

高等学校教材

近代基础化学 实验

JINDAI
JICHU HUAXUE
SHIYAN

梁渠 主编



化学工业出版社

高等学校教材

近代基础化学实验

梁渠 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书选编实验的特点是集新颖性、实用性、多科性为一体,内容涵盖四大化学,但又不严格区分各分支学科,希望学生通过化学实验能够获得感性认识,掌握实验技能和综合理论分析方法,提供解决问题的能力。本书力求反映近年来化学实验教学改革的重点,即增加综合性、设计性实验的比例,实验内容涵盖新物质制备、天然产物提取、产物的结构与性能测试等。为提高学生借鉴和利用文献资料进行科学研究的能力,本书特别增加了网络化学资源及双语实验内容。

本书可作为化学、应用化学及近化学化工专业的本科生教材,亦可供相关的科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

近代基础化学实验/梁渠主编. —北京:化学工业出版社, 2008. 9
高等学校教材
ISBN 978-7-122-02678-1

I. 近… II. 梁… III. 化学实验-高等学校-教材
IV. O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 132959 号

责任编辑:宋林青 金 杰
责任校对:王素芹

文字编辑:尤彩霞
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:北京市兴顺印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 14 字数 342 千字 2008 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

前言

实验是人类研究自然规律的一种基本的科学方法。化学是研究物质的组成、结构、性能、制备和变化规律的科学。纯物质的分子中所含的元素及其含量，分子中原子间的结构关系，混合物中各物质组分、结构及其含量，各物质的物理和化学性能，各物质的制备、分离、提纯，各种物理化学常数的测定等都需要通过化学及物理实验认识、测定、验证。因此，可以说化学是一门起源于实验的科学。化学实验在化学课程学习和化学学科研究中具有特别重要的作用。

随着化学学科的发展，人们将有关化学的错综复杂的现象、知识、规律、理论进行分门别类，形成了无机化学、有机化学、分析化学和物理化学等分支学科。它们相应的实验分为四个分支学科的实验：分析化学实验主要是定性和定量研究物质的组分、含量、结构的测定方法；有机和无机化学实验主要研究无机物、有机物的化学性质和制备、分离、提纯方法；物理化学实验主要研究物质的物性测定和各种物理化学常数的测定方法。这种学科的科学分类使人们学习化学知识和方法时，容易掌握各分支学科的内在规律和它们之间的差异。

但是，物质的组成、结构、性能和制备是有内在联系的，各分支学科间的联系也是不可分割的。学科之间的综合也是研究和应用中另一个重要的科学方法，近代科学发展的交叉趋势正说明了学科综合的重要意义。科学研究，特别是实验研究，从方案制订、手段使用、现象观察、理论总结等各个环节都不是单一学科能够胜任的，要求人们具有综合各学科的知识、理论、技能的能力。

为了使能够掌握科学的分析方法和综合方法，本教材在实验内容上不严格区分四大化学分支学科，希望学生通过化学实验，能够获得感性知识，掌握实验技能和综合理论分析方法，提高解决问题的能力。同时使学生能巩固化学理论知识，为后修课奠定必要的基础。

学习化学实验要明确以下几点。

1. 学习化学实验课程的目的

通过本课程应在实验操作技术、实验方法、实验结果处理等方面得到训练；提高独立思考、进行实验研究、解决实际问题的能力；培养实事求是、严格细致、追求真理的科学作风；加深对已学的基本原理、基础知识的理解，为后续课程奠定基础。

2. 学习化学实验课程的方法

(1) 预习

为了使实验课取得良好效果，实验前必须进行预习，阅读、理解实验教材、教科书及参考书的有关内容，尤其对于设计型实验，还需查找大量文献资料，了解实验原理、步骤、方法和注意事项。写好实验预习报告（包括实验要求、程序、实验记录准备），实验前经教师检查，预习合格方可进行实验。

(2) 实验

化学实验必须在理论指导下进行，正确的方案和熟练的技能是实验成功的基础。实验技能是长期实践中逐步训练获得的。要重视实验，养成良好的实验习惯，尊重实验结果。

在实验中必须做到：认真操作，严格控制实验条件；细心观察现象，完整、准确地进行测量；及时、如实地做好实验过程记录。实验课中应勤于思考，认真分析实验现象和测定的规律，独立解决实验中遇到的问题，必要时可以在老师指导下解决。

实验课后，认真、独立地书写实验报告。实验报告包括实验目的与基本原理，主要实验步骤，现象、结果记录，数据处理（包括计算、列表、作图），实验现象及实验结果讨论。结果讨论中要针对本实验情况，讨论实验现象、测量结果误差、实验方法和操作方法等方面的问题。

