

高等院校化学实验教学改革规划教材
江苏省高等学校精品教材

物理化学实验

第三版·**立体化**教材

总主编 孙尔康 张剑荣

主 编 魏 杰 白同春 柳闽生



南京大学出版社

高等院校化学实验教学改革规划教材


江苏省高等学校精品教材

物理化学实验

第三版·立体化教材

总主编 孙尔康 张剑荣
主 编 魏 杰 白同春 柳闽生
副主编 程宏英 沈 彬 王新红 梁吉雷
编 委 (按姓氏笔画排序)

刘家辉 刘洪波 刘建兰 张 进
吴振玉 陈俊明 宋 娟 郁建华
杨琳荣 杨 海 赵朴素 赵登山
徐敏敏 倪 良 樊建芬 戴兢陶

 南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 / 魏杰, 白同春, 柳闽生主编. — 3版.

— 南京: 南京大学出版社, 2018. 10

ISBN 978-7-305-20379-4

I. ①物… II. ①魏… ②白… ③柳… 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(2018)第 123152 号

出版发行 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

书 名 物理化学实验(第三版)

总 主 编 孙尔康 张剑荣

主 编 魏 杰 白同春 柳闽生

责任编辑 刘 飞 蔡文彬

编辑热线 025-83582146

照 排 南京南琳图文制作有限公司

印 刷 常州市武进第三印刷有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 16.75 字数 420 千

版 次 2018 年 10 月第 3 版 2018 年 10 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-305-20379-4

定 价 42.00 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

编 委 会

总主编 孙尔康(南京大学)

张剑荣(南京大学)

副总主编 (按姓氏笔画排序)

朱秀林(苏州大学)

朱红军(南京工业大学)

孙岳明(东南大学)

董延茂(苏州科技大学)

何建平(南京航空航天大学)

金叶玲(淮阴工学院)

周亚红(江苏警官学院)

柳闽生(南京晓庄学院)

倪 良(江苏大学)

徐继明(淮阴师范学院)

徐建强(南京信息工程大学)

袁荣鑫(常熟理工学院)

曹 健(盐城师范学院)

编 委 (按姓氏笔画排序)

马全红

卞国庆

王 玲

王松君

王秀玲

白同春

史达清

汤莉莉

庄 虹

李巧云

李健秀

何娉婷

陈国松

陈昌云

沈 彬

杨冬亚

邱凤仙

张强华

张文莉

吴 莹

郎建平

周建峰

周少红

赵宜江

赵登山

徐培珍

陶建清

郭玲香

钱运华

黄志斌

彭秉成

程振平

程晓春

路建美

鲜 华

薛蒙伟

序

化学是一门实验性很强的科学,在高等学校化学专业和应用化学专业的教学中,实验教学占有十分重要的地位。就学时而言,教育部化学专业指导委员会提出的参考学时数为每门实验课的学时与相对应的理论课学时之比为(1.1~1.2):1,并要求化学实验课独立设课。著名化学教育家戴安邦教授曾指出:“全面的化学教育要求化学教学不仅传授化学知识和技术,更训练科学方法和思维,还培养科学品德和精神。”化学实验室是实施全面化学教育最有效的场所,因为化学实验教学不仅可以培养学生的动手能力,而且也是培养学生严谨的科学态度、严密科学的逻辑思维方法和实事求是的优良品德的最有效形式;同时也是培养学生创新意识、创新精神和创新能力的重要环节。

为推动高等学校加强学生实践能力和创新能力的培养,加快实验教学改革和实验室建设,促进优质资源整合和共享,提升办学水平和教育质量,教育部已于2005年在高等学校实验教学中心建设的基础上启动建设一批国家实验教学示范中心。通过建设实验教学示范中心,要达到的建设目标是:树立以学生为本,知识、能力、素质全面协调发展的教育理念和以能力培养为核心的实验教学观念,建立有利于培养学生实践能力和创新能力的实验教学体系,建设满足现代实验教学需要的高素质实验教学队伍,建设仪器设备先进、资源共享、开放服务的实验教学环境,建立现代化的高效运行的管理机制,全面提高实验教学水平。为全国高等学校实验教学改革提供示范经验,带动高等学校实验室的建设和发展。

