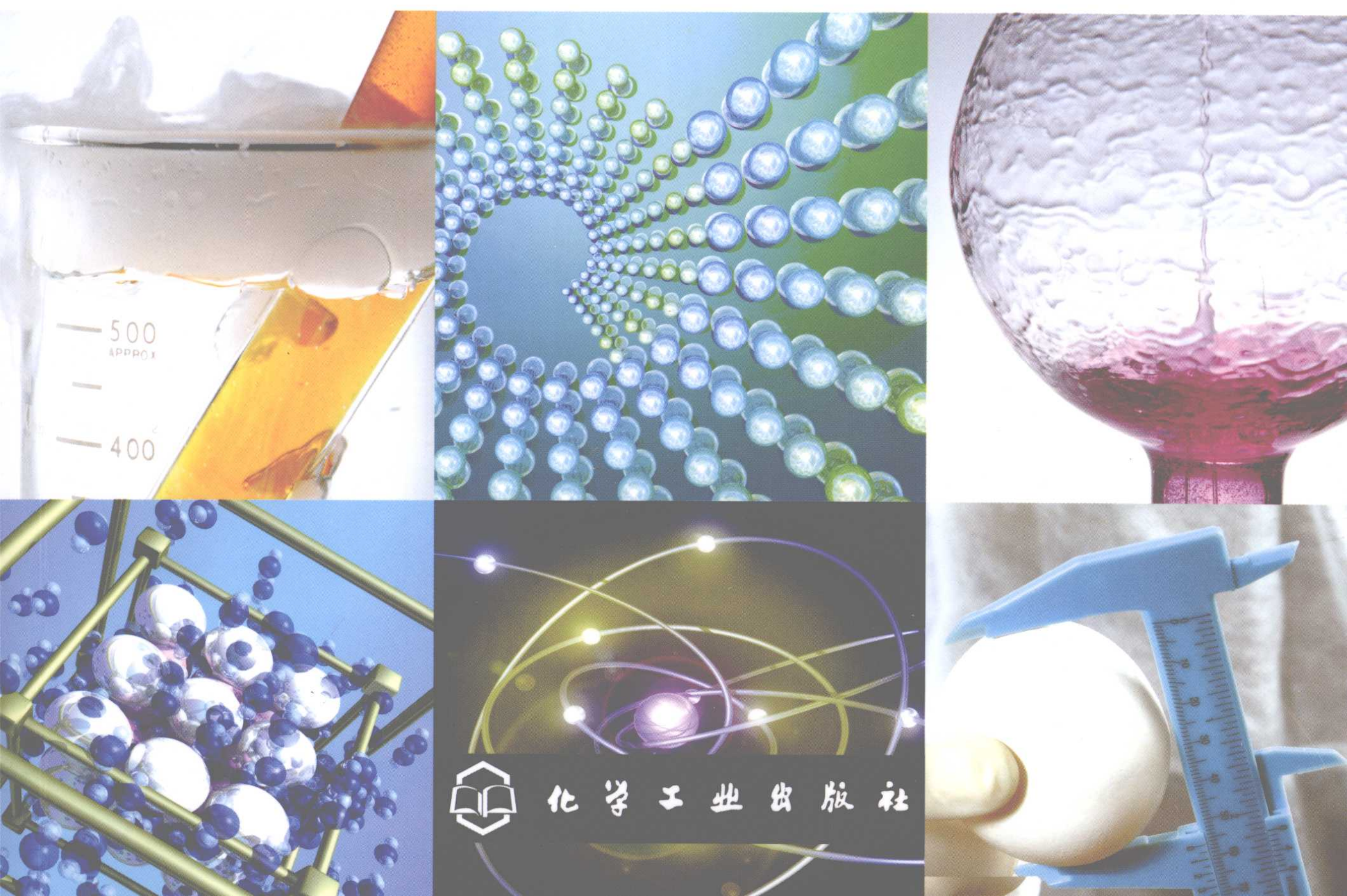
高等学校教材

# 新编基础化学实验(Ⅲ)

## ——物理化学实验

唐浩东　吕德义　周向东　主编



高等学校教材

# 新编基础化学实验(Ⅲ)
# ——物理化学实验

唐浩东　吕德义　周向东　主编

化学工业出版社

·北京·

**图书在版编目（CIP）数据**

新编基础化学实验（Ⅲ）物理化学实验/唐浩东，吕德义，周向东主编．—北京：化学工业出版社，2008.1
高等学校教材
ISBN 978-7-122-01777-2

Ⅰ．新… Ⅱ．①唐…②吕…③周… Ⅲ．物理化学-化学实验-高等学校-教材 Ⅳ．O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2007）第 203995 号

责任编辑：宋林青　　文字编辑：陈　雨
责任校对：吴　静　　装帧设计：史利平

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号　邮政编码 100011）
印　　刷：北京市振南印刷有限责任公司
装　　订：三河市宇新装订厂
787mm×1092mm　1/16　印张 9　字数 230 千字　　2008 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）　售后服务：010-64518899
网　　址：http://www.cip.com.cn
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

**定　　价：16.00 元**

# 前言

本书是在浙江工业大学化材学院物理化学实验讲义的基础上，参考了目前国内外物理化学实验教材和工科物理化学实验教学大纲，结合新世纪实验教材改革的形势和本校物理化学实验的基本情况，由唐浩东、吕德义、周向东负责整理编写而成的。

