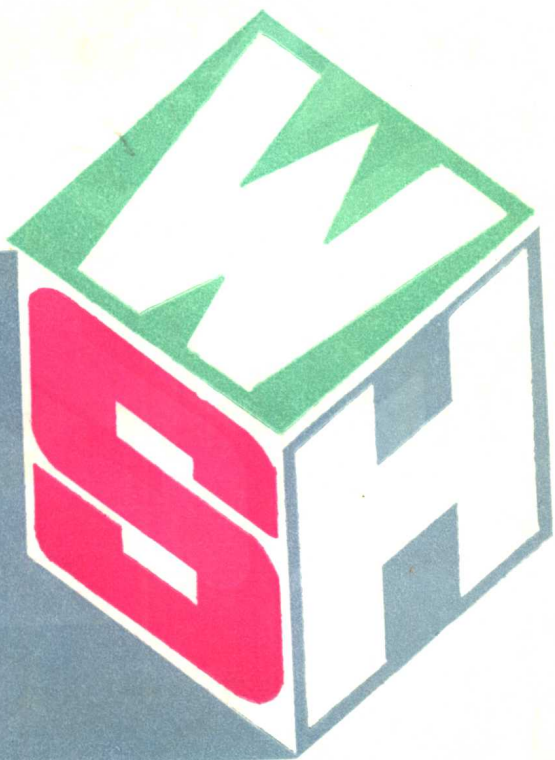


药学类专业实验教学丛书

物理化学实验与指导

盛以虞 主编 金祖德 主审

● 中国医药科技出版社



药学类专业实验教学丛书

物理化学实验与指导

主 编 盛以虞

主 审 金祖德

中国医药科技出版社

登记证号：(京)075号

内 容 提 要

本书是物理化学实验的指导书，共安排了22个实验，涉及化学热力学、化学动力学、电化学、表面性质及胶体化学等内容。全书分两大部分，实验部分的内容有：目的、原理、内容及数据处理；实验指导部分的内容有：预习要求、操作要求、注意事项、实验后的思考及结果讨论。

本书既可作为教材使用，又可供物理化学实验工作者参考。

物理化学实验与指导

主编 盛以虞

中国医药科技出版社 出版
(北京西直门外北礼士路甲38号)
(邮政编码：100810)

北京市卫顺印刷厂 印刷
全国各地新华书店 经销

开本787×1092mm^{1/32}，印张6 $\frac{3}{8}$

字数136千字 印数1—5300

1993年12月第1版 1993年12月第1次印刷

ISBN 7-5067-0876-0/R·0781

定价：4.90元

中国药科大学
药学类专业实验教学丛书
编写委员会

主任委员： 郑梁元

编 委： (以姓氏笔划为序)

王 强	王秋娟	王莉华	方醉敏
刘文英	刘成基	刘静涵	宋学华
陆振达	钱之玉	徐秀兰	高金生
盛以虞	屠树滋	程永宝	蓝琪田

序 言

实验教学是培养药学人才的一个重要方面，在整个教学计划中占有很大的比重，也是当前教学中亟需加强的一环。长期以来，我校在抓好理论教学的同时，积累了较为丰富的指导实验的经验，并形成了比较成熟的、完整的实验教材体系。针对目前实验教学资料较少，迫切需要高质量实验教学用书的情况，我校专门组织了一批长期从事教学、实验工作的教师，根据国家教委颁发的《药学专业课程基本要求》的精神，对16门课程的实验教材进行了修订补充，按课程独立成册，每册基本内容包括实验、实验技术和实验指导三部分。

1. 实验部分 根据科学性、先进性和效益性的原则，收录了比较成熟的，基本技能训练效果比较好，又切合课程基本要求的实验若干个，供各校根据自己的特点和条件选用。每一实验都包括目的要求、实验原理、实验步骤、结果处理等内容。

2. 实验技术部分 介绍了与实验有关的技术，包括仪器的基本原理和构造、正确的使用方法、操作要点等，突出强调操作的规范性。

3. 实验指导部分 概述了每一实验的技能训练重点、实验的关键操作、实验注意事项等。为了进一步开拓学生的思路，对实验前的预习工作和实验后应思考的问题，也都有具体要求。