在国家级实验教学示范中心建设的带动下,江苏省于2006年成立了“江苏省高等院校化学实验教学示范中心主任联席会”,成员单位达三十多个,并在2006~2008年三年时间内,召开了三次示范中心建设研讨会。通过这三次会议的交流,大家一致认为要提高江苏省高校的实验教学质量,关键之一是要有一个符合江苏省高校特点的实验教学体系以及与之相适应的一套先进的教材。在南京大学出版社的大力支持下,在第三次江苏省高等院校化学实验教学示范中心主任联席会上,经过充分酝酿和协商,决定由南京大学牵头,成立江苏省高等院校化学实验教学改革系列教材编委会,组织东南大学、南京航空航天大学、

苏州大学、南京师范大学、南京工业大学、江苏大学、南京信息工程大学、盐城师范学院、淮阴师范学院、淮阴工学院、苏州科技学院、常熟理工学院、江苏警官学院、南京晓庄学院、南京大学金陵学院等十五所高校实验教学的一线教师,编写《无机化学实验》《有机化学实验》《物理化学实验》《分析化学实验》《仪器分析实验》《无机及分析化学实验》《化工原理实验》《大学化学实验》《普通化学实验》《高分子化学与物理实验》和至少跨两门二级学科(或一级学科)实验内容或实验方法的《综合化学实验》系列教材。

该套教材在教学体系和各门课程内容结构上按照“基础—综合—研究”三层次进行建设。体现出夯实基础、加强综合、引入研究和经典实验与学科前沿实验内容相结合、常规实验技术与现代实验技术相结合等编写特点。在实验内容选择上,尽量反映贴近生活、贴近社会,与健康、环境密切相关,能够激发学生兴趣,并且具有恰当的难易梯度供选取;在实验内容的安排上符合本科生的认知规律,由浅入深、由简单到综合,每门实验教材均有本门实验内容或实验方法的小综合,并且在实验的最后增加了该实验的背景知识讨论和相关延展实验,让学有余力的学生可以充分发挥其潜力和兴趣,在课后进行学习或研究;在教学方法上,希望以启发式、互动式为主,实现以学生为主体教师为主导的转变,加强学生的个性化培养;在实验设计上,力争做到使用无毒或少毒的药品或试剂,体现绿色化学的教学理念。这套化学实验系列教材充分体现了各参编学校近年来化学实验改革的成果,同时也是江苏省省级化学示范中心创建的成果。

本套化学实验系列教材的编写和出版是我们工作的一项尝试,省内外相关院校使用后,深受广大师生的好评,并于2011年被评为“江苏省高等学校精品教材”。

本套系列教材的出版至今已近十年,随着科学技术日新月异地发展,实验教学改革也随之不断地深入,尽管高等学校实验的基本内容变化不大,但某些实验内容、实验方法和实验技术有了新的变化。本套教材的再版也是为了适应新形势下的教学需要,在第二版的基础上删除了部分繁琐、陈旧的实验,增加了部分新的实验内容,并尽可能引入新的实验方法和实验技术。在第三版教材的编写过程中,难免会出现一些疏漏或者错误,敬请读者和专家提出批评意见,以便我们今后修改和订正。

编委会

第三版前言

根据教育部“高等教育面向二十一世纪教学内容和课程体系改革计划”的精神,根据江苏省实验教学示范中心建设要求,结合物理化学学科的发展以及化学教育的需要,我们编写了这本《物理化学实验》教材。本教材的编写立足于使物理化学基础实验适合新的形势发展,适合更多的本科院校与物理化学相关的专业的需求,通过实验培养学生发现和解决实际问题的能力,增强学生的创新意识和探索精神。

本书自2008年第一版出版以来,得到了省内外十多所兄弟院校的肯定并选作教材,2011年被江苏省教育厅遴选为省级精品教材。10年来,广大教师和同学在对本书肯定的基础上提出了一些的宝贵意见,对第三版的修订起到极大的帮助,在此我们向支持和关心本书的领导、老师以及同学表示由衷的感谢!同时也感谢江苏省高校实验研究会、江苏省高校化学实验教学示范中心联席会和南京大学出版社的大力支持!

