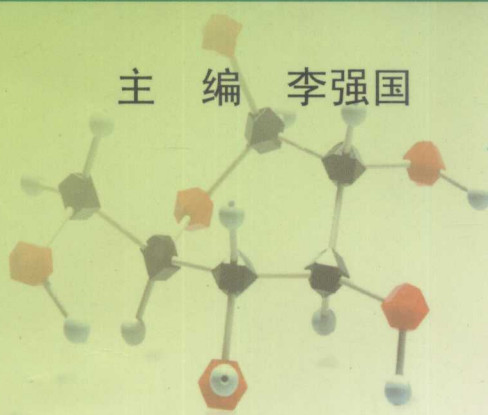


普通高等教育“十二五”规划教材
普通高等学校化学精品教材

基础化学实验

主 编 李强国



Experiments of
Fundamental Chemistry



南京大学出版社

普通高等教育“十二五”规划教材
普通高等学校化学精品教材

基础化学实验

主 编 李强国
副 主 编 刘文奇 肖圣雄 邓 斌 魏得良
参编人员 (按姓氏笔画排序)
邓 斌 叶丽娟 刘文奇 李强国
李 旭 李爱桃 肖圣雄 杨余芳
何笃贵 吴永兰 周 芸 周菊峰
陶李明 魏得良



南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

基础化学实验 / 李强国主编. — 南京: 南京大学出版社, 2012.3

ISBN 978-7-305-09700-3

I. ①基… II. ①李… III. ①化学实验—高等学校—教材 IV. ①06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 036268 号

出版发行 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093

网 址 <http://www.NjupCo.com>

出 版 人 左 健

书 名 基础化学实验

主 编 李强国

责任编辑 刘 波 编辑热线 025-83686531

照 排 南京南琳图文制作有限公司

印 刷 南京人文印刷厂

开 本 787×1092 1/16 印张 28.5 字数 711 千

版 次 2012 年 3 月第 1 版 2012 年 3 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-305-09700-3

定 价 52.00 元

发行热线 025-83594756 83686452

电子邮箱 Press@NjupCo.com

Sales@NjupCo.com(市场部)

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购

图书销售部门联系调换

前言

《基础化学实验》教材是“教育部特色专业建设点——应用化学专业”、“湖南省普通高等学校基础课示范性实验室——化学实验中心”和“湖南省普通高校省级精品课程——物理化学”建设,以及湖南大学国家工科(化学)基础课程教学基地“深化教学改革,完善基础化学实验教学新体系”课题的研究成果。

众所周知,化学是一门实验性很强的学科,化学实验教育既是传授知识和技能、训练科学方法和思维、提高创新意识与能力、培养科学精神和品德、全面实施化学素质教育的有效形式,又是建立与发展化学理论的“基石”和“试金石”。近几十年化学的发展,尽管其理论起了十分重要的作用,但还是可以说没有实验就没有化学。化学实验课按无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和结构化学依序开设,在历史上对化学科学和教育的发展起过重要作用。但随着知识快速更新、科学技术交叉发展,实验和理论可能发展到并重地位,以验证化学原理为主的旧的化学实验教育体系与内容已不适应,必须进行改革,应当建立以提高学生综合素质和创新能力为主的新体系和新内容。自2003年以来,我们将整个基础化学实验内容进行整合、优化与更新,逐步形成了基础化学实验“三级教育”模式。一级教育实验,主要是基本操作训练,重点培养与强化实验操作技能,内容包括基础化学实验中常用到的最基本的操作性实验;二级教育实验,主要是“三性”实验,重点培养一般化学原理的实验方法和一般分析问题的能力,内容包含无机化学、分析化学、有机化学、物理化学中有关原理、性质、合成、表征等方面的实验;三级教育实验,是创新研究性实验,以综合训练为主,重点培养综合思维 and 创新能力,内容包括应用性、交叉性和研究性的实验。

《基础化学实验》教材是按照“三级教育”模式编写而成的,“三级”教育模式是以“循序渐进”为原则,以能力培养为目标的一种教育新模式,是一种递进式教育模式。本实验教材内容包含了原四大基础化学(无机化学、有机化学、分析化学(含仪器分析)、物理化学)的实验,并与无机化学、分析化学(包括仪器分析)、有机化学、物理化学这四门化学基础主干课程相衔接,并将内容进行了调整和整合,使四大化学的实验融为一体,避免了在各门课程中重复开设类似实验的现象。

《基础化学实验》教材是化学类专业以及近化学类专业通用的教材,内容涵盖了化学、应用化学、化工、材料、生物、环境、药学和医学等专业化学基础实验

教学所需的内容,可根据专业的特点、需要、学时和实际情况进行选择。

本书由湘南学院李强国教授主编。参编人员有湘南学院的刘文奇、叶丽娟、魏得良、邓斌、杨余芳、陶李明、肖圣雄、何笃贵、周芸、周菊峰、李旭、吴永兰、李爱桃等。书中插图由何笃贵绘制。

编者借鉴了部分兄弟院校及本校的教材或讲义中许多有益的内容。全书由李强国教授负责统编。此外,参编成员对该书进行了审阅并提出了许多建设性意见。本教材的出版得到了湘南学院的资助。南京大学出版社给予了大力支持,在此一并表示衷心的感谢。

限于编者学识水平和经验,书中难免存在不妥之处,恳请有关专家和读者批评指正。



2011年11月于郴州

目 录

第一部分 绪论	1
1.1 基础化学实验课程的目的	1
1.2 化学实验的学习方法	1
第二部分 化学实验室基本知识	3
2.1 化学实验误差	3
2.2 化学实验的数据记录和处理	17
2.3 计算机在化学实验中的应用	21
2.4 化学实验室守则	27
2.5 化学实验室安全守则	28
2.6 化学实验室意外事故处理	28
2.7 化学实验室“三废”处理	29
2.8 化学实验室化学试剂的分类及保管	31
第三部分 一级教育实验——基本操作训练	34
3.1 化学实验常用仪器	34
3.2 玻璃仪器的洗涤干燥	41
3.3 塞子的钻孔和简单玻璃加工操作	43
3.4 加热与冷却	46
3.5 试剂及试剂的取用	50
3.6 溶解、结晶和固液分离	52
3.7 固体和液体的干燥	55
3.8 天平的使用方法及称量	56
3.9 滴定分析操作练习	63
3.10 试纸的使用	71
3.11 酸碱标准溶液的配制和标定	72
3.12 重结晶提纯法	75
3.13 熔点的测定	78
3.14 常压蒸馏及沸点测定	80
3.15 水蒸气蒸馏	82
3.16 减压蒸馏	84
3.17 液体化合物折光率的测定	87
3.18 旋光度的测定	90

3.19	氨基酸的纸色谱	93
3.20	氯化钠的提纯	96
3.21	硝酸钾的制备	98
3.22	硝酸钾溶解度曲线的绘制	99
3.23	恒温槽的安装与调节	101
第四部分 二级教育实验——“三性”实验		104

一、无机化学部分

I. 化学基本原理	104
4.1 电解质溶液	104
4.2 胶体与吸附	109
4.3 弱酸电离常数和电离度的测定	112
4.4 氧化还原反应	114
4.5 化学反应速率和活化能的测定	117
II. 配合物的合成及表征	121
4.6 银氨配离子配位数的测定	121
4.7 分光光度法测定 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的分裂能 Δ_0	123
4.8 磺基水杨酸合铁(III)配合物的组成及稳定常数的测定	125
4.9 三草酸合铁(III)酸钾的制备及其配阴离子电荷的测定	127
4.10 三氯化六氨合钴(III)的合成和组成的测定	129
4.11 乙二胺合银(I)配离子的稳定常数的测定——电位法	130
III. 元素性质	132
4.12 s 区主要金属元素及化合物的性质与应用	132
4.13 p 区元素(一)——卤素、氧、硫	135
4.14 p 区元素(二)——氮族、锡、铅	139
4.15 ds 区元素——铜、银、锌、镉、汞	142
4.16 d 区元素——铬、锰、铁	145
4.17 阳离子混合溶液的分析	148
4.18 阴离子混合溶液的分析	150
4.19 混合液中未知离子分离与鉴定	153
IV. 无机物的制备	154
4.20 高锰酸钾的制备	154
4.21 硫酸亚铁铵的制备及检验	155
4.22 工业硫酸铜的制备及含量测定	157
4.23 从实验废料制备铬黄颜料	159
4.24 离子交换法制取碳酸氢钠	161
4.25 碘酸铜的制备及其溶度积的测定	164
4.26 离子交换法制取仲钨酸铵	167

4.27 萃取分离钨和钼	171
--------------	-----

二、分析化学部分

I. 定量分析	172
4.28 酸碱滴定法测定硫酸铵中的氮含量	172
4.29 酸碱滴定法测定混合碱中的各组分的含量	175
4.30 食品添加剂中硼酸含量的测定	176
4.31 配位滴定法直接滴定白云石中钙、镁的含量	178
4.32 配位滴定法连续测定铅、铋混合溶液中 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 的含量	181
4.33 配位滴定法回滴定明矾的含量	183
4.34 配位滴定法测定自来水的总硬度	185
4.35 重铬酸钾法测定铁矿石中铁的含量	186
4.36 高锰酸钾法测定软锰矿氧化力	188
4.37 直接碘量法测定维生素 C 的含量	191
4.38 间接碘量法测定铜盐中铜的含量	193
4.39 沉淀滴定法测定可溶性氯化物中的氯含量	196
4.40 沉淀重量法测定氯化钡中的钡含量	198
4.41 硅酸盐水泥中硅、铁、铝、钙和镁含量的系统分析	200
4.42 微型称量滴定法测定氯化铵的含量	204
4.43 灰分的测定	205
4.44 邻二氮菲分光光度法测定工业盐酸中铁的含量	206
II. 仪器分析	209
4.45 紫外分光光度法测定鱼肝油中维生素 A 的含量	209
4.46 分光光度法同时测定维生素 C 和维生素 E 的含量	211
4.47 荧光光度法测定多维葡萄糖粉中维生素 B_2 的含量	213
4.48 苯甲酸红外吸收光谱的测绘——KBr 晶体压片法	214
4.49 红外光谱法测定简单有机化合物的结构	217
4.50 火焰原子吸收光谱法测定水样、中草药中的铜	218
4.51 高锰酸钾溶液含锰量的测定——分光光度法	220
4.52 气相色谱法测定苯系物	221
4.53 萘、联苯、菲的高效液相色谱分析	228
4.54 综合热分析法研究五水硫酸铜的脱水过程	229

三、有机化学部分

I. 有机化合物的合成	236
4.55 正溴丁烷的制备	236
4.56 环己烯的制备	238
4.57 2-甲基-2-己醇的制备	240
4.58 正丁醚的制备	242
4.59 环己酮的制备	243

4.60	乙酸乙酯的制备	245
4.61	苯乙酮的制备	246
4.62	甲基橙的制备	248
4.63	乙酰苯胺的制备	250
4.64	肉桂酸的制备	251
4.65	从茶叶中提取咖啡因	253
4.66	乙酰水杨酸的合成	256
4.67	乙酰乙酸乙酯的制备	257
4.68	苯胺的制备	259
4.69	绿色植物叶中天然色素的提取和色谱分离	260
II.	有机化合物的性质	266
4.70	醇、酚、醛、酮的性质	266
4.71	羧酸及其衍生物的性质	269
4.72	胺的性质	272
4.73	糖类化合物的性质	274
四、物理化学部分		
I.	基本物理量测定	276
4.74	液体饱和蒸气压的测定	276
4.75	冰点降低法测定相对分子质量	278
4.76	黏度法测定聚合物的相对分子质量	281
II.	热力学性质测量	285
4.77	燃烧热的测定	285
4.78	差热分析法测定固体药物的热稳定性	289
4.79	溶解热的测定	291
4.80	二组分溶液沸点-组成图的绘制	294
4.81	热分析法测绘二组分金属相图	297
III.	电化学性质测定	299
4.82	电导法测定弱电解质的电离平衡常数及难溶盐的溶解度	299
4.83	电导滴定法测定食醋中乙酸的含量	302
4.84	电动势的测定	304
4.85	电势-pH曲线的测定	308
4.86	氟离子选择电极测氢氟酸解离常数	311
IV.	动力学参数测量	313
4.87	一级反应速率常数的测定——蔗糖的转化	313
4.88	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	316
4.89	加速实验法测定药物有效期	319
V.	表面与胶体性质及结构参数的测定	322
4.90	固体自溶液中的吸附	322

4.91	溶液表面张力的测定	324
4.92	胶体电泳速率的测定	327
4.93	磁化率——配合物结构的测定	330
第五部分 三级教育实验——创新研究性实验		335
5.1	从硝酸锌废液中回收硫酸锌	335
5.2	排放水中铜、铬、锌及镍的测定	337
5.3	纳米氧化锌粉的制备及质量分析	339
5.4	化学实验中含铬废液的处理	341
5.5	2-硝基-1,3-苯二酚的制备	342
5.6	呋喃甲醇和呋喃甲酸的合成、鉴定及纯度分析	344
5.7	水中溶解氧、高锰酸盐指数(即化学需氧量)的测定	346
5.8	溶解量热法测定化合物的标准摩尔生成焓(设计研究型实验)	350
5.9	微量热法测定药物对细菌生长代谢的抑制作用(设计研究型实验)	351
5.10	无铅松花皮蛋的制作及其卫生指标检测	352
5.11	Cu/Phen/MCM-41 催化剂的制备及其苯酚羟基化反应性能研究	354
第六部分 附录		357
I. 常用仪器		357
6.1	温度的测量和恒温装置	357
6.2	福廷式气压计	361
6.3	真空泵	364
6.4	UJ-25 型电位差计与检流计	368
6.5	DDS-11A 型数字电导率仪	370
6.6	XWT 系列台式自动平衡记录仪	374
6.7	阿贝折光仪	374
6.8	751-G 分光光度计	376
6.9	WZZ 自动指示旋光仪	382
6.10	ZD-2 自动电位滴定仪	385
6.11	古埃磁天平	393
II. 常用数据表		394
6.12	不同温度下水的饱和蒸气压(Pa)	394
6.13	一些有机化合物的蒸气压	396
6.14	不同温度下几种常用液体的密度 $\rho(\text{g/mL})$	396
6.15	不同温度下水的折光率	397
6.16	几种常用液体的折光率(n_D')	397
6.17	不同温度下水的表面张力(σ)及粘度(η)	398
6.18	不同温度下 KCl 溶液的电导率	398
6.19	无限稀释时常见离子的摩尔电导率($10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$)	399

6.20	不同温度下水中饱和溶解氧(101.3 kPa 压力下)	399
6.21	地下水、地面水高锰酸盐指数的国家标准	400
6.22	标准电极电势	400
6.23	常用酸碱溶液的相对密度、质量分数与物质的量浓度对应表	409
6.24	常用酸碱指示剂	410
6.25	常用缓冲溶液的配制方法	410
6.26	实验室中某些试剂的配制	415
6.27	元素的标准相对原子质量	418
6.28	化合物的溶度积常数表(25 °C)	419
6.29	弱酸、弱碱在水中的解离常数	421
6.30	配合物稳定常数	421
6.31	EDTA 的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值	430
6.32	部分官能团的红外光谱特征频率表	431
6.33	干燥剂	433
6.34	部分共沸混合物	434
主要参考书目		446

第一部分 绪 论

祝同学们完成中学阶段的学习任务并荣幸地进入了大学这一知识的海洋和能力培养的阵地,在这里你们将受到良好的培养和教育。你们将在化学领域或近化学领域中探索化学世界的奥秘,施展自己的才华!在这一过程中,化学实验起着十分重要的作用。然而,同学们做实验前,必须知道:化学实验的目的是什么?怎样才能做好化学实验?

1.1 基础化学实验课程的目的

化学是一门实验性的自然科学,而实验是人类研究自然规律的一种基本方法。化学实验既是化学科学的基石,又是化学科学的“试金石”,即化学中的一切定律、原理、学说都是来源于实验,同时又受到实验的检验。化学实验课是传授知识和技能、训练科学思维方法、培养科学精神和职业道德、全面实施化学素质教育的最有效的形式。它不仅涉及到理论的验证性,还涉及到主观能动的探索性内容;不仅涉及到制备产品的合成,还涉及到操作训练的基础内容;不仅涉及到性质实验的单一性,还涉及到实验技术的综合性内容;不仅涉及到方法的经典性,还涉及到其先进性内容。

通过实验使学生正确地掌握化学实验的基本操作方法、技能和技巧,学会使用化学实验的仪器,具备安装设计简单实验装置的能力。

通过实验培养学生正确观察、记录和分析实验现象、合理处理实验数据、规范绘制仪器装置图、撰写实验报告、查阅文献资料等方面的能力。

通过实验培养学生实事求是的科学态度,准确、细致、整洁的良好实验习惯,科学的思维方法,以及处理实验中一般事故的能力。

在基本实验训练的基础上,开设综合设计实验,要求学生自己提出问题、查阅资料、设计实验方案、动手做实验、观察实验现象、测定数据,并加以正确的处理和概括,在分析实验结果的基础上正确表达。经过化学实验的全过程,使学生得到最有效的综合训练,从而使学生逐步具备分析问题、解决问题的独立工作能力。

在培养智力因素的同时,化学实验又是对学生进行良好科学素养培养的理想场所。在实验中不仅有利于学生形成整洁、节约、有条不紊等良好的实验素养,而且可以训练学生勤奋好学、乐于协作、实事求是、思考存疑等科学品德和科学精神,这是一个化学工作者获得成功不可缺少的素质。

1.2 化学实验的学习方法

要达到上述实验目的,修好实验课程,不仅要有正确的学习态度,而且还要有正确的学习方法。

一、预习

认真阅读实验教材,明确实验目的和实验原理,熟悉实验内容、主要操作步骤及数据处理方法,并提出注意事项,合理安排时间。对实验中涉及的基本操作及有关仪器的使用,也要进行预习。

根据实验内容查阅附录及有关资料,记录实验所需的物理化学数据、定量实验的计算公式及反应方程式等。最后,结合自己的理解认真写好预习报告。注意在报告中预留记录实验现象和数据的位置。对于没有达到上述预习要求者,不准参加本次实验。

二、实验

按教材规定的实验内容规范操作,仔细观察实验现象,认真测定数据,将数据如实记录在预习报告中,不得随意更改、删减。这是培养学生良好科学习惯的重要环节。

实验中要勤于思考,细心观察,自己分析、解决问题。对实验现象有疑惑,或实验结果误差太大,要认真分析操作过程,努力找到原因。如果必要,可以在教师指导下,做对照实验、空白实验,或自行设计实验进行核实,以培养学生独立分析问题、解决问题的能力。

如实验失败,要查明原因,经教师准许后重做实验。

三、实验报告

实验结束后,应严格地根据实验记录,对实验现象作出解释,写出有关反应,或根据实验数据进行处理和计算,作出相应的结论,并对实验中的问题进行讨论,独立完成实验报告,及时交指导老师审阅。

(1) 实验现象要表述正确,并进行合理的解释,写出相应的反应式,得出结论。

(2) 对实验数据进行处理(包括计算、作图、误差的表示等)。

(3) 分析产生误差的原因。针对实验中遇到的疑难问题提出自己的见解,包括对实验方法、教学方法和实验内容提出改进意见或建议。

(4) 实验报告要按一定的格式书写,字迹端正,表格清晰,图形规范,叙述要简明扼要。这是培养严谨的科学态度和实事求是科学精神的重要措施。

第二部分 化学实验室基本知识

2.1 化学实验误差

一、研究误差的目的

一切物理量的测量,从测量的方式来讲,可分为直接测量和间接测量两类:测量结果可用实验数据直接表示的测量称为直接测量,如用米尺测量长度、停表记时间、压力表测气压、电桥测电阻、天平称质量等;若测量的结果不能直接得到,而是利用某些公式对直接测量量进行运算后才能得到所需结果的测量方法称为间接测量,测量结果称为“间接测量量”,例如某温度范围内水的平均摩尔气化热是通过测量水在不同温度下的饱和蒸气压,再利用 Clausius - Clapeyron 方程求得;又如,用粘度法测聚合物的相对分子量,是先用毛细管粘度计测出纯溶剂和聚合物溶液的流出时间,然后利用作图法和公式计算求得相对分子量,这些都是间接测量。物理化学实验大多数测量属于间接测量。

不论是直接测量还是间接测量,都必须使用一定的实验仪器和实验手段,间接测量还必须运用某些理论公式进行数学处理,然而由于科学水平的限制,实验者使用的仪器、实验手段、理论及公式不可能百分百的完善,因此测量值与真实值之间往往有一定的差值,这一差值称为测量误差。为此,必须研究误差的来源,使误差减少到最低程度。

研究误差的目的,不是要消除它,因为这是不可能的;也不是使它小到不能再小,这不一定要,因为这要花费大量的人力和物力。研究误差的目的是:在一定的条件下得到更接近于真实值的最佳测量结果;确定结果的不确定程度;据预先所需结果,选择合理的实验仪器、实验条件和方法,以降低成本和缩短实验时间。因此,我们除了认真仔细地做实验外,还要有正确表达实验结果的能力。这两者是同等重要的。仅报告结果,而不同时指出结果的不确定程度的实验是无价值的,所以我们要正确的误差概念。

二、测量中的误差

根据误差的性质和来源,可将测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差。

1. 系统误差

在相同条件下,多次测量同一物理量时,往往出现被测结果总是朝一个方向偏,即所测的数据不是全部偏大就是全部偏小。而当条件改变时,这种误差又按一定的规律变化,这类误差称为系统误差。系统误差的主要来源有:

- (1) 实验所根据的理论或采用的方法不够完善,或采用了近似的计算方式。
- (2) 所使用的仪器构造有缺点,如天平两臂不等,仪器示数刻度不够准确等。

(3) 所使用的样品纯度不够高,例如在“难溶盐溶解度测定”实验中,由于样品中含有少量的可溶性杂质,而使测得的难溶盐的溶解度数值偏高。

(4) 实验时所控制的条件不合格,如控制恒温时,恒温槽的温度一直偏高或一直偏低等。

(5) 实验者感官不够灵敏或者某些固有的习惯使读数有误差,如眼睛对颜色变化觉察不够灵敏、记录某一信号时总是滞后等。

系统误差是影响测量准确度的最重要因素,在同样条件下,测量次数的增加不能消除这种误差,实验者认真细心的操作也不能消除这种误差,只有根据这种误差的来源,采用相应办法才能将其消除,通常采用的方法有:

(1) 对仪器、样品所引起的系统误差可用标准仪器、标准样品来校正仪器和药品,或更换仪器、药品,以消除或减少仪器、药品所引起的误差。

(2) 重新控制实验条件。用不同的实验方法或不同的实验者检出或消除由于理论、方法的不完善或实验者感官不灵敏及习惯所引起的系统误差。

(3) 系统误差对测量的影响,犹如打靶,枪上的准星未校正,则无论如何努力也打不准靶心。

2. 随机误差

随机误差也称偶然误差。当在相同条件下,多次重复测定同一物理量,每次测量结果都有些不同(在末尾一、二位数字上不同),它们围绕着某一数值上下无规则地变动,误差符号时正时负,误差绝对值时大时小,这类误差称为随机误差。造成随机误差的原因大致为:

(1) 实验者在每次读数时对仪器最小分度值以下的值读数很难做到完全准确。

(2) 实验仪器中的某些活动的部件在指示测量结果时,不一定完全准确。

(3) 实验者对某些实验条件的控制不太严格,或者在实验中存在某些尚无法控制的实验条件的不断改变而造成。

对随机误差,就单个误差值的出现情况而言,即不可预料,也没有确定的规律,随具体的机会不同而不同,是一种不规则微小误差,若在相同的条件下,对同一物理量进行多次反复地测量,则可发现随机误差的大小和符号完全符合一般的统计规律,这种规律可用误差的正态分布曲线表示,如图 2-1。曲线符合公式:

$$P(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$$

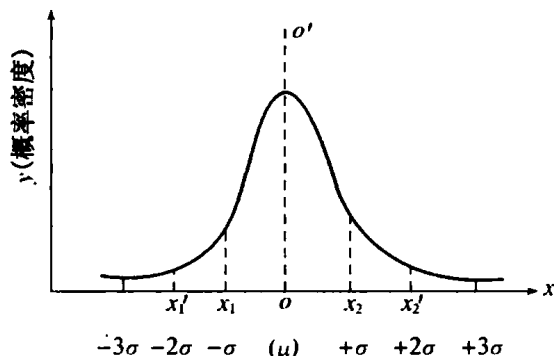


图 2-1 正态分布曲线

图 2-1 说明:

① 曲线最高点对应数值 μ 为测量平均值 $\bar{x}$;

② 曲线对称于图中直线 oo' , 并在直线两边单调下降;

③ 对应拐点的数值与平均值的差值相等, 如:

$$\overline{x_1 o} = \overline{x_2 o} = \sigma, \overline{x_1' o} = \overline{x_2' o} = 2\sigma$$

其中 σ 为标准误差, 曲线的形状可高低、宽窄变化, 但仅涉及 σ 的大小变化而已, 上述关系等式仍存在。($x_1 + dx$) 之间测量出现的几率为曲线与 ($x_1 + dx$) 所围的面积, 总体测量曲线所围的面积为 1。由数理统计方法可得出, 误差在 $\pm\sigma$ 内出现的几率为 68.3%; 在 $\pm 2\sigma$ 内

出现的几率为 95.5%；在 $\pm 3\sigma$ 内出现的几率为 99.7%。随机误差对测量的影响，犹如打靶时，虽然打中，点集中在目标附近，但仍然有一定的分散度，只有对物理量进行多次的重复测量，才能提高测量的精度。

3. 过失误差

由于实验者的粗心、不正确操作或测量条件的突变，造成读错数、记错数、算错数所引起的误差称为过失误差。过失误差也称“错误”或“差错”，过失误差在实验中是不允许发生的，必须防止这种误差的出现。

三、误差的表示

1. 基本概念

(1) 真值：所测物理量的真正值，用 x 表示。

(2) 算术平均值：指准确度等独立的有限次测量的平均值，用 $\bar{x}$ 表示：

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-1)$$

(3) 数学期望：指当测量次数 n 趋向无穷大 ($n \rightarrow \infty$) 时算术平均值的极限，用 x_{∞} 表示：

$$x_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-2)$$

2. 系统误差和随机误差的表示

系统误差是指测定值的数学期望与真值之差，用 ϵ 表示：

$$\epsilon = x_{\infty} - x_{\text{真值}} \quad (2-3)$$

随机误差是指 n 次测量中各次测量值 x 与测量数学期望值之差，用 σ_i 表示：

$$\sigma_i = x_i - x_{\infty} \quad (2-4)$$

从图 2-2 中得知，随机误差 σ_i 说明各次测量值与 x_{∞} 的离散程度，即精密度， σ_i 越小说明数据的重复性好、精密度高；而系统误差 ϵ 可作为 x_{∞} 与真值 $x_{\text{真值}}$ 偏离的尺度， ϵ 越小，即准确度越高。

