

高等学校试用教材

物理化学实验

上册

复旦大学等编

人民教育出版社

高等学校试用教材

物理化学实验

上册

复旦大学等编

人民教育出版社

高等学校试用教材
物理化学实验
上册
复旦大学等编

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
上海市印刷三厂印装

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张 $16 \frac{6}{8}$ 字数383,000
1979年1月第1版 1979年9月第1次印刷
印数1—43,000
书号13012·0268 定价1.25元

前 言

根据一九七七年八月“北戴河(理科)教材会议”关于教材编写的指导思想和一九七七年十月“武昌(理科)化学类教材大纲会议”制定的物理化学实验教材大纲,在总结建国二十九年来物理化学实验教学经验的基础上,结合我国目前教学设备供应的现状,并注意到国外物理化学实验教材的发展趋势,编写了这本《物理化学实验》试用教材。

本教材力求反映物理化学研究方法的概貌,按绪论、实验内容、实验技术和附录四个部分编写,分上、下两册出版。

实验内容部分,包括热力学、电化学、动力学、表面现象和胶体化学、物质结构等方面,共编入五十三个实验。实验内容的取材尽可能反映近代科学研究和化工生产的新成就,对于某些传统的多数院校沿用至今的经典实验,考虑到它们在加深基本理论和概念上所起的作用,原则上仍选入本教材。

每一实验内容的编写,分为目的要求、原理、仪器和试剂、实验步骤、数据处理与结果、思考题以及参考资料等项目,既要实验所需要的基本理论作一简要的介绍,又要详细叙述实验步骤和细节,使学生在阅读每一实验内容后,在教师的指导下能独立地进行实验。

本教材增加了实验技术部分,这是新的尝试。它既包含实验内容部分所涉及的仪器原理和操作方法,又力求对重要的物理化学实验技术作一概括性的介绍,例如量热计温,流动法技术,高真空技术,电位测量,电导的测量,电子技术,磁化学测量,光谱技术和X光衍射技术等,共分成十四章编写。在侧重叙述近代实验技术的同时,也兼顾到经典的基本操作。希望学生学习这一部分内容后能举一反三,开阔眼界,初步了解物理化学研究方法的全貌。

有关物理化学实验的学习要求,误差问题,安全防护,常用数据和资料的查阅方法等内容,分别编入本教材的绪论和第四部分附录中。

本教材的主要对象是综合性大学和高等师范院校化学系的学生,其他院校学生和从事化学实验的人员也可参考选用。考虑到我国物理化学实验教学设备的现状和大多院校物理化学实验都采取大循环制,所以在编写时注意到各个实验尽可能相对独立;又使教材所选编的实验总数超过了物理化学实验课程所规定的学时安排,以便各校在选取实验个数和安排先后次序等方面有一定的灵活性。各校在选取实验时,希望能兼顾到各方面实验内容和较重要的实验技术的训练,并在整个实验教学的过程中,建议各校阶段性地对学生进行若干次较系统的物理化学实验技术的讲授。

本教材由复旦大学、武汉大学、中国科技大学、厦门大学、四川大学、北京大学、吉林大学、南京大学、南开大学、兰州大学、中山大学、北京师范大学、上海师范大学和上海师

范学院等十四所学校共同编写^①，并由复旦大学负责主编工作。一九七八年十月在厦门鼓浪屿召开的审稿会议对本教材进行了审核，会议责成复旦大学根据审稿会的意见，最后将本教材修改定稿。书中插图主要由复旦大学朱自刚同志绘制。

由于编写时间紧迫和编写人员水平有限，本教材必然存在不少缺点和错误，望读者提出宝贵意见，以便再版时修改。

复旦大学化学系物理化学教研室

一九七八年十二月

① 各校分工编写的章节如下：武汉大学：实验二、十五、十六、十七、二十、二十一；实验技术第七、八章和实验附录一；中国科技大学：实验三十一、三十四、五十、五十三；实验技术第五章；厦门大学：实验三十三；四川大学：实验十三、十八；北京大学：实验附录二；吉林大学：实验技术第四章；南京大学：实验三十六、三十九；南开大学：实验十；兰州大学：实验七、十四；实验技术第一章；中山大学：实验九；北京师范大学：实验八、十一；上海师范大学和上海师范学院：实验十二；复旦大学：除上述各校分工编写的外，其余均由复旦大学编写（其中实验十九、四十八、五十二由物理二系放化教研组编写）。

