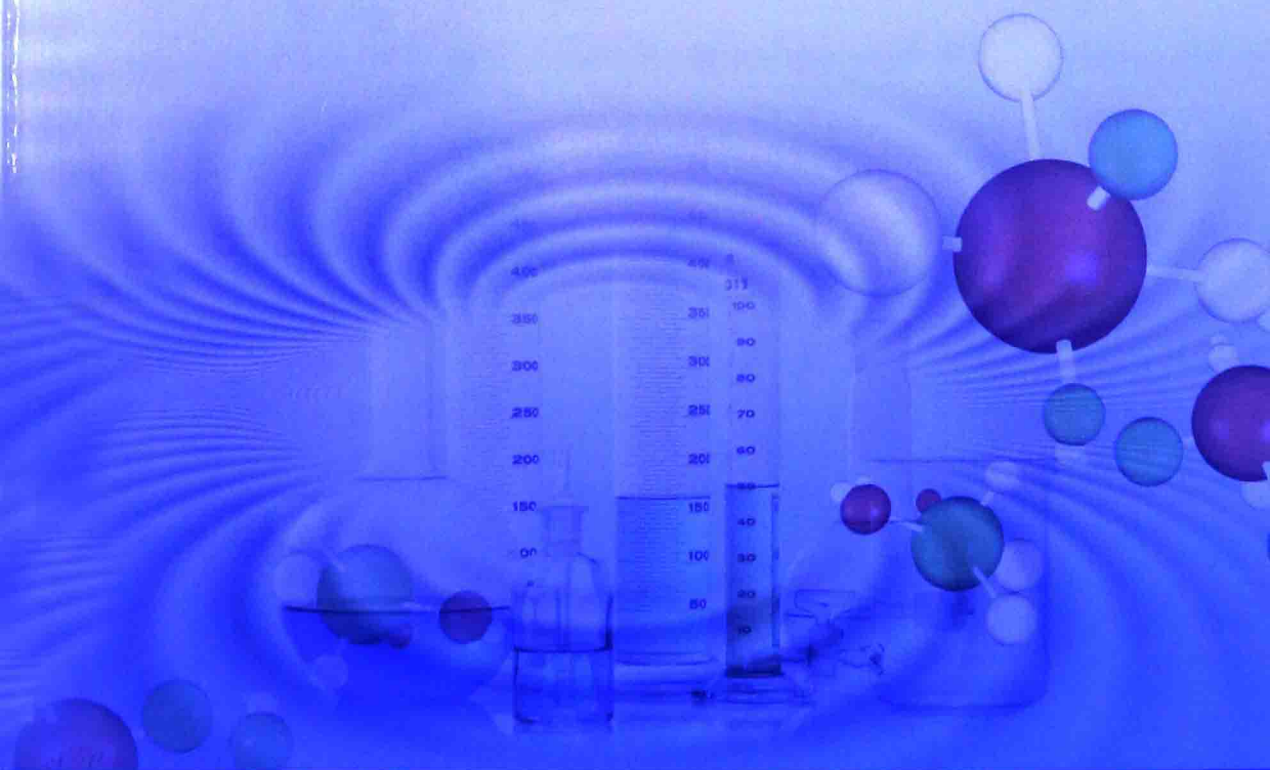


WULI HUAXUE SHIYAN

物理化学实验

主编 李保民



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

[illegible]

Figure 1

品 第 三 卷 第 一 期 主 编 王 明 远 著 者 王 明 远

9. 1902, 標本出逸本

0206 - 6442 - 7 - 878 1821

 $\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\rho} \right) = - \frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt}$

VI 特殊一選舉考高

中国图书馆刊

牛 紅 德 種 方 學

六、主 要 成 果

中國電影 出版

圖書複查 064-3

84(2)(20) 12

同班

景中掩映，傳教無阻。

和說野題目變換，
C 手 MOS 水信出請

中國經濟發展

(四) 提高产品质量，增加产品竞争力

中国矿业大学出版社

康, 藥品用量, 操作步驟, 實驗記錄等。(教師範例林本, 課間量產並印發出件圖)

