物理化学实验

胡秀仁　主编

河海大学出版社

物理化学实验

胡秀仁主编

*

河海大学出版社出版

（江苏省南京市西康路1号）

江苏省新华书店发行

南京小市印刷厂印刷

*

开本787×1092 1/32 印张 7.25 字数 162千字

1988年2月第一版 1988年2月第一次印刷

印数 1——10000册

*

ISBN 7—5630—0032—1/G・13

定价1.95元

前　　言

本书以南京化工学院历年所使用的物理化学实验讲义为基础，参考国内、外物理化学实验教材，结合实际经验，尝试将通常教材中孤立地罗列具体实验项目的形式改为分章叙述，力求教材的系统性，以期与物理化学实验独立设课相适应。

全书共十一章，分别介绍误差理论、数据处理以及物态、热化学、溶液与相平衡，化学平衡、电化学、表面化学、化学动力学和胶体化学等方面的简明理论与实验方法，选有相应的实验二十八个，并扼要地介绍每一个实验的有关应用。为启发学生进行深入一步的工作，还编写了便于因材施教的“建议”项。

参加本书编写的单位有无锡轻工业学院、南京林业大学、上海纺织工业专科学校、南京工学院和扬州工业专科学校。由南京化工学院胡秀仁任主编，殷琦、胡志昂任副主编。胡秀仁负责统稿、并请张指铭教授审定。

本书的编写和出版，蒙南京化工学院黄殿臣副院长的关心和支持，在此表示感谢。

由于编写人员水平所限，书中存在缺点和错误在所难免，恳望读者指正。

编　者

1987年7月

参加本书编写的人员

编著者

胡秀仁　第二、四、六、七、九章，附录Ⅰ（1—8），

殷　琦　第一、三、十、十一章，实验12，附录Ⅰ（9—12）。

胡志昂　第五、八章。

参加编写实验者

谢为明、虞学俊　实验18

俞连球、谢为明　实验19、附录Ⅰ（8）

谢秋容　实验16

虞学俊　实验17

胡学静　实验28

沈华奎　实验24、25

朱跃章　实验13

黄汉平　实验 6

毕孝春　实验15、20

高鸿海　实验 7

林昭骅　实验26

唐景替　实验27

陆子政、张志斌　实验10，附录Ⅰ（7）。

韩传寿　附录Ⅰ（3），附录Ⅱ。

目　　录

第一章　误差及有效数字

§1　误　差

在实验研究工作中从事任何一种测量，不论所用仪器如何精密，方法多么完善，实验者何等细心，但所得结果并不能完全一致，常在一定范围内波动，存在一定的误差或偏差。严格说来，误差是指测量值与真值之差，偏差是指测量值与平均值之差，但习惯上常将两者混用而不加区别。由于测量结果中常存在误差，为了对实验所得结果的精密程度和可靠程度能有所了解，因而必需弄清形成误差的原因和误差的表示方法。

1. 真值与平均值

通常一个物理量的真值是无法可知的，在它的测量过程中，如上所述，由于测量的仪器、方法、环境、人的观察力、测量的程序等都难以做到完美无缺，致使真值无法测得。当实验测定的次数为无限多，且不存在系统误差时，可定义实验科学中的真值为："真值是指在测量中观测次数为无限多时求得的平均值。"

平时我们观测的次数都是有限的，故由此求出的平均值，只能是近似真值，或称最佳值，载之文献手册的公认值亦可视为真值的近似值。平均值的表示方法有好几种，最常用的一种是算术平均值，用最小二乘法原理可以证明，在一组等精密度的测量中，算术平均值为最佳值或最可信赖值。

设x_1、x_2、$\cdots x_n$为各次观测值，n为观测次数，则算术

平均值$\overline{x}$为

$$x=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i \qquad (1\text{-}1)$$

2. 误差的来源、分类及表示方法

（1）误差的来源及分类

根据误差的性质及其产生的原因，可将误差分为：系统误差、偶然误差、过失误差三种。

① 系统误差：它是由于测量中未发觉或未确认的固定因素所引起的。其特点是这些因素对结果的影响永远朝一个方向偏离，在同一实验中其大小和符号完全相同。该类误差通过对仪器的校正，药品的纯化，实验方法和理论的选择得当，克服个人习惯等可以得到改善。

② 偶然误差：偶然误差又称随机误差，它是由一些随机的偶然原因造成的。例如测量时环境的温度、湿度和气压的微小变化，这些不可避免的偶然原因，都会使测量结果在一定范围内波动。由于偶然误差是由一些不确定的偶然原因造成的，所以误差的大小及正负并不一定。偶然误差完全服从统计规律，误差的大小和正负误差的出现，完全由几率决定，因此偶然误差与测量的次数有关，随着测量次数的增加，偶然误差的算术平均值将逐渐接近于零。

③ 过失误差：过失误差主要由于实验者的粗心，操作不正确造成。如读错、记错、算错、加错试剂等。此类误差无规则可寻，只要实验者仔细小心完全可以避免。

（2）误差的表示方法

绝对误差：绝对误差是测量值与真值间的差异。令x_{i}

为真值（用平均值$\bar{x}$代之），x_1、x_2、$\cdots x_n$为各次测量数值，则每次测量的绝对误差为

$$\Delta x_1 = x_t - x_1$$
$$\Delta x_2 = x_t - x_2$$
$$\vdots$$
$$\Delta x_n = x_t - x_n \qquad (1-2)$$

在表明整个测定系列结果的误差时所采用的平均误差

$$\Delta x = \pm \frac{|\Delta x_1| + |\Delta x_2| + \cdots |\Delta x_n|}{n} \qquad (1-3)$$

式中$|\Delta x_1|\cdots|\Delta x_n|$表示每次误差的绝对值；$\pm$号则表示正、负平均误差的几率是相等的。

相对误差：是绝对误差与真值之比。若令E为相对误差，根据定义

$$E = \frac{\Delta x}{x_t} = \frac{\Delta x}{\bar{x}} \times 100\% \qquad (1-4)$$

若对一物理量进行了多次观测，则

$$E = \frac{\overline{\Delta x}}{\bar{x}} \times 100\% \qquad (1-5)$$

由于相对误差既与被测量的大小有关，又与绝对误差的大小有关，因此它能反映测量的精密度与评定测量结果的准确性，故采用相对误差表示测量结果是更为合适的。

（3）偶然误差的统计特性及处理方法

由于偶然误差的存在，在多次测量中将会得到不同的观测值，观测的波动是紊乱的，但若以统计方法处理，可发现它服从一定的统计规律。当以横坐标表示偶然误差（δ），

纵坐标表示各偶然误差出现的次数N（即几率），可得如图1—1所示的曲线。图中每一条曲线表示用同一方法在相同条件下对同一个量进行多次测量的结果。如果所用方法或条件不同，就会得到不同形状的分布曲线。

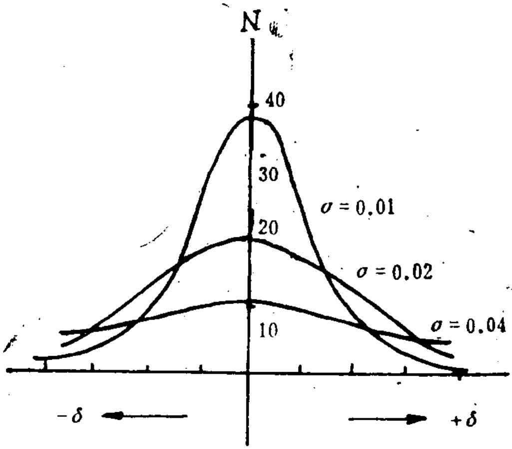

图1-1 正态分布曲线

上述曲线称为偶然误差的正态分布曲线，因表示该曲线的函数形式于1795年由高斯（Gaussian）提出，故又称之为高斯定律，其式为

$$N=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\ \exp\left(-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}\right) \qquad (1\text{-}6)$$