上册 目 录

绪 论

I、物理化学实验的目的要求	1
II、物理化学实验中的误差问题	3
III、物理化学实验中的数据表达方法	15

实验部分

I 热力学	22
实验一 燃烧热的测定	22
实验二 溶解热的测定	27
实验三 凝固点降低法测定分子量	33
实验四 双液系的气液平衡相图	36
实验五 金属相图	41
实验六 苯-醋酸-水三元相图	45
实验七 差热分析	49
实验八 液体饱和蒸气压的测定	54
实验九 碘和碘离子反应平衡常数的测定	58
实验十 分解反应平衡常数的测定	61
实验十一 酯化反应平衡常数的测定	66
实验十二 合成氨反应平衡常数的测定	69
实验十三 分光光度法测定络合物的稳定常数	73
实验十四 气液色谱法测无限稀活度系数	78
II 电化学	83
实验十五 电导法测定弱电解质的电离常数	83
实验十六 原电池电动势的测定	87
实验十七 电动势法测 pH 值	92
实验十八 电位-pH 曲线的测定	97
实验十九 氯离子选择性电极的测试和应用	102
实验二十 氢过电位	106
实验二十一 镍在硫酸溶液中的钝化行为	110
实验二十二 铅蓄电池放电曲线的测定	113
III 动力学	117
实验二十三 一级反应——过氧化氢分解	117
实验二十四 一级反应——蔗糖的转化	120
实验二十五 二级反应——乙酸乙酯皂化	123

实验二十六 二级反应——氯苯与碘离子的交换反应	126
实验二十七 复杂反应——丙酮溴化反应	131
实验二十八 链反应——氢、氧低压爆炸反应	136
实验二十九 复相催化——甲醇分解	141
实验三十 复相催化——乙醇氧化	144
实验三十一 微型催化反应器评价固体颗粒催化 剂活性	149
IV 表面现象和胶体化学	157
实验三十二 比表面测定——溶液吸附法	157
实验三十三 比表面测定——BET 流动吸附法	160
实验三十四 比表面测定——色谱法	165
实验三十五 比表面测定——BET 容量法	169
实验三十六 四氯化碳吸附法测定多孔物质的比 孔容积	175
实验三十七 孔径分布测定——最大气泡法	178
实验三十八 孔径分布测定——气相吸附法	181
实验三十九 压汞法测定多孔物质的孔径大小的 分布	185
实验四十 溶液表面张力的测定——最大气泡法	189
实验四十一 粘度法测定高聚物的分子量	193
实验四十二 沉降分析	198
实验四十三 电泳	204
实验四十四 电渗	207
V 物质结构	210
实验四十五 偶极矩的测定	210
实验四十六 磁化率——络合物的结构的测定	217
实验四十七 碱金属原子光谱的剖析	222
实验四十八 原子吸收光谱测定银	226
实验四十九 分子带光谱的转动结构	231
实验五十 激光拉曼光谱	235
实验五十一 X 射线粉末法物相分析	242
实验五十二 同位素源 X 荧光能谱分析	250
实验五十三 顺磁共振法测定联苯负离子的 g 因 子	256

绪 论

I、物理化学实验的目的和要求

化学是建立在实验基础上的科学。物理化学实验是化学实验科学的重要分支，它通过实验的手段，研究物质的物理化学性质以及这些物理化学性质与化学反应之间的关系，从中形成规律性的认识，使学生掌握物理化学的有关理论、实验方法和实验技术。

作为一门独立的基础实验课程，物理化学实验的主要目的是使学生初步了解物理化学的研究方法，包括实验现象的记录，实验条件的选择，重要物化性能的测量，实验数据的处理及可靠程度的判断，实验结果的分析和归纳等，从而增强解决实际化学问题的能力。通过物理化学实验教学，还可以加深对物理化学和物质结构中某些重要的基本理论和概念的理解。

本实验课程由下列三个教学环节组成：

1. 讲授物理化学实验的目的要求，误差理论，数据处理和表达方法，实验室的安全防护，物理化学资料的查阅方法等。

2. 完成 15—18 个实验的实际操作训练。

3. 阶段性的物理化学实验方法和实验技术的讲座。

15—18 个实验的操作训练，是本课程的主要内容，通过它可以熟悉各种物理化学现象，初步掌握许多重要的物理化学测量和实验方法，并对实验结果进行分析和归纳，得到正确的结论。因此，在进行每一个具体实验时，要求做到：

- (1) 实验前的预习 学生应事先认真仔细阅读实验内容，了解实验的目的要求，并写出预习提纲，包括实验测量所依据的扼要原理和实验技术，实验操作的计划，做好实验的注意点，数据记录的格式，以及预习中产生的疑难问题等。教员应检查学生的预习情况，进行必要的提问，并解答疑难问题。学生达到预习要求后才能进行实验。

