

普通高等教育“十三五”规划教材

物理化学实验

舒红英 陈萍华 主编

WULI HUAXUE
SHIYAN



化学工业出版社

普通高等教育“十三五”规划教材

物理化学实验

舒红英 陈萍华 主编



化学工业出版社

·北京·

《物理化学实验》分绪论、实验部分、附录三章，含 34 个实验、13 种仪器介绍和 16 类常用的数据表，编写精炼、重点突出。实验类型有基础、综合、设计与研究探索类型，基础和综合实验有“注意事项”和“思考与讨论”，可以提醒学生注意细节和进一步开动脑筋、开拓视野，以提高学生的创新能力，为设计与研究探索实验打下基础。

《物理化学实验》可用作综合性大学和高等师范院校化学系、应用化学系、材料化学系、环境化学系、生物化学系、生物系、医学院等院系学生的物理化学实验教材，也可供其他大专院校从事物理化学实验工作的有关人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验/舒红英, 陈萍华主编. —北京:
化学工业出版社, 2016. 8
普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-27371-0

I. ①物… II. ①舒… ②陈… 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 137340 号

责任编辑: 刘俊之
责任校对: 王素芹

文字编辑: 向东
装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 11¼ 字数 291 千字 2016 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

“物理化学实验”是高校化学类及材料、环境、生物、医学等专业理工科学生必修的实验课，主要是研究物质的物理性质及这些物理性质与其化学反应间关系的一门实验科学，是在无机化学、有机化学、分析化学等实验课程的基础上，运用物理化学的理论知识，进行物质综合性质测定的承上启下的基础实验课。

《物理化学实验》系根据我校使用多年的讲义改编补充而成。编者在总结多年实验教学改革和实践的基础上，借鉴和吸收其他高校在化学实验改革方面的经验，编写了这本《物理化学实验》教材。本教材在选材取舍、撰写编排上着眼于加强学生的基本理论和基本操作的训练，致力于提高学生的思维、分析、综合能力。其主要特点如下。

1. 在绪论部分物理化学实验的误差分析中，增加了如何使测量结果达到足够精确度的方法介绍及测量过程中最有利条件确定的应用实例，突出了误差分析在实验中的具体应用。

2. 在实验部分，每一实验包括实验目的、实验原理、仪器和试剂、实验步骤、数据记录和处理、思考题，在实验项目中增设了“注意事项”提醒学生注意细节，并增设了“思考与讨论”的内容，让学生开动脑筋、开拓视野。叙述上注意条理清楚，重点突出，使学生在预习实验内容后，在教师的指导下能独立完成实验。实验部分增加了一些计算机在线测量实验及设计、探索性实验内容。

3. 在附录中，介绍了一些实验所涉及的仪器原理、操作方法和物理化学实验常用的数据表，以方便学生查找。

4. 实验类型有基础、综合、设计与研究探索类型，从而培养学生熟练的实验操作技能和初步的科研能力。

本教材由南昌航空大学的舒红英和陈萍华主编。其中第一章绪论，第二章中化学热力学、化学动力学、设计与研究探索性实验，第三章中仪器简介由舒红英编写；第二章中电化学、表面与胶体化学和结构化学及第三章中实验数据表由陈萍华编写，全书由舒红英统稿。本教材由南昌航空大学教材建设基金资助，并且为南昌航空大学创新创业课程培育资助项目(编号 KCPY-1511)，在编写过程中得到了南昌航空大学的大力支持，以及环境与化学工程学院邹建平教授和钟劲茅教授的帮助，并提出了宝贵意见。在此一并表示感谢。

由于时间紧迫，编者水平有限，本教材存在的不足之处，敬请读者提出宝贵意见，以利改进。

编者

2016年7月于南昌航空大学

目 录

第一章 绪论	1	实验二十 B-Z 化学振荡反应	85
一、物理化学实验的性质与要求	1	第四节 表面与胶体化学	89
二、物理化学实验室安全知识	2	实验二十一 液体黏度的测定	89
三、物理化学实验中的误差分析	6	实验二十二 最大气泡压力法测定溶液的 表面张力	92
四、实验数据的表示及处理	15	实验二十三 胶体的制备与电泳	96
五、数据处理软件在物理化学实验中 的应用	19	实验二十四 溶液吸附法测定固体比 表面积	98
第二章 实验部分	22	实验二十五 接触角的测定	100
第一节 化学热力学	22	实验二十六 电导法测定表面活性剂临界 胶束浓度	104
实验一 溶解热的测定	22	实验二十七 黏度法测定高聚物的相对 分子质量	107
实验二 燃烧热的测定	25	第五节 结构化学	110
实验三 纯液体饱和蒸气压的测量	28	实验二十八 配合物磁化率的测定	110
实验四 凝固点降低法测定摩尔质量	30	实验二十九 偶极矩的测定	113
实验五 双液系的气-液平衡相图	33	实验三十 黏度法测定聚乙烯醇的 相对分子质量及其分子 构型的确定	117
实验六 二组分固-液相图的测绘	36	第六节 设计与研究探索性实验	121
实验七 差热分析	39	实验三十一 硫酸铜水合反应热的 测定	122
实验八 甲基红的酸离解平衡常数 的测定	41	实验三十二 振荡反应热谱曲线的 测定	123
第二节 电化学	44	实验三十三 表面活性剂的临界胶束浓度 测定及其影响因素分析	123
实验九 电导率的测定及其应用	44	实验三十四 镍在硫酸溶液中的钝化 行为	124
实验十 金属钝化曲线的测定	47	第三章 附录	127
实验十一 电势-pH 曲线的测定	53	第一节 仪器简介	127
实验十二 原电池电动势的测定及其 应用	55	一、恒温水浴与超级恒温水浴	127
实验十三 极化曲线的测定	59	二、Beckmann 温度计	129
实验十四 离子迁移数的测定	64	三、气压计	131
第三节 化学动力学	68	四、黏度计	133
实验十五 电导法测定乙酸乙酯皂化反应 的速率常数	68	五、液体比重天平	136
实验十六 量气法测定一级反应速率 常数	71	六、电导率仪	137
实验十七 旋光法测定蔗糖转化反应的 速率常数	75	七、阿贝折射仪	141
实验十八 丙酮碘化反应的速率方程	79		
实验十九 甲酸氧化反应动力学的 测定	82		

八、pH 计	145	七、几种溶剂的冰点下降常数	166
九、电泳仪	149	八、金属混合物的熔点	166
十、752 型紫外-可见分光光度计	150	九、无机化合物的标准溶解热	167
十一、WZZ-1 自动指示旋光仪	151	十、不同浓度、不同温度下 KCl 溶液的 电导率	167
十二、HDY 恒电位仪	154	十一、高分子化合物特性黏度与相对分子 质量关系式中的参数	168
十三、古埃磁天平	158	十二、无限稀释离子的摩尔电导率和 温度系数	168
第二节 实验数据表	162	十三、几种化合物的磁化率	169
一、乙醇在不同温度时的密度	162	十四、液体的分子介电常数 ϵ 、偶 极矩 μ	170
二、乙醇在水中的表面张力	162	十五、溶液中的标准电极电势 φ^{\ominus}	171
三、乙醇水溶液密度及百分组成	163	十六、部分表面活性剂水溶液的临界胶束 浓度 (CMC)	172
四、25℃ 时 CH_3COOH 水溶液的 λ 、 K^{\ominus} 数据	163	参考文献	173
五、不同温度下水的密度、表面张力、 黏度、蒸气压	163		
六、30℃ 下环己烷-乙醇二元系组成 (以环 己烷摩尔分数表示)-折射率 对应表	164		

第一章 绪 论

一、物理化学实验的性质与要求

(一) 物理化学实验的任务

物理化学实验是在无机化学、有机化学、分析化学及普通物理等实验课程的基础上,运用物理化学的理论知识,进行物质综合性性质测定的承上启下的基础实验课。其特点是实验中常用多种物理测量仪器,并利用物理方法来研究化学系统的变化规律。物理化学实验的任务是使学生初步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,学会重要的物理化学性能测定,熟悉物理化学实验现象的观察和记录、实验条件的判断和选择、实验数据的测量和处理、实验结果的分析和归纳等一套严谨的实验方法,从而加深对物理化学基本理论的理解,培养学生的动手能力、观察能力、查阅文献能力、思维能力、表达能力和处理实验结果的能力;培养学生勤奋学习、求真、求实的优良品德和科学精神。

(二) 物理化学实验的要求

1. 实验预习

实验前学生应做到认真、仔细阅读实验教材,明确所做实验的目的和要求,了解与实验有关的物理化学理论,实验测量所依据的基本原理,实验用仪器的性能和操作规程。基本弄清实验步骤与操作,知道实验所测取的是什么数据及数据应如何处理。在此基础上写出预习报告。

预习报告应包括实验目的、简明的实验原理、仪器和药品、操作要点、注意事项以及记录数据的表格。实验开始前,指导教师应检查学生是否写出预习报告,无预习报告者不准进行实验。

2. 实验操作

在学生动手进行实验之前,指导教师应先对学生进行考查,对考查不合格者,教师要酌情处理,直至取消其参加本次实验的资格;然后让学生检查实验装置和试剂是否符合实验要求。实验准备完成后,方可进行实验。实验过程中,要求操作要正确,观察现象要仔细,测取数据要认真,记录要准确、完整,还要开动脑筋,善于发现和解决实验中出现的問題。实验结束后,须将原始记录交指导教师检查并签名。

3. 实验报告

写出合乎规范的实验报告,对培养学生的综合素质具有十分重要的意义。实验报告的内容包括实验目的、简明原理(包括必要的计算公式)、仪器和药品、扼要的实验操作与步骤、数据记录与处理、实验结果讨论等。其中结果讨论是实验报告的重要部分,主要指实验结果的可靠程度、结果分析、实验现象的分析和解释、误差来源、实验时的心得体会、做好实验的关键等,也可以对实验提出进一步改进的意见。实验报告必须在规定时间内独立完成。

(三) 实验报告评分标准

一份优秀的实验报告具有整洁、格式规范、内容完整、数据可靠、误差较小、讨论合理

的特点。

要鼓励学生在实验过程中提出新方案和新想法,从而对本实验进行合理的改进。通过和老师进行口头交流或作为个人感悟附在实验报告之后,将得到加分的回报。

报告杂乱潦草、内容不全、数据混乱、误差较大且未进行认真分析讨论,通常认为是一份不成功的实验报告。篡改实验数据,抄袭、剽窃他人数据和结果(包括同组人),实验成绩只能得0分!

(四) 实验注意事项

(1) 实验前,要按实验要求核对仪器和药品。如有破损或不足时,应向指导教师报告,及时更换和补充。

(2) 未经指导教师考查,不得擅自操作仪器,以免损坏设备。

(3) 对连接电路的实验,在学生连接电路后,要经过教师检查,认为合格后才能接通电源。

(4) 为避免造成仪器的损坏,必须严格按操作规程使用仪器,不得随意改变操作方法。

(5) 实验时,只许使用本组的仪器。如出现故障,须向教师提出,不许擅自动用他组的仪器而影响他人实验。

(6) 实验时,应按实验需用量使用药品等,不得随意浪费。

(7) 实验时,除实验装置及必需用具与书籍外,其余物品一律不许放置在实验桌上。

(8) 实验自始至终要保持环境清洁、整齐。实验结束后,应将玻璃仪器清洗干净放回原处,将实验工作台收拾整洁,并须安排值日生打扫实验室。

(9) 实验结束后,应将实验用的水源关闭,切断电源。

二、物理化学实验室安全知识

在化学实验室中,安全是非常重要的,它常常隐藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等事故的危险性。能够防止这些事故的发生以及万一发生又懂得如何急救,这些都是每一个化学实验工作者必须具备的素质。这些内容在先行的化学实验课中均已反复地做了介绍。本节主要结合物理化学实验的特点介绍安全用电、使用化学药品的安全防护等知识。

(一) 安全用电常识

违章用电常常可能造成人身伤亡、火灾、损坏仪器设备等严重事故。物理化学实验室使用电器较多,要特别注意安全用电。表1-1示出了50Hz交流电不同电流强度时的人体反应情况。

表 1-1 50Hz 交流电不同电流强度时的人体反应

电流强度/mA	1~10	10~25	25~100	100 以上
人体反应	麻木感	肌肉强烈收缩	呼吸困难,甚至停止呼吸	心脏心室纤维性颤动,死亡

为了保障人身安全,一定要遵守实验室安全规则。

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保护接地。

- ④ 实验时, 应先连接好电路后再接通电源。实验结束时, 先切断电源再拆线路。
- 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 如遇电线起火, 立即切断电源, 用沙或二氧化碳、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。

3. 防止短路

- ① 线路中各接点应牢固, 电路元件两端接头不要相互接触, 以防短路。
- ② 电线、电器不要被水淋湿或浸在导电液体中, 如实验室加热用的灯泡接口不要浸在水中。

4. 电器仪器的安全使用

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(380V、220V、110V 或 6V)。需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。若待测量大小不明时, 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、局部温升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。

(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 操作时有有毒气体(如 H_2S 、 Cl_2 、 Br_2 、 NO_2 、浓 HCl 和 HF 等)产生时应在通风橱内进行。

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(如苯、有机溶剂、汞等)能透过皮肤进入人体, 应避免与皮肤接触。

⑤ 氰化物、高汞盐 [$HgCl_2$ 、 $Hg(NO_3)_2$ 等]、可溶性钡盐 ($BaCl_2$)、重金属盐(如镉盐、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 1-2。

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, 还要防止产生电火花及其他撞击火花。

表 1-2 与空气相混合的某些气体的爆炸极限 (20℃, 1atm 下)

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	乙酸	—	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			

注: 1atm = 1.013 25 × 10⁵ Pa。

③ 有些固体试剂如高氯酸盐、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, 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。实验室内不可过多存放这类药品, 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、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, 比表面积大, 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。

③ 实验室如果着火不要惊慌, 应根据情况进行灭火。常用的灭火剂有水、沙、二氧化碳灭火器、四氯化碳灭火器、泡沫灭火器和干粉灭火器等。可根据起火的原因选择使用, 以下几种情况不能用水灭火。

a. 金属钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠着火, 应用干沙灭火。

b. 比水轻的易燃液体, 如汽油、苯、丙酮等着火, 可用泡沫灭火器。

c. 有灼烧的金属或熔融物的地方着火时, 应用干沙或干粉灭火器。

d. 电器或带电系统着火, 可用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火器。

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。液氧、液氮等低温液体也会严重灼伤皮肤, 使用时要小心。万一灼伤应及时治疗。

(三) 汞的安全使用

汞中毒分急性和慢性两种。急性中毒多为高汞盐 (如 HgCl₂) 入口所致, 0.1~0.3g 即可致死。吸入汞蒸气会引起慢性中毒, 症状有食欲不振、恶心、便秘、贫血、骨骼和关节疼、精神衰弱等。汞蒸气的最大安全浓度为 0.1mg/m³, 而 20℃ 时汞的饱和蒸气压为 1.6Pa (0.0012mmHg), 超过安全浓度 100 倍。所以使用汞必须严格遵守安全用汞操作规定。

① 不要让汞直接暴露于空气中, 盛汞的容器应在汞面上加盖一层水。

② 装汞的仪器下面一律放置浅瓷盘, 防止汞滴散落到桌面上和地面上。

③ 一切转移汞的操作, 也应在浅瓷盘内进行 (盘内装水)。

④ 实验前要检查装汞的仪器是否放置稳固。橡皮管或塑料管连接处要缚牢。

⑤ 贮汞的容器要用厚壁玻璃器皿或瓷器。用烧杯暂时盛汞，不可多装以防破裂。

⑥ 若有汞掉落在桌面上或地面上，先用吸汞管尽可能将汞珠收集起来，然后用硫黄盖在汞溅落的地方，并摩擦使之生成 HgS 。也可用 KMnO_4 溶液使其氧化。

⑦ 擦过汞或汞齐的滤纸或布必须放在有水的瓷缸内。

⑧ 盛汞器皿和有汞的仪器应远离热源，严禁把有汞仪器放进烘箱。

⑨ 使用汞的实验室应有良好的通风设备，纯化汞应有专用的实验室。

⑩ 手上若有伤口，切勿接触汞。

(四) 高压钢瓶的使用及注意事项

1. 气体钢瓶的颜色标记

我国气体钢瓶常用标记见表 1-3。

表 1-3 我国气体钢瓶常用标记

气体类别	瓶身颜色	标字颜色	字样	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	深蓝	红	氢	压缩空气	黑	白	压缩空气
二氧化碳	黑	黄	二氧化碳	氨	棕	白	氨
液氨	黄	黑	氨	氯	草绿	白	氯
乙炔	白	红	乙炔	氟氯烷	铝白	黑	氟氯烷
石油气体	灰	红	石油气	粗氩气体	黑	白	粗氩
纯氩气体	灰	绿	纯氩				

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贮气总压力。

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 使用气瓶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 不要让油或易燃有机物沾染气瓶上（特别是气瓶出口和压力表上）。

⑤ 开启总阀门时，不要将头或身体正对总阀门，防止阀门或压力表冲出伤人。

⑥ 不可把气瓶内气体用光，以防重新充气时发生危险。

⑦ 使用中的气瓶每三年应检查一次，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。

⑧ 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。

⑨ 钢瓶内气体不能全部用尽，要留下一些气体，以防止外界空气进入气体钢瓶，一般应保持 0.5MPa 表压以上的残留压力。

⑩ 钢瓶需要定期送交检验，合格钢瓶才能充气使用。

(五) 气体使用操作规程

由电解水或液化空气能得纯氧气，压缩后贮于钢瓶中备用。从气体厂刚充满氧的钢瓶

压力可达 15MPa，使用氧气需用氧气压力表。钢瓶阀门和压力表的构造如图 1-1 所示。

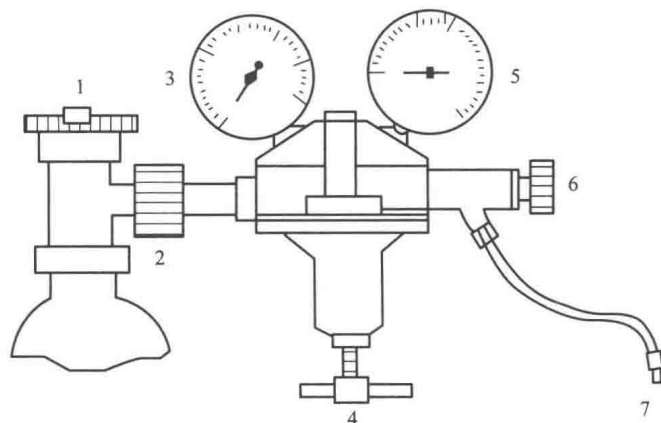


图 1-1 钢瓶阀门和压力表的构造

1—高压总阀；2—减压器接口；3—高压表；
4—调节阀；5—低压表；6—放气阀；7—高压气管

使用氧气钢瓶时，必须遵守下面的规则。

- ① 搬运钢瓶时，防止剧烈振动，严禁连氧气表一起装车运输。
- ② 严禁与氢气在同一个实验室里使用。
- ③ 尽可能远离热源。
- ④ 在使用时应特别注意手上、工具上、钢瓶和周围不能沾有油污，扳手上的油可用酒精洗去，待干后使用，以防燃烧和爆炸。
- ⑤ 氧气瓶应与氧气表一起使用，氧气表需仔细保护，不能随使用在其他钢瓶上。
- ⑥ 开阀门及调压时，人不要站在钢瓶出气口处，头不要在瓶头之上，而应在瓶之侧面，以确保人身安全。
- ⑦ 开气瓶高压总阀 1 之前，必须首先检查氧气表调压阀 4 是否处于关闭（手把松开还是关闭）状态。不要在调压阀 4 处于开放（手把顶紧是开放）状态时突然打开气瓶总阀，否则会将氧气表打坏或引发其他事故。
- ⑧ 防止漏气，若漏气应将螺旋旋紧或换皮垫。
- ⑨ 钢瓶内压力在 0.5MPa 以下时，不能再用，应该去灌气。

三、物理化学实验中的误差分析

在测量时，由于所用仪器、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，进而研究如何改进实验方法、技术以及考虑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、实验方法和条件控制，不致过分提高或降低实验的要求，造成浪费和损失。

（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，用电位计测定电池的电动势等。若所求的结果由数个测

量值以某种公式计算而得，则这种测量称为间接测量。如用电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数，通常是在不同时间测定溶液的电阻，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。

根据性质的不同可将误差分为三类，即系统误差、过失误差、偶然误差。

1. 系统误差

系统误差是由有关测量方法中某些经常的原因而导致的。如：

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

(2) 使用的仪器不够精确，如滴定管的刻度不准，仪器失灵或不稳，或药品不纯等。

(3) 实验者个人习惯所引入的主观误差，使测量数据有习惯性的偏高或偏低等。

系统误差总是以同一符号出现，在相同条件下重复实验无法消除，但可以通过测量前对仪器进行校正或更换，选择合适的实验方法，修正计算公式和用标准样品校正实验者本身所引进的系统误差来减少。只有不同实验者用不同的校正方法、不同的仪器所得数据相符合，才可认为系统误差基本消除。

2. 过失误差

过失误差主要由实验者粗心大意、操作不正确等所引起。此类误差无规则可寻，只要正确、细心操作就可避免。

3. 偶然误差

偶然误差是由实验时许多不能预料的其他因素造成的。如实验者视觉、听觉不灵敏，对仪器最小分度值以下的估计难以完全相同或操作技巧的不熟练。又如在测量过程中外界条件改变，如温度、压力不恒定、机械的震动、电磁场的干扰等。仪器中常包含的某些活动部件，如水银温度计或压力计中的水银柱、电流计中的游丝与指针，在对同一物理量进行重复测量时，这些部件所达的位置难以完全相同（尤其是使用年久或质量较差的仪器更为明显），造成偶然误差。偶然误差的特点是其数值时大时小，时正时负。在相同条件下对同一物理量重复多次测量，偶然误差的大小和正负完全由概率决定。如图 1-2 所示。误差分布具有对称性，即正、负误差出现的概率相等。因此多次重复测量的算术平均值是其最佳的代表值。

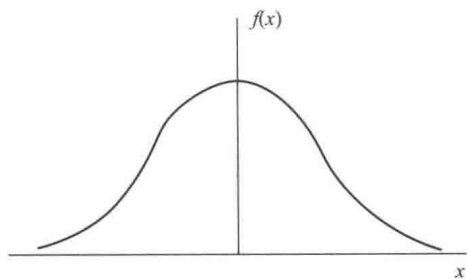


图 1-2 误差的正态分布曲线

(二) 偶然误差的表达

1. 误差和相对误差

在物理量的测定中，偶然误差总是存在的。所以测得值 a 和真值 $a_{\text{真}}$ 之间总有着一定的偏差 Δa ，这个偏差称为误差。

$$\Delta a = a - a_{\text{真}} \quad (1-1)$$

误差和真值之比，称为相对误差，即

$$\text{相对误差} = \frac{\text{误差}}{\text{真值}} = \frac{\Delta a}{a_{\text{真}}} \quad (1-2)$$

误差的单位与被测量的单位相同，而相对误差无量纲，因此不同物理量的相对误差可以互相比较。误差的大小与被测量的大小无关，而相对误差则与被测量的大小及误差的值都有关系，因此评定测定结果的精密程度用相对误差更为合理。

例如, 测量 0.5m 的长度时所用的尺可以引入 $\pm 0.0001\text{m}$ 的误差, 平均相对误差为 $\frac{0.0001}{0.5} \times 100\% = 0.02\%$, 但用同样的尺测量 0.01m 的长度时相对误差为 $\frac{0.0001}{0.01} \times 100\% = 1\%$, 为前者的 50 倍。显然用这一尺子来测量 0.01m 长度是不够精密的。

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, 进行无限次测量所得值的算术平均值即为真值。

$$a_{\text{真}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (1-3)$$

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作为可靠值:

$$\bar{a}_i = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (1-4)$$

把各次测量值与其算术平均值的差作为各次测量的误差。

$$\Delta a_i = a_i - \bar{a}_i \quad (1-5)$$

又因各次测量误差的数值可正可负, 对整个测量来说不能由它来表达其特点, 为此引入平均误差

$$\overline{\Delta a} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + \cdots + |\Delta a_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i|}{n} \quad (1-6)$$

而平均相对误差为:

$$\frac{\overline{\Delta a}}{\bar{a}_i} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + \cdots + |\Delta a_n|}{n \bar{a}_i} \times 100\% \quad (1-7)$$

2. 准确度与精密度

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。

按准确度的定义:

$$\text{准确度} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - a_{\text{真}}| \quad (1-8)$$

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摘自文献的公认值。因此测量的准确度可近似地表示为:

$$\text{准确度} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - a_{\text{标}}| \quad (1-9)$$

精密度是指各次测量值 a_i 与可靠值 $\bar{a}_i = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}$ 的偏差程度, 也就是指在 n 次测量中测得值之间相互偏差的程度。它可判断所做的实验是否精细 (注意不是准确度), 常用三种不同方式来表示。

$$(1) \text{ 平均误差 } \overline{\Delta a} \quad \overline{\Delta a} = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i|}{n}$$

$$(2) \text{ 标准误差 } \sigma \quad \sigma = \sqrt{\frac{(\sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i|)^2}{n-1}}$$

$$(3) \text{ 或然误差 } P \quad P = 0.6745\sigma$$

以上三种均可用来表示测量的精密度，但数值上略有不同，它们的关系是

$$P : \overline{\Delta a} : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00$$

在物理化学实验中通常用平均误差或标准误差来表示测量精密度。平均误差的优点是计算方便，但有着把质量不高的测量值掩盖着的缺点。标准误差是平方和的开方，能更明显地反映误差，在精密地计算实验误差时最为常用。如甲、乙两人进行某实验，甲的两次测量误差为+1、-3，而乙为+2、-2。显然乙精密度比甲高，但甲、乙的平均误差均为2，而其标准误差甲和乙各为 $\sqrt{1^2+3^2}=\sqrt{10}$ 、 $\sqrt{2^2+2^2}=\sqrt{8}$ ，由此可见用后者来反映误差比前者优越。

由于不能肯定 a_i 离 \bar{a}_i 是偏高还是偏低，所以测量结果常用 $\bar{a}_i \pm \sigma$ （或 $\bar{a}_i \pm \overline{\Delta a}_i$ ）来表示。 σ （或 $\overline{\Delta a}_i$ ）愈小，则表示测量的精密度愈高。有时也用相对精密度 $\sigma_{\text{相对}}$ 来表示精密度。

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{a_i} \times 100\% \quad (1-10)$$

测量压力的五次有关数据列于表1-4。

表 1-4 测量压力的五次有关数据

i	p_i/Pa	$\Delta p_i/\text{Pa}$	$ \Delta p_i /\text{Pa}$	$ \Delta p_i ^2/\text{Pa}^2$
1	98294	-4	4	16
2	98306	+8	8	64
3	98298	0	0	0
4	98301	+3	3	9
5	98291	-7	7	49
$\sum 491490$		$\sum 0$	$\sum 22$	$\sum 138$

$$\text{其算术平均值 } \bar{p}_i = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 p_i = 98298\text{Pa}$$

$$\text{平均误差 } \overline{\Delta p}_i = \pm \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 |\Delta p_i| = \pm 4\text{Pa}$$

$$\text{平均相对误差 } \frac{\overline{\Delta p}_i}{p_i} = \pm \frac{4}{98298} \times 100\% = \pm 0.004\%$$

$$\text{标准误差 } \sigma = \pm \sqrt{\frac{138}{5-1}} = \pm 6\text{Pa}$$

$$\text{相对误差 } \frac{\sigma}{p_i} = \frac{6}{98298} \times 100\% = 0.006\%$$

故上述压力测量值的精密度为 $(98298 \pm 6)\text{Pa}$ [或 $(98298 \pm 4)\text{Pa}$]，从概率论可知，大于 3σ 的误差的出现概率只有0.3%，故通常把这一数值称为极限误差，即

$$\delta_{\text{极限}} = 3\sigma \quad (1-11)$$

如果个别测量的误差超过 3σ ，则可认为是由过失误差引起而将其舍弃。由于实际测量是为数不多的几次测量，概率论不适用，而个别失常测量对算术平均值影响很大，为避免这一失常的影响，有人提出一个简单判断法，即

$$a_i - \bar{a}_i \geq 4 \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i| \right) \quad (1-12)$$

的 a_i 值为可疑值，则弃去。因为这种观察值存在的概率大约只有 0.1%。

3. 怎样使测量结果达到足够的精确度

(1) 首先按实验要求选用适当规格的仪器和药品（指不低于或优于实验要求的精密度的），并加以校正或纯化，以避免因仪器或药品引进系统误差。

(2) 测定某物理量 a 时需在相同实验条件下连续重复测量多次，舍去因过失误差而造成的

可疑值后，求出其算术平均值 $\bar{a}_i \left(\bar{a}_i = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \right)$ 和精密度的 $\left(\text{即平均误差 } \overline{\Delta a} = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i|}{n} \right)$ 。

(3) 将 \bar{a}_i 与 $a_{\text{标}}$ 作比较，若两者差值 $|\bar{a}_i - a_{\text{标}}| < \overline{\Delta a}$ (\bar{a}_i 是重复测量 15 次或更多次时的平均值) 或 $|\bar{a}_i - a_{\text{标}}| < \sqrt{3} \cdot \overline{\Delta a}$ (\bar{a}_i 是重复 5 次的平均值)，测量结果就是可取的。如若 $|\bar{a}_i - a_{\text{标}}| > \overline{\Delta a}$ (或 $\sqrt{3} \overline{\Delta a}$)，则说明在实验中有因实验条件不当、实验方法或计算公式等引进的系统误差存在。于是需进一步探索，可通过改变实验条件、方法或计算公式来寻找原因，直至 $|\bar{a}_i - a_{\text{标}}| \leq \overline{\Delta a}$ (或 $\sqrt{3} \overline{\Delta a}$)。如不能达到，同时又能用其他方法证明不存在测定条件、方法或公式等方面的系统误差，则可能是标准值本身存在着误差，需重找新的标准值。

(4) 仪器的读数精密度的。在计算测量误差时，仪器的精密不能劣于实验要求的精度，但也不必过分优于实验要求的精度，可根据仪器的规格来估算测量误差值。例如， $\frac{1}{10}$ 的水银温度计 $\overline{\Delta a} = \pm 0.02^\circ\text{C}$ ；贝克曼温度计 $\overline{\Delta a} = \pm 0.002^\circ\text{C}$ ；100mL 容量瓶 $\overline{\Delta a} = \pm 0.1\text{mL}$ 。

(三) 间接测量结果的误差计算

大多数实验的最后结果都是间接的数值，因此个别测量的误差都反映在最后的的结果里。在间接测量误差的计算中，可以看出直接测量的误差对最后的结果产生多大的影响，并可了解哪一方面的直接测量误差是误差的主要来源。如果事先预定最后结果的误差限度，即各直接测量值可允许的最大误差是多少，则由此可决定如何选择适当精密度的测量工具。仪器的精密程度会影响最后结果，但如果盲目地使用精密仪器，不考虑相对误差，不考虑仪器的相互配合，非但丝毫不能提高结果的准确度，反而枉费精力，并造成仪器、药品的浪费。

1. 间接测量结果的平均误差和相对平均误差

首先来看一下普遍情况。若要求的数值 u 是两个变数 α 和 β 的函数，即 $u = f(\alpha, \beta)$ 。直接测量 α 、 β 时其误差分别为 $\Delta\alpha$ 、 $\Delta\beta$ ，它所引起数值 u 的误差为 Δu ，当误差 Δu 、 $\Delta\alpha$ 、 $\Delta\beta$ 和 u 、 α 、 β 相比很小时，可以把它们看作微分 du 、 $d\alpha$ 、 $d\beta$ 。应用微分公式时可写成：

$$du = f'_\alpha(\alpha, \beta)d\alpha + f'_\beta(\alpha, \beta)d\beta \quad (1-13)$$

式中， $f'_\alpha(\alpha, \beta)$ 为函数 $f(\alpha, \beta)$ 对 α 的偏导数； $f'_\beta(\alpha, \beta)$ 为函数 $f(\alpha, \beta)$ 对 β 的偏导数。按照定义，其相对误差为：

$$\frac{du}{u} = \frac{f'_\alpha(\alpha, \beta)}{f(\alpha, \beta)}d\alpha + \frac{f'_\beta(\alpha, \beta)}{f(\alpha, \beta)}d\beta \quad (1-14)$$

或者是

$$d \ln u = d \ln f(\alpha, \beta) \quad (1-15)$$

故计算测量值 u 的相对误差 $\left(\frac{du}{u}\right)$ 可先对 u 表示式取自然对数, 然后直接按照测量的数值对此对数求微分 (这里把这些测量数值当作为变数)。示例如下:

(1) 单项式中的相对误差。设:

$$u = k \frac{a^p b^q}{c^r e^s} \quad (1-16)$$

式中, p 、 q 、 r 、 s 是已知数值; k 是常数; a 、 b 、 c 、 e 是实验直接测定的数值。对上式取对数:

$$\ln u = \ln k + p \ln a + q \ln b - r \ln c - s \ln e \quad (1-17)$$

对式(1-17)取微分:

$$\frac{du}{u} = p \frac{da}{a} + q \frac{db}{b} - r \frac{dc}{c} - s \frac{de}{e}$$

我们并不知道这些误差的符号是正还是负, 但考虑到最不利的情况下, 直接测量的正、负误差不能对消而引起误差的积累, 故取相同符号。最后:

$$\frac{du}{u} = p \frac{da}{a} + q \frac{db}{b} + r \frac{dc}{c} + s \frac{de}{e} \quad (1-18)$$

这样所得的相对误差是最大的, 称为误差的上限。从式(1-18)可见, n 个数值相乘或相除时, 最后结果的相对误差比其中任意一个数值的相对误差都大。

(2) 对其他不同运算过程中相对误差的计算列于表 1-5。

表 1-5 不同运算过程的相对误差

函数关系	绝对误差	相对误差
$u = x + y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \left(\frac{d x + d y }{x + y} \right)$
$u = x - y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \left(\frac{d x + d y }{x - y} \right)$
$u = xy$	$\pm (x dy + y dx)$	$\pm \left(\frac{d x }{x} + \frac{d y }{y} \right)$
$u = \frac{x}{y}$	$\pm \left(\frac{y dx + x dy }{y^2} \right)$	同上
$u = x^n$	$\pm (nx^{n-1} dx)$	$\pm \left(n \frac{dx}{x} \right)$
$u = \ln x$	$\pm \left(\frac{dx}{x} \right)$	$\pm \left(\frac{dx}{x \cdot \ln x} \right)$
$u = \sin x$	$\pm (\cos x dx)$	$\pm (\cos x dx)$