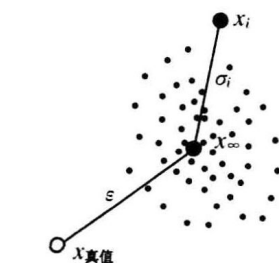


图 2-2 $x_{\text{真值}}$ 、 x_{∞} 和 x_i 关系的示意图

3. 平均误差与标准误差的表示

(1) 平均误差 $\bar{d}$ 的表示

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \quad (2-5)$$

式中： $d_i = x_i - \bar{x}$ ；用平均误差表示测量误差，计算方便，但由于采用平均值的方法，容易掩盖个别质量不高的测量值。

(2) 标准误差 σ

又称均方根误差，测定次数为无限次时，总体标准误差 (σ) 为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{真值}})^2}{n}} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (2-6)$$

通常真值 $x_{\text{真值}}$ 是未知的，而且测量次数 n 有限，这时可以用贝塞尔 (Bessel) 式得出在有限次测量情况下，单次测量值的标准离差 S ，且把测量的标准离差 (S) 作为标准误差 (σ) 的估

计, $\sigma \approx S$, 这样标准误差 σ 就表示为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2-7)$$

n 次测量结果的平均值 $\bar{N}$ 的标准误差(偏差)为

$$S_{\bar{N}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2} \quad (2-8)$$

4. 绝对误差与相对误差的表示

绝对误差是测量值与真值之间的偏差, 某次实验的绝对误差可用下式计算:

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

视测量值与真值相比较大小不同, 绝对误差可以是正值, 也可以是负值, 它的单位与测量的单位相同。

相对误差是绝对误差与真值的比值(百分数表示), 某次实验的相对误差可用下式计算:

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$$

相对误差是无因次的, 因此不同物理量测量的相对误差可以互相比较, 它是一种常用的评定测量结果优劣的方法。相对误差也有正、负值之分。

由于在一般情况下真值是不知道的, 故在实际使用时, 真值一般用手册中查得的数值或由理论计算所得的值代之。

表 2-1 是两组(A、B)实验数据的 d 与 S 计算结果比较:

表 2-1 d 与 S 的数据结果比较

实验组别	$N_i - \bar{N}$					d	S
A	+0.26	-0.25	-0.37	+0.32	+0.40	0.32	0.36
B	-0.73	-0.22	+0.51	-0.14	0.00	0.32	0.46

可见, 两组数据的平均误差相同, 而标准误差不同, 但事实上 B 组中明显存在一个大的偏差(-0.73), 其精密度不及 A 组好, 因此用标准误差比用平均误差更能确切地反映结果的精密度。

四、置信度与平均值的置信区间

随机误差分布的规律给数据处理提供了理论基础, 但它是对无限多次测量而言, 而实际测定只能是有限次的, 其数据应如何处理呢?

前面讨论的是在随机误差服从正态分布和 μ 、 σ 已知的条件下, 求测定值以 μ 为中心的某一区间的概率, 但真值 μ 在多数情况下并不知道, 因此还必须反过来, 当标准偏差(σ 或 S) 已知时, 一定概率下真值的取值范围(可靠范围)称为置信区间。其概率称为置信概率或置信度(置信水平), 常以 P 表示。

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (2-9)$$

即 $\mu = x \pm u\sigma$, 真值 μ 可能存在于 $x \pm u\sigma$ 区间中, 此区间称为置信区间。决定置信区间