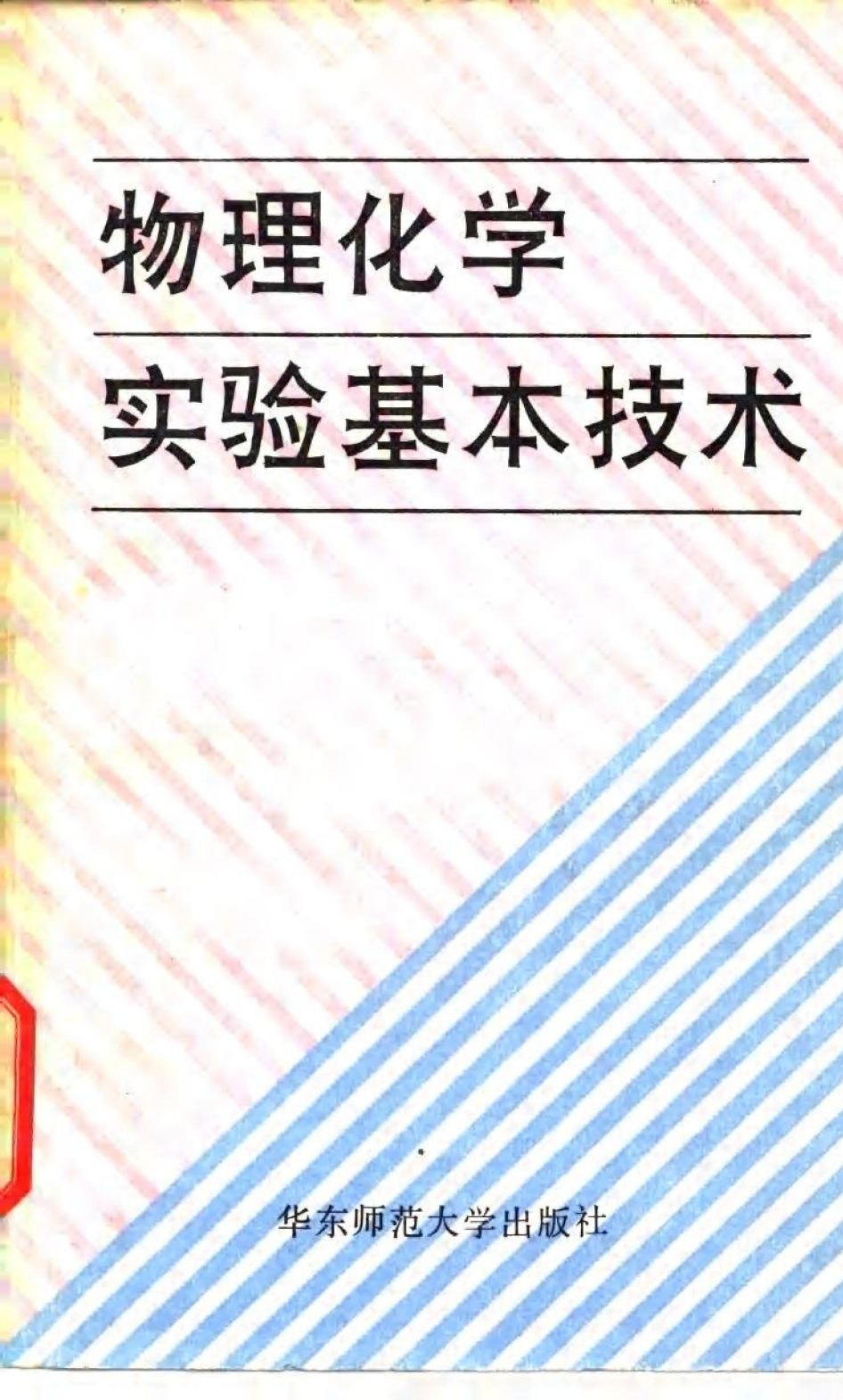




物理化学

实验基本技术

华东师范大学出版社

物理化学实验基本技术

陈龙武 邓希贤 朱长缨
吴子生 臧威成 金 虬 编

华东师范大学出版社

物 理 化 学 实 验 基 本 技 术

陈龙武 邓希贤 朱长缨 编
吴子生 戚威成 金 虬

华东师范大学出版社出版

(上海中山北路 3663 号)

