

高等医药院校教材

物理化学实验指导

蒋智清 主编



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

014039272

064-33
109

物理化学实验指导

内容简介

本书为高等院校化学专业物理化学实验课程教材。全书共分14章，主要介绍物理化学实验的基本操作技能及常用仪器的使用方法和维护。本书可作为高等院校化学专业及相关专业物理化学实验课程的教材，也可供从事化学、食品、医药等工作的技术人员参考。

本实验指导根据《高等学校物理化学实验课程教学大纲》(2013版)的要求编写，内容包括与药学专业有关的化学热力学、化学动力学、电化学、表面现象及胶体等14个实验。本教材详细说明了物理化学实验中涉及的基本操作技能及相关仪器的使用方法，附录中

主 编 蒋智清(福建医科大学)

副主编 杨鑑锋(福建医科大学)

编 者 张 倩(福建医科大学)

李春艳(福建医科大学)

兰建明(福建医科大学)



厦门大学出版社



北航

C1726645

064-33
109

9787561549605

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验指导/蒋智清主编. —厦门:厦门大学出版社, 2014. 3

ISBN 978-7-5615-4960-5

I. ①物… II. ①蒋… III. ①物理化学—化学实验—高等学校—教学参考资料 IV. ①O64—33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 049936 号

(学大特图数部) 蒋智清 主 编
(学大特图数部) 蒋智清 副主编
(学大特图数部) 蒋智清 参 审
(学大特图数部) 蒋智清 参 审
(学大特图数部) 蒋智清 参 审

厦门大学出版社出版发行

(地址:厦门市软件园二期望海路 39 号 邮编:361008)

<http://www.xmupress.com>

xmup@xmupress.com

南平市武夷美彩印中心印刷

2014 年 3 月第 1 版 2014 年 3 月第 1 次印刷

开本:720×970 1/16 印张:11.25

字数:184 千字 印数:1~2 000 册

定价:28.00 元

如有印装质量问题请与承印厂调换

内容简介

本实验指导根据《高等学校药学本科专业规范》(2010年讨论稿)和福建医科大学《物理化学实验大纲》(2013版)的要求编写,内容包括与药学专业有关的化学热力学、化学动力学、电化学、表面现象及胶体等14个实验。本教材详细说明了物理化学实验中涉及的基本操作技能及相关仪器的使用方法,附录中列出实验所需的物理化学数据,以便读者查阅。

本书可作为药学及相关专业的本科实验教材,亦可供从事化学、食品、检验、生物等教学、科研人员参考。

物理化学实验课程自开设至今,逐渐形成符合我校特色的物理化学实验课程体系和培养方案,受到各届学生的欢迎。我校物理化学实验课程历经几代教师的建设,陈元顺、戴伯川、黄双路、郑莲英、林立、罗红斌、李光文等都做了大量工作,所以本教材包含了众多教师的智慧结晶和历届学生的贡献,诸位编者有幸主持和参与本教材的编写并出版,倍感荣幸与责任重大。

随着教育改革深化,及单个实验课时的压缩和现代教学手段的应用,学生们希望有一本契合我校实际,能够有效指导他们学习、实验和未来相关工作的物理化学实验指导书,所以我们在本书编排中列入物理化学实验基础知识、物理化学实验操作技能及相关仪器简介、物理化学实验内容、物理化学实验常用数据四个部分。在物理化学实验基础知识部分,简要介绍了物理化学实验的安全知识和误差理论,希望能切实指导学生安全实验、正确进行实验数据的处理、表达和误差分析,培养学生严谨求实的工作作风,提高他们数据处理的能力,培养他们深入思考的习惯。在物理化学实验操作技能及相关仪器简介部分,我们对十种常用的物理化学实验基本操作的原理、方法、仪器构造、使用及其注意事项作了详细说明,希望学生在充分预习和教师指导下,熟练掌握这些基本操作技能。在物理化学实验内容中,我们选择14个实验,每个实验包括实验目的、实验原理、仪器药品、实验步骤、数据处理、实验指导六个方面,特别在实验指导中详细介绍了学生在实验前、实验中和实验后应该做的工作和注

前 言

物理化学是药学教育中一门重要的专业基础课,物理化学实验是建立在物理学、无机化学、分析化学、有机化学等实验课基础上的一门综合性化学实验课程,为学生在后续课程的学习及科学工作打下重要的基础。

本教材的出版,正值我校药学类专业实验课程改革之际,物理化学实验自2012 年级开始独立开课,在我校教务部门和厦门大学出版社的大力支持下,遂有本教材的编写出版。1986 年,我校检验专业物理化学实验正式开课,后因教学改革,检验专业不再开设物理化学课程而中断数年。2000 年我校开始药学专业的招生,物理化学实验恢复开设至今,逐渐形成符合我校特色的物理化学实验课程体系和培养方案,受到各届学生的欢迎。我校物理化学实验课程历经几代教师的建设,陈元麒、戴伯川、黄双路、郑莲英、林立、罗红斌、李光文等都做了大量工作,所以本教材包含了众多教师的智慧结晶和历届学生的贡献,诸位编者有幸主持和参与本教材的编写并出版,倍感荣幸与责任重大。

随着教育改革深化,及单个实验课时的压缩和现代教学手段的应用,学生们希望有一本契合我校实际,能够有效指导他们学习、实验和未来相关工作的物理化学实验指导书,所以我们在本书编排中列入物理化学实验基础知识、物理化学实验操作技能及相关仪器简介、物理化学实验内容、物理化学实验常用数据四个部分。在物理化学实验基础知识部分,简要介绍了物理化学实验的安全知识和误差理论,希望能切实指导学生安全实验,正确进行实验数据的处理、表达和误差分析,培养学生严谨求实的工作作风,提高他们数据处理的能力,培养他们深入思考的习惯。在物理化学实验操作技能及相关仪器简介部分,我们对十种常用的物理化学实验基本操作的原理、方法、仪器构造、使用及其注意事项作了详细说明,希望学生在充分预习和教师指导下,熟练掌握这些基本操作技能。在物理化学实验内容中,我们选择 14 个实验,每个实验包括实验目的、实验原理、仪器药品、实验步骤、数据处理、实验指导六个方面,特别在实验指导中详细介绍了学生在实验前、实验中和实验后应该做的工作和注

意事项,让学生真正成为实验教学的主体,能够有效而主动地投入到物理化学实验的教学中,提高实验教学的质量。附录部分列出了本教材可能用到的部分物理化学数据,供学生查阅参考。本教材在编写时力争做到内容的基础性、科学性、完整性和实用性,在保证物理化学实验的基础作用的同时,强调物理化学与药学间的联系。本教材可供高等医药院校药学类本科学生使用,也可供食品类、检验类、生物类专业从事物理化学教学的教师参考。

本教材第一部分由蒋智清、杨鑑锋、李春艳编写。第二部分主要由蒋智清编写,四位编者提供了丰富的文字材料供参考。第三部分具体实验的编者列于内容后,其中各个“实验指导”中的“预习要求”和“注意事项”部分由蒋智清编写。第四部分由蒋智清整理核对。本教材插图全部由蒋智清绘制或整理。

本教材的编写是在本校多年使用的自编教材的基础上进行的,编写时参考了部分已出版的高等学校教材、相关著作及科研文献,从中借鉴了许多有益的内容,没有在参考文献一一列出,在此向有关的作者和出版社表示感谢。限于编者水平,本书虽经反复修改,难免还有错误和不当之处,恳请专家和使用本书的教师、学生提出宝贵意见,以便重印或再版时予以改正。

蒋智清

2014年4月

福建医科大学

目 录

第一部分 物理化学实验基础知识	1
1.1 物理化学实验课程的目的与基本要求	1
1.2 物理化学实验室的安全知识	3
1.3 物理化学实验的误差分析	5
1.4 物理化学实验数据的整理和表达	11
第二部分 物理化学实验操作技能及相关仪器简介	13
2.1 热效应测量	13
2.2 温度控制	25
2.3 真空技术与压力测量	33
2.4 电化学测量技术	42
2.5 折射率的测量	52
2.6 旋光度的测量	57
2.7 黏度的测量	63
2.8 电泳技术	71
2.9 乳化技术	78
2.10 离心技术	86
第三部分 物理化学实验内容	92
实验一 恒温槽的组成及性能测试	92
实验二 燃烧热的测定	97
实验三 完全互溶双液系统沸点—组成相图	105
实验四 三组分系统相图	111
实验五 液体饱和蒸气压的测定	116
实验六 电导滴定	121

实验七 电导法测定弱电解质的解离平衡常数和难溶盐的溶度积·····	125
实验八 电动势法测定化学反应的热力学函数·····	129
实验九 旋光法测定蔗糖转化反应的速率系数·····	133
实验十 毛细管升高法测定液体的表面张力·····	138
实验十一 黏度法测定高分子化合物的摩尔质量·····	142
实验十二 胶体的制备及其电泳速率的测定·····	148
实验十三 乳状液、复乳和微乳·····	154
实验十四 药物稳定性研究及贮存期预测·····	159
第四部分 附录·····	161
表 4-1 常用的物理常数·····	161
表 4-2 水的饱和蒸气压·····	161
表 4-3 汞的饱和蒸气压·····	163
表 4-4 常见液体的饱和蒸气压·····	163
表 4-5 常见离子的极限摩尔电导率·····	164
表 4-6 常见电解质水溶液的摩尔电导率·····	164
表 4-7 KCl 水溶液的电导率·····	165
表 4-8 水的密度·····	166
表 4-9 水的表面张力·····	167
表 4-10 水的黏度·····	168
表 4-11 常见液体的黏度·····	169
表 4-12 水的折射率·····	170
表 4-13 常见液体的折射率·····	170
表 4-14 水的相对介电常数·····	170
表 4-15 常见有机化合物的燃烧热·····	171
表 4-16 常见溶胶的电动电势·····	171
参考文献·····	172

第一部分 物理化学实验基础知识

1.1 物理化学实验课程的目的与基本要求

一、物理化学实验课程的目的

化学是一门应用学科,已广泛渗透到医学、药学领域,化学实验方法已融入并成为了许多医药学科的重要组成部分。所以,化学实验是药学人才培养中十分关键的环节,无论在全面理解化学学科理论,还是基本实验技能的掌握、综合和设计实验能力的训练,乃至药学人才创新能力、综合素质的培养中都起重要作用。

物理化学是药学教育中一门重要的专业基础课,药学类专业的物理化学实验课程一般在大学二、三年级开设,前期已学习了无机化学、有机化学、分析化学实验的相关课程,接受化学实验的基本操作技能、基本反应、基本仪器使用及实验综合应用能力的训练,后续马上就进入药学专业课程学习的阶段,物理化学及实验在此承前启后的关键节点上,既肩负着对前期实验能力综合提高的任务,又为后续课程提供了必要的理论和实验基础。

物理化学实验一般涵盖对重要的物理化学理论如化学热力学、化学动力学、胶体化学、电化学和表面化学等的理解和加深的相关实验,让学生在实验中体会化学反应的能量变化,学会判断化学反应的进程和反应方向,并利用外界条件实现对化学反应的影响和调控。在经典物理化学实验中,学生学会观察、分析、联想;在综合实验训练中学习面对一个问题时如何通过寻找相互间的联系进行联想、思维、分析、归纳;在设计实验训练中,培养学生面对一个复杂的问题时,如何利用已知的理论和实验技能,利用文献等其他工具,实现研究性实验的可行性设计,并自主完成整个实验过程,实现不同程度的部分创新。

二、物理化学实验课程的基本要求

1. 实验课前必须认真按“实验指导”进行预习,明确实验目的,透彻理解实验所依据的基本理论、方法和原理,熟悉仪器的原理、性能、使用及注意事项,了解实验具体过程,思考实验步骤的设计逻辑,清楚所需测量和记录的数据,提前分析实验误差所在。通过预习做到对整个实验心中有数,在此基础上写出预习报告在实验前提交指导教师审阅。

2. 实验中应严格按照操作规程和步骤进行,仪器装置、线路安装好后,需经指导教师检查无误,方能接通电源进行下一步实验。若确有改动的必要,需事先取得指导教师同意。注意保护仪器,节约药品,仪器应排放整齐合理,时刻保持实验室安静,养成良好的实验习惯。遇有仪器损坏,应立即报告,检查原因,并登记损坏情况。

3. 实验是培养学生动手能力与科研素质的有效途径,需要严谨的科学态度。实验中要善于发现问题,提出问题,解决问题。要严格控制实验条件,仔细观察,积极思考,准确记录。原始数据包括实验日期、合作者、室温、气压、仪器、试剂、现象、数据、发现问题等,不得用铅笔记录,更不能涂改。实验结束前做好清洁、整理工作,实验数据经审查、实验仪器和用品经验收,指导教师签字同意后才能离开实验室。

4. 实验报告是实验工作的总结,也是评价实验工作的依据,更是深入分析、积极思考的结果。认真书写实验报告是实验教学的主要内容之一,也是基本技能训练的需要和科研能力培养的过程。实验报告内容一般包括实验目的、实验原理、仪器和试剂、方法步骤、实验条件、实验数据及处理、结果与讨论、思考题回答等几个方面。实验报告的重点是实验数据的处理和对结果的分析讨论,实验数据一般列表或作图处理,计算过程要简要说明;讨论内容可以是对实验现象的分析与解释、实验误差的定量计算及原因分析、实验的心得体会、实验内容的进一步研究或实验方法、内容的改进建议,等等。每个同学必须独立完成实验报告,同组合作实验时,实验报告中的原始数据必须相同,数据处理和结果分析允许讨论,但不得抄袭。

1.2 物理化学实验室的安全知识

一、物理化学实验室的安全守则

1. 实验前应做好准备工作,对本次实验做到心中有数,充分了解实验中可能存在的危险、预防方法和事故发生后所应采取的安全措施。

2. 熟悉实验室及其周围的环境,熟悉水、电、气总开关位置,灭火器材、急救药箱的放置和使用,严格遵守实验室的安全守则和实验操作规程,发生意外事故时第一时间报告指导教师。

3. 实验时应保持安静,集中精神,认真操作,细致观察,积极思考。不得擅自离开本组实验装置,严格按照规定的实验条件、实验步骤、试剂级别和用量进行实验。指导老师允许下方能结束实验。

4. 保持实验台面、地面的干净、整洁。个人暂时不用的仪器要及时收起,精密仪器不得擅自移动。废液、废物应按规定处理,不要随意倾倒丢弃。

5. 大型精密仪器应小心使用,严格遵守操作规程。仪器使用前要认真检查,如发现部件短缺或性能不正常,立刻停止使用,及时报告指导教师。发生损坏要追查原因,并作仪器损坏登记。仪器使用完毕后,将仪器恢复原状,关闭电源,拔出插头。

6. 不得动用他人的实验仪器,公用仪器、试剂用后立即放回原处。注意节约水、电、气,严格控制药品的用量。

7. 使用电器设备时,应特别细心,切不可用湿手接触电器,开启开关。发现漏电仪器,切勿使用,及时报告。仪器装置、线路安装完毕,需经指导教师检查无误,方能接通电源进行实验。

8. 易燃、易爆物质按需领取,浓酸、浓碱等强腐蚀性 & 强氧化性物质使用时注意不得溅及人身。如受化学灼伤,应立即用大量水冲洗皮肤,同时脱去受污染的衣物。眼睛受化学灼伤或异物入眼,应立即用水持续冲洗 15 min 以上,严重者应立即就医。

9. 实验室中严格着装,严禁抽烟、饮食。

10. 值日同学负责整理公用器材、实验室卫生、公共废液和废物的处理,检查水、电、气、门窗,做好值日登记,在指导老师允许下方能离开。

二、物理化学实验室的安全常识

化学实验室的安全非常重要,事关人身财产安全。化学实验室常常潜藏着各种危险,如爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电、污染等事故,如何防止事故发生,以及万一发生意外如何正确处理,是每一个同学进入实验室前就必须具备的素质。除了严格遵守实验室的安全守则,下面结合物理化学实验特点简要介绍几点安全常识。

1. 安全用电

物理化学实验比较多实验涉及用电,违章用电常常可能造成人身伤亡、火灾、仪器损坏等严重事故。物理化学实验室要特别注意用电安全。特别应注意:

(1)仪器使用前,熟悉仪器使用要求,据其技术参数正确选择电源,接线正确牢固。严格按说明书操作仪器,无特殊情况不得任意断电。

(2)操作仪器时,双手保持干燥,切忌直接接触电器。所有电源的裸露部分都应有绝缘装置,已损坏的接头、插座、插头或绝缘不良的电线应及时更换。实验中必须裸露的电器部分,小心注意避免接触。

(3)安装、拆除接线务必在断电状态下进行,必须先接好线路再插上电源,由指导教师检查线路,经同意后方可打开电源开关。实验结束后及时关闭仪器电源,拔出电源插座,再拆解线路。

(4)如遇电器走火,切勿用水或可导电的酸碱泡沫灭火器灭火。应立即切断电源,用沙或二氧化碳灭火器灭火。

2. 安全使用化学药品

化学药品使用安全主要有防毒、防爆、防燃烧、防灼伤几个方面。化学试剂大多存在不同程度的毒性,实验前应了解所用试剂的性质和相关防毒措施。使用可燃性气体时保持实验室良好的通风,严禁明火,防止电火花产生。高压气体钢瓶的使用请参阅本书第二部分中“真空技术与压力测量”部分。

3. 防止化学污染

化学试剂随意排放会造成严重的环境污染。实验结束后,按照相关规定处理实验废液、废物。汞在物理化学实验室中被广泛应用,如U形管气压计、水银温度计、含汞电极等。汞的毒性极强,应小心操作以避免长时间或反复接触其液体或蒸气。持续暴露在汞蒸气下可导致严重的神经紊乱、失眠和抑郁。皮肤持续接触汞还可导致皮炎和肾功能损伤。汞在常温下蒸气浓度是安全浓

度的一百多倍,所以使用汞时,应注意不能将汞直接暴露于空气中,并在通风良好处进行。盛汞容器应有足够的强度,避免发生人为的汞泄漏或含汞仪器的损坏。一旦发生汞泄漏事故,应及时用吸汞管进行清理。少量难以触及的汞需用锌粉处理,以生成难挥发的锌汞齐。

1.3 物理化学实验的误差分析

物理化学实验,主要是通过测量系统的物理化学性质与变化规律,研究其与化学系统间的关系,揭示化学系统内的某种物理化学规律。所以,基础物理化学实验主要以系统的某些物理量测量为基本内容。对特定物理量的测量,涉及测量原理、测量方法和测量系统(包括仪器)三个基本要素。测量原理是指实现测量所依据的物理现象与物理定律的总体。测量方法是指实现测量时使用的技术方法。测量系统或测量仪器是一种具有标定特性并用于测量的装置。这三个基本要素都可能对测量的物理量引入误差。比如某物理量在测量时所依据的原理可能只得到近似结果;从测量方法讲也可能无法直接获取数据,需经多次间接测定;从测量仪器讲,需要考虑仪器的静态特性参数如标度特性、灵敏度、分辨率、重复性、准确度、线性度、变差、漂移等。所以物理化学实验中,由于实验方法、所用仪器、条件控制以及实验者的局限性,所测得的实验数据实际是带有各种误差的近似结果,需要对其进行科学的处理。一方面要估计所得数据的可靠程度并给予合理的解释;另一方面需将实验数据进行整理总结,以合理的方式表达各量间的内在关系,揭示其隐含的物理化学规律。前者需要误差理论的基础知识,包括误差分布、误差传递、误差计算等;后者则需要数据处理的表达知识,如列表、作图、数学解析、曲线拟合、计算机处理等多种方法。

一、误差的类型

测量误差(简称误差),是指某测量值与真实值的差。真实值是一个客观实在,又是无法测到的。因为一个测量过程,总存在测量方法不够完善,实际环境与规定不一致,所用仪器精度不够或出现老化,测试人员主观因素和操作技术问题等几个方面的误差。因此有必要了解误差产生的原因、出现的规律、减小误差的措施,并且学会对所得数据进行归纳、取舍等一系列数学处理方

法,使测定结果尽量接近客观真实值。

根据测量误差的性质和产生的原因,可将误差分为过失误差、系统误差和偶然误差三种类型。

1. 过失误差

相同条件下重复多次测量时,明显歪曲测量结果,这类测量值称为异常值。出现过失误差的原因,可能是实验者的主观过失,仪器的误动作或测量条件的突然变化等。数据处理时首先应将异常值剔除,但不能轻易怀疑一个测量结果的合理性。我们常用莱依达准则、格拉布斯准则、狄克逊准则等予以判断。在物理化学实验中,一般测量次数少且要求保守,可采用 t 检验准则;对已知标准差的情况,可采用奈尔准则。

2. 系统误差

相同条件下重复多次测量时,绝对值保持不变,或在条件变化时按一定规律变化的误差。测量系统和测量条件保持不变,我们无法通过增加测量次数来减小系统误差。系统误差一般可以通过实验或分析,查明其变化规律和产生的原因,所以它不仅可以测量,而且可以消除。

系统误差的发现方法主要有标准器具检定、组间数据检验、组内数据检测。当发现存在显著的系统误差时,我们可设法消除:

(1)消除误差来源,这是最理想的,要求实验者对测量过程可能产生系统误差的各个环节作仔细分析,比如测量方法是否恰当,仪器是否正常,实验条件是否符合要求等。

(2)预先检定仪器的系统误差,在测量结果中加入修正值,比如温度计的检定等。

(3)改进测量方法。

3. 偶然误差

相同条件下重复多次测量时,其绝对值、符号都是无规律变化的误差。偶然误差是测量过程中各种独立的、微小的、随机的因素的综合结果。对于某一个测量值,偶然误差的大小和正负都是不确定的。但对于一系列的重复测量值,偶然误差的概率分布服从正态分布,表现出以下特征:

(1)集中性 测量次数足够多时,大量的测量值集中在平均值附件,与平均值离得越近的偶然误差出现的概率越大。

(2)对称性 绝对值相等的偶然误差出现的概率相等。

(3)抵偿性 随着测量次数的增多,偶然误差的算术平均值趋于零。这正是测量值的算术平均值不含偶然误差的原因,但不能理解为可以用算术平均值来消除偶然误差。

(4)有界性 在一定条件下,极小概率的偶然误差实际上不会出现,即偶然误差的分布范围是有限的。

二、误差的表示

1. 绝对误差和残差

由上面分析可知,在消除了系统误差和过失误差的情况下,由于偶然误差分布的对称性,在相同条件下重复进行无限次测量结果的算术平均值无限逼近真实值:

$$x_{\text{真}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1.3.1)$$

式中, x_i —单次测量结果;

n —测量次数。

但在一般情况下,我们只作有限次的测量,所以只能用有限次测量的算术平均值代替真实值:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1.3.2)$$

把各次测量值与真实值的差称为测量的绝对误差:

$$\delta_i = x_i - x_{\text{真}} \quad (1.3.3)$$

并把各次测量值与其算术平均值的差称为测量的残余误差(简称残差):

$$V_i = x_i - \bar{x} \quad (1.3.4)$$

2. 实验标准差和精密度

每次测量的绝对误差的均方根称为标准误差,简称标准差:

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \delta_i^2}{n}} \quad (1.3.5)$$

以算术平均值代替真实值,以残差代替绝对误差,此时标准差称为实验标准差:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n V_i^2}{n}} \quad (1.3.6)$$

如果实验标准差小,说明实验中小误差占优势,数据的分散性小,测量的可靠性大,我们说测量的精密度高。精密度指在 n 次测量值之间相互偏差的程度,在物理化学实验中常用实验标准差表示测量的精密度。

3. 极限误差

测量中可能出现的最大误差称为极限误差。在置信度 p 分布确定的情况下,极限误差 Δ 随显著性水平 α 的不同而变化。对于正态分布,标准差 σ 、极限误差 Δ 、置信度 p 、显著性水平 α 之间关系见表 1-3-1:

表 1-3-1 极限误差 Δ 、置信度 p 与显著性水平 α

Δ	p	α
$\pm\sigma$	0.682689	0.317311
$\pm 2\sigma$	0.9545	0.0455
$\pm 3\sigma$	0.9973002	0.0026998
$\pm 4\sigma$	0.9999367	0.0000633
$\pm 5\sigma$	0.9999994	0.0000006

从上表可以看出,误差超过 3 倍标准差的概率分布只有 0.27%,通常把这一数值称为极限误差。由于学生实验中测量次数很少,对于单次测量误差超过极限误差($\Delta = \pm 3\sigma$)的,可简单认为是由于过失误差引起的异常值,允许将其弃去。

三、误差的传递

物理化学实验中,很多物理量是间接测定的,即被测量是由几个直接测量值计算得到的,显然,实验中的每一个物理量的每一次测量的误差都全部反映在实验的最后结果中。间接测量值的测量误差可以由直接测量值的误差经数学计算求得,称为误差的传递。在计算实验的误差传递中,可以看出直接测量值的误差对最后的结果产生了什么样的影响,从而了解哪一些直接测量是误差的主要来源。如果我们事先预定了实验最后结果的误差限度(物理化学实验误差一般不能超过 3%),即可推导出各直接测量值可允许的最大误差的大

小,从而决定选择何种精密度的测量仪器。显然,盲目使用精密仪器,而没有考虑各种操作的相对误差及其传递,没有考虑各种精密密度仪器的相互配合,不但对提高结果的准确度无益,反而会造成仪器、药品的浪费。

计算误差传递时,由于直接测量值的误差大小和正负是已知的,我们只要将其代入直接测量值与间接测量值的函数关系式,就可以求得间接测量值的误差。如直接测量值与间接测量值的函数关系为:

$$y=f(x)$$

则间接测量值的误差为:

$$\delta_y=f(x_i+\delta_x)-f(x_i)$$

式中, δ_x —直接测量值的误差。

1. 标准差的传递

设间接标准差中只有随机标准差,而且对 x_i 进行 n 次等精度测量,可以推导出直接测量值的标准差与间接测量值的标准差有以下关系:

$$\sigma_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f(x)}{\partial x_i} \right)^2 \cdot \sigma_x^2} \quad (1.3.7)$$

2. 极限误差的传递

若 Δx_i 中既含有系统误差又含有偶然误差,则极限误差为:

$$\Delta y_{\max} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f(x)}{\partial x_i} \cdot \Delta x_{i,\max} \right) \pm 3 \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f(x)}{\partial x_i} \right)^2 \cdot \sigma_x^2} \quad (1.3.8)$$

3. 误差分析实例

【例1】用测定气体的压力、体积及理想气体方程确定物理量温度。已知 $\sigma_p = \pm 13.33 \text{ Pa}$, $\sigma_V = \pm 0.1 \text{ cm}^3$, $\sigma_n = \pm 0.001 \text{ mol}$, $p = 6665 \text{ Pa}$, $V = 1000 \text{ cm}^3$, $n = 0.05 \text{ mol}$, $R = 8.317 \times 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

因为

$$T = \frac{pV}{nR} = \frac{6665 \times 1000}{8.317 \times 10^6 \times 0.05} = 16.0 (\text{K})$$

所以

$$\begin{aligned} \sigma_T &= \sqrt{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{n,V}^2 \sigma_p^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_{V,p}^2 \sigma_n^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,n}^2 \sigma_V^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{V}{nR} \right)^2 \sigma_p^2 + \left(-\frac{pVR}{n^2 R^2} \right)^2 \sigma_n^2 + \left(\frac{p}{nR} \right)^2 \sigma_V^2} \\ &= 16.0 \sqrt{4 \times 10^{-6} + 4 \times 10^{-4} + 1 \times 10^{-8}} \\ &= 0.3 (\text{K}) \end{aligned}$$