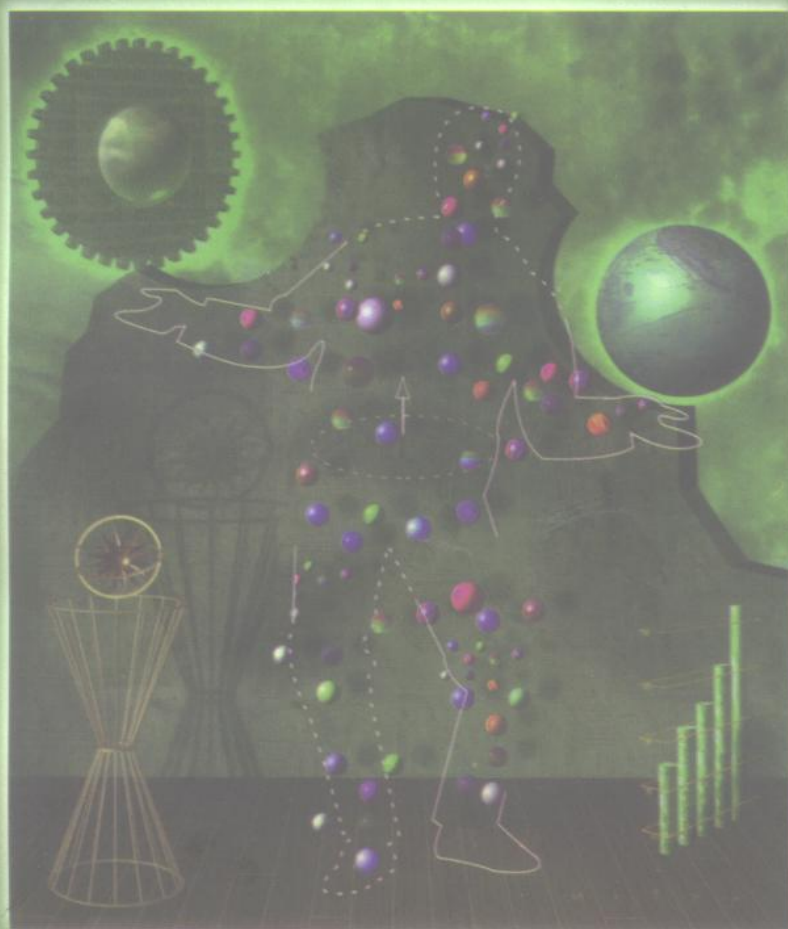


# 物理化学实验

孙尔康 徐维清 邱金恒 编



南 京 大 学 出 版 社

南京大学教材出版资助金项目

# 物理化学实验

孙尔康 徐维清 邱金恒 编

南京大学出版社

## 物理化学实验

孙尔康 徐维清 邱金恒 编

\*

南京大学出版社出版

(南京大学校内 邮编 210093)

江苏省新华书店发行 阜宁人民印刷厂印刷

\*

开本  $787 \times 1092$  1/16 印张 18.5 字数 462 千

1998 年 4 月第 1 版 1999 年 4 月第 2 次印刷

印数 1501—3500

ISBN7-305-03151-8/O · 216

定价 21.50 元

(南大版图书若有印、装错误可向承印厂退换)

# 前 言

本书分绪论、实验、基础知识与技术、附录四部分。可用作综合性大学和高等师范院校化学系、环境化学系、生化系、生物系、医学院等院系学生的物理化学实验教材,亦可供其它大专院校从事物理化学实验工作的有关人员参考。

本书是我校化学系物理化学教研室从事物理化学实验教学的同仁们长期积累的成果,并吸收了兄弟院校的一些有益经验。1986年顾良证、武传昌、岳瑛、孙尔康、徐维清曾编写出版了《物理化学实验》一书,该书获得师生们的好评,且早已脱销。近10余年来,随着教学改革的深入,物理化学实验在教学内容,教学方法,特别在仪器设备上都有较大的发展和变化,故我们重新整理和编写此书。除部分实验基本保持原有的风貌外,在内容上有了较大的删减和增补。由于我们分三段式教学:第一阶段是基本训练和技术讲座相结合,为此我们编写了九章系统地介绍物理化学实验的基本知识,基本测试方法和技术,使学生对物理化学实验的特点、测试原理和方法有较全面系统的了解。第二阶段我们编排了三十一个实验,尽可能在实验中不使用毒性较大的化学试剂和药品,在内容上我们力争一次编排一个实验内容,其中含几种不同的实验方法或安排利用计算机控制实验,以便第三阶段让有余力的学生选做部分实验。在仪器设备上,我们尽量采用国内先进的仪器和直观性强的自制仪器,使学生迅速了解与掌握先进的实验技术。南京大学应用物理研究所为我们研制了温差测量仪,小电容仪,低真空测压仪,微压差测量仪,电子电位差计,各种类型的稳压、稳流电源和改进的磁天平等十余种仪器,设计原理先进,使用直观方便,稳定性好,具有较高的测量精度。现已推广到全国许多高校物理化学实验室使用。