本书力求反映近年来化学实验教学改革的重点，即增加综合型、设计型实验的比例。综合型实验是通过现代实验技术（通常包含了四大化学的综合内容）来完成物质的制备、结构及性能测试的一类实验；而设计型实验则要求学生独立完成文献查阅、化合物样品制备、性质测定和结构推断。这两种类型的实验能极大地锻炼和培养学生的创造性思维与解决问题的能力。这是因为它们需要学生的综合知识和综合技能，更主要的是需要学生自主解决问题的能力，否则将无法完成此两类实验。这克服了验证型实验的中药似的“照方抓药”的不足。

本书选编的特点是集新颖性、实用性、多科性为一体，内容涵盖无机化学、分析化学、有机化学、物理化学。实验内容有制备新物质、天然产物的提取、产物的结构与性能测试等，特别增加了网络化学资源及双语实验内容，以提高学生借鉴和利用文献资料进行科学研究的能力。

参加本书编写的人员有成都理工大学基础化学教学部和化学实验示范中心的李绛、王关民、闫书一、万涛、刘光灿、徐进勇、胡子文、李奕霖、王岚、马晓燕等，在此表示感谢。

限于编者的水平，本书不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2008年5月

目 录

第1章 实验须知及实验方法	1
1.1 化学实验室安全守则	1
1.2 开放实验室管理办法	1
1.3 实验的误差和数据处理基本要求	4
1.4 正交试验方法	8
第2章 基础实验	12
实验 2.1 过氧化氢分解热的测定	12
实验 2.2 醋酸电离度和电离常数的测定	16
实验 2.3 氧化还原反应和氧化还原平衡	18
实验 2.4 电离平衡	21
实验 2.5 溶解平衡	23
实验 2.6 化学反应速率与活化能	26
实验 2.7 配位化合物的结构测定 (磁天平法)	30
实验 2.8 二组分金属相图的绘制	35
实验 2.9 双液气液平衡相图的绘制	37
实验 2.10 溶液配制和酸碱滴定	39
实验 2.11 分子结构和晶体结构模型 (CAI 实验)	41
实验 2.12 三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的合成和结构测定	43
实验 2.13 第一过渡系元素 (一) (钛、钒、铬、锰)	47
实验 2.14 第一过渡系元素 (二) (铁、钴、镍)	50
实验 2.15 熔点的测定	52
实验 2.16 薄层色谱	55
实验 2.17 正溴丁烷的制备	58
实验 2.18 2-甲基-2-己醇的制备	60
实验 2.19 乙酰乙酸乙酯的制备	62
第3章 综合实验	65
实验 3.1 含铬废水的处理	65
实验 3.2 碘盐的制备与检验	68
实验 3.3 比色法测定水果中维生素 C 的含量	70
实验 3.4 地下水总硬度及钙离子含量的测定	72
实验 3.5 茶叶中提取咖啡因	74
实验 3.6 硫酸亚铁铵的制备	76
实验 3.7 过氧化钙的制备及含量分析	78
实验 3.8 植物中某些元素的分离和鉴定	80
实验 3.9 荧光纯硫酸锌的制备	83

实验 3.10	溶液中各价态锰的生成及吸收光谱	86
实验 3.11	由含银废液制取硝酸银	89
实验 3.12	钴和镍的离子交换分离及分光光度法测定	91
实验 3.13	ZnSO ₄ 盐中微量铜的分离富集及测定	93
实验 3.14	多波长数据线性回归光度法同时测定微量锌和锰	95
实验 3.15	氨基酸的薄层层析分离和鉴定	98
实验 3.16	苯频那醇的光化学制备及重排反应	100
实验 3.17	以甲苯为原料的多步骤合成	103
实验 3.18	用苯甲醛作原料的多步合成	106
实验 3.19	黄杨叶中 β -胡萝卜素的提取、分离和测定	110
实验 3.20	DTA 法绘制二组分相图	113
实验 3.21	气相色谱法测定液体蒸发热	116
实验 3.22	昆虫信息素 2-庚酮的合成	119
实验 3.23	香料“结晶玫瑰”的合成	121
第 4 章	设计实验	123
实验 4.1	从铜制备二水合氯化铜	123
实验 4.2	酸牛奶的酸度和钙含量的测定	125
实验 4.3	葡萄糖酸锌的制备	127
实验 4.4	水热法制备纳米 SnO ₂ 微粉	129
实验 4.5	氯化铵的制备	130
实验 4.6	由二氧化锰制备碳酸锰	132
实验 4.7	酱油中氯化钠含量的测定	134
实验 4.8	荧光光度法测定蔬菜水果中维生素 B ₂ 的含量	136
实验 4.9	两种昆虫信息素 4-甲基-3-庚醇和 4-甲基-3-庚酮的合成	138
实验 4.10	一种局部麻醉剂——利度卡因的合成	139
实验 4.11	测定蛋黄中胆甾醇、卵磷脂和脂肪酸的近似含量	141
实验 4.12	驱虫剂——N,N-二乙基-间甲苯甲酰胺的合成	142
实验 4.13	卟啉环系与冠醚的合成	143
实验 4.14	萘在硫酸铵水溶液中的活度系数测定	144
实验 4.15	金属在海水中阴极极化曲线的测定	145
实验 4.16	γ -Al ₂ O ₃ 催化剂的制备、表征及活性测定	146
第 5 章	双语实验	148
5.1	The usage of depression of freezing point to determine the glucose's molecular weight	148
5.2	Determining the coordination number of [Ag(NH ₃) _n] ⁺ complex ion	152
5.3	Preparation of medicinal sodium chloride and examination of impurities' limitation	156
5.4	Preparation and content assay of zinc gluconate	162
5.5	Thin layer chromatography: The separation of compounds by thin layer chromatography	164

5.6	Crystallization: purification of crude benzoic acid and phenanthrene	167
5.7	Column chromatography: isolation of pigments from spinach	171
第6章	化学文献与网络化学资源	176
6.1	化学化工文献的种类	176
6.2	网络化学资源	179
第7章	常用仪器使用方法	185
7.1	布鲁克 TENSOR 27 红外光谱仪	185
7.2	旋转蒸发仪	188
7.3	WRS-1B 型数字熔点仪	188
7.4	差热分析仪	191
7.5	FM-A 磁天平	195
附录		198
参考文献		214

第1章 实验须知及实验方法

1.1 化学实验室安全守则

化学药品中有很多是易燃、易爆炸、有腐蚀性或有毒的，所以在化学实验时，首先必须在思想上十分重视安全问题，决不能麻痹大意。其次，在实验前应充分了解安全注意事项。在实验过程中要集中注意力，遵守操作规程，以避免事故的发生。

① 加热试管时不要将试管口对着自己或别人，不要俯视正在加热的液体，以免液体溅出，受到伤害。

② 嗅闻气体时，应用手轻拂气体，扇向自己后再嗅。

③ 使用酒精灯，应随用随点，不用时盖上灯罩。不要用已点燃的酒精灯去点燃别的酒精灯，以免酒精流出而失火。

④ 浓酸、浓碱具有强腐蚀性，切勿溅在衣服、皮肤、尤其是眼睛上。稀释浓硫酸时，应将浓硫酸慢慢倒入水中，而不能将水倒向浓硫酸中，以免迸溅。

⑤ 能产生有刺激性或有毒气体的实验，应在通风橱内（或通风处）进行。

⑥ 有毒药品（如重铬酸钾、钡盐、铅盐、砷的化合物、汞的化合物等，特别是氟化物）不得进入口内或接触伤口，也不能将有毒药品随便倒入下水道。

⑦ 对于易燃物质，应尽可能使其远离火焰。

⑧ 实验完毕，洗净双手后方可离开实验室。实验室内严禁饮食、吸烟。

1.2 开放实验室管理办法

为了搭建化学实验教学创新平台，各个学校都在努力构建开放实验室。对学生开放实验，对提高其学习兴趣、培养创新思维、培养发现问题和解决问题的综合能力等具有不可替代的作用，但是开放实验室的开放办法和管理办法是目前开放实验室必须解决的两大难题，否则将无法真正开放。

1.2.1 开放目的

开放化学实验中心可提供化学类、近化学类和远化学类本科基础化学实验教学条件，亦可训练学生的动手能力，培养学生的创造能力和综合解决问题的能力，为学生创造个性发挥的空间环境，并提高实验室和仪器设备的利用率，充分发挥实验中心的效能，达到提高学生整体素质、培养 21 世纪需要创新型人才的目的。

1.2.2 开放对象

① 对本校化学专业及相关专业学生开放；

② 对本校非化学类学生学习化学科学基础实验开放；

③ 对化学竞赛、学校科技立项的学生开放；

- ④ 对校内外各大专院校相关专业教师和学生开放;
- ⑤ 高新技术企业科研、职业技术人员的培训;
- ⑥ 中学生夏令营, 开阔学生视野, 培养对化学的兴趣。

1.2.3 开放内容

开放实验内容分为三种类型: 中心提供学生选择的实验项目 (即实验教学大纲中的实验项目); 学校科技立项项目或学院创新活动立项的项目 (主要来自教学改进项目和教师承担的科研项目); 中心提供技术指导与服务, 学生自行选择的课题实验项目。对实验教学内必做的实验, 中心提供可选择性实验项目全部在网上公布, 供学生选做。对于立项和学生自选的项目, 学生在指导教师指导下, 利用业余时间随时可进指定实验室进行实验, 实验室提供条件满足学生个性化发展。

1.2.4 实验室开放的组织管理

实验中心实行主任负责制, 全面负责实验中心的开放管理、开放人员的申请和审批工作。实验中心所属各实验室分设主管。各实验室主管人员的职责: 负责实验室、仪器和物品等的管理; 负责开放人员实验项目审查; 负责开放人员实验记录的管理; 负责开放实验室的安全卫生管理; 负责安排开放实验室开放过程中的值班工作。

1.2.5 开放题目申请的程序

① 进实验室做实验的人员, 要先填好“实验室开放实验申请表”, 由实验室主管人员核查后交实验中心审批, 签署“实验安全协议”, 除课程开放实验外按规定交实验成本费, 方可进入实验室。

② 开放实验题目由各实验室主管人员负责审查并安排进入实验室的具体时间。

③ 进实验室后先由实验室主管人员对其开放人员进行所需仪器设备使用培训和实验室管理、安全教育后方可进行实验。

④ 仪器设备管理按实验中心相关规定执行。

1.2.6 开放题目和开放人员管理

① 开放题目必须由实验中心审批后备案。

② 开放题目可在实验中心开放指南内选择, 也可自行设计, 经实验中心组织专家组人员论证批准后方可进行。对于学生自行设计的项目, 按如下程序进行。

a. 学生自愿申请, 填写申请表 (本科生以小组为单位、研究生可以个人名义申请)。

b. 专家组对申请者进行审查评定, 确定其可行性。

c. 项目验收。次年4月, 对上年的课题进行评估。学生上交完整的实验报告 (大课题如不能完成, 须提供阶段性报告), 专家组进行评审, 并评出各等奖项 (待定)。

d. 项目的推广。经评议, 推荐优秀的课题参加“挑战杯”等科技竞赛, 对有应用前景的项目, 活动专家小组将协助项目完成人组织鉴定, 并进行项目的转让和推广, 完成项目的转化。

③ 开放题目的实验记录, 实验后交实验中心存档。

④ 开放人员及开放题目实行计算机管理。

⑤ 开放人员要严格遵守实验中心的各项规章制度。

1.2.7 开放费用

教学大纲内的课程开放实验, 在实验室仪器设备条件允许的情况下, 经指导教师审核,

中心主任审批后，原则上不收费。

自己设计的实验，按实验成本收费。高新技术企业委培人员，按实际收实验成本费。

1.2.8 开放实验安全、卫生保证协议书

- ① 为了实验的正常进行，要树立安全第一的思想，保证实验室的绝对安全。
- ② 严格遵守实验操作规程和规章制度，履行安全防火措施，对没有安全保证的实验坚决禁止进行。
- ③ 使用易燃易爆物品和气体必须按照有关制度及规定执行。
- ④ 严格执行用火、用电制度，使用烘箱必须留人值班，离开实验室时一定要关好水、电、煤气和门窗，确保安全。
- ⑤ 使用仪器时认真操作，及时记录；使用后认真管理，保持仪器内外的清洁；仪器出现问题立刻报告，并及时维修，保证仪器设备的正常运行；仪器不得擅自借出或搬到其他实验室。
- ⑥ 做好物品领用登记记录，严禁浪费各种药品、耗材，不得挪作他用或给其他实验室使用；贵重药品等要妥善保管，丢失将按原价赔偿。
- ⑦ 对实验项目的关键技术负有保密义务，不经指导教师允许，不得与企业、科研部门等洽谈与本项目有关的合作。
- ⑧ 禁止在实验室内吸烟、吃零食。值日生每日一定要认真打扫实验室卫生，摆放好实验物品，保持室内卫生清洁，杜绝事故发生。
- ⑨ 违反以上规定者，实验室的主管人员可以随时终止实验。
- ⑩ 晚上做完实验回寝室的同学一定要结伴同行，保证同学的自身安全。

附

实验中心开放实验申请表

课程开放实验

姓 名	学 号	专 业	编 号
申请实验题目			
所需仪器			
所需药品及用量			
中心主任审批意见			

自立项目开放实验

姓 名	学 号	专 业	编 号
申请实验题目			
1. 项目意义及研究现状			
2. 项目的可行性及技术路线			
3. 所需仪器			
4. 所需药品及用量			
5. 实验日程安排			
专家审批意见			

姓名	地址	电话	安全负责人	保证人	签字日期

1.3 实验的误差和数据处理基本要求

在化学实验中，由于仪器和感觉器官的限制、实验条件的变化，实验测得的数据只能达到一定的准确程度，测量值与真实值之差叫误差。在实验前了解测量所能达到的准确度，实验后科学地分析实验误差，对提高实验的质量可起一定的指导作用。

1.3.1 误差的种类及其起因

一般测量误差可分为系统误差和偶然误差两类。

系统误差产生于测量仪器的不准确性（如玻璃容器的刻度不准确、砝码未经校正等）；测量方法本身存在缺点（如所依据的理论或所用公式的近似性）及观察者本身的特点（如有人对颜色感觉不灵敏，滴定终点总是偏高等）。系统误差的特点在于重复测量多次时，其误差的大小总是差不多，所以一般可以找出原因，设法消除或减少之。

偶然误差主要产生于观察者感官的灵敏度的限制或技巧不够熟练、实验条件的变化（如实验时温度、压力都不是绝对不变的）。因此偶然误差是实验中无意引入的，无法完全避免。但在相同实验条件下进行多次测量，绝对值相同的正、负误差出现的可能性是相等的。因此，在无系统误差存在时，重复测量，取多次测量的算术平均值，就可消除误差，使结果更接近于真实值，且测量的次数愈多，也就愈接近真实值。

除上述两类误差外，有时还提出所谓“过失误差”，这是由于实验中犯了某种不应犯的错误所引起的，如标度看错、记录写错，这种错误应完全避免。

由上可见，实验时的系统误差可以设法消除，错误可以避免，但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的结果，为了使测量的结果具有较大的可靠性，常取多次测量的算术平均值。设 N_1 、 N_2 …… N_K 是各次的测量值，测量次数是 K ，则其算术平均值 N 为：

$$N = \frac{N_1 + N_2 + \cdots + N_K}{K}$$

N 最接近于真实值。

每次测量值与平均值的差 ΔN_i 称作第 i 次测量的绝对偏差（也常与绝对误差通用）。

$$\Delta N_1 = |N - N_1| \quad \Delta N_2 = |N - N_2| \quad \cdots$$

各次测量值的绝对偏差的算术平均值，称为平均绝对偏差

$$\Delta N = \frac{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \cdots + \Delta N_K}{K}$$

平均相对偏差为平均绝对偏差与算术平均值之比。

$$\rho = \frac{\Delta N}{N}$$

化学实验中要求计算测量结果的平均相对偏差（以百分数表示），以衡量实验的精密度（即测量的数据的重现性如何），同时尽可能计算结果的平均相对误差（已知真实值的情况下）以衡量实验的准确度（即测量数据的准确性如何）。一个精密的测量不一定是准确的测

量，而一个准确的测量必须是精密的测量。

1.3.2 测量值计算结果的误差

在大多数情况下，要对几个物理量进行测量，将所得测量数据进行计算，才能得到所需要的结果，比如，由冰点下降法测定溶质的摩尔质量 (M)，就是通过溶质及溶剂的质量 m_1 及 m_2 和冰点下降值 ΔT ，由公式 $M = 1000K_f m_1 / m_2 \Delta T$ 计算而求得 M 。由于这些直接测量的物理量本身都有一定的误差，所以计算得到的 M 也会有一定的误差。下面我们讨论如何由测量值的误差计算结果的误差。

设直接测量的数据为 x 及 y ，其绝对误差为 dx 、 dy ，而最后结果为 u 。

$$u = f(xy)$$

$$du = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

因此运算过程中，误差 $dx \times dy$ 会影响结果 u ，具有误差 du ，下面将常见的几种运算情况和结果的误差列于表 1.1，以供参考。

表 1.1 误差公式

运算法	最大绝对误差 du	最大相对误差 $\frac{du}{u}$	运算法	最大绝对误差 du	最大相对误差 $\frac{du}{u}$
$u = x + y$ (和)	$ dx + dy $	$\frac{ dx + dy }{x + y}$	$u = \frac{x}{y}$ (商)	$\frac{y dx + x dy }{y^2}$	$\frac{dx}{x} + \frac{dy}{y}$
$u = x - y$ (差)	$ dx + dy $	$\frac{ dx + dy }{x - y}$	$u = x^n$ (幂)	$nx^{n-1} dx $	$n \frac{dx}{x}$
$u = xy$ (积)	$x dy + y dx $	$\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y}$	$u = \ln x$ (对数)	$\frac{ dx }{x}$	$\frac{dx}{x \ln x}$

例如，用冰点下降法测溶质的摩尔质量，根据积与商的误差公式

$$M = \frac{1000K_f m_1}{m_2 \Delta T}$$

这里直接测量的数值是 m_1 、 m_2 、 ΔT 。溶质质量 m_1 约 0.2g，在分析天平上称量，其绝对误差 $\Delta m_1 = 0.0002g$ ；溶剂质量 m_2 约 20g，在粗天平上称量， $\Delta m_2 = 0.05g$ ；溶液的冰点下降值 ΔT 约 $0.2^\circ C$ ，用贝克曼温度计测定 $\Delta(\Delta T) = 0.005$

$$\begin{aligned} \rho_M &= \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta m_2}{m_2} + \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} \\ &= \frac{0.002}{0.2} + \frac{0.05}{20} + \frac{0.025}{0.2} \\ &= 0.001 + 0.0025 + 0.025 \\ &= 0.025 \text{ (即 } 2.5\%) \end{aligned}$$

可见三个测量数值中主要决定结果误差的是温度，因此测温就是该实验的关键，必须正确地选择测温的仪器并确定正确的实验方法，以提高实验质量。

1.3.3 测量结果的正确记录和有效数字

测量的误差问题与正确地记录测量结果紧密相联，由于测得的物理量或多或少都有误差，所以测量值与数学上的数值有不同的意义。

例如：数学上 $1.35 = 1.350000 \dots$

物理上 $(1.35 \pm 0.01)m \neq (1.3500 \pm 0.0001)m$

因为物理量的数值不仅能反映两量的大小,而且还反映了观测仪器的精确度(即数据的可靠程度)。如 $(1.35 \pm 0.01)\text{m}$ 是用普通米尺测得的数据,而 $(1.3500 \pm 0.0001)\text{m}$ 则是用螺旋测径器测得的,因此物理量的每一位都是有实际意义的,有效数字就指明了该测量值的准确度,测量值的准确度决定于测量仪器的最小测量单位(最小分刻度),比如用分析天平可称至 0.1mg ,所以称 10g 样品其准确度可达 1×10^{-5} 。有效数字的位数包括测量中可靠的几位和最后估计的一位(可疑数字)。现将实验数据的表示及有效数字的运算规则分述如下。

(1) 误差只有一位有效数字,最多写二位。

(2) 任一物理量数据,其有效数字的最后一位,在位数上应与绝对误差的最后一位对齐。例如:

1.35 ± 0.01 正确

1.351 ± 0.01 扩大了结果的准确度

1.3 ± 0.01 缩小了结果的准确度

(3) 有效数字的位数与十进制单位的变换无关,与小数点的位置无关,如: $(1.35 \pm 0.01)\text{m}$ 与 $(135 \pm 1)\text{cm}$ 完全一样,都有 0.7% 的误差。但在另一种情况下,如 153000 这个数值后面三个 0 ,究竟是用来表示有效数字的还是用以标志小数的位置的呢?我们无法判断,为了避免这种困难,常采用指数表示法。如有三位有效数字,则可写成 1.53×10^5 。

(4) 任何一个直接测量值都要记到仪器刻度的最小估计读数,即记到第一位可疑数字,如滴定管的最小估计读数是 0.01mL ;测得溶液体积的误差是 0.02mL ,故记录的数字都必须包括这一位的数字。

(5) 加减运算法则 在运算前各数中所应保留的小数点以下的有效数字可与各数中小数点以下有效数字位数最少的相同(其余按四舍五入凑整)。

例如:四个电阻串联 $R_1 = 100.12 \pm 0.01$, $R_2 = 249.61 \pm 0.02$, $R_3 = 1001.2 \pm 0.1$, $R_4 = 10003 \pm 1$ 。总阻值的绝对误差 $\Delta R = 0.01 + 0.02 + 0.1 + 1 = 1.13$,可见个位数都是不准确的,结果最多保留一位可疑数字。故:

$$R = 100 + 250 + 1001 + 10003 = 11354\Omega$$

$$\Delta R = \pm 1\Omega$$

(6) 乘除运算法则 各数所保留的有效数字只需和其中有效数字位数最小的相同。所得结果的有效数字也与原数中有效数字最小者相同。

例如 $I = 32.8 \pm 0.1\text{mA}$ $R = 210.2 \pm 0.1\Omega$

$$\rho_1 = \frac{0.1}{32.8} = 0.3\% \quad \rho_2 = \frac{0.1}{210.22} \approx 0.05\%$$

$$\text{计算 } E = IR \quad \rho_E = 0.3\% + 0.05\% = 0.35\%$$

E 的相对误差已达千分之三,故 E 的有效数字只有三位。

$$E = 32.8 \times 210 = 6.89 \times 10^3\text{mV}$$

(7) 测量值与常数相乘所得结果与测定值的有效数字相同。

在计算过程中应严格遵守有效数字运算规则,如果乘除数中最少有效数字是四位,则可用四位对数表运算。

1.3.4 实验结果的表示法

化学实验结果的表示法常用的有二种方式:列表法和作图法。

(1) 列表法

做完实验后,所得的大量数据,应该尽可能列表整齐地、规律地表达出来,使得全部数据能一目了然,便于处理运算和检查而减少差错。

利用列表法表达实验数据时,最常见的是列出自变量和因变量间的相应数值,每一表格都应有简明完备的名称,在表的每一档上,都应详细地写上名称、数量单位。自变量的选择可以是时间、温度、浓度等变量。选择时最好能使其数值依次等量地递增。在每一行中,数字的排列要整齐,位数和小数点要对齐,有效数字和位数应特别注意。

(2) 作图法

利用图形来表达化学实验结果时,有许多优点。首先能直接显示出各变量之间的相互关系,如极大、极小、转折点等;其次能够利用图形作切线,求面积,将数据进行进一步的处理。因此,作图法的用处极为广泛,作图的步骤及一般规则如下。

① 选择坐标 以自变量为横坐标,应变量为纵坐标。横、纵坐标的读数不一定从0开始,视具体情况进行选定,以保证图形落于图纸中央。

② 选择比例尺 要能表示出测量值的全部有效数字,以使从作图法求得的量的准确度与测量的准确度相当,坐标的最小分格应与测量值的最后一位可靠数字相当。如用1/10温度计测量温度,则最小分格应表示0.1℃,用有毫米刻度的米尺测压力则最小分格应表示0.1cm。某些情况由于图纸的限制或其他原因,作图时降低了测量准确度的,应注明清楚。若作直线,则比例尺的选择应使其斜率接近1。

③ 画出坐标轴 选定比例尺后,画出坐标轴,在轴旁注明该轴所代表变量的名称及单位。在纵轴之左面及横轴的下面每隔一定距离写下该处变量的数值,以便作图和读数(注意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。

④ 作代表点 将相当于测得数量的各点绘于图上,在点的周围画上圆圈、方块或其他符号,其大小应与测量值的准确度相当(注意:不应将实验数据写于代表点旁)。在一张图纸上如有数组不同的测量值时,各组测量值的代表点应用不同符号表示,以示区别,并须在图上注明。

⑤ 连曲线 作出各代表点后,用曲线板或曲线尺作出尽可能接近于诸实验点的曲线,曲线应光滑均匀、细而清晰,曲线不必通过所有各点,但各点在曲线两旁的分布在数量上应近似相等,且曲线两侧各代表点与曲线间距离亦应近似相等。

⑥ 写图名 写上清楚而完备的图名,标明比例尺,图上除图名、比例尺、曲线、坐标轴及读数外,一般不再写其他的字及其他的辅助线,以免使主要部分反而不清楚。数据也不要写在图上,但在实验报告上应附有完整的数据表。

1.3.5 线性方程式诸常数的测定

直线是曲线中最易作的线,用起来也很方便,因此,在处理数据,根据变量间的关系作图时,常将变量加以变换,使所得图形尽可能为一直线。在实验中作图时常采用:①y对x作图;②lny对x作图;③lny对1/x作图,从而得到两变量间的线性关系。

确定线性方程各常数的方法有多种,最常用的是图解法,首先作出准确的直线,设其方程为

$$y = mx + b$$

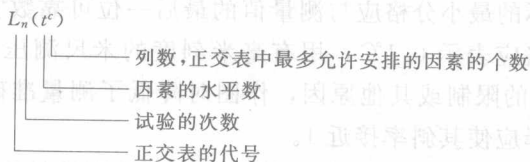
m是直线斜率, $m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$

(x_1, y_1) 及 (x_2, y_2) 为从直线上取的两点,两点间距离以大些为好; b为截距,即

$x=0$ 时, 直线在 y 轴上的截距, 但在实际作图时, 坐标原点的 x 并不一定等于 0, 此时可由直线的斜率 m 及线上任一点的坐标 (x', y') 求出, 即 $b=y'-mx'$ 。

1.4 正交试验方法

正交试验设计 (Orthogonal experimental design) 是研究多因素多水平的一种设计方法, 它是根据正交性从全面试验中挑选出部分有代表性的点进行试验, 这些有代表性的点具备了“均匀分散, 齐整可比”的特点, 正交试验设计是分式析因设计的主要方法, 是一种高效率、快速、经济的实验设计方法。日本著名的统计学家田口玄一将正交试验选择的水平组合列成表格, 称为正交表。例如作一个三因素三水平的实验, 按全面实验要求, 须进行 $3^3=27$ 种组合的试验, 且尚未考虑每一组合的重复数。若按 $L_9(3^4)$ 正交表安排试验 (表 1.2), 只需作 9 次, 按 $L_{18}(3^7)$ 正交表安排需进行 18 次试验, 显然大大减少了工作量。因而正交试验设计在很多研究领域中得到了广泛应用。正交表符号中各项意义如下:



例如 $L_9(3^4)$, 它表示需作 9 次试验, 最多可观察 4 个因素, 每个因素均为 3 水平。

表 1.2 $L_9(3^4)$ 正交表

试验号 \ 列号	1	2	3	4	试验号 \ 列号	1	2	3	4
1	1	1	1	1	6	2	3	1	2
2	1	2	2	2	7	3	1	3	2
3	1	3	3	3	8	3	2	1	3
4	2	1	2	3	9	3	3	2	1
5	2	2	3	1					

正交表具有以下两项性质。

① 每一列中, 不同的数字出现的次数相等。例如在两水平正交表中, 任何一列都有数码“1”与“2”, 且任何一列中它们出现的次数是相等的; 如在三水平正交表中, 任何一列都有“1”、“2”、“3”, 且在任一列的出现数均相等。

② 任意两列中数字的排列方式齐全而且均衡。例如在两水平正交表中, 任何两列 (同一横行内) 有序对共有 4 种: (1,1)、(1,2)、(2,1)、(2,2)。每种对数出现次数相等。在三水平情况下, 任何两列 (同一横行内) 有序对共有 9 种, (1,1)、(1,2)、(1,3)、(2,1)、(2,2)、(2,3)、(3,1)、(3,2)、(3,3), 且每对出现次数也均相等。

以上两点充分体现了正交表的两大优越性, 即“均匀分散性, 整齐可比”。通俗地说, 每个因素的每个水平与另一个因素各水平各碰一次, 这就是正交性。

正交试验法的优点:

- ① 试验点代表性强, 试验次数少;
- ② 不需做重复试验就可以估计试验误差;

③ 可以分清因素的主次；

④ 可以使用数理统计的方法处理试验结果，提出展望和条件。

常用的二水平表有 $L_4(2^3)$, $L_8(2^7)$, $L_{16}(2^{15})$, $L_{32}(2^{31})$ ；三水平表有 $L_9(3^4)$, $L_{27}(3^{13})$ ；四水平表有 $L_{16}(4^5)$ ；五水平表有 $L_{25}(5^6)$ 等。

1.4.1 用正交表安排试验

例：为提高某化工产品的转化率，选择了三个有关的因素进行条件试验，反应温度 (A)，反应时间 (B)，加碱量 (C)，并确定了它们的试验范围：

A: 80~90℃；B: 90~150min；C: 5%~7%

试验目的是搞清楚因素 A、B、C 对转化率的影响，哪些是主要因素，哪些是次要因素，从而确定最优生产条件，即温度、时间及用碱量各为多少才能使转化率提高，试制定试验方案。

若用正交表来安排例 1 的试验，其步骤十分简单，具体如下。

① 选择合适的正交表。适合于该项试验的正交表有 $L_9(3^4)$, $L_{18}(2 \times 3^7)$, $L_{27}(3^{13})$ 等，我们取 $L_9(3^4)$ ，因为所需试验数较少。

② 将 A、B、C 三个因素放到 $L_9(3^4)$ 的任意三列的表头上，例如放在前三列。

③ 将 A、B、C 三列的“1”、“2”、“3”变为相应因素的水平。

④ 9 次试验方案为：第一号试验的工艺条件为 A1 (80℃)、B1 (90min)、C1 (5%)；

第二号试验的工艺条件为 A1 (80℃)、B2 (120min)，C2 (6%) …这样试验方案就排好了 (表 3.1)。

表 1.3 $L_9(3^4)$ 正交试验方案

No.	A (温度/℃)	B (时间/min)	C (加碱量/%)	No.	A (温度/℃)	B (时间/min)	C (加碱量/%)
1	80	90	5	6	85	150	5
2	80	120	6	7	90	90	7
3	80	150	7	8	90	120	5
4	85	90	6	9	90	150	6
5	85	120	7				

在表 1.3 的正交试验设计中，可以看到有如下的特点：

① 每个因素的水平都重复了 3 次试验；

② 每两个因素的水平组成一个全面试验方案。

这两个特点使试验点在试验范围内排列规律整齐，有人称为“整齐可比”。另一方面，如果将正交设计的 9 个试验点点成图 (图 1.1)，会发现 9 个试验点在试验范围内分布均匀，这个特点被称为“均匀分散”。正交设计的优点本质上来自“均匀分散，整齐可比”这两个特点。

1.4.2 正交试验结果分析——极差分析法

① 分析内容

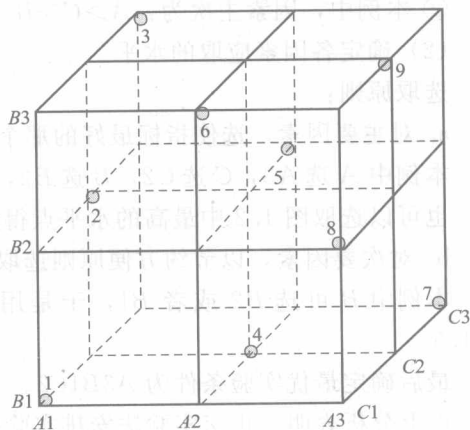


图 1.1 正交试验点分布示意图