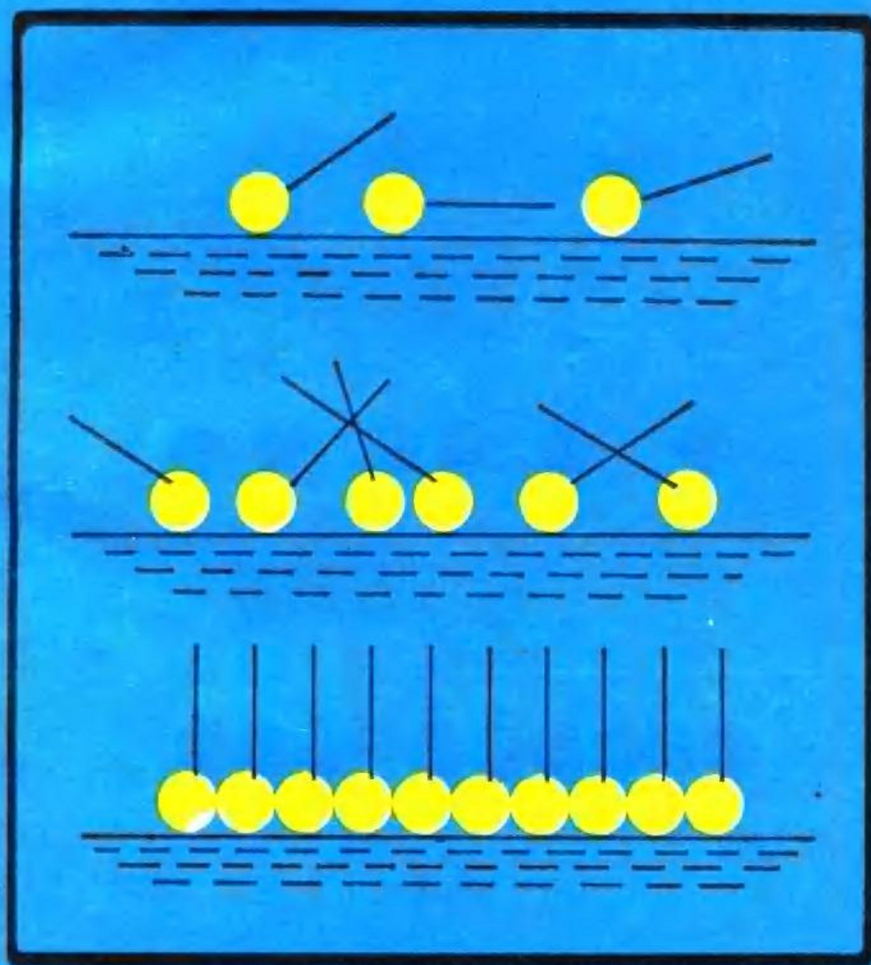


高等学校教材

物理化学与胶体化学实验

(第二版) 山东大学 编



高等教育出版社

高等学校教材

物理化学与胶体化学实验

(第二版)

山东大学 编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书第一版是根据1980年审订的综合大学生物专业用的《物理化学教学大纲》编写的。第二版是在第一版基础上修订的。

修订后本教材包括23个实验,概括了化学热力学、化学动力学、电化学、表面现象、分散体系及高分子溶液等方面实验内容。其中既有一般物理化学实验的主要内容,又包含了较多的胶体化学实验。简要介绍了误差问题及数据处理。书末附有“仪器设备”、“常用数据表”及“电子计算机处理实验数据示例”。

本书除供综合大学生物专业教学使用外,亦可供农学、医学、药学等院校教学之用。对从事胶体化学教学及有关科技工作者亦有参考价值。

高等学校教材

物理化学与胶体化学实验

(第二版)

山东大学编

*

高等教育出版社出版

高等教育出版社照排中心照排

新华书店总店北京科技发行所发行

北京市制本总厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 7 字 180 000

1990 年 4 月第 2 版 1990 年 4 月第 1 次印刷

印数 0001 - 1 250

ISBN7-04-002872-7/O · 931

定价 1.95 元

第二版前言

本书第一版自 1982 年出版以来,通过试用,普遍认为本书比较通俗易懂、简明扼要、能突出重点。既包括了一般物理化学实验的主要内容,又包括了较多的胶体化学实验,具有一定的特点。但在试用过程中也发现第一版尚存在一些不足之处,另外,几年来实验的教学内容和测试技术,都在不断改进和发展。鉴于上述情况,根据综合大学生物系物理化学教学大纲的精神,对本书作了全面修订,以适应需求。

实验部分是本书的主要内容。原有 22 个实验。修订中删去了二个实验,增加了三个实验,并有二个实验改换了实验系统。增加的实验是实验一恒温装置和性能测试;实验八络合物组成及稳定常数的测定;实验十五表面活性剂临界胶束浓度的测定。许多物理化学及胶体化学实验中,都用到恒温装置,因此增加“恒温装置和性能测试”,希望通过此实验,使同学们加深对原理的理解。增加“络合物组成及稳定常数的测定”,主要考虑到生物体系多为液相反应;通过此实验,还可以进行测定吸收光谱的训练。表面活性剂的临界胶束浓度,是表面活性剂的基本物化常数,测定表面活性剂的临界胶束浓度是胶体化学中最基本的实验之一。鉴于表面活性剂应用很广,学生受此训练亦属必要。改变实验体系有二,一是实验二十溶胶的聚沉中,以 Sb_2S_3 代替 As_2S_3 ,这是为了避免使用毒性大的 As_2O_3 。一是实验二十二粘度法测定高聚物的分子量中,以聚丙烯酰胺(PAM)代替聚乙烯醇(PVA)。二者均为水溶性高聚物,但 PVA 极易起泡,往往给实验带来困难,拖延实验时间。根据我们多年的科研及教学实践,采用 PAM 可得到良好的实验结果,实验可在预定的时间内完成。另有六个实验的原理部分作了较大的修改,其它实验也作了部分修改及订正。此外,每

个实验都增加了“向指导教师说明”一项。其内容除实验中的注意事项之外,还包括顺利完成实验的关键、某些药品的纯化及处理的方法以及指导教师应注意的其它问题等,以期更能引起注意。全书基本上采用了 SI 单位,但对个别实验仍保留了 atm、mmHg 压力单位,具体换算关系可参阅书后附录。

计算技术的应用已普及至各个领域。为了适应此需求,在修订中增加了“用电子计算机处理实验数据示例”,作为附录 III。因此绪论中数据处理部分,也相应增加了有关内容。绪论的其它部分也作了较大的修改。

附录 I 为仪器设备部分,增加了检流计、自动旋光仪和电导率仪。对其它内容也作了文字修改。附录 II 为常用数据表。删去了物理化学中不常用和已废用的某些数据表,增加了物理化学中常用计算单位。某些表中的数据原用 CGS 单位,均增补了相应的 SI 单位的数据。

在本书修订过程中,武汉大学、中山大学、南开大学、山西大学、杭州大学、福州大学、江西中医学院等兄弟院校,提出了宝贵意见,对本书的修订给予支持和鼓励,武汉大学对全书进行了详尽的审阅,提出了许多具体意见和建议,在此一并表示深深的谢意。

参加本书修订工作的有:曾利容、张玉荣、陆紫、徐桂英。全书由曾利容统稿及定稿:由于我们水平有限,难免有错误疏漏之处,敬请批评指正。

编 者

1988 年 11 月于济南

第一版前言

受教育部的委托,由山东大学化学系承担编写生物系用的物理化学与胶体化学实验试用教材的任务。根据1980年5月长春会议制订的教学大纲的要求,考虑到各兄弟院校实验室设备的差别以及生物系的专业特点,为使教材有较好的适应性,因此在实验数量上给予足够的选择余地,同时针对目前胶体化学实验薄弱的现状,而胶体化学实验对生物系来说又是不可缺少的,所以也适当增加了胶体化学实验的数目以供选择。全书共选编了二十二个实验,根据教学大纲实验学时数的安排,从中选做7~9个实验就可完成教学要求。

本教材中包括的实验有化学热力学、化学动力学、电化学、表面现象、分散体系和高分子溶液等几个方面。每个实验的编写均按实验的目的要求,基本原理,仪器药品,实验步骤,数据处理以及思考题等层次编写,同时尽可能的列出参考资料,以期学生在教师指导下独立的进行实验,并获得实验科研方法的初步训练,同时有助于巩固基础理论知识。

本教材初稿是经实验验证后写出的,并于1980年12月在济南召开的审稿会上审定。主审单位是武汉大学、参加审稿会的还有复旦大学、南京大学、吉林大学、四川大学、福州大学、辽宁大学和山西大学的代表,人民教育出版社也派代表参加了审稿会。与会代表认真审查了初稿,提出了许多宝贵的意见,在此我们表示衷心地感谢。

参加本书编写的同志有陈宗淇、曾利容、张惠良、陆紫、张玉荣,审稿后经张惠良、曾利容同志整理、修改、统稿及绘图,最后由陈宗淇同志通读定稿。由于我们水平有限,疏漏错误在所难免,欢迎读者批评指正。

编 者

1981年10月

目 录

绪论	1
(一)进行物理化学实验的要求	1
(二)物理化学实验中的误差问题	3
(三)物理化学实验的数据处理	14
实验部分	
实验一 恒温装置和性能测试	27
实验二 燃烧热的测定	33
实验三 溶解热的测定	40
实验四 液体饱和蒸气压的测定	44
实验五 凝固点降低法测物质的相对分子质量	49
实验六 分配系数的测定	55
实验七 电导法测定弱电解质的电离常数	60
实验八 络合物的组成及稳定常数的测定	66
实验九 原电池电动势的测定及应用	71
实验十 一级反应——蔗糖转化	78
实验十一 二级反应——乙酸乙酯皂化	83
实验十二 草酸光化反应	88
实验十三 溶液表面的吸附	93
实验十四 单分子膜	101
实验十五 表面活性剂临界胶束浓度的测定	107
实验十六 固体自溶液中的吸附	111
实验十七 粘土阳离子交换量的测定	116
实验十八 吸附柱层析	120
实验十九 溶胶界面电泳	124
实验二十 溶胶的聚沉	129
实验二十一 乳状液的制备和性质	135
实验二十二 粘度法测定高聚物的相对分子质量	141

实验二十三 膨化法测定蛋白质的等电点	149
附录 I 仪器设备	153
(一) 汞温度计	153
(二) 贝克曼温度计	155
(三) 气压计	158
(四) 机械真空泵	161
(五) 72 型光电分光光度计	162
(六) pH S-2 型酸度计	165
[附 1] pH 玻璃电极	167
[附 2] 甘汞电极	169
(七) UJ-25 型直流电位差计	169
[附] 标准电池	171
(八) 检流计	173
(九) 旋光仪	175
(十) DDS-11A 型电导率仪	180
[附] 铂黑电极的制备	184
附录 II 常用数据表	185
表 1 常用元素的相对原子质量表	185
表 2 SI 基本单位	186
表 3 物理化学中常用的计量单位	186
表 4 物理化学中常用的基本常数	189
表 5 不同温度下汞的蒸气压	190
表 6 不同温度下水的粘度	191
表 7 不同温度下水的密度	191
表 8 不同温度下水的表面张力	192
表 9 不同温度下水的饱和蒸气压	193
表 10 不同温度下水的折光率	195
表 11 不同温度下 200 mol 水中 KCl 的溶解热	195
表 12 不同温度下 KCl 溶液的电导率	196
表 13 标准电极电位	196
附录 III 用电子计算机处理实验数据示例	199

(一) 数理统计程序	199
(二) 电导法测定弱电解质电离常数的程序	202
(三) 求蔗糖转化反应速率常数的程序	205
(四) 由溶液表面吸附求饱和吸附量及分子截面积的程序	207
(五) 粘度法测高聚物的相对分子质量的程序	211

绪 论

物理化学与无机分析化学和有机化学一样,也是建立在实验基础上的科学。进行物理化学实验的目的,是巩固,加深对物理化学主要原理的理解;训练使用仪器的操作技能;以及培养观察现象、正确记录、处理数据和分析问题的独立工作能力。

(一) 进行物理化学实验的要求

一、实验前的预习

在进行实验之前,必须充分准备,明确实验中每一步如何进行,以及为什么要这样做。这样才能够较好的完成实验课的任务,防止原理上、方法上的错误,因为这些错误有时甚至可以导致整个实验失败。另外根据物理化学实验的特点,往往采取循环安排,许多实验在课堂讲授有关内容之前,就要进行。因此,实验前充分预习,对于做好物理化学实验来说,尤为重要。

预习时一般应做到仔细阅读实验教材,以及教科书中的有关内容。学习实验方法原理及如何使用仪器。要求了解实验目的、掌握原理,明确需要进行哪些测量,记录哪些数据,了解仪器的构造及操作。并应写出预习报告,其中应扼要写出实验目的,列出原始数据表,若有不懂之处,应提出问题。

二、实验过程

在整个实验过程中,都应仔细地进行工作,严格按实验操作规程进行。

充分利用实验时间,仔细观察实验现象,记录数据。若有可能,可在进行实验过程中,对实验结果初步计算或画出草图,以了解实验的进展。

结束实验以前,应核对数据,并对最后结果进行估算,若必要,

可以补测数据。

必须准备一个实验记录本。所有的数据,都应完整而诚实地记在记录本上。对需舍弃的数据,划上一条线即可。

实验室内应保持安静,不得高声说话及任意走动,以保证实验顺利进行。严格遵守实验室安全守则,培养保护实验室安全的良好习惯。

实验中应注意爱护仪器、节约药品。实验结束后,仔细清洗仪器,打扫清洁卫生。

三、对实验报告的要求

实验进行完毕以后,必须写实验报告。其目的有二:首先是向教师报告实验结果和对结果的分析;更重要的是锻炼怎样总结和表达实验结果。因为每个进行科学实验的人,都需要写报告,以便及时总结和互相交流,因此正确有效的写作能力是非常需要和必须培养的。要达到这个目的,往往要有较长时间的实践。写实验报告就是一种实践。

物理化学实验报告一般应包括:实验目的、仪器装置、实验数据、结果处理、作图、问题及讨论等项。

实验目的应该用简单明了的话,说明所用实验方法及研究对象。

仪器装置用简图表示,并注明各部分的名称。若仪器很简单,这一项可以略去。

实验数据尽可能以表格形式表示,每一标题应简单而完全。不要遗忘某些实验条件的记录,如室温、气压等等。

结果处理中应写出计算公式,并注明公式中所需的已知常数的数值,注意各数值所用的单位。若计算结果较多时,最好也用表格形式表示。有时也可以将实验数据和结果处理,合并为一项。

作图必须用坐标纸,图要端正地粘贴在报告上。

讨论的内容应包括实验中观察到的特殊现象,以及关于原理、操作、仪器设计和实验误差等问题的讨论。

作为一个完整的实验报告,尚需包括基本原理和实验操作。但考虑到本书中各个实验已有较详细的叙述,所以不作一般要求。但是在实验进行前,对原理、每一步具体操作、以及所要达到的目的,都要有清楚的了解。这样更能加深理解实验内容,更有效地进行工作。

书写实验报告,可以有自己的风格,但必需清楚而简要。简要并不是排除必要的细节,而是用最简炼的语言,完整地表达所说明的问题。对于一些技术名词,必须给予严格的定义。

书写实验报告时,要求深入思考、钻研问题、仔细计算、书写工整,反对粗枝大叶、字迹潦草。通过写实验报告,达到加深理解实验内容、提高写作能力和培养严谨科学态度的目的。

(二) 物理化学实验中的误差问题

一、误差种类及其产生的原因

在物理化学实验中,即使是同一实验者,使用同样的仪器,按照同一的实验方法进行实验,连续测定几次的结果,所得的数值往往或多或少地有些差异。一般取相近结果的平均值作为测定值,但此测定值(又称最可能值)不一定是真实值,测定值与真实值之间的差值,称为误差。误差的大小可以用来表示实验结果的可靠性。

误差一般可以分为三种:

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(即恒定偏大或恒定偏小),其数值按某一确定的规律变化;这种误差称为系统误差。

产生这种误差的原因,主要有以下几种情况:

(1) 实验原理本身的限制:如应用固-液界面吸附测定溶质分子的横截面积时,因没有考虑溶剂的吸附,所以测定结果必然出现系统误差。

(2) 对实验的影响因素考虑不全面:如称量时未考虑水蒸气的凝结,温度计的读数没有校正等等。

(3) 仪器、药品带来的误差:如滴定管、移液管等的刻度不准确,天平不灵敏,药品不纯净引起所配溶液的浓度不准确等等。

(4) 实验者本人习惯性的误差:如读取仪表读数时头总偏于一边;使用秒表时,总是按得较快或较慢等等。

系统误差恒偏于一方,所以增加实验次数,并不能使之消除。消除系统误差,一般可以采取下列措施:

(1) 仔细考察所用的实验方法、计算公式,并采取相应的措施,尽量减小由此产生的系统误差。

(2) 用标准样品或标准仪器,校正由于仪器所产生的系统误差。

(3) 用纯化的样品,校正由样品不纯引进的系统误差。

(4) 用标准样品,校正由实验者本人习惯性引进的系统误差。

2. 过失误差

这是由于实验者在实验中犯了某种不应犯的错误所引起的误差。例如实验者读错了数据;写错了记录或看错了仪器的刻度等等。显然在实验中是不允许出现这类误差的。只要专心致志,细心地进行实验,完全可以避免这类误差的产生。

3. 偶然误差

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,它们的误差具有抵偿性,这类误差称为偶然误差。例如:同一实验者采用了完善的仪器,选择了恰当的方法,很细致地进行实验,但是在多次测量同一物理量时,仍然发现测量值之间存在着微小的差异。这就是偶然误差。

产生偶然误差的原因,大致有下列几方面:

(1) 估计仪表所示的最小读数时,有时偏大,有时偏小。

(2) 控制滴定终点时,对指示剂颜色的鉴别,时深时浅。

(3) 实验往往要多次重复测定,要求尽可能在同样的外界条件下进行,可是目前尚难以控制外界条件完全恒定不变,因此也会产生偶然误差。

从产生偶然误差的原因来看,在任何测量中,它总是存在的。它不能通过校正的方法来消除,只能通过概率的计算,求得多次实验结果的最可能值。偶然误差的数值既能时正时负,就存在正负相消的机会;测定的次数越多,偶然误差的平均值应该越小。多次测量的平均值的偶然误差,比单个测量的偶然误差小,这种性质称为抵偿性。所以增加测定次数,能减少偶然误差。

二、准确度和精密度

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;实验的准确度不高,即测量值与真实值之间的差异大。精密度主要是指测量中所测数值重复性的好坏,假如所测数据重复性很好,那么此实验结果的精密度高,反之则否。根据以上叙述,很显然,若一组测定的准确度高,则此实验的系统误差小;若一组测定的精密度高,其偶然误差必然小。

在多次测量同一物理量中,尽管精密度很高,但准确度不一定好。例如在标准压力 $p^\ominus$ 下,测量水的沸点 50 次,假如每次测量的数值,都在 98.2 至 98.3°C 之间,如 98.25 、 98.23 、 98.28 、...,那么这些测量的精密度很高,但是它们并不准确,因为大家公认,在标准压力 $p^\ominus$ 下,水的沸点应该是 100°C ,这个公认的真实值 100°C 与测量值之间的差异,是由系统误差产生的。在这种情况下,误差的来源可能是:温度计校正不恰当,压力读数不准确,温度计的测定位置不合适,或测量用水不纯净等等。

三、误差的表示方法

表示实验误差的方法很多。

测量值与真值之间的差异,称为绝对误差。绝对误差与真值之比,称为相对误差。即

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}}$$

一个量的真值,不可能通过实验求出,所以只好取多次测定的结果求平均值,作为最可能值。测定的次数越多,最可能值越趋近于真值。

若在实验中对某量进行 k 次测量,各次测量的绝对误差分别为 $\Delta N_1, \Delta N_2, \dots, \Delta N_k$ 、它们的算术平均值称为平均绝对误差,以 ΔN 表示之。则

$$\Delta N = \frac{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \dots + \Delta N_k}{k}$$

将平均绝对误差与真值相比,其商即为平均相对误差。

$$\text{平均相对误差} = \frac{\text{平均绝对误差}}{\text{真值}}$$

实际上,在进行物理化学实验中,测定的次数总是有限的,因此不得不以少的测定次数所得结果的平均值,代替真值或最可能值,用来计算实验的误差。严格地说,以平均值代替真值计算的误差,应称为偏差。根据以上所述,相应的亦应有:

$$\text{绝对偏差} = \text{测量值} - \text{平均值}$$

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{绝对偏差}}{\text{平均值}}$$

$$\text{平均绝对偏差} = \text{各次绝对偏差的算术平均值}$$

$$\text{平均相对偏差} = \frac{\text{平均绝对偏差}}{\text{平均值}}$$

除已给出真值的实验外,通常就以平均绝对偏差和平均相对偏差表示实验的误差。

四、测量的精密度

对实验精密度的估计,是根据偶然误差的计算确定的。偶然误差的表示方式最常见的有两种:

1. 平均绝对偏差和平均相对偏差

假设在同一实验条件下,对某物理量进行 k 次测量,每次测量值分别为 $N_1, N_2, \dots, N_k$, 根据以上所述, k 次测量的平均值 N 为

$$N = \frac{N_1 + N_2 + \dots + N_k}{k}$$

各次测量的绝对偏差分别为

$$\Delta N_1 = N_1 - N$$

$$\Delta N_2 = N_2 - N$$

.....

$$\Delta N_k = N_k - N$$

各次测量的相对偏差为

$$\frac{\Delta N_1}{N}, \frac{\Delta N_2}{N}, \dots, \frac{\Delta N_k}{N}$$

根据以上所述,平均绝对偏差 ΔN 为

$$\Delta N = \frac{|\Delta N_1| + |\Delta N_2| + \dots + |\Delta N_k|}{k}$$

$$\text{平均相对偏差} = \frac{\Delta N}{N}$$

2. 均方根偏差

根据对偶然误差的研究,发现它符合高斯分布曲线(见图 1), 横坐标为偶然误差 δ , 纵坐标为偶然误差出现的次数 n 。这种曲线又称正态分布曲线, 它的数学表达式为

$$n = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}}$$

式中 $\sigma = \sqrt{\frac{1}{k} \sum \delta_i^2}$, σ 称均方根误差; k 为测量次数。

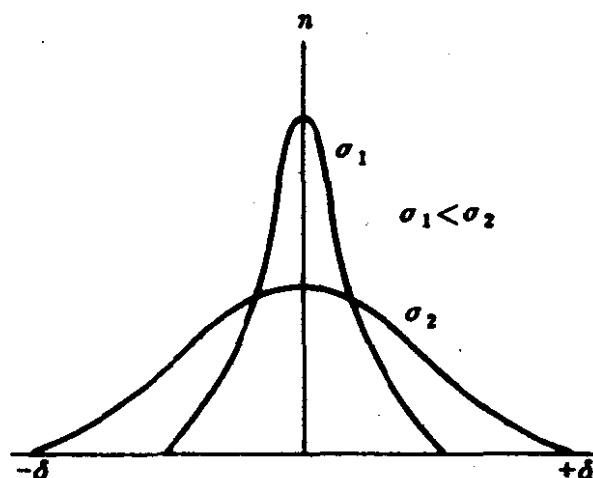


图1 偶然误差正态分布曲线

从图1可以看出, σ 越小, 误差分布曲线愈尖锐, 说明测量的精密度越高; σ 愈大, 误差分布曲线愈平缓, 测量的精密度越低。所以均方根误差可表示测量的精密度。许多部门以它作为评价精密度的标准, 所以又称为标准误差。

在实际运算中, 用绝对偏差代替偶然误差, 所以均方根偏差应为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta N_i^2}{k-1}}$$

表示误差时, 还必须与测定的量联系起来, 为此常用变异系数表示测定的精密度。即

$$\text{变异系数} = \frac{\sigma}{N}$$

上述表示偶然误差的方法, 都可以用来衡量实验的精密度。根据误差理论证明, 用均方根偏差表示实验的精密度最好, 但是它计算繁琐, 而平均偏差的计算要简便得多。所以, 在一般的实验中, 用平均绝对偏差和平均相对偏差表示实验的精密度即可。

五、有效数字

为了得到准确的实验结果, 不仅要准确测量, 还要准确记录, 一般采用有效数字来准确记录测量结果。所谓有效数字, 就是测量