



高等院校化学实验新体系系列教材

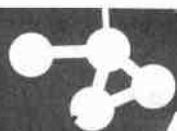
现代化学基础实验

石晓波 杜建中 沈戮 等编

»»
**XIANDAI
HUAXUE**
JICHU SHIYAN



化学工业出版社



高等院校化学实验新体系系列教材

现代化学基础实验

石晓波 杜建中 沈戮 等编

XIANDAI
HUAXUE
JICHU SHIYAN



化学工业出版社

· 北京 ·

本书立足于课程的整体性和基础性,着重于培养学生的综合素质和创新能力,将原来彼此独立、条块分割的无机化学、分析化学、有机化学实验进行整合,形成一套全新的、与后续课程紧密联系的大学化学实验课程体系。内容包括绪论(化学实验的基础知识)、基本操作实验、物质基本性质实验、物质的分析实验、综合设计性实验和附录等部分,按照实验的类别共编排了50个实验,适合于150~200实验时数的教学。

本书可作为化学、应用化学、化工、制药、生物、环境等专业的教材,亦可供相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代化学基础实验/石晓波等编. —北京:化学工业出版社,
2009.8

(高等院校化学实验新体系系列教材)

ISBN 978-7-122-05886-7

I. 现… II. 石… 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(2009)第091805号

责任编辑:宋林青

文字编辑:陈卫刚

责任校对:顾淑云

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18号 邮政编码 100011)

印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 12 $\frac{3}{4}$ 字数 331千字 2009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

实验教学是高等院校化学教育中培养科学的思维与方法、创新意识与能力,全面推进素质教育最基本的教学形式,实验教学有其自身的系统性与教学规律,其作用是理论教学所无法取代的。如何保持实验自身的独立性和系统性,充分发挥它在人才培养中的巨大作用,是目前实验课程改革的研究方向。为此我们开展了“化学实验课程体系改革和实验内容创新研究”(广东省高等教育教学改革工程项目)课题的研究工作。本书的编写正是我们经过大量调查、分析研究,并借鉴其他高校在实验教学改革方面的经验,结合多年的教学实践经验,边研究、边实践、边探索、边修正的结果。

本书立足于课程的整体性和基础性,着重于培养学生的综合素质和创新能力,将原来彼此独立、条块分割的无机化学、分析化学、有机化学实验进行整合,形成一套全新的、与后续课程紧密联系的大学化学实验课程体系。内容包括绪论(化学实验的基础知识)、基本操作实验、物质基本性质实验、物质的分析实验、综合设计性实验和附录等部分,按照实验的类别共编排了50个实验,适合于150~200实验时数的教学。本书在编写中力求体现以下特色:

1. 创新模式。改变化学实验完全遵循知识结构、多为验证性的传统模式,根据现代化学实验的目的、特点,重新编排实验目录和实验内容,减少单纯验证性实验,突出能力培养主线,注重科学素质与环境意识的教育。

2. 强化基础。本书将化学实验的基础知识、基本技术、常用仪器的使用等内容分散到各个相关实验中去介绍和学习,使之融贯在整个实验中,力争从多个角度对学生进行化学基础知识和基本技术的教育。实验中选用大量常规经典仪器,有利于学生基本技能训练,为今后专业实验、综合设计实验、毕业论文实验奠定基础。在编排的每一个实验中,均增补了“预习内容”这一条目,加强了学生实验前的预习,为顺利完成实验提供了保证。

3. 注重综合。本书不仅单独编排了一章综合、设计性实验供选择,而且在其他章节的实验中,也编排了一定的综合、设计性实验内容,使学生在完成一定的验证性实验的基础上,能得到进一步的延伸和提高,有利于培养学生的综合实践能力和应用能力。

4. 展示先进。适当增加新内容、新方法、新技术,开阔学生视野,努力提高学生的实验兴趣,注重培养创新意识。

参与本书编写的成员有石晓波、杜建中、沈戮、陈静等,初稿在化学专业学生中试用后,课题组成员对本书再次进行了研讨并进一步作了修改,最后由石晓波教授统稿并定稿。

由于时间和编者水平有限,书中难免存在缺点和不足之处,敬请读者批评指正。

编 者

2009年3月

目 录

1	绪论	1
1.1	化学实验教学的目的是要求	1
1.2	化学实验室的安全和三废处理	3
1.3	化学实验中的一般方法	5
1.4	化学试剂的一般知识	17
1.5	化学实验常用手册和参考书简介	18
2	基本操作实验	20
实验 1	常用仪器的认领、洗涤与干燥	20
实验 2	酒精灯的使用和玻璃加工	23
实验 3	台秤和电子天平的使用	31
实验 4	溶液配制与滴定操作	38
实验 5	二氧化碳相对分子质量的测定	47
实验 6	粗硫酸铜的提纯	52
实验 7	硝酸钾的制备和提纯	56
实验 8	熔点及沸点(微量法)测定	58
实验 9	工业乙醇的简单蒸馏及乙醇折射率的测定	62
实验 10	重结晶提纯法	67
实验 11	非水溶剂重结晶法提纯硫化钠	71
实验 12	萃取	72
实验 13	旋光度的测定	77
实验 14	薄层色谱	79
实验 15	纸色谱	83
3	物质基本性质实验	85
实验 16	摩尔气体常数的测定	85
实验 17	化学反应速率与活化能的测定	87
实验 18	电解质溶液与离子平衡	91
实验 19	乙酸电离度和电离常数的 pH 法测定	96
实验 20	硫酸钙溶度积的测定及碱土金属的性质	99
实验 21	氧化还原反应与电化学	102
实验 22	磺基水杨酸合铁(Ⅲ)配合物的组成及其稳定常数的测定	105
实验 23	主族元素化学(p 区元素)	110
实验 24	常见阴离子的分离、鉴定	115
实验 25	过渡元素化学(一)(铜、银、锌、镉、汞)	121

实验 26	过渡元素化学 (二) (铬、锰、铁、钴、镍)	124
实验 27	常见阳离子的分离、鉴定	128
实验 28	不饱和烃的制备和性质	133
实验 29	醇、酚、醛、酮的性质	136
实验 30	糖类、氨基酸和蛋白质的性质	140
4	物质的分析实验	144
实验 31	NaOH 和 HCl 标准溶液的标定	144
实验 32	硫酸铵肥料中含氮量的测定 (甲醛法)	145
实验 33	EDTA 标准溶液的配制与标定	146
实验 34	水的硬度的测定	147
实验 35	铅、铋混合液中铅、铋含量的连续测定	149
实验 36	高锰酸钾标准溶液的配制和标定	150
实验 37	高锰酸钾法测定过氧化氢的含量	151
实验 38	硫代硫酸钠标准溶液的配制及标定	152
实验 39	间接碘量法测定铜盐中的铜	154
实验 40	生理盐水中氯化钠含量的测定 (法扬斯法)	155
实验 41	钡盐中钡含量的测定 (沉淀重量法)	156
实验 42	离子交换树脂交换容量的测定	161
实验 43	邻二氮菲分光光度法测定铁	162
5	综合、设计性实验	167
实验 44	碘盐的制备和检验	167
实验 45	从茶叶中提取咖啡因	169
实验 46	从废电池中回收锌皮制备硫酸锌	171
实验 47	分光光度法测定 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{EDTA})]^-$ 的 晶体场分裂能	172
实验 48	HCl-NH ₄ Cl 混合液中各组分含量的测定 (设计实验)	174
实验 49	NaCl-CaCl ₂ 混合液中各组分浓度的测定 (设计实验)	175
实验 50	水的酸度、硬度及化学耗氧量的测定 (综合实验)	175
6	附录	179
附录 1	不同温度下水的饱和蒸气压	179
附录 2	一些化合物的溶解度	180
附录 3	溶度积	182
附录 4	金属氢氧化物沉淀的 pH	183
附录 5	常用酸、碱的浓度	183
附录 6	某些离子和化合物的颜色	184
附录 7	某些试剂溶液的配制	187
附录 8	危险药品的分类、性质和管理	188
附录 9	常用指示剂的配制	190
附录 10	常用缓冲溶液的配制	191

附录 11	常用化合物的相对分子质量 (M_r) 表	192
附录 12	EDTA 的酸效应系数 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值	194
附录 13	某些络合剂的酸效应系数 $\lg \alpha_{L(H)}$ 值	194
附录 14	部分金属离子的水解效应系数 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	195
附录 15	化学基础实验报告的书写格式	195
参考文献		197

1 绪 论

化学是一门中心学科。这是因为一方面化学学科本身迅猛发展，另一方面化学在发展过程中为相关学科的发展提供了物质基础，可以说化学当今正处于一个多边关系的中心。

化学离不开实验，因为化学实验是进行化学研究最基本的手段。它是通过实验活动，对具体的化学问题进行实际的操作、观察、测试、分析和评价，寻找其化学的本质，给出其变化规律和应用信息的科学。纵观化学发展的历史，化学实验的重要性主要表现在三个方面。第一，化学实验是化学理论产生的基础。许多化学概念、规律的揭示，都是建立在化学家们大量的实验研究基础之上的。迄今几千万种新物质、新材料的问世和应用，都离不开专业人员反复不断的科学实验。第二，化学实验也是检验化学理论正确与否的唯一标准。所谓“分子设计”化学合成，其方案是否可行，最终将由实验来检验，并且通过实验技术来完成。第三，化学学科发展的最终目的是发展生产力。据估计，在 21 世纪，化学化工产品在国际市场上将成为仅次于电子产品的第二大类产品，而化学实验正是化学学科与生产力发展的基本点。因此，我们要在化学领域有所作为、有所发现、有所创造，就必须具有丰富、扎实的专业实验技术和技能。

所以，在化学专业人才的培养中，化学实验课是必不可少和十分重要的课程。无论是准备成为优秀中学化学教师的师范专业学生还是打算从事化学工业的非师范专业学生，如果没有经过正规、系统的化学实验训练，掌握一定的化学实验技能和具有独立进行化学实验的能力，就不可能胜任所从事的职业和工作。

1.1 化学实验教学的目的和要求

1.1.1 化学实验教学的目的

已故著名化学家、中国科学院院士戴安邦教授对实验教学作了精辟的论述：实验教学是实施全面化学教育的有效形式。

强调实验教学，这是因为实验教学在化学教学方面起着课堂讲授不能代替的特殊作用。通过化学实验教学，不仅要传授化学知识，更重要的是培养学生的能力和优良的素质，掌握基本的操作技能、实验技术，培养分析问题、解决问题的能力，养成严谨的实事求是的科学态度，树立勇于开拓的创新意识。因此，作为化学及其相关专业入学后的第一门化学实验课《化学基础实验》，在教学中，要达到以下目的：

① 培养学生掌握化学实验的基本操作、基本技能和基本知识，加深对《无机化学》、《定量化学分析》及《有机化学》等理论课内容的理解，并能灵活运用所学理论知识指导实验。

② 培养学生独立操作实验的能力、细致观察和记录现象的能力、正确处理数据的能力，培养自我获取知识、提出问题、分析问题、解决问题的能力，具有一定的科学研究和创新意识。

