

高·等·学·校·教·材

物理化学实验

—— 张新丽 胡小玲 苏克和 主编 ——



化学工业出版社

高等学校教材

物理化学实验

张新丽 胡小玲 苏克和 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书根据化工、材料类专业本科物理化学实验教学要求编写,既包括物理化学基础实验部分,又增加了部分新型实验,可使学生在掌握基本实验技能的基础上,了解更多的实验方法和先进仪器的使用方法。

本书还介绍了误差理论、实验数据处理等内容供实验讲座选用或学生参考。在附录中列出了实验中所用主要仪器的基本原理及使用方法,以及一些物理化学常用数据表。

本书可作为高校化工、材料及相关专业的物理化学实验课教材,同时也可作为相关领域中工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/张新丽,胡小玲,苏克和主编. —北京:
化学工业出版社, 2008. 2
高等学校教材
ISBN 978-7-122-02068-0

I. 物… II. ①张…②胡…③苏… III. 物理化学-化学
实验-高等学校-教材 IV. 064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 019381 号

责任编辑:刘俊之
责任校对:李 林

文字编辑:李锦侠
装帧设计:王晓宇

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 装:北京市彩桥印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张13 字数328千字 2008年4月北京第1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: 23.00 元

版权所有 违者必究

前 言

物理化学实验综合了化学领域中各学科所需的基本研究工具和方法。其主要目的是使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能，巩固和加深学生对物理化学原理的理解，从而提高对物理化学知识灵活运用能力。

本书根据化工及材料类专业本科物理化学实验教学要求编写，参考了国内外大量的相关资料，综合了化学领域中各学科所需的基本研究手段和方法，涵盖面较广，既包括物理化学基础实验部分，又增加了部分新型实验，可以使学生在掌握基本实验技能的基础上，了解更多的实验方法和先进仪器的使用方法。

书中还介绍了误差理论、实验数据处理等内容，供实验讲座选用或学生参考。在附录部分对实验中所用主要仪器的基本原理及使用方法作了介绍，以便实验预习。附录中还列出了一些物理化学常用数据表。

为了便于学生阅读，实验说明部分较为详细；原理部分力求使学生在学物理化学课程有关内容前能初步理解；数据处理部分列出了记录数据的表格以作示范。在每个实验后提出了思考题，以启发、引导学生深入思考，提高实验技能，保证实验质量。

根据国家标准局颁布的有关标准，本书采用国际单位制（SI）及有关标准所规定的计量单位名称、符号及表示法。

本书分别由张新丽、胡小玲、苏克和主编。其中胡小玲编写了实验 1、2、4~41，苏克和编写了实验 3，其余内容由张新丽编写。

由于我们水平有限，书中可能有欠妥之处，欢迎读者批评指正。

编 者

2007 年 12 月

目 录

1	绪言	1
1.1	实验目的	1
1.2	实验要求	1
1.3	实验注意事项	1
2	误差理论概述	3
2.1	基本概念	3
2.2	误差分析	7
3	实验数据处理	12
3.1	实验数据列表表示法	12
3.2	实验数据图形表示法	12
3.3	实验数据方程式表示法	14
4	实验内容	20
实验 1	燃烧热的测定	20
实验 2	中和热的测定	24
实验 3	化学反应焓变的量子化学理论计算	27
实验 4	凝固点降低法测定固体物质摩尔质量	33
实验 5	沸点升高法测定物质的摩尔质量	36
实验 6	黏度法测定高聚物的摩尔质量	39
实验 7	乙醇水溶液偏摩尔体积的测定	42
实验 8	静态法测定液体饱和蒸气压	45
实验 9	丙酮碘化反应动力学	49
实验 10	甲酸液相氧化反应动力学方程式的建立	52
实验 11	蔗糖转化反应动力学研究	55
实验 12	液相反应平衡常数的测定	58
实验 13	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	62
实验 14	氨基甲酸铵分解反应平衡常数和热力学函数的测定	65
实验 15	气相色谱法测无限稀释活度系数	70
实验 16	酸化膨润土的制备及其催化活性评价	77
实验 17	计算机联用研究 BZ 化学振荡反应	80
实验 18	差热分析	83
实验 19	二组分沸点-组成相图	90

实验 20	二组分金属固-液平衡相图的测绘	92
实验 21	电动势法求取热力学函数	97
实验 22	强电解质溶液无限稀释摩尔电导的测定	99
实验 23	电导法测定弱电解质的电离常数	101
实验 24	电池电动势法测定氯化银的溶度积	103
实验 25	电动势法测定电解质溶液的平均活度系数	105
实验 26	铅蓄电池及其电极充放电曲线的测定	108
实验 27	铁的极化和钝化曲线的测定	109
实验 28	碳钢在碳酸铵溶液中极化曲线的测定	113
实验 29	催化剂活性的测定——甲醇分解	117
实验 30	利用脉冲式微型催化反应器评价催化剂活性	125
实验 31	溶胶的电泳	128
实验 32	电渗	131
实验 33	电导法测定离子型表面活性剂的临界胶束浓度	134
实验 34	液体黏度的测定	136
实验 35	溶液表面吸附的测定	137
实验 36	沉降法测定粒度分布	142
实验 37	BET 静态重量法测定固体物质的比表面积	146
实验 38	Washburn 动态渗透压力法测定粉体接触角	148
实验 39	液体在固体表面的接触角的测定	150
实验 40	磁化率的测定	152
实验 41	分子偶极矩的测定	156

5 附录	160
附录 1 大气压力计的使用及校正方法	160
附录 2 真空技术	162
附录 3 水银-玻璃温度计	172
附录 4 贝克曼温度计	174
附录 5 热电偶温度计	176
附录 6 恒温槽	178
附录 7 自动平衡记录仪	180
附录 8 直流稳压电源	182
附录 9 721 型分光光度计	183
附录 10 pH5-25 酸度计使用说明	185
附录 11 阿贝折光仪	186
附录 12 补偿法原理及 UJ25 型高电势直流电位差计	189
附录 13 JH-2C 型恒电位仪	192
附录 14 物理化学常用数据表 (热力学数据)	194

参考文献	200
-------------------	-----

1 绪 言

1.1 实验目的

物理化学实验是一门基础化学实验课,是继普通化学、无机化学、分析化学和有机化学等实验课之后的基础实验课。其主要目的有下列几点。

- ① 学习、了解物理化学的研究方法,学习物理化学实验中的某些实验技能,巩固前修基础实验课所学技能,培训根据所学原理设计实验、选择和使用仪器的能力。
- ② 训练观察现象、正确记录数据、用作图法及用计算机处理实验数据、运用前修理论和实验课所学知识综合判断实验结果的可靠性及分析主要误差来源等方面的能力。
- ③ 验证物理化学主要理论的正确性,巩固和加深对这些理论的理解。
- ④ 培养严肃、认真的科学态度和严格、细致的工作作风。

1.2 实验要求

① 实验前必须认真预习,阅读实验教材内容及有关附录,掌握实验所依据的基本理论,明确需要进行测量、记录的数据,了解所用仪器的性能和使用方法,思考实验内容后面提出的问题,做好预习报告。预习报告包括:实验目的,简单原理,所用的基本公式及公式中各物理量的意义及单位,原始数据记录表格及实验操作要点。

② 实验时要认真操作,严格控制实验条件,仔细观察实验现象,按照要求详细记录原始数据。实验完毕离开实验室前,原始数据记录必须交给指导教师审阅、签字。

③ 实验后认真书写实验报告。实验报告内容包括:实验目的,实验设计基本原理及方法简述,原始数据,数据处理及误差计算(附作的图、打印的计算机程序及运算结果),实验讨论。实验讨论部分主要结合实验现象及发现的问题,讨论误差的主要来源,对实验中发现的某些现象作出解释,提出对实验方法、使用的仪器及操作方法的改进意见。本书中列出的思考题为启发思考用,可对其中个别问题进行讨论,不应以简单回答各问题代替较深入的讨论。

实验报告必须个人独立完成。预习报告与实验报告一并上交。

1.3 实验注意事项

① 按时进入实验室进行实验,爱护实验仪器设备,不懂仪器的使用方法时不得乱动仪器。

② 仪器设备安装完毕或连接线路后,必须经教师检查,才能接通电源,开始实验。

③ 要按实验内容及有关附录中的规定使用仪器,以免损坏。未经教师允许不得擅自改

变操作方法。实验中仪器出现故障时应及时报告教师，在教师了解情况的条件下进行处理。

④ 数据记录应及时、准确、完整、整齐。全部数据要记在预习报告表格内，不得任意写在其他地方。

⑤ 仪器破损须及时报告教师，进行登记，按学校有关规定处理。实验完毕应按规定将所用仪器设备洗刷干净，排放整齐。

⑥ 注意实验室用电、防火、防爆、防毒等方面的安全。在实验室内不得吸烟、大声喧哗及打闹。每次实验完毕，每位学生负责打扫实验桌面及周围地面卫生，值日生负责打扫全实验室卫生。

2

误差理论概述

2.1 基本概念

在实验研究工作中，一方面要研究实验方案，选择适当的测量方法，进行各物理量的直接测量；另一方面还必须从直接测量值计算一些间接测量值，将所得数据加以整理归纳，以寻求被研究的变量间的规律。不论是测量工作还是数据处理，树立正确的误差概念是十分必要的。应该说，一个实验工作者具有正确表达实验结果的能力和具有精细地进行实验工作的本领，是同等重要的。下面简单介绍有关误差的基本概念。

(1) 系统误差 这种误差是由于一定原因引起的。它对测量结果的影响是固定的或是有规律变化的。它使测量结果总是偏向一方，即总是偏大或偏小。这类误差的数值或是基本不变，或是按一定规律变化。因而，在多数情况下，它们对测量结果的影响可以用修正值来消除。

系统误差按产生原因的不同可分类如下。

① 仪器误差：由于仪器结构上的缺陷而引起的误差。如天平砝码不准确，气压计的真空度不够，仪器示数部分的刻度划分不够准确等。这类误差可以用标定的方法加以校正。

② 试剂误差：在化学实验中，所用试剂纯度不够而引起的误差。在某些情况下，试剂所含杂质可能给实验结果带来严重的影响。消除这类误差的方法是换用纯度合乎要求的试剂。

③ 方法误差：由于实验方法的理论依据有缺陷而引起的误差。例如：根据理想气体状态方程测定分子量时，由于实际气体对理想气体的偏差，使所求的分子量有误差。只有用多种方法测得的同一数据相一致时，才可认为方法误差已基本消除，结果是可靠的。如元素原子量总是靠多种方法测定而确定的。

④ 个人误差：由于观测者的习惯和特点而引起的误差。如记录某一信号的时间总是滞后，读取仪器指示值时眼睛位置总是偏向一边，判定滴定终点的颜色各人不同等。

⑤ 环境误差：实验过程中因外界温度、压力、湿度等变化而引起的误差。使用恒温槽可以减小由于环境温度变化所引起的误差。但事实上恒温槽的温度并不恒定，而且传热过程中温差总是存在的，完全消除环境温度的影响是做不到的。同样，完全消除环境压力、湿度等的影响也是不可能的。

因为系统误差的数值可能比较大，必须消除系统误差的影响，才能有效地提高测量的精度。实验工作者的重要任务之一就是发现系统误差的存在，找出系统误差的主要来源，选择有效的消除系统误差的方法。一般可用消除产生系统误差的来源或用一定方法对测量值进行修正等办法减小或消除系统误差。

(2) 偶然误差 即使系统误差已被修正，在同一条件下对某一个量进行重复观测时，多次测量值之间仍会存在微小的差异。这些差异是由一些暂时未能掌握的或不便掌握的微小因

素所引起的,这类误差称为偶然误差。这类误差的出现没有确定的规律,即前一误差出现后,不能预料下一个测量误差的大小和方向,但就其总体而言,具有统计规律性。

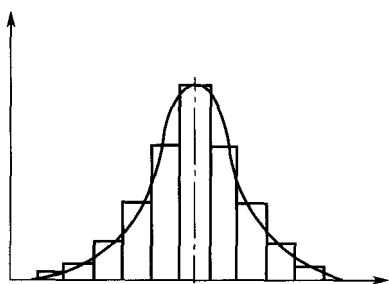


图 2-1 偶然误差分布

若对一个物理量 S 做了多次的测量,将测量结果在每一个测量范围 $S_i \rightarrow S_i + \Delta S$ 中出现的次数 ΔN_i 对 S_i 作图,得图 2-1 中的直方图。当测量次数足够多, ΔS 值足够小时,可得一条曲线。如果系统误差已被消除,则曲线的最高点对应的 $S_i = S_0$ 为真值。由图 1-1 可以看出:

- ① 同样大小的正误差和负误差的出现次数相等;
- ② 测量结果中误差小的值出现次数多,而误差大的值出现次数少。

偶然误差的这种分布称为正态分布。多数测量的偶然误差是服从这种规律的。正是由于偶然误差中出现正负误差的机会相同,故人们常用多次测量结果的算术平均值作为最接近真值的测量结果。

(3) 过失误差 实际上这是实验者犯错误引起的偏差,如读错或写错数据。若在实验中发现过失,应及时将其实验结果弃去,重新测量。

系统误差和过失误差是可以设法消除或减小的,而偶然误差则不能消除。因此最佳的实验结果应仅含有微小的偶然误差。

(4) 精度 精度是反映测量结果与真值接近程度的量。它与误差的大小相对应。误差大,精度低;误差小,精度高。由于任何实验测量值都无法消除全部误差,故一般情况下实验测量的真值是不能得到的,常用多次测量结果的算术平均值或用文献手册所记载的公认值代替真值。

精度有以下 3 种描述。

① 准确度(正确度):它反映由系统误差引起的测量值与真值的偏离程度。系统误差愈小,测量结果的准确度愈高。

② 精密度:它反映同一物理量多次测量结果的彼此符合程度,反映了偶然误差的影响。偶然误差愈小,测量值彼此愈符合,则精密度愈高。精密度的大小还反映了测量结果的有效数字位数多少(与所用测量仪器的分辨能力有关)。如果测量结果的重复性好,且有效数字位数多,则可以认为精密度高。

③ 精确度:它反映由系统误差和偶然误差共同引起的测量值对真值的偏离程度。测量值对真值偏差愈小,测量值的准确度愈高。

对于具体的测量,精密度高的测量结果准确度不一定高,准确度高的测量结果精密度也不一定高,而高的精确度就必须有高的精密度和高的准确度一起来保证。

图 2-2 中所示的打靶结果就表示了这样 3 种情况:

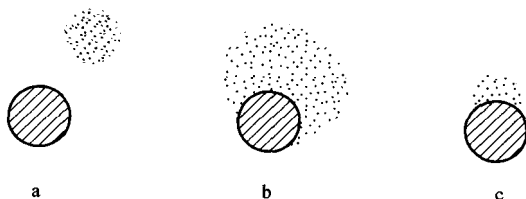


图 2-2 精度示意

- a. 系统误差大, 而偶然误差小, 即精密度高, 准确度低;
- b. 系统误差小, 而偶然误差大, 即准确度高, 精密度低;
- c. 系统误差和偶然误差都小, 即精确度高。

(5) 测量的绝对误差和相对误差 对于物理量的测量, 绝对误差是测量值与真值间的差异, 相对误差是绝对误差与真值之比。即:

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}}$$

绝对误差的单位与测量值相同, 相对误差是无量纲量。对于同一物理量的测量, 绝对误差可以评定其测量精度的高低。而对于不同物理量的测量, 只能采用相对误差来评定才较为确切。

(6) 测量的标准误差 由于偶然误差的存在, 对同一量值进行多次等精度的重复测量结果中, 每个测量值一般都不相同, 它们围绕着这组测量结果的算术平均值有一定的分散, 这个分散程度说明了单次测量值的不可靠性, 故有必要找一个数值作为这组测量值不可靠性的评定标准。

若对一真值为 S_0 的物理量做了 N 次测量。在消除系统误差后, N 次测量结果分别为 S_i ($i=1, 2, 3, \dots, n$), 其中每个测量值的绝对误差为 $\delta_i = S_i - S_0$ 。设误差在每个误差范围 $\delta_i \rightarrow \delta_i + \Delta\delta$ 中出现的次数为 ΔN_i 。当测量次数趋于无限大 ($N \rightarrow \infty$), 区间划分无限窄 ($\Delta\delta \rightarrow d\delta$) 时, $P = \Delta N_i / N$ 代表误差落在 $\delta_i \rightarrow \delta_i + \Delta\delta$ 范围内的概率。在此条件下, 以 $y = \frac{\Delta N}{N \Delta\delta}$ 为纵坐标, δ 为横坐标, 可以得到图 2-3 所示的曲线, y 称为概率密度, 它是误差 δ 的函数。

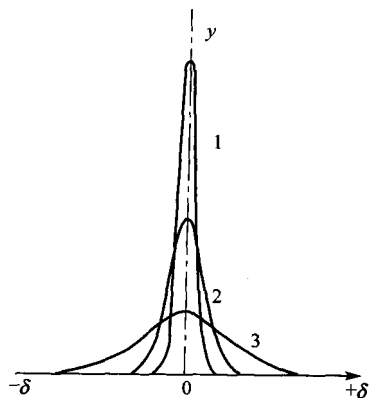


图 2-3 正态分布曲线

图 2-3 中的曲线称为偶然误差的正态分布曲线。

1795 年高斯 (Gauss) 找出了正态分布曲线的函数形式:

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\delta^2 / 2\sigma^2} \quad (2-1)$$

式(2-1)称为高斯误差定律, 又称为标准正态分布的概率密度函数。

式(2-1)中, σ 为均方根误差, 称为标准误差。

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum \sigma_i^2} \quad (2-2)$$

式中 N 为总的测量次数。可以证明, $\pm\sigma$ 为标准正态分布曲线上两个拐点的横坐标。由式(2-1)可知: σ 值愈小, e 的指数的绝对值愈大, 则 y 随 δ 的绝对值的增大而减小得愈快, 即曲线变陡。而且 σ 值愈小, 当 $\delta=0$ 时的 y 值愈高。反之, σ 值愈大, 分布曲线愈平坦, y 的最小值愈小。图 2-3 中 3 条分布曲线不同, 其标准误差也不同, $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$ 。

标准误差 σ 的数值小, 该测量中误差小的测量值出现的概率大, 测量可靠性大, 即测量精度高 (如图 2-3 中曲线 1 表示的情况)。因此上述定义的标准误差可以作为单次测量不可靠性的评价标准。

应该注意, 标准误差不是一个具体误差, 而是说明在一定条件下等精度测量系列中偶然

误差出现的概率分布情况。

高斯误差定律是指无限多次测量中的误差分布规律。在无限多次测量中, 测量结果的算术平均值 $\bar{S}_i$ 等于真值 S_0 (消除系统误差后)。而实际测量次数是有限的, $\bar{S}_i \neq S_0$ 。令 $S_i - \bar{S}_i = d_i$ (d_i 称为剩余误差), $d_i = \delta_i$ 。可以证明标准误差可用式(2-3)求得, 这是实际应用的标准误差计算式。

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_i d_i^2} \quad (2-3)$$

可把某一个量的等精度多次测量值表示为:

$$\bar{S}_i \pm \sigma$$

$\bar{S}_i$ 为算术平均值, 作为测量结果, $\pm \sigma$ 表示测量精度。

(7) 可疑观测值的舍弃 通常在—组测量中很容易发现某一测量值与其他测量值相差甚远, 它对平均值将产生较大影响。除了有充分理由说明此测量值是由于过失造成外, 不应随意舍去测量值, 而应从误差理论出发判定其取舍。

根据偶然误差的正态分布规律, 在某一测量系列中, 出现某一测量值的剩余误差 ($S_i - \bar{S}_i$) 落在 $\pm 3\sigma$ 以外的概率约为 0.3%。故如果个别测量值的剩余误差绝对值大于 3σ 时, 可认为属于过失误差, 可以舍弃。

另一种舍取方法为: 先略去可疑测量值, 计算其余各测量值的平均值和每个值的剩余误差 d_i , 计算平均误差 ϵ 。

$$\epsilon = \frac{1}{N} \sum_i |d_i| \quad (2-4)$$

如果可疑测量值与此平均值的偏差 d 大于或等于四倍平均误差, 即 $|d| \geq 4\epsilon$, 则此可疑观测值可以舍弃, 因为按正态分布规律看, 出现这样观测值的概率大约只有 0.1%。

(8) 有效数字 任何直接或间接测量值的有效数字都说明其精度, 一般最后一位有效数字为可疑数字, 前面各位均为可靠数字。因此不论是读取记录实验数据时或是进行实验数据处理时, 正确取舍有效数字是十分重要的。

一个数从左边第一位不为零的数字至最后一位数字称有效数字。一般情况下, 数中小数点位于有效数字之间或最后时, 此数可直接表示, 否则用科学记数法表示, 科学记数法的 10^n 不是有效数字。

读取直接测量值时, 根据测量仪器示数部分的刻度读出数值的可靠数字, 再由刻度间估计一位可疑数字。如某个温度测量值为 12.0°C , 表示它是用 1°C 分度温度计测量的, 最后一位“0”是根据水银柱在刻度间的位置估计的。而 12.00°C 是用 0.1°C 分度温度计测量的, 可以认为其读数误差为 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 或 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 。

在数值运算中有效数字的保留规则简述如下。

① 加减运算: 运算结果只保留一位可疑数字, 第二位可疑数字四舍五入, 后面各位舍弃。例如:

$$19.3(5) + 3.24(5) - 20.1(0) = 2.4(9)$$

取 2.50, 式中“()”内数字为可疑数字。

② 乘除运算: 计算结果有效数字位数与各因数中有效数字位数最少者相同。如果因数中有效数字位数最少者的首位数字大于或等于 8 时, 计算结果可多取一位有效数字。例如:

$$\frac{5.32 \times 2.3}{28.00} = 0.44$$

$$\frac{2.430 \times 0.0601}{8.1} = 1.80 \times 10^{-2}$$

③ 对数及指数运算：对数尾数的有效数字位数应与真数的有效数字位数相同，例如：

$$\lg 401.2 = 2.6032$$

$$e^{32.46} = 1.3 \times 10^{14}$$

④ 在多步计算中，对于运算中间值，通常比原应有的有效数字多保留一位，以免四舍五入对最终结果影响太大。最终结果应按上述规则只保留应有的有效数字。

⑤ 计算平均值时，对参加平均的数在 4 个以上者，平均值的有效数字多取一位。

⑥ 计算式中的常数，如圆周率、通用气体常数、阿伏加德罗常数或单位换算系数等，所取的有效数字应较式中各物理量测量值的有效数字位数多一位以上，以减少由于常数取值不当带来的误差。

⑦ 表示误差的数值有效数字最多两位，测量值的末位数与绝对误差的末位数要对应。例如：

$$237.46 \pm 0.13 \quad (1.234 \pm 0.009) \times 10^{-5}$$

2.2 误差分析

(1) 间接测量中误差的传递 在实验中有些物理量是能够直接测量的，而有些物理量则不能直接测量。对于不能直接测量的物理量，必须根据一些直接测量值，通过一定的公式计算而得。这样，直接测量值的误差就决定了间接测量值的误差。误差的传递就是讨论间接测量值误差与直接测量值误差间的关系的。

设有函数 $N = f(x, y, z, \dots)$ 。其中 $x, y, z, \dots$ 为各直接测量值。设测量它们时其绝对误差分别为 $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \dots$ 。 ΔN 代表由这些绝对误差引起的 N 的相对误差。

为求 N 的相对误差，先取 N 的对数

$$\ln N = \ln f(x, y, z, \dots)$$

再取微分

$$d \ln N = d \ln f(x, y, z, \dots)$$

$$\frac{dN}{N} = \frac{df(x, y, z, \dots)}{f(x, y, z, \dots)}$$

$$df(x, y, z, \dots) = \frac{\partial N}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial N}{\partial y} \cdot dy + \frac{\partial N}{\partial z} \cdot dz + \dots$$

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{f(x, y, z, \dots)} \left(\frac{\partial N}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial N}{\partial y} \cdot dy + \frac{\partial N}{\partial z} \cdot dz + \dots \right)$$

设各直接测量值及间接测量值的绝对误差很小，可代替它们的微分，并考虑到各误差可正可负，为求最大误差，取各误差的绝对值。

$$\Delta N = \left| \frac{\partial N}{\partial x} \right| \cdot |\Delta x| + \left| \frac{\partial N}{\partial y} \right| \cdot |\Delta y| + \left| \frac{\partial N}{\partial z} \right| \cdot |\Delta z| + \dots \quad (2-5)$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{f(x, y, z, \dots)} \left[\left| \frac{\partial N}{\partial x} \right| \cdot |\Delta x| + \left| \frac{\partial N}{\partial y} \right| \cdot |\Delta y| + \left| \frac{\partial N}{\partial z} \right| \cdot |\Delta z| + \dots \right] \quad (2-6)$$

式(2-5)和式(2-6)分别为计算间接误差测量值的最大绝对误差及相对误差的普遍公式。下面为一些简单函数关系的相对误差计算公式。

① 加减法: $N=x+y$

对上式取对数, 再微分, 并用直接测量值 x, y 的绝对误差代替微分, 得出最大相对误差。

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{|\Delta x| + |\Delta y|}{x \pm y} \quad (2-7)$$

② 乘法: $N=xyz\cdots$

$$\frac{\Delta N}{N} = \left| \frac{\Delta x}{x} \right| + \left| \frac{\Delta y}{y} \right| + \left| \frac{\Delta z}{z} \right| + \cdots \quad (2-8)$$

③ 除法: $N=x/y$

$$\frac{\Delta N}{N} = \left| \frac{\Delta x}{x} \right| + \left| \frac{\Delta y}{y} \right| \quad (2-9)$$

④ 乘方与开方: $N=x^n$

$$\frac{\Delta N}{N} = n \left| \frac{\Delta x}{x} \right| \quad (2-10)$$

⑤ 对数: $N=\ln x$

$$\frac{\Delta N}{N} = \left| \frac{\Delta x}{x \ln x} \right| \quad (2-11)$$

(2) 误差分析 在物理化学实验的测定工作中, 绝大多数情况是测定间接测量值。为设计一个合理的实验方案及鉴定实验的质量, 需要进行误差分析。误差分析的基本任务在于查明直接测量的误差对间接测量结果的影响, 找出影响间接测量值精确度的主要根源, 以便选择适当的实验方法, 合理配置测量仪器, 寻求测量的有利条件等。

误差分析仅限于对间接测量结果的最大可能误差的估计, 因此, 它是从各直接测量值的最大误差出发, 进行误差传递计算的。当系统误差已经改正 (如仪器已作过校正), 操作足够精密、正确时, 通常可用仪器的读数精确度来表示直接测量误差的最大值。如分析天平是 $\pm 0.0001\text{g}$, 50cm^3 滴定管是 $\pm 0.02\text{cm}^3$, 贝克曼温度计是 $\pm 0.002^\circ\text{C}$ 等。但也有不少例子可以说明有时操作控制精确度、仪器本身性能与读数精确度不符。如有的恒温槽由于控制器性能的限制, 温度涨落为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$, 而测温的温度计读数精度为 $\pm 0.02^\circ\text{C}$, 这时温度测量的误差应取 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

为求间接测量的最大误差, 在进行误差传递计算中各直接测量误差均取绝对值。

下面通过实例说明误差分析的具体方法。

【例 1】 以苯为溶剂, 用凝固点降低法测定萘的摩尔质量 M 时, 用下式计算结果:

$$M = \frac{1000K_f \cdot g}{g_0(t_0 - t)}$$

式中 t_0 ——溶剂凝固点;

t ——溶液凝固点;

g_0 ——溶剂质量;

g ——溶质质量;

K_f ——凝固点降低常数, 用苯作溶剂时, $K_f=5.12$ 。

对此公式取对数:

$$\ln M = \ln(1000K_f) + \ln g - \ln g_0 - \ln(t_0 - t)$$

取微分:

$$d \ln M = d \ln g - d \ln g_0 - d \ln(t_0 - t)$$

$$\frac{dM}{M} = \frac{dg}{g} - \frac{dg_0}{g_0} - \frac{dt_0 - dt}{t_0 - t}$$

所以：

$$\left| \frac{\Delta M}{M} \right| = \left| \frac{\Delta g}{g} \right| + \left| \frac{\Delta g_0}{g_0} \right| + \left| \frac{\Delta t_0}{t_0 - t} \right| + \left| \frac{\Delta t}{t_0 - t} \right|$$

若测量数据如表 2-1 所列。

表 2-1 例 1 中的测量数据

被 测 定 量	测 量 值	测 量 仪 器	仪 器 精 确 度
溶质质量	$g=0.1472\text{g}$	分析天平	$\pm 0.0001\text{g}$
溶剂质量	$g_0=0.1472\text{g}$	工业天平	$\pm 0.05\text{g}$
溶剂凝固点	$t_0 = \begin{cases} 5.801^\circ\text{C} \\ 5.790^\circ\text{C} \\ 5.802^\circ\text{C} \end{cases}$	贝克曼温度计	$\pm 0.002^\circ\text{C}$
溶液凝固点	$t = \begin{cases} 5.500^\circ\text{C} \\ 5.504^\circ\text{C} \\ 5.495^\circ\text{C} \end{cases}$	贝克曼温度计	$\pm 0.002^\circ\text{C}$

由于测定凝固点的操作条件难于控制，为了提高测量精确度而采用多次测量，称重的精度一般都较高，只进行一次测量。

溶剂凝固点用贝克曼（Beckmann）温度计测量 3 次，结果的平均值是：

$$t_0 = \frac{5.801 + 5.790 + 5.802}{3} = 5.797^\circ\text{C}$$

各次测量的偏差为：

$$\Delta t_{0,1} = 5.801 - 5.797 = +0.004^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{0,2} = 5.790 - 5.797 = -0.007^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{0,3} = 5.802 - 5.797 = +0.005^\circ\text{C}$$

平均误差为：

$$\Delta t_0 = \frac{0.004 + 0.007 + 0.005}{3} = \pm 0.005^\circ\text{C}$$

同样方法计算得到，溶液凝固点 3 次测量结果的平均值是：

$$t = 5.500^\circ\text{C}$$

平均误差：

$$\Delta t = \pm 0.003^\circ\text{C}$$

$$t_0 - t = 5.797 - 5.500 = 0.297^\circ\text{C}$$

$$\Delta(t_0 - t) = |\Delta t_0| + |\Delta t| = \pm (0.005 + 0.003) = \pm 0.008^\circ\text{C}$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm \left(\frac{0.0001}{0.1472} + \frac{0.05}{20.00} + \frac{0.008}{0.297} \right)$$

$$= \pm (6.8 \times 10^{-4} + 2.5 \times 10^{-3} + 2.7 \times 10^{-2})$$

$$= \pm 0.030$$

$$M = \frac{1000 \times 5.12 \times 0.1472}{20.00 \times 0.297} = 127\text{g/mol}$$

$$\Delta M = 127 \times 0.030 = 3.8\text{g/mol}$$

故间接测量结果可写成：

$$M = (127 \pm 4)\text{g/mol}$$

从直接测量的误差来看,最大的误差来源是温度差的测量。而温度差测量的相对误差则取决于测温的精确度及温差的大小,测温的精确度受温度计精确度及操作技术条件的限制。增加溶质加入量,可使溶液凝固点下降值增大,即可增大温差,减少测量温差的相对误差。但由于用凝固点下降法测摩尔质量的公式适用于稀溶液范围,提高溶质浓度会增加另一系统误差——方法误差。故可在方法允许范围内适当地增加溶质用量,以减小温差测量的相对误差。

可以看出,由于溶剂用量较大,使用工业天平其相对误差仍不大,而对溶质则因其用量较少,必须使用分析天平称量。

需要再次指出,只有当测量的操作控制精确度与仪器读数精确度相符时,才能以仪器读数精确度代表测量的最大误差。贝克曼温度计读数精确度为 $\pm 0.002^{\circ}\text{C}$,但例1中测定温差的相对误差可达 $\pm 0.0082^{\circ}\text{C}$,就是很好的例证。

【例2】 在化学动力学中按下式计算一级反应速率常数

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

式中 k ——反应速率常数;

a ——反应物的初始浓度;

x ——经过时间 t 被反应掉的反应物浓度。

反应速率常数的相对误差按下式计算:

$$\frac{\Delta k}{k} = \left| \frac{\Delta t}{t} \right| + \frac{1}{\ln \frac{a}{a-x}} \left(\left| \frac{\Delta a}{a-x} \right| + \left| \frac{\Delta x}{a-x} \right| + \left| \frac{\Delta a}{a} \right| \right)$$

在反应初期,上式右侧第一项分母很小,时间测量的相对误差对函数误差起主要作用。随反应时间延长,反应物转化率增加,时间测量的相对误差逐渐减小,上式右侧第二项却由于 $a-x$ 值变小,浓差测量的相对误差逐渐增大。由此可见,在反应动力学实验的初期和末期误差都可能较大,但误差的主要来源却是不同的。

以上讨论的是已知直接测量误差,再计算间接测量值的最大可能误差。下面讨论如果事先对间接测量值的相对误差提出了要求,则对各直接测量误差应如何要求?这方面讨论的目的在于指导正确地选择测定仪器。

【例3】 计算圆柱体体积公式是:

$$V = \pi r^2 h$$

现在欲使体积测量的误差不大于1%,即 $\Delta V/V \leq \pm 1\%$,则对 r 、 h 的测量精确度应如何要求?

通常把各直接测量误差对间接测量所传播的误差当作是相等的,即按“等传播原则”来确定各直接测量的相对误差。

$$\frac{\Delta V}{V} = \pm \left(2 \left| \frac{\Delta r}{r} \right| + \left| \frac{\Delta h}{h} \right| \right) = \pm 0.01$$

则

$$2 \frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta h}{h} = \pm \frac{1}{2} \times 0.01 = \pm 0.005$$

$$\frac{\Delta r}{r} = \pm 0.0025 = \pm 0.25\%$$

$$\frac{\Delta h}{h} = \pm 0.005 = \pm 0.5\%$$

若已测量

$$h=5\text{cm} \quad r=1\text{cm}$$

则

$$\Delta r = \pm 0.0025 \times 10 = \pm 0.025\text{mm}$$

$$\Delta h = \pm 0.005 \times 50 = \pm 0.25\text{mm}$$

由此可见, 对 r 绝对误差的要求要比对 h 的要求高 10 倍。由讨论结果得出, 圆柱体高 h 的测量应该用游标卡尺, 而圆柱体直径 r 的测量应该用螺旋测微尺。