

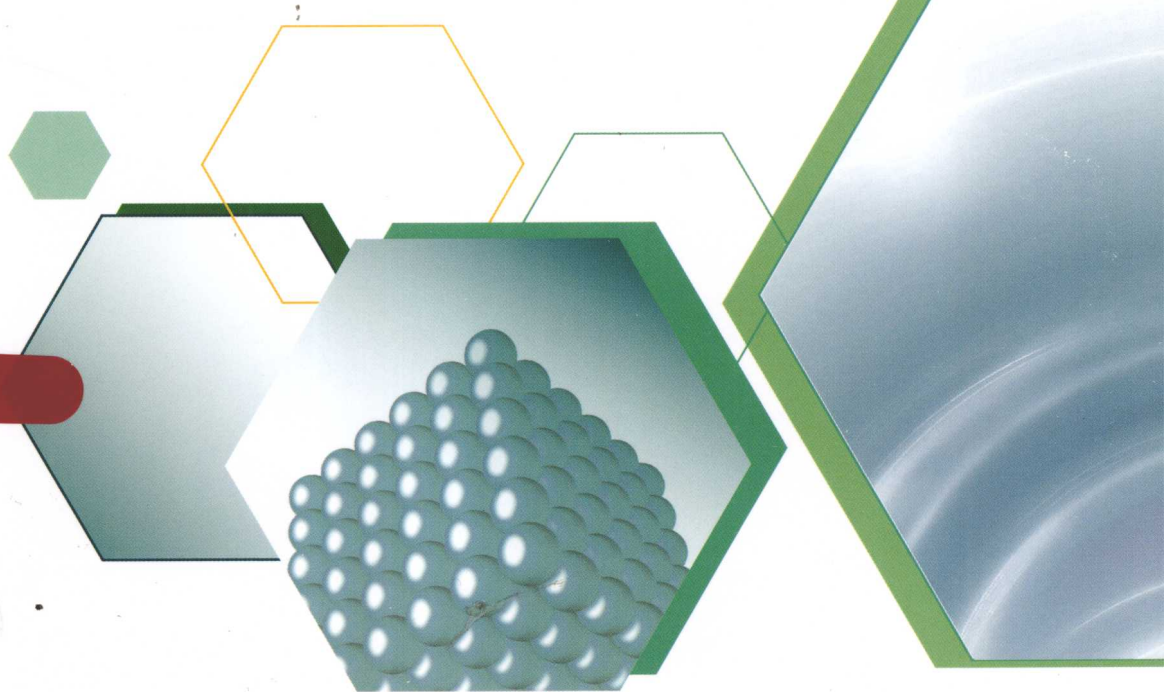


普通高等教育“十一五”国家级规划教材

新大学化学实验

(第三版)

田玉美 主编



科学出版社

013026449

06-3
63-3

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

新大学化学实验
(第三版)

田玉美 主编



科学出版社

10.00 份定

北京



北航

C1633856

06-3
63-3

01305848

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是《新大学化学》(第三版)(曲保中、朱炳林、周伟红主编,科学出版社,2012年)教材的配套实验教材。全书共分三部分:第一部分是化学实验基础知识;第二部分是基本实验,内容紧密配合大学化学课程的教学内容;第三部分是综合性实验,培养学生的综合素质和创新精神。

本书适用于高等院校非化学化工类各专业学生,也可供从事化学实验和科研的相关研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

新大学化学实验/田玉美主编. —3版. —北京:科学出版社,2013.2

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-03-036694-8

I. ①新… II. ①田… III. ①化学实验—高等学校—教材 IV. ①O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 026812 号

责任编辑:陈雅娟 丁 里 杨向萍 / 责任校对:曾 茹
责任印制:阎 磊 / 封面设计:迷底书装

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>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年2月第 一 版 开本:720×1000 B5

2008年3月第 二 版 印张:10

2013年2月第 三 版 字数:190 000

2013年2月第九次印刷

定价:19.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第三版前言

在第一版前言中关于本书的特点已作了明确的阐述。为了与普通高等教育“十一五”国家级规划教材——《新大学化学》(第三版)(曲保中、朱炳林、周伟红主编,科学出版社,2012年)相配套,我们修编了《新大学化学实验》(第三版)。

在第二版的基础上,修编第三版时,我们增加了几个基本实验、综合性实验及全英文实验。《新大学化学实验》(第三版)仍然分三部分:第一部分是化学实验基础知识,并将其分散到各个实验中,通过反复练习,使学生初步掌握基础的化学实验技能;第二部分是基本实验,内容紧密配合大学化学课程的教学内容,同时增强了其趣味性与实用性;第三部分是综合性实验,实验内容紧密联系生活实际,培养学生分析问题、解决问题和主动获取知识的综合能力,使学生具有初步撰写小科技论文与英文实验阅读理解的能力。