- (2) 实验操作 学生进实验室后应检查测量仪器和试剂是否符合实验要求，并做好实验的各种准备工作，记录实验的条件。具体实验操作时，要求仔细观察实验现象，详细记录原始数据，严格控制实验条件。整个实验过程要有严谨的科学态度，做到清洁整齐，有条不紊，一丝不苟；还要积极思维，善于发现和解决实验中出现的各种问题。

- (3) 实验报告 实验后学生必须将原始记录交教员签名，然后正确处理数据，写出实验报告。实验报告应包括：实验的目的要求，简明原理，实验仪器和实验条件，具体操作方法，数据处理，结果讨论及参考资料等。其中结果讨论是实验报告的重要部分，主要指实验时的心得体会，做好实验的关键，实验结果的可靠程度，实验现象的分析和解释，并对该实验提出进一步的工作和改进意见。

教员对每一个实验，应根据实验所用的仪器、试剂及具体操作条件，提出实验结果数据的要求范围，学生如达不到此要求，则该实验必须重做。

物理化学实验方法和实验技术的讲座，是在学生每做过一大类实验后进行一次，如热力学、电化学、动力学、表面现象和胶体化学以及物质结构等大类实验后，一般都要阶段地安排一次讲座。讲座的要求是帮助学生在熟悉每一大类的代表性实验后，能在实践的基础上使认识的深度和广度有一个较大的提高。通常，学生在进行单个实验时，由于受到实践—认识规律的限制，往往不一定能充分理解这个实验的整体设计思想，以及为什么要选择这样的实验条件和实验技术，因此在某种程度上影响了学生的积极思维和独立工作能力的训练。然而，当学生经过某一大类若干实验的操作后，如果针对这一大类的实验方法和实验技术作较系统的讲授，就能起到既回顾总结，又提高加深的作用，使学生在为数有限的实验操作训练的前提下起到举一反三、开阔眼界的效果。而且，物理化学实验方法和实验技术有其自身的特点，即它总是较快地将物理学中新方法和新技术用来丰富自己的实验手段，所以阶段性地较系统地介绍这些内容，还将有助于推动学生去学习近代物理测试中的新成就，并了解如何运用，去解决化学方面的实际问题。这样，学生在完成 15—18 个实验的操作训练，又接受阶段性的实验方法和实验技术的讲座后，就有可能对物理化学的研究方法有较全面的概括性的了解，从而提高分析问题和解决问题的能力。

II、物理化学实验中的误差问题

一、前言

化学是一门建立在实验基础上的科学。物理化学实验就是研究体系的物理化学性质与化学反应间的关系，并以测量体系的物理量为基本内容，从而对所测的实验数据加以合理处理，得出某些重要规律的一门课程。

一切物理量的测量，可分为直接测量和间接测量两种：

1. 直接测量

测量结果可直接用实验数据表示的，称为直接测量。例如用尺测量长度，用天平称量物质质量，用温度计测量温度等，均属于直接测量。

2. 间接测量

测量结果要由若干个直接测定的数据，运用某种公式计算而得的测量，称为间接测量。物理化学实验的测量大都属于这种间接测量。如用冻点法测定物质的分子量，先要测量溶剂、溶质的质量，再测体系的温度变化，然后将所测的数据经一定公式运算，才能得到所求的结果。

在实际测量中，由于测量仪器不准，测量方法不完善以及各种因素的影响，都会使测量值与真值之间存在着一个差值，称为测量误差。大量实践表明，一切实验测量的结果都具有这种误差。那么，在真值不知道的情况下（假如已经知道真值，测量似乎就没有必要了），怎样确定测量结果是否可靠，如何表示测量结果的可靠值和它的可靠程度，以及进一步寻找实验发生差值的根源，从而使测量结果足够准确等等，这些就是本章要讨论的问题。由于这里偏重于误差理论在物理化学实验中的应用，因此，关于误差理论中的一些基本名词，只就文中引用到的加以解释，一些基本公式，一般直接引用，不另证明。

二、测量误差的分类、来源及其对测量结果的影响和消除方法。

根据误差的性质，可把测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差三类。

（一）系统误差

在相同条件下多次测量同一物理量时，测量误差的绝对值（即大小）和符号保持恒定，或在条件改变时，按某一确定规律而变的测量误差，这种测量误差称为系统误差。

系统误差的主要来源有：

（1）仪器刻度不准或刻度的零点发生变动，样品的纯度不符合要求等。

（2）实验控制条件不合格，如用毛细管粘度计测量液体的粘度时，恒温槽的温度偏高或偏低都会产生显著的系统误差。

（3）实验者感官上的最小分辨力和某些固有习惯等引起的误差。如读数时恒偏高或恒偏低；在光学测量中用视觉确定终点和电学测量中用听觉确定终点时，实验者本身所引进的系统误差。

