，垂直安装到恒温槽中。
4. 用放大镜观察贝克曼温度计的读数，每隔两分钟记录一次读数，测定 60 分钟。然后重新调节贝克曼温度计，将恒温温度提高 5℃，按上法再重复测定一次。

数据记录及处理

1. 将实验所测之数值记录于下表中：

室温： 气压：

时间/分	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30.....
$T_1/^\circ\text{C}$															
$T_2/^\circ\text{C}$															

2. 以时间为横坐标，温度为纵坐标，绘制 $T_1/^\circ\text{C}$ 及 $T_2/^\circ\text{C}$ 的恒温槽灵敏度曲线。
3. 根据式 (1.1.1) 计算该恒温槽的灵敏度。

注意事项

1. 安装恒温槽时,注意其结构的合理性,搅拌器及接触温度计一定要安装在加热器附近。
2. 在恒温温度的调节过程中,决不能以接触温度计的刻度为依据,必须以 $1/10^{\circ}\text{C}$ 水银温度计的刻度为准。
3. 当温度即将到达指定值时,要细致地调节,不要让水银超过应恒定的温度值。因为恒温槽散去多余热量需要较长时间,采取其它方法降温也比较麻烦。一旦超过后,可加入适当冷水降温。

思考题

1. 对你所测得的恒温槽的灵敏度加以讨论。
2. 为什么搅拌器及接触温度计要安装在加热器附近?
3. 可从哪些方面进行改进以提高你组装的恒温槽的灵敏度?

(湖北药检专科学校 周传佩)