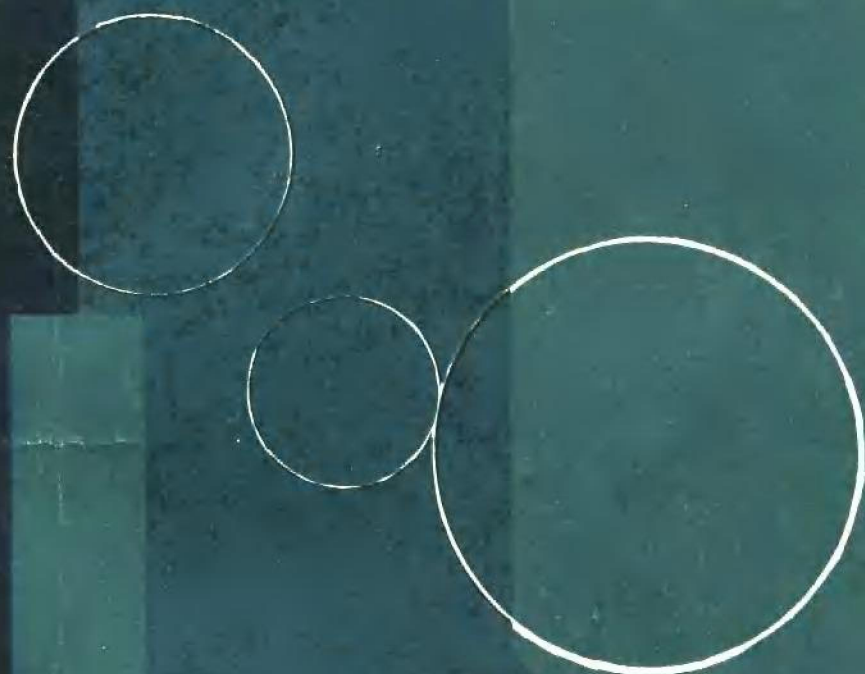


# 物理化学实验



江苏科学技术出版社

# 物 理 化 学 实 验

顾良证 武传昌 编著  
岳 瑛 孙尔康 徐维清

江苏科学技术出版社

物理化学实验

顾良证

武传昌

编著

岳瑛 孙尔康 徐维清

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：南京江宁湖熟印刷厂

开本787×1092毫米1/16 印张13.5 字数327,600

1986年12月第1版 1986年12月第1次印刷

印数 1—5,610册

书号：13196·228

定价：2.53元

特约编辑

汪明华

责任编辑

黄元森

# 前 言

本书是根据1980年长春会议制订的《物理化学实验课教学大纲》的要求,结合南京大学多年物理化学实验教学实践而编写的。可用作综合性大学和高等师范院校化学系学生物理化学实验课教材,亦可供其他大专院校及从事物理化学实验的人员参考。

全书共安排物理化学实验二十八个,涉及化学热力学、化学动力学、电化学、表面性质与胶体化学以及结构化学等内容。每个实验安排有实验目的、预习要求、实验原理、仪器与药品、实验步骤、实验注意事项、数据处理、结果要求及文献值、讨论、思考题、参考资料、计算机程序等十二个项目。学生可预习实验内容,在指导教师的帮助下独立地完成实验。“讨论”、“思考题”、“参考资料”等项的内容既便于教师进行实验前的准备,又使学生能开阔视野,积极思维,达到举一反三的目的。由于计算机技术在化学研究中已普遍应用,因此书中绝大多数实验都附有计算机处理数据的计算程序,这将有利于学生更好地完成物化实验。

本教材由顾良证、武传昌主编。岳瑛、孙尔康、徐维清等同志参加了部分实验的编写工作,并由武传昌负责统稿。在编写的过程中,得到了南京大学物理化学教研室同志的支持和帮助。南京师范大学沈承美副教授对全稿进行了审阅,并提出了不少合理的建议,谨此表示衷心感谢。

编 者

# 目 录

|    |       |
|----|-------|
| 绪论 | ( 1 ) |
|----|-------|

## 热 力 学

|     |                     |        |
|-----|---------------------|--------|
| 实验一 | 液体饱和蒸气压的测定——静态法     | ( 16 ) |
| 实验二 | 燃烧热的测定              | ( 22 ) |
| 实验三 | 溶解热的测定              | ( 28 ) |
| 实验四 | 挥发性双液系 $T-X$ 图的绘制   | ( 34 ) |
| 实验五 | 二组分金属相图的绘制          | ( 38 ) |
| 实验六 | 三液系(三氯甲烷-醋酸-水)相图的绘制 | ( 42 ) |
| 实验七 | 差热分析                | ( 46 ) |
| 实验八 | 用分光光度法测定弱电解质的电离常数   | ( 49 ) |
| 实验九 | 气相反应平衡常数的测定         | ( 55 ) |
| 实验十 | 气相色谱法测定无限稀释溶液的活度系数  | ( 59 ) |

## 动 力 学

|      |                 |        |
|------|-----------------|--------|
| 实验十一 | 蔗糖水解速率常数的测定     | ( 65 ) |
| 实验十二 | 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定 | ( 72 ) |
| 实验十三 | 催化剂活性的测定——甲醇分解  | ( 77 ) |
| 实验十四 | 支链反应——氢氧低压爆炸    | ( 81 ) |

## 电 化 学

|      |                        |         |
|------|------------------------|---------|
| 实验十五 | 离子迁移数的测定               | ( 87 )  |
| 实验十六 | 电导的测定及其应用——弱电解质电离常数的测定 | ( 93 )  |
| 实验十七 | 电动势的测定及其应用             | ( 99 )  |
| 实验十八 | 电动势法测定化学反应的热力学函数       | ( 105 ) |

## 表面性质与胶体化学

|       |                         |         |
|-------|-------------------------|---------|
| 实验十九  | 溶液中的吸附作用和表面张力的测定——最大气泡法 | ( 107 ) |
| 实验二十  | 简易BET法测定固体比表面           | ( 113 ) |
| 实验二十一 | 沉降分析                    | ( 120 ) |
| 实验二十二 | 胶体电泳速度的测定               | ( 125 ) |
| 实验二十三 | 粘度法测定高聚物分子量             | ( 129 ) |

## 结 构 化 学

|       |                   |         |
|-------|-------------------|---------|
| 实验二十四 | 偶极矩的测定            | ( 135 ) |
| 实验二十五 | 磁化率的测定            | ( 142 ) |
| 实验二十六 | X射线衍射法测定晶胞常数——粉末法 | ( 148 ) |
| 实验二十七 | HCl气体的红外光谱        | ( 157 ) |

## 实验二十八用核磁共振 (NMR) 谱测定水溶液中杂环碱质子化作用的平衡

常数..... ( 165 )

### 附录

|     |                              |         |
|-----|------------------------------|---------|
| 附录一 | 物理化学实验室中的安全用电及使用高压钢瓶的常识..... | ( 169 ) |
| 附录二 | 温度的测量.....                   | ( 172 ) |
| 附录三 | 温度的控制.....                   | ( 178 ) |
| 附录四 | 真空技术.....                    | ( 183 ) |
| 附录五 | 流体的进料与计量简介.....              | ( 187 ) |
| 附录六 | 常用仪器简介.....                  | ( 192 ) |
| 附录七 | 单位换算表.....                   | ( 205 ) |
| 附录八 | 物理化学常用数据表.....               | ( 206 ) |
| 附录九 | 溶液的配制.....                   | ( 210 ) |

进行重复测量时, 这些部件所达的位置难于完全相同 (尤其是使用年久或质量较差的仪器更为明显), 造成偶然误差。偶然误差的特点是其数值时大时小, 时正时负。在相同条件下对同一物理量重复多次测量, 偶然误差的大小和正负完全由概率决定。如图 1 所示。误差分布具有对称性, 即正、负误差出现的概率相等。因此多次重复测量的算术平均值是其最佳的代表值。

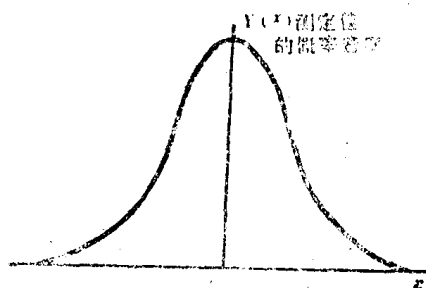


图 1 误差的正态分布曲线

## 二、偶然误差的表达

### 1. 误差和相对误差

在物理量的测定中, 偶然误差总是存在的。所以测得值 $a$ 和真值 $a_{真}$ 之间总有着一定的偏差 $\Delta a$ , 这个偏差称为误差。

$$\Delta a = a - a_{真} \quad (1)$$

误差和真值之比, 称为相对误差, 即

$$\text{相对误差} = \frac{\text{误差}}{\text{真值}} = \frac{\Delta a}{a_{真}} \quad (2)$$

误差的单位与被测量的单位相同, 而相对误差无因次, 因此不同物理量的相对误差可以互相比较。误差的大小与被测量的大小无关, 而相对误差则与被测量的大小及误差的值都有关系, 因此评定测定结果的精密程度以相对误差更为合理。

例如测量 $0.5\text{m}$ 的长度时所用的尺可以引入 $\pm 0.0001\text{m}$ 的误差, 平均相对误差为  $\frac{0.0001}{0.5} \times 100\% = 0.02\%$ , 但用同样的尺测量 $0.01\text{m}$ 的长度时相对误差为  $\frac{0.0001}{0.01} \times 100\% = 1\%$ , 比前者大50倍。显然用这一尺子来测量 $0.01\text{m}$ 长度是不够精密的。

由误差理论可知, 在消除了系统误差和过失误差的情况下, 由于偶然误差分布的对称性, 进行无限次测量所得值的算术平均值即为真值

$$a_{真} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (3)$$

然而在大多数情况下, 我们只是作有限次的测量。故只能把有限次测量的算术平均值作为可靠值

$$\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (4)$$

并把各次测量值与其算术平均值的差作为各次测量的误差。

$$\Delta a_i = a_i - \bar{a} \quad (5)$$

又因各次测量误差的数值可正可负, 对于整个测量来说不能由它来表达其特点, 为此引入平均误差

$$\begin{aligned}\Delta\bar{a} &= \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + |\Delta a_3| + \cdots + |\Delta a_n|}{n} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}|}{n}\end{aligned}\quad (6)$$

而平均相对误差为

$$\frac{\Delta\bar{a}}{\bar{a}} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + \cdots + |\Delta a_n|}{n\bar{a}} \times 100\% \quad (7)$$

## 2. 准确度与精密度

准确度是指测量结果的正确性,即偏离真值的程度,准确的数据只有很小的系统误差。精密度是指测量结果的可复性与所得数据的有效数字,精密度高指的是所得结果具有很小的偶然误差。

按准确度的定义:

