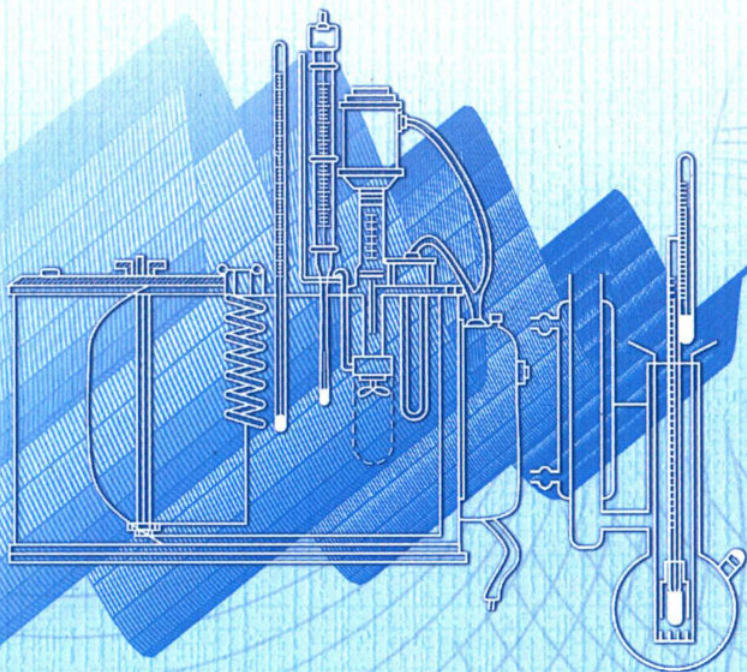




普通高等教育“十三五”规划教材

物理化学实验

主 编 陈佑宁
副主编 王建芳



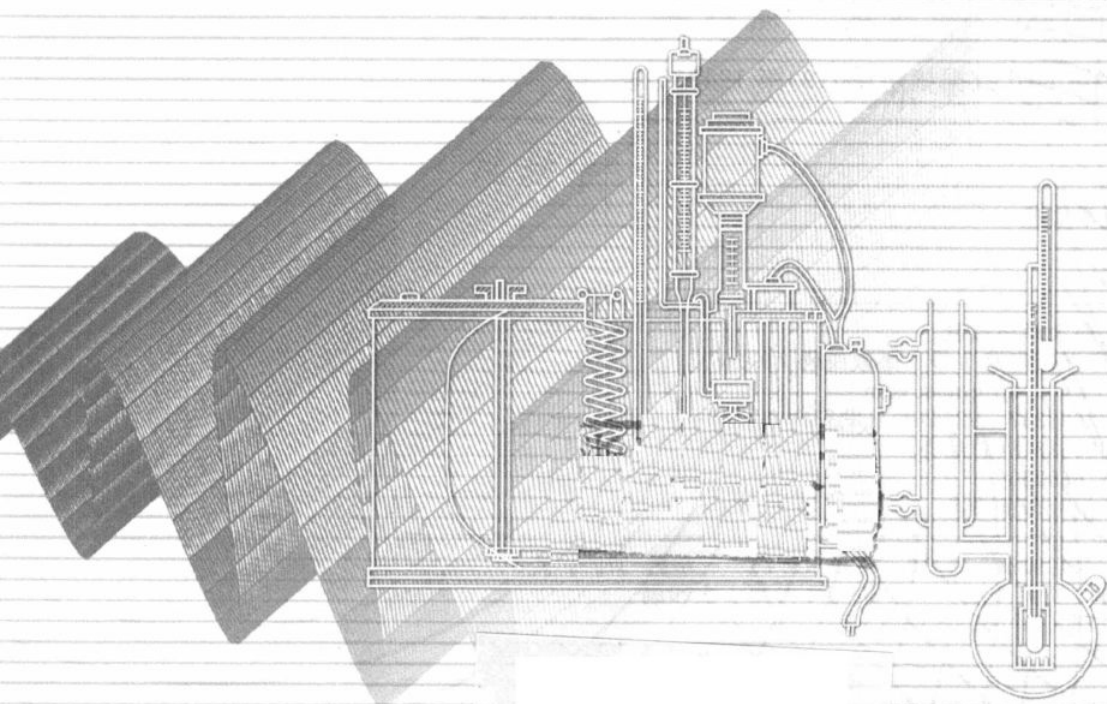
西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS



普通高等教育“十三五”规划教材

物理化学实验

主 编 陈佑宁
副主编 王建芳



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

内容简介

本书是根据教育部化学类专业建设规范,为地方高校应用型化学化工类专业人才培养而编写的教材。

本书语言简洁,内容简明扼要,概念清晰。教材由绪论、实验部分、常用仪器及原理、物理化学实验常用数据表四个部分组成。绪论部分包括物理化学实验的目的和要求、物理化学实验的安全防护、实验测量误差和实验数据表达。实验部分共 34 个实验,其中热力学实验 12 个,电化学实验 7 个,动力学实验 5 个,表面与胶体实验 6 个,结构化学实验 4 个。

