



# 基础化学 实验教程

文建国 常 慧 徐勇军 阮湘元 编著



国防工业出版社  
National Defense Industry Press

# 基础化学实验教程

文建国 常慧 徐勇军 阮湘元 编著

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

本书是编者总结近几年来基础化学实验教学改革成果,并配合新的实验教学体系和模式编写而成的。

本书突破了四大化学实验内容分类编著的界限,将原来按化学二级学科分类的无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和仪器分析等实验内容,按照基本实验技能训练、化学性质与原理认识、综合设计训练等三级实验教学模式编写,着重基本技能训练及综合思维 and 创新能力训练。力求去粗取精,减繁就简,将四大基础化学实验内容重新组合,使之融为一体。

全书共6章,分别是绪论、化学实验的基础知识、一级基础化学实验、二级基础化学实验、三级基础化学实验和附录,共104个实验。

本书可作为各类大中专院校化学、应用化学、材料、环保、制药、化工和医学等专业学生基础化学实验教材,也适用于高等职业院校相关专业,还可供有关专业技术人员参考使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

基础化学实验教程/文建国等编著. —北京:国防工业出版社,2006.5

ISBN 7-118-04452-0

I. 基... II. 文... III. 化学实验—教材  
IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 019339 号

※

国防工业出版社 出版发行  
(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

腾飞胶印厂印刷  
新华书店经售

\*

开本 787×1092 1/16 印张 16 $\frac{3}{4}$  字数 385 千字  
2006 年 5 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 25.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

# 前 言

化学实验教学在高校化学化工类专业的教学中具有举足轻重的地位并占有很大的比重,对培养学生的专业素质乃至综合素质有着十分重要的作用,是培养和造就高素质化学化工类专业人才不可或缺的环节。基础化学实验课按无机化学、有机化学、分析化学、物理化学与结构化学及高分子化学等二级学科分别开设,在历史上对化学科学研究和教育的发展起过重要作用,至今也仍然有它的可取之处。但随着以提高综合素质为主线的教学改革深入,传统的基础化学实验教学内容体系存在如下问题或矛盾:

(1) 由于专业基础课、专业课课时有较大幅度的减少,影响了专业技能的训练,致使相当部分学生的基本操作不规范、不熟练。

(2) 按传统化学理论课体系、以化学二级学科为界线分别开设基础实验课,存在同类型实验内容重复的现象,浪费学时;此外,教学要求不一致,同类实验操作要求不一致,不仅使学生感到困惑,也使教师对前后的实验教学内容缺乏系统了解。

(3) 传统化学实验有关化学性质的认识、原理验证、参数的测定内容安排过多,并且部分内容脱离实际,而综合性和设计性实验较少。

为解决上述问题,以适应能力培养的需要,许多高校对基础化学实验教学内容体系进行了大力度的改革探索。我们在广东省“面向二十一世纪教学改革”项目的支持下,对基础化学实验内容体系和教学方法进行了三年多的改革探索。根据打好实验技能基础,努力培养富有创新意识、创新能力人才的指导思想,将原来按化学二级学科分别独立开设的四大化学实验整合成一门独立的基础化学实验课,内容体系按基本实验技能训练、化学性质与原理认识、综合设计训练等三级模式编排,重点放在第一级的基本实验技能训练和第三级的综合设计训练上,并将之称为哑铃式三级基础化学实验教学模式。

本教材由文建国主编,常慧、徐勇军、阮湘元为副主编,其中文建国编写第1章,第3章3.1、3.2、3.4,第4章4.1,第5章5.1、5.2、5.3并负责统稿。常慧编写第3章3.3,第4章4.2,第5章5.2、5.3。徐勇军编写第4章4.3、附录。阮湘元提出本教材的总体构思并撰写本书前言和编写第2章。

