

高等学校“十三五”规划教材

# 物理化学实验

■ 王亚珍 彭 荣 王七容 主编

第二版

WULI  
HUAXUE  
SHIYAN



 化学工业出版社



高等学校“十三五”规划教材

# 物理化学实验

■ 王亚珍 彭 荣 王七容 主编

第二版

WULI  
HUAXUE  
SHIYAN



化学工业出版社

· 北京 ·

《物理化学实验》(第二版)按绪论、基础性实验、综合设计性实验、研究性实验、常用仪器的使用、常用仪器操作训练项目及附录安排内容。在实验项目选择上,注意基础与提高相结合,由浅入深,循序渐进,达到培养学生独立完成和设计实验的目的。全书共30个基础实验、7个综合设计性实验、10个研究性实验,所选实验仪器与高校的实验条件相吻合,通用性强。书中对数据处理软件如Excel和Origin的介绍结合具体实验项目进行,以提高学生的计算机应用能力。

《物理化学实验》(第二版)可作为高等院校化学化工类专业本科生的教材,也可供相关科研人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/王亚珍,彭荣,王七容主编.—2  
版.—北京:化学工业出版社,2019.7

高等学校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-34251-5

I. ①物… II. ①王… ②彭… ③王… 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(2019)第064044号

责任编辑:宋林青  
责任校对:刘颖

文字编辑:刘志茹  
装帧设计:刘丽华

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)

印刷:三河市航远印刷有限公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张13 $\frac{1}{4}$  字数318千字 2019年9月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 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:29.80元

版权所有 违者必究

# 《物理化学实验》编写人员

主 编 王亚珍 (江汉大学)  
彭 荣 (湖北文理学院)  
王七容 (湖北工程学院)

副 主 编 徐俊晖 (江汉大学)  
曹春华 (江汉大学)

编 者 徐志花 (江汉大学)  
江 云 (江汉大学)  
李海峰 (江汉大学)  
陈少峰 (江汉大学)  
蒋旭东 (江汉大学)

# 前 言

由江汉大学主编，其他两所兄弟院校共同编写的《物理化学实验》，自2013年由化学工业出版社出版以来，被国内很多高校采用。随着物理化学实验条件的改善，实验内容的调整，编写单位以及参编人员的变动等，为适应教学的需要和这些变化，有必要对《物理化学实验》教材进行修订。这次修订以第一版为基础，保留了原教材绪论、基础性实验、综合设计性实验、研究性实验、常用仪器的使用、常用仪器操作训练项目、附录七个部分的基本构架。

绪论中1.3节数据处理部分由于Excel、Origin等软件版本的升级，重新进行了编写，增加了“物理化学实验室安全常识”内容。

基础性实验由33个缩减到30个，考虑到仪器设备的智能化操作和实验技术的提升，删除了很少开设的四个实验，分别是“恒温槽装配与性能测试”“氨基甲酸铵分解平衡常数的测定”“氯离子选择电极的性能测定与应用”及“脉冲式微型催化反应器评价催化活性”；考虑到数字电位综合测试仪的普遍使用，仪器操作简化，实验用时太短，合并原实验“电池电动势的测定”和“电动势法测定化学反应的热力学函数变化值”为一个新的实验，名称仍为“电池电动势的测定”；新增了“氢超电势的测定”和“摩尔折射率的测定”两个实验。原实验“电导法测定弱电解质的电离平衡常数”采用的是交流电桥法，由于交流电桥的滑线变阻器定制困难，实验中改为电导率仪测定，实验名称不变。原实验“难溶盐溶解度的测定”，因实验“电导法测定弱电解质的电离平衡常数”已调整为电导率法，为避免重复，删除方法一部分，保留方法二电动势法的测定。除了上述变动外，对保留的其他实验内容也全部进行了修订，包括仪器的更新及对应实验操作部分的修改。

综合设计性实验部分，原实验“醋酸性质测试”因内容过多，实验时间过长，此次修订对实验内容进行了调整和拆分，调整后实验名称分别为“液体摩尔蒸发焓的测定”“醋酸极限摩尔电导率的测定”“表面活性物质分子截面积的测定”。综合设计性实验数量由5个增加到7个。

研究性实验部分，根据专业发展方向的调整，新增三个实验，分别是“金属有机框架材料的合成及其电容性能测试”“磁性壳聚糖的制备及其吸附性能研究”“可见光催化剂 $g-C_3N_4$ 的制备及分解水制氢性能的研究”，研究性实验数量增加到10个。同时对部分实验后面的参考文献进行了更新。

常用仪器的使用部分，由于仪器更新，相应内容进行了较大的改动和更新，同时在温度测量部分，因原实验“恒温槽装配与性能测试”的删除，新增了“恒温槽及温度控制”内容。

保留了原教材的特色内容“常用仪器操作训练项目”。

原教材的部分参编人员由于年龄原因已退休，或者工作有变动，因此重新调整了本教材修订的参编人员，主要有王亚珍、彭荣、王七容、徐俊晖、曹春华、徐志花、江云、李海峰、陈少峰、蒋旭东，其中王亚珍教授、彭荣教授和王七容老师任主编，徐俊晖博士和曹春华博士任副主编。王亚珍负责本次教材修订的全面工作，并参与修订了实验十二、十五、四

十一、四十二；王七容修订了实验三、四、五、七、八、二十四、二十六、二十七；彭荣修订了实验六、十八、二十；徐俊晖修订了绪论、实验十、十一、十四、十七、十九、三十二、三十四、三十六及第六部分；曹春华修订了实验十六、二十一、三十九、四十四；江云修订了第五部分常用仪器的使用；李海峰修订了实验二十三；陈少峰修订了实验一，蒋旭东修订了实验二。徐俊晖负责整理和校对全稿，王亚珍负责最后定稿。

本教材的出版和修订得到了江汉大学化学与环境工程学院、江汉大学教务处的大力支持和资助。江汉大学胡思前教授认真审阅了本教材，并提出了许多宝贵的修改意见和建议；化学工业出版社的编辑为本教材的修订和出版付出了许多心血，编者在此对他们谨致深深的谢意。

限于水平，书中疏漏或不妥之处在所难免，恳请读者不吝赐教。

编 者

2019年1月

# 第一版前言

本教材是按照教育部高等学校化学类专业教学指导委员会对物理化学实验的要求，结合我们连续使用多年且不断改进的物理化学实验讲义，集编者多年来的物理化学实验教学改革经验和成果编写而成的。

随着高等学校物理化学教师队伍不断充实，实验教学仪器设备不断更新和改善，物理化学学科为适应社会发展需要，培养社会适应性人才，必须考查学生综合运用化学原理和实验方法及实验技术解决实际测量问题的能力，考查学生设计实验的思想和能力、正确处理实验数据的能力。本书一方面加强了对学生基本操作、基本技能和独立实验工作能力的培养，另一方面联系生活实际及结合教师科研开设了一些较高层次的综合设计性和研究性实验供学生选择，同时还增强了学生对物理化学实验常用仪器设备的操作训练。多年来的教学实践证明，物理化学实验课程的教学质量明显提高。本教材在编写上具有以下特点。

## 1. 内容丰富

全书内容丰富，信息量大。基础性实验部分，选择了 33 个实验（含结构化学部分），同时有 5 个综合设计性实验，7 个研究性实验，可供不同学校的教师及学生选择。对物理化学实验中用到的仪器设备进行了整合，并单独列为一章——第五部分，便于教师和学生快速浏览所需仪器设备的使用方法。为使学生掌握物理化学实验中常用仪器的使用，增加了物理化学实验常用仪器操作训练项目。为方便学生在不同实验项目中查阅和处理数据，编写了 24 个附录。

## 2. 层次清晰

本教材以增加实验范围、扩展学生视野为基本出发点，将过去单一的基础性实验，扩展为基础性实验、综合设计性实验以及研究性实验三个教学层次，每个教学层次有不同的教学目的与要求，使传统实验内容与现代内容兼顾，基本实验技能与综合应用能力并存，由浅入深、循序渐进，最终达到培养学生独立完成实验与独立设计实验的能力，促进学生创新意识和创新能力的提高。此外，我们还按照物理化学理论课程体系对实验内容进行了归类。这种“多层次、开放性”的实验教学体系便于教师根据不同专业、不同学时的教学特点，灵活选择实验教学内容。

## 3. 与时俱进

实验数据处理是物理化学实验教学的一项重要内容。过去，学生做完实验后，教师一般要求学生用坐标纸绘图和处理数据。随着计算机知识的普及以及计算机在物理化学实验中的应用，本教材增加了常用数据处理软件如 Excel、Origin 等对实验数据的处理方法，并对一些具有代表性的实验要求学生必须掌握利用软件处理实验数据的技术，如表面张力测定实验中要求学生学会用 Origin 软件对实验数据进行非线性拟合等。

本教材编写工作主要由王亚珍、彭荣、徐志花、徐俊晖、吴天奎、许江扬、林雨露等完成，王亚珍教授担任主编，彭荣副教授、徐志花副教授担任副主编。实验一、实验四～实验九、实验十二、实验十九、实验二十二、实验二十三、实验二十五、实验三十、实验三十九～实验四十二以及附录部分由王亚珍编写；实验十、实验十五～实验十八、实验二十、实验三

十一、实验四十三由彭荣编写；实验三十二、实验三十三、实验四十四、实验四十五及第五部分 5.11 X 射线粉末衍射仪简介由徐志花编写；第一部分绪论、实验十一、实验十三、实验十四、实验二十一、实验二十四、实验二十六及实验二十七由徐俊晖编写；实验二及第五部分 5.1~5.10 由吴天奎编写；实验三十四~实验三十八以及第六部分由许江扬编写；实验三、实验二十八、实验二十九由林雨露编写。徐俊晖对本教材进行了认真的审阅，江汉大学陈少峰、蒋旭东、曹春华等老师对本教材的编写提出了宝贵意见，王亚珍负责整理和最后定稿。

在本书编写中编者还参考了其他兄弟院校物理化学实验教材的相关内容；江汉大学化学与环境工程学院及教务处对该教材的出版给予了大力支持；化学工业出版社为本教材的出版费了许多心血，在此一并谨致谢意。

在编写此教材时，我们对自编的物理化学实验讲义所有内容进行了修改与修订，但限于编者的水平，不妥或疏漏之处在所难免，希望读者不吝指正。

编 者

2013 年 3 月

# 目 录

<b>第一部分 绪论</b> .....	1
1.1 物理化学实验目的与要求 .....	1
1.1.1 物理化学实验目的 .....	1
1.1.2 物理化学实验要求 .....	1
1.1.3 物理化学实验注意事项 .....	1
1.2 误差分析和数据处理 .....	2
1.2.1 基本概念 .....	2
1.2.2 间接测量结果的误差分析 .....	6
1.2.3 实验数据处理 .....	7
1.3 实验数据的计算机处理——Excel 与 Origin 的应用 .....	9
1.3.1 Excel 的应用 .....	10
1.3.2 Origin 的应用 .....	15
1.4 物理化学实验室安全常识 .....	20
1.4.1 安全用电 .....	20
1.4.2 化学危害的预防 .....	21
1.4.3 特殊设备的安全使用 .....	22
1.5 实验预习报告与实验报告的书写规范 .....	23
1.5.1 实验预习报告的书写要求 .....	23
1.5.2 实验报告的书写要求 .....	23
<b>第二部分 基础性实验</b> .....	25
热力学部分 .....	25
实验一 燃烧热的测定 .....	25
实验二 溶解热的测定 .....	33
实验三 凝固点降低法测分子量 .....	35
实验四 液体饱和蒸气压的测定 .....	38
实验五 异丙醇-环己烷双液系相图 .....	40
实验六 金属相图的绘制 .....	43
实验七 液相平衡 .....	46
实验八 甲基红酸解离平衡常数的测定 .....	49
实验九 差热-热重分析 .....	52
电化学部分 .....	54
实验十 电导法测定弱电解质的电离平衡常数 .....	54

实验十一	电池电动势的测定 .....	56
实验十二	难溶盐溶度积的测定 .....	60
实验十三	电解质溶液活度系数的测定 .....	62
实验十四	希托夫法测定离子的迁移数 .....	64
实验十五	循环伏安法测定铁氰化钾的电极反应过程 .....	67
实验十六	氢超电势的测定 .....	70
实验十七	恒电位法测定金属的极化曲线 .....	72
动力学部分 .....		76
实验十八	蔗糖水解反应速率常数的测定 .....	76
实验十九	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定 .....	78
实验二十	丙酮碘化反应 .....	81
表面与胶体化学部分 .....		85
实验二十一	表面张力测定——最大气泡压力法测定溶液的表面张力 .....	85
实验二十二	固体比表面的测定——溶液吸附法 .....	95
实验二十三	固体比表面的测定——BET 容量法 .....	97
实验二十四	电泳 .....	101
实验二十五	电渗 .....	104
实验二十六	黏度法测定高聚物分子量 .....	107
实验二十七	摩尔折射度的测定 .....	111
实验二十八	偶极矩和介电常数的测定 .....	113
结构化学部分 .....		119
实验二十九	磁化率的测定 .....	119
实验三十	X 射线粉末衍射法物相定性分析 .....	124
<b>第三部分 综合设计性实验 .....</b>		<b>127</b>
实验三十一	固、液体可燃物燃烧热的测定 .....	127
实验三十二	液体摩尔蒸发焓的测定 .....	128
实验三十三	凝固点降低法测弱电解质的电离平衡常数 .....	129
实验三十四	醋酸极限摩尔电导率的测定 .....	130
实验三十五	电动势法测络合物的稳定常数 .....	131
实验三十六	表面活性物质分子截面积的测定 .....	132
实验三十七	普通洗衣粉临界胶束浓度的测定 .....	134
<b>第四部分 研究性实验 .....</b>		<b>136</b>
实验三十八	环糊精与十二烷基硫酸钠包结作用研究 .....	136
实验三十九	磁性壳聚糖的制备及其吸附性能研究 .....	137
实验四十	溶胶形成条件的探索及 Zeta 电位的测定 .....	139
实验四十一	纳米分散系统在电化学中的应用 .....	140
实验四十二	金属有机框架材料的合成及其电容性能测试 .....	142

实验四十三	表面活性剂增敏催化动力学光度法研究	143
实验四十四	可见光催化剂 $g-C_3N_4$ 的制备及分解水制氢性能的研究	144
实验四十五	$TiO_2$ 纳米管阵列的电化学制备及光电催化降解甲基橙性能的研究	146
实验四十六	$\alpha-Fe_2O_3$ 纳米材料的制备及性质	148
实验四十七	碳量子点的电化学制备及其荧光性能测试	149

## 第五部分 常用仪器的使用 ..... 151

5.1	温度测量及控制	151
5.1.1	水银温度计	151
5.1.2	贝克曼温度计	152
5.1.3	SWC-II <sub>C</sub> 数字贝克曼温度计	153
5.1.4	SWC-II <sub>D</sub> 精密数字温度温差仪	155
5.1.5	恒温槽及温度控制	156
5.2	压力测量与压力计	158
5.2.1	福廷式气压计	158
5.2.2	DP-A 精密数字压力温度计	160
5.2.3	真空技术	161
5.2.4	2XZ 型直联旋片式真空泵	162
5.3	氧气钢瓶与氧气减压阀	164
5.3.1	氧气钢瓶	164
5.3.2	氧气减压阀	164
5.4	阿贝折光仪	165
5.4.1	构造原理	165
5.4.2	使用方法	167
5.5	721G 型和 721E 型可见分光光度计	168
5.5.1	721G 型可见分光光度计	168
5.5.2	721E 型分光光度计	169
5.6	pHS-3C 型酸度计	171
5.6.1	pH 值的测定原理	171
5.6.2	仪器介绍	171
5.6.3	仪器使用方法	172
5.6.4	仪器的维护及注意事项	173
5.7	SDC-II 型数字电位差综合测试仪	173
5.7.1	仪器特点	173
5.7.2	使用方法	173
5.7.3	维护注意事项	175
5.8	旋光仪	175
5.8.1	构造原理	175
5.8.2	仪器结构和使用方法	177

5.8.3 仪器维护 .....	178
5.9 电导率仪 .....	178
5.9.1 测量原理 .....	178
5.9.2 使用方法 .....	179
5.10 CHI660E 电化学工作站 .....	180
5.10.1 仪器的安装 .....	180
5.10.2 仪器的初步测试 .....	181
5.10.3 实验操作 .....	182
5.10.4 其他注意事项 .....	183
5.10.5 关于仪器的噪声和灵敏度 .....	183
5.11 X 射线衍射仪简介 .....	184
5.11.1 基本构造 .....	184
5.11.2 X 射线衍射原理 .....	184
5.11.3 X 射线衍射分析的应用 .....	185
<b>第六部分 常用仪器操作训练项目</b> .....	<b>187</b>
6.1 物理化学实验中常用仪器操作训练项目 (1) .....	187
6.1.1 训练项目及课时 .....	187
6.1.2 训练时间 .....	188
6.1.3 注意事项 .....	188
6.1.4 操作考试 .....	188
6.2 物理化学实验中常用仪器操作训练项目 (2) .....	188
6.2.1 训练项目及课时 .....	188
6.2.2 训练时间 .....	189
6.2.3 注意事项 .....	189
6.2.4 操作考试 .....	189
<b>附录</b> .....	<b>190</b>
附录一 用于构成十进倍数和分数单位的词头 .....	190
附录二 能量单位换算表 .....	190
附录三 IUPAC 推荐的五种标准缓冲溶液的 pH .....	190
附录四 不同温度下水的密度 .....	191
附录五 不同温度下水的饱和蒸气压 .....	191
附录六 几种常用液体的折射率 (25℃, 钠光 $\lambda = 589.3\text{nm}$ ) .....	191
附录七 恒沸混合物的沸点和组成 (101325Pa) .....	191
附录八 低共熔混合物的组成和低共熔温度 .....	192
附录九 质量摩尔凝固点降低常数 .....	192
附录十 醋酸的标准电离平衡常数 .....	192
附录十一 水的表面张力 .....	192

附录十二	乙醇水溶液的表面张力	193
附录十三	不同温度下水的黏度	193
附录十四	一些常见液体物质的介电常数	194
附录十五	气相中常见分子的偶极矩	194
附录十六	饱和标准电池电动势-温度公式	194
附录十七	常用参比电极在 25℃ 时的电极电势及温度系数 $\alpha$ (相对于标准氢电极)	194
附录十八	水的电导率 $\kappa$	195
附录十九	不同温度下 KCl 的电导率 $\kappa$	195
附录二十	一些离子在水溶液中的摩尔电导率 (25℃)	195
附录二十一	强电解质溶液的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ (25℃)	196
附录二十二	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{NdCl}_3$ 溶液的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ (25℃)	197
附录二十三	某些有机化合物的燃烧热 (101325Pa, 25℃)	197
附录二十四	一些燃料的燃烧值	198
参考文献		199

# 第一部分 绪 论

## 1.1 物理化学实验目的与要求

### 1.1.1 物理化学实验目的

物理化学实验是化学实验的重要分支，它以测量系统的物理量为基本内容，通过实验手段，研究系统的物理性质以及这些物理性质与化学反应之间的某些重要规律。物理化学实验的目的：

- ①通过物理化学实验，使学生掌握有关基本仪器的使用方法，掌握实验要领及技能，培养学生观察实验现象、正确记录和处理实验数据，以及分析问题和解决问题的能力；
- ②加深学生对物理化学基本理论和概念的理解并巩固所学习的知识；
- ③培养学生严肃认真、实事求是和一丝不苟的科学态度及工作作风。

### 1.1.2 物理化学实验要求

①实验前预习。为做好实验，实验前必须有充分的准备，认真仔细阅读实验内容，了解实验的目的要求，熟悉仪器装置及操作步骤，并写出预习报告（包括实验目的及原理、实验操作计划及要点、原始数据记录表格以及预习中遇到的疑难问题等），没有预习报告者不得进行实验。

②进入实验室后，教师应检查学生的预习情况，并对学生进行必要的提问和考查，不合格者不能进行实验。

③实验过程。首先检查测量仪器和试剂是否符合要求，并做好实验的各种准备工作。在实验过程中，要仔细观察实验现象，详细记录原始数据及条件，不要用铅笔或红笔记录，不要将数据写在纸片上。记录一系列数据时，宜采用三线表形式纵向记录数据而非横向记录。实验应严格按照所给条件进行，要做到一丝不苟、有条不紊、实事求是。要积极思考，善于发现和解释实验中出现的各种问题。实验完毕，应将原始数据记录交教师审查，合格后再拆卸实验装置。

④实验报告。实验完毕，应认真填写实验报告。实验报告应包括：实验目的、实验原理、实验步骤、数据记录、数据处理（含误差分析）、思考题与误差分析等几个部分。实验数据应尽可能采用表格形式展示，严格按照误差及数据处理的各项规定进行仔细的计算和作图，并正确写出实验的最终结果与相对误差。若误差超过了实验要求的一定范围，还应进行误差分析。数据处理和作图应尽量用计算机软件处理，若采用坐标纸绘图，必须用铅笔画图。下次实验时，交上次实验报告，未交者不能进行实验。教师应根据实验所用的仪器、试剂及具体操作条件，提出实验结果数据的要求范围，学生如达不到此要求，则须重做该实验。

### 1.1.3 物理化学实验注意事项

- ①实验前要按预习报告认真核对仪器与药品，若不齐全或破损，应向指导教师报告，及

时补充和更换。

②实验开始前要进行仪器的安装和电路连接,必须经教师检查后方能正式开始实验(电路连接后未经教师检查,不得接通电源)。

③仪器使用须按仪器的操作规程进行,以防损坏。未经指导教师同意不得擅自改变操作方法。

④实验时,除所用仪器外,不得动用其他仪器,以免影响其他实验的正常进行。

⑤在实验过程中,需注意节约药品,以免浪费;废弃物和废弃药品应按要求分类放置到指定的位置。

⑥实验过程中如有仪器损坏,应立即报告教师,检查原因并登记损坏情况。

⑦实验时,要保持安静及台面的整洁,书包、衣服等物品不要放在实验台上。

⑧实验完毕后应在实验仪器的使用登记本和实验室情况登记本上如实做好登记。并将仪器、药品整理好放回原处,清洁所用仪器,打扫实验室卫生,关紧水龙头、关闭电源,教师检查合格后,方能离开实验室。

## 1.2 误差分析和数据处理

在科学研究和实验工作中,一方面要拟定实验的方案,选择一定精度的仪器和适当的方法进行测量;另一方面必须将所测得的数据加以整理归纳,科学地分析并寻求被研究变量间的规律。但由于仪器和感觉器官的限制,实验测得的数据只能达到一定程度的准确性。因此,在着手实验之前要了解测量所能达到的准确度,在实验以后合理地进行数据处理;必须具有正确的误差概念,在此基础上通过误差分析,选用最合适的仪器量程,寻找适当的实验方法,得出测量的有利条件。下面首先简要介绍有关误差的几个基本概念。

### 1.2.1 基本概念

#### 1.2.1.1 误差

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,所得结果常常不能完全一致,总会有一定的误差或偏差。严格来说,误差是指观测值与真值之差,偏差是指观测值与平均值之差。但习惯上常将两者混用而不加以区别。

根据误差的种类、性质以及产生的原因,可将误差分为系统误差、偶然误差和过失误差三种。

##### (1) 系统误差

系统误差是由于某种特殊原因所造成的恒定偏差,或者偏大或者偏小,其数值总可设法加以确定,因而一般来说,它们对测量结果的影响可用修正量来校正。导致系统误差的原因如下。

①仪器误差 这是由于仪器构造不够完善,示数部分的刻度划分得不够准确引起的,如天平零点的移动,气压表的真空度不高,温度计、移液管、滴定管的刻度不够准确等。

②测量方法本身的限制 如根据理想气体方程式测量某蒸气的分子量时,由于实际气体对理想气体有偏差,不用外推法求得的分子量总比实际的分子量大。

③个人习惯性误差 这是由观测者自己的习惯和特点所引起,如记录某一信号的时间总是滞后、有人对颜色的感觉不灵敏、滴定等当点总是偏高等。

系统误差决定测量结果的准确度。它恒偏于一方,偏正或偏负,测量次数的增加并不能

使之消除。通常是用几种不同的实验技术或不同的实验方法或改变实验条件、调换仪器等，以确定有无系统误差存在，并确定其性质，设法消除或使之减少，以提高准确度。

### (2) 偶然误差

实验时即使采用了完善的仪器，选择了恰当的方法，经过了精细的观测，仍会有一些的误差存在。这是由于实验者感官的灵敏度有限或技巧不够熟练、仪器的准确度限制以及许多不能预料的其他因素对测量的影响所引起的，这类误差称为偶然误差。它在实验中总是存在的，无法完全避免，但它服从概率分布。偶然误差是可变的，有时大，有时小，有时正，有时负。但如果多次测量，便会发现数据的分布符合一般统计规律。这种规律可用图 1-1 中的典型曲线表示，此曲线称为误差正态分布曲线，此曲线的函数形式为：

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad \text{或} \quad y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2}$$

式中， $h$  为精确度指数； $\sigma$  为标准误差。 $h$  与  $\sigma$  的关系为：

$$h = \frac{1}{\sigma\sqrt{2}}$$

由图 1-1 中的曲线可以看出以下几点。

① 误差小的比误差大的出现机会多，故误差的概率与误差的大小有关。个别特别大的误差出现的次数极少。

② 由于正态分布曲线与  $y$  轴对称，因此数值大小相同，符号相反的正、负误差出现的概率近于相等。如以  $m$  代表无限多次测量结果的平均值，在没有系统误差的情况下，它可以代表真值， $\sigma$  为无限多次测量所得标准误差。由数理统计方法分析可以得出，误差在  $\pm\sigma$  内出现的概率是 68.3%，在  $\pm 2\sigma$  内出现的概率是 95.5%，在  $\pm 3\sigma$  内出现的概率是 99.7%，可见误差超过  $\pm 3\sigma$  的出现概率只有 0.3%。因此如果多次重复测量中个别数据的误差之绝对值大于  $3\sigma$ ，则这个极端值可以舍去。

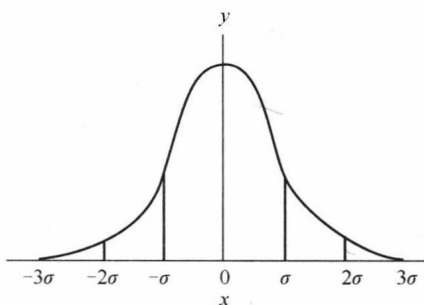


图 1-1 误差正态分布曲线

偶然误差虽不能完全消除，但基于误差理论对多次测量结果进行统计处理，可以获得被测定的最佳代表值及对测量精密度作出正确的评价。在基础物理化学实验中的测量次数有限，若要采用这种统计处理方法进行严格计算可查阅有关参考书。

### (3) 过失误差

这是由于实验过程中犯了某种不应有的错误所引起的，如标度看错、记录写错、计算弄错等。此类误差无规律可循，只要多方警惕，细心操作，过失误差是完全可以避免的。

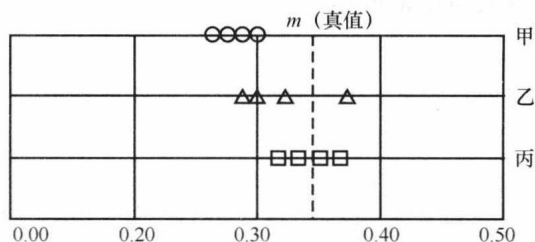


图 1-2 甲、乙、丙三人的观测结果示意图

#### 1.2.1.2 准确度和精密度

准确度是表示观测值与真值接近程度；精密度是表示各观测值相互接近的程度。精密度高又称再现性好。在一组测量中，尽管精密度很高，但准确度不一定很好；相反，若准确度好，则精密度一定高。准确度与精密度的区别，可用图 1-2 加以说明。

例如，甲、乙、丙三人同时测定某一物

理量,各分析四次,从图 1-2 可见,甲的测定结果的精密度很高,但平均值与真值相差较大,说明其准确度低。乙的测定结果的精密度不高,准确度也低。只有丙的测定结果的精密度和准确度均高。必须指出的是在科学测量中,只有设想的真值,通常是以运用正确测量方法并用校正过的仪器多次测量所得的算术平均值或载之文献手册的公认值来代替的。

### 1.2.1.3 绝对误差与相对误差

绝对误差是观测值与真值之差。相对误差是指绝对误差在真值中所占百分数。它们分别可用下列两式表示:

$$\text{绝对误差} = \text{观测值} - \text{真值}$$

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

绝对误差的表示单位与被测者是相同的,而相对误差是无量纲的。因此不同物理量的相对误差可以相互比较。这样,无论是比较各种测量的精密度或是评定测量结果的准确度,采用相对误差更为方便。

### 1.2.1.4 平均误差和标准误差

①平均误差 为了说明测量结果的精密度,一般以单次测量结果的平均误差表示,即:

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n}$$

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。

②相对平均误差 单次测量结果的相对平均误差为:

$$\text{相对平均误差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中,  $\bar{x}$  为算术平均值,即  $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n}$ 。

③标准误差 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

又称为均方根误差,其定义为:  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n}}$  ( $i=1,2,3,\cdots$ )。当测量次数不多时,标准误差  $\sigma$  可按下式计算:

$$\sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

式中,  $d_i = x_i - \bar{x}$ , 一般实验  $n$  是有限的测定次数。

用标准误差表示精密度要比用平均误差好,因为单次测量的误差平方之后,较大的误差更显著地反映出来,这就更能说明数据的分散程度。例如甲、乙两人进行某实验,甲的两次测量误差为 +1、-3,而乙为 +2、-2。显然乙的实验精密度比甲高,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。因此化学工作者在精密地计算实验误差时,大多用标准误差,而不用以百分数表示的算术平均误差。

### 1.2.1.5 有效数字与运算法则

在实验工作中,对任一物理量的测定,其准确度都是有限的,只能以某一近似值表示。因此测量数据的准确度就不能超过测量所允许的范围。如果任意将近似值保留过多的位数,反而歪曲测量结果的真实性。实际上有效数字的位数就指明了测量准确度。现将有关有效数