

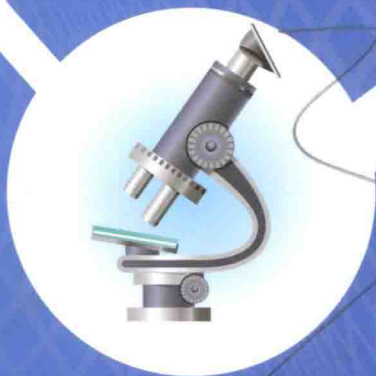
国家级实验教学示范中心教材

物理化学实验

第二版

WULI HUAXUE SHIYAN

李楠 宋建华 主编



化学工业出版社

国家

材

物理化学实验

第二版

李楠 宋建华 主编



化学工业出版社

·北京·

《物理化学实验》(第二版)是国家级实验教学示范中心教材,全书共分为五部分,包括物理化学实验基础知识、基础性实验、综合性和设计性实验、测量技术及仪器、附录。其中基础性实验部分涉及化学热力学实验、电化学实验、化学动力学实验、胶体化学和表面化学实验、结构化学实验,每个实验含实验原理、实验方法、仪器使用、实验数据的测量和处理等内容,旨在培养学生的动手能力、逻辑思维能力、理论联系实践的创新能力。

本书可作为化学类专业及化学近源专业的本科生教材,也可供相关专业人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/李楠,宋建华主编.—2版.—北京:化学工业出版社,2016.10
国家级实验教学示范中心教材
ISBN 978-7-122-27978-1

I. ①物… II. ①李…②宋… 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(2016)第208556号

责任编辑:宋林青 褚红喜

装帧设计:史利平

责任校对:王静

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:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市瞰发装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张15½ 字数382千字 2016年11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:29.80元

版权所有 违者必究

《物理化学实验》(第二版)编写组

主 编：李 楠 宋建华

编 者 (以姓氏笔画为序)：

刘兆清 李 楠 宋建华 张建华

陈旂勃 袁达源 徐常威 郭云萍

郭仕恒

前 言

物理化学实验是化学学科的主要实践课程之一，在化学、化工、环境、生物、材料、制药等相关专业人才培养中有着非常重要的作用。近年来，随着物理化学研究方法的迅猛发展，物理化学实验教学从内容、形式到方法都得到了更新和充实，逐渐向综合性、设计性和研究创新性实验项目发展。根据国家培养创新人才的战略需要，物理化学实验教学应该突出培养学生的实践能力和创新意识。为此，广州大学化学化工学院物理化学教学团队的教师们根据长期从事物理化学实验教学的实践经验，结合广州大学国家级化学化工实验教学示范中心的建设过程，吸收国内兄弟院校物理化学实验教学的改革成果，根据地方院校物理化学实验室建立的一般情况，编写了本教材。

本教材共分为物理化学实验基础知识、基础性实验、综合性和设计性实验、测量技术及仪器和附录五个部分。其中物理化学实验基础知识和测量技术及仪器这两个部分主要介绍物理化学实验的基本技术、测量仪器和使用方法；基础性实验部分系统涵盖化学热力学、电化学、化学动力学、胶体化学和表面化学、结构化学五个方面，共编写了20个实验项目，使学生了解和掌握物理化学实验的实验原理和方法；综合性和设计性实验部分主要来源于化工生产和教师科研领域的新成就，共编写了11个实验项目，力求体现物理化学实验教学内容、方法和手段的最新发展，全面培养学生的实践能力、创新思维能力以及初步进行科学研究的能力。

本教材在具体实验内容的编写上具有以下特点。

(1) 采用国内地方院校物理化学实验室普遍配置的实验仪器设备，摒弃了一些旧的实验仪器。例如用精密数字压力计代替了U形管压力计，用精密数字温度计代替手动贝克曼温度计等。

(2) 实验内容融合了我们多年的物理化学实验教学经验和教学改革成果。例如对于“燃烧热的测定”实验中样品的准备，采用了先压片后用金属丝捆绑药片的新方法，提高了该实验的成功率。

(3) 在大多基础性实验项目的教学内容中设立了“实例分析”部分，介绍了实验数据的计算机处理方法和步骤，包括线性和非线性拟合、数字微分和实验结果计算等，以解决物理化学实验数据处理的难点问题，使学生学会使用现代科学手段进行数据处理。

本教材的主要编写分工如下：李楠（编写工作的组织和统稿，前言、实验十二、实验十八、实验二十一、实验二十九），宋建华（统稿，实验三、实验四、实验五、实验六、实验十一、实验十三、实验十四、实验十六、实验十七、实验二十二、实验二十三、实验二十五、实验三十一、热化学测量技术及仪器），张建华（实验一、实验二、实验十五、实验十九、实验二十、实验二十六、光学测量技术及仪器），刘兆清（实验七、实验八、实验九、实验十、实验二十四、电化学测量技术及仪器），徐常威（实验二十七、实验二十八），陈旂勃（实验三十），袁达源（物理化学实验基础知识），郭仕恒（附录），郭云萍（压力测量技术及仪器）。

