



物理化学实验

钟平 胡乔生 /主 编

赣南师范学院国家级化学特色专业建设点资助项目

赣南师范学院物理化学省级精品课程资助项目

高等院校教学参考用书

物理化学实验

钟平 胡乔生 主编

 江西科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验/钟平,胡乔生主编.——南昌:江西科学技术出版社,2012.4
ISBN 978-7-5390-4534-4
I. ①物… II. ①钟…②胡… III. ①物理化学—化学实验—师范大学—教材
IV. ①O64-33
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 053604 号

国际互联网(Internet)地址:
http://www.jxkjcs.com
选题序号:ZK2012011
图书代码:X12002-101

物理化学实验		钟平 胡乔生 主编	
出版	江西科学技术出版社		
发行			
社址	南昌市蓼洲街2号附1号		
	邮编:330009 电话:(0791)86623491 86639342(传真)		
印刷	江西省人民政府印刷厂		
经销	各地新华书店		
开本	787mm×1092mm 1/16		
印张	9.75		
版次	2012年4月第1版 2012年4月第1次印刷		
书号	ISBN 978-7-5390-4534-4		
定价	20.00 元		

赣版权登字-03-2012-8
版权所有,侵权必究
(赣科版图书凡属印装错误,可向承印厂调换)

前 言

很久以来,我们就想结合我校教学条件和教学特色编写一本物理化学实验教材,这次在我校国家级化学专业特色和物理化学省级精品课程的资助下,终于得以实现。本书由我院长期在教学第一线、有多年教学经验的教师编写而成,编写过程中我们侧重于培养学生的创新意识和实验技能,为学生将来从事化学、化工等方面的工作打下坚实的基础。

全书共分为实验、仪器及其使用和附录三大部分,其中实验部分又分为化学热力学、电化学、化学动力学、表面现象和胶体化学以及结构化学五大部分。绪论、电化学、结构化学部分由钟平编写,化学热力学部分由王科军编写、化学动力学部分由李勋编写,表面现象和胶体化学、仪器及其使用、附录部分由黄桂萍编写,全书由钟平、胡乔生二位教授统稿并审稿。

本书可作为高等院校化学及其相关专业物理化学实验教材和教学参考书,也可供高等院校教师参考。

由于编者水平有限,书中疏漏和不妥之处在所难免,希望同行专家和使用本书的教师、同学们批评指正。

编者

2011 年 11 月

目 录

绪 论 1

一、物理化学实验的目的、要求和注意事项 1

二、物理化学实验中的安全知识 2

三、物理化学实验中的误差和数据处理 6

I 实 验 23

化学热力学 23

 实验一 恒温槽的装配与性能测试 23

 实验二 溶解热的测定 26

 实验三 燃烧热的测定 30

 实验四 液体饱和蒸气压的测定 35

 实验五 双液系的气液平衡相图 37

 实验六 二组分简单共熔体系相图的绘制 40

 实验七 三组分体系等温相图的绘制 43

 实验八 分配系数的测定 46

 实验九 凝固点降低法测摩尔质量 48

 实验十 用分光光度法测定弱电解质的电离常数 51

实验十一	B - Z 振荡反应	55
电化学		58
实验十二	电极制备和电动势的测定	58
实验十三	铁的极化和钝化曲线的测定	61
化学动力学		65
实验十四	过氧化氢催化分解反应速率常数的测定	65
实验十五	蔗糖水解反应速度常数的测定	67
实验十六	乙酸乙酯皂化反应速度常数的测定	70
实验十七	丙酮碘化反应速度常数的测定——分光光度法	73
表面现象和胶体化学		76
实验十八	最大气泡压力法测溶液的表面张力	76
实验十九	Fe(OH) ₃ 胶体电动电位的测定——电泳法	81
实验二十	黏度法测定高聚物分子量	83
结构化学		86
实验二十一	摩尔折射度的测定	86
实验二十二	偶极矩的测定	89
实验二十三	磁化率的测定	94

