高等学校教材

物理化学实驗

彭少方等編

人民教育出版社

高等学校教材

物理化学实験

彭少方等編

人民教育出版社

本书是以成都工学院历年来使用的物理化学实験讲义为基础編写而成的，可作为高等工业学校化工类各专业的物理化学实驗教材。

本书內容基本上与已出版的人民教育出版社高教用书編輯部組織选編的“物理化学”試用教科书相配合，包括物质結构、热化学、化学平衡、电化学、化学动力学、胶体化学等方面的实驗。

参加本书編写的有彭少方、郭潤生、何福城、兰怀、管金鷹、賈文彧、郑曉降、胡茂春等。

本书由謝秉仁教授审閲。

物理化学实驗

彭少方等編

北京市书刊出版业营业許可証出字第2号

人民教育出版社出版（北京景山东街）

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店經售

統一书号 K13010・1110　开本 850×1168 1/32　印张 5 4/16

字数 124,000　印数 0,001--2,000　定价（6）￥0.55

1963年12月第1版　1963年12月北京第1次印刷

目　录

誤差理論

§1. 誤差的起因及分类

用实驗反复測定某一物理量的結果，总有差异而不可能完全相同。設物理量的眞实値为 A，各次測量的結果为 $a_1, a_2, \cdots, a_n$，則各次測量的誤差为

$$\Delta_i = a_i - A \quad (i = 1, 2, \cdots, n) \tag{1}$$

产生誤差的原因是多方面的，由各种原因所产生的誤差分为以下三类:

1. 系統誤差或恒定誤差　这种誤差使測量結果恒偏向于某一方，即恒偏大或恒偏小。例如仪器上的刻度不够正确，封閉的系統漏气，有人在观察有視差的指針时，老是把头偏向一边等原因，均可产生这种誤差。

2. 偶然誤差或无規誤差　这种誤差可能使实驗結果偏大或偏小，而且偏大或偏小的几率相等。如实驗条件(溫度、压强、电流等)的漲落，观察者在估計仪器上最小分度的分数时，会产生时而偏大时而偏小等因素，均足以产生这种誤差。

3. 不正当誤差　这种誤差可能使測量結果偏大或偏小，但不存在偏大或偏小的几率。如在配制試剂、調节实驗条件以及进行数字計算等过程中，实驗者粗枝大叶，即会造成这种誤差。

应該絕对避免发生不正当誤差。虽然在实驗中偶然的疏忽很难絕对避免，但是只要謹愼小心，則造成这种誤差的可能性就会大大降低，而且經过反复的实驗和核算，即使偶然造成了这种誤差，也可以被檢查出来而得到糾正的。

系統誤差应該，而且也可能从实驗中消除掉，至少也必須将这种誤差减小到足以忽略的限度，例如我們可以通过反复校准仪器，尽量将系統封閉严密等办法，使得系統誤差减小到可以忽略的程度。

偶然誤差在实驗中是不可避免的，这也正是同一物理量的多次測量結果不可能絕对吻合的基本原因。

由于不正当誤差和系統誤差都应該，而且也可以从实驗中消除掉，或减小到足以忽略的程度，所以最好的实驗結果应該只含有偶然誤差。偶然誤差具有客观的規律性，因此可以用或然率的理論来討論。以下我們即将討論这种誤差的分布曲綫。

在一个实驗中，如果实驗的系統誤差小，我們就說实驗的准确度高；如果偶然誤差小，則說实驗的精密度高。

在本节开始时，我們就用了物理量眞实值的概念。因为任何实际的測量都不可避免地含有誤差，所以在一般情况下物理量的眞实值是未知的。因此有必要設法确定一个数值来当做物理量的眞实值，否則測量的誤差便无法算出。

