

高等学校教材

物理化学实验

(第四版)

四川大学化工学院
罗澄源 向明礼 等编

高等教育出版社

内容简介

本书系在1991年第三版的基础上修订而成。内容包括:误差及数据处理,热力学、电化学、动力学、分散系统性质、物性测定等实验,以及有关实验仪器介绍等。全书共有教学实验34个,每个实验都附有思考问题,参考资料,教学讨论,选作课题和实际应用等栏目。部分实验还在不同层次上对计算机处理数据、采集数据及过程控制作了介绍。

本书可供高等院校化工类专业教学使用,也可作设有物理化学实验课的相关专业的参考书,对从事科研工作的技术人员也有一定的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/罗澄源,向明礼等编. —4版. —北京:高等教育出版社,2004 11
ISBN 7-04-015583-4

I. 物... II. ①罗... ②向... III. 物理化学—化学实验—高等学校—教材 IV. O64-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第103167号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 应丽贞 封面设计 刘晓翔 责任绘图 尹文军
版式设计 王莹 责任校对 朱惠芳 责任印制

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷

开 本 787×960 1/16
印 张 18
字 数 330 000

版 次 1979年12月第1版
2004年11月第4版
印 次 年 月 第 次印刷
定 价 19.10元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 15583-00

第四版前言

本书自 1979 年初版至今已整整 24 年了。历年来,不少学校持续采用本书作为教材热情不减。特别是经过两次修订的第三版,尤为读者所青睐,于 1995 年经全国工科物理化学教材编审小组推荐,曾获得原国家教委颁发的“高等学校优秀教材二等奖”。今年,高等教育出版社鉴于本书第三版已历时 12 年,而每年用量又较大,建议再次修订出版。我们也认为,教材修订也应该与时俱进,力求与教学改革步伐和科学技术发展的需要相适应。因此对本书再作一次修订是很有必要的。

修订版的多数实验项目是从近年我国工科院校开出频率较高的实验中精选而来。本书第三版共 38 个实验,这次修订删去 6 个,新增了“胶束催化”和“液膜分离”2 个实验。物性测定的重要性对工科学生来说是十分明显的,故将原书 7 个物性测定实验全部保留。一些看似简单的经典物理化学实验,由于它们在培养学生基本实验技能方面的重要作用,这次修订也保留了下来。

在修订版中,我们再次强调了计算机在实验中的应用。

首先,在书中的“误差及数据处理”部分增加了计算机作图和实验数据非线性拟合的内容,鼓励学生用计算机处理数据。一般来说,对数据处理较简单的实验,不少学生有能力用计算机作图和处理数据,所以我们不再详细说明方法。但对较复杂的,如“乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定”实验中的用作图法外推初始电导 G 、“沉降分析”和“表面张力的测定”实验中的图解微分,要求用计算机处理数据代替既繁琐费时、又误差很大的手工作图时,我们都在书中对数学模型的建立和计算方法的选择进行了引导。

计算机在实验中应用的第二层次,是用计算机采集和处理实验数据。我们在“燃烧热的测定”、“溶解热的测定”、“表面张力的测定”、“乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定”等实验中都已应用了这种技术。但由于所涉及的技术较为复杂,实践中只适宜选用少数实验进行示范教学,不宜过多采用。

实验中应用计算机的第三个层次,是实现实验过程的计算机控制。修订版在“离子交换动力学”实验中,根据 pH 传感器发送的信号,由计算机控制电磁阀来调节液体流量,实现了定时、定量的间歇滴定过程。这类实验也适于用作示范教学,其作用在于加深学生对计算机功能的感受 and 了解。

本书限于篇幅,有关计算机在物理化学实验中的应用方面的资料,未予详载。读者如有需要,可与四川大学化工学院国家工科基础课程化学教学基地向

明礼老师 (tmkxiang@163.com) 联系。

本书第四版实验中的所有栏目和撰写风格,与第三版相同。但对不少内容进行了修订和补充。书中的物理量、单位和符号的表示,表格的排列和文献的引用,也都按国家有关标准作了修改。书中的“思考题”、“教学讨论”、“选作课题”、“实际应用”及“参考资料”等栏目,也作了不少删补和更新。虽然在书中它们都是用小字刊出的,但它们都是深入理解每个实验的重要辅助材料,希望读者不要把它们当成题外话而将其忽略。

