

高等学校教材

物理化学实验

上海师范大学物理化学教研室

贾能勤 王秀英 黄楚森

高等教育出版社

高等学校教材

物理化学实验

上海师范大学物理化学教研室

贾能勤 王秀英 黄楚森



高等教育出版社·北京

内容提要

本书是在上海师范大学物理化学教研室全体教师多年的实验教学实践和自编实验讲义的基础上,根据物理化学实验教学改革的需要编写而成的。全书分为绪论、基础实验、综合实验、常用测量技术及仪器四部分,书后配有附录。实验部分编排了22个基础实验和5个综合实验;常用测量技术及仪器部分包括4大测量技术和9种实验室常用仪器。

本书适于作为综合性大学和高等师范院校化学类专业的物理化学实验课程教材,亦可供其他相关专业选用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 / 贾能勤, 王秀英, 黄楚森编. -- 北京: 高等教育出版社, 2017.7
ISBN 978-7-04-047918-8

I. ①物… II. ①贾… ②王… ③黄… 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(2017)第 140597 号

Wuli Huaxue Shiyan

策划编辑 曹 瑛 责任编辑 曹 瑛 封面设计 张 志 版式设计 王艳红
插图绘制 杜晓丹 责任校对 高 歌 责任印制 田 甜

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 三河市吉祥印务有限公司
开 本 787 mm×1092 mm 1/16
印 张 10.5
字 数 240千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2017年7月第1版
印 次 2017年7月第1次印刷
定 价 20.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 47918-00

前 言

物理化学实验是物理化学课程体系的重要组成部分,能很好地帮助学生理解和应用物理化学的理论和研究方法。随着物理化学实验教学改革的深入,教育理念上越来越强调以学生为本和以综合能力培养为核心;加之教学实验仪器设备的不断更新和计算机技术的广泛应用,原有的物理化学实验教材已不能完全满足实验教学的需要。在上海师范大学物理化学教研室全体教师多年的实验教学实践和自编实验讲义的基础上,我们从教学的实际需要出发,编写了本书。在编写过程中借鉴了国内兄弟院校的实验教材,并融入了部分科研成果。本书有以下几方面特点:

(1) 全书分为绪论、基础实验、综合实验、常用测量技术及仪器四部分,书后配有附录。实验部分编排了22个基础实验和5个综合实验;常用测量技术及仪器部分包括4大测量技术和9种实验室常用仪器,其中仪器部分着重介绍仪器的工作原理和使用方法。

(2) 基础实验中实验步骤部分采用框架流程图形式,简明扼要,有利于学生快速了解实验主线,掌握整个实验过程;同时在注意事项中指出实验操作的关键点,便于学生预习、复习及自学。

(3) 重视实验安全教育。在绪论部分有专门的实验室安全知识介绍,其中包括国际化学品安全卡的介绍和查询方法,并且在每个实验的末尾备注了安全提示。

(4) 实验数据记录与处理部分强化了计算机软件在实验数据处理中的应用。附录部分列出了物理化学实验常用数据,便于学生参考查阅。

本书由贾能勤、王秀英和黄楚森共同编写,全书由贾能勤统稿。在编写过程中得到了沈鹤柏、熊焰、杜立芬、朱建、李贵生、卞振锋、张昉、张蝶青等教师的支持和帮助。另外,还要感谢本校化学系2012级、2013级、2014级同学在实验讲义使用过程中提供的修改建议。

虽经多次修改,但因编者水平和经验所限,书中难免存在一些疏漏和欠妥之处,敬请广大师生予以批评指正。

本书获上海高校化学高原(I类)学科建设经费资助出版。

编 者

2017年4月

目 录

第一章 绪论	1	实验十五 电极制备及电池电动势的测定	75
第一节 物理化学实验的目的、要求和 方法	1	实验十六 电池电动势法测定氯化银的 溶度积	79
第二节 物理化学实验室安全知识	2	实验十七 希托夫法测定离子迁移数	82
第三节 物理化学实验中的误差分析和 应用	7	D. 表面与胶体化学实验	86
第四节 实验数据的记录与处理	12	实验十八 最大泡压法测定溶液的表面 张力	86
第二章 基础实验	20	实验十九 溶液吸附法测定固体的 比表面积	90
A. 化学热力学实验	20	实验二十 黏度法测高聚物的相对分子 质量	94
实验一 液体饱和蒸气压的测定	20	E. 结构化学实验	98
实验二 凝固点降低法测定摩尔质量	24	实验二十一 偶极矩的测定	98
实验三 乙醇-环己烷双液系相图的 绘制	28	实验二十二 磁化率的测定	103
实验四 Pb-Sn 二组分金属相图的 绘制	32	第三章 综合实验	109
实验五 硝酸钾溶解热的测定	35	实验二十三 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备及 ζ 电势测定	109
实验六 差热分析	41	实验二十四 复杂组分体系相图的绘制 及其应用	112
实验七 液相反应平衡常数的测定	44	实验二十五 纳米 TiO_2 的制备、光催化活 性评价及催化动力学 研究	115
实验八 配合物组成及不稳定常数的 测定	48	实验二十六 金属铁的钝化与防腐行为 评价测定及应用	119
B. 化学动力学实验	52	实验二十七 新型两性表面活性剂的 性能测试及应用	123
实验九 蔗糖水解反应速率常数的 测定	52	第四章 常用测量技术及仪器	126
实验十 量气法测定过氧化氢催化分解 反应速率常数	56	第一节 温度的测量与控制技术及常用 仪器	126
实验十一 乙酸乙酯皂化反应速率常数 的测定	59	第二节 压力的测量与控制技术及常用 仪器	132
实验十二 丙酮碘化反应速率方程的 测定	62	第三节 电学测量技术及仪器	138
实验十三 B-Z 振荡反应	67		
C. 电化学实验	72		
实验十四 电导法测定难溶盐的溶 解度	72		

第四节	光学测量技术及仪器	143	附录九	水的黏度	155
附录		150	附录十	某些参比电极电势与温度关系 公式	156
附录一	国际单位制(SI)	150	附录十一	不同温度下 KCl 在水中的 溶解热	156
附录二	物理化学基本常数	152	附录十二	不同温度下 KCl 溶液的电 导率	157
附录三	几种物质的蒸气压	152	附录十三	一些离子在水溶液中的摩尔 电导率(25 ℃)	158
附录四	某些液体的密度(单位: kg · m ⁻³)	153	附录十四	强电解质的离子平均活度 系数 γ_{\pm} (25 ℃)	159
附录五	水的密度	153	参考文献		160
附录六	液体的折射率	154			
附录七	不同温度下水的表面张力	154			
附录八	乙醇水溶液的表面张力(单位: N · m ⁻¹)	154			

第一章 绪 论

第一节 物理化学实验的目的、要求和方法

物理化学实验是物理化学教学中的重要环节,它综合运用了物理学和化学研究领域中的一些概念、实验技术和数学运算方法来研究物质的物理化学性质和化学反应规律。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,它是本科化学类专业基础化学实验的一个重要组成部分。

一、物理化学实验的基本目的

(1) 使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能,从而能够根据所学原理设计实验方案,正确选择和使用实验仪器;

(2) 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,使学生具备严肃认真、实事求是的科学态度和作风;

(3) 验证所学的物理化学基本原理,并加深对原理的理解,提高学生灵活运用化学知识的能力。

二、物理化学实验课的要求

1. 预习

每次实验前需做好预习。仔细阅读本实验的有关内容,包括实验教材、有关参考资料、附录和仪器的使用说明等。了解本实验所需要测量的数据,以及如何根据实验原理达到实验目的。明确实验步骤,以及每一步为什么要这样做,怎样才能做好。要求在认真预习的基础上,写出预习实验报告。预习实验报告应该包括实验目的、实验原理、操作流程图、实验注意事项、原始数据记录表,以及预习中产生的疑难问题,并于实验前将预习实验报告交给实验指导教师批阅。

实践证明,实验前的充分预习和准备可以提高听课效率和实验效果,也可以有效避免实验操作时对仪器的损坏。

2. 实验过程

(1) 实验操作前,认真倾听实验指导教师讲解。对照实验装置,进一步理解实验内容。

(2) 认真核对实验所用的仪器设备及其他所用的玻璃器皿、标准溶液等。对不熟悉的仪器设备必须认真阅读使用说明书,看懂后再动手组装实验装置。

(3) 严格按照实验操作规程进行实验。特别是安全用电和高压气瓶的操作,不要不懂装懂,防止意外事故发生。未经教师允许不要任意改动实验步骤。确有改动的必要,应事先和教师

共同讨论,得到同意后再更改。

(4) 实验中严格控制实验条件,认真观察实验现象。遇到问题先独立思考,及时解决实验中出现的問題。如自己处理不了应及时报告教师,和教师一起分析、研究,查明原因并解决问题。

(5) 认真做好实验记录。要求在预习实验报告上实事求是、准确、完整和条理分明地记录原始数据,并标出符号和单位,尽量采用表格形式。需要校正和舍去的数据,应在不正确的数据上划一条细线,然后在上面或旁边写上正确的数据。

(6) 实验完毕,应将实验数据交教师审查。合格后,再拆除实验装置;如不合格,需补做或重做。

(7) 整理实验台面,洗净并核对仪器。若有损坏需及时报告指导教师。

(8) 关闭水、电、燃气阀门,经教师同意才能离开实验室。

3. 实验报告

(1) 理清数据处理的原理、方法、步骤及单位制,仔细计算并正确地表达实验结果。

(2) 认真写好实验报告。其内容包括实验目的、实验原理、实验仪器、实验条件、实验步骤、实验数据、结果处理、思考题与讨论等,实验报告中可以不画实验装置图。

(3) 采用表格形式记录实验数据,用专用坐标纸作图。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,并对实验提出进一步的改进意见。

(4) 按教师规定的时间及时上交实验报告,批阅后的报告要妥善保存,以备考试时复习。

第二节 物理化学实验室安全知识

在物理化学实验室中,经常接触各种电器和化学药品,有发生触电、中毒、着火、爆炸等事故的潜在危险,因此实验室安全知识是实验者必须掌握的内容,应学会相关的预防措施和应急办法,以避免发生事故。

一、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(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接地保护。

(4) 实验时,应先连接好电路再接通电源;实验结束后,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) 电线的安全用电量应大于用电功率。

(3) 室内若有氢气、燃气等易燃易爆气体,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,如灯泡接口不要浸在水中。

4. 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)。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。

二、使用化学药品的安全防护

1. 防毒

(1) 实验前,应了解所用化学试剂的毒性及防护措施。可在专业网站(<http://icsc.brics.ac.cn>)上查询化学品安全卡,该安全卡共设有化学品标识、危害/接触类型、急性危害/症状、预防、急救/消防、泄漏处理、包装与标志、应急响应、存储、重要数据、物理性质、环境数据、注解和附加资料等项目。以硫酸为例,安全卡如下所示:

(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) 高汞盐[HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 等]、可溶性钡盐(BaCl_2)、重金属盐(如镉、铅盐)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,以防药品污染,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。

(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。

(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。

国际化学品安全卡

中文名称:硫酸;硫酸(100%);浓硫酸			
英文名称:sulfuric acid;sulfuric acid 100%;oil of vitriol			
CAS 登记号:7664-93-9		中国危险货物编号:1830	
RTECS 号:WS560000		相对分子质量:98.1	
UN 编号:1830		化学式:H ₂ SO ₄	
EC 编号:016-020-00-8			
危害接触类型	急性危险/症状	预防	急救/消防
火灾	不可燃。许多反应可能引起火灾或爆炸。在火焰中释放出刺激性或有毒烟雾(或气体)。	禁止与易燃物质接触。禁止与可燃物质接触。	禁止用水。周围环境着火时,使用干粉、泡沫、二氧化碳灭火。
爆炸	与碱、可燃物质、氧化剂、还原剂或水接触,有着火和爆炸危险。		着火时,喷雾状水保持料桶等冷却,但避免与水直接接触。
接触		防止产生烟云!避免一切接触!	一切情况均向医生咨询!
吸入	腐蚀作用。灼烧感,咽喉痛,咳嗽,呼吸困难,气促。症状可能推迟显现(见注解)。	通风,局部排气通风或呼吸防护。	新鲜空气,休息,半直立体位。必要时进行人工呼吸,给予医疗护理。
皮肤	腐蚀作用,发红,疼痛,水疱,严重皮肤烧伤。	防护手套,防护服。	脱去污染的衣服,用大量水冲洗皮肤或淋浴,给予医疗护理。
眼睛	腐蚀作用发红,疼痛,严重深度烧伤。	面罩或眼睛防护结合呼吸防护。	先用大量水冲洗几分钟(如可能易行,摘除隐形眼镜),然后就医。
食入	腐蚀作用,腹部疼痛,灼烧感,休克或虚脱。	工作时不得进食,饮水或吸烟。	漱口,不要催吐,给予医疗护理。

(5) 久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物。

(6) 高温天气(如夏天)时,打开储存有易挥发溶剂(如甲酸)的试剂瓶瓶盖时需要额外小心,防止液体喷溅出来。此时最好带着防护镜操作,在教师指导下进行操作。

(7) 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此类药品,用后要及时回收处理,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。

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:

- ① 金属钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠着火,应用干沙灭火;
- ② 比水轻的易燃液体,如汽油、苯、丙酮等着火,可用泡沫灭火器;
- ③ 有灼烧的金属或熔融物着火时,应用干沙或干粉灭火器;
- ④ 电器设备或带电系统着火,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、醋酸等都会腐蚀皮肤,特别要防止溅入眼内。液氧、液氮等低温物体也会严重灼伤皮肤,使用时要小心。万一灼伤应及时治疗。

5. 汞的安全使用

物理化学实验室还常使用汞,为了防止汞蒸气中毒,不能将汞长时间暴露在空气中,在盛装汞的容器中,汞的表面上加水覆盖。如果水银温度计打破,汞散落在地面上或在实验台上,应先用吸管收集汞珠,再用硫黄粉覆盖并摩擦之,使汞变为硫化汞,擦过汞或汞齐的布必须放在盛水的容器内。

三、实验室中常见伤害的救护

1. 强酸

强酸洒在实验台上,先用碳酸钠或碳酸氢钠中和,再用水冲洗干净;沾在皮肤上,应先用干布擦去,然后用3%~5%碳酸氢钠溶液清洗;溅到眼睛里,应立即用水清洗,然后用5%碳酸氢钠溶液或2%醋酸淋洗,再请医生处理。

2. 强碱

强碱洒在实验台上,先用稀醋酸中和,再用水冲洗干净;沾在皮肤上,先用大量水清洗,再涂上硼酸溶液;溅到眼睛里,用水洗净后再用硼酸溶液淋洗(无论酸还是碱溅入眼睛,切不要用手揉)。

3. 液溴腐蚀

要立即擦去,再用甘油洗涤伤处,最后用水清洗。

4. 烫伤

烫伤后切勿用水冲洗,一般烫伤可在伤口上涂上烫伤膏或用浓高锰酸钾溶液擦至皮肤变为棕色(也可用95%乙醇轻涂伤处,不要弄破水泡),再涂上凡士林或烫伤膏。

5. 误服有毒试剂

常用的解毒方法是引起呕吐,给中毒者服催吐剂,如肥皂水、芥末和水,或给以鸡蛋白、牛奶、食用油等缓和刺激,随后用手指伸入喉部引起呕吐。注意:磷中毒的人不能喝牛奶。

四、实验室使用气体钢瓶的安全知识

在使用气体时,为了便于运输、储藏和使用,通常将气体压缩成为压缩气体或液化气体,灌入耐压钢瓶中。使用气体钢瓶的主要危险是爆炸和漏气,因此在使用时必须注意如下事项:

(1) 在使用气体钢瓶前,要按照钢瓶外表颜色、字样正确识别气体种类,切勿误用以免造成事故。我国气体钢瓶的常用标记如表 I-2-1 所示。

表 I-2-1 气体钢瓶的常用标记

气体名称	外表颜色	字样	字样颜色
氧气	天蓝	氧	黑
氢气	深绿	氢	红
氮气	黑	氮	黄
纯氩气	灰	纯氩	绿
二氧化碳	铝白	二氧化碳	黑
氨气	黄	氨	黑
氯气	草绿	氯	白
氟氯烷	铝白	氟氯烷	黑

(2) 钢瓶应存放在阴凉、干燥、远离高温热源处。按规定钢瓶应定期进行压力、气密性测试等安全检查。

(3) 严禁油或其他易燃有机物沾染氧气钢瓶。如有油沾染,应当用四氯化碳清洗。

(4) 开启钢瓶阀门,严禁阀门口对准人,以防止高压气体突然冲出伤人。

(5) 不要将钢瓶内的气体完全用尽,要留下一些气体,防止外界空气进入钢瓶。

(6) 若两种钢瓶中的气体接触后可能引起燃烧或爆炸,则这两种钢瓶不能存放在一起,如氢气钢瓶和氧气钢瓶、氢气钢瓶和氯气钢瓶等。

(7) 气体钢瓶存放或使用时要固定好,防止滚动或跌倒。为确保安全,最好在气压表外面装置橡胶防震圈。液化气体钢瓶使用时,一定要直立放置,禁止倒置使用。

(8) 有毒气体(如氯气等)和易燃气体(如氢气等)钢瓶应单独存放。

(9) 不同气体的气压表不能混用。例如,可燃气体(如 H_2 、 C_2H_2 等)的钢瓶气门螺纹是反扣的,而不燃或助燃气体(如 N_2 、 O_2)的钢瓶是正扣的。气压表的结构如图 I-2-1 所示。

气压表设有总压力表和分压力表,分别指示钢瓶内总压和用气压力。使用时将气压表和钢瓶连接好,将调压阀门左旋至最松的位置上(即关闭减压阀),打开钢瓶气体出口总阀门,总压力表即指示钢瓶内气体的总压力,

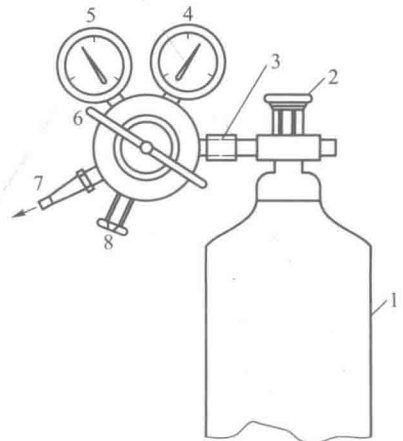


图 I-2-1 气压表与钢瓶

1—钢瓶;2—钢瓶开关;3—钢瓶与气压表连接螺母;4—总压力表;5—分压力表;6—分压力表压力调节螺杆;7—出口;8—安全阀

用肥皂水检查气压表与钢瓶连接处是否漏气,如不漏气,即可将调压阀门向右旋,打开调压阀门即开启往体系送气,其压力由分压力表读出。使用完毕,先关闭钢瓶气体出口阀门,让气体排空,直到总压力表和分压力表指示都下降至零,再把调压阀门旋到最松位置上。如果调压阀门没有左旋到最松位置上(即关闭阀门),就会在打开气体出口阀门时,因高压气流的冲击而使调压阀门失灵,气压表因失去调节压力的能力而损坏。需特别注意的是开关减压阀和开关总阀门时,动作必须缓慢。

第三节 物理化学实验中的误差分析和应用

一、误差的种类、来源及其对测量结果的影响和消除方法

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的测量误差称为系统误差。

系统误差的主要来源如下:

(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。如读数时恒偏高或偏低;在光学测量中用视觉确定终点时,实验者本身所引进的系统误差。

(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于真实值。

为了消除系统误差,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,校正样品引进的系统误差。

(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。需仔细探索是哪些方面的因素不符合要求,才能采取相应措施消除。此外还可用不同的仪器、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。

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。

造成偶然误差的原因大致如下:

(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

现象在使用时间较长或质量较差的电学仪器中最为明显。

(3) 暂时无法控制的某些实验条件的变化,也会引起测量结果的不规则变化。如一些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。

在相同的实验条件下,对同一物理量进行重复测量,会发现偶然误差的大小和符号受某种误差分布(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图 I-3-1 所示。图中, $y(x)$ 代表测定值的概率密度; 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。

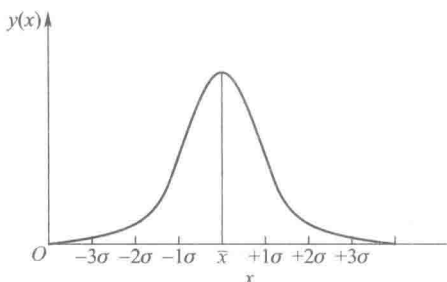


图 I-3-1 误差的正态分布曲线

根据误差定律,偶然误差具有下述特点:

- (1) 对称性,正、负误差出现的概率相等。
- (2) 单峰性,小误差出现的概率大,大误差出现的概率小。
- (3) 有界性,偶然误差的绝对值不会超过一定的界限($\pm 3\sigma$)。

为了减小偶然误差的影响,在实际测量中常常对被测的物理量进行多次重复的测量,以提高测量的精密性或重现性。

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然变化引起的误差,称为过失误差。例如,使用了有故障的仪器,实验者读错、记错或算错数据等都会引起过失误差。

这类误差是无规律可循的,故要求实验者必须认真仔细,才能避免。

二、准确度和精密度

准确度是指测量结果的正确性,即测量值与真实值的偏离程度。精密度是指测量结果的重复性及测得结果的有效数字位数。测量值与真实值越接近,则准确度越高。测量值的重复性越好,有效数字位数越多,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:图 I-3-2 中(a)、(b)、(c)表示三个射手的成绩。(a)表示准确度和精度都很高。(b)则因能密集射中一个区域,就精密度而言是很高的,但没射中靶心,所以准确度不高。(c)则不论是准确度还是精密度都很不好。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。

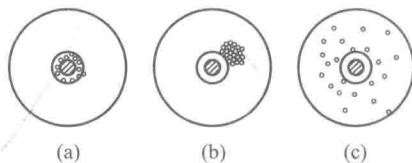


图 I-3-2 准确度与精密度的示意图

三、误差的表示方法

设在相同的实验条件下,对某一物理量 x 进行等精密度的独立的 n 次测量,测量值分别为

$$x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_i, \dots, x_n$$

则测定值的算术平均值 \bar{x} 为

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

当测量次数 n 趋于无穷 ($n \rightarrow \infty$) 时, 算术平均值的极限称为测定值的数学期望 x_∞ :

$$x_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

测定值的数学期望 x_∞ 与测定值的真实值 $x_{\text{真}}$ 之差被定义为系统误差 ε , 即

$$\varepsilon = x_\infty - x_{\text{真}}$$

n 次测量中各次测定值 x_i 与测定值的数学期望 x_∞ 之差, 被定义为偶然误差 δ_i ,

即

$$\delta_i = x_i - x_\infty$$

故有

$$\varepsilon + \delta_i = x_i - x_{\text{真}} = \Delta x_i$$

式中, Δx_i 为测量次数从 1 至 n 的各次测量误差, 它等于系统误差和各次测定的偶然误差 δ_i 的代数和。

由此可见, 系统误差越小, 则测量结果越准确。因此系统误差 ε 可以作为衡量测定值的数学期望与其真实值偏离程度的尺度。偶然误差 δ_i 说明了各次测定值与其数学期望的离散程度。测量数据越离散, 则测量的精密程度越低, 反之越高。 Δx_i 反映了系统误差与偶然误差的综合影响, 故它可作为衡量准确度的尺度。所以, 一个精密测量结果可能不正确 (未消除系统误差), 也可能正确 (消除了系统误差)。只有消除了系统误差, 精密测量才能获得准确的结果。

在实验中, 常用计算误差的公式如下:

绝对误差 $\Delta x_i = \text{测量值 } x_i - \text{真实值 } x_{\text{真}}$

绝对偏差 $d_i = \text{测量值 } x_i - \text{平均值 } \bar{x}$

相对误差 $= \frac{\text{绝对误差 } \Delta x_i}{\text{真实值 } x_{\text{真}}} \times 100\%$

相对偏差 $= \frac{\text{绝对偏差 } d_i}{\text{平均值 } \bar{x}} \times 100\%$

平均误差 (偏差) $\bar{d}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i$

标准误差 (偏差) $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$

单次测量值 x_i 与平均值 \bar{x} 的偏差程度称为测量的精密程度。精密程度一般用平均误差 \bar{d}_i 或标准误差 σ 表示。由于不能肯定测量值 x_i 与平均值 \bar{x} 比较是偏高还是偏低, 所以测量结果常用 $\bar{x} \pm \sigma$ 来表示, σ 越小, 表示测量的精密程度越好。

四、误差的传递

一切物理量的测量, 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, 用量筒测量液体的体积等。若所求结果为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。在间接测量中,每个直接测量值的准确度都会影响最后结果的准确度。

通过误差分析,可以查明直接测量的误差对结果的影响情况,从而找出误差的主要来源,以便选择适当的实验方法、合理配置仪器、寻求测量的有利条件。

设某测量量 y 是从直接测量值 a_1, a_2, \dots, a_n 等求得的,即 y 为 a_1, a_2, \dots, a_n 的函数:

$$y=f(a_1, a_2, \dots, a_n) \quad (\text{I-3-1})$$

现已知测定 a_1, a_2, \dots, a_n 时的平均误差分别是 $\Delta a_1, \Delta a_2, \dots, \Delta a_n$, 求 y 的平均误差 Δy 是多少? 将式(I-3-1)微分得

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial a_1} \right)_{a_2, \dots, a_n} da_1 + \left(\frac{\partial y}{\partial a_2} \right)_{a_1, a_3, \dots, a_n} da_2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial a_n} \right)_{a_1, a_2, \dots, a_{n-1}} da_n \quad (\text{I-3-2})$$

设 $\Delta a_1, \Delta a_2, \dots, \Delta a_n$ 等都足够小时,则上式可以改写成

$$\Delta y = \left(\frac{\partial y}{\partial a_1} \right)_{a_2, \dots, a_n} \Delta a_1 + \left(\frac{\partial y}{\partial a_2} \right)_{a_1, a_3, \dots, a_n} \Delta a_2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial a_n} \right)_{a_1, a_2, \dots, a_{n-1}} \Delta a_n \quad (\text{I-3-3})$$

如将式(I-3-1)两边取对数,再求微分,最后将 $da_1, da_2, \dots, da_n, dy$ 等分别换成 $\Delta a_1, \Delta a_2, \dots, \Delta a_n, \Delta y$, 得

$$\frac{\Delta y}{y} = \left| \frac{f'}{f} \right|_{a_1} \Delta a_1 + \left| \frac{f'}{f} \right|_{a_2} \Delta a_2 + \dots + \left| \frac{f'}{f} \right|_{a_n} \Delta a_n \quad (\text{I-3-4})$$

其中 $f'_{a_1}, f'_{a_2}, \dots, f'_{a_n}$ 分别是 f 对 a_1, a_2, \dots, a_n 的偏导数。

式(I-3-3)和式(I-3-4)分别是计算最终结果的平均误差和相对平均误差的普遍公式。部分函数的平均误差和标准误差计算公式列于表 I-3-1 和表 I-3-2 中。

表 I-3-1 部分函数的平均误差计算公式

函数关系	平均误差	相对平均误差
$u=x+y$	$\pm(\Delta x + \Delta y)$	$\pm(\Delta x + \Delta y)/(x+y)$
$u=x-y$	$\pm(\Delta x + \Delta y)$	$\pm(\Delta x + \Delta y)/(x-y)$
$u=x \cdot y$	$\pm(x \Delta y +y \Delta x)$	$\pm(\Delta x /x+ \Delta y /y)$
$u=x/y$	$\pm(x \Delta y +y \Delta x)/y^2$	$\pm(\Delta x /x+ \Delta y /y)$
$u=x^n$	$\pm(nx^{n-1}\Delta x)$	$\pm(n\Delta x/x)$
$u=\ln x$	$\pm(\Delta x/x)$	$\pm\Delta x/(x \ln x)$

表 I-3-2 部分函数的标准误差计算公式

函数关系	标准误差	相对标准误差
$u=x \pm y$	$\pm\sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$	$\pm\frac{1}{x \pm y}\sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$
$u=xy$	$\pm\sqrt{y^2\sigma_x^2 + x^2\sigma_y^2}$	$\pm\sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$

函数关系	标准误差	相对标准误差
$u = x/y$	$\pm \frac{x}{y} \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = x^n$	$\pm nx^{n-1} \sigma_x$	$\pm \frac{n\sigma_x}{x}$
$u = \ln x$	$\pm \frac{\sigma_x}{x}$	$\pm \frac{\sigma_x}{x \ln x}$

例1 在气体温度实验中,为测定温度 T ,今直接测量得 p 、 V 、 n 数据及其精密度如下: $p = (6.67 \pm 0.01) \times 10^3$ Pa, $V = 1\,000.0 \pm 0.1$ cm³, $n = 0.010\,0 \pm 0.000\,1$ mol, $R = 8.314$ J · mol⁻¹ · K⁻¹。用以下理想气体公式,计算温度 T 的精密度。

$$T = \frac{pV}{Rn}$$

解:
$$T = \frac{pV}{Rn} = \frac{6.67 \times 10^3 \text{ Pa} \times 1\,000.0 \text{ cm}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 0.01 \text{ mol}} = 80.2 \text{ K}$$

T 的相对平均误差:

$$\left| \frac{\Delta T}{T} \right| = \left| \frac{\Delta p}{p} \right| + \left| \frac{\Delta V}{V} \right| + \left| \frac{\Delta n}{n} \right| = \frac{0.01}{6.67} + \frac{0.1}{1\,000} + \frac{0.000\,1}{0.01} = 0.011\,6 = 1.16\%$$

$$\Delta T = 80.2 \text{ K} \times 1.16\% = 0.930 \text{ K}$$

答: T 的精密度是 80.2 ± 0.9 K。

例2 以环己烷为溶剂,用凝固点降低法测定萘的相对分子质量,按下式计算

$$M_B = \frac{K_f m_B}{\Delta T_f m_A} = \frac{K_f m_B}{(T_0 - T) m_A}$$

式中,直接测量值为 m_B 、 m_A 、 T_0 、 T 。试求 M_B 的测量误差。

解:设溶质质量 $m_B = 0.207\,2$ g;电子天平称量误差 $\Delta m_B = 0.000\,3$ g;溶剂质量 $m_A = 19.380\,0$ g;移液管移取误差 $\Delta m_A = 0.02$ g;凝固点降低值 $\Delta T_f = T_0 - T = 1.697$ K,测量误差 $\Delta(T_0 - T) = 0.008$ K,则其相对误差

$$M_B = \frac{K_f m_B}{(T_0 - T) m_A} = \frac{20.0 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg} \times 0.207\,2 \text{ g}}{1.697 \text{ K} \times 19.38 \text{ g}} = 0.126 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\left| \frac{\Delta M_B}{M_B} \right| = \left| \frac{\Delta m_B}{m_B} \right| + \left| \frac{\Delta m_A}{m_A} \right| + \left| \frac{\Delta(T_0 - T)}{T_0 - T} \right|$$

$$= \pm \left(\frac{0.000\,3}{0.207\,2} + \frac{0.02}{19.38} + \frac{0.008}{1.697} \right) = \pm 0.007\,2$$

$$\Delta M_B = 0.126 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times (\pm 0.007\,2) = \pm 0.000\,89 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

答: M_B 的测量误差为 $\pm 0.000\,89$ kg · mol⁻¹。