

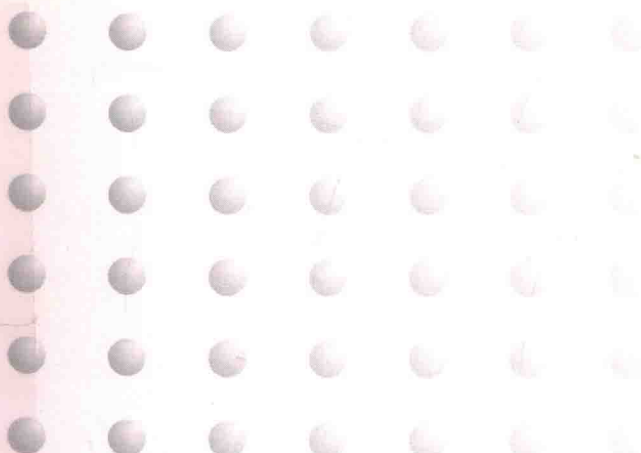
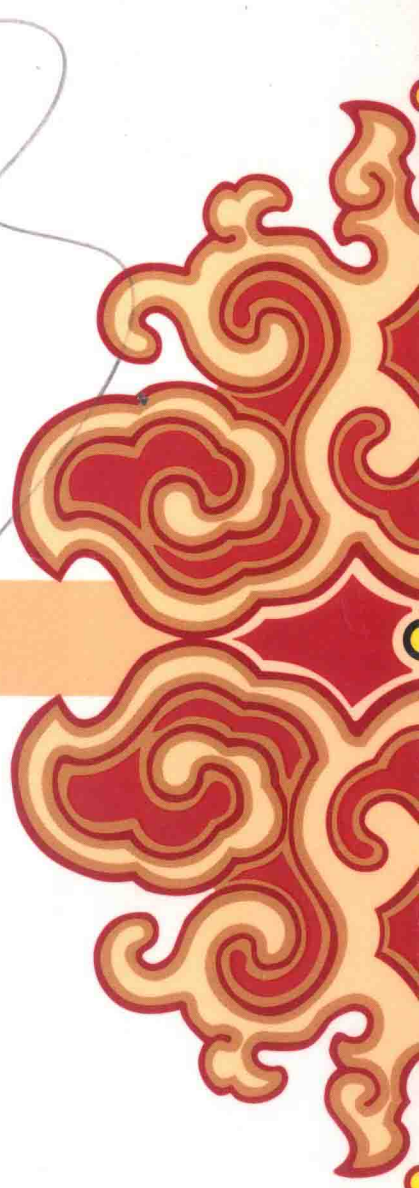


高等学校“十三五”规划教材

物理化学实验

主编 刘海燕

副主编 张弘青 白正晨



西安电子科技大学出版社
<http://www.xduph.com>

高等学校“十三五”规划教材

物理化学实验

主 编 刘海燕
副主编 张弘青 白正晨
参 编 巩运兰 李菲晖 梁新义

西安电子科技大学出版社

内 容 简 介

本书包括绪论、实验、实验仪器及测量技术、物理化学实验常用数据表四章。绪论讲述了物理化学实验的目的、要求和注意事项,物理化学实验室安全知识与规范,物理化学实验误差及数据的表达等;实验部分包括化学热力学、化学动力学、电化学、表面与胶体化学四方面的28个实验;实验仪器及测量技术介绍了温度、气体压力、光学性质的测量和电化学测量实验技术;物理化学实验常用数据表给出了物理化学实验的常用数据。

本书是为高等院校本科物理化学实验课程编写的教材,可作为化学化工专业、生物、食品、制药等专业物理化学实验教材,同时可供相关科研技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/刘海燕主编. —西安:西安电子科技大学出版社,2018.8

ISBN 978-7-5606-5002-9

I. ① 物… II. ① 刘… III. ① 物理化学—化学实验

IV. ① O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 170793 号

策划编辑 罗建锋

责任编辑 蔡雅梅 阎 彬

出版发行 西安电子科技大学出版社(西安市太白南路2号)

电 话 (029)88242885 88201467 邮 编 710071

网 址 www.xduph.com 电子邮箱 xdupfxb001@163.com

经 销 新华书店

印刷单位 北京虎彩文化传播有限公司

版 次 2018年8月第1版 2018年8月第1次印刷

开 本 787毫米×1092毫米 1/16 印张 12.5

字 数 295千字

定 价 28.00元

ISBN 978-7-5606-5002-9/O

XDUP 5304001-1

*** 如有印装问题可调换 ***

本社图书封面为激光防伪覆膜,谨防盗版。



前言

物理化学实验是高等学校化学、化工类专业本科生的必修基础课程,也是生物、食品、制药等专业学生的必修课。物理化学实验可以培养学生认识物理化学的实验方法,训练学生掌握基本的物理化学实验技术,并加深对物理化学中某些基本理论和概念的理解,对培养学生的观察能力、动手能力、思维能力、数据分析和处理能力、作图能力等都有重要作用。

随着教学改革的要求和实验仪器、实验技术的更新,本书在编写时对传统的实验做了部分更新,这些更新主要体现在实验仪器和数据的分析处理方面。本书包括绪论、实验、实验仪器及测量技术、物理化学实验常用数据表四章。第一章绪论主要讲述了物理化学实验的目的、要求和注意事项,物理化学实验室安全知识与规范,物理化学实验误差及数据的表达等。通过绪论部分,学生可对物理化学实验有一个初步了解,能够知道物理化学实验与其他实验的不同,并初步学习物理化学实验中的数据处理方法。第二章实验部分涵盖化学热力学、化学动力学、电化学、表面与胶体化学四方面的 28 个实验,由于实验仪器都做了相应的更新(比如贝克曼温度计改为数字贝克曼温度计,电动势测定改为数字电位差综合测试仪等),因此实验内容也进行了相应的调整。第三章实验仪器及测量技术中主要介绍了温度、气体压力、光学性质的测量和电化学测量实验技术,实验中涉及的典型仪器的构造、原理及使用方法在本章中作了详细介绍,学生可以通过此章内容进行相关学习。第四章物理化学实验常用数据表主要列出了物理化学实验中的常用数据,便于教师和学生查询。

本书的编写得到了天津商业大学物理化学教研室所有教师的大力支持,其中第一章由白正晨编写,第二章实验一至实验十、第三章 3.1 节、3.2 节由张弘青编写,第二章实验十一至实验二十八、第三章 3.3 节和 3.4 节、第四章由刘海燕编写,巩运兰、李菲晖、梁新义负责资料的搜集工作,全书由刘海燕负责整理和校正。

由于编者水平有限,书中不足和疏漏之处在所难免,恳切希望专家和同行以及使用本书的老师和同学提出宝贵意见。

编者

2018 年 3 月

目 录

第一章 绪论	1
1.1 物理化学实验的目的、要求和注意事项	1
1.2 物理化学实验室安全知识与规范	3
1.3 物理化学实验误差及数据的表达	6
第二章 实验	19
实验一 恒温槽调节与性能测试	19
实验二 液体饱和蒸气压的测定	23
实验三 燃烧热的测定	27
实验四 凝固点降低法测定固体物质的摩尔质量	32
实验五 乙醇-环己烷双液系相图绘制	37
实验六 三组分液相相图的绘制	41
实验七 金属相图的绘制	46
实验八 氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	49
实验九 液相反应平衡常数和焓变的测定	53
实验十 差热分析	56
实验十一 界面移动法测定 H^+ 的迁移数	60
实验十二 电导滴定	64
实验十三 交流电桥法测弱电解质的电离常数	67
实验十四 电池电动势的测定	71
实验十五 电势-pH 曲线的测定	75
实验十六 分解电压的测定	79
实验十七 极化曲线的测定	81
实验十八 旋光法测定蔗糖水解反应的速率常数	85
实验十九 乙酸乙酯皂化反应	89

实验二十 甲酸氧化反应动力学的测定	93
实验二十一 丙酮碘化反应的速率方程的确定	98
实验二十二 过氧化氢的催化分解	102
实验二十三 弛豫法测定铬酸根—重铬酸根离子反应的速率常数	106
实验二十四 乙醇溶液表面张力的测定	112
实验二十五 BET 容量法测定固体物质的比表面	117
实验二十六 电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度	123
实验二十七 溶胶制备及界面电泳	126
实验二十八 黏度法测定高聚物的相对分子质量	130
第三章 实验仪器及测量技术	135
3.1 温度测量与温度计	135
3.2 压力测量与压力计	146
3.3 折光率、旋光度、吸光度的测量及仪器	154
3.4 pH 值、电导率、电位差的测量及仪器	166
第四章 物理化学实验常用数据表	184
参考文献	194

第一章 绪 论

1.1 物理化学实验目的、要求和注意事项

一、物理化学实验的目的

物理化学是以物理的原理和实验技术为基础,运用数学的运算方法研究化学体系的性质和行为,发现并建立化学体系中特殊规律的一门学科。因此,物理化学实验通常会采用一种或几种仪器结合在一起构成一个测量系统,对某一个物理量进行测量,进而研究具体的化学问题。在物理化学实验过程中,不仅要用到其他实验课程中所学到的基本实验操作和实验知识,而且可以接触到不同的实验仪器和测量技术。物理化学实验的主要目的如下:

(1) 使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能,学会测量物质特性的基本方法,能够根据所学的原理设计实验、选择和使用仪器。

(2) 在实验中能够观察和记录物理化学实验现象,锻炼学生的动手能力,使其具有正确记录和处理数据、分析实验结果的能力。通过实验,培养学生分析问题和解决问题的能力。

(3) 巩固和加深学生对物理化学原理的理解,提高他们对物理化学知识灵活应用的创新能力。

(4) 培养学生严谨、实事求是的科学态度和作风。

二、物理化学实验的要求

1. 实验预习

学生进入实验室之前,必须预习实验内容及相关的基础知识与技术,明确实验中采用的实验方法、实验仪器、实验条件和需要测定的物理量等;认真书写预习报告,包括实验目的、原理、实验操作步骤流程图、实验数据记录表以及实验注意事项等。

实验预习是否充分将直接影响到学生实验能否顺利开展。因此,在开始实验之前,教师应严格检查学生的预习报告,并通过提问等方式了解不同学生的预习情况,未预习实验的学生不允许进行实验。

2. 实验操作

学生进入实验室要遵守实验室规则。正式进行实验前,要根据预习内容检查实验仪器是否符合要求,按照预习报告内容进行实验操作。实验过程中应注意观察实验现象,记录实验数据,严格遵循使用说明操作仪器。若发现异常现象,应首先由学生仔细检查整个实

验流程及仪器操作,查明原因;若不能找出问题,则请教指导教师帮助分析处理。

实验数据应随时记录在预习报告上,记录数据要实事求是、详细准确,且注意整洁清楚,不得任意涂改;尽量采用表格形式记录数据,且要养成良好的记录习惯。实验过程中所记录的数据应由指导教师检查判断,数据不合格者应重做,直至获得满意结果。

实验完毕后,要清洗、核对仪器,经指导教师同意后,方可离开实验室。实验过程中要注重培养学生实事求是的科学态度、团结互助的合作精神以及主动探索的科研精神。

3. 实验报告

学生应在规定时间内独立完成实验报告,统一交给指导教师批阅。实验报告包括实验目的、简明原理、实验仪器、操作流程图、原始数据、数据处理、结果与讨论及思考题。数据处理应列出计算的过程,对于多组数据,可列出其中一组数据的计算式,并以表格形式呈现结果。作图时可参照绪论中数据处理部分的要求,可以在坐标纸中画图,也可采用软件作图。实验报告的数据处理除了要包含填表、作图和计算,还应包含必要的文字叙述,以使报告更加清晰、明了,逻辑性强。结果讨论主要包括对实验现象和实验结果的分析解释、对实验结果误差的定性分析或定量计算、实验的心得体会及对实验的改进意见等。物理化学实验报告中作图和数据处理较多,因此,应通过实验着重培养学生的绘图能力以及数据分析能力。

三、注意事项

(1) 进入实验室必须遵守实验室的各项规章制度,爱护仪器设备,非实验用品一律不准带进实验室。

(2) 按时上课,迟到 15 分钟以上者不准进入实验室。若该次实验由本人申请,应经实验室主任同意后方可安排其他时间补做。一学期累计三次未做实验者,不能参加该课程考试。

(3) 实验前应认真预习,明确实验目的、步骤,初步了解实验所用仪器的性能及使用方法,预习不合要求者必须重新预习,否则不能进行实验。

(4) 进入实验室必须保持安静,不得大声喧哗,不得随地吐痰,不乱抛纸屑杂物,保持室内整洁。

(5) 实验时,仪器安装完毕须经指导教师检查后方可进行实验;实验中,必须如实记录各种实验数据,积极分析思考,不得抄袭他人的实验结果。

(6) 实验中不准动用与本实验无关的其他仪器设备、器皿等,不得进入与本实验无关的实验室。

(7) 注意安全,遵守实验室有关操作规程,节约水、电、材料,遇到事故应立即切断电源、火源,并向指导教师报告,采取紧急措施。

(8) 爱护实验室的所有仪器、工具,如发现仪器设备故障或损坏,要及时报告,查明原因,凡因违反操作规程导致设备故障或损坏,要照章赔偿。

(9) 实验完毕,须经指导教师检查仪器、工具、实验记录与数据、实验现场,打扫卫生后方可离开实验室。

(10) 实验后,按要求写出实验报告,认真分析实验结果,正确处理实验数据,不得更改原始数据。

1.2 物理化学实验室安全知识与规范

在化学实验室中,常常潜藏着发生爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等危险事故的可能性。因此,安全是非常重要的因素,它是实验顺利开展的重要保证,关系到实验者和国家的财产安全,一定要引起师生的共同重视。在实验过程中,应注意培养学生良好的安全意识和安全实验素养,而且,每一个实验者都应具备一定的安全知识,懂得如何防止安全事故的发生,以及发生事故后的急救措施。

本节主要结合物理化学实验的特点,介绍实验室的安全规范、安全防护及“三废”处理等知识。

一、安全规范

1. 穿着规定

- (1) 进入实验室,必须按规定穿戴必要的工作服。
- (2) 进行危害物质、挥发性有机溶剂、特定化学物质或其他毒性化学物质等化学药品的操作实验或研究时,必须要穿戴防护用具(防护口罩、防护手套、防护眼镜)。
- (3) 进行实验时,严禁配戴隐形眼镜(防止化学药剂溅入眼镜而腐蚀眼睛)。
- (4) 需将长发及松散衣服妥善固定,且在处理药品的所有过程中需穿鞋。
- (5) 操作高温实验时,必须配戴防高温手套。

2. 饮食规定

- (1) 避免在实验室饮食,使用化学药品后需先洗净双手方能进食。
- (2) 严禁在实验室内吃口香糖。
- (3) 食物禁止储藏在存有化学药品的冰箱或储藏柜内。

3. 药品领用、存储及操作相关规定

- (1) 操作危险性化学药品时,请务必遵守操作守则或按照老师指导的操作流程进行实验。切勿自行更换实验流程。
- (2) 领取药品时,应确认容器上标示的中文名称是否为需要的实验用药品。
- (3) 领取药品时,应看清楚药品危害标示和图样,判断其是否有危害。
- (4) 使用挥发性有机溶剂、强酸强碱性、高腐蚀性、有毒性的药品时,须在特殊排烟柜及桌上型抽烟管下进行操作。
- (5) 有机溶剂、固体化学药品、酸碱化合物均需分开存放,挥发性化学药品更应放置于带有抽气装置的药品柜内。
- (6) 高挥发性或易于氧化的化学药品,必须存放于冰箱或冰柜之中。
- (7) 应避免独自一人在实验室做危险实验。
- (8) 若需进行无人监督的实验,则实验装置对于防火、防爆、防水灾都应有相当的考虑,实验室内应保持照明,并在门上留下紧急处理联络人的联系方式。
- (9) 操作危险性实验时,必须经实验室主任批准,有两人以上在场方可进行,节假日和夜间严禁操作危险性实验。

(10) 操作有危害性气体的实验必须在通风橱里进行。

(11) 操作具有放射性、激光等对人体危害较重的实验时,应制定严格的安全措施,做好个人防护。

(12) 废弃物必须依照分类标示清楚,药品使用后产生的废(液)弃物严禁倒入水槽或水沟,应放入专用收集容器中回收。

4. 用电安全

(1) 实验室内电气设备的安装和使用管理,必须符合安全用电管理规定。大功率实验设备用电必须使用专线,严禁与照明线共用,谨防因超负荷用电着火。

(2) 实验室用电容量的确定要兼顾后期发展的增容需要,留有一定余量,但不准乱拉乱接电线。

(3) 实验室内的用电线路和配电盘、板、箱、柜等装置及线路系统中的各种开关、插座、插头等均应经常保持完好可用状态,熔断装置所用的熔丝必须与线路允许的容量相匹配,严禁用其他导线替代。室内照明器具都要经常保持稳固可用状态。

(4) 可能散布易燃、易爆气体或粉尘的建筑内,所用电器线路和用电装置均应按相关规定使用防爆产品。

(5) 对实验室内可能产生静电的部位、装置应心中有数,要有明确标记和警示,对其可能造成的危害要有妥善的预防措施。

(6) 实验室内所用的高压、高频设备要定期检修,要有可靠的防护措施。凡设备本身要求安全接地的,必须接地;应定期检查线路,测量接地电阻。自行设计、制作对已有电气装置进行自动控制的设备,在使用前必须经实验室与设备处技术安全办公室组织验收合格后,方可使用。自行设计、制作的设备或装置,其中的电气线路部分,也应请专业人员查验无误后再投入使用。

(7) 实验室内不得使用明火取暖,严禁抽烟。必须使用明火实验的场所,须经批准后,才能使用。

(8) 手上有水或潮湿时,切勿接触电器用品或电器设备;严禁使用水槽旁的电器插座(防止漏电或感电)。

(9) 实验室内的专业人员必须掌握本实验室仪器、设备的性能和操作方法,严格按操作规程使用。

(10) 机械设备应装设防护设备或其他防护罩。

(11) 电器插座请勿接太多插头,以免电荷负荷超标,引起电器火灾。

(12) 如电器设备无接地设施,请勿使用,以免产生感电或触电。

5. 压力容器安全

(1) 气瓶应专瓶专用,不能随意改装其他种类的气体。

(2) 气瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源的地方,易燃气体气瓶与明火距离不小于 5 米。氢气瓶最好隔离。

(3) 气瓶搬运要轻要稳,放置要牢靠。

(4) 不同气压表不得混用。

(5) 氧气瓶严禁沾染油污,使用时应注意手、扳手或衣服上的油污。

- (6) 气瓶内气体不可用尽，以防倒灌。
- (7) 开启气门时应站在气压表的一侧，不准将头或身体对准气瓶总阀，以防阀门或气压表冲出伤人。
- (8) 搬运气瓶时，应确定护盖锁紧后方可进行。
- (9) 容器不得用电磁铁、吊链、绳子等直接吊起搬运。
- (10) 移动时尽量使用手推车，务求气瓶安稳直立。
- (11) 移动容器时应直立移动，不可将其卧倒滚运。
- (12) 使用时应固定容器，容器外表颜色应保持鲜明容易辨认。
- (13) 确认容器用途无误时方可使用。
- (14) 每月检查管路是否漏气。
- (15) 检查压力表是否正常。

6. 环境卫生

- (1) 各实验室应注重环境卫生，并保持整洁。
- (2) 为减少扬尘，洒扫工作应于工作时间外进行。
- (3) 有盖垃圾桶应经常清理、消毒，以保持环境清洁。
- (4) 垃圾清理必须合乎卫生要求。应按指定地点倾倒，不得任意倾倒、堆积，影响环境卫生。
- (5) 凡有毒或易燃的垃圾废物，均应特别处理，以防危害人体健康或发生火灾。
- (6) 窗面及照明器具透光部分均应保持清洁。
- (7) 保持所有走廊、楼梯通行无阻。
- (8) 油类或化学物溢满地面或工作台时应立即擦拭冲洗干净。
- (9) 使用人员应养成随时拾捡地上杂物的良好习惯，以确保实验室清洁。
- (10) 垃圾或废物不得堆积在操作地区或办公室内。
- (11) 工业消防用水应与饮用水分别存放于不同场所。
- (12) 盥洗室、厕所、水沟等应经常保持清洁。

二、安全防护

1. 防火

- (1) 防止煤气管、煤气灯漏气，使用煤气后一定要把阀门关好。
- (2) 乙醚、酒精、丙酮、二硫化碳、苯等有机溶剂易燃，实验室不得过多存放，切不可倒入下水道，以免集聚引起火灾。
- (3) 金属钠、钾、铝粉、电石、黄磷以及金属氢化物要注意使用和存放，尤其不宜与水直接接触。
- (4) 一旦发生火灾，应冷静判断情况，采取适当措施灭火；可根据不同情况，选用水、沙、泡沫、 CO_2 或 CCl_4 灭火器灭火。

2. 防爆

1) 爆炸分类

化学药品的爆炸分为支链爆炸和热爆炸。

(1) 乙烯、乙炔、苯、乙醇、乙醚、丙酮、乙酸乙酯和氨气等可燃性气体与空气混合至爆炸极限,一旦有热源诱发,极易发生支链爆炸。

(2) 过氧化物、高氯酸盐等易爆物质,受震或受热可能发生热爆炸。

2) 防爆措施

(1) 对于支链爆炸,主要是防止可燃性气体或蒸气在室内空气中扩散,保持室内通风良好。当大量使用可燃性气体时,应严禁使用明火和可能产生电火花的电器。

(2) 对于热爆炸,强氧化剂和强还原剂必须分开存放,使用时轻拿轻放,远离热源。

3) 防灼伤

除了高温以外,液氮、强酸、强碱、强氧化剂、溴、磷、钠、钾、苯酚、醋酸等物质都会灼伤皮肤,应注意不要让皮肤与这些物质接触,尤其要防止它们溅入眼中。

4) 防辐射

(1) 化学实验室的辐射主要是指 X 射线(X-ray),长期反复接受 X 射线照射,会导致疲倦、记忆力减退、头痛、白细胞降低等。

(2) 防护方法是避免身体各部位(尤其是头部)直接受到 X 射线照射,操作时需要屏蔽,屏蔽物常用铅、铅玻璃等。

三、“三废”处理

1. 废气

(1) 产生少量有毒气体的实验应在通风橱内进行,通过排风设备将少量毒气排到室外。

(2) 产生大量有毒气体的实验必须采用吸收或处理装置。

2. 废渣

少量有毒的废渣应埋于地下固定地点。

3. 废液

(1) 对于废酸液,可先用耐酸塑料网纱或玻璃纤维过滤,然后加碱中和,将 pH 值调至 6~8 后方可排出,产生的少量废渣应埋于地下。

(2) 对于剧毒废液,必须采取相应的措施,消除毒害作用后再进行处理。

(3) 对于实验室内大量使用的冷凝用水,若无污染可直接排放。

(4) 对于污染小的洗刷用水可排入下水道。

(5) 酸、碱、盐的水溶液用后均应倒入酸、碱盐污水桶,经中和后方可排入下水道。

(6) 有机溶剂应回收于有机污桶内,采用蒸馏、精馏等分离法回收。

(7) 重金属离子应采用沉淀法等集中处理。

1.3 物理化学实验误差及数据的表达

一、误差

在测量时,由于外界条件的影响、仪器的优劣以及人的自身因素等的限制,实验测得

的数据只能达到一定的准确度。每个实验者应事先了解测量所能达到的准确度和实验本身合理的准确度要求,以及实验后对实验数据正确、科学的处理。若不事先了解测量所能达到的准确度,就会造成准确度高于或低于实验本身合理的准确度要求,前者为大材小用,后者则会降低测量的价值。所以实验的准确度要求应与测量系统的准确度匹配。另外,若对测量数据处理不当就会前功尽弃。在数据处理中,对测量误差的分析和了解,是物理化学实验很重要的一环。

所谓误差,就是测定值(几次测定结果的平均值)与真值之间的差值。一般将误差分为系统误差、偶然误差和过失误差。

1. 误差分类

1) 系统误差

在同一条件下多次测量同一物理量时,误差的符号不变,在改变测量条件时,它又按照某一确定规律而变化的测量误差称为系统误差。

产生这种误差的因素主要有:

- (1) 仪器问题,如温度计、移液管、压力计等仪器的刻度不够准确而又未经校正。
- (2) 测量方法本身的影响,如采用了近似的测量方法和近似公式。
- (3) 环境方面的影响,如需要恒温操作时没有恒温。
- (4) 实验药品的影响,如化学试剂纯度不够。
- (5) 实验者本人习惯性的误差,如对溶液颜色的变化不敏感等。

系统误差恒偏于一方,所以增加实验次数,并不能使之消除。消除系统误差,一般可以采用下列措施:

(1) 仔细考察所用的实验方法、计算公式并采用相应的措施尽量减少由此产生的系统误差。

(2) 对所用的仪器进行校正。

(3) 使用符合要求的化学试剂。

(4) 用标准样品,校正由实验者本人习惯性引起的系统误差。

2) 偶然误差

在同一实验条件下测定某一量时,从单次测量值看,误差的绝对值和符号的变化时大时小,时正时负,呈现随机性,但是多次测量,它们的误差具有抵偿性,这类误差称为偶然误差。

产生偶然误差的原因,可归纳为下列几个方面:

(1) 估计仪表所示的最小读数时,有时偏大,有时偏小。

(2) 滴定时由于滴定的快慢,对终点颜色的鉴别,时深时浅,读数时的光线和位置等许多因素都会影响终点的确定。

(3) 在每次测量过程中,外界条件不恒定。

从产生偶然误差的原因来看,虽可通过改进仪器和测量技术或提高实验操作的熟练程度来减少偶然误差,但有一定限度。偶然误差的存在是必然的。由于偶然误差具有相互抵偿性,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,偶然误差的平均值就越小,则平均值越接近“真值”。

3) 过失误差

过失误差是由于实验者犯了某种不应犯的的错误所引起的误差。例如, 标度看错、记录写错等, 这种错误在测量中应尽力避免, 而且只要认真仔细是可以完全避免的。

2. 准确度和精密度

准确度是指测量值与真值符合的程度。若实验的准确度高, 说明测量值与真值之间的差值小, 否则认为准确度不高。精密度是指测量中所测数值重复性的好坏。重复性好, 则说明实验结果的精密度高; 反之, 则为精密度低。由此可知, 准确度和精密度是两个完全不同的概念。精密度高而准确度不一定就好。但若准确度好, 则精密度一定高。

3. 误差的表示法

1) 绝对误差

绝对误差是测量值与真值之间的差, 即

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

2) 相对误差

相对误差是绝对误差与真值之比, 即

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}}$$

3) 平均绝对误差

若在实验中对某一量进行了 n 次测量, 各次测量的绝对误差分别为 $\Delta N_1, \Delta N_2, \dots, \Delta N_n$, 则它们的算术平均值为平均绝对误差, 以 ΔN 表示, 即

$$\Delta N = \frac{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \dots + \Delta N_n}{n}$$

4) 平均相对误差

平均相对误差是平均绝对误差与真值之比, 即

$$\text{平均相对误差} = \frac{\text{平均绝对误差}}{\text{真值}}$$

4. 测量精密度的评价

在物理化学实验误差表示中一般无法给出“真值”。而我们对某一个量进行重复测量时, 由于偶然误差的存在将会得到不同的测量值。于是一般就用多次重复测量的算数平均值 $\bar{X}$ 代替真值或最可能值, 进行误差计算。

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_i}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

式中: $\bar{X}$ 为算术平均值; n 为测量次数; X 为个别测量值。

若用多次重复测量的数据作图, 以横坐标表示偶然误差 σ , 纵坐标表示各个偶然误差出现的次数 N , 则可得图 1.3.1。图中各条曲线分别代表用同一方法, 在相同条件下的测量结果。当测量条件或方法改变时, 就会得到形态不同的分布曲线, 即测量误差 σ 也就有所不同。

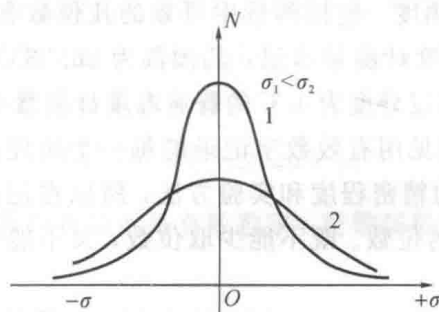


图 1.3.1 偶然误差正态分布曲线

图 1.3.1 中的曲线称为偶然误差正态分布曲线，其解析式为

$$N = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}}$$

式中： $\sigma = \frac{1}{n} \sqrt{\sum \delta_i^2}$ ， σ 称为均方根误差， n 为测量次数。

从图 1.3.1 中可以看出， σ 越小，误差分布曲线越陡，说明测量的精密度越高； σ 越大，误差分布曲线越扁平，说明测量的精密度越低。由此可见，均方根可表示测量的精密度，所以许多测量结果均以它作为评价精密度的标准，故又称为标准误差。

实际运算中采用个别测量值与算术平均值的偏差 d 代替偶然误差 δ ，即 $d_1 = X_1 - \bar{X}$ ，则

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

另外，亦可采用平均误差 ϵ 来评价测量精密度，即

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

用 ϵ 的优点是计算简单，但可能会掩盖质量不高的测量值。

5. 可疑测量值的舍弃

在测量过程中，经常出现个别数据分散，若将其保留则计算出的误差较大，但又不能毫无根据地将之舍弃。只有证据充分，表明是在实验过程中出现了过失误差时，才能舍弃这些数据；否则只能根据误差理论决定数据的取舍。

从概率理论可知，大于 3σ 的误差的出现概率只有 0.3%，通常把这一数值称为极限误差，即

$$\sigma_{\text{极限}} = 3\sigma$$

如果个别测量误差超过 3σ ，可认为其属于过失误差而舍弃。但到底如何从少数几次测量中舍弃可疑值呢？因为测量次数少，概率理论不适用，此时可采用一个简单的判断法，即略去可疑测量值后，计算其余各测量的平均值及平均误差 ϵ ，然后算出可疑测量与平均值的偏差 d ，如果 $d \geq 4\epsilon$ ，则此可疑值可以舍弃。

6. 有效数字

测量误差与正确测量结果密切相关。一般采用有效数字来正确记录测量结果，有效数

字的位数指明了测量的精确幅度,包括测量中可靠的几位数和最后估计的一位数。例如:若用分度为 $1/10^{\circ}\text{C}$ 的精密温度计测量水温,其读数为 26.53°C ,其中 2、6、5 都是可靠数字,而 3 则是估计数字;但若以分度为 1°C 的普通温度计测量水温则为 26.5°C ,2、6 为可靠数字,而 5 是估计数字。可见用有效数字记录的每一个物理量,其有效数字的每一位都有实际意义,它反映出仪器的精密程度和实验方法,所以在记录测量结果时,要根据测量仪器的准确度来记录测量值的位数。既不能少取位数,又不能多取位数,否则就不能真实地反映测量结果。

现将有效数字的有关概念和规则及运算法则综述如下:

(1) 误差(绝对误差和相对误差)一般只有一位有效数字,至多不超过两位。

(2) 任何一个物理量的数据,其有效数字和最后一位,在位数上应与误差的最后一位一致。例如:用 $1/10^{\circ}\text{C}$ 的温度计测量水温 26.53°C 的正确表示为 $(26.53 \pm 0.01)^{\circ}\text{C}$,若写成 $(26.53 \pm 0.001)^{\circ}\text{C}$ 就夸大了结果的准确度,若写成 $(26.5 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$,就缩小了结果的准确度。

(3) 有效数字的位数越多,数值的准确度也越大,即相对误差越小。如 (1.35 ± 0.01) 米,有效数字为三位,相对误差为 0.7% ; (1.3500 ± 0.0001) 米,有效数字为五位,相对误差为 0.007% 。

(4) 直接测量值都应读到仪器刻度的估计读数,即记到第一位可疑数字。如用滴定管测量,最小刻度数为 0.1 毫升,它的最后一位读数要记到 0.01 毫升。

(5) 若第一位数字等于或大于 8,则有效数字的总位数可以多算一位。例如:9.15 虽然实际上只有三位有效数字,但在运算时,可以看做四位。

(6) 有效数字的位数与十进制单位的变换无关,与小数点的位数有关,如 (1.35 ± 0.01) 米与 (135 ± 1) 厘米完全一样,反映了同一个实际情况,都有 0.7% 的误差。另外在确定有效数字时,应注意“0”这个符号,紧接小数点后面的“0”不算有效数字,而在数值中的“0”应包括在有效数字中。如 $0.003\ 065$ 这个数值有四位有效数字;至于 $30\ 650\ 000$,后面 4 个“0”就无法判断,是用来表示有效数字,还是用以标志小数点的位置。这种情况最好用指数表示法来表示有效数字,若是四位有效数字,则为 3.065×10^7 ,若为五位有效数字,则写为 3.0650×10^7 。

(7) 运算中舍弃过多的不定数字时,应采用“四舍五入,逢五尾留双”的原则。例如将 9.435、4.685 两个数值整化为三位数。根据上述法则,整化后的数值为 9.44 和 4.68。

(8) 在加减运算中,各数值小数点所取的位数,以其中小数点位数最少的为准。例如:0.0121、25.64 和 1.0578 相加,其和应为

$$\begin{array}{r} 0.01 \\ 25.64 \\ + 1.06 \\ \hline 26.71 \end{array}$$

因为 25.64 只准确到小数点后第二位,所以相加的结果准确度不能超过小数点后的第二位。但在计算平均值时,若为四个或四个以上数值相平均,则平均值的有效数字位数可增加一位。

(9) 在乘除运算中，各数值保留的有效数字，应以有效数字最低者为准。例如： $1.436 \times 0.20568 \div 85$ ，其中 85 的有效数字最少，由于首位是 9，所以可以看成三位有效数字，其余的两个数值也应保留到三位，最后结果也只保留三位有效数字，即

$$\frac{1.44 \times 0.206}{85} = 3.49 \times 10^{-3}$$

(10) 用对数运算时，对数中首数不是有效数字，对数尾数的位数与各值的有效数字相当或多一位。

7. 间接测量结果的误差计算

在大多数情况下，要对几个物理量进行测量，通过函数关系加以运算，才能得到所需的结果，称为间接测量。在间接测量中，每个直接测量值的准确度都会影响最后结果的准确度。下面讨论怎样从直接测量误差计算间接测量误差。设直接测量的数据为 X 及 Y ，其绝对误差 dX 、 dY ，最后结果为 N ，则 X 、 Y 与 N 的函数关系为

$$N = f(X, Y)$$

微分得

$$dN = \frac{\partial F}{\partial X} dX + \frac{\partial F}{\partial Y} dY$$

因此，在运算过程中，测量误差 dX 和 dY 会影响最后的结果 N ，使函数 N 具有 dN 的误差。各种运算过程所受影响的规律如表 1.3.1 所示。

表 1.3.1 各种运算过程的绝对误差和相对误差

运算过程	绝对误差	相对误差
$N = X + Y$	$\pm (dX + dY)$	$\pm \frac{ dX + dY }{X + Y}$
$N = X - Y$	$\pm (dX + dY)$	$\pm \frac{ dX + dY }{X - Y}$
$N = XY$	$\pm (x dY + y dX)$	$\pm \frac{ dX }{X} + \frac{ dY }{Y}$
$N = \frac{X}{Y}$	$\pm \frac{y dX + x dY }{y^2}$	$\pm \frac{ dX }{X} + \frac{ dY }{Y}$
$N = X^n$	$\pm nx^{-1} dX$	$\pm n \frac{dX}{X}$
$N = \ln X$	$\pm \frac{dX}{X}$	$\pm \frac{dX}{X \ln X}$

例如：用凝固点降低法测分子量，计算公式为

$$M = K_f \frac{W \times 1000}{W_0 (T_f^0 - T_f)}$$

这里直接测量的数值为 W 、 W_0 、 T_f 、 T_f^0 ，则 M 的误差应为多少？