

高等学校试用教材



基础物理化学实验

广西师范大学等合编

广西师范大学出版社

· 高等学校试用教材 ·

基础物理化学实验

广西师范大学	四川师范学院	
陕西师范大学	江西师范大学	合 编
湖南师范大学	南京师范大学	
河南师范大学	福建师范大学	

广西师范大学 出版社



基础物理化学实验

广西师范大学等合编



广西师范大学出版社出版发行

(广西桂林市育才路3号)

驻柳州空军87458部队印刷厂印刷

*

开本787×1092 1/16 印张21.75 字数597千字

1991年1月第1版 1991年1月第1次印刷

印数: 0001—6200

ISBN7—5633—1061—4/G·876

定价: 6.50元

序 言

由广西师范大学等五所高等师范院校所编写的《物理化学实验》一书，于1987年由广西师范大学出版社出版。该书的特色是，除编排了基本技术和基础实验外，还增加了选做实验和设计性实验，把一些新技术的应用融入教材之中，既开阔了学生的视野，又培养了学生的独立工作能力，深受有关院校师生们的欢迎。最近广西师范大学联合了八所高等院校教学经验丰富的老师，在总结这几年来使用该书的经验的基础上，根据当前一般高师院校的设备情况以及现行的教学计划要求等，对该书作了一次全面的修订，把书名定为《基础物理化学实验》。新书既保留了原有的特色，又在内容的深度和广度以及加强学生独立工作能力的训练等方面，都作了认真的考虑和充实，在各方面都有很大的提高，使之对我国当前高等师范院校的实际情况有更大的适应性。我相信，本书的出版将对我国高校物理化学实验的课程建设和改革起到更大的促进作用，并将得到广大师生的欢迎。因此，我也乐意于向读者推荐这本书。

傅献彩

编 者 的 话

本书是为了适应高等师范院校把物理化学实验作为独立课程开设的发展趋势而编写的。在编写过程中,我们力求使本教材体现物理化学实验的系统性和完整性,注意深入阐述实验的基础理论和实验设计原理,较全面地介绍物理化学实验的技术和方法,加强实验基础训练,使学生对物理化学实验的内容及其研究方法有一个初步的了解。

本书把物理化学实验的基本知识和基本技术安排为第一篇,因为它是这门课程的基础。其内容包括误差分析和数据处理、基本实验技术以及计算机在物理化学实验中的应用(在一些实验后附有参考程序)。我们在对基本知识和基本实验技术的详细论述之后,安排了6个基本技术训练的实验,意在为后面的实验打下基础。

本书的第二篇基础实验部分是本教材的主体,共选编有58个实验。实验内容有简有繁,有经典的,也有近代的。同时,还着意吸取了近年来各兄弟院校应用新技术改进和创新的实验的精华,充实了基础实验的内容,使之具有较大的适应性。各校可根据教学需要和实验设备条件等选用其中的实验。

本书第二篇由化学热力学、电化学、化学动力学、表面和胶体、结构化学等章组成。每章又按实验的研究方法分为若干节。在每一章、节中,都是按照首先概述这一章或这一节中的基本理论以及一般的研究方法,然后安排实验内容的编排顺序处理的。这种教材的处理方法便于对有关的实验进行系统归类,同时,既能反映出物理化学研究方法的概貌,又便于学生对这些内容的学习和掌握。

每个实验内容都设有目的、预习要求、原理、仪器和药品、操作说明、实验记录和数据处理、结果要求和文献值、讨论、思考题以及参考文献等项目。“预习要求”,是指出做好本实验需要掌握的基本原理、有关的知识、技术以及必读书目等。“原理”,一般包括学科本身的理论和实验设计原理。“讨论”,是对与本实验有关的理论或技术问题作一些补充说明,介绍有关本实验的应用和评价、改进意见等。“结果要求和文献值”,可为各个实验的结果提供一个参考标准,方便读者查阅。