本书可作为普通高等院校化学类专业的物理化学实验教材,亦可作为相关研究人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/陈佑宁主编. —西安:西安交通大学出版社,2020.1

ISBN 978-7-5693-1222-5

I. ①物… II. ①陈… III. ①物理化学-化学实验
IV. ①064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 124335 号

书 名 物理化学实验
主 编 陈佑宁
责任编辑 郭鹏飞

出版发行 西安交通大学出版社
(西安市兴庆南路 1 号 邮政编码 710048)

网 址 <http://www.xjtupress.com>
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)
(029)82668315(总编办)

传 真 (029)82668280
印 刷 西安日报社印务中心

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 15.75 字数 379 千字
版次印次 2020 年 1 月第 1 版 2020 年 1 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5693-1222-5
定 价 39.00 元

读者购书、书店添货,发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。

订购热线:(029)82665248 (029)82665249

投稿热线:(029)82668133

读者信箱:xj_rwjg@126.com

版权所有 侵权必究

编 委 会

主 编 陈佑宁

副主编 王建芳

编 委 (按姓氏拼音排序)

邓玲娟 付 新 高锦红 高立国

郭小华 李雅丽 李亚萍 刘慧瑾

刘 侠 任宏江 魏永生 张君才

周彩华

前 言

物理化学实验是继无机化学实验、有机化学实验、分析化学实验等之后的一门基础实验课程。课程综合了化学学科所需要的基本研究工具和方法,借助于物理学上光、热、电、磁等实验手段,来追踪化学变化过程中某些可测物理量的变化。它以数据测量为主要内容,以对实验数据的科学处理为手段,来研究物质的物理化学性质及其化学反应规律。通过大量的实验测量、数据记录与处理、结果分析与归纳等工作,培养学生实事求是的科学态度、严谨细致的工作作风、熟练的实验技能、灵活创新的思维能力。物理化学实验所需测量仪器比较复杂,实验方法灵活多样,实验设计思想丰富,对于学生科学思维和创新能力的培养是非常重要的。

新编物理化学实验教材,由长期从事物理化学实验教学的一线教师共同编写。参加编写的学校有陕西理工学院、咸阳师范学院、渭南师范学院、西安文理学院、榆林学院、商洛学院和安康学院。全书由咸阳师范学院陈佑宁教授担任主编,商洛学院王建芳副教授担任副主编。

本教材在编写过程中受到了陕西省八所地方院校诸位领导的大力支持,得到了咸阳师范学院《物理化学实验》教材建设项目和咸阳师范学院“青蓝人才”项目(XSYQL201710)的资助,在此表示深深的感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在不当之处。我们诚恳地期望读者予以批评、指正。

陈佑宁

2019年4月10日

目 录

第 1 章 绪 论

- 1.1 物理化学实验的目的和要求 (1)
- 1.2 物理化学实验的安全防护 (2)
- 1.3 实验测量误差 (6)
- 1.4 实验数据表达 (13)

第 2 章 热力学实验

- 实验一 恒温槽的组装及其性能的测试 (24)
- 实验二 凝固点降低法测定摩尔质量 (30)
- 实验三 纯液体饱和蒸气压的测量 (35)
- 实验四 燃烧热的测定 (39)
- 实验五 完全互溶双液系 $T-x$ 图的绘制(乙醇-环己烷/乙醇-苯) (44)
- 实验六 二组分固-液相图的绘制 (49)
- 实验七 溶解热的测定 (53)
- 实验八 中和热的测定 (59)
- 实验九 差热分析 (64)
- 实验十 氨基甲酸铵分解平衡常数测定 (68)
- 实验十一 液相反应平衡常数的测定——甲基红电离常数的测定 (71)
- 实验十二 热分析法研究水滑石层状材料 (76)

第 3 章 电化学实验

- 实验十三 原电池电动势的测定 (81)
- 实验十四 电池电动势测定与热力学函数测定 (86)
- 实验十五 离子迁移数的测定 (92)
- 实验十六 弱电解质电离常数的测定 (96)
- 实验十七 电导法测定难溶盐的溶解度 (99)
- 实验十八 强电解质溶液无限稀释摩尔电导率的测定 (104)
- 实验十九 氯离子选择性电极的测试和应用 (109)

第 4 章 动力学实验

- 实验二十 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数 (113)

实验二十一	旋光法测定蔗糖水解反应的速率常数	(118)
实验二十二	丙酮碘化反应的速率方程	(123)
实验二十三	BZ 化学振荡反应	(127)
实验二十四	纳米 TiO ₂ 的制备及其对甲基橙的光催化降解	(134)

第 5 章 表面与胶体实验

实验二十五	电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度	(138)
实验二十六	最大泡压法测定溶液的表面张力	(144)
实验二十七	黏度法测定水溶性高聚物相对分子质量	(150)
实验二十八	电泳、电渗	(157)
实验二十九	溶液吸附法测量固体比表面积	(162)
实验三十	BET 容量法测定固体比表面积	(165)

第 6 章 结构化学实验

实验三十一	络合物磁化率的测定	(169)
实验三十二	溶液法测定极性分子的偶极矩	(175)
实验三十三	X 射线粉末法物相分析	(183)
实验三十四	亲核取代反应($F^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^- + CH_3F$)机理的理论研究	(191)

第 7 章 常用仪器及原理

7.1	温度的测量	(194)
7.2	恒温装置	(202)
7.3	气压计	(206)
7.4	气体钢瓶与减压阀	(207)
7.5	电位差计	(210)
7.6	阿贝折光仪	(213)
7.7	电导的测量	(216)
7.8	722 型分光光度计	(218)
7.9	旋光仪	(219)
7.10	古埃磁天平	(224)
7.11	液体介电常数测定仪	(228)
7.12	德拜-谢乐粉末 X 射线衍射晶体分析仪	(232)

附录 物理化学实验常用数据表

第1章 绪论

1.1 物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是化学专业继无机化学实验、分析化学实验和有机化学实验之后的一门重要的基础实验课程,它综合了化学各领域的基本研究工具和方法,是借助于物理学的实验手段和研究方法,结合物理化学基本原理而建立的全新的研究体系和方法,是物理化学的重要组成部分。它是以数据测量为主要内容,以通过对实验数据的科学处理为手段,来研究物质的物理化学性质以及其化学变化规律的科学。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;掌握物理化学的基本实验技术和技能;熟悉物理化学实验现象的观察和记录,以及实验数据的测量和处理,实验结果的分析 and 归纳;加深和巩固对物理化学基本理论的理解和掌握;增强应用物理化学实验的方法和技能解决实际问题的能力。

物理化学实验时测量记录的数据多、绘制图表多、数据转换处理工作量大,因此,它在培养学生实事求是的科学态度、严谨细致的工作作风、熟练正确的实验技能、灵活创新的分析问题和解决问题的能力等方面应有更严格的要求。物理化学实验大都涉及比较复杂的测量仪器,而每种测量技术往往都是建立在一套完整的化学原理或理论基础上的,另外,物理化学实验还可以通过不同物理量的测定达到同一目的,而测定不同物理量时的实验原理和方法又有所不同。因此,这一突出的理论和实验相结合的特点以及所具有的大量实验设计思想,对学生科学思维和创新能力的培养是非常重要的。通过该课程的学习和训练,可以使學生具有一定的设计实验的能力。

物理化学实验由下列三个教学环节组成:

(1)完成 16~18 个物理化学实验的实际操作。这些实验包括热力学、动力学、电化学、表面与胶体、物质结构等分支学科具有代表性的实验,同时又包含了物理化学的基本原理、重要实验方法和技术,力求使学生在实验技能上得到较为全面的基础训练,并加深对相应化学原理的认识。

(2)对物理化学实验方法和技术进行较系统地讲授。讲授内容既包括本实验课程的学习方法、安全防护、数据处理、文献查阅、报告书写、实验设计思想等实验基本要求,同时还应较系统地介绍物理化学的基本实验方法和实验技术及其最新发展,如温度的测量和控制、真空技术、流动法技术等等。这些内容既可穿插在实验教学中进行,也可通过安排系列的讲座完成。

(3)进行物理化学实验考核。考核包括口试、笔试(闭卷)和单元实际操作等多种形式。

实验操作训练是本课程的中心环节,讲解和考核都将围绕着实验操作展开。因此,进行每一个具体实验时,要求做到:

(1)实验前预习。学生在实验前应事先认真仔细阅读实验内容,了解实验的目的要求,所用仪器设备的使用方法等,写出预习报告,包括实验目的、实验简明原理、实验技术、实验操作

步骤和实验数据记录格式,做好对实验的关键点,以及预习中所产生的疑难问题的知晓等。学生达到预习要求后才能进行实验。

(2)实验过程。学生进入实验室后,应先检查测量仪器和试剂是否符合实验要求,做好实验的各种准备工作,记录当时的实验条件。实验中应严格控制实验条件,仔细观察实验现象,如实记录原始数据。整个实验过程应保持严谨求实的科学态度,善于发现和解决实验中出现的各种问题。结束实验后,实验原始数据须经教师签字认可,之后拆卸实验装置,清洗和整理实验仪器。

(3)实验报告。实验课后,学生应根据原始数据及时进行正确处理,写出实验报告。实验报告应包括:实验的目的要求、简明原理、仪器设备、实验条件、具体操作方法、数据处理、结果与讨论等内容。其中结果与讨论是实验报告的重要内容,应包括分析误差产生的原因和实验结果的可靠程度,解释某些实验现象,提出进一步改进意见。

物理化学实验教学应注重实验过程中的技能训练和实验后的数据处理训练,但也不能忽视对学生进行理论和实验辩证关系的教育,使学生养成既重视理论又重视实验的科学态度,为下一阶段更高层次的学习或今后的工作奠定良好的基础。