原书附录中的部分内容,这次也做了必要的调整、删除、补充和更新。常用数据表也重新作了审核,进行了必要的修正。

本书经天津大学王正烈教授审稿,提出了许多宝贵意见,在此表示衷心感谢。

下列同志参加了本书修订和实验工作:罗澄源、甘斯祚、向明礼、翟淑华、谈宁馨。硕士研究生李瑞、魏来两位同学参与了本书文字录入的大部分工作。

限于编者的水平,书中谬误在所难免,真诚地希望读者们批评指正。

编 者

2003 年 12 月于四川大学化工学院

目 录

一、误差及数据处理	1
I 基本概念	1
II 误差分析	6
III 实验数据处理	10
IV 计算机作图与待定参数的非线性拟合	17
二、实验部分	29
I 热力学	29
实验一 摩尔质量的测定 (Victor Meyer 法)	29
实验二 燃烧热的测定	33
附 :燃烧热的联机检测	40
实验三 溶解热的测定	43
附 :溶解热的联机检测	49
实验四 氨基甲酸铵的分解平衡	52
附 :化学纯氨基甲酸铵的制备	55
实验五 液体的饱和蒸气压	56
实验六 凝固点降低法测定摩尔质量	59
实验七 二元液系相图	63
实验八 三组分液-液系统相图	66
实验九 二组分合金相图	71
实验十 差热分析和热重分析	75
实验十一 色谱法测无限稀活度系数	81
II 电化学	86
实验十二 电解质溶液的电导	86
实验十三 电动势的测定及应用	90
实验十四 氟离子选择电极测氢氟酸解离常数	95
实验十五 阴极极化曲线的测定	99
实验十六 阳极极化曲线的测定	103
III 动力学	107
实验十七 蔗糖水解	107
实验十八 过氧化氢的催化分解	111
实验十九 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	115
附 1 计算机处理数据外推 G_0 的数学模型	120

附 2 乙酸乙酯皂化反应速率常数联机测定方法	121
实验二十 甲酸氧化动力学	123
实验二十一 “碘钟”反应	128
实验二十二 丙酮溴化反应	131
实验二十三 离子交换动力学	136
附 :离子交换动力学的微机控制与测量	140
实验二十四 催化剂的制备及其活性和选择性的测定	144
IV 分散系统的性质	149
实验二十五 沉降分析	149
附 :沉降曲线拟合的模型与方法	155
实验二十六 胶束催化苯胺碘化反应	156
实验二十七 液膜分离废水中的醋酸	160
V 物性测定	165
实验二十八 液体黏度和密度的测定	165
附 :落球黏度计、旋转黏度计及比重天平使用法	169
实验二十九 表面张力的测定	172
附 1 :表面张力-浓度关系拟合的高斯-牛顿法和麦夸托法	176
附 2 :圈环法、滴重法、毛细管法测表面张力介绍	178
附 3 :表面张力的联机测定方法	182
实验三十 液体比热容的测定	184
实验三十一 液体导热系数的测定	188
实验三十二 扩散系数的测定	192
实验三十三 固体比表面的测定——BET 容量法	196
实验三十四 固体比表面的测定——色谱法	201
三、附录	206
附录一 温度的测量与控制	206
温度计	206
1 汞温度计	206
2 贝克曼温度计	209
3 热电偶	210
4 电阻温度计	213
5 氧蒸气压温度计	216
温度控制	218
1 恒温槽	218
2 电炉温度控制	221
附录二 气压计和负压传感器	222
气压计	222
1 气压计的构造和使用	222

	2 气压计的读数校正	223
	负压传感器	224
附录三	真空技术	225
	真空的产生	226
	真空的测量	227
	1 麦氏真空规	227
	2 热偶规	229
	3 电离真空规	229
	真空系统的操作	230
	1 真空泵的使用	230
	2 冷阱	230
	3 管道与真空旋塞	231
	4 真空涂敷材料	231
	5 检漏	231
附录四	交流电桥及电导 (率) 仪	232
	交流电桥和电导池	232
	1 交流电桥的平衡条件	232
	2 交流电源和指零仪器	233
	3 电导池	234
	4 电极镀铂黑的方法	235
	电导 (率) 仪	235
附录五	电位差计和数字电压表	236
	UJ-25 型电位差计	236
	标准电池与检流计	237
	1 标准电池	237
	2 检流计	237
	电子电位差计	238
	数字电压表	239
附录六	pH (酸度) 计	239
附录七	常用参比电极及盐桥的制备	243
	甘汞电极	243
	1 研磨法	243
	2 电解法	243
	氯化银电极	244
	盐桥的制备	244
附录八	旋光仪	245
附录九	阿贝折射仪	248
附录十	分光光度计	250

附录十一	固体物质真密度及假密度的测定	252
	真密度的测定	253
	假密度的测定	254
附录十二	汞和水的纯化	254
	汞的纯化	254
	水的纯化	255
	1 树脂的预处理	255
	2 交换	256
	3 交换柱的再生	256
	4 水质检验	256
附录十三	气体钢瓶和减压阀	256
	1 气体钢瓶的颜色标记	256
	2 气体钢瓶的安全使用	256
	3 气体减压阀	257
四、常用数据表		258
表 1	2001 年国际相对原子质量表	258
表 2	国际单位制的基本单位	259
表 3	国际单位制中具有专门名称的导出单位	259
表 4	力单位换算	260
表 5	压力单位换算	260
表 6	能量单位换算	260
表 7	用于构成十进倍数和分数单位的词头	261
表 8	常用物理常数	261
表 9	水的表面张力	262
表 10	水的饱和蒸气压	262
表 11	水的绝对黏度	263
表 12	水的折射率 (钠光)	263
表 13	不同温度下液体的密度	263
表 14	一些液体的蒸气压	264
表 15	标准电极电势 (25℃)	264
表 16	强电解质活度系数 (25℃)	265
表 17	无限稀释离子摩尔电导	266
表 18	K 型 (镍铬-镍铝) 热电偶的电动势-温度关系 (冷端温度为 0℃)	266
五、索引		269

一、误差及数据处理

I 基本概念

在实验研究工作中,一方面要对实验方案进行分析研究,选择适当的测量方法进行数据的直接测量;另一方面还必须将所得数据加以整理归纳,以寻求被研究的变量间的规律。但不论是测量工作或数据处理,树立正确的误差概念是很有必要的。应该说,一个实验工作者具有正确表达实验结果的能力和他能作精细的实验工作的本领,同等重要。下面简要介绍有关基本概念。

1 系统误差 这种误差是由一定原因引起的,它使测量结果恒偏大或恒偏小,其数值或是基本不变,或是按一定规律而变化,但总可设法加以确定。因而在多数情况下,它们对测量结果的影响可以用改正量来校正。

系统误差主要由下列原因所引起:

① **仪器误差** :是由于仪器结构上的缺点所引起,如天平的两臂不等,气压计的真空不十分完善,温度计未经校正,仪器示数部分的刻度划分得不够准确等。这类误差可以通过检定的方法来校正。

② **试剂误差** :在化学实验中,试剂中杂质的存在有时会给结果带来极其严重的影响,因此试剂的提纯是一件十分重要的工作。

③ **个人误差** :是由于观测者个人的习惯和特点所引起,如记录某一信号的时间总是滞后,读取仪表读数时总是把头偏向一边,判定滴定终点的颜色程度各人不同等。

④ **方法误差** :是因为实验方法的理论根据有缺点,或引用了近似公式所造成的。

实验工作者的重要任务之一是找出系统误差的存在,并尽可能将其校正。要是我们不知道系统误差存在的话,则其危害是很难估计的。实践告诉我们,单凭一种方法所得结果往往不是十分可靠的,只有不同实验者,用不同方法,不同仪器所得数据相符合,才可认为系统误差已基本消除。正如相对原子质量总不是单用一种方法确定的。

2 偶然误差 即使系统误差已被校正,但在同一条件下,以同等仔细程度对某一个量进行重复观察时,仍会发现测得值间存在微小差异,这种差异的产生是没有什么原因的,差值的符号和大小也不确定。例如观察温度或电流时呈现

微小的起伏,估计仪器最小分度时而偏大或偏小,控制滴定终点的指示剂颜色稍有深浅等都是难以避免的,这是同一个量多次测定的结果不能绝对吻合的原因。

3 疏失误差 是由于测量过程中读数读错,记录记错,计算搞错,或实验条件的突然改变等原因所引起。如果在实验中发现了疏失误差,便应及时纠正或将所得数据弃去。

系统误差和疏失误差总是可以设法避免的,而偶然误差则是不可避免的,因此最好的实验结果应该只含有偶然误差。

4 准确度和精密度 准确度指测量结果的正确性,即与所谓真值 偏离的程度。精密度则指测量结果的再现性及测得数值的有效数字位数。例如用两支水银温度计测量超级恒温水浴的温度,一支温度计的最小分度是 1°C ,多次测量的平均结果是 $(25.2 \pm 0.2)^{\circ}\text{C}$ 。另一只温度计的最小分度是 0.1°C ,多次测量的平均结果是 $(25.18 \pm 0.02)^{\circ}\text{C}$ 。第二支温度计测量结果包含四位有效数,它的读数精度是较高的。又如用一支温度计进行一种液体凝固点的重复测量,各次测量结果的差异可能很大,也可能很小。若差异很小,就可以说测量的再现性高,测量的技术是精密的。因此,精密度一词包括了测量值的再现性及测量结果表示出的有效数字位数两个因素。当进行某一个量的重复测量之后,已确信从上述两方面来说是精密的,但如不能确定是否有系统误差存在(例如温度计未经校正),则虽然测量很精密,也可能是不准确的。因此,高的精密度不能保证高的准确度,但高的准确度就必须有高的精密度来保证。

5 绝对误差与相对误差 绝对误差是测量值与真值间的差异。相对误差是绝对误差与真值之比。

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

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

绝对误差的单位与被测之量是相同的,而相对误差的单位是一,因此不同物理量的相对误差可以互相比较。另外,绝对误差的大小与被测之量的大小无关,而相对误差与被测之量的大小及绝对误差的数值都有关系。因此,不论是比较各种测量的精度,或是评定测量结果的质量,采用相对误差都更为合理。

6 测量精度的评价 当我们在相同条件下对某一个量进行重复测量时,由于偶然误差的存在将会得到不同的观测值。那么,什么是被测之量的最佳代表值呢?如能确定这个最佳代表值的话,那么它的精度如何?

如果用多次重复测量的数据作图,以横坐标表示偶然误差 δ ,纵坐标表示各

① 实际测得值都只能是近似值,这里所指的真值是用校正过的仪器多次测量所得的算术平均值或是载入文献手册的公认值。

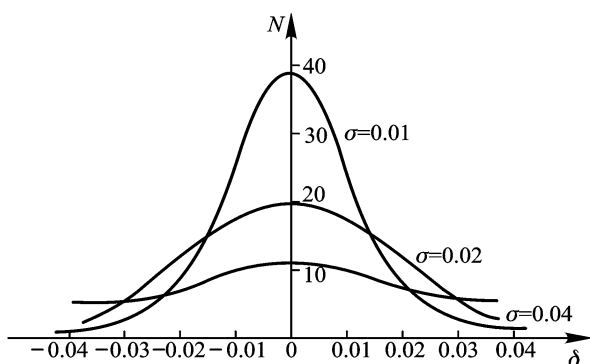


图 1-1 偶然误差正态分布曲线

偶然误差出现的次数 N , 则可得到图 1-1 的曲线。图中每一条曲线表示用同一方法在相同条件下对同一个量进行多次测量的结果。如果所用方法或条件不同, 就会得到不同形状的分佈曲线。但从各曲线可看出, 误差分佈具有对称性, 即正负误差出现的概率相等。因此, 多次测量的算术平均值是被测之量的最佳代表值。即

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

式中 $\bar{x}$ ——算术平均值; n ——测量次数; x_i ——个别测量值。

同时还可看出, 曲线形状是两头低, 中间高, 即小的误差比大的误差出现的概率高。这种形状的曲线叫偶然误差的正态分佈曲线 (或称高斯分佈曲线), 它的解析式可写成:

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

式中 $\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum \delta_i^2}$, 即均方根误差。

由此可见, σ 愈小, 则小的偶然误差出现的概率愈大, 误差分佈曲线愈尖耸, 表现出测量精度愈高; σ 愈大, 则情况相反。因而均方根误差表征着测量精度, 故有很多部门采用它作为评价测量精度的标准, 因而又称为标准误差。

实际运算中, 我们是用个别测量值与算术平均值的偏差 d 代替偶然误差 δ , 即

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

这时标准误差的计算式为

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

除此之外,我们也经常采用平均误差 ε 来评定测量精度,即

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i|$$

这种方法的优点是计算简单,但缺点是算术平均可能把质量不高的测量掩盖住,因而对测量质量的检验不如标准误差的灵敏度高。

7 可疑观测值的舍弃 从概率理论可知,大于 3σ 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

$$\delta_{\text{极限}} = 3\sigma$$

如果个别测量的误差超过 3σ 那么就可认为属于疏失误差而将其舍弃。重要的是如何从少数几次观测值中舍弃可疑值的问题。因为测量次数少,概率理论已不适用,而个别失常测量值对算术平均影响又很大。

H. M. Goodwin 曾提出一个简单的判断法,即略去可疑观测值后,计算其余各观测值的平均值及平均误差 ε ,然后算出可疑观测值与平均值的偏差 d ,如果

$$d \geq 4\varepsilon$$

则此可疑值可以舍弃。因为这种观测值存在的概率大约只有千分之一。还须注意舍弃的数据个数不能大于数据总数的五分之一。当一数据的值与另一或更多的数据相同时,也不能舍弃。

8 关于有效数字 由前面的讨论可以理解,任何测量的准确度都是有限的,我们只能以一定的近似值来表示这些测量结果。因此,测量结果数值计算的准确度就不应该超过测量的准确度。如果任意地将近似值保留过多的位数,反而会歪曲测量结果的真实性。下面就数值运算规则作简略介绍。

① 当记录一个量的数值时,只须写出它的有效数字,并尽可能包括测量误差。如未标明误差值,可假定其为最后一位数字的正负一个单位或 0.5 个单位。在确定有效数字时,须注意“0”这个符号。紧接小数点后的仅用来确定小数点的位置,不算有效数字。例如 0.00012 中小数点后的三个 0 都不是有效数字,而 0.130 中小数点后的 0 是有效数字。至于 250 中的 0 就很难说是不是有效数字。但如写成 2.50×10^2 ,这种表示就比较清楚了。

② 舍去多余数字时采用四舍五入法。如被舍数是 5,则对其前一位数采取“奇进偶舍”的方法。

③ 进行加减运算时,保留各小数点后的数字位数与最少者相同。

例如：

$$\begin{array}{r} 0\ 12 \\ 12\ 232 \\ +\ 1\ 5683 \\ \hline \end{array}, \text{舍去多余数字后} \quad \begin{array}{r} 0\ 12 \\ 12\ 23 \\ +\ 1\ 57 \\ \hline 13\ 92 \end{array}$$

(4) 当数值的首位大于 8,就可多算一位有效数字,如 9 12 在运算时可看成四位有效数字。

(5) 在乘除法运算中保留各数的有效位数不大于其中有效数字最低者。

例如 $\frac{1\ 578 \times 0\ 0182}{81}$, 其中 81 的有效数字最低,但由于首位是 8,故把它看

成三位有效数字。其余各数都保留到三位,这时上式变为 $\frac{1\ 58 \times 0\ 0182}{81} = 3\ 55 \times 10^{-4}$,最后结果也只保留三位有效数字。

对于复杂的计算,应先加减,后乘除。

例如：
$$\frac{0\ 552 \times (82\ 52 + 4\ 4)^{\frac{1}{2}}}{662 - 642} = \frac{0\ 552 \times 86\ 9^{\frac{1}{2}}}{20} = \frac{0\ 55 \times 87^{\frac{1}{2}}}{20} = 1\ 5$$

在复杂运算未达最后结果之前的中间各步,可保留各数值位数较上述规则多一位,以免多次四舍五入造成误差积累,对结果带来较大影响。但最后结果仍只保留其应有的位数。使用计算器或计算机进行运算,在取用最后结果时必须注意保留适当的有效数字。

(6) 在整理最后结果时,须将测量结果的误差进行化整,表示误差的有效数字最多用两位,如 $(122\ 84 \pm 0\ 12)\ \text{cm}$ 。而当误差部分第一位数为 8 或 9 时,只须保留一位。测量值的末位数应与误差的末位数对应。

例如 测量结果 $x_1 = 1001\ 77 \pm 0\ 033$

$$x_2 = 237\ 464 \pm 0\ 127$$

$$x_3 = 123357 \pm 878$$

化整结果 $x_1 = 1001\ 77 \pm 0\ 03$

$$x_2 = 237\ 46 \pm 0\ 13$$

$$x_3 = (1\ 234 \pm 0\ 009) \times 10^5$$

表示测量结果的误差时,应指明是平均误差、标准误差、概率误差或是作者估计的最大误差。

(7) 计算式中的常数如 π, e 及乘子如 $2, \frac{1}{2}$ 和一些取自手册的常数,可以按需要取有效数字,例如当计算式中有效数字最低者是三位,则上述常数取三位或四位即可。

(8) 在对数计算中所取对数位数 (以 10 为底的对数,首数除外) 应与真数有

效数字相同。

9 计算平均值时,如参加平均的数值有四个以上,则平均值的有效数字可多取一位。

II 误差分析

在实验研究工作中,我们所需要的常不是直接测量的结果。而是把一些直接测量值代入一定关系式中,再计算出所需要的值。例如气化法测液体摩尔质量时,常采用理想气体公式 $M = \frac{mRT}{pV}$ 来计算结果。因此,摩尔质量是各直接测得的 m, p, V 和 T 的函数。各直接测量值的误差将影响函数的误差(这里尚未涉及由于采用了近似公式所引入的系统误差)。

误差分析的基本任务在于查明直接测量值的误差对函数(间接测量值)误差的影响,从而找出函数的最大误差来源,以便合理配置仪器和选择实验方法。

误差分析本限于对结果最大误差的估计,因此对各直接测量值只须预先知道其最大误差范围就够了。当系统误差已经校正,而操作控制又足够精密时,通常可用仪器读数精度来表示测量误差范围,如分析天平是 ± 0.0002 g, 50 mL 滴定管是 ± 0.02 mL, 贝克曼温度计是 ± 0.002 °C 等。

但是有不少例子可以说明操作控制精度常与仪器精度不相符合,例如,恒温系统温度的无规律变化是 ± 1 °C,而测温用的温度计的精度是 ± 0.1 °C,这时的测温误差显然主要由温度控制的精度所决定。

在估计函数的最大误差时,应考虑到最不利的情况,即直接测量值的正负误差不能对消,从而引起误差积累,故算式中各直接测量值的误差取绝对值。

间接测量一般具有多元函数的形式,而多元函数的增量可由函数的全微分求得。

设函数式为 $N = f(x, y, z, \dots)$

全微分 $dN = \frac{\partial N}{\partial x} dx + \frac{\partial N}{\partial y} dy + \frac{\partial N}{\partial z} dz + \dots$

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{f(x, y, z, \dots)} \left(\frac{\partial N}{\partial x} dx + \frac{\partial N}{\partial y} dy + \frac{\partial N}{\partial z} dz + \dots \right)$$

设各自变量的绝对误差 ($\Delta x, \Delta y, \Delta z, \dots$) 是很小的,可代替它们的微分 ($dx, dy, dz, \dots$), 并考虑误差积累而取其绝对值。

由于 $d \ln N = \frac{dN}{N}$, 因此在适于取对数的场合,可在取对数后再微分,这时就可直接得到相对误差。

表 1-1 一些函数的误差计算式

函数关系	绝对误差	相对误差
$N = x + y$	$\pm (\Delta x + \Delta y)$	$\pm \frac{ \Delta x + \Delta y }{x + y}$
$N = x - y$	$\pm (\Delta x + \Delta y)$	$\pm \frac{ \Delta x + \Delta y }{x - y}$
$N = xy$	$\pm (x \Delta y + y \Delta x)$	$\pm \frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y}$
$N = x/y$	$\pm \frac{y \Delta x + x \Delta y }{y^2}$	$\pm \frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y}$
$N = x^n$	$\pm (nx^{n-1} \Delta x)$	$\pm n \frac{ \Delta x }{x}$
$N = \ln x$	$\pm \frac{ \Delta x }{x}$	$\pm \frac{ \Delta x }{x \ln x}$

例 1 设函数式为 $x = \frac{8LRP}{\pi(m-m_0)rd}$,

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

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

$$\frac{\Delta x}{x} = \pm \left| \frac{\Delta L}{L} \right| + \left| \frac{\Delta R}{R} \right| + \left| \frac{\Delta P}{P} \right| + \left| \frac{\Delta m + \Delta m_0}{m - m_0} \right| + \left| \frac{\Delta r}{r} \right| + \left| \frac{2\Delta d}{d} \right|$$

例 2 以苯为溶剂,用凝固点降低法测定萘的摩尔质量时,用下式计算:

$$M_b = \frac{K_f m_b}{m_a (\theta^* - \theta)}$$

式中: θ^* —— 溶剂凝固点; θ —— 溶液凝固点; m_a —— 溶剂质量; m_b —— 溶质质量; $K_f = 5.12 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。

因此
$$\frac{\Delta M_b}{M_b} = \pm \left| \frac{\Delta m_b}{m_b} \right| + \left| \frac{\Delta m_a}{m_a} \right| + \left| \frac{\Delta \theta^* + \Delta \theta}{\theta^* - \theta} \right|$$

由于测定凝固点的操作条件难于控制,为了提高测量精度而采用多次测量。称量的精度一般都较高,只进行一次测量。

用贝克曼温度计测量溶剂凝固点三次的读数是: $\theta^* = 5.801^\circ\text{C}$; $\theta = 5.790^\circ\text{C}$; $\theta = 5.802^\circ\text{C}$ 。

平均值:
$$\theta^* = \frac{5.801 + 5.790 + 5.802}{3}^\circ\text{C} = 5.797^\circ\text{C}$$

各次测量偏差:

$$\Delta t_1 = 5\ 801 - 5\ 797\ ^\circ\text{C} = +0\ 004\ ^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_2 = 5\ 790 - 5\ 797\ ^\circ\text{C} = -0\ 007\ ^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_3 = 5\ 802 - 5\ 797\ ^\circ\text{C} = +0\ 005\ ^\circ\text{C}$$

$$\text{平均误差: } \Delta t = \pm \frac{0\ 004 + 0\ 007 + 0\ 005}{3} ^\circ\text{C} = \pm 0\ 005\ ^\circ\text{C}$$

测量溶液凝固点三次的读数是: $t_1 = 5\ 500\ ^\circ\text{C}$; $t_2 = 5\ 504\ ^\circ\text{C}$; $t_3 = 5\ 495\ ^\circ\text{C}$ 。

$$\text{平均值: } t = 5\ 500\ ^\circ\text{C}$$

$$\text{平均误差: } \Delta t = \pm 0\ 003\ ^\circ\text{C}$$

$$t - t_1 = 5\ 797 - 5\ 500\ ^\circ\text{C} = 0\ 297\ ^\circ\text{C}$$

$$\Delta t + \Delta t = \pm (0\ 005 + 0\ 003)\ ^\circ\text{C} = \pm 0\ 008\ ^\circ\text{C}$$

表 1-2 测量值的相对误差

测 量 值	仪器精度	相对误差
$m_b = 0\ 1472\ \text{g}$	$\pm 0\ 0002\ \text{g}^*$	$\frac{\Delta m_b}{m_b} = \frac{0\ 0002}{0\ 15} = \pm 1\ 3 \times 10^{-3}$
$m_A = 20\ 00\ \text{g}$	$\pm 0\ 05\ \text{g}^{**}$	$\frac{\Delta m_A}{m_A} = \frac{0\ 05}{20} = \pm 2\ 5 \times 10^{-3}$
$t - t_1 = 0\ 297\ ^\circ\text{C}$	$\pm 0\ 002\ ^\circ\text{C}^{***}$	$\frac{\Delta t + \Delta t}{t - t_1} = \frac{0\ 008}{0\ 3} = \pm 0\ 027$

* 分析天平; ** 工业天平; *** 贝克曼温度计。

$$\frac{\Delta M_b}{M_b} = \pm (1\ 3 \times 10^{-3} + 2\ 5 \times 10^{-3} + 0\ 027) = \pm 0\ 031$$

$$M_b = \frac{5\ 12 \times 0\ 1472}{20\ 00 \times 0\ 297}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0\ 127\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta M_b = \pm (0\ 127 \times 0\ 031)\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = \pm 0\ 0039\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故结果可写成: $M_b = (127 \pm 4)\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

这一结果表出了可能的最大误差。

从直接测量值的误差来看,最大的误差来源是温度差的测量。而温度差测量的相对误差则取决于测温的精度和温差的大小。测温精度受到温度计精度和操作技术条件的限制。增多溶质可使凝固点下降增大,即能增大温差,但溶液浓度增加则不符合上述公式要求的稀溶液条件,从而引入另一系统误差。

可以看出,由于溶剂用量较大,使用工业天平其相对误差仍然不大,而对溶质则因其用量少,就需用分析天平称量。

应该重复指出,只有当测量的操作控制精度与仪器精度相符时,才能以仪器精度估计测量的最大误差。贝克曼温度计的读数精度可达 $\pm 0\ 002\ ^\circ\text{C}$,但上

例中测定温差的最大误差可达 $\pm 0.008^\circ\text{C}$ 就是很好的例证。

以上所讨论的是已知直接测量值的误差,再计算函数误差。下面讨论如果事先对函数误差提出了要求,则对各直接测量值应如何要求。

例3 计算圆柱形体积的公式是: $V=\pi r^2 h$,今欲使体积测量的误差不大于1%,即 $\frac{\Delta V}{V}=\pm 1\%$,则对 r, h 的精度要求如何?

通常把各直接测量值对函数所传播的误差看成是相等的,即按所谓“等传播原则”来确定各直接测量值的误差,这时

$$\frac{\Delta V}{V}=\pm 2\left|\frac{\Delta r}{r}\right|+\left|\frac{\Delta h}{h}\right|=\pm 0.01$$

$$\text{故 } 2\frac{\Delta r}{r}=\frac{\Delta h}{h}=\pm \frac{1}{2}\times 0.01=\pm 0.005$$

$$\text{或 } \frac{\Delta r}{r}=\pm 0.0025=0.25\%$$

$$\frac{\Delta h}{h}=\pm 0.005=0.5\%$$

粗略测得 $h=5\text{ cm}, r=1\text{ cm}$,则

$$\Delta r=\pm 0.0025\times 10\text{ mm}=\pm 0.025\text{ mm}$$

$$\Delta h=\pm 0.005\times 50\text{ mm}=\pm 0.25\text{ mm}$$

可以看出,要求 r 的绝对误差比 h 小10倍。因此 h 可用游标卡尺测量, r 应使用该螺旋测微尺。

例4 用双毛细管上升法测液体表面张力按下式计算:

$$\sigma=\frac{r_1 r_2 h}{2(r_1-r_2)}\rho g$$

式中: r_1, r_2 ——两毛细管半径; h ——两管液体上升高度差; g ——重力加速度; ρ ——液体密度。要求表面张力测定的相对误差不超过0.1%,则对各直接测量值的要求应如何?

已知各直接测量值的近似值是: $r_1=0.5\text{ mm}; r_2=0.2\text{ mm}; h=45\text{ mm}$ 。 ρ 和 g 取自手册,可认为不引入误差。

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma}=\pm \left|\frac{\Delta r_1}{r_1}\right|+\left|\frac{\Delta r_2}{r_2}\right|+\left|\frac{\Delta r_1+\Delta r_2}{r_1-r_2}\right|+\left|\frac{\Delta h}{h}\right|=\pm 0.001$$

按等传播原则可以得到:

$$\frac{\Delta r_1}{r_1}=\frac{\Delta r_2}{r_2}=\frac{\Delta r_1+\Delta r_2}{r_1-r_2}=\frac{\Delta h}{h}=\pm 0.00025$$