式中σ——标准误差；δ——偶然误差（实际计算中δ即为$X'-\bar{X}$）。

标准误差δ的计算式为

$$\sigma=\sqrt{\frac{\sum_{1}^{n}\delta_i^2}{(n-1)}} \qquad (1\text{-}7)$$

由图1-1看出，σ愈小，则小的偶然误差出现的几率愈大，误差分布曲线愈高而尖，测量精度愈高；σ愈大，则情况相反。故σ表征着测量的精密度，因而采用它作为评价测量是否精密的标准，称之为标准误差。

标准误差与平均值之比，称作相对标准误差，以$\sigma_{相对}$表示

$$\sigma_{相对}=\frac{\sigma}{\bar{x}} \qquad (1-8)$$

物理化学实验中，常采用算术平均误差或标准误差（有时也用相对标准误差）来表示测量的精密度。故测量结果常写成 $\bar{x}\pm\Delta\bar{x}$或$\bar{x}\pm\sigma$（$\bar{x}\pm\sigma_{相对}$）。前者的优点是计算简单，缺点是可能把质量不高的测量掩盖住，因而不如标准误差的灵敏度高。

3. 准确度与精密度，可靠值与可靠程度

（1）准确度与精密度

准确度表示测量结果中的系统误差与偶然误差大小的程度，是与真值的符合程度，因此，误差越小，准确度越高。精密度表示测量结果中的偶然误差大小的程度，是指所测数值重复性的大小及测得数值的有效数字位数。例如用两支不同的温度计测量温度，其中一支的最小分度是1℃，多次测

---

* 此处$\delta_i=x_i-\bar{x}$应称作偏差，偶然误差的定义为x_i-x_t。据此，式（1-7）算出的σ应称作标准偏差，而标准误差$=\sqrt{\sum_1^n(x_i-x_t)^2/n}$

量的结果为20.2±0.2℃，另一支温度计的最小分度是0.1℃，多次测量的平均结果则为20.18±0.02℃，第二支温度计测量结果包含有四位数字，它的精度比第一支要高。在用奥式粘度计测定粘度时，用停表观测流过一定体积液体所需的时间，若进行多次测量，发现所测结果虽存在差异，但差异很小，则可说测量的重复性高，亦即精密度高。在一组测量中，若不能确定系统误差是否存在，则尽管精密度很高，也不能肯定其准确度好。反之，若准确度好，则精密度一定高。因为只有精密度高，才能保证有好的准确度。

（2）可靠值与可靠程度

在第一节中已介绍过一物理量的真值是难以测知的，常用平均值来近似替代。在一组等精度的多次测量中，假定系统误差已被消除，从（1—2）式可得

$$\Delta x_1+\Delta x_2+\cdots\Delta x_n=(x_t-x_1)+(x_t-x_2)+\cdots(x_t-x_n)$$

所以

$$x_t=\frac{x_1+x_2+\cdots x_n}{n}+\frac{\Delta x_1+\Delta x_2+\cdots\Delta x_n}{n}\qquad(1\text{-}9)$$

对于偶然误差，正、负误差出现机会是均等的，故当n增至相当大时，上式等号右侧第二项可趋近于零，于是，算术平均值即近似等于真值。在一般实验中，通常只进行有限次测量，常以测定值的算术平均值$\bar{x}$作为测量结果的可靠值，因为$\bar{x}$远较各次测量值x_i更接近于真值x_t。

显然，在有限次的测量中$\bar{x}$并不等于x_t，但$\bar{x}$究竟与x_t相差多大呢？即$\bar{x}$的可靠程度究竟怎样呢？根据误差理论得知x_t落于

$$\bar{X} \pm 3\sigma_{\bar{x}}$$

范围内的几率为99.7%，即x_i在绝大多数情况下与$\bar{x}$的相差为$\pm 3\sigma_{\bar{x}}$，故$3\sigma_{\bar{x}}$表征了有限次测量所得（$\bar{x}$）值的可靠程度。$\sigma_{\bar{x}}$称为平均值的标准误差。若测量次数为n，则

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

把（1—7）式代入，有

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \qquad (1\text{-}10)$$

在物理化学实验中，实际测定一物理量的次数是有限的，每次测量时实验条件也不能控制得完全一样，故所得$\bar{x}$比误差理论推导的结果还要差一些，因此实验中常把上式简化，当$n \geqslant 15$，则$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$；$n \geqslant 5$，则$\bar{x} \pm 1.73\Delta\bar{x}$。虽然$\sigma_{\bar{x}}$或$\Delta\bar{x}$的计算并不困难，也不算繁，但需要测量某量的次数不能小于5，而在大部分物理化学实验中，并不要求准确地求出可靠程度，常常一般只作一次测量，此时则可按所用仪器的规格估算出测量值的可靠程度。

4. 可疑观测值的舍弃

通常实验中常会出现在对某一物理量的数次测量中，其中某一数值与其它数值相差较大的情况。显然，保留这一数值将对平均值及偶然误差带来较大的影响，但如实验者无法证明此值是由于过失误差（如称重时砝码读错，样品在实验中偶然损失或被污染，滴定终点过头等）造成的，则不能随意

将此观测值舍弃，必须根据误差理论决定取舍，其步骤如下：

（1）除去可疑值，将其余所有数值加以平均，求得 $\overline{x}$ 及 $\Delta\overline{x}$。

（2）将可疑值与平均值相比，若 $X_{疑}-\overline{x}\geqslant 4\sigma$，则此数（$X_{疑}$）可舍去。

5. 间接测量中误差的传递

在物理化学实验中所需结果常常不是由直接测量获取，而是把两个或数个直接测量数值代入一定公式进行计算而得，这称为间接测量。例如采用冰点降低法测定某物质分子量，在实验中直接称取溶剂、溶质的重量（分别以 g_0、g 表示），用贝克曼（Backman）温度计观测纯溶剂与溶液的冻点（t,t'），代入公式

$$M=\frac{1000K_t g}{g_0(t-t')}$$

从而算出物质的分子量。由于直接测量数值存在误差，因此所得的间接测量值也必然存在误差。在估算中应注意到直接测量值的正、负误差的对消问题，故计算式中各直接测量值的误差取绝对值，其计算法则如下：

设间接测量值与直接观测值之间有以下函数关系

$$N=f(x,\ y,\ z,\ \cdots) \qquad (1\text{-}11)$$

全微分得

$$dN=\frac{\partial N}{\partial x}bx+\frac{\partial N}{\partial y}dy+\frac{\partial N}{\partial z}dz+\cdots$$

上式两端用 N 除，则

$$\frac{dN}{N}=\frac{1}{f(x、y、z\cdots}\left(\frac{\partial N}{\partial x}dx+\frac{\partial N}{\partial y}dy+\frac{\partial N}{\partial z}dz\cdots\right) \qquad (1\text{-}12)$$

若各直接观测值的绝对误差（Δx，Δy，$\Delta z\cdots$）均很小，故可以Δx、Δy、$\Delta z\cdots$替代dx、dy、$dz\cdots$，并考虑误差 积累而取其绝对值，得

$$\frac{\Delta N}{N}=\frac{1}{f(x、y、z\cdots)}\left(\left|\frac{\partial N}{\partial x}\right|\left|\Delta x\right|+\left|\frac{\partial N}{\partial y}\right|\left|\Delta y\right|+\left|\frac{\partial N}{\partial z}\right|\left|\Delta z\right|+\cdots\right) \quad (1\text{-}13)$$

由此可得以下法则：

（1）加法：间接测量值为直接测量值之和，$N=x+y$，N的最大误差为

$$\Delta N=|\Delta x|+|\Delta y| \quad (1\text{-}14)$$

相对误差

$$\frac{\Delta N}{N}=\frac{|\Delta x|+|\Delta y|}{x+y} \quad (1\text{-}15)$$

（2）减法：间接测量值为直接测量值之差，$N=x-y$，N的最大误差为

$$\Delta N=|\Delta x|-|\Delta y| \quad (1\text{-}16)$$

相对误差

$$\frac{\Delta N}{N}=\frac{|\Delta x|-|\Delta y|}{x-y} \quad (1-17)$$

（3）乘法：间接测量值为直接测量值之积，$N=x\cdot y$，N的相对误差为

$$\frac{\Delta N}{N}=\left|\frac{\Delta x}{x}\right|+\left|\frac{\Delta y}{y}\right| \quad (1\text{-}18)$$

（4）除法：间接测量值为直接测量值之商，$N=x/y$，N的相对误差为

$$\frac{\Delta N}{N}=\frac{\Delta x}{x}+\left|\frac{\Delta y}{y}\right| \quad (1\text{-}19)$$

以上计算法则用于计算绝对误差与相对误差，对用以表示测量精密度的标准误差，则应按以下法则计算：

设间接测量值与直接测量值有如下关系

$$N = f(x, y, \cdots) \tag{1-20}$$

若对各物理量进行n次测量，可得n个x值及y值，並由此函数关系得n个N值

$$N_1 = f(x_1, y_1, \cdots)$$

$$\vdots$$

$$N_n = f(x_n, y_n, \cdots)$$

因而有 $$dN_i = \left(\frac{\partial N}{\partial x_1}\right)dx_i + \left(\frac{\partial N}{\partial y_1}\right)dy_1 + \cdots \tag{1-21}$$

把（1-21）式平方

$$dN_1^2 = \left(\frac{\partial N}{\partial x_1}\right)^2 dx_1^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial y_1}\right)^2 dy_1^2 + \cdots + 2\left(\frac{\partial N}{\partial x_1}\right)\left(\frac{\partial N}{\partial y_1}\right)dx_i dy_1 \cdots \tag{1-22}$$

按高斯正态分布规律，正误差和负误差—δi，即$x_i - \overline{x_i}$或$y_i - y_1$出现的次数和大小相等，因而（1-22）式中非平方项等于零（dx_1与dy_1可对消），于是有

$$dN_2^1 = \left(\frac{\partial N}{\partial x_i}\right)^2 dx_i^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial y_1}\right)^2 dy_1^2 + \cdots$$

及

$$\Sigma dn_i^2 = \left(\frac{\partial N}{\partial x_1}\right)^2 \Sigma dx_i^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial y_1}\right)^2 \Sigma dy_i^2 + \cdots$$

（1－23）

对于有限次测量，上式等号两侧同除以（n—1），则得

$$\sigma_n^2 = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \cdots$$

（1-24）

由（1-24）式可得如下法则

加减法：间接测量值为直接测量值相加或相减，如$N = x + y - z$

根据（1-24）式，可得

$$\sigma_N^2 = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_{y、z}^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)_{x、z}^2 \sigma_y^2$$

$$-\left(\frac{\partial N}{\partial z}\right)_{x、y}^2 \sigma_z^2$$

所以 $$\sigma_N^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2$$ （1-25a）

当直接测量值各项前有系数时，如

$$N = Ax + By - Cz$$

则 $$\sigma_N^2 = A^2\sigma_x^2 + B^2\sigma_y^2 - C^2\sigma_z^2$$ （1-25b）

乘除法：若间接测量值为直接测量值相乘或相除，例如

$$N = \frac{x \cdot y}{z}$$

则根据（1-24）式可得

$$\sigma_N^2 = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial z}\right)^2 \sigma_z^2$$