这套实验教学丛书可作为高等医药院校有关课程的本、专科教学参考用书，也可作为本科药学类专业的实验教材。

由于编写出版整套药学教学实验丛书尚属首次，缺乏经验，在内容选择及编写方法上的不妥之处，在所难免。欢迎从事药学教育的同行们批评赐教。

郑 梁 元

于南京

前 言

本书根据全国普通高等学校药学类(四年制)《物理化学》课程的基本要求,再根据多年来中国药科大学实验课程的教学经验,并在该校自编实验教材的实践基础上,编写了这本《物理化学实验与指导》,作为医药院校大学本科及专科学生的实验教材和老师们的教学参考书,亦可供其它大专院校及从事物理化学实验的人员参考。

全书共安排了物理化学实验22个,涉及化学热力学、化学动力学、电化学、表面性质及胶体化学等内容,每个实验完成的时间为4学时。每个实验安排有实验部分:目的要求,实验原理,仪器药品,实验内容,数据处理;实验指导部分:预习要求,操作要求,注意事项,实验后思考,结果讨论,附录,参考资料等内容。既便于教师进行实验前的准备,又使学生能积极思维,达到举一反三的目的。每个实验基本上是独立的,可以根据授课内容选定实验内容和次序。

本书由盛以虞主编。黄山、徐开俊、曹学农等同志参加了部分实验的编写工作,并由盛以虞负责统稿。在编写过程中金祖德教授对全稿进行了审阅,并提出了合理的建议,谨此表示衷心感谢。

由于编者水平所限,书中内容,文字和编排方式难免存在缺点和不足,希望使用者提出宝贵的意见。

编 者

1993. 10

目 录

绪论	1
----	---

热 力 学

实验一	恒温器的装置和贝格曼温度计的使用	17
实验二	凝固点降低法测定溶质的分子量 (贝格曼法)	28
实验三	配合物的组成和 $K_{不稳}$ 的测定	36
实验四	平衡常数的测定	47
实验五	燃烧热的测定	52
实验六	溶解热的测定	62
实验七	液体蒸气压的测定	68
实验八	低共熔二元体系相图的绘制	76
实验九	二元液体溶液的气-液平衡相图	86
实验十	三组分体系相图	99
实验十一	差热分析	105

电 化 学

实验十二	电导法测定弱电解质的电离平衡常数	111
实验十三	电动势法测 pH	120
实验十四	用电动势法测热力学量 K 、 ΔG° 、 ΔH° 、 ΔS° 值	132

动 力 学

实验十五	蔗糖转化速度的测定	137
实验十六	乙酸乙酯皂化反应速度的研究	148
实验十七	反应速度常数及活化能的测定	153

表面性质与胶体化学

实验十八	表面张力等温线的测定(最大泡压法).....	159
实验十九	溶液吸附法测定硅胶比表面.....	166
实验二十	固体-液体界面上的吸附.....	172
实验二十一	胶体的性质与胶体电泳速度的测定.....	176
实验二十二	高聚物分子量的测定——粘度法.....	183

绪 论

物理化学实验的目的和要求

一、实验目的

物理化学与胶体化学是药学教育中的一门专业基础课程，实验是该课程不可分割的一个组成部分。

物理化学实验作为一门独立的基础实验课，不仅应该验证已建立的原理，巩固、加深对物理化学基本理论的理解，提高学生对物理化学知识灵活运用能力；而且更重要的目的是使学生能掌握物理化学实验方法的原理和技能，从而能够学会选择实验条件，使用科学仪器，根据所学原理设计实验；其次是训练学生观察实验现象，正确记录数据，处理数据，分析实验结果的能力，培养严谨的科学态度和实事求是的工作作风。

二、实验要求

(1) 实验前必须充分预习。了解本实验的目的，实验所依据的基本理论和方法原理，明确需要进行哪些测量，记录哪些数据，了解所用仪器的操作规程和维护，做到心中有数。如有疑问，应在实验前请教老师或者有经验的同志。

(2) 写预习报告。它应包括实验的目的，实验操作要点，注意事项，并详细地设计一个实验时要记录的数据表格，预

习报告在实验前交指导教师审阅。

(3) 实验过程中不了解仪器使用方法时，不得擅自乱试或乱拆卸；仪器装置和线路安装好后，须经教师检查无误，方能接通电源进行实验；严格按操作规程进行操作，不得随意改动，若确有改动的必要，须事先取得指导教师同意。

(4) 养成良好的记录习惯。实验中要认真观察现象，记录数据，分析和思考问题，遇有异常现象应查出原因。

(5) 遇有仪器损坏，应立即报告，检查原因，并登记损坏情况。

(6) 节约药品、水电，随时保持仪器和桌面整齐、清洁，酸碱等腐蚀药品不得沾在仪器上，仪器应排放整齐合理，保持实验室安静整洁，有条不紊。

三、实验报告

(1) 实验记录本是写作报告和出版物的原始资料，也是许多年以后可被查阅的永久记录，因此养成良好的记录习惯和正确的记录方法，是培养研究工作能力的重要一环。每个学生必须备有记录本，不能随意涂改数据。如果需要校正，可在不正确的数据上划一条线，表示舍弃，然后在原地方上面或旁边写上正确的数据。

(2) 实验报告是总结和评价实验工作的依据。编写实验报告是学生分析、归纳、总结实验数据，讨论实验结果的意义并把实验获得的感性认识上升为理性认识的过程；也是训练学生文字表达能力的一个环节。因此实验报告是整个物理化学实验中的重要组成部分。要求学生在书写报告的过程中耐心计算，制表，准确绘制图形，字迹清楚，文字通顺，条理分明，处理数据应由每人独立进行，不得两人合写一份报

告，报告要真实反映实验结果，反对伪造数据或凑数据的不良行为。

物理化学实验误差和数据处理

一、误差的来源

物理化学与胶体化学实验中，经常需测量温度、压力、浓度、电位差等物理量。由于测量仪器准确度的限制，人的感觉器官灵敏度的限制，某些理论或关系式的近似性等因素，同一个实验者在相同情况下，多次测量的结果可能不全相同。经验告诉我们，这是无法避免的。由此可见，各次测量的结果，不会都是真值，而很可能是近似值。为了说明实验的精确程度，仅仅指出实验的结果是不够的，还应指出实验的误差。

实验误差，可分为系统误差和偶然误差两大类。

1. 系统误差 这类误差主要发生于下列几种情况：① 实验方法本身的限制，如反应没有完全进行到底，指示剂选择不当，计算公式有某些假定及近似等；② 使用的仪器不够精确，如滴定管的刻度不准，仪器失灵或不稳，药品不纯等；③ 实验者个人习惯所引入的主观误差，使测量数据有习惯性的偏高或偏低等。

系统误差总是以同一符号出现，在相同条件下重复实验而无法消除。但可以通过测量前对仪器进行校正或更换，选择合适的实验方法，修正计算公式和用标准样品校正实验者本身所引进的系统误差来减少。只有不同实验者用不同的校正方法、不同的仪器，所得数据相符合，才可认为系统误差

基本消除。

2. 偶然误差 主要由于下列两种情况所引起。① 估计读数不够准确：实验者在估计一个测定量时不可能达到比仪器最小刻度更加准确的程度，也就是说，在测量中对最后一位读数的估计不可避免地会产生误差。例如，对于一支最小刻度为 1°C 的温度计作小于 1°C 的多次估计时，可能每次的估计值都不相同或不全相同，这种情况是出于实验者的控制能力之外的。② 意外的因素：在测量过程中，温度与压力的起伏，空气的流动，电源电压的变动，周围电磁场的影响等意外因素所引起的误差，也都非人力所能完全控制。偶然误差的出现，对每一个观察者来说，是在变动的，数值可大可小，符号可正可负。它服从几率定律，即正负两种误差的出现有相同的几率。因此，与系统误差不同，偶然误差随测定的重复次数的增多而减小。

最后还应指出，错误与误差是不同的。所谓错误包括：

- ① 读数的错误，把 25° 误读为 35° ，把 22ml 误读为 23ml 等；
- ② 记录的错误，把 7 误记为 9，把 12.5 误记为 15.2 等；
- ③ 运算的错误，按计算器时错位，演算时所发生的一切错误，都是运算上的错误。很明显，错误完全是人为的。如果能谨慎地读数，正确地记录，细心地运算，错误是可以避免的。这与误差的不可避免性是迥然不同的。

二、误差的几种表示法

1. 误差和相对误差 在物理量的测定中，偶然误差是存在的。所以测得值 a 和真值 $a_{\text{真}}$ 之间总有着一定的偏差 Δa ，这个偏差称为误差。

$$\Delta a = a - a_{\text{真}} \quad (1)$$

误差和真值之比称为相对误差，即：

$$\text{相对误差} = \frac{\text{误差}}{\text{真值}} = \frac{\Delta a}{a_{\text{真}}} \quad (2)$$

误差的单位与被测量的单位相同；而相对误差无因次。因此不同物理量的相对误差可以互相比较。误差的大小与被测量的大小无关；而相对误差则与被测量的大小及误差的值都有关系。因此评定测定结果的精密程度以相对误差更为合理。