物理化学实验是学生在大学期间最后一门综合性的基础实验课程。因此，不仅要使学生熟悉所做的实验，得到具体操作的基本训练，还要使学生对所用仪器的基本原理和使用方法有全面了解，进而熟悉各类测量方法的原理和技术。故本教材在附录中详细介绍了实验常用的温度、压力测量和控制的基本技术，电学测量、光学测量的基本原理和技术及常用测量仪器的基本原理和使用方法，使学生对这些基本的测量技术有全面了解，为以后的工作和科学研究打下基础。此外，附录中还包括实验所需的物理化学数据、无纸记录仪的使用方法及高压钢瓶的使用常识。

将计算机应用于物理化学实验是教材改革的一种趋势。为了体现这一发展趋势，本书对部分实验编写了计算机在线检测和计算机实验数据处理的内容，并附有参考程序。主要目的在于扩大学生视野，练习用不同手段得到或处理实验数据。

考虑到物理化学实验与理论教学不同步，因此对每个实验的原理、方法、步骤及数据处理作了详细叙述。每个实验都附有讨论和大量思考题，以便学生预习和总结。

本教材是浙江工业大学物理化学教研室全体教师多年教学经验的归纳和总结，本书的编写出版是历年从事物理化学实验教学工作的老师共同努力的结果。在本实验教材的编写过程中，陈丽涛、刘宗健、张帆、肖利华、祝一峰和杨阿三诸位老师提供了许多有益的建议，浙江工业大学化材学院的领导及化学工业出版社的编辑为本书的出版做了许多组织工作，编者在此一并表示衷心感谢。

限于编者的水平，书中难免有不妥与疏漏之处，恳请读者批评指正。

编　者

2007 年 11 月

# 目　录

# 第一章 绪 论

## 第一节 物理化学实验目的和要求

物理化学实验是一门独立的课程，是在普通物理、无机化学、有机化学与分析化学等实验基础上的一门综合性的基础化学实验，同时又是各化学学科的专业实验与科学研究中有普遍性的基本训练。物理化学实验的主要目的是使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能；培养学生正确记录实验数据和现象，正确处理实验数据和归纳、分析实验结果的能力；加深对有关物理化学原理、概念的理解，提高学生灵活运用物理化学原理的能力。

物理化学实验和其他实验课一样，对培养学生独立从事科学研究工作具有重要作用。物理化学实验是用物理的方法研究化学现象，大多数是采用间接测量方法。学生在实验过程中要开动脑筋、钻研问题、勤于动手，做好每一个实验，以便提高自己的实际工作能力。

本实验课程由下列三个教学环节组成：

① 在进行物理化学实验前由教师讲授或由学生自学物理化学实验目的、要求、数据记录、数据处理、数据表达方式、作图技巧及物理化学实验室规则和安全防护知识等。

② 对实验课时为48学时的化工类专业，要求在一学年内完成12个实验操作训练。

③ 进行阶段性的实验方法、实验技术的总结和期末考核。

实验的操作训练是本课程的主要内容，因此要求学生具有严肃认真、实事求是的科学态度和作风。在进行每一个实验时必须做到以下几点：

(1) 实验前预习

学生应事先仔细阅读实验内容，了解实验目的、要求，在此基础上进实验室了解测量装置、仪器的正确使用方法，并写好预习报告(包括实验测量所依据的原理和实验技术，需要测量哪些量、记录哪些数据，明确实验的注意点，列出原始数据记录格式，以及在预习中产生的疑问和要求教师解答的问题等)。预习报告在实验前须经教师检查。

(2) 实验操作及数据记录

学生进实验室后应检查仪器和试剂是否符合实验要求，如发现异常情况应及时报告指导教师或实验员。实验过程中要仔细认真，严格按操作规程进行，细心观察实验现象，完整、准确、清楚、忠实地记录原始数据，所有数据都应该记在记录本上，不要只拣好的记，记录本最好要编号码，不得撕页，不要用铅笔或红笔，不要随意改动数据。确是应舍弃的数据，划上一条细线即可，不要用橡皮擦去。所有测定数据和观察到的现象，均应当时直接记入记录本中，靠记忆或记在纸片上，以后转记，以及为了使记录漂亮而誊清等，都是不可取的。实验过程中，还应积极思考，善于发现和解决出现的各种问题。

在实验结束前，应该核对数据，对测量结果进行估算或作出草图，如果不符合要求必须补测数据或重做。实验结束后，应仔细清洗仪器，使测量装置恢复原状，经教师检查签名后方可离开实验室。

(3) 实验报告

认真写作实验报告是每个进行科学实验的人都必须做的一项重要工作，也是培养学生独立工作能力的一个重要环节，要求学生独立完成。

实验报告内容应包括：姓名，日期，实验目的要求，简明原理，实验条件，药品规格，仪器型号及测量装置示意图，实验操作步骤与方法，实验数据及其处理方法(包括正确列表与作图)，实验结果及其讨论，并列出参考资料等。对于结果的讨论，应从自己的实验实际情况出发，通过误差计算，对实验结果的可靠程度、实验现象恰如其分地加以分析和解释。

实验报告的书写必须准确、清楚，不可粗枝大叶、字迹潦草，如不符合要求应重写。

## 第二节　物理化学实验中误差问题和数据处理

在测量时，由于外界条件的影响，仪器的优劣以及感觉器官的限制，实验测得的数据只能达到一定的准确度。在进行实验的时候，事先了解所能达到的准确程度，以及在实验以后科学地分析和处理数据的误差，对提高实验水平可起到一定的指导作用。首先，对于准确度的要求在各种情况下是很不相同的。要把测量的准确度提高一点，往往要大大提高对仪器药品的要求，付出巨大的劳动。故不必要的提高会造成人力和物力的浪费；然而过低的准确度又会大大降低测量的价值。因此，对于测量准确度的恰当要求是极其重要的。另外，了解误差的种类、起因和性质就可帮助我们抓住提高准确度的关键，集中精力突破难点。通过对实验过程的误差分析，还可以帮助我们挑选合适的条件。可见，在测量过程中误差问题是十分重要的。实验者如缺乏对误差的合理认识，那么在测量过程中将带有一定的盲目性，往往得不到合理的实验结果。