在编写过程中，编写组成员多次讨论并几经修改，但限于编者水平，疏漏之处在所难免，恳请各位专家、同行和使用者的不吝指正。

本教材的编写得到了广州大学教材出版基金的资助，在此特别表示感谢！

编 者

2016年7月

目 录

第一部分 物理化学实验基础知识

第一章 物理化学实验的目的和要求	1
第二章 误差分析	3
第三章 实验数据处理	11
参考文献	18

第二部分 基础性实验

第一章 化学热力学实验	19
实验一 燃烧热的测定	19
实验二 纯液体饱和蒸气压的测量	25
实验三 凝固点降低法测定摩尔质量	28
实验四 双液系的气-液平衡相图	33
实验五 二组分固-液相图	38
实验六 甲基红的酸离解平衡常数的测定	45
第二章 电化学实验	53
实验七 电导率测定及其应用	53
实验八 离子迁移数的测定	59
希托夫法测定离子迁移数 (I)	60
界面移动法测定离子迁移数 (II)	63
实验九 原电池电动势的测定及其应用	66
实验十 恒电势法测定极化曲线	75
第三章 化学动力学实验	81
实验十一 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	81
实验十二 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	87
实验十三 丙酮碘化反应的速率方程	93
实验十四 甲酸盐氧化反应动力学	101
第四章 胶体化学和表面化学实验	109
实验十五 最大气泡压力法测定溶液的表面张力	109
实验十六 电泳	117
实验十七 黏度法测定高聚物的相对分子质量	121
实验十八 电导法测定表面活性剂临界胶束浓度	127
第五章 结构化学实验	133
实验十九 配合物磁化率的测定	133
实验二十 偶极矩的测定	142

第三部分 综合性和设计性实验

第一章 综合性实验	149
实验二十一 $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ 和 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 体系的电极过程比较研究	149
实验二十二 黏度法测定聚乙烯醇的相对分子质量及其分子构型的确定	153
实验二十三 二茂铁对柴油的助燃消烟作用及尾气成分测定	158
第二章 设计性实验	163
实验二十四 导电聚苯胺的合成及其性能测试	163
实验二十五 溶胶-凝胶法制备甲基丙烯酸甲酯/正硅酸乙酯杂化材料及性能研究	165
实验二十六 可见吸收光谱线型参数分析法测定十二烷基硫酸钠临界胶束浓度	168
实验二十七 染料废水的脱色实验研究	171
实验二十八 十二烷基硫酸钠表面活性剂的制备及性能研究	171
实验二十九 电催化氧化法处理有机染料废水	172
实验三十 红绿蓝三基色荧光粉的制备	173
实验三十一 液体接界电势的测定	175

第四部分 测量技术及仪器

第一章 热化学测量技术及仪器	178
第一节 温度的测量与控制	178
第二节 温度的控制	182
第三节 热分析测量技术与仪器	185
参考文献	192
第二章 压力测量技术及仪器	193
参考文献	200
第三章 电化学测量技术及仪器	201
第一节 电导测量及仪器	201
第二节 原电池电动势测量及仪器	204
第三节 电极过程动力学测量及仪器	211
第四节 溶液 pH 测量及仪器	214
参考文献	216
第四章 光学测量技术及仪器	217
参考文献	224

第五部分 附录

附录 1 国际单位制的基本量和单位	225
附录 2 国际单位制中具有专门名称的导出单位	225
附录 3 力单位换算	226
附录 4 压力单位换算	226
附录 5 能量单位换算	226
附录 6 基本常数	226

附录 7	水的饱和蒸气压	227
附录 8	一些物质的饱和蒸气压与温度的关系	227
附录 9	水的折射率(钠光)	228
附录 10	几种常用有机试剂的折射率	228
附录 11	某些有机化合物的燃烧热	228
附录 12	不同温度下 KCl 的溶解热	229
附录 13	摩尔凝固点降低常数	229
附录 14	不同温度下水的密度	230
附录 15	25°C 时在水溶液中一些电极的标准电极电势	231
附录 16	几种阳离子的迁移数	232
附录 17	一些强电解质的离子平均活度系数 γ_{\pm} (25°C)	232
附录 18	KCl 溶液的电导率	233
附录 19	一些电解质水溶液的摩尔电导率 Λ_m	233
附录 20	水溶液中离子的极限摩尔电导率 Λ_m^{∞}	233
附录 21	水的黏度	234
附录 22	一些液体的黏度	235
附录 23	水和空气界面上的表面张力	235
附录 24	乙醇在水中的表面张力	236
附录 25	某些有机物在水中的表面张力	236
附录 26	气相中分子的偶极矩	236
附录 27	常用酸溶液的相对密度与百分浓度的关系	237

第一部分 物理化学实验基础知识

第一章 物理化学实验的目的和要求

物理化学实验课程是化学专业中一门重要的课程。它与无机化学实验、有机化学实验和分析化学实验相互衔接,构成化学专业完整的实验教学体系。物理化学实验课程在理解和检验化学学科的基本理论、掌握和运用化学中基本的物理方法和技能、训练和设计科学的实验方法、培养科学思维和分析解决问题的能力、引导学生自觉地学习科学世界观和方法论等各方面有着重要的作用。

一、实验目的

1. 掌握物理化学实验中关于热学、电学、磁学和光学等方面的基本实验方法和技术,了解现代大中型测试仪器在物理化学测量中的应用。
2. 学会物理化学实验中常用仪器的操作,培养学生的动手能力和科研能力。
3. 通过实验原理的分析,加深对物理化学基本理论的理解和认识,提高学生逻辑思维能力,以及理论联系实践的创新力。
4. 通过对实验方法的选择、仪器的操作、实验数据的测量和处理,培养学生的科研兴趣、探究精神、分析问题和解决问题的能力。
5. 培养学生尊重事实、实事求是的工作态度,以及严肃谨慎、团结协作的工作作风。

二、实验要求

1. 实验前的预习

- (1) 了解实验的目的和要求。
- (2) 参考有关的文献资料,掌握实验依据的原理。弄清实验涉及的理论要点或弄清涉及的反应系统;明确实验要测量什么物理量,要得出什么结果,要作什么曲线,曲线的函数关系式是如何推导的?计算要依据什么公式?
- (3) 了解本实验的实验技术和有关仪器的使用方法;了解本实验的操作步骤。
- (4) 考虑实验记录什么项目,画出实验数据记录表;提出预习中碰到的疑难问题。
- (5) 根据以上内容,用自己的语言简要写出预习提纲。

2. 实验操作

- (1) 检查测量仪器和试剂是否符合实验要求,做好实验的各项准备工作。记录实验条件,如室温,大气压,主要仪器的名称、型号、编号,主要试剂的级别、浓度等。
- (2) 操作时,要严格控制实验条件,仔细观察实验现象,真实、准确、完整地记录原始数据;动作快捷,做到清洁整齐、有条不紊、一丝不苟;积极思维,善于发现和解决实验中的各种问题。
- (3) 实验结束时,原始记录数据要交指导教师检查,看实验数据是否齐全、合理。
- (4) 清洗仪器,按原来位置摆好;关闭水断电。

3. 实验报告内容

- (1) 写出实验的目的和要求；简要写出基本原理。
- (2) 记录主要仪器的名称、型号、编号，及主要试剂的级别、浓度。
- (3) 画出仪器装置图；简要写出操作步骤。
- (4) 记录实验的原始数据，列成表格，注明实验发生的现象。
- (5) 处理实验数据，作图。指出计算所依据的公式，并写出计算的主要过程。
- (6) 进行误差分析和结果讨论。①通过对比文献值算出相对误差，对实验中发生的现象进行分析，讨论实验结果的可靠程度。②误差分析：指出本实验引起误差的因素，说明误差来源及如何克服。③指出做好实验的关键，并提出改进意见。
- (7) 解答思考题。

三、综合和设计性实验的要求

综合和设计性实验旨在培养学生的科研能力和创新精神。它是在学习过验证性实验的基础上，在教师的指导下，学生按照自己的能力和兴趣，在一定的范围内选择实验课题，应用已经学过的物理化学实验原理、方法和技术，经过查阅文献资料，与老师和同学进行讨论，自己独立设计实验方案，确定可行的实验方法，选择现有的合理的仪器设备，独立组装实验装置和进行实验操作，真实、准确记录数据，以科学的方法处理实验数据，得到预期的实验结果，并以小论文的形式写出实验报告。对学生进行比较全面的、综合性的实验技能训练，培养学生独立进行科学研究的能力，并为今后毕业论文的工作打下坚实的基础。

1. 综合和设计性实验的程序

- (1) 学生选题。在指导老师提供的综合和设计性实验题目中，选择自己感兴趣的项目。
- (2) 查阅资料。学生根据所选课题广泛查阅有关的国内外文献资料，摘录与课题有关的研究内容、研究进展，写出基本原理、实验方法及需要的仪器设备等，对不同的实验方法和仪器设备进行对比和筛选。
- (3) 制定方案。根据课题的目的、要求和查阅的资料，制定设计方案，写出开题报告。其中包括实验装置示意图、详细的实验步骤、所需的仪器和药品的清单等。初步定出方案后，须进行可行性论证，征求老师的意见，与同学进行讨论，以优化实验方案。经老师批准后，将仪器和药品的清单报实验室准备。
- (4) 实验准备。提前三天到实验室检查仪器设备、试剂的准备情况。
- (5) 进行实验。熟悉仪器的使用方法，按照设计的方案进行实验，注意观察实验现象，准确记录测量数据，考虑可能存在的误差因素。遇到异常情况，要客观进行分析，寻找解决问题的方法，或及时报告指导老师。
- (6) 数据处理。以科学的方法处理实验数据，根据实验现象进行误差分析，并按论文的形式写出有见解的实验报告并进行交流讨论。

2. 设计性实验报告的内容和要求

- (1) 报告封面。
- (2) 分工介绍。
- (3) 实验报告：按中国自然科学类期刊投稿格式要求组织内容。
- (4) 设计方案：按基础性实验格式组织内容。
- (5) 原始数据：整个实验过程中获得的数据。
- (6) 参考文献：提供不少于8篇的参考文献，其中至少有2篇英文文献。并按以上顺序装订。

第二章 误差分析

在实验工作中，由于仪器的精密程度、实验方法的可靠程度和实验者的工作态度及感官限度等各方面的主客观原因，使任何一种测量结果总是不可避免地存在一定的误差（或者偏差）。因此，必须分析和研究误差产生的原因及规律，科学地处理实验数据，判断测量结果的可靠程度，找出误差产生的原因，从而对该实验提出合理的改进。

一、误差分析的基本概念

1. 物理量的测量

从测量方式上来说，测定各种物理量的方法一般可分为以下两类。

(1) 直接测量

一般来说，使用仪器直接测定数据的方法，称为直接测量。用仪器进行测量时，一种情况是由仪器的刻度读取数据，例如用水银温度计测量某系统的温度、用尺子测量长度等。另一种情况是仪器通过一系列的内部程序运行或一定结构的设计而显示的数据，例如用分光光度计测定某溶液的透光率、用自动旋光仪测定蔗糖的旋光度等。

(2) 间接测量

有些物理量不能直接用仪器测定，而要根据其他仪器直接测定的数据，通过一些函数公式计算而得到，这种测量方法称为间接测量。例如燃烧热的测定，是通过仪器直接测定的质量、温度及查阅的热容数据，利用有关公式计算出来的。

2. 真值、平均值和可靠值

(1) 真值

真值是指在一定条件下，体系某个性质客观存在的真实数值。虽然真值是客观存在，但由于种种主客观条件的限制，是不可能直接测定出来的。

(2) 平均值

在实际测量中，往往在所测定的数据中，用统计的方法去获得一个最佳数据。最常用的是平均值。常用的平均值有以下几种。

设在一定条件下对某一个物理量进行 n 次测量，所得的结果为 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ 。

① 算术平均值 \bar{x}

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{I-2-1})$$

② 均方根平均值 $\bar{x}_{\text{均方}}$

$$\bar{x}_{\text{均方}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n}} \quad (\text{I-2-2})$$

③ 几何平均值 $\bar{x}_{\text{几何}}$

$$\bar{x}_{\text{几何}} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i} \quad (\text{I-2-3})$$

④ 加权平均值 在所测量的物体中,若各种成分对平均值的权重是不相同时,采用加权平均值。

$$\bar{x}_{\text{加权}} = \frac{\sum(w_i x_i)}{\sum w_i} \quad (\text{I-2-4})$$

式中, w_i 是加权因子。

以上几种平均值中,算术平均值最常使用。

(3) 可靠值

如果在测量过程中存在各种误差因素,平均值是不可靠的。只有尽量消除了各种误差因素,才能得到准确值。一般情况下,我们将经过权威部门检测或专家认可的文献值、核心期刊发表的论文值作为可靠值。如果不存在系统误差,而且在重复测定某数据次数足够多的情况下,通常可将平均值看作可靠值,当作真值处理。

3. 误差与偏差

(1) 误差

误差是测定值与真值的符合程度,它表明了测量数据的可靠性。即

$$\text{误差} = \text{测定值} - \text{真值} \quad (\text{I-2-5})$$

如上所述,一般将可靠值当作真值处理。

(2) 偏差

偏差是测定值与平均值的符合程度,它不一定能说明测定的可靠性。即

$$\text{偏差} = \text{测定值} - \text{平均值} \quad (\text{I-2-6})$$

在实际工作中,如果误差不大而测定要求不太高,有时将偏差当作误差处理,不再严格区分误差与偏差的概念。

4. 误差的分类

根据误差的来源和性质,可以将测量误差分为系统误差、随机误差、过失误差三大类。

(1) 系统误差

系统误差指在相同条件下,多次测量某一物理量时,误差的绝对值和符号保持相对恒定,在改变条件时,会按某一确定规律变化的误差。因此,系统误差是直接关系到测量结果的准确度。

系统误差产生的原因有以下几个方面。

① 测量仪器因素:由仪器本身的缺陷所引起,例如制造技术不过关、刻度不准、仪表未进行校正、安装不正确等。这类误差可以通过检定的方法来校正。

② 测量方法因素:例如使用了近似的测量方法或近似的计算公式。

③ 试剂因素:试剂的纯度不符合要求,或掺杂了其他试剂。

④ 测量环境因素:如温度、湿度、压力等引起的误差。

⑤ 操作者因素:因操作者的不良习惯引起,如观察视线偏高或偏低。

改变实验条件可以发现系统误差的存在,针对产生的原因可采取措施将其消除。

(2) 随机误差

随机误差又称偶然误差。随机误差是指某次测量结果与相同实验条件下无限多次测量同一物理量所得结果的平均值之差。它是实验者不能预料的变量因素对测量的影响所引起的,它在实验中总是存在,无法完全避免。它产生的原因是不确定的,一般是由于人的感官分辨能力的限制,例如对仪器最小分度以内的估计值,每次读数可能不一样;也可能在实验过程

中,虽然仪器、试剂等条件没变,但外部环境条件发生变化,例如大气压、温度的波动。随机误差直接影响到测量的精密度。

随机误差服从概率分布。在相同条件下,对同一物理量多次测量时,会发现测量数据误差符合正态分布,如图 I-2-1。

由图 I-2-1 可以看出,以 \bar{x} 为中心的正态分布曲线具有以下特性。

① 对称性:绝对值相等的正偏差和负偏差出现的概率几乎相等,正态分布曲线以 y 轴对称。

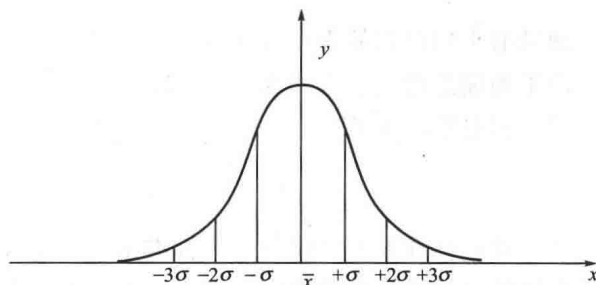


图 I-2-1 随机误差正态分布曲线

② 单峰性:绝对值小的偏差出现的机会多,而绝对值大的偏差出现的机会则比较少。

③ 有界性:在一定测量条件下的有限次测量值中,偏差的绝对值不会超过某一界限。用统计方法分析可以得出,偏差在 $\pm 1\sigma$ (σ 为标准偏差) 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%,可见偏差超过 $\pm 3\sigma$ 所出现的概率仅为 0.3%。因此如果多次重复测量中个别数据的误差绝对值大于 3σ ,则这个极端值可以舍弃。在一定测量条件下,随机误差的算术平均值将随着测量次数的无限增加而趋向于零。因此,为了减小随机误差的影响,在实际测量中常常对一个量进行多次重复测量,以提高测量的精密度和重现性。

(3) 过失误差

过失误差主要是由于实验者粗心大意、操作不当造成的。例如操作失误,读错、记错数据,计算错误等。过失误差值可能很大,且无一定的规律可循。过失误差在实验中是不允许发生的,且有可能完全避免。如发现过失误差,所得数据应予删除。

由于随机误差的存在,实验测定的数据总是有一定的离散性,这是正常的。但是,有时出现个别的偏离较大的可疑数据,又找不到明显的过失误差,对这个可疑数据,要用数理统计的方法判别其真伪,并决定取舍。

判断可疑数据的方法之一是“ 3σ ”准则,当某一可疑数据 (x_i) 与测定的算术平均值 (\bar{x}) 之差大于 3 倍标准偏差时,则该可疑数据应舍弃,可用公式表示为:

$$|x_i - \bar{x}| > 3\sigma \quad (\text{I-2-7})$$

5. 绝对误差与相对误差

绝对误差 (δ) 是测定值与真值之差,相对误差 (d) 是绝对误差相对于真值所占的百分数,对于单次测定的数据,它们可以分别以下式表示:

$$\delta = x - x_{\text{真}} \quad (\text{I-2-8})$$

$$d = \frac{\delta}{x_{\text{真}}} \times 100\% \quad (\text{I-2-9})$$

绝对误差的单位与测定值相同,而相对误差的量纲为 1。不同物理量测量的准确度(精密度)可用相对误差(相对偏差)进行比较。绝对误差并不能完全说明测量的准确度。例如:一个 500mL 量筒的绝对误差为 0.5mL,而一个 50mL 量筒的绝对误差也为 0.3mL,显然前者的准确度高于后者,若采用相对误差进行比较,则差异明显。

对于多次测定的数据,绝对误差与相对误差可以分别表示如下。

(1) 绝对平均误差 (常简称为平均误差)

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{真}}| \quad (\text{I-2-10})$$

测量值平均误差的表示方式为: $x_{\text{真}} \pm \delta$ 。

而平均偏差的表示方式为: $\bar{x} \pm \delta$ 。

(2) 相对平均误差

$$d = \frac{\delta}{x_{\text{真}}} \times 100\% \quad (\text{I-2-11})$$

(3) 绝对标准偏差 (常简称为标准偏差, 又称均方根偏差) 在误差分析中, 常用标准偏差表征测量结果的分散程度, 即表示测量的精密程度:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{I-2-12})$$

式 (I-2-12) 中的 $(n-1)$, 在数理统计中称为自由度, 它说明在 n 次测量中, 由于存在一个外加函数关系式 (\bar{x} 关系式), 所以只有 $(n-1)$ 个独立可变的偏差。

测量值标准偏差的表示方式为: $\bar{x} \pm \sigma$ 。

(4) 相对标准误差

$$d_{\text{标准}} = \frac{\sigma}{x_{\text{真}}} \times 100\% \quad (\text{I-2-13})$$

6. 准确度与精密程度

(1) 准确度

准确度是指测定值与真值之间的一致程度。测量过程中所有误差因素, 都会影响准确度。原则上准确度可用误差值的大小表示, 正如上面的分析指出, 准确度用相对误差来表示更合理, 一般采用相对平均误差表示。

(2) 精密程度

精密程度表示测量结果的分散程度, 它主要是由随机误差引起的。精密程度用偏差值的大小表示, 常采用标准偏差表示。

(3) 精密程度与准确度的区别

精密程度与准确度的区别, 可用图 I-2-2 形象地表示。

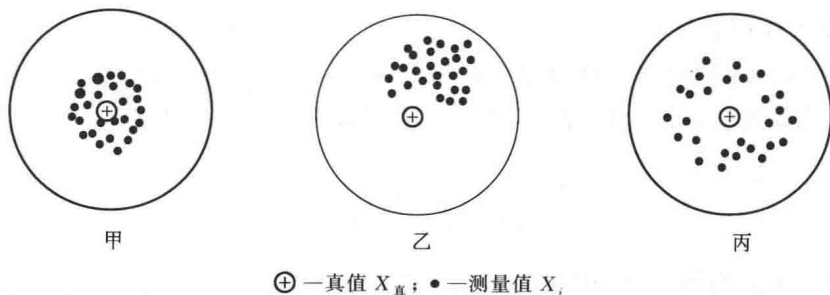


图 I-2-2 甲、乙、丙三人测量结果示意图

图中: 甲表示系统误差和随机误差都很小, 精密程度和准确度较高;
乙表示系统误差大, 随机误差小, 精密程度高, 但准确度较低;
丙表示系统误差小, 随机误差大, 精密程度、准确度都较低。

二、间接测量中的误差传递

在物理化学实验中，最后要得到的结果，大多是间接测量的数据。也就是说，在数据处理阶段，往往是将实验中直接测量的数据代入某种函数关系式进行计算，或通过作图等处理，才能得到最后的结果。在数据处理中，每个直接测量值的准确度都会影响最后结果（间接测量值）的准确性，这种影响称为误差传递。通过对每一步误差传递过程的分析，可以查明各个直接测量值的误差对结果的影响程度，从中可以找出误差的主要来源，可判断所选择的实验方法是否适当，以便于合理配置仪器，寻求测量的有利条件。

1. 平均误差和相对平均误差的传递

设某物理量 y 是从 x_1, x_2, \dots, x_n 各直接测量值求得的。即 y 为 x_1, x_2, \dots, x_n 的函数：

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (\text{I-2-14})$$

已知测定的 x_1, x_2, \dots, x_n 的平均误差为 $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$ ，若要求出 y 的平均误差 Δy ，将式 (I-2-14) 全微分得：

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} dx_1 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3, \dots, x_n} dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_n} \right)_{x_1, x_2, \dots, x_{n-1}} dx_n \quad (\text{I-2-15})$$

设各自变量的平均误差 $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$ 等足够小时，可代替它们的微分 dx_1, dx_2, \dots, dx_n ，并考虑到在最不利的情况下，直接测量的正、负误差不能对消而引起误差积累，故取其绝对值，则式 (I-2-15) 可改写为：

$$\Delta y = \left| \frac{\partial y}{\partial x_1} \right| |\Delta x_1| + \left| \frac{\partial y}{\partial x_2} \right| |\Delta x_2| + \dots + \left| \frac{\partial y}{\partial x_n} \right| |\Delta x_n| \quad (\text{I-2-16})$$

这就是间接测量中计算最终结果的平均误差的普遍公式。

如将式 (I-2-16) 两边取对数，再求微分，然后将 dx_1, dx_2, \dots, dx_n 分别换成 $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$ ，且 dy 换成 Δy ，则得：

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{1}{f(x_1, x_2, \dots, x_n)} \left[\left| \frac{\partial y}{\partial x_1} \right| |\Delta x_1| + \left| \frac{\partial y}{\partial x_2} \right| |\Delta x_2| + \dots + \left| \frac{\partial y}{\partial x_n} \right| |\Delta x_n| \right] \quad (\text{I-2-17})$$

上式是间接测量中，计算最终结果的相对平均误差的普遍公式。

例 1 以苯为溶剂，用凝固点降低法测定苯的摩尔质量，按下列公式计算：

$$M = K_f \times \frac{m}{\Delta t} = K_f \times \frac{m_1}{m_0(t_0 - t)}$$

式中， K_f 是凝固点降低常数，其值为 $5.12^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。直接测量 m_1, m_0, t, t_0 的值，求算苯的摩尔质量。其中溶质的质量是用分析天平称得， $m_1 = (0.2352 \pm 0.0002)\text{g}$ ，溶剂的质量 m_0 为 $(25.0 \pm 0.1) \times 0.879\text{g}$ ，即用 25mL 移液管移苯液，其密度为 $0.879\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

若用贝克曼温度计测量凝固点，其精密密度为 0.002°C ，3 次测得纯苯的凝固点 t_0 读数分别为： 3.569°C 、 3.570°C 、 3.571°C 。溶液的凝固点 t 读数分别为： 3.130°C 、 3.128°C 、 3.121°C 。试计算实验测定的苯的摩尔质量 M 及其相对误差，并说明实验是否存在系统误差。

首先对测得的纯苯凝固点 t_0 数值求平均值：

$$\bar{t}_0 = \frac{3.569 + 3.570 + 3.571}{3} = 3.570 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

其绝对平均误差为：
$$\Delta t_0 = \pm \frac{0.001 + 0.000 + 0.001}{3} = \pm 0.001 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

同理求得：
$$\bar{t} = 3.126^\circ\text{C}, \Delta \bar{t} = \pm 0.004^\circ\text{C}$$

对于 Δm_0 和 Δm_1 的确定，可由仪器的精密度计算：

$$\Delta m_0 = \pm 0.1 \times 0.879 = \pm 0.09\text{g}$$

$$\Delta m_1 = \pm 0.0002\text{g}$$

将计算公式取对数，再微分，然后将 dm_1 、 dm_0 、 dt 、 dt_0 分别换成 Δm_1 、 Δm_0 、 Δt 、 Δt_0 ，可得摩尔质量 M 的相对误差：

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta m_0}{m_0} + \frac{\Delta \bar{t}_0 + \Delta \bar{t}}{\bar{t}_0 - \bar{t}} = \pm \left(\frac{0.0002}{0.2352} + \frac{0.09}{25.0 \times 0.879} + \frac{0.001 + 0.004}{3.570 - 3.126} \right) = \pm 1.6\%$$

$$M = \frac{1000 \times 0.2352 \times 5.12}{25.0 \times 0.879 \times (3.570 - 3.126)} = 123\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta M = \pm 123 \times 1.6\% = \pm 2$$

最终结果为：

$M = (123 \pm 2)\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与文献值 $128.11\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 比较，可认为该实验存在系统误差。

2. 标准误差的传递

设函数 $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ，而 x_1, x_2, \dots, x_n 的标准误差分别为 $\sigma_{x_1}, \sigma_{x_2}, \dots, \sigma_{x_n}$ ，则 y 的标准误差为：

$$\sigma_y = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \right)^2 \sigma_{x_1}^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \right)^2 \sigma_{x_2}^2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_n} \right)^2 \sigma_{x_n}^2 \right]^{1/2} \quad (\text{I-2-18})$$

此式是计算最终结果的标准误差的普遍公式。

例 2 测量某一电热器功率时，得到电流 $I = (8.40 \pm 0.04)\text{A}$ ，电压 $U = (9.5 \pm 0.1)\text{V}$ ，求该电热器功率 P 及其标准误差。

$$P = IU = 8.40\text{A} \times 9.5\text{V} = 79.8\text{W}$$

其标准误差为：

$$\sigma_P = P \left(\frac{\sigma_I^2}{I^2} + \frac{\sigma_U^2}{U^2} \right)^{1/2} = 79.8\text{W} \times \left(\frac{0.04^2}{8.40^2} + \frac{0.1^2}{9.5^2} \right)^{1/2} = \pm 0.9\text{W}$$

最终结果为：

$$P = (79.8 \pm 0.9)\text{W}$$

部分常见函数的误差传递公式，见表 I-2-1。

表 I-2-1 部分常见函数的误差传递公式

函数关系	平均误差	相对平均误差	绝对标准误差	相对标准误差
$z = x \pm y$	$\pm(dx + dy)$	$\pm \left(\frac{ dx + dy }{x \pm y} \right)$	$\pm \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$	$\pm \frac{1}{ x \pm y } \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$
$z = xy$	$\pm(y dx + x dy)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y} \right)$	$\pm \sqrt{y^2 \sigma_x^2 + x^2 \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$z = x/y$	$\pm \left(\frac{y dx + x dy }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y} \right)$	$\pm \frac{1}{y} \sqrt{\sigma_x^2 + \frac{x^2}{y^2} \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$z = x^n$	$\pm(n x^{n-1} dx)$	$\pm \left(\frac{n}{x} dx \right)$	$\pm(n x^{n-1} \sigma_x)$	$\pm \left(\frac{n}{x} \sigma_x \right)$
$z = \ln x$	$\pm \left(\frac{1}{x} dx \right)$	$\pm \left(\frac{1}{x \ln x} dx \right)$	$\pm \left(\frac{1}{x} \sigma_x \right)$	$\pm \left(\frac{1}{x \ln x} \sigma_x \right)$

三、有效数字

在测量一个量时，所记录数据的位数应与仪器的精密度相符合，即数据的最后一位数字是仪器最小刻度之内的估计值，其他数字为准确值，这样的数据所包含的数字称为有效数字。即有效数字是测量数据的准确度所达到的数字，它包括测量数据中前面几位可靠的数字和最后一位估计的数字。

例如，普通 50mL 滴定管，最小刻度为 0.1mL，则记录 26.55mL 是合理的；记录 26.5mL 和 26.556mL 都是错误的，因为它们分别缩小和夸大了仪器的精密度。为了方便地表达有效数字位数，一般用科学记数法记录数字，即用一个带小数的个位数乘以 10 的相当幂次表示。例如 0.000567 可写为 5.67×10^{-4} ，表示有效数字为三位；10680 可写为 1.0680×10^4 ，表示有效数字是五位。用以表达小数点位置的零不计入有效数字位数。

在间接测量中，需通过一定的公式将直接测量值进行运算，运算中对有效数字位数的取舍应遵循如下规则。

(1) 误差（绝对误差或相对误差）一般只取一位有效数字，最多两位。

(2) 有效数字的位数越多，数值的准确度也越大，相对误差越小。例如： $(1.35 \pm 0.01)\text{m}$ ，三位有效数字，相对误差 0.7%； $(1.3500 \pm 0.0001)\text{m}$ ，五位有效数字，相对误差 0.007%。

(3) 任何一次直接测量值，都应读至仪器刻度的最小估读位数。例如：移液管的最小估读位数为 0.01mL，则读数的最后一位也要读至 0.01mL。

(4) 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相一致。

例如：用 $\frac{1}{10}^\circ\text{C}$ 的温度计测量水温为 28.65°C ，其测量结果的正确表示应是 $(28.65 \pm 0.01)^\circ\text{C}$ ；若写作 $(28.651 \pm 0.01)^\circ\text{C}$ ，就是夸大了测量结果的准确度；若写作 $(28.6 \pm 0.01)^\circ\text{C}$ ，就是缩小了测量结果的准确度。

(5) 若第一位的数值等于或大于 8，则有效数字的总位数可多算一位。如 8.56 虽然只有三位，但在运算时，可以看作四位。

(6) 确定有效数字的位数时，应注意“0”这个符号，紧接在小数点后面的“0”不算有效数字；而在数值中的“0”应包括在有效数字中，如 0.003065，这个数值有四位有效数字。至于 30650000，后面的四个“0”就很难说是不是有效数字。这种情况要用指数表示法来表示有效数字。若是四位有效数字，可写为 3.065×10^7 ；若为五位有效数字，则可写为 3.0650×10^7 。

(7) 运算中舍弃过多不确定数字时，应用“4 舍 6 入，逢 5 留双”的法则。例如有下列两个数值：8.675、6.365，要整化为三位有效数字，根据上述法则，整化后的数值为 8.68 与 6.36。

(8) 在加减运算中，各数值小数点后所取的位数，以其中小数点后位数最少者为准。

例如： $56.38 + 17.889 + 21.6 = 56.4 + 17.9 + 21.6 = 95.9$

(9) 在乘除运算中，各数保留的有效数字，应以其中有效数字最少者为准。

例如： $1.436 \times 0.020568 \div 85$

其中 85 的有效数字最少，由于首位是 8，因此可以看成三位有效数字，其余两个数值也应保留三位，最后结果也只保留三位有效数字。即