第三篇为设计性实验,包括方差分析、正交试验设计、物理化学实验文献检索、如何设计一个物理化学实验以及论文写作知识简介等,还提出了一些设计性实验项目,以供参考。

本书是在原广西师范大学等五校合编的《物理化学实验》一书(广西师范大学出版社1987年3月出版)的基础上进行全面修订而成。参加编写的有:〔注〕广西师范大学(陈元发、覃海错),四川师范学院(蔡铎昌、王多才、李将渊、叶芝祥),陕西师范大学(仲伟龙、刘志英、张昕),江西师范大学(黄锡麟、黄祖遗、杨汉英),湖南师范大学(徐喜初、曾跃),南京师范大学(徐达圣、倪行),河南师范大学(张辛义、丁运长),福建师范大学(柯德秀)。全书由广西师范大学陈元发、覃海错整理定稿。

本书编写的全过程都得到老一辈化学家的热情关怀、支持和指教，傅献彩教授对本书的编写工作提出了许多宝贵意见，并为本书撰写了序言。薛万川教授在百忙中审阅了本书的全稿。广西师范大学出版社汤志林编辑为本书的出版付出了辛勤的劳动。编者在此一并致以衷心的感谢！

本书编入的实验，均经各编写单位实践验证，还参考和吸收了国内外物理化学实验方面的先进经验和技能。由于水平有限，缺点和错误在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

[注] 各校分工编写的内容如下：广西师范大学：绪论，第二章第四节、第五节、第六节，第三章概述、第一节、第二节、第七节，第四章第二节、第四节，第八章第一节、第二节，第九章第二节，实验七、八、九、十、十一、十三、十四、十五、三十四、三十八、四十九、五十四、五十八、六十一。四川师范学院：第二章第一节，第三章第三节，第八章第三节，第九章第一节，实验五、十二、十七、二十四、二十五、三十三、四十三、五十二、五十三、六十三、六十四。陕西师范大学：第一章第一节、第二节，第五章概述，第六章第一节、第二节，实验三十九、四十、四十一、四十二、四十八、五十、五十五、六十。江西师范大学：第二章第二节、第三节，第三章第四节，第四章第三节，实验一、三、十九、二十三、三十、三十二、五十一、五十九。湖南师范大学：第一章第三节，第三章第五节，第四章第一节，附录，实验六、二十二、二十七、二十八、二十九、三十六、三十七、四十七。南京师范大学：第五章第四节，第七章概述，实验二、二十一、三十五、四十五、六十二。河南师范大学：第三章第六节，第五章第三节，第五章第五节，实验十八、二十、二十六、四十四、四十六。福建师范大学：实验四、十六、三十一、五十六、五十七。

目 录

序言

编者的话

绪论 (1)

第一篇 基本知识和基本实验技术

第一章 误差与数据表达 (3)

第一节 误差 (3)

第二节 数据表达 (11)

第三节 计算机在物理化学
实验中的应用 (17)

第二章 基本实验技术 (23)

第一节 电源和电学测量 (23)

第二节 温度的测量和控制 (30)

第三节 压力的测量和真空
技术 (40)

第四节 光学测量 (48)

第五节 密度及其测定 (58)

第六节 物理化学实验中常用
物质的纯化 (60)

实验一 普通水银温度计的校正和
贝克曼温度计的调节 (66)

实验二 晶体管继电器 (68)

实验三 恒温槽的安装与调试 (69)

实验四 热电偶的制作与标定 (73)

实验五 热敏电阻测温电桥的
安装和标定 (75)

实验六 APPLE- II 机操作练习 (77)

第二篇 基础实验

第三章 化学热力学 (82)

第一节 量热法 (82)

实验七 燃烧热的测定——恒
容量热法 (84)

实验八 溶解热的测定——恒
压量热法 (87)

实验九 中和热的测定——恒
压量热法 (90)

实验十 苯分子共振能的测定——
恒容量热法 (92)

第二节 热分析法 (94)

实验十一 固体物质分子量的测定——
冰点降低法 (95)

实验十二 Pb-Sn 二元金属相图的绘
制——热电势测定法 (98)

实验十三 二元有机物体系的相图——
水银温度计测温法 (100)

实验十四 差热分析 (102)

实验十五 热重分析 (105)

第三节 溶解度法和平衡
蒸馏法 (107)

