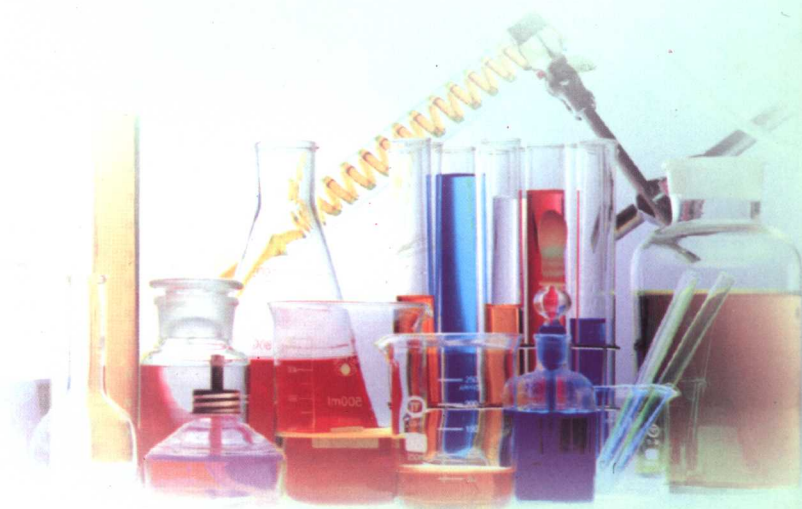


● 主编 邵水源

物理化学

实验

WULI HUAXUE
SHIYAN



陕西科学技术出版社

内容简介

物理化学实验是化学、化工、材料及相关专业的一门重要的必修课,其内容涉及物理化学的各个分支:热力学、动力学、电化学、胶体化学、结构化学和表面化学等诸方面。本书在编写过程中吸收了新仪器、新技术的应用,并对实验内容进行了修改和更新。

在“仪器”部分以较大的篇幅将物理化学实验中的重要仪器和典型的实验方法介绍给读者,并提供实验安全操作、物理化学实验文献资料的查阅方法和常用数据等内容。

本书除可供大专院校师生作教材外,还可作为实验技术方面的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/邵水源主编. —西安:陕西科学技术出版社,2005.10

ISBN 7-5369-4016-5

I. 物... II. 邵... III. 物理化学-化学实验
IV. 064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 111267 号

出 版 者 陕西科学技术出版社

西安北大街 131 号 邮编 710003

电话(029)87211894 传真(029)87218236

<http://www.snstp.com>

发 行 者 陕西科学技术出版社

电话(029)87212206 87260001

印 刷 航天工业总公司二一〇所印刷厂

规 格 787mm × 1092mm 16 开本

印 张 10.75

字 数 290 千字

版 次 2005 年 10 月第 1 版

2005 年 10 月第 1 次印刷

定 价 20.00 元

版权所有 翻印必究

前 言

物理化学实验是涉及化学领域中许多基本实验方法和实验技术的一门专业基础课程,包括热力学、动力学、电化学、胶体和表面化学等多方面知识。物理化学实验内容十分广泛,为了能使学生在有限的学时内有最大的收获,除要求完成必要的实验外,还穿插了一些实验讲座、综合实验,以及介绍一些物理化学实验方法和实验技术,以扩大知识面,提高学生的综合实验能力和创新思维能力。

通过本实验课程,可以使学生初步了解物理化学测量方法,实验条件的选择,实验数据的最终处理、表达以及对误差来源的分析,从而使学生能进一步提高分析问题和解决问题的能力。为此,要求学生做到:①实验前做好预习,充分了解实验的要求和操作;②在实验过程中必须详细记录原始数据;③观察实验现象和控制实验条件,课前教师作适当的讲解和提示。学生必须备有预习报告作原始记录,实验结束后将原始记录数据交给教师检阅,每次实验必须写实验报告,且于下次实验前完成,交给教师批阅。实验报告包括:实验目的、简单原理、仪器装置、数据处理和结果讨论等方面,实验的原始测量数据应列表记录在报告内,每一实验,教师根据所用仪器、试剂和测定条件,提出一定的误差要求,如学生的实验结果超出误差范围则必须在指定时间内重做。

物理化学实验作为一门独立的基础课程,每学年结束,依据学生实验过程的操作技术、课前答问、实验报告表达、实验误差分析或期末实验考查等方面按四级评分定出成绩。在学校多年的实验教学过程中,各个专业的学生都积极参与了实验设备的革新和教学改革工作,并多次举办以学生为主的“物理化学实验课研讨会”,尤其是张晓阳、王彩娥、李园萍、崔杰、庞利霞、马璐遥等六位同学参与了部分实验的试做,在此我们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,加之新仪器、新技术的应用,自行组装仪器比较多,书中错误及不妥之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编 者

目 录

第1章 误差理论及数据处理	(1)
1.1 误差理论的基本内容及要求	(1)
1.2 有效数据	(1)
1.3 有效数字的计算法则	(3)
1.4 测量的精密度与准确度	(4)
1.5 误差与偏差	(5)
1.6 间接测量的精密度	(6)
1.7 图解法	(9)
1.8 用图解法决定方程式	(14)
1.9 作图一例	(17)
1.10 图解微分法及图解积分法	(19)
习题	(20)
第2章 实验部分	(21)
实验一 发热量的测定	(21)
实验二 氨基甲酸铵的分解平衡	(26)
实验三 液体的饱和蒸气压	(30)
实验四 凝固点降低法测定摩尔质量	(33)
实验五 二组分液系相图	(36)
实验六 偏摩尔体积的测定	(39)
实验七 二组分合金相图	(44)
实验八 三组分液-液系统相图	(47)
实验九 电动势的测定和应用	(51)
实验十 离子迁移	(58)
实验十一 电导法测定难溶盐的溶解度	(60)
实验十二 离子强度对溶解度的影响	(63)
实验十三 氢氟酸电离常数的测定	(66)
实验十四 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	(70)
实验十五 过氧化氢的催化分解	(74)
实验十六 表面张力的测定	(77)
实验十七 比表面测定——溶液吸附法	(80)
实验十八 固体在溶液中的吸附	(83)
实验十九 粘度法测定高聚物的摩尔质量	(86)

实验二十 催化剂活性的测定	(91)
实验二十一 分配系数的测定	(94)
实验二十二 胶体系统电性的研究——电渗和电泳	(98)
实验二十三 微电泳法测定高岭土的电动势	(102)
实验二十四 沉降分析	(107)
实验二十五 差热分析	(112)
实验二十六 磁化率的测定	(121)
实验二十七 气相色谱法测定异丙醇的浓度	(125)
第3章 仪器部分	(133)
3.1 气压计	(133)
3.2 水银温度计	(134)
3.3 贝克曼温度计	(135)
3.4 热电偶	(137)
3.5 阿贝折射仪	(139)
3.6 电导率仪	(140)
3.7 标准电池和甘汞电极	(142)
3.8 精密电位差计	(143)
3.9 分光光度计	(144)
3.10 自动平衡记录仪	(147)
3.11 DZ-2 型自动电位滴定仪	(148)
3.12 气相色谱仪	(151)
3.13 差热仪	(153)
3.14 高压气体钢瓶使用知识	(155)
3.15 KLW-08 可控升降温电炉	(156)
3.16 WCY-SJ 程序升降温控制仪	(156)
3.17 UJ336 型便携式直流电温差计	(158)
附录 国际单位及常用数据表	(159)

第1章 误差理论及数据处理

1.1 误差理论的基本内容及要求

在物理化学实验中,我们是以测定各种物理量为目的。因各种原因,如测定仪器、测定方法、环境和人的观察力等等,都不可能做到完全无误。故在实验过程中,或多或少地总是有误差。所测量的数值,只是近似于准确值。误差的大小,表示了测量的准确程度。

测量的方法很多,但总的可归纳为两类:

(1) 直接测量。例如用标尺测量长度,用温度计测温度等,都可以直接读出数据。

(2) 间接测量。不能用直接测量法而需要引用一些原理、算式、图表等,把直接测量的数值,通过这些原理、算式、图表等推算得出,如平衡常数、热函、比热、加速度等。

在直接测量中,每一种仪器都有它可能达到的精密限度,这个精密限度,就是仪器的最小分度,如50mL的滴定管,它的最小分度是0.1mL,就说明它的精密度是0.1mL。在分度之间,还可以进行估计,显然这个估计是不一定可靠的,如右图。滴定管内液面处在22.2mL和22.3mL之间,读取22.25mL,其中前面三位是可以读准的,而第四位数是估计出来的,有人可能读取“6”,也可能读取“4”,因此是可疑的。就是说,这个22.25mL只是准确值的近似值。在物理化学的实验中,常常要处理很多这样的近似值。因此,有必要掌握实验数值的记录和计算的方法。这在以后几节中将会讨论。

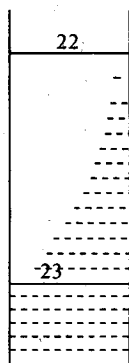


图 1.1.1

我们做一次实验,往往要用几件仪器分别进行测量,然后进行分别运算,才得到最后的结果。例如要配制某浓度 C 的溶液,则需要用天平称好固体重量 g ,放入一定体积 V 的容量瓶中,加水到刻度,摇匀而得,其浓度按公式 $C = \frac{g}{MV}$ 式计算(M 为固体的摩尔质量)。重量 g 及体积 V 的误差,都会给由此算出的 C 带来误差,这样,各种仪器直接测量得到的数据精密度以及运算方法,对实验结果有哪些影响,或者说直接测量数据的精密度如何才能不影响实验结果所要求的精密度,就成为实验工作中常要解决的问题。除此之外,对于实验结果的表达,除了公式、表格的形式外,还可以用图线的形式来表达实验数据的相互关系,这种方法我们称为图解法,使用图解法可以求出一些物理量,以及特征常数。因而图解法在数据处理中是很重要的,也是实验中要掌握的。

1.2 有效数据

在测量各物理量时,如何正确的记录数据呢?例如用50mL滴定管来进行滴定,它的最小分度为0.1mL。由图1.1.1所示的液面读取数据为22.25mL,这四个数字中,除末位“5”是

可疑外,其余三位都是确切知道的,故 22.25mL 的四位数字都是有效数据,我们说它有四位有效数据。又如用一个米尺来测量书本长度,尺子最小分度为 0.1cm,如果测出的书本长度恰好在 18.1cm 的刻度上,则记录时应写为 18.10cm,说明小数后第二位估读为“0”,即不是别的数,在此数据中前三位数字是确定的,第四个数字是可疑的,这四个数字也称有效数据。因此,一个数据中除了末位数字是可疑的,其余的各位数字都是确切可靠的,这个数据中的所有数字,都叫有效数据。从上例可知,有效数据的表达式与测量方法、仪器的精密程度相适应。从滴定管的最小分度 0.1mL,可得到记录数字(22.25mL)为小数后第二位,反过来,从测量的长度 18.10cm,可看出尺子最小分度为 0.1cm。在测量和数值的计算中,往往有这样的想法:

(1) 在一个数值中,小数点后面的位数愈多,则精密程度愈大。

(2) 在计算结果中,保留的位数愈多,这个结果就愈精密。

实际上这两个想法都是错误的,第一种想法的错误是在没弄清楚小数点的位置不是决定精密度的标准,小数点的位置仅仅与所用的单位大小有关。例如,记体积为 22.25mL 与 0.02225L 精密程度完全相同。第二种错误在于不了解所有的测量过程,由于仪器和我们感官的限制,只能作到一定的精密程度,这个精密程度,一方面决定于所用仪器的刻度的精细程度,另一方面也与我们所用的方法有关。因此,在我们的计算结果中,无论写多少位数,绝不可能使精密程度增加到超过测量所能允许的范围。反之表示一个数字时书写位数过少,低于测量所能达到的精密程度,同样是错误的,因为它不能正确反映实验的精密程度。正确的写法是我们所书写的数字与精度相同,其中除末位数字为可疑或不确定外,其余各位数字都是确切知道的。

