

高等学校教材

物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

陈 芳 ©主编



武汉理工大学出版社
WUTP Wuhan University of Technology Press

物 理 化 学 实 验

主 编 陈 芳
副主编 胡珍珠 易回阳 王卫东

武汉理工大学出版社

· 武 汉 ·

内 容 提 要

全书由绪论、实验内容、基本物理量的测量原理与技术、常用数据四部分组成。实验部分是本书的主要内容,包括热力学、动力学、电化学、胶体化学和表面化学、结构化学 5 个部分的 24 个实验,可供不同学时、不同专业的学生选择;本书编写了 5 个设计与综合性实验,以提高学生运用理论知识和实验操作技能解决实际问题的能力;书中还介绍了误差分析与数据处理、一些常用仪器的原理和使用方法,并附有部分常用数据表。

本书可作为高等师范院校化学、化工等相关专业的本、专科生的教材,也可供从事相关工作的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/陈芳主编. —武汉:武汉理工大学出版社,2011.1
ISBN 978-7-5629-3324-3

I. ①物… II. ①陈… 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(2010)第 185779 号

项目策划:曲生伟
责任校对:段争鸣

责任编辑:孙 丽
封面设计:正风图文

出版发行:武汉理工大学出版社(武汉市洪山区珞狮路 122 号 邮编 430070)

<http://www.techbook.com.cn> 理工图书网

经 销 者:各地新华书店

印 刷 者:荆州市鸿盛印务有限公司

开 本:787×1092 1/16

印 张:11

字 数:282 千字

版 次:2011 年 1 月第 1 版

印 次:2011 年 1 月第 1 次印刷

印 数:1—3000 册

定 价:20.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:(027)87397097 87394412

E-mail:quswwutp@163.com wutp2005@126.com

前 言

物理化学实验是一门独立的重要基础实验课程,对培养学生的科学思维和综合分析、解决问题的能力有着重要的作用。目前,随着教学改革的深入,特别是越来越多的新型仪器设备被引进物理化学实验室,物理化学实验的教学内容和教学方法亦随之有了较大的发展和变化。

本书是由湖北师范学院化学与环境工程学院物理化学教研室的教师在使用多年自编的《物理化学实验辅导书》的基础上,结合教师长期积累的实验教学经验,并吸收兄弟院校的一些有益经验而编写的。在编写时,力求符合高等师范院校的人才培养方案和课程教学大纲的要求,并注意到物理化学实验教材的发展趋势。在内容的编排上对化学热力学、化学动力学、电化学、表面化学等实验都做了精心的安排,针对学生在实验中易出现的错误和不易理解的知识点,在本书中以教学讨论和思考题的形式表现出来,使学生在预习时就注意到这些问题,有利于学生在实验中有意识地观察、思考和解决问题,并加深理解。为了进一步培养学生运用理论知识和实验操作技能解决实际问题的能力,本书还编写了一些设计与综合性实验,要求学生根据实验原理设计实验方案、拟订实验操作步骤、正确选择仪器设备、组装实验装置、独立完成实验,并写出实验报告。由于计算机在实验研究工作中已得到广泛的应用,本书列举了用计算机处理实验数据的实例,以便于在教学中采用。对于一些基本物理量的测量原理和实验技术,以及一些仪器的使用方法,本书单独将其列为一部分作系统介绍。

本书由陈芳担任主编,负责全书大纲的拟定及最后的统稿工作;胡珍珠、易回阳、王卫东担任副主编。具体编写分工为:绪论、实验3、实验4、实验6、实验8、实验17、实验18、实验26、实验28、8.1、8.2、8.3.1、8.3.2、8.4、常用数据由陈芳副教授编写;实验1、实验5、实验7、实验15、实验16、实验27由胡珍珠教授编写;实验2、实验9、实验10、实验14、实验20、实验29由易回阳教授编写;实验11、实验13、实验21、实验22、实验24、实验25、8.3.3由王卫东教授编写;实验12、实验19由陆江林高级实验师编写;实验23由李继存博士编写。本书参考了国内外多本物理化学实验教材,在此向有关作者表示衷心感谢。

本书是多年来从事物理化学实验教学工作的老师们共同努力的结果。由于编者水平有限,书中难免存在缺点和错误,恳请读者批评、指正。

编 者

2010年9月

目 录

1 绪论	(1)
1.1 物理化学实验目的与要求	(1)
1.2 物理化学实验室的安全防护	(2)
1.3 实验测量误差	(7)
1.4 实验数据处理	(11)
2 化学热力学实验	(16)
实验 1 燃烧热的测定	(16)
实验 2 溶解热的测定	(19)
实验 3 差热分析	(22)
实验 4 液体饱和蒸气压的测定	(28)
实验 5 凝固点降低法测定相对分子质量	(32)
实验 6 双液系气-液平衡相图	(35)
实验 7 二组分固-液平衡相图的绘制	(39)
实验 8 液相平衡	(42)
3 电化学实验	(46)
实验 9 希托夫法测定离子的迁移数	(46)
实验 10 电导法测定难溶盐的溶解度	(49)
实验 11 电导率法测定醋酸的电离常数	(52)
实验 12 电极制备及电池电动势的测定	(54)
实验 13 电动势法测定化学反应的热力学函数变值	(59)
实验 14 氢超电势的测定	(61)
4 化学动力学实验	(64)
实验 15 蔗糖水解反应速率系数的测定	(64)
实验 16 乙酸乙酯皂化反应速率系数的测定	(66)
实验 17 丙酮碘化反应	(69)
5 胶体化学和表面化学实验	(74)
实验 18 最大气泡法测定乙醇溶液的表面张力	(74)
实验 19 黏度法测定高聚物的相对分子质量	(83)
实验 20 电泳	(89)

6 结构化学实验	(92)
实验 21 偶极矩的测定	(92)
实验 22 磁化率的测定	(96)
实验 23 简单化学反应的计算模拟	(100)
实验 24 摩尔折射度的测定	(101)
7 设计与综合性实验	(105)
实验 25 NaCl 在 H_2O 中活度系数测定的研究	(105)
实验 26 液体燃烧热和苯共振能的测定	(106)
实验 27 表面活性剂溶液临界胶束浓度的测定	(108)
实验 28 难溶盐溶度积的测定	(109)
实验 29 碳纳米管催化合成乳酸正丁酯	(111)
8 基本物理量的测量原理与技术	(114)
8.1 温度的测量与控制	(114)
8.2 压力的测量与控制	(125)
8.3 电化学测量技术	(132)
8.4 光学测量技术	(139)
附录 常用数据	(147)
附录 1 常用物理化学常数	(147)
附录 2 相对原子质量四位数表	(148)
附录 3 水的蒸气压	(150)
附录 4 几种物质的蒸气压	(151)
附录 5 不同温度时水的密度	(151)
附录 6 某些液体的密度	(152)
附录 7 水的黏度	(152)
附录 8 液体的黏度	(153)
附录 9 水对空气的表面张力	(153)
附录 10 乙醇水溶液的表面张力	(154)
附录 11 液体的折射率(25 $^{\circ}C$)	(155)
附录 12 摩尔凝固点降低常数	(155)
附录 13 不同温度下 KCl 的溶解热	(156)
附录 14 水的介电常数	(157)
附录 15 某些有机溶剂的介电常数	(157)
附录 16 气相中常见分子的偶极矩	(158)
附录 17 某些化合物的磁化率	(158)

附录 18	水溶液中离子的无限稀释摩尔电导率	(159)
附录 19	一些常见强电解质的活度系数(25 °C)	(160)
附录 20	甘汞电极的电极电势与温度的关系	(160)
附录 21	常用参比电极的电极电势及温度系数(25 °C)	(161)
附录 22	部分金属的低共熔混合物	(161)
附录 23	我国高压气体钢瓶标记	(162)
附录 24	国际单位制的基本单位	(162)
附录 25	力单位换算	(163)
附录 26	压力单位换算	(163)
附录 27	能量单位换算	(163)
附录 28	国际单位制中具有专用名称导出单位	(164)
附录 29	用于构成十进制倍数和分数单位的词头	(164)
附录 30	希腊字母表	(165)
参考文献		(166)



1 绪 论

1.1 物理化学实验目的与要求

物理化学实验是综合性大学化学专业的一门独立的重要基础实验课程,它与无机化学实验、分析化学实验和有机化学实验等相互衔接,构成化学专业完整的实验教学体系。物理化学实验是借助于物理学的原理、技术和仪器,借助于数学运算工具来研究物系的物理性质、化学性质和化学反应规律的一门学科。物理化学实验课程的学习,对培养学生科学思维和综合分析、解决问题的能力等方面有着重要的作用,可引导学生树立科学的世界观和方法论。

物理化学实验课程的主要目的是: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方法,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,增强学生解决实际问题的能力,为后继课程的学习及今后的工作打下必要的实验基础。

物理化学实验的整个过程包括实验前预习、实验操作、数据测量和实验报告书写等步骤,其基本要求如下:

(1) 实验前要充分预习。学生应事先仔细阅读实验内容,了解实验的目的和要求、实验原理、实验方法和步骤,明确实验所需要测量的物理量,了解一些特殊测量仪器的简单原理及操作方法,在预习中应特别注意影响实验成败的关键操作,并在此基础上写出预习报告。预习报告应包括实验的简单原理和步骤,操作要点和记录数据的表格。进入实验室后不要急于动手做实验,首先要对照本书查对仪器,看其是否完好,发现问题及时向指导教师提出,然后对照仪器进一步预习,并接受教师的提问、讲解,在教师指导下做好实验准备工作。教师应检查学生的预习情况,学生达到要求后才能进行实验。

(2) 认真实验。实验过程中,要求操作准确,观察现象仔细,测量数据认真,记录准确、完整、整洁;要善于发现和解决实验中出现的問題;应保持安静,仔细地认真地完成每一步骤的操作。养成良好的实验数据记录习惯,数据应记录在预习报告上的数据记录表中,不得用散纸随意记录;记录数据要实事求是,详细准确,不得任意涂改,如有错误,只需用两三道直线将其画掉,尽量采用表格形式记录数据。记录内容应包括环境条件、实验条件和试剂、仪器条件(如大气压、室温、实验温度及压力、试剂名称、试剂浓度等),由于实验结果与实验条件有密切的关系,因此可为分析实验中出现的問題及误差大小提供重要依据。实验完成后,应将实验原始数据交给教师审查合格后,再拆实验装置;如果数据不合格,必须补做或重做。实验结束后,应将玻璃仪器洗净,所有仪器应恢复原状、排列整齐,清理实

验台面,在仪器使用登记本上写明仪器性能及使用情况并签名。实验原始记录需经指导教师检查签字,同意后方可离开实验室。

(3) 正确撰写实验报告。实验报告是整个实验的总结,完成实验报告是物理化学实验的一个重要组成部分。一份完整的实验报告应包括实验目的、简明原理(包括必要的计算公式)、仪器与试剂(记录实验所需试剂和主要仪器)、扼要的实验步骤和实验注意事项、数据记录与处理、实验结果和讨论。

实验数据的表示尽可能采用表格形式,应有原始数据记录表和计算结果表示表(有时二者可合二为一),需要计算的数据必须列出算式;对于多组数据,可列出其中一组数据的算式。作图必须用坐标纸,数据处理和作图应按误差分析的有关规定进行。若应用计算机处理实验数据,则应附上计算机打印的记录。实验报告的数据处理中不仅包括表格、作图和计算,还应有必要的文字叙述。例如:“所得数据列入 $\times\times$ 表”、“由表中数据作 $\times\times\sim\times\times$ 图”等,以便使写出的报告更加清晰、明了,逻辑性强,便于批阅和留作以后参考。

实验结果的分析、讨论内容应包括:对实验过程特殊现象的分析和解释,对实验结果误差的定性分析或定量计算,并讨论产生误差的可能原因;对实验的改进意见或新的构想;实验应用及心得体会等。通过对实验结果进行分析、讨论,可锻炼学生分析问题的能力。

1.2 物理化学实验室的安全防护

在化学实验室里,常常潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等事故,所以安全是非常重要的。如何来预防这些事故的发生以及万一发生了如何来急救,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及使用化学药品的安全防护等知识。

1.2.1 安全用电常识

在物理化学实验中,使用的电器较多,特别要注意安全用电。违章用电可能造成仪器设备损坏、火灾,甚至人身伤亡等严重事故。为了保障人身安全,一定要遵守安全用电规则。

1.2.1.1 防止触电

- (1) 不用潮湿的手接触电器。
- (2) 一切电源裸露部分应有绝缘装置(例如电线接头处应裹上绝缘胶布),所有电器的金属外壳都应接上地线。
- (3) 实验时,应先连接好电路再接通电源。实验结束时,先切断电源再拆线路。
- (4) 修理或安装电器时,应先切断电源。
- (5) 不能用试电笔去试高压电。使用高压电源时应有专门的防护措施。
- (6) 如有人触电,首先应迅速切断电源,然后进行抢救。

1.2.1.2 防止发生火灾及短路

- (1) 电线的安全通电量应大于用电功率;使用的保险丝要与实验室允许的用电量相符。
- (2) 室内若有氢气、煤气等易燃易爆气体,应避免产生电火花。继电器工作时、电器接触点接触不良时及开关电闸时易产生电火花,要特别小心。
- (3) 如遇电线起火,应立即切断电源,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。
- (4) 电线、电器不要被水淋湿或浸在导电液体中;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。

1.2.1.3 电器仪表的安全使用

- (1) 在使用前,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);还须弄清楚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若发现异常,例如发现有不正常声响、局部温度升高或嗅到绝缘漆过热产生的焦味等现象时,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

1.2.2.1 防毒

实验前,应了解所用化学药品的毒性及防护措施。操作有毒性的化学药品时,应在通风橱内进行,避免与皮肤接触。剧毒化学药品应妥善保管,并小心使用。不要在实验室内喝水、吃东西。离开实验室时要洗净双手。

1.2.2.2 防爆

当可燃气体与空气的混合物的比例处于爆炸极限时,受到热源(如电火花)诱发将会引起爆炸。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可燃气体的爆炸极限(20 ℃, 101325 Pa)

气体	爆炸高限 /体积百分数	爆炸低限 /体积百分数	气体	爆炸高限 /体积百分数	爆炸低限 /体积百分数
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			

因此,使用时要尽量防止可燃性气体逸出,保持室内通风良好;操作大量可燃性气体时,严禁使用明火和可能产生电火花的电器,并防止其他物品撞击产生火花。

另外,有些化学药品如乙炔银、过氧化物等受震或受热时易引起爆炸,使用时要特别小心;严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起;久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物;进行易发生爆炸的实验时,应有防爆措施。

1.2.2.3 防火

许多有机溶剂如乙醚、丙酮等非常容易燃烧,使用时室内不能有明火、电火花等。用后要及时回收处理,不可倒入下水道,以免聚集后引起火灾。实验室内不可存放过多这类药品。

另外,有些物质如磷、金属钠及比表面积很大的金属粉末(如铁粉、铝粉等)易氧化自燃,在保存和使用时要特别小心。

实验室一旦着火时不要惊慌,应根据情况选择不同的灭火剂进行灭火。注意以下情况下不能用水灭火:

- (1) 有金属钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠等时,应用干沙等灭火。
- (2) 密度比水小的易燃液体着火,采用泡沫灭火器灭火。
- (3) 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灭火。
- (4) 电器设备或带电系统着火,用二氧化碳或四氯化碳灭火器灭火。

1.2.2.4 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、液氮等低温物质也会严重灼伤皮肤,使用时要小心。万一灼伤应及时治疗。

1.2.3 气体钢瓶的安全使用

在物理化学实验中,常要用到氧气、氮气、氢气等气体。这些气体一般是储存在专用的高压气体钢瓶中,储存不同气体的钢瓶外壳的标识是不同的,对此国家有统一的规定,我国部分气体钢瓶的标识可参见本书附录 23。

气体钢瓶是由无缝碳素钢或合金钢制成,其肩部打有钢印,标出制造单位、日期、型号、工作压力、瓶身净重,以及水压试验的压力、日期、下次试验的日期等重要数据。当气体钢瓶内充满气体时,一般最大压力为 15 MPa。使用钢瓶中的气体,要通过减压阀使气体压力降至实验所需范围,再经过其他控制阀门细调,才能输入使用系统。最常用的减压阀为氧气减压阀,简称氧气表。

1.2.3.1 氧气减压阀

1. 氧气减压阀的工作原理

氧气减压阀的外观及工作原理见图 1-1、图 1-2。

氧气减压阀的高压腔与钢瓶连接,低压腔为气体出口,并通往使用系统。高压表的示值为钢瓶内贮存气体的压力;低压表的出口压力可由调节螺杆控制。

使用时先打开钢瓶总开关,然后顺时针转动低压表压力调节螺杆,使其压缩主弹簧并传动薄膜、弹簧垫块和顶杆而将活门打开。这样,进口的高压气体由高压室经节流减压后进入低压室,并经出口通往工作系统。转动调节螺杆,改变活门开启的高度,从而调节高压气体的通过量,并达到所需的压力值。

减压阀都装有安全阀。它是保护减压阀并使之安全使用的装置,也是减压阀出现故障的信号装置。如果由于活门垫、活门损坏或其他原因,导致出口压力自行上升并超过一定许可值时,安全阀会自动打开排气。

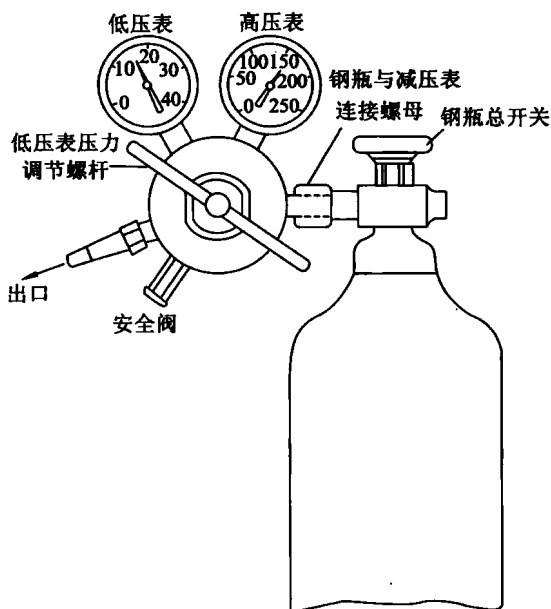


图 1-1 安装在钢瓶上的氧气减压阀

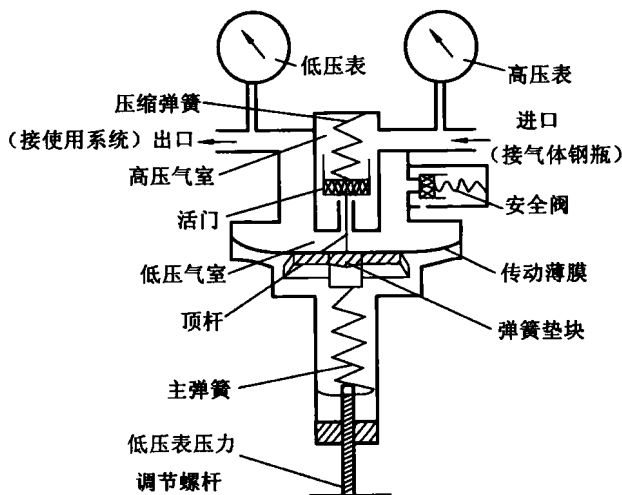


图 1-2 氧气减压阀工作原理示意图

2. 氧气减压阀的使用方法

(1) 按使用要求不同,合理选择减压阀。氧气减压阀有多种规格,最高进口压力大多为 $150 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (约 $150 \times 10^5 \text{ Pa}$),最低进口压力不小于出口压力的 2.5 倍。出口压力规格较多,一般为 $0 \sim 1 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (约 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$),最高出口压力为 $40 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (约 $40 \times 10^5 \text{ Pa}$)。

(2) 安装减压阀时,应确定其连接规格是否与钢瓶和使用系统的接头相一致。减压阀与钢瓶采用半球面连接,靠旋紧螺母使二者完全吻合。因此,在使用时应保持两个半球面的光洁,以确保良好的气密效果。安装前可用高压气体吹除灰尘。必要时也可用聚四氟乙烯等材料作垫圈。氧气减压阀应严禁接触油脂,以免发生火灾事故。注意:减压阀应避免撞击振动,不可与腐蚀性物质相接触。

(3) 打开钢瓶总开关,此时高压表显示出瓶内贮气总压力。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时为止。注意:开启总开关时,不要将头或身体正对总阀门,防止阀门或压力表冲出伤人。

(4) 停止使用时,应先关闭总开关,待减压阀中余气放净,然后拧松调节螺杆,以免弹性元件长久受压变形。

1.2.3.2 其他气体减压阀

有些气体,例如氮气、空气、氩气等,可以采用氧气减压阀。但还有一些气体,如氨等腐蚀性气体,则需要专用减压阀。目前常见的有氮气、空气、氢气、氨、乙炔、丙烷、水蒸气等专用减压阀。

这些减压阀的使用方法及注意事项与氧气减压阀基本相同。但必须指出:专用减压阀一般不用于其他气体。为了防止误用,有些专用减压阀与钢瓶之间采用特殊接口,例如氢气和丙烷均采用左牙螺纹,也称反向螺纹,因此安装时应特别注意。

1.2.3.3 气体钢瓶的使用规则

(1) 钢瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源及避免强烈振动的地方。

(2) 易燃性气体钢瓶与氧气瓶要分开存放,且不能在同一室内使用。

(3) 搬运钢瓶时要小心轻放,防止剧烈振动;钢瓶上的安全帽要旋紧,以便保护开关阀,勿使其偶然转动。

(4) 安装减压阀、配管等,要用绝对合适的。如不合适,绝不能用力强求吻合;接合口不要放润滑油,不要焊接。安装后,调试接口,不漏气时方可使用。

(5) 开阀门时,应徐徐进行;关闭阀门时,以能将气体截止流出就可以,适可而止,不要过度用力。开启总阀门时,不要将头或身体正对总阀门。

(6) 气瓶内的气体不能用尽,即输入气体压力表指压不应为零,否则会混入空气,将来重装的气体工作时会发生危险。钢瓶内的剩余残压一般不应少于 $9.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

(7) 对特种气瓶,如氧气钢瓶,应严禁与油类接触,以免引起燃烧。对于氢气钢瓶,应放在远离实验室的专用屋内,用紫铜管引入实验室,并安装防止回火的装置,还要经常检查氢气导管是否漏气。

(8) 气瓶附近必须有合适的灭火器,且工作场所通风良好。各种钢瓶必须每隔 3~5

年检验一次。对于充灌腐蚀性气体的钢瓶,应每两年检查一次。在使用过程中如发现严重腐蚀或损伤的,应提前进行检验。

(9) 每次实验完毕,都应将易燃气体或腐蚀气体与仪器连接的管拆除,不要连接过夜。

1.3 实验测量误差

在实验中,任何一种测量结果都不可避免地存在一定的误差。在物理化学实验中,通常是在一定的条件下测量某系统的一个或几个物理量,然后用计算或作图的方法求得另一些物理量的数值或验证规律。如何选择适当的测量方法,如何估计所测结果的可靠程度,如何对实验数据进行合理的处理,这都是实验中经常遇到的问题。因此,要做好物理化学实验,必须进行正确的测量以及对数据进行合适的处理。

1.3.1 测量方法

在物理化学实验中,需要测定各种物理量。测量的方法很多,但可归纳为以下两大类:

1.3.1.1 直接测量

直接测量是指所测物理量能直接从仪器上读出。如用温度计测量某系统的温度,用压力计测量某系统的压力等,都可以直接从仪表上读出所测数据。

1.3.1.2 间接测量

间接测量是指所测的物理量不能直接从仪器上读出,需将可直接测量的某些物理量代入公式或通过作图方能将所需的物理量求出。如反应热的测定、表面张力的测定等。物理化学实验中的多数测量均属于此类。

1.3.2 测量误差

在任何一类测试中,都存在一定误差,即测量值与真实值之间存在一定的差值。根据误差的性质和来源,可以把测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差。

1.3.2.1 系统误差

在指定的测量条件下,多次测量同一物理量时,如果测量误差的绝对值和符号总是保持恒定,使测量结果总是偏向一个方向,那么这种测量误差称为系统误差。系统误差产生的原因有以下因素:

(1) 仪器的影响,是由于仪器结构上的缺点所引起的。如仪器零位未调好,温度计、移液管、滴定管的刻度不准确,仪器系统本身的问题等。

(2) 测量方法的影响,是由于实验方法的理论根据有缺点,引用了近似公式,或采用了近似的测量方法等所引起的。例如,根据理想气体状态方程计算被测蒸气的相对分子质量时,由于真实气体对理想气体的偏差,不用外推法求得的相对分子质量总比实际的相对分子质量大。

(3) 环境因素的影响,由测量环境的温度、湿度、压力等对测量数据的影响所引起的。

(4) 化学试剂纯度不够的影响。

(5) 测量者个人的习惯性误差。例如,有人对颜色不敏感,滴定时等当点总是偏高或偏低,读数时眼睛的位置总是偏高或偏低等。

系统误差不能通过增加测量次数加以消除,通常可用几种不同的实验技术或实验方法、改变实验条件、调换仪器、提高试剂的纯度等手段来确定有无系统误差的存在,然后设法消除或减小,以提高测量的准确度。

1.3.2.2 偶然误差

偶然误差是指在相同的实验条件下多次测量同一物理量时,其绝对值和符号都以不可预料的方式变化着的误差。偶然误差在实验中总是存在,无法完全避免。偶然误差服从几率分布,如在同一实验条件下对同一物理量测量时,实验数据的分布符合一般统计规律,即误差的正态分布。

在一定的实验条件下,实验偶然误差的算术平均值随着测量次数无限增加而趋近于零。因此,为了减少偶然误差的影响,在实际测量中,常常对一个物理量进行多次重复测量,以提高测量的精密度。

1.3.2.3 过失误差

过失误差是一种与实际事实明显不符的误差,它明显地歪曲了实验结果。它主要是由于实验人员粗心大意、操作不当造成的,如读错数据、记错或计算错误、操作失误等。在测量或实验时,只要认真负责是可以避免这类误差的。存在过失误差的测量值在实验数据整理时应该剔除。

1.3.3 测量的准确度和精密度

判断一个测量结果的好坏,必须同时从测量的准确度和精密度两方面加以考虑。

准确度指测量结果的正确性。由于仪器和感觉器官的限制,反复测定某一物理量的结果,每次总有差异而不可能完全相同。我们把测量值与真实值的接近程度称为准确度,两者越接近则准确度越高。

在某些情况下,真实值 $x_{\text{真}}$ 一般是未知的,常常是用正确的测量方法和经过校正的仪器进行多次测量的算术平均值 $\bar{x}$ 或文献手册提供的公认值来作为真值。

精密度指测量结果的再现性及所测得数据有效数字的位数多少。再现性越好,有效数字的位数越多则表示测量进行得越精密。

一个精密度很好的测量,其准确度不一定很好,但要得到高准确度就必须有高精度的测量来保证。

1.3.4 绝对误差与相对误差

测量准确度的高低,可用绝对误差和相对误差表示。

1.3.4.1 绝对误差

绝对误差是指测量值与真值之差,即

$$\text{绝对误差}(d) = \text{测量值}(x_i) - \text{真值}(x_{\text{真}})$$

在实际工作中,由于真值往往不知道,常用多次测量的算术平均值 $\bar{x}$ 来代替,因此也使用绝对偏差的概念,即

$$\text{绝对偏差}(d) = \text{测量值}(x_i) - \text{算术平均值}(\bar{x})$$

绝对误差能表示测量的数值是偏大还是偏小以及偏离程度,但不能确切地表示测量所达到的准确程度。

1.3.4.2 相对误差

相对误差是指绝对误差与被测真值的比值,即

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$$

若用多次测量的算术平均值 $\bar{x}$ 来代替真值,也使用相对偏差的概念。对于多次测量,使用平均相对偏差的概念。

$$\text{平均相对偏差} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + |d_4| + \cdots + |d_n|}{n\bar{x}} \times 100\%$$

式中, $d_1, d_2, \cdots, d_n$ 为第1、2、 $\cdots$ 、 n 次测量结果的绝对误差。

绝对误差的单位与被测物理量是相同的,而相对误差的单位是1,因此不同物理量的相对误差可以互相比较。此外,绝对误差的大小与被测量的大小无关,而相对误差与被测量的大小及绝对误差的数值都有关系。因此,评定测量结果的准确程度采用相对误差更为合理。

1.3.5 平均误差与标准误差

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的精密度。

在一定条件下对某一个物理量进行 n 次测量,所得的结果为 $x_1, x_2, \cdots, x_n$,其算术平均值为:

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

为了说明测量结果的精密度,一般用单次测量结果的平均误差表示。

$$\text{平均误差}(\delta) = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

式中, d_i 为测量值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 之差。

用数理统计方法处理实验数据时,常用标准误差来衡量精密度。标准误差又称均方根误差。

$$\text{标准误差}(\sigma) = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

平均误差的优点是计算简便,但用这种误差表示时,可能会把质量不高的测量值掩盖住。而用标准误差时,测量误差平方后能显著地反映一组测量中的较大误差,因此它是表示精密度的较好方法,在近代科学中多采用标准误差。

1.3.6 间接测量结果的误差

前面所述的是直接测量误差的计算,但一般实验所需结果很少是从一个测量结果

直接得到的,而是要把一些直接测量值代入一定函数式中,经过数学运算而得到。显然,每个直接测量值的准确度都会影响最后结果的准确性,导致间接测量值也存在测量误差,这就是误差传递。误差传递可分为平均误差传递和标准误差传递,误差传递符合一定的基本公式。误差分析的基本任务就是明确直接测量误差对间接测量误差的影响,找出最大误差来源。

1.3.6.1 间接测量结果平均误差的计算

设有函数 $u = f(x, y)$, 其中 x, y 为可以直接测量的量。则

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy$$

此为误差传递的基本公式。若 $\Delta u, \Delta x, \Delta y$ 为 u, x, y 的测量误差, 且设它们足够小, 可以代替 du, dx, dy , 则得到具体的简单函数平均误差的计算公式:

$$\Delta u = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y |\Delta x| + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x |\Delta y|$$

其相对平均误差的计算公式为:

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y |\Delta x| + \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x |\Delta y|$$

部分函数的平均误差见表 1-2。

表 1-2 部分函数的平均误差

函数关系	绝对误差	相对误差
$u = x + y$	$\pm (\Delta x + \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x + y} \right)$
$u = x - y$	$\pm (\Delta x + \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x - y} \right)$
$u = xy$	$\pm (x \Delta y + y \Delta x)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$
$u = \frac{x}{y}$	$\pm \left(\frac{y \Delta x + x \Delta y }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$
$u = x^n$	$\pm (nx^{n-1} \Delta x)$	$\pm \left(n \frac{ \Delta x }{x} \right)$
$u = \ln x$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x \ln x} \right)$

以测定溶剂的凝固点降低计算相对分子量 M 为例:

$$M = \frac{1000 K_f W_B}{W_A \Delta T_f} = \frac{1000 K_f W_B}{W_A (T_0 - T_f)}$$

上式中直接测量的物理量为 W_A, W_B, T_0, T_f , 所以 M 的相对平均误差可用下式计算:

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta W_A}{W_A} + \frac{\Delta W_B}{W_B} + \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f}$$

根据 $\frac{\Delta W_A}{W_A}, \frac{\Delta W_B}{W_B}, \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f}$ 各项的大小, 可以知道哪个直接测量值的误差对间接测量

结果影响最大, 从而可以有针对性地提高测量仪器的精密度, 获得好的结果。