

大学化学实验系列教材

物理化学实验

海南师范大学化学与化工学院 组编

雷炳新 刘艳玲 孙元元 刘艳春 编



科学出版社

大学化学实验系列教材

物理化学实验

海南师范大学化学与化工学院 组编

雷炳新 刘艳玲 孙元元 刘艳春 编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书共四章,包括绪论、基础性实验、综合设计实验、常用仪器。绪论主要介绍物理化学实验规范、实验室安全基础知识、实验数据的误差分析。基础性实验着力训练学生的基本实验技能,综合设计实验则侧重培养学生对已掌握的知识灵活运用能力。实验项目涵盖化学热力学、化学动力学、电化学、界面化学、相平衡五部分。常用仪器详细介绍物理化学实验所用仪器的原理和使用方法。书后附录给出物理化学实验常用的各类实验数据。

本书可作为高等学校化学、化工、材料、环境、生物及相关专业本科生的物理化学实验教材,也可供从事化学工作的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/雷炳新等编;海南师范大学化学与化工学院组编. —北京:科学出版社, 2019.4

大学化学实验系列教材

ISBN 978-7-03-059329-0

I. ①物… II. ①雷… ②海… 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(2018)第249395号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:何艳萍

责任印制:张 伟 / 封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019年4月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2019年4月第一次印刷 印张:10 1/2

字数:236 000

定价:45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

“大学化学实验系列教材”

编写委员会

总策划 孙振范 孙 伟

编 委(按姓名汉语拼音排序)

陈文豪 邓鹏飞 惠 阳 雷炳新

刘艳春 刘艳玲 莫峥嵘 南旭莹

农旭华 孙 伟 孙元元 王向辉

吴禄勇 吴水星 张小明 周学明

前 言

物理化学实验是物理化学课程体系的重要组成部分,对学生掌握和应用物理化学的理论和研究方法有很大的帮助。它与无机化学实验、分析化学实验和有机化学实验构成了整个基础化学实验体系。为加强物理化学实验教学质量,强化以学生为本的教育理念和以综合能力培养为核心的教育观念,我们编写了本书。

本书吸取了海南师范大学化学与化工学院物理化学教研室全体教师多年来物理化学实验教学经验,并融入了兄弟院校物理化学实验教学改革的部分成果,能更好地适应当今物理化学实验技术的进步和仪器设备的更新。本书共编排 39 个实验,实验内容集基础性、综合性、设计性于一体,既编排了基础性实验,又加大了综合设计实验的比例,培养学生把所学的理论知识加以综合利用,以创新的思维解决实际问题的能力,很好地落实了夯实基础、注重综合、强化设计、重在创新的编写理念。

本书由海南师范大学化学与化工学院物理化学教研室组织编写。雷炳新编写了绪论、实验 9、实验 14、实验 17、实验 20、实验 21、实验 24、实验 25、实验 27~实验 30、实验 33~实验 35、实验 39、附录;刘艳玲编写了实验 7、实验 8、实验 18、实验 19、实验 22、实验 26、实验 31、实验 32、实验 37、实验 38;孙元元编写了实验 1~实验 6、实验 23、实验 36 和常用仪器;刘艳春编写了实验 10~实验 13、实验 15、实验 16。

本书是在海南师范大学化学与化工学院院长孙振范教授、副院长孙伟教授的总策划下,由雷炳新、刘艳玲、孙元元和刘艳春编写的。在编写过程中,纪明慧老师提出了宝贵的意见。本书的出版得到了海南省高等学校教育教学改革研究重点项目(Hnjg2014-21)、海南省特色学科(A 类)化学一级学科建设项目、化学国家级实验教学示范中心(海南师范大学)建设项目的支持,同时得到科学出版社的多方指导和帮助。在编写过程中还参考了部分院校的物理化学实验教材和一些科技论文。在此向他们表示衷心的感谢。

由于时间仓促,加之水平有限,书中难免存在一些疏漏和欠妥之处,敬请广大读者和同行批评指正。



2018 年 10 月 25 日

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 物理化学实验规范	1
第二节 实验室安全基础知识	3
第三节 实验数据的误差分析	7
第二章 基础性实验	20
实验 1 恒温槽的操作	20
实验 2 燃烧热的测定	23
实验 3 溶解热的测定	28
实验 4 乙醇-水溶液偏摩尔体积的测定	32
实验 5 纯液体饱和蒸气压的测定	35
实验 6 双液系的气-液平衡相图	39
实验 7 三组分系统等温相图的绘制	44
实验 8 金属相图	46
实验 9 化学反应平衡常数的测定	49
实验 10 强电解质极限摩尔电导率的测定	51
实验 11 电池电动势的测定	54
实验 12 电动势与温度关系的测定	57
实验 13 电解质溶液活度系数的测定	58
实验 14 镍在硫酸溶液中的钝化行为	61
实验 15 蔗糖水解反应速率常数的测定	65
实验 16 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	69
实验 17 丙酮碘化反应速率方程的测定	73
实验 18 最大泡压法测定液体的表面张力	78
实验 19 黏度法测定高分子化合物的相对分子质量	82
实验 20 溶液吸附法测定比表面积	85
实验 21 电泳法测定溶胶的电动电位	89
实验 22 表面活性剂临界胶束浓度的测定	92
实验 23 配合物的磁化率测定	94
实验 24 流动法研究催化反应动力学	98
实验 25 浓度突跃——弛豫法研究快速反应动力学	102
实验 26 溶液法测定极性分子的偶极矩	106

实验 27 化学振荡——B-Z 反应	110
第三章 综合设计实验	114
实验 28 弱酸弱碱解离热的测定	114
实验 29 凝固点降低法测定相对分子质量	116
实验 30 化学平衡常数及分配系数的测定	120
实验 31 乙酸极限摩尔电导率的测定	122
实验 32 药物稳定性和有效期的测定	124
实验 33 盐桥的制备	125
实验 34 电催化氧化法处理有色有机废水	127
实验 35 染料敏化太阳电池的制备	130
实验 36 紫外分光光度法测定光催化氧化反应速率	133
实验 37 固体药物常规理化常数的测定	136
实验 38 理论计算有机电致发光材料的结构和光电性质	136
实验 39 水-柴油微乳体系拟三元相图的绘制与燃烧性能测定	138
第四章 常用仪器	141
参考文献	151
附录	152
附录 1 国际相对原子质量表	152
附录 2 国际单位制的基本单位	153
附录 3 国际单位制中具有专用名称的导出单位	154
附录 4 用于构成十进倍数和分数单位的词头	154
附录 5 力单位换算	154
附录 6 压力单位换算	155
附录 7 能量单位换算	155
附录 8 不同温度下水的饱和蒸气压(kPa)	155
附录 9 不同温度下水的表面张力 γ	157
附录 10 水的黏度(cP)	157
附录 11 一些液体物质的饱和蒸气压与温度的关系	157
附录 12 甘汞电极的电极电位与温度的关系	158
附录 13 常用参比电极的电极电位及温度系数	158
附录 14 不同温度下 KCl 在水中的溶解热	159
附录 15 KCl 溶液的电导率($S \cdot cm^{-1}$)	159
附录 16 一些电解质水溶液的摩尔电导率($25^{\circ}C, S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)	160
附录 17 乙酸的标准电离平衡常数	160
附录 18 不同温度下水和乙醇的折射率	160

第一章 绪 论

第一节 物理化学实验规范

一、物理化学实验课程的学习目的

(1) 了解物理化学的基本实验方法和基本研究方法,掌握物理化学的基本实验技术和技能,加深对物理化学基本原理的理解。

(2) 通过实验操作和对实验现象的观察及实验数据的处理,培养学生分析问题和解决问题的能力。

(3) 为学生今后从事化学研究或相关领域的科学研究和技术开发工作打下初步的基础。

二、物理化学实验前的准备工作——实验预习

(1) 学生必须认真阅读实验指导材料与实验教材,了解实验目的和原理,明确本次实验中应测定哪些物理量、实验最终要得到哪些物理量、怎样由实测物理量计算得到最终的物理量。

(2) 明确实验中使用哪些实验方法及仪器,通过什么具体操作去测定物理量,实验测定过程中应如何控制实验条件,实验过程中需注意哪些问题。这些问题都必须在实验前烂熟于心,绝不允许存在“抓中药”式的实验操作。

(3) 教师在实验开始前对学生的预习情况进行检查,检查合格后,学生才能开始做实验。

三、实验过程中应注意的问题

(1) 实验过程中,各实验小组的同学应互相配合、勤于动手、仔细观察、小心操作、准确记录原始数据。

(2) 每一实验小组都必须有一个唯一的“物理化学实验原始数据记录本”,所有实验的原始数据都必须用钢笔或圆珠笔记录在该记录本上,不得用铅笔记录数据。该记录本严禁撕页和随意涂改,且不得丢失。

(3) 实验结束后,实验小组的每个同学都必须手抄一份用于完成实验报告的原始实验数据,交教师检查并签字认可后将其贴在实验报告封面的背面备查。附有这份原始实验数据的实验报告才是有效的。

(4) 实验过程中产生的废纸必须扔到指定位置,实验过程中台面必须保持干净、整齐。

(5) 实验过程中严禁在实验室大声喧哗。

(6) 实验完成后, 每个实验小组都要仔细清洗仪器并归位, 擦净实验台面。值日的同学还要负责清洗实验中的公用仪器, 打扫实验室卫生。

四、实验报告的注意事项

(1) 实验后学生应根据原始数据及时书写实验报告。

(2) 实验报告中应包括实验目的、简明原理(含公式推导)、主要仪器设备、试剂和实验条件(室温、气压、实验样品、温度等)、具体操作方法的简要叙述、数据处理过程(必须符合有效数字规则)、实验结果与讨论、思考题回答。

(3) 书写实验报告必须使用钢笔或圆珠笔, 并不得涂改。实验报告中的图、表必须规范, 除图中的曲线和直线外, 报告中的任何部分都不得使用铅笔书写。不符合要求的报告要求重写。

(4) 结果与讨论是实验报告的重要内容, 主要分析实验误差产生的原因及实验结果的可靠程度。在这一部分还需对实验过程中的一些现象作出自己的分析和解释, 并可提出一些有关实验的改进意见。

五、实验数据的规范表达

1. 作直线、曲线图

实验数据用图表示时的规范图表达如图 1-1 左边所示, 不规范图表达如图 1-1 右边所示。规范图与不规范图的区别见表 1-1。

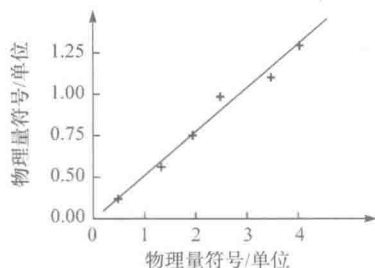


图1 ××

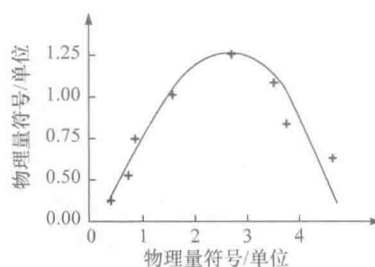
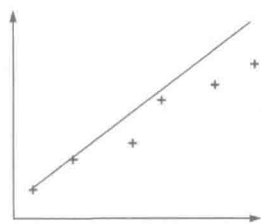


图1 ××

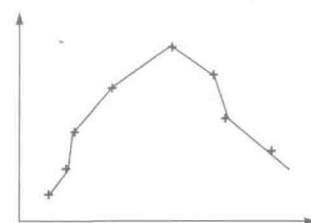


图 1-1 规范图(左)与不规范图(右)

表 1-1 规范图与不规范图的区别

规范图	不规范图
有文字精练的图题，且图题的位置正确	没有图题或图题的位置不正确
使用坐标纸，有坐标轴、刻度值且其标尺选用适当	无坐标轴、刻度值，或标注不完整
坐标轴上的物理量符号及单位标注正确	坐标轴上无物理量符号及单位标注
代表点标示正确、醒目，整个图无涂改	代表点标示不清楚，点过大，图上有涂改
不在线上的代表点均匀地分布在线的两侧	不在线上的代表点的分布形式不正确
直线是笔直的，曲线是光滑的，坐标纸大小适宜	直线不直，曲线不光滑，连点成线，坐标纸太大

2. 数据列表

实验数据用表表示时，规范表见表 1-2，不规范表见表 1-3。

表 1-2 一定量的各种气体在不同条件下的参数(规范表)

气体	气体体积/ m^3	气体物质的量/ mol	气体的压力/ kPa	气体的温度/ K
CO_2	1.3874	42.7798	101.325	395.25
CO	0.9620	8.7473	201.660	278.66
O_2	2.2873	499.6183	905.132	498.41
CH_4	0.0566	0.1585	6.247	268.33
C_2H_4	0.8966	1.6481	12.560	821.90

表 1-3 一定量的各种气体在不同条件下的参数(不规范表)

气体	气体体积	气体物质的量	气体的压力	气体的温度
CO_2	1.3874	42.778	101325	395.25
CO	0.9620	8.74	201.660	278.6
O_2	2.28	499.6	905	498
CH_4	0.0566	0.1585	6.247	268.33
C_2H_4	0.8966	1.64	12.560	821.0

规范表的特点：

- (1) 使用三线表格样式。
- (2) 有文字精练的表题，且表题的位置正确。
- (3) 表头中物理量的符号(或汉字)及单位书写规范。
- (4) 表中数字以小数点对齐，公因子写在表头与物理量符号相乘。

第二节 实验室安全基础知识

在实验过程中，安全是非常重要的，如果操作不当，通常会有爆炸、着火、中毒、辐射、污染、触电等事故的安全隐患。因此，必须了解实验中的安全知识，做到防患于未然。下面主要结合物理化学实验的特点介绍使用化学药品时的安全防护知识。

一、安全用电常识

违章用电可能造成人身伤亡、火灾、损坏仪器设备等严重事故。物理化学实验时使用电器较多,特别要注意安全用电。

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(如电线接头处应裹上绝缘胶布)。
- (3) 所有电器的金属外壳都应采取接地保护。
- (4) 实验时,应先连接好电路后再接通电源。实验结束时,先切断电源再拆电路。
- (5) 修理或安装电器时应先切断电源。
- (6) 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。
- (7) 如有人触电,应迅速切断电源,然后进行抢救。

2. 防止引起火灾

- (1) 使用的保险丝要与实验室允许的用电量相符。
- (2) 电线的安全通电量应大于用电功率。
- (3) 室内若有氢气、煤气等易燃易爆气体,应避免产生电火花。继电器工作和开关电闸时易产生电火花,要特别小心。电器接触点(如电插头)接触不良时,应及时修理或更换。
- (4) 如遇电器起火,立即切断电源,用沙或二氧化碳灭火器、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。

二、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) 有毒气体实验应在通风橱内进行。
- (3) 苯、四氯化碳、乙醚、硝基苯等试剂的蒸气会引起中毒。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地方使用。
- (4) 有些药品能透过皮肤进入人体,应避免与皮肤接触。
- (5) 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

- (1) 可燃性气体与空气混合,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。

- (2) 使用可燃性气体时,要防止气体逸出,保持室内通风良好。
- (3) 使用大量可燃性气体时,严禁同时使用明火,还要防止产生电火花及其他撞击火花。
- (4) 有些药品如叠氮化钠、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。
- (5) 严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起。
- (6) 久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物。
- (7) 进行容易引起爆炸的实验时应有防爆措施。

三、防辐射安全

- (1) 辐射工作场所必须安装防盗、防火、防泄漏设施,保证放射性同位素和射线装置的使用安全。同位素的包装容器、含放射性同位素的设备、射线装置、辐射工作场所的入口处必须放置辐射警示标志和工作信号。
- (2) 实验室应配备必要的防护用品和监测仪器,建立健全安全检查制度,定期对使用的放射性同位素、射线装置和辐射工作场所进行安全检查,并做好记录。相关实验室应经常检查辐射表面污染状况,并做好记录。检查记录要妥善保存,接受学校实验室安全管理部门和上级部门的检查监督。
- (3) 购买放射源、同位素试剂和射线装置时,应首先向学校提出申请,经审核并报保卫处备案同意后,向政府环境主管部门办理“准购证”,方能委托采购部门进行采购。
- (4) 建立健全放射性同位素保管、领用和消耗的登记制度,做到账物相符。实验过程中必须小心谨慎,严格按照操作规程进行,做好安全保护工作。
- (5) 同位素实验等所产生的放射性废物(包括同位素包装容器)不得作为普通垃圾擅自处理,必须向学校申报,经学校同意后,由学校请有资质的公司或单位进行统一处理。

四、实验室环境污染种类和处理办法

1. 实验室环境污染种类

1) 废水

实验室产生的废水包括多余的样品、标准曲线及样品分析残液、失效的储备液和洗液、大量洗涤水等。几乎所有的常规分析项目都存在不同程度的废水污染问题。这些废水成分复杂,包括最常见的有机化合物、重金属离子和有害微生物等及相对罕见的氰化物、细菌毒素、各种农药残留、药物残留等。

2) 废气

实验室产生的废气包括试剂和样品的挥发物、分析过程中的中间产物、泄漏和排空的标准气和载气等。通常实验室中直接产生有毒、有害气体的实验都要求在通风橱

内进行,这固然是保证室内空气质量、保护分析人员健康安全的有效办法,但也直接污染了环境。

3) 固体废物

实验室产生的固体废物包括多余样品、分析产物、消耗或破损的实验用品(如玻璃器皿、纱布)、残留或失效的化学试剂等。这些固体废物成分复杂,涵盖各类化学、生物污染物,尤其是不少过期失效的化学试剂,处理稍有不慎,很容易导致严重的污染事故。

2. 实验室污染物的处理办法

为防止实验室的污染扩散,污染物的一般处理原则为分类收集、存放,分别集中处理。尽可能采用废物回收以及固化、焚烧处理,在实际工作中选择合适的方法进行检测,尽可能减少废物量、减少污染。废弃物排放应符合国家有关环境排放标准。

五、意外事故处理

1. 化学灼伤处理

酸(或碱)灼伤皮肤立即用大量水冲洗。如果严重立即送往医院。

酸(或碱)灼伤眼睛,一定不要揉搓眼睛,先用大量水冲洗,然后立即送医院治疗。

2. 割伤和烫伤处理

割伤:若伤口内有异物,先取出异物,用蒸馏水洗净伤口,然后涂上红药水并用消毒纱布包扎,或贴创可贴。

烫伤:立即涂上烫伤膏,切勿用水冲洗,更不能把烫起的水泡戳破。

3. 毒物与毒气误入口、鼻内的处理

毒物误入:立即内服 5~10 mL 稀 CuSO_4 温水溶液,再用手指伸入咽喉促使呕吐毒物。

刺激性、有毒气体吸入:误吸入煤气等有毒气体时,立即在室外呼吸新鲜空气;误吸入溴蒸气、氯气等有毒气体时,立即吸入少量乙醇和乙醚的混合蒸气,以便解毒。

4. 触电处理

触电后,首先立即拉下电闸,必要时进行人工呼吸。当所发生的事故较严重时,进行上述急救后应立即送医院治疗。

5. 起火处理

小火用湿布、石棉布或细沙覆盖灭火,大火应使用灭火器灭火,而且需根据不同的着火情况选用不同的灭火器,必要时应报火警(119)。

- (1) 油类、有机溶剂着火：切勿用水灭火。小火用细沙或干粉灭火器覆盖灭火，大火用二氧化碳灭火器灭火，也可用干粉灭火器或 1211 灭火器灭火。
- (2) 精密仪器、电器设备着火：切断电源，小火可用石棉布或湿布覆盖灭火，大火用四氯化碳灭火器灭火，也可用干粉灭火器或 1211 灭火器灭火。
- (3) 活泼金属着火：可用干燥的细沙覆盖灭火。
- (4) 纤维材质着火：小火用水降温灭火，大火用泡沫灭火器灭火。
- (5) 衣服着火：应迅速脱下衣服或用石棉覆盖着火处或卧地打滚。

第三节 实验数据的误差分析

由于实验方法和实验设备的不完善，周围环境的影响，以及人的观察力、测量程序等限制，实验观测值和真值之间总是存在一定的差异。人们常用绝对误差、相对误差或有效数字来说明一个近似值的准确程度。为了评定实验数据的精确性或误差，认清误差的来源及其影响，需要对实验的误差进行分析和讨论。由此可以判定哪些因素是影响实验精确度的主要方面，从而进一步改进实验方案，缩小实验测量值和真值之间的差距，提高实验的精确性。

一、误差的基本概念

测量是人类认识事物本质所不可缺少的手段。人们通过测量和实验，获得对事物定量的概念并发现事物的规律性。科学上很多新的发现和突破都是以实验测量为基础的。测量就是用实验的方法将被测物理量与所选用作为标准的同类量进行比较，从而确定其大小。

1. 真值与平均值

真值是待测物理量客观存在的确定值，也称理论值或定义值，通常是无法测得的。若在实验中测量的次数无限多，根据误差的分布定律，正、负误差出现的概率相等，再仔细消除系统误差，将测量值加以平均，可以获得非常接近真值的数值。但是，实际上实验测量的次数总是有限的。用有限的测量值求得的平均值只能是近似真值。常用的平均值有下列几种：

(1) 算术平均值。算术平均值是最常见的一种平均值。

设 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 为各次测量值， n 代表测量次数，则算术平均值为

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1-1)$$

(2) 几何平均值。几何平均值是将一组 n 个测量值连乘并开 n 次方求得的平均值，即

$$\bar{x}_L = \sqrt[n]{x_1 x_2 \dots x_n} \quad (1-2)$$

(3) 均方根平均值。它的计算方法是先求各次测量值的平方和，然后求平均值，再开方。

$$\bar{x}_{\text{均}} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n}} \quad (1-3)$$

(4) 对数平均值。在化学反应、热量和质量传递中，其分布曲线多具有对数的特性，在这种情况下常用对数平均值。

设两个量 x_1 、 x_2 ，其对数平均值为

$$\bar{x}_{\text{对}} = \frac{x_1 - x_2}{\ln x_1 - \ln x_2} = \frac{x_1 - x_2}{\ln \frac{x_1}{x_2}} \quad (1-4)$$

应指出，变量的对数平均值总小于算术平均值。当 $x_1/x_2 \leq 2$ 时，可以用算术平均值代替对数平均值。

当 $x_1/x_2 = 2$ 时， $\bar{x}_{\text{对}} = 1.443$ ， $\bar{x} = 1.50$ ， $(\bar{x}_{\text{对}} - \bar{x})/\bar{x}_{\text{对}} = -3.95\%$ ，即 $x_1/x_2 \leq 2$ 时，引起的误差不超过 3.95%。

以上介绍各平均值的目的是要从一组测定值中找出最接近真值的那个值。在化工实验和科学研究中，数据的分布大多属于正态分布，所以通常采用算术平均值。

2. 误差的分类

根据误差的性质和产生的原因，误差一般分为三类：

(1) 系统误差。系统误差是指在测量和实验中未发觉或未确认的因素所引起的误差。这些因素的影响结果永远朝一个方向偏移，其大小及符号在同一组实验测定中完全相同，实验条件一经确定，系统误差就获得了一个客观上的恒定值。当改变实验条件时，就能发现系统误差的变化规律。

系统误差产生的原因：测量仪器不良，如刻度不准、仪器零点未校正或标准仪器本身存在偏差等；周围环境的改变，如温度、压力、湿度等偏离校准值；实验人员的习惯和偏向，如读数偏高或偏低等引起的误差。对于仪器的缺点、外界条件变化影响的大小、个人的偏向，待分别加以校正后，系统误差是可以消除的。

(2) 偶然误差。在已消除系统误差的测量中，所测数据仍在末一位或末两位数字上有差别，而且它们的绝对值和符号的变化时大时小、时正时负，没有确定的规律，这类误差称为偶然误差或随机误差。偶然误差产生的原因不明，因而无法控制和补偿。但是，在对某一量值作足够多次的等精度测量后，就会发现偶然误差完全服从统计规律，误差的大小或正负的出现完全由概率决定。因此，随着测量次数的增加，随机误差的算术平均值趋近于零，所以多次测量结果的算术平均值将更接近真值。

(3) 过失误差。过失误差是一种显然与事实不符的误差，它往往是由实验人员粗

心大意、过度疲劳和操作不正确等原因引起的。此类误差无规律可循，只要加强责任感、多加注意、细心操作，过失误差是可以避免的。

3. 精密度、准确度和精确度

反映测量结果与真实值接近程度的量称为精确度(也称精度)。它与误差大小相对应，测量的精度越高，其测量误差就越小。精度包括精密度和准确度两层含义。

(1) 精密度。测量中所测得数值重现性的程度称为精密度。它反映偶然误差的影响程度，精密度高表示偶然误差小。

(2) 准确度。测量值与真值的偏移程度称为准确度。它反映系统误差的影响程度，准确度高表示系统误差小。

(3) 精确度(精度)。它反映测量中所有系统误差和偶然误差综合的影响程度。

在一组测量中，精密度高的准确度不一定高，准确度高的精密度也不一定高，但精确度高，则精密度和准确度都高。

为了说明精密度与准确度的区别，可用下述打靶的例子来表示，如图 1-2 所示。

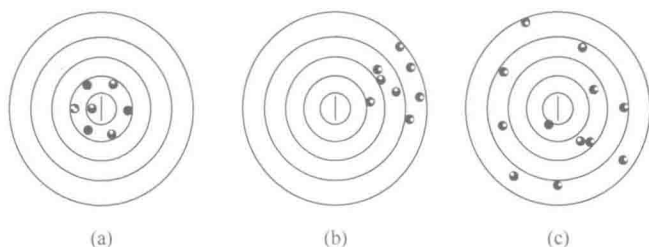


图 1-2 精密度和准确度的关系

图 1-2(a)表示精密度和准确度都很好，则精确度高；图 1-2(b)表示精密度很好，但准确度不高；图 1-2(c)表示精密度与准确度都不好。在实际测量中没有像靶心那样明确的真值，而是设法测定这个未知的真值。

学生在实验过程中往往满足于实验数据的精密度，而忽略了数据测量值的准确度。绝对真值是无可知的，人们只能制定一些国际标准作为测量仪器准确性的参考标准。随着人类认知的推移和发展，可以逐步逼近绝对真值。

4. 误差的表示方法

利用任何量具或仪器进行测量时，总会存在误差，测量结果总不可能准确地等于被测量的真值，而是它的近似值。测量质量的高低以测量精确度作指标，根据测量误差的大小来估计测量的精确度。测量结果的误差越小，则认为测量就越精确。

(1) 绝对误差。测量值 X 和真值 A_0 之差为绝对误差，通常称为误差，记为

$$D = X - A_0 \quad (1-5)$$

由于真值 A_0 一般无法求得，因而式(1-5)只有理论意义。常用高一级标准仪器的示值作为实际值 A 以代替真值 A_0 。由于高一级标准仪器存在较小的误差，因而 A 不等

于 A_0 ，但总比 X 更接近 A_0 。 X 与 A 之差称为仪器的示值绝对误差，记为

$$d = X - A \quad (1-6)$$

与 d 相反的数称为修正值，记为

$$C = -d = A - X \quad (1-7)$$

通过检定，可以由高一级标准仪器给出被检仪器的修正值 C 。利用修正值便可以求出该仪器的实际值 A ，即

$$A = X + C \quad (1-8)$$

(2) 相对误差。衡量某一测量值的准确程度一般用相对误差。示值绝对误差 d 与被测量的实际值 A 的百分比称为实际相对误差，记为

$$\delta_A = \frac{d}{A} \times 100\% \quad (1-9)$$

以仪器的示值 X 代替实际值 A 的相对误差称为示值相对误差，记为

$$\delta_X = \frac{d}{X} \times 100\% \quad (1-10)$$

一般来说，除了某些理论分析外，用示值相对误差较为适宜。

(3) 引用误差。为了计算和划分仪器精确度等级，提出引用误差概念。其定义为仪器的示值绝对误差与量程范围的百分比。

$$\delta_n = \frac{\text{示值绝对误差}}{\text{量程范围}} \times 100\% = \frac{d}{X_n} \times 100\% \quad (1-11)$$

式中： d 为示值绝对误差； X_n 为标尺上限值与标尺下限值(一般为 0)之差。

(4) 算术平均误差。算术平均误差是各测量点的误差的平均值。

$$\delta_{\overline{x}} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \quad (1-12)$$

式中： n 为测量次数； d_i 为第 i 次测量的误差。

(5) 标准误差。标准误差也称均方根误差。其定义为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n}} \quad (1-13)$$

式(1-13)适用于无限测量的场合。在实际测量工作中，测量次数是有限的，则改用式(1-14)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (1-14)$$

标准误差不是一个具体的误差， σ 的大小只说明在一定条件下等精度测量集合所属的每一个测量值对其算术平均值的分散程度。 σ 值越小，说明每一次测量值对其算