教材主要分为两部分:一是实验内容:包含化学热力学、电化学、化学反应动力学、表面现象与胶体化学、结构化学等五个方面的41个实验。每个实验的编写均由实验目的、实验原理、仪器与试剂、实验步骤、注意事项、实验数据记录与处理、思考题等内容组成。实验内容力求简洁、方便学生预习和独立进行实验。一些有助于学生科研素质培养的内容以讨论的形式编写。二是实验技术,由实验基础知识、实验仪器使用方法、实验技能等单独组成一篇。内容包含:热学与温度测试技术、压力测试技术、电化学测试技术、光学测试技术、结构化学测试与分子模拟技术。计算机模拟是物理化学近10年发展的一个重要方面。我们认为培训学生的模拟技术以及数据处理能力与培训测试技术在物理化学研究方面是同样重要的。一些实验常用数据以附录形式给出,以方便教材的使用。

由于仪器、实验方法和数据处理方法的不同,一本实验教材要符合众多院校的实际实验需求是很困难的,对物理化学实验更是如此。为了减少实验与教材的不匹配所引起的困难,针对同一实验,我们在讨论部分尽可能多的介绍不同的实验方法和数据处理方法,使教材具有更好的兼容性。

参加本书编写的院校人员有苏州科技大学:魏杰、程宏英、杨海、刘家辉;苏州大学:白同春、徐敏敏、樊建芬、刘洪波;东南大学:沈彬、张进;南京晓庄学院:柳闽生;盐城师范学院:戴毓陶、王新红、杨琳荣;安徽大学:吴振玉、郁建华;安徽科技学院:陈俊明;泰州学院宋娟、梁吉雷;淮阴工学院:赵登山;江苏大学:倪良;南京工业大学:刘建兰;淮阴师范学院:赵朴素。

全书由魏杰、白同春统稿。

由于我们水平有限,书中疏漏、错误之处在所难免,敬请有关专家和广大师生批评指正。

编者

2018年10月

目 录



配套电子资源

第一章 绪论	1
§ 1.1 物理化学实验基础知识	1
§ 1.2 物理化学实验的数据处理技术	12
§ 1.3 激光仪	
第一篇 实验内容	
第二章 热力学实验	23
§ 2.1 燃烧热的测定	23
§ 2.2 甲基红离解平衡常数的测定	28
§ 2.3 液体饱和蒸气压的测定	33
§ 2.4 凝固点降低法测定物质的摩尔质量	37
§ 2.5 气相色谱法测定非电解质溶液的热力学函数	41
§ 2.6 双液系气-液平衡相图的绘制	47
§ 2.7 二组分固-液相图的绘制	51
§ 2.8 溶解热的测定	54
§ 2.9 热分析法测定水合无机盐的热稳定性	57
§ 2.10 等压法测氨基甲酸铵分解平衡常数及有关热力学函数	63
第三章 电化学实验	67
§ 3.1 电导法测定弱电解质电离常数和难溶盐溶解度	67
§ 3.2 原电池电动势的测定及应用	70
§ 3.3 离子迁移数的测定	75
§ 3.4 电解质溶液活度系数的测定	80
§ 3.5 电势-pH曲线的测定	83
§ 3.6 铁的极化曲线的测定	87
§ 3.7 铁氰化钾在玻碳电极上的氧化还原行为	90
§ 3.8 葡萄糖电化学氧化制葡萄糖酸锌	92
§ 3.9 光电导化合物的合成、表征和光电导性能测试	93
§ 3.10 有机电化学合成修饰电极制备与电化学特性测定及应用	96
§ 3.11 镍在碳酸铵溶液中的钝化行为与极化曲线的测定	98
§ 3.12 $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ 体系旋转圆盘电极动力学参数的测定	100

§ 3.13	电化学法在聚苯胺的聚合与降解研究中的应用	103
第四章	动力学实验	106
§ 4.1	蔗糖水解反应速率常数的测定	106
§ 4.2	电导法测定乙酸乙酯皂化反应速率常数	110
§ 4.3	BZ 化学振荡反应	114
§ 4.4	丙酮碘化反应速率方程的确定	118
§ 4.5	脉冲式微型催化反应器评价催化剂活性	121
§ 4.6	载体电催化剂的制备、表征与反应性能	124
第五章	表面与胶体化学实验	126
§ 5.1	溶液吸附法测固体比表面积	126
§ 5.2	色谱法测固体比表面	129
§ 5.3	液体表面张力的测定	132
§ 5.4	电泳	136
§ 5.5	黏度法测定水溶性高聚物的相对分子量	141
§ 5.6	电导法测定表面活性剂的临界胶束浓度	146
§ 5.7	反相悬浮法制备明胶/PVA 球形吸附树脂及其性能测试	148
第六章	结构化学实验	150
§ 6.1	配合物磁化率的测定	150
§ 6.2	偶极矩与摩尔折射度的测定	154
§ 6.3	粉末法 X 射线衍射测定晶胞常数	161
§ 6.4	C_2H_4O 分子气相构象及其稳定性的从头计算法研究	165
§ 6.5	苯甲醛红外光谱的密度泛函理论研究	170
第二篇 测试技术		
第七章	温度的测量与控制	174
§ 7.1	温标	174
§ 7.2	温度计	175
§ 7.3	温度控制	179
§ 7.4	自动控温简介	182
第八章	压力的测量与控制	184
§ 8.1	压力的概述	184
§ 8.2	气压计	184
§ 8.3	真空技术简介	188