实验十六 三氯甲烷-醋酸-水三元相图
的绘制——溶解度法 (108)

实验十七 氯化钾-盐酸-水三元相图的
绘制——湿固相法 (112)

实验十八 乙酸乙酯-乙醇二元体系气
-液平衡相图的绘制——平
衡蒸馏法 (114)

第四节 体系压力的测量 (117)

实验十九 液体饱和蒸气压的测定
——动态法 (118)

实验二十 液体饱和蒸气压的简易测定
——空气饱和蒸气法 (120)

实验二十一 氨基甲酸铵分解反应平衡
常数和热力学函数的测定
——静态法 (123)

第五节 平衡常数的测定 (127)

实验二十二 酯化反应平衡常数的测定
——化学分析法 (129)

实验二十三 碘和碘离子形成配位化合物的稳定常数的测定
——化学分析法 (131)

实验二十四 酚酞电离平衡常数的测定
——分光光度法 (134)

第六节 流动法 (136)

实验二十五 合成氨反应平衡常数及热力学函数的测定
——流动法 (138)

第七节 气相色谱法 (142)

实验二十六 二元溶液活度系数的测定
——色谱法 (145)

第四章 电化学 (148)

第一节 电解质溶液电导的测量 (148)

实验二十七 乙酸电离常数的测定
——交流电桥法 (150)

实验二十八 强电解质极限摩尔电导的测定——电导率仪测定法
..... (153)

第二节 离子迁移数的测定 (154)

实验二十九 Ag^+ , NO_3^- 离子迁移数的测定——希托夫法 (156)

第三节 电动势的测定 (158)

实验三十 原电池电动势的测定
——对消法 (161)

实验三十一 化学反应标准自由能、焓、熵及平衡常数的测定
——电动势法 (163)

实验三十二 电解质溶液活度系数的测定
——电动势法 (165)

实验三十三 难溶金属氢氧化物溶度的测定——pH自动滴定法
..... (168)

实验三十四 能斯特经验方程的实验建立——电动势测定法
..... (171)

第四节 电极极化的测定 (172)

实验三十五 氢超电势的测定 (173)

实验三十六 碳钢在碳酸铵溶液中的极化曲线的测定——恒电流法 (175)

实验三十七 碳钢在碳酸铵溶液中的极化曲线的测定——恒电位法 (177)

第五章 化学动力学 (182)

第一节 化学反应动力学参数的测定 (185)

实验三十八 过氧化氢催化分解反应速度常数的测定——量气法 (185)

实验三十九 蔗糖水解反应速度常数的测定——旋光度测定法 (188)

实验四十 乙酸乙酯皂化反应速度常数的测定——电导法 (192)

实验四十一 丙酮碘化反应速度常数及活化能的测定——分光光度法 (194)

实验四十二 过氧化氢氧化-还原反应的速度常数及活化能的测定——分光光度法 (197)

第二节 快速反应动力学参数的测定 (199)

实验四十三 形成硫氰化铁络离子的快速反应速率测定——连续流动法 (200)

第三节 光化学反应动力学参数的测定 (203)

实验四十四 三草酸根合铁离子的光化学反应 (204)

第四节 酶催化反应动力学参数的测定 (208)

实验四十五 酶催化过氧化氢分解反应动力学测定——分光光度法 (209)

第五节 催化剂活性的测定	(211)
实验四十六 甲醇催化分解的催化活性测定——流动法	(212)
实验四十七 镍催化剂对苯催化加氢的活性评价——微型催化反应器-色谱法	(215)
第六章 表面和胶体	(220)
第一节 表面性质的研究方法	(220)
实验四十八 溶液表面张力的测定——最大气泡压力法	(224)
实验四十九 固体比表面的测定——BET容量法	(228)
实验五十 固体比表面的测定——BET重量法	(234)
实验五十一 活性炭比表面的测定——溶液吸附法	(237)
实验五十二 固体比表面的测定——色谱法	(240)
第二节 溶胶的性质与制备	(244)
实验五十三 血清蛋白各组分电泳速度和含量的测定——醋酸纤维薄膜电泳法	(249)
实验五十四 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体电动电位的测定——界面电泳法	(253)

第三篇 设计性实验

第八章 方差分析和正交设计	(295)
第一节 方差分析	(295)
第二节 正交试验设计	(305)
第九章 设计性实验及实验文献简介	(311)
第一节 设计性物理化学实验的选	

实验五十五 高聚物分子量的测定——粘度测定法	(256)
实验五十六 硫酸铅颗粒大小分布的测定——沉降分析法	(259)
实验五十七 乳状液的制备和性质	(262)
实验五十八 表面活性剂临界胶束浓度的测定——电导法	(265)
第七章 结构化学	(267)
实验五十九 偶极矩的测定——溶液法	(271)
实验六十 磁化率的测定——古埃磁天平法	(277)
实验六十一 络合物配位数及稳定常数的测定——等摩尔连续递变法	(281)
实验六十二 晶体结构的测定——X射线粉末法	(284)
实验六十三 苯及其衍生物的紫外光谱测定——紫外分光光度法	(289)
实验六十四 异核双原子分子的结构常数和统计热力学常数的测定——红外分光光度法	(291)

附录

附录A 国际原子量表(附:熔点)	(320)
附录B 国际单位制(SI)	(321)
附表B1 SI基本单位	(321)
附表B2 SI的一些导出单位	(322)
附表B3 SI词头	(323)
附录C 部分物理化学常数及换算	

题和设计	(311)
第二节 科技论文写作知识简介	(312)
第三节 物理化学实验文献检索及简介	(316)
因子	(323)
附录D 部分物理化学常用数据表	(324)
附表D1 不同温度时水的蒸气压	(324)
附表D2 不同温度时冰的饱和蒸气压	(327)
附表D3 几种物质的蒸气压	(327)

附表D4	不同温度下几种液体的密度	(328)
附表D5	某些有机化合物的燃烧热	(329)
附表D6	不同温度下KCl的溶解热	(329)
附表D7	液体的粘度	(330)
附表D8	水的粘度	(330)
附表D9	摩尔凝固点降低常数	(331)
附表D10	不同温度下水和乙醇的折光率	(331)
附表D11	某些有机化合物的折光率	(332)
附表D12	最大气泡压力法的校正因子	(332)
附表D13	不同温度下水的表面张力	(333)
附表D14	水的电导率 κ	(333)
附表D15	不同温度下KCl的电	

	导率 κ	(334)
附表D16	电极反应的标准电势	(334)
附表D17	镍铬-考铜(分度号EA-2)	
	热电偶毫伏值与温度换算表	(冷端为0℃) (335)
附表D18	铂铑-铂(分度号LB-3)	
	热电偶毫伏值与温度换算表	(冷端为0℃) (335)
附表D19	镍铬-镍硅(分度号EU-2)	
	热电偶毫伏值与温度换算表	(冷端为0℃) (336)
附表D20	强电解质的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ (25℃)	(336)
附表D21	原子折射度 R_D	(337)
附录E	饱和标准电池电动势-温度公式	(337)
附录F	某些参比电极电势与温度关系公式	(337)

绪 论

物理化学实验是化学系学生一门重要的基础实验课，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，它与物理化学和结构化学课程紧密配合，但又是一门独立的，理论性、实践性和技术性很强的课程。

物理化学实验的目的是：

让学生验证并巩固和加深对物理化学基本原理的理解，使学生掌握物理化学实验的基本知识和方法，训练使用仪器的操作技能，培养学生观察现象、正确记录和处理数据的能力。通过实验训练，提高学生分析问题和独立工作的能力。

物理化学实验课的基本任务是：

通过讲授和实验，使学生了解并掌握物理化学实验中最基本的实验技术，进行16~20个基础实验的操作训练，进行适当的选做实验和设计性实验。这样，学生就可以比较系统地掌握物理化学实验的基本技能，为日后的教学工作和科学研究工作打下初步的基础。