本书由孙尔康、徐维清拟定整理,编写大纲,并由孙尔康、徐维清、邱金恒三人分工整理编写。最后由孙尔康、徐维清统稿,定稿。

南京大学化学系傅献彩教授和姚天扬教授一贯关心和支持我系物理化学实验室的建设和改革,南京大学应用物理研究所徐健健教授为我们设计、研制了十余种新型的仪表和利用计算机控制实验的装置,张嘉芳、易敏、郁清、吴奕等同志为实验做了大量的准备工作,在此一并向他们表示衷心的感谢。

由于我们水平有限,编写时间仓促,书中问题和错误在所难免,敬请有关专家和广大读者提出批评指正。

编 者

1997年7月于南京大学

# 目 录

|                                     |         |
|-------------------------------------|---------|
| I 绪论 .....                          | ( 1 )   |
| 一 物理化学实验的目的、要求和注意事项 .....           | ( 1 )   |
| 二 物理化学实验的安全知识 .....                 | ( 2 )   |
| 三 物理化学实验中的误差及数据的表达 .....            | ( 5 )   |
| II 实验 .....                         | ( 19 )  |
| 热力学部分 .....                         | ( 19 )  |
| 实验一 液体饱和蒸气压的测定——静态法 .....           | ( 19 )  |
| 实验二 凝固点降低法测摩尔质量 .....               | ( 22 )  |
| 实验三 燃烧热的测定 .....                    | ( 25 )  |
| 实验四 溶解热的测定 .....                    | ( 28 )  |
| 实验五 挥发性双液系 $T \sim X$ 图的绘制 .....    | ( 32 )  |
| 实验六 二组分简单共熔体系相图的绘制 .....            | ( 36 )  |
| 实验七 三液系(三氯甲烷~醋酸~水)相图的绘制 .....       | ( 39 )  |
| 实验八 差热分析 .....                      | ( 43 )  |
| 实验九 用分光光度法测定弱电解质的电离常数 .....         | ( 45 )  |
| 实验十 气相反应平衡常数的测定 .....               | ( 49 )  |
| 实验十一 气相色谱法测定无限稀释溶液的活度系数 .....       | ( 52 )  |
| 实验十二 用紫外分光光度计测定萘在硫酸铵水溶液中的活度系数 ..... | ( 56 )  |
| 动力学部分 .....                         | ( 59 )  |
| 实验十三 蔗糖水解速率常数的测定 .....              | ( 59 )  |
| 实验十四 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定 .....          | ( 62 )  |
| 实验十五 催化剂活性的测定——甲醇分解 .....           | ( 65 )  |
| 实验十六 BZ 振荡反应 .....                  | ( 68 )  |
| 电化学部分 .....                         | ( 72 )  |
| 实验十七 离子迁移数的测定 .....                 | ( 72 )  |
| 实验十八 电导的测定及其应用 .....                | ( 76 )  |
| 实验十九 电动势的测定及其应用 .....               | ( 78 )  |
| 实验二十 电动势法测定化学反应的热力学函数 .....         | ( 82 )  |
| 实验二十一 电势~pH 曲线的测定及其应用 .....         | ( 83 )  |
| 表面性质与胶体化学部分 .....                   | ( 87 )  |
| 实验二十二 溶液中的吸附作用和表面张力的测定 .....        | ( 87 )  |
| 实验二十三 固体比表面的测定 .....                | ( 96 )  |
| 实验二十四 胶体电泳速度的测定 .....               | ( 103 ) |
| 实验二十五 粘度法测定高聚物摩尔质量 .....            | ( 107 ) |

|                                                               |              |
|---------------------------------------------------------------|--------------|
| 结构化学部分 .....                                                  | (112)        |
| 实验二十六 摩尔折射度的测定 .....                                          | (112)        |
| 实验二十七 偶极矩的测定 .....                                            | (114)        |
| 实验二十八 磁化率的测定 .....                                            | (118)        |
| 实验二十九 X射线衍射法测定晶胞常数——粉末法 .....                                 | (124)        |
| 实验三十 HCl 气体的红外光谱 .....                                        | (130)        |
| 实验三十一 核磁共振(NMR)法测定水溶液杂环碱质子化作用的平衡常数 .....                      | (135)        |
| <b>III 基础知识与技术 .....</b>                                      | <b>(138)</b> |
| <b>第一章 热效应测量技术及仪器 .....</b>                                   | <b>(138)</b> |
| 1.1 温度的测量 .....                                               | (138)        |
| 1.2 温标 .....                                                  | (139)        |
| 1.3 温度计 .....                                                 | (144)        |
| 1.4 热效应的测量方法 .....                                            | (154)        |
| <b>第二章 温度的控制技术 .....</b>                                      | <b>(159)</b> |
| 2.1 常温控制 .....                                                | (159)        |
| 2.2 高温控制 .....                                                | (163)        |
| 2.3 低温控制 .....                                                | (170)        |
| 2.4 物质相变温度控制 .....                                            | (170)        |
| <b>第三章 压力的测量技术及仪器 .....</b>                                   | <b>(171)</b> |
| 3.1 压力的定义、单位 .....                                            | (171)        |
| 3.2 常用测压仪表 .....                                              | (172)        |
| 3.3 气压计 .....                                                 | (175)        |
| 3.4 真空技术简介 .....                                              | (178)        |
| 3.5 高压钢瓶及其使用 .....                                            | (185)        |
| <b>第四章 溶液的粘度、密度、酸度、折射率、旋光度、介电常数、吸光度测定技术<br/>    及仪器 .....</b> | <b>(188)</b> |
| 4.1 液体粘度的测定 .....                                             | (188)        |
| 4.2 密度的测定 .....                                               | (191)        |
| 4.3 酸度的测定 .....                                               | (194)        |
| 4.4 折射率的测定 .....                                              | (197)        |
| 4.5 旋光度的测定 .....                                              | (200)        |
| 4.6 介电常数的测定 .....                                             | (205)        |
| 4.7 吸光度的测定 .....                                              | (207)        |
| <b>第五章 电化学测量技术及仪器 .....</b>                                   | <b>(211)</b> |
| 5.1 电导测量及仪器 .....                                             | (211)        |
| 5.2 原电池电动势的测量 .....                                           | (216)        |
| 5.3 常用电气仪表 .....                                              | (220)        |
| <b>第六章 流动法实验技术及仪器 .....</b>                                   | <b>(239)</b> |
| 6.1 流体的加料方式 .....                                             | (239)        |
| 6.2 流体的稳压 .....                                               | (241)        |
| 6.3 气体的流速测量 .....                                             | (241)        |
| 6.4 流量计的校正 .....                                              | (244)        |

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| 第七章 热分析实验技术及仪器 .....         | (246) |
| 7.1 差热分析法(DTA) .....         | (246) |
| 7.2 差示扫描量热法(DSC) .....       | (250) |
| 7.3 热重法(TG 和 DTG) .....      | (253) |
| 第八章 X 射线衍射实验(粉末法)技术及仪器 ..... | (256) |
| 8.1 X 射线的产生及其性质 .....        | (256) |
| 8.2 X 射线衍射仪 .....            | (257) |
| 8.3 实验条件的选择 .....            | (259) |
| 8.4 物相分析 .....               | (261) |
| 8.5 PDF 卡片的使用说明 .....        | (261) |
| 第九章 气相色谱实验技术及仪器 .....        | (266) |
| 9.1 气相色谱仪的基本组成 .....         | (266) |
| 9.2 气相色谱法的基本原理 .....         | (268) |
| 9.3 定性分析和定量分析 .....          | (268) |
| 9.4 操作技术 .....               | (273) |
| IV 附录 .....                  | (277) |
| 物理化学实验常用数据表 .....            | (277) |
| 主要参考资料 .....                 | (285) |

# I 绪 论

## 一 物理化学实验的目的、要求和注意事项

### 1.1 物理化学实验目的

1. 巩固并加深对物理化学课程中某些理论和概念的理解。
2. 掌握物理化学实验的基本方法;实验技术和常用仪器的构造原理及使用方法;了解近代大型仪器的性能及在物理化学中的应用。
3. 培养学生的动手能力、观察能力、查阅文献能力、思维能力、想象能力、表达能力和处理实验结果的能力等。
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。

### 1.2 实验前的准备

1. 准备预习报告一本。
2. 对实验内容及有关的参考资料进行仔细阅读、写好实验预习报告,预习报告应包括实验目的,简单的实验操作步骤,实验时注意事项、需测定的数据(也可以列成表格)等项。
3. 正式实验前,由指导老师检查同学对实验内容的了解程度,准备工作是否完成,经指导老师许可后,开始进行实验。

### 1.3 实验注意事项

1. 首先核对仪器和药品试剂,对不熟悉的仪器及设备,应仔细阅读说明书,请教指导老师。仪器装置完毕,需经教师检查,方能开始实验。
2. 特殊仪器需向教师领取,完成实验后归还。
3. 实验时应按教材进行操作,如有更改意见,须与指导教师进行讨论,经指导教师同意后,方可实行。
4. 公用仪器及试剂瓶不要随意变更原有位置。用毕要立即放回原处。
5. 对实验中遇到的问题要独立思考,设法解决。实在困难者则请指导教师帮助解决。
6. 实验数据应随时记录在预习报告本上,记录数据要详细准确,且注意整洁清楚,不得任意涂改。尽量采用表格形式。要养成良好的记录习惯。
7. 实验完毕后,将实验数据交指导教师检查。
8. 实验完毕后应清理实验桌,洗净并核对仪器,若有损坏,应自行登记。保持实验室的整洁。经指导教师同意后,才能离开实验室。

#### 1.4 实验报告

1. 须在规定时间内独立完成实验报告,交指导老师。
2. 报告内容包括实验目的、原始数据、结果处理以及问题讨论。
3. 问题讨论是报告中很重要的一项,主要对实验时所观察到的重要现象,实验原理、操作,实验方法的设计、仪器的设计以及误差来源进行讨论。也可以对实验提出进一步改进的意见。
4. 实验报告经指导教师批阅后,如认为有必要重做者,应在指定时间补做,不经指导教师许可不能任意补做实验。

#### 1.5 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,不大声谈笑,不到处乱走,不许在实验室内嬉闹及恶作剧。
3. 使用水、电、煤气、药品试剂等都应本着节约原则。
4. 未经老师允许不得乱动精密仪器,使用时爱护,如发现仪器损坏,立即报告指导教师并追查原因。
5. 随时注意室内整洁卫生,火柴杆,纸张等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。实验完毕将玻璃仪器洗净,把实验桌打扫干净,公用仪器、试剂药品整理好。
6. 实验时要集中注意力,认真操作,仔细观察,积极思考,实验数据要及时如实详细地记在报告本上,不得涂改和伪造,如有记错可在原数据上划一杠,再在旁边记下正确值。
7. 实验结束后,由同学轮流值日,负责打扫整理实验室,检查水、煤气、门窗是否关好,电闸是否拉掉,以保证实验室的安全。

实验室规则是人们长期从事化学实验工作的总结,它是保持良好环境和工作秩序,防止意外事故,做好实验的重要前提。也是培养学生优良素质的重要措施。

## 二 物理化学实验的安全知识

化学是一门实验科学,实验室的安全非常重要,化学实验室常常潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等事故的危险性,如何来防止这些事故的发生以及万一发生又如何来急救,这都是每一个化学实验工作者必须具备的素质。这些内容在先行的化学实验课中均已反复地作了介绍。本节主要结合物理化学实验的特点着重介绍安全用电知识,高压钢瓶的使用安全知识参阅本书(III-3-3、2.5)。

在物理化学实验室里,经常使用电学仪表、仪器,应用交流电源进行实验,因而介绍交流电源的基本常识非常重要,以利安全用电。

#### 2.1 保险丝

在实验室中,经常使用 220V、50Hz 的交流电,有时也用到三相电。任何导线或电器设备都

有规定的额定电流值(即允许长期通过而不致过度发热的最大电流值),当负荷过大或发生短路时,通过电流超过了额定电流,则会发热过度,致使电器设备绝缘损坏和设备烧坏,甚至引起电着火。为了安全用电,从外电路引入电源时,必须先经过能耐一定电流的适当型号的保险丝。

保险丝是一种自动熔断器,串联在电路中,当通过电流过大时,则会发热过度而熔断,自动切断电路,达到保护电线,电器设备的目的。普通保险丝是指铅(25%)、锡(25%)合金丝,其额定电流值列于表 I-2-1。

表 I-2-1 常用保险丝

| 线 型 号 | 直 径(mm) | 额定电流值(A) |
|-------|---------|----------|
| 22    | 0.71    | 3.3      |
| 21    | 0.82    | 4.1      |
| 20    | 0.92    | 4.8      |
| 18    | 1.22    | 7.0      |
| 16    | 1.63    | 11.0     |
| 15    | 1.83    | 13.0     |
| 14    | 2.03    | 15.0     |
| 12    | 2.65    | 22.0     |
| 10    | 3.26    | 30.0     |

保险丝应接在相线引入处,在接保险丝时应把电闸拉开。更换保险丝时应换上同型号的,不能用型号比其小的代替(型号小的保险丝粗,额定电流值大),更不能用铜丝代替,否则就失去了保险丝的作用,容易造成严重事故。

2.2 三相电源

三相发电机发生三相交流电,发电机三相绕组间有两种连接方式,即所谓星形接法(图 I-2-1)和三角形接法(图 I-2-2)。

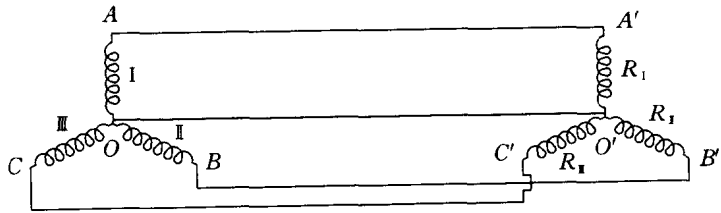


图 I-2-1 三相电路的星形接法(四线制)

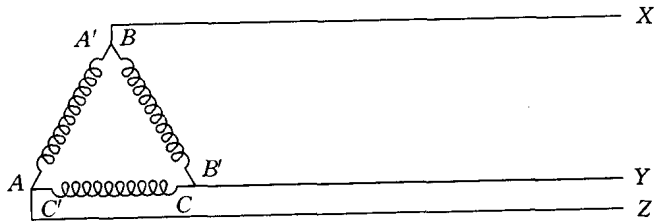


图 I-2-2 三相电路的三角形接法

图 I-2-1 中的 I、II、III 为三相交流发电机的三绕组, 分别产生 220V 的正弦波交流电(称为相电压), 由于它们之间的相位差  $120^\circ$ , 故 AB、BC 或 AC 间的电压(称为线电压)为  $220 \times \sqrt{3} = 380\text{V}$ 。因此, 星形接线法的三相电路能供给 220V 的单相交流电和 380V 的三相交流电。OO' 称为中性线(中线), 是各绕组的公共回路。AA'、BB'、CC' 分别为三条相线, 通过中性线回到发电机。电流应该等于三相电流相量的总和, 故当负载平衡时 ( $R_1 = R_1 = R_1$ ), 在中性线上并没有电流通过。

有中性线的三相电路在我国最为常用, 其优点是既可以供给 220V 的单相电, 也可以供给 380V 的三相电。

实验室常用的单相电三孔电流插座上注明“相”、“中”和“地”等字样, 分别表示该孔接相线(AA'、BB'、CC' 三者之一)、中线性(OO')和地线。相线和中性线之间接上所用仪器而构成一通路。若仪器有漏电现象, 则可将仪器外壳接上地线, 仪器即可安全使用。但应注意, 若仪器内部和外壳形成短路而造成严重漏电者(可以用万用电表测量仪器外壳的对地电压), 应立即检查修理。此时如接上地线使用仪器, 则会产生很大的电流而烧坏保险丝或出现更为严重的事故。

当应用三相电动机、三相电热器等时, 由于负荷平衡, 可以免去中性线。供给三相电的四孔电源插座中三个一样大小的孔分别为 AA'、BB' 和 CC' 三条相线, 另外一个较大的孔接地线, 以消除仪器外壳的漏电现象。三相电功率瞬时值的总和是一条平稳的直线, 不随时间而发生起伏波动, 对三相电动机可以发生平稳的转矩, 与单相电动机中电功率瞬时值或转矩有起伏的情况相比, 这显然是一个重要的优点。

### 2.3 安全用电

人体若通过 50Hz25mA 以上的交流电时会发生呼吸困难, 100mA 以上则会致死。因此, 安全用电非常重要, 在实验室用电过程中必须严格遵守以下的操作规程。

#### 1. 防止触电

- (1) 不能用潮湿的手接触电器。
- (2) 所有电源的裸露部分都应有绝缘装置。
- (3) 已损坏的接头、插座、插头或绝缘不良的电线应及时更换。
- (4) 必须先接好线路再插上电源, 实验结束时, 必须先切断电源再拆线路。
- (5) 如遇人触电, 应切断电源后再行处理。

#### 2. 防止着火

- (1) 保险丝型号与实验室允许的电流流量必须相配。
- (2) 负荷大的电器应接较粗的电线。
- (3) 生锈的仪器或接触不良处, 应及时处理, 以免产生电火花。
- (4) 如遇电线走火, 切勿用水或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。

3. 防止短路 电路中各接点要牢固, 电路元件二端接头不能直接接触, 以免烧坏仪器或产生触电、着火等事故。

4. 实验开始以前, 应先由教师检查线路, 经同意后, 方可插上电源。

### 三 物理化学实验中的误差及数据的表达

在测量时,由于所用仪器、实验方法、条件控制和实验者观察局限等的限制,任何实验都不可能测得一个绝对准确的数值,测量值和真值之间必然存在着一个差值,称为“测量误差”。只有知道结果的误差,才能了解结果的可靠性,决定这个结果对科学研究和生产是否有价值,进而研究如何改进实验方法、技术以及考虑仪器的正确选用和搭配等问题。如在实验前能清楚该测量允许的误差大小,则可以正确地选择适当精度的仪器、实验方法和条件控制,不致过分提高或降低实验的要求,造成浪费和损失。此外,将数据列表、作图、建立数学关系等处理方法,对于实验也是一个重要的方面。

#### 3.1 误差的分类

一切物理量的测定,可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,如用天平称量物质的质量,用电位计测定电池的电动势等。若所求的结果由数个测量值以某种公式计算而得,则这种测量称为间接测量。如用电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数,是在不同时间测定溶液的电阻,再由公式计算得出。物理化学实验中的测量大都属于间接测量。

根据性质的不同可将误差分为三类,即系统误差、过失误差、偶然误差。

##### 1. 系统误差

系统误差是由于有关测量方法中某些经常的原因而致。如:

(1) 实验方法本身的限制,如反应没有完全进行到底,指示剂选择不当,计算公式有某些假定及近似等。

(2) 使用的仪器不够精确,如滴定管的刻度不准,仪器的失灵或不稳,或药品不纯等。

(3) 实验者个人习惯所引入的主观误差,使测量数据有习惯性的偏高或偏低等。

系统误差总是以同一符号出现,在相同条件下重复实验无法消除,但可以通过测量前对仪器进行校正或更换,选择合适的实验方法,修正计算公式和用标准样品校正实验者本身所引进的系统误差来减少。只有不同实验者用不同的校正方法、不同的仪器所得数据相符合,才可认为系统误差基本消除。

##### 2. 过失误差

过失误差主要是由于实验者粗心大意、操作不正确等所引起。此类误差无规则可寻,只要正确、细心操作就可避免。

##### 3. 偶然误差

偶然误差是由于实验时许多不能预料的其它因素造成的。如实验者视觉、听觉不灵敏,对仪器最小分度值以下的估计难于完全相同或操作技巧的不熟练。又如在测量过程中外界条件的改变,如温度、压力不恒定、机械的震动、电磁场的干涉等。仪器中常包含的某些活动部件,如水银温度计或压力计中的水银柱、电流计中的游丝与指针,在对同一物理量进行重复测量时,这些部件

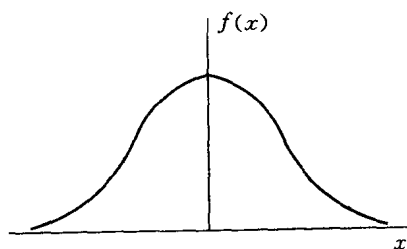


图 I-3-1 误差的正态分布曲线

所达的位置难于完全相同(尤其是使用年久或质量较差的仪器更为明显),造成偶然误差。偶然误差的特点是其数值时大时小,时正时负。在相同条件下对同一物理量重复多次测量,偶然误差的大小和正负完全由概率决定。如图 I-3-1 所示。误差分布具有对称性,即正、负误差出现的概率相等。因此多次重复测量的算术平均值是其最佳的代表值。

### 3.2 偶然误差的表达

#### 1. 误差和相对误差

在物理量的测定中,偶然误差总是存在的。所以测得值  $a$  和真值  $a_{\text{真}}$  之间总有着一定的偏差  $\Delta a$ , 这个偏差称为误差。

$$\Delta a = a - a_{\text{真}} \quad (3.1)$$

误差和真值之比,称为相对误差,即

$$\text{相对误差} = \frac{\text{误差}}{\text{真值}} = \frac{\Delta a}{a_{\text{真}}} \quad (3.2)$$

误差的单位与被测量的单位相同,而相对误差无因次,因此不同物理量的相对误差可以互相比。误差的大小与被测量的大小无关,而相对误差则与被测量的大小及误差的值都有关,因此评定测定结果的精密程度以相对误差更为合理。

例如测量 0.5m 的长度时所用的尺可以引入  $\pm 0.0001\text{m}$  的误差,平均相对误差为  $\frac{0.0001}{0.5} \times 100\% = 0.02\%$ , 但用同样的尺测量 0.01m 的长度时相对误差为  $\frac{0.0001}{0.01} \times 100\% = 1\%$ , 比前者大 50 倍。显然用这一尺子来测量 0.01m 长度是不够精密的。

由误差理论可知,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,进行无限次测量所得值的算术平均值即为真值

$$a_{\text{真}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (3.3)$$

然而在大多数情况下,我们只是作有限次的测量。故只能把有限次测量的算术平均值作为可靠值

$$\bar{a}_i = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (3.4)$$

并把各次测量值与其算术平均值的差作为各次测量的误差。

$$\Delta a_i = a_i - \bar{a}_i \quad (3.5)$$

又因各次测量误差的数值可正可负,对于整个测量来说不能由它来表达其特点,为此引入平均误差

$$\overline{\Delta a} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + |\Delta a_3| \cdots + |\Delta a_n|}{n}$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i|}{n} \quad (3.6)$$

而平均相对误差为

$$\frac{\overline{\Delta a}}{\bar{a}_i} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + \cdots + |\Delta a_n|}{n \bar{a}_i} \times 100\% \quad (3.7)$$

## 2. 准确度与精密度

准确度是指测量结果的正确性,即偏离真值的程度,准确的数据只有很小的系统误差。精密度是指测量结果的可复性与所得数据的有效数字,精密度高指的是所得结果具有很小的偶然误差。

按准确度的定义:

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - a_{\text{真}}| \quad (3.8)$$

由于大多数物理化学实验中  $a_{\text{真}}$  是我们要求测定的结果,一般可近似地用  $a$  的标准值  $a_{\text{标}}$  来代替  $a_{\text{真}}$ 。所谓标准值是指用其他更为可靠的方法测出的值或载之文献的公认值。因此测量的准确度可近似地表为

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - a_{\text{标}}| \quad (3.9)$$

精密度是指各次测量值  $a_i$  与可靠值  $\bar{a}_i = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}$  的偏差程度,也就是指在  $n$  次测量中测得值之间相互偏差的程度。它可判断所做的实验是否精细(注意不是准确度),常用三种不同方式来表示:

$$(1) \text{ 平均误差 } \overline{\Delta a} = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i|}{n}$$

$$(2) \text{ 标准误差 } \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a}_i)^2}{n - 1}}$$

$$(3) \text{ 或然误差 } P = 0.6745\sigma$$

以上三种均可用来表示测量的精密度,但数值上略有不同,它们的关系是

$$P : \overline{\Delta a} : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00$$

在物理化学实验中通常是用平均误差或标准误差来表示测量精密度。平均误差的优点是计算方便,但有着把质量不高的测量掩盖着的缺点。标准误差是平方和的开方,能更明显地反映误差,在精密地计算实验误差时最为常用。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。

由于不能肯定  $a_i$  离  $\bar{a}$  是偏高还是偏低,所以测量结果常用  $\bar{a} \pm \sigma$  (或  $\bar{a} \pm \overline{\Delta a}$ ) 来表示。 $\sigma$  (或  $\overline{\Delta a}$ ) 愈小则表示测量的精密度愈高。有时也用相对精密度  $\sigma_{\text{相对}}$  来表示精密度。

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{a}_i} \times 100\% \quad (3.10)$$

测量压力的五次有关数据列于表 I-3-1。

表 I-3-1

| $i$ | $p$ (Pa)      | $\Delta p_i$ | $ \Delta p_i $ | $ \Delta p_i ^2$ |
|-----|---------------|--------------|----------------|------------------|
| 1   | 98294         | -4           | 4              | 16               |
| 2   | 98306         | +8           | 8              | 64               |
| 3   | 98298         | 0            | 0              | 0                |
| 4   | 98301         | +3           | 3              | 9                |
| 5   | 98291         | -7           | 7              | 49               |
|     | $\sum 491490$ | $\sum 0$     | $\sum 22$      | $\sum 138$       |

其算术平均值

$$\bar{p}_i = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 p_i = 98298 \text{ Pa}$$

平均误差

$$\overline{\Delta p_i} = \pm \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 |\Delta p_i| = \pm 4 \text{ Pa}$$

平均相对误差

$$\frac{\overline{\Delta p_i}}{\bar{p}_i} = \pm \frac{4}{98298} \times 100\% = \pm 0.004\%$$

标准误差

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{138}{5-1}} = \pm 6 \text{ Pa}$$

相对误差

$$\frac{\sigma}{\bar{p}_i} = \frac{6}{98298} \times 100\% = 0.006\%$$

故上述压力测量值的精密度为  $98298 \text{ Pa} \pm 6 \text{ Pa}$  (或  $98298 \text{ Pa} \pm 4 \text{ Pa}$ )

从概率论可知大于  $3\sigma$  的误差的出现概率只有 0.3%, 故通常把这一数值称为极限误差, 即

$$\delta_{\text{极限}} = 3\sigma \quad (3.11)$$

如果个别测量的误差超过  $3\sigma$ , 则可认为是过失误差引起而将其舍弃。由于实际测量是为数不多的几次测量, 概率论不适用, 而个别失常测量对算术平均值影响很大, 为避免这一失常的影响, 有人提出一个简单判断法, 即

$$a_i - \bar{a}_i \geq 4 \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i| \right) \quad (3.12)$$

的  $a_i$  值为可疑值, 则弃去。因为这种观察值存在的概率大约只有 0.1%。

### 3. 怎样使测量结果达到足够的精确度

(1) 首先按实验要求选用适当规格的仪器和药品 (指不低于或优于实验要求的精密度), 并加以校正或纯化, 以避免因仪器或药品引进系统误差。

(2) 测定某物理量  $a$  时需在相同实验条件下连续重复测量多次, 舍去因过失误差而造成

的可疑值后,求出其算术平均值  $\bar{a}_i \left[ = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \right]$  和精密密度(即平均误差  $\overline{\Delta a} = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i|}{n}$ 。

(3) 将  $\bar{a}_i$  与  $a_{\text{标}}$  作比较,若两者差值  $|\bar{a}_i - a_{\text{标}}| < \overline{\Delta a}$  ( $\bar{a}_i$  是重复测量 15 次或更多时的平均值)或  $|\bar{a}_i - a_{\text{标}}| < \sqrt{3} \cdot \overline{\Delta a}$  ( $\bar{a}_i$  是重复 5 次的平均值),测量结果就是对的。如若  $|\bar{a}_i - a_{\text{标}}| > \overline{\Delta a}$  (或  $> \sqrt{3} \overline{\Delta a}$ ), 则说明在实验中有因实验条件不当、实验方法或计算公式等的系统误差存在。于是需进一步探索,用改变实验条件、方法或计算公式来寻找原因,直至使  $|\bar{a}_i - a_{\text{标}}| \leq \overline{\Delta a}$  或  $\sqrt{3} \overline{\Delta a}$ 。如不能达到,同时又能用其他方法证明不存在测定条件、方法或公式等方面的系统误差,则可能是标准值本身存在着误差,需重找新的标准值。

#### (4) 仪器的读数精密密度

在计算测量误差时,仪器的精密不能劣于实验要求的精度,但也不必过分优于实验要求的精度,可根据仪器的规格来估算测量误差值。例如  $\frac{1}{10}$  的水银温度计  $\Delta \bar{a} = \pm 0.02^\circ\text{C}$ ; 贝克曼温度计  $\Delta \bar{a} = \pm 0.002^\circ\text{C}$ ; 100mL 容量瓶  $\Delta \bar{a} = \pm 0.1\text{mL}$ 。

### 3.3 间接测量结果的误差计算

大多数实验的最后结果都是间接的数值,因此个别测量的误差,都反映在最后的结果里。在间接测量误差的计算中,可以看出直接测量的误差对最后的结果产生多大的影响,并可了解哪一方面的直接测量是误差的主要来源。如果我们事先预定最后结果的误差限度,即各直接测量值可允许的最大误差是多少,则由此可决定如何选择适当精密度的测量工具。仪器的精密程度会影响最后结果,但如果盲目地使用精密仪器,不考虑相对误差,不考虑仪器的相互配合,非但丝毫不能提高结果的准确度,反而枉费精力并造成仪器、药品的浪费。

#### 1. 间接测量结果的平均误差和相对平均误差

首先来看一下普遍情况。若要求的数值  $u$  是两个变数  $\alpha$  和  $\beta$  的函数,即  $u = f(\alpha, \beta)$ 。直接测量  $\alpha, \beta$  时其误差为  $\Delta\alpha, \Delta\beta$ , 它所引起数值  $u$  的误差为  $\Delta u$ , 当误差  $\Delta u, \Delta\beta, \Delta\alpha$  和  $u, \alpha, \beta$  相比较是很小时,可以把它们看作微分  $du, d\alpha, d\beta$ 。应用微分公式时可写成

$$du = f'_\alpha(\alpha, \beta)d\alpha + f'_\beta(\alpha, \beta)d\beta \quad (3.13)$$

式中  $f'_\alpha(\alpha, \beta)$  为函数  $f(\alpha, \beta)$  对  $\alpha$  的偏导数,  $f'_\beta(\alpha, \beta)$  为函数  $f(\alpha, \beta)$  对  $\beta$  的偏导数。按照定义其相对误差为

$$\frac{du}{u} = \frac{f'_\alpha(\alpha, \beta)}{f(\alpha, \beta)}d\alpha + \frac{f'_\beta(\alpha, \beta)}{f(\alpha, \beta)}d\beta \quad (3.14)$$

或者是

$$d \ln u = d \ln f(\alpha, \beta) \quad (3.15)$$

故计算测量值  $u$  的相对误差  $\left( \frac{du}{u} \right)$  可先对  $u$  表示式取自然对数,然后直接按照测量的数值对此对数求微分(这里把这些测量数值当作为变数)。示例如下:

#### (1) 单项式中的相对误差。设

$$u = k \frac{a^p b^q}{c^r e^s} \quad (3.16)$$

式中  $p, q, r, s$  是已知数值,  $k$  是常数,  $a, b, c, e$  是实验直接测定的数值。对上式取对数

$$\ln u = \ln k + p \ln a + q \ln b - r \ln c - s \ln e \quad (3.17)$$

对(3.17)式取微分

$$\frac{du}{u} = p \frac{da}{a} + q \frac{db}{b} - r \frac{dc}{c} - s \frac{de}{e}$$

我们并不知道这些误差的符号是正还是负,但考虑到最不利的情况下,直接测量的正、负误差不能对消而引起误差的积累,故取相同符号。最后

$$\frac{du}{u} = p \frac{da}{a} + q \frac{db}{b} + r \frac{dc}{c} + s \frac{de}{e} \quad (3.18)$$

这样所得的相对误差是最大的,称为误差的上限。从(3.18)式可见,若  $n$  个数值相乘或相除时,最后结果的相对误差比其中任意一个数值的相对误差都大。

(2) 对于其他不同运算过程中相对误差的计算列于表 I-3-2。

表 I-3-2

| 函数关系              | 绝对误差                                           | 相对误差                                                 |
|-------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| $u = x + y$       | $\pm ( dx  +  dy )$                            | $\pm \left( \frac{d x  + d y }{x + y} \right)$       |
| $u = x - y$       | $\pm ( dx  +  dy )$                            | $\pm \left( \frac{d x  + d y }{x - y} \right)$       |
| $u = xy$          | $\pm (x dy  + y dx )$                          | $\pm \left( \frac{d x }{x} + \frac{d y }{y} \right)$ |
| $u = \frac{x}{y}$ | $\pm \left( \frac{y dx  + x dy }{y^2} \right)$ | 同上                                                   |
| $u = x^n$         | $\pm (nx^{n-1}dx)$                             | $\pm \left( n \frac{dx}{x} \right)$                  |
| $u = \ln x$       | $\pm \left( \frac{dx}{x} \right)$              | $\pm \left( \frac{dx}{x \cdot \ln x} \right)$        |
| $u = \sin x$      | $\pm (\cos x dx)$                              | $\pm (\cos x \cdot dx)$                              |

### (3) 误差举例

#### 例 1 误差的计算。

液体的摩尔折射度公式为  $[R] = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$ , 苯的折射率  $n = 1.4979 \pm 0.0003$ , 密度  $\rho = 0.8737 \text{g/cm}^3 \pm 0.0002 \text{g/cm}^3$ , 摩尔质量  $M = 78.08 \text{g/mol}$ 。求间接测量  $[R]$  的误差是

$$[R] = \frac{(1.4979)^2 - 1}{(1.4979)^2 + 2} \cdot \frac{78.08}{0.8737} = 26.20$$

把折射度公式两边取对数并微分,

$$d \ln [R] = d \ln (n^2 - 1) - d \ln (n^2 + 2) - d \ln \rho$$

整理得

$$\frac{d[R]}{[R]} = \left( \frac{2n}{n^2 - 1} - \frac{2n}{n^2 + 2} \right) dn - \frac{d\rho}{\rho}$$

代入有关数据

$$d[R] = 0.019$$