設在 n 次測量中得到 n 个等式 $\Delta_i = a_i - A\ (i=1, 2, \cdots, n)$，将这 n 个等式相加

$$\Delta_1+\Delta_2+\cdots+\Delta_n=(a_1+a_2+\cdots+a_n)-nA$$

或
$$A=\frac{a_1+a_2+\cdots+a_n}{n}-\frac{\Delta_1+\Delta_2+\cdots+\Delta_n}{n}$$

当实驗結果只包含偶然誤差时，絕对值相等而符号相反的誤差出現的几率相等。因此当測量次数 n 增加时，上式右端的第二項应趋于零。所以当 n 很大时則有

$$A=\frac{a_1+a_2+\cdots+a_n}{n} \qquad (2)$$

这就是說当測量的次数 n 很大，而且測量結果只含有偶然誤差时，

則可以用各次測量的算术平均值来表示物理量的眞实值。

如果測量的次数 n 不是很大，而結果也不能保证只含有偶然誤差，則測量結果的算术平均值不能表示物理量的眞实值，这时各次測量的結果和算术平均值的差值称为偏差。

有許多物理量經过了人們多次測定之后而載諸于文献中，这种数据也可以当做是該物理量的眞实值。

§2. 偶然誤差的分布定律

在物理量的最可几值即等于算术平均值的基本假定下，可以得到偶然誤差的理論分布定律，这称为高斯誤差分布定律或正态誤差分布定律。这个定律是：在測量某一物理量时，偶然誤差在 Δ 到 $\Delta+d\Delta$ 之間的几率为：

$$f(\Delta)d\Delta=\frac{h}{\sqrt{\pi}}e^{-h^2\Delta^2}d\Delta \tag{3}$$

h 称为精密度指数，因为它的数值愈大，函数的图形也愈高聳狹窄（如图 1）。

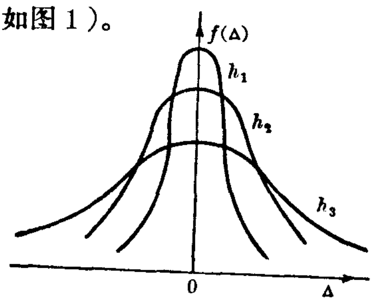

图 1. 高斯誤差分布曲綫（$h_1>h_2>h_3$）。

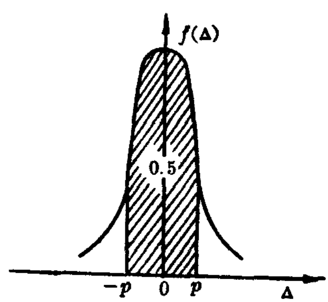

图 2. 可几誤差。

p 称为可几誤差（图 2），它被以下的积分所規定：

$$\int_{-p}^{+p}f(\Delta)\,d\Delta=\frac{h}{\sqrt{\pi}}\int_{-p}^{p}e^{-h^2\Delta^2}d\Delta=\frac{1}{2} \tag{4}$$

这說明偶然誤差在 $-p$ 到 $+p$ 之間的几率等于 $\frac{1}{2}$。从上式还可得

到可几誤差和精密度指数之間的簡单关系:

$$p=\frac{1}{2.10h} \tag{5}$$

当实験誤差只是偶然誤差，而且测量的次数 n 很大时，下列关系式成立:

$$S=\sqrt{\frac{\Delta_1^2+\Delta_2^2+\cdots+\Delta_n^2}{n}}=\frac{1}{\sqrt{2}\,h} \tag{6}$$

$$\alpha=\frac{|\Delta_1|+|\Delta_2|+\cdots+|\Delta_n|}{n}=\frac{1}{\sqrt{\pi}\,h} \tag{7}$$

S 称为均方根誤差或标准誤差，α 称为平均(絕对)誤差①。很明显，在可几誤差、均方根誤差和平均誤差中，任何一个为已知之后，誤差分布曲綫即被确定。

合幷(5),(6)和(7)式即可得到

$$S=1.253\alpha=1.483p \tag{8}$$

这个关系式可以帮助我們断定測量結果中，所包含的誤差分布是否是高斯分布；誤差分布符合高斯分布定律的只含有偶然誤差。

例: 氟化鈉晶体經过五次重复称量，其重量(以克計)如下表所示。試求晶体的最可几重量，均方根誤差及平均誤差，幷檢查誤差的分布是否符合于高斯分布。

称量次序	晶体重量 a_i	誤　差　Δ_i	Δ_i^2
1	0.73829	0.00003	9×10^{-10}
2	0.73821	-0.00005	25×10^{-10}

① 若测定次数 n 不是很大时，均方根誤差和平均誤差应該用下式計算:

$$S=\sqrt{\frac{\Delta_1^2+\Delta_2^2+\cdots\cdots+\Delta_n^2}{n-1}};\qquad \alpha=\frac{|\Delta_1|+|\Delta_2|+\cdots+|\Delta_n|}{\sqrt{n(n-1)}}$$

3	0.73827	0.00001	1×10^{-10}
4	0.73828	0.00002	4×10^{-10}
5	0.73825	−0.00001	1×10^{-10}
Σ_i	3.69130	0.00012	40×10^{-10}

晶体的最可儿重量等于算术平均值

$$A=\frac{\Sigma a_i}{5}=\frac{3.69130}{5}=0.73826\text{ 克}$$

$$S=\sqrt{\frac{\Sigma\Delta_i^2}{n-1}}=\sqrt{\frac{40\times10^{-10}}{4}}=3.16\times10^{-5}\text{ 克}$$

$$\alpha=\frac{\Sigma|\Delta_i|}{\sqrt{n(n-1)}}=\frac{0.00012}{\sqrt{5\times4}}=2.68\times10^{-5}\text{ 克}$$

$$S=1.253\alpha=1.253\times2.68\times10^{-5}=3.32\times10^{-5}\text{ 克}$$

这个結果說明称量的誤差分布是符合于高斯分布定律的。

§3. 函數的誤差

設某一間接观測量 f 是两个直接观測量 x, y 的函数，即 $f=$ $=f(x, y)$。現在我們来討論間接观測量 $f(x, y)$的誤差。

在对 x, y 作了 n 次观測之后，即可求得它們的算术平均值 $\bar{x}$ 和 $\bar{y}$。我們假定 $f(x, y)$的最可儿值是 $f(\bar{x}, \bar{y})$，应用微分法，在一級近似的情况下可得

$$\Delta f_i=f(x_i, y_i)-f(\bar{x}, \bar{y})=\frac{\partial f}{\partial x}\Delta x_i+\frac{\partial f}{\partial y}\Delta y_i \tag{9}$$

函数 $f(x, y)$的平均值是:

$$\overline{f(x, y)}=\frac{\sum_{i=1}^{n} f(x_i, y_i)}{n}=$$

$$=\frac{nf(\bar{x},\bar{y})+\frac{\partial f}{\partial x}\sum_{i=1}^{n}\Delta x_i+\frac{\partial f}{\partial y}\sum_{i=1}^{n}\Delta y_i}{n}$$

当誤差只是偶然誤差时，$\sum_i \Delta x_i=\sum_i \Delta y_i=0$, 所以

$$\overline{f(x,y)}=f(\bar{x},\bar{y}) \tag{10}$$

这說明，在函数的最可几值等于各直接观測量取算术平均值时的函数值的假定下，函数的平均值即等于其最可几值。这样間接观測量 f 的誤差 Δf_i 便和直接观測量的誤差規定一致。

現在来求函数 $f(x,y)$ 的均方誤差:

$$S_f^2=\frac{\sum_{i=1}^{n}(\Delta f_i)^2}{n-1}=\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\Delta x_i+\frac{\partial f}{\partial y}\Delta y_i\right)^2}{n-1}=$$

$$=\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2\frac{\sum_{i=1}^{n}(\Delta x_i)^2}{n-1}+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2\frac{\sum_{i=1}^{n}(\Delta y_i)^2}{n-1}+$$

$$+2\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial y}\frac{\sum_{i=1}^{n}(\Delta x_i)(\Delta y_i)}{n-1}$$

因为絕对数值相等的偶然誤差 Δx 和 Δy 的正值和負值出現的几率相等，所以可以认为上式右端的最后一項为零，于是

$$S_f=\sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2S_x^2+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2S_y^2} \tag{11}$$