在这里要谈一谈关于“0”是否是有效数字的问题,例如滴定管读数 30.05mL,天平称量为 1.2010g 中,所有“0”都是有效数字,而在长度为 0.00320m 中,则前面三个“0”均非有效数字,因为这些“0”只与所取的单位有关,而与测量的精确度无关。若改用 mm 为单位,则前面三个“0”全消失,变为 3.20mm,故有效数字实际位数为 3 位。

在转换单位时,有效数据的数目不会减少或增加,例如,29.80L,等于 29800mL。显然,这后面的两个“0”中头一个“0”是有效数字,第二个“0”则不是有效数字。单写 29800mL,这两个“0”是不是有效数字?就不清楚了。为了分清后面的“0”是不是有效数字,一般采用这样的记录方法:将小数点移至第一个有效数字之后,再乘 10 的若干次方。例如:29.8L = 2.98×10^4 mL; 29.80L = 2.980×10^4 mL,这样就显示出前者有三个有效数字,后者则有四个有效数字。对数的首数就等于所乘的 10 的方次数。如 $\lg 2.98 \times 10^4 = 4.4742$ 。

有一个问题需加以说明。有些数值写的虽是有限的有效数据,但它是完全正确的,其有效数字可看作无限多。例如 H_2O 摄氏温度和开氏温度的关系式 $T = 273 + 22$ 中的“273”等。手册中常列出某种数据随温度或浓度的变化关系。如水在 20℃ 时的密度 0.99823g/cm³,这个 20℃ 也不能看作只有两个有效数字,而应看作所谓“给定值”,没有误差。诚然,温度的测量是有误差的,但现在说明的是在 20℃ 时的密度是多少。所有的实验误差都算在密度上,用密度的数据来反映实验的精密程度。同样,在讨论具体问题时,常说“在 2 升的容器中”“用 10 摩尔分子水”之中的 2、10 同样也是“给定值”,当作没有误差。

1.3 有效数字的计算法则

(1) 记录测量数据时,一般只保留一位可疑数据。

(2) 有效数据确定后,其余数字应按四舍五入进行取舍。

(3) 加减运算中,计算结果的有效数字末位应与各项中绝对误差最大的那项相同。或者说计算结果所保留的小数点的位数,应与各数中小数点后位数最少的相同,例如将 13.65, 0.1082, 1.632 三个数据相加,倘各数末位都有 ± 1 个单位的误差,则:

13.65 的绝对误差为 ± 0.01 , 小数点后位数有两位;

0.1082 的绝对误差为 ± 0.0001 , 小数点后位数有四位;

1.632 的绝对误差为 ± 0.001 , 小数点后位数有三位。

则绝对误差最大的,也就是小数点后位数最少的是 13.65 这个数,所以,取得的结果。其有效数字的末位应在小数点后第二位。这可列成纵式证明:

$$\begin{array}{r} 13.65? \\ 0.1082? \\ + 1.632? \\ \hline 15.39??? \end{array}$$

有效数字末位“9”下划“-”线,未知数以“?”表示。未知数加确切数仍得未知数,可疑数加确切数仍是可疑数,其结果应为 15.39。

又如给出氯的原子量为 35.453, 氢的原子量为 1.00797, 则 HCl 分子量应为:

$$35.453 + 1.008 = 36.461$$

(4) 乘除运算,计算结果的有效数字数,以各项中相对误差最大的那项为标准。或者说计算结果的有效数字数,以各项中有效数字最少的那项为标准。

例如:

$$20.03 \times 0.20 = ?$$

设末位都有一个单位的误差,

则:

$$20.03 \text{ 相对误差为 } \frac{0.01}{20.03} = 0.05\%, \text{ 有效数字的个数为四位。}$$

$$0.20 \text{ 相对误差为 } \frac{0.01}{0.20} = 5\%, \text{ 有效数字的个数为两位。}$$

可知结果的有效数字应为两位: $20.03 \times 0.20 = 4.0$

$$\begin{array}{r} 20.03? \\ \times 0.20? \\ \hline 4.0???? \end{array}$$

一个未知数乘一个确切数仍得未知数。

一个可疑数乘一个确切数仍得可疑数。

若小数后第一位是可疑数,第二位就是未知数了,所以结果应为 4.0。

又如:

$$0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = ?$$

从各项中可知 0.0121 的有效数字数最少(也就是其相对误差最大),所以可写成:
 $0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$ 。

值得说明的一点是,若运算数的第一位有效数字是大于 7 时,则要注意数与得数非常接近,因而使结果的有效数字多保留。例如 $0.9 \div 0.9 = 1.0$,而不应是等于 1。

(5) 对数运算:

① 真数有几个有效数字,则其对数的尾数也应有几个有效数字。如:

$$\lg 4.49 = 0.652$$

② 对数的尾数有几个有效数字,则其反对数也应有几个有效数字。如:

$$0.652 = \lg 4.49$$

(6) 在所有计算中,常数 π 、 e 的数值用以乘以诸如 2, $-1/2$ 等的有效数字,可认为是无限的,在计算中,需要多少位就可以写多少位。给定值如“2 摩尔分子”“5 个标准压力”中的 2 及 5,也是如此。

(7) 记录和处理数字时,在大多数情况下,只保留一位可疑数字,但有时为避免由于计算而引起的误差,可以保留两位可疑数字,而把第二位可疑数字写小一些,低一些,以示区别。

