

21世纪应用型高等院校示范性实验教材

主 编 夏海涛

物理化学实验

第二版

WULIHUAXUESHINYAN

 南京大学出版社


21世纪应用型高等院校示范性实验教材

物理化学实验

WULIHUAXUESHIYAN

第二版

主 编 夏海涛

 南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 / 夏海涛主编. — 2 版. — 南京 :
南京大学出版社, 2014. 12

21 世纪应用型高等院校示范性实验教材

ISBN 978-7-305-14404-2

I. ①物… II. ①夏… 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(2014)第 285449 号

出版者 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093

出版人 金鑫荣

丛 书 名 21 世纪应用型高等院校示范性实验教材

书 名 物理化学实验

主 编 夏海涛

责任编辑 潘新华 蔡文彬 编辑热线 025-83686531

照 排 南京南琳图文制作有限公司

印 刷 南京人民印刷厂

开 本 787×1092 1/16 印张 17.5 字数 428 千

版 次 2014 年 12 月第 2 版 2014 年 12 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-305-14404-2

定 价 32.00 元

网址: <http://www.njupco.com>

官方微博: <http://weibo.com/njupco>

官方微信号: njupress

销售咨询热线: (025) 83594756

· 版权所有, 侵权必究

· 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

序

进入新世纪,随着社会经济的发展,各行各业对人才的需求呈现出多元化的特点,对应用型人才的需求也显得十分迫切,因此我国高等教育的建设面临着重大的改革。就目前形势看,大多数的理、工科大学,高等职业技术学院,部分本科院校办的二级学院以及近年来部分由专科升格为本科层次的院校,都把办学层次定位在培养应用型人才这个平台上,甚至部分定位在研究型的知名大学,也转为培养应用型人才。

应用型人才是能将理论和实践结合得很好的人才,为此培养应用型人才需理论教学与实践教学并行,尤其要重视实践教学。

针对这一现状及需求,教育部启动了国家级实验教学示范中心的评审,江苏省教育厅高教处下达了《关于启动江苏省高等学校基础课实验教学示范中心建设工作的通知》,形成国家级、省级实验教学示范体系,意在促进优质实验教学资源的整合、优化、共享,着力提高大学生的学习能力、实践能力和创新能力。基础课教学实验室是高等学校重要的实践教学场所,开展高等学校实验教学示范中心建设,是进一步加强教学资源建设,深化实验教学改革,提高教学质量的重要举措。

我们很高兴地看到很多相关高等院校已经行动起来,除了对实验中心的硬件设施进行了调整、添置外,对近几年使用的实验教材也进行了修改和补充,并不断改革创新,使其有利于学生创新能力培养和自主训练。其内容涵盖基本实验、综合设计实验、研究创新实验,同时注重传统实验与现代实验的结合,与科研、工程和社会应用实践密切联系。实验教材的出版是创建实验教学示范中心的重要成果之一。为此南京大学出版社在为“示范中心”出版实验教材方面予以全面配合,并启动“21世纪应用型高等院校示范性实验教材”项目。该系列教材旨在整合、优化实验教学资源,帮助示范中心实现其示范作用,并希望能够为更多的实验中心参考、使用。

教学改革是一个长期的探索过程,该系列实验教材作为一个阶段性成果,提供给同行们评议和作为进一步改革的新起点。希望国内广大的教师和同学能够给予批评指正。

孙尔康

2006年3月

第二版前言

本书为适应教学需要,在第一版的基础上,对内容作了较大的改动,增加了两个基础实验:恒温槽性能测试和摩尔质量的测定;一个综合性实验:废液中环己烷的回收。将原 KCl 溶解焓的测定、Pb-Sn 系统相图的绘制、离子迁移数的测定、电池电动势法测定氯化银的溶度积、溶胶的电泳、临界胶束浓度的测定、溶液吸附法测定固体比表面积改为设计性实验;将原配合物组成及稳定常数的测定、电导法测定难溶盐溶解度、碳钢在碳酸铵溶液中极化曲线的测定、旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数改为综合性实验。

本书由淮海工学院、北京航空航天大学 and 齐齐哈尔大学三所院校共同编写。淮海工学院夏海涛任主编,北京航空航天大学许越、齐齐哈尔大学郝治湘、淮海工学院李咏梅和周丽华任副主编。其中淮海工学院夏海涛编写实验 2.18,2.20,2.21,2.22,2.23,2.31,2.32,2.33,2.34,4.5,北京航空航天大学许越编写实验 2.2,2.24,2.25,2.30,齐齐哈尔大学郝治湘编写实验 2.6,2.19,2.27,2.28,2.29,3.2,3.6,3.7,4.1,淮海工学院李咏梅编写实验 2.1,2.3,2.7,2.8,2.13,2.14,2.15,2.26,3.3,3.5,4.2,4.3 和基础知识及技能,淮海工学院周丽华编写绪论和实验 2.4,2.5,2.9,2.10,2.11,2.12,2.16,2.17,3.1,3.4,4.4。另外,齐齐哈尔大学的韩成利、吴也平、李喆、邬洪源、陈伟、梁敏也参加了部分编写工作,在此深表感谢。全书由淮海工学院夏海涛统编定稿。