### 一、直接测量和间接测量

一切物理量的测量，可分为直接测量和间接测量两种。

1. 直接测量

测量结果可直接用实验数据表示的，称为直接测量。例如用尺测量长度，用天平称量物质质量，用温度计测量温度等，均属于直接测量。

2. 间接测量

测量结果要由若干个直接测定的数据，运用某种公式计算而得的测量，称为间接测量。物理化学实验的测量大都属于这种间接测量。如用冰点下降法测定物质的分子量。先要测量溶剂、溶质的质量，再测体系的温度变化，然后将所测量的数据经一定公式运算，才能得到所求的结果。

在实际测量中，由于测量仪器不准，测量方法不完善以及各种因素的影响，都会使测量值与真实值之间存在着一个差值，称为测量误差。大量实践表明，一切实验测量的结果都具有这种误差。那么，在真值不知道的情况下（假如已经知道真值，测量似乎就没有必要了），怎样确定测量的结果是否可靠，如何表示测量结果的可靠值和它的可靠程度，以及进一步寻找实验发生差值的根源，从而使测量结果足够准确等，这些就是本章讨论的问题。由于这里偏重于误差理论在物理化学实验中的应用，因此，关于误差理论中的一些基本名词，只有文中引用的加以解释，一些基本公式，一般直接引用，不另证明。

### 二、测量误差的分类、来源及其对测量结果的影响和消除方法

根据误差的性质，可把测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差三类。

1. 系统误差

在相同条件下多次测量同一物理量时，测量误差的绝对值（即大小）和符号保持恒定，

或在条件改变时，按某一确定规律而变化的测量误差，这种测量误差称为系统误差。

系统误差的主要来源有：

① 仪器刻度不准或刻度的零点发生变动，样品的纯度不符合要求等。

② 实验控制条件不合格，如用毛细管黏度计测量液体的黏度时，恒温槽的温度偏高或偏低都会产生显著的系统误差。

③ 实验者感官上的最小分辨力和某些固有习惯等引起的误差。如读数时恒偏高或偏低；在光学测量中用视觉确定终点和电学测量中用听觉确定终点时，实验者本身所引进的系统误差。

④ 实验方法有缺点或采用了近似的计算公式。例如用冰点测出的分子量偏低于真值。

2. 偶然误差

在相同条件下多次重复测量同一物理量，每次测量结果都有些不同（在末位数字上不同），它们围绕着某一个数值上下无规则地变动，其误差符号时正时负，其误差绝对值时大时小。这种误差称为偶然误差。

造成偶然误差的原因大致来自：

① 实验者对仪器最小分度值以下的估读，很难每次严格相同。

② 测量仪器的某些活动部件所指示的测量结果，在重复测量时很难每次完全相同。这种现象在使用年久或质量较差的电学仪器时最为明显。

③ 暂时无法控制的某些实验条件变化，也会引起测量结果不规则的变化。如许多物质的物理化学性质与温度有关，实验测定过程中，温度必须控制恒定，但温度恒定总有一定限度，在这个限度内温度仍然不规则地变动，导致测量结果也发生不规则变动。

3. 过失误差

由于实验者的粗心、不正确操作或测量条件的突变引起的误差，称为过失误差。例如用了有问题的仪器，实验者读错、记错或算错数据等都会引起过失误差。

上述三类误差都会影响测量结果。显然，过失误差在实验工作中是不允许发生的，如果仔细专心地从事实验，也是完全可以避免的。因此这里着重讨论系统误差和偶然误差对测量结果的影响。为此，需要给出系统误差和偶然误差的严格定义：

设在相同的实验条件下，对某一物理量 $x$ 进行等精度的独立的 $n$ 次测量，得值

$$x_1，x_2，x_3，\cdots，x_i，\cdots，x_n$$

则测定值的算术平均值为

$$\overline{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \tag{1-1}$$

当测量次数 $n$ 趋于无穷大（$n \to \infty$）时，算术平均值的数学期望 $x_\infty$ 为

$$x_\infty = \lim_{n\to\infty} \overline{x} = \lim_{n\to\infty} \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \tag{1-2}$$

测定值 $x_\infty$ 的数学期望与测量值的真实值 $x_{真}$ 之差被定义为系统误差 $\varepsilon$，即

$$\varepsilon = x_\infty - x_{真} \tag{1-3}$$

$n$ 次测量中各次测量值 $x_i$ 与测量值的数学期望 $x_\infty$ 之差，被定义为偶然误差，即

$$\delta_i = x_i - x_\infty (i=1,2,3,\cdots,n) \tag{1-4}$$

故有

$$\varepsilon + \delta_i = x_i - x_{真} = \Delta x_i \tag{1-5}$$

式中，$\Delta x_i$ 为测量次数从 1 至 $n$ 的各次测量误差，它等于系统误差和各次测量的偶然误差 $\delta_i$ 的代数和。

从上述定义不难了解，系统误差越小，则测量结果越准确。因此系统误差 $\varepsilon$ 可以作为衡量测定值的数学期望与其真值偏离程度的尺度。偶然误差 $\delta_i$ 说明了各次测定值与其数学期望的离散程度。测量数据越离散，则测量的精密度越低，反之越高。$\Delta x_i$ 反映了系统误差与偶然误差的综合影响，故它可作为衡量测量精确度的尺度。所以，一个精密测量结果可能不正确(未消除系统误差)，也可能正确(消除了系统误差)。只有消除了系统误差，精密测量才能获得准确的结果。

消除系统误差，通常可采用下列方法：

① 用标准样品校正实验者本身引进的系统误差。

② 用标准样品或标准仪器校正测量仪器引进的系统误差。

③ 纯化样品，校正样品引进的系统误差。

④ 实验条件、实验方法、计算公式等引进的系统误差，则比较难以发觉，须仔细探索是哪些因素不符合要求，才能采取相应措施设法消除之。

此外，还可以用不同的仪器、不同的测量方法、不同的实验者进行测量和对比，以检出和消除这些系统误差。

**三、偶然误差的统计规律和处理方法**

1. 偶然误差的统计规律

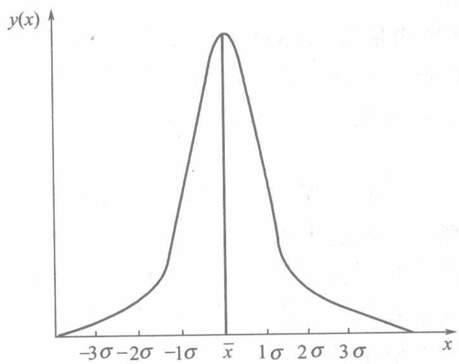



图 1-1 正态分布的误差曲线图

如前所述，偶然误差是一种不规则变动的微小差别，其绝对值时大时小，其符号时正时负。但是，在相同的实验条件下，对同一物理量进行重复的测量，则发现偶然误差的大小和符号完全受到某种误差分布(一般指正态分布)的概率规律所支配。这种规律称为误差定律。偶然误差的正态分布如图 1-1 所示。图中 $y(x)$ 代表测定值的概率密度；$\sigma$ 代表标准误差，在相同条件下的测量中其数值恒定，它可作为偶然误差大小的量度。

根据误差定律，不难看出偶然误差有下述特点：

① 在一定的测量条件下，偶然误差的绝对值不会超过一定的界限；

② 绝对值相同的正、负误差出现的机会相同；

③ 绝对值小的误差比绝对值大的误差出现的机会多；

④ 以相同精度测量某一物理量时，其偶然误差的算术平均值随着测量次数 $n$ 的无限增加而趋近于零，即

$$\lim_{n\to\infty}\overline{\delta}=\lim_{n\to\infty}\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\delta_i=0 \tag{1-6}$$

因此，为了减小偶然误差的影响，在实际测量中常常对被测的物理量进行多次重复的测量，以提高测量的精密度或重现性。

2. 可靠值及其可靠程度

在等精度的多次重复测量中，由于每次测定的大小不等，那么如何从一系列的测量数据 $x_1$，$x_2$，$x_3$，…，$x_n$ 中来确定被测物理量的可靠值呢？

在只有偶然误差的测量中，假设系统误差已被消除，即

$$\varepsilon=x_{\infty}-x_{真}=0$$

于是得到

$$x_{真}=x_{\infty}=\lim_{n\to\infty}\overline{x} \tag{1-7}$$

上式说明，在消除了系统误差之后，测定值的数学期望 $x_{\infty}$ 等于被测物理量的真值 $x_{真}$，这时测量结果不受偶然误差的影响。

但是，在有限次测量时，我们无法求得测量值的数学期望 $x_{\infty}$。然而，在大多数场合下，可以用测量值的算术平均值 $\overline{x}$ 作为测量结果的可靠值，因为此时 $\overline{x}$ 远比各次测定的 $x_i$ 值更逼近于真值 $x_{真}$。

显然，$\overline{x}$ 并不完全等于 $x_{真}$，故还希望知道这个可靠值 $\overline{x}$ 的可靠程度如何，即 $\overline{x}$ 与 $x_{真}$ 究竟可能相差多大。按照误差定律，可以认为 $x_{真}$ 在绝大多数情况下（概率为 99.79%）是落在

$$\overline{x}\pm 3\sigma_{\overline{x}} \tag{1-8}$$

的范围内，式中的 $\sigma_{\overline{x}}$ 称为平均值标准误差。

$$\sigma_{\overline{x}}=\sqrt{\frac{\sum\limits_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}{n(n-1)}} \tag{1-9}$$

也就是说以平均值标准误差的 3 倍作为有限次测量结果（可靠值 $\overline{x}$）的可靠程度。

实际应用式(1-8) 来表示可靠值的可靠程度，有时嫌其麻烦。因为在物理化学实验中，实际上测定某物理量的重复次数是很有限的；同时各次测量时实验条件的控制也并非完全相同，故它的可靠程度比按误差理论得出的结果还要差一些。所以在物理化学实验数据的处理中，常常将式(1-8) 简化为

若 $n\geqslant 15$，则

$$\overline{x}\pm a \tag{1-10}$$

若 $n\geqslant 5$，则

$$\overline{x}\pm 1.73a \tag{1-11}$$

$$a=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|x_i-\overline{x}| \tag{1-12}$$

式中，$a$ 称为平均误差。

式(1-10)、式(1-11) 应用起来很方便，它表明了测量结果的可靠程度。换言之，如果测定重复了 15 次或更多，那么 $x_{真}$ 值落在 $\overline{x}\pm a$ 的范围内；如果重复测定的次数只有 5 次或 5 次以上，那么 $x_{真}$ 值落在 $\overline{x}\pm 1.73a$ 的范围内。

3. 测量的精密度

单次测量值 $x_i$ 与可靠值 $\overline{x}$ 的偏差程度称为测量的精密度。精密度一般常用三种不同方式来表示。

① 用平均误差 $a$ 表示。

② 用标准误差 $\sigma$ 表示：

$$\sigma=\sqrt{\frac{\sum\limits_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}{n-1}} \tag{1-13}$$

$\sigma$ 是单次测量值 $x_i$ 与可靠值 $\overline{x}$ 的标准误差。它与式(1-9) 的平均值标准误差的关系是 $\sigma_{\overline{x}}\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$，即 $\sigma_{\overline{x}}$ 的大小与测量次数 $n$ 的平方根成反比。

③ 用偶然误差 $P$ 表示：

$$P=0.6745\sigma \tag{1-14}$$

上面三种方式都可用来表示测量的精密度，但在数值上略有不同，它们的关系是

$$P : a : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00$$

物理化学实验中通常用平均误差或标准误差来表示测量的精密度。由于不能肯定 $x_i$ 离 $\overline{x}$ 是偏高还是偏低，所以测量结果常用 $\overline{x}\pm\sigma$(或 $\overline{x}\pm a$) 来表示；$\sigma$(或 $a$) 越小，表示测量的精密度越好。有时也用相对精密度 $\sigma_{相对}$，即

$$\sigma_{相对} = \frac{\sigma}{\overline{x}} \times 100\% \tag{1-15}$$

来表示测量的精密度。

**【例题 1】** 对某种样品重复做 10 次色谱分析实验，分别测得其峰高 $x_i$（mm）列于表 1-1，试计算它的平均误差和标准误差，正确表示峰高的测量结果。

**表 1-1**

| $n$ | $x_i$/mm | $\lvert x_i-\overline{x}\rvert$ | $(x_i-\overline{x})^2$ |
|---|---|---|---|
| 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 |
| 合计 | 1471.8 | 20.2 | 72.24 |

算术平均值（可靠值）$\overline{x} = \frac{1471.8}{10} = 147.2$（mm）

平均误差 $a = \frac{20.2}{10} = 2.0$（mm）

标准误差 $\sigma = \sqrt{\frac{72.24}{10-1}} = 2.8$（mm）

则峰高测量结果为 147.2mm± 2.8mm

相对精密度 $\frac{\sigma}{\overline{x}} \times 100\% = \frac{2.8}{147.2} \times 100\% = 1.9\%$

4. 测量的准确度

定义如下：

$$b = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \mid x_i - x_{真} \mid \tag{1-16}$$

由于在大多数物理化学实验中 $x_{真}$ 正是我们要求测定的结果，因此准确度 $b$ 通常很难算出。但一般可近似地用 $x_{标}$（标准值）来代替 $x_{真}$，所谓标准的含义是指用其他更可靠的方法测出的值。大部分物理化学实验所测的物理量，都有符合这种意义的标准值存在。则此时测量的准确度可近似地表示为：

$$b = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \mid x_i - x_{标} \mid \tag{1-17}$$

必须指出，在实际工作中应注意准确度和精密度的区别，不要把两者相互混淆。从两者定义，我们不难看出下述结论：

① 一个精密度很好的测量结果，其准确度不一定很好，但准确度好的测量结果，精密度必须很好。

② 通常可用准确度来形容某一测量的系统误差的大小，系统误差小的实验测量称为准确度高的测量；同样，可用精密度来形容某一测量的偶然误差的大小，偶然误差小的实验测量称为精密度高的测量。

③ 当 $x_{标}$ 落在 $\overline{x}\pm a$ 的范围内时，表明测量的系统误差小；当 $x_{标}$ 落在 $\overline{x}\pm a$ 的范围外（若 $n\geqslant 15$），即

$$|\overline{x}-x_{标}|>a$$

此时测量的精密度可能符合要求，但测量的准确度差，说明测量的系统误差大。

5. 可靠程度的估计

虽然 $a$ 或 $\sigma_{\overline{x}}$ 的计算并不困难，也不算繁，但通常至少要测五个 $x_i$（即 $n$ 不小于 5），才能得到可靠值的可靠程度。而大部分物理化学实验中，并不要求准确地求出可靠程度，而且一般只测一个 $x_i$（须知若要求测五个 $x_i$，则实验工作量增大为五倍），此时，可按所用仪器的规格，估计出测量值的可靠程度。例如，大部分合格的容量玻璃仪器，按标准操作方法使用时的精密度约为 0.2%（即 $\frac{a}{x}\times 100\%=0.2\%$）。

(1) 容量仪器（用平均误差表示）

| 移液管 | 一等 | 二等 |
|---|---|---|
| 50mL | ±0.05mL | ±0.12mL |
| 25mL | ±0.04mL | ±0.10mL |
| 10mL | ±0.02mL | ±0.04mL |
| 5mL | ±0.01mL | ±0.03mL |
| 2mL | ±0.006mL | ±0.015mL |

| 容量瓶 | 一等 | 二等 |
|---|---|---|
| 1L | ±0.30mL | ±0.60mL |
| 500mL | ±0.15mL | ±0.30mL |
| 250mL | ±0.10mL | ±0.20mL |
| 100mL | ±0.10mL | ±0.20mL |
| 50mL | ±0.05mL | ±0.10mL |
| 25mL | ±0.03mL | ±0.06mL |

(2) 称量仪器（用平均误差表示）

| | |
|---|---|
| 分析天平 | 一等　0.0001g |
| | 二等　0.0004g |
| 工业天平（或称物理天平） | 0.001g |
| 台秤 | 称量 1kg　0.1g |
| | 称量 100g　0.01g |

(3) 温度计

一般取其最小分度值的 1/10 或 1/5 作为其精密度。例如 1℃ 刻度的温度计的精密度估读到±0.2℃，1/10 刻度的温度计估读到±0.02℃。

(4) 电表

新的电表可按其说明书中所述准确度来估计，例如 1.0 级电表的准确度为其最大量程值

的 1%；0.5 级电表的准确度为其最大量程的 0.5%。电表的精密度不可贸然认为就等于其最小分度值的 1/5 或 1/10。电表新旧程度对电表精密度的影响也特别显著，因此，电表测量结果的精密度最好每次测定。

**四、怎样使测量结果达到足够的精密度**

综上所述可知，测定某一物理量时，应按下列次序进行：

1. 仪器的选择

按实验要求，确定所用仪器的规格，仪器的精密度不能低于实验结果要求的精密度，但也不必过分高于实验结果要求的精密度。

2. 校正实验的仪器和药品可能引起的系统误差

即校正仪器，纯化药品，并先用标准样品测量。

3. 减小测量过程中的偶然误差

测定某物理量 $x$ 时，要在相同的实验条件下连续重复测量多次，直至发现这些数值 $x_i$ 围绕某一数值上下不规则地变动时，取这种情况下的这些数值的算术平均值

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

作为初步的测量结果，并要求出其精密度

$$a=\frac{\sum_{i=1}^{n}|x_i-\overline{x}|}{n}$$

4. 进一步校正系统误差

将 $\overline{x}$ 与标准值 $\overline{x}_{标准}$ 比较，若二者差值 $|\overline{x}-x_{标准}|$ 小于 $a$(若 $\overline{x}$ 是重复测 15 次或更多次时的平均值) 或 $1.73a$（若 $\overline{x}$ 是重复测 5 次或更多次时的平均值），测量结果就是对的，这时，我们在原则上无法判断是否还存在其他系统误差。如果认为所得结果的精密度已够好的话，测定工作至此便告结束。

反之，若 $|\overline{x}-x_{标准}|$ 大于 $a$（$n\geqslant15$ 时）或 $1.73a$（$n\geqslant5$ 时），则说明测定过程中有“错误”或存在系统误差，“错误”（或称个人的过失误差）是实验工作中不允许存在的。我们假定这里不存在“错误”，可以得出结论，这里的系统误差应源于实验条件控制不当、实验方法或计算公式本身有问题。于是需要进一步探索，反复试验（例如改变实验条件，改用其他实验方法或计算公式等），找出症结，直至 $|\overline{x}-x_{标准}|\leqslant a$（或 $1.73a$）为止。如果这种探索、试验并不能使 $|\overline{x}-x_{标准}|\leqslant a$（或 $1.73a$），同时又能用其他办法证明测定的条件、方法、公式等不存在系统误差，那么可以怀疑标准本身存在系统误差，再经仔细证实后，老的标准值将为新的标准值所代替。

如果待测物质的某物理量暂时不存在标准值，那么原则上在测定前应先选一个已知该物理量标准值的物质进行测量，结果达到上述要求后，才能测定该待测物质。

**五、间接测量结果的误差计算——误差的传递**

前面几节中所谈的主要是直接测定某物理量时的情况。大多数物化实验中，实验的最终结果是通过间接测定两个或两个以上的物理量并经若干数学运算后才能得到的。这种测量称为间接测量。下面讨论，怎样确定间接测量结果的误差以及最终结果的可靠程度。

1. 平均误差与相对平均误差的传递

设某量 $y$ 是从测量 $\alpha_1$、$\alpha_2$、…、$\alpha_n$ 等量而求得，即 $y$ 为 $\alpha_1$、$\alpha_2$、…、$\alpha_n$ 等的函数，写作

$$y=f(\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha_n) \tag{1-18}$$

现已知测定 $\alpha_1$、$\alpha_2$、…、$\alpha_n$ 时的平均误差分别为 $\Delta\alpha_1$、$\Delta\alpha_2$、…、$\Delta\alpha_n$，要求 $y$ 的平均误差 $\Delta y$ 是多少？

将式(1-18) 微分，得：

$$\mathrm{d}y=\left(\frac{\partial y}{\partial\alpha_1}\right)_{\alpha_2,\alpha_3\cdots}\mathrm{d}\alpha_1+\left(\frac{\partial y}{\partial\alpha_2}\right)_{\alpha_1,\alpha_3\cdots}\mathrm{d}\alpha_2+\cdots+\left(\frac{\partial y}{\partial\alpha_n}\right)_{\cdots,\alpha_{n-2},\alpha_{n-1}}\mathrm{d}\alpha_n \tag{1-19}$$

设 $\Delta\alpha_1$、$\Delta\alpha_2$、…、$\Delta\alpha_n$ 等都足够小时，则式(1-19) 可以改写成：

$$\Delta y=\left(\frac{\partial y}{\partial\alpha_1}\right)_{\alpha_2,\alpha_3\cdots}\Delta\alpha_1+\left(\frac{\partial y}{\partial\alpha_2}\right)_{\alpha_1,\alpha_3\cdots}\Delta\alpha_2+\cdots+\left(\frac{\partial y}{\partial\alpha_n}\right)_{\cdots,\alpha_{n-2},\alpha_{n-1}}\Delta\alpha_n \tag{1-20}$$