进行物理化学实验，一般要经过预习、实验操作、写实验报告三个环节。具体要求是：

一、预习

物理化学实验本身的特点，要求学生在实验前必须充分预习。要仔细阅读实验教材以及每个实验的预习要求中所指定的资料。了解实验目的，掌握原理，明确需要进行哪些测量，记录哪些数据，明确实验中每一步如何进行以及为什么要这样做。必要时，需到实验室对照仪器预习，了解实验仪器的构造及操作方法。

在充分预习的基础上写出预习报告，扼要写明实验目的、操作方案、注意事项、记录方案或表格等项目。

二、实验操作

动手操作（包括观察、思维和记录），是物理化学实验的中心环节。实验过程中应认真、细致，严格按操作规程进行。

记录数据要完全、准确、整齐、清楚，所有数据必须记在记录本上。实验结束，应将数据交教师审阅，若不合格要重做或补做。

保持实验室的安静和清洁，严格遵守实验室规则和安全守则。

爱护仪器，节约药品，实验结束后要仔细清洗仪器，将所有电器开关复原。

三、写实验报告

写实验报告，一方面是向教师报告实验结果和对结果的分析，从而体现实验者的劳动成果，同时可以培养学生正确有效的写作能力，正确分析、归纳，总结和表达实验结果，还可以加深对实验原理和实验设计思想的理解，实现认识的新飞跃。因此，做完每一个实验必须认真写好实验报告。

实验报告的内容，一般包括目的、简单原理、实验数据、数据处理以及讨论等。

数据处理，应弄清其原理、方法和步骤、计算公式及应用的单位，仔细进行计算，正确作图，正确表达结果。

实验报告必须各人独立完成，各有自己的风格，要用简炼的语言，完整地表达所要说明的问题。

实验报告，既要有一定的格式，又要避免一般化。对于实验目的和原理，要用自己的语言作扼要的叙述。一般的手续可以简略，而写上关键性的操作。对于较复杂或较重要的实验则应写详细些，并作较深入的讨论。

第一篇 基本知识和基本实验技术

第一章 误差与数据表达

任何自然科学都以实验测量为基础,以此获得必要的数 据,经过归纳整理、分析研究,寻求事物内在规律与量间的关系。但,由于测量受外界条件、仪器的优劣和感观的限制,使得实验测得的数据只能达到一定的准确度。因此,如何判断测得数据的可靠性、发现造成偏差的原因,为进一步获取更准确的测定提供方法和依据,就必须掌握误差理论及误差分析。

第一节 误差

一、基本概念

1. 误差

误差是表达测量数据可靠程度的一个量。严格地说,任何测量无论仪器多么精密,方法多么完善,实验多么仔细,测得的数据总不会与其真值完全一致。若把测量值以 x 表示,真值以 a 表示,二者之差即称为误差。误差若以 Δx 表示,则:

$$\Delta x = x - a \quad (1-1'-1)$$

误差有直接误差(测量值的误差)和间接误差(间接测量值的误差),若按引起误差性质的不同,又可分为三类:过失误差、系统误差和偶然误差。

(1)过失误差(粗差) 在测量过程中,因实验者粗枝大叶或过度疲劳而发生读错、记错或因操作失误、实验条件突然变化等引起的误差。此类误差,只要实验者精心操作就可以避免。若一旦出现,此类测量值与其它测量值一般都偏离较大,可通过对坏值的判断而剔除。

(2)系统误差(恒定误差) 指在测量中,因仪器不尽完善,标准量不准,方法不完善,药品不纯,个人的习惯等因素造成的误差。其特点是:在同条件多次重复测量时,所产生的误差大小不变,方向一致。故它不能靠增多测量次数来消除,只能通过对方法、仪器的校准或通过不同的人用不同的方法仪器进行测量,获得相同的结果而得以消除。

(3)偶然误差(随机误差) 当在系统误差与过失误差均消除的情况下测量时,每次测量的结果也不会完全相同。其原因是在实验过程中,由于某些无法预料的因素,诸如温度或压力的微小波动、仪器机械的微小改变、电磁的干扰、估读值的差异等引起的误差。此类误差的特点是:大小不等,方向不定,它的出现纯属任意性。这种误差是不可避免的。但此类误差,在同一条件下,重复多次测量时,其误差的分布符合统计的正态分布规律。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

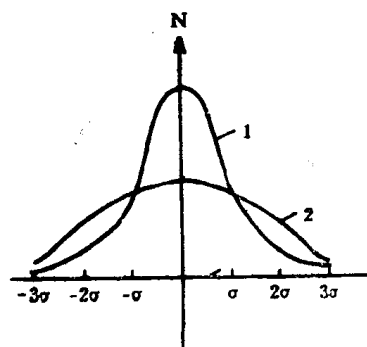


图1-1'-1 偶然误差正态分布曲线

误差出现的次数 N ，则可得到如图1-1'-1的曲线。图中各条曲线(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，测量误差 σ 也随之改变，这时曲线的形状也就不同。由图可见， $|\sigma|$ 越大，即当测量的精密度越差时，曲线越平缓；反之，曲线越陡峭。

由图可见，偶然误差具有下列性质：

①在同样条件下无限重复测量时，大小相等的正、负误差出现的几率相等。

②误差小的出现几率远大于误差大的。

③在消除了系统误差和粗差时，偶然误差的算术平均值趋于零，即多次重复测量的平均值即为真值。即：

$$\bar{x}_n = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-1'-2)$$

当进行有限次测量时，所得平均值为最佳值。即：

$$\text{最佳值} = \bar{x}_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-1'-3)$$

④偶然误差在一定范围内变化。大于 $\pm 3\sigma$ 的误差，出现的概率极小，仅有3%。故称 3σ 为误差极限。即：

$$\sigma_{\text{极限}} = |3\sigma| \quad (1-1'-4)$$

此值即为判断测量值好坏的依据。当测量值中出现：

$$|x_i - \bar{x}_n| \geq 3\sigma \quad (1-1'-5)$$

时， x_i 值即为坏值应予除去。若测量次数不多时，作为理论判式的(1-1'-5)式会有偏差。宜用H.M. Goodwin提出的：

$$|x_i - \bar{x}_{n-1}| \geq 4\sigma \quad (1-1'-6)$$

作为坏值的判断式。此值存在时的概率仅约0.1%。

2. 准确度与精密度

(1)准确度 是指测量结果对真值的偏离程度。误差越小，表明测量结果越接近真值，准确度越高。

(2)精密度 是指测量结果对最佳值（即平均值）偏离的程度。误差越小，表明各测量值分布越紧密，或者说明有效数字位数愈多，即称作精密度越高。

显然精密度的准确度不一定高，但准确度高的，精密度一定也高。

3. 有效数字

(1)有效数字是指一个量值中全部有价值的数字。它应由确定数值和末尾一位可疑数字组成，记录一个量的数值时，只须写出它的有效数字。如用最小分度值为1V的电压表测量0~10V间的电压时，有效数字应有2位，如6.0V，不能记作6V。测10~100V间的应有3位，如21.7V也不能记作21.70V。

(2)有效数字的位数与小数点的位置无关。如6.0V，若单位变为mV或kV时，则不能写为6000mV和0.006kV，因为这两个数字的有效数字都不为两位。为表明有效数字为两位，宜用 $10^{\pm n}$ 倍数来表示，应写成 $6.0 \times 10^3 \text{mV}$ 和 $6.0 \times 10^{-3} \text{kV}$ ，对任意一个量，如12000，若可疑值在第三位时，后两个零则不是有效数字。则应记为 120×10^2 。

(3) 进行加减运算时, 各值的末位以有最大可疑值的末位而定, 把其余的数值按四舍五入的原则, 舍入到相应数位上, 然后进行加减。如:

$$\begin{array}{rcl}
 \begin{array}{r} 0.12 \\ 12.232 \\ + 1.5683 \\ \hline \end{array} & \begin{array}{l} 0.12 \text{ 的可疑值最大} \\ \hline \text{故先舍入成右式再加} \end{array} & \begin{array}{r} 0.12 \\ 12.23 \\ + 1.57 \\ \hline 13.92 \end{array}
 \end{array}$$

(4) 乘除运算时, 所得的积或商的有效数字, 应以各值中有效数字最低者为标准。例如, $2.3 \times 0.524 = 1.2$

(5) 若首位数大于 8 时, 则有效数字位数可多计一位。例如, $1.751 \times 0.0191 + 91$, 其中 91 的有效数字最低, 但由于首位是 9, 故把它看成三位有效数字, 因此计算结果应为 3.68×10^{-4} , 保留了三位有效数字。

(6) 四则混合运算时, 为避免误差的叠加, 在最终计算以前的各步, 有效数字可多保留一位, 最后的结果再取回原位。如:

$$\left[\frac{0.552 \times (82.52 + 4.4)}{662 - 642} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{0.552 \times 86.9}{20} \right]^{\frac{1}{2}} = 1.5$$

(7) 在对数计算中, 尾数的有效数字位数应与真数的相同。

(8) 在计算式中的常数如 π , e 及乘子 (如 $\sqrt{2}$, $\frac{1}{2}$), 和取自手册的常数, 均按需要取有效数字的位数。

(9) 计算四个以上数的平均值时, 平均值的有效位数可多取一位。

二、误差计算

1. 直接测量结果误差的几种表示

(1) 算术平均误差, 以 σ 表示

$$\sigma = \pm \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}_n| \quad (1-1'-7)$$

(2) 标准误差 (均方根误差), 以 σ 表示

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2} \quad (1-1'-8)$$

(3) 概率误差 (或然率误差) 以 ρ 表示

$$\rho = \pm 0.675\sigma \quad (1-1'-9)$$

三种误差中以标准误差最大, 概率误差最小, 其比为 $\sigma : \delta : \rho = 1.000 : 0.799 : 0.675$

(4) 相对误差, 是在三种误差各被测量平均值除时, 即得各误差的相对误差。常以百分数表示, 即:

$$\text{相对误差} = \frac{\Delta x}{x_n} \times 100\% \quad (1-1'-10)$$

式中, Δx 可为 σ , δ 和 ρ 。相对误差的特点是无单位, 故可用作不同测量精度的比较。亦作为选配仪器的依据。相匹配的仪器, 相对误差应相同。

(5) 仪器的误差, 要按仪器的规格, 级别而定。如一般的容量器皿的相对误差为0.4~0.3%, 电学仪表一般分为0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5和5.0七级, 每个级数表示该级仪表的最大百分相对误差。以 s 表示级数, $x_{\text{满}}$ 表示仪表的满度值。

$$s\% \geq \frac{\delta}{x_{\text{满}}}$$

所以:

$$\delta \leq x_{\text{满}} \cdot s\%$$

$$\delta_{\text{相}} = \frac{\delta}{x_{\text{测}}} \leq \frac{x_{\text{满}}}{x_{\text{测}}} \cdot s\% \quad (1-1'-11)$$

式中 δ 为仪器的最大绝对误差。 $x_{\text{测}}$ 表示测量值。由(1-1'-11)式可知: 当测量值越接近量程的满度值时, 精密度越高。所以, 在选用仪表和量程时, 应选满度值略大于测量值的仪表或量程进行测量为好。

(6) 一般未给出误差的数据(常数除外), 误差可按末位有效数字的 ± 3 估计。如126.4, 误差为 ± 0.3 。

(7) 误差的有效数字一般取一位, 最多不超过二位。

2. 间接测量结果的误差计算

物理化学实验中, 大多数测量结果, 都是在几个直接测量的基础上, 按一定的函数关系求得, 故称其为间接测量。测量的误差与直接测量误差有关。可由它们求得, 称为误差的传递。

(1) 间接测量结果的平均误差

设 U 与 x, y, z 等直接测量量有函数关系, 即:

$$U = f(x, y, z, \dots) \quad (1-1'-12)$$

将上式全微分得:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial U}{\partial y} \cdot dy + \frac{\partial U}{\partial z} \cdot dz + \dots \quad (1-1'-13)$$

若 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ 等为各直接量的平均误差, 因其值很小, 用它们代替各微分量, 并考虑误差积累而取其绝对值。则得:

$$\Delta U = \left| \frac{\partial U}{\partial x} \right| \cdot |\Delta x| + \left| \frac{\partial U}{\partial y} \right| \cdot |\Delta y| + \left| \frac{\partial U}{\partial z} \right| \cdot |\Delta z| + \dots \quad (1-1'-14)$$

此式即为间接测量结果的平均误差计算公式。

用(1-1'-12)式除(1-1'-14)式, 则得相对误差计算公式:

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{1}{f(x, y, z)} \cdot \left(\left| \frac{\partial U}{\partial x} \right| \cdot |\Delta x| + \left| \frac{\partial U}{\partial y} \right| \cdot |\Delta y| + \dots \right) \quad (1-1'-15)$$

此式亦可由函数取对数再微分得来, 因此, 可用此法方便地进行复杂函数误差计算公式的推导和计算。

如, 计算函数 $x = \frac{8LRP}{\pi(m-m_0)rd^2}$ 的误差。

取对数: $\ln x = \ln 8 + \ln L + \ln R + \ln P - \ln \pi - \ln(m-m_0) - \ln r - 2 \ln d$

再微分: $\frac{dx}{x} = \frac{dL}{L} + \frac{dR}{R} + \frac{dP}{P} - \frac{d(m-m_0)}{m-m_0} - \frac{dr}{r} - \frac{2d(d)}{d}$

相对误差: $\frac{\Delta x}{x} = \pm \left[\frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta(m-m_0)}{m-m_0} + \frac{\Delta r}{r} + \frac{2\Delta d}{d} \right]$

平均误差: $\Delta x = \left(\frac{\Delta x}{x} \right) \cdot \frac{8LRP}{x(m-m_0)r \cdot d^2}$

表(1-1'-1)为导出的函数误差计算式。

表1-1'-1 部分函数平均误差计算公式

函数关系	平均误差	对相误差
$U = x \pm y$	$\pm (\Delta x + \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x \pm y} \right)$
$U = x \cdot y$	$\pm (x \Delta y + y \Delta x)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$
$U = \frac{x}{y}$	$\pm \left(\frac{y \Delta x + x \Delta y }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$
$U = x^n$	$\pm (nx^{n-1} \Delta x)$	$\pm \left(n \cdot \frac{ \Delta x }{x} \right)$
$U = \ln x$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x \ln x} \right)$

[例1] 以苯为溶剂, 用冰点降低法测萘的分子量时, 按下式计算:

$$M = \frac{1000K_f W}{W_0(t_0 - t)}$$

式中直接测量值 W , W_0 , t_0 和 t , 分别为溶质重量、溶剂重量、溶剂凝固点和溶液凝固点。 $K_f = 5.12$ 为溶液凝固点降低常数。

结果相对误差为:

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm \left(\frac{\Delta W}{W} + \frac{\Delta W_0}{W_0} + \frac{\Delta t_0 - \Delta t}{t_0 - t} \right)$$

实验测得:

$W = 20.00\text{g}$, 用工业秤称量, 精度为 $\pm 0.05\text{g}$;

$W_0 = 0.1472\text{g}$, 用分析天平称量, 精度为 $\pm 0.0002\text{g}$ 。

溶剂、溶液的凝固点, 用贝克曼温度计各测量三次得: $t_0(^{\circ}\text{C}) = 5.801, 5.790, 5.802$.
 $t(^{\circ}\text{C}) = 5.500, 5.504, 5.495$. 精度为 $\pm 0.002^{\circ}\text{C}$ 。

平均值:

$$t_0 = \frac{5.801 + 5.790 + 5.802}{3} = 5.797(^{\circ}\text{C})$$

各次测量偏差:

$$\Delta t_{01} = 5.801 - 5.797 = +0.004(^{\circ}\text{C})$$

$$\Delta t_{02} = 5.790 - 5.797 = -0.007(^{\circ}\text{C})$$

$$\Delta t_{03} = 5.802 - 5.797 = +0.005(^{\circ}\text{C})$$

平均误差:

$$\Delta t_0 = \frac{0.004 + 0.007 + 0.005}{3} = \pm 0.005(^{\circ}\text{C})$$

M • 7 •