1.4 测量的精密度与准确度

所谓测量的精密度是指在测量中所测数据重复性的的大小。

准确度是所测数据与准确值符合的程度。

精密度与准确度的区别,可以用打靶的例子来说明。

图 1.4.1 表示三个人的打靶情况。中心斜线是靶心,表示准确值,各点则为实验测定值。
 (a) 表示精密度和准确度都高, (b) 表示精密度高但准确度不高, (c) 表示精密度和准确度都不高。我们也可以这样说, (a) 的偏差和误差都小, (b) 的偏差小而误差大, (c) 的偏差和误差都大。可知,精密度是对平均值而言,其大小用偏差这个概念表示,准确度是对准确值而言,其大小用误差这个概念表示,但是习惯上在讨论问题时,常将这二个概念混同起来,即误差与偏差同用部分。

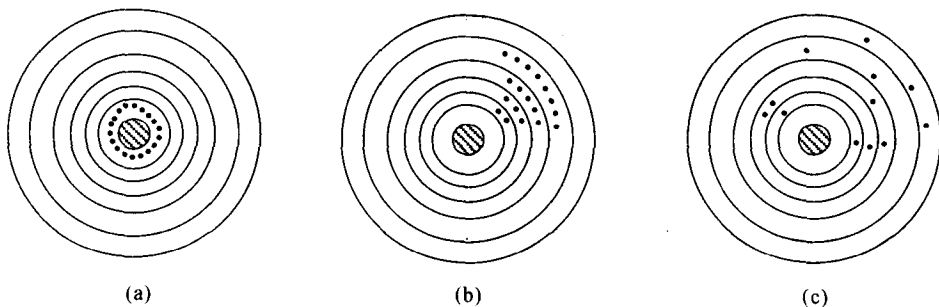


图 1.4.1

1.5 误差与偏差

正如上面所述,我们进行各种实验所得的结果,只是正确值的近似值而已,这就是所谓的误差。表示误差有两种:绝对误差与相对误差。

实验测定值与正确值之差,叫做绝对误差:

$$\text{绝对误差} = \text{测定值} - \text{正确值}$$

正确值从那里来的?一般可取我们认为比较正确可靠的数据。

例如:关于水的密度,前人做过多次实验,我们认为比较正确可靠,可当作正确值。设我们测定水的密度在 25°C 时,为 $0.9990\text{g}/\text{cm}^3$ 。从手册中查得相同条件下水的密度为 $0.99707\text{g}/\text{cm}^3$,则

$$\text{绝对误差} = 0.9990 - 0.99707 = 0.0019(\text{g}/\text{cm}^3)$$

又如我们用精度为 0.1g 的天平去称一个小烧杯,得重 48.51g ,而用分析天平称则重 48.5235g ,我们认为分析天平较精密可靠,可做为正确值,则前一数据的绝对误差为:

$$48.51 - 48.5235 = -0.0135(\text{g})$$

通常表示误差时只用一至两位数字,所以上述绝对误差可写成 -0.014g 。

由上可知:

- (1) 绝对误差有正误差和负误差。
- (2) 若数据有单位,则绝对误差也要写清单位。

但是,仅仅知道绝对误差还不够,还不能充分说明测量的质量如何。例如,我们称一烧杯,重 40g ,绝对误差为 0.1g 。再称药品重 4g ,绝对误差也是 0.1g 。很显然,前者的测量比后者的测量要好得多。因此,我们又引用相对误差:

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{正确值}} \times 100\%$$

相对误差常用百分数表示。

上例中,称烧杯时的相对误差为: $\frac{0.1}{40} = 0.0025 = 0.25\%$,称药品时的相对误差为: $\frac{0.1}{4} = 0.025 = 2.5\%$ 。两者相比,即可看出前者比后者的测量好得多。

在讨论问题时,常笼统地只说“误差”,没指明是绝对误差或相对误差。相对误差是没有单位的,并且一般也是用 % 表示。如用单位来表示误差,则指的是绝对误差。造成误差的原因很多,但就其误差来源来说,有二类性质不同的误差来源:系统误差与不定误差。

系统误差是重复实验时总是带来大小、正负相同的误差,通常是由于仪器不准,药品不纯,方法不善等引起的。例如我们用一个 250mL 容量瓶配制溶液,但这个容量瓶的刻度不准,不是等于 250mL ,而是 250.5mL ,体积总是有千分之二的误差,所配得的溶液总是稀了一些,其大小也总是一定。又如,在测定丙酮的密度时,如所用的丙酮不纯而含有水,则其测得的密度总比纯丙酮的大些。若移取同样的丙酮做多次测定,则由于不纯而带来的误差总是有一定的大小和正负。

很明显,用重复实验的方法是不能消除由于系统误差带来的误差。系统误差可以用校正仪器、提纯药品、改善实验方法来减少或消除。有时可以在测量之后,找出误差原因,算

出误差大小而加以修正。

不定误差或称偶然误差,是重复实验时出现的可正可负、可大可小的误差,通常是由于受到仪器的灵敏度或方法的精密度影响而带来的。例如,滴定管刻度为 0.1mL,估计到 0.05mL 就难免估计差了一些,估计大了还是估计小了,差得多些还是少些都不一定。又如移液量管中液体流出时,总会残留一些在管内,虽然可以每次采用标准的方法使残留量尽可能地固定,但总会有时稍多,有时稍少,这也将引起不定误差。

由于不定误差有正有负,在多次重复实验时,正负出现的机会相等,多次重复实验取的平均值,就可能由于正负误差相抵消而大大减少了由于不定误差所带来的误差。除了误差这个概念外,我们还常遇到偏差这个概念。偏差是指每次测定值与平均值的差别。

偏差同样有绝对偏差和相对偏差之分。

绝对偏差 = 测量值 - 平均值

相对偏差 = $\frac{\text{绝对误差}}{\text{平均值}}$

在实验结果中,写出每次测定值的偏差通常是不必要的,而是要写出多次实验的平均偏差。所谓平均偏差,就是每次测定值的偏差,取其绝对值而加以平均所得的值(取绝对值的意思就是把负数也改为正数)。例如两次滴定所得的数据是 13.51mL 与 13.55mL,则平均值为 13.53mL。

第一次测定值的偏差为:

$$13.51 - 13.53 = -0.02(\text{mL})$$

第二次测定值的偏差为:

$$13.55 - 13.53 = 0.02(\text{mL})$$

$$\text{平均偏差} = \frac{|-0.02| + 0.02}{2} = 0.02(\text{mL})$$

平均偏差作为实验结果时,前面要加一个 $\pm$ 号(正负号),如上例的实验结果可写为 $(13.53 \pm 0.02)\text{mL}$ (或 $13.53\text{mL} \pm 0.15\%$),前一项是平均值,后一项是平均偏差。

1.6 间接测量的精密度

数据的测定,除了少数可在仪器上直接读出外,绝大多数都要将直接测量所得的数据,经过某种函数关系,推算出我们所需的量。由于直接测量都会产生误差,则会给由此算出的结果带来误差,我们从上面例子可以看出,这就是自变量 x 的变化引起因变量 N 的变化的问题,当自变量有无限小的变化 dx 时,由此而引起因变量 N 发生无限小的变化 dN ,两者之关系是: $dN = N' dx$ 。误差虽不是无限小的变化,但可做同样的近似处理。即:

$$dN = \Delta N \quad dx = \Delta X$$

当直接测量所得的数据 X 有 ΔX 的误差,则由此运算而得的间接测量值 N 就有 ΔN 的误差,其关系仍是 $\Delta N = (dN/dx)\Delta x$,在有一个自变量的简单情况下,我们举些具体的应用例子:

加减运算:

$$N = a \pm X, \quad \therefore dN/dx = \pm 1, \quad \therefore \Delta N = \pm \Delta X$$

在加减运算中,因变量的绝对误差,等于自变量的绝对误差。我们常要用到。例如:绝对温度 T ,它是由直接测量摄氏温度 t 而得的。 $T = t + 273.16$,可知当摄氏温度 t 有多少度的绝对误差,则 T 也必然有多少度的绝对误差。

$$N = ax, \quad \therefore \frac{dN}{dx} = a, \quad \text{则 } \Delta N = a\Delta x$$

两边除以 N , 则得:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\Delta X}{X}$$

对于:

$$\frac{dN}{dx} = -\frac{a}{x^2}, \text{ 可得: } \frac{\Delta N}{N} = -\frac{\Delta X}{X}$$

即:乘除运算中,因变量的相对误差等于自变量的相对误差。

例如:测量圆周长,当测得半径 r 有 2% 的误差时,则计算出的周长 $L = 2\pi r$ 也将有 2% 的误差。

对于只有一个自变量的函数,一般可以用微分的方法来处理。又如用 pH 计(即酸度计)测定氢离子的浓度,其关系为 $\text{pH} = \lg m\text{H}^+$,若 pH 计读数有 ΔpH 的误差,则氢离子的浓度会有多少的误差?具体地说,当 $\Delta \text{pH} = 0.02$, $\Delta H = -4.3$,则如何估计氢离子浓度的误差?我们可以将 $\text{pH} = -\lg m\text{H}^+ = -\frac{1}{2.3026} \lg m\text{H}^+$ 微分,计算误差取两位有效数据。

$$\text{得:} \quad d\text{pH} = -\frac{1}{2.3} \frac{dm\text{H}^+}{m\text{H}^+}$$

上式可写为

$$\Delta \text{pH} = -\frac{1}{2.3} \frac{\Delta m\text{H}^+}{m\text{H}^+}$$

$$\frac{\Delta m\text{H}^+}{m\text{H}^+} = -2.3 \Delta \text{pH} = -2.3 \times 0.02 = -0.046 = -4.6\%$$

就是说,氢离子浓度将有 4.6% 的误差,只是其符号和 pH 的误差相反,即当 pH 有正误差,则 $m\text{H}^+$ 的误差有负误差。

又知: $\text{pH} = 4.14$, 所以 $\lg m\text{H}^+ = -4.14$, $m\text{H}^+ = 7.4 \times 10^{-5}$, 由此可以求出 $m\text{H}^+$ 的绝对误差为:

$$\Delta m\text{H}^+ = -4.6\% \times 7.4 \times 10^{-5} = -0.34 \times 10^{-5} = -0.34 \times 10^{-5} = -3.4 \times 10^{-6}$$

上面介绍的是比较简单的情况下对间接测量精密度的估计。但是实验中要处理的数据,常有两个或两个以上自变量的函数关系。例如:摩尔体积浓度 C 和溶质质量 g 、液体 V 的关系: $C = \frac{g}{MV}$ 。又如: $PV = nRT$, 等。如何估计计算结果的误差呢?最简单的方法是将各个自变量对结果带来的误差,在数学上即因变量对每个自变量做偏微分,取其绝对值,相加起来,这就是计算结果的最大误差。这在实际情况下,常常是偏高的,我们根据霍尔定律,得出如下的关系,来计算间接测量的精密。

设有 $N = N(x, y, z, \dots)$,

则有:
$$dN = \sqrt{\left(\frac{\partial N}{\partial x}dx\right)^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial y}dy\right)^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial z}dz\right)^2 + \dots}$$

式中 $\frac{\partial N}{\partial x}dx$ 就是自变量 x 有 dx 的误差时, 带给 N 的误差, $\frac{\partial N}{\partial y}dy, \frac{\partial N}{\partial z}dz$ 是 y 和 z 分别有 dy 和 dz 的误差时, 带给 N 的误差, 上式可写成:

$$\Delta N = \sqrt{\left(\frac{\partial N}{\partial x}\Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial y}\Delta y\right)^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial z}\Delta z\right)^2 + \dots} \quad (\text{两边除以 } N, \text{ 就是相对误差})$$