1.2 物理化学实验的安全防护

物理化学实验的安全防护,是一个关系到培养良好实验素质,保证实验顺利进行,确保人们生命财产安全的重要问题。物理化学实验时常涉及高温、高压、低温、低压等实验条件,也会遇到高电压、高频率、强电场,以及带有辐射(X射线、激光等)的仪器,因此,实验人员应具备必要的安全防护知识,懂得预防措施,以及一旦发生事故的应对方法。

化学是一门以实验为基础的科学,在先行的实验课程中,已就化学药品使用以及实验室用电等安全防护事宜,反复进行了介绍。在此,主要结合物理化学实验的特点,着重介绍使用压力容器和辐射源的安全防护,同时对实验者的人身安全防护做必要的补充。

1.2.1 使用受压容器的安全防护

物理化学实验中压力容器主要是指高压储气瓶、真空系统、供气稳压用玻璃容器,以及盛放液氮用保温瓶等。

1. 高压储气瓶的安全防护

高压储气瓶由无缝碳素钢或合金钢制成,按其所存储的气体以及工作压力分类,如表1-2-1所示。

表 1-2-1 标准储气瓶型号分类表

气瓶 型号	用途	工作压力 /($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	试验压力/($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	
			水压试验	气压试验
150	氢、氧、氮、氩、氦、甲烷、压缩空气	150	225	150
125	二氧化碳及纯净水、煤气等	125	190	125
30	氨、氯、光气等	30	60	30
6	二氧化硫	6	12	6

我国劳动部 1996 年颁布了气瓶安全监察规程,规定了各类气瓶的色标,参见表 1-2-2,每个气瓶必须在其肩部刻上制造厂和检验单位的钢印标记。

表 1-2-2 常用气瓶的色标

气瓶名称	外表面颜色	字样	字样颜色	横条颜色
氧气瓶	天蓝	氧	黑	
氢气瓶	深绿	氢	红	红
氮气瓶	黑	氮	黄	棕
纯氩气瓶	灰	纯氩	绿	
氦气瓶	棕	氦	白	
压缩空气瓶	黑	压缩空气	白	
氨气瓶	黄	氨	蓝	
二氧化碳气瓶	黑	二氧化碳	黄	
氯气瓶	黄绿	氯	白	白
乙炔瓶	白	乙炔	红	

为了安全使用,各类气瓶应定期送检验单位进行技术检查,一般气瓶至少三年检查一次,充装腐蚀性气体的储气瓶至少每两年检查一次。不合格者应降级使用或予以报废。

使用储气瓶必须按正确的操作规程进行,以下简述有关注意事项。

气瓶放置要求:气瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源(如,夏天避免日晒,冬天与暖气片隔开,平时不要靠近炉火等)的地方,并将气瓶固定在稳固的支架、试验桌或墙壁上,防止因受外来撞击或意外跌倒。易燃气体气瓶(如氢气瓶)的放置房间,原则上不应有明火或电火花产生,确实难以做到时,应该采取必要的防护措施。

使用时安装减压器(阀):气瓶使用时要通过减压器使气体压力降至实验所需范围。安装减压器前应确定其连接尺寸规格是否与气瓶接头相符,接头处需用专用垫圈。一般可燃性气体气瓶接头的螺纹是反向的左牙纹,不燃性或助燃性气体气瓶接头的螺纹是正向的右牙纹。有些气瓶需使用专用减压器(如氨气瓶),各种减压器不得混用。减压器都装有安全阀,它是保护减压器安全使用的装置,也是减压器出现故障的信号提示装置。减压器的安全阀应调节到接受气体的系统或容器的最大工作压力。

气瓶操作要点:气瓶需要搬运或移动时,应拆除减压器,旋上瓶帽,并使用专用的搬移车。启开或关闭气瓶时,实验者应站在减压阀接管的侧面,不准将头或身体对准阀门出口。气瓶启开使用时,应首先检查接头连接处和管道是否漏气,确认无误后方可继续使用。使用可燃性气瓶时,要求防止漏气或将用过的气体排放在室内,并保持实验室通风良好。使用氧气瓶时,严禁气瓶接触油脂,实验人员的手、衣服和工具上也不得沾有油脂,因为高压氧气与油脂相遇会引起燃烧。氧气瓶使用时发现有漏气时,不得用棉、麻等物去堵漏,以防止发生燃烧事故。使用氢气瓶时,导管处应加防止回火装置。气瓶内气体不应完全用尽,应留有不少于 $1 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 压力的气体,并在气瓶上标有已用完的记号。

2. 受压玻璃仪器的安全防护

物理化学实验室的受压玻璃仪器,包括供高压或真空试验用的玻璃仪器,装载水银用的容器、压力计,以及各种保温容器等。使用这类仪器时必须注意:

(1)受压玻璃仪器的器壁应足够坚硬,不能用薄壁材料或平底烧瓶等器皿。

(2)供气流稳压用的玻璃稳压瓶,其外壳应裹有布套或细网套。

(3)物理化学实验中常用液氮作为获得低温的手段,在将液氮注入真空容器时,要注意真空容器可能发生破裂,不要把脸靠近容器的正上方。

(4)装载水银的 U 形压力计或容器,要防止使用时玻璃容器破裂,造成水银溅到桌上或地上,因此,装载水银的玻璃容器下部应放置搪瓷盘或适当的容器。使用 U 形水银压力计时,应防止压力变动过于剧烈而使压力计的水银到处散溅。

(5)使用真空玻璃系统时,要注意任何一个活塞的开、闭都会影响系统的其他部分,因此操作时应特别小心,防止在系统内形成高温爆鸣气混合或让爆鸣气混合物进入高温区。在开启或关闭活塞时,应两手操作,一手握活塞套,另一只手缓缓旋转内塞,务使玻璃系统各部分不产生力矩,以免扭裂。

1.2.2 使用辐射源的安全防护

物理化学实验室的辐射源,主要指产生 X 射线、 γ 射线、中子流、带电粒子束的电离辐射和产生频率为 $10\sim 100000$ MHz 的电磁波辐射。电离辐射和电磁波辐射作用于人体时,都会造成人体组织的损伤,引起一系列复杂的组织机能的变化,因此,必须重视使用辐射源的安全防护。

1. 电离辐射的安全防护

电离辐射的最大容许剂量:我国目前规定从事放射性工作的专业人员,每日不得超过 0.05 R(伦琴),非放射性工作人员每日不得超过 0.005 R。

同位素源放射的 γ 射线较 X 射线波长短、能量大,但 γ 射线和 X 射线对机体的作用是相似的,所以防护措施也是一致的:主要采用屏蔽防护、缩短使用时间和远离射源等措施。前者是在辐射源和人体之间添加适当的物质作为屏蔽,以减弱射线的强度,屏蔽物质主要有铅、铅玻璃等;后者是根据受照射时间愈短,人体所接受的剂量愈少,以及射线的强度随距离的平方而衰减的原理,尽量缩短工作时间和加大机体与辐射源的距离,从而达到安全防护的目的。在实验时由于 γ 射线和 X 射线都有一定的出射方向,因此,实验者要注意不要正对出射方向站着,而应站在侧面进行操作。对于暂时不用或多余的同位素放射源应及时采取有效的屏蔽措施,储存在适当的地方。

防止放射性物质进入人体是电离辐射安全防护的重要前提,一旦放射性物质进入人体,则上述的屏蔽防护、缩时、加距等措施就失去意义。放射性物质要尽量在密闭容器内操作,操作时必须带防护手套和口罩,严防放射性物质飞溅而污染空气,加强室内通风换气,操作结束后须全身淋浴,切实防止放射性物质从呼吸道或食道进入体内。

2. 电磁波辐射的安全防护

高频电磁波辐射作为特殊的加热热源,目前已在光谱用光源和高真空技术中得到愈来愈多的应用。电磁波辐射能对金属、非金属介质以感应方式加热,因此也会对人体组织,如皮肤、肌肉、眼睛的晶状体以及血液循环、内分泌、神经系统等造成损伤。

防止电磁波辐射的最根本、最有效的措施是减少辐射源的泄漏,使辐射局限在限定的范围内。当设备本身不能有效地防止高频辐射泄漏时,可利用能反射或吸收电磁波的材料,如金属、多孔性生胶和炭黑等做罩、网以屏蔽辐射源。操作电磁波辐射源的实验者应穿特制防护服和戴防护眼镜,镜片上涂有一层导电的二氧化锡、金属铬的透明或半透明膜。同样,应加大工作场所与辐射源之间的距离。

考虑到某些工作中不可避免地要经受一定强度的电磁波辐射,应按辐射时间长短不同,制定辐射强度的分级安全标准:每天辐射时间小于 15 min 时,辐射强度小于 $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; 小于 2 h 的情况下,辐射强度小于 $0.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; 在整工作日内经常受辐射的,辐射强度小于 $10 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

除上述电离辐射和电磁波辐射外,在物理化学实验中还应注意紫外线、红外线和激光对人体,特别是眼睛的损害。

紫外线的短波部分(300~200 nm)能引起角膜炎和结膜炎。红外线的短波部分(1600~760 nm)可透过眼球到视网膜,引起视网膜的灼烧症。激光对皮肤的灼烧情况与一般高温辐射性皮肤烧伤相似,不过它局限在较小范围内。激光对眼睛的损伤是严重的,会引起角膜、虹膜和视网膜的烧伤,影响视力,甚至因晶体混浊发展为白内障。防护紫外线、红外线以及激光的有效办法是戴防护眼镜,但应注意不同光源、不同强度时须选用不同的防护镜片,而且,要切记不要使眼睛直接对准光束进行观察。对于大功率二氧化碳气体激光,应尽量避免照射中枢神经系统以免引起伤害,实验者还须戴上防护头盔。

1.2.3 实验者人身安全防护要点

(1)实验者到实验室进行实验前,应首先熟悉仪器设备和各项急救设备的使用方式,了解实验楼的楼梯和出口、实验室内的电器总开关、灭火器具和急救药品的存放位置,以便一旦发生事故能及时采取相应的防护措施。

(2)大多数化学药品都有不同程度的毒性,原则上应防止任何化学药品以任何方式进入人体。必须注意,有许多化学药品的毒性,是在相隔很长时间以后才会显现出来的;不要将使用少量、常量化学药品的经验,任意移用于使用量较大的化学药品;更不应将常温、常压下试验的经验,在进行高温、高压、低温、低压的试验时套用;当进行有危险性或在极端条件下的反应时,应使用防护装置,戴防护面罩和眼镜。

(3)实验时,应尽量少与有致癌变性能的化学物质接触,实在需要使用时,应戴好防护手套,并尽可能在通风橱中操作。这些物质中特别要注意的是苯、四氯化碳、氯仿、1,4-二氧六环等常见溶剂,实验时通常用甲苯代替苯,用二氯甲烷代替四氯化碳和氯仿,用四氢呋喃代替1,4-二氧六环。

(4)许多气体和空气的混合物有爆炸组分界线,当混合物的组分介于爆炸高限与爆炸低限之间时,只要有适当的灼热源(如一个火花,一根高热金属丝)诱发,全部气体混合物都会瞬间爆炸。某些气体与空气混合的爆炸高限和低限,以其体积分数表示,参见表 1-2-3。

表 1-2-3 气体与空气混合的爆炸极限

气体	爆炸高限 体积分数/%	爆炸低限 体积分数/%	气体	爆炸高限 体积分数/%	爆炸低限 体积分数/%
氢	74.2	4.0	乙醇	19.0	3.2
一氧化碳	74.2	12.5	丙酮	12.8	2.6
煤气	74.0	35.0	乙醚	36.5	1.9
氨	27.0	15.5	乙烯	28.6	2.8
硫化氢	45.5	4.3	乙炔	80.0	2.5
甲醇	36.5	6.7	苯	6.8	1.4

实验时应尽量避免能与空气形成爆鸣混合气的气体散失到空气中,同时实验时应尽量保持室内通风良好。实验确实需要使用某些有可能形成爆鸣气的气体时,室内应严禁明火和使用可能产生电火花的电器等,禁止穿鞋底上有铁钉的鞋子。

(5)在物理化学实验中,实验者要使用和接触各类电气设备,因此,必须了解使用电气设备的安全防护知识:

①实验室所需市电是频率为 50 Hz 的交流电。人体感觉到触电效应时,电流强度为 1 mA,此时,会有发麻或针刺的感觉。通过人体的电流强度到了 6~9 mA,一触就会缩手。再大的电流就会使肌肉强烈收缩,手抓住了带电体后便不能释放。电流强度达到 50 mA 时,人就会有生命危险。因此,使用电气设备安全防护的原则:不要使电流通过人体。

②通过人体电流强度的大小,由人体电阻和所加的电压所决定。通常人体的电阻包括人体内部组织电阻和皮肤电阻。人体内部组织电阻约 1000 Ω ,皮肤电阻约为 1000 Ω (潮湿流汗的皮肤)到数万欧(干燥的皮肤)。因此,我国规定 36 V、50 Hz 的交流电为安全电压。

③电击伤人的程度,与通过人体的电流大小、通电时间长短、通电途径有关。若电流通过人体心脏或大脑,最易引起电击死亡,因此,实验时不要用潮湿有汗的手操作电器,不要用手紧握可能荷电的电器,不应两手同时触及电器,电气设备外壳均应接地。万一不慎发生触电事故,应立即切断电源开关,对触电者采取急救措施。

1.3 实验测量误差

在实验中,任何一种测量结果总是不可避免地会有一定误差。为了得到合理的结果,要求实验工作者运用误差的概念,将所得的数据进行不确定度计算,正确表达测量结果的可靠程度。另一方面,可根据误差分析去选择合适的仪器,或进而对实验方法进行改进。下面,介绍有关误差及不确定度的一些基本概念。

1.3.1 量的测定

测定各种量的方法虽然很多,但从测量方法上来讲,可分为以下两类。

1. 直接测量

将被测量的量与同一类量进行比较的方法,称为直接测量。若被测的量直接由测量仪器

的读数决定,仪器的刻度就是被测量的尺度,这种方法称为直接读数法。如用米尺量长度,停表计时间,温度计测温度,压力表测气压等。当被测的量由直接与这量的度量比较而决定,则此方法叫比较法。如用对消法测量电动势,用电桥法测量电阻,用天平称质量等。

2. 间接测量

许多被测量,不能直接与标准单位尺度进行比较,而要根据别的量测量结果,通过一些公式计算出来,这种测量就是间接测量。譬如,用黏度法测高聚物的相对分子质量,就是用毛细管黏度计,测出纯溶剂和聚合物溶液的流出时间,然后利用公式和作图求得相对分子质量。

在上述两类测量方法中,直接读数法一般较为简单。实际工作中,大多数测量数据是通过间接手段得到的。

1.3.2 测量中的误差

任何一种测量,都存在一定的误差。根据误差的性质和来源,可以把测量误差分为系统误差、随机误差两类。

1. 系统误差

系统误差是指在重复性测量条件下,无限多次测量同一量时,所得结果平均值与被测量真值之差。系统误差的产生与下列因素有关:

(1)仪器装置本身的精密度有限,如仪器零位未调好,引起零位误差;指示数据不正确,如温度计、移液管、滴定管的刻度不准确,天平砝码不准,仪器系统本身的问题等。

(2)仪器使用时的环境因素。如温度、湿度、气压等,发生定向变化所引起的误差。

(3)测量方法的限制。由于对测量中发生的情况没有足够的了解,或者由于考虑不周到,以致一些在测量过程中实际起作用的因素,在测量结果表达式中没有得到反映;或者所用公式不够严格,以及公式中系数的近似等,都会产生方法误差。

(4)所用化学试剂的纯度不符合要求。

(5)测量者个人习惯性误差。如记录某一时间的信号总是滞后,对颜色的感觉不灵敏,或读数时眼睛的位置总是偏高或偏低等。

系统误差产生的原因不能完全知道。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,调整仪器,提高试剂的纯度等来确定有无系统误差存在,并确定其性质,然后设法消除或使之减少。

2. 随机误差

随机误差是指测量结果减去在相同条件下无限多次测量结果的平均值之差。它是实验者不能预料的变量因素引起对测量结果的影响。譬如,对仪器最小分度值的估读,滴定终点指示剂颜色的鉴别,以及实验条件的微小波动等所引起的误差。它时大时小,时正时负,总是存在,无法避免,呈现随机性,但它服从概率分布。如,在同一条件下,对同一物理量多次测量时,会发现数据的分布符合一般统计规律。这种规律如图 1-3-1 曲线所示,该曲线称为正态分布曲线。

其函数形式为:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x_i^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1-3-1)$$

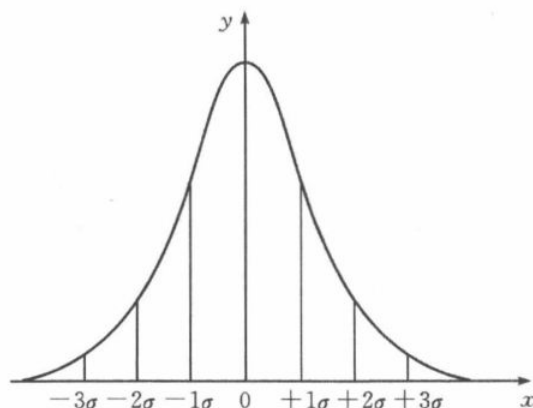


图 1-3-1 随机误差正态分布曲线

或

$$y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \exp(-h^2 x_i^2) \quad (1-3-2)$$

式(1-3-1)中, x_i 为总体均值(即真值), 总体均值也可以用 \bar{x} 来代替, 此时 \bar{x} 应是代表无限多次测量结果的平均值, 在消除了系统误差的情况下, 它可以代表真值; σ 为无限多次测量所得的标准误差。

式(1-3-2)中, h 为精密度指数; σ 为标准误差。 h 与 σ 的关系为:

$$h = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}$$

由图 1-3-1 可以看出, 以 \bar{x} 为中心的正态分布曲线具有以下特点:

(1) 对称性 绝对值相等的正偏差和负偏差出现的概率几乎相等, 正态分布曲线以 y 轴对称。

(2) 单峰性 绝对值小的偏差出现的机会多, 而绝对值大的偏差出现的机会较少。

(3) 有界性 在一定测量条件下有限次测量值中, 偏差的绝对值不会超过某一界限。用统计方法分析可以得出, 偏差在 $\pm 1\sigma$ 出现的概率是 68.3%, 在 $\pm 2\sigma$ 内出现的概率是 95.5%, 在 $\pm 3\sigma$ 内出现的概率是 99.7%, 可见偏差超过 $\pm 3\sigma$ 所出现的概率仅为 0.3%。因此, 如果多次重复测量中个别数据误差绝对值大于 3σ , 则这个极端值可以舍弃。在一定测量条件下, 随机误差的算术平均值, 将随着测量次数的无限增加而趋于零。因此, 为了减少随机误差的影响, 在实际测量中, 常对一个量进行多次重复测量, 以提高测量的精密度和再现性。

必须指出, 由于实验者的粗心, 如表度看错、记录写错、计算错误等所引起的误差, 称为过失误差。这类误差不属于测量误差的范畴, 也无规律可循, 因此, 要求实验者必须处处细心, 才能避免。

1.3.3 测量的精密度和准确度

在一定条件下对某一量进行 n 次测量, 所得的结果为 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, x_n$ 。其算术平均值 \bar{x} 为:

