

高 / 等 / 学 / 校 / 教 / 材

Physical Chemistry Experiments

物理化学实验

刘建兰 张东明 主编



化学工业出版社

高等学校教材

物理化学实验

刘建兰 张东明 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本教材共 12 章,第 1~6 章介绍了物理化学实验的教学目的和基本要求、误差分析、有效数字和数据处理方法;实验室的防火、防爆、防触电等知识以及事故发生时的急救知识;温度、压力、流量、电化学和光学测量的实验原理与技术,一些现在常用的新型仪器等。第 7~11 章涵盖了化学热力学、电化学、化学动力学、表面与胶体化学和结构化学等方向的 39 个实验。第 12 章收集了物理化学实验常用数据表 45 个,便于读者查阅。

本书可作为高等理工院校化学、应用化学、化学工程、材料科学和工程、生物科学与技术、食品和轻化工程、环境科学和工程、资源科学和制药工程等相关专业本科生的物理化学实验教材,也可供研究生、从事化学实验室工作及相关科研工作的人员参考和使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/刘建兰,张东明主编. —北京:化学工业出版社,2015.5

ISBN 978-7-122-24144-3

I. ①物… II. ①刘…②张… III. ①物理化学-化学实验 IV. ①O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 115203 号

责任编辑:宋林青

文字编辑:杨欣欣

责任校对:王素芹

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:三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 18 字数 443 千字 2015 年 9 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: 32.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

物理化学实验是物理化学课程体系的重要组成部分，它与无机化学实验、分析化学实验和有机化学实验等构成了整个基础化学实验体系。本教材分绪论、化学实验的安全与急救知识、温度的测量与控制技术、压力和流量的测量技术与仪器、电化学测量技术与仪器、光学测量技术与仪器、物理化学实验和附表等 12 章内容。绪论部分介绍了物理化学实验的教学目的和基本要求、误差分析、有效数字和数据处理方法。安全与急救知识部分较为详细地介绍了实验室的防火、防爆、防触电等知识以及事故发生时的急救知识。测量技术部分较系统地阐述了温度、压力、流量、电化学和光学测量的实验原理与技术，并能紧跟仪器设备的更新发展和计算机的普及应用步伐，对一些现在常用的新型仪器作了介绍。物理化学实验部分涵盖了化学热力学、电化学、化学动力学、表面与胶体化学和结构化学等方向的 39 个实验。附表部分用相当的篇幅收集了物理化学实验常用数据表 45 个，便于读者查阅。本教材可作为高等理工院校化学、应用化学、化学工程、材料科学和工程、生物和生命科学、食品和轻化工程、环境科学和工程、资源科学和制药工程等相关专业本科生的物理化学实验教材，也可供研究生、从事化学实验室工作及相關科研工作的人员参考和使用。

本教材有以下几个特点。第一，注重实验原理与物理化学理论内容的紧密结合，使实验教学与理论教学有机地融为一体。第二，注重实验手段、方法和仪器设备的不断更新和发展，强调计算机在物理化学实验中的应用。第三，在每个实验的“仪器与试剂”部分对所用仪器的规格、数量进行了量化，便于实验室工作人员准备实验。第四，在每个实验的“实验操作”部分突出操作细节，便于初学者准确独立地完成实验，少出差错。第五，在多数实验中引入“拓展与讨论”，以期拓宽研究范围和深度。

本教材由南京工业大学长期从事物理化学实验教学工作的老师结合自己的教学经验，参考多部国内相关教材编写而成。参加编写工作的有刘建兰、张东明、李冀蜀、郭会明、韩明娟、王强、王芳、许艳、方治、李莉、乔峤和张楠等老师，全书由刘建兰老师统稿、定稿。

限于编者水平，书中难免存在疏漏和欠妥之处，恳请读者和同行批评指正。

编者

2015 年 3 月于南京

目录

CONTENTS

◎ 第1章 绪论

1

1.1 物理化学实验的特点、目的和要求	1
1.1.1 物理化学实验的特点	1
1.1.2 物理化学实验的目的	2
1.1.3 物理化学实验的要求	2
1.2 物理化学实验中的误差	3
1.2.1 误差的分类	4
1.2.2 实验误差的表示方法	5
1.2.3 偏差、准确度与精密度	5
1.2.4 误差传递——间接测量的误差计算	7
1.3 有效数字及其运算规则	10
1.3.1 有效数字概念	10
1.3.2 有效数字的表示和运算规则	10
1.4 物理化学实验中的数据处理	12
1.4.1 列表法	12
1.4.2 作图法	12
1.4.3 数学方程式法	13
1.4.4 Origin 软件在物理化学实验中的应用简介	15
1.4.5 数据的物理量单位	16