§ 8.4 高压钢瓶及减压器	192
第九章 电化学测量技术及仪器	195
§ 9.1 电导的测量及仪器	195
§ 9.2 原电池电动势的测量	201
§ 9.3 常用电气仪表	205
第十章 光学技术	227
§ 10.1 阿贝折光仪	227
§ 10.2 分光光度计	230
§ 10.3 旋光仪	231
第十一章 分子结构测试与模拟技术	236
§ 11.1 MB-1A 磁天平	236
§ 11.2 分子结构模拟技术	238
附录	246
附录 1 国际单位制基本单位(SI)	246
附录 2 有专用名称的国际单位制导出单位	246
附录 3 力单位换算	247
附录 4 压力单位换算	247
附录 5 能量单位换算	247
附录 6 常用物理常数	248
附录 7 水的表面张力	248
附录 8 水的饱和蒸气压	249
附录 9 不同温度下乙醇饱和蒸气压的理论值	250
附录 10 异丙醇饱和蒸气压	250
附录 11 一些有机液体的蒸气压	251
附录 12 水的绝对黏度	252
附录 13 不同温度下液体的密度	252
附录 14 标准还原电极电位	253
附录 15 JX-3D 型金属相图(步冷曲线)实验装置	254
主要参考文献	257

第一章 绪 论

§ 1.1 物理化学实验基础知识

一、物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是物理化学教学中的重要环节,目的是通过实验的手段,研究物质的物理化学性质以及这些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、研究方法和实验技术,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、实验结果的分析 and 归纳等,从而增强解决实际化学问题的能力,加深对物理化学课程中某些重要的基本理论和基本概念的理解。

1. 实验前的预习

在进行实验之前,必须充分做好准备,明确实验中每一步如何进行,为什么要这样做。另外根据物理化学实验的特点,往往采取循环安排,有些实验在课堂讲授有关内容之前就要进行。因此,实验前充分进行预习,对于做好物理化学实验,尤为重要。

预习时一般应做到仔细阅读实验教材,必要时参考教科书中的有关内容,学习实验方法、原理及如何使用仪器。要求了解实验目的,掌握实验原理,明确需要进行哪些测量、记录哪些数据,了解仪器的构造及操作,并写出预习报告。报告中应写出实验目的,列出原始数据表。若有不懂之处,应提出问题。

2. 实验过程

在整个实验过程中,都应严格按实验操作规程仔细地进行操作。注意利用实验时间,仔细观察现象、记录数据。若有可能,可在实验过程中,对实验结果进行初步计算或画出草图,以了解实验的进展。

必须准备一个实验记录本,对所有的数据都应完整、如实地记录下来,对需要舍弃的数据,划上一条线即可。结束实验以前,应核对数据,并对最后结果进行估算,如有必要,可补测数据。

实验室内应保持安静,不得高声喧哗及任意走动,应严格遵守实验室安全守则,以保证实验顺利进行。

实验中应注意爱护仪器,节约药品。实验结束后,清洗并整理好仪器,在仪器使用登记本上写明仪器使用情况并签名,经教师检查后方可离开实验室。

3. 实验报告

实验完毕,学生必须将原始记录交教师签名,然后正确处理数据,写出实验报告。写实验报告的目的有二:首先是向教师报告实验结果和对结果的分析;其次是锻炼总结和表达实验结果的能力。要求每个参加实验的人都要写报告,以便及时总结和互相交流。