这便是函数 f 的均方根誤差的表示式，其中 S_x 和 S_y 为直接观測量 x 和 y 的均方根誤差。

上式中的 S 换成相应的平均誤差 α，也就得到了函数 f 的平均誤差 α_f 的表示式。我們不在这里討論这种表示函数平均誤差

的合理性。

例：测定某样品的重量和体积的平均結果 $W=10.287$ 克，$V=2.319$ 毫升，它們的均方根誤差分别为 0.008 克和 0.006 毫升，求这样品的密度。

$$\rho=\frac{W}{V},\quad \frac{\partial\rho}{\partial W}=\frac{1}{V},\quad \frac{\partial\rho}{\partial V}=-\frac{W}{V^2}$$

所以 $$S_\rho=\sqrt{\frac{1}{V^2}S_W^2+\frac{W^2}{V^4}S_V^2}=\frac{W}{V}\sqrt{\left(\frac{S_W}{W}\right)^2+\left(\frac{S_V}{V}\right)^2}=$$

$$=\frac{10.287}{2.319}\sqrt{\left(\frac{0.008}{10.287}\right)^2+\left(\frac{0.006}{2.319}\right)^2}=0.012$$

密度 ρ 的平均值为 $10.287/2.319=4.436$ 克，所以 $\rho=4.436\pm$ ± 0.012 克/毫升。

均方根誤差和平均值的比称为相对标准誤差，根据以上的結果可得相对标准誤差为 $0.012/4.436=0.0027$ 或 0.27%。

各直接观测量的誤差是不易求得的，因为这需要确定物理量的眞实值。通常能作到的是估計可能发生的誤差范圍，例如貝克曼溫度計的讀数可能发生誤差 0.002°C，滴定管可能发生誤差 0.02 毫升等等。所以我們需要討論，当各直接观测量可能发生的誤差范圍已知之后，应該如何估計函数的誤差。

应用微分法，当誤差較小时

$$\Delta f=\frac{\partial f}{\partial x}\Delta x+\frac{\partial f}{\partial y}\Delta y$$

而 $$\left|\Delta f\right|\leqslant\left|\frac{\partial f}{\partial x}\right|\left|\Delta x\right|+\left|\frac{\partial f}{\partial y}\right|\left|\Delta y\right|$$

我們不妨将函数的誤差估計大一点，这样得到函数的絕对誤差用各观测量的絕对誤差来表示的关系式为

$$\left|\Delta f\right|=\left|\frac{\partial f}{\partial x}\right|\left|\Delta x\right|+\left|\frac{\partial f}{\partial y}\right|\left|\Delta y\right| \tag{12}$$

当 $f(x, y)=x+y$ 时，$|\Delta f|=|\Delta x|+|\Delta y|$ 而

$$\frac{|\Delta f|}{|f|}=\frac{|\Delta x|+|\Delta y|}{|x+y|}=\frac{|x|}{|x+y|}\cdot\frac{|\Delta x|}{|x|}+\frac{|y|}{|x+y|}\cdot\frac{|\Delta y|}{|y|}$$

設以 δ 表示相对誤差，則上式可写成

$$S_f=\frac{|x|}{|x+y|}\delta_x+\frac{|y|}{|x+y|}\delta_y \tag{13}$$

当 $f(x, y)=x^a y^b$ 时，$|\Delta f|=|ax^{a-1}y^b||\Delta x|+|bx^a y^{b-1}||\Delta y|$

而
$$\frac{|\Delta f|}{|x^a y^b|}=\left|a\frac{\Delta x}{x}\right|+\left|b\frac{\Delta y}{y}\right|=|a|\left|\frac{\Delta x}{x}\right|+|b|\left|\frac{\Delta y}{y}\right|$$

所以
$$\delta_f=|a|\delta_x+|b|\delta_y \tag{14}$$

应用(13)和(14)即可估計出許多函数的誤差。

§4. 有效数字

数中可靠的数字即是有效数字，在有效数字最末位上最大可能差一个单位。在小数中小数点以前的零不能算是有效数字，例如 0.05 米即是 5 厘米，所以它的有效数字只有一位；0.050 米可写成 5.0 厘米，它的有效数字是两位。2000 的有效数字是几位呢？假若我們对这个数的来历沒有任何了解，我們則不能够明确回答所提出的問題。数中的三个零可能表示在个、十和百位上的数都眞的是零，这样它的有效数字就該是四位；但数中的三个零也可能只是表示数字 2 是在千位上，这样它的有效数字便只有一位了，所以 2000 的写法并不妥当。采用变换单位或将数写成 $a\cdot 10^x$ 的形式，即可避免发生上述含混的情况。例如 2.00×10^3 卡則表示有三位有效数字，2.0 千卡則表示只有两位有效数字。

在加减运算中如何合理地取舍数字是容易判断的，例如 $2.7145+3.02=5.7345$，小数点后第三位已是可疑数字，通常保留一位可疑数字，而将結果写成 5.73。

在乘除运算中，如果运算的次数不超过十次，則結果的有效数

字应比参加运算的各数中有效数字位数最小者少一位，或至多少两位。例如

$$92.73\times9.452=876.48396$$

为了估計結果的有效数字的位数，我們利用上节所讲的方法，計算結果的相对誤差。92.73 的絕对誤差可能达到 0.01，相对誤差则可能达到 0.10×10^{-3}；9.452 的絕对誤差可能达到 0.001，相对誤差则可能达到 0.10×10^{-3}。根据(14)式可知乘积的相对誤差等于乘数和被乘数相对誤差的和，即

$$\delta_{ab}=\delta_a+\delta_b=(0.10+0.10)\times10^{-3}=0.20\times10^{-3}$$

$876\times0.20\times10^{-3}=0.17$，这說明在乘积中小数后第一位上的差可能超过一个单位，所以乘积的有效数字只有三位。对于較复杂的运算，仍可用上述的方法确定結果有效数字的位数。

应用計算工具本身也包含有一定誤差。为了使工具的誤差不致影响到实驗的結果，在选用工具时，应使工具的誤差較实驗的誤差小十倍以上。在一般物理化学計算中，相对誤差在 1% 以上者，可用 25 厘米的計算尺；相对誤差在 0.1% 到 1% 者可用四位对数表；相对誤差在 0.01% 到 0.1% 时用五位对数表；相对誤差在 0.001% 到 0.01% 时用七位对数表。物理化学实驗的相对誤差多在 0.1% 以上，所以通常用四位对数表进行計算。

方程式中諸常数的确定

§1. 直綫方程中諸常数的确定

設 $y=a+bx$，当实驗測得 n 对数据 (y_1, x_1)，(y_2, x_2)，…，(y_n, x_n) 后，任取两对数据代到直綫方程式中即可解出一对 a, b 之值，

总共可得到(a, b)的对数将是$n(n-1)/2$。例如当$n=5$时就会有10对(a,b)值。一般說来，因为存在着实験誤差，所以各对(a,b)值是不会相同的，于是便存在这样的問題：在上述情况下，如何合理地根据实験的数据确定方程式中的两个常数。解决这个問題最簡便的办法是作图法。如图所示，将直綫延长到与纵軸相交之点，A点的纵坐标即等于a；在直綫上取两点$A(x_1, y_1)$，$B(x_2, y_2)$则得：

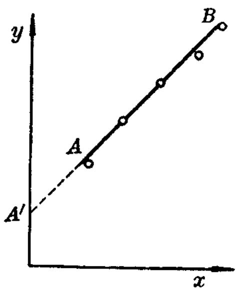

图3. 直綫方程 $y=a+bx$ 的图解。

$$b=\frac{y_2-y_1}{x_2-x_1}$$

在描点时应用○，×，□或△等符号明确地表示出点的位置，作直綫时应使直綫尽量接近所有的点。

§2. 一般函数中諸常数的确定

在物理化学中有不少的函数可以通过简单的变换而化成直綫型方程，这样便可用作图法来确定其中的常数。下面列出几个在物理化学中常見的例子：

公　式	变　换	变换后所得到的方程
$y=ae^{bx}$	$Y=\ln y$	$Y=\ln a+bx$
$y=ax^b$	$Y=\lg y$ $X=\lg x$	$Y=\lg a+bX$
$y=\frac{1}{a+bx}$	$Y=\frac{1}{y}$	$Y=a+bx$
$y=\frac{x}{a+bx}$	$Y=\frac{x}{y}$	$Y=a+bx$

§3. 最小二乘法

有些函数虽可以化成直綫型方程，但手續較煩，而且当常数的个数在二以上时，即使利用作图法也并不能完全确定所有的常数。同时，我們也可能会碰到某些不能严格地化成直綫型的函数，因此有必要找出另外的、更一般的方法来确定方程式中的各个常数，这就需要应用最小二乘法。

設已知自变量及函数的 n 个数值（函数值和自变量相对应）为

$$x_1, x_2, x_3, \cdots x_n$$

$$y_1, y_2, y_3, \cdots y_n$$

同时函数 $y=y(x, a_0, a_1, \cdots, a_n)$ 的形式也是已知的。現在的問題是：当 $n>m+1$ 时，如何确定函数中的 $m+1$ 个常数。

我們只討論 y 是 x 的 m 次多項式的情况，即：

$$y=a_m x^m+a_{m-1}x^{m-1}+\cdots+a_1 x+a_0 \tag{1}$$

由于有 n 組自变量和函数的已知数值，于是我們得到一組条件：

$$a_m x_1^m+a_{m-1}x_1^{m-1}+\cdots+a_1 x_1+a_0=y_1$$

$$a_m x_2^m+a_{m-1}x_2^{m-1}+\cdots+a_1 x_2+a_0=y_2$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$a_m x_n^m+a_{m-1}x_n^{m-1}+\cdots+a_1 x_n+a_0=y_n$$

因为 $n>m+1$，所以从上列方程組中每选 $m+1$ 个方程式出来时，即可解出一組未知系数 $a_m, a_{m-1}, \cdots, a_0$。但是这样得到的系数不能作为方程式(1)的各个常数，这是因为任何一組系数都只能使函数在 $m+1$ 个点上与实驗結果重合，而在其余的 $n-m-1$ 个点上则可能发生很大的偏离。我們要求最后确定的系数 $a_m, a_{m-1}, \cdots, a_0$ 滿足这样的条件，即它使 $y(x_i, a_0, a_1, \cdots, a_m)$ 与实驗值 y_i 的差的平

方和

$$\sum=\sum_{i=1}^{n}(a_m x_i^m+a_{m-1}x_i^{m-1}+\cdots+a_0-y_i)^2$$

为最小，这就必須使 Σ 对于各个常数的偏导数等于零，即

$$\frac{\partial\Sigma}{\partial a_j}=0 \quad (j=0,1,2\cdots m) \tag{2}$$

这是关于未知量 a_0, a_1, $\cdots$, a_m 的一阶綫性方程組。方程式的个数刚好是 $m+1$，从这个方程組中解出 $a_0, a_1, \cdots, a_m$ 即得到我們最后确定的系数。

例：在 n(大于 3)个溫度下測定了某气体的定压热容，設气体的热容和溫度的关系可以表示为

$$C_p=a+bT+cT^2$$

試确定常数 a, b 和 c 的最宜值。

$$\sum=\sum_{i=1}^{n}[a+bT_i+cT_i^2-(C_p)_i]^2$$

从 $\frac{\partial\Sigma}{\partial a}=0$，$\frac{\partial\Sigma}{\partial b}=0$ 和 $\frac{\partial\Sigma}{\partial c}=0$ 即得到：

$$na+\left(\sum_{i=1}^{n}T_i\right)b+\left(\sum_{i=1}^{n}T_i^2\right)c=\sum_{i=1}^{n}(C_p)_i$$

$$\left(\sum_{i=1}^{n}T_i\right)a+\left(\sum_{i=1}^{n}T_i^2\right)b+\left(\sum_{i=1}^{n}T_i^3\right)c=\sum_{i=1}^{n}(C_p)_iT_i$$

$$\left(\sum_{i=1}^{n}T_i^2\right)a+\left(\sum_{i=1}^{n}T_i^3\right)b+\left(\sum_{i=1}^{n}T_i^4\right)c=\sum_{i=1}^{n}(C_p)_iT_i^2$$

引用高斯記号[x]表示 $\sum_i x_i$，从上列方程組解出