◎ 第2章 化学实验的安全与急救知识

17

2.1 化学实验室常规安全问题	17
2.1.1 燃烧的基本知识	17
2.1.2 实验室的一般安全规则	18
2.2 烧伤、灼伤的急救知识	19
2.2.1 一般烧伤的急救	19
2.2.2 化学灼伤的急救	19
2.2.3 眼睛受伤急救	20
2.3 触电的急救知识	21

2.3.1	触电知识	21
2.3.2	触电的急救原则	21
2.3.3	用电基本常识	21
2.3.4	静电危害与防护	22
2.4	化学中毒急救知识	22
2.4.1	中毒途径和毒害品分级	22
2.4.2	中毒后的急救措施	23
2.5	化学实验室防火、防爆和灭火知识	25
2.5.1	防火知识	25
2.5.2	防爆知识	26
2.5.3	灭火知识	27
2.5.4	灭火器的正确使用	28

◎ 第3章 温度的测量与控制技术

29

3.1	温度的测量——温标	29
3.1.1	温标确立的条件	29
3.1.2	摄氏温标和气体温标	29
3.1.3	热力学温标	30
3.1.4	国际实用温标	31
3.2	温度计	32
3.2.1	水银温度计	32
3.2.2	贝克曼水银温度计	34
3.2.3	SWC-II _C 数字贝克曼温度计	35
3.2.4	电阻温度计	36
3.2.5	热电偶温度计	37
3.3	温度控制	39
3.3.1	常温控制	39
3.3.2	高温控制	42
3.3.3	低温控制	43

◎ 第4章 压力和流量测量技术与仪器

46

4.1	压力的概念与表示方法	46
4.1.1	压力的概念与单位	46
4.1.2	压力的习惯表示方法	46
4.2	气压计	47
4.2.1	福廷式气压计	47
4.2.2	金属盒气压计	48
4.3	测压仪表	48
4.3.1	液柱式测压仪表	48
4.3.2	DP 精密数字压力计系列	49

4.4 高压系统——高压钢瓶	50
4.4.1 钢瓶的安装与使用	50
4.4.2 减压阀	51
4.5 低压系统——真空技术	52
4.5.1 真空的获得	53
4.5.2 真空的测量与检漏	55
4.6 流量的测量及仪器	56
4.6.1 毛细管流量计	56
4.6.2 转子流量计	57
4.6.3 皂膜流量计	58
4.6.4 湿式流量计	58

◎ 第5章 电化学测量技术与仪器

60

5.1 电导的测量及仪器	60
5.1.1 电导与电导率	60
5.1.2 电导的测量与仪器	61
5.1.3 指针式 DDS-11A 型电导率仪	61
5.1.4 数显式 DDS-11A 型电导率仪	63
5.1.5 DDS-307 型电导率仪	65
5.2 原电池电动势的测量及仪器	68
5.2.1 UJ-25 型电位差计	69
5.2.2 SDC 型数字电位差计	71
5.2.3 液体接界电位与盐桥	72
5.2.4 韦斯顿标准电池	73
5.2.5 常用电极	74
5.3 溶液 pH 的测量及仪器	75
5.3.1 酸度计的工作原理	75
5.3.2 pHs-25 型酸度计	75
5.4 恒电位仪和恒电流仪工作原理及使用方法	80
5.4.1 恒电位仪测量和工作原理	80
5.4.2 恒电流仪测量和工作原理	81

◎ 第6章 光学测量技术与仪器

83

6.1 折射率的测量与阿贝折光仪	83
6.1.1 折射率的测量原理	83
6.1.2 WYA-2WAI 阿贝折光仪	84
6.1.3 数字 WYA-2S 阿贝折光仪	86
6.2 分光光度计	88
6.2.1 吸收光谱原理	88
6.2.2 分光光度计的构造及原理	89

6.2.3	722 分光光度计	90
6.2.4	722S 分光光度计	91
6.3	旋光度的测量与旋光仪	93
6.3.1	旋光度测定基本原理	94
6.3.2	WXG-4 圆盘旋光仪	96
6.3.3	WZZ-2B 自动数字显示旋光仪	97

◎ 第 7 章 化学热力学实验

99

实验 1	摩尔气体常数的测定	99
实验 2	易挥发性液体摩尔质量的测定	101
实验 3	纯液体饱和蒸气压的测定	104
实验 4	燃烧热的测定	107
实验 5	中和焓及醋酸电离焓的测定	113
实验 6	溶解热的测定	116
实验 7	溶液偏摩尔体积的测定	121
实验 8	凝固点降低法测定溶质摩尔质量	124
实验 9	氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	128
实验 10	分光光度法测定甲基红电离平衡常数	132
实验 11	完全互溶双液系统气-液平衡相图的绘制	137
实验 12	二组分简单共熔系统相图的绘制	142
实验 13	三组分系统等温相图的绘制	146
实验 14	差热分析测定水合无机盐的热稳定性	149
实验 15	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解反应的热重分析测定	154

◎ 第 8 章 电化学实验

158

实验 16	离子迁移数的测定	158
实验 17	电导法测定弱电解质的电离常数	163
实验 18	可逆原电池电动势的测定及其应用	166
实验 19	电动势法测定电解质溶液的活度系数	171
实验 20	氯离子选择性电极的测定及其应用	175
实验 21	电势-pH 曲线的测定及其应用	179
实验 22	铁的极化曲线测定	184
实验 23	循环伏安法测定铁氰化钾的电极反应过程	187

◎ 第 9 章 化学动力学实验

191

实验 24	蔗糖水解反应速率常数的测定	191
实验 25	电导法测定乙酸乙酯皂化反应速率常数	196
实验 26	丙酮碘化反应速率方程	200
实验 27	催化剂活性的测定——甲醇分解	206
实验 28	B-Z 振荡反应	209

◎ 第 10 章 表面与胶体化学实验

214

实验 29	最大气泡压力法测定溶液表面张力	214
实验 30	溶液吸附法测定固体比表面	219
实验 31	色谱法测定固体比表面	222
实验 32	电导法测定表面活性剂的临界胶束浓度	227
实验 33	溶胶的制备与电泳	230
实验 34	比重瓶法测量物质的密度	235
实验 35	毛细管法测定液体的黏度	237
实验 36	黏度法测定高聚物平均摩尔质量	241

◎ 第 11 章 结构化学实验

246

实验 37	溶液法测定偶极矩	246
实验 38	磁化率的测定	251
实验 39	粉末 X 射线衍射法测定晶胞常数	256

◎ 第 12 章 附表

262

附表 1	国际单位制的基本单位	262
附表 2	国际单位制的辅助单位	262
附表 3	国际单位制的部分导出单位	262
附表 4	国际单位制词冠	263
附表 5	常用的单位换算	263
附表 6	常用物理化学常数	263
附表 7	标准储气瓶型号分类	264
附表 8	常用储气瓶的色标	264
附表 9	福廷式气压计温度校正值	264
附表 10	几种有机物质饱和蒸气压计算参数	265
附表 11	不同温度下乙醇的密度、黏度和饱和蒸气压	265
附表 12	不同温度下纯水的饱和蒸气压	266
附表 13	常用液体的正常沸点和该沸点下的摩尔蒸发焓	266
附表 14	有机化合物的标准摩尔燃烧焓	267
附表 15	25℃ 下不同浓度醋酸水溶液中醋酸的电离度和离解常数	267
附表 16	无机化合物的标准摩尔溶解热	267
附表 17	不同温度下 KCl 在水中的溶解热	267
附表 18	乙醇水溶液的混合体积与乙醇质量分数 w_B 的关系	268
附表 19	几种有机物质的密度计算参数	268
附表 20	不同温度下水的密度	268
附表 21	常用溶剂的凝固点降低常数	268
附表 22	25℃ 时常见液体的折射率	269
附表 23	25℃ 时乙醇-环己烷溶液的折射率 n_D^{25} -组成 $x_{\text{环}}$ 关系	269

附表 24	20℃时环己烷-异丙醇溶液浓度-折射率 n_D^{20} 关系	269
附表 25	不同温度下水的折射率 n_D 、黏度 η 和介电常数 ϵ	269
附表 26	常压下几种共沸物的沸点和组成	270
附表 27	几种金属混合物的熔点	270
附表 28	常见无机化合物的脱水温度	270
附表 29	18℃时水溶液中阴离子的迁移数	271
附表 30	不同温度下不同浓度 HCl 水溶液中 H^+ 的迁移数	271
附表 31	25℃时 HCl 水溶液的摩尔电导率 Λ_m 和电导率 κ 与浓度 c 的关系	271
附表 32	25℃时无限稀释水溶液中一些离子的极限摩尔电导率	272
附表 33	不同温度时不同浓度的 KCl 溶液电导率	272
附表 34	25℃时标准还原电极电势及温度系数	273
附表 35	25℃时常用参比电极的电势及温度系数	273
附表 36	甘汞电极 (SCE) 的电极电势与温度的关系	274
附表 37	不同温度下一些难溶电解质的溶度积	274
附表 38	25℃时不同质量摩尔浓度强电解质的离子平均活度系数	274
附表 39	均相化学反应的速率常数	274
附表 40	不同温度下水的表面张力	275
附表 41	被吸附分子的截面积	275
附表 42	几种胶体的 ζ 电势	275
附表 43	高聚物特性黏度与平均摩尔质量关系式中的常数	275
附表 44	液体分子偶极矩 μ 、介电常数 ϵ 与极化度 P^∞	276
附表 45	几种化合物的磁化率	276

第1章

绪 论

化学是一门建立在实验基础上的科学,化学实验对化学的发展起着决定性的作用。作为化学实验学科的一个重要分支,物理化学实验是研究化学基本理论和解决化学问题的重要手段和方法,它与无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验衔接,构成传统的四大基础化学实验体系。

化学与物理学之间的联系极其紧密,化学过程包含或伴有物理过程,而物理过程又能影响或引发化学过程。在化学反应中,常伴有体积改变、压力改变、热效应、电效应和光效应等物理现象;同时,系统浓度、压力、温度的变化,光照、电场、磁场等物理因素的作用,都可能影响或引发化学反应。因此,物理化学实验充分利用化学过程与物理过程的内在联系,在实验方法上主要采用物理学的测试手段,例如物理化学实验中的“燃烧热测定”实验,用的正是物理学中的量热法。

因此,物理化学实验是利用物理的原理、技术、仪器和方法,借助数学处理工具,研究化学反应系统中物理性质和化学性质变化规律的一门基础学科,它通过实验测试的手段,研究物质的物理化学性质以及这些性质与化学反应之间的内在联系,从而得出科学的结论。

1.1 物理化学实验的特点、目的和要求

1.1.1 物理化学实验的特点

与其他化学实验相比,物理化学实验具有自身的特点和规律。

① 物理化学实验具有综合性和系统性特点。物理化学实验测定的是化学反应过程中物质的物理性质,它所设定的每一个实验往往代表的是某一类或某一方面的物理化学研究方法,体现了高度的综合性和代表性。同时,物理化学实验常常是由多种仪器组成一个实验系统,讲究实验过程中各部分的协调与配合,要学生能运用所学的物理知识和化学知识对实验进行评价和分析,注重对学生进行实验能力的系统性培养。

② 物理化学实验具有测量过程的连续性和测量数据的间接性特点。化学反应本身是连续的,要测量反应在每一时刻的数据,若用化学法则需要瞬间中断反应后采样测量,而用物理法的物理化学实验采用仪器在线测量,在反应进行的过程中完成测试,既能节约实验时间,更能确保实验结果的准确性。许多物理化学性质的量化都是从相关物理量的测定间接获得的。例如测定化学反应速率,关键是测出反应进行到每一时刻的反应物浓度,但物理化学

实验直接测量的并不是浓度,而是与浓度有内在关系的电导率或旋光度等间接性物理量。

③ 物理化学实验具有仪器化、操作难度大的特点。在其他基础化学实验中,多数情况下使用的是玻璃仪器,操作比较简便,得到的是直观的产物或是颜色变化。而物理化学实验中需要使用大量的物理仪器,要求学生了解这些物理仪器的工作原理、掌握仪器的测试技能,这就给物理化学实验操作增加了难度。仪器性能的好坏、学生操作仪器的熟练程度、学生对所得实验数据理论处理的能力强弱等,将会给实验结果直接带来影响。

1.1.2 物理化学实验的目的

开设物理化学实验课程,进行教学的主要目的有以下几点。

① 巩固和加深对物理化学理论课程中所学的一些重要的基本理论和基本概念的理解。

② 掌握物理化学实验的基本实验方法和实验技术,了解常用仪器的结构原理,学会正确操作仪器;了解近代大中型仪器的基本性能、发展趋势以及在物理化学实验中的应用,强化学生对仪器的动手能力。

③ 学会仔细观察和正确记录物理化学实验现象和数据、选择和判断实验条件、分析和归纳实验结果等一系列严谨的实验流程。

④ 培养学生理论联系实际、查阅文献资料的能力,使学生初步受到科学研究工作的启蒙训练,逐步养成实事求是的科学态度和一丝不苟的科学作风等良好习惯,实现由学习基础知识、基本技能到开展科学研究的初步转变,全面提高学生从事科研工作的思维能力、想象能力和创新能力。

1.1.3 物理化学实验的要求

要做好物理化学实验,必须做好以下几个环节的工作。

(1) 实验预习

进实验室之前应认真预习、充分准备,写出实验预习报告。预习时应对实验教材和相关参考资料进行仔细阅读,明确实验目的和实验基本原理,学习实验方法、了解实验所用仪器的性能和操作规程,熟悉实验操作步骤及注意事项,开出实验所用仪器和药品清单,以便进入实验室后正式实验前核对,列出所要测定的实验数据并设计好原始数据记录表格,提出预习中存在的问题,在这基础上完成实验预习报告。物理化学实验因受仪器台套数和实验场地的制约,一般采用大循环的方式安排实验,致使一些物理化学实验内容往往超前于物理化学理论课程讲授的内容,因此实验前进行充分预习,对于做好物理化学实验尤为重要。

(2) 实验过程

进入实验室后正式实验前,学生应根据预习中的仪器和药品清单进行核对,仔细阅读实验室提供的仪器使用说明书,严禁学生擅自启动实验仪器。在指导教师核查学生对实验内容的了解程度和其他预习准备情况、讲解实验操作的要点和对仪器操作的注意事项后,经老师许可方能开始实验,以确保实验安全、正常进行。原则上,没有实验预习报告的学生,不得进行实验。

实验启动后,对特殊的仪器应采取“开始时领取,用完后归还”的管理制度;对公用仪器 and 公用试剂要养成“不随意变更原有位置,实在不得已移位时,一旦用毕立即恢复原位”的良好习惯。实验期间应保持实验室的安静,不得大声讲话或喧哗,不得随意离开自己的实

验桌面。

在整个实验过程中,要严格按照实验教材中的实验操作规程和仪器使用说明书中的要求,严格设定和控制实验条件,仔细、规范地进行操作。要仔细观察实验现象,发现异常问题应独立思考、查明原因、设法解决,实在难以解决时应求助于指导教师,帮助分析原因予以解决。

要养成良好的记录实验数据的习惯。实验中要随时将实验原始数据记录在预习报告上,不得随便将数据记录在纸条、书或其他地方。数据记录要详细、准确、整洁、清楚,不得任意涂改。实验测试结束时,应将实验原始数据交指导教师检查、签字。

实验结束后,应及时清洗、整理和核对仪器,做好仪器使用情况登记。若发现仪器有损坏,应及时报告指导教师,做好登记。搞好实验室卫生,经指导教师同意后,方能离开实验室。

(3) 实验报告

培养学生书写一份规范、高质量的实验报告,是物理化学实验教学的主要任务之一,对学生养成良好的科学素质意义重大。实验报告是对整个实验工作的全面总结和升华,是学生将实验室获得的感性认识上升为理性认识的过程,可以考核学生运用所学理论知识分析处理实验数据、归纳总结和用文字表达实验结果的能力,也是提升学生综合能力和实际水平的重要环节。

物理化学实验报告的内容一般应包括实验名称、实验时间、实验条件(指实验室室温和室内大气压)、实验目的、实验原理、实验仪器和药品、实验操作步骤、实验数据记录、数据处理、实验结论和问题讨论等。

实验条件不同,即实验室室温和室内大气压不同时,实验所得结果可能相差较大。因此,实验中记录数据时不能遗忘实验条件,这一点应引起初学者特别注意。

数据处理要求学生运用所学理论知识对原始数据进行处理,对实验结论有直接影响,是实验报告的核心内容。数据处理时应给出计算公式,对公式中的物理量要特别注意其数值所用的单位。计算结果较多时,最好采用表格形式,有时可以将实验原始数据和数据处理的结果合并在同一表格中。物理化学实验中多数实验在数据处理时涉及作图,作图时必须使用坐标纸,尽可能使用计算机软件绘图,如采用 Origin 等软件处理。

问题讨论是对做过的实验的总结,是实验报告中极其重要的一项。既可以对实验结果与查阅文献所得的数据进行比较,对实验结果误差进行定性分析或定量计算,讨论实验结果的合理性;也可以对实验中观察到的某些实验现象进行分析解释,对实验方法的设计和仪器装置的选择进行讨论。同时,还可以提出自己对本实验的认识、对本实验的改进以及对今后实验工作的建议,进一步可以讨论实验拓展到生产、生活和科研中的应用问题等。

实验报告宜采用统一的专用报告纸,学生必须在规定时间内独立完成实验报告,经指导教师批阅后再返还学生。

1.2 物理化学实验中的误差

在化学实验及生产过程中,人们经常使用仪器对各种物理量进行测量,然后对测得的数据进行处理,以找出事物的内在联系以指导实验或生产实践。测量的方式有直接测量法和间接测量法两类:将被测的量直接与同类量进行比较的方法称为直接测量,例如用米尺测量长

度、用天平称量质量等；若被测的量要根据别的量的测量结果，通过公式计算或标准曲线作图得到，这种测量方法就是间接测量，例如通过测定乙醇-环己烷溶液的折射率来确定溶液的组成等。但是，无论是直接测量法还是间接测量法，都无法测得某一物理量的真值。随着科技的不断发展，尽管测量方法的改进、仪器设备更加精密等对测量技术提高很快，使测得的数值接近于真值，但是这种改进与提高是有一定限度的，超出此限度便无能为力。即便是技术非常熟练的人，用最可靠的方法、最精密的仪器，对同一样品进行多次测量，也不可能得到完全一致的结果。也就是说，任何测量都不可能绝对准确，误差是必然客观存在的，即所谓“误差难免、真值难求”。因此，实验时必须对所测对象进行分析研究，选择适当的测量方法，了解实验过程中误差产生的原因及误差出现的规律，以便采取相应的措施减小误差；同时，必须对实验数据整理归纳、进行科学的处理，使实验结果尽可能接近真值。

1.2.1 误差的分类

根据误差的性质及其产生原因，误差分为系统误差、过失误差和偶然误差三类。

1.2.1.1 系统误差

系统误差又称可测误差或恒定误差，是由于某些比较固定的、始终存在的但又未被发现的或未认知的因素引起的误差。它对测量结果的影响比较恒定，在同一条件下重复测量时，所有的测量值不是都偏高，就是都偏低，具有单向性，误差的大小和符号基本上保持恒定不变。按系统误差产生的原因，可以分为以下几种。

(1) 方法误差

这是由于测量方法本身存在缺陷、不够完善引起的误差，如指示剂选择不当、计算公式有某些假定或近似等。

(2) 仪器误差

这是由于仪器精确度不够等仪器自身缺陷造成的误差，如天平未经校正、滴定管的刻度不准等。

(3) 试剂误差

因试剂不纯或蒸馏水不合格等而引入微量的待测组分或对测量有干扰的杂质，引起的误差。

(4) 操作误差

由于操作人员的个人习惯引入的主观误差，如观察滴定管刻度线的视线总是偏高或偏低。

由于系统误差恒定偏向一方，增加实验次数不能使之减小或消除，但改变实验条件可以发现系统误差的存在。根据各种系统误差产生的原因，减小或消除系统误差对应的措施主要有：①选用合适的实验方法、修正计算公式等减小方法误差；②用标准样品或标准仪器校正仪器误差；③用经过纯化的样品校正试剂误差；④用标准样品校正实验操作人员引起的操作误差。

1.2.1.2 过失误差

过失误差顾名思义是由于实验者粗心大意、不按规程操作、过度疲劳等因素所引起的失误，这是实验中不允许出现的误差。过失误差没有规律，但是可以通过加强责任心、规范和细心操作等来避免。凡是含有过失误差的实验数据应一律舍弃。

1.2.1.3 偶然误差

偶然误差又称随机误差或未定误差,是由于实验时一些难以控制的或难以预料的偶然因素造成的误差。例如,测量时环境的温度、气压、湿度的微小变化,电压、电流的微小变化,实验者对仪器最小分度值以下的估测难以每次都完全相同,操作过程次序的微小差别,以及操作技巧的不熟练等因素,都能产生偶然误差。这种误差的特点是,在相同实验条件下测量某一物理量时,从单次测量值看,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,呈现随机性,但是多次测量的结果具有相互抵偿性。

从产生偶然误差的原因讲,任何测量过程中都存在偶然误差,它不能像系统误差那样可以通过校正来减小或消除。表面上偶然误差似乎没有规律,但从统计的角度去研究,可以从多次测量的数据中找到它的规律性,即数值相等、符号相反的误差出现的概率相同,小误差出现的概率大于大误差,特大误差出现的概率极小。因此,通过增加平行测量的次数,可以减小偶然误差。多次测量的平均值的偶然误差显然比单个测量值的偶然误差要小,这种性质称为抵偿性。

1.2.2 实验误差的表示方法

在物理量的测量中,偶然误差是客观存在的,所以每次实验测得的物理量值 x_i 和其真值 x_r 之间总存在着一定的差值 Δx_i

$$\Delta x_i = x_i - x_r \quad (1.2-1)$$

这个差值称为绝对误差,简称误差。误差与真值之比称为相对误差,即

$$\text{相对误差} = \frac{\Delta x_i}{x_r} \times 100\% \quad (1.2-2)$$

误差与被测的物理量具有相同的单位,而相对误差量纲为1,故不同物理量的相对误差大小可以进行比较。

例如,某矿样中Cu和Zn的真实质量分数分别为3.00%和30.00%,而实验测得的结果分别为3.03%和30.03%。显然,Cu和Zn的绝对误差都是0.03%,但是Cu的相对误差为1%,而Zn的相对误差只有0.1%,两者相差10倍。因此,不同的测量,相对误差具有可比性、更有实用意义。此处Zn的测量结果准确度比Cu的测量结果准确度高。

1.2.3 偏差、准确度与精密度

(1) 平均偏差与相对平均偏差

虽说真值是存在的,但由于误差难免、真值难求,一个物理量的真值,不可能通过实验得出。根据误差理论,在消除了系统误差和过失误差的情况下,剩下的只有偶然误差。由于偶然误差分布的对称性,进行无限次测量所得值的算术平均值即为真值

$$x_r = \frac{1}{n} \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.2-3)$$

事实上,在大多数情况下,实验只是进行了有限次的测量。因此,只能把有限次测量所得值的算术平均值 $\bar{x}$ 作为最可能值,即

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.2-4)$$

测量次数越多,最可能值越趋近于真值。

因学生进行的物理化学实验受时间限制, 实验过程中测量的次数极为有限, 故只能以较少的测量次数所得结果的算术平均值代替误差计算公式中的真值, 这样计算得到的误差, 即测量值与平均值之差, 称为偏差, 以 d_i 表示, 即

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1.2-5)$$

因每次测量结果的偏差数值可正可负, 当测量次数很大后, 每次测量结果偏差的代数和就趋向于零, 为此引入平均偏差的概念——每次测量结果偏差绝对值的平均值, 即

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum |d_i| = \frac{1}{n} \sum |x_i - \bar{x}| \quad (1.2-6)$$

与相对误差对应, 平均相对偏差定义为

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.2-7)$$

(2) 准确度

准确度是指测量值与真值接近的程度, 代表着测量结果的正确性。按照准确度的定义, 即

$$\text{准确度} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_r| \quad (1.2-8)$$

由于大多数物理化学实验中 x_r 是所要求测定的物理量, 一般可近似地用该物理量的标准值 $x_{\text{标}}$ 代替 x_r 。而标准值是指用其他更为可靠的方法测出的值, 或是文献报道的公认值。因此测量的准确度可近似地表为

$$\text{准确度} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{标}}| \quad (1.2-9)$$

误差大小代表着测量结果的准确度。若测量值与真值之间的差异小, 即误差小, 说明实验的准确度高; 若测量值与真值之间的差异大, 即误差大, 说明实验的准确度不高。

(3) 精密度

精密度是指每次的测量值 x_i 与平均值 $\bar{x}$ 之间的差值, 即偏差 d_i 。也就是指在 n 次测量中每次所测量的值之间相互偏差的程度, 代表测量过程中所测数值重复性的好坏。若所测数据重复性好, 则实验结果的精密度就高; 反之, 精密度低。

除了上面的平均偏差 $\bar{d}$ 外, 还可以用标准偏差 σ (又称均方根偏差) 和或然偏差 P 来表示测量的精密度

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (1.2-10)$$

$$P = 0.675\sigma \quad (1.2-11)$$

三种偏差的关系为

$$P : \bar{d} : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00 \quad (1.2-12)$$

相对标准偏差也称变异系数 (CV), 即

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.2-13)$$

例如, 某实验中五次测量压力的数据及相关数据处理列于表 1.2-1。

表 1.2-1 五次测量压力的数据及数据的相关处理

测量次数 i	测量压力 p_i/Pa	偏差 p_i/Pa	$ \Delta p_i /\text{Pa}$	$ \Delta p_i ^2$
1	99392	-6	6	36
2	99399	+1	1	1
3	99405	+7	7	49
4	99394	-4	4	16
5	99400	+2	2	4
Σ	496990	0	20	106

所测压力的算术平均值

$$\bar{p} = \sum_{i=1}^5 p_i / 5 = 496990 / 5 = 99398 (\text{Pa})$$

平均偏差为

$$\Delta \bar{p} = \pm \sum_{i=1}^5 |p_i| / 5 = 20 / 5 = \pm 4 (\text{Pa})$$

相对平均偏差为

$$\frac{\Delta \bar{p}}{\bar{p}} = \pm \frac{4}{99398} \times 100\% = \pm 0.004\%$$

标准偏差为

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{106}{5-1}} = \pm 5 (\text{Pa})$$

相对标准偏差为

$$\frac{\sigma}{\bar{p}} = \frac{\pm 5}{99398} = \pm 0.005\%$$

所以，上述测量压力的实验中，用平均偏差表示所测压力的精密度为 $(99398 \pm 4) \text{Pa}$ ，而用标准偏差表示的则为 $(99398 \pm 5) \text{Pa}$ 。

在物理化学实验中，通常是用平均偏差或标准偏差来表示实验测量结果的精密度。平均偏差的优点是计算简单方便，但缺点是会将质量不高的测量结果掩盖起来。标准偏差是平方和的开方，用于表示实验的精密度最好，但计算较为烦琐，所幸的是现在常用的电子计算器中大都专门设置了按键，在精密地计算实验偏差时最为常用，在科学研究中用得最多。

(4) 准确度与精密度的关系

如上所述，测量的准确度和精密度是有本质区别的。若一组测量值的准确度高，则实验的系统误差小；若测量值的精密度高，其偶然误差必然小。高准确度必须有高精密度来保证，但高精密度不一定能保证有高准确度。例如，在 1atm 下测量水的沸点，假定在所进行的 50 次测量中，测量数值都介于 98.7~98.8℃ 之间，显然，测量的重复性好，说明精密度高，但是所测结果并不准确。因为大家都知道，1atm 下水的沸点为 100℃，测量值与这个公认的真值 100℃ 之间的差值，是由系统误差造成的。误差的来源可能是，温度计校正不当，压力读数不准，测量用的水不纯等因素。

1.2.4 误差传递——间接测量的误差计算

物理化学实验中多数实验的最后结果，都是先直接测量几个简单易得的物理量后通过计算得出，这称为间接测量。在间接测量的误差计算中，可以看出每次直接测量的误差对最后