新华书店上海发行所发行 城南装订印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 8.75 字数: 230 千字

1986 年 5 月第一版 1986 年 5 月第一次印刷

印数: 1-2,400 本

统一书号: 15135·004 定价: 1.45 元

前 言

使学生掌握物理化学实验的基本技术和技能是物化实验课的基本要求之一。考虑到物化实验教学的迫切需要以及全国高等师范院校物化实验教学经验交流会的建议,我们在过去几年进行物化实验技术讲座教学实践的基础上,根据教育部颁发的全国高等师范院校和综合性大学物化实验教学大纲中关于物化实验技术的基本要求,选编了本书。

本书在编写时从物化实验教学的实际出发,结合有关技术原理的叙述,着重介绍物化实验中最基本的技术知识以及它们的应用,同时也注意介绍某些有关的新技术。在应用本书进行教学时,可以通过讲座形式讲授,有些部分可让学生自学,也可结合学生实验在实验前讲解或在实验后总结概括。本书可供全国高等师范院校、综合性大学和工科院校作为物化实验课的教材使用,也可作为物理化学技术人员的参考书。

本书由华东师范大学陈龙武(第三、四、八、十一章)、北京师范大学邓希贤(第六、十二章)、臧威成(第七章)、金虬(第十章)、华中师范学院朱长缨(第一、二、九章)和东北师范大学吴子生(第五章)共同编写。全书由陈龙武和邓希贤整理定稿。

在编写本书的过程中,得到东北师范大学严忠、华东师范大学周乃扶等同志的热情帮助,他们协助审阅全书并提出很多有益的建议,谨此致谢。

由于我们的水平有限,书中错误或不足之处恐难避免,诚恳希望本书的读者批评指正。

编者 一九八四年九月

目 录

第一章 数据记录和表达方法	(1)
一、物理化学实验数据的记录	(1)
二、实验测量结果的有效数字与运算法则	(2)
三、实验结果的图解处理	(5)
四、经验方程式的建立	(11)
第二章 误差分析	(18)
一、基本概念	(18)
二、误差理论基础	(22)
三、误差分析	(31)
第三章 温度的测量和控制	(41)
一、温度测量的基本依据	(41)
二、测温方法概述	(45)
三、几种常用的温度计	(49)
四、温度的控制	(59)
第四章 光学和光谱测量技术	(67)
一、折射率的测定和应用	(67)
二、旋光度的测定及其应用	(73)
三、发射光谱和吸收光谱	(80)
第五章 实验室常用电器仪表基础知识	(93)
一、电表	(94)
二、检流计	(99)
三、万用表	(102)
四、电阻器	(105)
五、蓄电池	(107)
六、电动机	(110)
第六章 电学测量技术	(113)

一、电导测量	(114)
二、电动势测量	(120)
三、直流电位差计对电压、电流、电阻的测量	(134)
四、PZ8 型直流数字电压表	(137)
五、电子自动平衡记录仪	(138)
第七章 常用电子技术举例	(142)
一、直流稳压电源	(142)
二、电导率仪	(150)
三、可控硅温度控制器	(155)
第八章 气相色谱技术	(170)
一、色谱法概述	(170)
二、气相色谱分析原理	(172)
三、定性、定量方法	(177)
四、气相色谱仪使用的一般步骤	(183)
五、色谱技术在物理化学实验中的应用	(185)
第九章 真空技术	(189)
一、真空的获得	(190)
二、真空的测量	(196)
三、真空检漏	(204)
四、真空系统	(207)
第十章 TI-58C、59 型可编程序计算器的使用	(212)
一、简介	(212)
二、一般计算中的主要功能键	(213)
三、数理统计	(216)
四、编制程序常用键	(219)
五、程序设计	(220)
六、PC-100C 热印机的使用	(228)
七、磁卡的使用	(229)
八、复杂程序的编排举例	(230)
第十一章 物理化学实验的设计问题	(237)
一、实验题目的选定	(237)

二、实验体系和实验方法的选定	(239)
三、仪器的选用和设计	(244)
四、实验误差的估计	(246)
五、合成氨反应平衡常数测定的实验设计思想分析	(248)
第十二章 安全和防护	(256)
一、使用化学药品的安全防护	(256)
二、使用辐射源的安全防护	(263)
三、安全用电	(266)
四、使用受压容器的安全防护	(269)

第一章 数据记录和表达方法

一、物理化学实验数据的记录

1. 实验记录是研究问题和写好报告的原始资料,也是以后可被查阅的永久依据。因此,养成良好的记录习惯和掌握正确的记录方法是培养研究工作能力的重要环节。在物理化学实验中,一定要严格按照下列规定认真做好数据的记录。

(1) 采用统一规定的编有页码的记录本,在其开头的总目录中应包括实验顺序、研究题目、日期和记录的页数。

(2) 在每次实验的数据记录页上,必须有明确的标题,包括实验题目、实验室条件(室温、大气压等)、实验者的名字、同组者的名字、记录页数等。

(3) 略述实验的目的和主要步骤,预先记录必要的计算所需的方程式和常数。

(4) 记下所用仪器的型号、编号、化学药品的名称、分子式、级别,所用贮备液和实验溶液的浓度。

(5) 记下实验中观察的现象和直接测量的数据,并要标明数据的符号与单位,尽可能划出表格,其中还应包括计算值项目,以便有条理地处理数据。

记录数据一定要做到准确、完整和条理分明。不能主观拣选或随意涂改。在不得已需要修改的情况下,可在认为不正确的数据上划一道线,作为记号,经查明之后在原地方直接写上正确的数据。在任何时候都不得随意撕去记录本的页面,也不得用铅笔或红笔记录,要用钢笔认真书写。

2. 实验报告是总结和评价实验工作的重要依据。它是把实

验中获得的感性认识上升为理性认识的重要过程。在书写报告时要认真思考,深入钻研、计算准确、字迹清楚、条理分明。处理数据要求每人独立进行,不得大家合写一份报告。报告要真实反映实验的过程和结果,不得伪造和拼凑数据。

实验报告的封面上要写明实验题目、完成日期、页数、班级、实验者和同组者的姓名、室温、大气压、指导老师的姓名。报告的主要内容应包括:

- (1) 实验的目的与要求(简单扼要地加以说明)。
- (2) 实验简明原理和测量方法(以提纲形式写出)。
- (3) 实验装置及所需药品与仪器。

(4) 数据的记录和处理。按预先设计的表格填入,作图必须用规定的坐标图纸。数据处理和作图均应严格按“误差和数据处理”中有关规则进行。

(5) 结果讨论。一般应包括实验结果的误差分析,对照文献值对其结果评价,提出做好本实验的改进意见与建议。

一个完整的实验报告格式主要取决于实验研究的课题,指导教师所规定的标准和学生的创造能力,上述提出的各项内容仅作为写好报告的参考。

二、实验测量结果的有效数字 与运算法则

在实验工作中,对任一物理量的测定,其准确度都是有限的,我们只能以某一近似值表示之。因此测量数据的准确度就不能超越测量所容许的范围。如果任意将近似值保留过多的位数,反而歪曲测量结果的真实性。实际上有效数字的位数就指明了测量准确的幅度。现将有关有效数字和运算法则简述于后。

1. 记录测量数据时,一般只保留一位可疑数字。有效数字是指该数字在一个数量中所代表的大小。例如,一支滴定管的读数为

42.49, 其意义是十位数为4, 个位数上为2, 十分位上为4, 百分位上为9。从滴定管上的刻度来看, 要读到千分位是不可能的, 因为刻度只刻到十分之一, 百分之一已为估计值。故在末位上, 上下可能有正负一个单位的出入。因此, 这末一位数可认为是不准确的或可疑的, 而其前边各数所代表的数值, 则均为准确测量的。通常测量时, 一般均可估计到最小刻度的十分位, 故在记录一数量时, 只应保留一位不准确数字, 其余各数均为准确数字。我们称此时所记的数字均为有效数字。

在确定有效数字时, 要注意“0”这个符号。紧接小数点后的0仅用来确定小数点的位置, 并不作为有效数字。例如, 0.00045克中小数点后三个0都不是有效数字。而0.450克中的小数点后的0是有效数字。再如850毫米中的0就很难说是不是有效数字, 最好用指数来表示, 以10的方次前面的数字, 如写成 8.5×10^2 毫米, 则表示有效数字为两位; 写成 8.50×10^2 毫米, 则有效数字为三位; 其余类推。

2. 在运算中采用尾数“小于五则舍, 大于五则入, 等于五则把尾数凑成偶数”的法则。例如, 对29.0249取四位有效数字时, 结果为29.02, 取五位有效数字时, 结果为29.025。但将29.015与29.025均取四位有效数字时, 则都为29.02。

3. 加减运算时, 计算结果有效数字的末位的位置应与各项中绝对误差最大的那项相同。例如, 23.75, 0.0084, 2.642三个数据相加, 若各数末位都有 ± 1 个单位的误差, 则23.75的绝对误差 ± 0.01 为最大的, 也就是小数点后位数最少的是23.75这个数, 所以计算结果的有效数字的末位应在小数后第二位。例如:

$$\begin{array}{rcl}
 23.75 & & 23.75 \\
 0.0084 & & 0.01 \\
 +) 2.642 & \xrightarrow{\text{舍去多余数后得}} & +) 2.64 \\
 \hline & & 26.40
 \end{array}$$

4. 若第一位有效数字等于8或大于8, 则有效数字位数可多

计一位。例如 9.12 实际上虽只三位，但在计算有效数字时，可作四位计算。

5. 乘除运算时，所得的积或商的有效数字，应以各值中有效数字最低者为标准。

例如， $1.3 \times 0.524 = 0.68$

又如，
$$\frac{7.752 \times 0.0191}{91}$$

其中 91 的有效数字最低，但由于首位是 9，故把它看成三位有效数字，其余各数都保留到三位，上式计算结果为 1.63×10^{-3} ，保留三位有效数字。

在比较复杂的计算中，要按先加减后乘除的方法。计算中间各步可保留各数值位数较以上规则多一位，以免由于多次四舍五入引起误差的积累，会对计算结果带来较大影响，但最后结果仍只保留其应有的位数。例如：

$$\left[\frac{0.663(78.24 + 5.5)}{881 - 851} \right]^2 = \left[\frac{0.663(83.7)}{30} \right]^2 = 3.4$$

6. 在所有计算式中，常数 π 、 e 及一些取自手册的常数，按需要取有效数字的位数。例如当计算式中有效数字最低者两位，则上述常数可取两位或三位。

7. 在对数计算中，所取对数位数（对数首数除外）应与真数的有效数字相同。

(1) 真数有几个有效数字，则有对数的尾数也应有几个有效数字。如：

$$\lg 317.2 = 2.5014; \quad \lg 7.1 \times 10^{28} = 28.85$$

(2) 对数的尾数有几个有效数字，则其反对数也应有几个有效数字。如：

$$1.3010 = \lg 0.2000; \quad 0.652 = \lg 4.49$$

8. 在整理最后结果时，要按测量的误差进行化整，表示误差的有效数字一般只取一位，至多也不超过二位，如 1.45 ± 0.01 ；

而当误差第一位数为 8 或 9 时,只需保留一位。

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相对应。例如,测量结果为 1223.78 ± 0.054 , 化整记为 (1223.78 ± 0.05) 。又如,测量结果为 14356 ± 86 , 化整记为 $(1.436 \pm 0.009) \times 10^4$ 。

9. 计算平均值时,若为四个数或超过四个数相平均,则平均值的有效数字位数可增加一位。

10. 关于计算工具问题。在进行乘除等计算时,常采用对数表或计算尺。一般认为,对于四位有效数字的乘除计算可用四位对数表,对于五位有效数字运算必须用五位对数表,而精密度要求高的计算就得使用电子计算器或电子计算机。

物理化学实验数据经初步处理后,为了表示实验结果所获得的规律,通常采用列表法、图解法、方程式法三种。由于在基础物理化学实验数据处理中大多运用图形表示法,因此重点讨论图解法。在方程式法中着重介绍最小二乘法的应用。

三、实验结果的图解处理

下面举出一个例子说明作图的一般步骤及原则。

1. 坐标纸的选择与坐标的确定。

直角坐标纸最为常用,有时根据需要也可选用半对数坐标纸或对数—对数坐标纸,在表示三组分体系用图时,常用三角坐标纸。

在用直角坐标纸作图时,习惯上以自变量为横轴,因变量为纵轴;横轴与纵轴的读数应视具体情况而定,一般不一定从 0 开始。例如,测定不同浓度溶液的蒸气压得到如下数据:

溶液中B物质的摩尔分数 x_B	0.02	0.20	0.30	0.58	0.78	1.00
溶液的蒸气压 $P(\text{mmHg})$	128.7	137.4	144.7	154.8	162.0	172.5

由于溶液的蒸气压 P 是随摩尔分数 x_B 而变, 所以在作图时可取 x_B 为横坐标, P 为纵坐标。

2. 坐标的范围。

确定坐标的范围就是要包括全部测量数据。

上例中 x_B 的变化范围: $1.00 - 0.02 = 0.98$; P 的变化范围: $172.5 - 128.7 = 43.8(\text{mmHg})$ 。

3. 比例尺的选择。

坐标轴比例尺的选择极为重要。由于比例尺的改变, 曲线形状也将随着改变。若选择不当, 可使曲线的某些相当于极大、极小或转折点的特殊部分看不清楚。

比例尺选择的一般原则:

(1) 要能表示全部有效数字, 以便使图解法求出自变量的准确度与测量的准确度相适应, 为此将测量误差较小的量取较大的比例尺。

由实验数据作出曲线后, 则结果的误差是由两个因素所引起, 即实验数据本身的误差及作图时带来的误差。为使作图不致影响实验数据的准确度, 一般将作图的误差尽量减少到实验数据误差的三分之一以下^①, 这就使作图带来的误差可以忽略不计了。

(2) 图纸每一小格所对应的数值既要便于迅速简便的读数, 又要便于计算, 如 1、2、5 或者是 1、2、5 的 10^n (n 为正或负整数), 尽量避免用 3、6、7、9 这样的数值及它的 10^n 倍。

(3) 若作的图形是直线, 则比例尺的选择应使其斜率接近于 45° 。

作图时对横坐标确定比例尺的方法可选用下列三种方法中的任一种, 其结果都相同。

第一种方法: 图纸每小格 0.2 格的误差, 若作图带来的误差

① 若 x_B 的误差为 0.3%, 作图的误差为 0.1% (即作图的误差为实验数据误差的 1/3), 则两者引起误差按统计均方根法计算 $\sqrt{(0.3)^2 + (0.1)^2} = 0.32(\%)$, 显然, 可以将作图所引起的误差忽略不计。

要小于 x_B 的误差的 $1/3$, 才能不影响实验的准确度。因此, x_B 的比例尺一般可用每小格代表 x_B 的量 (以 γ_{x_B} 表示)。 γ_{x_B} 和 x_B 的误差 Δx_B 的关系是:

$$\gamma_{x_B} \times \text{作图误差} \leq \text{实验误差} \times \frac{1}{3}.$$

$$\gamma_{x_B} \times 0.2 \leq \frac{\Delta x_B}{3}$$

上例实验数据中没有给出 x_B 的误差, 但从数据的有效数字来看, 一般认为有效数字末位有一个单位的误差, 即 $\Delta x_B = 0.01$ 。此值代入上式, 得:

$$\gamma_{x_B} \times 0.2 \leq \frac{0.01}{3}$$

$$\gamma_{x_B} \leq \frac{0.01}{0.2 \times 3} = \frac{0.01}{0.6} = 0.017/\text{格}$$

每格为 0.017 是属不完整数值, 不可作为比例尺, 只能改为 0.02 或 0.01, 设 $\gamma_{x_B} = 0.02/\text{格}$, 则作图误差为 $0.02 \times 0.2 = 0.004$ 是 Δx_B 的 $1/2.5$ 。当用, $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 时, 则作图误差为 $0.01 \times 0.2 = 0.002$, 此时是 Δx_B 的 $1/5$, 符合规定的误差要求。

第二种方法: 利用逐步推算方法, 以使图纸所引起的误差可以忽略不计。

设取 $\gamma_{x_B} = 0.1/\text{格}$, 则图纸引起的误差为 $0.1 \times 0.2 = 0.02$ 。

取 $\gamma_{x_B} = 0.05/\text{格}$, 则图纸引起的误差为 $0.05 \times 0.2 = 0.01$, 还不足 Δx_B 的 $1/3$ 。

取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$, 则图纸引起的误差为 $0.01 \times 0.2 = 0.002$, 小于 Δx_B 的 $1/3$ 。

因此取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 为宜。

第三种方法: 把每小格当作 x_B 的有效数字中末位的一个单位或两个单位, 这在没有给出测定值的误差时, 此法最为方便。

上例中 x_B 的有效数字中末位是在小数点后第二位, 所以可取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 或 $0.02/\text{格}$ 。如取 $\gamma_{x_B} = 0.02/\text{格}$, 图纸带来的误

差 $0.02 \times 0.2 = 0.004$ 为 Δx_B 的 $1/2.5$, 一般尚可采用。但若取 $\gamma_{x_B} = 0.02/\text{格}$, 作图时只用 50 格, 因此还是取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 为宜, 一方面既可忽略作图的误差, 另一方面使绘成的图形不致太小。

4. 画坐标轴。

选定比例尺后, 画上坐标轴, 在轴旁注明该轴所代表变数的名称及单位。在纵轴之左面及横轴下面每隔一定距离写下该处变数应有之值(标度), 以便作图及读数, 但不应将实验值写于坐标轴旁, 读数横轴自左至右, 纵轴自下而上。

上面已确定 x_B 的比例尺为 $0.01/\text{格}$, 即横坐标每小格为 0.01 , x_B 的变化范围从 0.02 至 1.00 , 所以横坐标取 100 小格, 起点为 0。

纵坐标按上述比例尺选择的第三种原则规定也应取 100 小格左右, P 的变化范围为 43.0mmHg , 所以 $\gamma_P = \frac{43.0}{100} = 0.43$, 可取 0.5mmHg , 这样纵坐标长度约为 90 小格, 起点可定为 125mmHg 。

已知 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$, $\gamma_P = 0.5\text{mmHg/格}$, 坐标起点为 $(125, 0)$, 即可在坐标纸上写好标度, 没有必要在每 10 个小格记下标度, 横坐标为 0, 20, 40, 60, 80 及 100。小格下写上 0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00。纵坐标在起点 50 小格和 100 小格处分别写上 125, 150, 175 即可。

5. 描点。

将相当于测得数值的各点绘于图上, 在点的周围画上 +、圆圈、×、方块或其它符号(在有些情况下其面积之大小应近似地显示测量的准确度。如测量的准确度很高, 圆圈应记得小些。反之, 就大些)。在一张图纸上如有数组不同的测量值时, 各组测量值之代表点应以不同符号表示, 以资区别, 并需在图上注明。

6. 连曲线。

把点描好后, 用曲线板或曲线尺作出尽可能接近于诸实验点

的曲线。曲线应平滑均匀,细而清晰,曲线不必通过所有各点,但各点在曲线两旁之分布,在数量上应近于相等。各点和曲线间的距离表示了测量的误差,曲线与代表点间的距离应尽可能小,并且曲线两侧各点与曲线间距离之和亦应近于相等。

如果理论上已阐明自变量和因变量是直线关系,或从描点后各点的走向看来是一直线就应画为直线,否则就按曲线来反映这些点的规律。

在画出直线时,一般先取各点的重心,此重心位置是两个变量的平均值。上例中此溶液具有理想溶液的性质,故 x_B 与 P 应为直线关系。在 $x_B \sim P$ 图中: $\bar{x}_B = 0.493$; $\bar{P} = 150.0 \text{ mmHg}$ 。

坐标(150.0 及 0.49)即为图上各点的重心,过此重心,选好一直线,使各点在此直线两边分布较均匀(若不是直线关系,则不必求重心)。

7. 正确选用绘图仪器。

绘图所用的铅笔应该削尖,才能使线条明晰清楚,画线时应该用直尺或曲尺辅助,不要光凭手来素描。使用的直尺或曲线板应透明,才能全面的观察实验点的分布情况,作出合理的线条。

8. 写图名。

写上清楚完整的图名及坐标轴的比例尺。图上除了图名、比例尺、曲线、坐标轴及读数之外,一般不再写其它内容及作其它辅助线。数据亦不要写在图上,但在报告上应有相应的完整的数据。上例中在图纸下写明“溶液蒸气压和 B 物质浓度的关系”,即 $P \sim x_B$ 关系图。

上例按一般步骤和原则作图如图 1-1 所示。此外,在物理化学实验中还常用到图解微分和图解积分技术。

图解微分即是要准确地在曲线上作切线。方法很多,常用的是镜像法和平行线法。

镜像法:若在曲线的指定点 Q 上作切线。其方法是取一薄的平面镜子,使其边缘 AB 放在曲线的横断面上,绕 Q 转动直到

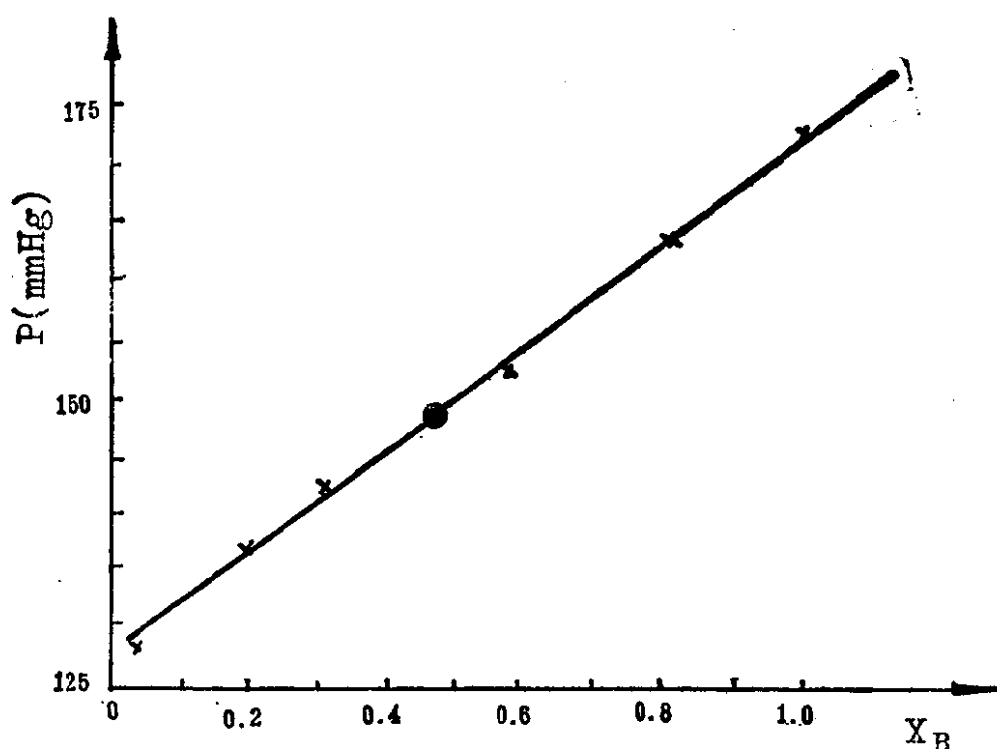


图 1-1 $P-X_B$ 关系图

镜外曲线与镜像中曲线成一平滑曲线时, 沿 AB 边画出直线就是法线, 通过 Q 作 AB 的垂线即为切线, 如图 1-2 所示。

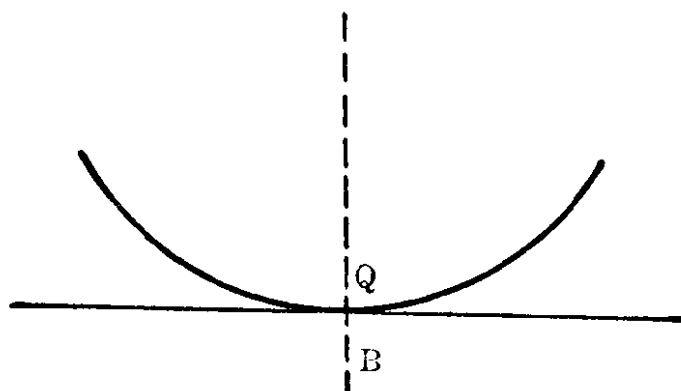


图 1-2 镜像法

平行线法: 在所选择的曲线上作两条平行线 CD 和 EF , 作两线段中点连线, 交曲线于 K , 通过 K 作 CD 或 EF 之平行线即为 K 点之切线, 如图 1-3 所示。

图解积分: 如图 1-4 所示, 设 $y = f(x)$ 为 x 的导数函数, 则定