



工程化学

基础实验 (第2版)

主 编 ● 童志平

副主编 ● 方 伊 宋 红 胡爱琳



 西南交通大学出版社

工程化学基础实验

(第2版)

主 编 童志平

副主编 方 伊 宋 红 胡爱琳

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

内容提要

化学实验教学与课堂教学是整个化学教学中密切相关而又相对独立的两个部分,而不只是简单地验证课堂教学的内容。通过化学实验可提高学生的观察能力、分析和思考问题的能力及科研动手能力。本书由实验基础知识、常用实验仪器及基本操作技术、常用测量仪器、实验内容、附录等5个部分组成,共48个实验,其中验证理论教学内容和训练化学实验基本操作的基础实验18个,综合型、设计型实验16个,研究创新型实验8个,个性化实验6个,内容包括:化学实验基本知识和基本操作技术;化学基本原理实验和化学物理量的测定;常见元素及化合物的性质以及化合物的制备、提纯和分析检测;常见离子的分离鉴定;化学及其技术在环境监测、食品检测、工程建设和日常生活中的应用等。

本书可供非化学、化工类各专业学生的公共基础实验课使用,也可作为化学、化工和环境保护工作者进行教学、科研和实际工作的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

工程化学基础实验 / 童志平主编. —2版. —成都:
西南交通大学出版社, 2019.8
ISBN 978-7-5643-6979-8

I. ①工… II. ①童… III. ①工程化学-化学实验
IV. ①TQ02-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第146017号

Gongcheng Huaxue Jichu Shiyān

工程化学基础实验

(第2版)

童志平 主编

责任编辑 王 旻
特邀编辑 王玉珂
封面设计 何东琳设计工作室

出版发行 西南交通大学出版社
(四川省成都市金牛区二环路北一段111号
西南交通大学创新大厦21楼)

邮政编码 610031
发行部电话 028-87600564 028-87600533
网址 <http://www.xnjdcbs.com>
印刷 成都蓉军广告印务有限责任公司

成品尺寸 185 mm × 260 mm
印张 15.75
字数 392 千
版次 2019年8月第2版
印次 2019年8月第11次
定价 46.00 元
书号 ISBN 978-7-5643-6979-8

课件咨询电话: 028-87600533

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

第 2 版前言

化学实验教学与课堂教学是整个化学教学中密切相关而又相对独立的两个部分，而不只是简单的验证课堂教学的内容。通过化学实验可提高学生的观察能力、分析和思考问题的能力以及科研动手能力。

本书自 2006 年第 1 版出版以来，受到了国内专家和使用该教材院校师生的好评，由于科学技术突飞猛进的发展以及国内实验教学的不断改革，对本世纪培养高素质人才的需要和学生实践能力的要求不断提高，为了使该教材精益求精，先进性和科学性进一步提高，更好地适应实验教学改革的培养和培养高素质人才需要，我们到工科化学实验教学水平较高的院校进行调研和学习，并组织了多次研讨会，在广泛征求广大师生对该书第 1 版使用意见的基础上对第 1 版进行了认真修订，使之成为更加优秀的教材。

本书在保持 2006 年第 1 版《工程化学基础实验》的体系和主线的基础上，对实验内容做了相应的调整和充实，调整的实验内容主要与当前人们最为关注的环境和食品安全检测有关，如“废水中微量苯酚的测定”和“肉制品中痕量亚硝酸盐的测定”等，通过实验可培养学生的环保和食品安全意识。这些实验都经过反复验证，不仅现象明显，而且定量部分数据理想。希望通过实验达到验证理论、巩固知识与实验操作技能训练的最佳结合，从而引导学生了解实验的意义和研究现状，帮助学生独立完成实验，提高学生科学研究的能力。在教材内容方面注意了逐步培养学生掌握较全面实验基础知识和基本技能，同时考虑到各专业实验内容和要求可能不同，学生程度不同，本书在实验内容的安排上力求做到循序渐进，以备其他兄弟院校和各专业选用。

参加此次修订的有童志平[第一章、第二章、第三章、第四章（实验一、二、三、四、十一、十二、十三、十六）、第五章（实验一、二、三、四、五、十三、十四、十五、十六）、第六章（实验四、五、六）、第七章、附录]，方伊[第四章（实验九、十、十四、十五）、第五章（实验六、七）、第六章实验七、八]，宋红[第四章（实验五、六、七、八）、第五章（实验八、九）、第六章实验二、三]，胡爱琳[第四章（实验十七、十八）、第五章（实验十、十一、十二）、第六章实验一]。全书由童志平任主编，负责全书编写策划、统稿和定稿，方伊、宋红和胡爱琳任副主编。

本书在编写和修订过程中一直得到西南交通大学出版社的大力支持，西南交通大学原实验室及设备管理处对本书第一版进行了审核，对保证本书质量起到关键作用。本书还得到西南交通大学多个教材建设项目的支持，同时本书还得到生命科学与工程学院化学化工系和生命科学与实验中心全体教师的支持和帮助，在此谨致深切的谢意。

本书虽经多次修改，但由于编者水平有限，不妥之处在所难免，敬请各位老师和同学批评指正。

编者

2019 年 3 月

第 1 版前言

化学实验教学是化学教学过程中不可缺少的重要环节,是工科大学生综合素质培养的重要组成部分。它不仅可以使学生更好地理解和掌握理论教学的内容,更重要的是,通过实验中的操作训练,使学生在了解和使用现代仪器设备、信息工具与手段的同时,养成认真细致、求实求精、有条不紊地学习和做事的原则;通过观察实验中的现象,特别是一些异常现象,培养学生的观察能力、分析和思考问题的能力,以及科研动手能力,激发他们的学习兴趣、好奇心和创造欲望。

《工程化学基础实验》是编者在总结多年实验教学改革和实验研究取得成果的基础上,借鉴和吸收国内其他高校在化学实验改革方面的经验,按照非化学化工类专业对基础化学实验教学的基本要求和理论教材的内容,对我校使用六届的“工程化学基础实验”讲义进行修改编写而成。

全书由实验基础知识、实验常用仪器及基本操作技术、常用测量仪器、实验内容、附录等五个部分组成。共编写了 48 个实验,内容包括基础实验、提高型(综合型、设计型)实验、研究创新型实验和个性化实验。本书注重培养创新能力和工程意识,重视大学化学实验内容的整合,将先进的化学实验手段和技术引入到大学化学常规实验中去,加大了常规仪器的使用。除训练基本操作的实验,尽量用仪器分析代替常规分析,从而引导学生了解实验的意义和研究现状,同时帮助学生独立完成实验,培养学生跨学科的综合分析能力和潜在的创造能力。该书中的所有实验内容都经过反复验证,现象明显,定量部分数据理想。这些实验既反映了新方法和新型设备的使用,又考虑了尽可能发挥已有设备的作用,且自制的实验设备不仅简单,而且可取得满意的实验结果。附录中列入了实验必要的实验数据。

为了给使用本教材的其他兄弟院校提供更多的选择余地,书中同一实验内容有时安排了几种不同的实验方法,如化学需氧量 COD 的测定,既安排了 KMnO_4 法测定又安排了 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定;水中 Cl^- 含量的测定,既安排了莫尔法测定又安排了自动电位滴定法测定。

该书各章执笔人分别是:童志平[第一章、第二章、第三章、第四章(实验十一、十二、十七、十八)、第五章(实验一、二、三、六、七、十三、十四、十五、十六)、第六章(实验四、五、六)、第七章、附录],管棣[第四章(实验九、十、十三、十四、十五、十六)、第五章(实验四、五)、第六章实验七、八],方伊[第四章(实验五、六、七、八)、第五章(实验八、九)、第六章实验二、三],宋红[第四章(实验一、二、三、四)、第五章(实验十、十一、十二)、第六章实验一]。全书由童志平统稿。

《工程化学基础实验》在编写过程中得到了西南交通大学生物工程学院化学教研室和化学实验室全体同仁的帮助和指导,以及西南交通大学实验室及设备管理处的支持,在此一并表示感谢。

由于编者的水平有限,对工程化学实验教学改革和实践也正在探索中,书中难免有错误和不妥之处,恳请同行专家和使用教材的师生批评指正。

编者

2006 年 8 月

目 录

第 1 章	工程化学实验基础知识	1
1.1	工程化学实验的目的、学习方法和要求	1
1.2	化学实验室规则和事故处理	2
1.3	实验误差及数据处理	4
1.4	实验报告示例	13
第 2 章	工程化学实验常用仪器及基本操作技术	20
2.1	工程化学实验常用仪器简介	20
2.2	基本操作技术	27
第 3 章	常用测量仪器	45
第 4 章	基础实验	61
实验一	分析天平的使用与称量练习	61
实验二	熔点的测定及温度计刻度的校正	64
实验三	酸碱标准溶液的配制和标定	68
实验四	盐酸标准溶液的配制和标定	71
实验五	高锰酸钾标准溶液的配制和标定	74
实验六	过氧化氢含量的测定(高锰酸钾法)	76
实验七	液体饱和蒸气压的测定	78
实验八	反应速率常数与活化能的测定	81
实验九	莫尔法测定水中 Cl^- 含量	84
实验十	电位滴定法测定水中 Cl^- 含量	87
实验十一	燃烧热的测定	89
实验十二	原电池电动势的测定	94
实验十三	邻二氮菲吸光光度法测定微量铁	100
实验十四	钢中锰含量的测定	102
实验十五	水中溶解氧(DO)的测定	105
实验十六	化学需氧量(COD_{Mn})的测定	108
实验十七	常见阳离子的分离和鉴定	110
实验十八	常见阴离子的分离和鉴定	112
第 5 章	提高型实验(综合型、设计型)	115
实验一	化学反应焓变的测定	115
实验二	电化学	118

实验三	电解质溶液	122
实验四	水质检验	125
实验五	配位化合物的制备和性质	129
实验六	硫酸亚铁铵的制备	132
实验七	土壤中微量砷的测定	135
实验八	五日生化需氧量 (BOD ₅) 的测定	137
实验九	大气中氮氧化物的测定	140
实验十	水中 I ⁻ 和 Cl ⁻ 的连续滴定 (电位滴定法)	142
实验十一	铁 (Ⅲ)-磺基水杨酸配合物的组成及其稳定常数的测定	145
实验十二	水中 F ⁻ 含量的测定 (离子选择性电极的直接电位法)	148
实验十三	主族元素的化学性质 (一) (氯、溴、碘、硫)	150
实验十四	主族元素的化学性质 (二) (氮、磷、锡、铅、铋、铊)	159
实验十五	副族元素的化学性质 (一) (铬、锰、铁、钴、镍)	164
实验十六	副族元素的化学性质 (二) (铜、银、锌、镉、汞)	172
第 6 章	研究创新型实验	179
实验一	大气中总烃及非甲烷烃的测定	179
实验二	同步荧光法同时测定色氨酸、酪氨酸和苯丙氨酸	182
实验三	废水中微量苯酚的测定	184
实验四	傅立叶红外分光光度计测试实验	186
实验五	室内空气质量的评价	193
实验六	镜湖水质的综合评价	195
实验七	水中氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮和总氮测定	197
实验八	工业“废水”中铬、铅、镉、铜、锌的连续检测	200
第 7 章	个性化实验	205
实验一	乳胶漆的制备	205
实验二	黏结剂“万能胶”的制备	208
实验三	生活日用品的易燃性检测	214
实验四	烟花爆竹撞击感度测定	217
实验五	肉制品中痕量亚硝酸盐的测定	222
实验六	组装分子结构和晶体结构模型	224
附 录		226
参考文献		245

第1章 工程化学实验基础知识

1.1 工程化学实验的目的、学习方法和要求

1.1.1 工程化学实验的目的

化学是一门实践性很强的学科。化学实验教学与课堂教学是整个大学化学教学中密切相关而又相对独立的两个部分。它不仅仅是简单地验证课堂教学的内容,更重要的是通过学生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、撰写报告等多方面的训练,使学生对学到的基础知识、基本理论得到验证、巩固、深化和提高,掌握化学实验的基本操作技术,同时培养学生严谨求实的工作作风和科学态度,提高学生独立观察和分析问题、解决问题的能力。

工程化学实验是用化学知识来解决工程中有关问题的主要实践方法。其目的是:

(1) 使课堂中讲授的重要理论和概念得到验证、巩固和充实,并适当扩大知识面。化学实验不仅能使理论知识形象化,并且能说明这些理论和规律在应用时的条件、范围和方法,能较全面地反映化学现象的复杂性和多样性。

(2) 培养学生正确掌握一定的实验操作技能。有正确的操作,才能得出准确的数据和结果,而后者又是正确结论的主要依据。因此,化学实验中基本操作的训练具有极其重要的意义。

(3) 培养学生独立思考和独立工作的能力。学生需要学会联系课堂讲授的知识,仔细观察和分析实验现象,认真处理数据并概括现象,从中得出结论。

(4) 培养学生的科学工作态度和习惯。科学工作态度是指实事求是的作风,忠实于所观察到的客观现象。如发现实验现象与理论知识不符时,应检查操作是否正确或所用的理论是否合适等。科学工作习惯是指操作正确、观察细致、安排合理等,这些都是做好实验的必要条件。

1.1.2 工程化学实验的学习方法和要求

要很好地完成实验的任务,达到教学大纲的要求,除了要有正确的学习态度外,还要有正确的学习方法。

(1) 认真预习。充分预习实验教材是保证做好实验的一个重要环节。实验之前应认真阅读实验教材,搞清楚实验的目的、内容、有关原理、操作方法及注意事项等,并初步估计每一反应的预期结果,明了实验数据处理方法和有关计算公式,思考实验中应该注意的问题,根据不同的实验及指导教师的要求做好预习报告。

(2) 提问和检查。实验开始前由指导教师进行集体或个别提问和检查。一方面了解学生的预习情况;另一方面可以具体指导学生的学习方法。查问的内容主要是实验的目的、内容、原理、操作和注意事项等。如发现个别学生准备不够充分,教师可以停止他进行本次实验,在指定日期另行补做。

(3) 认真实验。学生应遵守实验室规则,接受教师指导,按照实验教材上规定的方法、步骤及药品的用量进行实验。细心观察实验现象,并如实地记录在实验记录本中;同时,应深入思考、分析产生现象的原因,如有疑问,可互相讨论或询问教师。

(4) 做实验报告。实验完毕后,应当堂或在3天之内做好实验报告,由课代表收齐交给指导教师。实验报告要求记录清楚、结论明确、文字简练、书写整洁。不合格者,教师可退回学生重做。教师在批改报告时,可以提出实验中的问题,对学生进行再次查问。

1.2 化学实验室规则和事故处理

1.2.1 实验室规则

为确保实验顺利进行和实验室安全,进入实验室的操作人员必须知道并遵守实验室工作规则和安全守则,懂得常见事故的简单处理。

(1) 实验前要认真预习,明确目的要求,了解实验原理、方法和注意事项,画出原始数据记录表格。

(2) 遵守实验室纪律,不迟到早退,保持室内安静。

(3) 实验前清点仪器,发现有破损或缺少,应立即报告教师,按规定手续向实验准备室补领。实验时仪器如有损坏,亦应按规定手续向实验准备室换取新仪器。未经教师同意,不得动用其他位置上的仪器。

(4) 实验时保持肃静,集中精力,认真操作,仔细观察现象,如实记录结果,积极思考问题。

(5) 实验时应保持实验室和桌面清洁整齐。火柴梗、废纸屑、废液等应投入废纸篓或倒入废液钵中,严禁投入或倒入水槽中,以防水槽和下水管道堵塞或腐蚀。

(6) 实验时要爱护国家财物,小心使用实验仪器和设备,注意节约水、电、药品等。使用精密仪器时,必须严格按照操作规程进行,要谨慎细致。如发现仪器有故障,应立即停止使用,并及时报告指导教师。

(7) 药品应按规定量取使用。从瓶中取出药品后不应将药品倒回原瓶中,以免带入杂质;取用药品后应立即盖上瓶塞,以免搞错瓶塞,玷污药品,并随即将瓶放回原处。

(8) 实验时必须按正确操作方法进行,注意安全。

(9) 实验完毕后将玻璃仪器洗涤干净,放回原处。整理好桌面,打扫干净水槽和地面,最后洗净双手。

(10) 离开实验室时必须检查电源插头或闸刀是否拉开,水龙头是否关闭等。实验室内的一切物品(仪器、药品和产物等)不得带离实验室。

1.2.2 实验室安全知识

化学实验中使用的水、电、气和易燃、易爆、有毒或腐蚀性药品，存在着不安全因素，如果使用不当会给国家财产和个人造成危害。凡在实验室操作的人员必须重视安全问题，遵守操作规程，努力提高安全操作的自觉性，严格遵守实验室安全守则，决不可以麻痹大意，以避免事故的发生。

- (1) 一切使用有毒或有恶臭气味物质的实验必须在通风橱中进行。
- (2) 一切使用挥发性和易燃物质的实验必须在远离火源的通风橱中进行。
- (3) 钠、钾和白磷等物质暴露在空气中易燃，应严格按照规定储存。钠、钾应存于煤油中，白磷可存于水中。
- (4) 强氧化剂（如氯酸钾、高氯酸等）应与其他试剂隔离保存，以防止受热或敲击。
- (5) 浓酸、浓碱具有强腐蚀性，使用时应特别小心。稀释浓硫酸时应将酸慢慢倒入水中并不断搅拌，切勿将顺序搞错。
- (6) 有毒药品（如砷、汞化合物、镉盐、铅盐等）必须妥善保管，按实验室规定手续取用。有毒废液应回收集中处理。
- (7) 金属汞易挥发，若水银温度计摔碎，应用硫黄粉吸附洒落的汞，使其生成硫化汞。
- (8) 倾倒试剂和加热溶液时，不可俯视，避免溶液溅出伤人。嗅闻气味或打开挥发性溶剂瓶时，应采用正确的操作方式。
- (9) 使用电炉和酒精灯等加热设备时必须有人在场，不用时随即关闭。
- (10) 实验室内严禁饮食，实验完毕洗手，离开时关好水、电。

1.2.3 实验室意外事故处理

因各种原因而发生事故后，千万不要慌张，应冷静沉着，立即采取有效措施处理事故。

- (1) 灭火。扑灭燃着的苯、醚或油时，应用沙子（切勿用水）盖住它们。若仪器着火，应切断电源，用二氧化碳或四氯化碳灭火器灭火。
- (2) 烫伤。在伤口处抹烫伤药，或用浓高锰酸钾溶液湿润伤口至皮肤为棕色。不要把烫出的水泡搞破，不要用凡士林或油脂涂伤口。
- (3) 受酸腐蚀。先用大量水冲洗，再用饱和碳酸氢钠溶液或稀氨水冲洗，最后用水冲洗。
- (4) 受碱腐蚀。先用大量水冲洗，再用稀醋酸洗，最后用水冲洗。
- (5) 酸或碱不小心溅入眼中时，必须用大量水冲洗，再用碳酸氢钠溶液（酸溅入）或用硼酸（碱溅入）溶液来洗，随后立即到医院诊治。
- (6) 吸入有毒气体。若吸入溴蒸气、氯气、氯化氢气体，可吸少量酒精和乙醚混合蒸汽解毒。若吸入硫化氢头晕，应在室外吸新鲜空气。
- (7) 玻璃划伤。用水冲净伤口，酒精和碘酒消毒后再用创可贴包扎。
- (8) 若遇触电事故，应首先切断电源，再尽快用绝缘木杆使触电者脱离电源。必要时可做人工呼吸，送医院抢救。

1.3 实验误差及数据处理

化学实验中经常使用仪器对一些物理量进行测量,从而对系统中的某些化学性质和物理性质做出定量描述,以便发现事物的客观规律。但实践证明,任何测量的结果都只能是相对准确,或者说是存在某种程度上的不可靠性,这种不可靠性被称为实验误差。产生误差的原因,是因为测量仪器、方法、实验条件以及实验者本人不可避免地存在着一定的局限性。

对于不可避免的实验误差,实验者应了解其产生的原因、性质及有关规律,从而在实验中设法控制和减小误差,并对测量的结果进行适当的处理,以达到可以接受的程度。

1.3.1 误差及其表示方法

1. 误差类别及减少误差的方法

根据误差产生的原因及性质,误差可分为系统误差(或称可测误差)和偶然误差(或称随机误差)。

(1) 系统误差。系统误差是由某些固定的原因造成的,它对测定结果的影响比较恒定,使测量结果总是偏高或偏低,具有一定的规律性。产生系统误差的原因有:

- ① 仪器不准确,未经校正。
- ② 分析方法本身不完善。
- ③ 化学试剂不纯。
- ④ 操作者本身的习惯性操作误差。

系统误差的特征是:

- ① 单向性。即误差的符号及大小恒定或按一定规律变化。
- ② 系统性。即在相同条件下重复测量时,误差会重复出现,因此一般系统误差可进行校正或设法予以消除。

常见的系统误差大致是:

① 仪器误差。所有的测量仪器都可能产生系统误差。例如,移液管、滴定管、容量瓶等玻璃仪器的实际容积和标称容积不符;试剂不纯或天平失于校准(如不等臂性和灵敏度欠佳);磨损或腐蚀的砝码等都会造成系统误差。在电学仪器中,如电池电压下降,接触不良造成电路电阻增加,温度对电阻和标准电池的影响等也是造成系统误差的原因。

② 方法误差。这是由于测试方法不完善造成的误差。其中有化学方面和物理化学方面的原因,常常难以发现。因此,这是一种影响最为严重的系统误差。例如,在分析化学中,某些反应速度很慢或未定量地完成,干扰离子的影响,沉淀溶解,共沉淀和后沉淀,灼烧时沉淀的分解和称量形式的吸湿性等,都会导致测定结果偏高或偏低。

③ 个人误差。这是一种由操作者本身的一些主观因素造成的误差。例如,在读取仪器刻度值时,有的偏高,有的偏低;在容量分析中辨别滴定终点颜色时有的偏深,有的偏浅;操作计时有的偏快,有的偏慢。在做出这类判断时,常常容易造成单向系统误差。

对于系统误差可采取下列措施来减免误差:

① 对照试验。用公认的标准方法与采用的测定方法对同一试样进行测定；或用已知含量的标准试样和待测样，同时用同一方法进行分析测定，求出校正因子，消除方法误差。对照试验是消除系统误差最有效的方法。

② 空白试验。在不加试样的情况下，按照试样的测定步骤和条件进行测定，所得结果称为空白值，从试样的测定结果中扣除空白值，就可消除由试剂差异和所用器皿引入杂质所造成的系统误差。

③ 仪器校正。实验前对所使用的砝码、容量器皿或其他仪器进行校正，求出校正值，以提高测量准确度。

(2) 偶然误差。偶然误差又称随机误差，是由测定过程中各种因素的不可控制的随机变动所引起的误差，产生的直接原因往往难于发现和控制。如观测时温度、气压的微小波动；在测量过程中环境条件的改变，如压力、温度的变化，机械振动，磁场的干扰以及个人辨别的差异等。随机误差有时正、有时负，数值有时大、有时小，因此又称为不定误差。在各种测量中，随机误差总是不可避免地存在，并且不可能消除，它构成了测量的最终限制。偶然误差在操作中不可能完全避免。

偶然误差虽然由偶然因素引起，但其分布也有一定的规律。在系统误差已经排除的情况下，当测定次数无限多时，其出现规律可用高斯方程表示：

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1.1)$$

式中 y ——偶然误差的几率；

x ——各个测定值；

σ ——测定的标准偏差（关于 σ 的讨论见后）；

μ ——正态分布的总体平均值，在消除了系统误差后，即为真值。

以横坐标表示偶然误差的值，纵坐标表示误差出现的几率，则得出偶然误差的正态分布曲线，如图 1.1 所示。

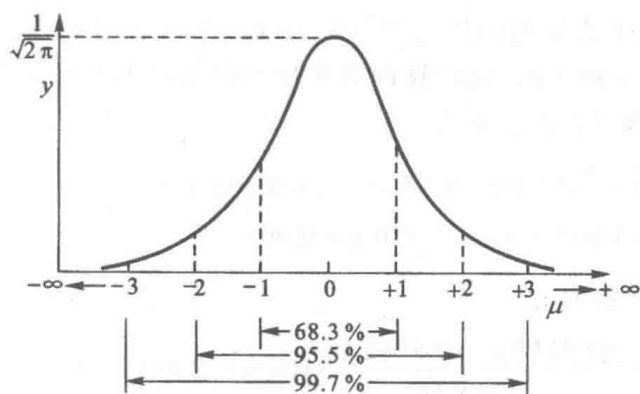


图 1.1 偶然误差的正态分布曲线

由图 1.1 可知偶然误差的规律：

① 绝对值相等的正误差、负误差出现的几率几乎相等。

② 小误差出现的几率大, 大误差出现的几率小。

③ 很大误差出现的几率近乎为零, 出现真值的几率最大。

为了减少偶然误差, 可适当增加测定的次数。在消除系统误差的情况下, 平行测定的次数越多, 测得值的平均值越接近真值。

(3) 过失误差。除了上述两类误差之外, 还有过失误差。过失误差是由于操作者的疏忽大意, 没有完全按照操作规程实验等原因造成的误差, 如丢损试液、加错试剂、看错读数、记录出错、计算错误等等, 这种误差使测量结果与事实明显不符, 有的偏离大且无规律可循。含有过失误差的测量值, 不能作为一次实验值引入平均值的计算, 这种过失误差, 需要通过加强责任心和仔细工作来避免。判断是否发生过失误差必须慎重, 应有充分的依据, 最好重复这个实验来检查。如果经过细致实验后仍然出现这个数据, 要根据已有的科学知识判断是否有新的问题, 或有新的发展, 这在实践中是常有的事。

2. 误差的表示方法

(1) 准确度。准确度是指测定值 x 与真实值 μ 的接近程度, 一般以误差 E 表示。当测定值大于真实值时, E 为正值, 说明测定结果偏高; 反之, E 为负值, 说明测定结果偏低。误差愈大, 准确度就愈差。

误差的大小可用绝对误差 E 和相对误差 E_r 表示, 即:

$$\text{绝对误差} \quad E = x_i - \mu \quad (1.2)$$

$$\text{相对误差} \quad E_r = \frac{x_i - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (1.3)$$

绝对误差表示实验测定值与真实值之差。它具有与测定值相同的量纲, 如克、毫升、百分数等。例如, 质量为 0.100 0 g 的某一物体, 在分析天平上称得其质量为 0.100 1 g, 则称量的绝对误差为 +0.000 1 g。

相对误差表示误差在真实值中所占的百分率, 常用百分数表示。用相对误差表示测定结果的准确度更为确切、合理。由于相对误差是比值, 因此是量纲为 1 的量。

例 1.1 用分析天平称量两物体的质量各为 42.513 3 g 和 1.638 1 g, 假定两者的真实质量为 42.513 2 g 和 1.638 0 g, 试计算两者称量的绝对误差和相对误差。

解 两者称量的绝对误差分别为:

$$E_1 = 42.513 3 \text{ g} - 42.513 2 \text{ g} = 0.000 1 \text{ g}$$

$$E_2 = 1.638 1 \text{ g} - 1.638 0 \text{ g} = 0.000 1 \text{ g}$$

两者称量的相对误差分别为:

$$E_{r,1} = \frac{42.513 3 \text{ g} - 42.513 2 \text{ g}}{42.513 2 \text{ g}} \times 100\% = 2.4 \times 10^{-4} \%$$

$$E_{r,2} = \frac{1.638 1 \text{ g} - 1.638 0 \text{ g}}{1.638 0 \text{ g}} \times 100\% = 0.006 \%$$

可见上述两种物体称量的绝对误差虽然相同, 但被称物体质量不同, 相对误差即误差在被测物体质量中所占份额并不相同。显然, 当绝对误差相同时, 被测量的量愈大, 相对

误差愈小，测量的准确度愈高。

实际上绝对准确的实验结果是无法得到的。化学研究中的所谓真实值是指由有经验的研究人员用可靠的测定方法进行多次平行测定得到的平均值，并以此作为真实值，或者以公认的手册上的数据作为真实值。

(2) 精密度。精密度是指在相同条件下反复多次测量同一试样，所得结果之间的一致程度。常用重复性表示同一实验人员在同一条件下所得测量结果的精密度，用再现性表示不同实验人员之间或不同实验室在各自条件下所得测量结果的精密度。

精密度常用偏差表示，偏差小说明精密度好。偏差可用下列几种方式表示：

① 绝对偏差和相对偏差。

各测量值 x_i 与平均值 \bar{x} 之差称为绝对偏差 d_i ，它的量纲与测量值相同。绝对偏差与平均值之比称为相对偏差 d_r 。

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1.4)$$

$$d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.5)$$

② 平均偏差和相对平均偏差。

各偏差值的绝对值的平均值，称为单次测定的平均偏差 \bar{d} ，即：

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (1.6)$$

单次测定的相对平均偏差 \bar{d}_r 可表示为：

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.7)$$

③ 标准偏差和相对标准偏差。

用数理统计方法处理数据时，常用标准偏差 s 和相对标准偏差 s_r 来衡量精密度。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (1.8)$$

实际使用时常采用其简便的等效式：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n}}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n(\bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.9)$$

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.10)$$

例 1.2 测定某矿石中铁的质量分数 ($w, \%$)，得到下列结果：10.1, 10.5, 9.9, 9.5, 10.6, 9.4, 11.5, 9.5, 10.0, 9.5, 9.5。计算其测定平均值 \bar{x} ，平均偏差 \bar{d} ，相对平均偏差 \bar{d}_r ，标准偏差 s 和相对标准偏差 s_r 。

解 平均值:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{11} x_i}{n} = \frac{110.0}{11} = 10.0$$

平均偏差:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{11} |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{5.4}{11} = 0.49$$

相对平均偏差:

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.49}{10.0} \times 100\% = 4.9\%$$

标准偏差:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{11} x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^{11} x_i)^2}{n}}{n-1}} = \sqrt{\frac{1104.24 - \frac{(110.0)^2}{11}}{11-1}} = 0.65$$

相对标准偏差:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.65}{10.0} \times 100\% = 6.5\%$$

相对标准偏差在实际工作中,真实值往往不知道,无法说明准确度的高低,因此常用精密度来说明测定结果的好坏。

在实际的测定工作中,只可能做有限次数的测定,根据几率可以推导出在有限测定次数时的标准偏差 s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.11)$$

由计算式分析可知,用标准偏差表示精密度比用平均偏差更准确,因为它将单次测定的偏差 $(x_i - \bar{x})$ 平方后,较大的偏差便显著地反映出来,从而更好地说明了数据的分散程度。

应该指出,准确度和精密度是两个不同的概念,图 1.2 说明了二者的关系。有甲、乙、丙、丁 4 人测定同一试样中的铁含量,甲的准确度、精密度均好,结果可靠;乙的精密度高,但准确度低;丙的准确度和精密度均差;丁的平均值虽然接近真值,但由于精密度差,其结果也不可靠。可见,精密度是保证准确度的先决条件。精密度差,所得结果不可靠,但精密度高不一定保证其准确度也高,因此需将实验数据进一步验证。

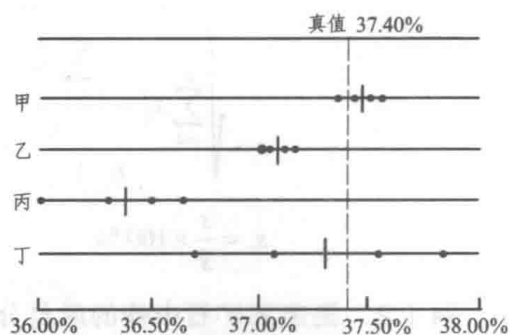


图 1.2 准确度和精密度的关系

1.3.2 有效数字及其运算规则

科学实验要得到准确的结果,不仅要求正确地选用实验方法和实验仪器测定各种量的数值,而且要求正确地记录和运算。实验所获得的数值,不仅表示某个量的大小,还应反映出测量这个量的准确程度。因此,实验中各种量应采用几位数字,运算结果应保留几位数字都是很严格的,不能随意增减和书写。实验数值表示的正确与否,直接关系到实验的最终结果以及它们是否合理。

1. 有效数字

在不表示测量准确度的情况下,表示某一测量值所需要的最小位数的数目字即称为有效数字。换句话说,有效数字就是实验中实际能够测出的数字,其中包括若干个准确的数字和一个(只能是最后一个)不准确的数字。例如,分析天平称得试样的质量为 0.6125 g,该数值中 0.612 是准确的,最后一位数字“5”是估读的,是不可靠的,可能有正负一个单位的误差,即该试样实际质量是在 (0.6125 ± 0.0001) g 范围内的某一数值。此时称量的绝对误差为 ± 0.0001 g, 相对误差为:

$$\frac{\pm 0.0001}{0.6125} \times 100\% = \pm 0.016\%$$

若将上述称量结果写成 0.612 g, 则意味着该份试样的实际质量将为 (0.612 ± 0.001) g 范围内的某一数值,即称量的绝对误差为 ± 0.001 g, 相对误差也将变为 $\pm 0.16\%$ 。可见记录数据少写一位数,所反映的测量精确程度就被缩小了 10 倍。这种实际反映测量精确度,只允许末位数字是估计值的数字称为“有效数字”。

有效数字是由测量得到的,不同精度的仪器,测量结果的有效数字不同。如在量取溶液时,若需要加入 10.00 mL,则必须使用滴定管或 10 mL 移液管量取。使用滴定管量取溶液时要按照实际的有效数字来记录,如 10.10 mL 不能记作 10.1 mL,否则就降低了仪器的精确度。

有效数字不会因为单位的不同而发生改变。如 2.1 g,若以 kg 为单位则是 2.1×10^{-3} kg; 10.0 mL 即 10.0×10^{-3} L。有效数字的位数计算可以从以下几个例子看出。

数 字	0.015 0	0.001 0	69.32	3.015	1.000	4.00%	1.35×10^{25}	4 500
有效数字位数	3 位	2 位	4 位	4 位	4 位	3 位	3 位	不确定

从上表几个数中可以看出,“0”在数字中可以是有效数字,也可以不是,对其要作具体分析。当“0”在数字中间或有小数的数字之后时都是有效数字;如果“0”在数字的前面,则只起定位作用,而不是有效数字,如 0.015 0,小数点后数字后面的“0”是有效数字,数字前面的“0”只起定位作用。经常会遇到这样的问题,一个数字仅前几位是有效的,而此后的数字都是不精确的,在这种情况下可将其表示成小数,再乘以方次。如 4 500 这样的数字,有效数字位数不好确定,应根据实际测定的精确度来表示,可写成 4.5×10^3 、 4.50×10^3 、 4.500×10^3 等。

对于 pH、 $\lg K^\ominus$ 等对数值的有效数字位数仅由小数点后的位数确定,整数部分只说明这个数的方次,只起定位作用,不是有效数字。如 $\text{pH} = 3.48$,有效数字是 2 位而不是 3 位。

2. 有效数字的运算规则

在实验过程中,常需测定不同的物理量,然后依据计算式计算结果。结果的有效数字位数应按有效数字运算规则确定。

(1) 有效数字的运算结果也应是有效数字,多余的数字按“四舍六入五成双”的原则处理。例如,将 25.454 6 修约为 3 位有效数字时,修约如下:

$$25.454\ 6 \longrightarrow 25.4$$

(2) 加减运算中,结果的有效数字的位数应与绝对误差最大的(即是指小数点后位数最少的)一个数据相同。计算时,将小数点对齐,所得结果,应以小数点后位数最少的数据为依据。如:

$$\begin{array}{r} 0.13572 \\ +) \quad 2.31 \\ \hline 2.44572 \end{array}$$

结果应为 2.44。又如:

$$\begin{array}{r} 4.75 \\ -) \quad 2.3214 \\ \hline 2.4286 \end{array}$$

结果为 2.43。

(3) 乘除运算中,结果的有效数字的位数应与相对误差最大(即有效数字位数最少)的数据相同,即所得的积或商应与参加运算的各数值中的有效数字位数最少相同,而与小数点后的位数或小数点的位置无关。如:

$$0.103\ 2 \times 10.1 = 1.04$$

(4) 计算式中用到的常数,如 π 、 e 以及乘除因子 $\sqrt{3}$ 、 $1/2$ 等,可以认为有效数字的位数是无限的,不影响其他数字的修约。

(5) 对数计算中,对数值小数点后的位数应与真数的有效数字的位数相同,如 $c(\text{H}^+) = 7.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\text{pH} = 4.10$ 。

(6) 大多数情况下,表示误差时,取一位有效数字就足够,最多取两位。

(7) 实验中使用的经校正过的滴定管、移液管的刻度值精度一般认为是四位有效数字,数据记录如 22.56 mL。

1.3.3 实验结果表达

用简明的方法表达实验结果,通常有列表法、作图法和数学方程式表示法。

1. 列表法

这是表达实验数据最常用的方法之一。即将各种实验数据列入一种设计得体、形式紧凑的表格内,可起到化繁为简的作用,有利于对获得的实验结果进行相互比较,有利于分析和阐明某些实验结果的规律性。

设计数据表总的原则是简单明了,做表时要注意以下几个问题:

(1) 正确地确定自变量和因变量。一般先列自变量,再列因变量,将数据一一对应地