II 仪器及其使用 100

一、温度的测量	100
二、气压计	105
三、气体钢瓶和减压器	108
四、真空泵	111
五、EM—3C 数字式电子电位差计	115

六、DDS - 307 型电导率仪 118

七、DJS - 292 型恒电位仪 123

八、阿贝折射仪 128

九、WXG—4 圆盘旋光仪 132

十、7200 型分光光度计 135

III 附 录 140

物理化学实验常用数据表 140

附表 1 国际单位制的基本单位 140

附表 2 国际单位制中具有专门名称的导出单位 140

附表 3 用于构成十进倍数的分数单位和 SI 词头 140

附表 4 国家选定的非国际单位制单位(摘录) 141

附表 5 压力单位换算 141

附表 6 常用物理常数 142

附表 7 水的蒸气压 142

附表 8 气压计读数的温度校正值 143

附表 9 几种物质的蒸气压 144

附表 10 某些有机物在水中的表面张力 145

附表 11 不同温度下水的折射率 145

附表 12 液体的折射率($t = 25^{\circ}\text{C}$) 145

附表 13 水和空气界面上的表面张力 146

附表 14 水的密度 146

附表 15 一些有机化合物的密度 146

附表 16 水的黏度 147

附表 17	某些参比电极电位与温度关系公式	148
附表 18	KCl 溶液的电导率	148
附表 19	无限稀释时常见离子的摩尔电导率(25℃)	149
附表 20	某些有机溶剂的介电常数及偶极矩	149
参考文献		150

绪 论

一、物理化学实验的目的、要求和注意事项

(一) 实验目的

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一门基础实验课程。它综合了化学领域中各分支所需要的基本研究工具和方法。它的主要目的是:

(1) 巩固并加深对物理化学课程中相关理论和概念的理解。

(2) 掌握物理化学实验的基本方法、基本技能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在物理化学中的应用。

(3) 培养和锻炼学生观察实验现象、正确记录数据和处理数据、分析实验结果的能力,使学生养成严肃认真、实事求是的科学态度和作风。

(二) 实验要求

1. 实验预习

(1) 准备实验预习报告本。

(2) 对实验教材以及有关参考资料、附录、仪器的使用说明书等进行仔细地阅读,然后写出实验预习报告。预习报告应包括:实验目的、实验原理、简要操作步骤、实验注意事项、需测量的数据(列出空表格),并于实验前一天交实验指导老师批阅。学生达到预习要求后,才能进行实验。

2. 实验数据处理和实验报告写法

(1) 搞清数据处理的原理、方法、步骤及单位制,仔细进行计算。正确表达实验结果。处理实验数据应个人独立完成,不得马虎潦草,不得相互抄袭。

(2) 认真写好实验报告,其内容包括:实验目的、基本原理、实验仪器和实验条件、实验步骤、实验数据表格、结果处理、作图、思考题与讨论等。

(3) 采用表格形式表示实验数据,用坐标纸作图,注意实验结果的有效数字,分析实验误差的来源和实验结果的精密度与准确性,并能对实验提出改进意见。

(4) 按下周实验交上周实验报告的时间上交实验报告,批阅后的报告要妥善保存,以备考核时复习。

(三) 实验注意事项

(1) 按实验编排表的顺序依次完成每一个实验,不经老师允许不得随意和同学交

换实验顺序。

(2) 认真核对实验所用的仪器设备以及实验中所用的玻璃器皿、标准溶液等。对不熟悉的仪器设备必须在认真阅读使用说明书后再动手组装实验装置。

(3) 装置完成后,需经老师检查同意后方可动手做实验。

(4) 实验中要严格控制实验条件,严格按照实验操作规程进行实验,特别是电器和高压气瓶的操作,防止意外事故发生。

(5) 公用仪器及试剂瓶不要随意变更原有位置,用毕要立即放回原处。

(6) 实验中遇到问题要独立思考,认真观察实验现象,及时解决实验中出现的問題,如自己处理不了应及时报告老师帮助解决。

(7) 认真做好实验原始数据的记录,实事求是地填写在预习报告本上,不允许用单张白纸记录。尽量采用表格形式,养成认真记录的习惯。

(8) 实验完毕,应将实验数据交指导老师审查,教师签注合格意见后,再拆除实验装置,如不合格,需补做或重做。

(9) 整理实验台面,洗净并核对仪器,若有损坏请自行登记并按规定赔偿。

(10) 关闭水、电、气,经指导老师同意才能离开实验室。

(四) 物理化学实验的考核和成绩评定

物理化学实验的成绩以平时成绩为主。每个实验的成绩由预习、操作及实验报告三部分结合给出,期末以各个实验成绩的平均分作为平时成绩,占实验总成绩的40%~50%,期末对实验内容、原理、装置、使用的仪器、实验结果的处理、思考题、注意事项、误差的来源及分析等各项进行全面的考核,采用操作、笔试与操作相结合、实验设计等考核方法,该考核占实验总成绩的50%~60%。

二、物理化学实验中的安全知识

化学是一门实验科学,实验室的安全非常重要,化学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,如何防止这些事故的发生以及万一发生又如何处理,这是每一位化学工作者必须具备的素质;同时关系到培养良好的工作作风、保证实验顺利进行、保护实验者和国家财产安全的重要问题。因此,了解实验中的安全防护知识,对每一个实验者都是非常重要的。这里主要结合物理化学实验的特点就使用化学药品及电器仪表的安全知识,简要分述如下:

(一) 使用化学药品的安全防护

化学药品在使用不当时,会引起中毒、爆炸、燃烧和灼伤等各种事故。因此,一般在实验开始前,要预先了解实验中所用的化学药品的规格、性能以及使用时可能产生的危害,并做好防范措施。

1. 防毒

大多数化学药品都具有不同程度的毒性,毒物可以通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体内。因此,防毒的关键是要尽量地杜绝和减少毒物进入人体,通常应做到:

(1) 有毒气体(如 H_2S 、 Cl_2 、 Br_2 、 NO_2 、浓盐酸、氢氟酸等)的操作应在通风橱中进行。防止苯、四氯化碳、乙醚等的蒸气大量吸入人体而引起中毒。虽然它们都有特殊气味,但经久吸入后,会使人嗅觉减弱,必须提高警觉。

(2) 有些药品(如苯、有机溶剂、汞)能透过皮肤进入体内,所以在使用时应避免与皮肤接触。

(3) 高汞盐(HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 等)、可溶性钡盐($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 BaCl_2 等)、重金属盐(镉盐、铅盐等)以及氰化物、三氧化二砷等剧毒物应妥善保管,小心使用,所弃废液不能乱倒。氰化物、汞盐、镉盐、铅盐等需回收。

(4) 用移液管移取液体时,应用洗耳球吸取,严禁用嘴吸取。

(5) 不在实验室内喝水、抽烟、吃东西,饮食用具不带到实验室内,以防毒物沾染。离开实验室时要洗净双手。

2. 防爆

许多可燃性气体和空气的混合物,当两者的比例处于爆炸极限时,只要有一个适当的热源(如电火花)诱发,将引起爆炸。一些气体和空气混合物的爆炸极限见绪表 1。

因此,应尽量防止可燃性气体或蒸气散发到室内空气中。同时,要保持室内通风良好,不使它们形成爆鸣混合气。在操作大量可燃性气体时,应严禁明火。

另外,有些化学药品如高氯酸盐、过氧化物等受热或受震容易引起爆炸,故使用时要特别注意。尤其防止强氧化剂和强还原剂放在一起。久置的乙醚之所以引起爆炸,亦由于产生了过氧化物,所以使用前应设法除去生成的过氧化物。

绪表 1 与空气相混合的一些气体的爆炸极限表(20℃,101 325 Pa)

气体(B)	爆炸高限(体积分数 φ_B)	爆炸低限(体积分数 φ_B)
氢气	0.742	0.040
苯	0.068	0.014
乙醇	0.190	0.033
乙醚	0.365	0.019
丙酮	0.128	0.026
醋酸	—	0.041
乙酸乙酯	0.114	0.022
氨	0.270	0.155

3. 防火

物质燃烧需具有三个条件:可燃物、氧气或氧化剂及一定的温度。由于空气中含有氧气,而常用的有机溶剂如丙酮、苯、乙醇、乙醚等都是易燃物,故使用这类溶剂时,

要防止室内明火。同时,这类药品在实验室中不可存放过多,用后要及时回收处理,切不可倒入下水道,以免聚积引起火灾。万一着火,应冷静判断情况采取措施。可以采取隔绝氧的供应、降低燃烧物质的温度、将可燃物质与火焰隔离的方法。常用来灭火的有水、砂、二氧化碳灭火器、四氯化碳灭火器、泡沫灭火器、干粉灭火器等,可根据着火原因、场所情况予以选用。

4. 防灼伤

强酸、强氧化剂、强碱、溴、冰醋酸等都会腐蚀皮肤,对眼睛的伤害尤其严重,故实验时应注意预防,尤其防止它们溅入眼内。灼伤时应迅速清除皮肤上的化学药品,某些物质灼伤皮肤时可用大量水冲洗,再以适合于清除这种有害化学药品的特种溶剂、溶液或药剂仔细洗涤处理伤处,情况严重时,必须立即送医院诊治。

5. 防水

有时因故障停水,实验被迫中止,而水阀门没有关闭,若来水后实验室无人,又遇排水不畅,则会发生事故。特别是楼上实验室积水漏入楼下,淋湿浸泡仪器设备,甚至使某些试剂如金属钠、钾、金属氢化物、电石等遇水发生燃烧、爆炸。因此,离开实验室前应检查水阀门是否关好。

6. 使用汞的安全防护

由于在常温下,汞逸出蒸气,吸入人体内会使人受到严重毒害;加之物理化学实验中,使用汞的机会较多,所以应特别注意。

(1) 汞不能直接暴露于空气之中,在装有汞的容器中应在汞面上加水或其他液体覆盖。

(2) 一切倾倒汞的操作,不论量多少,一律在浅瓷盘内进行(盘中装水)。在倾去汞上的水时,应先把水倒入烧杯,而后由烧杯倒入水槽。

(3) 倾汞时一定要缓慢,不要用超过 250cm^3 的大烧杯盛汞,以免倾倒时溅出。

(4) 装汞的仪器下面一律放置浅瓷盘,使得在操作过程中偶尔洒出的汞滴不至于散落在桌上或地上。

(5) 贮存汞的容器必须是结实的厚壁玻璃器皿或瓷器,以免由于汞本身的重量而使容器破裂。

(6) 若万一有汞掉在地上或桌上,应尽可能用吸管将汞珠收集起来,最后用硫黄粉覆盖在有汞溅落的地方并摩擦之,使汞变成硫化汞。亦可用高锰酸钾溶液使汞氧化。

(7) 擦过汞或汞的滤纸必须放在有水的瓷缸内或玻璃器皿内。

(8) 手上有伤口,切勿触及汞。

(二) 使用电器的安全防护

使用电器的安全防护,主要包括实验者的人身安全防护和电器设备的安全防护两

方面。

1. 实验者的人身安全防护

人体通过 50Hz 的交流电 1mA 就有感觉; 10mA 以上使肌肉强烈收缩; 25mA 以上则呼吸困难, 甚至停止呼吸; 100mA 以上则使心脏的心室产生纤维性颤动, 以致无法救活。直流电在通过同样电流的情况下, 对人体也有相似的危害。为防止触电事故, 在使用电器时应做到:

(1) 不要用潮湿的手接触电器。

(2) 一切电源裸露部分都应有绝缘装置(如电线接头应裹上胶布, 开关应有绝缘匣等), 已损坏的接头、插头、插座或绝缘不良的电线应及时更换, 所有电器设备的金属外壳应接地。

(3) 实验时必须先接好仪器的线路再接电源, 实验结束时, 必须先关闭仪器的开关, 再切断电源, 然后再拆除线路。

(4) 修理或安装电器设备时, 必须先切断电源, 避免带电操作。

(5) 对实验室电源总开关的位置应清楚, 便于一旦发生事故时能及时拉开电闸, 切断电源。

(6) 万一不慎发生触电事故时, 应先拉开电闸, 把触电者迅速抬到空气流通的地方。如触电者没有停止呼吸, 可让其仰倒, 头部稍低, 解开衣服纽扣, 用棉花蘸些氨水放在鼻孔下, 以使其尽快恢复知觉; 若虽已停止呼吸, 但仍有抢救可能时, 应立即进行人工呼吸, 并迅速请附近的医生来就地诊治。在急救过程中应注意保护触电者的体温, 同时千万不要注射强心剂, 否则将导致触电者更难恢复心脏跳动。

2. 电器设备的安全防护

在选择使用电器设备时, 从安全防护方面考虑, 应注意以下几点:

(1) 首先阅读该电器设备的使用说明书, 弄清其性能、使用范围及安全防护措施。

(2) 对于直流电器, 应注意与电源的正、负极对应, 不能接错。对于交流电器, 注意是单相还是三相供电, 电器规定电压与电源电压不符时, 应跨接适当的变压器, 否则不能直接接入电源。

(3) 注意仪表的量程, 待测量的物理量大小必须与仪器的量程相适应, 若待测量的物理量大小不清楚时, 必须先从仪器的最大量程开始。

(4) 各种导线(包括保险丝) 都有各自的额定电流, 在选用时, 应与电器的功率相匹配。若使用电流超过导线负载时, 容易引起火灾或其他事故。

(5) 接线时应注意接头处接触良好。否则在电路中达到规定电流时, 因接头消耗功率很大, 时间一久, 会引起接头处温度升高, 以致酿成事故。

(6) 接好线路并仔细检查, 在经教师确认无误后, 方可通电。实验中发现异常情

况,如局部升温太高或嗅到电器绝缘漆的焦味时,应立即切断电源,进行检查。

(7) 仪器在测量间隙较长时,可断开线路,以延长仪器的使用寿命。

三、物理化学实验中的误差和数据处理

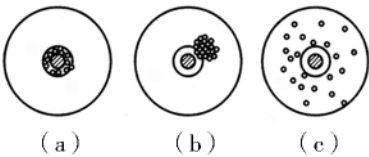
在物理化学实验中,由于测量时所用仪器、实验方法、条件控制和实验者观察局限等的限制,任何实验都不可能测得一个绝对准确的数值,测量值和真值之间必然存在着一个差值,称为“测量误差”。只有知道结果的误差,才能了解结果的可靠性,决定这个结果对科学研究和生产是否有价值,进而考虑如何改进实验方法、技术以及仪器的正确选用和搭配等问题。如在实验前能清楚该测量允许的误差大小,则可以正确地选择适当精度的仪器、实验方法和控制条件,不致过分提高或降低实验的要求,造成浪费和损失。此外,将数据列表、作图、建立数学关系等数据处理方法,也是实验的一个重要的方面。

(一) 误差的分类

一切物理量的测定,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,用电位差计测定电池的电动势等。若所求的结果由数个直接测量值以某种公式计算而得,则这种测量称为间接测量。如用电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率系数,即是测定不同时间溶液的电导,再由公式计算得出。物理化学实验中的测量大都属于间接测量。

1. 准确度和精密度

测量结果的准确度是指测量结果的正确性,即测得值与真值的偏离程度。精密度是指测量结果的可重复性及测得结果的有效数字位数(有效数字在之后讨论)。我们说测量值与真值越接近,则准确度越高。测量值的重复性越好,有效数字越多,则精密度越高。对准确度和精密度的理解,可以用打靶的例子来说明,如绪图 1。



绪图 1 准确度与精密度的示意图

绪图 1 中 (a)、(b)、(c) 表示三个射手的成绩。(a) 表示准确度和精密度都很高。(b) 因能密集射中一个区域,就精密度而言是很高的,但没射中靶眼,所以准确度不高。(c) 是准确度和精密度都不好。在实际工作中,尽管测量的精密度很高但准确度并不一定高,而准确度很高的测量要求其精密度必定也很高。

2. 误差的种类、来源及其对测量结果的影响和消除的方法

根据误差的性质,可把测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差三类。

(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(即大小)和符号保持恒定,或在条件改变时按某一确定规律而变。这种测量误差称为系统误差。

系统误差是由于有关测量方法中某些经常的原因所致。如:①仪器刻度不准或刻度的零点发生变动,样品的纯度不符合要求等。②实验控制条件不合格。如用毛细管黏度计测量液体的黏度时,恒温槽的温度偏高或偏低都会产生显著的系统误差。③实验者感官上的最小分辨力和某些固有习惯等引起的误差。如读数时恒偏高或恒偏低;在光学测量中用视觉确定终点和电学测量中用听觉确定终点时,实验者本身所引起的系统误差。④实验方法有缺点或采用了近似的计算公式。例如用凝固点降低法测出的相对分子质量偏低真值。

(2) 偶然误差。在相同条件下多次重复测量同一物理量,每次测量结果都有些不同(在末位数字或末两位数字上不相同),它们围绕着某一数值上下无规则地变动。其误差符号时正时负,其误差绝对值时大时小。这种测量误差称为偶然误差。偶然误差是由于实验时许多不能预料的其他因素造成的,如:①实验者对仪器最小分度值以下的估读,很难每次严格相同。②测量仪器的某些活动部件所指示的测量结果,在重复测量时很难每次完全相同。这种现象在使用年久或质量较差的电学仪器时最为明显。③暂时无法控制的某些实验条件的变化,也会引起测量结果不规则的变化。如许多物质的物理化学性质与温度有关,实验测定过程中,温度必须控制恒定,但温度恒定总有一定限度,在这个限度内温度仍然不规则地变动,导致测量结果也发生不规则变动。

(3) 过失误差。由于实验者的粗心、不正确操作或测量条件的突变引起的误差,称为过失误差。例如用了有毛病的仪器,实验者读错、记错或算错数据等。过失误差在实验工作中是不允许发生的,只要仔细专心地进行实验,过失误差是完全可以避免的。

从上述可知,只有消除了系统误差,精密测量才能获得准确的结果。消除系统误差,通常可采用下列方法:①用标准样品校正实验者本身引进的系统误差。②用标准样品或标准仪器校正测量仪器引进的系统误差。③纯化样品,校正样品引起的系统误差。④实验条件、实验方法、计算公式等引进的系统误差,则比较难以发觉,须仔细探索是哪些方面的因素不符合要求,才能采取相应措施设法消除。

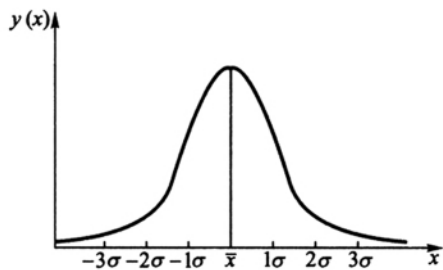
此外还可以用不同的仪器、不同的测量方法、不同的实验者进行测量和对比,以检出和消除这些系统误差。

(二) 偶然误差的统计规律和处理方法

1. 偶然误差的统计规律

如前所述,偶然误差是一种不规则变动的微小差别,其绝对值时大时小,其符号时正时负。但是,在相同的实验条件下,对同一物理量进行重复测量,则发现偶然误差的

大小和符号却完全受某种误差分布(一般指正态分布)的概率规律所支配,这种规律称为误差定律。偶然误差的正态分布曲线如绪图 2 所示。图中 x 为测量值, $y(x)$ 代表测量值 x 出现的概率密度; σ 代表标准误差,在相同条件的测量中其数值恒定,它可作为偶然误差大小的量度。



绪图 2 正态分布误差曲线图

由误差曲线可知,偶然误差具有下述特点

- (1) 在一定的测量条件下,偶然误差的绝对值不会超过一定的界限。
- (2) 绝对值相同的正、负误差出现的机会相同。
- (3) 绝对值小的误差比绝对值大的误差出现的机会多。

为了减小偶然误差的影响,在实际测量中常进行多次重复的测量,以其算术平均值作为最佳代表值(误差理论可证明)。

2. 偶然误差的表达

(1) 算术平均值。由误差理论可知,在消除了系统误差和过失误差的情况下,由于偶然误差分布的对称性,对物理量 a 进行无限次测量所得值的算术平均值即为真值 $a_{真}$ 。

$$a_{真} = \frac{1}{n} \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n a_i$$

然而在大多数情况下,我们只是做有限次的测量,故只能把有限次测量的算术平均值 $\bar{a}$ 作为可靠值。

$$\bar{a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i$$

(2) 误差和相对误差。某次测量的误差(又称绝对误差)为

$$\Delta a_i = a_i - \bar{a}$$

因各次测量误差的数值可正可负,对于整个测量来说不能由某次测量的误差来表达其特点,为此引入平均误差 $\Delta \bar{a}$

$$\Delta \bar{a} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + \cdots + |\Delta a_n|}{n}$$

而平均相对误差为

$$\frac{\Delta \bar{a}}{a} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + \cdots + |\Delta a_n|}{na} \times 100\%$$

误差的单位与被测物理量的单位相同,其数值大小与被测物理量数值的大小无关;而相对误差则是量纲为一的量,其数值大小与被测物理量、误差二者数值的大小都有关,不同物理量的相对误差可以互相比较。评定测定结果的精密度的以相对误差更为合理。

例如测量 0.5m 长度时所用的尺将引入 $\pm 0.0001\text{m}$ 的误差,则相对误差为 $(0.0001/0.5) \times 100\% = 0.02\%$,但用同一根尺测量 0.01m 的长度时相对误差为 $(0.0001/0.01) \times 100\% = 1\%$,比前者大 50 倍。显然用这一尺子来测量 0.01m 长度是不够精密的。

3. 准确度与精密度的表达

准确度是指测量结果的正确性,即偏离真值的程度,准确的数据只有很小的系统误差。精密度是指测量结果的可重复性与所得数据的有效数字,精密度高指的是所得结果具有很小的偶然误差。准确度可用下式来表达

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - a_{\text{真}}|$$

由于大多数物理化学实验中 $a_{\text{真}}$ 是我们要求测定的结果,一般可近似地用 a 的标准值 $a_{\text{标}}$ 来代替 $a_{\text{真}}$ 。所谓标准值是指用其他更为可靠的方法测出的值或载之文献的公认值。因此测量的准确度可近似地表示为

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - a_{\text{标}}|$$

精密度是指在 n 次测量中测量值之间相互偏离的程度。它可判断所做的实验是否精细(注意不是准确度),常用以下三种不同方式来表示

(1) 平均误差 $\Delta \bar{a}$

$$\Delta \bar{a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}|$$

(2) 标准误差 σ

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(a_i - \bar{a})^2}{n-1}}$$

(3) 或然误差 p

$$p = 0.675\sigma$$

三者数值上略有不同,它们的关系是

$$p : \Delta \bar{a} : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00$$

在物理化学实验中通常是用平均误差或标准误差来表示测量精密度。用平均误