这就是间接测量中计算最终结果的平均误差的普遍公式。

将式(1-18) 两边取对数，再求微分，最后将 $\mathrm{d}\alpha_1$、$\mathrm{d}\alpha_2$、…、$\mathrm{d}\alpha_n$、$\mathrm{d}y$ 等分别换成 $\Delta\alpha_1$、$\Delta\alpha_2$、…、$\Delta\alpha_n$、$\Delta y$ 则得

$$\frac{\Delta y}{y}=\left|\frac{f'_{\alpha_1}}{f}\cdot\Delta\alpha_1\right|+\left|\frac{f'_{\alpha_2}}{f}\cdot\Delta\alpha_2\right|+\cdots+\left|\frac{f'_{\alpha_n}}{f}\cdot\Delta\alpha_n\right| \tag{1-21}$$

式中，$f'_{\alpha_1}$、$f'_{\alpha_2}$、…、$f'_{\alpha_n}$ 分别是 $f$ 对 $\alpha_1$、$\alpha_2$、…、$\alpha_n$ 的导数。

式(1-20) 和式(1-21) 分别是计算最终结果的平均误差和相对平均误差的普遍公式。下面介绍一些特殊情况下的结论，证明从略。

① 和或差的平均误差等于各分量的误差之和，即若

$$y=\alpha_1\pm\alpha_2\pm\cdots\pm\alpha_n \tag{1-22}$$

则

$$\Delta y=|\Delta\alpha_1|+|\Delta\alpha_2|+\cdots+|\Delta\alpha_n| \tag{1-23}$$

② 乘积或商值的相对平均误差等于乘式或除式中各因子的相对平均误差之和，即若

$$y=\frac{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}{\alpha_{n+1}\alpha_{n+2}\cdots\alpha_{n+m}} \tag{1-24}$$

$$\left|\frac{\Delta y}{y}\right|=\left|\frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1}\right|+\left|\frac{\Delta\alpha_2}{\alpha_2}\right|+\cdots+\left|\frac{\Delta\alpha_n}{\alpha_n}\right|+\left|\frac{\Delta\alpha_{n+1}}{\alpha_{n+1}}\right|+\cdots+\left|\frac{\Delta\alpha_{n+m}}{\alpha_{n+m}}\right| \tag{1-25}$$

式(1-23) 和式(1-25) 对于只包含简单加、减、乘、除计算式的间接测量，应用颇为方便。如果计算式的中还包含对数项、指数项 、三角函数等特殊函数，应直接用式(1-20) 和式(1-21) 求得。

2. 标准误差的传递

设 $y=f\ (\alpha_1,\ \alpha_2,\ \cdots,\ \alpha_n)$

$\alpha_1$、$\alpha_2$、…、$\alpha_n$ 的标准误差分别为 $\sigma_{\alpha_1}$、$\sigma_{\alpha_2}$、…、$\sigma_{\alpha_n}$，则 $y$ 的标准误差为：

$$\sigma_y=\left[(f'_{\alpha_1})^2\sigma^2_{\alpha_1}+(f'_{\alpha_2})^2\sigma^2_{\alpha_2}+\cdots+(f'_{\alpha_n})^2\sigma^2_{\alpha_n}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{1-26}$$

其证明从略，式(1-26) 是计算最终结果的标准误差普遍公式。

下面是两个特例：

① 设 $y=\alpha_1\pm\alpha_2$

$$\sigma_y=(\sigma^2_{\alpha_1}+\sigma^2_{\alpha_2})^{\frac{1}{2}} \tag{1-27}$$

② 设 $y=\alpha_1/\alpha_2$

$$\sigma_y=y\left(\frac{\sigma^2_{\alpha_1}}{\sigma^2_1}+\frac{\sigma^2_{\alpha_2}}{\sigma^2_2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1-28}$$

至于平均值的标准误差的传递，与式(1-26) 相似，只是用平均值的标准值误差代替各分量的标准误差。

$$\sigma_{\bar{y}}=[(f'_{\alpha_1})^2\sigma_{\alpha_1}^2+(f'_{\alpha_2})^2\sigma_{\alpha_2}^2+\cdots+(f'_{\alpha_n})^2\sigma_{\alpha_n}^2]^{\frac{1}{2}}$$

**【例题 2】** 在气体温度测量实验中，用理想气体公式 $T=\dfrac{pV}{nR}$测定温度 $T$，今直接测量的 $p$、$V$、$n$ 数据及其精密度如下：

$$p=(50.0\pm0.1)\text{mmHg}(1\text{mmHg}=133.322\text{Pa})$$

$$V=(1000.0\pm0.1)\text{cm}^3$$

$$n=(0.0100\pm0.0001)\text{mol}$$

$$R=62.4\times10\text{cm}^3\cdot\text{mmHg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

由式(1-28) 可计算 $T$ 的精密度 $\Delta T$ 如下：

$$\Delta T=\frac{pV}{nR}\left(\frac{\Delta p^2}{p^2}+\frac{\Delta n^2}{n^2}+\frac{\Delta V^2}{V^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$=80.2\left[\left(\frac{0.1}{50}\right)^2+\left(\frac{0.0001}{0.01}\right)^2+\left(\frac{0.1}{1000}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$=80.2[4\times10^{-6}+1\times10^{-4}+1\times10^{-8}]^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta T=\pm0.8\ (\text{K})$$

即最终结果是(80.2±0.8) K。

**【例题 3】** 摩尔折射度 $[R]=\dfrac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\dfrac{M}{\rho}$，设苯的 $n=1.498\pm0.002$、$\rho=0.879\pm0.001$ $(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$、$M=78.08\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，间接测量 $[R]$ 的百分误差计算如下。

由普遍公式(1-26) 得：

$$\Delta[R]=\left\{\left(\frac{\partial[R]}{\partial n}\right)^2(\Delta n)^2+\left(\frac{\partial[R]}{\partial\rho}\right)^2(\Delta\rho)^2\right\}^{\frac{1}{2}}$$

将

$$\frac{\partial[R]}{\partial n}=\frac{M}{\rho}\left[\frac{6n}{(n^2+2)^2}\right]=\frac{78.08}{0.879}\left[\frac{6\times1.498}{(1.498^2+2)^2}\right]=44$$

$$\frac{\partial[R]}{\partial\rho}=-\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\left(\frac{M}{\rho^2}\right)=-\left(\frac{1.498^2-1}{1.498^2+2}\right)\left[\frac{78.08}{(0.879)^2}\right]=-29.6$$

$$\Delta n=0.002,\Delta\rho=0.001$$

代入上式得

$$\Delta[R]=[44^2\times(2\times10^{-3})^2+(-29.6)^2\times(10^{-3})^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$=[7.7\times10^{-3}+8.3\times10^{-4}]^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta[R]=9\times10^{-2}$$

$$\frac{\Delta[R]}{[R]}=\frac{9\times10^{-2}}{26.0}=3.4\times10^{-3}(\text{或 }0.3\%)$$

3. 间接测量中最终结果的可靠程度

在有限次的测量中，$\bar{y}$ 的可靠程度应以 $3\sigma_{\bar{y}}$ 表示为妥。但 $\sigma_{\bar{y}}$ 的计算频繁，所以在粗略近似中，认为可以用 $\Delta y$ 来代替 $3\sigma_{\bar{y}}$，表示 $\bar{y}$ 的可靠程度。当然，这种看法是不严格的，但因为在大多数情况下，算出的 $\Delta y$ 总比 $3\sigma_{\bar{y}}$ 要大一些，所以作为初步评判最终结果的质量依据还是具有一定价值的，在严格的工作中，则应按 $3\sigma_{\bar{y}}$ 来判断。

4. 进行间接测量工作前应考虑的若干重要问题

(1) 仪器的选择

在前面直接测量工作中谈到，选择仪器的精密度应不劣于实验要求的精密度。在间接测

量中，就涉及对各物理量的精密度应如何要求的问题。由式(1-20)、式(1-21)、式(1-23)、式(1-25)等可见，各分量的精密度应大致相同，这样才最为合适。因为若某一分量的精密度很差，则最终结果的精密度主要由此分量的精密度所确定，这时，改进其他分量的精密度，并不能改善最终结果的精密度。

(2) 测量过程中最有利条件的确定

测量的最有利条件是使测量误差最小所需的条件，今以电桥测定电阻为例，予以说明如下：

以电桥测电阻时，电阻 $R_x$ 可由下式算出：

$$R_x = R\frac{l_1}{l_2} = R\frac{l-l_2}{l_2} \tag{1-29}$$

式中，$R$ 是已知电阻；$l$ 是电阻线全长；$l_1$、$l_2$ 是电阻线两臂之长。间接测量 $R_x$ 的平均误差决定于直接测量 $l_2$，将式(1-29) 取对数后微分，并将 $dR_x$、$dl_2$ 换成 $\Delta R_x$、$\Delta l_2$

得
$$\left|\frac{\Delta R_x}{R_x}\right| = \frac{l}{(l-l_2)\ l_2}\Delta l_2 \tag{1-30}$$

因为 $l$ 是常数，所以$(l-l_2)\ l_2$ 为最大时，即当

$$\frac{d}{dl_2}[(l-l_2)l_2]=0 \tag{1-31}$$

或
$$l-2l_2=0,\ l_2=\frac{l}{2} \tag{1-32}$$

时，$R_x$ 的相对平均误差最小。

这就是用电桥测量电阻的最有利条件，在大多数物化实验中，常常可以用类似的分析来预先选定某些较佳的实验条件。

5. 间接测量的最终结果与标准值的比较

最终结果为 $y$，其精密度为 $\Delta y$，我们可以粗略认为 $y_{标准}$ 应落在 $y\pm\Delta y$ 的范围内，如果确属如此，结果便是正常的，如果 $|y_{标准}-y|$ 比 $\Delta y$ 要大很多，说明有较大的系统误差存在，应设法找出这种系统误差的根源。

从某种意义上讲，常常希望在实验结果中出现不是由仪器刻度不准或药品不纯或主观读数不准等原因造成的系统误差，因为这是对客观世界认识到一个新的更高阶段的重要标志。为了做到这一点，就需要在测定前仔细校正所有仪器，纯化所用药品，并改善仪器本身的精密度和测定结果的精密度。

**六、有效数字**

前面谈到，实验中测定的物理量 $x$ 值的结果应表示为 $\bar{x}\pm a$，即有一个不确定范围 $a$，因此在具体记录数据时，没有必要将 $\bar{x}$ 的位数记得超过 $a$ 所限定的范围，例如称量某物重量，得结果为$(1.2345\pm0.0004)$g，其中 1.234 都是完全确定的，末尾数字 5 则不确定，它只告诉出一个范围 1～9，一般称所有确定的数字(不包括表示小数点位置的“0”) 和这位有疑问的数字在一起为有效数字。记录和计算时，仅需记下有效数字，多余的数字都不必记。如果一个数据未标明不确定范围(即精密度范围)，则严格来说，这个数据的含义是不清楚的，下面扼要介绍一些有关规则。

1. 有效数字的表示方法

① 误差(平均误差和标准误差) 一般只有一位有效数字，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，在数字上应与误差的最后一位划齐，例如记成 $1.35\pm0.01$ 是正确的，若记成 $1.351\pm0.01$ 或 $1.3\pm0.01$，意义就不清楚了。

③ 为了明确地表明有效数字，一般常用指数表记法，因为表示小数位置的“0”不是有