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - a_{\text{真}}| \quad (8)$$

由于大多数物理化学实验中 $a_{\text{真}}$ 是我们要求测定的结果,一般可近似地用 $a$ 的标准值 $a_{\text{标}}$ 来代替 $a_{\text{真}}$ 。所谓标准值是指用其他更为可靠的方法测出的值或载之文献的公认值。因此测量的准确度可近似地表示为

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - a_{\text{标}}| \quad (9)$$

精密度是指各次测量值 $a_i$ 与可靠值 $\bar{a}$  ( $= \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}$ ) 的偏差程度,也就是指在 $n$ 次测量中测得值之间相互偏差的程度。它可判断所做的实验是否精细(注意不是准确度),常用三种不同方式来表示:

$$(1) \text{ 平均误差 } \Delta\bar{a} \quad \Delta\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}|}{n}$$

$$(2) \text{ 标准误差 } \sigma \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a})^2}{n-1}}$$

$$(3) \text{ 或然误差 } P \quad P = 0.6745\sigma$$

以上三种均可用来表示测量的精密度,但数值上略有不同,它们的关系是

$$P : \Delta\bar{a} : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00$$

在物理化学实验中通常是用平均误差或标准误差来表示测量精密度。平均误差的优点是计算方便,但有着把质量不高的测量掩盖着的缺点。标准误差是平方和的开方,能更明显地反映误差,在精密地计算实验误差时最为常用。如甲、乙两人进行某实验,甲的两次测量



误差为+1、-3，而乙为+2、-2。显然乙的实验精密度比甲高，但甲、乙的平均误差均为2，而其标准误差甲和乙各为 $\sqrt{1^2+3^2}=\sqrt{10}$ 、 $\sqrt{2^2+2^2}=\sqrt{8}$ ，由此可见用后者来反映误差比前者优越。

由于不能肯定 $a_i$ 离 $\bar{a}$ 是偏高还是偏低，所以测量结果常用 $\bar{a} \pm \sigma$ （或 $\bar{a} \pm \Delta a$ ）来表示。 $\sigma$ （或 $\Delta a$ ）愈小则表示测量的精密度愈高。有时也用相对精密度 $\sigma_{\text{相对}}$ 来表示精密度。

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{a}} \times 100\% \quad (10)$$

测量压力的五次有关数据列于下表：

| $i$ | $p(\text{Pa})$  | $\Delta p_i$ | $ \Delta p_i $ | $ \Delta p_i ^2$ |
|-----|-----------------|--------------|----------------|------------------|
| 1   | 98294           | -4           | 4              | 16               |
| 2   | 98306           | +8           | 8              | 64               |
| 3   | 98298           | 0            | 0              | 0                |
| 4   | 98301           | +3           | 3              | 9                |
| 5   | 98291           | -7           | 7              | 49               |
|     | $\Sigma 491490$ | $\Sigma 0$   | $\Sigma 22$    | $\Sigma 138$     |

其算术平均值  $\bar{p}_i = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 p_i = 98298 \text{ Pa}$

平均误差  $\overline{\Delta p_i} = \pm \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 |\Delta p_i| = \pm 4 \text{ Pa}$

平均相对误差  $\frac{\overline{\Delta p_i}}{p_i} = \pm \frac{4}{98298} \times 100\% = \pm 0.004\%$

标准误差  $\sigma = \pm \sqrt{\frac{138}{5-1}} = \pm 6 \text{ Pa}$

相对误差  $\frac{\sigma}{\bar{p}_i} = \frac{6}{98298} \times 100\% = 0.006\%$

故上述压力测量值的精密度为 $98298 \pm 6 \text{ Pa}$ （或 $98298 \pm 4 \text{ Pa}$ ）

从概率论可知大于 $3\sigma$ 的误差的出现概率只有0.3%，故通常把这一数值称为极限误差，即

$$\delta_{\text{极限}} = 3\sigma \quad (11)$$

如果个别测量的误差超过 $3\sigma$ ，则可认为是过失误差而引起而将其舍弃。由于实际测量是为数不多的几次测量，概率论不适用，而个别失常测量对算术平均值影响很大，为避免这一失常的影响，有人提出一个简单判断法，即

$$a_i - \bar{a} \geq 4 \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}| \right) \quad (12)$$

的 $a_i$ 值为可疑值，则弃去。因为这种观察值存在的概率大约只有0.1%。

### 3. 怎样使测量结果达到足够的精确度

(1) 首先按实验要求选用适当规格的仪器和药品（指不低于或优于实验要求的精密

度), 并加以校正或纯化, 以避免因仪器或药品引进系统误差。

(2) 测定某物理量 $a$ 时需在相同实验条件下连续重复测量多次, 舍去因过失误差而造成的可疑值后, 求出其算术平均值 $\bar{a}_i$  ( $= \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}$ ) 和精密度 (即平均误差

$$\Delta \bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - \bar{a}_i|}{n} \text{ )}.$$

(3) 将 $\bar{a}_i$ 与 $a_{\text{标}}$ 作比较, 若两者差值 $|\bar{a}_i - a_{\text{标}}| < \Delta \bar{a}$  ( $\bar{a}_i$ 是重复测量15次或更多时的平均值) 或 $|\bar{a}_i - a_{\text{标}}| < \sqrt{3} \cdot \Delta \bar{a}_i$  ( $\bar{a}_i$ 是重复5次的平均值), 测量结果就是对的。如若 $|\bar{a}_i - a_{\text{标}}| > \Delta \bar{a}$  (或 $> \sqrt{3} \Delta \bar{a}$ ), 则说明在实验中有因实验条件不当、实验方法或计算公式等的系统误差存在。于是需进一步探索, 用改变实验条件、方法或计算公式来寻找原因, 直至使 $|\bar{a}_i - a_{\text{标}}| \leq \Delta \bar{a}_0$  或 $\sqrt{3} \Delta \bar{a}$ )。如不能达到, 同时又能用其他方法证明不存在测定条件、方法或公式等方面的系统误差, 则可能是标准值本身存在着误差, 需重找新的标准值。

### 三、间接测量结果的误差计算

大多数实验的最后结果都是间接的数值, 因此个别测量的误差, 都反映在最后的結果里。在间接测量误差的计算中, 可以看出直接测量的误差对最后的结果产生多大的影响, 并可了解哪一方面的直接测量是误差的主要来源。如果我们事先预定最后结果的误差限度, 即各直接测量值可允许的最大误差是多少, 则由此可决定如何选择适当精密度的测量工具。仪器的精密程度会影响最后结果, 但如果盲目地使用精密仪器, 不考虑相对误差, 不考虑仪器的相互配合, 非但丝毫不能提高结果的准确度, 反而枉费精力并造成仪器、药品的浪费。

#### 1. 间接测量结果的平均误差和相对平均误差

首先来看一下普遍情况。若要求的数值 $u$ 是两个变数 $\alpha$ 和 $\beta$ 的函数, 即 $u = f(\alpha, \beta)$ 。直接测量 $\alpha, \beta$ 时其误差为 $\Delta \alpha, \Delta \beta$ , 它所引起数值 $u$ 的误差为 $\Delta u$ , 当误差 $\Delta u, \Delta \beta, \Delta \alpha$ 和 $u, \alpha, \beta$ 相比较是很小时, 可以把它们看作微分 $du, d\alpha, d\beta$ 。应用微分公式时可写成

$$du = f'_\alpha(\alpha, \beta) d\alpha + f'_\beta(\alpha, \beta) d\beta \quad (13)$$

式中 $f'_\alpha(\alpha, \beta)$ 为函数 $f(\alpha, \beta)$ 对 $\alpha$ 的偏导数,  $f'_\beta(\alpha, \beta)$ 为函数 $f(\alpha, \beta)$ 对 $\beta$ 的偏导数。按照定义其相对误差为

$$\frac{du}{u} = \frac{f'_\alpha(\alpha, \beta)}{f(\alpha, \beta)} d\alpha + \frac{f'_\beta(\alpha, \beta)}{f(\alpha, \beta)} d\beta \quad (14)$$

或者是

$$d \ln u = d \ln f(\alpha, \beta) \quad (15)$$

故计算测量值 $u$ 的相对误差( $\frac{du}{u}$ )可先对 $u$ 表示式取自然对数, 然后直接按照测量的数值对此对数求微分 (这里把这些测量数值当作为变数)。示例如下:

(1) 单项式中的相对误差。设

$$u = k \frac{a^p b^q}{c^r e^s} \quad (16)$$

式中  $p, q, r, s$  是已知数值,  $k$  是常数,  $a, b, c, e$  是实验直接测定的数值。对上式取对数

$$\ln u = \ln k + p \ln a + q \ln b - r \ln c - s \ln e \quad (17)$$

对 (17) 式取微分

$$\frac{du}{u} = p \frac{da}{a} + q \frac{db}{b} - r \frac{dc}{c} - s \frac{de}{e}$$

我们并不知道这些误差的符号是正还是负, 但考虑到最不利的情况下, 直接测量的正、负误差不能抵消而引起误差的积累, 故取相同符号。最后

$$\frac{du}{u} = p \frac{da}{a} + q \frac{db}{b} + r \frac{dc}{c} + s \frac{de}{e} \quad (18)$$

这样所得的相对误差是最大的, 称为误差的上限。从 (18) 式可见, 若  $n$  个数值相乘或相除时, 最后结果的相对误差比其中任意一个数值的相对误差都大。

(2) 对于其他不同运算过程中相对误差的计算列于下表中:

| 函数关系              | 绝对误差                                             | 相对误差                                                 |
|-------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| $u = x + y$       | $\pm ( dx  +  dy )$                              | $\pm \left( \frac{d x  + d y }{x + y} \right)$       |
| $u = x - y$       | $\pm ( dx  +  dy )$                              | $\pm \left( \frac{d x  + d y }{x - y} \right)$       |
| $u = x y$         | $\pm (x  dy  + y  dx )$                          | $\pm \left( \frac{d x }{x} + \frac{d y }{y} \right)$ |
| $u = \frac{x}{y}$ | $\pm \left( \frac{y  dx  + x  dy }{y^2} \right)$ | 同上                                                   |
| $u = x^n$         | $\pm (n x^{n-1} dx)$                             | $\pm \left( n \frac{dx}{x} \right)$                  |
| $u = \ln x$       | $\pm \left( \frac{dx}{x} \right)$                | $\pm \left( \frac{dx}{x \cdot \ln x} \right)$        |
| $u = \sin x$      | $\pm (\cos x dx)$                                | $\pm (\cos x \cdot dx)$                              |

(3) 误差举例

例1 误差的计算。

液体的摩尔折射度公式为  $[R] = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$ , 苯的折射率  $n = 1.4979 \pm 0.0003$ , 密度  $\rho = 0.8737 \pm 0.0002 \text{ g/cm}^3$ , 摩尔质量  $M = 78.08 \text{ g/mol}$ 。求间接测量  $[R]$  的误差是

$$[R] = \frac{(1.4979)^2 - 1}{(1.4979)^2 + 2} \cdot \frac{78.08}{0.8737} = 26.20$$

把折射度公式两边取对数并微分,

$$d \ln [R] = d \ln (n^2 - 1) - d \ln (n^2 + 2) - d \ln \rho$$

整理得

$$\frac{d[R]}{[R]} = \left( \frac{2n}{n^2 - 1} - \frac{2n}{n^2 + 2} \right) dn - \frac{d\rho}{\rho}$$

代入有关数据  $d[R] = 0.019$

则其相对误差:  $\frac{\Delta[R]}{[R]} = \frac{(1.9 \times 10^{-2})}{26.20} = 7.2 \times 10^{-4}$

## 例2 仪器的选择。

用电热补偿法在12mol水中分次加入 $\text{KNO}_3$ (固体)的溶解热测定中,求 $\text{KNO}_3$ 在水中的积分溶解热 $Q_s \text{ J/mol}$  ( $Q_s = \frac{101.1IVt}{W_{\text{KNO}_3}}$ )。如果把相对误差控制在3%以内,应选择什么样规格的仪器?

在直接测量中各物理量的数值分别为: 电流 $I = 0.5 \text{ A}$ , 电压 $V = 4.5 \text{ V}$ , 最短的时间 $t = 400 \text{ s}$ , 最少的样品量 $W_{\text{KNO}_3} = 3 \text{ g}$ 。

误差计算:

$$\ln Q_s = \ln I + \ln V + \ln t - \ln W$$

$$\begin{aligned} \frac{dQ_s}{Q_s} &= \frac{dI}{I} + \frac{dV}{V} + \frac{dt}{t} + \frac{dW}{W} \\ &= \frac{dI}{0.5} + \frac{dV}{4.5} + \frac{dt}{400} + \frac{dW}{3} \end{aligned}$$

由上式可知最大的误差来于测定 $I$ 和 $V$ 所用电流表和电压表。因为在时间的测定中用停表误差不会超过1s, 相对误差为 $\frac{1}{400} = 0.25\%$ 。称 $\text{KNO}_3$ 如用分析天平只要读至小数后第三位即 $dW = 0.002 \text{ g}$ , 相对误差仅为0.07% (称水只需用台天平,  $dW$ 虽为0.2g, 但其相对误差为 $\frac{0.2}{200} = 0.1\%$ )。电流表和电压表的选择以及在实验中对 $I$ 、 $V$ 的控制是本实验的关键。为

把 $Q_s$ 的相对误差控制在3%以下,  $\frac{dI}{I}$ 和 $\frac{dV}{V}$ 都应控制在1%以下。故需选用1.0级的电表 (准确度为最大量程值的1%), 且电流表的全量程为0.5A。电压表的全量程为5V ( $\frac{dI}{I} = \frac{0.5 \times 0.01}{0.5} = 1\%$ ,  $\frac{dV}{V} = \frac{5 \times 0.01}{4.5} = 1.1\%$ )。

## 例3 测量过程中最有利的条件的确定。

在利用惠斯登电桥测量电阻时, 电阻 $R_x$ 可由下式计算:

$$R_x = R \frac{l_1}{l_2} = R \frac{L - l_2}{l_2}$$

式中 $R$ 是已知电阻,  $L$ 是电阻丝全长 ( $l_1 + l_2 = L$ )。因此, 间接测量 $R_x$ 的误差取决于直接测量 $l_2$ 的误差:

$$dR_x = \pm \left( \frac{\partial R_x}{\partial l_2} \right) dl_2 = \pm \left[ \frac{\partial (R \frac{L - l_2}{l_2})}{\partial l_2} \right] dl_2 = \pm \left[ \frac{RL}{l_2^2} \right] dl_2$$

相对误差为

$$\frac{dR_x}{R_x} = \pm \left( \frac{(\frac{RL}{l_2^2}) dl_2}{R \frac{L - l_2}{l_2}} \right) = \pm \left[ \frac{L}{(L - l_2) l_2} dl_2 \right]$$

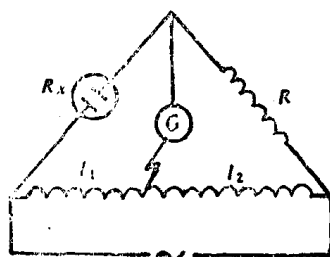


图2 惠斯登电桥

因为 $L$ 是常量, 所以当 $(L-l_2)l_2$ 为最大时, 其相对误差最小, 即

$$\frac{d}{dl_2}[(L-l_2)l_2]=0$$

故  $l_2 = \frac{L}{2}$

所以用惠斯登电桥测量电阻时, 电桥上的接触点最好放在电桥中心。由测量电阻可以求得电导, 而电导的测量是物化实验中常用的物理方法之一。

## 2. 间接测量结果的标准误差估计

设函数为 $u=f(\alpha, \beta, \dots)$ , 式中 $\alpha, \beta, \dots$ 的标准误差分别为 $\sigma_\alpha, \sigma_\beta, \dots$ , 则 $u$ 的标准误差经推演为

$$\sigma_u = \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial \alpha} \right)^2 \sigma_\alpha^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial \beta} \right)^2 \sigma_\beta^2 + \dots \right]^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

如用测定气体的压力( $p$ )和体积( $V$ )及理想气体定律确定温度( $T$ )。已知 $\sigma_p = \pm 13.33 \text{ Pa}$ ,  $\sigma_V = \pm 0.1 \text{ cm}^3$ ,  $\sigma_n = \pm 0.001 \text{ mol}$ ,  $p = 6665 \text{ Pa}$ ,  $V = 1000 \text{ cm}^3$ ,  $n = 0.05 \text{ mol}$ ,  $R = 8.317 \times 10^8 \text{ cm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

$$\therefore T = \frac{pV}{nR}$$

$$\begin{aligned} \therefore \sigma_T &= \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{n,V}^2 \sigma_p^2 + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,n}^2 \sigma_V^2 + \left( \frac{\partial T}{\partial n} \right)_{p,V}^2 \sigma_n^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \left[ \left( \frac{V}{nR} \right)^2 \sigma_p^2 + \left( -\frac{pV}{n^2 R^2} \right)^2 \sigma_n^2 + \left( \frac{p}{nR} \right)^2 \sigma_V^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= 16.0 \left[ 4 \times 10^{-6} + 4 \times 10^{-4} + 1 \times 10^{-8} \right]^{\frac{1}{2}} = 0.3 \text{ K} \end{aligned}$$

最终结果为 $16.0 \pm 0.3 \text{ K}$ 。

部分函数的标准误差列于下表中:

| 函数关系              | 绝对误差                                                             | 相对误差                                                         |
|-------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| $u = x \pm y$     | $\pm \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$                             | $\pm \frac{1}{ x+y } \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$         |
| $u = x \cdot y$   | $\pm \sqrt{y^2 \sigma_x^2 + x^2 \sigma_y^2}$                     | $\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$ |
| $u = \frac{x}{y}$ | $\pm \frac{1}{y} \sqrt{\sigma_x^2 + \frac{x^2}{y^2} \sigma_y^2}$ | $\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$ |
| $u = x^n$         | $\pm nx^{n-1} \sigma_x$                                          | $\pm \frac{n}{x} \sigma_x$                                   |
| $u = \ln x$       | $\pm \frac{\sigma_x}{x}$                                         | $\pm \frac{\sigma_x}{x \ln x}$                               |

## 四、有效数字

根据误差理论, 实验中测定的物理量 $a$ 值的结果应表示为 $\bar{a} \pm \sqrt{\Delta a}$ ,  $\bar{a}$ 有一个不确定

范围 $\Delta a$ 。因此在具体记录数据时,没有必要将 $\bar{a}$ 的位数记得超过 $\Delta \bar{a}$ 所限定的范围。如压力的测量值为 $1863.5 \pm 0.4 \text{ Pa}$ ,其中1863是完全确定的,最后位数5不确定,它只告诉一个范围(1到9)。通常称所有确定的数字(不包括表示小数点位置的“0”)和最后不确定的数字一起为有效数字。记录和计算时,只要记有效数字,多余的数字不必记。严格地说,一个数据若未记明不确定范围(即精密度范围),则该数据的含义是不清楚的,一般认为最后一位数字的不确定范围为 $\pm 3$ 。

由于间接测量的效果需通过公式运算后显示,运算过程中要考虑有效数字的位数确定,下面扼要介绍有效数字表示方法。

(1) 误差一般只有一位有效数字。

(2) 任何一物理量的数据,其有效数字的最后一位,在位数上应与误差的最后一位划齐,如 $1.35 \pm 0.01$ 是正确的,若写成 $1.351 \pm 0.01$ 或 $1.3 \pm 0.01$ ,则意义不明确。

(3) 为了明确地表明有效数字,凡用“0”表明小数点的位置,通常用乘10的相当幂次来表示,例如0.00312应写作 $3.12 \times 10^{-3}$ ,对于象15800cm那样的数,如实际测量只能取三位有效数字(第三位是由估计而得),则应写成 $1.58 \times 10^4 \text{ cm}$ ,如实际测量可量至第四位,则应写成 $1.580 \times 10^4 \text{ cm}$ 。

(4) 在舍弃可舍弃的不必要的数字时,应用四舍五入原则。如可舍弃的数为5,其前一位若为奇数则进1,若前一位为偶数就舍去,如12.03365取四位为12.03,取五位为12.034,取六位为12.0336。

在加减运算时,各数值小数点后所取的位数与其中最小者相同。例如 $13.65 + 0.0321 + 1.672$ 应为 $13.65 + 0.03 + 1.67 = 15.35$ 。

在乘数运算中,各数值所取位数由有效数字位数最少的数值的相对误差决定。运算结果的有效数字位数亦取决于最终结果的相对误差,例如 $\frac{2.0168 \times 0.0191}{96}$ ,在此例中并没指明各数值的误差,据前所述,一般最后一位数字的不确定范围为 $\pm 3$ 。上式中数值96的有效数字位数最少,其相对误差为3.1%(即 $\frac{3}{96} \times 100\%$ )。数值2.0168的3.1%相对误差为0.063,已影响2.0168的末三位有效数字,故将2.0168改写为2.02。数值0.0191的3.1%约为0.00059,仍写为0.0191。故可将上式改写为

$$\frac{2.02 \times 0.0191}{96}$$

其值为0.0004019,它的相对误差是

$$\frac{3}{2.0168} + \frac{3}{1.91} + \frac{3}{96} = 4.7\%$$

数值0.0004019的4.7%为0.000019,故结果的有效数字应只有二位

$$\frac{2.02 \times 0.0191}{96} = 4.0 \times 10^{-4}$$

(5) 若结果允许有0.25%的相对误差,在计算时可使用普通长度的计算尺,否则需用相应位数的对数表或使用计算器。

(6) 若第一次运算结果需代入其他公式进行第二次或第三次运算时,则各中间数值可多保留一位有效数字,以免误差叠加,但在最后的结果中仍要用四舍五入以保持原有的有效

数字的位数。

## 五、实验数据的表示法

物理化学实验数据的表示主要有如下三种方法：列表法、图解法和数学方程式法。

### 1. 列表法

利用列表法表达实验数据时，最常见的是列出自变量 $x$ 和应变量 $y$ 间的相应数值。每一表格都应有简明完备的名称。表中的每一行（或列）上都应详细写上该行（或列）所表示的名称、数量单位和因次。在排列时，数字最好依次递增或递减，在每一行（或列）中，数字的排列要整齐，位数和小数点要对齐，有效数字的位数要合理。

### 2. 图解法

把实验和计算所得数据作图，更易比较数值，发现实验结果的特点，如极大点、极小点、转折点、线性关系或其他周期性等重要性质，还可利用图形求面积、作切线、进行内插和外推等（外推法不可随意应用。第一，外推范围距实际测量的范围不能太远，且其测量数据间的函数关系是线性或可以认为是线性的。第二，外推所得的结果与已有的正确经验不能有抵触）。在两个变数的情况下，图解法主要是在直角坐标系统中作出相当于变数 $x$ 和 $y$ 值的各点，此处

$$y=f(x)$$

然后将点联成平滑曲线。根据函数的图形来找出函数中各中间值的方法，称为图形的内插法。当曲线为线性关系时，亦可外推求得实验数据范围以外的 $x$ 值相应的 $y$ 值。图解法还可帮助解方程式。

在画图时应注意以下几点：

(1) 在两个变量中选定主变量与应变量，以横坐标为主变量，纵坐标为应变量，并确定标绘在 $x$ 、 $y$ 轴上的最大值和最小值。

(2) 制图时选择比例尺是极为重要的，因为比例尺的改变，将会引起曲线外形的变化，特别对于曲线的一些特殊性质如极大点、极小点、转折点等，比例尺选择不当会使图形显示不清楚，如图3、图4。为准确起见，比例尺的选择应该使得由图解法测出诸量的准确

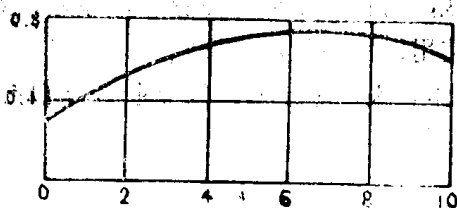


图3  $y$ 轴与 $x$ 轴比例不当时  
 $y=f(x)$ 图

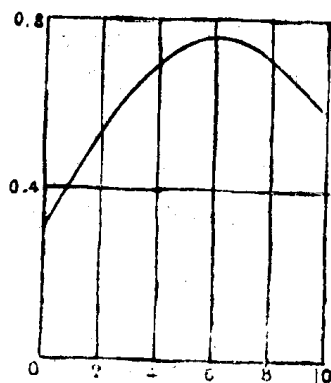


图4  $y$ 轴与 $x$ 轴比例适当时的 $y=f(x)$ 图

度与实际测量的准确度相适应。为此，通常每小格应能表示测量值的最末一位可靠数字或可疑数字，以使图上各点坐标能表示全部有效数字并将测量误差较小的量取较大的比例尺。同时在方格纸上每格所代表的数值最好等于1、2、5个单位的变量或这些数的 $10^{\pm n}$ 值

( $n$ 为整数), 以便于查看和內插。要尽可能地利用方格纸的全部, 坐标不一定需从零始, 如果是直线, 则其斜率尽可能与横坐标的交角接近 $45^\circ$ 。

当需要由图来决定导数或曲线方程式的系数, 或需要外推时, 必须将较复杂的函数转换成线性函数, 使得到的曲线转化为直线。如指数函数 $y = ae^{\pm bx}$ , 如图5所示。这种形式的函数在物理化学中是经常遇到的, 这可以用对数的方法使之转化为直线方程式:

$$\lg y = \lg a \pm 0.4342bx$$

以 $\lg y$ 和 $x$ 作图就是一直线。对于抛物线形状的曲线( $y = a + bx^2$ ), 如图6所示, 可以用 $y$ 对 $x^2$ 作图而得一直线。

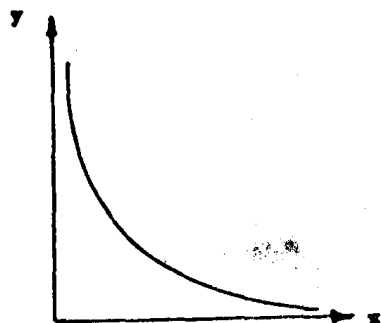


图5 指数曲线图

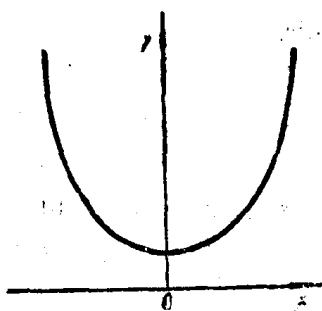


图6 抛物线图

(3)作曲线时, 先在图上将各实验点用铅笔以 $\times$ 、 $\square$ 、 $\circ$ 、 $\triangle$ 等符号标出( $\times$ 、 $\square$ 、 $\circ$ 、 $\triangle$ 的大小表示误差的范围), 借助于曲线尺或直尺把各点相连成线(不必通过每一点)。在曲线不能完全通过所有实验点时, 实验点应该平均地分布在曲线的两边, 或使所有的实验点离开曲线距离的平方和为最小, 此即“最小二乘法原理”。通常曲线不应当有不能解释的间隙、自身交叉或其他不正常特性。

