

声 明

本电子书由中国农业出版社数字出版,相关权利归中国农业出版社拥有。读者、著作权人和(或)依法可以行使著作权的权利人如有疑问,请与中国农业出版社联系:

地址:北京市朝阳区麦子店街 18 号楼

邮编:100026

电话:010-64194921 010-65005894

E-mail:lishanzhao@sina.com

中国农业出版社

内 容 提 要

本书为高等农业院校通用教材《物理化学》的配套使用实验指导书。本书编写实验26个，阐述了物理化学实验的要求、误差及数据处理。附录与附表扼要地介绍了实验所用仪器的基本原理、使用方法、常用数据等，还介绍了本书处理物理化学实验数据所用 CASIO PB-700 微型计算机的结构、性能与用途，以及用 BASIC 语言为16个实验所编程序的使用方法。

本书可供高等农、林、牧、水产等院校的土壤农化、农药、环境保护、植物生理生化、动物生化、食品加工等专业的大学本科生使用，亦可供有关专业的研究生、专科生及生物类科技人员参考。

全国高等农业院校教材

物 理 化 学 实 验

浙江农业大学 主编
北京农业大学

土化 农药 环保 专业用
植生 动生 食品

农 业 出 版 社

主 编	何增耀 (浙江农业大学)
副主编	庞贵冬 (北京农业大学)
编写者	曹涤身 (浙江农业大学)
	吴海宝 (浙江农业大学)
	蒋以超 (北京农业大学)
	徐文秀 (北京农业大学)
	衣纯真 (北京农业大学)
	李宝华 (沈阳农业大学)
	赵玉琳 (沈阳农业大学)
	史长华 (沈阳农业大学)

前 言

本实验指导书系受农业部委托，在浙江农业大学与北京农业大学两校原有《物理化学实验指导》的基础上，参照1982年8月在广州审定的高等农业院校物理化学教学大纲中的实验项目，並考虑到近年来国内外物理化学教学的进展，对原实验项目进行了选择和补充，然后由两校组织编写而成。书中所选实验，力求密切配合理论教学，既包括了主要的经典实验，又联系到农业科学实践的内容，并增加了化学动力学、表面化学与胶体化学等方面实验的比重。由于各校的物理化学实验条件不同，各专业的需要也有差异，我们选编了26个实验，以利各校自行选择。本书可供农业院校土壤农化、农药、环境保护、植物生理生化、微生物、食品加工等专业的大学本科生使用，也可供有关专业的研究生、专科生及生物类科技人员参考。

鉴于目前许多院校的学生已接触到微型计算机，因此，我们对其中的部分实验编制了数据处理用的计算机程序（采用CASIO PB-700计算机与BASIC语言），以减轻学生繁重的计算，并增加学生使用掌握计算机的能力。

本书初稿编完后，曾在杭州召开的审稿会上审定。参加审稿的有河北农业大学、四川农学院、东北农业大学、西北农业大学、沈阳农业大学、山西农业大学、山东农业大学、南京农业大学、福建农学院、华南农业大学、西南农业大学等11所兄弟院校的代表。并邀请北京农业大学潘兆梅先生（因病未参加）审阅了初稿。与会代表及潘兆梅先生均提出了许多宝贵意见。在修改定稿过程中，曹涤身老师在选图、复制、校核稿件等各方面做了大量工作，在此我们一并表示衷心感谢。

由于编者学识有限，难免出现疏漏和不妥之处，敬请读者指正，以利改进。

主 编 何增耀

副主编 庞贵冬

目 录

前言

I 绪论	1
一、物理化学实验的目的和要求	1
二、物理化学实验的误差分析	2
三、物理化学实验数据的处理	12
II 实验部分	19
实验一 燃烧热的测定	19
实验二 溶解热的测定	22
实验三 凝固点降低法测定分子量及植物汁液的渗透压	25
实验四 液体饱和蒸气压的测定	28
实验五 双液系的气液平衡相图	31
实验六 分配系数及化学平衡常数的测定	34
实验七 络合物组成及稳定常数的测定	37
实验八 溶液电导的测定	39
实验九 原电池电动势和电池反应热力学函数的测定	42
实验十 氯离子选择电极性能的测定与应用	46
实验十一 极谱分析基本原理实验	48
实验十二 一级反应——过氧化氢的分解	52
实验十三 蔗糖的转化	55
实验十四 有机磷农药水解速度常数的测定	58
实验十五 乙酸乙酯皂化反应	61
实验十六 酶催化反应米氏常数的测定	64
实验十七 溶液表面张力的测定	67
实验十八 固体在溶液中的吸附	71
实验十九 粘土矿物对磷酸离子的吸附	73
实验二十 粘土矿物阳离子交换量的测定	76
实验二十一 乙二醇乙醚吸附法测定固体物质的比表面	79
实验二十二 溶胶的制备、净化与性质	82
(I) 溶胶的制备与净化	82
(II) 溶胶的动电性质	84
(III) 溶胶的聚沉与保护	86
实验二十三 电泳法的应用	88
(I) 纸上电泳法分离有机染料	88
(II) 醋酸纤维薄膜电泳法分离血清蛋白	90
实验二十四 沉降分析	92

实验二十五 粘度法测定高聚物的分子量	97
实验二十六 大分子溶液、凝胶及乳状液的性质	99
(I) 大分子溶液与凝胶的性质	99
(II) 乳状液的制备与性质	101
III 附录	105
附录一 实验室安全知识	105
附录二 水银温度计的校正	106
附录三 贝克曼温度计	107
附录四 气压计	109
附录五 恒温水浴与超级恒温水浴	111
附录六 阿贝折光仪	114
附录七 旋光仪	117
附录八 72-1型分光光度计	119
附录九 DDS-11A型电导率仪	121
附录十 电位差计	124
附录十一 pH-2型酸度计	126
附录十二 “883”型极谱仪使用说明	128
附录十三 气体钢瓶与减压器	130
附录十四 机械真空泵	131
附录十五 铂黑电极的制备	132
附录十六 汞的纯化	133
IV 附表	135
附表1 国际原子量表	135
附表2 国际制基本单位 (SI)	136
附表3 国际单位制中具有专门名称的导出单位	136
附表4 力的单位换算	137
附表5 压力单位换算	137
附表6 能量单位换算	137
附表7 国际单位制用的十进词冠	137
附表8 常用物理常数	138
附表9 水的饱和蒸气压	138
附表10 水的绝对粘度	139
附表11 水的折光率 (n_D)	139
附表12 水和空气界面上的表面张力	139
附表13 不同温度下液体的密度	139
附表14 一些有机化合物的折光率 (n_D^{20})	140
附表15 质量摩尔凝固点降低常数 (K_f)	140
附表16 不同温度下1摩尔氯化钾溶于200摩尔水中的溶解热	140
附表17 不同温度下氯化钾溶液的电导率	141
附表18 pH 标准溶液的配制及性能	141
附表19 一般化学试剂的分级	141
附表20 实验室中常用酸碱的密度与浓度的关系	142

附表211 冷却剂.....	142
V 应用计算机处理物化实验数据.....	143
(I) CASIO PB-700微型计算机简介.....	143
一、CASIO PB-700计算机的用途.....	143
二、CASIO PB-700计算机的性能.....	143
三、PB-700计算机的键盘和屏幕.....	144
四、PB-700的运算功能.....	146
五、PB-700要求的表达式.....	147
六、PB-700的变量.....	147
(II) PB-700的BASIC基本语句.....	149
(III) 十六个程序的使用.....	154
一、调用程序的方法.....	154
二、十六个程序目录.....	154
三、程序使用方法.....	154
主要参考资料.....	165

I 绪 论

一、物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是物理化学课程的重要组成部分。进行物理化学实验的目的主要是：通过一些典型的物理化学实验，使学生能够掌握物理化学实验的基本方法和技能；验证已建立的理论，巩固和加强对物理化学原理的理解，提高学生灵活运用物理化学知识的能力；训练学生观察实验现象，正确记录数据，处理数据（包括用电子计算机处理数据）和分析实验结果的能力，培养严谨的科学态度和实事求是的工作作风。

为了达到上述目的，必须合理选择实验内容，对学生进行严格的基本操作训练；要求学生以严肃认真的态度，按照实验的要求做好每一个实验。实验过程的具体要求如下：

1. 实验前的预习。实验前要仔细阅读实验教材及教科书中的有关内容，以了解本实验的目的、基本理论和方法原理，明确需要进行测量和记录的数据，以及所用仪器的操作规程和维护。

2. 实验过程。

(1) 进入实验室后，先按仪器使用登记表核对仪器，如有短缺或损坏，应立即提出，以便补充或修理。

(2) 仪器装置和线路安装好后，须经教师检查无误后，方能接通电源进行实验，不得擅自乱试或拆卸。

(3) 严格按操作规程进行操作，不得随意改动。实验过程中如遇仪器损坏，应立即报告，检查原因，并登记损坏情况。

(4) 在实验过程中，要认真观察实验现象，记录数据，分析和思考问题。遇有异常现象，应立即找教师一起分析，查出原因。

(5) 保持实验仪器、实验台及实验室的整齐、清洁；要节约药品与蒸馏水；尊重教师及实验室工作人员的指导。

(6) 实验完毕，应将原始数据交教师审查，合格后再拆卸实验装置；如不合格，需补做或重做。

(7) 仪器整理后，在仪器使用登记表上写明仪器使用情况并签名，然后请教师检查签名后方可离开实验室。

3. 实验数据的记录和实验报告的写作。实验记录本是完成实验报告和供今后查阅的原始资料，必须认真填写。养成良好的记录习惯，掌握正确的记录方法，是培养从事研究工作能力的重要环节。为此，要求学生按下列规定做好实验数据的记录。

(1) 准备实验记录本。记录本扉页上应编有目录，包括实验次序、实验题目、实验日期、记录页数等。

(2) 每次实验均应标明实验者、同组者、实验题目、日期、记录页数、室温及大气压、所用仪器的型号、化学药品的名称与级别等。

(3) 所有实验数据，包括从文献资料查阅的数据，都应完整、准确、整齐清楚和条理分明地直接记在记录本中，并标出数据的符号和单位，实验数据尽可能用表格形式表示。数据不能只拣好的记或随意涂改。如需校正，可在不正确的数据上划一条线，然后再在上面或旁边写上正确的数据。

实验报告是整个物理化学实验中重要的环节，因此在书写实验报告过程中要注意钻研问题，认真计算，仔细填写。报告要用钢笔书写，字迹应清楚，文字要通顺，条理要分明。处理数据应独立进行，不得两人合写一份报告。报告要真实反映实验结果，反对伪造数据或凑数据的不良行为。

物理化学实验报告一般应包括：

(1) 实验目的及原理。简要地说明实验原理、方法及研究对象。

(2) 仪器装置。用简图表示，并注明各部分的名称。

(3) 实验步骤的要点。仅写与指导书上不同之处或自己设计的步骤，若与指导书上完全相同，这一项可省略。

(4) 实验数据及数据处理。实验数据尽可能采用表格形式表示；作图必须用坐标图纸，并注明坐标及图名；绘制曲线要用曲线板。数据处理和作图应按“实验数据的处理方法”中的规定进行。若条件具备，应采用计算机处理实验数据。实验结果处理部分必须写出计算公式，注明公式中已知常数的数值，注意各数值所用的单位。

(5) 问题及讨论。一般包括实验结果的误差分析；实验过程中异常现象的分析；以及对实验方法、操作步骤、仪器装置的改进意见等。

(6) 实验报告一律采用统一的实验报告纸，图纸应贴在报告纸上。

二、物理化学实验的误差分析

在实验研究工作中，一方面要对实验方案进行分析研究，选择适当的方法进行数据的直接测量；另一方面须将所得数据加以整理归纳，寻求被研究的变量间的规律。不论是进行测量工作还是数据处理，都必须有正确的误差观点。

1. 误差种类及其产生的原因。在物理化学实验中，由于测量仪器和方法不可能完美无缺，实验者的熟练和细心程度也不一，所得结果常不能完全一致。即使同一实验者，使用同样的仪器，按照同样的实验方法进行实验，连续几次测定所得的数值，也往往或多或少地有些差异。严格地说误差是指观测值与真值之差；偏差是指观测值与平均值之差。在实际工作中，常将偏差叫误差。由于测量误差的必然性，故真值也是相对的。在科学实验中，真值被定义为无系统误差情况下，无限次观测求得的平均值，通常用 $\bar{X}$ 或 μ 表示：

$$\bar{X} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{X} \quad (1)$$

在相同实验条件下，有限次观测值的算术平均值称平均值或最佳值，用 $\bar{X}$ 表示；

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \cdots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (2)$$

式中 $X_1, X_2, \cdots, X_n$ 为单次观测值, n 为测量次数。

根据误差产生的原因、作用规律和对结果所产生的影响的不同, 可将误差分为系统误差和偶然误差两大类:

(1) 系统误差。一系列测量值的平均值与真值之差称为系统误差。这里作为比较的数值是真值。真值如何求得是能否找出有无系统误差的关键。对一般的测量而言, 通常是以国家的标准仪表, 如标准钟表, 标准砝码, 标准米作为求得真值的仪器, 以高一级经过校正的仪器多次测量所得的算术平均值, 或是文献、手册上的公认值作为真值。

系统误差又称恒定误差, 是由某一因素或若干因素所引起的, 这些因素使实验测得的数据偏向同一方向, 或全部偏大, 或全部偏小; 或在条件改变时, 按某一确定的规律改变。因此, 实验条件一经确定, 系统误差就在客观上有一个恒定值, 增加实验的次数, 也不能使它消除。通常引起系统误差的原因有:

1) 仪器不良。如仪器构造不够完善, 刻度不准, 砝码未经校正, 仪器漏气等。这类误差可以通过与标准仪器校准的方法来校正。

2) 试剂不纯。试剂中杂质的存在, 有时会给实验结果带来极大的影响, 因此提高试剂的纯度, 有时十分必要。

3) 测量方法本身的限制。如根据理想气体状态方程式测定蒸气的分子量时, 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大。这类误差可通过不同的实验方法, 改变实验条件等来校正。

4) 实验条件不同。如温度、压力、酸度、浓度、湿度等条件的改变。这类误差可通过严格控制实验条件来校正。

5) 对实验的理论探讨不够, 计算公式本身未考虑到影响结果的全部因素等。

6) 实验者本人的习惯性误差。如对颜色的辨别较迟钝, 仪表读数时总是偏高或偏低等。用标准样品可以校正由实验者本人的习惯所引起的系统误差。

系统误差决定测定结果的准确度。系统误差越小, 测量结果就越准确。增加测量次数不可能消除系统误差, 必须通过采用不同的实验方法、改变实验条件、更换仪器、药品等方法来检查确定有无系统误差存在, 由什么原因引起, 然后设法使之消除或减少。因此, 只凭一种实验方法所得的结果往往是不十分可靠的。只有当不同实验者用不同的方法、不同的仪器所测得的数据相符时, 方可认为已基本消除了系统误差。

(2) 偶然误差。偶然误差是指一系列测量数据中每一观测值对平均值的偏差。它是由于各种因素的涨落而引起的, 是不可预定但具有抵偿性的。这类误差从单次测量值看, 误差的绝对值和符号的变化, 时大时小, 时正时负, 呈现随机性, 但经多次测量具有抵偿性。因此, 偶然误差与测量次数有关, 随着测量次数的增加, 偶然误差的算术平均值将逐渐接近于零。因而多次测量结果的算术平均值, 在没有系统误差存在的情况下, 将接近于真值。

产生偶然误差的原因, 大致有下列几方面:

1) 实验者对仪器最小分度值以下的估读, 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有时偏深,有时偏浅。

3) 实验重复测定时,难以控制外界条件完全恒定不变而有一定的波动。

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。

除了上述两类误差外,还有一种叫过失误差,是由于实验者粗心大意,或操作不当等引起的,例如读错、记错、算错数据等。显然在实验工作中不允许发生过失误差。但只要实验者专心地进行实验,这类误差就可避免。

2. 误差的表示方法。

(1) 偶然误差表示法。偶然误差的表示法通常有三种:平均误差、标准误差和或然误差。

1) 平均误差。平均误差即算术平均误差,其定义为:

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\Delta_i| \quad (3)$$

式中 a 为平均误差, n 为观测次数, $\bar{X}$ 为一组观测值的平均值, Δ_i 为观测值 X_i 与平均值 $\bar{X}$ 的偏差。在一组观测中,观测值与平均值之差 Δ_i 的代数和为零。即:

$$\Delta_1 = X_1 - \bar{X}, \Delta_2 = X_2 - \bar{X}, \dots, \Delta_n = X_n - \bar{X}$$

相加得

$$\sum \Delta_i = \sum X_i - n\bar{X}$$

因

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

故

$$\sum \Delta_i = 0$$

平均误差的优点是计算简便,缺点是无法表示出各次测量间彼此符合的情况,可能会把质量不高的测量掩盖住。

2) 标准误差。标准误差 σ 又称均方根误差或标准差,其定义为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (4)$$

标准误差不仅是一组测量中各个观测值的函数,而且对一组测量中的较大误差或较小误差比较敏感,能较好地反映各次观测值的符合程度,因此它是表示精密度的较好方法,在近代科学中已广为采用。

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

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

(2) 准确度与精密度。准确度是指测量值与真值符合的程度。测量的系统误差和偶然误差都小,则测量值的准确度就高。

精密度(精确度)又称再现性或重复性。它表示多次测量的重复程度,由实验的偶然误差所决定。偶然误差小,数据的重复性就好,测量值的精密度就高。

考察一个实验方法的好坏,不仅应看它的精密度,更要看它的准确度。如果两个条

件都能满足,则几次测量值的平均值,就应当和真值相接近。如果该方法存在系统误差,虽然也能取得一系列相近的结果,重复性良好,但是如果不校正系统误差,则该方法的意义就不大。这可用下面打靶的例子来说明。

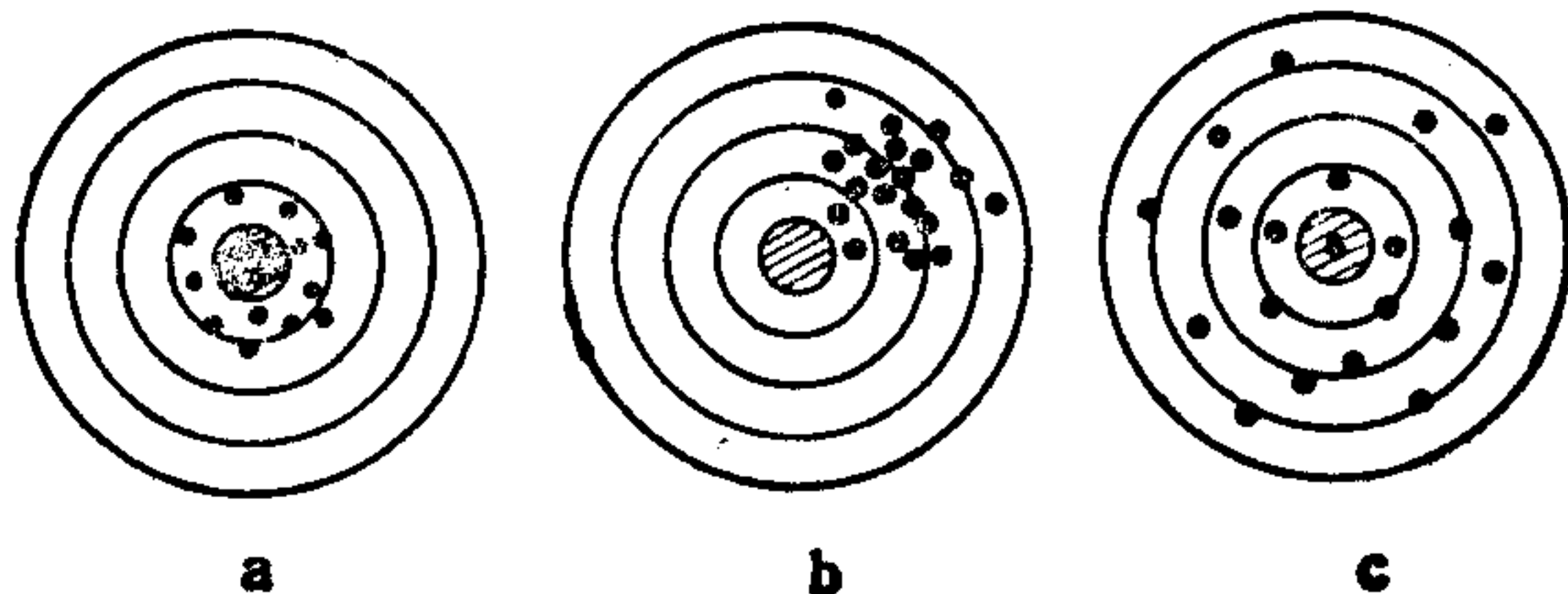


图1 准确度和精密度

a. 准确度和精密度都好 b. 精密度好准确度不高
c. 准确度和精密度都不好

测量结果的精密度可用平均误差和标准误差表示为:

$$\bar{X} \pm a \text{ 或 } \bar{X} \pm \sigma$$

a 、 σ 越小,测量精密度越高。也可用相对误差来表示:

$$a_{\text{相对}} = \frac{a}{\bar{X}} \times 100\%$$

或

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100\%$$

$\sigma_{\text{相对}}$ 又称变异系数 (CV), 可比较两个样本数据的变异程度。测量结果可表示为:

$$\bar{X} \pm a_{\text{相对}} \quad \text{或} \quad \bar{X} \pm \sigma_{\text{相对}}$$

例1: 测定某一液体的沸点得到下列结果, 计算其平均值、平均误差和标准误差。

$t_b / ^\circ\text{C}$	55.5	55.9	55.3	55.1	54.8	56.0
$t_b / ^\circ\text{C}$	$ X_i - \bar{X} $					$(X_i - \bar{X})^2$
55.5	0.1					0.01
55.9	0.5					0.25
55.3	0.1					0.01
55.1	0.3					0.09
54.8	0.6					0.36
56.0	0.6					0.36
$\bar{X} = 55.4$	$\Sigma X_i - \bar{X} = 2.4$					$\Sigma (X_i - \bar{X})^2 = 1.08$

$$\text{算术平均值 } \bar{X} = \frac{\Sigma X_i}{n} = 55.4^\circ\text{C}$$

$$\text{平均误差 } a = \frac{\Sigma |X_i - \bar{X}|}{n} = \frac{2.4}{6} = 0.4^\circ\text{C}$$

$$\text{标准误差 } \sigma = \sqrt{\frac{\Sigma (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1.08}{5}} = 0.5^\circ\text{C}$$

$$t_b = (55.4 \pm 0.5)^\circ\text{C}$$

$$a_{\text{相对}} = \frac{0.4}{55.4} \times 100\% = 0.7\%$$

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{0.5}{55.4} \times 100\% = 0.9\%$$

3. 偶然误差的统计规律。

(1) 偶然误差的正态分布曲线。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 ，以纵坐标表示各偶然误差出现的次数 n ，则可得到如图2所示的曲线，这种曲线称为偶然误差正态分布曲线。图中各条曲线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，测量的误差亦随之改变，这时曲线的形状也就不同。由图可以看出，误差越小，误差分布曲线越尖锐，说明测量的精密度越高；反之，误差越大，误差分布曲线越平缓，测量的精密度越低。

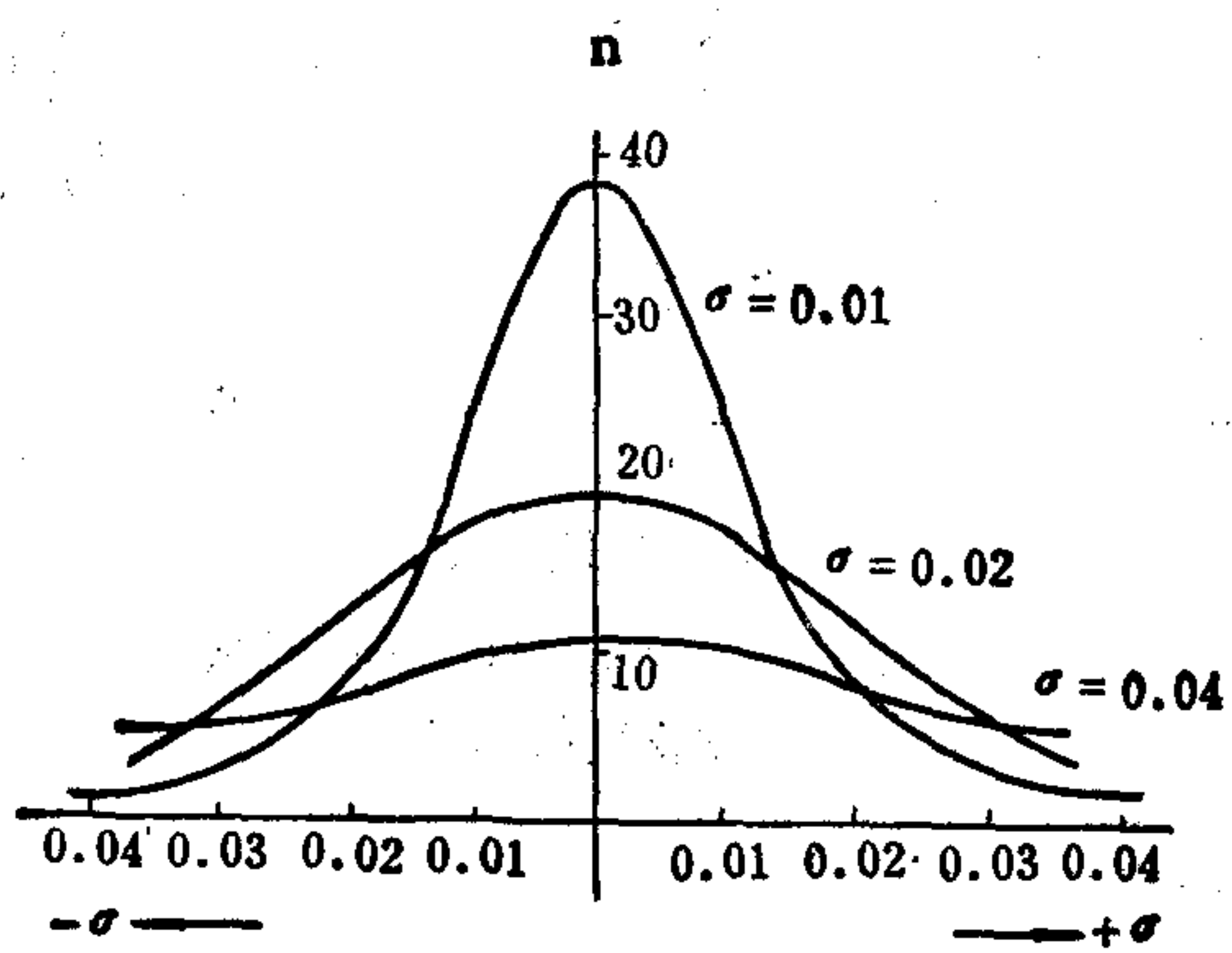


图2 偶然误差正态分布曲线

只有当测量次数非常多时，才能得到图2所示的曲线。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。作图步骤举例说明如下：

例2：用卡尺测量同一钢球的直径 30 次，其测量值 X_i 以及每个测量值与算术平均值 $\bar{X}$ 的偏差 δ 列于表1。

表1 同一钢球的各次测量值与偏差

直径 (cm)	偏差 (δ)	直径 (cm)	偏差 (δ)
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

1) 作测量数据的布散图。即以钢球的直径为纵坐标，以测量次序为横坐标，把相应的测量值标在图上，通过平均值1.25厘米作一条平行于横轴的直线，并由各个测量值的点作垂线与该直线连接起来，如图3所示。

2) 作带区间的布散图。把图3中的全部数据点分成十个等距区间，如图4所示。划分区间时要注意两条原则：1.平均值所在区间包含的测量点不能少于其它区间；2.各区间的宽度必须相同。

3) 作频率分布图。即以每个区间所包含的测量次数为纵坐标，以区间宽度 (d) 为横坐标作图，所得图形称为频率分布直方图，如图5所示。

频率分布直方图很接近于正态分布。如果实验次数不止30次，而是3000次或者更

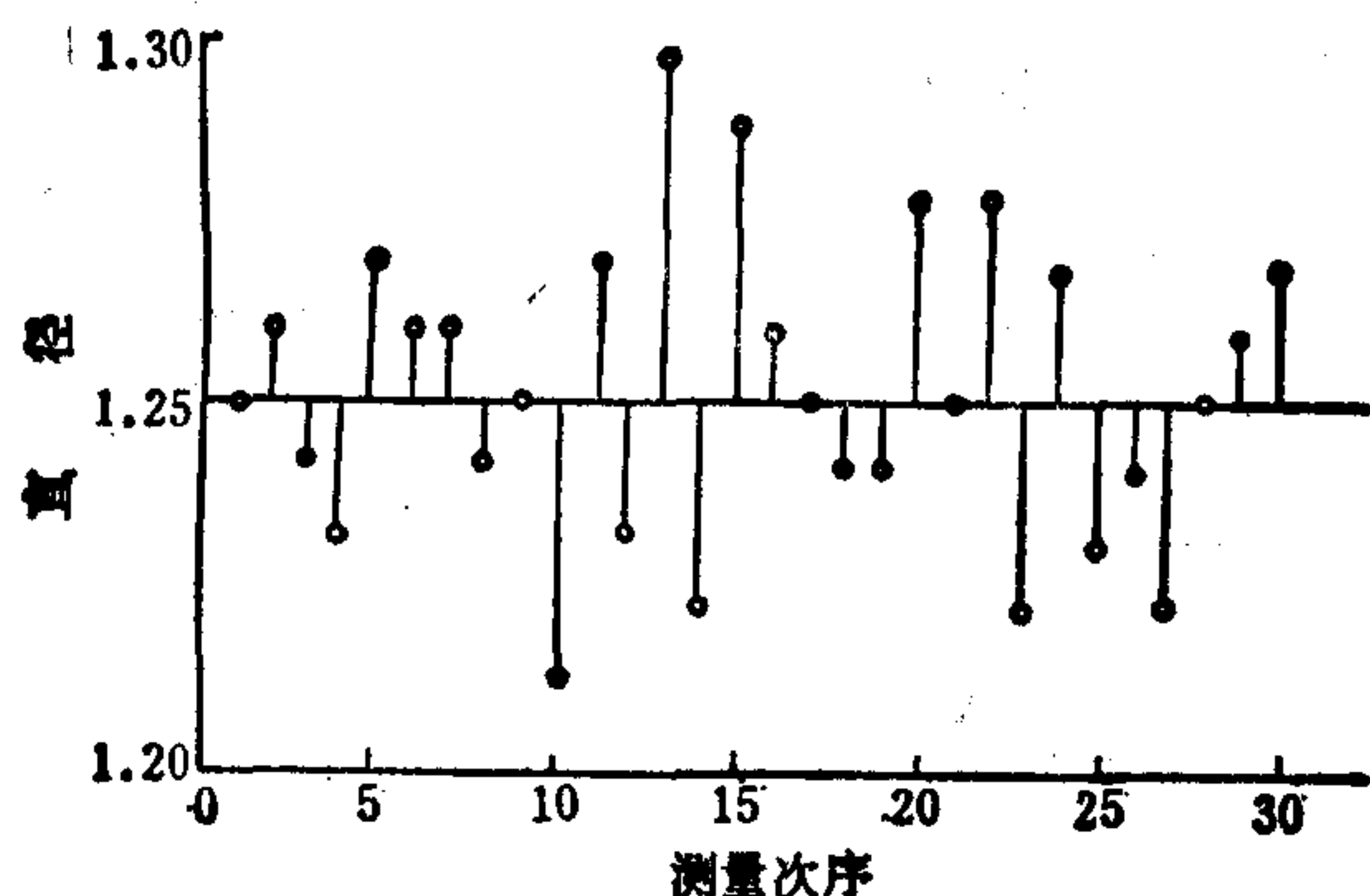


图3 布散图

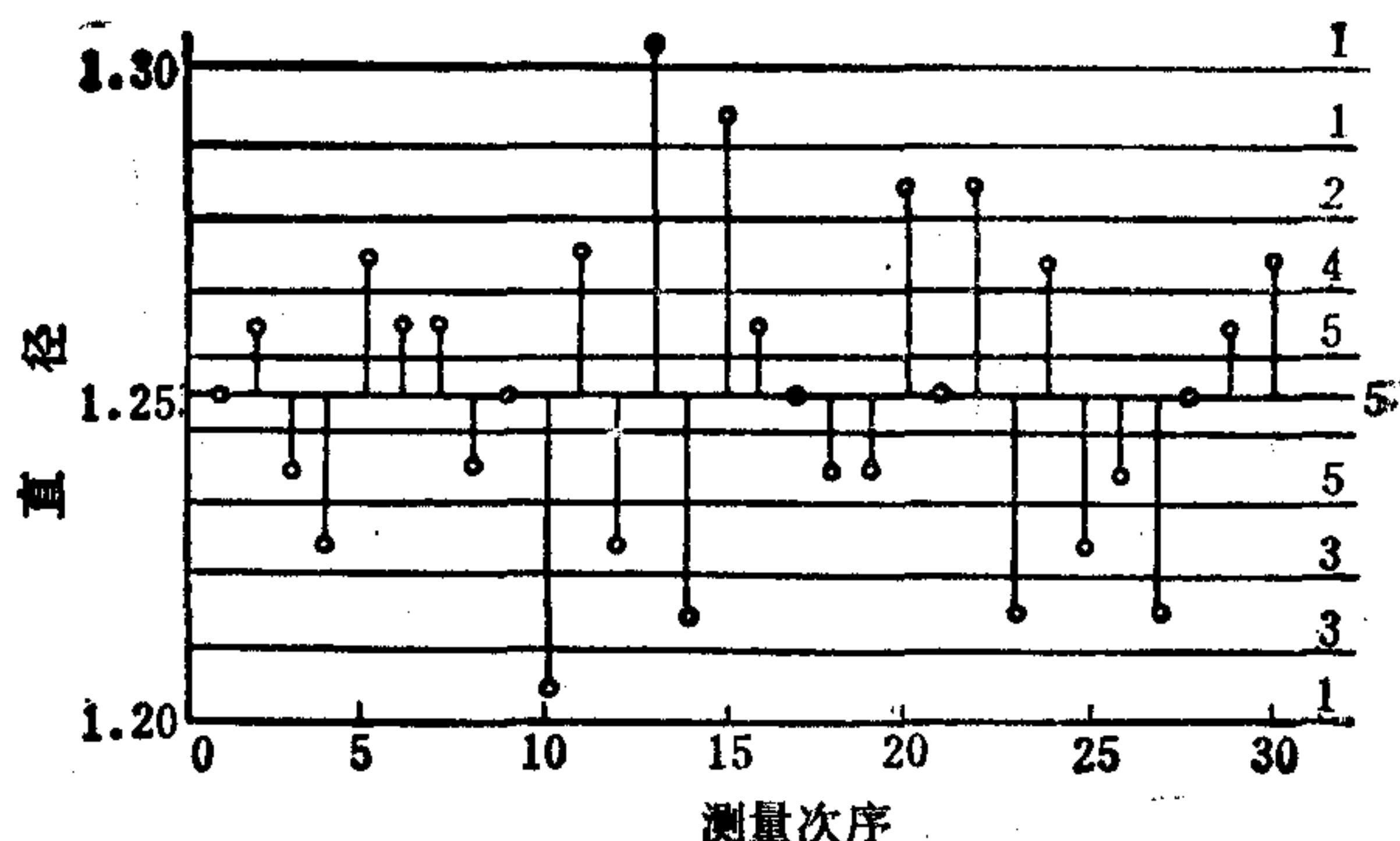


图4 数据的布散图 (带区间)

多, 这时可把区间不断细分, 直方图的形状将逐渐趋近于一条光滑的曲线, 称为误差的正态分布曲线, 亦称高斯正态曲线或误差曲线。若把纵坐标的测量次数 n 改变为相对测量数 y (即 $\frac{n_i}{\sum n_i}$) 时, 则曲线的纵坐标可看作测量值所出现的几率, 横坐标可看作该测量值误差的大小。

图4中的算术平均值1.25厘米, $\sigma = 0$, 非常接近于正态分布曲线的最可几值, 因此, 算术平均值就叫“最佳值”。

偶然误差正态分布曲线具有下列基本特征:

- 1) 误差小的数据出现的几率大。
- 2) 从曲线的对称性可知, 大小相等、符号相反的正负误差数目近于相等。
- 3) 极大的正、负误差出现的几率很小, 故大误差一般不会出现。

4) 曲线下的面积有一定的分布规律 (图6)。若曲线下的总面积为1 (或100%), 则曲线下:

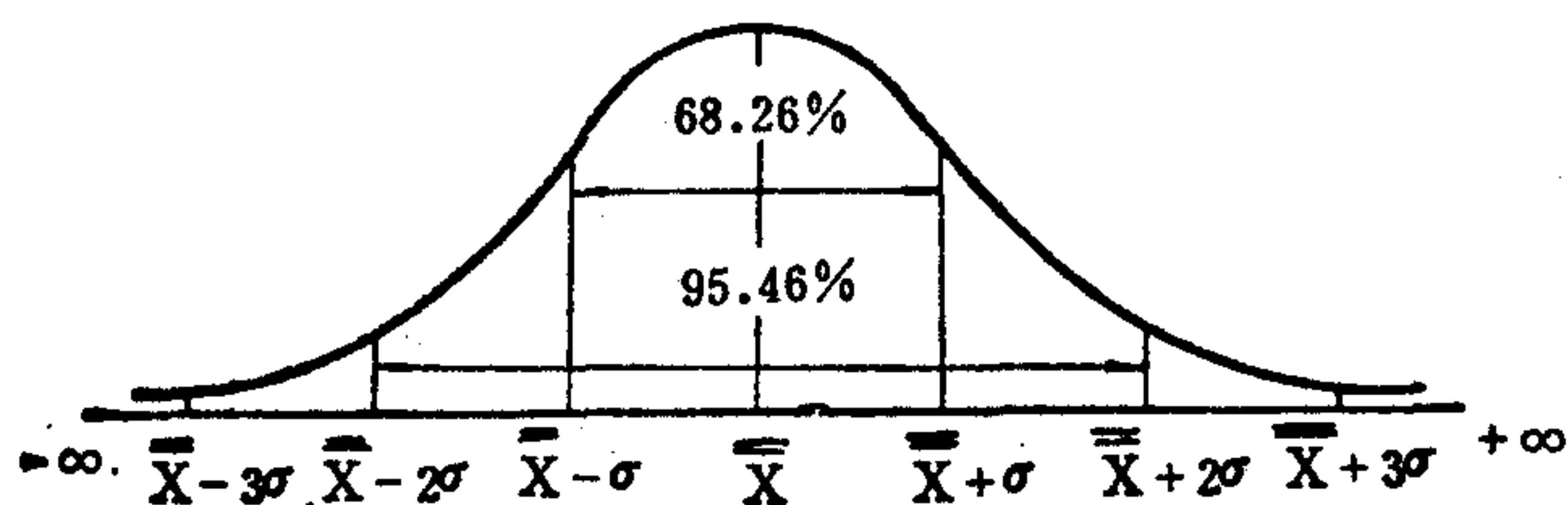


图6 误差正态分布曲线的面积分布

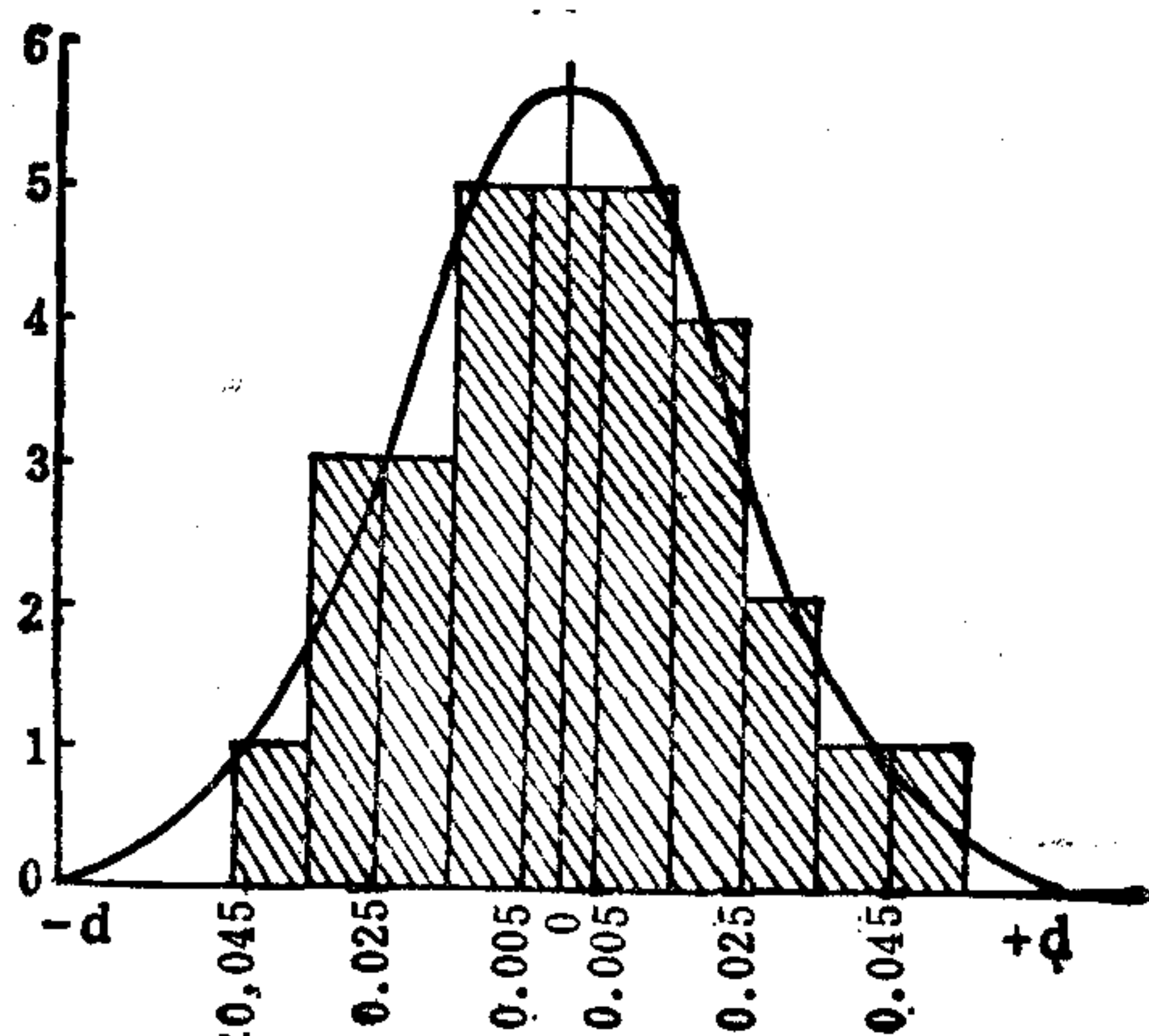


图5 频率分布直方图

$\bar{X} \pm \sigma$ 的面积占总面积的68.26%

$\bar{X} \pm 2\sigma$ 的面积占总面积的95.46%

$\bar{X} \pm 3\sigma$ 的面积占总面积的99.73%

(2) 可疑观测值的舍弃。在一组实验中, 常会发现个别观测值与其余观测值差异很大, 初学者常欲随意舍弃这些坏数据, 以获得实验结果的一致性, 这是不科学的。在实验中, 当有充分理由证明这些坏数据是由过失引起 (如砝码加减有误, 读数据有误等) 时, 方可舍弃。根据误差理论来决定数据的取舍, 才是正确的。

对 $\geq 3\sigma$ 的误差称为最大可能误差或极限差。从上述可知, 误差 $\geq 3\sigma$ 的观测值出现的几率只有0.3%, 也就是说有99.7%的把握可以认为这个观测值是不合理的, 应当舍弃不用。将大误差的数据舍去后求出新的平均值。根据某数据单次偏差 $\geq 3\sigma$ 而决定弃留的规则称为 3σ 规则。观测值落在 $\bar{X} \pm 3\sigma$ 范围内是可靠的, 其可靠性称为置信度, 它随测量次数的不同而异, 见表2。

表2 不同测量次数时的置信度

测量次数 (n)	2	4	8	14	∞
置 信 度	0.8	0.95	0.98	0.99	0.9973

从表2可见, 当测量次数为14时, 用 3σ 作极限误差的置信度只有0.99, 而不是0.9973, 随着测量次数的减少, 置信度下降到0.95—0.8。

4. 间接测量结果的误差计算。前面所讲的均为直接测量值的误差。在物理化学实验中, 多数实验结果是由直接测定的几个物理量, 通过一定的函数关系加以运算才能得到, 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和相对平均误差。设直接测量的数据为 x 及 y , 其绝对误差为 dx 、 dy , 最后结果为 u , 其函数关系可表示为:

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

微分得:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x dy \quad (5)$$

因此, 在运算过程中, 误差 dx 和 dy 就会影响最后结果 u , 使其产生 du 的误差。部分函数的平均误差列于表3。

表3 函数平均误差的计算公式

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

例3: 在化学反应动力学中按下式计算二级反应的速度常数:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

式中: k 为反应速度常数; a 、 b 为反应物的初始浓度; x 为经过时间 t 后已反应了的浓度。

用微分法计算反应速度常数 k 的相对平均误差。

$$\Delta k/k = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta a + \Delta b}{a-b} + \frac{\Delta a + \Delta x}{(a-x) \ln(a-x)} + \frac{\Delta b + \Delta x}{(b-x) \ln(b-x)} + \frac{\Delta a}{a \ln a} + \frac{\Delta b}{b \ln b}$$

在反应初期，上式右端第一项的分母很小，时间测量的误差对函数误差起主要作用。随着时间延长，时间测量的相对误差逐渐减少，而由于反应物转化率增加，右端第三、第四项的误差逐渐增大。由此可见，上述实验初期和末期的误差都可能较大。从右端第二项可看出，若要减少 k 的误差，两种物质原始浓度的差值不能太小。

例4：用凝固点下降法测定分子量的计算公式为：

$$M = K_f \frac{W_B \times 1000}{W_A (T_f^0 - T_f)}$$

式中 W_A 、 W_B 、 T_f^0 、 T_f 分别为溶剂与溶质的质量、溶剂和溶液的凝固点，它们均为直接值。 K_f 为溶剂的凝固点降低常数，取自手册，可认为无误差。

令溶质与溶剂的质量分别为 $W_B = 0.3000$ 克， $W_A = 20.00$ 克；在分析天平上称量的绝对误差分别为： $\Delta W_B = 0.0002$ 克， $\Delta W_A = 0.05$ 克。

测量凝固点用贝克曼温度计，其精确度为 0.002°C 。测量溶剂凝固点三次，其数据分别为3.801、3.790、3.802，三次测量的平均值应为：

$$\bar{T}_f^0 = \frac{3.801 + 3.790 + 3.802}{3} = 3.798$$

每次测量的绝对偏差为：

$$|3.798 - 3.801| = 0.003$$

$$|3.798 - 3.790| = 0.008$$

$$|3.798 - 3.802| = 0.004$$

平均绝对偏差为：

$$\Delta \bar{T}_f^0 = \pm \frac{0.003 + 0.008 + 0.004}{3} = \pm 0.005$$

同样测定溶液凝固点三次，其数据分别为3.500，3.504，3.495，按上述方法计算，得出：

$$\bar{T}_f = 3.500$$

$$\Delta \bar{T}_f = \pm 0.003$$

所以凝固点降低值为：

$$\begin{aligned} \Delta \bar{T}_f &= \bar{T}_f^0 - \bar{T}_f = (3.798 \pm 0.005) - (3.500 \pm 0.003) \\ &= 0.298 \pm 0.008 \end{aligned}$$

由上述数据得出相对误差为：

$$\frac{\Delta(\Delta \bar{T}_f)}{\Delta \bar{T}_f} = \frac{0.008}{0.298} = 2.7 \times 10^{-2}$$

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

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