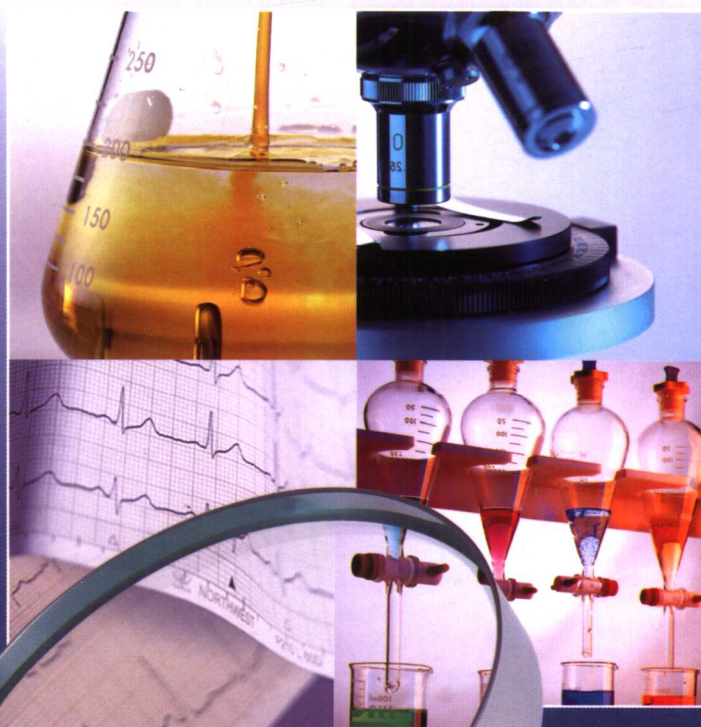


高等教育教材 Higher Education Textbooks

物理化学实验

— 刘廷岳 王 岩 主编



中国纺织出版社

高等教育教材

物理化学实验

刘廷岳 王 岩 主编



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书作为高等院校物理化学教材,结合多所化工、轻工和纺织类高等院校多年的物理化学实验教学内容,立足于面向21世纪高等院校教学的改革和发展,依据工科高等院校的物理化学实验部分的要求,编写了包括综合设计实验在内的22个实验,实验包括热力学、电化学、化学动力学、表面现象、物性测定及综合设计实验等诸多方面内容。书中特别详细地介绍了大量的新仪器、新设备。综合设计实验和新仪器、新设备非常有利于各院校进一步开发学生物理化学实验和提高学生分析问题和解决问题的能力。

本书可作为各类工、农、医学等高等院校的本、专科及成人教育和高职的物理化学实验教材,也可作为相关专业教师、科研人员及考研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 / 刘廷岳,王岩主编. —北京:中国纺织出版社,2006.5

高等教育教材

ISBN 7-5064-3718-X

I. 物… II. ①刘… ②王… III. 物理化学-化学实验-高等学校-教材 IV. 064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 001859 号

策划编辑:贾超 李东宁 责任编辑:孙玲 责任校对:余静雯
责任设计:何建 责任印制:何艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街6号 邮政编码:100027

邮购电话:010-64168110 传真:010-64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail:faxing@c-textilep.com

三河市世纪兴源印刷有限公司印刷 三河市永成装订厂装订

各地新华书店经销

2006年5月第1版第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:17.25

字数:321千字 印数:1—4000 定价:35.00元

ISBN 7-5064-3718-X/O·0002

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社市场营销部调换

前 言

为了加强物理化学实验课教学,适应高等教育的深化改革及教学仪器的改进和更新,并与 21 世纪新教材相适应,在北京服装学院和大连轻工业学院多年自编实验教材和参考国内外大量实验教材的基础上,综合各院校的物理化学实验特点,着重融入出现在物理化学实验方面的新仪器和新设备,而编写了本教材。