在物理化学的实验数据处理时, 通常是先列成表格然后绘成图, 再求曲线方程式, 进而加以分析, 并作一定的推论。

在曲线上作切线通常有两种方法:

(1) 镜象法: 如要作曲线上某一指定点的切线, 可取一块平面镜、垂直放在图纸上, 使镜的边缘与线相交于该指定点。以此点为轴旋转平面镜, 直至图上曲线与镜中曲线的映象连成光滑的曲线时, 沿镜面作直线即为该点的法线, 再作这法线的垂直线, 即为该点的切线。如果将一块薄的平面镜和一直尺垂直组合, 使用时更方便, 如图7。

(2) 在选择的一段曲线上作二平行线 $AB$ 及 $CD$ , 作二线段中点的连线交曲线于 $O$ 点, 作与 $AB$ 及 $CD$ 平行线 $EOF$ 即为 $O$ 点的切线, 见图8。

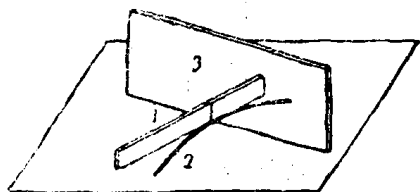


图7 镜象法作切线的示意图

1. 直尺; 2. 曲线; 3. 镜子

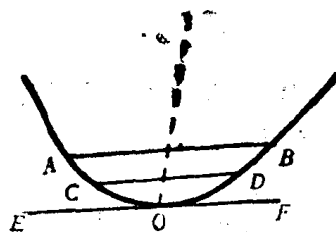


图8 平行线法作切线示意图



### 3. 数学方程式法

该法是将实验中各变量间关系用函数的形式,如 $y=f(x)$ 或 $y=f(x, z)$ 等表达出来。

对于比较简单的 $y=f(x)$ 来说,寻找数学方程式中的各常数项最方便的方法是将它直线化,即将函数 $y=f(x)$ 转换成线性函数,求出直线方程式 $y=a+bx$ 中的 $a$ 、 $b$ 两常数(如不能通过改换变量使原曲线直线化,可将原函数表达成 $y=a+bx+cx^2+dx^3+\dots$ 的多项式)。

通常用作图法、平均值法和最小二乘法三种方法求 $a$ 和 $b$ 。现以丙酮的温度和蒸气压的实验数据具体说明:

| i        | $1/T \times 10^3 \times \left( \frac{1}{K} \right)$<br>(=x) | $\lg p(\text{Pa})$<br>(=y) | $(bx_i + a - y_i) \times 10^3$ |                 |                 |
|----------|-------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
|          |                                                             |                            | 图 解 法                          | 平均值法            | 最小二乘法           |
| 1        | 3.614                                                       | 3.045                      | +6                             | +4              | +2              |
| 2        | 3.493                                                       | 3.246                      | +6                             | +3              | +2              |
| 3        | 3.434                                                       | 3.346                      | +4                             | +1              | 0               |
| 4        | 3.405                                                       | 3.396                      | +2                             | -1              | -2              |
| 5        | 3.288                                                       | 3.588                      | +4                             | +1              | 0               |
| 6        | 3.255                                                       | 3.647                      | 0                              | -3              | -4              |
| 7        | 3.226                                                       | 3.696                      | -1                             | -4              | -5              |
| 8        | 3.194                                                       | 3.748                      | +1                             | -3              | -4              |
| 9        | 3.160                                                       | 3.804                      | +1                             | -3              | -4              |
| 10       | 3.140                                                       | 3.836                      | +2                             | -2              | -2              |
| 11       | 3.117                                                       | 3.874                      | +3                             | -2              | -2              |
| 12       | 3.095                                                       | 3.908                      | +5                             | +1              | 0               |
| 13       | 3.076                                                       | 3.939                      | +6                             | +1              | +1              |
| 14       | 3.060                                                       | 3.963                      | +8                             | +4              | +3              |
| 15       | 3.044                                                       | 3.989                      | +9                             | +4              | +4              |
| $\Sigma$ | 48.601                                                      | 55.025                     | $ \Delta  = 58$                | $ \Delta  = 37$ | $ \Delta  = 35$ |

(1) 图解法:其方法是把实验数据以合适的变量作为坐标绘出直线,从直线上取两点的坐标值 $(x_1, y_1)$ 、 $(x_2, y_2)$ ,计算斜率和截距

$$b = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

按上表所列数据以 $\lg p$ 为 $y$ 轴,  $\frac{1}{T} \times 10^3$ 为 $x$ 轴作图后得:  $b = -1.662 \times 10^{-3}$ ,  $a = 9.057$ 。

(2) 平均法:平均法较麻烦,但在有六个以上比较精密的数据时,结果比作图法好。

设线性方程为 $y=a+bx$ ,原则上只要有两对变量 $(x_1, y_1)$ 和 $(x_2, y_2)$ 就可以把 $a$ 、 $b$ 确定下来,但由于测定中有误差的存在,所以这样处理偏差较大,故采用平均值。

它的原理是基于 $a$ 、 $b$ 值应能使 $a+bx_i$ 减去 $y_i$ 之差的总和为零,即  $\sum_{i=1}^n (a+bx_i - y_i) = 0$