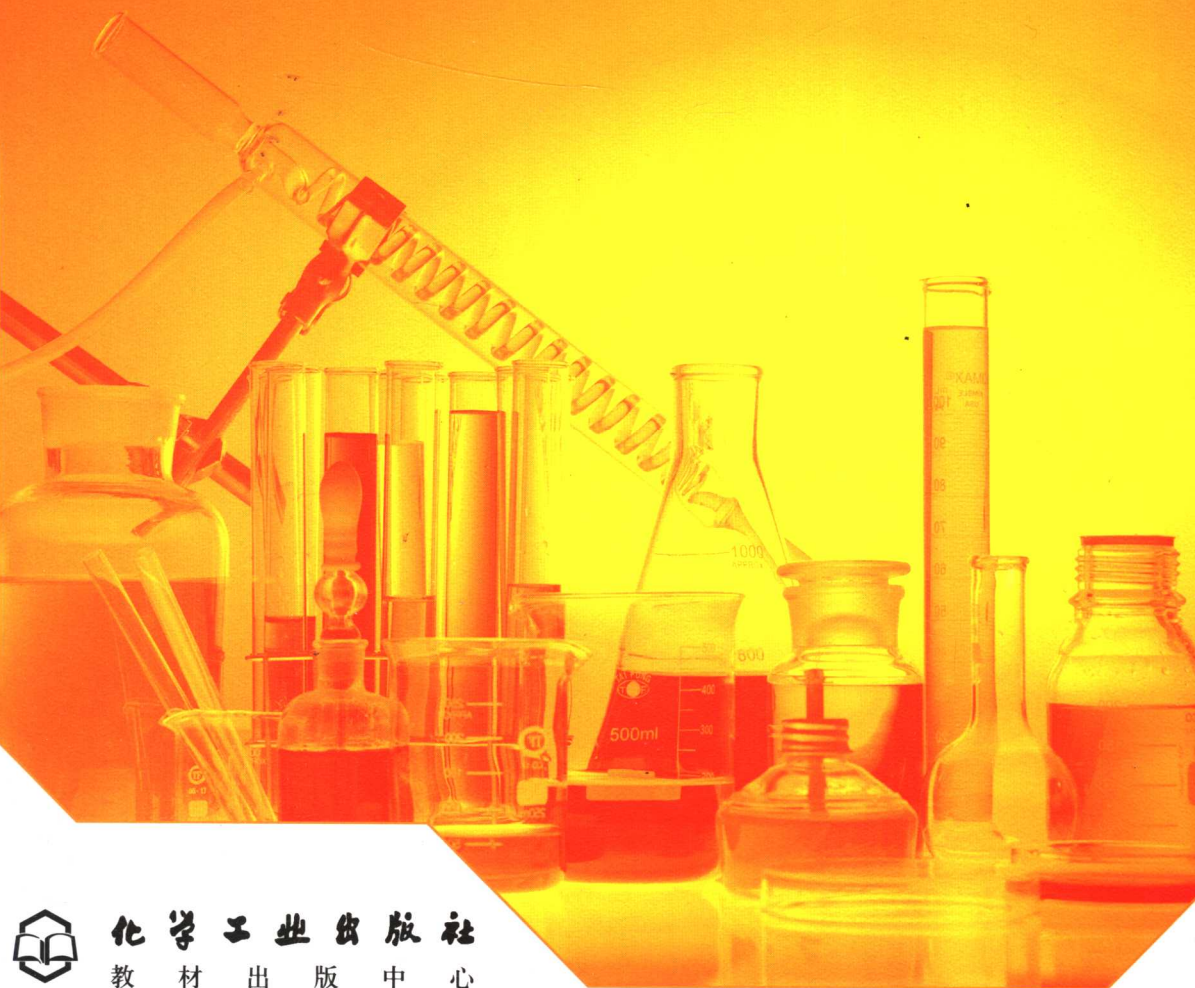


高等学校教材

化学实验教程

张小林 余淑娴 彭在姜 主编



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

化学实验教程

张小林 余淑娴 彭在姜 主编



化学工业出版社
教材出版中心

·北京·

本书是高等学校教材。该教材为大学化学实验教程的实验用配套教材。主要可分为大学化学实验(含无机化学和分析化学实验)、有机化学实验和物理化学实验三部分,具体细分为化学实验的一般知识、实验基本技术、化学原理、基本操作、验证性实验、综合性实验、设计性实验、研究式实验,并且针对各实验用到的表格、数字、公式等,特作附录进行说明。

本书可作为理工、师范院校化学、化工等专业的化学实验教材。

图书在版编目(CIP)数据

化学实验教程/张小林,余淑娴,彭在姜主编. —北京:化学工业出版社,2006.3
高等学校教材
ISBN 7-5025-8471-4

I. 化… II. ①张…②余…③彭… 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(2006)第 026759 号

高等学校教材

化学实验教程

张小林 余淑娴 彭在姜 主编

责任编辑:杨菁

文字编辑:李玥

责任校对:战河红

封面设计:潘峰

*

化学工业出版社
教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 20 字数 496 千字

2006年6月第1版 2006年6月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8471-4

定 价:28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

大学化学实验课是实施全面的化学教育最有效的教学形式。教材是教学环节中重要的一环，本教材既体现了实验课程的任务与独立的教学体系，又体现了化学实验应具有的发散性与研究性。本教材在编汇过程中十分注意对实验内容的选择、安排和处理。基本上做到既能兼顾各类专业要求，又能体现出一定的针对性，从而便于各院校、各专业根据化学实验课程的开设需要从中选择。

本书由浅入深，由易入难，分为化学实验的一般知识、实验基本技术、化学原理、基本操作、验证性实验、综合性实验、设计性实验、研究式实验、附录。这种体系安排有利于提高学生自学与实验能力及用实验方法独立解决问题的能力。本书加强了实验方法的多样性、基本操作、基本技术篇与附录的量，便于学生查阅，自己解决问题。

参加本教材编写工作的有：南昌大学张小林、余淑娴、彭在姜、田建文、冯宇川、屈云、彭雪萍、韩松、李茂康、周美华、梁志鸿，全书由张小林整理、修改、统编定稿。

由于编者水平有限，时间仓促，不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者
2006.4

目 录

第一章 绪论	1	一、容量仪器	33
一、化学实验的目的和要求	1	二、溶液的配制	36
二、学习方法	1	第六节 检测仪器的使用	38
三、实验须知	3	一、酸度计	38
第二章 误差和数据处理	6	二、电导仪	40
第一节 系统误差	6	三、库仑仪	42
一、系统误差的种类	6	四、722 型分光光度计	46
二、系统误差的判断	6	第七节 试管实验和离子的分离与鉴定	48
三、系统误差的估算	7	一、试管实验的基本操作	48
四、系统误差的减小和消除	8	二、离子的分离与鉴定的基本操作	50
五、消除产生系统误差的根源	8	第八节 质量分析基本操作	52
六、采用修正方法消除系统误差	8	一、溶液的蒸发(浓缩)、结晶	52
七、对消法消除系统误差	8	二、过滤操作	53
第二节 偶然误差	8	三、沉淀的洗涤	55
一、算术平均值	8	四、沉淀的干燥和灼烧	55
二、偶然误差分类	8	五、灼烧后沉淀的称重	57
第三节 偶然误差的统计规律	10	第四章 基本操作、验证性实验(I)	58
一、误差的正态分布	10	实验一 酸碱标准溶液的配制和浓度的	
二、可疑测量值的舍弃	12	比较	58
第四节 间接测量结果的误差计算	13	实验二 酸碱溶液浓度的标定	60
一、间接测量结果的平均误差	13	实验三 气体常数的测定	62
二、间接测量结果的标准误差	15	实验四 电离平衡和缓冲溶液	65
第五节 测量结果的正确记录和有效数字	16	实验五 电离平衡 HAc 电离度和电离	
第六节 数据的表达	17	常数的测定	67
一、列表法	17	实验六 食用白醋中 HAc 含量的测定	69
二、作图法	17	实验七 工业纯碱中总碱度的测定	
三、方程式法	19	(酸碱滴定法)	69
第七节 直线斜率和截距的误差分析	21	实验八 碱液中的 NaOH 及 Na ₂ CO ₃ 含量的	
第三章 实验基本技术	25	测定(双指示剂法)	70
第一节 常用玻璃仪器简介	25	实验九 EDTA 标准溶液的配制和标定	71
一、普通玻璃仪器	26	实验十 自来水的硬度测定	74
二、标准磨口玻璃仪器	26	实验十一 焊锡中铅、锡的测定	75
第二节 常用玻璃仪器的清洗和干燥	26	实验十二 硫代硫酸钠标准溶液的配制和	
一、玻璃仪器的清洗	26	标定	77
二、仪器的干燥	27	实验十三 铜合金中铜的测定	77
第三节 塞子和玻璃管的加工	28	实验十四 苯酚含量的测定	78
一、塞子、玻璃	28	实验十五 高锰酸钾标准溶液的配制和	
二、简单玻璃操作	31	标定	79
第四节 化学试剂和试剂的取用	32	实验十六 由白钨矿制备三氧化钨	80
一、试管的等级	32	实验十七 配合物的生成和性质	81
二、试剂的取用	32	实验十八 氯化铅的溶度积和溶解热测定	84
第五节 容量仪器和溶液配制	33	实验十九 碳、硅、锡、铅、卤素	85

实验二十	氮、磷及其化合物	88	实验五十	无水乙醚的制备	154
实验二十一	ds 区元素 (铜、银、锌、镉、汞) 化合物的性质与应用	90	实验五十一	2-甲基-2-己醇的制备	156
实验二十二	d 区元素 (铬、锰、铁、钴、镍) 化合物的性质与应用	93	实验五十二	三苯甲醇的制备	158
实验二十三	硫化钠的提纯	98	实验五十三	环己酮的制备	160
实验二十四	氯化钠的提纯	99	实验五十四	己二酸的制备	162
实验二十五	由废铁屑制备莫尔盐	100	实验五十五	乙酸乙酯的制备	164
实验二十六	由软锰矿制备高锰酸钾	101	实验五十六	葡萄糖酯的制备 (糖的酯化及异构化)	165
第五章 综合性、设计性实验 (I)		103	实验五十七	乙酰苯胺的制备	167
实验二十七	三氯化六氨合钴的制备及其组成的确定	103	实验五十八	乙酰水杨酸 (阿司匹林) 的制备	169
实验二十八	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_y$ 的制备和组成的测定	104	实验五十九	硝基苯的制备	170
实验二十九	草酸合铜酸钾的制备和组成测定	105	实验六十	邻硝基苯酚和对硝基苯酚的制备及红外光谱分析	172
实验三十	铁化合物的制备及其组成测定	106	实验六十一	苯胺的制备	173
实验三十一	水泥中铁、铝、钙和镁的测定	107	实验六十二	对位红的制备	175
实验三十二	无氰镀锌液的成分分析	109	实验六十三	甲基红的制备	176
实验三十三	铋、铅混合液中 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 的连续滴定	110	实验六十四	脲醛树脂的制备	177
实验三十四	分光光度法测定甲基橙的离解常数	111	实验六十五	肥皂的制备	179
实验三十五	邻二氮杂菲分光光度法测定铁	112	实验六十六	对氨基苯磺酰胺的制备	180
实验三十六	水中微量氟的测定 (离子选择电极法)	116	实验六十七	苯甲醇和苯甲酸的制备	181
实验三十七	硼酸的电位滴定 (线性滴定法)	118	实验六十八	肉桂酸的制备	182
实验三十八	排放水中铜、铬、锌及镍的测定	120	实验六十九	乙酰乙酸乙酯的制备及波谱分析	183
第六章 研究式实验		123	实验七十	双酚 A 的制备	186
实验三十九	碱式碳酸铜的制备	124	实验七十一	驱蚊剂 N,N -二乙基间甲苯甲酰胺	187
实验四十	由二氧化锰制备碳酸锰	126	实验七十二	元素分析	189
实验四十一	葡萄糖含量的测定	126	实验七十三	从茶叶中提取咖啡碱	191
第七章 基本操作、验证性实验 (II)		128	实验七十四	从黄连中提取黄连素	193
实验四十二	洗涤、萃取和蒸馏	128	实验七十五	从黑胡椒中提取胡椒碱	194
实验四十三	熔点、沸点测定及温度计的校正	131	实验七十六	从毛发中提取胱氨酸	195
实验四十四	减压蒸馏	134	第九章 综合性、设计性实验 (III)		198
实验四十五	薄层色谱法	137	实验七十七	燃烧热的测定	198
实验四十六	气相色谱法	141	实验七十八	溶解热的测定	201
实验四十七	液体的折射率的测定	146	实验七十九	纯液体饱和蒸气压的测定	206
实验四十八	有机物的化学性质	148	实验八十	凝固点降低法测摩尔质量	209
第八章 综合性、设计性实验 (II)		153	实验八十一	化学平衡常数及分配系数的测定	212
实验四十九	正溴丁烷的制备	153	实验八十二	配合物组成及稳定常数的测定	214
			实验八十三	双液系的气-液平衡相图	215
			实验八十四	金属相图	217
			实验八十五	差热分析	219
			实验八十六	过氧化氢的催化分解	222
			实验八十七	蔗糖水解速率常数的测定	224
			实验八十八	电导法测定乙酸乙酯皂化反应速率常数	227

实验八十九	电导的测定及其应用	229	附录二	水的离子积常数	282
实验九十	电动势的测定及其应用	232	附录三	无机酸、碱在水溶液中离解常数	282
实验九十一	化学电池温度系数的测定	236	附录四	各种离子的活度系数	284
实验九十二	碘离子选择电极的性能及应用	238	附录五	各种离子在离子强度值大的溶液中的活度系数	285
实验九十三	阳极极化曲线的测定	245	附录六	不同浓度下酸、碱、盐的平均活度系数	285
实验九十四	阴极极化曲线的测定	247	附录七	常用酸、碱、盐溶液的浓度和密度	287
实验九十五	最大泡压法测定溶液的表面张力	249	附录八	常见配离子的稳定常数	293
实验九十六	固体比表面积的测定——BET容量法	252	附录九	常见阳、阴离子的主要鉴定反应	294
实验九十七	液体黏度的测定	255	附录十	某些试剂溶液的配制	295
实验九十八	黏度法测定高聚物分子量	257	附录十一	金属氢氧化物沉淀的 pH 值以及沉淀金属硫化的 pH 值	297
实验九十九	溶胶的制备及性质	260	附录十二	某些离子和化合物的颜色	298
实验一百	胶体电泳速度的测定	263	附录十三	常用于干燥剂的各项性能条件	300
实验一百零一	临界胶束浓度 (CMC) 的测定	265	附录十四	国际单位制	302
实验一百零二	磁化率的测定	268	附录十五	常用的物理参数	304
实验一百零三	偶极矩的测定	271	附录十六	溶液的基本参数	306
实验一百零四	BET 重量法测定活性炭的比表面积	275	附录十七	物理化学常数	308
附录		279	参考文献		311
附录一	难溶化合物的溶度积	279			

第一章 绪 论

一、化学实验的目的和要求

自然科学，特别是化学，是以实验为基础的科学。其理论、原理和定律都是通过实验总结出来的。学习化学是和实验密切结合的过程。因此，化学实验课是学习化学的一个十分重要和必不可少的教学环节。它的作用是使课堂讲授中获得的知识得到进一步巩固，扩大和加深理解；通过具体操作使学生掌握化学实验的基本方法和技能；验证、评价化学的基本理论；培养学生独立工作的能力以及细致观察、正确记录实验现象并进行数据处理和得出科学结论的能力。通过实验，还可以培养学生具有实事求是的科学态度，培养勤于动手、勤于思考、讲究效率、合理安排乃至爱好整洁等良好习惯，从而逐步掌握进行科学实验和科学研究的方法。所有这些都有助于加强学生在未来的工作岗位上独立分析和解决问题的能力。

我国著名化学家、中国科学院前任院长卢嘉锡院士对科学工作者的赠言：“ C_3H_3 ”，即 clear head(清醒的头脑)、clever hands(灵巧的双手)、clean habit(整洁的习惯)，是指引我们学好化学实验课的座右铭。

二、学习方法

化学实验课的学习方法大致可分为下列三个步骤。

1. 预习

为了使实验能够获得良好的效果，实验前必须进行预习。

- (1) 阅读、理解实验教材、教科书和参考资料中的有关内容。
- (2) 明确本实验的目的。
- (3) 了解实验的内容、步骤、操作过程和实验时应该注意的地方。
- (4) 在预习的基础上，写好预习笔记，方能进行实验。

2. 实验

根据实验教材上所规定的方法、步骤和试剂用量进行操作，应做到以下几点。

- (1) 严格遵守实验室规则，注意安全和节约药品及水、电，爱护仪器，认真操作，细心观察，深入思考，并及时地、如实地作好详细记录。
- (2) 如果发现实验现象和理论不符，应首先尊重实验事实，并认真分析和检查其原因，也可以做对照试验、空白试验或自行设计的实验来校对，必要时应多次重做实验，从中得到有益的科学结论和学习科学思维的方法。
- (3) 遇到疑难问题，经思考和参考教材无法解答时，请指导老师帮助解答。

3. 实验报告

完成实验报告上本课程的基本训练，它将使学生在实验数据处理、作图、误差分析、问题归纳等方面得到训练和提高。实验报告的质量在很大程度上反映了学生的实际水平和能力。

化学实验报告的内容大致可分为：实验目的和原理、实验装置、实验条件、原始实验数据、数据的处理和作图、结果和讨论等。

在写报告时，要求开动脑筋、钻研问题、耐心计算、认真作图，使每次报告都合乎要

求。重点应该放在对实验数据的处理和对实验结果的分析讨论上。

实验报告的讨论可包括：对实验现象的分析和解释、对实验结果的误差分析、对实验的改进意见心得体会和查阅文献情况等。学生可在教师指导下，用一两个实验作为典型，深入进行数据的误差分析。

一份好的实验报告应该符合实验目的、实验原理清楚，数据准确，作图合理，结果正确，讨论深入和字迹清楚等要求。

实验报告格式如下，以供参考。

								实验报告	
实验名称：				室温：				气压：	
学院	专业	班级	组	姓名	实验室	指导教师	日期		

一、实验目的

二、实验原理

三、实验装置简图

四、实验步骤

五、数据记录和结果处理

六、问题与讨论

三、实验须知

1. 实验室工作规则

(1) 学生必须按照规定时间参加实验课,不得迟到早退,迟到 15min 以上者,不得参加本次实验。

(2) 实验前必须认真预习实验内容,明确实验目的、原理、方法和步骤,并写好预习报告,准备接受指导老师提问。无预习报告或提问不合格的,须重新预习,方可进行实验。

(3) 实验室必须衣着整洁,保持安静,遵守实验室各项规章制度。严禁高声喧哗,吸烟,随地吐痰和吃零食,不得随意动用与本实验无关的仪器。

(4) 实验准备就绪后,须经指导教师检查同意,方可进行实验。实验中应该严格遵守仪器设备操作规程,认真观察分析实验现象,如实记录实验数据,独立分析实验结果,认真完成实验报告,不得抄袭他人实验结果。

(5) 实验中要爱护仪器设备,注意安全,节约水、电、药品、试剂、元件等消耗材料。凡违反操作规程或不听指挥而造成事故、损坏仪器设备者,必须写出书面检查,并按学校有关规定赔偿损失。

(6) 实验中若发生仪器故障造成事故,应该立即切断电源、水源等,停止操作,保持现场,报告指导教师,待查明原因或排除故障后,方可继续进行实验。

(7) 实验完毕后,应及时切断电源、关好水、气,将所有仪器设备、工具等理好归位,经指导老师检查同意后,方可离开实验室。

(8) 应按实验要求及时、认真完成实验报告。凡实验报告不符合要求的,须重做,实验成绩不合格者不能参加本门课程考试,独立开课的实验不能拿学分。

2. 实验室安全守则

(1) 实验室的安全工作必须遵循“安全第一,预防为主”的方针。

(2) 学生首次做实验,必须对他们进行安全教育,宣讲《学生实验守则》和有关注意事项。

(3) 对压力容器、电工、焊接、锻压、铸造、振动、噪声、高温、高压、放射性物质等场合及其相关设备,要制定严格的操作规程。

(4) 对易燃、易爆、有毒等危险品,要按规定设专用库房存放,并要有人妥善保管,严格领用手续。

(5) 电气设备的线路必须按照规定装设,禁止超负荷用电,未经学校用电部门批准,实验室不得使用电热加热器具(包括电炉、电水壶等电热设备),确定必须使用经批准也应做到有专人看管。

(6) 有接地要求的仪器必须按照要求接地,定期检查。水源、电源总闸应有专人负责。要按规定备好消防器材,下班时和节假日要切断电源开关、关好水龙头。

(7) 实验室内严禁存放私人物品,实验室的钥匙只能由实验室专职人员和实验室主任配有。非实验室人员不得随意进入实验室,严禁教工子女到实验室看书,玩耍。

(8) 对违章操作,玩忽职守,忽视安全而造成的火灾,被盗,污染,中毒,精密、贵重、大型仪器设备损坏,人身伤亡等重大事故,必须保护好现场,并立即向有关部门报告。有关部门要及时对事故做出严肃处理,必要时追究刑事责任。对隐瞒或缩小,扩大事故真相者,要从严处理。

3. 事故的预防和处理

(1) 事故的预防

① 如遇起火, 首先移走易燃药品, 切断电源, 关闭煤气开关, 向火源撒沙子或用石棉布覆盖火源。有机溶剂燃烧时, 在大多数情况下, 严禁用水灭火。

② 如遇触电事故, 首先切断电源, 然后在必要时进行人工呼吸。

③ 使用或反应过程中产生氯、溴、氧化氮、卤化氢等有毒气体或液体的实验, 都应该在通风橱内进行, 有时也可以用气体吸收装置吸收产生的有毒气体。

④ 剧毒化学试剂在取用时决不允许直接与手接触, 应戴防护眼镜和橡皮手套, 并注意不让剧毒物质掉到桌面。在操作过程中, 经常冲洗双手, 仪器用完后, 立即洗净。

(2) 急救常识

① 割伤 伤口内若有玻璃碎片或其他异物, 需先挑出, 及时挤出血, 用蒸馏水洗干净伤口, 涂上碘酒或红汞, 再用纱布包扎。

② 烫伤 勿用水冲洗, 在伤处涂以苦味酸溶液、玉树油、炼油烃或硼酸油膏。

③ 酸液或碱液溅入眼睛中 立即用大量的水冲洗, 若为酸液, 再用1%碳酸氢钠溶液冲洗, 若为碱液, 则再用1%硼酸溶液冲洗, 最后用水洗。重伤者经初步处理后, 立即送医院。

④ 皮肤被酸、碱或溴液灼伤 被酸或碱液灼伤, 伤处先用大量水冲洗; 若为酸液灼伤, 再用饱和的碳酸氢钠溶液洗; 若为碱液, 伤处首先用大量水冲洗, 再涂上药用凡士林。被溴液灼伤时, 伤处立即用石油醚冲洗, 再用2%硫代硫酸钠溶液洗, 然后用蘸有甘油的棉花擦, 再敷以油膏。

4. 实验室废液的处理

实验中经常会产生某些有毒的气体、液体和固体, 都要及时排弃。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, 使环境污染, 损害人体健康。因此, 对废液和废气、废渣要经过一定的处理后, 才能排弃。

产生少量有毒气体的实验, 应在通风橱里进行, 通过排风设备将少量有毒气体排出室外, 以免污染室内空气。产生毒气量大的实验, 都必须备有吸收或处理装置, 如二氧化硫、二氧化氮、氯气、硫化氢、氟化氢等可用导管通入碱液中, 使其大部分吸收后排出, 一氧化碳可点燃, 少量有毒的废渣常埋于地下。