由于我们的水平有限,书中还存在许多缺点和错误,恳请广大师生和各位读者批评指正。

编者

2014 年 12 月

目 录

第 1 章 绪论	(1)
§ 1.1 物理化学实验课的教学目的和基本要求	(1)
§ 1.2 物理化学中设计性实验的实验设计方法	(2)
§ 1.3 物理化学实验的安全防护	(3)
§ 1.4 数据记录及有效数字的运算	(4)
§ 1.5 测量误差及测定结果的数据处理	(6)
第 2 章 基础实验	(25)
实验 2.1 恒温槽性能测试	(25)
实验 2.2 燃烧热的测定	(30)
实验 2.3 Victor Meyer 法测定摩尔质量	(34)
实验 2.4 中和热的测定	(37)
实验 2.5 凝固点降低法测定固体物质摩尔质量	(41)
实验 2.6 静态法测定液体饱和蒸气压	(45)
实验 2.7 液相反应平衡常数的测定	(50)
实验 2.8 合成氨反应平衡常数的测定	(54)
实验 2.9 差热分析	(57)
实验 2.10 氨基甲酸铵分解反应平衡常数和热力学函数的测定	(65)
实验 2.11 气相色谱法测无限稀释活度系数和偏摩尔溶解焓	(69)
实验 2.12 乙醇-环己烷气-液平衡相图	(78)
实验 2.13 强电解质极限摩尔电导的测定——电导测定法	(87)
实验 2.14 电导法测定弱电解质的电离常数	(92)
实验 2.15 原电池电动势的测定	(94)
实验 2.16 电动势法测量化学反应的热力学函数	(104)
实验 2.17 电动势法测定电解质溶液的平均活度系数	(106)
实验 2.18 过氧化氢分解反应速率常数的测定	(110)
实验 2.19 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	(114)
实验 2.20 环戊烯气相热分解反应	(117)
实验 2.21 丙酮碘化反应动力学	(122)
实验 2.22 甲酸氧化动力学	(129)
实验 2.23 过渡金属配离子的离解速率	(136)
实验 2.24 催化剂活性的测定——甲醇分解	(145)

实验 2.25	脉冲式微型催化反应器评价催化剂活性	(153)
实验 2.26	黏度法测定高聚物摩尔质量	(158)
实验 2.27	溶胶的制备、纯化及聚沉值的测定	(162)
实验 2.28	电渗	(166)
实验 2.29	BET 静态重量法测定固体物质的比表面	(170)
实验 2.30	溶液表面张力的测定——最大气泡压力法	(173)
实验 2.31	分子磁化率测定	(177)
实验 2.32	苯及其衍生物的紫外光谱测定	(181)
实验 2.33	偶极矩的测定	(183)
实验 2.34	X 射线衍射法测定晶胞常数	(188)
第 3 章	设计性实验	(192)
实验 3.1	KCl 溶解焓的测定	(192)
实验 3.2	Pb-Sn 系统相图的绘制	(194)
实验 3.3	离子迁移数的测定	(200)
实验 3.4	电池电动势法测定氯化银的溶度积	(204)
实验 3.5	溶胶的电泳	(206)
实验 3.6	临界胶束浓度的测定	(209)
实验 3.7	溶液吸附法测定固体比表面积	(212)
第 4 章	综合性实验	(216)
实验 4.1	废液中环己烷的回收	(216)
实验 4.2	配合物组成及稳定常数的测定	(219)
实验 4.3	电导法测定难溶盐溶解度	(222)
实验 4.4	碳钢在碳酸铵溶液中极化曲线的测定	(226)
实验 4.5	旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	(231)
第 5 章	基本知识与技能	(239)
§ 5.1	温度的测量和控制	(239)
§ 5.2	气体压力的测量	(248)
§ 5.3	真空技术	(253)
§ 5.4	标准电池	(261)
§ 5.5	盐桥	(262)
§ 5.6	甘汞电极	(263)
§ 5.7	电源	(264)
§ 5.8	汞的安全使用	(268)
附录	t 分布表	(269)

第1章 绪论

§ 1.1 物理化学实验课的教学目的和基本要求

一、物理化学实验的教学目的

物理化学是以物理的理论和实验方法,用数学计算作为工具来研究化学问题的一门学科,因而物理化学实验主要是应用物理学原理与技术,使用一种仪器或若干种仪器结合在一起构成一个测量系统,对系统的某一物理化学性质进行测量,进而研究化学问题,它综合了化学领域中各分支所需的基本实验工具和研究方法。开设物理化学实验课的主要目的是:

1. 使学生了解物理化学的实验方法,掌握物理化学的基本实验技术和技能,学会测定物质特性的基本方法,熟悉物理化学实验现象的观察与记录、实验条件的判断与选择、实验数据的测量与处理、实验结果的分析与归纳等一套严谨的实验方法,从而加深对物理化学基本理论和概念的理解。