③ 培养学生实事求是的科学态度、勤俭节约的优良习惯、认真细致的工作作风、相互

协作的团队精神。

④ 熟悉实验室的各项规则、实验工作的基本程序以及一般事故的处理方法。

化学基础实验课还为学习后续专业实验课程、参与实际工作和科学研究奠定良好的基础。

1.1.2 做好化学实验的基本要求

实验课的学习是以学生为主,教师的作用仅是引导和启发学生自主地实践与学习。因此在化学实验教学中,要求抓好实验预习、实验操作和实验报告三个环节。

(1) 实验预习

实验前必须进行充分的预习和准备,并根据要求写出预习报告,做到心中有数,这是做好实验的前提。学生通过对实验教材的仔细阅读和查阅相关文献资料,要求明确实验的目的与要求,理解实验原理及方法,了解实验仪器装置及操作要领,拟定实验操作步骤。

(2) 实验操作

通过具体的实验操作,训练学生的基本操作技能和观察分析能力。要求学生按拟定的实验操作步骤或方案,进行仪器的选用、安装,试剂的配制,实验条件的控制,完成实验操作内容、实验现象和数据的观测与记录。在实验过程中,做到轻(动作轻、讲话轻),细(细心观察、细致操作),准(试剂用量准、结果及其记录准确),洁(使用的仪器清洁,实验桌面整洁,实验结束把实验室打扫清洁)。在实验全过程中,应集中注意力,独立思考解决问题。自己难以解释时可请教老师解答。

(3) 实验报告

实验报告是分析、总结实验结果的书面材料。做完实验后,要求及时对实验现象作出解释并得出结论,或根据实验数据进行计算和处理,完成实验报告。实验报告的内容主要包括:实验目的与要求、实验原理、实验仪器装置与药品、操作步骤及实验现象、原始数据及数据处理(含误差原因及分析)、实验结果讨论、思考题解答等。其中实验结果讨论是报告的重要部分,通过对实验现象的分析与解释,实验方法和结果的评价与讨论,一方面可提高和加深对涉及的化学原理和知识的理解,另一方面可据自己的实践,评估该实验在方法选择和条件控制上的合理性,同时总结自己在实验活动中的收获与体会。做到通过一次实验的实践,在能力和技能上都有所收获。

由于《化学基础实验》是在大学一年级开设的,具有一定的启蒙性,因此,教师必须按教学大纲的要求,在每个实验中认真、负责、严格地要求学生。特别要重视实验工作能力的培养和基本操作的训练,并贯穿于各个具体实验之中。每个实验既要有完成具体实验内容的教学任务,也要进行基本操作训练方面的要求。要看到实验教学对人才的培养是全面的,既有实验知识的传授,又有操作技能技巧的训练;既有逻辑思维的启发和引导,又有良好习惯、作风和科学工作方法的培养。因此,教师既要耐心、细致地言传身教,又要认真、严格地要求学生;既不能操之过急,包办代替,也不能不闻不问,放任自流。

1.1.3 化学实验室工作规则

化学实验室工作规则是学生实验正常进行的保证,学生进入实验室必须遵守以下规则:

① 进入实验室,须遵守实验室纪律和制度,听从老师指导与安排,不准吃东西,大声说话等。

② 未穿实验服、未写实验预习报告者不得进入实验室进行实验。

③ 进入实验室后,要熟悉周围环境,熟悉防火及急救设备器材的使用方法和存放位置,遵守安全规则。

④ 实验前,清点、检查仪器、明确仪器规范操作方法及注意事项(老师会给予演示),否则不得动手操作。

⑤ 使用药品时,要求明确其性质及使用方法后,据实验要求规范使用。禁止使用不明确药品或随意混合药品。

⑥ 实验中,保持安静,认真操作,仔细观察,积极思维,如实记录,不得擅自离开岗位。

⑦ 实验室公用物品(包括器材、药品等)用完后,应归放回原指定位置。实验废液、废物按要求放入指定收集器皿(实验前拿若干烧杯放于桌面,废液全放于一杯中)。

⑧ 爱护公物,注意卫生,保持整洁,节约用水、电、气及器材。

⑨ 实验完毕后,要求整理、清洁实验台面,检查水、电、气源,打扫实验室卫生。

⑩ 实验记录经教师签名认可后,方可离开实验室。

1.2 化学实验室的安全和三废处理

进行化学实验时,要严格遵守关于水、电、煤气和各种仪器、药品的使用规定。化学药品中,很多是易燃、易爆、有毒和有腐蚀性的。因此,重视安全操作,熟悉一般的安全知识是非常必要的。

1.2.1 实验室安全守则

① 不要用湿的手、物接触电源。要及时关好水、电、煤气。点燃的火柴用后立即熄灭,不得乱扔。

② 严禁在实验室内饮食、吸烟,或把食具带进实验室。实验完毕,必须洗净双手。

③ 绝对不允许随意混合各种化学药品,以免发生意外事故。

④ 取用金属钠、钾和白磷时,要用镊子。一些有机溶剂(如乙醇、乙醚、丙酮、苯等)极易引燃,使用时必须远离明火、热源,用毕立即盖紧瓶塞。

⑤ 对于一些易爆物品,如含氧气的氢气、银氨溶液、氯酸钾、硝酸钾等,使用时必须特别小心。

⑥ 倾注药剂或加热液体时,容易溅出,不要俯视容器。稀释酸、碱时(特别是浓硫酸),应将它们慢慢倒入水中,而不能反向进行,以避免迸溅。加热试管时,切记不要使试管口向着自己或别人。

⑦ 不要俯向容器去嗅放出的气味。能产生有刺激性或有毒气体(如 H_2S 、 HF 、 Cl_2 、 CO 、 NO_2 、 SO_2 、 Br_2 等)的实验必须在通风橱内进行。

⑧ 有毒药品(如重铬酸钾、钡盐、铅盐、砷的化合物、汞的化合物,特别是氰化物)不得进入口内或接触伤口。剩余的废液也不能随便倒入下水道,应倒入废液缸或教师指定的容器里。

⑨ 金属汞易挥发,人吸收后会引起中毒。所以做金属汞的实验时应特别小心,不得把金属汞洒落在容器外。一旦洒落,必须尽可能收集起来,并用硫黄粉盖在洒落的地方,使金属汞转变成不挥发的硫化汞。

⑩ 实验室所有药品不得带出室外。用剩的有毒药品应交还给教师。

1.2.2 实验室事故的处理

① 创伤 伤处不能用手抚摸,也不能用水洗涤。若是玻璃创伤,应先把碎玻璃从伤处挑出。轻伤可涂以紫药水(或红汞、碘酒)或贴创可贴,必要时撒些消炎粉或敷些消炎膏,用绷带包扎。

② 烫伤 不要用冷水洗涤伤口。伤处皮肤未破时,可涂擦饱和碳酸氢钠溶液或用碳酸氢钠粉调成糊状敷于伤处,也可抹烫伤膏;如果伤处皮肤已破,可涂些紫药水或1%高锰酸钾溶液。

③ 受酸腐蚀致伤 先用大量水冲洗,再用饱和碳酸氢钠溶液(或稀氨水、肥皂水)洗,最后再用水冲洗。如果酸液溅入眼内,用大量水冲洗后,送医院诊治。

④ 受碱腐蚀致伤 先用大量水冲洗,再用2%乙酸溶液或饱和硼酸溶液洗,最后用水冲洗。如果碱液溅入眼内,用硼酸溶液洗。

⑤ 受溴腐蚀致伤 用苯或甘油洗灌伤口,再用水洗。

⑥ 受磷灼伤 用1%硝酸银,5%硫酸铜或浓高锰酸钾溶液洗灌伤口,然后包扎。

⑦ 吸入刺激性或有毒气体 吸入氯气、氯化氢气体时,可吸入少量酒精和乙醚的混合蒸气解毒。吸入硫化氢或一氧化碳气体而感到不适时,应立即到室外呼吸新鲜空气。但应注意氯气、溴中毒不可进行人工呼吸,一氧化碳中毒不可施用兴奋剂。

⑧ 毒物进入口内 将5~10mL稀硫酸铜溶液加入一杯温水中,内服后,用手指伸向咽喉部,促使呕吐,吐出毒物,然后立即送医院。

⑨ 触电 首先切断电源,然后在必要时进行人工呼吸。

⑩ 起火 起火后,要立即一面灭火,一面防止火势蔓延(如采取切断电源,移走易燃药品等措施)。灭火的方法要针对起因选用合适的方法和灭火设备(见表1-1)。一般的小火可用湿布、石棉布或沙子覆盖燃烧物,即可灭火。火势大时可使用泡沫灭火器。但电器设备所引起的火灾,只能使用二氧化碳或四氯化碳灭火器灭火,不能使用泡沫灭火器,以免触电。实验人员衣服着火时,切勿惊慌乱跑,赶快脱下衣服,或用石棉布覆盖着火处。

表 1-1 实验室常用的灭火器及其适用范围

灭火器类型	药液成分	适用范围
酸碱式	H_2SO_4 和 NaHCO_3	非油类和电器失火的一般初期火灾
泡沫灭火器	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 NaHCO_3	适用于油类起火
二氧化碳灭火器	液态 CO_2	适用于扑灭电器设备、小范围油类及忌水的化学物品的失火
四氯化碳灭火器	液态 CCl_4	适用于扑灭电器设备、小范围的汽油、丙酮等失火。不能用于扑灭活泼金属钾、钠的失火,因 CCl_4 会强烈分解,甚至爆炸。电石、 CS_2 的失火,也不能使用它,因为会产生光气一类的毒气
干粉灭火器	主要成分是碳酸氢钠等盐类物质与适量的润滑剂和防潮剂	扑灭油类、可燃性气体、电器设备、精密仪器、图书文件和遇水易燃物品的初期火灾
1211 灭火剂	CF_2ClBr 液化气体	特别适用于扑灭油类、有机溶剂、精密仪器、高压电气设备的失火

⑪ 伤势较重者,应立即送医院抢救。

附：实验室急救药箱的配备

为了对实验室意外事故进行紧急处理，实验室应配备急救药箱，常备药品清单如下：

- | | | |
|-----------------|----------------|------------------------|
| (1) 红药水 | (2) 碘酒 (3%) | (3) 烫伤膏 |
| (4) 碳酸氢钠溶液 (饱和) | (5) 饱和硼酸溶液 | (6) 乙酸溶液 (2%) |
| (7) 氨水 (5%) | (8) 硫酸铜溶液 (5%) | (9) 氯化铁溶液 (止血剂) |
| (10) 甘油 | (11) 消炎粉 | (12) 高锰酸钾晶体 (需要时再制成溶液) |

另外，消毒纱布、消毒棉（均放在玻璃瓶内，磨口塞紧），剪刀、氧化锌橡皮膏、棉花棍等，也是不可缺少的。

1.2.3 实验室三废的处理

实验中经常会产生某些有毒的气体、液体和固体，都需要及时排弃，特别是某些剧毒物质，如果直接排出就可能污染周围空气和水源，损害人体健康。因此，对废液和废气、废渣要经过一定的处理，才能排弃。下面介绍一些常见的处理方法。

① 产生少量有毒气体的实验应在通风橱内进行，通过排风设备将少量毒气排到室外，以免污染室内空气。产生毒气量大的实验必须备有吸收或处理装置，如 NO_2 、 SO_2 、 Cl_2 、 H_2S 、 HF 等可用导管通入碱液中使其大部分被吸收后排出。

② 实验产生的废渣、废药品应存放于指定的地点，由专业人员做回收、焚烧、掩埋等处理。

③ 实验中产生的废液不能随便倒入下水道，必须倒入指定的废液装置。一般的酸碱废液可中和后排出。废铬酸洗液可以用高锰酸钾氧化法使其再生，重复使用。少量的废铬酸洗液可加入废碱液或石灰使其生成氢氧化铬(Ⅲ)沉淀，将此废渣埋于地下。氰化物是剧毒物质，含氰废液必须认真处理。对于少量的含氰废液，可先加氢氧化钠调至 $\text{pH} > 10$ ，再加入几克高锰酸钾使 CN^- 氧化分解。大量的含氰废液可用 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 盐处理，使其生成铁的氰化物而回收利用；或使用碱性氯化法处理，即在 $\text{pH} > 10$ ，用漂白粉氧化，使 CN^- 氧化分解为二氧化碳和氮气。含重金属离子或汞盐的废液应先调 pH 值至 $8 \sim 10$ ，然后，加过量的硫化钠处理，使其毒害成分转变成难溶于水的氢氧化物或硫化物而沉淀分离，上清液达环保排放标准后方可排出。

④ 有机类实验废液对实验室环境 and 安全有极大的威胁，应引起高度重视。主要注意事项如下：

- 尽量回收溶剂，回收的溶剂在对实验结果没有影响的情况下可反复使用。
- 甲醇、乙醇、乙酸之类的溶剂能被细菌作用而分解，这类溶剂的稀溶液经大量水稀释后即可排出。
- 其他各类不易回收利用或不易被细菌分解的有机溶剂，由实验室回收后进行处理。

1.3 化学实验中的一般方法

1.3.1 实验现象的观察、分析和判断的方法

(1) 现象

现象是化学反应发生的信息，是反应过程最重要的表现。颜色的变化、沉淀的生成与溶解、气体产生、热效应、气味（嗅味）、发光（或荧光）等现象的变化提示某种过程（化学的或物理的）进行。或是作用物质的性质消失、生成物性质的出现，或是反应过程中某种形式的能量转换。由现象看本质是科学工作者必须具有的能力，由现象分析有无反应发生、有

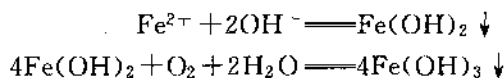
什么反应发生、有什么化合物生成等是从事化学工作必须具有的能力。

当我们要知道两种物质在水溶液中会不会发生反应时,最简单的办法是把它们的溶液在试管里混合,看一看有无颜色变化、沉淀出现、气体放出等。但是没有现象不能说没有反应,而有某种现象出现又未必能说明一定有化学反应进行(例如把氯化钠溶液和乙醇混合,既有白色沉淀生成,又有热放出,不过没有化学反应)。怎样才能由现象作出正确的判断呢?

① 在比较中才能观察到现象。我们所以能察觉到某种现象,比如颜色变化,都是从比较中得来的。在含 Fe^{3+} 的溶液中加入 KSCN 时,看到的现象是由原来淡黄色变成血红色。在含 SO_4^{2-} 的溶液中加入 BaCl_2 溶液,看到的现象是原来澄清的溶液中出现白色浑浊或沉淀。如果溶液中含很少很少的 SO_4^{2-} ,那么生成的白色浑浊就很少很少。在这种若有若无的情况下,更需要把加 BaCl_2 前与加 BaCl_2 后比较,否则就看不出现象来。所以做任何实验,都要先观察反应前的情况,再把反应后的情况和它比较。反应愈不明显,愈需要比较。

② 现象在经常变动中,所以要在变动中观察现象。比如有的反应速率比较慢,现象是慢慢出现的,那就要做较长时间的比较。有时两种化合物间的作用和它们两个的比例有关。如在含 Ag^+ 溶液中加氨水时,当氨加得不多时生成 Ag_2O 棕色沉淀,加入的氨水过量时,就生成无色的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 。因此,我们在 AgNO_3 溶液中逐渐加入氨水时,可以看到先生成棕色沉淀,后又溶解的现象。假如反过来在氨水里加 AgNO_3 时,可见局部生成沉淀,但马上就溶解。而在 AgNO_3 加得足够多,使氨与 Ag^+ 的摩尔比不很大时,则出现 Ag_2O 持久沉淀,再加 AgNO_3 时不能溶解。

又比如在含 Fe^{2+} 溶液中加入氢氧化钠溶液,如果仔细观察,就可看到生成的胶状沉淀颜色是在不断变化的,它历经白色、绿色、墨绿以至于溶液表面呈红棕色,最后整个沉淀变成红棕色。这种颜色的变化正是反应经历了如下过程的反映:



③ 现象不只是定性的,也具有定量的意义。例如当对 Na_2SO_3 与 Na_2SO_4 进行鉴别试验时,如果取出少量检品,溶于水后先加入稀盐酸酸化,然后再加入 BaCl_2 试液,这时如果出现少量浑浊,能作出被检品就是 Na_2SO_4 的结论吗?当然,白色浑浊是现象,说明有 SO_4^{2-} 的存在,但是实验不是出现大量沉淀,而只是少量的浑浊,这就说明不存在大量的 SO_4^{2-} ,如果检品是 Na_2SO_4 的话,那么就应有大量白色沉淀生成,故只能作出检品是 Na_2SO_3 而不是 Na_2SO_4 ,其所以出现少量白色沉淀正说明有少量 SO_3^{2-} 被空气氧化成 SO_4^{2-} 的缘故。由此可见,我们不只要看到,而要善于从现象在量上的表现强弱与多少去判断反应的实质。

(2) 观察现象的实验方法

伴随一个反应产生的现象,有时是明显的、易于观察的,但也可能是不够明显、不容易被观察到的。当我们不是靠仪器,而是靠肉眼来捕捉现象及其变化时,由于受到人眼睛视力灵敏度的限制,对于弱变化来说,如果不掌握正确的观察方法,容易被漏掉或产生判断的错误。在化学实验里,我们常常采用一些比较方法,以观察和发现物质的变化。

① 空白试验 在研究某种金属离子是否能与 SO_4^{2-} 发生沉淀反应时,如果在把它与 SO_4^{2-} 溶液混合时,溶液似乎有不易察觉的浑浊,此时应与金属离子溶液比较,以便确定有无沉淀生成。即所谓空白试验。

空白试验时除没有含被测物质外,其他条件均与含有被测物质的相同。这样有利于区分现象的来源。尤其当现象不明显而不容易作出结论之时,空白试验提供了一个比较判断的

标准。

② 对照实验 当我们研究一个溶液里是否含有 Fe^{3+} 时, 在其中加入 KSCN 时, 看到出现橙红色, 并不能确定是否含有 Fe^{3+} 。因为这种颜色不是通常所知的血红色。可能不是 Fe^{3+} , 也可能是低浓度的 Fe^{3+} 。这时可以用含 Fe^{3+} 的稀溶液做同样的实验, 与要研究的溶液比较。这种实验叫做对照实验。

③ 背景 能否较明显地观察现象的发生和变化与观察的背景有关。尤其当现象不够明显时, 合适的观察背景会大大有利于观察。例如黑色的沉淀在白色背景中会显得更清楚, 而微量的白色浑浊在黑色背景中也会较清楚地显示出来。

④ 反应条件的影响 由于现象往往会伴随反应条件(如温度、浓度、时间等)的改变而发生相应的变化。也就是说, 任何反应都是受条件影响的。因此在研究化学变化时都应该重视条件的控制。而且为了深入揭露反应的实质和外界条件对反应的影响, 我们常常需要用不同反应条件, 通过现象随条件的变化来研究其化学变化。

例如我们在研究 AgNO_3 与氨水的作用时, 如果在一滴 AgNO_3 溶液中加入一滴浓氨水, 可能没有看到任何变化。但如果我们在 1mL AgNO_3 溶液中逐滴加入较稀的氨水就可以看到随 NH_3 浓度和 OH^- 浓度的增加, 先出现白色沉淀以至于土黄色沉淀(AgOH 及失水形成的 Ag_2O), 后来沉淀再溶解生成 $[\text{AgNH}_3]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子。

(3) 分析与判断

① 思考能力的自觉锻炼 符合实际的实验设计、正确的实验操作、严谨的观察、合乎逻辑的思维方法、对比、联想、去粗取精和去伪存真的分析、总结、概括和判断, 这些构成科学工作的基本方法。一个优秀科学工作者的快速成长就是要善于自觉地培养自己的独立思考能力, 掌握科学工作的基本方法。

② 分析判断的几个基本原则

a. 是或非的判断 许多化学实验室工作的目的在于鉴定在样品中是否有某种物质的存在, 或鉴别样品中所含的一种物质是什么。例如在糖尿病诊断中, 利用还原糖能使 Cu^{2+} 在碱性溶液中还原成砖红色的 Cu_2O 沉淀来鉴定病人尿中是否有还原糖。在确定某一尿结石是草酸钙还是磷酸铵镁时, 把尿样放在显微镜下观察结晶形状。要想得到正确结论, 首先要有正确的实验方法, 这个方法对被测对象是专一的, 也就是说样品中不会有别的物质和被鉴定的对象有同样的表现(如尿中除还原糖外没有其他能把 Cu^{2+} 还原成 Cu_2O 的东西)。但是, 除了正确的实验方法外, 还应有正确的判断方法。

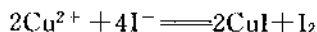
例如在一个中性溶液中加入 BaCl_2 时, 如无白色浑浊或沉淀, 可以作出没有 SO_4^{2-} 存在的结论; 如有白色沉淀, 并不能得到一定有 SO_4^{2-} 存在的结论, 因为 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 等都可以生成白色钡盐沉淀。但是由于这些钡盐都溶于盐酸, 如果先在溶液中加入 HCl 后再加 BaCl_2 , 则有白色沉淀, 就可以认为有 SO_4^{2-} 了。对于多种物种共存的情况, 除了注意反应的专一性外, 还要注意现象的掩盖和判断上的逻辑错误。例如 Fe^{3+} 与 Zn^{2+} 共存溶液中, 加入 NaOH 试液, 如若只看到红棕色沉淀就认为只有 Fe^{3+} 而没有 Zn^{2+} , 显然这种推断是错误的, 因为当加入少量 NaOH 时, 生成的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 白色沉淀会被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的红棕色所掩盖; 而当 NaOH 过量, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀就要溶解, 此时更是不可能见到白色沉淀。再如在上述含 Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 的溶液中, 如果一次加入较浓的 NaOH 试液, 没见到任何沉淀的生成, 这时不能得出没有 Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 存在, 而只能得出没有 Fe^{3+} 存在的判断。因为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 是两性的, 而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不是两性的。这就是说, Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 的共性是都能与 NaOH 反应生成沉淀, 但个性的区别在于前者是红棕色沉淀, 不溶于过量的碱, 后者则是白色沉淀, 两性, 可溶于过量的碱。此外, 在作是与非判断时, 还应注意观察现象的强度和

现象表现的限度。因为现象的强度反映化学过程和有关物质的量，而现象的表现限度反映反应的条件。例如当鉴别一瓶硝酸盐是不是硝酸银时，如果在其浓水溶液中加入盐酸或氯化钠，立即出现少量白色沉淀，加氨水沉淀又立即溶解，以上结果并不能得出此瓶物质就是硝酸银的结论，更合理的结论是此瓶物质不是硝酸银而可能含有银盐的杂质。因为被检物如果是硝酸银，那么溶于水后溶液中 Ag^+ 浓度是大的，加入 Cl^- 后应立即出现大量白色沉淀而不应是少量沉淀。现象的强度弱，反映了 Ag^+ 存在量的少，因此只能作出是某物质含有少量 Ag^+ 杂质的结论而已。但是如果在被检物水溶液中加入浓盐酸，立即出现大量的白色沉淀，如果加入过量浓盐酸，沉淀又溶解，此时将作何结论呢？这里生成大量的白色沉淀的现象是有限度的，即不能加太过量的试剂，说明生成的沉淀可能与过量试剂产生配合作用而溶解，故被检物可能是硝酸银。

b. 分类的判断 我们经常把化学物质分类，也经常把化学反应分类。分类的目的是帮助我们掌握共性，举一反三。化学物质和化学反应为数极多，任何人都不能一个一个地去学去记，而应该通过个别反应的研究，认识一类化学物质或化学反应。例如在含 Zn^{2+} 溶液中加入 NaOH 时，先产生白色 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀，再加 NaOH 时，沉淀又溶解，形成 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。 Al^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 等离子也是这样。这一现象代表了两性金属的共性。因此，看到类似现象，就应首先想到两性金属。不过，我们绝不能只根据现象分类。如果我们把在一个金属离子溶液中加入另一物质，先生成沉淀，后溶解这一现象当做金属是两性的标志就完全错了。例如在含 Zn^{2+} 溶液中加入氨水时，也有这种现象；在含 Hg^{2+} 溶液中加入 KI ，也有类似现象。但这些现象与金属是否是两性毫无关系。

在含 SO_3^{2-} 溶液里加入酸性的高锰酸钾溶液时， MnO_4^- 的紫色消失。我们说 SO_3^{2-} 是还原剂，把 MnO_4^- 还原成 Mn^{2+} 。有了这个经验，以后再遇到能使酸性高锰酸钾褪色的物质时，就首先想到它可能是还原剂。不过要注意作出分类判断总是有限度的。当我们用使 KMnO_4 褪色作为判据来决定它是否是还原剂时，应该知道，还有不少还原性物质，由于还原能力弱或反应速率慢实际上不能使 MnO_4^- 褪色。所以能使 KMnO_4 褪色可以作出它可能是还原剂的估计，但并不能根据不能使 KMnO_4 褪色而认定它不是还原剂。

c. 反应和反应产物的确定 例如在 CuSO_4 溶液中加入 KI 时，生成白色沉淀和棕色溶液。如何判断它们之间发生了什么反应呢？遇到这种情况，我们先要根据现象，运用知识，想一想有什么可能，可以再做些实验，查一查书核对想法是否正确。而看到现象，不假思索而靠查书解决问题是不利于能力的提高的。例如对 CuSO_4 与 KI 间的可能发生的反应可以先作出许许多多的设想。如果认为白色沉淀是 K_2SO_4 ，棕色的是 CuI_2 。先查一下手册，颜色、溶解性等对不对。比如查得 K_2SO_4 确是无色的，但是它在水中溶解度比较大，看一看你做实验用的溶液浓度是否大到足以使 K_2SO_4 沉淀呢？如果为了进一步检验，也可以把沉淀滤出，加水试验其能否溶解，如果不溶就不是 K_2SO_4 。实际上这一白色沉淀是不能溶于水的 CuI ，而溶液的棕色是 I^- 被氧化成 I_2 的现象。 Cu 由二价变成一价， I^- 由负一价变成零价。这些变化也可以做一些实验来证明。另一回答上述现象的办法是查工具书。可以查到这个反应：



查书固然不失为一个好的解决问题的方法，不过更好的方法是把思考、实验与查书相结合。

1.3.2 提高测量结果准确度的方法

在化学实验中，经常需要量取或者测量物质的各种物理量和参数（如质量、体积、压

力、熔点、沸点、酸碱度、氧化还原性质、光学性质等)。常见的测量方法可以归纳为直接测量法和间接测量法两类。使用各种量器量取物质和使用某种仪器直接测出物理量的结果都称为直接测量。直接测量是最基本的测量操作,例如用量筒量取某液体的体积、用温度计测量反应温度等。某些物理量需要进行一系列直接测量后,再根据化学原理、计算公式或图表经过计算才能得到结果,如平衡常数、反应速率、定量分析结果等都属于间接测量。

在测量实践中,一个结果是经过多次测量(如称量质量或测量体积)或一系列的操作步骤而获得的。被测对象本身应存在一个客观值,称为真实值。由于测试方法本身的局限性,使用的测量仪器不可能绝对精密,试剂也不是绝对纯净,加之环境条件和个人操作技术的限制,因此测定结果和真实值之间总是存在差值,这个差值称为误差。即使是技术很熟练的分析工作者,用最成熟的方法、最精密的仪器对同一样品进行多次测定,测量结果也不可能与真实值完全一致,且各测量值之间也有微小的差异。这表明在测量过程中,误差是客观存在的、不可避免的,技术的提高只能使分析结果更接近真实值,而不能达到真实值。因此了解误差的大小及其产生的原因,有助于我们采取相应的对策减免误差,不断提高测量结果的准确度。

(1) 误差的分类与减免

根据误差的性质和产生的原因,将误差分为系统误差和随机误差两大类。

① 系统误差 系统误差是由某些经常的、固定的原因所引起的误差,如实验方法、所用仪器、试剂、实验条件的控制以及实验者本身的一些主观因素造成的。它对分析结果的影响比较固定,在同一条件下重复测定时会重复出现,误差的正负、大小一定,具有重复性和单向性。若能找出原因,并设法加以测定,就可以消除,因此也称可测误差、恒定误差。

产生系统误差的主要原因及校正方法如下。

a. 方法误差:指分析方法本身所造成的误差。如重量分析中,沉淀的溶解,共沉淀现象,滴定分析中反应进行不完全,滴定终点与化学计量点不符等,都会系统地影响测定结果,使其偏高或偏低。选择其他方法或对方法进行校正可克服方法误差。

b. 仪器误差:来源于仪器本身不够准确。如天平砝码长期使用后质量改变,容量仪器体积不准确等。可对仪器进行校准,来克服仪器误差。

c. 试剂误差:由于试剂或蒸馏水不纯所引起的误差。通过空白试验及使用高纯度的水等方法,可以克服试剂误差。

d. 操作误差:由于操作人员主观原因造成,如对终点颜色敏感性不同,总是偏深或偏浅。通过加强训练,可减小此类误差。

② 随机误差 随机误差是由一些不易预测的偶然因素所引起的误差,因此也叫偶然误差。如天平及滴定管读数的不确定性,电子仪器显示读数的微小变动,操作中温度、湿度、气压的变化,灰尘、空气扰动,电压电流的微小波动等,都会引起测量数据的波动。实验中这些偶然因素的变化对测量结果的影响不固定,时大时小,时正时负,难以预测和控制,所以又叫不可测误差。因而随机误差是必然存在的。

表面看来,随机误差的出现虽然无法控制,似乎没有规律可循,但如果在消除系统误差以后,对同一试样进行多次重复测定,便会发现它的出现有一定规律。

a. 大小相等的正、负误差出现的概率相等。

b. 小误差出现的概率大,大误差出现的概率小,特大误差出现的概率更小。

由于偶然误差的出现服从统计规律,所以可以通过增加测定次数予以减小。也可以通过统计方法估计出偶然误差值,并在测定结果中正确表达。

应该指出,系统误差和随机误差的划分不是绝对的,它们有时能够相互转化。如玻璃器

皿对某些离子的吸附,对常量组分的分析影响很小,可以看作随机误差,但如果是微量或痕量分析,这种吸附的影响就不能忽略,应该视为系统误差,就应进行校正或改用其他容器。

“过失”不同于上述两种误差,它是由于实验人员粗心大意或违反操作规程所产生的错误,如溶液溅失、沉淀穿滤、加错试剂、读错刻度、记录错误等,这些都是不应有的过错,不属于误差讨论的范畴。只要实验人员加强责任感,严格遵守操作规程,认真仔细地进行实验,做好原始记录,反复核对,这些过失是完全可以避免的。若一旦出现过失,不论该次测量结果如何,都应在实验记录上注明,并舍弃不用。

(2) 误差的表示方法

① 真实值 真实值是一个客观存在的真实数值,但又不能直接测定出来。如一个物质中的某一组分含量,应该是一个确切的真实数值,但又无法直接确定。由于真实值无法知道,往往都是进行许多次平行实验,取其平均值或中位值作为真实值,或者以公认的手册上的数据作为真实值。

② 准确度与误差 准确度是指测定值(X_i)与真实值(简称真值)(T)之间符合的程度。准确度用误差来表示,测定值与真值之差称绝对误差(E):

$$E = X_i - T$$

误差除用绝对误差表示外,也可用相对误差来表示。相对误差(E_r)是指绝对误差与真值的比值:

$$E_r = \frac{X_i - T}{T} \times 100\%$$

误差小,说明测定结果与真值接近,测定准确度高;误差大,说明测定结果准确度低。若测定值大于真值,误差为正值;反之,误差为负值。

③ 精密度与偏差 精密度是指在相同条件下多次测量结果互相吻合的程度,表现了测定结果的再现性。精密度用“偏差”来表示,偏差愈小,说明测定结果的精密度愈高。

偏差分绝对偏差(d)和相对偏差(d_r)。绝对偏差是某个测定值(X_i)与多次测定结果的平均值($\bar{X}$)之差:

$$d_i = X_i - \bar{X}$$

相对偏差则是绝对偏差占平均值的百分数:

$$d_r = \frac{d_i}{\bar{X}} \times 100\%$$

绝对偏差和相对偏差都是表示单次测量结果对平均值的偏差。为了衡量一组数据的精密度,可用平均偏差。平均偏差是指各次偏差的绝对值的平均值:

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n}$$

相对平均偏差则是平均偏差占平均值的百分数:

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\%$$

在一系列测定结果中,总是小偏差占多数,大偏差占少数,如果按总的测定次数求平均偏差,所得结果会偏小,大偏差得不到应有的反映。为了更好地说明数据的分散程度,就应采用标准偏差(或标准差、均方差)来衡量精密度:

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