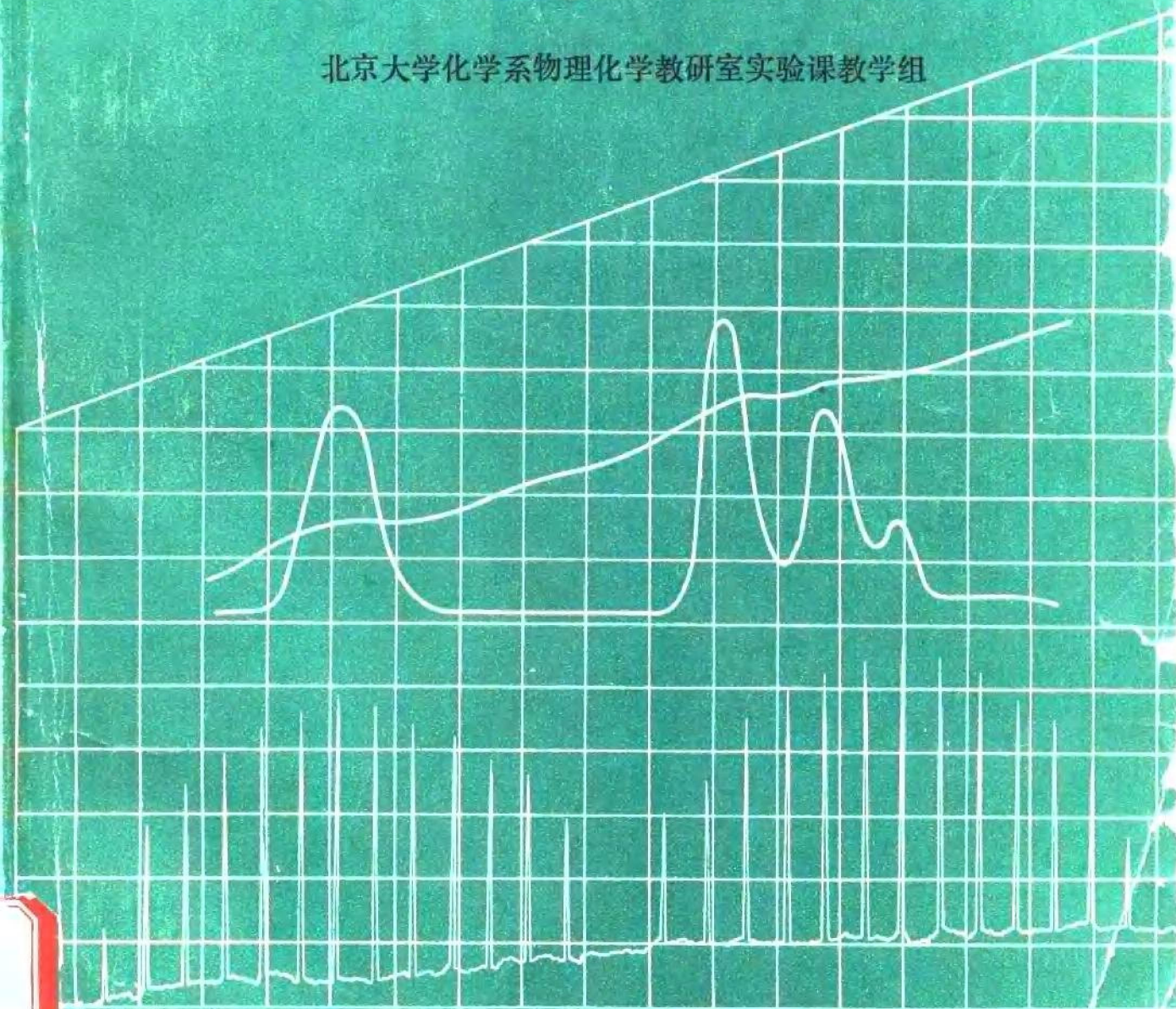


物理化学实验

北京大学化学系物理化学教研室实验课教学组

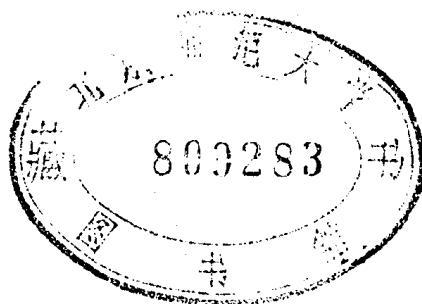


北京大学出版社

JY11209/34

物 理 化 学 实 验

北京大学化学系物理化学教研室实验课教学组



北 京 大 学 出 版 社

物理化学实验

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

中国科学院情报所印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 19印张 472千字

1981年8月第一版 1981年8月第一次印刷

印数1—15000册

统一书号: 13209·32

定价: 2.00元

前 言

本书是在北京大学化学系物理化学实验讲义（周公度、杨惠星等编）的基础上，参考了目前国内外物理化学实验教材，由林秋竹和刘万祺同志负责整理编写的。

全书分为误差和数据处理、实验、仪器和方法、附录四个部分。

误差和数据处理部分，主要介绍了物理化学实验中常用的误差计算和作图方法。

实验部分是本书的主要内容，包括化学热力学、化学动力学、电化学、表面性质和胶体化学、结构化学五个方面共35个实验。一般选做20—25个实验。

仪器和方法部分，介绍一些通用的仪器及部分实验技术。但后者只限于一般性的介绍，目的是为了扩大学生的知识面。本书中一部分实验数据处理采用可编程序计算器处理，这不但可以节省大量的运算时间，还可以增加学生使用计算机方面的知识。

附录部分，介绍实验室的安全防护、文献资料以及有关的物理化学数据等。

物理化学实验是一门独立的课程。除了主要学时用于做实验外，还必须有一部分学时用于讲授误差原理、计算机程序和部分重要的实验技术等。

参加本书编写和实验工作的还有：郝润蓉、王学欣、凌渭源、王骊、倪朝烁、李支敏、王保怀、杨德胜、徐嘉祥、郁晓路等同志。

韩德刚、杨文治、刘瑞麟、周公度、蔡生民、杨惠星等同志分别对本书初稿的相应部分进行了修改和审阅。另外，化学系有关教研室的一些同志对本书的编写和实验工作也给予了热情地帮助。在此，一併表示感谢。

由于我们的水平有限，书中存在的缺点和错误在所难免，热情希望读者给予批评指正。

编 者

1981年1月于北京大学

目 录

绪 论

- 一、目的和要求..... (1)
- 二、误差和数据处理..... (3)

I 实 验 部 分

化学热力学

- I-1 蒸气密度及分子量的测定..... (21)
- I-2 燃烧热的测定..... (24)
- I-3 溶解热的测定..... (28)
- I-4 液体的饱和蒸气压的测定..... (32)
- I-5 凝固点降低法测分子量..... (35)
- I-6 双液体系沸点-成份图的绘制..... (38)
- I-7 二组份合金体系相图的绘制..... (40)
- I-8 三组份体系等温相图的绘制..... (42)
 - 一、苯-醋酸-水体系..... (42)
 - 二、KCl-HCl-H₂O 体系..... (44)
- I-9 差热分析..... (47)
- I-10 络合物的组成和稳定常数的测定..... (50)
- I-11 合成氨反应平衡常数的测定..... (53)
- I-12 分配系数的测定..... (56)

化学动力学

- I-13 蔗糖的转化..... (60)
- I-14 乙酸乙酯皂化反应..... (64)
- I-15 环戊烯气相分解反应..... (68)
- I-16 丙酮溴化反应..... (71)
- I-17 乙醇脱水复相反应..... (74)

电化学

- I-18 离子迁移数的测定..... (78)
 - 一、界面法..... (78)
 - 二、希托夫法 (Hittorf)..... (80)
- I-19 交流电桥法测电解质溶液的电导..... (83)
- I-20 电动势的测定和应用..... (87)
 - 一、电极势的测定..... (87)
 - 二、溶度积的测定..... (89)
 - 三、平衡常数的测定..... (90)
 - 四、电动势与温度关系的测定..... (91)

- I-21 氢超电势的测定..... (94)

- I-22 电势-pH曲线的测定..... (97)

表面性质和胶体化学

- I-23 溶液表面吸附的测定..... (102)
- I-24 溶胶的制备和性质..... (106)
- I-25 胶体体系电性的研究——电渗和电泳..... (110)
 - 一、素瓷片的电渗..... (111)
 - 二、Fe(OH)₃溶胶的电泳..... (112)
- I-26 沉降分析..... (114)
- I-27 固体在溶液中的吸附..... (119)
- I-28 静态重量法测定固体比表面..... (122)
- I-29 粘度法测高分子化合物的分子量..... (125)

结构化学

- I-30 偶极矩的测定..... (130)
- I-31 摩尔折射度的测定..... (136)
- I-32 氢原子光谱的分析..... (138)
- I-33 HCl的红外光谱分析..... (141)
- I-34 X射线粉末图的分析..... (147)
 - 附：ASTM卡片的使用说明..... (151)
- I-35 磁化率的测定..... (154)

II 仪 器 和 方 法

II-1 温度的测量和控制

- 一、温标..... (158)
- 二、水银-玻璃温度计..... (161)
- 三、贝克曼温度计..... (162)
- 四、热电偶温度计..... (165)
- 五、铂电阻温度计..... (165)
- 六、三相点瓶..... (168)
- 七、恒温装置..... (168)

II-2 气压计

- 一、福丁式..... (178)
- 二、固定杯式..... (179)

II-3 真空技术

- 一、真空的获得..... (180)
- 二、真空的测量..... (183)
- 三、真空系统的检漏..... (187)