内 容 提 要

本书由绪论、物理化学实验方法与技术、基础实验、研究创新型实验和附录五部分组成。其中基础实验涵盖了物理化学的各个分支:热力学,电化学,动力学,表面化学和结构化学。研究创新型实验内容紧扣专业方向和学校特色,体现人才培养与企业需求“无缝对接”。附录部分编入了物理化学实验所用的主要仪器的使用说明,这样有助于学生预习,提高学习效率。

本书可作为高等学校化学、化工及相关专业的物理化学实验教材,也可供从事相关工作的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 / 李保民主编. —徐州: 中国矿业大学出版社, 2014. 2

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2059 - 2

I. ①物… II. ①李… III. ①物理化学—化学实验—高等学校—教材 IV. ①O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 238881 号

书 名 物理化学实验

主 编 李保民

责任编辑 周 红

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×960 1/16 印张 13 字数 233 千字

版次印次 2014 年 2 月第 1 版 2014 年 2 月第 1 次印刷

定 价 23.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

近年来,随着人才培养要求的不断提高和教学改革的不深入,物理化学实验在教学内容、教学方法,尤其在设备仪器方面都有较大的更新,旧教材中使用的一些仪器设备已与实际应用的不相匹配,给学生预习和教师授课带来许多不便。因此我们在 2008 年出版的《物理化学实验》基础上,以现代教学理念结合煤化工和选矿学科的特点,对教材内容进行了梳理、整合和补充。

我校物理化学实验课程分三段式教学:第一阶段为实验方法和技术,编写了“物理化学实验方法和技术”部分,系统地介绍了物理化学的基本研究方法和测试技术,使学生对物理化学实验的特点、测试原理和方法有较全面系统的了解。第二阶段为基础实验部分,编写了 28 个基础实验,涵盖了物理化学的各分支学科,旨在让学生掌握基本的物理化学原理、方法和技能,正确地使用仪器设备,掌握正确操作及数据处理方法,正确地写出实验报告,培养学生严肃认真的实验作风。第三阶段是研究创新型实验部分,编写了 8 个研究创新型实验,供学有余力的学生选做。这部分实验选自本科毕业论文、大学生科研训练计划和教师的科研项目中某一方面的研究内容,强调知识的综合性、新颖性和实践性。本教材紧扣专业方向和学校特色,提高学生对实验的兴趣,充分调动学生的主观能动性。在选定实验项目后,在教师指导下,学生自己查阅相关文献资料,根据实验室条件和设计题目要求,独立设计实验方案,完成包括实验目的、实验原理、仪器选择、装置组建、药品用量、操作步骤、实验可能发生事故的预防、实验结果预测、结

果鉴定和废弃物处理等一整套方案的制订。实验方案确定后,可与指导教师和同学讨论,进一步完善方案,然后独立完成全部实验内容。实验完成后写出完整的实验报告或小论文。

物理化学实验涉及仪器很多,这给学生预习带来了困难,因此本书在附录部分较详细地介绍了较特殊仪器的使用方法,以便学生通过预习之后,即能独立进行实验。

本书由李保民担任主编。具体编写分工如下:实验二和实验七由王建怀编写,实验二十三至实验二十五和实验二十九至实验三十一由石美编写,实验三十二和实验三十四由冯莉编写,孙康参与了第五部分和第六部分部分内容的编写,其余由李保民编写。全书由李保民统稿定稿。

由于作者水平有限,书中存在的缺点和错误在所难免,敬请读者给予批评指正。

编者

2014年1月

第一部分 绪论	1
第二部分 物理化学实验方法与技术	17
第三部分 基础实验	34
I. 热力学实验	34
实验一 燃烧热的测定	34
实验二 溶解热的测定	37
实验三 凝固点降低法测摩尔质量	40
实验四 液体饱和蒸气压的测定	44
实验五 二元合金相图的绘制	46
实验六 差热分析	48
实验七 双液系沸点—组成图的绘制	50
实验八 色谱法测定无限稀释活度系数及偏摩尔混合热	54
II. 电化学实验	57
实验九 电动势的测定及其应用	57
实验十 电热—pH 曲线的测定	62
实验十一 离子迁移数的测定	66
实验十二 氢超电势的测定	69
实验十三 电导的测定及其应用	72
III. 动力学实验	74
实验十四 蔗糖水解	74
实验十五 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	77
实验十六 过氧化氢的催化分解	80
实验十七 B-Z 振荡反应	83
实验十八 丙酮碘化反应	86
IV. 表面化学实验	90
实验十九 溶液表面张力的测定	90

实验二十	比表面测定	95
实验二十一	电导法测定离子型表面活性剂的临界胶束浓度	98
实验二十二	胶体的制备和性质	100
实验二十三	黏度法测高分子化合物的相对分子质量	103
实验二十四	非牛顿型流体流变曲线的绘制	109
实验二十五	沉降分析	113
V. 结构化学实验		117
实验二十六	磁化率的测定	117
实验二十七	偶极矩的测定	121
实验二十八	红外光谱法测定 HCl 分子的结构参数	126
第四部分 研究创新型实验		132
实验二十九	浮选法处理染料废水	132
实验三十	硫氰化铁络离子生成反应的动力学研究	134
实验三十一	流动吸附色谱法测定吸附剂的比表面积	136
实验三十二	修饰电极的制备及其电化学性能的综合测试 与应用	142
实验三十三	油水煤浆的制备及性质测定	143
实验三十四	含油污水的分离技术研究	145
实验三十五	合成气转化过程中的催化剂制备与评价	146
实验三十六	硅磷酸铝分子筛 SAPO-34 的合成及其 催化甲醇合成低碳烯	147
第五部分 物理化学实验常用仪器		149
5.1	SHR-15 _B 燃烧热实验装置和 WLS 立式充氧器	149
5.2	SWC-II _D 型精密数字温度温差仪	153
5.3	数字式低真空测压仪和微压差测压仪	155
5.4	SWKY 数字控温仪	156
5.5	KWL 金属相图实验装置	158
5.6	EM-2A 型数字式电子电位差计	160
5.7	电导率仪	163
5.8	梅特勒-托利多系列实验室 pH 计	172
5.9	可见光分光光度计	173

5.10 阿贝折射仪.....	177
5.11 自动旋光仪.....	180
5.12 MB-1A 磁天平	184
5.13 NXS-11A 旋转粘度计	187
第六部分 部分物理化学实验常用数据表 193	
参考文献	199

物理化学实验是物理化学课程的重要组成部分,它综合运用了物理和化学领域的知识,培养学生观察、分析和解决问题的能力。本课程的教学目标是使学生掌握物理化学实验的基本知识和技能,了解物理化学实验的基本原理和实验现象,正确处理实验数据和计算实验结果,提高学生的实验技能和实验素养,为后续课程的学习打下基础。

(一) 课程简介

物理化学实验是物理化学课程的重要组成部分,它综合运用了物理和化学领域的知识,培养学生观察、分析和解决问题的能力。本课程的教学目标是使学生掌握物理化学实验的基本知识和技能,了解物理化学实验的基本原理和实验现象,正确处理实验数据和计算实验结果,提高学生的实验技能和实验素养,为后续课程的学习打下基础。

在整个实验过程中,实验的成败关键在于实验前的准备工作和实验过程中的操作。如有改变,应与指导教师进行讨论,不得擅自随意更改。

实验时要认真记录,对实验数据必须忠实。如发现某个数据有问题,应该及时纠正,并记录原始数据。所有数据都应记录在为本课程准备的实验记录本上。

实验中应注意爱护仪器,节约药品。实验结束后,整理桌面,归置仪器与药品,清扫地面,倒掉垃圾。如有损坏及时报告老师,按规定赔偿。

实验完毕后,将原始记录交指导教师签字后方可离开实验室。

(四) 实验报告

物理化学实验报告一般应包括:实验目的、实验原理、实验条件、实验步骤、实验数据、数据的处理、结果及讨论等。

实验数据尽可能以表格形式表示,每一项标题应简单、准确,不要遗漏某些实验条件的记录,如室温、大气压力等。

第一部分 绪 论

一、目的和要求

(一) 目的

物理化学实验是一门重要的基础实验课程,它综合运用了物理和化学领域研究中的一些重要实验技术和手段以及数学运算方法来研究物质的物理化学性质和化学反应规律。物理化学实验教学的目的是使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能,培养学生正确观察并记录实验现象和数据、正确处理实验数据和分析实验结果的能力,加深对物理化学基本理论的理解,提高学生灵活运用物理化学原理的能力。

(二) 实验预习

在进行实验之前,必须充分做好预习,预先了解实验的目的和原理、所用仪器的使用方法、实验操作过程和步骤及注意事项,做到心中有数,必要时参考教科书中的有关内容。在预习的基础上写出简明扼要的实验预习报告,其内容包括:实验目的和原理;主要的实验步骤和注意事项;设计一个原始数据记录表。

(三) 实验过程

在整个实验过程中,实验内容、实验条件和仪器操作都应严格按教材进行,如有改变,须与指导教师进行讨论,经指导教师同意后方可实施。

实验时要认真操作,仔细观察,积极思考。记录实验数据和现象必须忠实、准确,不能用铅笔记录数据,不能随意涂抹数据。如发现某个数据有问题,应该舍去时,可把原数据圈去,要养成良好的记录习惯。所有数据都应记录在为本课程准备的实验记录本上。

实验中应注意爱护仪器,节约药品。实验结束后,整理桌面,归置仪器与药品,清扫地面,倒掉垃圾。损坏仪器及时报告老师,按规定赔偿。

实验完毕后,将原始记录交教师检查并签名后方可离开实验室。

(四) 实验报告

物理化学实验报告一般应包括:实验目的,实验原理,实验条件,实验步骤,实验数据,数据的处理,结果及讨论等。

实验数据尽可能以表格形式表示,每一项标题应简单、准确,不要遗忘某些实验条件的记录,如室温、大气压力等。

数据处理中应写出计算公式,注明公式所需的已知常数的数值,注意各数值所用的单位。若计算结果较多时,最好也用表格形式表示。作图必须用坐标纸,图要端正地粘贴在报告上。

结果讨论是实验报告的重要部分。实验报告的讨论可包括:对实验现象的分析和解释、对实验结果的误差分析、对实验的改进意见、心得体会和查阅文献情况等。鼓励学生进一步深入进行该实验的设想。

一份好的实验报告应该符合实验目的明确、原理清楚、数据准确、作图合理、结果正确、讨论深入和字迹清楚等要求。

书写实验报告时,要求开动脑筋、钻研问题、耐心计算、仔细编写,反对粗枝大叶、字迹潦草。通过编写实验报告,达到加深理解实验内容、提高写作能力和培养严谨科学态度的目的。

二、物化实验室安全

物理化学实验的安全防护,是一个关系到培养良好的实验素质,保证实验顺利进行,保证实验者和国家财产安全的重要问题。物理化学实验中常用到高温、低温的实验条件,使用高气压(高压气瓶)、低气压(各种真空系统)、高电压和高频的仪器,而且许多精密的自动化设备日益普遍使用,因此需要实验者具备必要的安全防护知识,懂得应采取的预防措施,以及一旦事故发生后应及时采取的处理方法。

在《无机及分析实验》和《有机实验》中已就化学药品使用和实验室用电等安全防护事宜,反复作了介绍,在此结合“物理化学实验”这一课程的特点,着重介绍受压容器的安全防护,同时对实验者的人身安全防护作必要的补充。

(一) 使用受压容器的安全防护

物理化学实验使用的受压力容器主要指高压储气瓶和真空系统。

1. 高压储气瓶的安全防护

高压储气瓶是由无缝碳素钢或合金钢制成,按其所存储的气体及工作压力分类,如表 1-1 所列。

表 1-1 标准储气瓶型号分类表

气瓶型号	用 途	工作压力 /MPa	试验压力/MPa	
			水压试验	气压试验
150	氢、氧、氮、氩、氦、压缩空气等	15.0	22.5	15.0
125	二氧化碳及纯净水煤气等	12.5	19.0	12.5
30	氨、氯、光气等	3.0	6.0	3.0
6	二氧化硫	0.6	1.2	0.6

为了避免混淆,国家1966年颁布了气瓶安全监察规程,规定了各类气瓶的颜色,如表1-2所列。每个气瓶必须在其肩部刻上厂家和检验单位的钢印标记。使用期间的气瓶,每隔三年至少要检验一次。用来装腐蚀气体的气瓶,每两年至少检验一次,不合格者应降级使用或报废。

表 1-2

常用储气瓶的色标

气瓶名称	外表面颜色	字样	字样颜色	横条颜色
氧气瓶	天蓝	氧	黑	
氢气瓶	深绿	氢	红	红
氮气瓶	黑	氮	黄	棕
纯氢气瓶	灰	纯氢	绿	
氨气瓶	棕	氨	白	
压缩空气瓶	黑	压缩空气	白	
氨气瓶	黄	氨	蓝	
二氧化碳气瓶	黑	二氧化碳	黄	
氯气瓶	草绿	氯	白	白
乙炔瓶	白	乙炔	红	

使用储气瓶必须按正确的操作规程进行,以下简述有关注意事项:

(1) 气瓶放置要求

气瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源(如夏日应避免日晒,冬天与暖气片隔开,平时不要靠近炉火等)的地方,并用固定环将气瓶固定在稳固的支架、实验桌或墙壁上,防止受外来撞击和意外跌倒。易燃气体气瓶(如氢气瓶等)的放置房间,原则上不应有明火或电火花产生,确实难以做到时应该采取必要的防护措施。

(2) 使用时安装减压阀(CO_2 、 NH_3 气瓶可例外)

气瓶使用时要通过减压阀使气体压力降至实验所需范围。减压阀的结构如图1-1所示。阀腔被减压阀门分为高压室和低压室两部分。前者通过减压阀进口与气瓶连接,气压

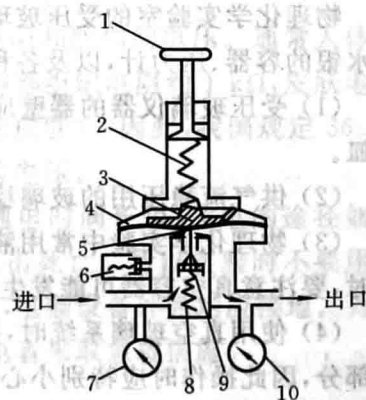


图 1-1 减压阀

- 1—手柄;2—主弹簧;
- 3—弹簧垫块;4—薄膜;
- 5—顶杆;6—安全阀;
- 7—高压表;8—弹簧;
- 9—活门;10—低压表

可由高压表读出,表示钢瓶内的气压;低压室经出口与工作系统连接,气压由低压表给出。当右旋减压阀手柄时,手柄压缩主弹簧,进而传动至弹簧垫块、薄膜和顶杆,将阀门打开。高压气体即由高压室经阀门节流减压后进入低压室。当达到所需压力时,停止旋转手柄。停止用气时,左旋手柄,使主弹簧恢复自由状态,阀门封闭。当压力超过许用值或减压阀发生故障时,安全阀会自动开启放气。

安装减压阀前应确定其连接尺寸规格是否与气瓶接头相符,接头处需用专用垫圈。一般可燃性气体气瓶接头的螺纹是反扣的,不燃性或助燃性气体气瓶接头的螺纹是右扣的。有些气瓶需使用专用减压器(如氨气瓶),各种减压器一般不得混用。

(3) 气瓶操作要点

气瓶需要搬运或移动时,应拆除减压阀,旋上瓶帽,并使用专门的搬移车。开启或关闭气瓶时,实验者应站在减压阀接管的侧面,不许将头和身体对准阀门出口,气瓶开启使用时,应首先检查接头连接处和管道是否漏气,确认无误后方可继续使用。使用可燃性气瓶时,更要防止漏气,并保持实验室通风良好。使用氧气瓶时,严禁气瓶接触油脂,实验者的手、衣服和工具上也不得沾有油脂。使用氢气瓶时,导管处应加防止回火装置。气瓶内气体不应全部用尽,应留有不少于 0.1 MPa 的压力气体,并在气瓶上标注已用完的记号。

2. 受压玻璃仪器的安全防护

物理化学实验室的受压玻璃仪器包括供高压或真空实验用的玻璃仪器、装载水银的容器、压力计,以及各种保温容器等。使用这类仪器时必须注意:

(1) 受压玻璃仪器的器壁应足够坚固,不能用薄壁材料或平底烧瓶之类的器皿。

(2) 供气流稳压用的玻璃稳压瓶,其外壳应裹有布套或细网套。

(3) 物理化学实验中常用液氮作为获得低温的手段。在将液氮注入真空容器时,要注意真空容器可能发生破裂,不要把脸靠近容器的正上方。

(4) 使用真空玻璃系统时,要注意任何一个活塞的开、闭均会影响系统的其他部分,因此操作时应特别小心,防止在系统内形成高温爆鸣气混合物或让爆鸣气混合物进入高温区。在开启或关闭活塞时,应两手操作,一手握活塞套,另一只手缓缓旋转内塞,务使玻璃系统各部分不产生力矩,以免扭裂。在用真空系统进行低温吸附实验时,当吸附剂吸附大量吸附质气体后,不能先将装有液氮的保温瓶从盛放吸附剂的样品管处移开,而应先启动机械泵对系统进行抽空,然后移开保温瓶。因为一旦先移去低温的保温瓶,又不对系统抽空,则被吸附的吸附质气体,由于吸附剂温度的升高,会大量脱附出来,导致系统压力过大,使封闭

玻璃系统爆裂。

(二) 实验者人身安全防护要点

(1) 实验者到实验室进行实验前,应首先熟悉仪器设备和各项急救设备的使用方法,了解实验楼的楼梯和出口,实验室内的电气总开关、灭火器具和急救药品在什么地方,以便一旦发生事故能及时采取相应的防护措施。

(2) 大多数化学药品都有不同程度的毒性,原则上应防止任何化学药品以任何方式进入人体。必须注意,有许多化学药品的毒性,是在相隔很长时间以后才会显示出来;不要持使用少量、常量化学药品的经验,任意移用于大量化学药品的情况;更不应将常温、常压下实验的经验,在进行高温、高压、低温、低压的实验时套用;当进行有危险性或在极端条件下的反应时,应使用防护装置,戴防护面罩和眼镜。

(3) 实验时应尽量少与有致癌变性能的化学物质接触,实在需要使用时应戴好防护手套,并尽可能在通风橱中操作。

(4) 在物理化学实验中,实验者要接触和使用各类电气设备,因此必须了解使用电气设备的安全防护知识。

① 实验室所用的电源为频率 50 Hz 的交流电。人体感觉到触电效应时电流强度约为 1 mA,此时会有发麻和针刺的感觉;通过人体的电流强度到了 6~9 mA,一触就会缩手;再高电流,会使肌肉强烈收缩,手抓住了带电体后便不能释放;电流强度达到 50 mA 时,人就有生命危险。因此使用电气设备安全防护的原则是不要使电流通过人体。

② 通过人体的电流强度大小,决定于人体电阻和所加的电压。通常人体的电阻包括人体内部组织电阻和皮肤电阻。人体内部组织电阻约 1 k Ω ,皮肤电阻约为 1 k Ω (潮湿流汗的皮肤)到数万欧姆(干燥的皮肤)。因此,我国规定 36 V、50 Hz 的交流电为安全电压,超过 45 V 都是危险电压。

③ 电击伤人的程度与通过人体电流大小、通电时间长短、通电的途径如何有关。电流若通过人体心脏或大脑,最易引起电击死亡。所以实验时不要用潮湿有汗的手操作电器,不应以两手同时触及电器,电器设备外壳均应接地。万一不慎发生触电事故,应立即切断电源开关,对触电者采取急救措施。

三、物理化学实验中的误差和数据处理

(一) 误差的种类及其产生的原因

在物理化学实验中,即便是同一实验者,使用同样的仪器,按照相同的实验方法进行实验,连续几次测定所得的数值往往或多或少地存在差异。一般取相近结果的平均值作为测定值,该测定值不一定是真实值。测定值与真实值之间的差值称为误差。误差的大小可以用来表示实验结果的可靠性。

误差一般分为两类:

1. 系统误差

在同一条件下多次测量同一量时,误差的符号保持恒定(恒定偏大或恒定偏小),其数值按某一确定的规律变化,这种误差称为系统误差。

产生这种误差的原因,主要有以下几种情况:

(1) 测量方法本身的限制:如采用了近似的测量方法和近似公式。例如,根据理想气体状态方程计算被测蒸气的摩尔质量时,由于实际气体对理想气体的偏差,用外推法求得的摩尔质量总比实际的摩尔质量为大。

(2) 仪器与药品带来的误差:如滴定管、移液管的刻度不准确、天平不灵敏、温度计的读数没有校正、药品不纯净引起所配溶液的浓度不准确等。

(3) 实验者本人习惯性误差:如滴定时,对溶液颜色的变化不敏感;读取仪表读数时视线偏于一边;使用秒表时,总是卡得较快或较慢等。

(4) 环境方面的影响:在测折射率、旋光度、光密度时,体系没有恒温,由于环境温度的影响,测量数据不是偏大就是偏小。

由于系统误差恒偏于一方,所以增加实验次数并不能使之消除。通常可采用几种不同的实验技术,或采用不同的实验方法,或改变实验条件,调整仪器,提高试剂的纯度等,以便确定有无系统误差存在,然后设法消除或使之减少。

2. 偶然误差

在同一实验条件下测定某一量时,从单次测量值看,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,呈现随机性。但是经多次测量,这些误差具有抵偿性,这类误差称为偶然误差。例如,同一实验者采用完善的仪器,选择恰当的方法,进行很精细的实验,但是在多次测量同一物理量时,仍然发现测量值之间存在着微小的差异,这就是偶然误差。偶然误差是由于实验时许多不能预料的其他因素造成的,如实验者视觉、听觉不灵敏,对仪器最小分度值以下的估计难以完全相同或操作技术的不熟练。又如在测量过程中外界条件的改变,如温度、压力不恒定、机械的振动、电磁场的干扰等。

从产生误差的原因来看,在任何测量中,偶然误差总是存在的。偶然误差虽可通过改进仪器和测量技术、提高实验操作的熟练程度来减小,但它不能通过校正的方法来消除,只能通过概率的计算,求得多次实验结果的最可能值。偶然误差的数值时正时负,存在正负相消的机会,测定的次数越多,偶然误差的平均值应该越小。所以增加测量次数是能够减少偶然误差的。

由于实验者犯了某种不应犯的错误,例如实验者读错了数据、写错记录或看错了仪器刻度等等所引起的误差称为过失误差。显然在实验中是不允许出现这类误差的。只要专心致志、细心地进行实验,完全可以避免这类误差的产生。

(二) 准确度和精密度

准确度是指测量值与真值符合的程度。精密度是指测量中所测数值重复性的 好坏。若实验的准确度高,说明测量值与真实值之间的差异小;实验的准确度 不高,说明测量值与真实值之间的差异大。假如所测数据重复性很好,那么此实 验结果的精密度高,反之,精密度低。根据以上叙述,很显然,若一组测定值的准 确度高,则此实验的系统误差和偶然误差都小;若一组测定值的精密度高,其偶 然误差必然小。

在多次测量同一物理量时,尽管精密度很高,但准确度不一定好。例如在一 个大气压下,测量水的沸点 50 次,假如每次测量的数值都在 $98.2 \sim 98.3^{\circ}\text{C}$ 之 间,如 98.25°C , 98.23°C , 98.28°C ..., 那么这些测量值的精密度很高,但是它 们并不准确,因为在 1 个大气压下,水的沸点应该是 100°C , 这个真实值与测量 值之间的差异是由系统误差产生的。

(三) 误差的表示方法

表示实验误差的方法很多。测量值与真值之间的偏差,称为绝对误差。绝 对误差与真值之比称为相对误差。即

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

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

一个量的真值,不可能通过实验求出,所以只好根据多次测定的结果求平均 值,以此作为最可能值。测定的次数越多,最可能值越趋近于真值。若在实验中 对某量进行 k 次测量,各次测量的绝对误差分别为 $\Delta N_1, \Delta N_2, \dots, \Delta N_k$, 它们的 算术平均值称为平均绝对误差,以 ΔN 表示,即

$$\Delta N = \frac{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \dots + \Delta N_k}{k}$$

将平均绝对误差 ΔN 与真值相比,其商即为平均相对误差,即

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

实际上,在物理化学实验中,测定的次数总是有限的,因此不得不以较少的 测量次数所得结果的平均值代替真值或最可能值,用来计算实验的误差。严格 地说,以平均值代替真值计算得到的误差应称为偏差,因而分别有

$$\text{绝对偏差} = \text{测量值} - \text{平均值}$$

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

$$\text{平均绝对偏差} = \text{各次绝对偏差的算术平均值}$$

$$\text{平均相对偏差} = \frac{\text{平均绝对偏差}}{\text{平均值}}$$

除已给出真值的实验外,通常就以平均绝对偏差和平均相对偏差表示实验的误差。

(四) 测量的精密度

对实验精密度的估计是根据偶然误差的计算确定的。偶然误差的表示方式最常见的有以下两种。

1. 平均绝对偏差和平均相对偏差

假设在同一实验条件下,对某物理量进行 k 次测量,每次测量值分别为 $N_1, N_2, \dots, N_k$, k 次测量的平均值 N 为

$$N = \frac{N_1 + N_2 + \dots + N_k}{k}$$

各次测量的绝对偏差分别为

$$\Delta N_1 = N_1 - N$$

$$\Delta N_2 = N_2 - N$$

$\vdots$

$$\Delta N_k = N_k - N$$

各次测量的相对偏差为 $\frac{\Delta N_1}{N}, \frac{\Delta N_2}{N}, \dots, \frac{\Delta N_k}{N}$, 根据以上所述,平均绝对偏差 ΔN 为

$$\Delta N = \frac{|\Delta N_1| + |\Delta N_2| + \dots + |\Delta N_k|}{k}$$

$$\text{平均相对偏差} = \Delta N / N$$

2. 平方根偏差

根据对偶然误差的研究,发现它符合高斯分布曲线(图 1-2),横坐标为偶然误差 δ ,纵坐标为偶然误差出现的次数 n 。这种曲线又称正态分布曲线,其函数形式为

$$n = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}\right)$$

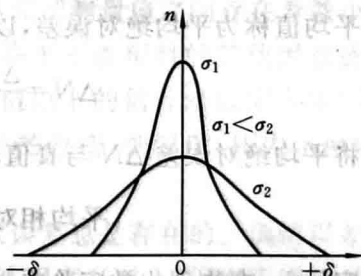


图 1-2 偶然误差正态分布曲线

式中, $\sigma = \sqrt{\frac{1}{k} \sum \delta_i^2}$, σ 为均方根误差, k 为测量次数。

从图 1-2 可以看出, σ 越小,误差分布曲线越尖锐,说明测量的精密度越高; σ 越大,误差分布曲线越平缓,说明测量的精密度越低。所以均方根误差可表示测量的精密度。它可以作为评价精密度的标准,所以又称为标准误差。

在实际运算中,可以用绝对偏差代替偶然误差,所以均方根偏差应为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta N_i^2}{k-1}} = M$$

上述表示偶然误差的方法,都可以用来衡量实验的精密度。根据误差理论,用均方根偏差表示实验的精密度最好。但是,这种方法计算繁琐,而平均偏差的计算要简便得多。所以,在一般的实验中,用平均绝对偏差和平均相对偏差表示实验的精密度即可。

(五) 间接测量结果的误差计算——误差的传递

在大多数物理化学实验中,往往要测量几个物理量,通过运算才能得到所需要的结果,这称为间接测量。在间接测量中,每次直接测量的准确度都会影响最后结果的准确性。下面讨论怎样通过直接测量的误差计算间接测量的误差。

设直接测量的数据为 x 及 y , 其绝对误差为 dx 、 dy , 最后结果为 N , x 、 y 与 N 的函数关系为

$$N = F(x, y)$$

对上式微分

$$dN = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) dy$$

因此在运算过程中,误差 dx 和 dy 就会影响最后结果 N , 使其产生 dN 的误差。各种运算过程所受影响的规律如表 1-3 所列。

表 1-3 各种运算过程所受影响的规律

运算过程	绝对误差	相对误差
$N = x + y$	$\pm(dx + dy)$	$\pm\left(\frac{dx}{x} + \frac{dy}{y}\right)$
$N = x - y$	$\pm(dx + dy)$	$\pm\left(\frac{dx}{x} + \frac{dy}{y}\right)$
$N = xy$	$\pm(xdy + ydx)$	$\pm\left(\frac{dx}{x} + \frac{dy}{y}\right)$
$N = \frac{x}{y}$	$\pm\left(\frac{xdy + ydx}{y^2}\right)$	$\pm\left(\frac{dx}{x} + \frac{dy}{y}\right)$
$N = x^m$	$\pm(mx^{m-1}dx)$	$\pm\left(m\frac{dx}{x}\right)$
$N = \ln x$	$\pm\left(\frac{dx}{x}\right)$	$\pm\left(\frac{dx}{x \ln x}\right)$
$N = \sin x$	$\pm(\cos x dx)$	$\pm(\cot x dx)$
$N = \cos x$	$\pm(\sin x dx)$	$\pm(\tan x dx)$