

第一章 绪论

1.1 基础化学实验课程的目的与意义

实验是人类研究自然规律的一种基本方法。没有实验就没有化学。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,同时又受实验的检验。作为未来的化学家和化学工作者,只有通过化学实验这一手段才能到达成功的彼岸。化学实验课是传授知识和技能、训练科学思维和方法、培养科学精神和职业道德、实施全面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,还应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性,还应涉及到操作训练的基础性内容;不仅涉及到性质实验的单一性,还应涉及到实验技术的综合性内容;不仅涉及到方法的经典性,还应涉及到其先进性的内容。

通过实验,可以培养科学的认识能力和研究能力,即实验操作能力、细致观察和记录现象、归纳、综合、正确处理数据的能力,分析和正确表达实验结果的能力等等。

通过实验可以培养实事求是、严肃认真、一丝不苟的科学态度,准确、细致、整洁的科学习惯以及科学的思维方式,从而逐步掌握科学研究的方法。

通过实验可以培养我们对化学的基本原理和基础知识的理解和掌握的能力。化学实验的任务是培养学生的基本功和思维方式、分析问题和解决问题的能力,同时使学生在基本操作方法和技能技巧等方面得到严格训练。

1.2 化学实验课的学习方法

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。

1.2.1 预习

为了避免实验中“照方抓药”的不良现象,使实验能够获得良好的效果,实验前必须进行预习。

1. 认真阅读实验教材、参考材料、资料中的有关内容。
2. 明确本实验的目的、内容提要。
3. 掌握本实验的预备知识、实验关键。
4. 了解实验的内容、步骤、操作过程和注意事项。
5. 写好简明扼要的预习报告后,方能进行实验。

通过预习应达到的目的是:弄清本次实验要做什么,怎么去做,为什么这样做,不这样做是否可行,还有什么更好的方法能达到同样的目的,基本了解本实验所用仪器的工作原理、用途

和正确的操作方法，可否有其他仪器代替实验给定的仪器等。

实验前由指导教师检查预习报告，若发现预习不够充分，应停止实验，要求熟悉实验内容之后再行实验。

1.2.2 实验

我们现在虽然不是化学家，但应学习他们那种解决一个化学问题而进行实验研究时的科学、严谨的态度，养成做实验的良好习惯。实验时应做到：

1. 认真操作。
2. 实验全过程中应细心观察，如实记录。
3. 保持肃静，遵守规则，注意安全，整洁节约。

设计新实验和做规定以外的实验时，应先经指导教师允许。实验完毕，洗净仪器，整理药品及实验台。

1.2.3 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，及时交指导教师审阅。

书写实验报告应字迹端正，简单扼要，整齐清洁，实验报告写得潦草者，应重写。

实验报告包括六部分内容：

1. 实验目的。
2. 实验步骤 尽量采用表格、框图、符号等形式，清晰、明了地表示。
3. 实验现象和数据记录 表达实验现象要正确、全面，数据记录要规范、完整。
4. 数据处理 获得实验数据后，进行数据处理是一个重要环节，详见 2.1 节。
5. 实验结果的讨论 对实验结果的可靠程度与合理性进行评价，并解释所观察到的实验现象。
6. 问题讨论 针对本实验中遇到的疑难问题，提出自己的见解或收获，也可对实验方法、检测手段、合成路线、实验内容等提出自己的意见，从而训练创新思维 and 创新能力。

下面举出三种不同类型实验报告的格式，供同学们参考。

例 1

氯化钠的提纯

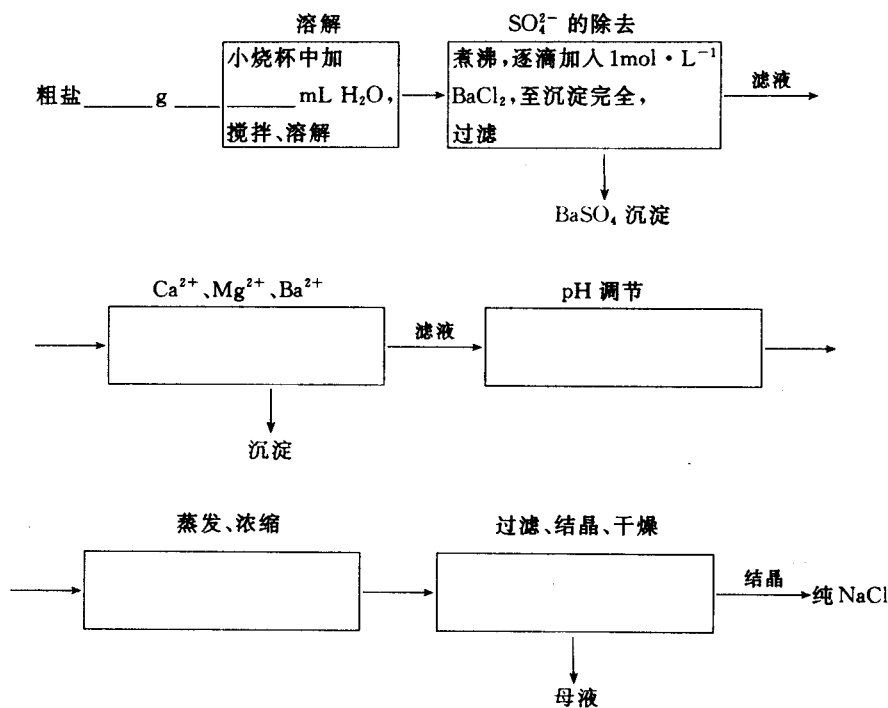
班级

姓名

日期

一、实验目的

二、提纯步骤



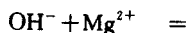
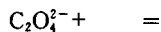
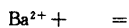
纯 NaCl 结晶质量 _____ g

纯 NaCl 产率 =

三、产品纯度检验

检 验 方 法	现象(粗盐溶液)	现象(精盐溶液)
加 BaCl ₂ 溶液		
加 (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 溶液		
加 NaOH + 镁试剂		

离子方程式



四、讨论

根据产率、纯度和本人在操作中遇到的问题简单谈谈实验后的体会。

例 2

电离平衡

班级

姓名

日期

一、实验目的

二、实验内容

1. 同离子效应

(1) 步骤 2mL 0.1mol · L⁻¹氨水 + 酚酞 + NH₄Ac(固)

现象

解释

(2) 步骤

现象

解释

2. 盐类的水解和影响盐类水解的因素

(1) 0.1mol · L⁻¹NaCl 实验 pH 值 = 计算 pH 值 =

0.1mol · L⁻¹NaAc 实验 pH 值 = 计算 pH 值 =

0.1mol · L⁻¹NH₄Cl 实验 pH 值 = 计算 pH 值 =

(2) 温度对水解的影响。

步骤 2mL 0.1mol · L⁻¹NaAc + 酚酞 $\xrightarrow{\Delta}$

现象

解释

(3) 溶液酸度对水解的影响

步骤

现象

方程式和解释

3. 能水解的盐类间的相互反应

(1) 现象

方程式

(2) 现象

方程式

(3) 现象

方程式

4. 缓冲溶液的配制及其 pH 值的测定

编号	溶 液 配 方	pH 计算值	pH 测定值
1	25mL 0.1mol · L ⁻¹ 氨水 + 25mL 0.1mol · L ⁻¹ NH ₄ Cl		
2	25mL 0.1mol · L ⁻¹ HAc + 25mL 0.1mol · L ⁻¹ NaAc		
3	25mL 0.1mol · L ⁻¹ HAc + 25mL 0.1mol · L ⁻¹ NaAc		
4	25mL 0.1mol · L ⁻¹ HAc + 25mL 0.1mol · L ⁻¹ NaAc		

5. 缓冲溶液的缓冲性能

编 号	溶 液 中	pH 计算值	pH 测定值
	(1) 加入 10 滴 0.1mol · L ⁻¹ HCl		
	(2) 再加入 20 滴 0.1mol · L ⁻¹ NaOH		

三、结论

例 3

台秤与分析天平

年 月 日

一、实验目的

- (1)熟悉天平结构，熟练天平使用技巧；
- (2)学会直接法和减量法称量试样；
- (3)学会正确使用称量瓶。

二、实验步骤

(1)天平外观检查

取下天平罩→检查天平状态→插上电源→调分析天平的零点；

(2)直接称量法练习

用台秤粗称两锥形瓶和一个装有样品的称量瓶→用分析天平准确称出它们的质量，记录其质量 W_0 与 W_1 ；

(3)减量法称量练习

从称量瓶中轻磕出约 0.20~0.25g 的固体试样(称准到 0.0002g)于锥形瓶 1 中,再称出称量瓶质量 W_2 ；取下称量瓶再向锥形瓶 2 中倾出 0.20~0.25g 的量，再称出称量瓶质量。两次称量之差，即是倾在锥形瓶中的样品质量。

三、数据记录与处理

次 数 记 录 内 容	I	II
(称量瓶+样品) W_1	17.5549	17.3331
倾出样品后质量 W_2	17.3331	17.1308
$W_1 - W_2$	0.2218	0.2023
(锥形瓶+样品) W_3	20.4818	21.8844
空锥形瓶质量 W_0	20.2602	21.6818
$W_3 - W_0$	0.2216	0.2026
绝对差值	-0.0002	+0.0003

四、结果讨论

1.3 化学实验中的误差与数据处理

1.3.1 误差

化学实验中采用直接测量(用某种仪器直接测量出某物理量的结果)或间接测量(一些物理量的获取要经过一系列直接测量后再依据化学原理、计算公式或图表处理后才能得出的结果)的方法可获得试样的各种物理量。然而,在测量过程中,其结果受着仪器、化学试剂、测量条件的突变及测定者本身等各种因素的影响,使得测量值和真实值之间总会存在一些差距,称为误差。即使是同一个人在相同条件下,对同一试样进行多次测定,所得结果也不完全相同,这说明误差是客观存在的。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,借助一些数理统计学知识对所得数据进行处理。

1. 准确度和精密度

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。

$$\text{绝对误差 } E = x_i - x_T \quad (1.1)$$

$$\text{相对误差 } (RE) = \frac{x_i - x_T}{x_T} \times 100\% \quad (1.2)$$

绝对误差越小,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。

若真实值不知道,就无法知道其准确度,在这种情况下,应采用精密度来描述测定结果的好坏。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

$$\text{绝对偏差 } (d) = x_i - \bar{x} \quad (1.3)$$

$$\text{相对偏差 } (Rd) = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.4)$$

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就高;但每次测定的准确度高,则精密度一定高。

2. 误差的种类与误差的减免

误差按来源可分为系统误差(可测误差)和偶然误差(随机误差)。

(1) 系统误差

构成测量系统诸要素,包括人、物和方法产生的误差,叫做系统误差。系统误差在相同条件下多次测量同一物理量,误差的大小和符号不变;改变测量条件时又按某一确定规律变化;系统误差不能通过重复测量来减免;系统误差决定测量的准确度,因此,发现和减免系统误差是十分重要的。

其中仪器误差指测定中用到的仪器本身有缺陷或未经校正或仪表零位未调好等产生的误差,可通过调整、校正或改用另外的仪器来减免。

实验方法的理论根据有缺陷或引用近似公式而造成的误差为方法误差;由于试剂不纯,所用去离子水(或蒸馏水)不合规格引入的误差为试剂误差。“对照实验”是减免这两种误差的最

有效方法,即选用公认的标准方法与所采用的测定方法对同一试样进行测定,找出校正数据,或用已知标准含量的试样,按同样的测定方法进行分析找出校正数据。还可用“空白实验”减免试剂误差,即在不加试样的情况下,按照同样的实验步骤和条件进行测量,得出空白值,然后从试样的分析结果中扣除空白值。

环境因素误差指测定中温度、湿度、气压等环境因素的变化对仪器产生影响而引入的误差,可通过改变实验条件发现此类误差,然后采取控制环境因素的措施达到减免此类误差的目的。

个人误差是因观测者个人不良习惯和特点引起的误差,如记录某一信号的时间总是滞后、读取仪表值时头偏于一边、对某种颜色的辨别特别敏锐或迟钝等,更多的是操作水平低,不知控制实验条件、不自觉地进行了错误的操作。同套仪器,各人测得的结果相差很大,就是个人误差所致。这种误差只有认真学习,多加训练才能被减少或消除。

(2)偶然误差

实验过程中,偶然的原因引起的误差称为偶然误差。如观察温度或电流时有微小的起伏,估计仪器最小分度时偏大或偏小,控制滴定终点的指示剂颜色稍有深浅的差别,几次读数不一致,外界条件的微小波动以及一些不能预料的影响因素等等。偶然误差的大小、方向都不固定,在操作中难于完全避免。这种误差既然是“偶然的”,就必然服从统计规律,其规律可用正态分布曲线(图 1-1)表示。

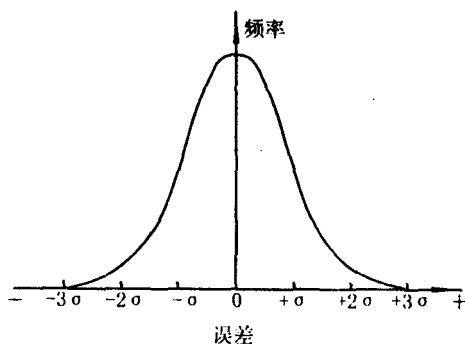


图 1-1 误差的正态分布

图中横坐标表示每次测定值(x_i)与真值(μ)间的误差; σ 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。这说明重复多次测量,取其算术平均值,正、负误差可相互抵消。消除了系统误差后,其平均值接近真实值。

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。意即在多次重复测定中,若个别数据误差的绝对值超出 3σ ,可舍去。

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

3. 误差分析

在实验研究工作中,我们所需要的常不是直接测量的结果,而是把一些直接测量值代入一定关系式中,再计算出所需要的值。例如气化法测液体摩尔质量时,常采用理想气体公式 $M = WRT/pV$ 来计算结果,因此,摩尔质量 M 是各直接测得的 W 、 p 、 V 和 T 的函数。各直接测量值的误差将影响函数的误差(这里尚未涉及由于采用了近似公式所引入的系统误差)。

误差分析的基本任务在于查明直接测量值的误差对函数(间接测量值)误差的影响,从而找出函数的最大误差来源,以便合理配置仪器和选择实验方法。

误差分析本限于对结果最大误差的估计,因此对各直接测量值只须预先知道其最大误差

范围就够了。当系统误差已经改正，而操作控制又足够精密时，通常可用仪器读数精度来表示测量误差范围，如分析天平是 $\pm 0.0002\text{g}$ ，50mL 滴定管是 $\pm 0.02\text{mL}$ ，贝克曼温度计是 $\pm 0.002^\circ\text{C}$ 等。

但是有不少例子可以说明操作控制精度与仪器精度不相符合，例如，恒温系统温度的无规律变化是 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，而测量用温度计的精度是 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ，这时的测温误差主要由温度控制的精度所决定。

在估计函数的最大误差时，应考虑到最不利的情况是直接测量值的正负误差不能对消，从而引起误差积累，故算式中各直接测量值的误差取绝对值。

间接测量一般具有多元函数的形式，而多元函数的增量可由函数的全微分求得。

设函数式为 $N=f(x,y,z,\cdots)$

全微分
$$dN=\frac{\partial N}{\partial x}dx+\frac{\partial N}{\partial y}dy+\frac{\partial N}{\partial z}dz+\cdots$$

$$\frac{dN}{N}=\frac{1}{f(x,y,z,\cdots)}\left(\frac{\partial N}{\partial x}dx+\frac{\partial N}{\partial y}dy+\frac{\partial N}{\partial z}dz+\cdots\right)$$

设各自变量的绝对误差 ($\Delta x, \Delta y, \Delta z, \cdots$)是很小的,可代替它们的微分 ($dx, dy, dz, \cdots$)并考虑误差积累而取其绝对值，这时

$$\Delta N=\frac{\partial N}{\partial x}|\Delta x|+\frac{\partial N}{\partial y}|\Delta y|+\frac{\partial N}{\partial z}|\Delta z|+\cdots$$

$$\frac{\Delta N}{N}=\frac{1}{f(x,y,z,\cdots)}\left[\frac{\partial N}{\partial x}|\Delta x|+\frac{\partial N}{\partial y}|\Delta y|+\frac{\partial N}{\partial z}|\Delta z|+\cdots\right]$$

由于 $d\ln N=\frac{dN}{N}$ ，因此在适于取对数场合，可在取对数后再微分，这时就可直接得到相对误差。

函数关系	绝对误差	相对误差
$N=x+y$	$\pm(\Delta x + \Delta y)$	$\pm\left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x+y}\right)$
$N=x-y$	$\pm(\Delta x + \Delta y)$	$\pm\left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x-y}\right)$
$N=xy$	$\pm(x \Delta y +y \Delta x)$	$\pm\left(\frac{ \Delta x }{x}+\frac{ \Delta y }{y}\right)$
$N=\frac{x}{y}$	$\pm\left(\frac{y \Delta x +x \Delta y }{y^2}\right)$	$\pm\left(\frac{ \Delta x }{x}+\frac{ \Delta y }{y}\right)$
$N=x^n$	$\pm(nx^{n-1} \Delta x)$	$\pm\left(n\frac{ \Delta x }{x}\right)$
$N=\ln x$	$\pm\left(\frac{ \Delta x }{x}\right)$	$\pm\left(\frac{ \Delta x }{x\ln x}\right)$

例 1 设函数式为
$$x=\frac{8LRP}{\pi(m-m_0)rd^2}$$

取对数 $\ln x=\ln 8+\ln L+\ln R+\ln P-\ln \pi-\ln (m-m_0)-\ln r-2\ln d$

微分
$$\frac{dx}{x}=\frac{dL}{L}+\frac{dR}{R}+\frac{dP}{P}-\frac{d(m-m_0)}{m-m_0}-\frac{dr}{r}-\frac{2d(d)}{d}$$

$$\frac{\Delta x}{x} = \pm \left[\left| \frac{\Delta L}{L} \right| + \left| \frac{\Delta R}{R} \right| + \left| \frac{\Delta P}{P} \right| + \left| \frac{\Delta m + \Delta m_0}{m - m_0} \right| + \left| \frac{\Delta r}{r} \right| + \left| \frac{2\Delta d}{d} \right| \right]$$

例 2 以苯为溶剂，用凝固点降低测定萘的摩尔质量时，用下式计算：

$$M = \frac{1000K_t g}{g_0(t_0 - t)}$$

式中： t_0 ——溶剂凝固点；

t ——溶液凝固点；

g_0 ——溶剂质量；

g ——溶质质量； $K_t = 5.12$ 。

$$\text{因此 } \frac{\Delta M}{M} = \pm \left(\left| \frac{\Delta g}{g} \right| + \left| \frac{\Delta g_0}{g_0} \right| + \left| \frac{\Delta t_0 + \Delta t}{t_0 - t} \right| \right)$$

由于测定凝固点的操作条件难于控制，为了提高测量精度而采用多次测量，称量的精度一般都较高，只进行一次测量。

用贝克曼温度计测量溶剂凝固点三次的读数是：

$$t_{01} = 5.801^\circ\text{C}; t_{02} = 5.790^\circ\text{C}; t_{03} = 5.802^\circ\text{C}$$

$$\text{平均值: } t_0 = \frac{5.801 + 5.790 + 5.802}{3} = 5.797^\circ\text{C}$$

各次测量偏差：

$$\Delta t_{01} = 5.801 - 5.797 = +0.004^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{01} = 5.790 - 5.797 = -0.007^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{03} = 5.802 - 5.797 = +0.005^\circ\text{C}$$

$$\text{平均误差 } \Delta t_0 = \frac{0.004 + 0.007 + 0.005}{3} \pm 0.005^\circ\text{C}$$

测量溶液凝固点三次的读数是：

$$t_1 = 5.500^\circ\text{C}; t_2 = 5.504^\circ\text{C}; t_3 = 5.495^\circ\text{C}$$

$$\text{平均值: } t = 5.500^\circ\text{C}$$

$$\text{平均误差: } \Delta t = \pm 0.003^\circ\text{C}$$

$$t_0 - t = 5.797 - 5.500 = 0.297^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_0 + \Delta t = \pm (0.005 + 0.003) = \pm 0.008^\circ\text{C}$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm (1.3 \times 10^{-3} + 25 \times 10^{-3} + 0.027) = \pm 0.031$$

$$M = \frac{1000 \times 5.12 \times 0.1472}{20.00 \times 0.297} = 127$$

$$\Delta M = 127 \times 0.031 = 3.9$$

测 量 值	仪 器 精 度	相 对 误 差
$g = 0.1472\text{g}$	$\pm 0.0002\text{g}^*$	$\frac{\Delta g}{g} = \frac{0.0002}{0.15} = \pm 1.3 \times 10^{-3}$
$g_0 = 20.00\text{g}$	$\pm 0.05\text{g}^{**}$	$\frac{\Delta g}{g} = \frac{0.05}{20} = \pm 2.5 \times 10^{-3}$
$t_0 - t = 0.297^\circ\text{C}$	$\pm 0.002^\circ\text{C}^{***}$	$\frac{\Delta t_0 + \Delta t}{t_0 - t} = \frac{0.008}{0.3} = \pm 0.027$

* 分析天平。 ** 工业天平。 *** 贝克曼温度计。

故结果可写成： $M = (127 \pm 4) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

这一结果表示估计可能的最大误差。

从直接测量值的误差来看，最大误差来源是温度差的测量。而温度差测量的相对误差则取决于测温的精度和温差的大小。测温精度受到温度计精度和操作技术条件的限制。增多溶质可使凝固点下降增大，即能增大温差，但溶液浓度增加则不符合上述公式要求的稀溶液条件，从而引入另一系统误差。

可以看出，由于溶剂用量较大，使用工业天平其相对误差仍然不大，而对溶质则因其用量少，就需用分析天平称量。

应该重复指出，只有当测量的操作控制精度与仪器精度相符时，才能以仪器精度估计测量的最大误差。贝克曼温度计的读数精度可达 $\pm 0.002^\circ\text{C}$ ，但上例是测定温差的相对误差可达 $\pm 0.008^\circ\text{C}$ 就是很好的例证。

例3 在化学反应动力学中按下式计算二级反应速率常数：

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

式中： k —— 反应速率常数；

a, b —— 反应物的初始浓度；

x —— 经过时间 t 变化了的浓度。

先将上式全微分得出增量 Δk ，然后可得出如下的相对误差表示式：

$$\left| \frac{\Delta k}{k} \right| = \left| \frac{\Delta t}{t} \right| + \left| \frac{\Delta a}{a-b} \right| + \left| \frac{\Delta b}{a-b} \right| + \left| \frac{\Delta a}{(a-x) \ln(a-x)} \right| + \left| \frac{\Delta x}{(a-x) \ln(a-x)} \right| + \left| \frac{\Delta b}{(b-x) \ln(b-x)} \right| + \left| \frac{\Delta x}{(b-x) \ln(b-x)} \right| + \left| \frac{\Delta a}{a \ln a} \right| + \left| \frac{\Delta b}{b \ln b} \right|$$

在反应初期，上式左端第一项的分母很小，时间测量的误差对函数误差起主要作用。随着时间延长，时间测量的相对误差逐渐减小，而由于反应物转化率增加，右端第四到七项的误差逐渐增大。由此可见上述实验的初期和末期的误差都可能较大。从右端第二、三项还可看出，两种物质原始浓度的差值不能太小。

以上所讨论的是已知直接测量值的误差，再计算函数误差。下面讨论如果事先对函数误差提出了要求，各直接测量值应如何要求。

例4 计算圆柱形体积的公式是：

$$V = \pi r^2 h$$

今欲使体积测量的误差不大于 1%。即 $\frac{\Delta V}{V} = \pm 1\%$ ，则对 r, h 的精度要求如何？

通常把各直接测量值函数传播的误差看成是相等的，即按所谓“等传播原则”来确定各直接测量值的误差，这时

$$\frac{\Delta V}{V} = \pm \left(2 \left| \frac{\Delta r}{r} \right| + \left| \frac{\Delta h}{h} \right| \right) = \pm 0.01$$

故 $2 \frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta h}{h} = \pm \frac{1}{2} \times 0.01 = \pm 0.005$

或 $\frac{\Delta r}{r} = \pm 0.0025 = 0.25\%$

$$\frac{\Delta h}{h} = 0.005 = 0.5\%$$

粗略测得 $h=5\text{cm}$, $r=1\text{cm}$, 则

$$\Delta r = \pm 0.0025 \times 10 = \pm 0.025\text{mm}$$

$$\Delta h = \pm 0.005 \times 50 = \pm 0.25\text{mm}$$

可以看出要求 r 的绝对误差比 h 小 10 倍。因此 h 可用游标卡尺测量, r 应该使用螺旋测微尺。

例 5 用毛细管上升法测液体表面张力用下式计算:

$$\sigma = \frac{r_1 \cdot r_2 \cdot h}{2(r_1 - r_2)} \cdot \rho \cdot g$$

式中: r_1, r_2 —— 两毛细管半径;

h —— 两管液体上升高度差;

g —— 重力加速度;

ρ —— 液体密度。

要求表面张力测定的相对误差不超过 0.1%。则对各直接测量值的要求应如何?

已知各直接测得的近似值是: $r_1=0.5\text{mm}$; $r_2=0.2\text{mm}$; $h=45\text{mm}$ 。 ρ 和 g 取自手册, 可认为不引入误差。

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \pm \left(\left| \frac{\Delta r_1}{r_1} \right| + \left| \frac{\Delta r_2}{r_2} \right| + \left| \frac{\Delta r_1}{r_1 - r_2} \right| + \left| \frac{\Delta r_2}{r_1 - r_2} \right| + \left| \frac{\Delta h}{h} \right| \right) = \pm 0.001$$

按等传播原则可以得到:

$$\pm \left| \frac{\Delta r_1}{r_1} \right| = \pm \left| \frac{\Delta r_2}{r_2} \right| = \pm \left| \frac{\Delta r_1}{r_1 - r_2} \right| = \pm \left| \frac{\Delta r_2}{r_1 - r_2} \right| = \pm \left| \frac{\Delta h}{h} \right| = \pm 0.00025$$

因此, 各测定值的绝对误差为:

$$\Delta r_1 = \pm 0.00025 \times 0.5 = \pm 0.000125\text{mm}$$

$$\Delta r_2 = \pm 0.00025 \times 0.2 = \pm 0.00005\text{mm}$$

$$\Delta h = \pm 0.00025 \times 45 = \pm 0.01\text{mm}$$

显然, 选用读数显微镜测量毛细管半径也不能达到如此高的精度, 必须采用其它更精密的测量手段才能满足所提出的要求。

在进行误差分析时还应注意是否存在不利的函数形式, 例如有高次方和大小相近的两数相减项的存在。前者会使该项相对误差按方次的倍数增大, 而后一种情况可使原来的有效数字大大减少, 从而使相对误差急剧增大。

1.3.2 数据记录、有效数字及其运算法则

1. 数据记录与有效数字

为获得准确的实验结果, 正确记录测定结果是必要的。读数时, 一般都要在仪器最小刻度(精度)后再估读一位。譬如, 常量滴定管最小刻度为 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, 这时根据液面所在 $0.6 \sim 0.7$ 间的位置再估读一位。如读数为 22.65mL 等等。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 $22.65 \pm 0.01\text{mL}$ 范围的某一个数值, 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 22.5mL , 意味着液体实际体积在 $22.6 \pm 0.1\text{mL}$ 范围内某一数值, 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,但毕竟接近准确,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”在数据中具有双重意义:其一,“0”表示小数点位数时,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0.00002265m³时,在“2”前面的“0”是起定位作用的,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“0”说明仪器的最小刻度。如滴定管读数为20.50mL,两个“0”都属有效数字,末尾的“0”是可疑的,它的存在说明滴定管的最小刻度为0.1mL,该“0”必须有,但在可疑数字之后不可任意添“0”,如果将20.50mL写成20.500mL从数学角度关系不大,而在化学实验中绝不能将20.50和20.500mL等同起来,否则就夸大了仪器的精度。由此可见,实验数据具有特殊的物理意义,它既包含了量的大小、误差又反映了仪器精度,不同于纯数学的数值。

(2)在表示绝对误差和相对误差时,只取一位有效数字,记录数据时,有效数字的最后一位与误差的最后一位在位数上应对齐。如 22.65 ± 0.01 的表示是正确的,而 22.65 ± 0.001 则是错误的。

2. 数字修约规则

实验中所测得的各个数据,因测量的精度可能不同,而导致其有效数字的位数也可能不同。在进行运算时,应弃去多余的数字,进行修约。修约时应依我国国家标准(GB)使用下列规则:

(1)在拟舍弃的数字中,末位为4以下(含4)则舍弃,为6以上(含6)则进。

(2)在拟舍弃的数字中,末位为5时,且5后的数字不全为“0”,则进;全为零时,所保留的末位数是奇数则进,是偶数(含“0”)则舍弃。

(3)修约时,当拟舍数字在两位以上时,不得连续进行多次修约,应一次修约而成。如:

待修约数字	修约成四位有效数字	规则
65.374 75	65.37	(1)
65.387 39	65.39	(1)
65.485 01	65.49	(2)
65.375 00	65.38	(2)
65.585 00	65.58	(2)
65.505 00	65.50	(2)
65.544 77	65.54	(3)

3. 有效数字运算

(1)加减运算。

在参与运算的数据中,先以小数点后位数最少的数据为基准,将其他按修约规则修约多余数字后,再加减。如 $13.65 + 26.374 - 27.4874$,以13.65为基准,修约后运算为

$$13.65 + 26.37 - 27.49 = 12.53$$

(2)乘除运算。

在参与运算的数据中,以有效数字的位数最少的数据为基准进行修约后,再乘除,运算结果的有效数字位数也与有效数字位数最少的相同。如 $0.07826 \times 12.0 \div 6.78$,以 12.0 为基准,修约后为

$$0.0783 \times 12.0 \div 6.78 = 0.138$$

(3)对数运算。

十进制对数运算中,对数尾数的位数应当与真数的有效数字位数相同。因首数仅仅决定于小数点的位置,不是有效数字。如 $[H^+] = 7.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则

$$\text{pH} = -\lg\{[H^+]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\} = 4.10$$

(4)有效数字的第一位若是 8 或 9,则有效数字的位数应多算一位。如 8.56,9.25 均可视为 4 位有效数字。

(5)作运算时,若遇到常数(如 π , e 和手册上查到的常数等)可按需取适当的位数;一些乘除因子(如 $\frac{1}{2}$, $\sqrt{5}$ 等)应视为有足够多的有效数字,不必修约,直接进行计算即可。

1.3.3 实验结果数据处理

对物理量进行测定之后,应校正系统误差和剔除可疑数据,再计算实验结果可能达到的准确范围。具体做法是首先,按统计学规则(如 Q 检验或其他规则)对可疑数据进行取舍,然后计算数据的平均值、平均偏差与标准偏差,最后按要求的置信度求出平均值的置信区间。

1. 可疑数据的取舍

一组平行测定的数据中,若有个别数据与平均值差值较大,视为可疑值,在确定该值不是由过失造成的情况下,则需利用统计学方法进行检验后决定取舍。下面介绍检验方法的一种—— Q 检验法。

当测定次数 3~10 时,根据要求的置信度依下列步骤进行检验,再决定取舍。

第一步:将各数据按递增顺序进行排列: $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ 。

第二步 求 Q_H :

$$Q_H = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad \text{或} \quad Q_H = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (1.5)$$

第三步 根据测定次数 n 和要求的置信度,由表 1-1 查出 Q_{α} 。

表 1-1 不同置信度下舍弃可疑数据的 Q 值

测定次数 n	$Q_{0.90}$	$Q_{0.95}$	$Q_{0.99}$
3	0.94	0.98	0.99
4	0.76	0.85	0.93
5	0.64	0.73	0.82
6	0.56	0.64	0.74
7	0.51	0.59	0.68
8	0.47	0.54	0.63
9	0.44	0.51	0.60
10	0.41	0.48	0.57

第四步 比较 $Q_{\text{计}}$ 和 $Q_{\text{表}}$, 若 $Q_{\text{计}} > Q_{\text{表}}$, 则舍弃可疑值, 否则应予保留。

2. 平均偏差

平均偏差 ($\bar{d}$) 用来表示一组数的分散程度, 表达式为

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1.6)$$

式中: x_i ——为单次测量值;

$\bar{x}$ ——为 n 次测定的平均值;

n ——为测定次数。

相对平均偏差为

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

3. 标准偏差

测定次数为无限次时, 总体标准偏差 (σ) 为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (1.8)$$

式中 μ 为 $\rightarrow \infty$ 的平均值, 即真值。有限次数实验测定时的标准偏差定义为

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.9)$$

相对标准偏差(CV)为

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.10)$$

下表是两组 (A、B) 实验数据的 $\bar{d}$ 与 S 计算结果的比较:

实验组别	$x_i - \bar{x}$					$\bar{d}$	S
A	+0.26	-0.25	-0.37	+0.32	+0.40	0.32	0.36
B	-0.73	-0.22	+0.51	-0.41	0.00	0.32	0.46

可见, 两组数据的平均偏差相同, 而标准偏差不同, 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, 因此用标准偏差比用平均偏差更能确切地反映结果的精密度。

4. 置信度与平均值的置信区间

$\bar{d}$ 、 S 均表示测定值与平均值之间的偏差, 还不能反映测定结果与真实值间的偏差。根据图 1-1 计算可知, 对无限次数测定而言, 在 $\mu \pm \sigma$ 、 $\mu \pm 2\sigma$ 和 $\mu \pm 3\sigma$ 的曲线上横坐标所围的面积分别为 68.3%、95.5% 和 99.7%。即真实值在 $\mu \pm \sigma$ 、 $\mu \pm 2\sigma$ 和 $\mu \pm 3\sigma$ 区间内出现的概率称为置信度, 将 μ 在以测定平均值 $\bar{x}$ 为中心出现的范围大小称为平均值的置信区间。对于有限次数的测定而言, 由统计学可以推导出真实值 μ 与平均值间具有以下关系:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}} \quad (1.11)$$

式中： S ——为有限次数的标准偏差；

t ——为选定某一置信度下的概率系数，其值可由表 1-2 中查得。

据定义，上式实际上表示在所选置信度下的平均置信区间。

表 1-2 对于不同测定次数及不同置信度的 t 值

测定次数 n	置 信 度				
	50%	90%	95%	99%	99.5%
2	1.000	6.314	12.706	63.657	127.32
3	0.816	2.292	4.303	9.925	14.089
4	0.765	2.353	3.182	5.481	7.453
5	0.741	2.132	2.276	4.604	5.598
6	0.727	2.015	2.571	4.032	4.773
7	0.718	1.943	2.447	3.707	4.317
8	0.711	1.895	2.365	3.500	4.029
9	0.706	1.860	2.306	3.355	3.832
10	0.703	1.833	2.262	3.250	3.690
11	0.700	1.812	2.228	3.169	3.581
12	0.687	1.725	2.086	2.845	3.153
∞	0.674	1.645	1.960	2.576	2.807

例 6 5 次测定试样中 CaO 的质量分数(%)分别为 46.00, 45.95, 46.08, 46.04 和 46.23。求：

(1)在置信度为 90%和 95%时,数据 46.23 是否舍弃？

(2)求平均值、标准偏差、置信度分别为 90%和 95%的平均值的置信区间？

解 (1)排序 45.95、46.00、46.04、46.08、46.23

计算 $Q_{\text{计}}$ ：

$$Q_{\text{计}} = \frac{46.23 - 46.08}{46.23 - 45.95} = 0.54$$

置信度为 90%，5 次测量由表 1-1 查得 $Q_{0.90} = 0.64$ ； $Q_{\text{计}} < Q_{0.90}$ ，所以 46.23 可予保留。

置信度为 95%，5 次测量由表 1-1 查得 $Q_{0.95} = 0.73$ ， $Q_{\text{计}} < Q_{0.95}$ ，所以 46.23 仍可保留。

(2)平均值：
$$\bar{x} = \frac{45.95 + 46.00 + 46.04 + 46.08 + 46.23}{5} = 46.06$$

标准偏差：
$$S = \sqrt{\frac{0.11^2 + 0.06^2 + 0.02^2 + 0.02^2 + 0.17^2}{5.1}} = 0.1065$$

查表 1-2，置信度为 90%， $n=5$ 时， $t=2.132$ ，则

$$\mu = 46.06 \pm \frac{2.132 \times 0.1065}{\sqrt{5}} = 46.06 \pm 0.10$$

1.3.4 实验结果的表达形式

实验结果通常可用三种形式表示，即列表、作图和方程式。一篇完美的实验报告往往三种

形式都可能用到。下面简单介绍应用这三种方法时应注意的事项。

1. 列表法

数据处理的第一步就是把所得结果设计成表格形式，有规律地排列出来。列表时应注意下列事项。

(1) 每个表都应有一个编号和完整的名称。

(2) 由于表中列出的常常是一些纯数值，因此置于这些纯数之前或之首的栏头应能表示出该栏的单位已经消去，故得出的只是纯数。物理量与单位之间的关系是：

$$\text{物理量} = \text{数值} \times \text{单位}, \text{因而 } \text{物理量} / \text{单位} = \text{数值}$$

(3) 公共乘方因子应记在栏头中，以使数据简化，因此表中的数应是乘上栏头中的乘方因子后得出的。

(4) 每一列的数字排列要整齐，小数点要对齐。有效数字要取正确。

(5) 表中数据如系取自文献手册，则应注明出处。

表 1-3 CO₂ 的平衡性质

$t/^{\circ}\text{C}$	T/K	$T^{-1}/10^{-3}\text{K}^{-1}$	p/MPa	$\ln(p/\text{MPa})$	$V_{\text{m}}^{\text{g}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\rho V_{\text{m}}^{\text{g}}/RT$
-56.60	216.55	4.6179	0.5180	-0.6578	3177.6	0.9142
0.00	273.15	3.6610	3.4853	1.2485	456.97	0.7013
31.04	304.19	3.2874	7.382	1.9990	94.060	0.2745

2. 作图法

用作图法表示实验数据，能清楚地显示出所研究的变化规律，如极大、极小、转折点、周期性、数量的变化速率等重要性质。从图上易于找出所需数据。同时便于数据的分析比较和进一步求得函数关系的数学表示式。如果曲线足够光滑，则可用于图解微分和图解积分。有时还可用作图外推，以求得实验难于获得的量。

下面简略介绍作图方法的要点。

(1) 坐标纸的选择 通常的直角毫米坐标纸能适合大多数用途。有时也用半对数或对数坐标纸。特殊需要时用三角坐标纸或极坐标纸。

(2) 坐标标度的选择 坐标纸选定后，其次是正确标度，这时应注意下列问题：

a 通常都习惯把独立变量选为横坐标。至于两个变量中间何为独立变量，多数情况取决于实验方式。例如测定温度与比热容之间的关系是按照预定的温度进行测定的，则温度就是独立变量。

b 所选定的坐标标度应便于很快就能从图上读出任一点的坐标值。通常应使单位坐标格子所代表的变量为简单整数（选为 1、2、5 的倍数，不宜用 3、7、9 的倍数）。如无特殊需要（如直线外推求截距），就不必以坐标原点作标度起点，而从略低于最小测量值的整数开始，这样才能充分利用坐标纸，使作图紧凑，同时读数精度也得到提高。图 1-2 和图 1-3 中的 (a) 代表正确的，(b) 代表不恰当的作图法。

c 坐标比例尺的选择，应使变量的绝对误差在图上约相当于坐标的 0.5~1 个最小分度，如以 $\pm \Delta x$ 、 $\pm \Delta y$ 分别表示两个变量的绝对误差，则 $\pm \Delta x$ 和 $\pm \Delta y$ 在毫米坐标纸上约等于 1~2mm，因而点子的大小也约为 $(\pm \Delta x)(\pm \Delta y)$ 大小的矩形面积。

比例尺选择不当，还会使曲线变形，甚至由此得出错误的结论。例如按下列 x 与 y 的关系

作图，由于纵轴比例尺及其测量误差不同，可以作出图 1-4, 1-5, 1-6 及 1-7 的几种曲线形式。

$x: 1.0; 2.0; 3.0; 4.0$
 $y: 8.0; 8.2; 8.3; 8.0$

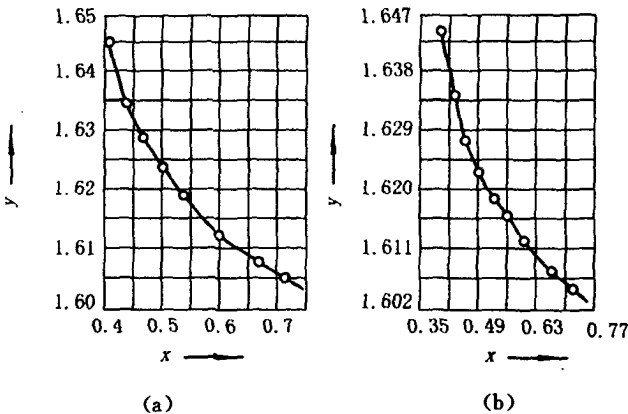


图 1-2 坐标标度选择示例

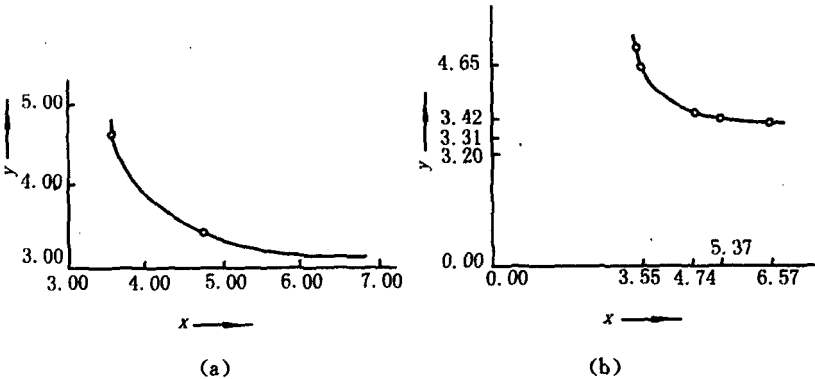


图 1-3 图型位置示例

表面看来,图 1-4 中的 y 似乎不随 x 而变。而从图 1-7 可看出当 $x=3$ 时有明显的极大值。现在来考察作图精度是否与测量精度吻合的问题。

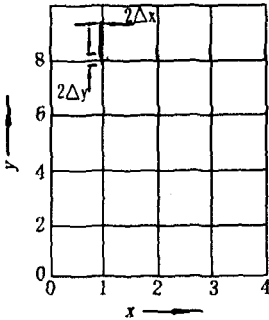


图 1-4 作图与测量精度选择示例 1

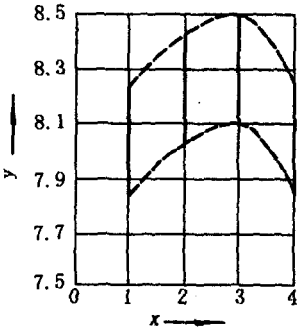


图 1-5 作图与测量精度选择示例 2

当 y 的测量精度是 $\Delta y = \pm 0.2$, x 的测量精度是 $\Delta x = \pm 0.05$, 从图 1-4 纵轴可以确定出