

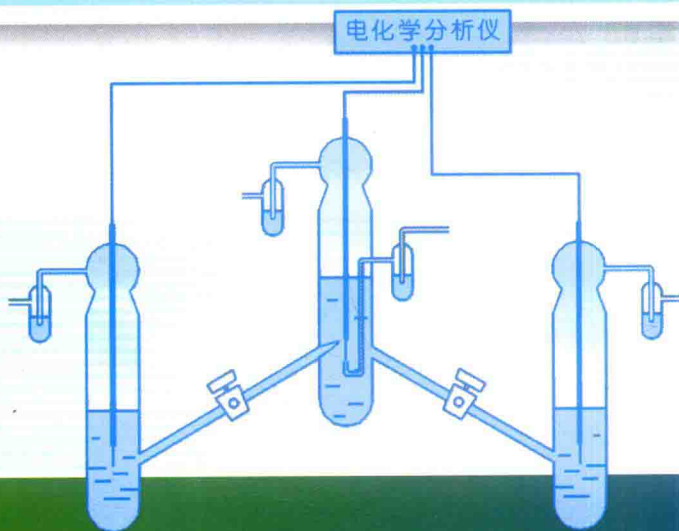
高等学校“十三五”规划教材

WULI HUAXUE SHIYAN

物理化学实验

刘春丽 主编

王 文 罗海南 副主编



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材

物理化学实验

刘春丽 主编

王 文 罗海南 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《物理化学实验》为适应地方本科院校应用型人才培养转型发展而编写，实验内容兼顾基础与综合，注重与生产实践和学科前沿相结合，旨在培养学生的应用能力和创新精神。

全书由绪论、实验部分、附录和参考文献四部分组成。实验部分涵盖了热力学、电化学、动力学、表面与胶体化学共 34 个实验，每个实验后均有扩展实验，以开阔学生视野，提高其主动思考的积极性。附录包括 13 个常用仪器的原理和使用方法以及 31 个常用的物理化学数据表。

《物理化学实验》可作为高等院校化学、应用化学、化工和材料化学等专业的教材，也可供相关专业的师生及科研人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验/刘春丽主编. —北京: 化学工业出版社, 2017.8

高等学校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-30004-1

I. ①物… II. ①刘… 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 145223 号

责任编辑: 宋林青 王 岩

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 边 涛

装帧设计: 关 飞

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: 中煤 (北京) 印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 10 $\frac{3}{4}$ 字数 277 千字 2017 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: 21.00 元

版权所有 违者必究

《应用型本科院校人才培养实验系列教材》编委会

主 任：李进京

副 主 任：刘雪静 徐 伟 刘春丽

委 员：周峰岩 任崇桂 黄 薇 伊文涛

鞠彩霞 王 峰 王 文 赵玉亮

《物理化学实验》编写组

主 编：刘春丽

副 主 编：王 文 罗海南

编写人员：王金虎 赵雪英 朱洪龙 夏雁青

柏 冬 李凤刚 汤爱华 黄宪统

王振华 史永强

前言

《物理化学实验》是在地方本科院校转型发展的大背景下，为培养适应社会经济发展需要的具有较强实践能力和创新精神的应用型人才，与地方企业合作编写的。本书内容结合目前物理化学实验教学设备的现状和现代实验技术，既有基础实验，也有反映学科前沿的创新实验，充分体现了基础性、应用性、综合性和创新性。

本书分为绪论、实验部分、附录三个部分。绪论介绍了物理化学实验的基本要求与规则、实验室安全知识、误差的计算、实验数据的表示方法和计算机处理实验数据的方法等。实验部分包括 34 个实验项目，其中热力学实验 11 个，电化学实验 10 个，动力学实验 6 个，表面与胶体化学实验 7 个。每个实验中均增加了扩展实验，一方面为指导学生开展设计实验提供素材，另一方面以激发学生积极思考，提高学生解决实际问题的能力。附录部分包括 13 个常用仪器的原理和使用方法以及 31 个常用的物理化学实验数据表。

本书的主要编写特点如下：

① 数据测量力求“准”。物理化学实验的核心内容是物性参数的测定，数据的准确性是关键。为此，我们一方面改进数据采集的方法，如：“燃烧热的测定”和“凝固点降低法测摩尔质量”实验，改用计算机采集数据。另一方面，让学生学会用计算机进行实验数据处理和作图。同时，要求学生分析误差产生的原因，启发学生改进实验操作或实验方法。

② 强调实验方法的掌握和灵活运用，让学生学会举一反三，提高学生的综合设计能力。扩展实验部分重点体现本实验方法在其他体系测定中的应用或其他实验方法与该方法的比较。

③ 企业深度参与，增加了实验项目的应用性，如“药物有效期的测定”、扩展实验中“煤的燃烧热测定”和“硅胶的比表面测定”等。

④ 贯彻绿色化学理念，提高学生的环保意识。在实验项目的设计上，尽可能使用无害、无毒或低毒试剂。

本书是在枣庄学院和地方企业全体编写人员的共同努力下完成的。参加编写的企业人员有：王振华（水煤浆气化及煤化工国家工程研究中心）、史永强（山东益康药业股份有限公司）、汤爱华（山东益源环保科技有限公司）、黄宪统（枣庄市环保局环境监测站）等。在此，对所有参编人员表示衷心的感谢！

本书的出版得到了“山东省普通本科高校应用型人才培养专业发展支持计划”项目的经费支持，特予感谢！

由于水平有限，书中难免存在不足之处，敬请读者批评指正。

编者

2017 年 3 月

目录

第 1 部分 绪论	1
1.1 物理化学实验的目的、要求与规则	1
1.2 物理化学实验安全知识	3
1.3 物理化学实验中的误差	6
1.4 物理化学实验数据的表示法	10
1.5 物理化学实验数据的计算机处理	14
第 2 部分 实验	17
2.1 热力学	17
实验 1 温度的测量与控制	17
实验 2 燃烧热的测定	21
实验 3 溶解热的测定	25
实验 4 热重-差示扫描量热法分析 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 脱水过程	30
实验 5 溶液偏摩尔体积的测定	34
实验 6 凝固点降低法测摩尔质量	37
实验 7 液体饱和蒸气压的测定	40
实验 8 完全互溶双液系的平衡相图	43
实验 9 二组分金属相图的绘制	46
实验 10 三组分系统等温相图的绘制	49
实验 11 甲基红电离常数的测定	52
2.2 电化学	56
实验 12 离子迁移数的测定	56
实验 13 强电解质溶液无限稀释摩尔电导率的测定	61
实验 14 电导法测定弱电解质的电离常数和难溶盐的溶度积	63
实验 15 电导滴定法测定溶液的浓度	66
实验 16 原电池电极电势的测定	68
实验 17 电动势法测定化学反应的热力学函数	71
实验 18 电动势法测定电解质溶液的平均活度系数	73
实验 19 氯离子选择性电极的测试和应用	76
实验 20 氢超电势的测定	79
实验 21 镍在硫酸溶液中的电化学钝化	82
2.3 动力学	85

实验 22	蔗糖转化反应的速率常数	85
实验 23	药物有效期的测定	88
实验 24	乙酸乙酯皂化反应	90
实验 25	丙酮碘化反应动力学	93
实验 26	酶催化反应米氏常数的测定	96
实验 27	B-Z 化学振荡反应	100
2.4	表面与胶体化学	103
实验 28	活性炭比表面的测定	103
实验 29	溶液表面张力的测定	107
实验 30	固液表面接触角的测定	111
实验 31	表面活性剂 CMC 值的测定	114
实验 32	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备及电泳	116
实验 33	乳状液的制备和性质	119
实验 34	黏度法测高聚物的平均摩尔质量	122

第 3 部分 附录 126

附录 1	物理化学实验常用仪器	126
仪器 1	贝克曼温度计	126
仪器 2	热电偶温度计	127
仪器 3	精密数字温度温差仪	128
仪器 4	气体钢瓶	130
仪器 5	真空泵	131
仪器 6	阿贝折射仪	132
仪器 7	分光光度计	135
仪器 8	酸度计	136
仪器 9	电导率仪	138
仪器 10	电位差计	140
仪器 11	旋光仪	144
仪器 12	高速离心机	145
仪器 13	测量显微镜	146
附录 2	物理化学实验常用数据表	148
附表 1	国际单位制(SI)的基本单位	148
附表 2	SI 的一些导出单位	148
附表 3	希腊字母表	148
附表 4	常用元素的原子量	149
附表 5	常用物理化学常数	150
附表 6	一些有机化合物的标准摩尔燃烧热	150
附表 7	一些无机化合物的标准溶解热	150
附表 8	不同温度下 KCl 的溶解热	151
附表 9	部分无机化合物的脱水温度	151

附表 10	不同温度下水的密度	151
附表 11	部分有机化合物的密度	152
附表 12	几种溶剂的凝固点降低常数	153
附表 13	不同温度下水的饱和蒸气压	153
附表 14	部分有机化合物的蒸气压	154
附表 15	某些液体的折射率 (25℃)	154
附表 16	水在不同温度下的折射率、黏度和介电常数	154
附表 17	常压下共沸物的沸点和组成	155
附表 18	金属混合物的熔点	155
附表 19	水溶液中一些阳离子的迁移数 (25℃)	156
附表 20	不同温度下 KCl 水溶液的电导率	156
附表 21	一些离子的无限稀释摩尔电导率	156
附表 22	标准电极电势及温度系数 (25℃)	157
附表 23	乙酸在水溶液中的电离度和离解常数 (25℃)	157
附表 24	难溶化合物的溶度积 (18~25℃)	158
附表 25	一些强电解质的平均活度系数 (25℃)	158
附表 26	均相反应的速率常数	158
附表 27	某些酶的米氏常数 K_M 值	159
附表 28	不同温度下水的表面张力	159
附表 29	几种胶体的 ζ 电位 (25℃)	159
附表 30	常用表面活性剂的临界胶束浓度	160
附表 31	高分子化合物特性黏度分子量关系式中的参数	160

参考文献	161
------------	-----

第 1 部分

绪论

1.1 物理化学实验的目的、要求与规则

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又一门基础化学实验课。它是物理化学基本理论的具体化、实践化，是构建完整化学理论知识体系的实践基础；它综合了从普通物理到化学各门实验的方法，以测量系统的物理量变化为基本内容，通过对实验数据的处理、综合与分析，得出规律或结论。

1.1.1 实验目的

① 通过实验验证所学理论，巩固和加深对物理化学原理的理解，提高学生对物理化学知识的灵活运用能力。

② 使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能，学会通用仪器的操作，培养学生的动手能力。

③ 训练学生仔细观察实验现象、正确记录和处理实验数据、分析实验结果的能力，培养学生严肃认真、实事求是的科学态度和作风。

④ 培养学生勤奋学习、求真、求实、勤俭节约的优良品德和科学精神，培养学生的环境保护意识和团结协作精神。

1.1.2 实验要求

(1) 实验前预习

① 仔细阅读实验教材与理论教材中的有关内容，明确实验目的，掌握基本原理，明确实验仪器的构造、使用方法和实验操作步骤，对教材中提供的思考题和扩展实验提前作出思考，以便在实验中进一步体会和解决。必要时可以查阅相关的文献资料，对实验方法有进一步的了解和预测，思考是否还有值得改进的地方。

② 撰写实验预习报告。实验预习报告包括实验目的、实验原理、简明的实验步骤、事先设计的原始实验数据记录表格和实验时注意事项等相关内容。

(2) 实验过程

① 学生必须带实验预习报告进实验室,进入实验室后,应按指定位置进入实验台,首先按照仪器使用登记表核对仪器,如有短缺或损坏,应立即提出,以便及时补充或修理。

② 在不了解仪器性能和使用方法之前,不得随意乱试,不得擅自拆卸仪器。学生必须先在教师的现场指导下熟悉仪器,掌握其使用方法,方可接通电源进行实验。

③ 具体实验操作中,要胆大心细,做到胸有成竹,方寸不乱。同时实验过程中要仔细观察实验现象,详细准确地记录原始实验数据和实验条件,分析和思考可能出现的问题。如遇异常现象,应立即查明原因。

④ 要保持实验仪器、实验台及实验室的整洁,节约实验药品,注意废液的回收,严禁将废液倒入下水道,养成良好的实验习惯;实验结束后,仔细清洗仪器、打扫卫生。

(3) 实验报告

实验结束后,学生应根据实验过程及实验原始数据撰写一份完整的实验报告。实验报告的质量在很大程度上反映了学生实验操作的实际水平和数据分析处理能力,因此要求字迹工整、纸面清洁。数据处理、作图、误差分析、问题归纳等内容应严谨、认真,有理有据。实验报告是实验考核中非常重要的一部分,应予以高度重视。

物理化学实验报告的内容包括:① 实验目的;② 实验原理;③ 实验步骤;④ 实验数据及处理;⑤ 结果讨论和误差分析;⑥ 思考题解答。

实验目的要简明扼要,说明用什么实验方法解决什么问题;实验原理不能简单抄写教材内容,要结合理论课教材,必要时查阅资料,简明扼要地阐述;实验步骤要清晰明了,可以用思维导图的形式画出;实验数据及处理要有原始数据记录表,手工作图应使用坐标纸,提倡使用计算机软件进行数据处理和绘图,并把图纸端正地粘贴在实验报告上;结果讨论和误差分析主要包括对实验现象或规律的解释、通过实验值与文献值的对比,分析误差产生的原因以及实验的改进、心得体会等。

1.1.3 实验室规则

① 实验时应遵守操作规则,遵守一切安全措施,保证实验安全进行。

② 遵守纪律,不迟到,不早退,保持室内安静,不大声交谈,不到处乱走,不许在实验室内嬉闹及恶作剧。

③ 禁止穿拖鞋、背心进入实验室。实验室内严禁吸烟、饮食,或把食品、食具带进实验室。

④ 未经指导教师允许,不得擅自动精密仪器,使用时要爱护仪器,如发现仪器损坏,要立即报告指导教师。

⑤ 水、电、煤气、药品及试剂等要节约使用。取用药品和试剂时要使用正确的操作方法。

⑥ 随时保持室内整洁卫生,化学固体废弃物和废液要统一收集,火柴梗、纸张等其他废物只能丢入废物缸内,不能随地乱丢,更不能丢入水槽,以免堵塞。

⑦ 实验完毕要清理实验台,洗净玻璃仪器,整理公用仪器、试剂药品等,如有仪器损坏应登记。

⑧ 实验结束后, 由学生轮流值日, 负责打扫整理实验室, 检查水、煤气、门窗是否关好, 电闸是否关闭, 以确保实验室安全。

1.2 物理化学实验安全知识

物理化学实验室的安全防护是关系实验者生命和国家财产安全的重要问题。物理化学实验经常遇到使用高温、低温、高频、高电压、高气压、低气压等实验条件, 潜藏着发生触电、着火、爆炸、灼伤、中毒等事故的危险。因此, 需要实验者具备必要的安全防护知识, 懂得应采取的预防措施, 以及万一事故发生后应及时采取的处理方法。

1.2.1 安全用电常识

物理化学实验室需要使用大量用电仪器和设备, 因此需要特别注意安全用电。违章用电不仅可能造成仪器设备损坏, 而且可能导致人身伤亡等严重事故。为保障实验者的人身安全和仪器设备的安全, 必须遵守以下安全用电规则。

(1) 防止触电

- ① 操作电器时, 手必须干燥。不得直接接触绝缘不好的通电设备。
- ② 一切电源裸露部分都应有绝缘装置, 所有电器设备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; 修理或安装电器时, 应先切断电源; 实验结束时, 应先切断电源, 再拆线路。
- ④ 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。
- ⑤ 如有人触电, 首先应迅速切断电源, 然后进行抢救。

(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, 应避免产生火花。
- ③ 继电器工作时、电器接触点接触不良时及开关电闸时都易产生电火花, 要特别小心。
- ④ 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。
- ⑤ 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。

(3) 电器仪表的安全使用

- ① 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。必须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。待测量大小不明时, 应从最大量程开始测量。
- ③ 实验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 在使用过程中如发现异常, 如不正常声响、局部温度升高或闻到焦味, 应立即切断

电源，并报告教师进行检查。

⑤ 不进行测量时，应断开线路或关闭电源，这样，既省电又延长仪器寿命。

1.2.2 使用化学药品的安全防护

(1) 防毒

化学药品大多具有不同程度的毒性。主要是通过呼吸道和皮肤接触有毒药品而对人体造成危害。因此预防化学药品中毒应做到：

- ① 实验前，应了解所用药品的毒性及防护措施。
- ② 操作有毒气体及浓盐酸、氢氟酸等，应在通风橱内进行，避免与皮肤直接接触。
- ③ 剧毒药品应妥善保管并小心使用。
- ④ 不要在实验室内喝水、吃东西；离开实验室要洗净双手。

特别要注意的是：在物理化学实验中会用到水银温度计、甘汞电极以及水银 U 形压力计等，可能由于使用不当造成汞中毒。汞易挥发，吸入汞蒸气会引起慢性中毒，症状为食欲不振、恶心、便秘、贫血、骨骼和关节疼痛、神经衰弱等。汞能聚集于人体内，其毒性是积累性的。若每日吸入 0.05~0.1mg 汞蒸气，数月之后就有可能发生汞中毒。因此，使用汞时必须严格遵守下列操作规定：

- ① 储存汞的容器要用厚壁玻璃器皿或瓷器，在汞面上加盖一层水，避免汞直接暴露于空气中，同时应将器皿放置在远离热源的地方。一切转移汞的操作，均应在装有水的浅瓷盘内进行。
- ② 装汞的仪器下面一律放置浅瓷盘，防止汞滴洒落到桌面或地面。万一有汞掉落，要先用吸汞管尽可能将汞珠收集起来，再撒上硫黄粉、漂白粉、多硫化钙等任一物质的粉末，或喷洒 20% FeCl₃ 溶液，使汞转化成不挥发的难溶盐，干后扫除干净。

(2) 防爆

可燃性的气体与空气的混合物，当两者的比例处于爆炸极限时，只要有适当的热源（如电火花）诱发，就会引起爆炸。表 1-2-1 列出某些气体与空气混合的爆炸界限（20℃，101325Pa）。

表 1-2-1 与空气混合的某些气体的爆炸界限（用体积分数 φ_B 表示）

气体	爆炸界限 φ_B	气体	爆炸界限 φ_B
氢气	0.04~0.74	乙烯	0.03~0.29
甲烷	0.053~0.14	乙炔	0.025~0.80
一氧化碳	0.125~0.74	乙烷	0.032~0.125
水煤气	0.07~0.72	乙醇	0.043~0.19
煤气	0.053~0.32	乙醚	0.019~0.48
氨气	0.155~0.27	苯	0.014~0.068
丙酮	0.026~0.128	乙酸乙酯	0.022~0.114

因此，应尽量防止可燃性气体逸散到室内空气中，同时保持室内通风良好，避免形成可

爆炸的混合气。在操作大量可燃性气体时，应严禁使用明火，严禁使用可能产生电火花的电器以及防止铁器撞击产生火花等。

另外，有些化学药品，如叠氮铅、乙炔银、乙炔铜、高氯酸盐、过氧化物等，受到震动或受热容易引起爆炸。特别应防止强氧化剂与强还原剂存放在一起。久藏的乙醚使用前，需设法除去其中可能产生的过氧化物。在操作可能发生爆炸的实验时，应有防爆措施。

(3) 防火

许多有机溶剂如乙醚、丙酮、乙醇、苯等极易燃，使用时室内不能有明火、电火花等。实验室内不可存放过多这类药品，用后要及时回收处理，不可倒入下水道，以免因其聚集而引起火灾。还有些物质能自燃，如黄磷在空气中就能因氧化而自行升温燃烧起来；一些金属如铁、锌、铝等的粉末，由于比表面积很大，能激烈地进行氧化而自行燃烧；金属钠、钾、电石及金属的氢化物、烷基化合物等也应注意存放和使用。

实验室一旦发生火情，应冷静判断情况，采取措施，如隔绝氧的供应，降低燃烧物质的温度，将可燃物质与火焰隔离等。常用来灭火的有水、沙以及二氧化碳灭火器、四氯化碳灭火器、泡沫灭火器、干粉灭火器等，可根据着火原因和场所情况正确选用。以下几种情况不能用水灭火：

- ① 金属钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠等着火时，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。
- 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。

(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，特别要防止它们溅入眼内。液氧、液氮等低温物质也会严重灼伤皮肤，使用时要小心。万一发生化学试剂灼伤，首先要尽快用大量流水冲洗，然后及时治疗。

轻度灼伤的一些处理方法：

- ① 酸（或碱）灼伤皮肤。立即用大量水冲洗，再用碳酸氢钠饱和溶液（或1%~2%乙酸溶液）冲洗，最后用水冲洗，涂敷氧化锌软膏（或硼酸软膏）。
- ② 酸（或碱）灼伤眼睛。不要揉搓眼睛，立即用大量水冲洗，再用3%硫酸氢钠溶液（或3%硼酸溶液）淋洗，然后用蒸馏水冲洗。
- ③ 碱金属氧化物、氢氰酸灼伤皮肤。用高锰酸钾溶液洗，再用硫化铵溶液漂洗，然后用水冲洗。
- ④ 溴灼伤皮肤。立即用乙醇洗涤，然后用水冲净，再涂上甘油或烫伤油膏。
- ⑤ 苯酚灼伤皮肤。立即用大量水冲洗，然后用体积比为4:1的乙醇（70%）-氯化铁（ $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）的混合液洗涤。

(5) 防割伤和烫伤

物理化学实验中经常使用一些切割工具，部分实验需要在高温条件下进行，可能发生割伤和烫伤。因此，实验过程要务必小心，以防事故的发生。

轻度割伤和烫伤的处理方法：

- ① 割伤：若伤口内有异物，先取出异物，再用蒸馏水洗净伤口，然后涂上红药水，并

用消毒纱布包扎或贴创可贴。

② 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。



1.3 物理化学实验中的误差



在物理化学实验中，往往需要进行大量的物理量的测量工作。实践证明，在任何一种测量中，无论所用仪器多么精密，方法多么完善，实验者多么细心，所得的结果常常不能完全一致而会有一定的误差。所以，实验者除了要掌握各种测定方法之外，还要对测量结果进行评价，分析测量结果的准确性，误差的大小及其产生的原因，以求不断提高测量结果的准确性。

1.3.1 误差的分类

根据误差产生的原因及其性质，测量误差一般可分为系统误差、偶然误差和过失误差。

(1) 系统误差

这种误差是由分析过程中某些固定的原因引起的一类误差，它具有重复性、单向性和可测性。产生系统误差的原因如下：

- ① 测量方法本身的缺陷。例如，使用了近似公式，指示剂选择不当等。
- ② 仪器、药品带来的误差。例如，仪器本身不够准确，试剂不够纯等。
- ③ 操作者的不良习惯。例如，有的人对某种颜色不敏感，观察视线习惯性的偏高或偏低等。

增加测量次数不能消除系统误差。系统误差可通过改进实验技术和方法、改变实验条件、提高试剂纯度等方法消除或减少。例如，用精密数字密度计代替比重瓶法测液体密度，会大大减小系统误差；由于试剂和器皿造成的系统误差，一般可用空白试验来消除等。

(2) 偶然误差

这种误差是由一些难以控制、无法避免的偶然因素造成的一类误差，它具有大小和正负的不确定性，也称为不确定误差。产生偶然误差的主要原因如下：

- ① 实验条件微小的变化，不能完全恒定。例如，测定时周围环境的温度、湿度、气压和外电路电压的微小变化，尘埃的影响，测量仪器自身的变动性等。
 - ② 实验者处理各份试样时的微小差别以及读数的不确定性等。
- 仔细控制操作条件，可以减少偶然误差，但无法避免。

(3) 过失误差

这种误差是由实验者粗心，不按操作规程进行实验，过度疲劳或情绪不好等造成的。如试剂用错，读数读错，砝码认错或计算错误等，这类错误有时无法找到原因，但是完全可以避免。

1.3.2 误差的表达

误差分平均误差、标准误差和或然误差。
平均误差 (δ): 平均误差即算术平均误差, 其定义为:

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \tag{1-3-1}$$

式中, n 为测量次数; $\bar{x}$ 为一组测量值的平均值。平均误差的优点是计算简便, 缺点是无法表示出每次测量间彼此符合的情况, 可能会把质量不高的测量掩盖住。

标准误差 (σ): 标准误差又称均方根误差, 其定义为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{1-3-2}$$

标准误差不仅是一组测量中各观测值的函数, 而且对一组测量值中的较大误差或较小误差比较敏感, 能较好地反映各次观测值的符合程度, 因此它是表示精密度的较好方法, 在近代科学中已广泛采用。

或然误差 (p): $p=0.6745\sigma$, 其意义是: 在一组测量中, 若不计正负号, 误差大于 p 的测量值与小于 p 的测量值将各占总测量次数的 50%, 即误差落在 $+p$ 与 $-p$ 之间的测量次数占总测量次数的一半。

1.3.3 测量的准确度与精密度

准确度是指测量值与真值符合的程度。而真值是指用已消除系统误差的实验手段和方法进行无限多次的测量所得的算术平均值或者文献手册中的公认值。系统误差和偶然误差都小, 测量值的准确度就高。

精密度是指测量值重复性的 大小。偶然误差小, 数据重复性就好, 测量的精密度就高。平均误差、标准误差和或然误差都可以表示测量结果的精密度, 但数值上略有不同, 它们之间的关系为: $p : \delta : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00$ 。近代科学中, 多采用标准误差表示。测量结果的精密度常用 $(\bar{x} \pm \delta)$ 或 $(\bar{x} \pm \sigma)$ 表示, δ 、 σ 值越小, 测量的精密度越高。

在一组测量中, 精密度高, 但准确度并不一定好; 反之, 若准确度好, 则精密度一定高。换句话说, 高精密度不能保证得到高准确度, 但高准确度必须有高精密度来保证。

1.3.4 偶然误差的统计规律和可疑值的舍弃

偶然误差服从正态分布规律, 以误差出现的次数 n 对标准误差的数值 σ 作图, 可得到如图 1-3-1 所示的正态分布曲线。

由于正、负误差具有对称性, 在消除系统误差和过失误差的前提下, 当测量次数足够多时, 测量值的算术平均值趋近于真值:

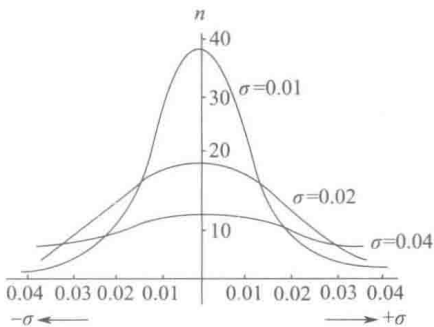


图 1-3-1 偶然误差的正态分布曲线

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = x_{\text{真}} \quad (1-3-3)$$

但是，实际测量只能进行有限次，故算术平均值不等于真值。于是人们又常把测量值与算术平均值之差作为各次测量的偏差。偏差反映测量数据的可疑性。

在测量过程中，经常发现有个别数据很分散，为获得较好的重复性，很多人倾向于舍弃这些数据，但这种做法是不科学的。在实验过程中，只有有充分理由证明这些数据是由过失引起（如砝码加减有误，读数有误等）时，方可舍弃。如果没有充分理由，必须根据误差理论决定数据的取舍。

统计结果表明，测量结果的偏差大于 3σ 的概率不大于 0.3 %。因此，根据小概率定理，在测量次数达到 100 次以上时，凡偏差大于 3σ 的数据点均可以作为可疑值剔除。测量次数为 10~15 次，可粗略地用偏差是否大于 2σ 作为可疑值剔除的依据；若测量次数再少，偏差值应酌情递减。

1.3.5 误差传递——间接测量结果的误差计算

测量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。例如，用温度计测量体系的温度，用直尺测量物体的长度，用电位差计测量电池的电动势等。但在大多数物理化学实验中是要对几个物理量进行测量，代入某种函数关系式加以运算，才能得到所需要的结果，这就称为间接测量。对于间接测量，个别测量的误差都反映在最后的结果中。下面讨论如何计算间接测量的误差。

(1) 间接测量结果的平均误差和相对误差计算

设某物理量 u 是由直接测量的 x 、 y 求得，即 u 是 x 和 y 的函数，写作

$$u = f(x, y) \quad (1-3-4)$$

则误差传递的基本公式可表示为：

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy \quad (1-3-5)$$

设 u 、 x 和 y 的直接测量误差 Δu 、 Δx 和 Δy 足够小时，可分别代替 du 、 dx 和 dy ，并考虑到在最不利的情况下，直接测量的正、负误差不能对消，从而引起误差积累，故取其绝对值。则上式可改写为：

$$\Delta u = \left| \frac{\partial u}{\partial x} \right| |\Delta x| + \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right| |\Delta y| \quad (1-3-6)$$

这就是间接测量中计算最终结果的平均误差的普遍公式。表 1-3-1 列出了部分函数的误差计算公式。

表 1-3-1 部分函数的平均误差计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$y = x_1 + x_2$	$\pm (\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 + x_2} \right)$
$y = x_1 - x_2$	$\pm (\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 - x_2} \right)$

函数关系	绝对误差	相对误差
$y=x_1x_2$	$\pm(x_2\Delta x_1 + x_1\Delta x_2)$	$\pm\left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1}+\frac{ \Delta x_2 }{x_2}\right)$
$y=x_1/x_2$	$\pm\frac{(x_2\Delta x_1 + x_1\Delta x_2)}{x_2^2}$	$\pm\left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1}+\frac{ \Delta x_2 }{x_2}\right)$
$y=x^n$	$\pm nx^{n-1}\Delta x $	$\pm\left(n\frac{ \Delta x }{x}\right)$
$y=\ln x$	$\pm\left \frac{\Delta x}{x}\right $	$\pm\frac{ \Delta x }{x\ln x}$

(2) 间接测量结果的标准误差计算

若 $u=f(x,y)$ ，则 u 的标准误差为：

$$\sigma_u=\sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y^2\sigma_x^2+\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x^2\sigma_y^2}$$

(1-3-7)

部分函数的标准误差计算公式列入表 1-3-2。

表 1-3-2 部分函数的标准误差计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$y=x_1\pm x_2$	$\pm\sqrt{\sigma_{x_1}^2+\sigma_{x_2}^2}$	$\pm\frac{1}{x_1\pm x_2}\sqrt{\sigma_{x_1}^2+\sigma_{x_2}^2}$
$y=x_1x_2$	$\pm\sqrt{x_2^2\sigma_{x_1}^2+x_1^2\sigma_{x_2}^2}$	$\pm\sqrt{\frac{\sigma_{x_1}^2}{x_1^2}+\frac{\sigma_{x_2}^2}{x_2^2}}$
$y=x_1/x_2$	$\pm\frac{1}{x_2^2}\sqrt{\sigma_{x_1}^2+\frac{x_1^2}{x_2^2}\sigma_{x_2}^2}$	$\pm\sqrt{\frac{\sigma_{x_1}^2}{x_1^2}+\frac{\sigma_{x_2}^2}{x_2^2}}$
$y=x^n$	$\pm nx^{n-1}\sigma_x$	$\pm\frac{n}{x}\sigma_x$
$y=\ln x$	$\pm\frac{\sigma_x}{x}$	$\pm\frac{\sigma_x}{x\ln x}$

1.3.6 测量结果的正确记录 and 有效数字

实验中，对任一物理量的测定，其准确度都是有限的，实验者只能以某一近似值表示之。因此，测量数据的准确度不能超过测量所允许的范围。如果将近似值保留过多的位数，反而歪曲测量结果的真实性。有效数字的位数指明了测量准确的幅度，它包括测量中全部准确数字和最后一位估计数字。

有效数字的表示方法及运算规则如下。

(1) 有效数字的表示方法

- ① 误差一般只取一位有效数字，最多两位。
- ② 任何一个物理量的数据，其有效数字的最后一位在位数上应与误差的最后一位相一致。例如，用万分之一分析天平称量，将称量结果表示为：