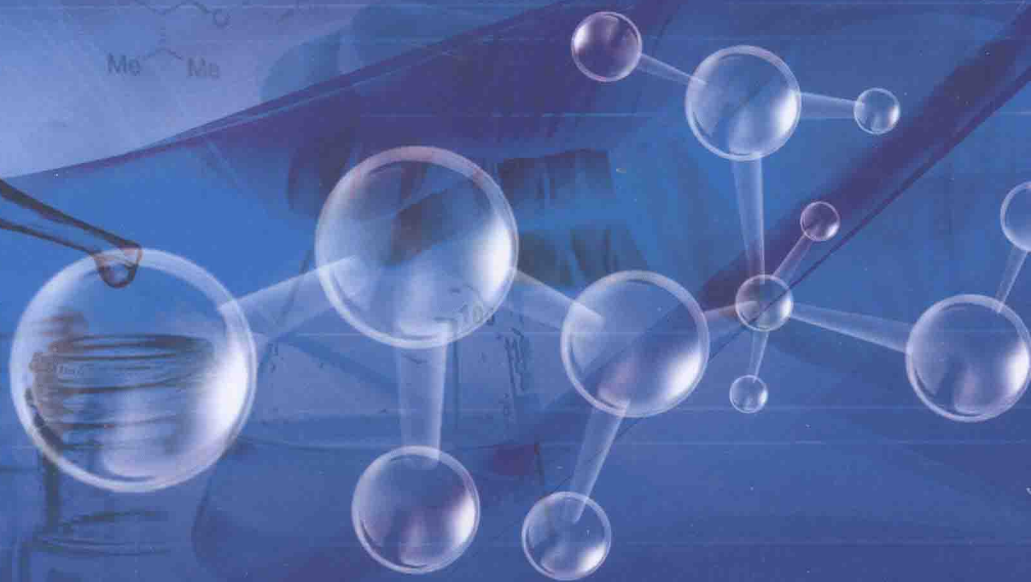


物理化学实验

主编 张秀华



HEUP 哈尔滨工程大学出版社

物理化学实验

主 编 张秀华
副主编 孙德军 孙洪海

内容简介

本教材按绪论、实验内容、物理化学实验常用数据表三部分编写,其中实验内容按基础性实验、设计性实验和研究性实验三部分编写。在绪论中,对物理化学实验的目的和要求、实验室守则、误差及数据表达等内容都做了比较详细的阐述。每个实验都按实验目的、基本原理、仪器和药品、实验步骤、数据处理、注意事项,实验的关键提示、讨论、预习题、预习测试题、思考题、习题、实验参考资料及仪器使用简介等顺序编写。在本教材的最后部分给出了与教材中实验内容相关的物理化学实验常用数据表,物理化学实验文献的检索与简介,以便于学生查阅。

本书可作为不同学时、不同专业的高等院校开设物理化学实验课程的教材,也可作为相关专业的教师、研究人员、技术开发人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/张秀华主编. —哈尔滨:哈尔滨
工程大学出版社, 2015. 6
ISBN 978 - 7 - 5661 - 1045 - 9

I. ①物… II. ①张… III. ①物理化学 - 化学实验 -
高等学校 - 教材 IV. ①O64 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 115930 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 787mm × 1 092mm 1/16
印 张 19.75
字 数 515 千字
版 次 2015 年 6 月第 1 版
印 次 2015 年 6 月第 1 次印刷
定 价 38.00 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

化学是一门实验性很强的学科,化学实验在其学科教学与学科发展建设中起着极为重要的作用,因此化学实验教学的改革始终是教学改革的重点与热点。

物理化学实验是化学类专业的一门基础实验课程,对学生掌握和应用物理化学理论和研究方法有很大的帮助,同时,一些近化学类专业也开设了此课程,以帮助学生更好地理解化学的一些研究方法、技术和手段。

物理化学实验课有助于学生初步掌握物理化学实验的方法和技术,了解物理化学研究的基本方法,理解物质的物理化学性质与各种物理量之间的关系,掌握处理实验数据和分析、归纳实验结果的方法,增强灵活应用物理化学基本理论解决实际化学问题的能力,进而提高学生的学习能力,达到培养学生创新能力的学科目标。

随着高等教育事业的快速发展,大学化学实验教学确定了“一体化、多层次”的改革目标,打破传统的基础化学实验教学依附于二级学科的模式,将化学实验统一为一门独立的课程,从基本操作到二级学科层面的多层次综合再到跨两个以上一级学科并与科研衔接,内容交叉,技术综合的大综合,实验内容由浅入深,循序渐进,逐步提高地分层次地进行,实现了实验教学内容的连贯一致。

依据化学实验的内在规律,从培养目标考虑,加强学生基本实验技能,培养学生综合实验能力与创新能力,分层次的设计实验内容,将基础化学实验设定为:“普通化学实验”(Ⅰ),“合成化学实验”(Ⅱ),“物理化学实验”(Ⅲ),“综合化学实验”(Ⅳ)和“现代仪器分析实验”(Ⅴ)等五大部分,并将科学研究渗透到实验教学的各个环节,使新的实验教学体系在环境保护,经济效益,教学效果等方面都显示出它的优越性,体现了教学促进科研,科研带动教学的辩证关系。

本教材是基础化学实验系列教材之一。参加本教材编写的教师认真把握教学改革精神要领,总结多年教学的实践与经验,在以前的讲义和最新出版的理论教材的基础上,参考了国内许多知名高校的物理化学实验教材和部分文献,并考虑了教学改革的需要及仪器设备的快速发展和更新的情况编写了本教材。力争在教材中体现出如下特点:

1. 从基础化学实验课程的统一的教学目的出发,较好地处理“物理化学实验”部分与“先行”和“后续”部分的课程的衔接与联系。使“物理化学实验”很好地融于基础化学实验的整体中,发挥新体系对教学质量的保证作用。

2. 努力把握好物理化学实验学科的自身特点,充分发挥该学科在培养学生综合动手能力、初步科研能力以及激发学生的创新能力等方面的特殊作用。

3. 从学生实际出发,在教材结构设计,实验选题的确定,文字叙述的表达上有利于学生的自学,有利于开发学生的思维创造力等。

4. 充分考虑到当前实验手段与仪器的更新和发展,在介绍传统测量原理和方法的同时,尽量引入这些先进仪器设备,以适应新形势与新发展。

5. 教材中所涉及的仪器设备等均是最新型号的产品,与以往的物理化学实验所用的同类仪器相比,不仅在外观上整齐简洁得多,同时还具有操作简单、读数清晰、数据精确等优点,大大缩减了实验周期,充分体现了科学技术发展所带来的高效率。

6. 在编写中考虑到物理化学实验是以大循环的方式进行的,每个学生接触到实验的先后顺序不同,且常常出现学生所做的实验是同步进行的理论课教学还未讲到的内容,因此教材中的每个实验都力求自身完整。每个实验的原理介绍都是独立的,所用仪器的构造与使用方法及相关技术和数据等采取分散于各实验选题中的办法,以附录的形式给出,并在每个实验之后都简单设计了该实验的数据记录表和数据处理的方法,以方便学生参考,减轻学生负担。

本教材按绪论、实验内容、物理化学实验常用数据表三部分编写,其中实验内容按基础性实验、设计性实验和研究性实验三部分编写。在绪论中,对物理化学实验的目的和要求、实验室守则、误差及数据表达等内容都做了比较详细的阐述。实验内容包括化学热力学、化学动力学、电化学、界面化学、胶体化学、结构化学等六个方面的 30 个基础性实验,9 个设计性实验和 10 个研究性实验。每个实验都按实验目的、基本原理、仪器和药品、实验步骤、数据处理、注意事项,实验的关键提示、讨论、预习题、预习测试题、思考题、习题、实验参考资料及仪器使用简介等顺序编写。“实验关键提示”栏目,使学生能即时抓住实验关键少走弯路。“讨论”栏目,能帮助学生深化理解实验,使学生的综合分析能力、创造力得到进一步培养与训练。在本教材的最后部分给出了与教材中实验内容相关的物理化学实验常用数据表,物理化学实验文献的检索与简介,以便于学生查阅。

本教材由张秀华教授任主编,孙德军副教授、孙洪海副教授任副主编。绪论、基础实验部分的实验一至实验八由孙德军编写,基础实验部分的实验九至实验二十,设计性实验部分的实验一至实验九,研究性实验部分的实验一至实验七由张秀华编写。基础实验部分的实验二十一至实验三十,研究性实验部分的实验八至实验十,部分物理化学实验常用数据表由孙洪海编写,全书最后由张秀华教授做了修改定稿。

在编写中,参编人员参考了国内外兄弟院校的多部教材与专著,有的还进行了引用,在这里深表感谢,恕不一一列出。

本教材虽经参编人员的认真编写,并几经修改,但仍会存在错误与不足,诚恳希望同行和读者批评指正。

编者
2015 年 3 月

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 物理化学实验的目的和任务	1
1.2 物理化学实验的要求	1
1.3 物理化学实验室守则	3
1.4 物理化学实验室安全知识	3
1.5 物理化学实验误差及数据的表达	5
附录 1.1 实验预习报告的格式(仅供参考)	18
附录 1.2 实验报告的格式(仅供参考)	19
第 2 章 基础实验部分	22
实验一 恒温槽恒温性能的测试	22
附录 2.1 贝克曼温度计的构造与使用	27
附录 2.2 晶体管继电器电路图	29
附录 2.3 SYP 型玻璃恒温水浴及 SWQ 智能数字恒温控制器	29
实验二 燃烧热(焓)的测定	33
附录 2.4 XRY-1A 型数显氧弹式热量计	42
附录 2.5 电子天平	45
附录 2.6 高压钢瓶及减压阀	47
实验三 中和热(焓)的测定	51
附录 2.7 SWC-II _D 精密数字温度温差仪	55
实验四 溶液偏摩尔体积的测定	57
附录 2.8 比重瓶法测定密度	59
实验五 液体饱和蒸气压的测定	61
附录 2.9 DP-A 精密数字压力计(低压真空压力计)	69
附录 2.10 DP-A 精密数字压力温度计(绝压气压计)	71
实验六 完全互溶双液体系统沸点-组成图的绘制	72
附录 2.11 2WA-J 型阿贝折光仪	80
实验七 金属相图	84
附录 2.12 WCY-SJ 程序升降温控制仪	90
附录 2.13 KWL-08 可控升降温电炉	91
实验八 凝固点降低法测定相对分子质量	94
附录 2.14 SWC-II _C 数字贝克曼温度计	102
实验九 液相平衡	104
附录 2.15 721 型数字分光光度计	110

实验十 分解反应平衡常数的测定	114
实验十一 差热分析	118
实验十二 气-液色谱法测定非电解质溶液的热力学函数	124
实验十三 核磁共振法测定质子化反应的平衡常数	131
实验十四 蔗糖水解反应速率常数的测定	134
附录 2.16 WZZ-2S 型数字式自动旋光仪	141
实验十五 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	148
附录 2.17 DDS-307 型数字电导率仪	156
实验十六 化学振荡反应	160
实验十七 分光光度法测定蔗糖酶的米氏常数	165
实验十八 丙酮碘化反应的速率方程	170
实验十九 电极制备及电池电动势的测定	178
附录 2.18 SDC-II 型数字电位差综合测试仪	187
附录 2.19 盐桥	189
实验二十 电导的测定及其应用	190
实验二十一 离子迁移数的测定	197
实验二十二 线性电位扫描法测定镍在硫酸溶液中的钝化行为	201
实验二十三 氢超电势的测定	206
实验二十四 溶液吸附法测定固体比表面积	211
实验二十五 最大气泡法测定液体表面张力	216
实验二十六 黏度法测定高分子化合物的平均相对分子质量	227
实验二十七 溶胶的电泳	237
实验二十八 电导法测定水溶液表面活性剂的临界胶束浓度	244
实验二十九 偶极矩的测定	249
附录 2.20 PCM-1A 型精密电容测量仪	255
实验三十 磁化率的测定	258
第 3 章 设计性实验部分	264
实验一 不同组成 CuSO_4 溶液中铜的电极电势测定	265
实验二 用热敏电阻作为感温元件制作温度测量装置	266
实验三 硫酸铜水合反应热测定	267
实验四 用热分析法绘制 Pb-Sn 合金相图	268
实验五 测定乙酸乙酯皂化反应速率常数	269
实验六 H^+ 浓度对蔗糖水解反应速率影响的测定	270
实验七 用电位跟踪法研究丙酮碘化反应动力学	271
实验八 临界胶束浓度测定	272
实验九 表面活性剂 SDS 对结晶紫褪色反应的影响	273
第 4 章 研究性实验部分	274
实验一 pH 法研究醋酸的解离反应及乙酸乙酯的皂化反应	275
实验二 表面活性剂临界胶束浓度的测定	277

实验三	活性炭比表面的测定	279
实验四	溶胶的制备及其性质试验	281
实验五	水溶液中金属氢氧化物的 pH 值及 K_{sp} 的测定	283
实验六	铈(IV)与乙醇络合反应的研究	285
实验七	酸碱指示剂电离平衡常数的测定	287
实验八	碘与碘离子络合反应平衡的研究	289
实验九	三组分体系相图的绘制	290
实验十	聚苯胺纳米粒子的制备及表征	292
第 5 章	部分物理化学实验常用数据表	295
第 6 章	物理化学实验文献的检索与简介	304
参考文献		306

第1章 绪 论

1.1 物理化学实验的目的和任务

在面向 21 世纪新实验教学体系下,物理化学实验仍是基础化学实验(包括普通化学实验、合成化学实验、物理化学实验、综合化学实验和现代仪器分析实验等)的一个组成部分。它综合运用了物理和化学研究领域中的一些重要实验技术和手段以及数学运算方法来研究物质的性质和化学反应规律。虽然物理化学实验与物理化学(包括物质结构)理论课有着紧密的关系,但它又是一门独立的具有很强的技术性和实践性的课程。

开设物理化学实验课的目的是使学生掌握物理化学实验的基本原理,了解物理化学的实验方法和实验技术,包括实验现象的观察,实验条件的选择,重要物理化学性质的测量,实验数据的处理及可靠程度的判断,实验结果的分析 and 归纳等,学会使用常见的分析测量仪器。通过物理化学实验还可以加深对物理化学一些重要理论和概念的理解,提高对物理化学知识灵活运用能力,提高学生运用物理化学实验方法解决实际问题的能力,培养严肃认真,实事求是的科学态度和工作作风,为后继课程的学习和科学研究打下良好的实验基础。

本课程的基本任务是,通过讲授和十几个实验项目的训练,使学生掌握物理化学基本实验技术(如恒温调节、热化学测量、电化学测量、晶体结构测定)和一些常用物理化学实验仪器(如贝克曼温度计、电位差计、电导率仪、旋光仪、分光光度计、磁天平等)的使用方法,理解每个实验的基本原理,进一步提高学生的实验技能。

1.2 物理化学实验的要求

为达到上述目的和任务,必须对学生进行正确、严格的基本操作训练并提出明确的要求。

实验过程的具体要求分以下三个方面。

1. 实验前的准备

(1) 实验前必须充分预习

要仔细阅读实验教材,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) 写出预习报告

写预习报告不是照抄教材,其内容包括:实验目的、原理和简单的实验内容提要,以及预习中产生的疑难问题等,针对实验时要记录由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检查,并接受必要的提问。实验预习报告可参考下面的附录 1.1 来完成,也可以自己设计实验预习报告。

2. 实验过程

①进入实验室后,按实验分组到指定的实验台前,先按实验台上的标牌核对仪器,等待实验指导教师讲解。

②不了解仪器使用方法时,不得乱试,不得擅自拆卸仪器。仪器装置安好后,必须经过教师检查无误,方能进行实验。

③如遇有仪器损坏,应立即报告,找寻原因,并登记损坏情况。

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

⑤应注意养成良好的记录习惯。记录数据要诚实、完全、准确、整齐、清楚。所有数据应记在预习报告上,不能只拣好的记,不得用铅笔或红笔记录。要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,可用笔先将其划掉,再写出正确数据。

⑥动手操作(包括观察、思维和记录)是实验的中心环节,要充分利用实验时间,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,应将数据交由教师审查合格并签字后,再拆实验装置,整理或清洗实验仪器,离开实验室。如数据不合格,则需补做或重做。

⑧应当特别指出的是,实验操作并非只是机械操作,照方抓药,它更是锻炼思维的过程。希望同学们养成勤于思考的习惯,善于观察实验现象,遇事多问几个为什么。在物理化学实验中的原理、现象和操作的背后,往往包含着深刻的内涵,同学们通过分析、对比、归纳、综合等方法经常能找到正确的答案,学生之间也可以就实验问题展开交流与讨论,养成良好的科学作风。

3. 实验报告的写作

①认真写实验报告,实验报告既有一定的格式,又要避免雷同。内容必须包括实验题目、实验目的、实验原理、实验步骤、实验记录、数据处理、思考与讨论等项。学生应把重点放在实验数据的处理上,数据处理包括:对各个原始数据的简单处理(例如统一单位等),简单计算(例如求倒数、对数等),作图,从图中收集信息(例如求斜率、微分等)以及进一步的计算结果和最终得到的结论。思考与讨论内容可以包括:每个实验后的思考题,对实验现象和测定结果的分析与解释,对实验结果的误差分析,对实验方法和操作的改进意见,查阅文献的情况以及实验后的心得体会等。

②搞清数据处理的原理、方法、步骤及数据应用的单位,仔细地进行计算,正确表达数据结果。处理数据应独立完成。

③实验报告是整个物理化学实验中主要的一项工作。切忌粗枝大叶,错误百出。写报告过程中要开动脑筋,钻研问题,耐心计算,认真作图,仔细写作。

④写实验报告,一方面是向教师报告实验结果和对结果的分析,培养学生的写作能力,为今后撰写毕业论文或科研论文打下基础;另一方面可以加深对实验原理和实验设计思想的理解,实现认识的新飞跃。

⑤实验报告必须由个人独立完成,各有自己的风格,要用简练的语言,完整地表达所要说明的问题,不得抄写或者合写一份报告,交实验报告时将预习报告同时上交。

⑥实验报告的格式可参考附录 1.2 来完成,也可以自己设计实验报告。

注意:教材中每个实验之后所给出的实验报告只包含了其中的数据记录、数据处理以及思考与讨论等项内容,而省略了其余项。

1.3 物理化学实验室守则

为了加强实验室的建设和管理,确保物理化学实验教学质量和实验教学改革方案顺利进行,使学生能够养成良好的实验习惯,达到全面提高学生整体素质的目的,在实验室做实验的学生应遵守如下守则。

①遵守实验课堂纪律。上课不迟到,进实验室换实验服,听从教师要求,服从安排。

②讲文明,懂礼貌。不高声喧哗,保持实验室安静;不吸烟,不随地吐痰,不乱扔纸屑,保持实验室的整洁。

③注意实验室安全。物理化学实验中要用到多种化学药品及各种电学仪器,有发生诸如爆炸、着火、中毒、灼伤、触电等事故的潜在危险,因此安全是实验课的重要内容之一,要求学生高度重视安全知识的学习,要遵守操作规程,听从教师安排,避免发生事故。

④遵守实验室的各项规章制度。严格按分组要求使用仪器设备和实验用品,保管好自己的实验台、实验凳和玻璃仪器等;爱护仪器,遵守操作规程,节约原材料,任何仪器设备和药品不经指导教师许可,不得动用。教师准许使用的仪器,必须严格按正确的使用方法操作。如有损坏或丢失,立即向老师报告,等待处理。

⑤按指定的位置做实验,不乱动别组仪器、物品和玻璃仪器等。做完实验,要将仪器、物品、实验凳和实验药品等放回原处;将玻璃仪器洗刷干净,实验台面收拾整洁,经实验教师检查合格后方可离开实验室。

⑥值日生要最后检查实验室的物品摆放得是否整齐,把实验室的卫生彻底打扫干净,仔细检查水、电、通风是否关闭,经实验室管理老师批准后,方可离开实验室。

1.4 物理化学实验室安全知识

在化学实验室里,安全是非常重要的,它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,以及万一发生事故如何急救,都是每一个化学实验工作者必须具备的素质。结合物理化学实验的特点主要介绍安全用电常识及使用化学药品的安全防护等知识。

1. 安全用电常识

物理化学实验中电器使用较多,要特别注意安全用电。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,一定要遵守以下安全用电规则。

(1) 防止触电

不用潮湿的手接触电器,实验开始时,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。如果有人触电,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,使用的保险丝要与实验室允许的用电量相符。室

内若有氧气、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及开关电闸时均易产生电火花,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、电器不能被水浸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

使用前首先要了解电器仪表要求使用的电源是交流电还是直流电,是三相电还是单相电,以及电压的大小(如 380 V, 220 V)。须弄清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,如不正常声响,局部温度升高或嗅到焦味,立即切断电源,并报告教师进行检查。

2. 使用化学药品的安全防护

(1) 防毒

实验前,了解所用药品的毒性及防护措施。操作有毒性化学药品应在通风橱内进行,避免与皮肤接触;剧毒药品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时,受到热源(如电火花)诱发将会引起爆炸。因此使用时要尽量防止可燃性气体逸出,保持室内通风良好;操作大量可燃性气体时,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,有些药品如乙炔银、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药品。另外,有些物质如磷、金属钠及比表面积很大的金属粉末(如铁、铝等)易氧化自燃,在保存和使用时要特别小心。

实验室一旦着火不要惊慌,应根据情况选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 密度比水小的易燃液体着火,应采用泡沫灭火器;
- ③ 有灼烧的金属或熔融物的地方着火时,应用干沙或干粉灭火器;
- ④ 电器设备或带电系统着火,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。

3. 汞的安全使用

汞中毒分急性和慢性两种。急性中毒多为高汞盐(如 HgCl_2) 入口所致,0.1 ~ 0.3 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°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, 避免直接曝露于空气中, 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) 装汞的仪器下面一律放置浅瓷盘, 防止汞滴落到桌面或地面上。万一有汞掉落, 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。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, 勿接触汞。

1.5 物理化学实验误差及数据的表达

物理化学实验是以研究系统的物理化学性质与化学反应间的关系, 并测量系统的物理量为基本内容。同时还要将所得数据加以归纳整理, 找出变量间的规律。测量时, 由于所用仪器、测量方法、条件控制和实验者观察局限等因素的影响, 都会使测量值与真值之间存在着一个差值, 称为测量误差。实践表明一切实验测量的结果都具有这种误差, 严格来说真值是无法测得的。只有了解误差的种类、起因和性质才可能帮助我们抓住提高实验准确性的关键, 突破难点。通过误差的分析可以寻找较合适的实验方法, 选择适当精度的仪器, 寻求测量的最有利的条件。此外还要求学生掌握有效数字, 将数据列表、作图, 正确表达测量的结果, 培养正确分析归纳实验结果的能力, 这是物理化学实验的重要组成部分。

1. 误差的分类

根据性质的不同, 一般测量误差可分为系统误差和偶然误差两类。

(1) 系统误差

系统误差是由于某种特殊原因所造成的误差, 具有方向性和可测性。由固定原因引起实验结果永远朝一个方向偏, 测得的数据偏高或偏低, 当重复测量时, 这种误差会重复出现, 多次测量也不会相互抵消。

系统误差产生的原因有:

① 仪器误差来源于仪器本身不够精确, 如温度计、移液管、滴定管的刻度不够准确, 天平砝码不准, 仪器失灵或不稳;

② 化学试剂纯度不够, 如试剂和蒸馏水含有被测物质或干扰物质;

③ 测量方法本身的限制, 如滴定分析中反应进行不完全, 干扰离子的影响, 等当点及滴定终点不符合实际, 以及副反应的发生、指示剂选择不当等;

④ 测量者个人习惯性引入的主观误差, 使测量数据有习惯性偏高或偏低, 如辨别滴定终点的颜色时有的人偏深, 有的人偏浅; 读取刻度值时, 有的人偏高, 有的人偏低。

(2) 偶然误差

偶然误差又称随机误差, 它是由一些随机的偶然因素造成的, 是客观存在的, 不以人们的意志为转移的, 是允许存在的。如测量时环境温度、湿度和气压的微小波动, 仪器的微小变化, 观察者在估计仪器的最小分度的分数时都会产生这种误差。这种误差具有不可测性和不可避免性, 测得的值时大时小, 时正时负, 方向不一定。它是由于相互制约、相互作用的一些偶然因素造成的。偶然误差的大小和正负一般服从正态分布规律。误差分布具有对称

性,可采取多次测量取平均值的办法来消除,而且测量次数越多,其算术平均值就越接近于真值。

除了上述两类误差之外,还有所谓的“过失误差”。这种误差是由于实验者粗心、操作不正确所致。如标度看错,记录写错,称取试样时未注意防止试样吸湿或挥发,洗涤沉淀过分或不充分等。此类误差只要正确、细心操作就可避免。根据系统误差产生的原因,可采取相应的措施减小或消除系统误差,因为最好的实验结果应该只含有偶然误差。

2. 误差及其表示法

(1) 误差定义

误差为测得值与真值之差,用数学方法可表示为

$$E = X - X_T$$

其中, X 为测得值, X_T 为真值。误差越小,表示测定结果与真值越接近,准确度越高;反之误差越大,准确度越低。测定结果大于真值时误差为正值,表示测定结果偏高;测定结果小于真值时误差为负值,表示测定结果偏低。

(2) 相对误差

误差和真值之比称为相对误差,即

$$\text{相对误差} = \frac{\text{误差}}{\text{真值}} = \frac{X - X_T}{X_T}$$

误差的单位与被测量相同,而相对误差是无因次的,因此比较各种测量的精密度或评定测量的质量,采用相对误差更为合理。

(3) 准确度与精密度

准确度是指测量值与真值的符合程度,即 $E = X - X_T$ 的大小,一般来说, E 值小即误差小,分析结果的准确度高。但真正的“真值”是得不到的,一般是用权威机构所公布的结果或者有经验人员多次测定的平均值来替代,这实际是一种约定的真实值。

精密度(有时也叫精确度)是指测量值的重复性的,偶然误差小,数据重复性就好,测量值的精密度就高,用偏差表示,即 $d = X - \bar{X}$ ($\bar{X}$ 为平均值)。偏差 d 值越小,精密度就越高。准确度高精密度一定高,但精密度高不一定准确度高,精密度的高低是谈论准确度的前提和必要条件,只有精密度高,才能谈及准确度的高低。

(4) 误差的表示法

严格来说,误差是指测量值与真值之差,偏差是指测量值与平均值之差,但习惯上两者常混用而不加以区别。因为大多数物理化学实验中真值是我们要求测定的结果,但无法得到真值。不过,由于偶然误差的对称性,在没有系统误差时,进行无限多次测量的算术平均值就是真值,而我们只能做有限次的测量,故只能把有限次测量的算术平均值作为可靠值。

误差的表示方法通常有三种。设在相同的实验条件下对某一物理量 X 进行了等精密度的 n 次独立测量,测得值分别为 $X_1, X_2, X_3, \dots, X_i$, 则被测量的算术平均值为

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

每次测量值与算术平均值的偏差为

$$d_i = X_i - \bar{X}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

所做实验的精密密度常用以下三种不同方式来表示。

①用算术平均误差 $\bar{d}$ 来表示,即

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i|$$

②用标准误差又称均方根误差 S 来表示,其定义为

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$$

③用偶然误差 P 来表示,即

$$P = 0.675 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$$

在一组测量中若不计正负号,误差大于 P 的测量值与误差小于 P 的测量值,将各占测量次数的 50%,即误差落在 $+P$ 与 $-P$ 之间的测量次数占总测量次数的一半。

物理化学实验中通常用平均误差或标准误差来表示测量的精确度。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。引进标准误差,数据更具严格性,得到结果更可靠,在精密地计算实验误差时最为常用。测量结果可表示为 $\bar{X} \pm S$ 或 $\bar{X} \pm \bar{d}$, S 和 $\bar{d}$ 越小,表示测量的精度越高。也可用相对误差来表示,即

$$S_{\text{相对}} = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% \quad \text{或} \quad \bar{d}_{\text{相对}} = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\%$$

测量结果表示为 $\bar{X} \pm S_{\text{相对}}$ 或 $\bar{X} \pm \bar{d}_{\text{相对}}$ 。

(5) 间接测量结果的误差计算

大多数实验的结果都不是直接测量得到的,而是对多个物理量测量后,通过某种函数关系进行运算,才能得到所需的结果。这就是间接测量。在间接测量中,每个直接测量的物理量的误差都会包含在结果中,但它们的关系如何,这就需要进行计算。

①间接测量结果的平均误差和相对平均误差。

若计算的函数关系为 $u = f(x, y, z)$, 即所要求的实验结果 u 是三个直接测量的物理量 x, y, z 的函数,直接测量时 x, y, z 的误差分别为 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$, 它们引起最终测量结果 u 的误差为 Δu , 当 $\Delta u, \Delta x, \Delta y, \Delta z$ 与 u, x, y, z 相差是很少时,可用微分式来表达它们的关系,即

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y} dz$$

把误差看成是微小的变化,则误差间有如下的关系:

$$\Delta u = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z} \Delta x + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z} \Delta y + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y} \Delta z$$

例如,用莫尔盐标定磁场强度 H , 求 H 的间接测量误差。已知计算磁场强度的公式为

$$H = \sqrt{\frac{2(\Delta W_{\text{空管} + \text{样品}} - \Delta W_{\text{空管}})ghM}{x_M W}}$$

其中, x_M 为物质摩尔磁化率,由公式 $x_M = \frac{9500}{T+1} \times 10^{-6}$ 求得; g 为重力加速度; h 为样品高度;

M 为样品的分子量; T 为温度; W 为样品重; $(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})$ 为样品在磁场中的增重。又知各自变量的测量精度分别为

$$W = 13.51 \text{ g} \pm 0.0004 \text{ g}$$

$$h = 18.0 \text{ cm} \pm 0.05 \text{ cm}$$

$$T = 301.7 \text{ K} \pm 0.02 \text{ K}$$

$$(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}}) = 0.0868 \text{ g} \pm 0.0008 \text{ g}$$

注:令普通分析天平的称量误差为 0.0002 g ,按误差传递公式, W 是经二次称量获得的值,所以其称量误差为 0.0004 g , $(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})$ 是经四次称量获得的值,所以称量误差为 0.0008 g 。

利用上面表中公式,可写出摩尔磁化率的相对误差为

$$\frac{\Delta x_M}{x_M} = \frac{\Delta T}{T+1} \quad (1-1)$$

将磁场强度公式取对数,然后微分,

$$\frac{dH}{H} = \frac{1}{2} \left[\frac{d(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})}{\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}}} + \frac{dh}{h} + \frac{dx_M}{x_M} + \frac{dW}{W} \right] \quad (1-2)$$

式(1-2)近似为

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})}{\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}}} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta x_M}{x_M} + \frac{\Delta W}{W} \right] \quad (1-3)$$

将式(1-1)代入式(1-3)得

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H}{H} &= \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta(\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}})}{\Delta W_{\text{空管+样品}} - \Delta W_{\text{空管}}} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta T}{T+1} + \frac{\Delta W}{W} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{0.0008}{0.0868} + \frac{0.05}{18.0} + \frac{0.02}{301.7} + \frac{0.0004}{13.5100} \right) \\ &= \frac{1}{2} (0.0092 + 0.0028 + 0.00006607 + 0.00002961) \\ &= 0.0060 \\ &= 0.6\% \end{aligned}$$

再将已知数据代入公式,求出 $H = 2688 \text{ G}$ 。得磁场强度的绝对误差为

$$\Delta H = \pm 0.0060 \times 2688 = 16.128 \text{ G} \approx 16 \text{ G} = 0.0016 \text{ T}$$

由上面计算可知,引起磁场强度计算最大误差的是样品在磁场中增重的称量。由于多次称重使称重误差累加,所以本实验应选用较高精度的分析天平。其次是样品高度的测量,由所给数据可知,原测量用的是普通米尺,误差为 0.5 mm ,若借助于放大镜,使误差减至 $\pm 0.2 \text{ mm}$,则 $\frac{\Delta h}{h} = 0.0011$,可使误差大大减小。

具体的简单函数及其误差的计算公式,列入表 1-1。

表 1-1 简单函数及其误差的计算公式表

函数关系	绝对误差	相对误差
$y = x_1 + x_2$	$\pm (\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 + x_2} \right)$
$y = x_1 - x_2$	$\pm (\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 - x_2} \right)$
$y = x_1 x_2$	$\pm (x_1 \Delta x_2 + x_2 \Delta x_1)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$
$y = \frac{x_1}{x_2}$	$\pm \left(\frac{x_1 \Delta x_2 + x_2 \Delta x_1 }{x_2^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$
$y = x^n$	$\pm (n x^{n-1} \Delta x)$	$\pm \left(n \frac{ \Delta x }{x} \right)$
$y = \ln x$	$\pm \left(\frac{\Delta x}{x} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x \ln x} \right)$

②间接测量结果的标准误差计算。

若相对误差为

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z} \Delta x}{f(x,y,z)} + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z} \Delta y}{f(x,y,z)} + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y} \Delta z}{f(x,y,z)}$$

经过推导可得出间接测量的标准误差为

$$S_u^2 = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z}^2 S_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z}^2 S_y^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y}^2 S_z^2$$

其相对的标准误差为

$$\frac{S_u}{u} = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z}^2 S_x^2}{f(x,y,z)} + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z}^2 S_y^2}{f(x,y,z)} + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y}^2 S_z^2}{f(x,y,z)}$$

其中, S_u, S_x, S_y, S_z 分别代表测量 u, x, y, z 的标准误差。若 $u = F(x, y)$, 则函数 u 的标准误差为

$$\sigma_u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \sigma_y^2}$$

部分函数的标准误差列入表 1-2。

表 1-2 部分函数的标准误差表

函数关系	绝对误差	相对误差
$u = x \pm y$	$\pm \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$	$\pm \frac{1}{ x \pm y \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}}$