例如，测量 0.5 m 的长度时，所用的尺可以引入 ± 0.0001 m 的误差，平均相对误差为 $\frac{0.0001}{0.5} \times 100\% = 0.02\%$ ；但用同样的尺测量 0.01 m 的长度时，相对误差为 $\frac{0.0001}{0.01} \times 100\% = 1\%$ ，比前者大 50 倍。显然用这一尺子来测量 0.01 m 长度是不够精密的。

由误差理论可知，在消除了系统误差和意外的因素情况下，由于偶然误差分布的对称性，进行无限次测量所得值的算术平均值即为真值。

$$a_{\text{真}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (3)$$

然而在大多数情况下只是作有限次的测量，故只能把有限次测量的算术平均值作为可靠值。

$$\bar{a}_i = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (4)$$

把各次测量值与其算术平均值的差作为各次测量的误差。

$$\Delta a_i = a_i - \bar{a}_i \quad (5)$$

又因各次测量误差的数值可正可负，对于整个测量来说不能由它来表达其特点，为此，引入了平均误差概念。

$$\Delta \bar{a} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + |\Delta a_3| + \cdots + |\Delta a_n|}{n}$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i|}{n} \quad (6)$$

而平均相对误差为：

$$\frac{\Delta \bar{a}}{a_i} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + \cdots + |\Delta a_n|}{n \bar{a}_i} \times 100\% \quad (7)$$

2. 准确度与精密度 准确度是指测量结果的正确性，即偏离真值的程度，准确的数据只有很小的系统误差。精密度是指测量结果的可复性与所得数据的有效数字，精密度高指的是所得结果具有很小的偶然误差。

按准确度的定义：

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - a_{\text{真}}| \quad (8)$$

由于大多数物理化学实验中 $a_{\text{真}}$ 是要测定的结果，一般可近似地用 a 的标准值 $a_{\text{标}}$ 来代替 $a_{\text{真}}$ 。所谓标准值是指用其他更为可靠的方法测出的值或载之文献的公认值。因此测量的准确度可近似地表为：

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - a_{\text{标}}| \quad (9)$$

精密度的定义是：各次测量值 a_i 与可靠值 \bar{a} ($=\frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}$) 的

偏差程度，也就是指在 n 次测量中测得值之间相互偏差的程度。它可判断所作的实验是否精细（注意不是准确度），常用 3 种不同方式来表示：

(1) 平均误差 $\Delta\bar{a}$

$$\Delta\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i|}{n}$$

(2) 标准误差 σ

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a}_i)^2}{n-1}}$$

(3) 或然误差 p

$$p = 0.6745\sigma$$

以上 3 种所表示的测量精密度，在数值上略有不同，它们的关系是：

$$p : \Delta\bar{a} : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00$$

在物理化学实验中，通常是用平均误差或标准误差来表示测量精密度的。平均误差的优点是计算方便，但有着把质量不高的测量掩盖着的缺点。标准误差是平方和的开方，能更明显地反映误差，在精密地计算实验误差时最为常用。如甲、乙两人进行某实验，甲的两次测量误差为 +2, -2, 而乙为 +1, -3。显然甲的实验精密度比乙高，但甲、乙的平均误差均为 2，而其标准误差甲和乙各为 $\sqrt{2^2 + 2^2} = \sqrt{8}$ 、

$\sqrt{1^2+3^2}=\sqrt{10}$ ，由此可见，用后者来反映误差比前者优越。

由于不能肯定 a_i 对 \bar{a} 是偏高还是偏低，所以测量结果常用 $\bar{a}_i \pm \sigma$ (或 $\bar{a}_i \pm \Delta a$) 来表示。 σ (或 Δa) 愈小，则表示测量的精密度愈高。有时也用相对精密度 $\sigma_{\text{相对}}$ 来表示精密度。

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{a_i} \times 100\% \quad (10)$$

测量压力的五次有关数据

i	p_i, Pa	Δp_i	$ \Delta p_i $	$ \Delta p_i ^2$
1	98294	-4	4	16
2	98306	+8	8	64
3	98298	0	0	0
4	98301	+3	3	9
5	98291	-7	7	49
	$\Sigma 491490$	$\Sigma 0$	$\Sigma 22$	$\Sigma 138$

其算术平均值 $\bar{p} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 p_i = 98298 \text{Pa}$

平均误差 $\Delta \bar{p} = \pm \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 |\Delta p_i| = \pm 4 \text{Pa}$

平均相对误差 $\frac{\Delta \bar{p}}{\bar{p}} = \pm \frac{4}{98298} \times 100\% = \pm 0.004\%$

标准误差 $\sigma = \pm \sqrt{\frac{138}{5-1}} = \pm 6 \text{Pa}$