本教材共分五个部分:绪论、实验篇、仪器篇、附录、参考文献。绪论部分主要讲述了物理化学实验的目的、数据处理及实验报告的要求,并阐述了异常数据的取舍方法。实验部分涵盖了目前工科高等院校物理化学实验的基本内容,包括热力学、电化学、化学动力学、表面现象、物性测定及综合设计实验等。

本教材具有两大特点:

一、编写了综合设计实验内容。其主要目的是为了适应现代教育的要求,提高和锻炼学生逻辑思维和动手能力并开阔学生的视野,培养学生对物理化学实验的兴趣。

二、考虑到各校配备的仪器和设备不尽相同,故仪器篇部分分门别类地详细介绍了相关的实验技术和仪器,并把新仪器、新设备和传统仪器融会到一起进行介绍,以便教师讲解和学生系统地掌握。因此,作为本书另一大特点的新仪器、新设备的介绍都单独列出条目,同时详细地讲解了新仪器、新设备的工作原理、操作步骤和注意事项,使读者非常容易掌握和理解,有利于新仪器、新设备的推广使用。

全书共有 22 个实验,除了综合设计实验外,每个实验需 3~4 学时。各校可按各自教学计划和大纲要求来选做其中的实验。

为了贯彻国家法定计量单位,本书在编辑时,力求对书中涉及的物理量使用国家标准,以利于学生尽快掌握和采用新的命名和定义。

本教材可作为材料,医药,化学,化工,轻化工,纺织,地质,林业本、专科专业高等院校的实验用书,也可作为相关专业的指导教师和考研学生的参考书。

参加本书编写的除了主编刘廷岳(北京服装学院)、王岩(大连轻工业学院)外,还有戴洪义、尹宇新(大连轻工业学院)和聂素双、张聚华(北京服装学院)。全书由刘廷岳统稿。

由于作者水平有限,缺点、错误在所难免,望广大读者批评指正。

编 者
2006 年 1 月于北京

目 录

绪论	1
第一节 物理化学实验的目的和要求	1
第二节 误差及数据处理	3
第三节 物理化学实验数据表达方法	21
实验篇	
物性测定	31
实验一 恒温槽灵敏度与液体粘度的测定	31
实验二 粘度法测高分子化合物的摩尔质量	37
热力学	42
实验三 燃烧热的测定	42
实验四 液体饱和蒸气压的测定	50
实验五 凝固点降低法测摩尔质量	54
实验六 氨基甲酸铵分解的热力学研究	59
实验七 分配系数法测定碘—碘化钾络合反应的平衡常数	64
实验八 二元液系的气液平衡相图	68
实验九 二元合金相图	73
电化学	76
实验十 电解质溶液的电导	76
实验十一 电池电动势的测定及应用	81
实验十二 电动势与温度关系的测定	91
化学动力学	94
实验十三 准一级反应:蔗糖水解	94
实验十四 二级反应:乙酸乙酯皂化	98
实验十五 过氧化氢分解反应的速率常数的测定	102
表面现象	105

实验十六 液体表面吸附量的测定	105
实验十七 固体在溶液中的吸附	111
实验十八 胶体溶液的制备和性质	114
综合设计实验	119
实验十九 微型反应器对催化剂的反应活性和选择性的测定	119
实验二十 BET 容量法测定固体比表面	121
实验二十一 阳极极化曲线的测定	125
实验二十二 乙酸乙酯的合成及皂化反应活化能的测定	128
 仪器篇	 134
第一章 温度和温度计	134
第二章 温度控制装置	147
第三章 热电偶和电阻温度计	152
第四章 大气压力计与 U 形压力计	158
第五章 阿贝折射仪	164
第六章 电极和盐桥的制备与处理	168
第七章 电导和电导率的测量技术及仪器	172
第八章 旋光仪	181
第九章 分光光度计	186
第十章 DP—A、DP—AW 精密数字压力计	194
第十一章 SWJ 精密数字温度计	196
第十二章 WLS 数字恒流电源	198
第十三章 精密数字温度温差仪	200
第十四章 补偿法原理及 UJ25 型电位差计	205
第十五章 数字式电子电位差计	209
第十六章 表面张力测定仪	212
第十七章 饱和蒸气压测量装置	215
第十八章 ST—16B 示波器	218
第十九章 CHI 电化学分析仪	227
第二十章 JX—3D 型金属相图实验装置	230
第二十一章 显微镜	234

第二十二章 真空技术及真空泵	236
第二十三章 气体钢瓶和减压阀	242
附录 物理化学实验常用数据表	245
参考文献	259

绪论

第一节 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学科的重要分支,它通过实验的手段,研究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、实验方法和实验技能。

作为一门独立的基础课,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,重要物理化学性能的测量,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基本理论和概念的理解,同时,学生还可以掌握相当数量的基础化学实验仪器的使用。

本实验课程要求完成8~12个实验的操作训练。这8~12个实验是本课程的主要内容,这些实验中有验证性实验,也有系列实验,还有个别的设计性实验。不同专业可以根据自身专业的特点选择实验的题目。通过这些实验,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,在进行每一个实验时,要求做到以下几点。

一、实验前预习

学生应在实验之前事先认真阅读实验内容,了解实验的目的要求,并写出预习报告。预习报告的内容包括实验的目的,实验测量所依据的扼要原理,实验仪器和装置图,思考题的解答。了解实验技术,实验操作的计划,做好实验的注意点,数据的记录格式以及预习中产生的疑难问题等。教师应检查学生的预习情况,进行必要的提问。学生达到预习要求之后才能进行实验。

二、实验注意事项

(1)首先核对仪器和试剂。注意各种仪器的名称和试剂是否和教材中所述一致。不熟悉的仪器和设备如不知其使用方法,切勿试动。进实验室要仔细听指导教师讲解和交代有关注意事项后,再开始实验。有关电学实验未经教师检查,不能合上电源开关。

(2)某些特殊仪器如秒表等,需向老师领取,实验完毕后归还。

(3)实验时应按照教材中所述内容进行操作,如果认为有更改必要者,须经指导教师同意

后才能进行。

(4) 严格控制实验条件。整个实验过程要有严谨的科学态度,一丝不苟,精益求精。

(5) 实验时要时刻注意仪器的安排是否妥当整齐,实验完毕后,玻璃仪器一定要严格按照要求洗刷干净,所有仪器要与实验前一样复原,整齐摆放。

(6) 所用仪器及试剂瓶一般不允许取离其原来位置,需要挪用时,用毕应立即放回原处。

(7) 实验时,如遇到困难,应首先运用自己的知识和经验独立思考,设法解决。仍不能解决时,再问老师。

(8) 实验数据和现象,应随时记在记录本上。不允许记在单页纸或实验讲义上。记录不但要详细准确,还要注意整洁清楚。尽量采用表格方式,数据在任何实验中都是最重要的,要养成良好的记录习惯。

(9) 实验完毕后将实验数据誊清一份,交指导教师备考和签字,非经指导教师许可,不能离开实验室。

(10) 仪器如有损坏,应自行登记,并立即报告指导教师。

(11) 实验室应保持安静,在实验中任何人均不允许谈论与实验无关的内容。讨论实验有关问题时,可以互相交流,不允许高声说话,不允许闲聊或说笑,更不允许随意走动和擅自离岗。

(12) 每次实验时,每个实验室各班须指定 2~4 人当值日生,负责实验完毕后打扫整个实验室的卫生。

三、实验报告

(1) 要用统一的实验报告纸。

(2) 实验报告要按照要求,认真书写。如有数据尽可能列成一目了然的表格,要合乎有效数字的处理和表达原则。凡作图一律用计算机相关软件进行处理,大小比例要合适。

(3) 实验报告内容包括:目的、原理(以上两项应尽量从简)、仪器装置与药品、实验步骤、数据记录和处理、相对误差的计算、结果讨论及参考文献。最后三项是书写实验报告的重点。

值得提出的是,讨论是报告中很重要的一项内容,应包括实验时所遇到的特殊现象和解释,做好实验的关键,实验结果的可靠程度以及关于改进实验的内容、实验装置或操作步骤的建议与想法,误差的来源以及各项测量误差的定量分析等。不必每个报告都如此,但每次应择心得而讨论。

(4) 根据所得实验数据,通过加工处理取得科学结果,写成符合要求的报告,这和在实验室做好实验同等重要。要求每个学生开动脑筋,针对每个实验写出较高水平的报告。让每个实验报告都能成为一篇科学小论文。

(5) 针对每一个实验,实验指导教师应根据实验所用仪器、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。

第二节 误差及数据处理

一、物理量的测量

物理化学实验是研究系统的物理化学性质与化学反应之间的关系,并以测量系统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。物理量的测量,可以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。如用天平称量物质的质量,用温度计测量温度等。

2. 间接测量

测量结果要由若干个直接测定的数据,运用某些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。如在燃烧热测定的实验中,先要测量样品燃烧后的系统温度上升的温度变化值,然后将所测的数据经一定处理和运算,才能得到样品的摩尔燃烧热。

在实验测量中,由于测量仪器的精度不准,测量方法的不完善以及各种因素的影响,都使测量值与真值之间存在一个差值,称为测量误差。实践证明,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,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,这就是下面要讨论的问题。

二、测量误差的分类及消除方法

在实验中,为了确定物质的某种性质需要对物理量进行测定。但是由于受到测量技术和人们观察能力的限制,实验得到的测量值(x_i)与客观真值($x_{真}$)不可能完全一致。其差值($x_i - x_{真}$)定义为误差。一般,客观真值不能测定,只能在最佳条件下,在有限次测量中求得接近真值的算术平均值 $\bar{x}$,习惯上用差 $\delta_i = x_i - \bar{x}$ 代替 $\Delta x_i = x_i - x_{真}$ 作为误差。

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。

1. 系统误差

在相同的条件下多次测量同一物理量时,测量误差的绝对值和符号保持恒定,在条件改变时,按某一确定规律而变的测量误差,称为系统误差。

系统误差的主要来源有:

(1) 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。如读数时头朝一边偏或偏高和偏低,在光学中用视觉确定终点和记时的反应快慢,也就是由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。例如在饱和蒸汽压的测定中用的克劳修斯—克拉珀龙(Clausius - Clapeyron)方程。

2. 偶然误差

在相同条件下多次重复测量同一物理量,每次测量结果都会有些不同,它们围绕着某一数值上下无规则波动,其误差符号时正时负,其误差绝对值时大时小。这种误差称为偶然误差。造成偶然误差的主要原因:

(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,在这个限度内仍然不规则地变动,导致测量结果也发生不规则变动。

3. 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、算错或记错数据等都会引起过失误差。

以上三种误差都会影响测量结果。显然,过失误差在实验中是不允许发生的,如果专心地从事实验,也是完全可以避免的。因此要着重讨论系统误差和偶然误差对测量结果的影响。所以,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:

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

当测量值的数学期望值趋于无穷($n \rightarrow \infty$)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 $x_{\text{真}}$ 之差被定义为系统误差 ε , 即:

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

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:

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

式中: Δx_i ——测量次数从 1 至 i 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的偏离程度的尺度。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。测量数据越分散则精密度越低,反之越高。 Δx_i 反映了系统误差与偶然误差的综合影响,故可作为衡量精确度的尺度。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,则较难予以发觉。

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。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,发现和消除这些系统误差。由于偶然误差受系统热力学的概率支配,故在同一条件下,可以通过增加测量次数来使误差抵消。其测量的平均值在测量次数极大时可接近于真值。

总之,上述三类误差的大小不外乎是取决于设备的优劣、条件控制的好坏以及实验者操作水平的高低。实验中系统误差应减少到最小程度,过失误差不允许存在,偶然误差却难于避免,这正是在最佳条件下测定还存在误差的原因所在。因此,一个好的测量结果应该只包含偶然误差。

三、偶然误差的统计规律和误差表示

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)的概率性规律所支配。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 1 中 y 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。

- (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线。
- (2)绝对值相同的正、负误差出现的机会相同。

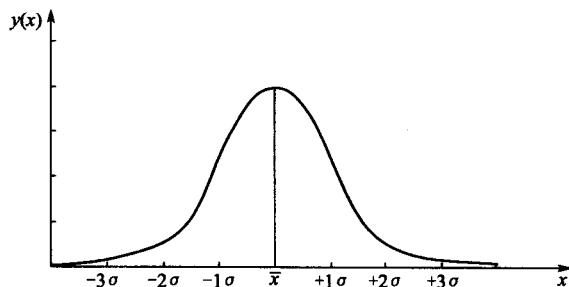


图1 偶然误差的正态分布曲线

(3) 绝对值小的误差比绝对值大的误差出现的机会多。

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,在实验测量中常常对被测量的物理量进行多次重复的测量,以提高测量的精密度或重现性。

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:

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

于是得到:

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

式(7)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： $\sigma_{\bar{x}}$ ——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。

实际应用式(8)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:

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

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

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

a 称为平均误差。

式(10)、式(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,它是反映测量结果重复性的。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)用或然误差 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 $\sigma_{\text{相对}}$ 来表示测量的精密度。

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

例 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 (mm) 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 样品色谱分析峰高

n	x_i/mm	$ x_i - \bar{x} /\text{mm}$	$(x_i - \bar{x})^2/\text{mm}^2$
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
Σ	1465.8	20.2	72.24

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:

$$(146.6 \pm 2.8)\text{mm}$$

相对精密度为:

$$\frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{2.8}{146.6} \times 100\% = 1.9\%$$

4. 测量的准确度

测量的准确度定义如下:

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

准确度反映了测量值与真实值之间的符合程度。

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,我们不难得出下述结论:

(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. 误差表示方法

(1) 用绝对误差与相对误差表示。

测量值与真值之差又称为绝对误差:

$$\Delta x_i = x_i - x_{\text{真}}$$

绝对误差与真值之比,称为相对误差:

$$\Delta \varepsilon = \Delta x_i / x_{\text{真}}$$

可见,相对误差不仅与绝对误差有关,而且还决定于被测量值的大小,因而便于比较不同的测量结果,所以被普遍地采用。

(2) 用算术平均误差($\overline{\Delta x}$)与标准误差(σ)表示。

算术平均误差定义为:

$$\overline{\Delta x} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \tag{18}$$

此外,还可用于相对平均误差形式 $(\overline{\Delta x}/x_{真}) \times 100\%$ 和标准误差(σ)来表示。

算术平均误差($\overline{\Delta x}$)计算方便,但在反映测量精密度时不够灵活;标准误差(σ)较算术平均误差($\overline{\Delta x}$)计算较繁,但能较好地反映测量的精密度。

6. 可靠程度的估计

虽然 a 或 σ 的计算并不困难,也不很复杂,但通常至少要测 5 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 5 个 x_i ,则实验工作量增大了 5 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
50mL	±0.05mL	±0.12mL
25mL	±0.04mL	±0.10mL
10mL	±0.02mL	±0.04mL
6mL	±0.01mL	±0.03mL
2mL	±0.006mL	±0.015mL
容量瓶		
1L	±0.30mL	±0.60mL
500mL	±0.15mL	±0.30mL
250mL	±0.10mL	±0.20mL
100mL	±0.10mL	±0.20mL
60mL	±0.05mL	±0.10mL
26mL	±0.03mL	±0.06mL

(2) 质量仪器(用平均误差表示)。

分析天平	一等	0.0001g
	二等	0.0004g
工业天平(或称物理天平)		0.001g