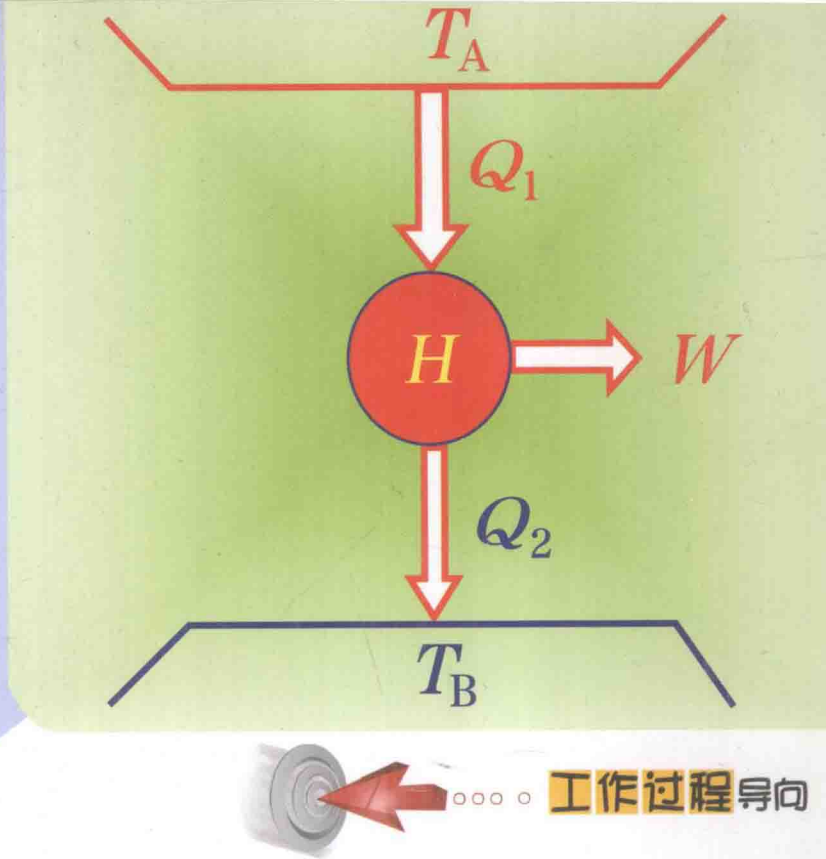




全国高职高专化学课程
“十一五”规划教材



物理化学实验**技术**

WULI HUAXUE SHIYAN
JISHU

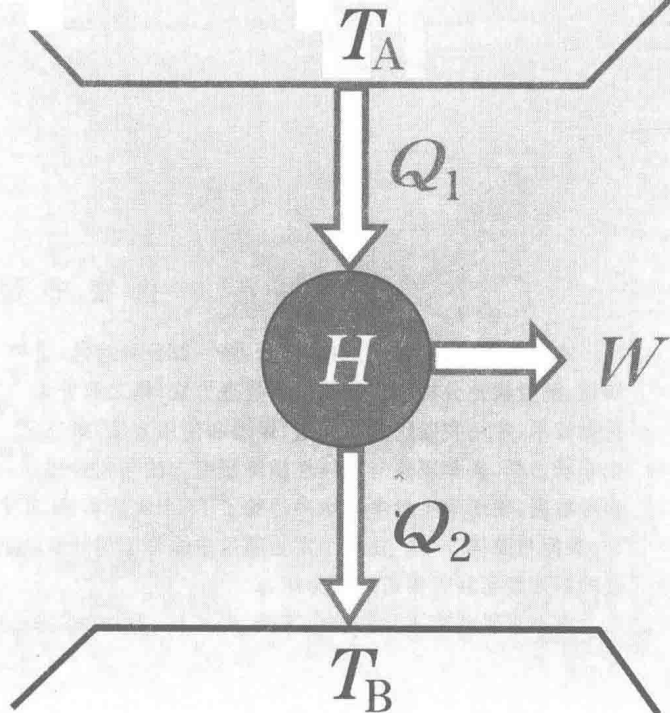
● 周西臣 康艳珍 主编



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>



全国高职高专化学课程
“十一五”规划教材



工作过程导向

物理化学实验技术

● 主 编 周西臣 康艳珍
● 副主编 刘光东 薛金辉 徐增花
● 参 编 王丽芳 于克鹏 刘文静 蒋秀燕



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

中国·武汉

内 容 提 要

本书的主要内容分为四大部分:第一部分是绪论,主要介绍物理化学实验的基本要求,实验室安全知识,测量误差分析和实验数据的处理方法;第二部分为测量与控制技术,主要介绍温度、压力的测量与控制技术,常用实验仪器的构造、原理和使用方法;第三部分为实验内容,主要介绍化学热力学、电化学、化学动力学、表面现象与胶体性质的研究方法与实验技术;第四部分是附录,附有物理化学实验常用的参考数据,便于学生参考。本书选编了15个实验项目,其中化学热力学7个,电化学3个,化学动力学2个,表面与胶体3个。在每个实验项目中编写了部分自测题,便于学生复习和自我检验,并对目前最先进的职能型实验仪器进行了介绍。

本书可供高职高专院校化工类、轻工类、石油加工类、制药类等相关专业使用,也可供化验人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验技术/周西臣 康艳珍 主编. —武汉:华中科技大学出版社,2010.8
ISBN 978-7-5609-6351-8

I. 物… II. ①周… ②康… III. 物理化学-化学实验-高等学校:技术学校-教材 IV. O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 119716 号

物理化学实验技术

周西臣 康艳珍 主编

策划编辑:王新华

责任编辑:张鑫锐

封面设计:刘 卉

责任校对:李 琴

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:湖北万隆印务有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:8.75

字 数:203千字

版 次:2010年8月第1版第1次印刷

定 价:16.80元



华中出版

本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

全国高职高专化学课程“十一五”规划教材编委会

主任

- 刘 丛 邢台职业技术学院院长,教育部高职高专材料类教指委副主任委员
王纪安 承德石油高等专科学校党委书记,教育部高职高专材料类教指委委员,工程材料与成形工艺基础分委员会主任
吴国玺 辽宁科技学院副院长,教育部高职高专材料类教指委委员

副主任

- 逯国珍 山东大王职业学院,副院长
孙晋东 山东化工技师学院,副院长
郑桂富 蚌埠学院,教育部高职高专食品类教指委委员
刘向东 内蒙古工业大学,教育部高职高专材料类教指委委员
苑忠国 吉林电子信息职业技术学院,教育部高职高专材料类教指委委员
陈 文 四川广播电视大学,教育部高职高专环保与气象类教指委委员
薛巧英 山西工程职业技术学院,教育部高职高专环保与气象类教指委委员
张宝军 徐州建筑职业技术学院,教育部高职高专环保与气象类教指委委员
张 歧 海南大学,教育部高职高专轻化类教指委委员
雷明智 湖南科技职业学院,教育部高职高专轻化类教指委委员,轻化类教指委皮革分委员会副主任
廖湘萍 湖北轻工职业技术学院,教育部高职高专生物技术类教指委委员
王德芝 信阳农业高等专科学校,教育部高职高专生物技术类教指委委员
翁鸿珍 包头轻工职业技术学院,教育部高职高专生物技术类教指委委员
丁安伟 南京中医药大学,教育部高职高专药品类教指委委员
徐建功 国家食品药品监督管理局培训中心,教育部高职高专药品类教指委委员
徐世义 沈阳药科大学,教育部高职高专药品类教指委委员
张俊松 深圳职业技术学院,教育部高职高专药品类教指委委员
张 滨 长沙环境保护职业技术学院,教育部高职高专食品类教指委食品检测分委员会委员
顾宗珠 广东轻工职业技术学院,教育部高职高专食品类教指委食品加工分委员会委员
蔡 健 苏州农业职业技术学院,教育部高职高专食品类教指委食品加工分委员会委员
丁文才 荆州职业技术学院,教育部高职高专轻化类教指委染整分委员会委员

编委 (按姓氏拼音排序)

白月辉	内蒙古通辽医学院	宋建国	牡丹江大学
曹智启	广东岭南职业技术学院	孙彩兰	抚顺职业技术学院
陈斌	湖南中医药高等专科学校	孙琪娟	陕西纺织服装职业技术学院
陈一飞	嘉兴职业技术学院	孙秋香	湖北第二师范学院
崔宝秋	锦州师范高等专科学校	孙玉泉	潍坊教育学院
丁芳林	湖南生物机电职业技术学院	覃显灿	沙市职业大学
丁树谦	营口职业技术学院	唐福兴	三明职业技术学院
杜萍	黑龙江农垦农业职业技术学院	唐利平	四川化工职业技术学院
傅佃亮	山东铝业职业学院	王方坤	德州科技职业学院
高爽	辽宁经济职业技术学院	王宫南	开封大学
高晓灵	江西陶瓷工艺美术职业技术学院	王和才	苏州农业职业技术学院
高晓松	包头轻工职业技术学院	王华丽	山东药品食品职业学院
巩健	淄博职业学院	王亮	温州科技职业学院
姜建辉	四川中医药高等专科学校	王小平	江西中医药高等专科学校
姜莉莉	黄冈职业技术学院	王晓英	吉林工商学院
金贵峻	甘肃林业职业技术学院	肖兰	天津开发区职业技术学院
李炳诗	信阳职业技术学院	熊俊君	江西应用技术职业学院
李峰	信阳职业技术学院	徐惠娟	辽宁科技学院
李少勇	山东大王职业学院	徐康宁	河套大学
李文典	漯河职业技术学院	徐燚	濮阳职业技术学院
李新宇	北京吉利大学	许晖	蚌埠学院
李训仕	揭阳职业技术学院	薛金辉	吕梁学院
李煜	黑龙江生物科技职业学院	杨波	石家庄职业技术学院
李治龙	新疆塔里木大学	杨靖宇	周口职业技术学院
梁玉勇	铜仁职业技术学院	杨玉红	河南鹤壁职业技术学院
刘丹赤	日照职业技术学院	尹显锋	内江职业技术学院
刘兰泉	重庆三峡职业学院	俞慧玲	宜宾职业技术学院
刘庆文	天津渤海职业技术学院	张虹	山西生物应用职业技术学院
刘旭峰	广东纺织职业技术学院	张怀珠	甘肃农业职业技术学院
龙德清	邵阳师范高等专科学校	张韧	徐州生物工程高等职业学校
卢洪胜	武汉职业技术学院	张荣	大庆职业学院
陆宁宁	常州纺织服装职业技术学院	张绍军	三门峡职业技术学院
吕方军	山东中医药高等专科学校	张淑云	三明职业技术学院
毛小明	安庆医药高等专科学校	张晓继	辽宁中医药大学职业技术学院
倪洪波	荆州职业技术学院	赵斌	中山火炬职业技术学院
彭建兵	顺德职业技术学院	周金彩	湖南永州职业技术学院
乔明晓	郑州职业技术学院	周西臣	中国石油大学胜利学院
沈发治	扬州工业职业技术学院	朱明发	德州职业技术学院

前言

教育部《关于全面提高高等职业教育教学质量的若干意见》中指出:为提高高等职业教育教学质量,须大力推行工学结合,突出实践能力培养,改革人才培养模式。重点是注重教学过程的实践性、开发性和职业性,其中实验、实训、实习是三个重要环节。根据高技能化工人才培养目标的要求,本着理论够用、联系实际、重在技能的原则,在本教材编写过程中力图突出以下几个方面。

(1) 精简理论内容,以够用为宗旨,突出测量方法和应用技术,增加了化学热力学、电化学、化学动力学、表面与胶体性质研究方法、实验技术等方面的内容,删去了各实验项目中的原理部分。

(2) 近年来,物理化学实验仪器发展较快,无论是仪器的性能还是仪器的配套方面都有较大的改进,故在实验仪器的配置方面采用先进的仪器设备。例如,燃烧热的测定、凝固点降低法测定摩尔质量、二组分固-液平衡相图的测绘、电势-pH 曲线的测定等都可以与计算机联用,生产商也都有配套的软件。本教材中适当介绍了配套的计算机软件的使用方法。

(3) 考虑到专科学生的特点,在运用计算机处理实验数据方面,介绍用 Excel 的图表功能进行线性拟合和绘制曲线的方法。该功能操作简单,线性拟合效果较好,线性参数可以自动计算,学生掌握起来比较容易,不需要花费太多的时间。

(4) 在实验项目的选择方面尽量不使用毒性较大、对环境造成污染的药品和试剂。考虑到实验成本,尽量采用常规试剂,并尽量减少试剂用量。

(5) 每个实验项目中都编写了部分自测题,便于学生预习和复习。

本书由周西臣、康艳珍担任主编,刘光东、薛金辉、徐增花担任副主编。参加编写的人员分工如下:周西臣(中国石油大学胜利学院,编写第1章、3.4 表面与胶体性质测量技术、项目八、项目十三、项目十四、项目十五),康艳珍(吕梁学院,编写3.1.1 量热技术中的相变热(焓)的测定、3.1.2 相平衡研究方法与技术、项目四、项目五、项目六、附录),刘光东(鄯阳师范高等专科学校,编写2.3



光学测量仪器、3.3 化学动力学研究方法与技术、项目十一、项目十二),薛金辉(吕梁学院,编写 3.1.3 化学平衡研究方法与技术、项目三、项目七),徐增花(山东化工职业学院,编写 2.2 压力的测量与控制技术),王丽芳(吕梁学院,编写 3.1.1 量热技术中的燃烧热(焓)的测定、溶解热(焓)的测定,项目一,项目二),于克鹏(山东胜利职业学院,编写 2.1 温度的测量与控制技术),刘文静(中国石油大学胜利学院,编写 3.2 电化学研究方法与技术),蒋秀燕(中国石油大学胜利学院,编写项目九、项目十)。全书由周西臣、康艳珍共同修改,周西臣统稿。

本书在编写过程中参考了许多学者的著作,得到了华中科技大学出版社的大力支持,在此一并表示感谢。由于作者学识和文字水平所限,不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2010 年 4 月

目录

第1章 绪论	/1
1.1 物理化学实验的目的和要求	/1
1.1.1 实验目的	/1
1.1.2 实验要求	/1
1.1.3 实验报告	/2
1.1.4 注意事项	/2
1.2 物理化学实验中的安全知识	/3
1.2.1 安全用电常识	/3
1.2.2 使用化学药品的安全防护	/3
1.2.3 高压钢瓶的使用及注意事项	/5
1.3 物理化学实验中的误差	/6
1.3.1 基本概念	/6
1.3.2 误差的分类	/6
1.3.3 偶然误差的表示方法	/7
1.3.4 测量的精密度和准确度	/8
1.3.5 间接测量中的误差传递	/8
1.3.6 有效数字	/9
1.4 实验数据的表达与处理	/10
1.4.1 列表法	/11
1.4.2 作图法	/11
1.4.3 利用 Excel 进行线性拟合	/12
第2章 测量与控制技术	/16
2.1 温度的测量与控制技术	/16
2.1.1 温标	/16
2.1.2 水银温度计	/17
2.1.3 贝克曼温度计	/18
2.1.4 数字式精密温度温差测量仪	/20
2.1.5 恒温水浴	/21



2.2 压力的测量与控制技术	/24
2.2.1 气压计	/24
2.2.2 气体钢瓶减压阀	/29
2.2.3 真空泵	/30
2.3 光学测量仪器	/31
2.3.1 旋光仪	/31
2.3.2 阿贝折射仪	/34

第3章 实验内容 /37

3.1 化学热力学实验技术	/37
3.1.1 量热技术	/37
3.1.2 相平衡研究方法与技术	/42
3.1.3 化学平衡研究方法与技术	/44
3.1.4 实验项目	/45
项目一 燃烧焓的测量技术	/45
项目二 溶解热的测量技术	/49
项目三 纯液体饱和蒸气压的测定	/54
项目四 摩尔质量的测量方法与技术	/58
项目五 二组分气-液平衡相图的绘制技术	/65
项目六 二组分固-液平衡相图的绘制技术	/69
项目七 平衡常数的测量技术	/76
3.2 电化学研究方法与技术	/78
3.2.1 电导、电导率测量技术与应用	/78
3.2.2 电极电势、电动势测量技术与应用	/81
3.2.3 实验项目	/87
项目八 电导率测量技术及应用	/87
项目九 电动势测定技术及其应用	/89
项目十 电势-pH曲线	/92
3.3 化学动力学研究方法与技术	/97
3.3.1 化学反应速率常数测量技术	/97
3.3.2 反应活化能测量技术	/102
3.3.3 实验项目	/103
项目十一 一级反应——蔗糖转化反应速率系数测定	/103
项目十二 二级反应——乙酸乙酯皂化反应速率系数测定	/105
3.4 表面与胶体性质测量技术	/108
3.4.1 表面张力测量技术	/108
3.4.2 溶胶性质研究方法	/110

3.4.3 高聚物黏度与相对分子质量的关系	/112
3.4.4 实验项目	/113
项目十三 最大气泡压力法测定溶液的表面张力	/113
项目十四 胶体的制备与性质研究	/116
项目十五 黏度法测定水溶性高聚物的摩尔质量	/118
附录 物理化学实验常用数据	/121
参考文献	/127

第 1 章

绪 论

1.1 物理化学实验的目的和要求



1.1.1 实验目的

化学是一门实验科学,物理化学实验是继无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验之后的专业基础实验课程。物理化学实验课程和其他实验课程一样,着重培养学生的动手能力。物理化学是整个化学学科的基本理论基础,物理化学实验是对整个化学理论体系的实践检验,为化学化工各分支提供了技术基础,在培养化学工程技术人才的过程中,占有十分重要的地位。

物理化学实验是化学教学体系中一门独立的课程,它与物理化学课程的关系最为密切,但与后者又有明显的区别。物理化学注重物理化学理论知识的掌握,而物理化学实验则要求学生能够熟练运用物理化学原理解决实际化学问题。

物理化学实验的目的是使学生初步了解物理化学的实验研究思路,巩固并加深对物理化学课程中某些理论和概念的理解,掌握物理化学实验的基本方法、实验技术和常用仪器的构造原理及使用方法,了解近代大型仪器的性能及其在物理化学中的应用,培养学生的动手能力、观察能力、文献查阅能力、思维能力、想象能力、表达能力和处理实验结果的能力,为将来从事与化学相关的实践活动打下良好的基础。



1.1.2 实验要求

1. 实验前的预习

在实验前首先应认真阅读实验内容,预先了解实验的目的、原理,了解所用仪器的构造和使用方法,了解实验操作过程,然后参考《物理化学》教材及有关资料,对实验方法有



一个全面的了解,看看是否还有修改完善的地方,并在预习的基础上写出实验预习报告。预习报告要求写出实验目的、实验所用仪器及试剂和实验步骤,画出实验时所要记录的数据表格。预习报告应写在一个专门的记录本上以保存完整的实验数据记录,不得使用零散纸张记录。

2. 实验操作

在实验操作过程中,应严格按照实验操作规程进行,并且应随时注意观察实验现象,尤其是对于一些反常的现象不应放过,不应简单认为是自己操作失误。

3. 数据记录

记录实验数据必须完整、准确,不得随意更改实验数据,或只记录“好”的数据,舍弃“不好”的数据。实验数据应记录在预习报告本已画好的数据表格中,字迹要清楚、整齐。



1.1.3 实验报告

写实验报告是化学实验课程的基本训练内容,它能使学生在实验数据处理、作图、误差分析、逻辑思维等方面都得到训练和提高,为今后的实际应用打下良好基础。

物理化学实验报告一般应包括实验目的、实验原理、仪器及试剂、实验操作步骤、数据处理、结果和讨论等项目。实验目的应简单明了,说明实验方法及研究对象。实验原理应在理解的基础上,用自己的语言表述出来,而不要简单抄书。仪器装置用简图表示,并注明各部分名称。结果处理中应写出计算公式,并注明公式所用的已知常数的数值,注意各数值所用的单位。作图必须使用坐标纸,图要端正地粘贴在报告上。有条件的话,最好使用计算机软件来处理实验数据。讨论的内容可包括对实验现象的分析和解释,以及关于实验原理、操作、仪器设计和实验误差等问题的讨论,或实验成功与否的经验教训的总结。

书写实验报告时,要求开动脑筋、钻研问题、耐心计算、仔细写作。通过写实验报告,达到加深理解实验内容,提高写作能力和培养严谨的科学态度的目的。



1.1.4 注意事项

(1) 物理化学实验室的仪器设备一般都很贵重,对实验仪器要爱护,当不了解仪器的使用方法时不能乱试,更不能擅自拆卸仪器。实验过程中若发现异常现象,及时向指导教师报告。

(2) 仪器安装或连接线路以后,必须经教师检查后才能接通电源,开始实验。

(3) 严禁“抓中药”式的操作,实验开始之前对整个实验的过程及要测量的实验数据做到心中有数。

(4) 公用仪器及试剂瓶不要随意变更位置,用完后立即放回原位,以免给别人造成不便。

(5) 实验数据应随时记录在预习报告本上,数据必须详细、真实、准确,不得任意涂改。实验完毕后,将实验数据交指导教师检查,并清洗核对仪器,经指导教师同意后,方可离开实验室。

1.2 物理化学实验中的安全知识

在化学实验室里,安全是非常重要的,实验室常常潜藏着发生诸如爆炸、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又如何来急救,都是每一个化学实验工作者必须掌握的基本安全知识。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、使用化学药品的安全防护等知识。



1.2.1 安全用电常识

1. 防止触电

- (1) 不用潮湿的手接触电器。
- (2) 电源裸露部分应有绝缘装置。
- (3) 所有电器的金属外壳都应保护接地。
- (4) 实验时,应先连接好电路后才接通电源;实验结束时,先切断电源再拆线路。
- (5) 修理或安装电器时,应先切断电源。
- (6) 如有人触电,应迅速切断电源,然后进行抢救。

2. 防止短路

- (1) 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。
- (2) 电线、电器不要被水淋湿或浸在导电液体中,例如实验室加热用的灯泡接口不要浸在水中。

3. 电器仪表的安全使用

- (1) 在使用前,先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(380 V、220 V、110 V 或 6 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。
- (2) 仪表量程应大于待测量。当待测量大小不明时,应从最大量程开始测量。
- (3) 实验之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。
- (4) 在电器仪表使用过程中,如发现有不正常声响、局部升温或嗅到绝缘漆过热产生的焦味,应立即切断电源,并报告教师进行检查。



1.2.2 使用化学药品的安全防护

1. 防毒

- (1) 实验前,应了解所用药品的毒性及防护措施。
- (2) 操作有毒气体(如 H_2S 、 Cl_2 、 Br_2 、 NO_2 、浓 HCl 和 HF 等)应在通风橱内进行。



(3) 苯、四氯化碳、乙醚、硝基苯等的蒸气会引起中毒。它们虽有特殊气味,但久嗅会使人嗅觉减弱,所以应在通风良好的情况下使用。

(4) 有些药品(如有机溶剂、汞等)能透过皮肤进入人体,应避免皮肤与之接触。

(5) 氰化物、高汞盐(如 HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 等)、可溶性钡盐(BaCl_2)、重金属盐(如镉、铅盐)、三氧化二砷等剧毒药品,应妥善保管,使用时要特别小心。

(6) 禁止在实验室内喝水、吃东西。饮食用具不要带进实验室,以防毒物污染,离开实验室及饭前要洗净双手。

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(如电火花)的诱发,就会引起爆炸。一些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, 101 325 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	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			

(1) 使用可燃性气体时,要防止气体逸出,室内通风要良好。

(2) 操作大量可燃性气体时,严禁同时使用明火,还要防止发生电火花及其他撞击火花。

(3) 有些药品(如叠氮铝、乙炔银、乙炔铜、高氯酸盐、过氧化物等)受震和受热都易引起爆炸,使用时要特别小心。

(4) 严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起。

(5) 久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物。

(6) 进行容易引起爆炸的实验时,应有防爆措施。

3. 防火

(1) 许多有机溶剂(如乙醚、丙酮、乙醇、苯等)非常容易燃烧,大量使用时室内不能有明火、电火花或静电放电。实验室内不可存放过多这类药品,用后还要及时回收处理,不可倒入下水道,以免聚集引起火灾。

(2) 有些物质(如磷、金属钠、钾,电石及金属氢化物等)在空气中易氧化自燃。还有一些金属(如铁、锌、铝等)粉末,比表面大,也易在空气中氧化自燃。这些物质要隔绝空气保存,使用时要特别小心。



1.2.3 高压钢瓶的使用及注意事项

1. 气体钢瓶的颜色标记

我国气体钢瓶常用的标记见表 1-2。

表 1-2 常用气体钢瓶的标记

气体类别	瓶身颜色	标字颜色	字 样
氮气	黑	黄	氮
氧气	天蓝	黑	氧
氢气	深绿	红	氢
压缩空气	黑	白	压缩空气
二氧化碳	黑	黄	二氧化碳
氯	草绿	白	氯
乙炔	白	红	乙炔

2. 气体钢瓶的使用

(1) 在钢瓶上装上配套的减压阀。检查减压阀是否关紧,方法是逆时针旋转调压手柄至螺杆松动为止。

(2) 打开钢瓶总阀门,此时高压表显示出瓶内储气总压力。

(3) 慢慢地顺时针转动调压手柄,至低压表显示出实验所需压力为止。

(4) 停止使用时,先关闭总阀门,待减压阀中余气逸尽后,再关闭减压阀。

3. 注意事项

(1) 钢瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源的地方。可燃性气瓶应与氧气瓶分开存放。

(2) 搬运钢瓶要小心轻放,钢瓶帽要旋上。

(3) 使用时应装减压阀和压力表。可燃性气瓶(如 H_2 、 C_2H_2)气门螺丝为反丝;不燃性或助燃性气瓶(如 N_2 、 O_2)为正丝。各种压力表一般不可混用。

(4) 开启总阀门时,不要将头或身体正对总阀门,防止万一阀门或压力表损坏,气体冲出伤人。

(5) 不可把气瓶内气体用光,以防重新充气时发生危险。

(6) 使用中的气瓶应每三年检查一次,装腐蚀性气体的钢瓶每两年检查一次,不合格的气瓶不可继续使用。

(7) 氢气瓶应放在远离实验室的专用小屋内,用紫铜管引入实验室,并安装防止回火的装置。



1.3 物理化学实验中的误差

物理化学实验以测量物理量为基本内容,并对所测得数据加以合理的处理,得出某些重要的规律,从而研究体系的物理化学性质与化学反应之间的关系。然而在物理量的实际测量中,任何一种测量结果总是不可避免地会有一定的误差。研究误差的目的,不是要消除它,因为这是不可能的;也不是使它小到不能再小,这不一定必要,因为这要花费大量的人力和物力。研究误差的目的是运用误差理论对实验数据进行不确定程度计算,正确表达测量结果的可靠程度,选择合适的实验仪器、实验条件和方法,以降低成本和缩短实验时间。因此我们除了认真仔细地做实验外,还要有正确表达实验结果的能力。



1.3.1 基本概念

物理量的测量可分为直接测量和间接测量两种。直接表示所求结果的测量称为直接测量,如用天平称量物质的质量,用电位差计测量电池的电动势等。所求结果由数个测量值以某种公式计算而得,则这种测量称为间接测量,如电导法测定弱电解质的电离常数。物理化学实验中的测量,大都属于间接测量。

误差:测量值与被测量真实值之间的偏离程度。

$$b_i = x_i - x_{\text{真}} \quad (1-1)$$

平均值:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

偏差:测量值与平均值之间的偏离程度。

$$d_i = x_i - \bar{x}$$



1.3.2 误差的分类

根据误差的性质和来源,可将测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差。

1. 系统误差

系统误差是指在重复性测量条件下,无限多次测量同一量时,所得结果的平均值与被测量的真值之差。系统误差产生的原因如下。

(1) 方法误差:实验方法本身的限制,如反应没有进行到底,指示剂选择不当,计算公式有某些假定及近似等。

(2) 仪器误差:使用的测量仪器不够精确,刻度不准等。

(3) 试剂误差:药品纯度不够。

(4) 个人误差:实验者个人习惯所引起的主观误差,使测量数据有习惯性的偏高或偏低等。

2. 过失误差(或粗差)

由于实验者的粗心,如标度看错、记录写错、计算错误所引起的误差,称为过失误差,这类误差是无规则可寻的,必须要求实验者处处小心,才能避免。

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。偶然误差符合正态分布规律,正、负误差具有对称性,如图 1-1 所示。

根据统计规律,误差在 $\pm\sigma$ 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%。因此,如果多次重复测量中个别数据的误差绝对值大于 3σ ,则这个极端值可以舍去。

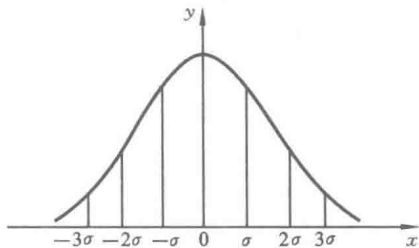


图 1-1 偶然误差的正态分布规律



1.3.3 偶然误差的表示方法

1. 误差和相对误差

根据误差的统计规律,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,即

$$x_{\text{真}} = \frac{1}{n} \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-2)$$

在实际测量中,通常只是作有限次的测量,常用算术平均值作为可靠值,即

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-3)$$

某次测量的误差(又称绝对误差)为

$$\text{绝对误差} = x - x_{\text{真}} \quad (1-4)$$

误差与真值之比称为相对误差,即

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\% \quad (1-5)$$

2. 平均偏差

各次测量偏差的数值可正可负,对于整个测量来说不能由某次测量的偏差来表达其特点,为此引入了平均偏差的概念。

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \quad (1-6)$$

平均偏差可以说明测量结果的精密程度,但反映不出单次测量结果与平均值的偏差程度。

3. 标准偏差

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-7)$$