物理化学实验报告一般应包括:实验目的,简明的实验原理,实验仪器和实验条件,具体操作方法,实验数据,结果处理,问题及讨论等。

实验目的应该用简单明了的文字,说明所用实验方法及研究对象。

实验仪器用简图表示,注明各部分的名称,若仪器很简单,这一项可以略去。

实验数据尽可能以表格形式表示,每一项标题应简单、准确,不要遗忘某些实验条件的记录,如室温、大气压力等。

结果处理中应写出计算公式,注明公式中所需的已知常数的数值,注意各数值所用的单位。

若计算结果较多时,最好也用表格形式表示。有时也可以将实验数据和结果处理合并为一项。

作图必须用坐标纸,图要端正地黏贴在实验报告上。

讨论的内容应包括实验中观察到的特殊现象,以及关于原理、操作、仪器设计和实验误差等问题的分析。

写实验报告可以有自己的风格,但必须清楚而简要。简要并不是排除必要的细节,而是用最简练的语言完整地表达所说明的问题。对于一些技术名词,必须用严格的定义。

书写实验报告时,要求开动脑筋,钻研问题,耐心计算,仔细编写,反对粗枝大叶,字迹潦草。通过编写实验报告,达到加深理解实验内容、提高写作能力和培养严谨科学态度的目的。

二、物理化学实验中的误差分析和应用

1. 误差的种类及产生的原因

在物理化学实验中,即使是同一实验者,使用同样的仪器,按照相同的实验方法进行实验,连续几次测定所得的数值往往或多或少地有些差异。一般取相近结果的平均值作为测定值,该测定值(又称最可能值)不一定是真实值。测定值与真实值之间的差值称为误差。误差的大小可以用来表示实验结果的可靠性。误差一般分为三种:

(1) 系统误差

在同一条件下多次测量同一量时,误差的符号保持恒定(恒定偏大或恒定偏小),其数值按某一确定的规律变化,这种误差称为系统误差。产生这种误差的原因,主要有以下几种情况:

① 测量方法本身的限制——如用固-液界面吸附法测定溶质分子的截面积,因实验原理中没有考虑溶剂的吸附,所以出现系统误差。

② 对实验理论探讨不够,或考虑影响因素不全面——如称量时未考虑空气的浮力,温度计的读数没有校正等。

③ 仪器药品带来的误差——如滴定管、移液管的刻度不准确、天平不灵敏、药品不纯净引起所配溶液的浓度不准确等。

④ 实验者本人习惯性误差——如滴定时,对溶液颜色的变化不敏感;读取仪表读数时视线偏于一边;使用秒表时,总是卡得较快或较慢等。

由于系统误差恒偏于一方,所以增加实验次数并不能使之消除。消除系统误差,一般可以采取下列措施:

① 仔细考察所用的实验方法、计算公式,并采取相应的措施,尽量减小由此产生的系统误差。

② 用标准样品或标准仪器,校正由于仪器所产生的系统误差。

③ 用纯化的样品校正因样品不纯引起的系统误差。

④ 用标准样品校正由实验者本人操作习惯引起的系统误差。

(2) 偶然误差

在同一实验条件下测定某一量时,从单次测量值看,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,呈现随机性,但是经多次测量,这些误差具有抵偿性,这类误差称为偶然误差。例如,同一实验者采用完善的仪器,选择恰当的方法,很细致地进行实验,但是在多次测量同一物理量时,仍然发现测量值之间存在着微小的差异,这就是偶然误差。产生偶然误差的原因大致有下列几方面:

① 估计仪表所示的最小读数,有时偏大,有时偏小。

② 控制滴定终点时,对指示剂颜色的鉴别时深时浅。

③ 实验往往要多次重复测定,要求尽可能在同样的外界条件下进行,可是目前尚难以控制外界条件完全恒定不变,因此也会产生偶然误差。

从产生误差的原因来看,在任何测量中,偶然误差总是存在的。它不能通过校正的方法来消除,只能通过概率的计算,求得多次实验结果的最可能值。偶然误差的数值时正时负,存在正负相消的机会;测定的次数越多,偶然误差的平均值应该越小。多次测量的平均值的偶然误差,比单个测量的偶然误差小,这种性质称为抵偿性。所以增加测量次数是能够减少偶然误差的。

(3) 过失误差

这是由于实验中犯了某种不应犯的错误所引起的误差。例如,实验者读错了数据、写错了记录或看错了仪器刻度等等。显然在实验中是不允许出现这类误差的。只要专心致志、细心地进行实验,完全可以避免这类误差的产生。

2. 准确度和精密度

准确度是指测量值与真实值符合的程度。若实验的准确度高,说明测量值与真实值之间的差异小;实验的准确度不高,说明测量值与真实值之间的差异大。精密度是指测量中所测数值重复性的好坏。假如所测数据重复性很好,那么此实验结果的精密度高,反之,精密度低。

