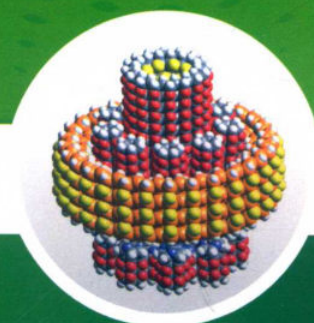


高等学校“十三五”规划教材

物理化学实验

第二版

邵晨 许炎妹 主编



WULIHUAXUE 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

第二版

邵晨 许炎妹 主编

北京 第二版 主编 邵晨 许炎妹 主编

化学工业出版社, 2018

高等学校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-32288-0

1. 物理化学实验 第二版 邵晨 许炎妹 主编

化学工业出版社 教材 ISBN 978-7-122-32288-0

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第14283号

100011

北京 5 层 1 次印刷

98881898

责任编辑: 宋林青

责任校对: 刘 静

出版发行: 化学工业出版社

印 刷: 北京市顺义区

装 订: 北京市顺义区

787mm×1092mm 1/16 印

邮政寄购: 010-64218288 (特)

网 址: <http://www.cip.cn>

凡购买本书, 如欲索取相关资料, 请向北京顺义区



化学工业出版社

定价: 38.00元

北京

《物理化学实验》(第二版) 共分为四个部分: 第1部分为绪论, 主要介绍物理化学实验的目的、要求和注意事项, 物理化学实验数据的测量与处理, 物理化学实验的安全知识; 第2部分为实验, 共编入二十个实验, 内容涉及热力学、电化学、动力学、表面现象和胶体化学, 各实验均加入了预习要求、注意事项和讨论, 部分实验还添加了利用计算机处理实验数据的内容, 以提高学生的计算机应用能力; 第3部分对物理化学实验的基本知识与技术作了较详细的介绍; 第4部分为附录, 附有物理化学实验常用数据表, 便于学生查阅和引用。

《物理化学实验》(第二版) 重点突出, 实用性强, 适用于化工、环境、高分子、材料及食品、烟草、生物等专业, 同时也可供同类院校及相关专业人员使用与参考。

物理化学实验

第二版

邵晨 许炎妹 主编

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/邵晨, 许炎妹主编. —2版. —北京:
化学工业出版社, 2018.8
高等学校“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-32586-0

I. ①物… II. ①邵…②许… 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(2018)第149283号

责任编辑: 宋林青
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)

印刷: 三河市航远印刷有限公司

装订: 三河市瞰发装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张9¼ 字数225千字 2018年9月北京第2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: 28.00元

版权所有 违者必究

前 言

《物理化学实验》一书自 2009 年出版后, 在我校及其他兄弟院校已使用多年, 对物理化学实验教学起到了一定的促进作用。在使用过程中, 教师、同学们也发现了一些问题和不足之处, 因此我们对本书进行了再版修订。

本次修订主要是针对本书中部分实验中存在的问题、疏漏以及在多年实验教学实践中发现的可改进之处进行了修订。另外, 考虑到实验教材的更新速度肯定跟不上仪器型号的更新速度, 且实验教材更应着重于实验原理、目的、步骤、注意事项等方面的论述, 仪器操作说明能满足实验的基本测定需要即可, 故本次再版介绍的实验仪器仍是大部分院校普遍采用的型号。

本次修订工作由郑州轻工业学院邵晨、董文惠、绪连彩、陈俊利、户敏、陈秀菊完成, 许炎妹老师对本书提出了很好的修改意见, 全书由邵晨、许炎妹负责统稿并任主编。

由于我们水平有限, 加之时间仓促, 疏漏之处在所难免, 恳请专家、同行及同学们提出宝贵意见。同时, 也希望本书再版后能更好地服务于物理化学实验的教学工作。

邵晨

2018 年 6 月于郑州

实验五 平衡常数分配系数的测定	11
实验六 平衡常数分配系数的测定	12
实验七 平衡常数分配系数的测定	13
实验八 平衡常数分配系数的测定	14
实验九 平衡常数分配系数的测定	15
实验十 平衡常数分配系数的测定	16
实验十一 蔗糖水解反应速率常数的测定	21
实验十二 蔗糖水解反应速率常数的测定	22
实验十三 蔗糖水解反应速率常数的测定	23
实验十四 蔗糖水解反应速率常数的测定	24
实验十五 蔗糖水解反应速率常数的测定	25
实验十六 蔗糖水解反应速率常数的测定	26
实验十七 蔗糖水解反应速率常数的测定	27
实验十八 蔗糖水解反应速率常数的测定	28
实验十九 蔗糖水解反应速率常数的测定	29
实验二十 蔗糖水解反应速率常数的测定	30
实验二十一 蔗糖水解反应速率常数的测定	31
实验二十二 蔗糖水解反应速率常数的测定	32
实验二十三 蔗糖水解反应速率常数的测定	33
实验二十四 蔗糖水解反应速率常数的测定	34
实验二十五 蔗糖水解反应速率常数的测定	35
实验二十六 蔗糖水解反应速率常数的测定	36
实验二十七 蔗糖水解反应速率常数的测定	37
实验二十八 蔗糖水解反应速率常数的测定	38
实验二十九 蔗糖水解反应速率常数的测定	39
实验三十 蔗糖水解反应速率常数的测定	40
实验三十一 蔗糖水解反应速率常数的测定	41
实验三十二 蔗糖水解反应速率常数的测定	42
实验三十三 蔗糖水解反应速率常数的测定	43
实验三十四 蔗糖水解反应速率常数的测定	44
实验三十五 蔗糖水解反应速率常数的测定	45
实验三十六 蔗糖水解反应速率常数的测定	46
实验三十七 蔗糖水解反应速率常数的测定	47
实验三十八 蔗糖水解反应速率常数的测定	48
实验三十九 蔗糖水解反应速率常数的测定	49
实验四十 蔗糖水解反应速率常数的测定	50
实验四十一 蔗糖水解反应速率常数的测定	51
实验四十二 蔗糖水解反应速率常数的测定	52
实验四十三 蔗糖水解反应速率常数的测定	53
实验四十四 蔗糖水解反应速率常数的测定	54
实验四十五 蔗糖水解反应速率常数的测定	55
实验四十六 蔗糖水解反应速率常数的测定	56
实验四十七 蔗糖水解反应速率常数的测定	57
实验四十八 蔗糖水解反应速率常数的测定	58
实验四十九 蔗糖水解反应速率常数的测定	59
实验五十 蔗糖水解反应速率常数的测定	60
实验五十一 蔗糖水解反应速率常数的测定	61
实验五十二 蔗糖水解反应速率常数的测定	62
实验五十三 蔗糖水解反应速率常数的测定	63
实验五十四 蔗糖水解反应速率常数的测定	64
实验五十五 蔗糖水解反应速率常数的测定	65
实验五十六 蔗糖水解反应速率常数的测定	66
实验五十七 蔗糖水解反应速率常数的测定	67
实验五十八 蔗糖水解反应速率常数的测定	68
实验五十九 蔗糖水解反应速率常数的测定	69
实验六十 蔗糖水解反应速率常数的测定	70
实验六十一 蔗糖水解反应速率常数的测定	71
实验六十二 蔗糖水解反应速率常数的测定	72
实验六十三 蔗糖水解反应速率常数的测定	73
实验六十四 蔗糖水解反应速率常数的测定	74
实验六十五 蔗糖水解反应速率常数的测定	75
实验六十六 蔗糖水解反应速率常数的测定	76
实验六十七 蔗糖水解反应速率常数的测定	77
实验六十八 蔗糖水解反应速率常数的测定	78
实验六十九 蔗糖水解反应速率常数的测定	79
实验七十 蔗糖水解反应速率常数的测定	80
实验七十一 蔗糖水解反应速率常数的测定	81
实验七十二 蔗糖水解反应速率常数的测定	82
实验七十三 蔗糖水解反应速率常数的测定	83
实验七十四 蔗糖水解反应速率常数的测定	84
实验七十五 蔗糖水解反应速率常数的测定	85
实验七十六 蔗糖水解反应速率常数的测定	86
实验七十七 蔗糖水解反应速率常数的测定	87
实验七十八 蔗糖水解反应速率常数的测定	88
实验七十九 蔗糖水解反应速率常数的测定	89
实验八十 蔗糖水解反应速率常数的测定	90
实验八十一 蔗糖水解反应速率常数的测定	91
实验八十二 蔗糖水解反应速率常数的测定	92
实验八十三 蔗糖水解反应速率常数的测定	93
实验八十四 蔗糖水解反应速率常数的测定	94
实验八十五 蔗糖水解反应速率常数的测定	95
实验八十六 蔗糖水解反应速率常数的测定	96
实验八十七 蔗糖水解反应速率常数的测定	97
实验八十八 蔗糖水解反应速率常数的测定	98
实验八十九 蔗糖水解反应速率常数的测定	99
实验九十 蔗糖水解反应速率常数的测定	100
实验九十一 蔗糖水解反应速率常数的测定	101
实验九十二 蔗糖水解反应速率常数的测定	102
实验九十三 蔗糖水解反应速率常数的测定	103
实验九十四 蔗糖水解反应速率常数的测定	104
实验九十五 蔗糖水解反应速率常数的测定	105
实验九十六 蔗糖水解反应速率常数的测定	106
实验九十七 蔗糖水解反应速率常数的测定	107
实验九十八 蔗糖水解反应速率常数的测定	108
实验九十九 蔗糖水解反应速率常数的测定	109
实验一百 蔗糖水解反应速率常数的测定	110

第一版前言

物理化学是研究物质的物理现象和化学现象的相互联系,探求化学反应和相关过程规律的科学。它是化学领域的重要分支,是建立在实验基础上的科学。物理化学实验是利用物理的原理、技术和仪器,借助数学运算工具研究物质的物理性质与化学性质、化学变化规律的基本手段,它是大学化学、化工等相关专业必修的、重要的基础化学实验课程。在培养学生的基本实验技能、严谨细致的实验作风、分析解决问题的能力及独立从事科学研究等方面具有重要的作用。

近年来随着高科技的迅猛发展,物理化学研究的实验技术也在发生着很大的变化。为了更好地满足当前物理化学实验教学的需要,根据工科院校物理化学实验教学学时少,又要达到较好地技能训练的要求,需要内容精炼,针对性、实用性强的实验教材。结合目前我国物理化学实验教学设备的现状,依据《高等工业学校物理化学课程基本要求》,以郑州轻工业学院《物理化学实验指导书》为基础,我们编写了这本适用于工科院校的物理化学实验教材。

本书共分为四个部分:第一部分为绪论,主要介绍物理化学实验的目的、要求和注意事项;物理化学实验数据的测量与处理;物理化学实验的安全知识。第二部分为实验,共编入二十个实验,内容涉及了热力学、电化学、动力学、表面现象和胶体化学。本着以培养学生基本实验技能、提高学生综合素质、进一步加深理解基本理论和基本概念的目的,尽量选入经典实验,验证物理化学的基本理论,使学生加深对相关概念的理解和认识,以加强学生的基本训练。在仪器设备方面,也尽可能采用国内先进的仪器,突出了新技术和新实验手段的应用,使学生了解与掌握先进的实验技术。各实验均加入了预习要求、注意事项和讨论,部分实验还添加了利用计算机处理实验数据的内容,以提高学生的计算机应用能力。第三部分对物理化学实验的基础知识与技术作了较详细的介绍。第四部分为附录,附有物理化学实验常用数据表,便于学生查阅和引用。

本书根据物理化学实验教学的特点和规律,力求内容精炼,重点突出,实用性强。适用于化工、环境、高分子、材料及食品、烟草、生物等专业,同时也可供同类院校及相关专业人员使用与参考。

本书由郑州轻工业学院许炎妹、邵晨主编,参加编写工作的有董文惠、张宏忠。全书由许炎妹、邵晨统稿。在此特别感谢侯守君教授在编写中提出的宝贵意见和给予的帮助。本书在编写过程中参考了一些高校的物理化学实验教材和有关文献资料,在此向相关作者致谢!

由于我们水平有限,书中可能存在疏漏和不当之处,敬请有关专家和读者批评指正。

编者

2008年11月

郑州轻工业学院 010-64318888 (传真: 010-64310666) 营销中心: 010-64313439

网 址: <http://www.zj.cn.cn>

订购与咨询, 如有款买或过问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00元

版权所有 违者必究

目 录

第 1 部分 绪论	1
1 物理化学实验的目的、要求和注意事项	1
1.1 物理化学实验的目的	1
1.2 实验预习	1
1.3 实验注意事项	2
1.4 实验报告的书写	2
1.5 实验室规则	2
2 物理化学实验数据的测量与处理	3
2.1 科学测量与测量误差	3
2.2 物理化学实验原始数据的测量	8
2.3 实验数据处理	9
2.4 计算机在物理化学实验中的应用	14
3 物理化学实验的安全知识	14
3.1 安全用电知识	15
3.2 使用化学试剂的安全防护	15
3.3 汞的安全使用	16
第 2 部分 实验	18
实验一 燃烧热的测定	18
实验二 液体饱和蒸气压的测定	25
实验三 凝固点降低法测定摩尔质量	30
实验四 偏摩尔体积的测定	34
实验五 平衡常数和分配系数的测定	38
实验六 完全互溶双液系气-液平衡相图的测定	42
实验七 三组分液-液相图(氯仿-醋酸-水)的绘制	45
实验八 电导法测定难溶盐的溶度积及弱电解质的电离平衡常数	49
实验九 电池电动势的测定与应用	53
实验十 离子选择性电极测定自来水中的氟	59
实验十一 界面移动法测定离子的迁移数	63
实验十二 过氧化氢的催化分解	67
实验十三 蔗糖水解反应速率常数的测定	71
实验十四 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	75
实验十五 丙酮的碘化反应	80
实验十六 表面张力的测定	85
实验十七 固液吸附法测定固体比表面积	89

实验十八	胶体电泳速度及聚沉值的测定	93
实验十九	水溶性表面活性剂的临界胶束浓度的测定	96
实验二十	黏度法测定水溶性高聚物的摩尔质量	99

第3部分 物理化学实验的基本知识与技术

1	热效应测量技术与仪器	104
1.1	温标、温度测量与温度计	104
1.2	热效应测量技术与仪器	108
2	压力测量技术与仪器	109
2.1	压力计	109
2.2	高压气瓶与使用技术	112
2.3	受压玻璃仪器与使用技术	114
3	折射率的测定技术与仪器	115
3.1	折射率与物质浓度的关系	115
3.2	双镜筒阿贝折射仪的工作原理与使用技术	115
3.3	单镜筒阿贝折射仪的工作原理与使用技术	118
3.4	温度和压力对折射率的影响	119
3.5	阿贝折射仪的保养注意事项	119
4	旋光度的测定技术与仪器	120
4.1	旋光度与物质浓度的关系	120
4.2	旋光仪的构造和测定原理	121
4.3	旋光度的测定	122
4.4	自动旋光仪结构原理	122
4.5	影响旋光度测定的因素	123
5	电化学测量技术与仪器	124
5.1	电导测量与仪器	124
5.2	原电池电动势的测量	126
6	胶体化学实验技术与仪器	130
6.1	溶胶的制备	130
6.2	溶胶的净化	131
6.3	稳压电泳仪	131

附录 物理化学实验常用数据表

参考文献

70	141
71	141
72	141
73	141
74	141
75	141
76	141
77	141
78	141
79	141
80	141
81	141
82	141
83	141
84	141
85	141
86	141
87	141
88	141
89	141
90	141
91	141
92	141
93	141
94	141
95	141
96	141
97	141
98	141
99	141
100	141

第 1 部分 绪 论

1 物理化学实验的目的、要求和注意事项

物理化学实验是研究物质的物理化学性质、化学反应和相关过程规律的基本手段。一方面，它与无机、有机、分析、物理几门实验课的基础知识和基本研究方法相互交叉、相互渗透；另一方面，它又有独立的实验理论、实验方法和技术。因此，在培养学生严谨细致的实验作风、熟练正确的实验技能、分析和解决问题的能力及独立从事科学研究等方面具有重要的作用。

1.1 物理化学实验的目的

(1) 使学生初步了解物理化学的研究方法，掌握物理化学实验的基本技术和技能，学会重要的物理化学性质的测定，熟悉物理化学实验现象的观察、翔实的记录实验数据、判断和选择合适的实验条件，正确测量、处理实验数据和分析实验结果。通过实验教学使学生验证有关基础理论，巩固并加深对物理化学基本概念的理解，加深对物理化学基本原理的认识，提高灵活运用物理化学理论知识的水平，增强解决实际问题的能力。

(2) 掌握物理化学实验常用仪器的构造原理及使用方法，了解现代先进仪器、计算机在物理化学实验中的应用等。

(3) 培养学生的动手能力、认真观察能力、查阅文献能力、思维和想象能力、表达和准确记录数据能力，初步学会对测定原始数据的分析、处理与评价及计算机在物理化学实验中的应用，使学生得到综合训练。

(4) 培养学生认真求实的科学态度，严谨细致的实验作风，勤奋好学、刻苦钻研、勤俭节约的优良品德。

1.2 实验预习

物理化学实验具有其自身的特点，实验中涉及的多为较复杂的测量仪器。每种测量技术都建立在一套完整的物理化学原理或理论基础之上，测定带有综合的性质。一个实验往往需要测定多个物理量和涉及多台不同仪器的使用，最后还要通过作图或计算求得所需结果。物理化学实验所用仪器较为贵重，为保证实验顺利进行，达到预期实验教学目的，要求学生在每个实验前必须充分预习，认真阅读实验教材及相关的附录，熟悉实验内容，明确实验目的，写好实验预习报告。

实验预习内容主要包括以下几方面。

(1) 了解实验的目的、原理和要求，了解所用仪器设备的构造原理和使用方法，了解实验操作步骤、注意事项、数据记录的格式等。

(2) 实验中的问题讨论以及可能出现问题的估计与评价。

(3) 解答预习思考题,找出实验中应注意的关键问题。

1.3 实验注意事项

(1) 在实验开始前学生要认真检查仪器,核对所用试剂是否符合实验要求,做好实验前的各项准备工作。对不熟悉的仪器设备,应仔细阅读说明书,请教指导教师。仪器装置完毕,需经指导教师检查允许后,方可开始实验。

若实验过程中设备仪器出现故障应及时报告指导教师,经指导教师允许方可更换设备仪器。

(2) 特殊仪器需向教师领取,完成实验归还。

(3) 实验时应按实验教材进行操作,严格按操作规程。如有更改意见,需报告指导教师,经指导教师同意后方能进行。

(4) 公用仪器及试剂瓶不要随意变更位置。用完要立即放回原处。

(5) 实验过程中学生要以科学态度对待实验,认真观察实验现象,严格控制实验条件,详细记录数据等。实验中遇到问题要独立思考、认真解决。若确有困难,请求指导教师帮助。

(6) 实验数据应随时写在记录本上,要做到详细、准确、真实。记录数据要整洁清楚,不得任意涂改。数据记录要尽量采用表格形式,养成良好的实验习惯。

(7) 实验结束数据需经指导教师检查。如指导教师认为有必要重做者,应在指定时间补做。

(8) 实验完毕,清洗玻璃仪器,整理实验台面,做好实验室卫生,核对所使用的仪器及各实验物品。若有损坏,应自觉登记。经指导教师验收允许后,方能离开实验室。

1.4 实验报告的书写

(1) 实验报告是完成实验教学的一个重要环节。学生应在规定的时间内独立完成实验报告,交指导教师批阅。同一组学生实验原始数据应当相同,但数据处理和结果讨论,不能互相抄袭。

(2) 实验报告内容包括:实验目的、实验原理、仪器装置与试剂、实验操作步骤、原始数据、数据处理与结果讨论等。

(3) 数据处理与结果讨论是实验报告中重要的一项内容。主要包括对所观察到的实验现象进行解释,对实验原理、操作、实验方法、数据处理和误差来源进行分析与讨论,找出误差产生的原因,对实验的总体评价及实验的收获,也可以对实验提出进一步改进的意见。

1.5 实验室规则

(1) 实验时学生要遵守实验室操作规则和实验规程,保证仪器设备与人身安全,以便实验顺利进行。

(2) 遵守纪律,不迟到,不早退,不大声喧哗,更不许嬉闹及到处走动,保持室内安静。

(3) 使用水、电、气、药品试剂等应本着节约的原则。

(4) 未经实验老师允许不得乱动精密仪器,使用时要爱护。如发现仪器损坏,立即报告指导教师并查找原因。

(5) 随时注意实验室内清洁卫生, 纸张等废弃物不能随便丢弃, 更不能丢入水槽, 以免堵塞。实验完毕, 将废液倒入指定的回收瓶中, 玻璃仪器洗净, 把实验台打扫干净, 公共仪器、试剂药品整理好。

(6) 实验结束后, 学生轮流值日, 负责打扫整理实验室, 检查水、电、门、窗, 以保证实验室的安全。

2 物理化学实验数据的测量与处理

在物理化学实验过程中, 由于外界条件的影 响、仪器的优劣以及人体感官的限制, 测得的实验数据只能达到一定的准确度。因此在进行实验时, 若事先了解测量所能达到的准确程度, 实验结束后就能够科学地分析和处理数据的误差, 对提高实验水平有一定的指导作用。对于准确度的要求在不同情况下是不相同的, 所以对于测量准确度的恰当要求是极其重要的。另外, 对于误差的种类、起因和性质的了解有助于实验者抓住提高准确度的关键, 便于解决误差的主要矛盾。同时, 运用误差的概念对实验过程进行误差分析, 通过原始数据作出不确定度的计算, 能够正确地表达测量结果的可靠程度。实验者还可以根据误差分析的结果挑选合适的仪器和实验条件, 并进而改进实验方法。由此可见, 在测量过程中正确地树立误差概念是十分重要的。

2.1 科学测量与测量误差

2.1.1 科学测量

科学研究过程中, 需要通过各种方法对某些物理量进行科学测量, 通过得到的数据, 找出其规律。测量的过程中, 由于外界的不定因素干扰, 所测得的数据实际是具有随机误差性的, 这些数据必须根据需要进行合适的处理和分析。一方面要估计观测数据的可靠程度, 并给予合理的解释; 另一方面还要将所得数据加以整理归纳, 用一定的方式表示出各数值之间的相互关系, 或者对带有误差的数据进行分析处理, 得出真正需要的量。

物理化学实验对某一系统的物理化学性质与其化学反应间的关系进行研究, 就是以测量系统的某些物理量为基本内容, 然后对所测出的数据加以处理, 从而得到某些重要的规律。

物理量的测量可分为直接测量和间接测量两种。

(1) 直接测量 测量结果直接用测量所得的数据表示的, 称为直接测量。若被测量的量直接由测量仪器的读数来决定, 则仪器的刻度就是被测量的尺度, 这种方法称为直接读数法。例如用温度计测量物体的温度, 压力表测量气压, 秒表计时等; 如果被测的量由直接与该量的度量相比较而决定, 这种方法称为比较法。例如用天平称量物质的量, 对消法测量电动势等。这两种读数法均属于直接测量。

(2) 间接测量 测量结果若要由若干直接测量的数据, 应用某种公式通过计算才能得到的, 称为间接测量。例如某物质的燃烧热, 某化学反应的平衡常数, 黏度法测定高聚物的摩尔质量等均属于间接测量。

2.1.2 测量误差

任何类型的测量, 测量值与真实值之间都会存在有一定的差值。在处理实验结果之前, 首先应考虑所用测试的方法及其所得结果是否可靠、准确。这就需要有一个估价的准则。由

于所使用的仪器、方法和人的感官及环境条件的限制,实验测得的数据只能达到一定程度的准确性。了解一定条件下所能达到的准确限度,对实验的分析、处理和评价才有可靠的客观基础。

应该明确,一个严格、精确的测量也只能在一定的数量级范围内达到或接近真值,完全等于真值是无法达到的。除此之外还应明确,任何一种测量,无论所用测量仪器多么精密,实验者多么细心,所得结果一般不可能完全一致,总有一定的误差或偏差。误差是指测量值与真值之间的差值,偏差是指测量值与平均值之间的差值。

根据误差的性质和来源,可以将误差分为系统误差、偶然(随机)误差和过失误差。

2.1.2.1 系统误差

系统误差是测量过程中由某种未发觉或未确认的影响因素在起作用而产生的误差。

测量过程中的系统误差绝不能被忽视,因为有时它比偶然误差要大出一个数量级。因此在任何实验中,实验者都必须深入分析产生系统误差的各种因素,并尽可能加以排除,使其减小到最小的程度。

系统误差的主要来源如下。

(1) 仪器误差 仪器本身的精密度有限,构造不完善。这是由仪器不良,或校正与调节不当所引起的误差。如仪器零位未调好,引入零位误差;天平的两臂不等、砝码不准;气压计的真空不十分严密等。这种误差可以通过一定的检核方法发现,并可以进行校正。

(2) 试剂误差 化学试剂纯度不够引起的误差。如试剂中存在的杂质,常会给测量结果带来极其严重的影响,使测量结果不准确。因此,试剂的纯制在科学测量中是十分重要的工作。

(3) 环境误差 仪器使用环境方面,如温度、湿度、气压等因素的影响。由于仪器使用环境不适当,或外界条件(温度、大气、湿度及电磁场等)发生恒向变化,都会引起这种误差。

(4) 方法误差 测量方法本身的影响。如采用了近似的测量方法和近似公式。测量方法所依据的理论不完善会产生这种误差,它可以通过不同测量方法的对比实验来进行检核。

(5) 人身误差 测量者个人操作习惯引起的误差。如有人记录一信号的时间总是滞后;滴定时等当点总是偏高偏低等。它产生于测量者的感觉器官的不完善,或个人的不恰当视读习惯及偏向。

系统误差可分为不变系统误差和可变系统误差。在整个测量过程中,符号和大小固定不变的误差称为不变系统误差,如天平砝码未经校正。在整个测量过程中,系统误差随测量值或时间的变化误差值和符号也按一定的规律变化,则称为可变系统误差。如在精密测量时,温度对测量仪刻度的影响是线性的。前者是变化有规律,并可以发现和克服的;而后者则相反,它变化没有规律,是无法克服的随机误差。

系统误差是恒差,增加测量次数是不能消除的,通常可以采用几种不同的实验技术或方法,或者改变实验条件,调节仪器,提高试剂纯度等方法,消除或减小系统误差,提高准确度。

2.1.2.2 偶然误差

偶然(随机)误差来源于实验时某些无法发觉、无法确认和无法控制的变量因素对测量的影响,它在实验过程中总是存在的。即使采用最完善的仪器,选择最恰当的方法,经过十分精细的观察,所测得的数据也不可能每次重复,在数据的末一位或末二位数字上仍会有偏

差,即误差仍会存在。所以说偶然误差的存在是不可避免的。偶然误差有时大,有时小,有时正,有时负,方向不一定。其产生的原因是相互制约、相互作用的一些偶然因素。但偶然误差完全服从统计规律,在同一条件下对同一物理量多次测量,误差出现的情况由概率决定。偶然误差的正态分布曲线如图 2-1 所示。它的解析式可写为:

$$y_i = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\delta_i^2}{2\sigma^2}}$$

式中, y_i 是 n 次测量中偶然误差 δ_i 出现的概率,而

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i^2}$$

σ 称为均方根误差, σ 愈小误差分布曲线愈尖锐,即较小的偶然误差出现的概率大,这就表明测量的精密度愈高; σ 愈大,则情况相反。因此,均方根误差完全表征着测量精密度,故一般采用它作为评价测量精密度的标准。由于这个原因,又称它为标准误差。

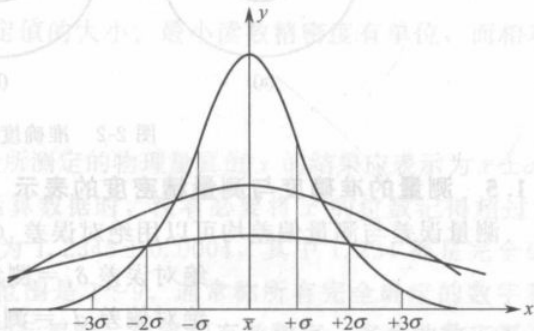


图 2-1 偶然误差正态分布曲线

对于偶然误差,其算术平均值 $\bar{\sigma}$ 随测量次数 n 的无限增加而趋于零,即

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{\sigma} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i = 0$$

因此,为了减小偶然误差的影响,在实际测量中常常对被测量的物理量进行多次测量。

2.1.2.3 过失误差

过失误差是由于实验者的粗心大意造成的。如记录有误、标度看错等,这类误差无规律,是一种不应该有的人为错误,是可以避免的。

2.1.3 系统误差与偶然误差之间的辩证关系

系统误差与偶然误差之间虽有着本质的不同,但在一定的条件下它们是可以相互转化的。实际上,人们常常会把某些具有复杂规律的系统误差作为偶然误差,采取统计的方法来处理。不少系统误差的出现均带有随机性。如用天平称量时每个砝码都存在着大小不等、符号不同的系统误差。其系统误差的综合效果对每次称量是不相同的,具有很大的偶然性。这种系统误差也可作为偶然误差来处理。

对按准确度划分等级的仪器,同级别的仪器中每个仪器具有的系统误差彼此也都不一样,如一批容量瓶中每个容量瓶的系统误差不一定相同,或大或小,或正或负,是随机的,这种误差属于偶然误差。而当使用其中一个容量瓶时,这种随机的偶然误差又转化为系统误差。

2.1.4 测量的准确度与精密度

准确度是指测量结果与真值符合的程度。系统误差和偶然误差都小,测量值的准确度就高。精密度是指测量结果的可复性程度。偶然误差小,数据可复性就好,测量的精密度就高。对准确度和精密度的理解,也可用打靶的例子来说明。如图 2-2 中(a)、(b)和(c)表示三个射手的成绩,斜纹圈处表示靶眼,是射击的目标。由图 2-2 可见,图(a)表示准确度和精密度都很好;图(b)因能够密集射中一个区域,就精密度而言是很好的,但准确度不够高;至于图(c)则准确度和精密度都很不好。在实际的测量中,尽管其精密度很高,但它的准确度不一定很好。因此,高精密度不能保证有高准确度,但高准确度就必须有高精密度

来保障。在没有系统误差时，准确度和精密度才是一致的。

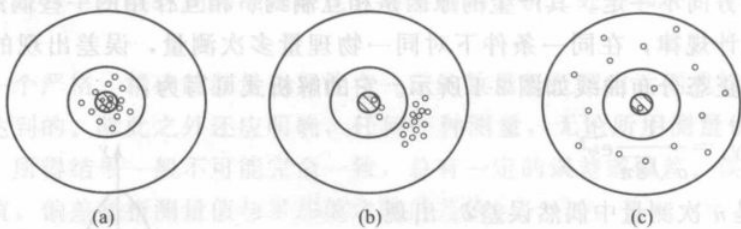


图 2-2 准确度和精密度的关系

2.1.5 测量的准确度与测量精密度的表示

测量误差与测量偏差均可以用绝对误差（偏差）或相对误差（偏差）表示，即

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

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

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

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

实际运算中总是 d_i 代替 δ_i ，因此在用绝对误差（偏差）表示时，一般多用以下各式，即：

$$\text{平均误差（偏差）} \quad \epsilon = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n}$$

$$\text{标准误差（偏差）} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n}} \quad (\text{观测次数 } n \text{ 无限时})$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (\text{观测次数 } n \text{ 有限时})$$

$$\text{或然误差（偏差）} \quad \rho = 0.6745\sigma$$

平均误差的优点是计算简便，但不能肯定 x_i 离 \bar{x} 是偏高还是偏低，可能会把一些并不好的测量数据掩盖。而标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差感觉比较灵敏，因此，在科学实验中，多采用标准误差表示精密度，其测量结果的精度常用 $(\bar{x} \pm \sigma)$ 或 $(\bar{x} \pm \epsilon)$ 表示， σ 、 ϵ 越小，测量精密度越好。

在实际应用中，通常测量准确度的表示是取测量误差的表示法；测量精密度的表示是取测量偏差的表示法。

2.1.6 最小读数精密度（或最小分度）和相对精密度

例如，一个温度的测量值为 $(20.24 \pm 0.01)^\circ\text{C}$ ，此 0.01°C 也是精密度的一个量度，可以把这个值叫做最小读数精密度。它是用与测量值相同的单位表示的。也可用相对精密度来表示测量的精密度，它定义为测量值的相对不确定性，由最小读数精密度除以测量值得

到,其结果可以表示为百分之几或千分之几。例如,有两个测量值 $(20.16 \pm 0.01)\text{g}$ 和 $(120.16 \pm 0.01)\text{g}$ 的最小读数精密度都是 0.01g ,但它们相对精密度则分别为 $\frac{0.01\text{g}}{20.16\text{g}} \times 100\% = 0.05\%$ 和 $\frac{0.01\text{g}}{120.16\text{g}} \times 100\% = 0.008\%$ 。由此可见,最小读数精密度依赖于测量仪器;而相对精密度既依赖于测量仪器,也依赖于测定值的大小。最小读数精密度有单位,而相对精密度则是无量纲的。

2.1.7 测量结果的正确记录和有效数字

在前面谈到的绝对误差和相对误差中,实验所测定的物理量真值 x 的结果应表示为 $\bar{x} \pm a$,即 \bar{x} 有一个不确定范围 a 。因此在具体记录和运算数据时,没有必要将 \bar{x} 的位数记得超过 a 所限定的范围。例如称量某物质量,所得结果为 1.2345 ± 0.0004 ,其中 1.234 都是完全确定的,末位数字 5 则不确定,它只告诉出一个范围是 $1 \sim 9$ 。通常称所有完全确定的数字和最末位有疑问的数字在一起为有效数字。记录和运算时,仅需记有效数字,多余的数字都不必记。若某数据的原始范围不能确定,则该数据最后一位数字的不确定范围习惯上取为 ± 1 。然而在物理化学实验中,除了可靠并有等级的仪器能按其所规定的应有误差范围填写外,一般仪器的精密度或重现性大都难于优良到不确定范围为 ± 1 的情况,故这个数字可取用到 ± 3 ,甚至 ± 5 。

根据上述讨论及某些定义和要求,对所测定结果数据的正确记录要有一个科学的定约,在记录数据时应遵守记数法则。

2.1.7.1 有效数字的表示方法

误差(平均误差和标准误差)一般只取一位有效数字。

任何一物理量的数据,其有效数字的最后一位,在位数上应与误差的最后一位划齐。例如记成 1.15 ± 0.01 是正确的,若记成 1.151 ± 0.01 或 1.1 ± 0.01 ,意义就不清楚了。

为了方便表示和乘除等运算,明确地表明有效数字,一般常用指数表示法。如下列数据 1234 、 0.1234 和 0.0001234 都有四位有效数字;但遇到 1234000 时,就很难讲后面三个“ 0 ”是否为有效数字。为了避免这种困难,上列数据通常以如下指数形式表示,即取 1.234×10^3 、 1.234×10^{-1} 、 1.234×10^{-4} 、 1.234×10^6 。这就清楚地表明了它们都是四位有效数字。

2.1.7.2 有效数字的运算规则

在数据运算中,当有效数字的位数确定之后,其余数字一律按四舍五入法舍去。

在加减运算时,各数值小数点后所取的位数与其中最少数者相同。例如:

$$\begin{array}{r} 0.12 \\ 12.232 \\ 1.5683 \\ \hline 13.92 \end{array} \quad \begin{array}{l} 0.12 \\ \text{改写为} \\ 1.57 \\ \text{+)} \\ \hline 13.92 \end{array}$$

在乘除运算中,各数值所取之位数由有效数字位数最少的数值的相对误差决定,运算结果的有效数字位数亦取决于最终结果的相对误差。

$$\text{例如: } \frac{2.0168 \times 0.0191}{96}$$

在此例中并未指明各数值的误差,按一般经验,各数据末位误差约 ± 3 。数字 96 的有效

数字最少, 误差 ± 3 对此数值的相对误差为 3.1% (即 $\frac{3}{96} \times 100\%$)。数值 2.0168 的 3.1% 相对误差为 0.063 , 已影响 2.0168 的末三位有效数字, 故将 2.0168 改写为 2.02 , 数值 0.0191 的 3.1% 约为 0.00059 , 故仍写为 0.0191 , 因而上式改写为

$$\frac{2.02 \times 0.0191}{96} = 0.0004019$$

它的相对误差是

$$\frac{0.0003}{2.0168} + \frac{0.0003}{0.0191} + \frac{3}{96} = 4.7\%$$

数值 0.0004019 的 4.7% 为 0.000019 , 故结果的有效数字应只有两位。即:

$$\frac{2.02 \times 0.0191}{96} = 4.0 \times 10^{-4}$$

2.1.8 间接测量中的误差传递

在科学实验研究中, 所需要的结果常常不是用仪器直接测量获得的, 而是要把一些直接测量值代入一定的理论关系式中, 通过计算才能求得所需要的结果, 即称之为间接测量值。由于直接测量值总有一定的误差, 因此它们必然引起间接测量值也有一定的误差, 即直接测量误差不可避免地会传递到间接测量值中去, 而产生间接测量误差。

误差传递分析的基本任务在于查明直接测量误差对间接测量误差的影响, 从而找出引起间接测量误差的最大误差来源。以便选择最合适的实验方法和更合理地使测量仪器相匹配。误差传递公式在此不作详细介绍, 可参看相关资料。

2.2 物理化学实验原始数据的测量

2.2.1 原始数据

物理化学实验非常重视原始数据的测量和记录。物理化学实验的原始数据通常是指实验过程中直接测量出的数据, 如体系进行某过程时的温度、体积、压力、质量、浓度、长度、时间、电压、电阻等类似的实测数据。

2.2.2 原始数据测量的要求

任何物理化学实验数据, 如果在进行实验中不存在系统误差, 数据处理方法又正确, 那么它的精密度和准确度就主要取决于原始数据的测量精密度和准确度。因此, 任何实验研究都必须对原始数据的测量提出相应的要求。

在进行物理化学实验与研究时, 如果所使用的测量仪器有足够高的灵敏度和准确度, 那么对于原始数据测量的要求就是应有一定的重现性。原始数据测量的重现性本身就体现了测量精密性和准确性。但是实验者往往容易只注重于单个测量仪器的灵敏度、最小分度和级别等, 对于原始数据也只注重于单个原始数据读准到多少位有效数字等, 这都不能算是从整体上对测量的准确度及精密度的要求。原始数据测量的重现性好坏实验者只能通过多次测量来检核。所以在一般情况下, 进行物理化学实验与研究时都应该作平行的或重复的实验。如能进行三次以上平行的或重复的测量, 除可以避免或减少偶然误差外, 还可以知道或求得测量精密度。

对于原始数据测量的要求就是应有一定的重现性。具体要求则根据测量内容、测量仪器、测量方法、测量环境等因素而有不同。一般来说, 原始数据的测量精密度和准确度要求同测量仪器具有的灵敏度、最小分度和级别应该相适应。原始数据的实际测量精密度和准确度低于测量仪器所达到的限度, 这是常有的现象。对教学实验来说, 这是可以允许和比较正

常的。反之,要求测量精密度和准确度超过测量仪器所能达到的最高限度是没有意义的。

如果原始数据的值与时间有密切关系,即直接测量值随时间而变化,那么所得的原始数据无所谓重现性,只能是单个的。但是在这种情况下,测量仪器的灵敏度、最小分度和级别等所赋予原始数据的测量精密度和准确度,实际上也会由于误差传递,在最终所求数据的重现性上而一并体现出来。

2.2.3 影响原始数据测量精密度的因素

影响原始数据测量精密度的因素是多方面的。主要考虑测量环境、测量方法和测量对象的特点——稳定性和均匀性等对测量精密度的影响,应该排除测量操作者的主观因素方面。一般来说,测量环境如能具有恒温、恒湿等条件时,可使测量仪器及测量对象的稳定性获得一定的保障,而较高级的测量仪器则对测量环境经常地要求更苛刻,才能保证仪器的稳定性和应有的准确度。

测量对象的稳定性除受测量环境的影响外,还取决于测量对象内部的情况,如是否达到平衡,有无波动和滞后等。而测量对象内部的情况又常与测量方法有关。如测量液体的饱和蒸气压时,进行测量的具体方法就会影响一定压强下液体的沸腾温度的测量精密度。

测量对象的均匀性对原始数据的测量精密度的影响也是很大的,特别是多相反应体系,无论是进行平衡实验,或是进行动力学实验,平行地或重复地由给定的某种原材料制备几个测量对象进行测量,由于原材料的组成、结构和形状等方面的不均匀性和制备上的不均匀性,则一定会使原始数据出现差异,影响原始数据的测量精密度。因此,对这种体系进行实验研究时,原材料的选用、测量对象制备时的操作都是很重要的。在实验教学中,一般地只是对给定的某一测量对象进行多次性测量;而对科学研究来说,则应平行地或重复地制备一定数目的某种测量对象,并进行多次性测量,这样才能真正知道和确定原始数据的测量精密度。

2.2.4 自动化仪器测量与人工测量

近年来随着物理化学学科各领域的迅猛发展,物理化学实验技术也发生了很大变化。在物理化学实验与研究中应用各种自动化测量仪器愈来愈多。选用自动化测量仪器应遵循以下原则,首先应考虑以满足原始数据测量的要求为前提,从整体的实验研究最优的角度来选择是用自动化仪器测量或是用人工测量,均衡两者的优缺点。

在物理化学实验中如果应用自动化测量仪器进行测量,测量仪器有较高的灵敏度和最小分度,又有一定的稳定性和准确度(级别),并且具有省时省力快速的好处,根据测量所得的原始数据也可以知道和确定其测量精密度。但此时仪器方面会对原始数据的测量精度影响较大,甚至难以人为控制;此外,数字化自动测量仪器,虽说能够显示出多位有效数字,但由于其内部用作标准的器件(如标准电池)常不能有很高的级别,也使得它的准确度不会很高。而大多数有放大装置的非数字化自动测量仪器,其灵敏度虽然高,但其准确度却不一定就高。

如果自动化测量仪器的稳定性和准确度都不是很好,则不应盲目地追求自动化测量。还不如选用灵敏度、最小分度、准确度和稳定性都好的非自动化测量仪器,进行人工测量以得到原始数据。人工测量虽然费力费时,但实验装置容易建立,受仪器方面的影响较小,并且比较方便确定和人为地控制原始数据的测量精密度。

2.3 实验数据处理

2.3.1 数据处理的意义

物理化学实验研究工作应包括下列内容:

- ① 根据实验题目设计实验测量方案；
- ② 建立和校正实验测量装置；
- ③ 进行实验观察和测量原始数据；
- ④ 进行数据处理；
- ⑤ 进行数值结果的理论分析和做出有益的科学结论。

将上述全部工作内容撰写成实验报告就成了科学研究论文。由此可见，实验数据处理也是物理化学实验研究工作中的一个重要环节。

所谓数学处理是指按照有效数字运算法则进行数据之间的运算，或利用已知的函数关系式求出某些物理化学常数或数据，以及利用数学解析法和图解法确定物理化学性质之间的具体函数表达式。

具体的讲，数据处理就是将实验中直接测量得到的原始数据，根据一定的理论公式或经验关系式，通过数学处理而求出最终的结果。数据处理所应用的理论公式或经验关系式，可以是前人提出的，也可以是根据实验研究中直接测量得到的原始数据，进行初步的数据处理和数值结果的理论分析后而新提出来的。

2.3.2 数据处理的基本原则

① 数据处理要保障数学处理过程中不降低原始数据的测量精密度，否则所得到的最后结果的精密度就与数据处理有关了，而且降低了结果的精密度。

② 数据处理要保障原始数据与它的具体数学解析式——理论公式或经验公式最佳拟合，即所得到的图形或数学方程式的确是原始数据之间规律的反映。

③ 数据处理应按照有效数字运算法则进行，以保障不降低原始数据的测量精密度，避免凑整误差。

2.3.3 数据的表达

为了使实验得到所期望的结果，以阐明客观规律，在实验中得到相应的数据后，正确地记录下测量的数据，进行整理、综合、归纳和处理，进而正确地表达出实验结果所获得的规律，是对实验工作者的基本要求。物理化学实验数据的处理一般采用下列几种方法，即列表法、作图法和方程式法。

2.3.3.1 列表法

列表法是数据表达最简单的一种方式，也是最为普遍和首先采用的形式。根据实验后获得的大量数据，进行处理的第一步往往就是把所获得的结果尽可能整齐地有规律地列表表达出来，而且由于在列表时所得数据已经过科学整理，使得全部数据能一目了然，有利于阐明实验结果的规律性，便于分析和运算处理，从而可对实验结果获得相互比较的概念。其他两种方法常用作过渡。

利用列表法表达实验数据时，最常见的是列出自变量 x 和因变量 y 间的相应数值。但列表要清楚和简练，注意表中的项目和表头的安排与设计。每一表格都应有简明完备的名称。表中的每一行（或列）上都应详细写上该行（或列）所表示的名称、数量单位和因次。在排列时，数字最好依次递增或递减，在每一行（或列）中，数字的排列要整齐，位数和小数点要对齐，有效数字的位数要合理。表中数据如来自文献手册，则应注明出处。

2.3.3.2 作图法

在物理化学实验中，把实验和计算所得数据作图，利用图形表达实验结果，更易比较数值，发现实验结果的特点，有许多优势。首先它可以将实验直接测量得到的原始数据之间的