

高等学校基础化学实验系列教材



叶跃雯 王艳青◎主编

物理化学实验



WULI HUAXUE SHIYAN



合肥工业大学出版社
HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

物理化学实验

叶跃雯 王艳青 主编

合肥工业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/叶跃雯,王艳青主编. —合肥:合肥工业大学出版社,2016. 6

ISBN 978 - 7 - 5650 - 2756 - 7

I. ①物… II. ①叶… ②王… III. ①物理化学—化学实验—高等学校—教材
IV. ①064 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 113294 号

物理化学实验

叶跃雯 王艳青 主编	责任编辑 权 怡	责任校对 马栓磊
出 版 合肥工业大学出版社	版 次 2016 年 6 月第 1 版	
地 址 合肥市屯溪路 193 号	印 次 2016 年 6 月第 1 次印刷	
邮 编 230009	开 本 787 毫米×1092 毫米 1/16	
电 话 编校中心:0551-62903210	印 张 8.5	
市场营销部:0551-62903198	字 数 171 千字	
网 址 www.hfutpress.com.cn	印 刷 合肥现代印务有限公司	
E-mail hfutpress@163.com	发 行 全国新华书店	

ISBN 978 - 7 - 5650 - 2756 - 7

定价: 18.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社市场营销部联系调换。

前　　言

物理化学实验综合了化学领域各学科所需的基本研究工具和方法。其主要目的是培养学生使用物理理论和方法研究化学普遍规律的意识和能力,使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能,巩固和加深学生对物理化学原理的理解,从而提高对物理化学知识灵活运用的能力。近些年来,随着教学条件、仪器设备的不断更新和完善,物理化学实验的教学内容和测试技术都有了很大的改进和提高。本书是在实验教学改革和实践基础上,总结实际实验教学经验,结合当前实验教学内容和测试技术的发展现状编写而成的。

本教材根据教学大纲的基本要求,共分为四部分。第一部分为绪论,包括物理化学实验的目的和要求、实验室的安全与防护,以及实验的误差与数据处理等内容。第二部分为基础实验,选编了12个具有代表性的基础性物理化学实验,涉及化学热力学、表面化学、化学反应动力学、溶液化学和电化学等方面的知识点,锻炼学生基本的物理化学实验技能,巩固基础理论知识,结合实验结论,加强对理论的深入理解。第三部分为综合与设计性实验,共有四个综合设计性实验,启发学生进行独立设计实验,锻炼学生系统研究的思路和技能,提升学生的科研能力。第四部分为测量技术与仪器,包括温度、压力的测量,物理化学实验相关仪器的原理和使用方法。附录部分包括物理化学基本常数、常用物理量的符号以及与单位及实验相关的必要的常用数据表格。

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合在一起。第二,在每个实验的“仪器与药品”部分对实验所用的仪器药品的规格和数量进行了量化,便于实验室工作人员准备实验。第三,在“实验步骤”部分突出操作细节,便于学生精准、正确、独立地完成实验。

本教材由叶跃雯、王艳青编写。叶同奇、翟颖、史高杨等老师也参与了部分内容的编写、审核和校正的工作,并在本教材的试行阶段中提出了很多很好的意见。

物理化学实验

本教材的编写出版得到了合肥工业大学及相关部门的大力支持和帮助。鲁道荣教授在书稿的编写过程中进行了多次校审，并提出了很多建设性的指导意见。此外，本教材的编辑和出版得到了合肥工业大学出版社的大力支持以及相关工作人员的辛苦付出，编者在此一并表示由衷地感谢！

限于编者的学识水平与经验，书中难免存在不完善之处，恳请广大读者批评指正，以便今后不断完善。

编 者

2016年6月

目 录

第一部分 绪 论	(1)
一、物理化学实验的目的和要求	(1)
二、物理化学实验室安全与防护	(5)
三、物理化学实验的误差与数据处理	(7)
第二部分 基础实验	(25)
实验 1 燃烧热的测定	(25)
实验 2 蔗糖水解反应速率常数的测定	(32)
实验 3 液体饱和蒸气压的测定	(36)
实验 4 乙酸乙酯皂化反应活化能的测定	(40)
实验 5 溶液吸附法测定固体的比表面	(44)
实验 6 二组分系统气液平衡相图的绘制	(48)
实验 7 溶液表面张力的测定	(53)
实验 8 丙酮碘化反应速率常数的测定	(57)
实验 9 化学平衡常数与分配系数的测定	(61)
实验 10 电动势法测定化学反应的热力学函数	(64)
实验 11 指示剂解离平衡常数的测定	(68)
实验 12 黏度法测定高聚物的相对分子量	(73)
第三部分 综合与设计性实验	(78)
实验 1 氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	(78)
实验 2 二氧化钛的制备、表征和模拟染料废水的光催化降解	(82)
实验 3 气相色谱法测定溶液的活度因子	(85)
实验 4 铁氰化钾和亚铁氰化钾的循环伏安行为	(88)

第四部分 测量技术与仪器	(90)
一、温度的测量	(90)
二、压力的测量	(95)
三、常用仪器	(102)
3.1 目视旋光仪	(102)
3.2 电导率仪	(104)
3.3 722G 型分光光度计	(106)
3.4 阿贝折射仪	(108)
3.5 标准电池	(112)
3.6 检流计	(113)
3.7 稳压稳流电源	(116)
3.8 UJ25 型电位差计	(117)
附录 物理化学实验常用数据	(120)
附表 1 物理化学基本常数	(120)
附表 2 国际单位制基本单位(SI)	(121)
附表 3 有专用名称和符号的国际单位导出单位	(121)
附表 4 能量单位换算	(122)
附表 5 压力单位换算	(122)
附表 6 不同温度下水的饱和蒸汽压	(122)
附表 7 一些物质的饱和蒸汽压与温度的关系	(123)
附表 8 不同温度下水的密度	(123)
附表 9 不同温度下水的表面张力	(124)
附表 10 不同温度下水的黏度	(124)
附表 11 一些有机化合物的标准摩尔燃烧焓	(125)
附表 12 乙醇水溶液的表面张力	(125)
附表 13 不同温度下水和乙醇的折射率	(126)
附表 14 25℃时标准电极电势	(126)
附表 15 常用参比电极在 25℃时的电极电势的温度系数	(127)
附表 16 不同温度下 KCl 标准溶液的电导率	(128)

第一部分 絮 论

一、物理化学实验的目的和要求

1.1 目的

化学现象在本质上是一种原子或原子以上层次的物理现象。化学反应总是包含或伴随有物理变化,如温度、压力、浓度的改变和热、光、电等效应以及形态、状态、颜色等变化。一方面,光辐射、电场、磁场、声场等能量的作用和温度、压力、浓度等物理量的变化均可能引起化学变化或影响化学变化的进程;另一方面,分子和原子中的电子运动、原子的转动和振动以及分子内部原子间的相互作用等微观物理运动形态,则直接决定物质的性质及其化学反应能力。

物理化学实验是一门独立的基础实验课,是化学实验课程的一个重要分支,它是继分析化学、无机化学、有机化学、普通物理等实验课程之后的又一门重要的实验课,它综合了化学领域中各个分支所需要的基本研究工具和方法。物理化学实验课不仅与前面实验课的基础知识和研究方法相互交叉渗透,还具有独立的实验理论、实验方法和实验技术,同时又与物理化学和结构化学理论课有着密切的联系。

物理化学实验是应用物理学的原理、技术和仪器,借助于教学运算工具,进而研究物质的物理化学性质、化学反应特性和相关过程规律的一门课程。它在培养学生踏实求真的科学态度、严谨细致的实验作风、熟练正确的操作技能、独立从事科学研究及分析解决问题的能力等方面起着重要的作用。

物理化学实验的主要目的如下:

- (1)使学生了解物理化学的研究方法,掌握物理化学的基本实验技术和技能。
- (2)学会重要的物理化学性能测定方法,培养学生观察和记录实验现象、判断和选择实验条件、测量和处理实验数据、分析和归纳实验结果的能力。
- (3)巩固并加深对物理化学概念和基本原理的理解,提高灵活运用物理化学理论解决实际化学问题的能力。
- (4)通过综合与设计性实验,培养学生查阅文献资料、创新性思维和初步进行科学探究的能力。
- (5)掌握物理化学实验常用仪器设备的构造、原理、性能及使用方法,了解大型仪器

的功能、测试方法和手段以及计算机在物理化学实验中的应用。

物理化学实验的主要任务是对物理化学的各个分支学科(如化学热力学、化学动力学、电化学、表面与胶体化学、结构化学等)的各种物理化学量进行测量。这就需要了解和掌握基本的实验技术,它是完成和提高物理化学实验质量的必要保证。

物理化学实验具有其自身的特点,即在实验中主要使用精密仪器进行测量或分析,且大都涉及比较复杂的测量方法和技术。因此,它不仅要求学生能够动手组装和正确使用实验装置和仪器,而且要求学生能设计实验并对实验结果做出正确的处理,使学生既具有扎实的实验基础,又具备初步的科研能力,实现由学习基本知识和技能到能够进行初步科学生产能力的转变。

1.2 要求

物理化学实验是物理化学基本理论的具体化、实践化,是构建完整化学理论知识体系的实践基础之一,也是学生实现从学习知识和技能向初步进行科研创新转变的重要环节。物理化学实验教学在重视知识、技能学习的同时,更注重研究能力的培养。要求学生在教学过程中,前期做好规定的基础实验,熟悉基本的实验方法、技术和仪器操作。后期逐步加深研究难度和深度,开发学生思考能力,并根据实际情况适当安排一些综合与设计性实验,锻炼学生独立分析问题、解决问题的能力。因此,为达到物理化学实验的教学目的,使学生真正掌握基本的实验方法和实验技能,必须对学生提出严格而明确的要求。

1. 实验预习

仔细阅读实验课程教材与理论教程教材的有关内容,明确实验的目的和要求,掌握基本原理,明确实验仪器的构造、使用方法和实验操作步骤,对教材中提供的思考题作出思考,以便在实验中进一步体会和理解。必要时可以查阅相关文献资料,对实验方法有进一步的理解,思考是否还有值得改进的地方。

学生在认真预习的基础上,写出预习报告。预习报告包括实验目的和原理、具体的实验操作步骤和要点、合理的原始数据记录表格以及预习中遇到的疑难问题等。实验原始数据记录的完整性是实验完成质量评判的一个重要依据。学生必须在实验前把预习报告交给教师检查,同时,教师要根据学生的预习情况,在讲解实验的过程中进行必要的提问,解答疑难问题,以利于提高实验效果。

2. 实验操作

在熟悉实验环境,检查实验仪器设备、试剂和材料齐全后,学生应根据教师的指导和要求,严格按照实验操作规程进行实验,不得任意删减或改动操作步骤,如需改动应征得教师批准。实验操作中要胆大心细,有条不紊,严禁“边看书边操作”,仔细观察实验现象,严格控制实验条件。实验过程中如果出现反常现象,需如实记录,仔细查明原因,分析并判断是否属于操作不当所致,或请教师帮助分析处理。

3. 实验记录

进入实验室首先应该记录当时的实验条件,包括环境条件和仪器药品条件。因为实验结果与实验条件密切相关,后者是分析实验结果和误差的重要依据。其中环境条件指室温、大气压和空气湿度等;仪器药品条件则指实验所使用药品的名称、纯度、浓度和仪器的名称、规格、型号、实际精度及必要的附件参数等。

实验过程中,学生须在预习报告上翔实地记录原始数据及实验条件。原始数据必须完全、准确、整齐、清楚。原始数据不能随意涂改或任意取舍,不得转抄他组的实验数据,不允许回忆补记。

实验完毕,应将原始数据记录交给教师审查,合格后方能拆卸实验装置,整理实验仪器,打扫实验卫生,最后经教师检查同意后方可离开实验室。

4. 实验报告

写好实验报告是物理化学实验的基本要求之一。它能使学生在实验数据处理、作图、误差分析、问题归纳等方面的能力得到锻炼和提高。同时,实验数据的处理过程和结果也可以加深学生对实验原理和实验设计思想的理解,因此必须认真、完整、翔实地撰写实验报告。

实验目的要简明扼要,说明用什么实验方法解决研究对象的什么问题。实验原理要结合已学的或尚未学的理论知识(必要时查阅资料),简明扼要地阐述,切忌简单照抄教材内容。实验步骤要清晰明了,翔实具体,如实反映实验的操作过程。数据记录与处理要有原始数据记录表格、具体的计算公式以及用坐标纸或计算机绘制的图形。注意物理量要注明单位,图表要有各自的图名和表题,并端正地粘贴在实验报告上。结果与讨论是报告中很重要的一个项目,主要包括对重要实验现象的解释、实验结果的最终表示、误差的分析、实验的改进意见以及心得体会等。思考题有助于学生将基础知识和实验结果相结合,进一步思考学习,加深对相关理论知识和实验现象的理解。

一份优秀的实验报告应达到实验目的明确、原理清楚、数据准确、作图合理、结果正确、讨论深入、字迹清晰和内容完整等标准。

5. 综合与设计性实验

综合与设计性实验是培养学生科学探究能力的一个有效途径,也是基础物理化学实验的进一步提高与深化。物理化学实验与科学研究在设计思路、测量原理和方法上有着许多相似之处。因此,让学生进行综合与设计性实验的训练,能够使学生在实践中学会进行实验设计的思路和方法,较全面地提高他们的实验技能和综合素质,在培养学生的科学探究能力方面起着不可替代的作用。

在综合与设计性实验的开设过程中,综合性实验由教师给定题目,设计性实验可由学生自己选定题目。在教师的指导下,学生自己查阅文献,提出实验方案,选择实验条件,配制和标定溶液,组合实验仪器设备,并独立完成全部实验内容。实验结束后,要求

学生采用科研论文的形式写出实验报告,以此提高学生综合运用化学实验技能和基础知识解决实际问题的能力。

综合与设计性实验的基本程序如下:

(1)研究选题。在教材提供的实验题目中选择自己感兴趣的题目,认真研究题目的内容和要求,包括题目的所属范畴、研究重点、影响因素及所需测量的物理化学量等。

(2)查阅文献。查阅包括实验原理、实验方法、仪器装置在内的文献资料,对前人采用过的不同实验方法进行分析、对比、综合和归纳。

(3)设计方案。对实验的整体方案进行初步的设想和规划,并写出设计方案。设计方案应包括实验装置示意图、详细的实验步骤等,并列出所需的仪器和药品清单。

(4)方案论证。在实验开始的前两周,应将设计方案交给任课教师进行实验可行性论证。请教师和同学提出问题,优化实验方案,向实验室提出实验申请。

(5)实验准备。得到实验室批准后,提前一周到实验室进行实验仪器、药品等准备工作。

(6)实验实施。在教师监督指导下,按实验方案进行实验。实验过程中,注意随时观察实验现象和影响因素等,不断总结经验,完善实验方案,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,并与教师、同学进行交流。

1.3 物理化学实验室规则

(1)实验时学生应遵守操作规程,遵守安全守则,保证实验顺利进行。

(2)遵守纪律,不迟到,不早退,实验过程保持室内安静,不大声交谈,不到处乱走,严禁在实验室嬉戏打闹。

(3)必须穿着实验服进入实验室,禁止穿拖鞋、背心。实验室内严禁吸烟、饮食,严禁把食品饮料带进实验室。

(4)在实验室不得做与实验无关的事情。

(5)使用水、电、气、药品试剂等应本着节约的原则。

(6)保持实验室内卫生,做到整洁、干净。化学固体废物和废液要统一收集,不能乱扔,更不能丢入水槽,以免堵塞。

(7)实验完毕要清理实验桌面,洗净玻璃仪器,整理公用仪器、试剂药品等,如有仪器损坏应告知教师并登记。

(8)实验结束后,学生轮流值日,负责打扫整理实验室,检查水、电、门、窗,以确保实验室的安全。

1.4 物理化学实验的注意事项

(1)学生进入实验室后,应首先清点仪器,检查仪器是否完好,有无缺损,如有缺损应及时向教师报告,以便补充修理。核对所用试剂、药品是否符合要求,并做好实验前的各

项准备工作。

(2) 使用仪器时应严格按照操作规程进行操作。不了解仪器使用方法前不要乱试，应在教师指导后使用，以免损坏仪器。对于复杂的仪器装置和电路，应断电装好后请教师检查，确认无误后方可接通电源。

实验过程中，仪器出现故障时，不得擅自拆卸、调整，需经教师允许后方可更换。如遇到仪器损坏，应及时报告，检查原因，登记损坏情况，教师根据损坏情况和原因及学生态度，作出适当处理。

(3) 不要随意取用它处仪器、药品，不要随意变更公用仪器及试剂的摆放位置，用完后应立即放回原处。

(4) 实验完毕后，先将原始数据交给教师审查，并由教师签名。如教师认为有必要重做者，应在指定时间内补做。实验数据合格者，方可拆卸和整理实验仪器装置。

(5) 实验结束，要彻底清洗玻璃仪器，复原仪器摆放位置。整理实验桌面，核对所用实验物品后，请教师清点检查，经教师同意后方能离开实验室。

二、物理化学实验室安全与防护

物理化学实验室的安全防护非常重要，因为经常使用各种仪器、化学药品以及水、电、高压气等。为保证实验顺利进行，必须牢固树立实验室安全意识。了解和掌握必要的安全防护知识，是每一个化学实验工作者必须具备的素质。

2.1 安全用电与防护

物理化学实验需要使用各种各样的电器，因而要特别注意用电安全，熟悉用电常识，遵守用电规则。违规用电可能造成仪器设备的损坏、火灾，甚至人身伤亡等严重事故。

实验室所用电源主要是频率为 50Hz 的交流电时，分为单相 220V 和三相 380V 两种，除少数仪器设备外，实验室多用单相交流电。该电压远高于人体的安全电压(36V, 50Hz)，使用时要格外注意，多加小心。

人体通过 50Hz 的交流电 1mA 就有感觉，10mA 以上会使肌肉收缩，25mA 以上则感觉呼吸困难，甚至停止呼吸，100mA 以上则使心脏的心室产生颤动，引起心脏麻痹，心房停止跳动，直至死亡。因此在使用电器设备时，必须注意防止触电的危险。

实验室安全用电注意事项如下：

(1) 操作电器时，手必须干燥。一切电源的裸露部分应有绝缘装置，所有电器设备的外壳应妥善接地。

(2) 通常每个实验室都有规定允许使用的最大用电负荷，每路电线也有规定的限定用电负荷。物理化学实验室插座的最大允许电流一般为 16A。使用电器时不得超载，过载时会使导线发热着火。控制负荷超载的简便方法是按限定用电负荷使用熔断片(保险丝)。严防正负端子、火线、零线接反，插头插错等。

(3) 导线不慎短路也容易引起事故。为防止短路,尽量防止酸、碱和水溶液等浸湿导线和电器。严禁使用湿抹布擦拭正在通电的设备、插座和电线等;电器设备和电线线路表面严禁潮湿。

(4) 使用电器时,要注意仪器设备所需要的电源是交流电还是直流电,三相电还是单相电,以及电压的大小、功率的要求是否相符。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。

(5) 电器线路安装完毕并仔细检查无误后,方可进行试探性通电;根据仪表指示情况判断有无错接、反接、短路、断路、超载以及漏电等现象,以免烧毁仪器。若使用过程中发现仪器温度过高或嗅到绝缘漆的焦味,应立即断电检查。

(6) 禁止高温热源靠近电线。电线接头间要接触牢固。继电器工作或电器触点接触不良时容易产生电火花,需格外注意,防止因电火花而引起实验室的燃烧与爆炸。

(7) 了解电源总闸的位置。遇到有人触电时,其他人员不要直接用手施救,应先立即用不导电的物体(干燥的木棒、竹竿等)将带电体与触电者身体分开,然后立即切断电源,并对触电者进行急救,情况严重者应迅速就医。

(8) 实验室的电器设备和电路不得私自拆卸或任意进行修理,也不能自行加接电器设备和电路,必须由专门的技术人员进行操作。

(9) 实验结束应及时关闭仪器开关,最后离开实验室时关闭电源总闸和照明开关。

2.2 化学药品的安全使用与防护

大多数化学药品和试剂都具有不同程度的毒性,应尽量防止化学药品和试剂以任何方式进入人体。因为物理化学实验的主要目的是测定物质或系统的性能,所以应采用低毒试剂代替高毒试剂,无毒试剂代替有毒试剂,同时应尽量减少使用毒性大、致癌可能性大的药品。

在使用有毒、易爆、易挥发和腐蚀性药品时,要注意防毒、防爆、防燃、防灼伤等。

(1) 防毒。实验前应了解所用药品的毒性及相应防护措施。取用或操作有毒化学药品和腐蚀性气体应在通风橱内进行,要避免与皮肤接触;剧毒药品应妥善保管并小心使用;饮食用具不要带进实验室,以防被毒物污染;禁止在实验室内喝水、吃东西;离开实验室时要洗净双手。

(2) 防爆。可燃气体与空气混合,当两者比例达到爆炸极限时,受到热源等诱发,就会引起爆炸。一些常见气体的爆炸极限见表 1-1。

表 1-1 与空气相混合的某些气体的爆炸极限(20°C , 101.325kPa) 单位:%(体积)

气体	爆炸高限	爆炸低限	气体	爆炸高限	爆炸低限
氢	74.2	4.0	醋酸	—	4.1
乙烯	28.6	2.8	乙酸乙酯	11.4	2.2

(续表)

气体	爆炸高限	爆炸低限	气体	爆炸高限	爆炸低限
乙炔	80.0	2.5	一氧化碳	74.2	12.5
苯	6.8	1.4	水煤气	72	7.0
乙醇	19.0	3.3	煤气	32	5.3
乙醚	36.5	1.9	氨	27.0	15.5
丙酮	12.8	2.6	甲烷	13.1	4.5

在使用可燃性气体时,要防止气体逸出,室内通风要良好;操作大量可燃性气体时,严禁同时使用明火,要防止产生电火花及其他撞击火花;有些药品(如叠氮铝、乙炔银、乙炔铜、高氯酸盐、过氧化物等)受震或受热都易引起爆炸,使用时要特别小心;严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起。对容易引起爆炸的实验,操作时应备有防爆措施。

(3)防火。许多有机试剂(如乙醚、丙酮、乙醇、苯等)非常容易燃烧,使用时室内不能有明火、电火花等,实验室不可存放过多的此类药品,使用后要及时回收处理,不可倒入下水道,以免聚集引起火灾。另外,有些物质(如磷、金属钠、钾)及比表面很大的金属粉末(如铁、铝等)易氧化自燃,要隔绝空气保存,使用时要特别小心。

实验室一旦着火不要惊慌,应根据情况选择不同的灭火器进行灭火。虽然水是最常用的灭火物质,但以下几种情况不能用水灭火:有金属(如钠、钾、镁、铝粉等)、电石、过氧化钠或熔融物等着火时,应用干沙或干粉灭火器;比水轻的易燃液体(如汽油、苯、丙酮等)着火时,应采用泡沫灭火器;电器设备或带电系统着火时,应用二氧化碳或水基型水雾灭火器。

(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。浓氮、干冰等低温的物质也会严重冻伤皮肤,使用时要注意安全。万一灼伤或冻伤应妥善处理并及时送医院治疗。

化学灼伤应急处理办法:强酸、强碱如果与皮肤接触会造成严重烧伤,应该及时用大量水冲洗。对于强酸造成的烧伤可用很稀的弱碱(3%~5%的碳酸氢钠溶液)来冲洗,强碱则可用很稀的弱酸(1%~2%的硼酸或醋酸溶液)来冲洗。应特别注意保护眼睛(使用安全眼镜、护目镜或面罩),万一化学药剂进入眼睛,应迅速用洗眼器或其他大量流水的工具来彻底洗净受伤者的眼球,冲洗时应将眼睑皮翻离眼球以便于有效地冲洗。

三、物理化学实验的误差与数据处理

在实验的过程中,任何一种测量结果都不可避免地会存在一定的误差(或称偏差),所以进行误差分析是非常必要的。当我们拟定了实验方案,选择一定精度的仪器,用适当的方法进行测量后,更重要的是将所测得的数据加以整理、归纳,科学地分析,研究变

量间的规律,目的是为了得到合理的结果。但是,由于外界条件的影响,仪器的优劣以及实验者感觉器官的限制,实验测得的数据只能达到一定的准确度。因此,在实验前了解测量所能达到的准确程度,实验后科学地分析和处理数据的误差,掌握其变化规律,才能正确表达测量结果的可靠程度,提高实验的质量和水平,对实验起到一定的指导作用。了解误差的种类、起因、特点和性质,可以帮助我们抓住提高准确度的关键,并通过对实验过程的误差分析,选出实验的最佳条件。所以说,误差分析是正确表达实验结果、鉴定实验质量的重要依据。在物理化学实验中,必须熟练掌握误差的概念和表达方法。

3.1 误差

误差是测量学上的一个概念,它表示测量值对被测量值的真值的偏离程度,即测量值与真值之差。以 ΔX 表示误差,则

$$\Delta X = X - X_{\text{真}} \quad (1-3-1)$$

式(1-3-1)中, X 为测量值; $X_{\text{真}}$ 为被测量值的真值。

ΔX 越小,测量的准确度越高,说明测量值越接近真值。假如 ΔX 为零,则表示测量值完全反映了被测量值的大小,即为被测量值的真值。

获得真值是一切测量过程所希望的,但实践证明一切实验测量的结果都具有误差,并且贯穿于测量过程的始终。再精确的测量也只能在一定的数量及范围内达到或接近真值,完全等于真值是无法达到的,人们只能随着科学的发展、测量仪器和手段的改进,使测量误差越来越小。在科学测量中只有设想的真值,一般是用消除系统误差后,多次测量所得的算术平均值或文献手册的公认值来代替。

3.2 误差的分类

根据误差的种类、性质和产生原因的不同,可将误差分为系统误差、偶然误差和过失误差三种。

1. 系统误差

在相同条件下,多次测量同一物理量时,测量误差的绝对值和符号保持恒定;当条件改变时,又按某一确定规律变化的误差称为系统误差。系统误差也称为恒定误差。

系统误差的特点是:相同条件下,各次测量的误差大小相同,正负一致,绝对值和符号总是保持恒定,并且产生系统误差的诸多因素是可以被发现并加以克服的。

系统误差在测量过程中绝不能忽视,因为有时它比偶然误差要大出一个或几个数量级。因此,在任何实验中,都要深入地分析产生系统误差的各种因素并尽力加以排除。引起系统误差的主要原因如下:

(1) 仪器误差。这是由仪器结构的缺点所引起的。如仪器的零位不准;温度计、滴定管的刻度不准;气压计真空度不高等,这是由仪器系统本身的精确度所致。

(2) 方法误差。这主要是由测量方法本身的限制所引起的。如采用近似的测量方法和近似公式;测量方法所依据的理论不完善等。

(3)个人误差。这是由观测者的个人习惯和特点所引起的。如记录某一信号的时间总是滞后(或提前);对颜色的感觉不灵敏;读数总是偏高或偏低等。

(4)环境误差。这是由实验环境不同所引起的。如温度、湿度、气压等发生定向变化所引起的误差。

(5)试剂误差。所使用的化学试剂纯度不符合要求。如试剂中存在杂质或形成沉淀、絮状物等。

系统误差决定着测量结果的准确度。它是恒差,恒定偏向于一个方向。系统误差靠单纯的增加测量次数是无法消除的,只能通过改变实验方法和实验条件,选用不同的仪器设备,更换观测者,提高化学试剂的纯度,采用不同的实验技术等手段,综合考虑影响因素,来消除或减小系统误差,进而提高测量结果的准确度。

2. 偶然误差

在相同条件下,多次重复测量同一物理量,每次测量结果都在某一数值附近随机波动,这种测量误差称为偶然误差。偶然误差也称为不确定误差或随机误差。

偶然误差的特点是:同一条件下,各次测量的误差大小不同,正负不一,具有任意性。其绝对值和符号都以不可预料的方式变化,具有随机性。

偶然误差来源于实验时某些无法发觉、无法确认和无法控制的变化因素对测量的影响,它在实验过程中总是存在的。引起偶然误差的主要原因如下:

(1)操作者感官分辨能力的限制。如实验者对仪器的最小分度值以下的估读、对颜色变化的判断,每次都很难完全一致。

(2)测量仪器的某些活动部件所指示的测量结果,在反复测量时很难每次完全一致。如电流和电压的波动。

(3)某些暂时无法控制的实验环境条件的变化,也会使测量结果无规则变化。如大气压、温度波动等。

偶然误差决定着测量结果的精密度。偶然误差是很难消除的,但可以通过多次测量来提高精密度和重现性,以减小偶然误差的影响。

3. 过失误差

在测量过程中,由于实验者的错误以及不正确操作或测量条件突变造成的误差,称为过失误差。如标度看错、记录写错、计算错误等。

过失误差无规律可循,在实验过程中应尽量避免。只要多加注意,细心操作,加强责任心,此类误差是完全可以避免的。如果发现有此类误差产生,所得数据应谨慎予以剔除。

上述三种误差都会影响测量结果,但是在实验中过失误差是不允许发生的,系统误差可以尽量减小甚至于消除,而偶然误差则是不可避免的。因此,当避免了过失误差,校正了系统误差,则偶然误差就是测量误差。

4. 偶然误差的统计规律

偶然误差在测量时是不可能消除的,而且是可变的,无法估计,但是在相同条件下,对同一物理量而言,当测量次数非常多时,便可发现数据的分布符合一般统计规律,即它的大小和符号一般服从正态分布。若以横坐标表示偶然误差,纵坐标表示实验次数(即偶然误差出现的次数),可得到图 1-1,图中曲线称为偶然误差的正态分布曲线。

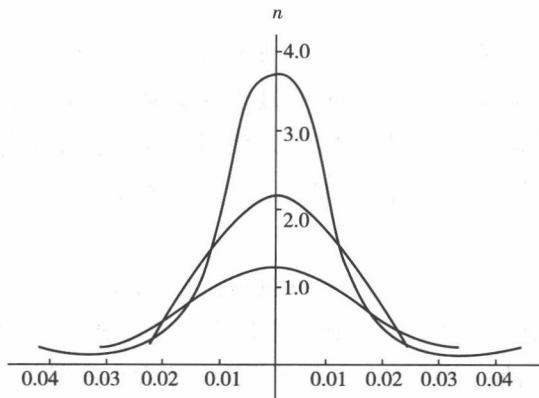


图 1-1 正态分布曲线

正态分布函数的具体形式为:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\sigma\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1-3-2)$$

式(1-3-2)中, y 表示误差出现的次数; σ 为标准误差, 是由无限多次测量所得, 表示误差的大小。结合图 1-1 正态分布曲线可以看出, 偶然误差具有以下规律:

① 对称性。正态分布曲线是以 y 轴对称的, 因此大小相等、符号相反的误差出现的概率近于相等。

② 有界性。在一定的测量条件下, 所有误差在一定范围内变化, 即误差的绝对值不会超过某一界限。

③ 单峰性。绝对值小的误差比绝对值大的误差出现的概率大。

由数理统计方法分析可以得出, 误差在 $\pm 1\sigma$ 内出现的概率是 68.3%; 在 $\pm 2\sigma$ 内出现的概率是 95.5%; 在 $\pm 3\sigma$ 内出现的概率是 99.7%。由此可见, 误差超过 $\pm 3\sigma$ 出现的概率仅为 0.3%。

当测量次数无限增加时, 偶然误差的算术平均值趋于零。即

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{\Delta x}_{\text{偶}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{\infty}) = 0 \quad (1-3-3)$$

式(1-3-3)中, x_i 为第 i 次的测量值; x_{∞} 为同一条件下进行无限次测量的平均值。

为减小偶然误差的影响, 在实际测量中应对被测的物理量进行多次重复的测量, 以