2. 通过实验培养学生的实验能力、创新思维能力与进行初步科研的能力。首先,学生在实验中通过思考、分析、对比、综合归纳才能得出实验结果,这个过程培养了学生的逻辑思维能力和创造力。其次,物理化学实验不同于其他的基础化学实验,它是由学生自己预习教材、参考书、仪器使用说明书和工具书等,自己完成实验任务。教师只是指导实验,而不是给学生讲实验。因此,学生完成物理化学实验就能极大地锻炼学生的自学能力。此外,在完成物理化学实验后,学生应根据某一具体的目的要求,查阅资料,根据实验原理,拟定实验方案,选用合适的配套仪器,设计实验步骤,测定和处理测量数据。具有进行一般的实验研究工作能力(如毕业论文实验设计等)。

3. 培养学生观察实验现象,正确记录和处理数据,进行实验结果的分析与归纳,以及书写规范、完整的实验报告等能力,并养成严肃认真、实事求是的科学态度和作风。

二、物理化学实验的基本要求

1. 实验预习

学生在做实验之前,要充分预习。预习是由学生预习相关实验教材、参考书、说明书等,明确实验目的和原理,了解所用仪器的结构及使用方法。掌握实验要测定的数据及操作步骤。在此基础上,写出预习报告。预习报告的内容应包括实验目的、实验基本原理、实验所使用的仪器和试剂、实验操作计划和步骤、实验的注意事项、列出实验数据表格、提出预习中的问题等。

实验前的预习是否充分,直接关系到实验效果和实验能否正常进行。无预习报告的学生,不允许进行实验。

2. 实验操作

学生要严格遵守实验室的各项规章制度,严格执行操作规程。实验操作前首先要核对仪器、试剂等是否齐全。遇有仪器损坏,应立即报告教师,查明原因,并登记。不了解仪器使用方法时,不得乱试,不得擅自拆卸仪器。仪器装置安装好后,必须先经指导教师检查无误后,方可按计划进行实验操作。公用仪器及试剂瓶不得随意更动原有位置,用毕要立即放回原处。在实验操作中要严格控制实验条件,并客观、正确地记录原始数据。实验原始数据要记录在记录本上,且注意整洁清楚,尽量采用表格形式,养成良好的记录习惯。记录时不能用铅笔或红笔,如果需要改正,可在不正确的记录上画一条线,使其清晰地留下,然后在原有记录旁边或下面写上改正的数据。学生在实验中要充分利用实验时间,观察现象,记录数据,分析和思考问题。不得大声喧哗。实验完毕离开实验室前,要整理和清洁实验所用的仪器、试剂和其他用品,作好仪器使用记录,在实验教师审查实验数据并签字,验收实验仪器和用品合格后,方能离开实验室。

3. 实验报告

实验报告是实验工作的总结。它使学生在实验数据处理、作图、误差分析、解决问题等方面得到训练和提高。实验报告应包括实验目的和基本原理,使用的仪器和试剂,实验装置,操作步骤,原始实验数据及数据处理(列出原始数据、计算公式、作出必要的图形等),讨论和完成教材提出的问题。

实验报告的讨论部分可以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。实验结果的误差应在误差的允许范围内,否则应重做实验。

教师根据学生的实验操作和实验报告及期末考试三个方面,综合评定学生的实验成绩。

§ 1.2 物理化学中设计性实验的实验设计方法

物理化学实验中的多数题目是在前人科学研究的基础上,经过归纳、总结、简化而逐渐成形的。所以物理化学实验与科学研究工作之间没有不可逾越的鸿沟,在设计思路、测量原理和方法上基本类同,只是在测量仪器、测量系统、测量步骤等具体内容上作了某些改变,以适应教学实验的条件和满足教学的需要。因此学会物理化学实验的设计思路和方法,对于学生今后做毕业论文或从事科学研究工作是十分必要的。为了培养这方面的能力,本书安排了一定数量的设计性实验,使学生有机会在实践中学到一些实验设计的常识和方法。下面简述一下学生拿到设计实验题目后,如何进行工作。

1. 设计程序

(1) 认真研究题目的内容和要求,包括题目所属的范畴,数据结果要求的精密度和准确度,哪些是直接测量的量,哪些是间接测量的量,难点是什么,影响因素有哪些等。

(2) 进行调研工作,查阅有关的文献资料,包括前人采用过的实验原理、实验方法、仪器装置、反应容器等,进行分析、对比、综合、归纳。

(3) 对实验的整体方案和某些难点的局部方案进行初步的设想和规划,并写出预习报

告(除常规的要求外,必须有整体测量示意图及所需的仪器、试剂清单)。实验前一周将预习报告交任课教师,以便审查方案和准备仪器、试剂,否则不予做实验。

2. 设计方法

(1) 首先根据题目内容和要求,选择合适的实验研究原理和测量方法。可以从前人已做过的工作中选择,也可以在前人研究的基础上提出新的实验研究原理和测量方法,也可以将前人的实验研究方案作些改进。当然如能取各家之长,重新设计更完善的实验模型则更好。

(2) 选配合适的测量仪器。在测量原理和测量方法确立之后,应着眼于选配合适的测量仪器。所选仪器的灵敏度、最小分配值和准确度应满足测量的误差要求,但勿盲目追求高、精、尖。测量装置要尽可能简便,容易操作与筹建。特别注意实验仪器的精度配套,否则会造成不必要的浪费。例如:若实验结果用记录仪记录,通常只有3位有效数字,所以如果实验中需要测定电压数值,则不必选用有5位以上数字的数字电压表。

(3) 反复实践,不断改进。实践是检验真理的标准。实验设计方案是否可行,最后要通过实验来验证。由于人们的认识与客观事物的规律不一定完全符合,因此在实践中出现这样那样的问题是必然的。要善于发现问题,总结失败的经验教训,不怕困难。在反复实践中不断改进,不断完善,直至取得满意的结果。

总之设计的原则应体现科学观念、实践观念与经济观念。

§ 1.3 物理化学实验的安全防护

化学实验室中有各种实验所必需的试剂与仪器,所以常常潜藏着诸如着火、爆炸、中毒、灼伤、触电等安全隐患,这就要求实验者具备必要的安全防护知识,懂得应采取的预防措施,以及一旦发生事故应及时采取的处理方法。这里主要结合物理化学实验的特点从安全用电、使用化学试剂及使用仪器的安全、防止环境污染三个方面作如下介绍。

1. 用电安全

违章用电常常可能造成人身伤亡、火灾、仪器损坏等严重事故。在物理化学实验中,实验者要接触和使用各类电器设备,因此要了解使用电器设备的安全防护知识。主要需要注意以下几点:

(1) 使用仪器要正确选用电源,接线要正确、牢固。物理化学实验室总电闸一般允许最大电流为30~50 A。超过时会使空气开关跳闸。一般实验台上分闸的最大允许电流为15 A。使用功率很大的仪器,应事先计算电流量。实验应按规定配制空气开关,避免由于过载而引起火灾或其它严重事故。

(2) 尽可能不使电线、电器受到水淋或浸在导电的液体中。比如,实验室中常用的加热器如电热刀或电灯泡的接口不能浸在水中。操作仪器时手要保持干燥,切记不要用手摸电源。

(3) 仪器仪表要严格按照说明书进行操作,没有特殊的情况在使用过程中不准断电。

(4) 在安装和拆除接线等工作时一定要在断电的状态下进行,以防止触电和电器短路。

(5) 实验结束后,关闭仪器开关,拔掉仪器接线插头。

(6) 如果有人不慎发生触电事故,应立即切断电源开关,并请医生救助。要使触电者保持安静和舒适,不要给予任何刺激。

2. 使用化学试剂及使用仪器的安全

(1) 防毒

大多化学药品都具有毒性。其毒性可通过呼吸道、消化道、皮肤等进入人体。防毒的关键是尽量减少或杜绝毒物进入人体。因此实验前应了解所用药品的毒性、性能和防毒的保护措施。涉及到有毒气体的实验应在通风橱中操作。此外还要注意不得在实验室内喝酒、抽烟、吃食物,饮具不能带入实验室,离开实验室要洗手。

(2) 防爆

可燃性气体与空气混合比例达到爆炸极限时,只要有适当的热源诱发,就会引起爆炸。所以防止爆炸就要从两个方面进行防护。一方面应尽量防止可燃性气体散失到室内空气中,并保持室内通风良好,不使其形成可能发生爆炸的混合气。另一方面,在操作大量可燃性气体时,要尽量避免明火,严禁用可能产生电火花的电器以及防止铁器撞击产生火花等。

有些固体试剂如高氧化物、过氧化物等受热或受到震动时易引起爆炸,使用时应按要求进行操作。特别应防止强氧化剂与强还原剂存放在一起。在操作可能发生爆炸的实验时,应有防爆措施。

(3) 防火

实验室防火主要注意两个方面:第一是防止电火。用电一定要按规定操作(前述)。第二是化学试剂着火。许多有机试剂都是易燃品,使用这些试剂时应远离火源。实验室一旦起火,要立即灭火,同时防止火势蔓延(如采取切断电源,移走易燃药品等措施)。灭火要针对起因选用合适的办法。一般的小火可用湿布、石棉布或沙子覆盖燃烧物,即可被扑灭。火势大时可用泡沫灭火器。但电器设备所引起的火灾,只能使用二氧化碳或四氯化碳灭火器,不能使用泡沫灭火器,也不能用水浇,以免触电。

(4) 防灼伤

强酸、强碱、强氧化剂等都会腐蚀皮肤。尤其要防止进入眼内,使用时除了要有防护措施外,实验者一定要按规定操作。实验室还有高温灼伤如电炉、高温炉和低温冻伤如干冰、液氮等。在进行这些操作时都应按规定操作。一旦受伤要及时治疗。

3. 环境安全

环境受到化学公害是目前人们日益关心和认识到的问题。无论在化学实验室或其他地方,实际上都不可能不受到化学公害或是没有受到化学公害的危险。化学工作者的职责之一是认识了解化学公害并推断需要采取哪些预防措施来消除或限制这些化学公害。化学药品大都具有一定毒性,随意排放会造成环境污染。在实验操作结束后,废弃的药品能回收的最好回收,不能回收的一定要按要求进行处理后才能排放。实验废弃的药品排放时一定要符合环保的要求。

§ 1.4 数据记录及有效数字的运算

为了得到准确的实验结果,不仅要准确的测量物理量,而且还要正确地记录测得的数据和进行相关运算。一个物理量的数值,不仅能反映出其数值的大小,而且要能正确地反映数

据的可靠程度,反映实验方法和所用仪器的精确程度。因此,在实验数据的记录和结果的计算中,保留几位数字不是任意的,要根据测量仪器和数据处理方法来决定。例如用分析天平称量某物质为 0.1101 g (分析天平感量为 0.1 mg),不能记录为 0.110 g 或 0.11010 g 。 $(25.0 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 是用普通温度计测量的,而 $(25.00 \pm 0.02)^\circ\text{C}$ 则是用 $1/10$ 精确度的温度计测量的。所以,科学地记录实验数据和正确表达保留计算结果位数是很重要的,不能随便增加或减少位数。由于有效数字与测量仪器精度有关,实验数据中任何一位数都是有意义的,数据的位数不能增加或减少,它包括测量中的几位可靠数字和最后估计的一位可疑数字。在了解了有效数字的意义后,我们再来明确一下有效数字的位数及有效数字的运算规则。

1. 有效数字的位数

(1) 有效数字的位数是指从左边第一位不为零的数字至最后一位数字,与十进制位的变换无关,与小数点的位数无关。下列四个数字中,前三个都是三位有效数字:

$$158, \quad 0.158, \quad 0.000158, \quad 158000$$

对中间二个数据,因表示小数位置的“0”不是有效数字,不难判断为三位有效数字,但最后一个数据其后面三个“0”究竟是表示有效数字,还是标志小数点位置则无法判定。为了明确的表示有效数字,一般采用指数表示法若把上面四个数字用指数表示为:

$$1.58 \times 10^2, \quad 1.58 \times 10^{-1}, \quad 1.58 \times 10^{-4}, \quad 1.58 \times 10^5$$

则很清楚。写成 1.58×10^4 表示三位有效数字,若写成 1.2340×10^5 ,则表示五位有效数字。若某个物理量的第一位的数值等于或大于 8,则有效数字的总位数可以多算一位,例如 9.15 虽然实际上只有三位有效数字,但在运算时可以看作四位有效数字,计算平均值时,若有 4 个数或超过 4 个数相平均,则平均值的有效数字位数可增加一位。

(2) 任何一次直接测量值都要记到仪器刻度的最小估计读数,即记到第一位可疑数字。如测量某电解质溶液电导率为 $0.1423\text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,最后一位数字 3 是可疑的,可能有正负一个单位的误差,即该溶液的实际电导率是在 $(0.1423 \pm 0.0001)\text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 范围内的某一值。

(3) 任何一物理量的数据,其有效数字的最后一位数在位数上与误差的最后一位一致。另外误差一般只有一位有效数字,至多不超过二位。如某物理量的测量值是 1.58,误差是 0.01,则

1.58 ± 0.01: 正确;

1.58 ± 0.1: 错误,缩小了结果的精确度;

1.58 ± 0.001: 错误,扩大了结果的精确度。

(4) 有效数字的位数越多,数值精确程度也越大,即相对误差就越小,如:

1.35 ± 0.01: 表示三位有效数字,相对误差 0.7%;

1.3500 ± 0.0001: 表示五位有效数字,相对误差 0.007%。

(5) 在舍弃不必要的数字时,应用“4 舍 6 入,5 成双”原则。即欲保留的末位有效数字的后面第一位数字为 4 或小于 4 时,则弃去;若为 6 或大于 6 时则在前一位(即有效数字的末位)加上 1;若等于 5 时,如前一位数字为奇数则加上 1(即成双),如前一位数字为偶数则舍弃不计。

2. 有效数字的运算规则

(1) 加减运算

当几个数据相加或相减时,计算结果的有效数字末位的位置应以各项中小数点后位数

最少的数据为依据,即与绝对误差最大的那项相同。例如 0.012 1, 25.64, 1.057 82, 三个数据相加,若各数末位都有 ± 1 个单位的误差,则 25.64 的绝对误差 ± 0.01 为最大的,也就是小数点后的位数最少的是 25.64 这个数,所以计算结果的第二位已属可疑,其余两个数据按有效数字位数的最后一条的方法整理后只保留两位小数。因此 0.012 1 应写成 0.01; 1.057 82 应写成 1.06。三者之和为 $0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$ 。

在大量数据的运算中,为使误差不迅速积累,对参加运算的所有数据,可以多保留一位可疑数据(多保留的这位数字叫“安全数字”)。

(2) 乘除运算

当几个数据相乘除时,计算结果的有效数字位数应以各值中相对误差最大的那个数(有效数字位数最少的数)为依据。

例如: $2.3 \times 0.524 = 1.2$ 中,取 2.3 的两位有效数字; $\frac{1.751 \times 0.019 1}{91} = 3.68 \times 10^{-4}$ 中, 91 的有效数字位数最少,但由于其第一位大于 8,所以应看为三位有效数字。

在复杂运算中,中间各步的有效数字位数可多保留一位,以免由于取舍引起误差的积累,影响结果的准确性。

(3) 对数和指数运算

所取对数位数应与真数的有效数字的位数相同或多一位。

(4) 在所有的计算中,常数 π , e 数值及乘除因子如 $\sqrt{2}$ 和 $1/2$ 等的有效数字位数,可认为无限制,即在计算过程中,需要几位就可以写几位。取自手册的常数可按需要取有效数字的位数也是如此。

§ 1.5 测量误差及测定结果的数据处理

物理化学实验通常是在一定条件下测定系统的一种或几种物理量的大小,然后用计算或作图的方法求得所需的实验结果。在测定过程中,即使采用最可靠的测量方法,使用最精密的仪器,由技术很熟练的人员进行操作,也不可能得到绝对准确的结果。因为在任何测量过程中,误差是客观存在的。因此我们应该了解实验过程中误差产生的原因及出现的规律,以便采取相应措施减少误差。另一方面,需要对测试数据进行正确的处理,以获得最可靠的数据信息。在本实验课中除了学习误差的基本概念外,还要求学生能计算间接测量的误差,掌握作图方法,以及正确表达测量结果等。这些内容是物理化学实验技能的必备素质,一定要给予足够的重视。

一、基本概念

1. 误差与准确度

误差是指测定值 x_i 与真值 a 之差。误差的大小可用绝对误差 E 和相对误差 E_r 表示,即

$$E = x_i - a, \quad (1.5-1)$$

$$E_r = \frac{x_i - a}{a} \times 100\%, \quad (1.5-2)$$

相对误差表示误差占真值的百分率。

例如分析天平称量物体的质量分别为 1.6380 g 和 0.1637 g, 假定两者的真实质量分别为 1.6381 g 和 0.1638 g, 则两者称量的绝对误差分别为

$$E = 1.6380 - 1.6381 = -0.0001 \text{ (g)},$$

$$E = 0.1637 - 0.1638 = -0.0001 \text{ (g)}.$$

两者称量的相对误差分别为

$$E_r = \frac{-0.0001}{1.6381} \times 100\% = -0.006\%,$$

$$E_r = \frac{-0.0001}{0.1638} \times 100\% = -0.06\%.$$

从上例可知, 绝对误差相等, 相对误差并不一定相同。第一个称量结果的相对误差为第二个称量结果相对误差的十分之一。由此我们得出这样的结论: 同样的绝对误差, 当被测定的量较大时, 相对误差就比较小, 测定的准确度也就比较高。因此, 用相对误差来表示各种情况下测定结果的准确度更为确切些。

绝对误差和相对误差都有正值和负值。正值表示测量结果偏高, 负值表示测量结果偏低。实际测量中, 真值实际上是无法获得的, 人们常常用纯物质理论值、国家标准局提供的标准参考物质的证书上给出的数值或多次测定结果的平均值当作真值。

准确度(正确度): 它反映了由系统误差引起的测量值与真值的偏离程度。系统误差愈小, 测量结果的准确度愈高。准确度的定义为:

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - a|, \quad (1.5-3)$$

式中: n 为测量次数; x_i 为第 i 次的测量值; a 为真值。

由于在大多数物理化学实验中, 真值 a 是我们要求的测定的结果, 因此 b 值就很难得到。但一般可近似地用标准值 $x_{\text{标}}$ 来代替 a ($x_{\text{标}}$ 是用其他更可靠方法测出的值, 也可用文献手册查的公认值代替)。此时测量的准确度可近似表示为:

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{标}}|. \quad (1.5-4)$$

如果实验结果没有 $x_{\text{标}}$, 则可用不同的实验方法经过多次测量结果的平均值代替 $x_{\text{标}}$ 。但最终结果还需实践的检验。

2. 偏差与精密度

偏差是指个别测定结果与几次测定结果的平均值 \bar{x} 之间的差别。与误差相似, 偏差也有绝对偏差 d_i 和相对偏差 d_r 之分。测定结果与平均值之差为绝对偏差, 绝对偏差在平均值中所占的百分率或千分率为相对偏差, 即

$$d_i = x_i - \bar{x}, \quad (1.5-5)$$

$$d_r = \frac{|x_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \times 100\%. \quad (1.5-6)$$

各偏差值的绝对值的平均值, 称为单次测定的平均偏差 \bar{d} , 又成为算术平均偏差, 即

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|. \quad (1.5-7)$$

单次测定的相对平均偏差 \bar{d}_r 表示为

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{x} \times 100\% \quad (1.5-8)$$

精密度反映了同一物理量多次测量结果的彼此符合程度。反映了偶然误差对测量结果的影响。偶然误差愈小,测量值彼此愈符合,则精密度愈高。精密度的大小还反映了测量结果的有效数字位数多少(与所用测量仪器的分辨能力有关)。如果测量结果的重复性高且有效数字位数多,则可以认为精密度高。精密度的大小常用偏差来表示。

3. 精确度及准确度与精密度的关系

精确度反映的是由系统误差和偶然误差共同引起的测量值对真值的偏离程度,即测量结果与其真值符合程度的量度。它与误差的大小相对应。误差大,精确度低;误差小,精确度高。由于任何实验测量值都无法消除全部误差,故一般的情况下实验测量得到真值是不可能的,故常用多次测量结果的算术平均值或用文献手册所查的公认值代替真值。精确度包括准确度和精密度两部分含义。精确度高表示准确度和精密度都高。

用一个例子来说明精确度、准确度和精密度的关系。甲、乙、丙三人测量某一物理量,其结果如图 1.5-1 所示,图中所示的测量结果就表示了精密度与准确度和精确度的关系。

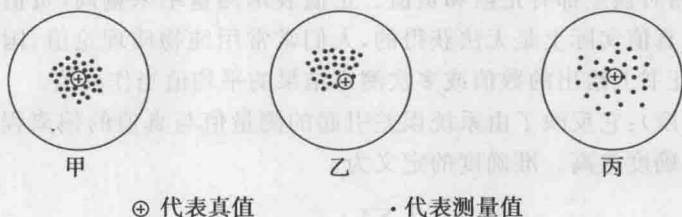


图 1.5-1 测量精密度与准确度和精确度

甲:系统误差和偶然误差都小,精密度、准确度都高即精确度高;

乙:系统误差大,而偶然误差小,即精密度高,准确度低即精确度低;

丙:系统误差小,而偶然误差大,即准确度高,精密度低即精确度低

4. 误差产生的原因及分类

一般测量误差可分为系统误差、偶然误差和过失误差。

(1) 系统误差

系统误差是由于某种特殊原因引起的误差。它对测量结果的影响是固定的或是有规律变化的。它使测量结果总是偏向一方,即总是偏大或偏小。测量次数的增加并不能使之消除。

系统误差按产生原因的不同可分类如下:

① 仪器误差 仪器误差是指在进行测量时所使用的测量设备或仪器本身固有的各种因素的影响产生的误差。测量装置的技术指标,如准确度、灵敏度、最小分度值、变差值及稳定度等的好坏取决于测量装置的结构、设计、所用元器件的性能、零部件材料的性能,加工制造和装配的技术水平等因素。在设计和制造各种测量仪器时,只能根据现有的条件与可能提出的实际要求,尽量减少误差,而与理想的要求总会有一定的差距,所以在测量过程中使用装置、设备和仪器仪表时,无论怎样满足规定的使用条件,无论怎样细心操作,总会使测量值产生误差。

② 试剂误差 这是在化学实验中,所用试剂纯度不够而引起的误差。在某些情况下,试剂所含杂质可能给实验结果带来严重的影响。

③方法误差 它是由于所采用的测量原理或测量方法本身所产生的测量误差。构成此类误差的来源,常遇到的有:

对被测对象的有关知识研究得不够充分,不能全面地考虑一些因素对测量所造成的影响;受客观条件及技术水平的限制;

应用的测量原理本身就是近似性的或忽略了一些在测量过程中实际在起作用的因素;用接触测量破坏被测对象的原始状况;

用静态的测量方法解决动态对象测量。

只有用多种方法测得的同一数据相一致时,才可认为方法误差已基本消除、结果是可取的。如元素原子量总是用多种方法测定而确定的。

④个人误差 个人误差是由进行测量的操作人员的习惯和特点引起的误差。主要是因为测量人员感觉器官的分辨能力、反应滞后、习惯感觉等因素而引起的观测误差。如记录某一信号的时间总是提前或滞后,读取仪表时眼睛位置总是偏向一边,判定滴定终点的颜色各人不同等。

⑤环境误差 因为周围环境因素对测量的影响,而使测量产生的误差。这些影响因素存在于测量系统之外,但对测量系统会直接或间接发生作用,例如温度、湿度、大气压、电场、磁场、机械振动、加速度、地心引力、声响、光照、灰尘、各种射线或电磁波等。这些因素在不同的测量过程中,对测量产生的影响程度可能不同。它们不但能影响测量系统产生测量误差,有时也能引起被测量系统的变化,严重时甚至会造成测量设备的毁坏或使测量难于进行。为了区分环境误差和仪器误差,人为地确定所谓标准环境(基准条件),或在产品铭牌及使用说明书上规定测量仪器的使用条件。在基准条件下进行测量所产生的测量误差基本上认为是测量仪器的固有误差(仪器误差)。若使测量仪器在超出基准条件规定的环境下工作,因为环境因素的影响,造成测量误差的增大,这种测量误差的增加量,称为仪器的附加误差,也就是环境误差。因此仪器在满足规定的条件下进行测量,所获测量值的误差不应超过铭牌或说明书中给出的误差值。有些仪表还给出随环境条件变化而改变的环境误差值。

上述五种测量误差的来源是从参加测量的四个环节,即人员、设备、方法和条件,概括出来的。在具体测量过程中,各因素对测量的影响程度有所不同,甚至达到某一因素造成的测量误差可以忽略的程度,但测量得到的测得值总会带有测量误差是不容怀疑的。

系统误差影响了测量结果的准确程度。系统误差的数值可能比较大。必须消除系统误差的影响,才能有效地提高测量的精确度。实验工作者的重要任务之一就是发现系统误差的存在,找出系统误差的主要来源,选择有效的消除或减少系统误差的办法。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,调换仪器,提高化学试剂的纯度等以确定有无系统误差的存在,并设法消除或使之减少。因此,单凭一种方法所得结果往往不是十分可靠的,只有由不同实验者、用不同的方法、不同的仪器得到相符的数据,才能认为系统误差基本消除。

(2) 偶然误差

在实验时即使采用了最先进的仪器、选择了最恰当的方法,经过了十分精细的观测消除了系统误差,在同一条件下对一个物理量进行重复测量时,所测得的数据也不可能每次相同,在数据的末一位或末二位数字上仍会有差异,即存在着一定的误差,这种误差称为偶然误差。偶然误差是由测量过程中一系列偶然因素(实验者不能严格控制的,如外界条

件、实验者心理状态、仪器结构不稳定等)引起的。偶然误差在测量时不可能消除或估计出来,但是它服从统计规律。实践经验和概率论都证明了,在相同条件下,多次测量同一个物理量,当测量次数足够多时,出现偶然误差数值相等、符号相反的数值的几率近乎相等。通过增加测量次数可使偶然误差减小到某种需要的程度。偶然误差决定测量结果的精密度。偶然误差的出现在表面上看没有确定的规律,即前一误差出现后,不能料想下一个测量误差的大小和方向,但就其总体而言,具有统计规律性。

(3) 过失误差

过失误差是由于实验者的过失或错误引起的误差,如读移液管刻度出现错误、计算错误、记录写错等。含有过失误差的测量值是坏值,应该从结果中将它剔除。过失误差无规律可循,只要工作仔细,加强责任心就可以避免。防止过失误差还可以使用校核法,即用别的方法或仪器对测量值进行近似测量,以判断正式测量的数据是否合理。过失误差在测量中应尽力避免。

系统误差与偶然误差之间虽有着本质的不同,但在一定条件下它们可以互相转化。实际上,我们常把某些具有复杂规律的系统误差看为偶然误差,采用统计的方法来处理。不少系统误差的出现均带有随机性。例如,在用天平称量时,每个砝码都存在着大小不等、符号不同的系统误差。这种系统误差的综合效果,对每次称量是不相同的,它具有很大的偶然性。因此,在这种情况下,我们也可把这种系统误差作为偶然误差来处理。

对按准确度划分等级的仪器来说,同一级别的仪器中每个仪器具有的系统误差是随机的,或大或小、或正或负,彼此都不一样。如一批容量瓶中,每个容量瓶的系统误差不一定相同,它们之间的差别是随机的,这种误差属于偶然误差。当使用其中某一个容量瓶时,这种随机的偶然误差又转化为系统误差。我们可通过校核,确定其系统误差的大小。如不校核或未被发现,仍然当作偶然误差来处理也是常有之事。有时,系统误差与偶然误差的区分也取决于时间因素。在短期间内是基本不变的系统误差,但时间一长,则可能出现随机变化的偶然误差。

二、误差的表示方法

1. 算术平均值 \bar{x}

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n}{n}, \quad (1.5-9)$$

式中: $x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n$ 为测量值, n 为测量次数。

2. 绝对误差 E 和绝对偏差 d

$$E_i = x_i - a, \quad (1.5-10)$$

$$d_i = x_i - \bar{x}. \quad (1.5-11)$$

3. 平均误差 δ

$$\delta = \frac{\sum |d_i|}{n}, \quad (1.5-12)$$

式中: $i=1, 2, 3, \cdots, n; d_1 = x_1 - \bar{x}, d_2 = x_2 - \bar{x}, d_3 = x_3 - \bar{x}, \cdots, d_n = x_n - \bar{x}$ 。

4. 标准误差 σ 和标准偏差 s

标准误差 σ 又称均方根误差,其定义为: