



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

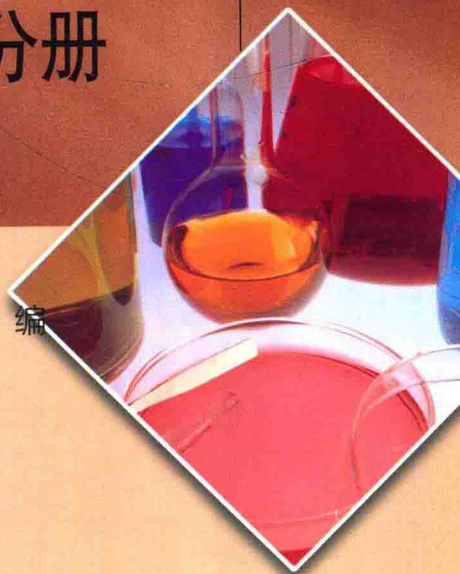
基础化学实验

(第二版)

物理化学实验分册

吉林大学

朱万春 张国艳 李克昌 徐家宁 编



Chemistry

高等教育出版社



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

基础化学实验 (第二版)

物理化学实验分册

吉林大学

朱万春 张国艳 李克昌 徐家宁 编

高等教育出版社·北京

内容提要

《基础化学实验》(第二版)为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材,分五册出版。本册为物理化学实验分册。

本册包括绪论、物理化学实验基础知识和技术、基础实验、综合和设计实验共四部分内容。

本册可作为高等院校化学化工类各专业和其他相关专业物理化学实验课程的教材和参考书。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学实验. 物理化学实验分册 / 朱万春等编
--2 版.--北京:高等教育出版社,2017.2
ISBN 978-7-04-047126-7

I. ①基… II. ①朱… III. ①化学实验-高等学校-
教材②物理化学-化学实验-高等学校-教材 IV.
①O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 321316 号

Jichu Huaxue Shiyān

Wuli Huaxue Shiyān Fence

策划编辑 鲍浩波

责任编辑 鲍浩波

封面设计 于文燕

版式设计 杜微言

插图绘制 杜晓丹

责任校对 李大鹏

责任印制 毛斯璐

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市西城区德外大街 4 号

邮政编码 100120

印 刷 北京玥实印刷有限公司

开 本 787mm×960mm 1/16

印 张 27.75

字 数 510 千字

购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>

<http://www.hepmall.com>

<http://www.hepmall.cn>

版 次 2006 年 5 月第 1 版

2017 年 2 月第 2 版

印 次 2017 年 2 月第 1 次印刷

定 价 50.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 47126-00

目 录

第一部分 绪论	1
一、物理化学实验的目的和要求	1
二、物理化学实验安全知识与环境保护	3
三、实验数据误差分析	9
四、物理化学实验数据的表达	15
五、数据处理软件在物理化学实验中的应用	19
第二部分 物理化学实验基础知识和技术	21
一、温度的测量及控制	21
二、量热	35
三、压力及相关技术	42
四、真空技术	50
五、热分析方法简介	60
六、光学实验方法和技术	65
七、电化学实验技术	88
八、黏度的测定技术及仪器	106
九、X 射线粉末衍射	110
十、流动法实验技术及仪器	115
第三部分 基础实验	128
实验 1 恒温槽操作	128
实验 2 燃烧热的测定	136
实验 3 溶解热的测定	142
实验 4 液体饱和蒸气压的测定	147
实验 5 偏摩尔体积的测定	151
实验 6 色谱法测定无限稀溶液的活度系数	158
实验 7 双液体体系沸点-组成图的绘制	172
实验 8 金属相图	177

实验 9	三组分体系等温相图的绘制	181
实验 10	化学反应平衡常数及分配系数的测定	184
实验 11	平衡常数的测定——氨基甲酸铵的分解	187
实验 12	差热分析法	192
实验 13	复相催化反应——乙醇脱水制乙烯反应动力学常数的测定	197
实验 14	蔗糖水解反应速率常数的测定	201
实验 15	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	205
实验 16	丙酮碘化反应速率常数及活化能的测定	211
实验 17	比色法研究甲基紫反应动力学	215
实验 18	蔗糖酶米氏常数的测定	219
实验 19	B-Z 振荡反应	223
实验 20	电导法测定弱电解质的解离平衡常数	228
实验 21	迁移数的测定	231
实验 22	电动势的测定	240
实验 23	电势-pH 曲线的测定	249
实验 24	氢超电势的测定	256
实验 25	镍在硫酸溶液中的钝化行为	260
实验 26	溶胶的制备及电泳	265
实验 27	沉降分析	272
实验 28	最大气泡法测定液体表面张力	278
实验 29	固-液界面接触角的测量	285
实验 30	水溶性表面活性剂临界胶束浓度的测定	290
实验 31	黏度法测高分子化合物的摩尔质量	294
实验 32	非牛顿型流体流变曲线的绘制	301
实验 33	BET 法测定固体物质比表面	313
实验 34	溶液吸附法测定固体物质比表面	323
实验 35	红外光谱测定 HCl 的结构参数	329
实验 36	偶极矩的测定	334
实验 37	磁化率的测定	341
实验 38	X 射线粉末衍射	348
第四部分	综合和设计实验	354
实验 39	草酸根合铁(III)酸钾的制备及其组成的确定	354

实验 40	过氧化氢在催化氧化反应中的分解反应动力学研究	358
实验 41	$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 发光材料的制备及其发光性能研究	364
实验 42	脉冲色谱法研究氧化物催化剂上异丁烷脱氢反应的活性	369
实验 43	染料敏化太阳能电池的设计及其性能参数的测定	371
实验 44	磷钨酸修饰铂电极对甲醇燃料电池阳极的电催化影响	375
实验 45	循环伏安法测定铁氰化钾的电极反应过程	380
实验 46	热效应的测定	385
实验 47	电动势法测定热力学函数	387
实验 48	电导滴定法测定混酸溶液各组分浓度	388
实验 49	二氧化钛的制备及其结构、性质表征	391
实验 50	磷钨杂多化合物的制备、表征及其催化性能研究	394
实验 51	乙醇一步合成乙酸乙酯 Cu 基催化剂的制备及其催化性能研究	403
实验 52	碳载铂、铂钉催化剂对甲醇燃料电池阳极电催化性能的研究	408
实验 53	碳酸钙纳米颗粒的制备及表面疏水化	413
实验 54	琼脂糖凝胶电泳	417
实验 55	表面活性剂对结晶紫碱性退色反应的影响	420
实验 56	不同载体下的药物缓释机理	424
实验 57	加速法测定药物有效期	427
附表		430
附表 1	水的蒸气压、密度、黏度、折射率、相对介电常数和表面张力	430
附表 2	铂铑 10-铂热电偶分度表	431
主要参考书目		437

一、物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是继无机化学实验、分析化学实验和有机化学实验之后开设的一门基础实验课,它综合了化学领域中各分支所需的基本研究工具和方法,是任何一个将从事化学相关专业工作的学生所必需的基本训练。物理化学实验的主要目的:第一,使学生掌握物理化学实验的基本原理、方法和技能,学会设计实验及选择和使用仪器;第二,培养学生正确地观察现象、记录和处理数据、分析实验结果的能力;第三,提高对物理化学知识灵活运用能力,培养严肃认真、实事求是的科学态度和作风。为了达到上述目的,必须对学生进行正确的、严格的基本操作训练和提出明确的要求。

(一) 基础实验

实验过程的具体要求分实验前的准备、实验过程和撰写实验报告三个方面。

1. 实验前的准备

(1) 实验前必须充分预习。了解本实验的目的,掌握实验所依据的基本理论,了解所用仪器的构造和操作规程,记住实验步骤,明确要测量和记录的数据。

(2) 写预习报告。其内容包括:实验目的、原理和步骤,并针对实验时要记录的数据详细地设计一个原始数据记录表,这个表应反映出操作过程。

预习报告在实验前交教师审阅。

2. 实验过程

(1) 进入实验室后到指定编号的实验台,先按实验教材核对仪器。

(2) 不了解仪器使用方法时,不得使用仪器,不得擅自拆卸仪器。仪器装置组装好后,必须经过教师检查无误,方能进行实验。

(3) 遇有仪器损坏,应立即报告,检查原因,并登记损坏情况。

(4) 严格按实验操作规程进行实验,不得随意改动;若确有改动的必要,需事先取得教师的同意。

(5) 记录数据要求完整、规范。所有数据应记在记录本上,不允许有选择地记录数据;记录本必须编页码,不得撕页,不得用铅笔或红笔记录。尽量采用表格形式记录数据。不能随意涂抹数据。如发现某个数据确有问题应该舍弃时,可用笔轻轻圈去或画一横再写出正确数据。应注意养成良好的记录习惯。

(6) 充分利用实验时间,观察现象,记录数据,分析和思考问题,提高学习效果。

(7) 实验完毕,应将数据交指导教师审查合格后,再拆卸实验装置。如数据不合格需补做或重做。

3. 撰写实验报告

(1) 认真完成实验报告,内容可分为实验目的、实验原理、实验步骤、实验数据、数据处理(包括列表、作图等)、讨论等项。学生应把重点放在实验数据的处理和讨论上。讨论内容包括:对实验过程中现象的分析和解释,对实验结果的误差分析,对实验的改进意见及实验后的心得和体会等。

(2) 掌握数据处理的原理、方法、步骤及数据应用的单位,认真进行计算,正确表达数据的处理结果。处理数据应独立完成,不得抄写或者合写一份报告。

(3) 撰写实验报告是物理化学实验的一个重要环节,切忌粗枝大叶,错误百出。撰写实验报告过程中要开动脑筋,钻研问题,认真计算,深入思考。

(二) 综合和设计实验

综合和设计实验不是基础实验的重复,而是基础实验的提高和深化。它是在教师的指导下由学生选择实验课题,应用已经学过的物理化学实验原理、方法和技术,通过查阅文献资料独立设计实验方案,选择合理的仪器设备,组装实验装置,进行独立的实验操作,并以科研论文的形式写出实验报告。由于物理化学实验与科学研究之间在设计思路、测量原理和方法上有许多相似性,因而进行设计实验的训练,可以较全面地提高实验技能和综合素质,对于初步培养科学研究的能力是非常重要的。

1. 综合和设计实验的程序

(1) 选题。在教材提供的综合和设计实验题目中选择自己感兴趣的题目,或者自己另外确定实验题目。

(2) 查阅文献。查阅包括实验原理、实验方法、仪器装置等方面的文献,对不同方法进行对比、综合、归纳等。

(3) 设计方案。设计方案应包括实验装置示意图、详细的实验步骤、所需的仪器、试剂清单等。

(4) 可行性论证。在实验开始前一周进行实验可行性论证,请指导教师和同学提出存在的问题,优化实验方案。

(5) 实验准备。提前一周到实验室进行实验仪器、试剂等的准备工作。

(6) 实验实施。实验过程中注意随时观察实验现象,考察影响因素等,反复进行实验直到成功。

(7) 数据处理。综合处理实验数据,进行误差分析,按科研论文的形式写出有一定见解的实验报告并进行交流答辩。

2. 综合和设计实验的要求

所查文献要至少包括 1 篇外文文献,同时有关综合和设计实验的预习报告和实验报告可以用英文书写,以培养学生的专业英语的阅读和写作能力。

学生必须自己设计实验、组合仪器并完成实验,以培养综合运用化学实验技能和所学的基础知识解决实际问题的能力。

二、物理化学实验安全知识与环境保护

安全是保证实验顺利进行的前提,是关系到实验室中每个人健康和生命的大事。在化学实验室里常常潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等事故的危险性。如何来防止这些事故的发生以及万一发生如何来急救,是每一位化学实验工作者必须具备的素质。这些内容在先行的化学实验课中均已反复地作了介绍。本节主要结合物理化学实验的特点介绍安全用电常识及使用化学试剂的安全防护等知识。

(一) 安全用电常识

物理化学实验使用电器较多,特别要注意安全用电。表 1-2-1 给出了 50 Hz 交流电在不同电流强度时通过人体产生的反应情况。

表 1-2-1 不同电流强度时的人体反应

电流强度/mA	1~10	10~25	25~100	100 以上
人体反应	麻木感	肌肉强烈收缩	呼吸困难, 甚至停止呼吸	心脏心室纤维性颤动, 死亡

违章用电可能造成仪器设备损坏、火灾甚至人身伤亡等严重事故。为了保障人身安全,一定要严格遵守安全用电规则。

1. 防止触电

不用潮湿的手接触电器。电源裸露部分应有绝缘装置,所有电器的金属外壳都应接上地线。

实验时,应先连接好电路再接通电源;修理或安装电器时,应先切断电源;实验结束时,先切断电源再拆卸线路。

不能用试电笔去试高压电。使用高压电源应有专门的防护措施。

如有人触电,首先应迅速切断电源,然后进行抢救。

2. 防止发生火灾及短路

电线的安全通电量应大于用电功率;使用的断路器要与实验室允许的用电量相符。

室内若有氢气、煤气等易燃易爆气体,应避免产生电火花。继电器工作时、电器接触点接触不良时及开关电闸时易产生电火花,要特别小心。

如遇电线起火,立即切断电源,用沙子或二氧化碳、四氯化碳灭火器灭火,禁止用水或泡沫灭火器等导电液体灭火。

电线、电器不要被水淋湿或浸在导电液体中;线路中各接点应牢固,电路元件两端接头不要互相接触,以防短路。

3. 电器仪表的安全使用

使用前预先了解电器仪表要求使用的电源是交流电还是直流电。

使用前要了解电器仪表电源是三相电还是单相电及电压的大小(如 380 V、220 V、6 V)。确认电源和电器功率是否符合要求及直流电器仪表的正、负极。

仪表量程应大于待测量。待测量大小不明时,应从最大量程开始测量。

实验前要检查线路连接是否正确,经教师检查同意后方可接通电源。

在使用过程中如发现异常,如有不正常声响、局部温度升高、冒烟或嗅到焦糊味等,应立即切断电源,并报告教师进行检查。

(二) 使用化学试剂的安全防护

1. 防毒

实验前,应了解所用试剂的毒性及防护措施。操作有毒化学试剂应在通风橱内进行,避免与皮肤接触;剧毒试剂应妥善保管并小心使用。不要在实验室内喝水、吃东西;离开实验室时要洗净双手。

2. 防爆

可燃气体与空气的混合物在比例处于爆炸极限范围时,受到热源(如电火花)诱发将会引起爆炸。一些气体的爆炸极限见表 1-2-2。

表 1-2-2 与空气相混合的某些气体的爆炸极限 (20 °C, 101 325 Pa)

气体	爆炸高限 (体积分数)/%	爆炸低限 (体积分数)/%	气体	爆炸高限 (体积分数)/%	爆炸低限 (体积分数)/%
氢	74.2	4.0	醋酸	—	4.1
乙烯	28.6	2.8	乙酸乙酯	11.4	2.2
乙炔	80.0	2.5	一氧化碳	74.2	12.5
苯	6.8	1.4	水煤气	72.0	7.0
乙醇	19.0	3.3	煤气	32.0	5.3
乙醚	36.5	1.9	氨	27.0	15.5
丙酮	12.8	2.6			

实验时要尽量防止可燃气体逸出,保持室内通风良好;操作大量可燃气体时,严禁使用明火和可能产生电火花的电器,并防止其他物品撞击产生火花。

另外,有些试剂如乙炔银、过氧化物等受震或受热易引起爆炸,使用时要特别小心;严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起;久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物;进行易发生爆炸的实验应有防爆措施。

3. 防火

许多有机溶剂如乙醚、丙酮等非常容易燃烧,使用时室内不能有明火、

电火花等。用后要及时回收处理,不可倒入下水道,以免聚集引起火灾。实验室内不可存放过多这类试剂。

另外,有些物质如磷、金属钠及比表面很大的金属粉末(如铁、铝等)易氧化自燃,在保存和使用时要特别小心。

实验室一旦发生火灾时不要惊慌,应根据情况选择不同的灭火剂进行灭火。以下几种情况不能用水灭火:

- (1) 有金属钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠等时,应用干沙等灭火。
- (2) 相对密度比水小的易燃液体着火,采用泡沫灭火器。
- (3) 有灼烧的金属或熔融物着火时,应用干沙或干粉灭火器。
- (4) 电器设备或带电系统着火,应用二氧化碳或四氯化碳灭火器。

4. 防灼伤

强酸、强碱、强氧化剂、溴、磷、钠、钾、苯酚、冰醋酸等都会腐蚀皮肤,特别要防止溅入眼内。液氧、液氮等低温也会严重灼伤皮肤,使用时要小心。万一灼伤应及时治疗。

(三) 汞的安全使用

汞中毒分急性和慢性两种。急性中毒多为高价汞盐(如 HgCl_2) 入口所致, $0.1 \sim 0.3 \text{ g}$ 即可致死。吸入汞蒸气会引起慢性中毒,症状为食欲不振、恶心、便秘、贫血、骨骼和关节疼痛、精神衰弱等。汞蒸气的最大安全浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 而 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时汞的饱和蒸气压约为 0.16 Pa , 超过安全浓度 130 倍。所以使用汞必须严格遵守下列操作规定:

1. 储汞的容器要用厚壁玻璃器皿或瓷器,在汞面上加盖一层水,避免直接暴露于空气中,同时应放置在远离热源的地方。一切转移汞的操作,应在装有水的浅瓷盘内进行。

2. 装有汞的仪器下面一律放置浅瓷盘,防止汞滴散落到桌面或地面上。万一有汞洒落,要先用吸汞管尽可能将汞珠收集起来,然后把硫黄粉撒在汞溅落的地方,并摩擦使之生成 HgS , 也可用 KMnO_4 溶液使其氧化转化为难挥发的化合物。擦过汞的滤纸等必须放在有水的瓷缸内。

3. 使用汞的实验室应有良好的通风设备;手上若有伤口,切勿接触汞。

(四) 高压装置安全防护

在物理化学实验中,经常要用到氧气、氮气、氢气、氩气等气体。这些气体一般都是贮存在专用的高压气体钢瓶中。使用时通过减压阀使气体

压力降至实验所需范围,再经过其他控制阀门细调,使气体输入使用系统。

气体钢瓶由无缝碳素钢或合金钢制成,适用于装介质压力在 150×10^5 Pa 以下的气体。标准气体钢瓶类型如表 1-2-3 所示。

表 1-2-3 标准气体钢瓶的类型

气体钢瓶类型	用途	工作压力 $p/10^5$ Pa	试验压力 $p/10^5$ Pa	
			水压试验	气压试验
甲	装 O_2 、 N_2 、 H_2 、 CH_4 压缩空气和惰性气体	150	225	150
乙	装纯净水煤气及 CO_2 等	125	190	125
丙	装 NH_3 、氯、光气和异丁烯	30	60	30
丁	装 SO_2 等	6	12	6

使用气体钢瓶的主要危险是气体钢瓶可能爆炸和漏气(这对可燃性气体钢瓶就更危险,应尽可能避免氧气瓶和其他可燃性气体钢瓶放在同一房间内使用。否则,极易引起爆炸)。已充气的气体钢瓶爆炸的主要原因是气体钢瓶受热而使内部气体膨胀,压力超过气体钢瓶最大负荷而爆炸。气体钢瓶爆炸的另一个原因是瓶颈螺纹损坏,当内部压力升高时,冲脱瓶颈。在这种情况下,气体钢瓶向放出气体的相反方向高速飞行,因此,可造成很大的破坏和伤亡。另外,如果气体钢瓶的金属材料不佳或受到腐蚀时,一旦在气体钢瓶坠落或撞击坚硬物时就会发生爆炸。因此,气体钢瓶(或其他受压容器)是存在着危险的,使用时需要特别注意:

1. 气体钢瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源(如阳光、暖气、炉火等)的地方。
2. 搬运气体钢瓶时要轻、稳,要把瓶帽旋上。放置和使用时必须固定牢靠。
3. 使用时要用减压器(CO_2 、 NH_3 可例外)。一般可燃性气体(H_2 、 C_2H_2)的钢瓶气门螺纹是反扣的。不燃性或助燃性气体(N_2 、 O_2)的钢瓶是正扣的。各种减压器一般不得混用。
4. 绝不可将油或其他易燃性有机物沾染到气体钢瓶上(特别是出口和减压器)。也不可用麻、棉等物堵漏,以防燃烧引起事故。
5. 开启气门时应站在减压器的另一侧,更不许把头或身体对准气体钢

瓶总阀门,以防万一阀门或减压器冲出伤人。

6. 不可把气体钢瓶内气体用尽,以防重新灌气时发生危险。

7. 使用时注意各气体钢瓶瓶身的颜色及标字,避免混淆。表 1-2-4 所示为我国气体钢瓶常用标识。

表 1-2-4 气体钢瓶标识

气体类别	瓶身颜色	标字颜色	气体类别	瓶身颜色	标字颜色
氮	黑	黄	二氧化碳	黑	黄
氧	天蓝	黑	氯	黄绿	黄
氢	绿	红	其他一切可燃气体	红	白
空气	黑	白	其他一切不可燃气体	黑	黄
氨	黄	黑			

8. 使用期间的气体钢瓶每隔三年至少要进行一次检验。用来装腐蚀性气体的气体钢瓶每两年至少要检验一次。不合格的气体钢瓶应报废或降级使用。

9. 氢气钢瓶最好放在远离实验室的小屋内,用导管引入(一定要防止漏气)并应加防止回火的装置。

(五) X 射线的防护

X 射线对健康是有害的。一般晶体 X 射线衍射分析用的软 X 射线(波长较长、穿透能力较弱)比医院透视用的硬 X 射线(波长较短、穿透能力较强)对人体组织伤害更大。轻的造成局部组织灼伤,重的可造成白细胞下降,毛发脱落,发生严重的射线病。但若采取适当的防护措施,上述危害是可以防止的。

最基本的一条是防止身体各部位(特别是头部)受到 X 射线照射,尤其是直接照射。因此 X 射线管窗口附近要用铅皮(厚度在 1 mm 以上)挡好,使 X 射线尽量限制在一个局部小范围内;在进行操作(尤其是对光)时,应戴上防护用具(特别是铅玻璃眼镜);暂时不工作时,应关好窗口;非必要人员,人员应尽量离开 X 射线实验室。室内应保持良好通风,以减少由于高电压和 X 射线电离作用产生的有害气体对人体的影响。

(六) 物理化学实验中的环境保护

在物理化学实验中增强环保意识,减少实验对环境的污染,具有十分

重要的意义。

1. 实验过程中减少试剂对环境的污染。在实验中要注意试剂的性质及预防环境污染的措施。如储存浓盐酸时要密封保存,防止氯化氢气体挥发污染大气;同时,还要注意试剂量的取用,实验必定会涉及有毒、有害物质,从某种意义上讲学校环境污染主要来源于化学实验。因此,实验中要力求利用最少的试剂,获取最佳的实验效果,最大限度地减少废弃物。

2. 妥善处理实验过程中的废弃物。在化学实验中不仅要少用试剂,减少废弃物,同时要学会对废弃物的妥善处理,决不能随意乱倒,要求将实验中的废液倒入指定的容器中,这样可以减少污染。把实验中的废酸、废碱都收集起来,既减少了对下水道的腐蚀,又能对实验试剂回收进行综合利用。同时,严禁未经处理随意抛洒排放,经处理后可排放的废液,必须符合国家规定的排放标准。

化学实验室是化学教学和科学研究的重要场所,但在开展实验教学和科研实验过程中,往往要排放一些有毒、有害物质,排放量较有关工厂相比虽微不足道,但对环境也构成了一定的污染,所以对实验室的环境保护就显得尤为重要。化学实验室排放的废弃物品种类多、数量少、变化大,所以一定要制定一套完整的、切实可行的管理制度和有效的治理措施,确保师生有一个良好的学习和生活环境,要在化学实验中养成自觉保护环境的好习惯。

三、实验数据误差分析

由于实验方法的可靠程度、所用仪器的精密度和实验者感官的限度等各方面条件的限制,使得一切测量均带有误差——测量值与真值之差。因此,必须对误差产生的原因及其规律进行研究,方可获得可靠的实验结果,再通过实验数据的列表、作图、建立数学关系式等处理步骤,使实验结果变为有参考价值的资料,这在科学研究中是必不可少的。

(一) 误差的分类

误差按其性质可分为三种:系统误差、过失误差、偶然误差。

1. 系统误差(恒定误差)

系统误差是指在相同条件下,多次测量同一物理量时,误差的绝对值

和符号保持恒定,或在条件改变时,按某一确定规律变化的误差。系统误差产生的原因有:

- (1) 实验方法方面的缺陷,如使用了近似公式。
 - (2) 仪器试剂的不良,如电表零点偏差、温度计刻度不准、试剂纯度不高等。
 - (3) 操作者的不良习惯,如观察视线偏高或偏低。
- 改变实验条件可以发现系统误差的存在,针对产生原因可采取措施将其消除。

2. 过失误差(或粗差)

这是一种明显歪曲实验结果的误差。它无规律可循,是由操作者读错、记错所致,只要加强责任心,此类误差可以避免。发现有此种误差产生,所得数据应予以剔除。

3. 偶然误差(随机误差)

在相同条件下多次测量同一量时,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,但随测量次数的增加,其平均值趋近于零,即具有抵偿性,此类误差称为偶然误差。它产生的原因并不确定,一般是由环境条件的改变(如大气压、温度的波动),操作者感官分辨能力的限制(如对仪器最小分度以内的读数难以读准确等)所致。

(二) 测量的准确度与测量的精密度

准确度是指测量结果的准确性,即测量结果偏离真值的程度,而真值是指用已消除系统误差的实验手段和方法进行足够多次的测量所得的算术平均值或者文献手册中的公认值。

精密度是指测量结果的可重复性及测量值有效数字的位数。因此测量的准确度和精密度是有区别的,高精密度不一定能保证有高准确度,但高准确度必须有高精密度来保证。

(三) 误差的表达方法

1. 误差一般用以下三种方法表达。

(1) 平均误差

$$\delta = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

其中: d_i 为测量值 x_i 与算术平均值 \bar{x} 之差, n 为测量次数, 且 $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$, $i = 1, 2, \dots, n$ 。

(2) 标准误差(或称均方根误差)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

(3) 或然误差

$$P = 0.675\sigma$$

平均误差的优点是计算简便, 但用这种误差表示时, 可能会把质量不高的测量掩盖住。标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差感觉比较灵敏, 因此它是表示精度的较好方法, 在近代科学中多采用标准误差。

2. 为了表达测量的精度, 又分为绝对误差、相对误差两种表达方法。

(1) 绝对误差。它表示了测量值与真值的接近程度, 即测量的准确度。其表示法为

$$\bar{x} \pm \delta \quad \text{或} \quad \bar{x} \pm \sigma$$

其中: δ 和 σ 分别为平均误差和标准误差, 一般以一位数字(最多两位)表示。

(2) 相对误差。它表示测量值的精密度, 即各次测量值相互靠近的程度。其表示法为

$$\text{平均相对误差} = \pm \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$\text{标准相对误差} = \pm \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%$$

(四) 偶然误差的统计规律和可疑值的舍弃

偶然误差符合正态分布规律, 即正、负误差具有对称性。所以, 只要测量次数足够多, 在消除了系统误差和粗差的前提下, 测量值的算术平均值趋近于真值:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = x_{\text{真}}$$

但是, 一般测量次数不可能有无限多次, 所以一般测量值的算术平均值也不等于真值。于是人们又常把测量值与算术平均值之差称为偏差, 常与误差混用。

如果以误差出现次数 N 对标准误差的数值 σ 作图, 得一对称曲线(图