

中级 化学实验

ZHONGJI HUAXUE SHIYAN

主 编 李卫华
副主编 毕承路



西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

06-3
130

中级化学实验

主 编 李卫华
副主编 毕承路

西南交通大学出版社
· 成 都 ·

图书在版编目 (C I P) 数据

中级化学实验 / 李卫华主编. —成都: 西南交通大学出版社, 2008.5

ISBN 978-7-81104-844-5

I. 中… II. 李… III. 化学实验—高等学校—教材
IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 056179 号

中 级 化 学 实 验

主 编 李 卫 华

责任编辑	刘 恒
封面设计	本格设计
出版发行	西南交通大学出版社 (成都二环路北一段 111 号)
发行部电话	028-87600564 028-87600533
邮 编	610031
网 址	http://press.swjtu.edu.cn
印 刷	四川森林印务有限责任公司
成品尺寸	185 mm × 260 mm
印 张	16.375
字 数	409 千字
版 次	2008 年 5 月第 1 版
印 次	2008 年 5 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978-7-81104-844-5
定 价	32.80 元

图书如有印装质量问题 本社负责退换
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

过去我们的化学实验类课程全部依附于同名理论课程,各实验课程过于强调二级学科的特点和系统性,而忽视了各二级学科之间的交叉渗透特点,将化学实验局限在传统的二级学科范围内,不合理地割断了二级学科内在的联系。这种实验教学方式难以适应学科综合发展对人才思维方式综合化、多样化培养的要求,难以从学科发展的总趋势以及教学改革必须满足相关人才培养体系的总要求作通盘考虑,造成了不同实验教学课程体系以各理论课程为主线设置,各自形成细而全的小系统,实验课程的技能训练在低层次上重复过多,要求不一致等问题。科学技术日新月异的发展,促进了各学科之间的相互渗透,学科间的界限也将变得越来越模糊。原来的化学实验教材已经不适用于新的实验教学体系,必须编写出符合新的实验教学体系,符合我校培养目标的化学实验教材。为了更好地实现人才的培养目标,我们以突出基础、能力和素质为指导思想构建了新实验课程体系,对原来的五大实验(无机化学实验、有机化学实验、化学分析实验、物理化学实验和仪器分析实验)进行了整合,编写了《基础化学实验》、《综合化学实验》和《中级化学实验》三部教材。

《中级化学实验》主要讲解运用现代分析测试手段和物理化学方法研究物质组成、结构和性能的基本实验原理、方法和技能。通过《中级化学实验》的训练,使学生掌握基本测试方法和典型仪器的应用与选择,培养正确记录实验现象和数据、正确处理和分析实验结果的能力,提高灵活运用知识、理论联系实际的能力,培养创新思维、创新意识和创新能力。

全书共分四篇。第一篇为中级化学实验的基本知识,第二篇为物质的物理化学性质的测定,第三篇为物质的定性及定量分析,第四篇为仪器介绍。

本书由李卫华主编，毕承路负责全书统稿。参加本书编写的有（按姓氏音序排列）：毕承路（第三篇第十二章、第十三章）；陈旭红（第二篇第二章、实验十八、第四篇仪器一至仪器七）；贺香红（第三篇第八、第九章）；李卫华（第三篇第十一、第十四章）；刘玉海（第一篇第一节、第三篇第七、第十章）；牟志刚（第二篇第三章、第四篇仪器八至仪器十一）；朱雯（第一篇第二节、第二篇第四、第五、第六章）。

本书在编写过程中，得到了江苏技术师范学院教务处的大力支持，参考了不少国内外化学实验教材和化学文献资料。在此向所有提供帮助的领导和作者表示衷心地感谢！

由于编者水平有限，不妥和错误之处在所难免，望读者批评指正。

编 者

2007年3月

目 录

第一篇 中级化学实验的基本知识

第一章 中级化学实验的基础知识	1
第一节 实验室一般知识	1
第二节 误差及分析数据的处理	4

第二篇 物质的物理化学性质的测定

第二章 热力学	15
实验一 凝固点降低法测定摩尔质量	15
实验二 纯液体饱和蒸气压的测量	18
实验三 燃烧热的测定	21
实验四 差热分析	25
实验五 气-液色谱法测定非电解质溶液的热力学函数	28
实验六 完全互溶双液系的平衡相图	33
第三章 动力学	37
实验七 化学振荡反应	37
实验八 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	41
实验九 分光光度法测定蔗糖酶的米氏常数	44
实验十 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	48
实验十一 丙酮碘化反应速率常数的测定	51
实验十二 计算机模拟基元反应	54
第四章 胶体和表面化学	59
实验十三 最大气泡法测定溶液的表面张力	59
实验十四 粘度法测定高聚物的相对分子量	63
实验十五 电泳	66
第五章 结构化学	71
实验十六 磁化率——络合物结构的测定	71
实验十七 偶极矩的测定	75
实验十八 红外光谱法测定简单分子的结构参数	81

第六章 电化学	89
实验十九 离子迁移数的测定——界面移动法.....	89
实验二十 电铸——电化学阴极沉积金属.....	92
实验二十一 原电池电动势的测定及其应用.....	96
实验二十二 电势-pH 曲线的测定及其应用.....	101
实验二十三 镍在硫酸溶液中的阳极钝化行为.....	103
实验二十四 电动势法测定化学反应的热力学函数.....	107

第三篇 物质的定性及定量分析

第七章 紫外-可见分光光度法	110
第一节 基本原理.....	110
第二节 紫外-可见分光光度计（上分 756MC、普析 TU-1810 及岛津 2550）.....	117
实验一 分光光度法测定水中铁的含量.....	119
实验二 分光光度法测定铬和钴的混合物.....	122
实验三 有机化合物的吸收光谱及溶剂的影响.....	125
实验四 氯霉素含量分析.....	126
实验五 Ultraviolet Analysis of Benzene in Cyclohexane.....	127
第八章 电位分析法	129
第一节 基本原理.....	129
第二节 酸度计（雷磁 PHS-3C）.....	129
实验六 氟离子选择性电极测定样品中的氟含量.....	131
实验七 电位滴定法测定弱酸的浓度.....	133
实验八 电位滴定法测定混合碱.....	135
第九章 红外光谱法	138
第一节 基本原理.....	138
第二节 红外分光光度计.....	140
实验九 红外光谱测定有机化合物结构.....	144
第十章 原子吸收光谱法	147
第一节 基本原理.....	147
第二节 原子吸收分光光度计（普析 1901）.....	151
实验十 火焰原子吸收法测定自来水中的钙和镁.....	164
实验十一 石墨炉原子吸收光谱法测定血清中的铬.....	165
实验十二 流动注射-氢化物发生法测定人发中的砷.....	167
第十一章 原子发射光谱法	169
第一节 基本原理.....	169

第二节 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) (瓦里安 Vista-MPX)	170
实验十三 ICP-AES 法测定工业废水中镍的含量	174
实验十四 ICP-AES 法测定人发中铜、铅、锌	175
第十二章 高效液相色谱法	177
第一节 基本原理	177
第二节 高效液相色谱仪 (岛津 LC-10A)	179
实验十五 柱色谱的制备	183
实验十六 萘、联苯和非的高效液相色谱分析	185
实验十七 可乐中咖啡因的高效液相色谱分析	187
第十三章 气相色谱法	190
第一节 基本原理	190
第二节 气相色谱仪 (上分 GC102)	193
实验十八 混二甲苯分析	196
实验十九 色谱条件对分离度的影响	197
实验二十 气相色谱法分析白酒中甲醇的含量	200
第十四章 气相色谱-质谱法	202
第一节 基本原理	202
第二节 气相-质谱仪 (Agilent 5975)	202
实验二十一 香料花椒化学成分分析	207
实验二十二 GC-MS 定量测定可乐中的咖啡因	208

第四篇 仪器介绍

仪器一 气压计	210
仪器二 数字式精密温度温差测量仪	213
仪器三 酸度计	214
仪器四 电位差计	217
仪器五 电导测量及仪器	221
仪器六 数字阿贝折光仪	226
仪器七 旋光仪	230
仪器八 气相色谱仪	234
仪器九 真空计	242
仪器十 古埃磁天平	244
仪器十一 电化学测量分析仪 (电化学工作站)	248
参考文献	252

第一篇

中级化学实验的基本知识

第一章 中级化学实验的基础知识

中级化学实验包括物质的物理化学性质测定和物质的定性及定量分析两部分主要内容。

其中物质的物理化学性质测定的主要目的是使学生初步了解物理化学的实验研究思路，掌握物理化学的基本实验技术和技能，学会一些重要物理化学性能的测定方法，体验物理化学实验的完整过程——现象的观察和记录、条件的判断和选择、数据的测量和处理、结果的分析 and 归纳等，加深对物理化学基本理论的理解，增强应用物理化学实验技能解决实际问题的能力。

物质的定性及定量分析部分主要是介绍利用仪器分析的原理对物质的组成、结构和形态进行表征的实验方法。仪器分析是在化学分析的基础上发展起来的，通常采用比较复杂或特殊的仪器设备，通过测量物质的某些物理或者物理化学性质的参数及其变化来确定物质的化学组成、成分含量及化学结构，并且各自形成了比较独立的方法原理及理论基础。

第一节 实验室一般知识

一、实验室规则

(1) 实验前应准备一本预习报告本，认真进行预习，并写好预习报告。内容包括：实验目的的要求、基本原理、简单的实验步骤和原始数据表格。对将要进行的实验做到心中有数。

(2) 要爱护仪器设备，对不熟悉的仪器设备应先仔细阅读仪器的操作规程，听从教师指导。未经允许切不可随意动手，以防损坏仪器。

(3) 实验过程中要保持安静、正确操作、细致观察、认真记录、周密思考。要遵守实验室安全规则,保持室内整洁,特别是随时保持实验台面干净、整齐。火柴梗、废纸等杂物丢入废物缸内。要注意节约使用水、电、煤气等,不要浪费。

(4) 实验记录应如实反映实验的情况。通常应按一定格式用钢笔或圆珠笔书写。所有的原始数据都应边实验边准确地记录在报告本上,而不要等到实验结束后才补记。更不要将原始数据记录在草稿本、小纸片或其他地方。记录本应预先编好页码,不应撕毁其中的任何一页。必须养成实事求是的科学态度,不凭主观意愿删去自己觉得不满意的数据,更不得随意涂改。若记错了,可将错的数据轻轻划一道杠,将正确的数据记在旁边,切不可乱涂乱改或用橡皮擦拭。任何随意拼凑、杜撰原始数据的做法都是不允许的。

(5) 实验结束后,应立即把玻璃器皿洗刷干净,仪器复原,填好使用记录本,整理好实验台面,把当天的实验报告及时交给老师。

(6) 值日生应认真打扫好实验室,关好水、电、煤气、窗和门之后,方可离开实验室。

二、实验室安全规则

(1) 不得在实验室内吸烟、进食或喝饮料。

(2) 浓酸和浓碱具有腐蚀性,配制溶液时,应将浓酸注入水中,而不得将水注入浓酸中。

(3) 自瓶中取用试剂后,应立即盖好试剂瓶盖。绝不可将取出的试剂或试液倒回原试剂或试液储存瓶内。

(4) 妥善处理无用的或污染的试剂,固体弃于废物缸内,无环境污染的液体,用大量水冲入下水道。

(5) 汞盐、砷化物、氰化物等剧毒物品,使用时应特别小心。氰化物不能接触酸,否则会产生 HCN。氰化物废液应倒入碱性亚铁盐溶液中,使其转化为亚铁氰化铁盐,然后直接倒入下水道中。H₂O₂ 能腐蚀皮肤。接触过化学药品应立即洗手。

(6) 将玻璃管、温度计或漏斗插入塞子前,用水或适当的润滑剂润湿,用毛巾包好再插,两手不要分得太开,以免折断划伤手。

(7) 闻气味时应用手小心地将气体或烟雾扇向鼻子。取浓 NH₃·H₂O; HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ 等易挥发的试剂时,应在通风橱内操作。开启瓶盖时,绝不可将瓶口对着自己或他人的面部。夏季开启瓶盖时,最好先用冷水冷却。如不小心溅到皮肤和眼内,应立即用大量清水冲洗,然后用 5% 碳酸氢钠溶液(酸腐蚀时采用)或 5% 硼酸溶液(碱腐蚀时采用)冲洗,最后再用水冲洗。

(8) 使用有机溶剂(乙醇、乙醚、苯、丙酮等)时,一定要远离火焰和热源。用后应将瓶塞盖紧,放在阴凉处保存。

(9) 下列实验应在通风橱内进行:

① 制备或反应时产生具有刺激性的、恶臭的或有毒的气体(如 H₂S, NO₂, Cl₂, CO, SO₂, Br₂, HF 等)。

② 加热或蒸发 HCl, HNO₃, H₂SO₄ 或 H₃PO₄ 等溶液。

③ 溶解或消化试样。

(10) 如发生化学灼伤应立即用大量清水冲洗皮肤,同时脱去污染的衣服;眼睛受化学

灼伤或异物入眼，应立即将眼睛睁开，用大量水冲洗，至少持续冲洗 15 min；如烫伤，可在烫伤处抹上黄色的苦味酸溶液或烫伤软膏。严重者应立即送医院治疗。

(11) 加热或进行激烈反应时，人不得离开。

(12) 使用电器设备时，应特别细心，切不可用湿的手去开启电闸和电器开关。凡是漏电的仪器不要使用，以免触电。

(13) 使用精密仪器时，应严格遵守操作规程，仪器使用完毕后，将仪器各部分旋钮恢复到原来的位置，关闭电源，拔去插头。

(14) 发生事故时，要保持冷静，采取应急措施，防止事故扩大，如切断电源、气源等，并报告老师。

三、气体钢瓶的使用及注意事项

1. 常用气体钢瓶的国家标准规定

气体钢瓶是由无缝碳素钢或合成钢制成，适用于装介质压力在 1.520×10^7 Pa 以下的气体。不同类型的气体钢瓶，其外表所漆的颜色、标记的颜色等有统一规定。我国钢瓶常用的标记如表 1.1 所示。

表 1.1 部分气体钢瓶的标记

气体钢瓶名称	外表颜色	字体颜色	色 环	字样	工作压力 / Pa	性 质	钢瓶内气体状态
氧 气	天蓝	黑	$p = 1.520 \times 10^7$, 无环 $p = 2.026 \times 10^7$, 白色一环 $p = 3.040 \times 10^7$, 白色二环	氧	1.471×10^7	助 燃	压缩气体
压缩空气	黑	白	$p = 1.520 \times 10^7$, 无环 $p = 2.026 \times 10^7$, 白色一环 $p = 3.040 \times 10^7$, 白色二环	压缩 空气	1.471×10^7	助 燃	压缩气体
氢 气	深绿	红	$p = 1.520 \times 10^7$, 无环 $p = 2.026 \times 10^7$, 红 $p = 3.040 \times 10^7$, 红	氢	1.471×10^7	易 燃	压缩气体
乙 炔	白	红	—	乙炔	2.942×10^6	可 燃	乙炔溶解在 活性丙酮中
氮 气	黑	黄	$p = 1.520 \times 10^7$, 无环 $p = 2.026 \times 10^7$, 棕色一环 $p = 3.040 \times 10^7$, 棕色二环	氮	1.471×10^7	不可燃	压缩气体
氩 气	灰	绿	—	氩	1.471×10^7	不可燃	压缩气体
氦 气	棕	白	$p = 1.520 \times 10^7$, 无环 $p = 2.026 \times 10^7$, 白色一环 $p = 3.040 \times 10^7$, 白色二环	氦	1.471×10^7	不可燃	压缩气体

2. 使用钢瓶时注意事项

(1) 钢瓶应存放在阴凉、干燥、远离阳光、暖气和炉火等热源的地方。离明火要在 10 m 以上，室温不要超过 35°C，并有必要的通风设备。最好放在室外，用导管通入。

(2) 搬动钢瓶时要稳拿轻放，并旋上安全帽。放置使用时，必须固定好，防止倒下击爆。开启安全帽和阀门时，不能用锤或凿敲打，要用扳手慢慢开启。

(3) 使用时要用减压阀（二氧化碳和氨气钢瓶可例外），要检查钢瓶气门的螺丝扣是否完好。一般可燃气体（如氢气、乙烯等）的钢瓶气门螺纹是反扣的，腐蚀性气体（如氯气等）一般不用减压阀。各种减压阀不能混用。

(4) 氧气钢瓶的气门、减压阀严禁沾染油脂。

(5) 钢瓶附件各连接处都要使用合适的衬垫防漏，如铝垫、薄金属片和石棉垫等均可，不能用棉、麻等织物，以防燃烧。检查接头或管道是否漏气时，对于可燃气体可用肥皂水涂于被检查处进行观察，但氧气和氢气不可用此法。检查钢瓶气门是否漏气，可用气球扎紧于气门上进行观察。