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

那么, 单次测量值 x_i 与算术平均值 \bar{x} 的偏离, 就可用来表示各测量值相互接近的程度, 通常又称为精密度。

在测量中, 表征测量分散性的量为实验标准偏差 S :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

测量准确度是指测量结果与真值之间的一致程度。由于实际上真值难以得到, 因此, 国际计量学界转而定义不确定度来表征测量数据的最终结果。

不确定度是测量结果所含有的一个参数, 它用以表征合理赋予被测量之值的分散性(参见 JJF—1059—1999, 国家计量技术规范《测量不确定度评定与表示》)。此参数可以是标准偏差(或其倍数), 也可以是一区间, 即为测量结果所可能出现的区间。

标准偏差可称为标准不确定度, 其可分成三类: A 类标准不确定度 u_A 、B 类标准不确定度 u_B 和合成标准不确定度 u_C 。

A 类标准不确定度是指用统计方法确定的不确定度, 常用的是标准偏差法, 即 $u_A = S$ 。B 类标准不确定度是指用非统计方法给出的“等价标准偏差”来评定的, 这其中包括从资料中给出的数据(如, 国际标准、技术指标、仪器鉴定数据和积累的技术数据等)。例如, 阿伏伽德罗常数 $N_A = (6.0221367 \pm 0.0000036) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 即可评定为 $u_B = 0.0000036 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。合成标准不确定度是指 A 类和 B 类的合成。有关不确定度的表示和计算方法可参阅有关专著和国家标准(JJF—1059—1999)。

例 1 对某样品重复做 10 次脉冲进样色谱测定, 其初峰时间列于表 1-3-1, 试计算它的 A 类标准不确定度。

表 1-3-1 脉冲进样色谱出峰时间表

n	x_i/s	$ x_i - \bar{x} /s$	$(x_i - \bar{x})^2/s^2$
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
	$\sum 1465.8$	$\sum 20.2$	$\sum 72.24$

算术平均值: $\bar{x} = \frac{1465.8}{10} \approx 146.6 \text{ s}$;

$$\text{标准偏差: } S = \sqrt{\frac{72.24}{10-1}} \approx 2.83 \text{ s};$$

A 类标准不确定度为: $u_A = S \approx 2.83 \text{ s}$ 。

必须指出,一个精密度很好的测量,其准确度不一定很好,但要得到高准确度就必须有高精密度的测量来保证。例如,甲、乙、丙三人同时测量某一个量,各测量 25 次。其结果如图 1-3-2 所示。

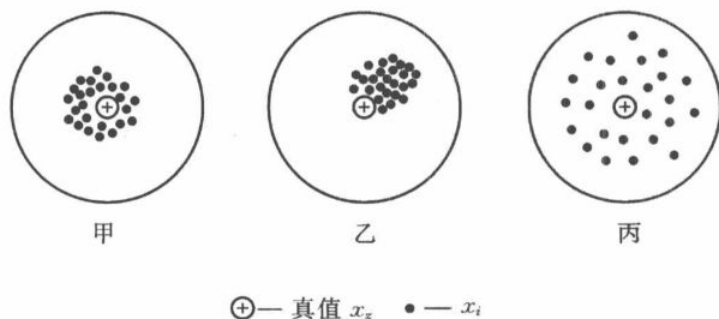


图 1-3-2 甲、乙、丙三人测量结果示意图

从图可以看出,甲的测量结果精密度和准确度都高;乙的测量精密度虽高,但准确度低。丙的测量结果精密度和准确度均低。

1.3.4 如何提高测量结果的精密度和准确度

1. 尽量消除和减少引进的系统误差

产生系统误差是有诸多原因的,应尽量寻找其具体原因,采取相应措施,加以消除。例如,提高所用试剂的纯度、改进测量方法、选用合适的仪器、对仪器进行校正等。选用仪器时必须按实验要求所用仪器的类型、规格等来选用。仪器的精度不能劣于实验要求的精度,但也不必过分优于实验要求的精度。

2. 减小测量过程中的随机误差

在相同条件下,进行多次重复测量,当测量值 x 近于正态分布时,可取该条件下的一组数据的算术平均值作为测量结果。除此外,还可采取增加测量样本等方法。

3. 置信界限和可疑数据的舍弃

期望一个被测量值在指定概率下,所可能落入的一段极差范围内的值,称作置信界限。对置信区间的可信程度就叫作置信度。根据正态分布可知,个别测量值超出平均测量值 $\pm 3\sigma$ 的概率为 0.3%。由于小概率事件是不可能发生的,因此,可判断这样的值为异常值。对于这些值的处理必须慎重,通常可应用置信界限的概念来决定是否舍弃。

比较简单的常用于判断异常值的方法为“ $4\bar{d}$ ”检验:首先在求算术平均值 \bar{x} 和平均偏差 \bar{d} 时,先不考虑可疑的数据,然后将可疑数据与平均值比较,如果它与平均值之差比平均偏差 \bar{d} 大 4 倍以上,则可舍弃。每 5 个数据最多只能舍弃一个,不能舍去那些有两个或两个以上相互一致的数据。

例 2 用阿贝折光仪测定水的折光率 15 次,得到 n_D^{20} 数据如下: