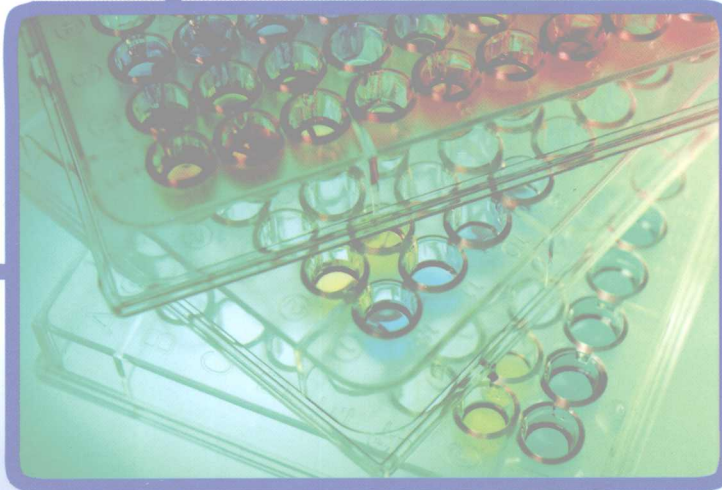


21

世纪高等医药院校教材

药用基础实验化学

张国升 吴培云 主编



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等医药院校教材

药用基础实验化学

主编 张国升 吴培云

待某基,叔,第三
三斜(晶)的
四面体
四氢呋喃
甲苯
三角形的

不对称的
不稳定的

真空
连(1,2,3 或 1,2
结(晶)的
挥发(性)的

白(色)的
混浊的,(加)固
凝状的

黄(色)的

二甲苯

科学出版社

北京

内 容 简 介

药用基础实验化学是医药院校各专业一门独立的专业基础课程,本书的基本知识和技能,是后续学习和今后工作所必需的。全书分上篇和下篇。上篇含实验化学的基本知识和基本技能;下篇涵盖基础实验、综合实验和研究与设计实验。本书在编写形式和内容上有创新,具体体现在以下几点:①把传统的四大基础化学实验按照知识体系与教学顺序整合为一体,作为一门独立的课程设置;②根据本专业的实际及今后工作的需要,选择有利于培养科学素养及科研能力的内容;③在基础实验内容的组合上,按照研究物质的一般程序进行编排。

本书主要作为医药院校各专业的教材,也可供相关专业的学生和工作人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

药用基础实验化学/张国升,吴培云主编. —北京:科学出版社,2007

21 世纪高等医药院校教材

ISBN 978-7-03-020126-3

I. 药… II. ①张…②吴… III. 药物化学—化学实验—中医学院—教材 IV. R914.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 150588 号

责任编辑:方 霞 / 责任校对:陈玉凤

责任印制:刘士平 / 封面设计:黄 超

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 9 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2007 年 9 月第一次印刷 印张:24 1/2

印数:1—4 000 字数:576 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

《药用基础实验化学》编委会

主 编 张国升 吴培云

副主编 谢晓梅 鲁传华

编 委 (以姓氏拼音排序)

程 俊	程旺兴	董 漪	桂先群
贾 勇	金传山	李 全	鲁传华
吕 布	马凤余	彭代银	谈珺珺
完茂林	万年军	汪电雷	汪佳风
王 萍	吴鸿飞	吴培云	肖昌华
谢晓梅	张彩云	张国升	张 玲
张 平	张群英	张自品	周双生
朱业宝			

前 言

为适应高等医药院校教学内容和课程体系改革的需要,我们在吸取兄弟院校教学经验和总结多年来实验教学改革的基础上,编写此教材。

本书将传统的无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验和物理化学实验经科学合理整合,使之成为一门独立的课程。从课程本身的完整性、科学性和系统性出发,在保证四大化学基础实验内容的前提下,结合专业特点和医药领域发展需要,对其中陈旧、重复内容作了删改和重组,增加了综合实验、设计与研究性实验,并吸收化学学科实验的新技术和新方法。

本书分为上篇和下篇。上篇共二章,第一章:实验化学基本知识,第二章:实验化学基本技术;下篇共四章,第三章:基础实验(包括实验操作技能、物质的分离方法、物质的制备方法、物质性质与化学鉴定方法、物质定量分析方法、物性常数的测定方法、仪器在分析测试中的应用),第四章:综合实验,第五章:设计与研究实验,第六章:物质制备与分离的现代技术。后附常用实验化学数据。

教材内容广泛,层次分明,教学目的明确,尤其是基础实验的教学内容是根据研究物质(或药物)实际程序进行编写,以提高学生的学习兴趣,加深学生对实验实际应用价值的理解,使学生在完成系统的基础训练后,能够有计划地开展综合实验和设计实验。可全面提高学生解决实际问题的能力和创新素质。

本书的出版是多年来实验教学改革的经验总结,是集体劳动的结晶。在此向关心、支持此书编写工作的安徽中医学院、山东中医药大学、安徽巢湖学院各级领导和全体编写人员表示衷心的感谢。

本书在内容编排和文字表述等方面可能存在的不妥或错误,敬请读者指正。

编 者
2006年12月

· i ·

目 录

上 篇

第一章 实验化学基本知识	(1)
一、实验化学目的和要求	(1)
二、实验化学的学习方法	(2)
三、实验数据的表达与处理	(3)
四、实验化学中的测量误差与有效数字	(5)
五、实验室的安全知识	(10)
六、化学手册、文献、药典等简介	(15)
第二章 实验化学基本技术	(18)
第一节 常用玻璃仪器	(18)
一、玻璃仪器的种类	(18)
二、仪器的洗涤	(18)
三、仪器的干燥	(21)
第二节 常见化学试剂(存放、取用)	(21)
一、固、液体试剂的存放	(21)
二、固体试剂的取用	(21)
三、液体试剂的取用	(22)
第三节 常用干燥剂和干燥设备的使用方法	(23)
一、干燥方法分类及基本原理	(23)
二、干燥设备与干燥剂的使用方法	(23)
三、反应进行中体系的干燥方法	(25)
第四节 天平的使用	(25)
一、电子天平	(25)
二、扭力天平	(26)
三、电光天平	(27)
四、托盘天平	(28)
第五节 试纸的使用	(28)
一、用试纸检试溶液的性质	(28)
二、用试纸检试气体	(29)
第六节 温度的测量与控制	(29)
第七节 压力测量技术与仪器	(30)
一、压力的定义、单位	(30)

二、压力的习惯表示方式·····	(30)
三、常用测压仪表·····	(31)
四、气压计·····	(33)
五、高压钢瓶及其使用·····	(36)
第八节 实验室用水及注意事项·····	(38)
一、实验室用水的规格·····	(38)
二、水的纯化方法·····	(38)
三、实验室用水注意事项·····	(39)
第九节 度量仪器的使用(溶液的配制)·····	(39)
一、液体体积的度量·····	(39)
二、常见溶液的配制方法·····	(42)
三、容量器皿的洗涤·····	(45)
第十节 加热、冷却与搅拌·····	(45)
一、灯的使用·····	(45)
二、加热操作·····	(47)
三、冷却·····	(48)
四、搅拌·····	(49)
第十一节 折射率和旋光度的测定·····	(50)
一、折射率的测定·····	(50)
二、旋光度的测定·····	(53)
第十二节 pH 计的使用·····	(56)
一、仪器主要技术性能·····	(56)
二、仪器的外形结构·····	(56)
三、复合电极的结构·····	(57)
四、测量原理·····	(57)
五、pH 计的调节功能·····	(58)
六、使用方法·····	(58)
七、注意事项·····	(59)
第十三节 无水无氧实验操作技术·····	(60)
一、实验室常用脱氧方法及原理·····	(60)
二、无水无氧反应的实验操作与装置·····	(60)
三、几种常用的无水无氧溶剂的处理方法·····	(63)
四、惰性气氛下进行反应的技术·····	(64)
五、反应产物的分离技术·····	(67)
第十四节 催化氢化还原反应·····	(68)
第十五节 化合物的分离提纯技术·····	(70)
一、固体的溶解·····	(70)
二、蒸发·····	(70)

三、结晶与重结晶	(70)
四、盐析沉淀	(75)
五、固液分离	(78)
六、升华	(80)
七、普通蒸馏	(81)
八、分馏	(82)
九、减压蒸馏	(84)
十、共沸蒸馏	(87)
十一、水蒸气蒸馏	(87)
十二、萃取	(88)
十三、超临界流体萃取法	(92)
十四、色谱分离技术	(97)
十五、波谱分析技术简介	(140)
下 篇	
第三章 基础实验	(165)
第一节 基本技术	(165)
实验1 玻璃仪器的认知与简单玻璃工的操作	(165)
实验2 分析天平的性能检查和称量练习	(168)
实验3 溶液的配制	(172)
第二节 物质的分离方法	(173)
实验4 普通蒸馏分离乙醇	(173)
实验5 应用分馏分离丙酮	(174)
实验6 水蒸气蒸馏分离肉桂醛	(176)
实验7 升华纯化樟脑	(177)
实验8 液-液萃取分离对甲苯胺的混合物	(179)
实验9 液-固萃取分离苏子油	(181)
实验10 纸色谱法分离氨基酸	(182)
实验11 氧化铝活度测定法(柱色谱法)	(183)
第三节 物质的制备方法	(185)
实验12 硫酸亚铁铵的制备	(185)
实验13 葡萄糖酸锌的制备与含量测定	(187)
实验14 药用氯化钠的制备	(190)
实验15 药用氯化钠的性质及杂质限度的检查	(192)
实验16 纳米 Fe_2O_3 的制备及表征	(194)
实验17 阿司匹林的合成及杂质检查	(197)
实验18 苯甲酸的合成	(199)
实验19 1-溴丁烷的制备	(200)
实验20 2,4-二羟基苯乙酮的合成	(202)

实验 21 樟脑还原制备异龙脑	(204)
实验 22 醋酸松油酯的合成	(206)
实验 23 安息香辅酶缩合	(207)
实验 24 三乙基苄基氯化铵的制备	(210)
实验 25 苯频哪醇的合成	(211)
实验 26 配合物的制备、性质与应用	(212)
第四节 物质性质与化学鉴定方法	(215)
实验 27 电解质溶液	(215)
实验 28 氧化还原反应与电极电势	(219)
实验 29 常见物质的鉴定	(222)
实验 30 药典中常见离子的鉴定	(237)
实验 31 药用葡萄糖样品的一般杂质检查	(241)
实验 32 特定化学配方的解(剖)析方法	(242)
第五节 物质定量分析方法	(244)
实验 33 酸碱标准溶液的配制和浓度的比较	(244)
实验 34 NaOH 标准溶液浓度的标定	(246)
实验 35 HCl 标准溶液浓度的标定	(247)
实验 36 酒石酸的含量测定	(248)
实验 37 0.01mol/L EDTA 标准溶液的配制和标定	(249)
实验 38 水的总硬度测定	(250)
实验 39 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制与标定	(251)
实验 40 胆矾的含量测定	(253)
实验 41 0.02mol/L KMnO_4 标准溶液的配制与标定	(254)
实验 42 H_2O_2 的含量测定	(255)
实验 43 黄芪多糖的含量测定	(256)
第六节 物性常数的测定方法	(258)
实验 44 醋酸电离度和电离平衡常数的测定	(258)
实验 45 熔点测定及温度计校正	(259)
实验 46 恒温槽及电导率仪的使用	(262)
实验 47 最大气泡法测定溶液的表面张力	(268)
实验 48 黏度法测定高聚物摩尔质量	(271)
实验 49 中和热量法	(274)
实验 50 二组分固-液相图的绘制	(275)
实验 51 三组分液-液平衡体系	(278)
实验 52 蔗糖转化速率的研究	(281)
实验 53 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	(283)
实验 54 胶体电泳速率的测定	(285)
实验 55 乳状液的制备与性质	(287)

第七节 仪器在分析测试中的应用	(289)
实验 56 红外分光光度计性能检查	(289)
实验 57 721 型可见分光光度计的性能检查	(290)
实验 58 752 型紫外分光光度计的使用	(292)
实验 59 原子吸收样品处理	(294)
实验 60 气相色谱仪性能考察	(295)
实验 61 高效液相色谱仪性能考察	(297)
实验 62 高效液相色谱法定性分析	(299)
第四章 综合实验	(300)
实验 63 2-甲基-2-己醇的制备	(300)
实验 64 桂皮酰哌啶的制备	(302)
实验 65 贝诺酯的制备	(303)
实验 66 8-羟基喹啉的合成	(305)
实验 67 外消旋苦杏仁酸的拆分	(306)
实验 68 茶叶中咖啡因提取	(308)
实验 69 脱乙酰基甲壳质的制备——甲壳质的碱性水解	(309)
实验 70 维生素 C 的精制	(310)
第五章 设计与研究实验	(312)
实验 71 氟哌酸的合成	(312)
实验 72 甲氨基葡萄糖合成	(320)
实验 73 D-葡萄糖酸- δ -内酯的制备	(322)
实验 74 植物水解蛋白的提取与表征	(323)
实验 75 茶多酚提取及抗氧化作用的研究	(324)
实验 76 酶催化水解制备手性氨基酸及表征	(327)
实验 77 交联聚苯乙烯大孔吸附树脂的制备与性能表征	(330)
实验 78 微乳液的制备及一般性质实验	(331)
实验 79 芦根多糖提取及结构表征	(333)
实验 80 固相合成二茂铁基 α 、 β -不饱和酮	(333)
第六章 物质制备与分离的现代技术	(335)
第一节 化学物质	(335)
第二节 天然物质	(352)
第三节 光学异构药物的拆分	(358)
主要参考文献	(362)
附录	(363)
附录一 六种常用的标准缓冲液	(363)
附录二 几种常用缓冲液的配制	(363)
附录三 常用酸碱试剂的含量与密度	(364)

附录四	常用酸碱指示剂及配制	(364)
附录五	某些常用试剂的配制	(367)
附录六	298K 时电解质水溶液的摩尔电导率 $\lambda_m \times 10^4 / (\text{S} \cdot \text{m}^2 / \text{mol})$	(369)
附录七	几种阳离子的迁移数	(369)
附录八	不同温度下水的表面张力 σ	(369)
附录九	不同温度下水的黏度 (单位 $\text{mPa} \cdot \text{s}^{-1}$)	(370)
附录十	不同温度下水的密度 (单位: $10^3 \text{kg} / \text{m}^3$)	(370)
附录十一	不同温度下水的折光率	(370)
附录十二	不同温度下水的饱和蒸汽压	(371)
附录十三	气体钢瓶的使用	(372)
附录十四	国际原子量表(1981)	(372)
附录十五	化学试剂的规格	(374)
附录十六	国产葡聚糖凝胶的规格和性能	(374)
附录十七	二元体系展开剂的洗脱顺序	(375)
附录十八	有机化学文献和手册中常见的英文缩写	(375)

上 篇

第一章 实验化学基本知识

一、实验化学目的和要求

化学是一门实践性很强的学科,包括《无机化学》、《有机化学》、《分析化学》和《物理化学》等基础课,这些课程也是中药类、制药类和药学类专业学生必修的专业基础课,为了充分领会和掌握化学的基本理论和基础知识,必须认真地进行实验,因此实验化学是教学中不可缺少的重要环节。

实验化学的教学目的:

(1) 通过实验获得感性知识,帮助或加深对课堂学习的基本理论和基础知识的理解;掌握典型元素及其化合物的重要化学性质和反应。

(2) 掌握实验化学的基本操作方法和技能技巧,为以后各科实验奠定良好的基础。

(3) 培养独立进行实验的能力,细致观察和记录实验现象的能力,以及正确处理实验数据和书写实验报告的能力。

(4) 通过实验逐步树立“实践第一”的观点,养成实事求是的科学态度和科学的逻辑思维方法。

(5) 在实验中逐步培养正确、细致、有序地进行科学实验的良好习惯。

实验化学是理论教学与实践应用的纽带,是学生进一步提高的重要阶梯,为达到上述目的,完成实验化学的教学任务,教、学双方都必须积极努力。

教师要按教学大纲的要求,认真、负责、严格地要求学生。要特别重视实验能力的培养和基本操作的训练,并贯穿于各个具体实验之中。每个实验既要有完成具体实验内容的教学任务,也要有进行基本操作训练方面的要求。要看到实验教学对人才的培养是全面的,既有实验知识的传授,又有操作技能技巧的训练;既有逻辑思维的启发和引导,又有良好习惯、作风和科学工作方法的培养。因此,教师既要耐心、细致地言传身教,又要认真、严格地要求学生,既不能操之过急,包办代替,也不能不闻不问,任其自流。

学生必须明确低年级实验中基本操作训练与实验能力的培养,是高年级实验甚至是以后掌握的新实验技术的重要基础。对于每一个实验,不仅要在原理上搞清、弄懂,而且要在操作上进行严格地训练。即使是一个很小的操作也要按教师的要求一丝不苟地进行练习。不要怕麻烦,不要图省事。要明确,任何操作只有通过亲自的实践才能学会,要勤学还得苦练。另外,学生也要看到实验对自己的锻炼和培养是多方面的,要注意从各方面严格要求自己,比如对实验方法、

步骤的理解和掌握,对实验现象的观察和分析,就是在培养自己的科学思维和工作方法;又比如桌面保持整洁、仪器存放有序、污物不能乱扔,就是在培养自己从事科学实验的良好习惯和作风,不能认为这些都是无关紧要的小事,而不认真去做。需知,人才是在平常点滴的锤炼中逐渐成长起来的。

二、实验化学的学习方法

(一) 实验前的预习

预习是实验前必须完成的准备工作,是做好实验的前提。但是,这个环节往往没有引起学生足够的重视,甚至不预习就进实验室,不清楚实验的目的、要求和内容,结果导致不能顺利完成实验。为了确保实验教学质量,实验前任课教师要检查每个学生的预习情况。

实验预习一般应达到下列要求:

(1) 阅读实验教材,明确本次实验的目的及全部内容(若有电视录像或 CAI 应在指定时间、指定地点去观看,不可缺席)。

(2) 掌握本次实验主要原理,阅读实验中有关实验操作技术及注意事项。

(3) 按教材规定设计实验方案。回答实验前应准备的问题。

(4) 写出实验预习报告。预习报告是进行实验的依据,因此预习报告应包括简要的实验步骤与操作、需要记录的实验现象、记录测量数据的表格以及定量实验的计算公式等。

(二) 实验中现象的观察与记录

实验现象的观察与记录是培养独立工作和思维能力的重要环节,必须认真、独立地完成。

(1) 按照教材内容,认真操作,细心观察,一丝不苟。如实将实验现象、数据记录填写在预习报告中。

(2) 对于设计性实验,审题要确切,方案要合理,现象要清晰。在实验中发现设计方案存在问题时,应找出原因,及时修改方案,直至达到满意的结果。

(3) 在实验中遇到疑难问题或者“反常现象”,应认真分析操作过程,思考其原因。

为了正确说明问题,可在教师指导下,重做或补充进行某些实验。自觉养成研究问题的习惯。

(4) 实验中自觉遵守实验规则,始终保持桌面布局合理、环境整齐和清洁。

(三) 实验报告的撰写方法

实验报告是每次实验的总结,反映学生的综合实验水平,也是培养独立工作和思维能力的重要环节,必须严肃认真如实撰写。一份合格的报告一般应包括以下五部分内容:

(1) 实验目的:简述实验目的。定量测定实验还应简介实验有关基本原理和主要反应方程式。

(2) 实验内容:尽量采用表格、框图、符号等形式,清晰、简洁地表明实验内容。避免照抄书本。

(3) 实验现象和数据记录:实验现象要表达正确,数据记录要完整、真实。

(4) 解释、结论或数据处理:对实验现象进行简要的解释,写出主要反应方程式,分标题小结或最后得出结论。数据处理要求方法正确、表达清晰。完成实验教材中规定的思考题。

(5) 问题讨论:针对实验中遇到的疑难问题提出自己的见解或处理意见。定量分析实验应进行误差分析。对实验方法、教学方法和实验内容等提出建议。

(四) 实验课成绩评估

实验化学课是一门理论和实践紧密结合的课程,是必修的专业基础课,并为考试科目。为了达到预期效果,实验课必须进行考核。这样不仅能调动学生学习的积极性,而且能检验学生对实验技能的掌握程度。考核自始至终贯穿实验课的全过程。

(1) 考核内容:①学习态度;②实验技能;③处理、解决问题的能力。

(2) 考核方式:分学期考核。主要包括:①平时实验考核:根据每次实验课的出勤率、实验预习、实验操作、实验结果、实验报告等进行综合评分;②书面实验考试:考试内容为本课程中涉及的实验理论和实验知识;③综合技能考核:选择某个综合实验作为现场考核对象,考察学生的设计实验能力,仪器选择和使用能力,各项操作技能,预见问题和处理问题能力,实验结果和数据处理的能力等,综合评定分数。

三、实验数据的表达与处理

为了得到实验结果并分析其中规律,需要将实验数据进行归纳和处理。实验结果的表示和归纳方法主要有三种,即列表法,作图法和数学方程法,主要用前两种方法。

(一) 列表法

实验得到大量的数据,应尽可能列表使整齐地、有规律地表达出来便于运算处理,同时也便于检查,以减少差错。

(1) 每一表格有简明完备的名称。

(2) 表格的每一行上,应详细写上项目及单位。

(3) 每一行所记数据,应注意有效数字的位数,并将小数点对齐。

(4) 表中数据应化为最简形式表示。如醋酸电离常数 1.75×10^{-5} ,则该行行名可写成电离常数 $\times 10^{-5}$,即把指数放入行名中。

(5) 原始数据与处理结果可并列一张表中,而把处理方法和运算公式在表下面注明。

(6) 自变量的选择有一定灵活性,通常选择较简单的变量作为自变量,如温度、时间和浓度等。自变量最好是均匀地增加,如果实际测定结果并不这样,可以先将测定数据作图,由图上读出均匀等间隔增加的一套自变量新数据,再作表。

表格法的优点是简单,但不能表示出各数值间连续变化的规律和实验数值范围内任意自变量和因变量的对应关系,故一般常与作图法配合应用。

(二) 作图法

作图法的应用极为广泛,因此对于作图技术应认真掌握,下面介绍一般的作图步骤及规则。

1. 坐标纸 最为常用,有时也用对数坐标纸,表达三组分体系相图时,常用三角坐标纸。

对于通常的实验来说,图纸不能少于 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 。在用直角坐标纸作图时,以自变量为横轴,因变量为纵轴。

选择坐标轴的比例尺很重要,比例尺选择不当,会使曲线变形,甚至导致错误的结论,比例尺的选择应遵循下列规则:

- (1) 要能表示出全部有效数字,使作图法求得数值的准确度与实际测量值的准确度相适应。
- (2) 坐标轴上每小格的数值应便于读取、便于计算,一般取 1、2、5 等。
- (3) 在上述条件下,应充分利用图纸的全部面积,使全图布局匀称合理,若无必要(如直线外推求截距),可不必把坐标的原点作为变量的零点,如图 1-1。

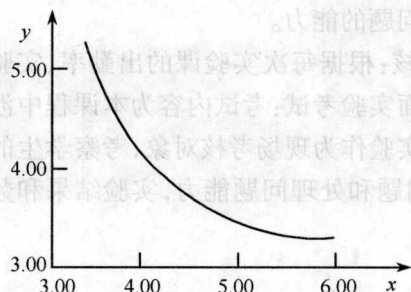


图 1-1 坐标图

(4) 若图形为直线,比例尺的选择,应使直线与 x 轴的夹角接近 45° 为好。

2. 画坐标轴 比例尺选定后,画出坐标轴,在轴旁注明该轴所表示的变量名称及单位,并每隔一定距离写下该处变数的数值,但不要将实验值写在轴旁或作点表示。

3. 作代表点 将测得的数值以点描绘在图上,在点的周围再画上圆圈,方块或其他符号,如 $\odot$ 、 $\square$ 、 $\triangle$ 等等,圆心小点代表测量数据的正确值,圆圈半径表示精密度,若测量值的精密度高,圆圈应画小些,反之就大些,用以粗略表明测量误差范围。

4. 作曲线

(1) 作出代表点后,用曲线板或曲线尺作出可能接近于各点的曲线,对于个别远离的点应重测量或舍去。

(2) 曲线应光滑均匀,细而清晰,且勿连成折线。

(3) 曲线不必通过所有点,但分布在曲线两旁的点数,应近似相等。

(4) 曲线两旁各点与曲线间的距离,应近似相等。

5. 作切线 在曲线上作切线的方法很多,但以镜像法最简便可靠,下面仅介绍此法。

若需在线上一点 Q 作切线,如图 1-2,可取一平面镜垂直放于图纸上,使镜面与曲线的交线通过 Q 点,并以 Q 点作轴,旋转平面镜,使镜外的曲线和镜中的曲线的像成为一光滑曲线时(注意不要形成折线),沿镜边作一直线 AB ,即为法线。再将此镜面与另半段曲线同上法找出该点的法线,如与前者不重叠可取二法线的中线作为该点的法线,然后再通过 Q 点作 AB 的垂线 CD , CD 线即为切线。

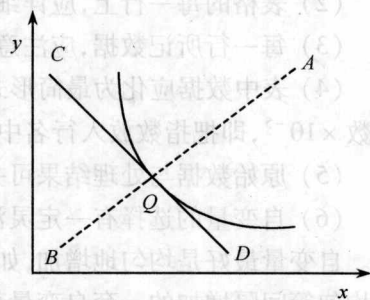


图 1-2 坐标图

6. 写图名 曲线作好后,应写上清楚、完备的图名,说明坐标轴代表的物理量及比例尺以及温度、压力等。

(三) 作图法的几种用途

作图法用途很多,下面仅介绍常用的几种。

1. 求转折点和极值 用作图法求转折点和极值,直观、准确而方便。例如,用步冷曲线的转折年来求相变点;用双液系的 $T-x$ 图确定最高或最低恒沸点等。

2. 求内插值 根据一些实验数据求取中间值的常用方法是作图内插,例如,在二元液系相图实验中,先测定几个已知浓度的溶液的折光率,做出折光率——组成工作曲线,根据此工作曲线即可通过测定未知浓度溶液折光率,用内插法来确定它的组成。

3. 求外推值 根据一些实验求实验范围以外的值常用外推法,即把直线延长外推。例如,强电解质 $\Lambda_{m,0}$ 值不能由实验直接测定,但可通过测定几个不同浓度的稀溶液的摩尔电导 Λ_m ,作 $\Lambda_m - \sqrt{C}$ 图,外推到浓度为零处求得 $\Lambda_{m,0}$ 值。

4. 图解微分 即从曲线的斜率求函数的微商。例如,在求溶液的表面吸附量时,就是从 $\sigma - C$ 曲线上作切线,以求出在一定浓度时表面张力随浓度的变化率 $d\sigma/dC$,再通过吉布斯公式,计算吸附量 L 。

5. 求经验方程式 若因变量 y 与自变量 x 之间有线性关系,则有

$$y = mx + b$$

应用实验数据 (x_i, y_i) 作图,可得一条直线,从直线的斜率和截距便可求得 m 和 b 的具体数据,从而得出经验方程。

6. 求直线方程式的常数 对于直线方程 $y = mx + b$,在物化实验中常用作图法来求,所得直线在 y 轴上的截距即为 b ,若在直线上取两点,由此两点的坐标可算出 $\Delta y/\Delta x$,此即为斜率 m ,如图 1-3。

用作图法求常数 b 和 m 时,还要注意:

(1) 要在直线上取点,不能用原来作图用的实验数据计算斜率。

(2) 所取的两个点要选在直线的两端附近(如图 1-3),因为两点间距离愈大,所得斜率的误差愈小。

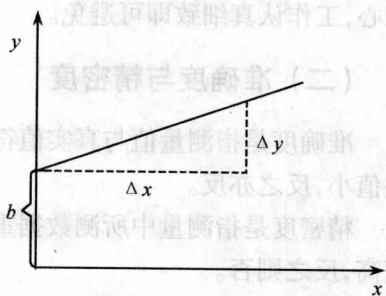


图 1-3 斜率图

四、实验化学中的测量误差与有效数字

在测量实验中,取同一试样进行多次重复测试,其测定结果常会不完全一致,即使采用最精密的仪器,最先进的测定方法,所得的数值往往或多或少地有些差异。这说明测量误差是普遍存在的。因此,人们不仅要掌握各项测试工作的各种测定方法,还必须对测量结果进行评价,分析测量结果的准确性和产生误差的主要原因。寻找减少误差的有效措施,提高测量结果的准确性。

(一) 误差的分类、起因及消除方法

测量结果与真实数值之间的偏差称为误差。根据不同性质,误差可分为三类:

1. 系统误差 在同一条件下多次进行测量同一量时,误差的符号保持恒定(即恒定偏大、恒定偏小),其数值按某一确定的规律变化,这种误差称为系统误差。

系统误差是由于某些经常的,比较确定的原因造成的。主要是由实验方法不够完善,仪器不准和试剂不纯及实验者习惯性误差等原因所引起。出于系统误差恒偏于一方,所以增加实验的次数,并不能使之消除,必须找出误差的真正起因,针对性地消除,常用的方法有改进实验方法、校正仪器、提高试剂纯度、制定标准操作规程、作空白试验、对照试验等。

2. 偶然误差(难测误差或随机误差) 在同一实验条件下测定某一量时,从单次测量值看,误差的绝对值和符号的变化,时大时小,时正时负,呈现随机性,但是经多次测量,可以发现偶然误差服从概率统计规律。即:①大小相等的正误差和负误差出现的几率相等;②小误差出现次数多,大误差出现次数少。

偶然误差通常由一些不确定的因素所引起,大致由下列几方面的原因所引起:①实验者仪器最小分度值以下的估读,很难每次严格相同;②测量仪器功能发生微略的变化,使重复测量时很难每次完全相同;③外界条件的波动。

在消除引起系统误差的一切因素后,通过多次测量取算术平均值的方法可以减小偶然误差对测量结果的影响,使测得结果接近真实值。为此在不知真实值的情况下,常常用多次平行测得的平均值近似代替真实值。

3. 过失误差 过失误差是一种与事实不符的误差。它是由于工作粗枝大叶,操作不正确引起的。例如,读错刻度值,看错砝码,加错试剂,记录错误,计算错误等。此种误差只要加强责任心,工作认真细致即可避免。

(二) 准确度与精密度

准确度是指测量值与真实值符合的程度。若实验的准确度高,说明测量值与真实值之间的差值小,反之亦反。

精密度是指测量中所测数据重复性的好坏。若所测数据重复性好,说明此实验结果的精密度高,反之则否。

根据上述叙述,很显然,若一组测定准确度高,其偶然误差必然小。同时在多次测量同一物理量时,也可能出现精密度很高,但准确度不一定好的情况。例如,在一大气压下,测量水的沸点50次,如每次测量数值,都在98.2~98.3℃之间,那么这些测量的精密度很高,但是它们并不准确,因为在一大气压下,水的沸点为100℃。

(三) 误差的表示方法

表示实验误差的方法很多,下面介绍几种。

1. 算术平均值 在任何测量中,偶然误差总是存在的,所以我们不能以任何一次的观察值作为测量结果,为了使测量结果有较大的可靠性,常取多次测量的算术平均值,这就比单次测量值更接近于真实值,每次测量值为 $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$,共测量 n 次,其算术平均值为 $\bar{a}$:

$$\bar{a} = \frac{a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n}{n}$$

测量值与真值之间的差异称为绝对误差,绝对误差对真值之比,称为相对误差,即: