

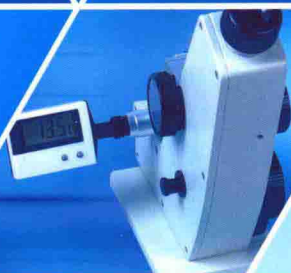
高等学校“十三五”规划教材



物理化学实验

Physical Chemistry Experiment

陈伟 梁敏 肖英慧 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

Physical Chemistry Experiment

陈 伟 梁 敏 肖英慧 主 编
冯悦兵 毕 野 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书吸取了齐齐哈尔大学多年来物理化学实验的教学经验,并融入了兄弟院校物理化学实验教学改革的部分成果,全书分为绪论、基础实验、综合性实验、设计性实验和附录五大部分。绪论部分主要介绍了物理化学实验的目的、要求、安全常识、误差问题、数据的表达方法和计算机在物理化学实验中的应用。本书共编写 27 个实验,内容涉及化学热力学、电化学、化学动力学、界面与胶体化学等。所编写的实验中,尽可能采用先进的实验技术和方法,并加大了综合性和设计性实验的比重,以培养学生的实验技能和创新能力。附录部分收集了物理化学常用数据表 22 个,便于读者查阅。

本书可作为高等院校化学类、化工与制药类、材料类、食品工程类、轻化类、环境、生物工程、生物技术等专业本科生的物理化学实验教材,也可供从事相关科研工作的人员参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验/陈伟,梁敏,肖英慧主编. —北京:
化学工业出版社, 2017. 3
高等学校“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-29002-1

I. ①物… II. ①陈…②梁…③肖… 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 021139 号

责任编辑: 宋林青
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 刘志茹
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 10³/₄ 字数 255 千字 2017 年 4 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: 26.80 元

版权所有 违者必究

前言

物理化学实验是物理化学课程体系的重要组成部分，对学生掌握和应用物理化学的理论和研究方法有很大的帮助。它与无机化学实验、分析化学实验和有机化学实验等构成了整个基础化学实验体系。为加强物理化学实验教学，强化以学生为本的教育理念和以综合能力培养为核心的教育观念，我们编写了本书。

本书吸取了齐齐哈尔大学化学与化学工程学院物理化学教研室全体教师多年来物理化学实验教学的经验，并融入了兄弟院校物理化学实验教学改革的部分成果。教材能更好地适应当今物理化学实验技术的进步和仪器设备的更新，实验内容集基础性、综合性、设计性于一体，既编排了基础实验，又加大了综合性和设计性实验的比重，很好地落实了夯实基础、注重综合、强化设计、重在创新的编写理念。

本书分为绪论、基础实验、综合性实验、设计性实验和附录五大部分。绪论部分主要介绍了物理化学实验的目的、要求、安全常识、误差分析问题、数据的表达方法和计算机在物理化学实验中的应用。本书共编排 27 个实验，涵盖了化学热力学、电化学、化学动力学、界面与胶体化学等内容。实验中尽可能采用先进的实验技术和方法。设计性实验要求学生独立设计实验方案、选择仪器设备、独立完成实验，培养学生把所学的理论知识加以综合利用，以创新的思维解决实际问题的能力。本书将每个实验所涉及的仪器使用方法附在该实验内容的后面，便于学生预习，给学生学习带来方便。在内容的编写上，我们尽量由浅入深，叙述简练，使实验直观、易懂。为引起学生的重视和思考，还在一些实验中增加了“实验讨论”内容，对实验的测试方法或者反应机理等进行更深层次的讨论，以拓宽实验的研究范围和深度。附录部分收集了物理化学常用数据表 22 个，便于读者参考查阅。本书可作为高等院校本科生的物理化学实验教材，也可供相关的科研工作人员参考使用。

本书由齐齐哈尔大学物理化学教研室组织编写。由陈伟、梁敏、肖英慧任主编，冯悦兵、毕野任副主编。其中陈伟编写了绪论，实验二、五、十四及综合 I、II、III 的前言部分；梁敏编写了实验六、七、八、九、十三、二十五；肖英慧编写了实验一、十一、十二、二十一、二十二、二十三；冯悦兵编写了实验三、四、十、十五、十六和附录部分；毕野编写了实验十七、十八、十九、二十、二十四、二十六、二十七，全书由陈伟统稿、定稿。

本书在编写过程中，参考了部分院校的物理化学实验教材，也参考了一些科技论文；同时得到了齐齐哈尔大学化学与化学工程学院物理化学教研室陈尔跃、吴也平、邬洪源、阚伟、刘亚红、李卉茜老师的支持和帮助，在此一并表示感谢。

由于时间仓促，编者水平有限，书中难免存在一些疏漏和欠妥之处，敬请广大读者和同行们批评指正。

编者

2016 年 12 月

目 录

第一部分 绪 论 1

第一节	物理化学实验的基本要求	1
第二节	物理化学实验的安全常识	4
第三节	物理化学实验中的误差问题	7
第四节	物理化学实验中有效数字的计算及规则	11
第五节	物理化学实验数据的表达方法	12
第六节	物理化学实验数据的计算机处理方法	19
思考题		23

第二部分 基础实验 25

实验一	溶解热的测定	25
实验二	凝固点降低法测物质的摩尔质量	30
实验三	液相反应平衡常数的测定	33
实验四	氨基甲酸铵分解反应平衡常数和热力学函数的测定	39
实验五	离子迁移数的测定	45
实验六	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	50
实验七	过氧化氢的催化分解	57
实验八	甲酸氧化反应动力学	61
实验九	丙酮碘化反应速率方程的测定	68
实验十	溶液吸附法测定固体比表面积	77
实验十一	黏度法测定高聚物的分子量	81

第三部分 综合性实验 86

综合 I	蔗糖的热化学与动力学性质	86
实验十二	蔗糖燃烧热的测定	87

实验十三	蔗糖转化反应速率常数的测定	93
综合 II	乙醇的性质	101
实验十四	乙醇蒸发焓的测定	101
实验十五	乙醇-环己烷气-液平衡相图的绘制	106
实验十六	最大气泡压力法测定乙醇溶液的表面张力	112
综合 III	原电池电动势测定及其应用	117
实验十七	可逆电池电动势的测定	117
实验十八	电动势法测定化学反应的热力学函数变化值	122
实验十九	电动势法测电解质溶液的离子平均活度系数	125
实验二十	电动势法测定难溶盐的溶度积	129
综合 IV	胶体的性质研究	131
实验二十一	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备、纯化及聚沉值测定	131
实验二十二	电渗	133
实验二十三	电泳	138
第四部分	设计性实验	142
实验二十四	Sn-Bi 固-液平衡相图的绘制	142
实验二十五	临界胶束浓度的测定	145
实验二十六	电导法测定难溶盐的溶度积	150
实验二十七	电导法测定弱电解质电离常数	152
附录	物理化学实验中常用数据	156
参考文献		164

第一部分

绪 论

第一节 物理化学实验的基本要求

一、物理化学实验研究的内容和方法

化学是一门以实验为基础的学科，物理化学实验是化学实验的分支，是继普通物理实验、无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验之后的一门综合性的基础化学实验课程。它是联系基础化学实验与综合性实验、科学研究实验之间的桥梁和纽带，将为化学各学科的综合性实验及今后的科学研究打下一定的基础。

物理化学实验主要是借鉴和利用物理学的基本原理、实验方法、相关实验仪器研究化学变化过程规律的一门实验科学。因此，物理化学中许多著名的原理、公式都包含了物理学家的发明和贡献。

物理化学实验是化学类、化工与制药类、材料类、食品工程类、生物工程类、轻化工类等专业的重要的专业基础必修课程。涵盖了化学热力学、化学平衡、相平衡、电化学、动力学、界面化学、胶体化学的实验内容。同时综合了化学领域、物理学领域的多种实验手段、研究方法，主要研究系统的物理性质、化学性质以及物理性质、化学性质与化学变化之间的关系，从中得到化学变化过程中的本质和基本规律。使学生掌握物理化学的有关理论、实验方法和实验技能，以培养学生独立分析问题、解决问题的能力。

二、物理化学实验的目的

- ① 使学生能够掌握物理化学实验的基本方法、实验技术和技能，从而能够根据所学

原理设计实验。

② 使学生掌握常用仪器设备的操作和使用,了解近现代大型仪器在物理化学实验中的应用,培养学生的实际动手能力。

③ 培养学生观察实验现象、正确记录原始数据、准确测量物理化学参数、科学地处理实验数据、判断实验结果的可靠性、分析实验误差、独立思考及分析问题、解决问题的能力。

④ 培养学生勤奋、勤俭、节约的实验习惯,严谨、求真、求实、实事求是的科学态度,严肃认真、一丝不苟的良好的科学作风。

⑤ 提供理论与实践相结合,并将理论应用于实践的机会,从而巩固和加深对物理化学基本原理的理解和掌握,提高学生对物理化学知识灵活运用能力。

三、物理化学实验的要求

物理化学实验在全国各高校中,一般都采用“循环”的方式进行。这一点与无机化学实验、有机化学实验、分析化学实验的开课方式有所不同,将一个教学班的同学分成若干小组,在同一个课堂、同一时间内,同一实验室,不同的小组进行的可能是相同的实验项目,也可能是不同的实验项目。这是由于物理化学实验每个实验项目所需的仪器设备较多,且比较贵重,配备过多的仪器所需的资金量较大,同时占用的实验空间较大,仪器的利用率便会下降。因此,物理化学实验中经常对每个实验项目配备4~5台相应的仪器设备,根据实验的项目数、仪器的台(套)数,进行分组实验。

在实验前,指导教师会对各个实验的目的、基本原理、主要操作步骤、注意事项、仪器的使用等进行简要的讲解和说明。不可能像无机化学实验、有机化学实验、分析化学实验教师一样,面面俱到地详细讲解,这样就要求学生做好充分的预习准备。

同时,由于物理化学实验中存在着仪器多、数据多、公式多的“三多”问题,学生刚刚进入实验室或实验过程中,会感觉眼花缭乱、手忙脚乱,对于实验无从下手,无法掌控实验的进度和进程。因此要正确地掌握实验内容,顺利地完实验并撰写出高质量的实验报告,必须充分发挥学生的主观能动性,依赖于学生实验前的充分准备、精心预习,实验过程中的认真操作,实验后对数据的精心处理。为此,对各个环节提出一定的要求,望同学们认真对待。

1. 实验预习要求

① 实验前必须充分预习。预习是做好实验的前提和保证,预习的效果直接决定了实验的成败。实验前须仔细研读实验教材,预先明确实验内容和目的;掌握实验的基本原理;掌握实验操作步骤;详细了解设备、仪器、仪表的构造、性能、操作规程、具体的使用方法;充分理解实验的注意事项;明确实验所需测量和记录的物理参数,对整个实验过程要做到心中有数。

② 必须撰写合格的预习报告,预习报告主要包括以下内容:

a. 各项基本信息。如实验者专业、班级、学号、姓名及同组者姓名。

b. 实验题目、实验目的。

c. 实验原理。能够简明扼要地写出基本概念、基本原理、基本公式,为了突出基本公式,书写时将每个公式单独成一行。

d. 实验步骤。必须根据自己的理解,简明、清晰地分步或用框图的形式写清实验步骤,科学地画出简要仪器示意图。实验步骤是进入实验室进行操作的关键环节,是实验操作顺利和熟练与否的重要保障。

e. 实验注意事项。

f. 仪器使用方法。包括仪器的预热、校正、调节、读数及必要的示意图等。

g. 原始数据记录表。在预习时必须完整地画出数据记录表,以便实验时记录数据。

在预习时,同学若有不清楚的问题,可以向老师或同学请教。

③ 预习报告的检查。指导教师应在实验前,检查学生的预习报告,进行必要的指导、提问,并解答疑难问题,在学生达到预习要求后,方能进行实验。

2. 实验操作要求

① 进入实验室,严格遵守实验秩序,遵守实验室规章制度及安全守则,不得大声喧哗和随意走动,按组号到指定的实验台,先按实验提供的仪器明细表核对仪器,以保证实验顺利进行。

② 充分了解仪器的使用方法,仪器装置安装完毕,必须经过指导教师检查无误后,方能进行实验。在不了解仪器的使用方法时,不得擅自使用和拆卸仪器。

③ 遇到仪器损坏,应立即报告,检查原因,并登记损坏情况。

④ 严格按实验操作规程进行,不得随意改动,若确有改动的必要,应事先取得指导教师的同意。

⑤ 实验过程中应爱护仪器,节约药品。

⑥ 充分利用实验时间观察现象、记录数据、分析和思考问题,提高学习效率。

3. 实验记录要求

① 实验数据的记录要求完全、准确、整齐、清楚。所有实验数据必须用不可涂改的笔迹忠实地、清楚地、完整地、实事求是地记录在原始记录表中,不得以任何借口和理由随意记录在书本、纸片等其他任何地方。同时记录项目要全面,包括实验室的室温、大气压,数据的数量级、单位等,不得拼凑实验数据,严禁涂改。如发现个别实验数据有问题,应该舍去时,可用笔圈去,并和指导教师说明。

② 实验结束后,应将实验数据交指导教师检查、确认后,方能收拾和整理实验装置;如不合格,须重做或补做实验。合格后,仔细清洗和整理实验仪器及实验台面,在相应的仪器使用记录簿上写明仪器使用情况,并签署实验者姓名。然后将实验数据和仪器使用记录簿一同经指导教师检查签字后,方可离开实验室。

4. 实验报告要求

实验课后,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处理能力,因此要求字迹工整、页面整洁。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。

① 实验报告内容应包括:实验名称、实验目的、实验原理、实验仪器及试剂、主要操作步骤、注意事项、数据处理、结果讨论、实验误差分析及思考题解答等内容。

② 实验数据手工作图必须使用坐标纸。若采用计算机软件进行作图处理,必须打印粘贴在实验报告上。

③ 实验报告的撰写应独立进行,不得抄袭,不得多人合写一份报告。

第二节 物理化学实验的安全常识

一、物理化学实验室要求

在化学实验中,经常使用各种化学药品和仪器设备,以及水、电、气,还会经常遇到高温、低温、高压、真空、高电压、高频和带有辐射源的实验条件和仪器,若缺乏必要的安全防护知识,会造成生命和财产的巨大损失。因此,实验室必须按“四防”要求,即防火、防盗、防破坏、防灾害事故。建立健全各种安全制度,加强安全管理。因此学生进入实验室,必须做好安全知识的讲授、各方面的安全教育和安全防护措施。安全是实验室正常运行的重要保证,同时,安全关系到每个实验人员的切身利益。

1. 穿着要求

① 进入实验室,必须按规定穿戴必要的工作服,一般要求穿着整齐的白色实验服。

② 进行危险物质、挥发性有机溶剂、特定化学物质或其他毒性化学物质等的操作实验或研究,必须穿戴防护具,如防护口罩、防护手套、防护眼镜等。

③ 进行实验中,严禁戴隐形眼镜,防止化学药剂溅到隐形眼镜上而腐蚀眼睛。

④ 需将长发及松散衣服妥善固定。

⑤ 高温实验操作,必须戴防高温手套。

2. 饮食要求

① 避免在实验室内吃食物、喝饮品,且使用化学药品后需洗净双手;饮食用具不得带到实验室内,以防化学药品沾染。

② 严禁在实验室内吃口香糖。

③ 食物禁止储藏在放有化学药品的冰箱或储藏柜中。

3. 药品领用、存储及操作相关要求

① 使用危险性化学药品请务必遵守操作守则或遵照老师提供的操作流程进行实验,切勿自行更换实验流程。

② 领取药品时,应确认容器上标示的中文名称是否为需要的实验药品。看清楚药品危害标示和图样,是否有危害。

③ 使用挥发性有机溶剂、强酸强碱性、高腐蚀性、有毒性的药品要在通风橱中进行操作。

④ 高挥发性或易于氧化的化学药品必须存放于冰箱或冰柜之中。

⑤ 做危险性实验时必须经指导教师批准,有两人以上在场方可进行,避免独自一人在实验室做危险性实验,且节假日和夜间严禁做危险性实验。

⑥ 若须进行无人监督的实验,其实验装置对于防火、防爆、防水等都须有相应的考虑,打开实验室的照明灯,并在门上留下紧急处理时联络人电话及可能造成的危害。

⑦ 废弃药液、过期药液或废弃物必须按照分类标示清楚,严禁倒入水槽、下水管道中,应倒入专用收集容器中回收。

4. 用电安全相关要求

① 使用电器前要检查电线、插座、插头,一旦发现损毁立即更换。

② 手、脚或身体沾湿或站在潮湿的地板上时,切勿启动电源开关、触摸电器用品或电器设备。

③ 电器设备在保持清洁、干燥和良好的情况下使用,严禁使用水槽旁的电器插座,防止漏电或感电。清理电器设备前要切断电源。

④ 实验人员必须掌握实验的仪器、设备的性能和操作方法,严格按操作规程操作。

⑤ 电器插座请勿接太多插头,以免超负荷,引起电器火灾。

⑥ 实验结束后,拔下电器电源插头,关闭实验室总闸。

5. 压力容器安全使用要求

① 气瓶使用前应进行安全状况检查,对承装的气体进行确认。

② 气瓶应专瓶专用,放置要牢靠,气压表一般不得混用。

③ 气瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源、火源的地方,易燃气体气瓶与明火距离不小于10m,氢气瓶最好隔离放置。

④ 开启气阀时应站在气压表的一侧,不准将头或身体对准气瓶总阀,以防万一阀门或气压表冲出伤人。

⑤ 严禁敲击、撞击气瓶。

⑥ 如发现气体泄漏,应及时关闭气源,开窗通风,疏散人员到空气流通的地方;严禁明火。

⑦ 气瓶使用完毕,及时关闭总阀门。

6. 用水安全要求

① 防止漏水、溢水;取水时应注意及时关闭取水开关,防止溢流。

② 节约用水,禁止“长流水”现象发生,实验室用水完毕应立即关闭水龙头。

③ 经常检查水池、水管、水龙头接头,防止漏水。

④ 设备停止使用后,要关闭水阀。

⑤ 实验结束后,检查用水设备,全部关闭后,方可离开。同时要检查水路是否正常。

7. 实验室消防安全要求

① 一旦失火,需保持冷静,不要惊慌失措。

② 找到合适的灭火器材,可根据不同情况,选用水、沙、泡沫、CO₂或CCl₄灭火器等灭火。

- ③ 可能的情况下, 关掉机器、断电并关掉燃料供应阀。
- ④ 火势较大时, 迅速撤离现场, 并拨打火警电话 119 报警。
- ⑤ 撤离现场时, 采用低姿势靠墙疏散, 一路关闭背后所有的门。
- ⑥ 发生火灾时, 切勿使用电梯。
- ⑦ 在逃离火场时, 遇到浓烟, 要俯卧爬行, 迅速离开现场。
- ⑧ 用一块湿毛巾捂住口、鼻。

8. 环境卫生要求

- ① 实验过程中, 应注重环境卫生, 保持实验台面整洁。
- ② 窗面及照明器具透光部分均须保持清洁。
- ③ 保持所有走廊、楼梯环境整洁, 通行无阻。
- ④ 实验者要养成将杂物放置在指定位置的良好习惯, 以确保实验场所清洁。
- ⑤ 垃圾或废物应及时清理, 不得堆积于实验操作区域。

入室讲卫生, 处处保洁净;
物品摆整齐, 实验台面清;
药品归原位, 方便他人用;
试剂需节约, 浪费责不轻。
废液管妥善, 环保挂心中;
备品自保管, 遗失需赔清;
仪器必复原, 乱放实不行;
实行责任制, 权责更分明。

二、物理化学实验室安全防护常识

1. 防火

- ① 实验室内不得使用明火取暖, 吸烟等。
- ② 防止易燃气体泄漏, 使用易燃气体后一定要关好阀门。
- ③ 乙醚、酒精、丙酮、二硫化碳、苯等有机溶剂易燃, 实验室不得存放过多, 切不可倒入下水道, 以免聚集引起火灾。
- ④ 金属钠、钾、铝粉、电石、黄磷以及金属氢化物要注意使用和存放, 尤其不宜与水直接接触。
- ⑤ 防止仪器用电短路发生火灾。

2. 防爆措施

化学药品的爆炸分为支链爆炸和热爆炸。

- ① 氢、乙烯、乙炔、苯、乙醇、乙醚、丙酮、乙酸乙酯、一氧化碳、水煤气和氨气等可燃性气体与空气混合至爆炸极限, 一旦有热源诱发, 极易发生支链爆炸, 因此使用上述气体时, 需保持室内通风良好, 严禁使用明火和可能产生电火花的电器。
- ② 过氧化物、高氯酸盐、叠氮铅、乙炔铜、三硝基甲苯等易爆物质, 受震或受热可

能发生热爆炸。因此强氧化剂和强还原剂必须分开存放,使用时须轻拿轻放,远离热源。

3. 防灼伤

除了高温灼伤以外,液氮、强酸、强碱、强氧化剂、溴、磷、钠、钾、苯酚、醋酸等物质都会灼伤皮肤,应注意不要让皮肤与之接触,尤其防止溅入眼中。

4. 防辐射

化学实验室的辐射,主要是指X射线,长期反复接受X射线照射,会导致疲倦,记忆力减退,头痛,白细胞降低等。防护的方法就是避免身体各部位(尤其是头部)直接受到X射线照射,操作时需要屏蔽辐射时,屏蔽物常用铅、铅玻璃等。

5. “三废”处理

① 废气。产生少量有毒气体的实验应在通风橱内进行;产生大量有毒气体的实验必须具备吸收或处理装置。

② 废渣。少量有毒的废渣应在指定地点掩埋于地下。

③ 废液。对于废酸液,可先用耐酸塑料网纱或玻璃纤维过滤,然后加碱中和,调pH值至6~8后可排出;对于剧毒废液,必须采取相应的措施,消除毒害作用后再进行处理;实验室内大量使用冷凝水,无污染可直接排放;洗刷用水,污染不大,可排入下水道;酸、碱、盐水溶液用后均倒入酸、碱、盐污水桶中,经中和后再进行处理;有机溶剂回收于有机污桶内,采用蒸馏、精馏等分离办法回收;重金属离子采用沉淀法等集中处理。

6. 实验室伤害的预处理

① 普通伤口:以生理食盐水清洗伤口,包扎。

② 烧烫(灼)伤:以冷水冲洗15~30min至散热止痛→以生理食盐水擦拭(勿以药膏、牙膏、酱油涂抹或以纱布盖住)→紧急送往医院。注意:水泡不可自行刺破。

③ 化学药物灼伤:以大量清水冲洗→以消毒纱布或消毒的布块覆盖伤口→紧急送往医院处理。

7. 离开实验室

离开实验室时,应彻底检查实验室的水、火、电、气、门窗等是否安全。可谓“出门回头看,检查水火电,关好门和窗,一切保安全”。

第三节 物理化学实验中的误差问题

化学是一门建立在实验基础上的科学。在物理化学实验教学中,任意物理量数值的测量,可分为直接测量和间接测量两种方法。

直接测量:测量结果可以很直观地直接用实验数据表示的,称为直接测量,如用直尺

测量物体的长度,用天平称量物质的质量,用温度计测量温度等均属于直接测量。

间接测量:测量结果要由测得的若干个直接测量的数据,运用某种方法,如作图、公式计算进行处理而得到的测量,称为间接测量。物理化学实验中的结果,大部分是间接测量得到的。

由于实验方法的可靠程度、所有仪器的精密度、实验者感官的限制等各种因素的影响,使得一切测量都存在一定的误差,称为测量误差——测量值与真值之差。因此必须对误差产生的原因及其规律进行研究,了解测量结果的可靠程度,从而提出合理的实验改进方案,选择适当的仪器。同时,通过实验数据的列表、作图、建立数学关系式等处理步骤,使实验结果成为有参考价值的资料,这在科学研究中是非常必要的,也是必不可少的。

一、误差的分类

根据误差的来源及其性质不同,可将误差分为系统误差、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,测量误差的绝对值和符号保持恒定,或在条件改变时,按某一确定的规律而变化的误差,此类误差称为系统误差,也称为恒定误差。其误差的来源如下。

- ① 仪器刻度不准或零点发生变动,样品的纯度不符合要求等。
- ② 实验条件控制不严格。如用滴重法测量液体的表面张力时,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。如读数恒偏高或偏低;在光学测量中用视觉确定终点和电学测量中确定终点时,实验者本身所引起的系统误差。
- ④ 实验方法本身的缺陷。如反应无法进行完全、指示剂选择不当、使用了近似的计算公式等。

系统误差在相同的条件下重复实验无法消除,但是可以通过采用标准样品对实验者自身进行校正、对仪器进行校正、选择合适的实验方法、修正计算公式等来减少系统误差。只有当不同的实验者采用不同的校正方法、不同的仪器所得实验数据相吻合,才可以认为系统误差基本被消除。

2. 偶然误差

在相同条件下,多次重复测定同一物理量时,每次测量结果都有些不同,它们围绕着一数值上下无规则变动,其误差符号时正时负,其误差绝对值时大时小,但随测量次数的增加,其平均值趋于零,这类误差称为偶然误差,也称为随机误差。偶然误差产生的原因并不确定,但大致如下。

- ① 无法控制的某些环境条件的不规则变化,如实验场所的大气压、温度的波动。
- ② 实验者对仪器最小分度值以内的估读,很难每次严格相同。
- ③ 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、质量较差的电子仪器时最为明显。

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而引起的误差,称为过失误差。这是一种明显歪曲实验结果的误差,无规律可循,例如实验者使用了有问题的仪器、实验者选错、记错或算错数据等都会引起过失误差。一旦发现此类误差存在,所得数据应予以舍弃、剔除。

上述三类误差都会影响测量结果。显然,过失误差在实验中是不允许发生的,如果仔细地认真地操作实验,也是完全可以避免的。

二、测量的准确度与测量的精确度

准确度是指测量结果的准确性,即测量结果与真值之间的吻合程度。真值是指用已消除系统误差的实验手段和方法进行足够多次的测量所得的算术平均值或文献手册中的公认值。

精密度是指在实际工作中,实验者在同一条件下平行测量多次,测量值之间相互接近的程度,反映了测量结果的重复性、再现性和平行性。

系统误差降低准确度,偶然误差降低精密度。测量的准确度和精密度是有区别的,在一组测量中,精密度高不一定能保证准确度高,但准确度高必须有精确度高做保证。

为使测量结果达到足够的精密度,应遵循下述程序进行处理和检查。

(1) 正确选择仪器

按实验要求,确定所用仪器的规格。仪器的精密度不能低于实验结果要求的精密度,但也不必过优于实验结果的精密度。

(2) 校正实验仪器和药品的系统误差

即校正仪器、纯化药品,并选用标准样品测量。

(3) 减小测量过程中的偶然误差

测定某种物理量时,在相同的实验条件下,要进行多次重复测量,直至测量结果围绕某一数值上下不规则变动时,取这些测量数值的算术平均值。

(4) 重复实验进行检验

当测量结果达不到要求的精密度,并确认为系统误差时,应进一步探讨,多次重复实验。

三、误差和偏差的表示方法

1. 误差的表示方法

为了表达测量的准确度,将误差分为绝对误差和相对误差两种表示方法。

(1) 绝对误差

绝对误差表示测量值(x)和真实值(x_T)的差值,表示测量的准确度。可表示为:

$$\Delta x = x - x_T$$

(2) 相对误差

相对误差表示绝对误差占真实值的百分比。可表示为：

$$\text{相对误差} = \frac{\Delta x}{x_T} \times 100\%$$

相对误差能反映误差在真实值中所占的比例，对比较各种情况下测得结果的准确度更为方便和适用。

2. 偏差的表示方法

偏差与误差是不同的两个概念。在实际工作中，对于待分析试样，一般要进行多次平行测量，以求得分析结果的平均值。在这种情况下，通常采用“偏差”来衡量所得结果的精密度。偏差越小，说明结果的精密度越高，因此偏差的大小是衡量精密度高低的尺度。

偏差表示测量值和平均值之间的差值，偏差一般有三种表达方法。

① 平均偏差

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

② 标准偏差（或称为均方根偏差）

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

③ 或然偏差

$$P = 0.675\sigma$$

平均偏差最大的优点就是计算简便，但用平均偏差表示时，可能会把偏离程度较大的测量结果给掩盖；标准偏差对实际测量中较大或较小的偏差反映比较灵敏，因此标准偏差是表示精密度很好的方法，在近代科学中多采用标准偏差。

为了表达测量的精密度，偏差又分为绝对偏差和相对偏差两种表示方法。

(1) 绝对偏差

表示测量值 (x_i) 和平均值 ($\bar{x}$) 的差值，表示测量的精密度。即

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

其实验结果的表示形式为： $\bar{x} \pm \bar{d}$ 或 $\bar{x} \pm \sigma$ 。

式中 $\bar{d}$ 、 σ ——平均偏差和标准偏差，一般以一位或两位数字表示。

(2) 相对偏差

每个测量值的绝对偏差占平均值的百分比。表示测量的精密度，即各次测量值相互靠近的程度，对比较在各种情况下测得结果的精密度更为直观。

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

相对偏差也可用平均相对偏差和标准相对偏差来计算：

$$\text{平均相对偏差} = \pm \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$\text{标准相对偏差} = \pm \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%$$

第四节 物理化学实验中有有效数字的计算及规则

一、有效数字的确定

在科学实验中,对于任一物理量的测定,其准确度都是有一定限度的。那么实际能观测到的数字就是有效数字,例如读取滴定管上的刻度,甲读得 24.52mL,乙读得 24.54mL,丙读得 24.53mL,丁读得 24.54mL。这四个数值中,前三位数字都是准确读得的,而第四位数字因为没有刻度,是估计出来的,因此不同的人读数时会稍有差别。第四位数字不甚准确,称为可疑数字。一般在有效数字中只有最后一位是不甚准确的,其余各数字都是准确的。

下面各数的有效数字位数:

1.0002	23401	五位有效数字
0.2000	20.32%	四位有效数字
0.0283	1.56×10^{-10}	三位有效数字
62	0.0050	两位有效数字
0.04	2×10^5	一位有效数字
1234000	300	有效数字位数含糊不清

可以看出以上数据中,“0”在不同的位置所起的作用是不同的,它可以是有效数字,也可以不是有效数字。

二、有效数字的修约规则

由于间接测量结果需要进行计算,涉及运算过程中有效数字位数的确定问题。下面介绍有关规则。

- ① 有效数字位数确定后,按“四舍六入五成双”的规则,舍弃多余的数字。
- ② 误差和偏差中,一般只有一个有效数字,至多不能超过两位。
- ③ 任何一物理量的数据,其有效数字的最后一位,在位数上应和误差的最后一位看齐。例如,记成 1.35 ± 0.01 是正确的,若记成 1.351 ± 0.01 或 1.3 ± 0.01 意义就不清楚了。

④ 有效数字位数含糊不清的,为了明确地表明有效数字位数,一般常用科学记数法。如下列一组数据

$$1234, 0.1234, 0.0001234, 1234000$$

前3个数都是四位有效数字,但第四个数 1234000,就很难说后面三个“0”是否是有效数字,这个数是七位有效数字,还是六位、五位有效数字等等,为了避免这种困难,上述数据常表示成科学记数法。

$$1.234 \times 10^3, 1.234 \times 10^{-1}, 1.234 \times 10^{-4}, 1.234 \times 10^6$$