(4) 实验方法有缺点或采用了近似的计算公式。例如用冻点下降法测出的分子量偏低于真值。

(二) 偶然误差

在相同条件下多次重复测量同一物理量, 每次测量结果都有些不同(在末位数字或末两位数字上不相同), 它们围绕着某一数值上下无规则地变动, 其误差符号时正时负, 其误差绝对值时大时小。这种测量误差称为偶然误差。

造成偶然误差的原因大致来自:

(1) 实验者对仪器最小分度值以下的估读, 很难每次严格相同。

(2) 测量仪器的某些活动部件所指示的测量结果, 在重复测量时很难每次完全相同。这种现象在使用年久或质量较差的电学仪器时最为明显。

(3) 暂时无法控制的某些实验条件的变化, 也会引起测量结果不规则的变化。如许多物质的物理化学性质与温度有关, 实验测定过程中, 温度必须控制恒定, 但温度恒定总有一定限度, 在这个限度内温度仍然不规则地变动, 导致测量结果也发生不规则变动。

(三) 过失误差

由于实验者的粗心, 不正确操作或测量条件的突变引起的误差, 称为过失误差。例如用了有毛病的仪器, 实验者读错、记错或算错数据等都会引起过失误差。

上述三类误差都会影响测量结果。显然, 过失误差在实验工作中是不允许发生的, 如果仔细专心地从事实验, 也是完全可以避免的。因此这里着重讨论系统误差和偶然误差对测量结果的影响。为此, 需要给出系统误差和偶然误差的严格定义:

设在相同的实验条件下, 对某一物理量 x 进行等精度的独立的 n 次测量, 得值

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n$$

则测定值的算术平均值为

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

当测量次数 n 趋于无穷($n \rightarrow \infty$)时, 算术平均值的极限称为测定值的数学期望 x_∞

$$x_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2)$$

测定值的数学期望 x_∞ 与测定值的真值 $x_{真}$ 之差被定义为系统误差 ε , 即

$$\varepsilon = x_\infty - x_{真} \quad (3)$$

n 次测量中各次测定值 x_i 与测定值的数学期望 x_∞ 之差, 被定义为偶然误差 δ_i , 即

$$\delta_i = x_i - x_\infty \quad (i=1, 2, 3, \dots, n) \quad (4)$$

故有

$$\varepsilon + \delta_i = x_i - x_{真} = \Delta x_i \quad (5)$$

式中 Δx_i 为测量次数从 1 至 n 的各次测量误差, 它等于系统误差和各次测定的偶然误差 δ_i 的代数和。

从上述定义不难了解, 系统误差越小, 则测量结果越准确。因此系统误差 ε 可以作为衡

量测定值的数学期望与其真值偏离程度的尺度。偶然误差 δ_i 说明了各次测定值与其数学期望的离散程度。测量数据越离散，则测量的精密度越低，反之越高。 $4x_i$ 反映了系统误差与偶然误差的综合影响，故它可作为衡量测量精确度的尺度。所以，一个精密测量结果可能不正确（未消除系统误差），也可能正确（消除了系统误差）。只有消除了系统误差，精密测量才能获得准确的结果。

消除系统误差，通常可采用下列方法：

- (1) 用标准样品校正实验者本身引进的系统误差。
- (2) 用标准样品或标准仪器校正测量仪器引进的系统误差。
- (3) 纯化样品，校正样品引进的系统误差。
- (4) 实验条件，实验方法，计算公式等引进的系统误差，则比较难于发觉，须仔细探索是哪些方面因素不符合要求，才能采取相应措施设法消除之。

此外，还可以用不同的仪器，不同的测量方法，不同的实验者进行测量和对比，以检出和消除这些系统误差。

三、偶然误差的统计规律和处理方法

1. 偶然误差的统计规律

如前所述，偶然误差是一种不规则变动的微小差别，其绝对值时大时小，其符号时正时负。但是，在相同的实验条件下，对同一物理量进行重复的测量，则发现偶然误差的大小和符号却完全受某种误差分布（一般指正态分布）的概率规律所支配。这种规律称为误差定律。偶然误差的正态分布曲线如图 1 所示。图中 $y(x)$ 代表测定值的概率密度； σ 代表标准误差，在相同条件的测量中其数值恒定，它可作为偶然误差大小的量度。

根据误差定律，不难看出偶然误差具有下述特点：

- (1) 在一定的测量条件下，偶然误差的绝对值不会超过一定的界限；
- (2) 绝对值相同的正、负误差出现的机会相同；
- (3) 绝对值小的误差比绝对值大的误差出现的机会多；

(4) 以相等精度测量某一物理量时，其偶然误差的算术平均值 $\bar{\delta}$ ，随着测量次数 n 的无限增加而趋近于零，即

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{\delta} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i = 0 \quad (6)$$

因此，为了减小偶然误差的影响，在实际测量中常常对被测的物理量进行多次重复的测量，以提高测量的精密度或重演性。

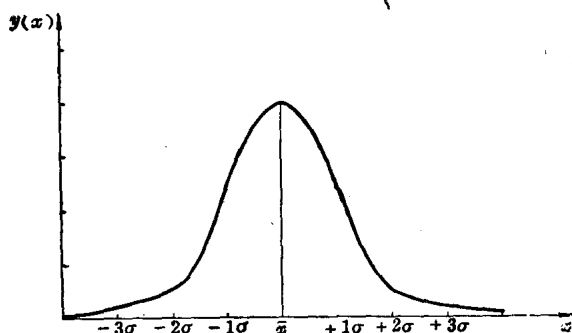


图 1 正态分布的误差曲线图

2. 可靠值及其可靠程度

在等精度的多次重复测量中, 由于每次测定值的大小不等, 那么如何从一系列的测量数据 $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ 中来确定被测物理量的可靠值呢?

在只有偶然误差的测量中, 假设系统误差已被消除, 即

$$\delta = x_{\infty} - x_{\text{真}} = 0$$

于是得到

$$x_{\text{真}} = x_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} \quad (7)$$

上式说明, 在消除了系统误差之后, 测定值的数学期望 x_{∞} 等于被测物理量的真值 $x_{\text{真}}$, 这时测量结果不受偶然误差的影响。

但是, 在有限次测量时, 我们无法求得测定值的数学期望 x_{∞} 。然而, 在大多数场合下, 可以用测定值的算术平均值 $\bar{x}$ 作为测量结果的可靠值。因为此时 $\bar{x}$ 远比各次测定的 x_i 值更逼近于真值 $x_{\text{真}}$ 。

显然, $\bar{x}$ 并不完全等于 $x_{\text{真}}$, 故我们还希望知道这个可靠值 $\bar{x}$ 的可靠程度如何, 即 $\bar{x}$ 与 $x_{\text{真}}$ 究竟可能相差多大? 按照误差定律, 我们可以认为 $x_{\text{真}}$ 在绝大多数的情况下 (几率为 99.79%) 是落在

$$\bar{x} \pm 3\sigma_{\bar{x}} \quad (8)$$

的范围内。式中 $\sigma_{\bar{x}}$ 称为平均值的标准误差。

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (9)$$

也就是说, 我们以平均值标准误差的 3 倍作为有限次测量结果 (可靠值 $\bar{x}$) 的可靠程度。

实际应用 (8) 式来表示可靠值的可靠程度, 有时嫌其麻烦。因为在物理化学实验中, 实际上测定某物理量的重复次数是很有限的; 同时各次测量时实验条件的控制也并非完全相同, 故它的可靠程度比按误差理论得出的结果还要差一些。所以在物理化学实验数据的处理中, 常常将上式简化为:

$$\text{若 } n \geq 15 \quad \text{则 } \bar{x} \pm a \quad (10)$$

$$\text{若 } n \geq 5 \quad \text{则 } \bar{x} \pm 1.73a \quad (11)$$

$$\text{式中 } a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (12)$$

称为平均误差。

式 (10), (11) 应用起来很方便, 它表明了测量结果的可靠程度。换言之, 如果测定重复了 15 次或更多, 那么 $x_{\text{真}}$ 值落在 $\bar{x} \pm a$ 的范围内; 如果重复测定的次数只有 5 次以上, 那么 $x_{\text{真}}$ 值落在 $\bar{x} \pm 1.73a$ 的范围内。

3. 测量的精密度

单次测量值 x_i 与可靠值 $\bar{x}$ 的偏差程度称为测量的精密度。精密度一般常用三种不同方

式来表示。

(1) 用平均误差 a 表示。

(2) 用标准误差 σ 表示：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (13)$$

σ 是单次测量值 x_i 与可靠值 $\bar{x}$ 的标准误差。它与式 (9) 的平均值标准误差 $\sigma_{\bar{x}}$ 的关系是 $\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ ，即 $\sigma_{\bar{x}}$ 的大小与测量次数 n 的平方根成反比。

(3) 用偶然误差 p 表示：

$$p = 0.6745\sigma \quad (14)$$

上面三种方式都可用来表示测量的精密度，但在数值上略有不同，它们的关系是

$$p:a:\sigma = 0.675:0.794:1.00$$

物理化学实验中通常用平均误差或标准误差来表示测量的精密度。由于不能肯定 x_i 离 $\bar{x}$ 是偏高还是偏低，所以测量结果常用 $\bar{x} \pm \sigma$ (或 $\bar{x} \pm a$) 来表示； σ (或 a) 越小，表示测量的精密度越好。有时也用相对精密度 $\sigma_{\text{相对}}$

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \quad (15)$$

来表示测量的精密度。

例题 1 对某种样品重复做 10 次色谱分析实验，分别测得其峰高 x_i (毫米) 列于表 1，试计算它的平均误差和标准误差，正确表示峰高的测量结果。

表 1

n	$x_i(\text{mm})$	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
1	142.1	4.5	20.25
2	147.0	0.4	0.16
3	146.2	0.4	0.16
4	145.2	1.4	1.96
5	143.8	2.8	7.84
6	146.2	0.4	0.16
7	147.3	0.7	0.49
8	156.3	3.7	13.69
9	145.9	0.7	0.49
10	151.8	5.2	27.04
	$\Sigma 1465.8$	$\Sigma 20.2$	$\Sigma 72.24$

$$\text{算术平均值 (可靠值)} \bar{x} = \frac{1465.8}{10} = 146.6 \text{ mm}$$

平均误差 $a = \frac{20.2}{10} = 2.0 \text{ mm}$

标准误差 $\sigma = \sqrt{\frac{72.24}{10-1}} = 2.8 \text{ mm}$

则峰高测量结果为 $146.6 \pm 2.8 \text{ mm}$

相对精密密度 $\frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{2.8}{146.6} \times 100\% = 1.9\%$

4. 测量的准确度

测量的准确度定义如下:

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{真}}| \quad (16)$$

由于在大多数物理化学实验中 $x_{\text{真}}$ 正是我们要求测定的结果, 因此准确度 b 通常很难算出。但一般可近似地用 $x_{\text{标}}$ (标准值) 来代替 $x_{\text{真}}$, 所谓标准值的含义是指用其他更可靠的方法测出的值。大部分物理化学实验所测的物理量, 都有符合这种意义的标准值存在。则此时测量的准确度可近似地表示为:

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{标}}| \quad (17)$$

必须指出, 在实际工作中应注意准确度和精密度的区别, 不要把两者相互混淆。从两者定义, 我们不难看出下述结论:

(1) 一个精密度很好的测量结果, 其准确度不一定很好, 但准确度好的测量结果, 却必须精密度很好。

(2) 通常可用准确度来形容某一测量的系统误差的大小, 系统误差小的实验测量称为准确度高的测量; 同样, 可用精密度来形容某一测量的偶然误差的大小, 偶然误差小的实验测量称为精密度高的测量。

(3) 当 $x_{\text{标}}$ 落在 $\bar{x} \pm a$ 的范围内时, 表明测量的系统误差小; 当 $x_{\text{标}}$ 落在 $\bar{x} \pm a$ 的范围外 (若 $n \geq 15$), 即

$$|\bar{x} - x_{\text{标}}| > a$$

此时测量的精密度可能符合要求, 但测量的准确度差, 说明测量的系统误差大。

5. 可靠程度的估计

虽然 a 或 $\sigma_{\bar{x}}$ 的计算并不困难, 也不算繁, 但通常至少要测五个 x_i (即 n 不小于 5), 才能得到可靠值的可靠程度。而在大部分基础物理化学实验中, 并不要求准确地求出可靠程度, 而且一般只测一个 x_i (须知若要求测五个 x_i , 则实验工作量增大了五倍), 此时, 可按所用仪器的规格, 估计出测量值的可靠程度。例如, 大部分合格的容量玻璃仪器, 按标准操作方法使用时的精密度约 0.2% (即 $\frac{a}{\bar{x}} \times 100\% = 0.2\%$)。下面是物理化学实验常用仪器的估计精密度。

(1) 容量仪器 (用平均误差表示)

移液管	一 等	二 等
50 毫升	± 0.05 毫升	± 0.12 毫升
25 毫升	± 0.04	± 0.10
10 毫升	± 0.02	± 0.04
5 毫升	± 0.01	± 0.03
2 毫升	± 0.006	± 0.015
容量瓶		
1 升	± 0.30	± 0.60
500毫升	± 0.15	± 0.30
250毫升	± 0.10	± 0.20
100毫升	± 0.10	± 0.20
50毫升	± 0.05	± 0.10
25毫升	± 0.03	± 0.06

(2) 重量仪器(用平均误差表示)

分析天平	一等	0.0001 克
	二等	0.0004 克
工业天平(或称物理天平)		0.001 克
台秤 称量 1 千克		0.1 克
称量 100 克		0.01 克

(3) 温度计 一般取其最小分度值的 $1/10$ 或 $1/5$ 作为其精密度。例如 1 度刻度的温度计的精密度估读到 $\pm 0.2^\circ$, $1/10$ 刻度的温度计估读到 $\pm 0.02^\circ$ 。

(4) 电表 新的电表, 可按其说明书中所述准确度来估计, 例如 1.0 级电表的准确度为其最大量程值的 1%; 0.5 级电表的准确度为其最大量程的 0.5%。电表的精密度不可贸然认为就等于其最小分度值的 $1/5$ 或 $1/10$ 。电表新旧程度对电表精密度的影响也特别显著, 因此, 电表测量结果的精密度最好每次测定。

四、怎样使测量结果达到足够的精确度

综上所述, 可知测定某一物理量时, 应按下列次序进行:

1. 仪器的选择

按实验要求, 确定所用仪器的规格, 仪器的精密度不能劣于实验结果要求的精密度, 但也不必过分优于实验结果要求的精密度。

2. 校正实验者和仪器、药品可能引进的系统误差

即校正仪器, 纯化药品, 并先用标准样品测量。

3. 缩小测量过程中的偶然误差

测定某物理量 x 时, 要在相同的实验条件下连续重复测量多次, 直至发现这些数值 x_i 围绕某一数值上下不规则地变动时, 取这种情况下的这些数值的算术平均值

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

作为初步的测量结果。并求出其精密度

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

4. 进一步校正系统误差

将 $\bar{x}$ 与标准值 $x_{\text{标准}}$ 比较, 若二者差值 $|\bar{x} - x_{\text{标准}}|$ 小于 a (若 $\bar{x}$ 是重复测 15 次或更多时的平均值) 或 $1.73a$ (若 $\bar{x}$ 是重复测 5 次时的平均值), 测量结果就是对的, 这时, 我们在原则上无法判断是否还存在其他系统误差。如果认为所得结果的精密度已够好的话, 测定工作至此便告结束。

反之, 若 $|\bar{x} - x_{\text{标准}}|$ 大于 a ($n \geq 15$ 时) 或 $1.73a$ ($n \geq 5$ 时), 则说明测定过程中有“错误”或存在系统误差。“错误”(或称个人的过失误差)是实验工作中不允许存在的。我们假定这里不存在“错误”, 可以得出结论, 这里的系统误差应导源于实验条件控制不当或实验方法或计算公式本身有问题。于是需要进一步探索, 反复试验(例如改变实验条件, 改用其他实验方法或计算公式等), 找出症结, 直至 $|\bar{x} - x_{\text{标准}}| \leq a$ (或 $1.73a$) 为止。如果这种探索, 试验并不能使 $|\bar{x} - x_{\text{标准}}| \leq a$ (或 $1.73a$), 同时又能用其他办法证明测定的条件, 方法, 公式等不存在系统误差, 那么可以怀疑标准值本身存在系统误差, 再经仔细证实后, 老的标准值将为新的标准值所代替。

如果待测物质的某物理量暂时不存在标准值, 那么原则上在测定前应先选一个已知该物理量标准值的物质进行测量, 结果达到上述要求后, 才能测定该待测物质。

五、间接测量结果的误差计算——误差的传递

前面几节中所谈的, 主要是直接测定某物理量时的情况。在大多数物化实验中, 实验的最终结果是通过间接测定二个或二个以上的物理量并经若干数学运算才能得到的。这种测量, 称为间接测量。下面讨论, 怎样确定间接测量结果的误差以及最终结果的可靠程度。

1. 平均误差与相对平均误差的传递

设某量 y 是从测量 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ 等量而求得, 即 y 为 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ 等的函数, 写作

$$y = f(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \quad (18)$$

现已知测定 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ 时的平均误差分别是 $\Delta\alpha_1, \Delta\alpha_2, \dots, \Delta\alpha_n$, 要求 y 的平均误差 Δy 是多少?

将(18)式微分, 得:

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha_2, \alpha_3, \dots} d\alpha_1 + \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha_2} \right)_{\alpha_1, \alpha_3, \dots} d\alpha_2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha_n} \right)_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n-1}} d\alpha_n \quad (19)$$

设 $\Delta\alpha_1, \Delta\alpha_2, \dots, \Delta\alpha_n$ 等都足够小时, 则(19)式可以改写成:

$$\Delta y = \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha_2, \alpha_3, \dots} \Delta\alpha_1 + \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha_2} \right)_{\alpha_1, \alpha_3, \dots} \Delta\alpha_2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha_n} \right)_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n-1}} \Delta\alpha_n \quad (20)$$

这就是间接测量中计算最终结果的平均误差的普遍公式。

将(18)式两边取对数, 再求微分, 最后将 $d\alpha_1, d\alpha_2, \dots, d\alpha_n, dy$ 等分别换成 $\Delta\alpha_1, \Delta\alpha_2, \dots,$

$\Delta\alpha_n, \Delta y$, 则得

$$\frac{\Delta y}{y} = \left| \frac{f'_{\alpha_1}}{f} \cdot \Delta\alpha_1 \right| + \left| \frac{f'_{\alpha_2}}{f} \cdot \Delta\alpha_2 \right| + \cdots + \left| \frac{f'_{\alpha_n}}{f} \cdot \Delta\alpha_n \right| \quad (21)$$

式中 $f'_{\alpha_1}, f'_{\alpha_2}, f'_{\alpha_n}$ 分别是 f 对 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_n$ 的导数。

(20)(21)两式是分别计算最终结果的平均误差和相对平均误差的普遍公式。下面介绍一些特殊情况下的结论, 证明则从略。

(1) 和或差的平均误差等于各分量的平均误差之和, 即若

$$y = \alpha_1 \pm \alpha_2 \pm \cdots \pm \alpha_n \quad (22)$$

$$\text{则 } |\Delta y| = |\Delta\alpha_1| + |\Delta\alpha_2| + \cdots + |\Delta\alpha_n| \quad (23)$$

(2) 乘积或商值的相对平均误差等于乘式或除式中各因子的相对平均误差之和, 即若

$$y = \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \cdots \cdot \alpha_n}{\alpha_{n+1} \cdot \alpha_{n+2} \cdot \cdots \cdot \alpha_{n+m}} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \left| \frac{\Delta y}{y} \right| &= \left| \frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1} \right| + \left| \frac{\Delta\alpha_2}{\alpha_2} \right| + \cdots + \left| \frac{\Delta\alpha_n}{\alpha_n} \right| + \left| \frac{\Delta\alpha_{n+1}}{\alpha_{n+1}} \right| \\ &+ \left| \frac{\Delta\alpha_{n+2}}{\alpha_{n+2}} \right| + \cdots + \left| \frac{\Delta\alpha_{n+m}}{\alpha_{n+m}} \right| \end{aligned} \quad (25)$$

(23), (25)式对于只包含简单加、减、乘、除计算式的间接测量, 应用颇为方便。如果计算式中还包含对数项, 指数项, 三角函数项等特殊函数, 应直接用(20), (21)两式, 求得。

2. 标准误差的传递

设 $y = f(\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_n)$

$\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_n$ 的标准误差分别为 $\sigma_{\alpha_1}, \sigma_{\alpha_2}, \cdots, \sigma_{\alpha_n}$, 则 y 的标准误差为:

$$\sigma_y = [(f'_{\alpha_1})^2 \cdot \sigma_{\alpha_1}^2 + (f'_{\alpha_2})^2 \cdot \sigma_{\alpha_2}^2 + \cdots + (f'_{\alpha_n})^2 \cdot \sigma_{\alpha_n}^2]^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

其证明从略, (26)式是计算最终结果的标准误差普遍公式。

下面是两个特例:

(1) 设 $y = \alpha_1 \pm \alpha_2$

$$\text{则 } \sigma_y = (\sigma_{\alpha_1}^2 + \sigma_{\alpha_2}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

(2) 设 $y = \alpha_1 / \alpha_2$

$$\sigma_y = y \left(\frac{\sigma_{\alpha_1}^2}{\alpha_1^2} + \frac{\sigma_{\alpha_2}^2}{\alpha_2^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

至于平均值的标准误差的传递, 与(26)式相似, 只是用平均值的标准误差代替各分量的标准误差。

$$\sigma_{\bar{y}} = [(f'_{\alpha_1})^2 \sigma_{\bar{\alpha}_1}^2 + (f'_{\alpha_2})^2 \sigma_{\bar{\alpha}_2}^2 + \cdots + (f'_{\alpha_n})^2 \sigma_{\bar{\alpha}_n}^2]^{\frac{1}{2}}$$

例题 2 在气体温度测量实验中, 用理想气体公式 $T = \frac{PV}{nR}$ 测定温度 T , 今直接测量得

P, V, n 数据及其精密度如下:

$$P = 50.0 \pm 0.1 \text{ 毫米汞柱}$$

$$V = 1000.0 \pm 0.1 \text{ 厘米}^3$$