本教材得到了广东省“面向二十一世纪教学改革”项目基金的支持和东莞理工学院教学改革项目基金的支持。在编写本教材的过程中,编者参阅了本校及部分兄弟院校已出版的教材和有关著作,从中借鉴了许多有益的内容。博士生导师杨晓西教授、林养素教授、范洪波教授对本书的编写提出过许多宝贵建议。在教学实施过程中,周显宏、宁满霞、苏亚铃、陈舰、周亚民、叶领云、刘传生等老师给予了热情支持并提出了许多有益见解,在此一并衷心致谢!由于编者学识水平与经验所限,作为一本按新的实验体系、实验教学模式编写的基础化学实验教材,难免有不当之处,诚望同行专家和读者批评赐教。

编 者

2006年1月于松山湖

# 目 录

第1章 绪论	1
1.1 基础化学实验课程的目的	1
1.2 基础化学实验课程的要求	1
1.3 实验报告格式举例	2
第2章 化学实验的基础知识	7
2.1 化学实验的误差与数据处理	7
2.2 化学实验室规则与安全知识	11
2.3 常用器皿及用具	13
2.4 化学试剂及有关知识	20
2.5 化学实验室三废处理	22
第3章 一级基础化学实验	24
3.1 化学实验通用技能训练	24
实验1 玻璃仪器的洗涤和干燥	24
实验2 玻璃加工操作和洗瓶装配	26
实验3 分析天平的称量	28
实验4 溶液的配制	30
实验5 滴定分析基本操作	31
实验6 酸碱标准溶液的配制与标定	38
实验7 容量仪器的校准	39
实验8 熔点的测定	41
实验9 蒸馏及沸点的测定	44
实验10 水蒸气蒸馏	46
实验11 重结晶方法与练习	49
3.2 基本无机制备	50
实验12 硫酸亚铁铵的制备	50
实验13 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的制备与提纯	52
实验14 碳酸钠的制备和氯化铵的回收	54
实验15 明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 的制备	57
实验16 无机颜料(铁黄)的制备	58
实验17 十二钨磷酸的制备	60
实验18 由软锰矿制备高锰酸钾	61

实验 19	去离子水的制备	62
实验 20	粗食盐的提纯	65
实验 21	硝酸钾的制备和提纯	67
实验 22	由硝酸铬制备涂料黄	68
3.3	基本有机制备	70
实验 23	环己烯的制备	70
实验 24	1-溴丁烷的制备	71
实验 25	正丁醚的制备	73
实验 26	乙酸正丁酯的制备	75
实验 27	乙酰苯胺的制备	76
实验 28	苯甲酸的制备	79
实验 29	肉桂酸的制备	80
实验 30	苯乙酮的制备	81
实验 31	2-甲基-2-己醇的制备	83
实验 32	从茶叶中提取咖啡因	85
实验 33	从黄连中提取黄连素	86
3.4	定量分析	87
实验 34	铵盐中含氮量的测定(甲醛法)	87
实验 35	混合碱的测定(双指示剂法)	89
实验 36	有机酸含量的测定	91
实验 37	EDTA 标准溶液的配制和标定	92
实验 38	水的总硬度的测定	94
实验 39	铅、铋混合液中铅铋含量的连续测定	96
实验 40	铝合金中铝含量的测定	97
实验 41	高锰酸钾标准溶液的配制及标定	98
实验 42	过氧化氢含量的测定	99
实验 43	硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定	100
实验 44	铜合金中铜含量的测定(碘量法)	102
实验 45	硝酸银、硫氰酸铵标准溶液的配制和标定	103
实验 46	烧碱中氯化钠含量的测定(佛尔哈德法)	105
实验 47	氯化物中氯含量的测定(莫尔法)	106
实验 48	氯化钡中钡含量的测定(硫酸钡重量法)	107
实验 49	水样中化学耗氧量的测定(高锰酸钾法)	108
实验 50	蛋壳中碳酸钙含量的测定	110
第 4 章	二级基础化学实验	111
4.1	元素及无机化合物性质	111
实验 51	主族元素(一)	111

实验 52	主族元素(二)	113
实验 53	过渡元素(一)	116
实验 54	过渡元素(二)	120
4.2	基本有机性质	123
实验 55	不饱和烃和卤代烃的性质	123
实验 56	醇和酚的性质	125
实验 57	醛和酮的性质	128
4.3	基础物理化学	130
实验 58	燃烧热的测定	130
实验 59	溶解热的测定	134
实验 60	挥发性双液系 $T-X$ 图的绘制	138
实验 61	电解质溶液的电导测定	140
实验 62	电动势的测定及其应用	142
实验 63	离子迁移数的测定	145
实验 64	液体饱和蒸气压的测定——静态法	148
实验 65	电导法测定乙酸乙酯皂化反应速率常数	151
实验 66	蔗糖水解反应速率常数的测定	154
实验 67	反应速率与活化能的测定	156
实验 68	表面张力的测定——最大气泡法	160
实验 69	比表面的测定——BET 流动吸附法	163
实验 70	胶体电泳速度的测定	167
实验 71	流体黏度的测定	170
实验 72	差热分析	172
实验 73	磁化率的测定	176
第 5 章	三级基础化学实验	181
5.1	仪器分析	181
实验 74	邻二氮菲分光光度法测定水中微量铁	181
实验 75	连续变化法测定 $\text{Fe}^{3+}$ ——磺基水杨酸配合物的组成	184
实验 76	电导滴定法测定阿司匹林药片中乙酰水杨酸的含量	185
实验 77	紫外分光光度法测定环己烷中的微量苯	185
实验 78	离子选择性电极法测定水中的氟含量	186
实验 79	间、对二甲苯的红外吸收光谱定量分析(液膜法制样)	188
实验 80	水样中镉的极谱分析	190
实验 81	邻二甲苯中杂质的气相色谱分析	192
实验 82	原子吸收光谱法测定自来水中钙、镁的含量	194
实验 83	对羟基苯甲酸酯类混合物反相高效液相色谱分析	196
实验 84	聚乙烯和聚丙烯膜的红外吸收光谱的测绘	198

实验 85	苯甲酸红外吸收光谱的测绘(KBr 晶体压片法制样)	200
5.2	综合性实验	201
实验 86	银氨配离子配位数的测定	201
实验 87	三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备和组成测定	203
实验 88	配合物键合异构体的红外光谱测定	206
实验 89	循环伏安法研究 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 体系	208
实验 90	材料表面的电化学处理	210
实验 91	可充放模拟电池的充、放电曲线的测定	213
实验 92	己内酰胺的系列合成	215
实验 93	苜叉丙酮的制备	219
实验 94	乙酰乙酸乙酯的合成、性质及应用	220
实验 95	甲基橙的系列合成	228
实验 96	相转移催化合成 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷	234
5.3	设计性实验	235
实验 97	物质的鉴别或鉴定	235
实验 98	由废铁屑制备三氯化铁	237
实验 99	乙酸乙酯的合成、提纯与测定	237
实验 100	相转移催化合成 $\beta$ -萘乙醚	238
实验 101	乙酰水杨酸的合成	238
实验 102	溶胶-凝胶法制备纳米 NiO 电极材料	239
实验 103	废干电池的综合应用	240
实验 104	松山湖水中溶解氧和高锰酸盐指数的测定	241
附录		243
附录 1	不同温度下水的饱和蒸气压/Pa	243
附录 2	元素的相对原子质量	244
附录 3	常用化合物的相对分子质量	246
附录 4	实验室常用酸、碱溶液的浓度	249
附录 5	酸碱指示剂	249
附录 6	金属离子指示剂	250
附录 7	实验室常见试剂的配制方法	251
附录 8	常用缓冲溶液的 pH 范围	253
附录 9	水的表面张力/ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	253
附录 10	不同温度下液体的密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	253
附录 11	标准电极电势	254
附录 12	部分有机化合物的物理常数表	255
附录 13	不同温度下 KCl 溶液的电导率	259
参考文献		260



# 第1章 绪论

## 1.1 基础化学实验课程的目的

基础化学实验作为高等理工院校化工、材料、环保、生化制药等专业的主要基础课程,是基础化学教学不可缺少的重要组成部分。学生通过独立地进行实验操作、观察和记录实验现象、分析问题、归纳知识、撰写实验报告等多方面的训练,不仅可以将课堂中所学到的基本知识、基本理论得到验证、巩固、深化和提高,掌握正确的实验操作技能,还可以培养严谨求实的工作作风和科学态度,独立思考和分析、解决问题的能力。本实验体系结构突破了原四大化学实验分科设课的界限,使之融合为一体。按照基本实验技能训练、化学性质与原理认识、综合设计训练等三级模式重新组织实验课教学。通过实验教学过程达到以下目的:

①第一级——基本实验技能训练。这一级的教学目标是培养和强化学生的基本化学实验操作技能,包括化学通用实验技能、基本无机制备技能、基本有机制备技能和定量分析技能。

②第二级——化学性质与原理认识实验。这一级的教学目标是培养学生通过对实验现象的观察以及对实验数据的分析、归纳,巩固和加深对物质的化学性质及化学原理的理解,掌握科学的实验方法,训练学生的科学思维能力。

③第三级——综合设计训练。这一级的教学目标是训练学生运用所掌握的通用化学实验技能、实验方法以及科学的分析、推论、归纳能力,进行综合性和设计性实验,重点培养学生的创新思维 and 创新能力。

## 1.2 基础化学实验课程的要求

为了达到上面提出的课程目标,学生应在以下环节严格要求自己:

①实验预习。在实验前要充分预习,预先了解实验的目的和原理,所用仪器的构造和使用方法,对实验操作过程和步骤,做到心中有数。避免边做实验边翻书的“照方抓药”式的实验方式。在认真预习的基础上写出实验预习报告;预习报告应简明扼要,切忌照抄书本。其内容包括:实验目的和原理;主要的实验步骤;设计一个原始数据记录表,以便记录实验数据;画出必要的实验装置图。

实践证明,有无充分的预习对实验效果的好坏和对仪器的损坏程度影响极大。因此,一定要坚持做好实验前的预习工作,提高实验效果。为了提高预习效率,每次实验完毕之后,应熟悉下轮实验的仪器设备。

②实验记录。记录实验数据和现象必须忠实、准确。不能用铅笔记录数据;不能只拣

“好”的数据记;不能随意涂抹数据。如发现某个数据确有问题、应该舍弃时,可用笔轻轻圈去。所有数据都应记录在编有页码和日期的实验记录本上。

实验过程中出现的现象应认真观察和真实记录,这样有助于深入了解实验内容和发现问题。对培养学生敏锐洞察力也是大有益处的。

实验条件也是必须记录的内容。实验结果与实验条件是紧密相关的,实验条件是分析实验中所出现问题和误差大小的重要依据。实验条件一般包括环境条件和仪器药品条件,前者如室温、大气压和湿度等;后者包括使用药品的名称、纯度、浓度及仪器的名称、规格、型号和实际精度等。

数据记录要表格化,字迹要整齐清楚。保持一个良好的记录习惯是化学实验的基本要求之一。

③实验报告。实验报告不仅是概括与总结实验过程的文献性资料,而且是学生以实验为工具,获取化学知识实际过程的模拟,因而同样是实验课程的基本训练内容。实验报告从一定角度反映了一个学生的学习态度、实际水平与能力。实验报告的格式与要求,在不同的学习阶段略有不同,但基本应包括:实验目的、简明实验原理、实验仪器(厂家、型号、测量精度)、药品(纯度等级)、实验装置(画图表示)、原始数据记录表、实验现象与观测数据、实验结果(包括数据处理,用列表或作图形式表达)、讨论。善于观察、勤于思考、正确地判断是能力的体现。

对实验结果进行讨论是实验报告的重要组成部分,往往也是最精彩的部分。它包括实验者的心得体会(是指经提炼后学术性的体会,并非感性的表达),做好实验的关键所在,实验结果的可靠程度与合理性评价,分析并解释观察到的实验现象。如果能进一步提出改进意见,或提出另一种比实验更好的合成路线等,也是创新思维,它往往蕴含着创新能力。当然,一般情况下的讨论是初级的,有些见解可能是肤浅的。重要的是有意识地培养思考分析的习惯,尤其是培养发散性思维模式,为具有真正的创新性思维打基础。

下面以无机制备、有机制备以及物理参数的测定等实验报告的格式为例,为低年级学生示范。高年级学生可参照前面的要求并在教师指导下拟定实验报告格式。

### 1.3 实验报告格式举例

无机制备实验报告格式示例:

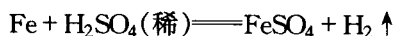
#### 实验 XX 硫酸亚铁铵的制备

##### I. 实验目的

.....

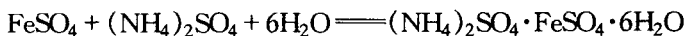
##### II. 实验原理(简述)

铁能溶于稀硫酸中生成硫酸亚铁:



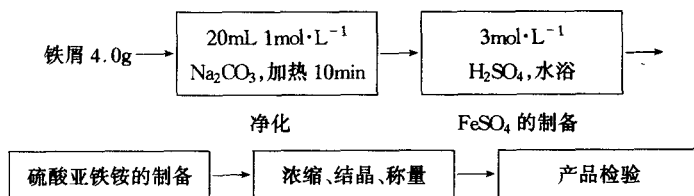
往生成的硫酸亚铁溶液中加入与  $\text{FeSO}_4$  等物质的量的硫酸铵,则能生成硫酸亚铁铵。

硫酸亚铁铵比较稳定,不易被空气氧化,且它在水中的溶解度比组成它的每一组分的溶解度都要小,因此蒸发浓缩所得溶液可制得浅绿色硫酸亚铁铵晶体。



### Ⅲ. 实验步骤(简单流程)

如图:



### Ⅳ. 记录及计算

①实验时室温:  $t =$  \_\_\_\_\_  $^{\circ}\text{C}$ 。

②实验过程中的主要现象:

.....

③铁屑质量: \_\_\_\_\_ g;

残渣质量: \_\_\_\_\_ g;

溶于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (稀) 中的铁的质量: \_\_\_\_\_ g;

需加  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的质量: \_\_\_\_\_ g;

$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的实际产量: \_\_\_\_\_ g;

$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的理论产量: \_\_\_\_\_ g;

产率计算:

.....

### Ⅴ. 产品检验

产品外观: \_\_\_\_\_;

产品等级: \_\_\_\_\_。

### Ⅵ. 讨论

主要针对本次实验中出现的现象和问题加以归纳和讨论,总结自己本次实验的心得体会。

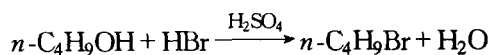
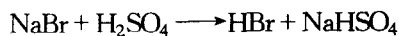
有机制备实验报告格式示例:

## 实验 XX 正溴丁烷的制备

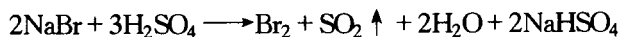
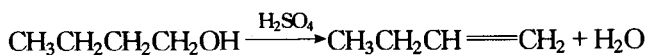
### I. 实验目的

.....

### II. 实验原理



副反应:



### Ⅲ. 主要试剂及产物的物理常数

名称	相对分子质量	外观	密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	熔点/℃	沸点/℃	折光率 <i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup>	溶解度(g·100mL <sup>-1</sup> )		
							水	醇	醚
正丁醇	74.12	无色透明液体	0.8097	-89.2~-89.8	177.71	1.39931	7.9 <sup>20</sup>	∞	∞
正溴丁烷	137.03	无色透明液体	1.2990	-122.4	106.6	1.4398	不溶	∞	∞

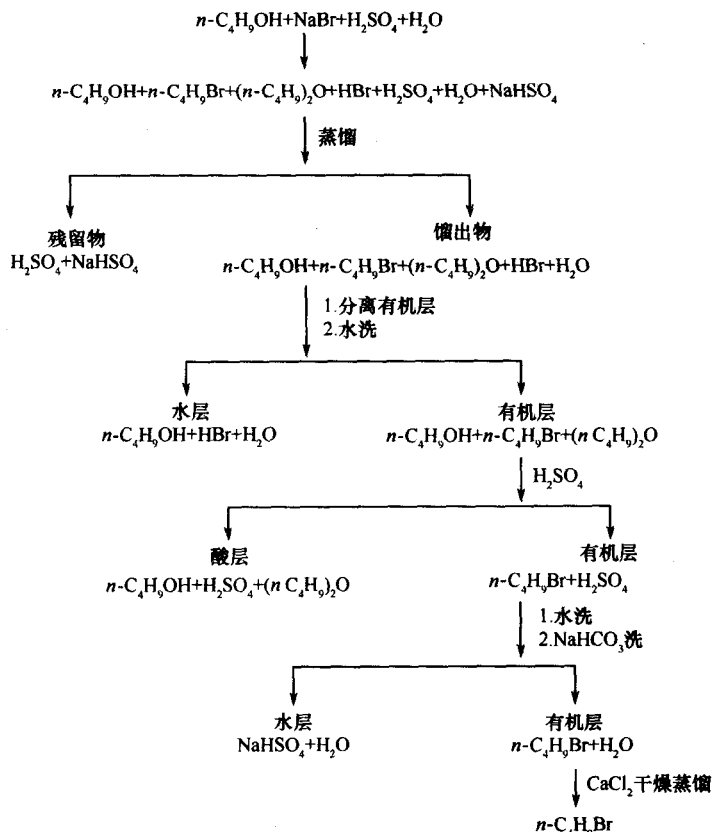
### Ⅳ. 装置图(略)

### Ⅴ. 实验内容

操作步骤	现象记录	现象解释
① 50mL 圆底烧瓶 中加 6mL 水, 小心加 8.3mL 浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 混合冷却	大量放热	
② 加 5mL C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH 和 6.8g NaBr, 振摇加沸石	不分层, NaBr 不溶, 瓶中有白雾, 应为 HBr	
③ 安装回流装置, 加热回流约 1h	气体增多并被气体吸收装置吸收。瓶中液体为三层, 上层由浅黄变橙黄, 由薄变厚, 中层橙黄由厚变薄最后消失	有 HBr 从体系中逸出
④ 稍冷后改为蒸馏装置, 加沸石蒸出 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	馏出液混浊, 蒸至上层消失后停止蒸馏, 瓶中冷却后析出无色晶体 NaHSO <sub>4</sub>	
⑤ 粗产物分别用水洗、4mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 洗, 再分别用水洗, 饱和 NaHCO <sub>3</sub> 洗和水洗	用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 洗, 产物在上层, 其余在下层, 两层交界处有些絮状物	
⑥ 将粗产物倒入锥形瓶中, 加 CaCl <sub>2</sub> 干燥	加 CaCl <sub>2</sub> 约 2g, 摇动后粗产物由浑浊变透明	
⑦ 产物滤入 25mL 圆底烧瓶中, 加沸石蒸馏, 收集(99~103)℃馏分	有少量前馏分, 温度稳定在(100~102)℃, 温度下降后停止蒸馏	
⑧ 计算产量, 产率	产物为无色液体, 重 4.0g 产率 60.22%, <i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1.4396	

### Ⅵ. 粗产物的纯化过程及原理

如图:



## VI. 讨论

在反应过程中,瓶中液体分为三层:上层为产物,中层为硫酸氢酯,下层为无机层。因此,中层消失后即表示反应已完成。上、中层中的颜色可能是副反应所产生的溴溶于其中所致。本次实验的产物密度大于1,在分液时要注意它在分液漏斗中的位置,以防产物丢失。

定量测定实验报告格式示例:

## 实验 XX 反应热的测定

### I. 实验目的

.....

### II. 实验原理(简述)

.....

### III. 数据记录与处理

实验时室温:  $t = \underline{\hspace{2cm}}$  °C。

①  $\text{CuSO}_4$  溶液的配制:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的质量:  $\underline{\hspace{2cm}}$  g;

$\text{CuSO}_4$  溶液的浓度:  $\underline{\hspace{2cm}}$   $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

② 反应系统温度随时间的变化: 如表 XX

表 XX 反应系统温度随时间的变化

$\theta/\text{min}$	
$t/^\circ\text{C}$	

③用外推法求出反应前后溶液的温度升高  $\Delta t = \underline{\hspace{2cm}}$   $^\circ\text{C}$ 。

④反应焓变的计算： $\Delta H = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

⑤结果的误差：

$$\frac{\Delta H(\text{实验值}) - \Delta H(\text{文献值})}{\Delta H(\text{文献值})} \times 100\% =$$

#### IV. 问题与讨论

产生误差的原因分析：

.....

## 第 2 章 化学实验的基础知识

### 2.1 化学实验的误差与数据处理

由于外界条件的影响、仪器的优劣以及感觉器官的限制,实验测得的数据只能达到一定的准确度。对于进行的每一个实验,如能事先了解测量所能达到的准确程度,并在实验后科学地分析和处理数据的误差,对提高实验水平会有很大的帮助。首先,对于准确度的要求,在各种情况下是很不相同的。如果将测量的准确度提高,对仪器、药品的要求往往要大大提高,要付出较大的代价,故不必要的提高会造成人力和物力的浪费。然而,过低的准确度又会大大降低测量的价值。因此,对于测量准确度的恰当要求是极其重要的。另外,了解误差的种类、起因和性质,有助于抓住提高准确度的关键,集中精力突破难点。通过对实验过程的误差分析,还可以帮助我们挑选合适的条件。可见,在测量过程中误差问题是十分重要的。实验者若缺乏误差的概念,在测量过程中将带有一定的盲目性,往往得不到合理的实验结果。为使结果尽量接近客观真实值,操作者必须对误差产生的原因进行分析,学会减免误差的措施,借助一些数理知识对所得数据进行处理。

有关准确度和精密度的概念如下。

准确度是指单次测量值( $x_i$ )与真实值( $x_t$ )的符合程度。绝对误差和相对误差用来表示准确度的高低。

$$\text{绝对误差}(E) = x_i - x_t \quad (1)$$

$$\text{相对误差}(RE) = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times 100\% \quad (2)$$

绝对误差值越小,说明准确度越高。相对误差是绝对误差在真实值中所占的百分率,因它与真实值和绝对误差的大小有关,故能更准确地反映准确度。显然两种误差的表示均有可能出现正、负值,正值表示测定结果偏高,负值表示测定结果偏低。通常情况下,真实值是不知道的,实践中常用标准值代替真实值。

衡量测定结果好坏的另一个指标是精密度。精密度是指在确定条件下,反复多次测量,所得结果之间的一致程度,用偏差表示单次测定值( $x_i$ )与几次测定平均值( $\bar{x}$ )之间的差,其绝对偏差与相对偏差可表示为:

$$\text{绝对偏差}(d) = x_i - \bar{x} \quad (3)$$

$$\text{相对偏差}(Rd) = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \quad (4)$$

显然,精密度越好,说明测定结果的重现性越好。但应指出,精密度高不一定准确度高,但若测定的准确度高,则一定要求精密度高。

根据误差的性质和来源,测量误差一般可分为系统误差、偶然误差和过失误差。

## 一、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,它不具有抵偿性,即在相同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,要深入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。

### 1. 产生系统误差的因素

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公式,例如,根据理想气体状态方程计算被测蒸气的摩尔质量时,由于实际气体对理想气体的偏差,不用外推法求得的摩尔质量总比实际的摩尔质量大。

③环境方面的影响。在测折射率、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化学试剂纯度不够的影响。

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,滴定时终点总是偏高或偏低等。

### 2. 系统误差的种类

系统误差大致可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,符号和大小固定不变误差称为不变系统误差。例如,使用某个250mL(其实际体积为252mL)容量瓶,在使用中由于未加校正而引入固定的+2mL的系统误差。又如,天平砝码未经校正等,均将引入不变系统误差。

#### (2) 可变系统误差

可变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。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。可变系统误差在测量中经常存在。例如,在精密测量中,温度对测高仪刻度的影响是线性的,当温度越高时,测量结果的系统误差就越大;另外,当偏高的温度一定时,测量值越大,由于温度系数所造成的系统误差也将按比例地增大。又如,电表指针回转中心和刻度盘中心不同心,温度计的毛细管不均匀等,所造成的误差均属于可变系统误差。

## 二、偶然误差

在实验时即使采用了最完善的仪器、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,在数据末尾的一位或两位上仍会有差别,即存在着一定的误差。



例如,酸碱滴定时,各次滴加碱的毫升数为:38.37mL,38.34mL,38.40mL,38.35mL,38.36mL。在滴加碱量的末位数上不能重复,这是由于观察滴定终点颜色的变化、滴定的快慢、读数时的光线和位置等许多偶然因素造成的。

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所造成的,它有时大、有时小,有时正、有时负,方向不一定,大小和符号一般服从正态分布规律(见图2.1)。

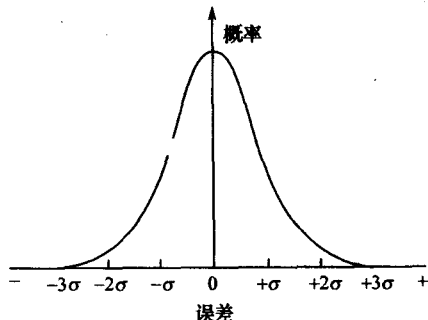


图2.1 误差的正态分布

图中横坐标表示每次测定值与真值( $\mu$ )间的误差。 $\sigma$ 为无限多次测量时的标准误差;纵坐标为某个误差出现的概率。曲线与横坐标从 $-\infty \sim +\infty$ 间所围面积代表具有各种大小误差的测定值出现概率的总和(100%)。由图可知,偶然误差的规律是:

- ①绝对值相等的正、负误差出现的概率相等。
- ②就绝对值而言,小误差出现概率大,大误差出现概率小,很大误差出现的概率近于零。即在多次重复测定中,若个别数据误差的绝对值超出 $3\sigma$ ,可舍去。

偶然误差的大小决定精密度的好坏,而准确度由偶然误差与系统误差的大小所决定。

除系统误差和偶然误差外,在测量过程中还可能出现读数错误、记录错误、计算错误以及错误操作等原因引起的过失误差,如发现了过失误差,应及时纠正或弃去所得数据。

### 三、数据记录、有效数字及数据处理

#### 1. 数据记录与有效数字

为获得准确的实验结果,必须正确记录测定值或读数值。读数时,一般要在仪器最小刻度(精密度)后再估读一位。譬如,常用滴定管最小刻度为0.1mL,读数应该到小数点后第二位,若读数在22.6mL与22.7mL之间,这时应根据液面所在位置再估读一位。如读数为22.65mL等。读数22.65mL中的22.6是可靠的,最后一位数字“5”是可疑的,可能有正负一个单位的误差,即液体实际体积是在 $22.65 \pm 0.01\text{mL}$ 范围的某一数值,其绝对误差为0.01mL,相对误差为 $(\pm 0.01/22.65) \times 100\% = \pm 0.04\%$ ,若将上述测量结果读成22.6mL,意味着液体实际体积在 $22.6 \pm 0.1\text{mL}$ 范围内的某一数值,其绝对误差为 $\pm 0.1\text{mL}$ ,相对误差为0.4%。这样就将测量精度无形中缩小了10倍。一个准确记录的数字中,可靠数字是测量中的准确部分,是有效的。可疑数字(末位数字)是测量中的估计部分,虽不准确,但接近准确,也是有实际意义的,但估计数字后的数显然是没有实际意义的。因此,由可靠数字和一位可疑数字所组成的测量值称为有效数字。有效数字反映了测量的精度,记录有效数字时应注意如下两点:

- ①“0”在有效数值中具有双重意义。其一,当某数值除指数部分外,其绝对值小于1,则与小数点相邻的“0”只起定位作用,不属有效数字。如滴定管读数为22.65mL,换成大单位表示写成0.02265L或0.00002265m<sup>3</sup>时,与小数点相邻的“0”只起定位作用,不属有效数字,有效数字仍只有4位;其二,“0”在有效数字中间或末尾时均为有效数字,末尾的