根据以上叙述,很显然,若一组测定值的准确度高,则此实验的系统误差小;若一组测定值的精密度高,其偶然误差必然小。

在多次测量同一物理量时,尽管精密度很高,但准确度不一定好。例如在一个大气压下,测量水的沸点 50 次,假如每次测量的数值都在 $98.2 \sim 98.3^\circ\text{C}$ 之间,如 98.25°C , 98.23°C , 98.28°C , ..., 那么这些测量的精密度很高,但是它们并不准确,因为大家公认,在 1 个大气压下,水的沸点应该是 100°C ,这个公认的真实值 100°C 与测量值之间的差异,是由系统误差产生的。在这种情况下,误差的来源可能是:温度计校正不当,压力读数不准确,温度计的测量位置不合适,或测量用水不纯净等等。

3. 误差的表示方法

表示实验误差的方法很多。

测量值与真值之间的差异,称为绝对误差。绝对误差与真值之比称为相对误差。即

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \text{绝对误差} / \text{真值}$$

一个量的真值,不可能通过实验求出,所以只好根据多次测定的结果求平均值,以此作为最可能值。测定的次数越多,最可能值越趋近于真值。

若在实验中对某量进行 k 次测量,各次测量的绝对误差分别为 $\Delta N_1, \Delta N_2, \dots, \Delta N_k$, 它们的算术平均值称为平均绝对误差,以 ΔN 表示,即

$$\Delta N = (\Delta N_1 + \Delta N_2 + \dots + \Delta N_k) / k$$

将平均绝对误差 ΔN 与真值相比,其商即为平均相对误差,即

$$\text{平均相对误差} = \text{平均绝对误差} / \text{真值}$$

实际上,在物理化学实验中,测定的次数总是有限的,因此不得不以较少的测量次数所得结果的平均值代替真值或最可能值,用来计算实验的误差。严格地说,以平均值代替真值计算得到的误差应称为偏差,因而分别有:

$$\text{绝对偏差} = \text{测量值} - \text{平均值}$$

$$\text{相对偏差} = \text{绝对偏差} / \text{平均值}$$

$$\text{平均绝对偏差} = \text{各次绝对偏差的算术平均值}$$

$$\text{平均相对偏差} = \text{平均绝对偏差} / \text{平均值}$$

除已给出真值的实验外,通常就以平均绝对偏差和平均相对偏差表示实验的误差。

4. 测量的精密性

对实验精密性的估计是根据偶然误差的计算确定的。偶然误差的表示方式最常见的有两种:

(1) 平均绝对偏差和平均相对偏差

假设在同一实验条件下,对某物理量进行 k 次测量,每次测量值分别为 N_1, N_2, \dots, N_k , k 次测量的平均值 N 为:

$$N = (N_1 + N_2 + \dots + N_k) / k$$

各次测量的绝对偏差分别为:

$$\Delta N_1 = N_1 - N$$

$$\Delta N_2 = N_2 - N$$

$$\dots \dots$$

$$\Delta N_k = N_k - N$$

各次测量的相对偏差为:

$$\Delta N_1 / N, \Delta N_2 / N, \dots, \Delta N_k / N$$

根据以上所述,平均绝对偏差 ΔN 为:

$$\Delta N = (|\Delta N_1| + |\Delta N_2| + \dots + |\Delta N_k|) / k$$

$$\text{平均相对偏差} = \Delta N / N$$

(2) 均方根偏差

根据对偶然误差的研究,发现它符合高斯分布曲线(见图 1-1),横坐标为偶然误差 δ ,纵坐标为偶然误差出现的次数 n 。这种曲线又称正态分布曲线,它的数学表达式为:

$$n = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}}$$

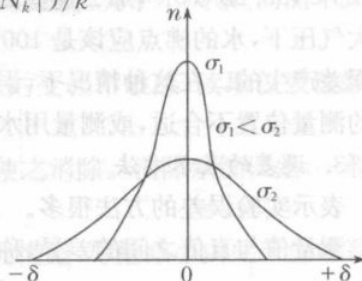


图 1-1 偶然误差正态分布曲线

式中： $\sigma = \sqrt{\frac{1}{k} \sum \delta_i^2}$ ， σ 为均方根误差； k 为测量次数。

从图 1-1 可以看出， σ 越小，误差分布曲线越尖锐，说明测量的精密度越高； σ 越大，误差分布曲线越平缓，测量的精密度越低。所以均方根误差可以表示测量的精密度，可以作为评价精密度的标准，又称为标准误差。

在实际运算中，可以用绝对偏差代替偶然误差，所以均方根偏差应为：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta N_i^2}{k-1}}$$

表示误差时，还必须与测定的量联系起来，为此常用变异系数 CV 表示测量的精密度，即

$$CV = \frac{\sigma}{N}$$

上述表示偶然误差的方法，都可以用来衡量实验的精密度。根据误差理论，用均方根偏差表示实验的精密度最好。但是，这种方法计算繁琐，而平均偏差的计算要简便得多。所以，在一般的实验中，用平均绝对偏差和平均相对偏差表示实验的精密度即可。

5. 间接测量结果的误差计算——误差的传递

在大多数物理化学实验中，往往要测量几个物理量，通过运算才能得到所需要的结果，这称为间接测量。在间接测量中，每次直接测量的准确度都会影响最后结果的准确性。下面讨论怎样通过直接测量的误差计算间接测量的误差。

设直接测量的数据为 x, y ，其绝对误差为 dx, dy ，最后结果为 N ， x, y 与 N 的函数关系为：

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

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

因此在运算过程中，误差 dx 和 dy 就会影响最后结果 N ，使其产生 dN 的误差。各种运算过程所受影响的规律如表 1-1 所示。

表 1-1 各种运算过程中的绝对误差和相对误差

运算过程	绝对误差	相对误差
$N = x + y$	$\pm(dx + dy)$	$\pm\left(\frac{dx + dy}{x + y}\right)$
$N = x - y$	$\pm(dx + dy)$	$\pm\left(\frac{dx + dy}{x - y}\right)$
$N = xy$	$\pm(xdy + ydx)$	$\pm\left(\frac{dx}{x} + \frac{dy}{y}\right)$
$N = \frac{x}{y}$	$\pm\frac{xdy - ydx}{y^2}$	$\pm\left(\frac{dx}{x} - \frac{dy}{y}\right)$
$N = x^m$	$\pm(mx^{m-1} dx)$	$\pm\left(m\frac{dx}{x}\right)$
$N = \ln x$	$\pm\left(\frac{dx}{x}\right)$	$\pm\left(\frac{dx}{x \ln x}\right)$
$N = \sin x$	$\pm(\cos x dx)$	$\pm(\cot x dx)$
$N = \cos x$	$\pm(\sin x dx)$	$\pm(\tan x dx)$

举例说明:

用凝固点降低法测定分子量,计算公式为:

$$M = K_f \cdot \frac{1000m}{m_0(T_f^0 - T_f)}$$

式中: M 为溶质的分子量; K_f 为溶剂的凝固点降低常数; m 为溶质的质量; m_0 为溶剂的质量; T_f^0 、 T_f 分别为溶剂与溶液的凝固点。直接测量的数值为 m 、 m_0 、 T_f^0 、 T_f , 试求 M 的误差应为多少?

令溶质质量 $m = 0.3 \text{ g}$, 在分析天平上称量, 其绝对误差 $\Delta m = 0.0002 \text{ g}$; 溶剂质量 $m_0 = 20 \text{ g}$, 在粗天平上称量, 其绝对误差 $\Delta m_0 = 0.05 \text{ g}$ 。

测量凝固点用贝克曼温度计, 其准确度为 0.002°C 。测量溶剂凝固点 T_f^0 三次, 其数值分别为 3.801°C 、 3.790°C 、 3.802°C , 三次测量的平均值 $\overline{T_f^0} = 3.797^\circ\text{C}$, 各次测量的绝对偏差分别为:

$$3.797 - 3.801 = -0.004(^\circ\text{C})$$

$$3.797 - 3.790 = +0.007(^\circ\text{C})$$

$$3.797 - 3.802 = -0.005(^\circ\text{C})$$

平均绝对误差为:

$$\overline{T_f^0} = \pm \frac{0.004 + 0.007 + 0.005}{3} = \pm 0.005(^\circ\text{C})$$

$$T_f^0 = \overline{T_f^0} + \Delta \overline{T_f^0} = (3.797 \pm 0.005)^\circ\text{C}$$

同样, 测量溶液凝固点 T_f 三次, 其数值分别为 3.500°C 、 3.504°C 、 3.495°C , 仍按上述方法计算, 得出 $\overline{T_f} = 3.500^\circ\text{C}$, 则

$$\Delta \overline{T_f} = \pm 0.003^\circ\text{C}$$

$$T_f = \overline{T_f} + \Delta \overline{T_f} = (3.500 \pm 0.003)^\circ\text{C}$$

所以凝固点降低值为:

$$\begin{aligned} T_f^0 - T_f &= (3.797 \pm 0.005) - (3.500 \pm 0.003) \\ &= (0.297 \pm 0.008)^\circ\text{C} \end{aligned}$$

令 $\Delta T = 0.297$, $\Delta(\Delta T) = 0.008$, 由此得出凝固点降低值的相对偏差为:

$$\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{0.008}{0.297} = 2.7 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{0.0002}{0.3} = 6.6 \times 10^{-4}$$

$$\frac{\Delta m_0}{m_0} = \frac{0.05}{20} = 2.5 \times 10^{-3}$$

测定相对分子量的相对误差为:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta m_0}{m_0} \\ &= \pm (2.7 \times 10^{-2} + 0.066 \times 10^{-2} + 0.25 \times 10^{-2}) \\ &= \pm 3.0 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

通过上述计算, 了解到测量相对分子量的最大相对误差为 3.0% , 同时还了解到:

① 用凝固点降低法测定相对分子量,其相对误差主要决定于测量温度的准确性。若溶质较多, ΔT_f 可能较大,相对误差可以相应减少。但应注意,凝固点降低的公式只适用于稀溶液,若溶液浓度过大,不一定使分子量测定更准确。

② 精确称量并不能增加相对分子量测定的准确度,因此不必采取过分准确的称量。例如用分析天平称溶剂的质量就没有必要。

③ 温度读数是实验的关键,因此在实验中应采取措施保证准确的温度数据。

通过上例说明,在实验进行之前,计算各测定值的误差及其影响能帮助选择正确的实验方法,选用精密度相当的仪器,并抓住测量中的关键,可得到较准确的结果。

6. 有效数字

测量误差与正确记录测量结果密切相关。一般采用有效数字来正确记录测量结果。所谓有效数字,就是测量的准确度所达到的数字,它包括测量中可靠的几位和最后估计的一位。例如:若以分度为 1°C 的普通温度计测量水温为 26.5°C ,2和6为可靠数字,而5是估计数字;若以分度为 $\frac{1}{10}^\circ\text{C}$ 的精密温度计测量此水的温度,读数为 26.53°C ,那么2、6、5都是可靠数字,而3则是估计数字。

关于有效数字的有关概念和规则,以及有效数字的运算法则,综述如下:

① 误差(指绝对误差和相对误差)的有效数字,一般只有一位,至多不超过两位。

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一致。例如:用 $\frac{1}{10}^\circ\text{C}$ 的温度计测量水温为 26.53°C ,正确表示应为 $(26.53 \pm 0.01)^\circ\text{C}$;若写成 $(26.531 \pm 0.01)^\circ\text{C}$,就夸大了测量的准确度;若写成 $(26.5 \pm 0.01)^\circ\text{C}$,就缩小了测量的准确度。

③ 有效数字的位数越多,数值的准确度也越大,相对误差越小。例如:测量某物体的长度为 1.35 cm ,误差 ± 0.01 ,有效数字是三位,相对误差为 0.7% ;若用螺旋测径器来测量,则为 $(1.3500 \pm 0.0001)\text{ cm}$,有效数字是五位,相对误差为 0.007% 。

④ 任何一次直接测量值,都应读到仪器刻度的最小估计读数。如滴定时,滴定管的最小估计读数为 0.01 mL ,读数的最后一位也要读到 0.01 mL 。例如:消耗的溶液为 18.44 mL ,不应记录为 18.4 mL 。

⑤ 若第一位数字大于8,则有效数字的总位数可以多算一位,例如 9.68 ,有效数字是三位,但是在运算时,可以看作四位。

⑥ 确定有效数字的位数时,应注意“0”这个符号,紧接在小数点后面的“0”不算有效数字;而在数值中的“0”应包括在有效数字中,如 0.003065 ,这个数值有四位有效数字,至于 3065000 ,后面的四个“0”就很难说是不是有效数字。这种情况最好用指数表示法来表示有效数字。若是四位有效数字,可写为 3.065×10^7 ;若为五位有效数字,则可写为 3.0650×10^7 。

⑦ 运算中舍弃过多的不定数字时,应用“‘4’舍‘6’入、逢‘5’尾留双”的法则。例如,将两个数值 9.435 和 4.685 整化为三位数,根据上述法则,整化后的数值为 9.44 与 4.68 。

⑧ 在加减运算中,各数值小数点后所取的位数,以其中小数点后位数最少的为准。例如: 0.0121 、 25.64 和 1.0578 相加,其和应为: