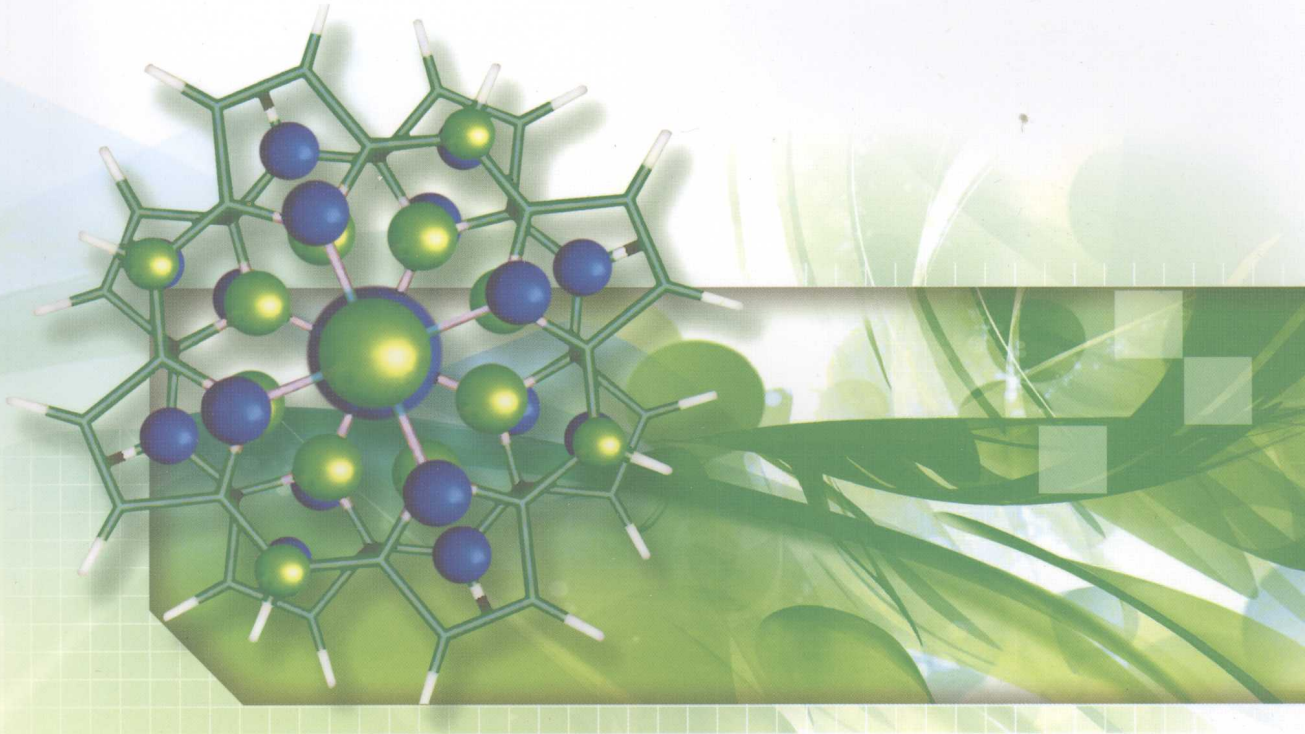
高等学校教材

物理化学实验

向建敏 主编

孙雯 贾丽慧 副主编



化学工业出版社

高等学校教材

物理化学实验

向建敏　主编

孙　雯　贾丽慧　副主编

化学工业出版社

·北京·

本书分为五个部分。第1部分绪论：介绍物理化学实验的目的和要求、实验中的安全防护、测量误差及分析、实验数据的表达方法、计算机处理实验数据。第2部分基础实验：包括热力学、电化学、化学动力学、胶体及界面化学等内容共20个实验。第3部分提高型实验：含综合及设计性实验共10个项目。教学实践表明，提高型实验有利于提高学生的学习兴趣和解决实际问题的能力。第4部分实验技术与仪器。第5部分物理化学常用数据表。

本书可作为高等院校化学化工类相关专业使用的物理化学实验（或物性常数测定）教材，也可供相关研究人员参考使用。

图书在版编目（CIP）数据

物理化学实验/向建敏主编．—北京：化学工业出版社，2008.5
高等学校教材
ISBN 978-7-122-02835-8

Ⅰ．物… Ⅱ．向… Ⅲ．物理化学-化学实验-高等学校-教材
Ⅳ．O64-33

中国版本图书馆CIP数据核字（2008）第065251号

责任编辑：宋林青　唐旭华　　文字编辑：王　琪
责任校对：李　林　　装帧设计：史利平

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号　邮政编码100011）
印　　装：北京市白帆印务有限公司
787mm×1092mm　1/16　印张9¼　字数226千字　2008年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）　售后服务：010-64518899
网　　址：http://www.cip.com.cn
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定　　价：15.00元

版权所有　违者必究

前　言

本书是在邝生鲁、刘常坤、向建敏编写的《物理化学实验》的基础上，经修改补充后完成的。为适应21世纪化工类人才培养对实验教学的要求以及创建国家级化学化工实验教学示范中心的要求，本书将物理化学实验分为基础实验和提高型实验（含综合与设计实验）两个层次，修改、调整和增补了部分基础实验，设计性实验和大多数综合实验为新增内容。

全书分为5个部分。第1部分绪论：介绍物理化学实验的目的和要求、实验中的安全防护、测量误差及分析、实验数据的表达方法、计算机处理实验数据。第2部分基础实验：包括热力学、电化学、化学动力学、胶体及界面化学等内容共20个实验。第3部分提高型实验：含综合及设计性实验共10个项目。教学实践表明，提高型实验有利于提高学生的学习兴趣和解决实际问题的能力。第4部分实验技术与仪器。第5部分物理化学常用数据表。

本书的编写吸收了物理化学领域多年来的科研成果，是本课程教师长期从事物理化学实验教学工作的共同结晶。本书由向建敏、孙雯、贾丽慧组编，向建敏统稿。第1部分绪论、实验2.5、2.12、2.17～2.20、3.3由向建敏编写，第4部分实验技术与仪器、实验3.2、3.4、3.5由孙雯编写，第5部分常用数据表、实验3.6～3.10由贾丽慧编写，实验2.10、2.11由刘安昌编写，实验3.1、计算机处理实验数据由袁军编写，实验2.1、2.2、2.4由朱想明编写，实验2.13～2.15由丁莉莉编写，实验2.9、2.16以及实验数据的表达由田琦峰编写，实验2.3、2.6由赵惠平编写，实验2.7、2.8由黄飞编写。潘志权、孙炜对本书的编写提供了帮助和指导，在此谨致谢忱。

由于作者水平有限，书中不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编　者

2008年4月

目　录

第 1 部分　绪论 …… 1
1.1　物理化学实验的目的和要求 …… 1
1.1.1　物理化学实验的目的 …… 1
1.1.2　物理化学实验的基本要求 …… 1
1.2　物理化学实验中的安全防护 …… 2
1.2.1　安全用电 …… 2
1.2.2　安全使用化学试剂 …… 3
1.2.3　安全使用受压容器 …… 4
1.2.4　受压玻璃仪器的安全防护 …… 5
1.2.5　防止环境污染 …… 5
1.3　测量误差及分析 …… 5
1.3.1　基本概念 …… 6
1.3.2　误差的表示方法 …… 9
1.3.3　偶然误差的统计规律及其应用 …… 10
1.3.4　间接测量结果的误差计算 …… 13
1.4　实验数据的表达方法 …… 16
1.4.1　列表法 …… 16
1.4.2　图解法 …… 17
1.4.3　数学方程式法 …… 19
1.5　计算机处理实验数据 …… 21
1.5.1　Excel 软件应用简介 …… 21
1.5.2　物理化学实验数据处理软件简介 …… 23

第 2 部分　基础实验 …… 26
实验 2.1　恒温槽的性能及液体黏度的测定 …… 26
实验 2.2　易挥发物质摩尔质量的测定 …… 29
实验 2.3　溶解热的测定 …… 31
2.3-1　测温量热法 …… 31
2.3-2　电热补偿法 …… 33
实验 2.4　燃烧热的测定 …… 36
实验 2.5　液体饱和蒸气压的测定 …… 38
实验 2.6　凝固点降低法测定溶质的摩尔质量 …… 42
实验 2.7　二组分汽液平衡相图的测定 …… 44
实验 2.8　二组分金属相图的测定 …… 47
实验 2.9　氨基甲酸铵分解热力学函数的测定 …… 49

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com

实验 2.10　电导率的测定及应用 …… 51
实验 2.11　可逆电池电动势的测定 …… 54
实验 2.12　极化曲线的测定 …… 58
2.12-1　恒电流法测定极化曲线 …… 58
2.12-2　恒电势法测定极化曲线 …… 59
实验 2.13　蔗糖水解速率常数的测定 …… 62
实验 2.14　过氧化氢的催化分解 …… 64
实验 2.15　乙酸乙酯皂化反应动力学参数的测定 …… 67
实验 2.16　B-Z 化学振荡反应活化能的测定 …… 69
实验 2.17　溶液表面张力的测定 …… 71
2.17-1　最大气泡法 …… 71
2.17-2　脱环法 …… 74
实验 2.18　溶胶的制备及 ζ 电势的测定 …… 75
实验 2.19　沉降分析 …… 78
实验 2.20　接触角的测定 …… 81

第 3 部分　提高型实验 …… 83
综合性实验 …… 83
实验 3.1　差热分析 …… 83
实验 3.2　金属腐蚀行为的电化学研究 …… 86
实验 3.3　洗手液的配制及性能测定 …… 90
实验 3.4　粉末润湿性能的测定 …… 92
3.4-1　高度平方法 …… 92
3.4-2　重量平方法 …… 93
实验 3.5　固体比表面积的测定 …… 94
设计性实验 …… 97
实验 3.6　油品燃烧热的测定 …… 98
实验 3.7　微溶盐溶度积的测定 …… 99
实验 3.8　反应级数的测定 …… 100
3.8-1　乙酸乙酯皂化反应 …… 100
3.8-2　酸催化蔗糖转化动力学 …… 102
实验 3.9　表面活性剂 cmc 的测定 …… 103
实验 3.10　不同反应体系化学振荡现象的初步研究 …… 105

第 4 部分　实验技术与仪器 …… 108
4.1　大气压力计 …… 108
4.1.1　大气压力计的测量原理 …… 108
4.1.2　大气压力计的结构 …… 109
4.1.3　大气压力计的使用方法 …… 109
4.1.4　大气压力计测量值的校正 …… 109
4.2　温度控制系统 …… 110
4.2.1　温度控制仪 …… 111

4.2.2 继电器、电接触温度计组合系统 …… 111
4.3 饱和蒸气压减压装置 …… 113
4.3.1 减压装置简介 …… 113
4.3.2 使用说明 …… 113
4.4 阿贝折光仪 …… 113
4.4.1 阿贝折光仪的构造原理 …… 114
4.4.2 使用方法 …… 115
4.4.3 注意事项 …… 116
4.5 精密数字压力计 …… 116
4.5.1 技术指标及说明 …… 116
4.5.2 使用方法 …… 116
4.6 数字贝克曼温度计 …… 116
4.6.1 特点 …… 116
4.6.2 使用方法 …… 117
4.7 DDS-11A 型电导率仪 …… 117
4.7.1 构造原理 …… 117
4.7.2 使用方法 …… 118
4.7.3 注意事项 …… 119
4.8 补偿法原理及 UJ-25 型高电势直流电位差计 …… 119
4.8.1 原理线路简介 …… 120
4.8.2 测量电动势时电位差计的使用方法 …… 122
4.9 旋光仪 …… 122
4.9.1 构造原理 …… 122
4.9.2 使用方法 …… 124
4.10 自动平衡记录仪 …… 124
4.10.1 LM-14-Y(t) 中型台式自动平衡记录仪简介 …… 125
4.10.2 XWC-300 多点自动平衡记录仪简介 …… 126
4.11 WLS 数字恒流电源 …… 127
4.11.1 使用方法 …… 127
4.11.2 注意事项 …… 127
4.12 SWC-ⅡD 精密数字温度温差仪 …… 127
4.12.1 使用方法 …… 128
4.12.2 注意事项 …… 129
4.13 旋转黏度计 …… 129
4.13.1 旋转黏度计使用要点 …… 129
4.13.2 旋转黏度计详细说明 …… 129

第 5 部分 物理化学常用数据 …… 132
表 5-1 国际相对原子质量 …… 132
表 5-2 水在不同温度下的密度 …… 133
表 5-3 水的饱和蒸气压 …… 133

表 5-4　水的表面张力 …… 134
表 5-5　水的黏度 …… 134
表 5-6　乙醇在不同温度下的黏度 …… 134
表 5-7　甘油水溶液的黏度 …… 134
表 5-8　几种液体的饱和蒸气压 …… 135
表 5-9　醋酸的标准电离平衡常数 …… 135
表 5-10　不同温度下氯化钾的溶解热 …… 135
表 5-11　水的折射率 n_D …… 135
表 5-12　KCl 水溶液的电导率 …… 136
表 5-13　25℃时，无限稀释离子摩尔电导率 Λ 及温度系数 α …… 136
表 5-14　压力单位换算 …… 137
表 5-15　能量单位换算 …… 137
表 5-16　乙醇水溶液的表面张力 σ …… 137

参考文献 …… 138

第1部分 绪 论

化学是建立在实验基础上的科学。物理化学实验是化学实验课程的一个重要分支。它综合了化学领域中各分支所需的基本实验工具和研究方法，主要是应用物理学原理与技术，使用仪器或若干仪器组合成的测量体系，对系统的某一物理化学性质进行测量，进而研究化学问题。其研究方法和实验技能是化学工作者必须具备的基本功。因而是化学、化工类以及与之关系密切的多个学科专业学生必修的一门重要基础实验课程。

1.1 物理化学实验的目的和要求

1.1.1 物理化学实验的目的

① 使学生了解物理化学的实验方法，掌握物理化学的基本实验技术和技能，学会测定物质特性的基本方法，熟悉物理化学实验现象的观察与记录、实验条件的判断与选择、实验数据的测量与处理、实验结果的分析与归纳等一套严谨的实验方法，从而加深对物理化学基本理论和概念的理解。

② 通过实验培养学生的动手能力、创新思维能力与进行初步科研的能力。首先，学生在实验中通过思考、分析、对比、综合归纳才能得出实验结果，这个过程培养了学生的逻辑思维能力和创造力。其次，学生独立完成物理化学实验能极大地锻炼学生的自学能力。此外，通过设计性实验的训练，学生应能够根据某一具体的目的要求，查阅资料、根据实验原理拟定实验方案、选用合适的配套仪器、设计实验步骤、测定和处理测量数据，提高进行一般实验研究工作的能力（如毕业论文、实验设计等）。

③ 培养学生观察实验现象，正确记录和处理数据，进行实验结果的分析和归纳，以及书写规范、完整的实验报告等能力。并养成严肃认真、实事求是的科学态度和作风。

1.1.2 物理化学实验的基本要求

（1）预习

在进行实验操作之前，必须仔细阅读实验教材及有关参考资料，明确实验目的要求，弄懂实验原理和方法，了解实验中所使用的仪器以及具体操作步骤，在此基础之上，写出预习报告（内容包括扼要实验原理和实验方法，实验操作步骤，注意事项，数据记录表格，以及预习中出现的疑难点等）。预习报告写在专用的实验记录本上，每次进实验室都要携带实验记录本，经指导教师检查预习报告后才能进行实验操作。

对于设计性实验，应按实验项目要求拟定好实验方案（其他要求同上）。

实践证明，实验前的预习是否充分，不仅直接影响实验效果，而且关系到实验能否正常进行。

（2）实验操作

① 待指导教师讲述实验要点和注意事项后（通常是学生在预习时不易解决的问题），检查仪器与药品是否合乎实验要求，记录实验条件（室温、大气压、药品纯度、仪器精度等），做好各项准备工作。

② 在实验过程中要严守操作规程，尤其是要严格遵从注意事项，切忌盲目操作，以致损坏装置或导致实验失败。

③ 严格控制实验条件，仔细观察实验现象，并在编有页码和日期的实验记录本上详细记录原始数据。

④ 对实验中遇到的问题要独立思考，设法解决。若实在困难则应请指导教师协助解决。

⑤ 实验完毕后，将实验数据交指导教师检查，并清理实验桌，洗净并核对仪器，经指导教师同意后才能离开实验室。

(3) 实验报告

实验报告是实验工作的书面总结和评定实验工作的依据。撰写实验报告是学生分析、归纳实验数据，讨论实验结果，并把在实验中获得的感性认识上升为理性认识的过程，因此，写好实验报告，可以锻炼和培养学生分析问题与解决问题的能力。在完成实验报告时要认真思考，深入研究，做到计算正确，字迹清楚，条理分明。数据处理要求每个学生独立完成。报告要如实反映实验结果，不能拼凑或伪造数据。实验报告可参考以下格式编写。

① 实验目的及扼要原理（约 300 字左右）。

② 实验：主要仪器与药品、实验条件、实验装置原理图等；实验方法的简述及重要的实验步骤等。

③ 实验数据记录及处理：列表已整理的实验数据及进一步运算后的结果；按各项实验的要求进行绘图及计算处理（可用计算机处理）。

④ 结果分析与讨论：将实验结果与文献值比较，从仪器精度、实验技术及误差（包括传递）分析等所得出的结论，对其实验结果进行自我评价；对观察到的特殊现象、实验成败的关键、误差产生的原因等问题进行分析讨论，除完成实验项目后面的思考题外，还应结合自己的实验心得体会分析讨论，也可以对实验提出进一步研究与改进的建议。

实验报告要求用统一的实验报告纸撰写，插图应粘贴在报告纸上，报告要求整洁，文字通顺、清晰。

1.2 物理化学实验中的安全防护

物理化学实验的安全防护，是一个关系到培养良好的实验素质，保证实验顺利进行，确保实验者和国家财产安全的重要问题。物理化学实验室里经常遇到高温、低温的实验条件，使用高气压（各种高压气瓶）、低气压（各种真空系统）、高电压、高频的仪器，而且许多精密的自动化设备日益普遍使用，因此需要实验者具备必要的安全防护知识，懂得应采取的预防措施，以及一旦事故发生后应及时采取的处理方法。

化学实验室中有各种实验所必需的试剂与仪器，所以常常潜藏着诸如着火、爆炸、中毒、灼伤、触电等安全隐患，如何来防止这些事故的发生以及发生事故以后又如何处置，这些都是每一个化学实验工作者必须具备的素质。本节主要结合物理化学实验的特点做如下介绍。

1.2.1 安全用电

违章用电常常可能造成人身伤亡、火灾、仪器损坏等严重事故。物理化学实验室使用电器较多，要特别注意用电安全。主要应注意以下几点。

① 使用仪器前要根据仪器标牌上所提供的技术数据正确选用电源（如交流、直流、

220V、高压电源、低压电源等)。接线要正确牢固。

② 操作仪器时，手要保持干燥，切忌用手触摸电源。

③ 要严格按照说明书使用仪器仪表，没有特殊情况，应避免在使用过程中断电。

④ 安装和拆除接线的操作一定要在断电状态下进行，以防触电和电器短路。

⑤ 实验结束后，应关闭仪器电源，并且关闭仪器接线插座上的电源开关。

⑥ 如遇电线走火，切勿用水或导电的酸碱泡沫灭火器灭火。应立即切断电源，用沙子或二氧化碳灭火器灭火。

1.2.2 安全使用化学试剂

化学药品使用安全主要有防毒、防爆、防火、防灼伤四个方面。

① 防毒。化学试剂大多数存在不同程度的毒性，其毒性可以通过呼吸道、消化道、皮肤等进入人体。防毒的关键是尽量减少或杜绝直接接触化学试剂。

实验前应了解所用药品的毒性、性能和相关的防毒保护措施。有毒气体应在通风橱内操作。不要在实验室内吃食物，饮具、餐具不能带入实验室。离开实验室时要洗手。

② 防爆。可燃性气体在实验室中达到爆炸极限浓度时，就可能引起爆炸，因而实验室内要尽量减少可燃性气体的挥发。同时实验室要保持良好的通风。

当实验室内有可燃性气体时。应禁止使用明火，防止电火花产生。有些固体试剂如高价态氧化物、过氧化物等受热或撞击时容易引起爆炸，使用时应按要求进行操作。实验室使用高压容器如氧气、氮气、氢气、二氧化碳钢瓶，一定要在教师指导下使用。不同浓度气体在空气中的爆炸极限见表 1-1，中国统一规定的气体钢瓶颜色和标字见表 1-2。

表 1-1 不同浓度气体在空气中的爆炸极限

气 体	爆炸极限(体积)/%	气 体	爆炸极限(体积)/%
氢气	4.1～74	苯	1.2～9.5
氨气	16～27	乙醇	4.3～19
一氧化碳	12.5～74	甲烷	5.3～14
煤气	5.3～32	乙烷	3.2～12.5
丙酮	2.5～13	丙烷	2.4～9.5
丙烯	2～11	丁烷	1.9～8.4

表 1-2 中国统一规定的气体钢瓶颜色和标字

气体类别	钢瓶颜色	标 字	标字颜色
氮气	黑	氮	黄(棕线)
氨气	黄	氨	黑
氢气	深绿	氢	红(红线)
氧气	浅蓝	氧	黑
氯气	黄绿(保护色)	氯	白(白线)
二氧化硫	黑	二氧化硫	白(黄线)
二氧化碳	黑	二氧化碳	黄
空气	黑	压缩空气	白
粗氩	黑	粗氩	白(白线)
纯氩	灰	纯氩	绿
乙炔	白	乙炔	红
石油气	灰	石油气	红
氦气	棕	氦	白

③ 防火。实验室防火主要有两方面：第一，防止电器设备或带电系统着火，所以用电

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com

一定要按规定操作；第二，防止化学试剂着火。许多有机试剂属易燃品，使用这些试剂时要远离火源。实验室一旦发生火灾，应首先切断电源，使用灭火器或沙子灭火。千万不要用水浇。

④ 防灼伤。强酸、强碱、强氧化剂等都会灼伤或腐蚀皮肤，尤其要防止进入眼睛，使用时除了要有适当的防护措施外，学生一定要按规定操作。实验室还有高温灼伤（如电炉、烘箱）和低温冻伤（如干冰、液氮）等，使用时也同样要按规定操作。

1.2.3 安全使用受压容器

物理化学实验室中受压容器主要指高压储气瓶、真空系统、供气流稳压用的玻璃容器，以及盛放液氮的保温瓶等。

高压储气瓶是由无缝碳素钢或合金钢制成的；按其所存储的气体及工作压力分类，见表1-3。

表 1-3 标准储气瓶型号分类

气瓶型号	用途	工作压力/kgf·cm^{-2}	试验压力/kgf·cm^{-2}	
			水压试验	气压试验
150	氢、氧、氮、氩、甲烷、压缩空气	150	225	150
125	二氧化碳及纯净水煤气等	125	190	125
30	氨、氯、光气等	30	60	30
66	二氧化硫	6	12	6

注：1kgf·cm^{-2}=98.0665kPa。

中国劳动部1966年颁布了气瓶安全监察规程，规定了各类气瓶的色标，每个气瓶必须在其肩部刻上制造厂和检验单位的钢印标记。

为了安全使用，各类气瓶应定期送检验单位进行技术检查，一般气瓶至少每三年检验一次，充装腐蚀性气体的储气瓶至少每两年检验一次。不合格者应降级使用或予以报废。

使用储气瓶必须按正确的操作规程进行，以下简述有关注意事项。

① 气瓶放置要求　气瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源（如夏天应避免日晒，冬天与暖气片隔开，平时不要靠近炉火等）的地方，并将气瓶固定在稳固的支架、实验桌或墙壁上，防止受外来撞击和意外跌倒。易燃气体气瓶（如氢气瓶等）的放置房间，原则上不应有明火或电火花产生，确实难以做到时应该采取必要的防护措施。

② 使用时安装减压器（阀）　气瓶使用时要通过减压器使气体压力降至实验所需范围。安装减压器前应确定其连接尺寸规格是否与气瓶接头相符，接头处需用专用垫圈。一般可燃性气体气瓶接头的螺纹是反向的左牙纹，不燃性或助燃性气体气瓶接头的螺纹是正向的右牙纹。有些气瓶需使用专用减压器（如氨气瓶），各种减压器一般不得混用。减压器都装有安全阀，它是保护减压器安全使用的装置，也是减压器出现故障的信号装置。减压器的安全阀应调节到能接受气体的系统或容器的最大工作压力。

③ 气瓶操作要点　气瓶需要搬运或移动时，应拆除减压器，旋上瓶帽，并使用专门的搬移车。开启或关闭气瓶时，实验者应站在减压阀接管的侧面，不许将头和身体对准阀门出口。气瓶开启使用时，应首先检查接头连接处和管道是否漏气，确认无误后方可继续使用。使用可燃性气瓶时，更要防止漏气或将用过的气体排放在室内，并保持实验室通风良好。使用氧气瓶时，严禁气瓶接触油脂，实验者的手、衣服和工具上也不得沾有油脂，因为高压氧气与油脂相遇会引起燃烧。氧气瓶使用时如发现漏气，不得用麻、棉等物去堵漏，以防发生燃烧事故。使用氢气瓶，导管处应加防止回火装置。气瓶内气体不应全部用尽，应留有不少

于 1kgf·cm^{-2}的压力气体，并在气瓶上标有已用完的记号。

1.2.4 受压玻璃仪器的安全防护

物理化学实验室的受压玻璃仪器包括供高压或真空试验用的玻璃仪器，装载水银的容器、压力计，以及各种保温容器等。使用这类仪器时必须注意以下事项。

① 受压玻璃仪器的器壁应足够坚固，不能用薄壁材料或平底烧瓶之类的器皿。

② 供气流稳压用的玻璃稳压瓶，其外壳应裹有布套或细网套。

③ 物理化学实验中常用液氮作为获得低温的手段，在将液氮注入真空容器时，要注意真空容器可能发生破裂，不要把脸靠近容器的正上方。

④ 装载水银的 U 形压力计或容器，要防止使用时玻璃容器破裂，造成水银散溅到桌上或地上。因此，装载水银的玻璃容器下部应放置搪瓷盘或适当的容器。使用 U 形水银压力计时，应防止系统压力变动过于剧烈而使压力计的水银散溅到系统外。

⑤ 使用真空玻璃系统时，要注意任何一个活塞的开、闭均会影响系统的其他部分，因此操作时应特别小心，防止在系统内形成高温爆鸣气混合物或让爆鸣气混合物进入高温区。在开启或关闭活塞时，应两手操作，一只手握活塞套，另一只手缓缓旋转内塞，务必使玻璃系统各部分不产生力矩，以免扭裂。在用真空系统进行低温吸附实验时，当吸附剂吸附大量吸附质气体后，不能先将装有液氮的保温瓶从盛放吸附剂的样品管处移去，而应先启动机械泵对系统进行抽空，然后移去保温瓶。因为一旦先移去低温的保温瓶，又不及时对系统抽空，则被吸附的吸附质气体，由于吸附剂温度的升高，会大量脱附出来，导致系统压力过大，使 U 形压力计中的水银冲出或引起封闭玻璃系统爆裂。

1.2.5 防止环境污染

由于化学试剂大多具有一定的毒性，随意排放会造成环境污染。实验后，废弃药品尽量回收，不能回收的按要求进行处理，符合环保要求后才能排放。

由于汞在物理化学实验室中的应用很普遍，如气压计、水银温度计、U 形汞压差计以及含汞电极等都要用到汞。汞蒸气的最大安全浓度为 $0.01\times10^{-6}\,kg\cdot m^{-3}$，然而汞在常温下可挥发出的蒸气浓度是安全浓度的一百多倍。汞蒸气可通过呼吸或皮肤直接吸收而使人体中毒，所以防止汞污染尤为重要。

使用汞时，应注意不要将汞直接暴露于空气中，在 U 形汞压差计等汞面上应加水或其他液体，尽量避免汞蒸气外逸。盛汞的容器应有足够的机械强度，以免容器破裂。在实验中要尽量避免因水银温度计、U 形汞压差计等以及含汞电极的人为损坏而造成汞污染。若有汞掉落在桌上或地面上时，应用吸汞管尽可能地将汞珠收集起来，然后用硫黄覆盖在汞掉落的地方，摩擦使之生成 HgS 并清除。

1.3 测量误差及分析

物理化学实验通常是在一定条件下测定系统的一种或几种物理量的大小，然后用计算或作图的方法求得所需的实验结果。在测定过程中，即使采用最可靠的测量方法，使用最精密的仪器，由技术很熟练的人员进行操作，也不可能得到绝对准确的结果。因为在任何测量过程中，误差是客观存在的。因此我们应该了解实验过程中误差产生的原因及出现的规律，以便采取相应措施减少误差。另一方面，需要对测试数据进行正确的处理，以获得最可靠的数据信息。在本实验课中除了学习误差的基本概念外，还要求学生能计算间接测量的误差，掌

握作图方法，以及正确表达测量结果等。这些内容是物理化学实验技能的必备素质，一定要给予足够的重视。

1.3.1 基本概念

1.3.1.1 误差与准确度

误差是指测定值 x_i 与真值 a 之差。误差的大小可用绝对误差 E 和相对误差 E_r 表示，即：

$$E=x_i-a \tag{1-1}$$

$$E_r=\frac{x_i-a}{a}\times 100\% \tag{1-2}$$

相对误差表示误差占真值的百分率。

例如，分析天平称量物体的质量分别为 1.6380g 和 0.1637g，假如两者的真实质量分别为 1.6381g 和 0.1638g，则两者称量的绝对误差分别为：

$$E=1.6380-1.681=-0.0001(g)$$

$$E=0.1637-0.1638=-0.0001(g)$$

两者称量的相对误差分别为：

$$E_r=\frac{-0.0001}{1.6381}\times 100\%=-0.006\%$$

$$E_r=\frac{-0.0001}{0.1638}\times 100\%=-0.06\%$$

从上例可知，绝对误差相等，相对误差并不一定相同。第一个称量结果的相对误差为第二个称量结果的十分之一。由此我们得出这样的结论：同样的绝对误差，当被测定的量较大时，相对误差就比较小，测定的准确度也就比较高。因此，用相对误差来表示各种情况下测定结果的准确度更为确切些。

绝对误差和相对误差都有正值和负值。正值表示测量结果偏高，负值表示测量结果偏低。实际测量中，真值实际上是无法获得的，人们常常用纯物质理论值、国家标准局提供的标准参考物质的证书上给出的数值或多次测定结果的平均值当作真值。

准确度（正确度）反映了由系统误差引起的测量值偏离真值的程度。系统误差愈小，测量结果的准确度愈高。准确度的定义为：

$$b=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|x_i-a| \tag{1-3}$$

式中，n 为测量次数；x_i 为第 i 次的测量值；a 为真值。

由于在大多数物理化学实验中，真值 a 是我们要求的测定结果，因此 b 值就很难得到。但一般可近似地用标准值 $x_{标}$ 来代替 a（$x_{标}$ 是用其他更可靠的方法测出的值，也可用文献手册的公认值代替）。此时测量的准确度可近似表示为：

$$b=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|x_i-x_{标}| \tag{1-4}$$

如果实验结果没有 $x_{标}$，则可用不同的实验方法经过多次测量结果的平均值代替 $x_{标}$。但最终结果还需实践的检验。

1.3.1.2 偏差与精密度$\overline{x_i}$

偏差是指个别测定结果与几次测定结果的平均值$\overline{x_i}$之间的差别。与误差相似，偏差也有绝对偏差 d_i 和相对偏差 d_r 之分。测定结果与平均值之差为绝对偏差，绝对偏差在平均值中

所占的百分率或千分率为相对偏差，即：

$$d_i = x_i - \bar{x} \tag{1-5}$$

$$d_r = \frac{|x_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \times 100\% \tag{1-6}$$

各偏差值的绝对值的平均值，称为单次测定的平均偏差$\bar{d}$，又称为算术平均偏差，即：

$$\bar{d} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|d_i| = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|x_i - \bar{x}| \tag{1-7}$$

单次测定的相对平均偏差$\overline{d_r}$表示为：

$$\overline{d_r} = \frac{\bar{d}}{x} \times 100\% \tag{1-8}$$

精密度反映了同一物理量多次测量结果的彼此符合程度。反映了偶然误差对测量结果的影响。偶然误差愈小，测量值彼此愈符合，则精密度愈高。精密度的大小还反映了测量结果的有效数字位数多少（与所有测量仪器的分辨能力有关）。如果测量结果的重复性高且有效数字位数多，则可以认为精密度高。精密度的大小常用偏差来表示。

1.3.1.3 精确度及准确度与精密度的关系

精确度反映的是由系统误差和偶然误差共同引起的测量值对真值的偏离程度，即测量结果与其真值符合程度的量度。它与误差的大小相对应。误差大，精确度低；误差小，精确度高。由于任何实验测量值都无法消除全部误差，故一般的情况下实验测量得到真值是不可能的，故常用多次测量结果的算术平均值或用文献手册所查的公认值代替真值。精确度包括准确度和精密度两部分含义。精确度高表示准确度和精密度都高。

用一个例子来说明精确度、准确度和精密度的关系。甲、乙、丙三人测量某一物理量，其结果如图 1-1 所示，图中所示的测量结果就表示了精密度与准确度和精确度的关系。

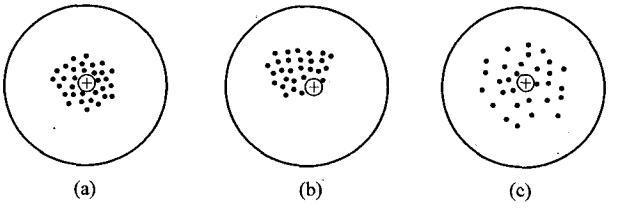


图 1-1 测量精密度与准确度和精确度

(a) 甲：系统误差和偶然误差都小，精密度、准确度都高即精确度高；(b) 乙：系统误差大，而偶然误差小，即精密度高，准确度低即精确度低；(c) 丙：系统误差小，而偶然误差大，即准确度高，精密度低即精确度低

1.3.1.4 误差产生的原因及分类

一般测量误差可分为系统误差、偶然误差和过失误差。

(1) 系统误差

系统误差是由于某种特殊原因引起的误差。它对测量结果的影响是固定的或是有规律变化的。它使测量结果总是偏向一方，即总是偏大或偏小。测量次数的增加并不能使之消除。

系统误差按产生原因的不同可分类如下。

① 仪器误差　仪器误差是指在进行测量时所使用的测量设备或仪器本身固有的各种因素的影响产生的误差。测量装置的技术指标，如准确度、灵敏度、最小分度值、变差值及稳

定度等的好坏取决于测量装置的结构、设计、所用元器件的性能、零部件材料的性能，加工制造和装配的技术水平等因素。在设计和制造各种测量仪器时，只能根据现有的条件与可能提出的实际要求，尽量减少误差，而与理想的要求总会有一定的差距，所以在测量过程中使用装置、设备和仪器仪表时，无论怎样满足规定的使用条件，无论怎样细心操作，总会使测量值产生误差。

② 试剂误差　这是在化学实验中，所用试剂纯度不够而引起的误差。在某些情况下，试剂所含杂质可能给实验结果带来严重的影响。

③ 方法误差　它是由于所采用的测量原理或测量方法本身所产生的测量误差。构成此类误差的来源，常遇到的如下：

a. 对被测对象的有关知识研究得不够充分，不能全面地考虑一些因素对测量所造成的影响；

b. 受客观条件及技术水平的限制；

c. 应用的测量原理本身就是近似性的或忽略了一些在测量过程中实际在起作用的因素；

d. 用接触测量破坏被测对象的原始状况；

e. 用静态的测量方法解决动态对象测量。

只有用多种方法测得的同一数据相一致时，才可认为方法误差已基本消除，结果是可取的。如元素原子量总是用多种方法测定而确定的。

④ 个人误差　个人误差是由进行测量的操作人员的习惯和特点引起的误差。主要是因为测量人员感觉器官的分辨能力、反应滞后、习惯感觉等因素而引起的观测误差。如记录某一信号的时间总是提前或滞后，读取仪表时眼睛位置总是偏向一边，判定滴定终点的颜色各人不同等。

⑤ 环境误差　因为周围环境因素对测量的影响，而使测量产生的误差。这些影响因素存在于测量系统之外，但对测量系统会直接或间接发生作用，例如温度、湿度、大气压、电场、磁场、机械振动、加速度、地心引力、声响、光照、灰尘、各种射线或电磁波等。这些因素在不同的测量过程中，对测量产生的影响程度可能不同。它们不但能影响测量系统产生测量误差，有时也能引起被测量系统的变化，严重时甚至会造成测量设备的毁坏或使测量难以进行。为了区分环境误差和仪器误差，人为地确定所谓标准环境（基准条件），或在产品铭牌及使用说明书上规定测量仪器的使用条件。在基准条件下进行测量所产生的测量误差基本上认为是测量仪器的固有误差（仪器误差）。若使测量仪器在超出基准条件规定的环境下工作，因为环境因素的影响，造成测量误差的增大，这种测量误差的增加量，称为仪器的附加误差，也就是环境误差。因此仪器在满足规定的条件下进行测量，所获测量值的误差不应超过铭牌或说明书中给出的误差值。有些仪表还给出随环境条件变化而改变的环境误差值。

上述五种测量误差的来源是从参加测量的四个环节，即人员、设备、方法和条件概括出来的。在具体测量过程中，各因素对测量的影响程度有所不同，甚至达到某一因素造成的测量误差可以忽略的程度，但测量得到的测得值总会带有测量误差是不容怀疑的。

系统误差影响了测量结果的准确程度。系统误差的数值可能比较大。必须消除系统误差的影响，才能有效地提高测量的精确度。实验工作者的重要任务之一就是发现系统误差的存在，找出系统误差的主要来源，选择有效的消除或减少系统误差的办法。通常可采用几种不同的实验技术或采用不同的实验方法。或改变实验条件，调换仪器，提高化学试剂的纯度等以确定有无系统误差的存在，并设法消除或使之减少。因此，单凭一种方法所得结果往往不是十分可靠的，只有由不同实验者、用不同的方法、不同的仪器得到相符的数据。才能认为

系统误差基本消除。

(2) 偶然误差

在实验时即使采用了最先进的仪器，选择了最恰当的方法，经过了十分精细的观测消除了系统误差，在同一条件下对一个物理量进行重复测量时，所测得的数据也不可能每次相同，在数据的末一位或末二位数字上仍会有差异，即存在着一定的误差，这种误差称为偶然误差。偶然误差是由测量过程中一系列偶然因素（实验者不能严格控制的因素，如外界条件、实验者心理状态、仪器结构不稳定等）引起的。偶然误差在测量时不可能消除或估计出来，但是它服从统计规律。实践经验和概率论都证明了，在相同条件下，多次测量同一个物理量，当测量次数足够多时，出现偶然误差数值相等、符号相反的测量结果的概率近乎相等。通过增加测量次数可使偶然误差减小到某种需要的程度。偶然误差决定测量结果的精密度。

偶然误差的出现在表面上看没有确定的规律，即前一误差出现后，不能料想下一个测量误差的大小和方向，但就其总体而言，具有统计规律性。

(3) 过失误差

过失误差是由于实验者的过失或错误引起的误差。如读移液管刻度出现错误、计算错误、记录写错等。含有过失误差的测量值是坏值，应该从结果中将它剔除。过失误差无规律可循，只要工作仔细，加强责任心就可以避免。防止过失误差还可以使用校核法，即用别的方法或仪器对测量值进行近似测量，以判断正式测量的数据是否合理。过失误差在测量中应尽量避免。

系统误差与偶然误差之间虽有着本质的不同。但在一定条件下它们可以互相转化。实际上，我们常把某些具有复杂规律的系统误差看成偶然误差，采用统计的方法来处理。不少系统误差的出现均带有随机性。例如，在用天平称量时，每个砝码都存在着大小不等、符号不同的系统误差。这种系统误差的综合效果，对每次称量是不相同的，它具有很大的偶然性。因此，在这种情况下，我们也可把这种系统误差作为偶然误差来处理。

对按准确度划分等级的仪器来说，同一级别的仪器中每个仪器的系统误差是随机的，或大或小、或正或负，彼此都不一样。如一批容量瓶中，每个容量瓶的系统误差不一定相同，它们之间的差别是随机的，这种误差属于偶然误差。当使用其中某一个容量瓶时，这种随机的偶然误差又转化为系统误差。我们可通过校核，确定其系统误差的大小。如不校核或未被发现，仍然当作偶然误差来处理也是常有的事。有时，系统误差与偶然误差的区分也取决于时间因素。在短时间内是基本不变的系统误差，但时间一长，则可能出现随机变化的偶然误差。

1.3.2 误差的表示方法

(1) 算术平均值$\overline{x}$

$$\overline{x}=\frac{x_1+x_2+x_3+\cdots+x_n}{n} \tag{1-9}$$

式中，x_1，x_2，x_3，…，x_n 为测量值；n 为测量次数。

(2) 绝对误差 E 和绝对偏差 d

$$E_i=x_i-a \tag{1-10}$$

$$d_i=x_i-\overline{x} \tag{1-11}$$

(3) 平均误差 δ

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com