上述公式很重要, 在估算误差时常常用到它, 下面从几方面来举例。

(1) 加减运算:

设有 $N = x \pm y$, x 有 Δx 的绝对误差, y 有 Δy 的绝对误差。则: $\frac{\partial N}{\partial x} = 1, \frac{\partial N}{\partial y} = \pm 1$ 。故: $\Delta N = \sqrt{(1 \times \Delta x)^2 + (\pm 1 \times \Delta y)^2} = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}$ 。亦即: 和或差的绝对误差等于各绝对误差的平方和的开方。

(2) 乘法:

设 $N = kxy$, k 为常数, 则:

$$\frac{\partial N}{\partial x} = ky, \quad \frac{\partial N}{\partial y} = kx$$

$$\Delta N = \sqrt{(ky\Delta y)^2 + (kx\Delta x)^2}$$

两边用 $N = kxy$ 来除, 得相对误差

$$\frac{\Delta N}{N} = \sqrt{\left(\frac{ky\Delta y}{kxy}\right)^2 + \left(\frac{kx\Delta x}{kxy}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta y}{y}\right)^2 + \left(\frac{\Delta x}{x}\right)^2}$$

亦即: 积的相对误差等于各相对误差的平方和的开方。

(3) 除法:

设有 $N = k \frac{x}{y}$, k 为常数, 则

$$\frac{\partial N}{\partial x} = \frac{k}{y}, \quad \frac{\partial N}{\partial y} = -\frac{kx}{y^2}$$

$$\Delta N = \sqrt{\left(\frac{k}{y}\Delta x\right)^2 + \left(-\frac{kx}{y^2}\Delta y\right)^2}$$

两边用 $N = k \frac{x}{y}$ 相除, 得相对误差。

$$\frac{\Delta N}{N} = \sqrt{\left(\frac{\Delta x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\Delta y}{y}\right)^2}$$

即: 商的相对误差等于各相对误差平方和的开方。

例 1 在实验中, 我们测量一个电热器的功率, 测得电流 $I = 7.50 \pm 0.04\text{A}$, 电压 $V = 8.0 \pm 0.1(\text{V})$, 求此电热器的功率及其偏差。

$$P = IV = 7.50 \times 8.0 = 60(\text{W})$$

功率

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{0.04}{7.50} = 0.5\%$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{0.1}{8.0} = 1.5\%$$

功率的相对误差: $\frac{\Delta P}{P} = \sqrt{(0.5\%)^2 + (1.2\%)^2} = 1.3\%$

功率的绝对误差: $\Delta P = 1.3\% \times 60 = 0.85(\text{W})$

所求电热器的功率: $P = 60 \pm 0.85(\text{W})$ 或 $P = 60(\text{W}) \pm 1.3\%$

例2 测定气体的分子量一般用公式: $M = \frac{gRT}{PV}$, 要使所得的分子量 M 准确至 0.2% 以下, 则重量 g 、温度 T 、压力 P 及体积 V 的测量误差要限制在百分之几以下才行。

$$\frac{\Delta M}{M} = \sqrt{\left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P}{P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2} = 1.2\%$$

设各直接测量值 g 、 T 、 P 、 V 的相对误差相等, 都等于 x , 则

$$\sqrt{4x^2} = 0.2\%$$

即: $2x = 0.2\%$, $x = 0.1\%$ 。

这就是说, 只要 g 、 T 、 P 、 V 的相对误差在 0.1% 以下, 即可满足分子量的相对误差不超过 0.2%, 实际上, 有一些直接测量值, 是比较容易读准的。如这例子中, 当:

$g = 100\text{mg}$, 可以用分析天平称准至 0.1mg, 误差为 0.1%。

$T = 373\text{K}$, 可以用普通的水银温度计读至 0.2, 误差为 0.05%。

$V = 15\text{mL}$, 可以读至 0.02mL, 误差为 0.1%。

$P = 760\text{mmHg}$, 可以读至 0.5mm, 误差为 0.007%。

有一点要加以说明, 即直接测量中, 当某一种测量值 x 的误差大于另一种测量值 y 的误差达 3 倍以上时, 则结果主要由 x 决定, 而可将 y 引起的误差忽略不计。

例: x 的误差为 0.3%, y 的误差为 0.1%, 则两者引起的误差 $= \sqrt{(0.3)^2 + (0.1)^2} = 0.316\%$, 显然可以将 y 引起的误差忽略不计。

例: 按 $C = \frac{g}{MV}$ 配制 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液 1L, 要求误差不超过 0.1%, 已知体积有 0.1% 的误差。这只要称重 (KCl) 时其误差不超过 0.03% 即可。

KCl 的分子量查表得 $39.100 + 35.457 = 74.557$, 亦为 KCl 的摩尔质量。称重时允许有 0.03% 的误差, 即是说等于 $74.557 \times 0.03\% = 0.02$, 而不需使用分析天平也可达到要求。此时, 体积的误差 0.1% 决定了溶液浓度的误差, 而称重的允许误差 0.03% 所引起的溶液浓度的误差可忽略不计。

1.7 图解法

用什么方式来表达实验所得的结果呢? 我们除了用表格、公式之外, 还常用图形来表示, 其优点在于形式简明直观, 便于比较, 容易看出数据中的最高点与最低点、转折点、周期性变化以及两个变量间关系的其它特点。利用图形, 可以内插、外推。例如借蒸气密度的测定, 外推至压力等于零以求分子量。利用图形, 决定某些常数和物理量。例如测定不同温度 T 下某物质的蒸气压 P , 作 $\lg P - \frac{1}{T}$ 图, 可决定方程式 $\lg P = bT + a$ 中的常数 a 和 b ; 从 b 还可以得出蒸发热 ΔH 。又如电化学分析中常用图形的转折点来决定终点, 相图中根据图形来判

断某些合金的形成、性质和晶形转变等等。

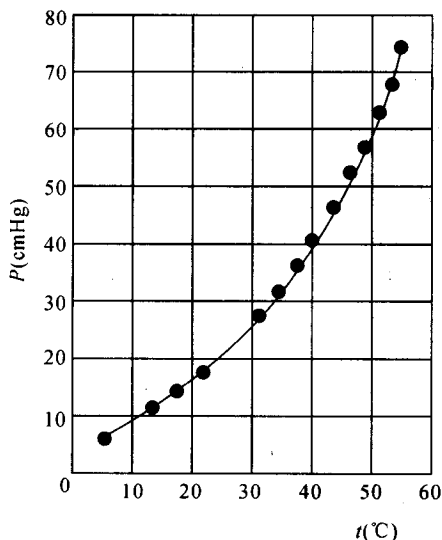


图 1.7.1 丙酮在不同温度下的饱和蒸气压图

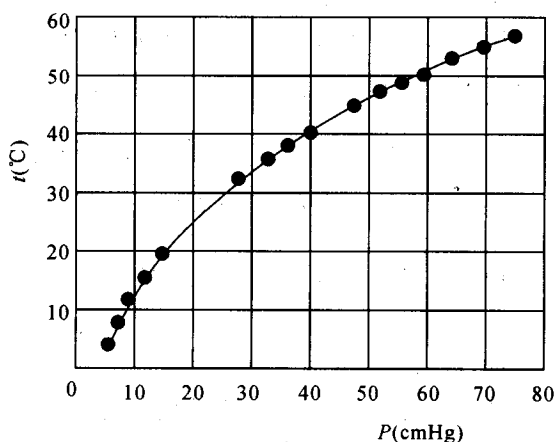


图 1.7.2 丙酮在不同压力下的沸点

作图应注意的几个问题:

1. 纵横坐标。

习惯上自变数为横坐标,因变数为纵坐标,如某种物质的饱和蒸气压和温度 T 之关系,以 $P(\text{atm})$ 为纵坐标,温度为横坐标。但有时自变数和因变数不是绝对的,饱和蒸汽压与温度的关系,从另一个角度来看,也是沸点 T 与压力 P 的关系。此时,沸点 T 为纵坐标,压力 P 为横坐标。上面两图是同一组数据绘成。

2. 坐标的范围。

注意以下三点:

第一,需要恰能包括全部测量数据或稍有余地。例如从手册中查得水在不同温度下的粘度如下:

$t(^{\circ}\text{C})$:	15	16	17	18	19	20
$\eta(\text{cP})$:	1.1404	1.1111	1.0828	1.0559	1.0299	1.0050

要绘成 $\eta - t$ 曲线时,横坐标应包括 15°C 至 20°C 的所有温度值,纵坐标应包括 1.0050cP 至 1.1404cP 的所有粘度值。

坐标的起点,不一定从零开始,应视具体的数据而定,在上例中, t 可以从 15.0°C 起,而 η 则可从 1.0000cP 起。

再举一个例子,甲烷在戊烷中的分蒸气压,在温度为 37.8°C 时,其摩尔分数 x_2 与其分蒸气压 $P_2(\text{atm})$ 的关系如下:

x_2	0.00148	0.00854	0.0154	0.0221	0.0288
P_2	0.0294	1.66	3.02	4.38	5.75

横坐标 x_2 应包括0.00148至0.0288的所有数据,纵坐标 P_2 应包括0.294atm至5.75atm的所有数据(从 x_2 的数据来看,横轴改为 $x_2 \times 10^3$ 更好)。此时的起点,从所得的数据来看,纵横坐标都应从零开始。

第二,每小格所代表的数值,应为1,2或5,或者是1,2,5的 10^n (n 为正或负整数),因为这些数值容易描点和读出。

在任何情况下,都不能用3,6,7,9这样的数值及其 10^n ,因为这些数值不易描点和读出,极易造成错误。

在上面所举的 $x_2 - P_2$ 关系中, x_2 轴可取每小格代表0.0002, P_2 轴每小格代表0.05atm,读起来方便,描点也容易,绘成曲线后,要内插,外推也容易读取数值。此外,还要将完整的数据标注在坐标轴10个小格的粗线上,不要用零碎数据。

第三,如何调节纵、横方向坐标轴的长短。一般来说,要调节至曲线部分使之不至于大于垂直或水平坐标轴。这只是使纵向长度和横向长度相差不太远,则曲线自然就不太垂直或水平。如上例坐标 $x_2 - P_2$ 图, x_2 轴长约140小格, P_2 轴长约120小格,曲线基本上和两轴都成 45° 角左右。

但是,并不是说所有的曲线图都要基本上成四方形,在不少场合里,也常要使图形成矩形,这主要是由其实验数据来决定。

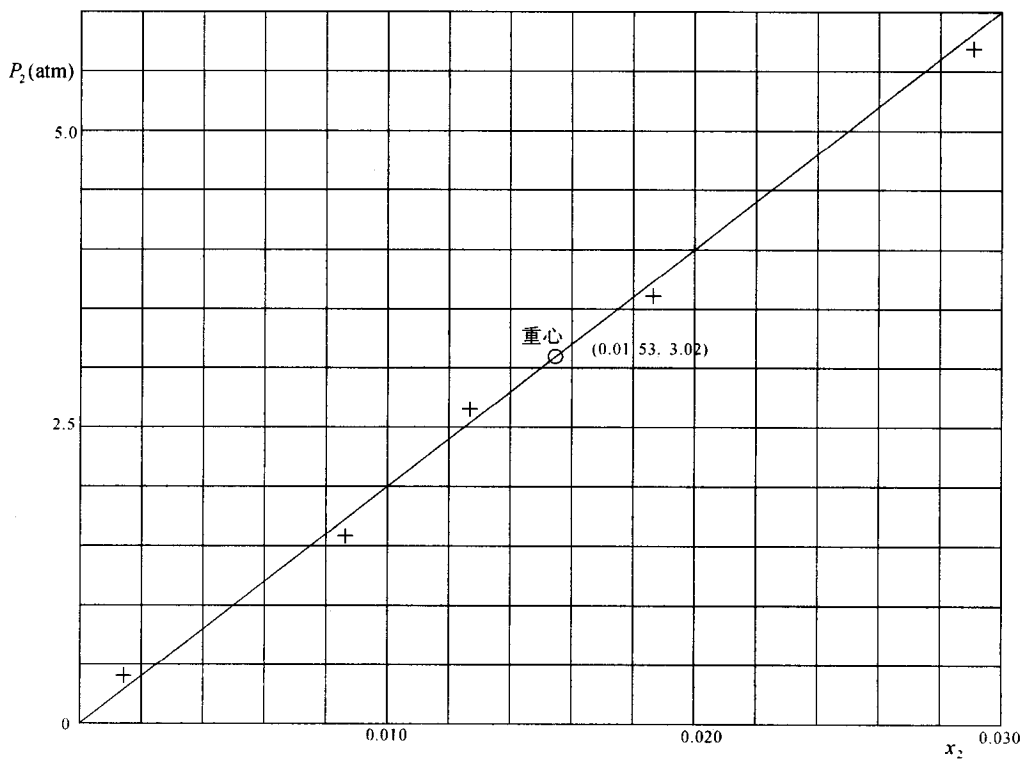


图 1.7.3 甲烷在戊烷中的分蒸气压(37.8℃)

3. 图的精密度。

作图时也会产生误差,所以当将所得的实验数据绘成曲线时,考虑到作图的误差,要使它不损害实验数据的精密度,至少也不致于显著地损害实验数据的精密度。从前面我们所学到的,我们已知当一个量的误差小于另一个量的误差的三分之一以下时,则第一个量的误差对结果所引起的误差可以忽略不计。

在我们将所测数据做成曲线后,其结果的误差将由两个因素所引起,即实验数据本身的误差及作图时带来的误差,为使作图时不致损害实验数据的精密度,需将作图的误差尽量减少到实验数据误差的三分之一以下,这样作图带来的误差就可以忽略不计了。但是,我们也要看具体的情况,有时要注意使作图误差小于实验数据误差三分之一以下,则绘成的图就会变得太大,所以一般来说,按上述原则绘成的图太大时,则可适当地缩小,只要作图误差为实验误差的三分之一左右时(不是以下),即可算符合要求。图纸上每小格所代表的量,叫做比例尺。上例 $x_2 - P_2$ 图中, x_2 轴的比例尺 $r_{x_2} = 0.0002/\text{格}$, P_2 轴的比例尺 $r_{P_2} = 0.05\text{atm}/\text{格}$ 。

一般认为,作图时每小格会引起 0.2 格的误差。因此,当 x_2 轴的比例尺 $r_{x_2} = 0.0002/\text{格}$ 时,则作图带来的误差为 $0.0002 \times 2 = 0.0004$ 。倘若实验数据的误差有 ± 0.0001 时,则作图带来的误差为实验数据误差的 1/2.5。这样的比例已属适用。如果 r_{x_2} 取 0.0001/格,虽然作图误差为实验误差的五分之一,但按此比例尺绘成的图,则 x_2 轴长达 30cm, P_2 轴长达 25cm,这样作图未免太大了。

作图时有纵横两个坐标。究竟先决定哪一轴的比例尺呢?一般来说,我们可以先决定两个物理量在整个变化中相对不精密的一个。例如上例 $x_2 - P_2$ 中 x_2 的变化为从 0.00148 至 0.0288,即有 $0.0288 - 0.00148 = 0.0274$ 的变化; P_2 的变化为从 0.294atm 至 5.75atm,即有 $5.75 - 0.294 = 5.46(\text{atm})$ 的变化。两者相比可知, x_2 的变化为相对地不精密,所以要先考虑 x_2 的比例尺。决定比例尺,一般有三种方法:

第一,因为每小格有 0.2 格的误差,而作图时要求其误差为实验数据误差的三分之一,所以当比例尺为 r 时,

$$\begin{aligned} r_{x_2} \text{ 作图误差} &= \text{实验误差} \times 1/3 \\ \text{上例中 } r_{x_2} \text{ 作图误差} &= \text{实验误差} \times 1/3 \\ &= \frac{\text{实验误差} \times 1/3}{\text{作图误差}} = \frac{0.0001 \times 1/3}{0.2} = 0.00017/\text{格} \end{aligned}$$

这是零碎数值,不能用。当 $r_{x_2} = 0.0001/\text{格}$ 时,虽然作图的误差为实验误差的五分之一,只是绘成的图太大了。取 $r_{x_2} = 0.0002/\text{格}$,则图的大小适中,作图误差为实验误差的 1/2.5,可应用。

第二,利用逐步推算的方法,以达到图纸引起的误差可忽略不计。

取 $r_{x_2} = 0.0001/\text{格}$,作图误差为 $0.0001 \times 0.2 = 0.00002$,为实验误差的 2 倍。

$r_{x_2} = 0.0005/\text{格}$,作图误差为 $0.0005 \times 0.2 = 0.0001$,与实验误差相等。

$r_{x_2} = 0.0002/\text{格}$,作图误差为 $0.0002 \times 0.2 = 0.00004$,为实验误差的 1/2.5。

$r_{x_2} = 0.0001/\text{格}$,作图误差为 $0.0001 \times 0.2 = 0.00002$,为实验误差的 1/5。

从而可从 $r_{x_2} = 0.0002/\text{格}$ 或 $r_{x_2} = 0.0001/\text{格}$ 两者之间选择,如上所述,以 $r_{x_2} = 0.0002/\text{格}$ 为宜。

第三,把每小格当作 x_2 的有效数字末位的一个单位或两个单位,这是最方便的方法。 x_2