参加《新大学化学实验》(第三版)修编工作的有田玉美(主编,前言、化学实验基础知识、实验四、实验六~实验八、实验十二、实验十三、实验二十四、EXPERIMENT 25、附录),刘晓丽(副主编,实验十六),张亚南(副主编,实验一~实验三),徐昕(实验五),张影(实验九、实验十一),王宝珍(实验十),蒋蔓(实验十三),吕学举(实验十四),赫奕(实验十五),李志英(实验十七),成荣敏(实验三-附、实验十八),周伟红(实验十九),贾琼(实验二十),牟凤田(实验二十一~实验二十三)。

吉林大学化学学院曲保中教授对本书的编写提出了许多宝贵意见,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中的疏漏和不妥之处恳请读者批评指正。

编者

2013年1月

第二版前言

在第一版前言中关于本书的特点编者已做了明确的阐述。为了与普通高等教育“十一五”国家级规划教材——《新大学化学》(第二版)(曲保中、朱炳林、周伟红主编,科学出版社,2007年)相配套,我们编写了《新大学化学实验》(第二版)。

本书在第一版的基础上增加了几个基本实验和综合性实验。为了扩大本书的适用性,把第一版中自制的多媒体模拟实验教学软件改为基本实验。本书共分三个部分,第一部分是化学实验基础知识,分散到各个实验中,通过反复练习,使学生初步掌握基础的化学实验技能;第二部分是基本实验,内容紧密配合大学化学课程的教学内容;第三部分是综合性实验,实验内容紧密联系生活实际,培养学生综合分析问题、解决问题和主动获取知识的能力,使学生初步具有撰写小科技论文的能力。

参加编写工作的人员有:田玉美(前言、化学实验基础知识、实验一~实验八、实验十、实验十一、实验二十一、附录),成荣敏(实验九、实验十六),蒋蔓(实验十一、实验十八),毕立华(实验十二),赫奕(实验十三),刘晓丽(实验十四),李志英(实验十五),周伟红(实验十七),牟凤田(实验十九、实验二十)。

吉林大学化学学院曲保中教授对本书的编写提出了许多宝贵意见,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中的错误和不当之处恳请读者批评指正。

编者

2007年12月

本书共分四部分。第一部分为化学实验基础知识，其内容分散到各个实验

第一版前言

《新大学化学实验》一书是在原吉林大学《普通化学实验》讲义的基础上改编而成的，是吉林大学“十五”规划教材，是普通高等教育“十五”国家级规划教材——《新大学化学》（曲保中、朱炳林、周伟红主编，科学出版社出版）的配套实验教材，是为高等院校非化学化工类专业学生编写的化学基础实验教材。

化学是一门以实验为基础的学科，实验教学是化学教学的重要内容。化学实验在培养学生的实验能力、科学素质和创新精神方面是理论教学无法替代的，所以我们不断进行实验教学改革。1984年我们率先在全国实行了“开放式实验教学”，即在一定时间内实验室对学生开放，学生可自己选择实验时间、内容，进入实验室独立完成实验。老师不演示、不讲解，只做个别指导、考核。开放式实验教学很快便在全校、全国推广开来。此成果在1989年获国家级优秀教学成果奖，并反映在实验教材中。另外，结合世界银行贷款项目，一些新的大型仪器陆续到位，我们理应创造机会让学生使用更多的近代测试仪器，从合成、组成分析、结构表征和性能测试等多方面进行训练，不断引导学生灵活运用所学的基础知识和发挥其创造性。

《新大学化学实验》除保持配套教材中严格贯彻法定计量单位外，还具有以下特点：①普遍性。非化学化工类各专业学生均适用。本书能使学生掌握一些常用化学仪器的操作和使用方法，基本掌握具体物质含量的分析，初步学会设计简单的物质合成方案。②趣味性。选择一定数量与日常生活有关的兴趣实验，调动学生的实验兴趣，开发学生的学习潜能，鼓励学生对实验方案进行改进，或让他们完成自己设计的实验内容。③综合性。体现了化学各学科之间的互相交叉渗透，应用基础实验知识技能，制备简单的无机化合物等，并测定和研究其组成、性质及结构，了解科学研究的途径和近代大型仪器的使用，培养学生的图谱解析能力和科学研究意识。④先进性。计算机引入实验教学调动了学生上实验课的积极性。实验过程中要认真观察、记录实验现象；有数据的实验，学生还可在计算机上进行数据处理，打印实验报告。为学生使用现代化的教学手段和进行科学研究打下基础。⑤快捷性。在部分实验中引导学生通过 INTERNET 来查阅数据或文献，并与《新大学化学》中介绍的“网络导航”内容有机地结合起来，从而提供了更便捷的信息通道。此外，从教学实际出发，我们精编了实验内容，让学生“买得起，用得上”。

本书共分四部分。第一部分为化学实验基础知识，其内容分散到各个实验

中,使学生通过反复练习,初步掌握基础的化学实验技能。第二部分为基本实验,内容紧密配合大学化学课程的教学内容。第三部分为多媒体模拟实验教学软件的应用,实验设计简便,操作简单直观,实验现象清楚了。第四部分为综合性实验,实验内容紧密联系生活实际,培养学生综合分析问题、解决问题和主动获取知识的能力,并培养学生具备撰写小科技论文的能力。

本书由下列人员合作完成:田玉美(前言、实验七、实验八、实验九、实验十四),刘晓丽(化学实验基础知识、附录),李志英(实验一、实验二、实验三),蒋蔓(实验四、实验五、实验六、实验九),毕立华(实验十),牟凤田(实验十一、实验十二、实验十三)。

吉林大学化学学院曲保中教授对本书的编写提出了许多宝贵意见,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中的错误和不当之处恳请读者批评指正。

编者
2005年1月

吉林

吉林

吉林

吉林

吉林

吉林

吉林

吉林

111 十八 实验
 122 十二 实验
 123 十一 实验
 131 二十二 实验
 131 二十三 实验

目 录

第三版前言 四十二 实验
 第二版前言
 第一版前言 实验
第一部分 化学实验基础知识 1
 一、学生实验守则 1
 二、化学实验室安全守则 1
 三、实验室意外事故的处理 2
 四、误差与数据处理 3
 五、滴定实验基本操作 9
 六、试剂的取用操作 12
第二部分 基本实验 14
 实验一 溶液的配制与酸碱滴定 14
 实验二 乙酸解离常数的测定及其缓冲溶液的配制 19
 实验三 磺基水杨酸铁(Ⅲ)配合物的组成和稳定常数的测定 27
 实验四 离子平衡 32
 实验五 元素化学 39
 实验六 摩尔气体常量的测定 48
 实验七 氧化还原与电化学(一) 51
 实验八 氧化还原与电化学(二) 55
 实验九 碳酸饮料中柠檬酸含量的测定 60
 实验十 碘酸铜溶度积的测定 64
 实验十一 肥皂的制备 67
 实验十二 化学反应速率和反应活化能的测定 70
第三部分 综合性实验 78
 实验十三 五水硫酸铜的制备与分析 78
 实验十四 循环伏安法测定各种饮料中糖的含量 86
 实验十五 原子发射光谱法测定水中的钙离子 91
 实验十六 气相色谱法测定酱油中防腐剂苯甲酸的含量 97
 实验十七 高效液相色谱法测定茶叶、咖啡和可乐中咖啡因含量 105
 实验十八 紫外分光光度法测定苯酚 110

| | | |
|---------------|--|-----|
| 实验十九 | 毛细管电泳法测定阿司匹林中的水杨酸 | 115 |
| 实验二十 | 红外光谱定性分析方法 | 122 |
| 实验二十一 | 印刷电路板的化学铣切和金属材料的电解抛光 | 125 |
| 实验二十二 | 常用塑料的鉴别 | 128 |
| 实验二十三 | 液体香波的制作 | 131 |
| 实验二十四 | 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅 | 133 |
| EXPERIMENT 25 | Absorption Spectroscopy and Lambert-Beer's Law | 135 |
| 附录 | | 142 |
| I | 附录 I 动画实验室简介 | 142 |
| I | 附录 II 实验常用资料表 | 148 |
| I | | |
| 3 | | |
| 6 | | |
| 9 | | |
| 12 | | |
| 14 | | |
| 14 | | |
| 16 | | |
| 18 | | |
| 22 | | |
| 23 | | |
| 23 | | |
| 24 | | |
| 24 | | |
| 25 | | |
| 25 | | |
| 26 | | |
| 26 | | |
| 27 | | |
| 27 | | |
| 28 | | |
| 28 | | |
| 29 | | |
| 29 | | |
| 30 | | |
| 30 | | |
| 31 | | |
| 31 | | |
| 32 | | |
| 32 | | |
| 33 | | |
| 33 | | |
| 34 | | |
| 34 | | |
| 35 | | |
| 35 | | |
| 36 | | |
| 36 | | |
| 37 | | |
| 37 | | |
| 38 | | |
| 38 | | |
| 39 | | |
| 39 | | |
| 40 | | |
| 40 | | |
| 41 | | |
| 41 | | |
| 42 | | |
| 42 | | |
| 43 | | |
| 43 | | |
| 44 | | |
| 44 | | |
| 45 | | |
| 45 | | |
| 46 | | |
| 46 | | |
| 47 | | |
| 47 | | |
| 48 | | |
| 48 | | |
| 49 | | |
| 49 | | |
| 50 | | |
| 50 | | |
| 51 | | |
| 51 | | |
| 52 | | |
| 52 | | |
| 53 | | |
| 53 | | |
| 54 | | |
| 54 | | |
| 55 | | |
| 55 | | |
| 56 | | |
| 56 | | |
| 57 | | |
| 57 | | |
| 58 | | |
| 58 | | |
| 59 | | |
| 59 | | |
| 60 | | |
| 60 | | |
| 61 | | |
| 61 | | |
| 62 | | |
| 62 | | |
| 63 | | |
| 63 | | |
| 64 | | |
| 64 | | |
| 65 | | |
| 65 | | |
| 66 | | |
| 66 | | |
| 67 | | |
| 67 | | |
| 68 | | |
| 68 | | |
| 69 | | |
| 69 | | |
| 70 | | |
| 70 | | |
| 71 | | |
| 71 | | |
| 72 | | |
| 72 | | |
| 73 | | |
| 73 | | |
| 74 | | |
| 74 | | |
| 75 | | |
| 75 | | |
| 76 | | |
| 76 | | |
| 77 | | |
| 77 | | |
| 78 | | |
| 78 | | |
| 79 | | |
| 79 | | |
| 80 | | |
| 80 | | |
| 81 | | |
| 81 | | |
| 82 | | |
| 82 | | |
| 83 | | |
| 83 | | |
| 84 | | |
| 84 | | |
| 85 | | |
| 85 | | |
| 86 | | |
| 86 | | |
| 87 | | |
| 87 | | |
| 88 | | |
| 88 | | |
| 89 | | |
| 89 | | |
| 90 | | |
| 90 | | |
| 91 | | |
| 91 | | |
| 92 | | |
| 92 | | |
| 93 | | |
| 93 | | |
| 94 | | |
| 94 | | |
| 95 | | |
| 95 | | |
| 96 | | |
| 96 | | |
| 97 | | |
| 97 | | |
| 98 | | |
| 98 | | |
| 99 | | |
| 99 | | |
| 100 | | |
| 100 | | |
| 101 | | |
| 101 | | |
| 102 | | |
| 102 | | |
| 103 | | |
| 103 | | |
| 104 | | |
| 104 | | |
| 105 | | |
| 105 | | |
| 106 | | |
| 106 | | |
| 107 | | |
| 107 | | |
| 108 | | |
| 108 | | |
| 109 | | |
| 109 | | |
| 110 | | |
| 110 | | |

第一部分 化学实验基础知识

一、学生实验守则

(1) 实验前必须认真预习实验内容,写出实验预习报告。进入实验室后,首先熟悉实验室环境及各种设施的位置,清点好仪器。

(2) 实验过程中保持肃静,集中精力,认真操作,仔细观察,如实记录,积极思考,独立完成各项实验任务,不得妨碍他人。

(3) 实验仪器、设备是国家财产,务必爱护,小心使用。

① 使用玻璃仪器要小心谨慎,若有损坏,必须及时报告教师;

② 使用精密仪器时,必须严格按照规程操作,遵守注意事项;若发现异常情况或出现故障,应立即停止使用,报告教师,找出原因,排除故障。

(4) 使用试剂时应注意:

① 试剂应按书中规定的规格、浓度与用量取用,以免浪费;如果书中未规定用量或自行设计的实验,在保证实验效果的前提下,应尽量少用试剂,注意节约;

② 取用固体试剂时注意勿使其撒落在实验容器外;

③ 试剂架上的试剂是公用的,使用时一律不得将试剂瓶从架上取下;

④ 试剂瓶的滴管、瓶塞是配套使用的,取药品时注意不要张冠李戴,以免沾污试剂。

(5) 注意安全操作,遵守安全守则。化学实验室有易燃、易爆、易腐蚀及有毒等多种危险药品,应先了解其性质,注意安全操作,听从教师的指导,出现意外伤害应及时正确处理。

(6) 实验时应保持实验室及台面清洁整齐,火柴梗、废纸屑、废液、金属颗粒等应投入废纸篓及回收瓶中,不要投入水槽中,以防扩大污染和造成下水道堵塞或腐蚀。

(7) 实验完成后将仪器刷洗干净,放回原来位置;整理桌面,清扫地面,培养良好的工作习惯。

(8) 实验过程中及时、准确地记录实验现象及实验数据,不得更改,培养实事求是的科学作风。

二、化学实验室安全守则

化学实验室中许多试剂易燃、易爆且具有腐蚀性和毒性,存在不安全因素,所以进行化学实验时思想上必须重视安全问题,绝不可麻痹大意。学生初次进行化

学实验应进行必要的安全教育。每次实验前应掌握本实验安全注意事项,在实验过程中严格遵守安全守则,避免事故的发生。

(1) 实验时严禁吸烟、饮食、打闹。

(2) 水、电、煤气等用后应及时关闭。

(3) 洗液、浓酸、浓碱具有强腐蚀性,应避免溅落在皮肤、衣服、书本上,更应防止溅入眼睛。

(4) 注意操作安全。

① 能产生有刺激性或有毒气体的实验都应在通风橱内进行;

② 具有易挥发和易燃物质的实验应在远离火焰的地方进行,最好在通风橱内进行;

③ 加热试管时,不要将试管口对着自己或别人,也不要俯视正在加热的液体,以免液体溅出受到伤害;

④ 有毒试剂(如氰化物、汞盐、铅盐、钡盐、重铬酸盐等)不得入口或接触伤口,也不能随便倒入下水道,应回收统一处理;

⑤ 嗅闻气体时,应用手轻拂气体,把少量气体扇向自己再闻;

⑥ 稀释浓硫酸时,应将浓硫酸慢慢注入水中,并不断搅动。切勿将水倒入浓硫酸中,以免迸溅,造成灼伤。

(5) 实验完毕,应将实验台整理干净,洗净双手,关闭水、电、煤气等阀门后才能离开实验室。

三、实验室意外事故的处理

(1) 若因乙醇、苯或乙醚等引起着火,应立即用湿布或砂土(实验室备有灭火砂箱)等扑灭。若遇电气设备着火,必须先切断电源,再用二氧化碳或四氯化碳灭火器灭火。

(2) 遇有烫伤事故,可用高锰酸钾或苦味酸溶液清洗灼伤处,再擦上凡士林或烫伤油膏。

(3) 若强酸或强碱溅在眼睛或皮肤上,应立即用大量清水冲洗,然后相应地用碳酸氢钠溶液或硼酸溶液冲洗(若溅在皮肤上最后还可涂些凡士林)。

(4) 若吸入氯气、氯化氢气体,可立即吸入少量乙醇和乙醚的混合蒸气以解毒,若吸入硫化氢气体而感到不适或头晕时,应立即到室外呼吸新鲜空气。

(5) 被玻璃割伤时,伤口内若有玻璃碎片,需先挑出,然后抹上消毒药水并包扎。

(6) 遇有触电事故,首先应切断电源,然后在必要时进行人工呼吸。

(7) 伤势较重者,应立即送往医院治疗。

四、误差与数据处理

化学是一门实验性科学,要进行许多定量的测定,如常数的测定、物质组成的测定、溶液浓度的测定等。有些是直接测定的,有些是根据实验数据演算得出的。这些测定与计算结果的准确性如何?如何处理这些实验数据?在解决这些问题时,都会遇到误差等有关问题。所以,树立正确的误差及有效数字的概念,掌握分析和处理实验数据的科学方法是十分必要的。

(一) 误差

在定量的分析测定中,对于实验结果的准确度都有一定的要求。当然,绝对的准确是没有的。在实验过程中,即使是实验技术很熟练的人员,用最好的测定方法和仪器对同一试样进行多次测定,也不可能得到完全一样的结果,在实验测定值与真实值之间总会产生一定的差值。这种差值越小,实验结果的准确度越高;差值越大,实验结果的准确度越低。所以,准确度表示实验结果与真实值接近的程度。

在实验中,常在相同条件下对同一样品平行测定几次,如果几次实验测定值彼此比较接近,说明结果的精密度高;如果实验测定值彼此相差很多,测定结果的精密度就低。所以,精密度表示各次测定结果相互接近的程度。

精密度与准确度是两个不同的概念,是实验结果好坏的主要标志。

精密度高不一定准确度高。例如,甲、乙、丙三人同时分析 NaOH 溶液的浓度(准确浓度为 $0.1234\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),三人测定的结果列于表 1.1。

表 1.1 测定结果

| 项目 | $c(\text{甲})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $c(\text{乙})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $c(\text{丙})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ |
|-----|--|--|--|
| 1 | 0.1210 | 0.1230 | 0.1231 |
| 2 | 0.1211 | 0.1261 | 0.1233 |
| 3 | 0.1212 | 0.1286 | 0.1232 |
| 平均值 | 0.1211 | 0.1259 | 0.1232 |
| 真实值 | 0.1234 | 0.1234 | 0.1234 |
| 差值 | 0.0023 | 0.0025 | 0.0002 |

甲的分析结果精密度高,但准确度低,平均值与真实值相差太大;乙的分析结果精密度低,准确度也低;丙的分析结果精密度与准确度都比较高。

一般情况下,精密度是保证准确度的先决条件。因为精密度低时,测得的几个数据相差很大,根本不可信,也谈不上准确度了。所以,初学者进行实验时一定要严格控制条件,认真仔细地操作,以得到精密度较高的数据。

当测定值不等于真实值时,误差即实验测定值与真实值之间的差值,误差越小,表示测定值与真实值越接近,准确度越高。

误差的表示方法有绝对误差与相对误差两种。

绝对误差表示测定值与真实值(往往用平均值代替)之差,即

绝对误差 $E = \text{测定值 } X - \text{平均值 } \bar{X}$

相对误差表示绝对误差与真实值之比,即误差在真实值中所占的百分数

$$\text{相对误差 } E\% = \frac{\text{绝对误差 } E}{\text{平均值 } \bar{X}} \times 100\%$$

在上例中,甲、乙、丙三人测定结果的绝对误差和相对误差列于表 1.2。

表 1.2 测定结果的绝对误差和相对误差

| | 绝对误差 | 相对误差 |
|---|---|---|
| 甲 | $(0.1211 - 0.1234) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = -0.0023 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $(-0.0023 / 0.1234) \times 100\% = -1.9\%$ |
| 乙 | $(0.1259 - 0.1234) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = +0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $(0.0025 / 0.1234) \times 100\% = +2.0\%$ |
| 丙 | $(0.1232 - 0.1234) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = -0.0002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $(-0.0002 / 0.1234) \times 100\% = -0.16\%$ |

在实际工作中,由于真实值不知道,通常是进行多次平行测定(完全相同条件下进行的测定),求得其算术平均值,以此作为真实值。或者以公认的手册上的数据为真实值。

(二) 引起误差的原因

引起误差的原因有很多,一般分为两类:系统误差与偶然误差,此外还有过失误差等。

1. 系统误差

系统误差是由于某种固定的原因造成的,又称可测误差。它使测定结果偏高或偏低,在样品多次测定中会重复出现,对分析结果的影响比较固定,所以这些误差可以设法减小到几乎可以忽略的程度。系统误差根据其产生的原因一般有如下几方面。

(1) 方法误差:由测定方法本身造成的。在物理量的测定中,如密度的测定,由于体积与温度有关,因而选择的方法不同,所产生的误差就可能不同。

(2) 仪器误差:使用的测量仪器精度不够;或精度足够,但使用不当;或腐蚀、磨损等原因使精度降低。

(3) 试剂误差:由于使用的试剂或蒸馏水等不纯造成的。

(4) 读数误差:取得数据的方式不当使数据包含误差。

2. 偶然误差

偶然误差(随机误差)是由一些预先估计不到,因而难以控制的偶然因素造

成的,如仪器性能的微小变化,操作人员对各份试样处理时的微小差别,测定过程中的温度、压力、湿度、电压的变化,振动、气流等外界条件的临时变化等。由于引起的原因具有偶然性,因此造成的误差是可变的,有时大,有时小,有时正,有时负。但这种误差的大小和正负出现的概率是有一定规律的,因而如果多次平行实验,取其平均值,则正、负偶然误差可以相互抵消,平均值就比较接近真实值。

3. 过失误差

这是由于工作粗心大意,过度疲劳或情绪不好等原因引起的误差。例如,称量时弄错砝码的数值,滴定时读错滴定液体的体积,或记录错误、计算错误等。这种错误有时无法找到原因。

这一类误差在工作上应该属于责任事故,是不允许存在的。它本来也不属于误差问题的讨论范畴,在此列为一类是为了强调它的严重性。

通常只要提高对工作的责任感,平时培养细致严密的工作作风,做到原始记录反复核对,这种错误是完全可以避免的。

对于明显属于错误的测定数据必须舍去,不能将它与其他数据放在一起进行统计。但对属于怀疑的数据又不能任意地作为错误的数据处理。

在上述三种类型的误差中,过失误差是可以避免的;系统误差是可以检定和校正的;偶然误差可以通过多次平行实验取得平均值抵消正、负误差的办法进行控制。

(三) 平均值

1. 偶然误差的特点

产生偶然误差的原因是不固定的,其大小和正负是可变的,但进行多次测定后,可以发现它是有规律的:

(1) 同样大小的正、负误差有几乎相等的出现概率。

(2) 小误差出现的概率大。

(3) 大误差出现的概率小。

以上规律可以用正态分布曲线来表示(图 1.1)。

曲线中间的最大值较为接近平均值 \bar{X} , 左边为负误差, 右边为正误差。正、负误差出现的概率均等。由此可见, 只要多做几次测定, 取平均值, 测定的正、负误差可以互相抵消。

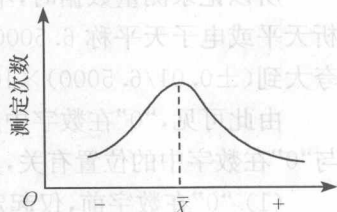


图 1.1 正态分布曲线图

2. 平均值(\bar{X})

当 X_n 的测定中无系统误差及过失误差, 且测量次数 n 增加到很大时, 由于 n

次平行测定的正、负误差可以相互抵消,其平均值可能比较接近真实值,即

$$\bar{X} = \frac{\sum X_B}{n} \rightarrow \mu(\text{真实})$$

(四) 有效数字

在讨论了测定误差的大小及产生原因(或其种类)之后,随之而来的问题就是如何记录测定的结果,使之能够如实地反映出误差的大小,这就要求树立正确的有效数字的概念。

1. 有效数字的概念

实验中,所用仪器标出的刻度的精确程度总是有限的,如 50mL 量筒的最小刻度为 1mL,在两刻度间再估计一位,可读至 0.1mL,如 34.5mL 等;若为 50mL 滴定管,其最小刻度为 0.1mL,再估计一位,可读至 0.01mL,如 24.78mL 等。在 34.5mL 与 24.78mL 这两个测定数字中,最后一位数字往往是估计出来的,而不是准确的。

通常把只保留最后一位不准确数字,而其余数字均为准确数字的数字称为有效数字,也就是说,有效数字是实际上测出的数字。

可见,有效数字与数学上的数有不同的含义。数学上的数只表示量的大小,有效数字不仅表示量的大小,还反映所用仪器及方法的精确程度。例如,取 NaCl 6.5g,不仅说明 NaCl 质量为 6.5g,而且表明用感量 0.1g 或 0.5g 的台秤即可。若取 NaCl 6.5000g,则表明一定要在万分之一分析天平或电子天平上称量。

这样的有效数字还表示称量误差。用感量 0.1g 的台秤称 6.5g NaCl,绝对误差为 $\pm 0.1\text{g}$,相对误差为 $(\pm 0.1/6.5) \times 100\% = \pm 1.5\%$ 。用感量 0.0001g 的分析天平或电子天平称 6.5000g NaCl,绝对误差为 $\pm 0.0001\text{g}$,相对误差则为 $(\pm 0.0001/6.5000) \times 100\% = \pm 0.0015\%$ 。

所以记录测量数据时,不能随便乱写,不然会夸大或缩小准确度。例如,用分析天平或电子天平称 6.5000g NaCl 后,若记成 6.50g,则相对误差由 $\pm 0.0015\%$ 夸大到 $(\pm 0.01/6.5000) \times 100\% = \pm 0.15\%$ 。

由此可见,“0”在数字中所起的作用是不同的,有时是有效数字,有时不是,这与“0”在数字中的位置有关,具体情况如下:

(1) “0”在数字前,仅起定位作用,“0”本身不是有效数字,在 0.0275 中数字 2 前面的两个“0”都不是有效数字,这个数的有效数字只有三位。

(2) “0”在小数中间是有效数字。例如,2.0065 中的两个“0”都是有效数字,此数是五位有效数字。

(3) “0”在小数的数字后,也是有效数字。例如,6.5000 中的三个“0”都是有

效数字(表明测量值为 6.4999~6.5001)。0.0030 中“3”前面的三个“0”不是有效数字,“3”后面的“0”是有效数字。所以,6.5000 是五位有效数字,0.0030 是二位有效数字。

(4) 以“0”结尾的正整数,有效数字的位数不定。例如,54000 可能是二位、三位或四位甚至五位有效数字。这种数应根据有效数字情况改写为指数形式(科学表示法),如为二位,则写成 5.4×10^4 ; 如为三位,则写成 5.40×10^4 等。

总之,正确判别与书写有效数字,才能准确地表达和处理实验数据和实验结果。

下面列出了一些数字,并指明了其有效数字的位数:

| | | |
|--------|-----------------------|----------|
| 65006 | 46009 | 五位有效数字 |
| 23.14 | 0.6010 | 四位有效数字 |
| 0.0713 | 1.00×10^{-6} | 三位有效数字 |
| 48 | 0.000050 | 二位有效数字 |
| 0.002 | 5×10^5 | 一位有效数字 |
| 54000 | 100 | 有效数字位数不定 |

2. 有效数字的运算规则

(1) 加法和减法:在计算几位数字相加或相减时,所得的和或差的有效数字的位数应以小数点以后位数最少的数为准。例如,将 2.0113、31.25 及 0.357 三数相加时,见式(1.1)(可疑数用“.”标出)。

$$\begin{array}{r}
 2.011\dot{3} \\
 31.2\dot{5} \\
 + 0.35\dot{7} \\
 \hline
 33.61\dot{8}\dot{3}
 \end{array} \quad (1.1)$$

可见,小数点后位数最少的数 31.25 中的 5 已是可疑数,相加后和数 33.6183 中的 1 也可疑,所以再多保留几位已无意义,也不符合有效数字只保留一位可疑数字的原则。这样相加后,按四舍六入五成双规则处理,结果为 33.62。

以上为了看清加减后应保留的位数,采用了先运算后取舍的方法,一般情况下可先取舍后运算。

$$\begin{array}{r}
 2.0113 \rightarrow 2.01 \\
 31.25 \rightarrow 31.25 \\
 + 0.357 \rightarrow 0.36 \\
 \hline
 33.62
 \end{array} \quad (1.2)$$

(2) 乘法与除法:几个数相乘或相除时,其积或商的有效数字应以有效数字位数最少的数为准。例如,1.312 与 23 相乘。

$$\begin{array}{r}
 1.312 \\
 \times 23 \\
 \hline
 3936 \\
 2624 \\
 \hline
 30.176
 \end{array} \quad (1.3)$$

显然,由于23中的3是可疑的,使得到的积30.176中的0可疑,因此保留两位数字即可,其余按四舍六入五成双处理,结果是30。

同加减法一样,乘法也可以先取舍后运算。

$$\begin{array}{r}
 1.312 \rightarrow 1.3 \\
 \times 23 \rightarrow 23 \\
 \hline
 29.9 \rightarrow 30
 \end{array} \quad (1.4)$$

另外,对于第一位的数值大于8的数,有效数字的总位数可多算一位。例如,9.15运算时可看作四位有效数字。

(3) 对数:进行对数运算时,对数值的有效数字只由尾数部分的位数决定,首数部分是10的幂数,不是有效数字。例如,2345为四位有效数字,其对数 $\lg 2345 = 3.3701$,尾数部分仍保留四位,首数3不是有效数字。不能记成 $\lg 2345 = 3.370$ (只有三位有效数字),因为它与原数2345的有效数字位数不一致。在pH计算时, $c(\text{H}^+) = 4.9 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (这是两位有效数字),所以 $\text{pH} = -\lg\{(\text{H}^+)/c^\ominus\} = 10.31$,这里两位有效数字,首数10不是有效数字。反之,由 $\text{pH} = 10.31$ 计算 $c(\text{H}^+)$ 时,也只能记作 $c(\text{H}^+) = 4.9 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,而不能记成 $4.898 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(五) 物理量测定的精度选择

1. 精度要求

没有足够的精度,测定结果就没有足够的意义,或根本没有意义。但是,过分的精度要求也无必要。要根据实际需要确定精度要求,并选择合适的测量仪器。例如,测定金属的密度一般只需两位或三位有效数字,可用台秤或扭力天平称量,而不必用分析天平称量。

2. 精度的匹配

在物理量的测定中,为了得到某物理量的数值,往往需要测出其他物理量来确定。例如,测出金属的质量与体积可以计算出金属的密度。在测量质量与体积时就要考虑仪器精度的匹配。若用分析天平称得金属质量为25.6240g,而用100mL量筒来测量此金属体积所相当的水的体积为25.0mL,这两种仪器的精度就不匹配。此时密度的有效数字只能是三位。

$$\rho = \frac{25.6240\text{g}}{25.0\text{mL}} = 1.02\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$