四、泵的选择	(187)
五、安全操作	(190)
II-4 电位差计的构造和电动势的测定	
一、学生型电位差计	(192)
二、701型电位差计	(193)
三、测量电动势的方法和步骤	(194)
四、303型电位差计	(195)
五、标准电池的构造和应用	(196)
六、盐桥的制备	(196)
II-5 几种电极的性质和制备	
一、甘汞电极	(197)
二、铂黑电极	(198)
三、Ag-AgCl电极	(199)
II-6 电源	
一、铅蓄电池的使用和维护	(201)
二、晶体管稳压电源	(202)
II-7 检流计的选择和使用	(203)
II-8 自动平衡记录仪	(204)
II-9 酸度计	(207)
II-10 电导率仪	(210)
II-11 万用电表	(212)
II-12 示波器	(213)
II-13 气相色谱	(217)
II-14 氯气使用操作规程	(224)
II-15 单盘天平	(226)
一、DT-100型单盘天平	(226)
二、浮力校正	(227)
II-16 阿贝折光仪	
一、阿贝折光仪的构造	(228)
二、阿贝折光仪的光学原理	(229)
三、阿贝折光仪的使用	(231)
II-17 旋光仪	(233)
II-18 溶液吸收光谱及分光光度计	(236)
II-19 密度测定	(238)
一、比重法	(238)
二、落滴法	(240)
II-20 表面张力测定	
一、毛细管升高法	(241)

二、滴重法	(242)
三、环法	(244)
四、最大气泡压力法	(245)

II-21 TI-58型可编程序计算器的使用

一、一般运算	(246)
二、数理统计	(250)
三、如何编程序	(254)

III 附 录

III-1 实验室安全

一、安全用电常识	(270)
二、使用化学药品的安全防护	(271)
三、汞的安全使用和汞的纯化	(272)
四、X射线的防护	(273)
五、高压钢瓶使用注意事项	(273)

III-2 物理化学数据资料和实验参考书简介

一、一般物理化学手册	(275)
二、专用手册	(276)
三、物理化学实验参考书简介	(278)

III-3 国际单位制 (SI)

III-4 部分物理化学常数及换算因子

III-5 部分物理化学常用数据表

表1 国际原子量表(附熔点)	(285)
表2 水的蒸气压	(287)
表3 乙醇的蒸气压	(288)
表4 汞的蒸气压	(288)
表5 不同温度下液体的密度 (克·厘米 ⁻³)	(288)
表6 不同温度下水的折光率	(289)
表7 几种常用液体的折光率	(289)
表8 电解质水溶液的当量电导(25℃)	(290)
表9 不同温度下KCl的比电导	(290)
表10 几种液体的粘度(以厘泊为单位)	(291)
表11 水和空气界面上的表面张力 (尔格/厘米 ²)	(291)
表12 电桥计算比例表	(292)

绪 论

一、目的和要求

物理化学实验课是继无机化学实验、分析化学实验和有机化学实验之后的一门基础实验课，它综合了化学领域中各分支所需要的基本研究工具和方法。物理化学实验的主要目的是使学生能掌握物理化学实验的基本方法和技能，从而能够根据所学原理设计实验、选择和使用仪器；其次是锻炼学生观察现象、正确记录数据和处理数据、分析实验结果的能力，培养严肃认真，实事求是的科学态度和作风；第三是验证所学的原理，巩固、加深对物理化学原理的理解，提高学生对物理化学知识灵活运用能力。

为了达到上述的目的，必须对学生进行正确的严格的基本操作训练和提出明确的要求。实验过程的具体要求如下：

（一）实验前的准备

1. 实验前必须充分预习，了解本实验的目的，掌握实验所依据的基本理论，明确需要进行的测量、记录的数据，了解所用仪器的构造和操作规程，做到心中有数。
2. 写预习报告，将实验的目的扼要写出，把实验时要记录的数据详细地设计一个原始数据记录表，这个表应该反映操作过程。预习报告在实验前须经教员检查。

（二）实验过程

1. 进入实验室后按编号到指定的实验台，先按仪器使用登记本核对仪器。
2. 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，必须经过教员检查无误后，方能进行实验。
3. 遇有仪器损坏，应立即报告，检查原因，并登记损坏情况。
4. 严格按实验操作规程进行，不得随意改动，若确有改动的必要，事先应取得教员的同意。
5. 记录数据要求完全、准确、整齐清楚。所有数据应记在记录本上，不要只拣好的记；记录本应编页码，不得撕页，不得用铅笔或红笔记录，不要将数据写在小纸片上或者再抄一遍。尽量采用表格形式记录数据。应注意养成良好的记录习惯。
6. 充分利用实验时间，观察现象，记录数据，分析和思考问题，提高学习效率。
7. 实验完毕，应将数据交教员审查合格后，再拆实验装置；如不合格，需补做或重做。
8. 整理好仪器，在仪器使用登记本上写明仪器使用情况并签名，经教员检查后方可离开实验室。

（三）实验数据的处理和实验报告的写作

1. 搞清数据处理的原理、方法、步骤及数据应用的单位，仔细地进行计算，正确表达数据结果。处理实验数据应每人独立进行，不得两人合写一份报告。
2. 认真写作实验报告，内容可分：目的、简单原理、仪器装置示意图、实验数据、结果处理、作图、习题及讨论等项。