(6) 钢瓶中气体不可用尽，应保持 4.93×10^4 Pa 表压以上的残留量，乙炔气瓶要保留 $1.961 \times 10^5 \sim 2.922 \times 10^5$ Pa 表压以上，以便于判断瓶中为何种气体。检查附件的严密性，也可防止外界大气的倒灌。

(7) 氧气钢瓶和可燃性气体钢瓶不要存放在一起，氢气钢瓶和氯气钢瓶也不要存放在一起。

(8) 钢瓶每隔三年进厂检验一次，重涂规定颜色的油漆。装腐蚀性气体的钢瓶，每隔两年检验一次，不合格的钢瓶要及时报废或降级使用。

第二节 误差及分析数据的处理

在实验中，任何一种测量结果总是不可避免地会有一定的误差，即测量值与真实值之间存在一定的差值。为了得到合理的结果，要求实验工作者运用误差的概念，将所得的数据进行不确定度计算，正确表达测量结果的可靠程度。另一方面，可根据误差分析去选择最合适的仪器，或进而对实验方法进行改进。

一、测量误差的产生与表征

(一) 误差的分类

根据误差的性质和来源，可以把测量误差分为系统误差、随机误差两大类。

1. 系统误差

系统误差是指在重复性测量条件下，无限多次测量同一量时，所得结果的平均值与被测量的真实值之差。系统误差的产生与下列因素有关：

(1) 仪器装置本身的精密度有限，如仪器零位未调好，引进零位误差。指示的数值不正

确,如温度计、移液管或滴定管的刻度不准确,天平砝码不准,仪器系统本身的问题等。

(2) 仪器使用时的环境因素。如温度、湿度和气压等,发生定向变化所引起的误差。

(3) 测量方法的限制。由于对测量中发生的情况没有足够的了解,或者由于考虑不周,以致一些在测量过程中实际起作用的因素,在测量结果表达式中没有得到反映;或者所用公式不够严格,以及公式中系数的近似性等,都会产生方法误差。

(4) 所用化学试剂的纯度不符合要求。

(5) 测量者个人习惯性误差。如记录某一信号的时间总是滞后,有的人对颜色的感觉不灵敏,或读数时眼睛的位置总是偏高或偏低等。

系统误差产生的原因不能完全知道。通常可采用几种不同的实验技术,或采用不同的实验方法,或改变实验条件、调整仪器或提高试剂的纯度等,以便确定有无系统误差存在,并确定其性质,然后设法使之减少。

2. 随机误差

随机误差是指测量结果减去在实验相同条件下无限多次测量同一物理量所得结果的平均值之差。这是一种不能控制的偶然因素引起的误差,如外界条件不能维持绝对恒定(如电路中电压、恒温槽中温度的波动等),以及实验者对仪器最小分度值以下数值估计的出入等。随机误差的数据有时大,有时小,可以正,也可以反。其出现完全出于偶然,其规律受统计学的概率支配。因此,在同一条件下可以通过增加测量次数,使误差相消,测量的平均值就可接近于真实值。

设每次测量的随机误差为 δ_i , $X_i = X + \delta_i$ (δ_i 可正可负),若测量 n 次,则

$$\sum_{i=1}^n X_i = nX + \sum_{i=1}^n \delta_i \quad \text{或} \quad X = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} - \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i}{n}$$

因为
$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i}{n} = 0$$

所以
$$X = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{X_1 + X_2 + \cdots + X_n}{n} = \bar{X}$$

显然,在实验中测量次数 n 越大,算术平均值 \bar{X} 越接近真实值 X 。

(二) 随机误差的正态分布

随机误差虽出于偶然因素,但若在相同条件下,用同一方法对某物理量进行多次测量时,发现其大小与符号的分布完全受概率支配。例如,用读数显微镜测量某一毛细管长度 X_i ,共测 42 次,在排除系统误差后,测得数据 X_i 及相应出现次数如下:

5.211 (1次), 5.212 (4次), 5.213 (9次), 5.214 (13次)

5.215 (8次), 5.216 (4次), 5.217 (2次), 5.218 (1次)

平均值
$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i = \frac{1}{42} \sum_{i=1}^{42} X_i = 5.2141$$

若以测量值 X_i 为横坐标, X_i 出现的次数 n_i 为纵坐标, 设间距 $\Delta X = \pm 0.0005$, 则可得长方形组成的塔形分布 (见图 1.1)。若用频率 n_i/N 为纵坐标 (N 为总的测量次数, 在 N 次测量中 X_i 出现的次数为 n_i) 也可以得到同样的分布。随着测量次数的增加、间距 ΔX_i 的缩小, 便可得到一条光滑曲线。当测量次数无限多, 频率即为概率。因此上述分布曲线即为概率分布曲线 (见图 1.2)。

随机误差的出现受概率支配, 因此, 在随机误差分析中常常是将图 1.1 坐标变换为图 1.2 坐标进行讨论。将 y 轴移到 \bar{X} 处, 横坐标用随机误差 δ_i 代替 X_i , 用 δ_i 的概率密度 $y = \frac{n_i}{N\Delta\delta_i}$ 为纵坐标。这类分布曲线称为误差的正态分布 (或高斯分布) 曲线。

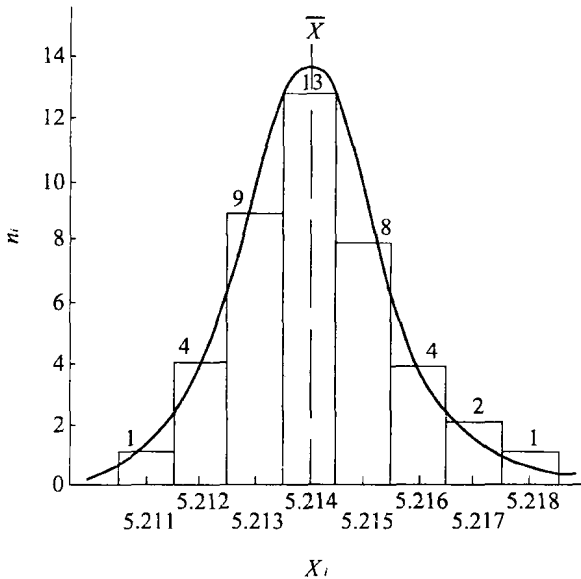


图 1.1 测量值分布

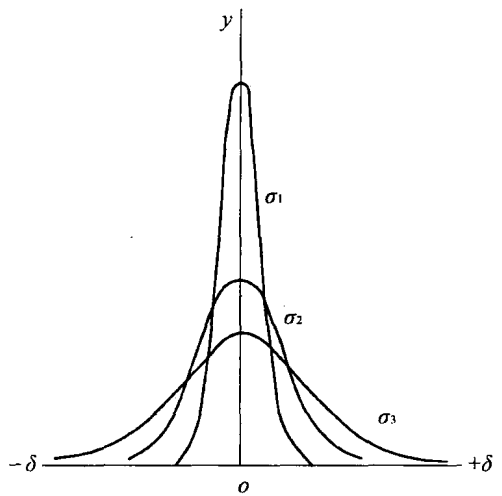


图 1.2 随机误差正态分布曲线

函数形式表示为:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{X_i^2}{2\sigma^2}\right)$$

式中, $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \delta_i^2}{n}}$, 定义为均方根误差。

显然, 曲线以下的面积代表出现误差的全部可能性。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y d\delta_i = \sum_{i=1}^n \left(\frac{n_i}{N\Delta\delta_i}\right) \Delta\delta_i = 1$$

正态分布曲线具有以下特性:

- (1) 对称性。绝对值相等的正偏差和负偏差出现的概率几乎相等, 正态分布曲线以 y 轴对称。
- (2) 单峰性。绝对值小的偏差出现的机会多, 而绝对值大的偏差出现的机会比较少。

(3) 有界性。在一定测量条件下的有限次测量值中, 偏差的绝对值不会超过某一界限。用统计方法分析可以得出, 偏差在 $\pm\sigma$ 内出现的概率是 68.3%, 在 $\pm 2\sigma$ 内出现的概率是 95.5%, 在 $\pm 3\sigma$ 内出现的概率是 99.7%, 可见偏差超过 $\pm 3\sigma$ 所出现的概率仅为 0.3%。因此如果多次重复测量中个别数据的误差绝对值大于 3σ , 则这个极端值可以舍弃。在一定测量条件下, 随机误差的算术平均值将随着测量次数的无限增加而趋向于零。因此, 为了减小随机误差的影响, 在实际测量中常常对一个量进行多次重复测量以提高测量的精密度和再现性。

必须指出, 由于实验者的粗心, 如标度看错、记录写错或计算错误所引起的误差, 称为过失误差。这类误差不属于测量误差的范畴, 也无规律可循, 必须要求实验者处处细心, 才能避免。

(三) 测量的精密度和准确度

准确度反映了测量值与真实值之间的符合程度, 即测量准不准的问题。精密度则反映测量结果的重复性, 如在 1.0×10^5 kPa 下测得纯苯沸点, 若每次测定的前 3 个有效数字都是 81.3, 差别都只在小数点第二位, 这组数据是很精密的, 但是准确度很低。因为 1.0×10^5 kPa 下纯苯的沸点应为 80.1°C , 所以高精密度不能说明准确度好, 而高准确度的数据却要足够的精密度来保证。

应该指出, 测量中系统误差小, 准确度就好; 随机误差小, 精密度就高。

1. 绝对误差与相对误差

测量值与真实值之差, 称为绝对误差 $\delta_i = X_i - X = X_i - \bar{X}$ 。

绝对误差与真实值之比, 称为相对误差 $A_i = \frac{\delta_i}{X} = \frac{X_i - \bar{X}}{X} \times 100\%$ 。

可见, 相对误差不仅与绝对误差有关, 而且还取决于被测量值的大小, 因而便于比较不同的测量结果, 所以普遍被采用。

2. 算术平均误差 ($\Delta\bar{X}$) 与标准误差 (σ)

算术平均误差定义为 $\Delta\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|$

此外, 还可用相对平均误差公式 $\frac{\Delta\bar{X}}{X} \times 100\%$ 来表示。

标准误差 (又称均方根误差) 在有限次的测量中表示为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

算术平均误差计算方便, 但在反映测定精密度时不够灵敏。若对同一测定量有两组数据, 甲组每次的绝对误差彼此接近, 乙组每次测量的绝对误差有大、中、小之别, 如取 ΔX 表示, 可能得到同一结果, 如用标准误差 (σ) 表示, 就易反映出它们之间的差别。

如何提高测量结果的精密度和准确度?

(1) 尽量减小可能引进的系统误差。产生系统误差的部分原因如前所述, 故应寻找具体原因采取相应措施, 加以减少。如提高所用试剂的纯度、改进测量方法、选用合适的仪器、对仪器进行校正等。选用仪器必须按实验要求所用仪器的类型、规格等。仪器的精度不能低于实验要求的精度, 但也不必过分优于实验要求的精度。

(2) 减小测量过程中的随机误差。在相同条件下, 进行多次重复测量, 当测量值 X 接近于正态分布时, 可取该条件下一组数据的算术平均值作为测量结果。此外, 还可采取增加测量的样本等方法。

(3) 置信界限和可疑数据的舍弃。期望一个被测量的值在指定的概率下所可能落入的一段极差范围内的值, 叫做置信界限。对置信区间的可信的程度就叫做置信度。根据正态分布可知, 个别测量值如超出测量平均值 $\pm 3\sigma$ 的概率为 0.3%。由于小概率事件发生的可能性极低, 因此可以判断这样的值为异常值。对于这样的值的处理必须慎重, 通常可应用置信界限的概念来决定是否舍弃。

(四) 间接测量中的误差传递

间接测量中, 每一步的测量误差对最终测量结果都会产生影响, 这称为误差的传递。由于真实值不可求, 故只能计算不确定度。最终的不确定度也应是每一步测量的不确定度在计算时被传递的结果。但不确定度的评定牵涉到仪器的示值误差和允许误差的规定是否符合国家标准 (JJF—1059)。由于目前的国家计量检定部门给出的不确定度尚不完全和规范, 缺少必要的不确定度评定数据。有关不确定度的传递和计算可参考有关专著。

二、实验数据表达与处理

数据是表达实验结果的重要方式之一。因此, 要求实验者将测量得到的数据正确地记录下来, 加以整理、归纳和处理, 并正确表达实验结果所获得的规律。实验数据的表达方法主要有三种: 列表法、图解法和数学方程式法。

(一) 列表法

中级化学实验中, 大多数测量至少都包括两个变量, 在实验数据中, 选出自变量和应变量, 将两者的对应值列成表格。

数据表简单易作, 不需要特殊工具, 而且由于在表中所列的数据已经过科学整理, 有利于分析和阐明某些实验结果的规律性, 对实验结果可获得相互比较的概念。

列表时应注意以下几点:

- (1) 每一个表都应有简明而又完备的名称。
- (2) 表的每一行或每一列的第一栏, 要详细地写出名称、单位。
- (3) 表中的数据应用最简单的形式表示, 公共的乘方因子应在第一栏的名称下注明。
- (4) 每一行中的数字排列要整齐, 位数和小数点要对齐。
- (5) 原始数据可与处理的结果并列在一张表上, 把处理方法和运算公式在表下注明。
- (6) 表中所有数值的填写都必须遵守有效数字规则。

(二) 图解法

1. 图解法在物理化学实验中的应用

用图解法表示实验数据,能直观地显示出所研究的变量的变化规律,如极大值、极小值、转折点、周期性和变化速率等重要特性,并可以从图上简便地找出各变量的中间值,还便于数据的分析比较,确定经验方程式中的常数等。

(1) 求内插值。根据实验所得到的数据,作出函数间相互的关系曲线,然后找出与某函数相应的物理量的数值。

(2) 求外推值。在某些情况下,测量数据间的线性关系可外推至测量范围以外,求某一函数的极限值,此种方法称为外推法。例如,强电解质无限稀释的摩尔电导 Λ_m^∞ 的值不能由实验直接测定,但可直接测定浓度很稀的溶液的摩尔电导,然后作图外推至浓度为 0,即得无限稀释溶液的摩尔电导。

(3) 作切线以求函数的微商。从曲线的斜率求函数的微商在数据处理中是经常应用的。

(4) 求面积计算相应的物理量。如在求电量时,只要以电流和时间作图,求出曲线所包围的面积,即得电量的数值。

(5) 求转折点和极值。这是作图法最大的优点之一,在许多情况下都应用它。如最低恒沸点的测定、相界的测定等都应用此法。

2. 作图技术

图解法获得优良结果的关键之一是作图技术,以下介绍作图技术的要点。

(1) 工具。在处理物理化学实验数据时,作图所需工具主要有铅笔、直尺、曲线板、曲线尺和圆规等。铅笔一般以中等硬度为宜。直尺和曲线板应选用透明的,作图时才能全面观察实验点的分布情况,两者的边均应平滑。圆规在这里主要作直径 1 mm 左右的小圆用,或使用专供绘制这种小圆用的“点圆规”。

(2) 坐标纸。用得最多的是直角坐标纸。半对数坐标纸和对数-对数坐标纸也常用到,前者两轴中有一轴是对数标尺,后者两轴均系对数标尺。将一组测量数据绘图时,究竟使用什么形式的坐标纸,要尝试后才能确定(以能获得线性图形为佳)。在表达三组分体系相图时,常用三角坐标纸。

(3) 坐标轴。用直角坐标纸作图时,以自变量为横轴,应变量(函数)为纵轴,坐标轴比例尺的选择一般遵循下列原则:

① 能表示出全部有效数字,使图上读出的各物理量的精密度与测量时的精密度一致。

② 方便易读。例如,用坐标轴 1 cm 表示数量 1, 2 或 5 都是合适的,表示 3 或 4 就不太合适,而表示 6, 7, 8, 9 在一般场合下是不妥的。

③ 在前两个条件满足的前提下,还应考虑充分利用图纸。若无必要,则不必把坐标的原点作为变量的零点。曲线若系直线,或近乎直线的曲线,则应被安置在图纸的对角线附近。

比例尺选定后,要画上坐标轴,在轴旁注明该轴变量的名称及单位。在纵轴的左面和横轴的下面每隔一定距离(如 5 cm 间距)写下该处变量应有的值,以便作图及读数,但不要将实验值写在轴旁。

(4) 代表点。代表点是指在坐标中与测得的各数据相对应的点。代表点反映了测得数据的准确度和精密度。若纵轴与横轴上两测量值的精密度相近,可用点圆符号 \odot 表示代表