(1) 废酸缸中废酸液可以先用耐酸塑料网纱或玻璃纤维过滤, 滤液中加碱中和, 调pH至6~8后就可以排出。少量滤渣可埋于地下。

(2) 废铬酸洗液, 这可以用高锰酸钾氧化法使其再生, 继续使用。少量的废洗液(如废碱液或石灰)可以使其生成氢氧化铬沉淀, 将此废渣埋入地下。

(3) 氰化物是剧毒的物质, 含氰废液必须认真处理。少量的含氰废液可先加入氢氧化钠调至 $\text{pH} > 10$, 再加入几克高锰酸钾使 CN^- 分解。量大的含氰废液, 可以用碱性氧化法处理。先用碱调至 $\text{pH} > 10$, 再加入漂白粉, 使 CN^- 氧化成氰酸盐, 并进一步分解为二氧化碳和氮气。

(4) 含汞盐废液应先调pH至8~10后, 加适量的硫化钠而生成硫化汞沉淀, 并加硫酸亚铁生成硫化铁沉淀。从而吸附硫化汞沉淀下来。静置后分离, 再离心、过滤; 清液含汞量可降至 $0.02\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下排放。少量残渣可埋入地下, 大量残渣可用焙烧法回收汞, 要在通风橱里进行。

(5) 含重金属离子的废液，最有效和最经济的处理方法是，加碱或硫化钠把重金属离子变成难溶的氢氧化物或硫化物而沉淀下来，从而过滤分离，少量残渣可以埋入地下。

(6) 废的有机溶剂进行蒸馏回收，少量的残渣可以埋入地下。

第二章 误差和数据处理

第一节 系统误差

在相同条件下多次测量同一物理量时，测量误差的大小和符号都不变；在改变测量条件时，它又按照某一确定规律而变化的测量误差称为系统误差。系统误差和偶然误差不同，它不具抵偿性，即在相同的条件下重复多次测量，系统误差无法相互抵消。系统误差的另一特点是产生系统误差的诸因素是可以被发现和加以克服的。

系统误差在测量过程中绝对不能忽视，因为有时它比偶然误差要大出一个或几个数量级。因此在任何实验中，都要求我们深入地分析产生系统误差的各种因素，并尽力加以排除，最好使它减少到无足轻重的程度。

产生系统误差的因素有以下几点。

(1) 仪器构造不完善 如温度计、移液管、压力计、电表的刻度不够准确而又未经校正。

(2) 测量方法本身的影响 如采用了近似的测量方法和近似的公式。

(3) 环境方面的影响 在测量折射率、旋光、光密度时体系没有恒温，由于环境温度的影响，测量数据不是偏大就是偏小。

(4) 化学试剂纯度不够。

(5) 测量者个人操作习惯的影响 如有的人对某种颜色不敏感，滴定时等当点总是偏高或偏低等。

一、系统误差的种类

系统误差大致可以分为不变系统误差和可变系统误差。

(1) 不变系统误差 在整个测量过程中，符合和大小固定不变的误差称为不变的系统误差。

(2) 可变系统误差 可变性的系统误差是随测量值或时间的变化，误差值和符号也按一定规律变化的误差。请注意，这种系统误差和偶然误差不同，前者变化有规律，并可以被发现和克服；而后者则相反，它变化无规律，是无法克服的随机误差。可变的系统误差在测量中是经常存在的。

二、系统误差的判断

在系统误差比偶然误差更为显著的情况下，可根据下列方法判断是否存在系统误差。

1. 实验对比法

如改变产生系统误差的方法，进行对比测量，可以发现系统误差。这种方法适用于发现不变的系统误差。例如，在称量时存在着由于砝码质量不准而产生的不变系统误差。这种误差多次重复测量不能被发现，只有用高一级精密的砝码进行对比称量时，才能发现它。在测量温度、压力、电阻等物理量中都存在着同样的问题。

2. 数据统计比较法

对同一物理量进行二组独立测量，分别求出它们的平均值和标准误差，判断是否满足偶

然误差的条件来发现系统误差。

设第一组数据的平均值和标准误差为 $\bar{x}_1$ 、 σ_1 ，第二组数据的平均值和标准误差为 $\bar{x}_2$ 、 σ_2 。

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| < \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \quad (2-1)$$

[例 1] 瑞利 (Rayleigh) 用不同方法制备氮气，发现有不同的结果。采用化学法（热分解氮的氧化物）制备的氮气，其平均密度及标准误差为

$$\bar{\rho}_1 = 2.29971 \pm 0.00041$$

由空气液化制氮所得的平均密度及标准误差为

$$\bar{\rho}_2 = 2.31022 \pm 0.00019$$

由于

$$\Delta\rho = |\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2| = 0.01051$$

且

$$\Delta\rho > 2\sqrt{0.00041^2 + 0.00019^2}$$

根据式 (2-1) 判断，两组结果之间必存在着系统误差；而且由于操作技术引起系统误差的可能性很小，当时，瑞利并没有企图使两者之差变小，相反，他强调两种方法的差别，从而导致了瑞利等人后来发现了惰性气体的存在。

三、系统误差的估算

在有些实验中，可以估算由于改变某一因素而引入的系统误差，这对于分析误差的主要来源有参考价值。例如，在测定气体摩尔质量时，可推断由于采用理想气体状态方程所引入的系统误差；在凝固点降低法测摩尔质量时，可推算由于加入晶种而引起的系统误差；在蔗糖转化动力学实验中，可推算由于反应温度偏高所造成的系统误差等。

[例 2] 凝固点降低法测摩尔质量实验中，估算由于累计加入晶种 0.1g 所造成的系统误差。

$$M_2 = K_t \frac{1000}{\Delta T_t} \times \frac{W_2}{W_1}$$

式中， M_2 为溶质萘的摩尔质量； W_2 为溶质的质量； W_1 为溶剂苯的质量。微分上式，得

$$dM_2 = M_2 \frac{dW_1}{W_1}$$

M_2 的理论值为 128，实验中 W_1 为 22g， dW_1 为 0.1g，则

$$dM_2 = 128 \times \frac{0.1}{0.2} = 0.6$$

即由于加入 0.1g 晶种，使摩尔质量 M_2 产生 +0.6 的系统误差。而该实验摩尔质量 M_2 的实际测量结果在 124~126 之间。在实验测量中存在着 -3 左右的系统误差。由此可见，加入溶剂晶种不是本实验的系统误差的主要来源。

[例 3] 在蔗糖转化实验中，估算由于温度偏高 1K 对速率常数 k 所引起的系统误差。由阿累尼乌斯公式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

实验时温度在 298K 偏高 1K，活化能 $E_a = 46024 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right) - A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)} = \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]^{-1}$$

$$= \exp\left[-\frac{46024}{8.314} \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{299}\right)\right]^{-1} = 6.4\%$$

即由于温度偏高 1K, 将引起 k 值 6% 的系统误差。

四、系统误差的减小和消除

在测量过程中, 如果存在着较大的系统误差, 必须认真地找出产生系统误差的因素, 并应尽力设法消除或减少之。

五、消除产生系统误差的根源

从产生系统误差的根源上消除系统误差是最根本的方法。它要求实验者对测量过程中可能产生系统误差的各种环节做仔细分析, 找出原因, 并在测量前加以消除, 如为了防止仪器的调整误差, 在测量前要正确和严格地调整仪器。如果系统误差是由外界条件变化引起的, 应该在外界条件比较稳定的时候进行测量。

六、采用修正方法消除系统误差

这种方法是预先将仪器的系统误差检定出来, 做出误差表或误差曲线。然后取与误差数值大小相同, 符号相反的值作为修正值, 进行修正。即

$$x_{\text{真}} = x_{\text{测}} + x_{\text{修}}$$

如天平砝码不准确, 应该采用标准砝码进行校核, 确定每个砝码的修正值。在称量时就应该加上相应的砝码修正值, 这就克服了称量造成的系统误差。

七、对消法消除系统误差

这种方法要求进行两次测量。使两次读数时出现的系统误差大小相等, 符号相反。两次测量值的平均值作为测量结果, 以消除系统误差。

和系统误差的计算一样困难, 很难找到一个普遍有效的方法来消除系统误差。这是因为造成系统误差的各个因素没有内在的联系。要克服它们, 只能采用各个击破的方法。

第二节 偶然误差

在实验时即使采取了最完善的仪器, 选择了最恰当的方法, 经过了十分精细的观测。所测得的数据也不可能每次重复, 在数据末尾的一或两位上仍会有差别, 即存在着一定的误差。

偶然误差虽可通过改进仪器和测量技术、提高实验操作的熟练程度来减小, 但有一定的限度。所以说, 偶然误差的存在是不可避免的。偶然误差是由于相互制约、相互作用的一些偶然因素造成的, 它时大时小, 时正时负, 方向不一定, 大小和符号一般服从正态分布规律。偶然误差可以采取多次测量、取平均值的方法来消除, 而且测量次数越多, 平均值就越接近“真实值”。

一、算术平均值

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n}{n}$$

式中, $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 为测量值; n 为测量次数。

二、偶然误差分类

1. 平均误差

$$\delta=\frac{\sum |d_i|}{n} \quad (i=1,2,3\cdots)$$

d_i 为测量值与平均值 $\bar{x}$ 的偏差，具体计算如下。

$$d_1=x_1-\bar{x}, d_2=x_2-\bar{x}, \cdots, d_n=x_n-\bar{x}$$

2. 标准误差

标准误差又称均方根误差，其定义为

$$\delta=\sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

式中

$$\sum d_i^2=(x_1-\bar{x})^2+(x_2-\bar{x})^2+\cdots+(x_n-\bar{x})^2$$

3. 或然误差

或然误差 p ，它的含义是：在一组测量中若不计正负号，误差大于 p 的测量值与误差小于 p 的测量值，将各占测量次数的 50%，即误差落在 $+p$ 和 $-p$ 之间的测量次数，占总测量次数的一半。

以上三种误差之间的关系为

$$p : \delta : \sigma = 0.675 : 0.799 : 1.00$$

或

$$p=0.675 \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

平均误差的优点是计算简便，但用这种误差表示时，可能会把质量不高的测量掩盖住。标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差感觉比较灵敏，因为它是表示精度的较好方法，在近代科学中多采用标准误差。

4. 过失误差

除了上述两类误差外，还有所谓“过失误差”。这种误差是由于实验者犯了某种不应该犯的的错误所引起的。这种错误在测量中应尽量避免。

测量结果的精度可表示为 $\bar{x} \pm \sigma$ 或 $\bar{x} \pm \delta$ ， σ 、 δ 越小，表示测量的精度越高。也可用相对误差来表示

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \quad \text{或} \quad \delta_{\text{相对}} = \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100\%$$

测量结果表示为 $\bar{x} \pm \sigma_{\text{相对}}$ 或 $\bar{x} \pm \delta_{\text{相对}}$ 。

[例 4] 连续测定某酸溶液的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，得到表 2-1 中数据。请据此计算平均值、平均误差和标准误差。

表 2-1 测定某酸溶液浓度的各项数值

样品号	$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	样品号	$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	0.1025	0.0000	0.00000000	7	0.1024	-0.0001	0.00000001
2	0.1026	+0.0001	0.00000001	8	0.1022	-0.0003	0.00000009
3	0.1025	0.0000	0.00000000	9	0.1025	+0.0000	0.00000000
4	0.1027	+0.0002	0.00000004	10	0.1023	-0.0002	0.00000004
5	0.1026	+0.0001	0.00000001	计算值	$\bar{x}=0.1025$	$\sum x_i - \bar{x} = 0.0012$	$\sum (x_i - \bar{x})^2 =$
6	0.1023	-0.0002	0.00000004				0.00000024

算术平均值

$$\bar{x}=0.1025$$

平均误差

$$\delta=\pm \frac{0.0012}{10}=\pm 0.00012$$

标准误差 $\sigma = \pm \sqrt{\frac{0.00000024}{9}} = \pm 0.00016$

5. 绝对误差与相对误差

绝对误差是测量值与真实值间差异，相对误差是绝对误差与真实值之比。

绝对误差 = 测量值 - 真实值

相对误差 = $\frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值}}$

绝对误差的单位与被测量值是相同的，而相对误差则是无因次的，因此不同物理量的相对误差可以互相比较。另外，绝对误差的大小与被测量值的大小无关，而相对误差和被测量值的大小及绝对误差的数值都有关系。因此，不论是比较各种测量的精度，或是评定测量的质量，采用相对误差都更为合理。

6. 偏差

在化学实验中，如果不知道真实值，通常可用多次平行计算结果的算术平均值代替，按上述方法计算所得称为偏差。

绝对偏差 = 个别测定值 - 算术平均值

相对偏差 = $\frac{\text{绝对偏差}}{\text{算术平均值}} \times 100\%$

偏差的大小反映了单位测量结果的精密度。

第三节 偶然误差的统计规律

一、误差的正态分布

如果采用多次重复测量的数值作图，以横坐标表示偶然误差。以纵坐标表示各个误差出现的次数，则可得到如图 2-1 的曲线。图中各条曲线（曲线 1、曲线 2）代表用同一方法在相同条件下的测量结果。当测量条件改变后，测量的误差也随之改变，这时曲线的形状也就不同了。由图 2-1 可知，误差越大，即测量的精确度越差时，曲线越扁平，反之曲线越陡峭。

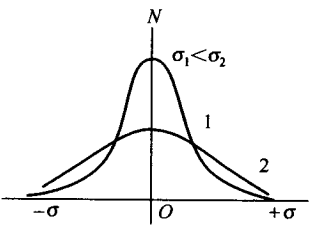


图 2-1 误差的正态分布

只能当测量次数非常多的时候才能得到图 2-1 的曲线，但一般测量次数不可能很多，在此情况下只能作比较粗略的图。其作图步骤见 [例 5]。

[例 5] 用卡尺测量同一个钢球的直径，其测量值、平均值和偏差 d 列于表 2-2。

表 2-2 某钢球直径的各项数据

直径/cm	偏差/cm	直径/cm	偏差/cm	直径/cm	偏差/cm	直径/cm	偏差/cm
1.25	0.00	1.25	0.00	1.25	0.00	1.23	-0.02
1.26	+0.01	1.21	-0.04	1.24	-0.01	1.24	-0.01
1.24	-0.01	1.27	+0.02	1.24	-0.01	1.22	-0.03
1.23	-0.02	1.23	-0.02	1.28	+0.03	1.25	0.00
1.27	+0.02	1.30	+0.05	1.25	0.00	1.26	+0.01
1.26	+0.01	1.22	-0.03	1.28	+0.03	1.27	+0.02
1.26	+0.01	1.29	+0.04	1.22	-0.03		
1.24	-0.01	1.26	+0.01	1.27	+0.02		