实验数据尽可能采用表格形式，作图必须用坐标图纸。数据处理和作图的要求应按“误差及数据处理”中各项规定进行。讨论内容包括：对实验过程中特殊现象的分析和解释、实验结果的误差分析、对实验进一步改进的意见和想法以及实验后的心得和体会等。

实验报告是整个物理化学实验中重要的一项工作。我们反对粗枝大叶、错误百出、字迹潦草，而要求写报告过程中开动脑筋、钻研问题、耐心计算、仔细写作，使每份报告都合乎要求。

二、误差和数据处理

由于测量时外界条件的影响、仪器的优劣以及感觉器官的限制，实验测得的数据只能达到一定程度的准确性。在进行实验的时候，事先了解测量所能达到的准确程度，以及在实验以后科学地分析和处理数据的误差，对提高实验水平可起到一定的指导作用。首先，对于准确性的要求在不同的情况下是很不相同的。要把测量的准确性提高一点，往往要大大提高对仪器和药品的要求，付出巨大的劳动，故不必要的提高会造成人力和物力的浪费。然而过低的准确性却会大大降低测量的价值，因此对于测量准确性恰当的要求是极其重要的。其次，了解误差的种类、起因和性质就可帮助我们抓住提高实验准确性的关键、集中精力突破难点。最后，通过误差的分析可以寻找较合适的实验方法，选用合适的仪器，寻求测量的最有利条件。在本实验课中除了学习这部分内容外，还要求学生能计算间接测量的误差，掌握有效数字、作图，以及正确表达测量的结果等。这些内容是衡量学生掌握物化实验技能的重要标准之一，一定要给予足够的重视。

(一) 误差的分类

在任何一类的测量中，都存在着误差。一般测量误差可分为系统误差和偶然误差两类。

1. 系统误差

系统误差又称恒定误差。它是由于某种特殊原因所造成的误差。这种误差使实验结果永远朝一个方向偏，使所测的数据不是全部偏大就是全部偏小。系统误差产生的因素有：

(1) 仪器构造不够完善，指示的数量不够正确，如温度计、移液管、滴定管的刻度不够准确、天平的砝码不准、仪器漏气等。

(2) 实验理论探讨不够充分或未考虑到影响结果的全部因素，如称量时未考虑空气的浮力，气压计读数未加校正等。

(3) 测量方法本身的限制。如根据理想气体方程式测量蒸气的分子量时，由于实际气体对理想气体的偏差，不用外推法求得的分子量总较实际的分子量为大。

(4) 所用化学试剂纯度不够。

(5) 测量者个人习惯性的误差，如有的人对颜色感觉不灵敏，滴定等当点总是偏高或偏低等。

系统误差决定了测量结果的准确度，它恒偏于一方，测量次数的增加并不能使之消除。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，才能认为系统误差已基本消除。

2. 偶然误差

在实验时即使采用了最完善的仪器、选择了最恰当的方法，经过了十分精细的观测，所测得的数据也不可能每次重复，在数据的末一位或末二位数字上仍会有差别，即存在着一定的误差。例如酸碱滴定时，每次滴加碱的毫升数为：

38.37, 38.34, 38.39, 38.35, 38.36

在滴加碱量的末位数上不能重复。这是由于观察滴定终点颜色的变化、滴定的快慢、读

数时的光线和位置等许多偶然因素所造成的。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,但有一定的限度,所以说偶然误差的存在是不可避免的。偶然误差有时大、有时小、有时正、有时负,方向不一定。它产生的原因是由于相互制约、相互作用的一些偶然因素所造成的。偶然误差的大小和符号一般服从正态分布规律。它可采取多次测量取平均值的办法来消除,而且测量次数越多(在没有系统误差存在的情况下),平均值就越接近于“真值”。

除了上述两类误差之外,还有所谓“过失误差”。这种误差是由于实验者犯了某种不应犯的的错误所引起的,如标度看错,记录写错等。这种错误在测量中应尽力避免。

(二) 误差的表示法

1. 算术平均值 $\bar{x}$

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n}{n}$$

上式中 $x_1, x_2, \cdots$ 为测量值, n 为测量次数。

2. 平均误差

$$\delta = \frac{\sum |d_i|}{n} \quad i = 1, 2, 3, \cdots, n,$$

d_i 为测量值与平均值 $\bar{x}$ 的偏差:

$$d_1 = x_1 - \bar{x}, d_2 = x_2 - \bar{x}, \cdots, d_n = x_n - \bar{x}.$$

3. 标准误差

标准误差又称均方根误差,其定义为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

上式中

$$\sum d_i^2 = (x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \cdots + (x_n - \bar{x})^2$$

4. 或然误差

或然误差 p , 它的意义是: 在一组测量中若不计正负号, 误差大于 p 的测量值与误差小于 p 的测量值将各占测量次数的 50%, 即误差落在 $+p$ 与 $-p$ 之间的测量次数占总测量数的一半。以上三种误差之间的关系为:

$$p : \delta : \sigma = 0.675 : 0.799 : 1.00$$

或

$$p = 0.675 \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

平均误差的优点是计算简便, 但用这种误差表示时, 可能会把质量不高的测量掩盖住。标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差感觉比较灵敏, 因此它是表示精确度的较好方法, 在近代科学中多采用标准误差。

测量结果的精确度可表示为:

$$\bar{x} \pm \sigma \quad \text{或} \quad \bar{x} \pm \delta$$

σ 、 δ 越小，表示测量的精确度越高。也可用相对误差来表示：

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%, \quad \text{或} \quad \delta_{\text{相对}} = \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100\%$$

测量结果表示为：

$$\bar{x} \pm \sigma_{\text{相对}} \quad \text{或} \quad \bar{x} \pm \delta_{\text{相对}}$$

例 1 连续测定某酸溶液的当量浓度，得到下列表中数据，计算平均值、平均误差、标准误差。

表 1

样 品 号	当 量	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	0.1025	0.0000	0.00000000
2	0.1026	+0.0001	0.00000001
3	0.1025	0.0000	0.00000000
4	0.1027	+0.0002	0.00000004
5	0.1026	+0.0001	0.00000001
6	0.1023	-0.0002	0.00000004
7	0.1024	-0.0001	0.00000001
8	0.1022	-0.0003	0.00000009
9	0.1025	+0.0003	0.00000009
10	0.1023	-0.0002	0.00000004
		$\sum x_i - \bar{x} = 0.0015$	$\sum 0.00000033$

算术平均值

$$\bar{x} = 0.1025$$

平均误差

$$\delta = \pm \frac{0.0015}{10} = \pm 0.00015$$

标准误差

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{0.00000033}{9}} = \pm 0.00019$$

5. 精确度与准确度

精确度是指测量值的重复性大小。偶然误差小，数据重复性就好，测量值的精确度就高。准确度是指测量值与真值符合的程度。系统误差和偶然误差都小，测量值的准确度就高。在一组测量中，尽管精确度很高，但准确度并不一定很好；反之，若准确度好，则精确度一定高。换句话说，高的精确度不能保证有高的准确度，但高的准确度必须有高的精确度来保证。

(三) 偶然误差的统计规律

1. 误差的正态分布

如果用多次重复测量的数值作图，以横坐标表示偶然误差 σ ，以纵坐标表示各个偶然误差出现的次数 N ，则可得到如图 1 的曲线。图中每条曲线 (1, 2) 代表用同一方法，在相同条件下的测量结果。当测量条件改变后，测量的误差 σ 也就随之改变，这时曲线的形状也就

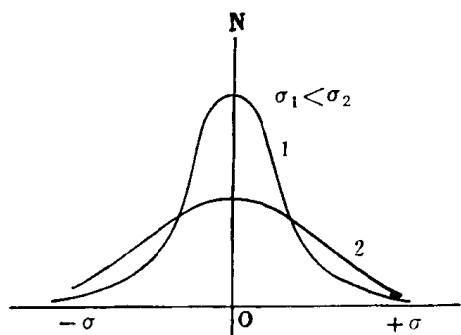


图 1

不同了。由图可见, σ 越大, 即测量的精确度越差时, 曲线越扁平; 反之, 曲线越陡峭。

只有当测量次数非常多时, 才能得到图 1 的曲线。但一般测量次数不可能很多, 在这种情况下, 只能作比较粗略的图, 其作图的步骤见例 2。

例 2 用卡尺测量同一个钢球的直径。其测量值的 x_i 、 $\bar{x}$ 和 d 列于表 2。

(1) 作测量数据的布散图。即以钢球的直径为纵坐标, 以实验的次序为横坐标, 把相应的测量值标在图上, 通过平均值 1.25 作一平行于横轴的直线, 最后由各个测量值的点作垂线与直线连接起来, 如图 2 所示。

表 2

直 径 (cm)	偏 差 (d)	直 径 (cm)	偏 差 (d)
1.25	0.00	1.26	+0.01
1.26	+0.01	1.25	0.00
1.24	-0.01	1.24	-0.01
1.23	-0.02	1.24	-0.01
1.27	+0.02	1.28	+0.03
1.26	+0.01	1.25	0.00
1.26	+0.01	1.28	+0.03
1.24	-0.01	1.22	-0.03
1.25	0.00	1.27	+0.02
1.21	-0.04	1.23	-0.02
1.27	+0.02	1.24	-0.01
1.23	-0.02	1.22	-0.03
1.30	+0.05	1.25	0.00
1.22	-0.03	1.26	+0.01
1.29	+0.04	1.27	+0.02

(2) 作带区间的布散图。在图 2 中, 把全部数据点分成十个等距的区间, 如图 3 所示。在划分区间时必须注意两条原则。第一, 平均值所在的区间包含的测量点不能少于其他区间; 第二, 各区间的宽度必须相同。

(3) 作方框分布图。即以每个区间所包含的测量次数为纵坐标, 以区间宽度为横坐标作图。如图 4 所示。

方框分布图很接近于正态分布。可以设想, 如果实验次数不止 30 次, 而是 3000 次或者更多, 这时可把区间不断细分, 方框图的形状将逐渐趋于一条曲线——正态分布曲线。如果把纵坐标的测量次数 N 改为相对测量数 $Y \left(\frac{N_i}{\sum N_i} \right)$ 时, 则曲线的纵轴可视为测量值所出现的几率, 横轴可视为该测量值误差的大小。

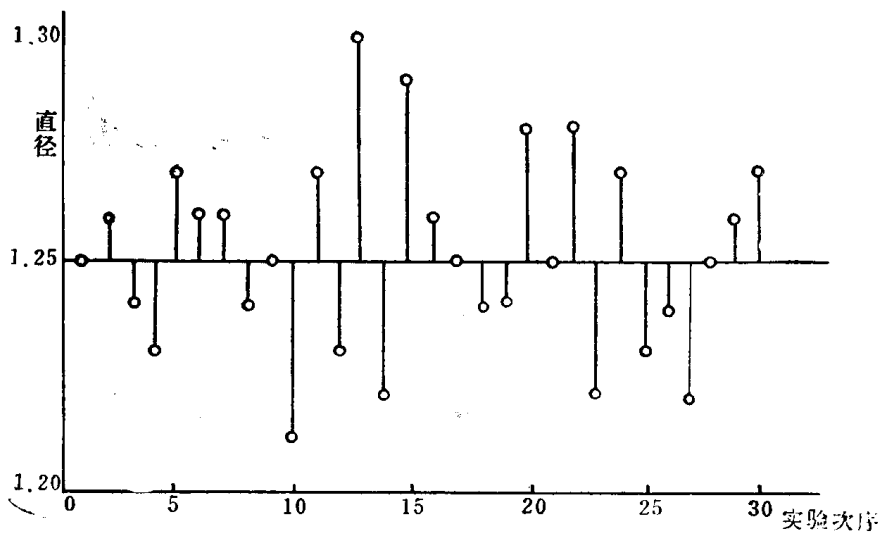


图2 布散图

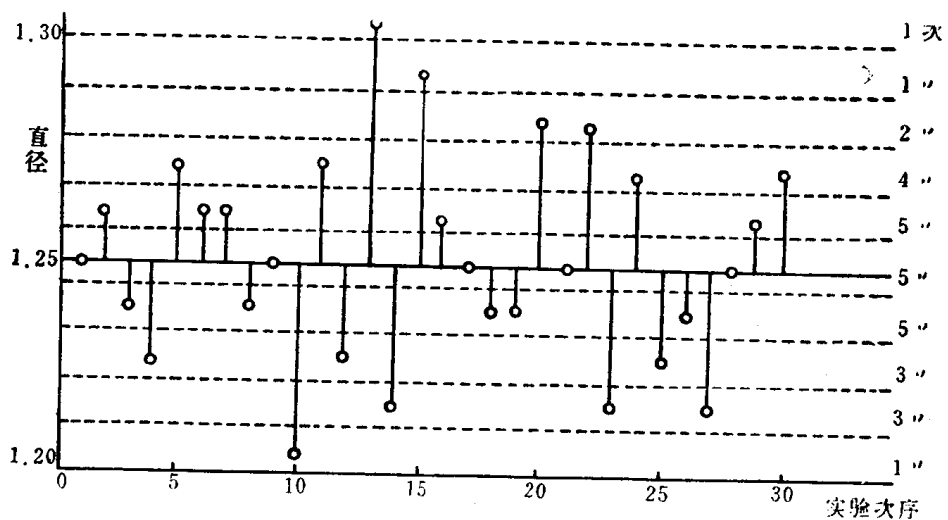


图3 带区间的布散图

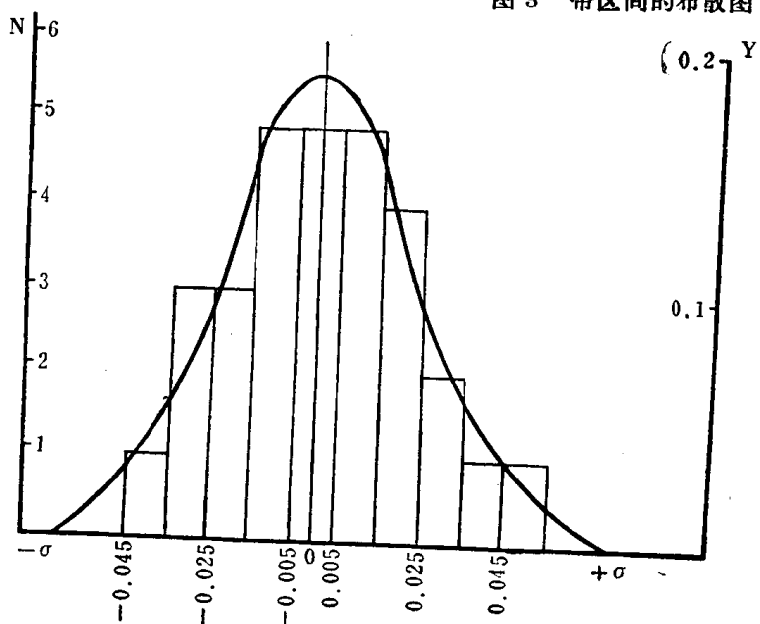


图4 方框分布图

图4中的算术平均值1.25厘米(即 $\sigma=0$)，非常接近于正态分布曲线上的最可几值。因此，算术平均值也就叫做“最佳值”。此外，从正态分布曲线还可见：

a. 误差小的数据出现的几率大；

b. 由于曲线呈对称，故大小相等、符号相反的正负误差数目近于相等；

c. 极大的正、负误差出现的几率很小，故大误差一般不会出现。

前面所讨论的误差，均指单次测量值的误差。其意义是在一

组测量中，某一个测量值与平均值相差某一量时的几率的大小。下面我们将引入平均值误差的概念。平均值的误差是指在一组平均值中随便取一组平均值与总平均值相差某一量时的几率的大小。平均值的偶然误差是与观察次数 n 的平方根成反比。其公式如下：

$$\delta_{\bar{x}} = \pm \frac{\sum d_i}{n\sqrt{n}} = \pm \frac{\delta}{\sqrt{n}}$$

$$\sigma_{\bar{x}} = \pm \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n(n-1)}} = \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

$$p_{\bar{x}} = \pm 0.675 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

可见，取四个测量值平均后，它的精确度比单个测量值高两倍。九个测量值平均的精确度比单个测量值高三倍。一般取四个测量值平均就够了。因为对一个物理量作更多次测量对其精确度的提高不起明显作用。

2. 可疑测量值的舍弃

在测量过程中，经常发现有个别数据很分散，如果保留它，则计算出的误差将较大，初学者多倾向于舍弃这些数据，企图获得数据较好的重复性，这种任意舍弃不合心意的数据是不科学的。在实验过程中，只有当能充分证明，称量时砝码加减有错误，样品在实验中被沾污或溅失，以及在实验中有其他过失等，才能舍弃掉某一坏数据。如果没有充分的理由，则只有根据误差理论决定数据的取舍，这才是正确的做法。

由正态分布曲线的积分计算可知，一组数据包含偏差大于 3σ 的点的可能性（几率）小于1%。所以从一组相当多的数据中，偏差大于 3σ 的数据可以舍弃。并有99%以上的把握认为这个数据是不合理的。

另一个舍弃可疑值的近似方法是乔文涅（Chauvenet）原理。该原理指出，某数据与包括这个数据在内的平均值的偏差大于这组数据偶然误差的 K 倍时，此数据可舍弃。这个原理只有当包括可疑值在内，至少有四个以上数据时才能应用。 K 的数值列于表3中。

例3 测定铁矿中 Fe_2O_3 的百分数列于表4中，问最后一个数据50.55%能否舍弃？
算术平均值 $\bar{x} = 50.34$

表 3

测量次数	K	测量次数	K
5	2.44	20	3.32
6	2.57	22	3.38
7	2.68	24	3.43
8	2.76	26	3.47
9	2.84	30	3.55
10	2.91	40	3.70
12	3.02	50	3.82
14	3.12	100	4.16
16	3.20	200	4.48
18	3.26	500	4.88

表 4

样 品 号	Fe ₂ O ₃ 的百分含量	与平均值的偏差
1	50.30	-0.04
2	50.25	-0.09
3	50.27	-0.07
4	50.33	-0.01
5	50.34	0.00
6	50.55	+0.21

偏差 $d_6 = 50.55 - 50.34 = 0.21$

单次测量值的或然误差:

$$p = \pm 0.675 \sqrt{\frac{0.04^2 + 0.09^2 + 0.07^2 + 0.01^2 + 0.21^2}{5}} = \pm 0.073$$

由表 3 知, 当 $n = 6$ 时, $K = 2.57$, 即

$$pK = 0.073 \times 2.57 = 0.19$$

因为 $0.21 > pK$, 所以可以舍弃 50.55 这个数据。在舍弃可疑值之后, 重新计算留下的五个数据的 $\bar{x}$ 和 p , 它们分别为 50.30% 和 0.038。

(四) 间接测量结果的误差计算

在大多数情况下, 要对几个物理量进行测量, 通过函数关系加以运算, 才能得到所需的结果, 这就称为间接测量。在间接测量中每个直接测量值的精确度都会影响最后结果的精确度。下面将分别讨论从直接测量的误差来计算间接测量的平均误差和标准误差。

1. 间接测量结果的平均误差

设直接测量的数据为 x 及 y , 其绝对误差为 dx 及 dy , 而最后结果为 u , 其函数关系可表示为:

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

微分之

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

表 5

函数关系	绝 对 误 差	相 对 误 差
$u = x + y$	$\pm(dx + dy)$	$\pm\left(\frac{ dx + dy }{x + y}\right)$
$u = x - y$	$\pm(dx + dy)$	$\pm\left(\frac{ dx + dy }{x - y}\right)$
$u = xy$	$\pm(x dy + y dx)$	$\pm\left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y}\right)$
$u = \frac{x}{y}$	$\pm\left(\frac{y dx + x dy }{y^2}\right)$	$\pm\left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y}\right)$
$u = x^n$	$\pm(nx^{n-1}dx)$	$\pm\left(n\frac{dx}{x}\right)$
$u = \ln x$	$\pm\left(\frac{dx}{x}\right)$	$\pm\left(\frac{dx}{x \ln x}\right)$

因此在运算过程中, 误差 dx , dy 就会影响最后的结果 u , 使 u 具有 du 的误差, 对于部分函数的平均误差列于表 5。

在有关百分误差的计算上, 可参考上表进行运算, 例如:

$$u = \frac{x}{y}$$

相对误差为:

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y}$$

百分误差则为:

$$\frac{\Delta u}{u} \times 100 = \frac{\Delta x}{x} \times 100 + \frac{\Delta y}{y} \times 100$$

下面将举数例加以说明。

例 4 在实验 I-5 中以溶剂的凝固点降低测分子量时,

$$M = \frac{1000K_f W_B}{W_A \Delta T_f} = \frac{1000K_f W_B}{W_A (T_0 - T)}$$

这里直接测量的数值为 W_B , W_A , T_0 , T 。

令溶质重 $W_B = 0.3$ 克, 在分析天平上的绝对误差 $\Delta W_B = 0.0002$ 克, 溶质之重 $W_A = 20$ 克, 在粗天平上称量的绝对误差 $\Delta W_A = 0.05$ 克。

测量凝固点用贝克曼温度计, 精确度为 0.002° , 测出溶剂的凝固点 T_0 三次, 分别为 5.801° , 5.790° , 5.802° ,

$$\bar{T}_0 = \frac{5.801 + 5.790 + 5.802}{3} = 5.798$$

每次测量误差为:

$$\Delta T_{01} = |5.798 - 5.801| = 0.003$$

$$\Delta T_{02} = |5.798 - 5.790| = 0.008$$

$$\Delta T_{03} = |5.798 - 5.802| = 0.004$$

平均绝对误差为:

$$\Delta \bar{T}_0 = \pm \frac{0.003 + 0.008 + 0.004}{3} = \pm 0.005$$

同样测出溶液的凝固点 T 三次, 分别为 5.500 , 5.504 , 5.495 , 按上述方法计算, 得 $\bar{T} = 5.500^\circ$, $\Delta \bar{T} = \pm 0.003$

这样凝固点降低数值为:

$$\begin{aligned} \Delta T_f = T_0 - T &= (5.797 \pm 0.005) - (5.500 \pm 0.003) \\ &= 0.297 \pm 0.008 \end{aligned}$$

由上述数据得相对误差为:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} &= \frac{0.008}{0.297} = 0.027 \\ \frac{\Delta W_B}{W_B} &= \frac{0.0002}{0.3} = 6.6 \times 10^{-4} \\ \frac{\Delta W_A}{W_A} &= \frac{0.05}{20} = 25 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

而测定分子量 M 的相对误差将为:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta W_A}{W_A} + \frac{\Delta W_B}{W_B} + \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} \\ &= \pm(6.6 \times 10^{-4} + 25 \times 10^{-4} + 2.7 \times 10^{-2}) = \pm 0.030\end{aligned}$$

因此,测定分子量时最大相对误差为3.0%。这一计算表明凝固点降低法测分子量时,相对误差决定于测量温度的精确度。若溶质之量较多, ΔT_f 可较大,相对误差可以减小,但计算公式只是在稀溶液下才是正确的,由于溶液浓度增加,偶然误差虽然减小,却同时增大了系统误差,实际上不能使分子量测得更准确些。

计算结果表明,提高称重的精确度并不能增加测定分子量的精确度,过分精确的称量(如象用分析天平称溶剂的重量 W_A)是不适宜的。而实验的关键在于温度的读数。因此,在实际操作中有时为了避免过冷现象的出现,影响温度读数,而加入少量固体溶剂作为晶种,反而能获得较好结果。可见事先了解各个所测之量的误差及其影响,就能指导我们选择正确的实验方法,选用精密度相当的仪器,抓住测量的关键,得到较好的结果。

例5 在实验 I-19 中利用威斯登电桥测量电阻时,电阻 R_x 可由下式算得:

$$R_x = R_0 \frac{l_1}{l_2} = R_0 \frac{L-l_2}{l_2}$$

式中 R_0 是已知电阻, L 是滑线电阻的全长, l_1 、 l_2 是滑线电阻的两臂之长。间接测量 R_x 之绝对误差决定于直接量 l_2 的误差:

$$dR_x = \pm \left[\left(\frac{\partial R_x}{\partial l_2} \right) dl_2 \right] = \pm \left[\frac{\partial \left(R_0 \frac{L-l_2}{l_2} \right)}{\partial l_2} dl_2 \right] = \pm \left[\frac{R_0 L}{l_2^2} dl_2 \right]$$

相对误差为:

$$\begin{aligned}\frac{dR_x}{R_x} &= \pm \left[\frac{R_0 L}{l_2^2} dl_2 / R_0 \frac{L-l_2}{l_2} \right] \\ &= \pm \left[\frac{L}{(L-l_2)l_2} dl_2 \right]\end{aligned}$$

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

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