

74227

基本館藏

高等學校教學用書

物理化學實驗

上 冊

H. K. 伏洛勃約夫
B. A. 戈爾茨希米特 著
M. X. 卡拉別捷揚茨

高等教育出版社

343
5/2334.2

74227

高等學校教學用書



物理化學實驗

上 冊

H. K. 伏洛勃約夫
B. A. 戈爾茨希米特 著
M. X. 卡拉別捷揚茨
商 變 爾 譯

高等教育出版社



本書係根據國立化學科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的伏洛勃約夫 (Н. К. Воробьев)、戈爾茨希米特 (В. А. Гольцшмидт) 和卡拉別捷揚茨 (М. Х. Караетьянц) 合著的“物理化學實驗” (Практикум по физической химии) 1952 年第二版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等化學工業學校與化學工程系的教學參考書。

本書分二冊出版：上册內容為誤差理論、圖解法、分子量的測定、量熱測量、蒸汽壓、均一與多相平衡與化學動力學。下冊內容為導電度、電動勢、電極過程、氣體導熱性、分子結構。

物 理 化 學 實 驗

上 冊

Н. К. 伏洛勃約夫

В. А. 戈爾茨希米特 著

М. Х. 卡拉別捷揚茨

商 變 爾 譯

高 等 教 育 出 版 社 出 版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

書號 13010-63 開本 850×1168 1/32 印張 5 1/4 插頁 3=6 字數 129,000

一九五四年九月上海第一版

一九五六年六月上海第三次印刷

印數 5,811-6,800

定價(10) 華 0.70

第一版序節錄

在近代科學成就的水平上，敘述實驗的方法和技術方面的教學參考書，對高等學校化工系的學生來說是十分必要的，這種必要性引起了我們編寫這本物理化學實驗指導的動機。

在實驗的選擇和材料的說明上，作者儘可能使理論問題緊密地切合實際，把理論在實驗中的指導作用表現出來，使學生在實驗工作中學會運用數學。對研究方法與在現代研究實驗室和工廠實驗室中所應用的儀器也詳細地加以敘述。

實驗方法的本身、實驗進行的條件與實驗的對象儘可能地使與未來工程師在自己實際工作中所能遇到的實際條件相接近。

本書敘述了三十多個實驗。除了一切現有物理化學實驗指導中常見的古典實驗以外，還包括了某些新的實驗（如氣相中平衡的研究、順容性的測定、折射測量、偶極矩的測定等）；除此以外，關於化學動力學與電化學（電動勢）的各章也增加了篇幅。

由於近來在物理化學測量中廣泛應用了電子管，因此在本書附錄中，敘述了關於電子管工作原理的某些基本知識與基於電子管的作用而作成的儀器。

本書的每一章都分為理論與實驗二部份。理論部份是爲了要使學生能夠有意識地完成這一章任一實驗的目的而寫成的，但是它並不代替、也不重複理論課程。“多相平衡”這一章是一個例外，此章理論部份份量較有增加；這是因爲想要有系統地敘述很多物理化學教科書說得不夠完全的問題的緣故。

在實驗部份中，每一實驗開始時有一簡短的引言。其次說明測量的儀器和方法，指出實驗數據的處理法。在某些個別情況下，引言是比較長了些，比較詳細地討論了一些理論性的問題（例如在“多相平衡”、

“導電度”、“電動勢”諸章中)。

在編寫本書時，主要考慮了伊凡諾夫化學工程學院物理化學教研室的工作經驗，同樣也考慮了榮獲列寧勳章的莫斯科門德雷耶夫化學工程學院物理化學教研室的工作經驗。

本書的編寫工作是如下分工的：“氣相反應平衡常數之測定”、“電解質的導電度”、“電動勢”諸章由 H. K. 伏洛勃約夫副教授寫的，“測量誤差、其起因及計算法”、“圖解法在物理化學中的應用”、“以凍點降低法與沸點升高法測定溶質的分子量”、“量熱測量”、“易揮發液體飽和蒸汽壓的測定”、“氣體的導熱性”、“分子結構”諸章由 B. A. 戈爾茨希米特教授寫的，“多相平衡”、“化學動力學”、附錄“恆溫器之構造與裝置”由 M. X. 卡拉別捷揚茨副教授寫的。附錄“電子管及其應用”是由 H. II. 蘇洛佛耶夫工程師寫的。

第二版序

在本書第二版中作了下列主要的修改：

1. 改寫了“量熱測量”一章。
2. 稍為刪削了、並部份改寫了“多相平衡”和“化學動力學”二章中的理論部份。
3. 改寫了“電動勢”一章。
4. 重寫了“氣體的導熱性”一章。

除此以外，第一版中的若干缺點與錯誤在本書中也得到了改正。

讀者們，特別是 K. II. 米獻科教授及其同工作者，對本書第一版缺點的改進提了很多寶貴的意見，作者對他們謹致謝意。

H. K. 伏洛勃約夫

M. X. 卡拉別捷揚茨

上 册 目 錄

第一版序節錄

第二版序

第一章 測量誤差、其起因及計算法	1
誤差的發生	1
絕對誤差與相對誤差	3
參考書	14
第二章 圖解法在物理化學中的應用	15
比例尺的選擇	16
線性方程式諸常數的測定	17
函數改造成線性形式	22
圖解法測定常數時比例尺的意義	25
測定反應級數的圖解法	27
參考書	28
第三章 以凍點降低法與沸點升高法測定溶質的分子量	29
理論部份	
計算分子量的諸基本方程式	29
實驗部份	
柏克曼溫度計	31
凍點降低測量	34
沸點升高測量	36
參考書	39
第四章 量熱測量	40
理論部份	
引言	40
熱力學第一定律	40
蓋斯定律	41
鹽類水化物形成熱之計算	42
中和反應	43
實驗部份	
具有電熱器的量熱計的構造	44
量熱計常數之測定	45
鹽類溶解熱之測定	47
硫酸銅水化物形成熱之測定	47
參考書	48
第五章 氣相反應平衡常數之測定	49
理論部份	
化學平衡概念	49

反應等溫線方程式	50
平衡常數與溫度的關係	50
實驗部份	
1. 反應 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 平衡的研究	53
進行反應的條件與平衡常數的解析式	54
裝置的說明	56
混合氣體的分析	58
操作程序	61
2. 反應 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 平衡的研究	61
進行反應的條件及平衡常數的解析式	62
研究反應 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 平衡裝置的說明	65
研究反應 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 平衡裝置的說明	68
操作程序	71
3. 反應 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 平衡的研究	72
進行反應的條件與平衡常數的解析式	72
裝置的說明	73
參考書	76
第六章 易揮發液體飽和蒸汽壓的測定	78
理論部份	
飽和蒸汽壓與溫度的關係	78
實驗部份	
飽和蒸汽壓測量法	79
參考書	81
第七章 多相平衡	82
理論部份	
1. 物理化學分析	82
引言	82
熔度圖	82
冷卻曲線	83
2. 相律	84
引言	84
相	84
成分	84
自由度	85
相律	86
3. 完全互溶液體	87
理想溶液	87
非理想溶液	90
亨利定律	92
槓桿規則	93
4. 有限互溶液體	94
引言	94
溫度-組成圖	94
溫度對溶度的影響	95

具有下臨界點之系統	97
5. 熔化物狀態圖(熔度圖)	97
引言	97
同晶混合物	98
非同晶混合物的熔度圖	99
低熔混合物	100
形成穩定化合物的非同晶混合物	103
形成不穩定化合物的非同晶混合物	104
固態有限互溶混合物	105
實驗部份	
1. 二元混合物(全部互溶液體)蒸餾的研究	106
引言	106
測量儀器與方法	107
測量結果的處理	108
檢查問題與習題	109
2. 互溶液體的研究	109
引言	109
測量方法	113
觀察結果的處理	115
檢查問題與習題	115
3. 二元系統結晶的研究	116
引言	116
測量儀器與方法	116
高溫時的研究	116
實驗的進行	118
觀察結果的處理	118
低溫時的研究	119
觀察結果的處理	120
檢查問題與習題	121
參考書	121
第八章 化學動力學	122
理論部份	
濃度、溫度與催化劑對反應速率的影響	122
反應速率	122
反應的動力學分類	123
反應級數的測定	124
溫度對反應速率的影響	125
催化劑對反應速率的影響	127
反應速率的測量	128
實驗部份	
1. 蔗糖轉化速率的研究	129
引言	129
光學性質	129
儀器	130
測量方法	132

觀察結果的處理	133
檢查問題	134
2. 葡萄糖旋光改變反應速率的研究	135
引言	135
測量儀器與方法	135
觀察結果的處理	136
3. 氫離子存在時酯類皂化速率的研究	136
引言	136
測量方法	137
觀察結果的處理	138
檢查問題與習題	138
4. 氫氧離子存在時酯類皂化速率的研究	139
引言	139
測量儀器與方法	139
滴定法	140
觀察結果的處理	141
導電度法	142
觀察結果的處理	142
檢查問題	144
5. 丙酮碘化反應速率的研究	144
引言	144
測量方法	145
觀察結果的處理	145
檢查問題	146
參考書	146
附錄一 恆溫器的構造與裝置	147
附錄三 附表	149
附錄四 圖表計算圖	154
圖表計算圖 I 溶液與二元混合物中重量濃度與克分子濃度的相互換算 ... 插頁	
圖表計算圖 II 平衡常數、蒸汽壓、速率常數(溫度範圍 250—400°K)	
圖表計算圖 III 平衡常數、蒸汽壓、速率常數(溫度範圍 320—770°K)	
圖表計算圖 IV 一級反應的速率常數	
圖表計算圖 V 二元弱電解質的解離常數	
人名對照表	155

第一章 測量誤差、其起因及計算法

誤差理論使我們有可能來估計錯誤的程度，並在某些情形中闡明與消除這些誤差的起因。

誤差的發生 測量的準確性在任何實驗工作中都具有巨大的意義。

經驗證明：某一量重複測量的結果各不相同，這是由於儀器的不完善、觀察者的種種個別特點、不能完全無誤地使實驗條件保持不變等的緣故。

如測量某一量 n 次得 $a_1, a_2, \dots, a_n$ 諸值，且其實際值為 x 時，則顯然在每一個這樣的測量中都含有單獨測量的誤差 Δa_i ，於此

$$\Delta a_1 = x - a_1, \Delta a_2 = x - a_2, \dots, \Delta a_n = x - a_n \quad (1)$$

或其一般形式為：

$$\Delta a_i = x - a_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (1a)$$

現在來看一下測量誤差發生的原因、消除此種原因的可能性及對錯誤的估計問題。

誤差起因之一即為儀器的有限準確度，亦即所測之量對其實際值之偏差。舉例來說，在應用具有刻度為 0.1° 的溫度計時，在最良好的情況下，可以約略（用目）讀出 0.01° 。如果實驗的要求是測量溫度上升幾度，隨便說，上升 5° 的話，那末在此情況下準確度將不超過 0.2% 。

在分析天平上稱量可以準確到 0.0001 克。顯然，在這樣的天平上稱量重 50 克的物體時，造成的誤差為 0.0002% 。

因為在進行測量時，除了儀器準確度有限因之造成誤差以外，尚有

由於其他種種原因而引起的誤差，所以準確度更為減少。

與儀器準確度無關的誤差，可以分為兩類：系統誤差與偶然誤差。

由於儀器的構造不夠精細和其指出的數量不夠正確的緣而出現的誤差（溫度計、吸移管、滴定管刻度的不正確，未經校準的小砝碼，天平零點的移動，儀器漏氣等）均屬於系統誤差。

系統誤差一定可以，而且應當被除去。為此目的，應當將所有儀器精細地加以校準，或者以校準過的儀器來代替。

在某些情形中，可以在儀器所指的數量中引入某些相應的校正。舉例說，將某一溫度計與經過校準的溫度計（標準）作比較時，即可知溫度計上的劃分不正確。對於此一溫度計與經過校準的溫度計，記錄某幾個溫度的讀數之後，就應該作出這樣的圖表，利用這一圖表，根據在此溫度計上所讀出的溫度，就可以找到經過校準的溫度計所應指出的溫度。有時候爲了要使測量更準確起見，雖然在已經經過校準的儀器的情況下，還是需要再經校正的，如爲了將在空氣中物體的重量換算爲在真空中物體的重量就是一個例子。

偶然誤差是由一系列原因產生的，與此一系列原因有關的是實驗者主觀的性質——他的感官的靈敏性與實驗技巧。

與實驗者感官的特徵有關的誤差的例子可以有下面這些：用有色指示劑滴定時眼睛對不同顏色的感覺不夠靈敏；在使用電話裝置進行實驗時聽覺的不夠發達，在這些裝置中，讀出來的數字是與電話中聲音的增強或消失聯繫着的；以及其他等等。

進行測量的各種條件同樣是這些偶然誤差的成因。測量某量的重複實驗應該在同樣的外界條件下進行。在實際上，雖然有一些儀器被認為可供保持某些條件，如溫度（恆溫器）、壓力（恆壓器）等不變之用，但是要使外界條件全部相同仍是十分困難的。外界條件的改變及其可能的影響是如此各式各樣，以至有時候很難加以考慮與調節，而全部消除外界條件的影響是不可能的。

偶然誤差的特點是：偶然誤差之值可爲正，亦可爲負，其幾率相等。這就是說，在測量某量時，可以同樣可能地得到大於或小於其真值的測量結果。用增加單獨測量次數的方法可以減少偶然測量的誤差，因此可以得到較準確的結果。

絕對誤差與相對誤差 下列諸方程式(1a)系統：

$$\Delta a_i = x - a_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

預先給定了諸單獨測量誤差的性質。

在上述諸方程式中， $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ 諸量由所作的測量而得到，是已知的。 x 量——所測之量的實際數值——是未知的，因此誤差 Δa_i 未能直接算出。

方程式系統(1a)到現在爲止僅只具有原則上的意義，爲了使系統(1a)能用以計算誤差，就必須弄清楚：所測之量的實際值應作何理解。

在 n 次測量的情況下將方程式(1)左邊各部份加和，即得

$$\Delta a_1 + \Delta a_2 + \dots + \Delta a_n = nx - (a_1 + a_2 + \dots + a_n)$$

或

$$x = \frac{\Delta a_1 + \Delta a_2 + \dots + \Delta a_n}{n} + \frac{(a_1 + a_2 + \dots + a_n)}{n}。$$

顯然，在正誤差和負誤差幾率相等的情況下，當 n 增加時，右邊第一項趨近於零。因此可以把諸單獨測量的算術平均看作實際值 x ，亦即

$$x = \bar{a} = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n}, \quad (2)$$

而系統(1a)可寫成：

$$\Delta a_i = \bar{a} - a_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n。 \quad (3)$$

系統(3)可以使我們用來計算諸單獨測量的誤差。

Δa_i 的個別數值可爲正，亦可爲負。

爲了標明整系列測量的特點，引入了平均誤差

$$\Delta \bar{a} = \pm \frac{\Delta a_1 + \Delta a_2 + \dots + \Delta a_n}{n} \quad (4)$$

的概念。

計算平均誤差有兩種方法：根據方程式(4)考慮到諸個別誤差的符號，和根據下列方程式

$$\Delta\bar{a} = \pm \frac{(\Delta a_1) + (\Delta a_2) + \cdots + (\Delta a_n)}{n} \quad (4a)$$

並不考慮其符號。方程式(4a)中的括號表示所取的僅只是 Δa_i 量的絕對值；括號前的兩個符號(即±號——譯者)指出正的平均誤差和負的平均誤差的幾率是相等的。

引入誤差概念的旨在於鑑別所進行的諸測量的質量，因此在選擇計算平均誤差的方法時，我們應當提到那些得到最正確的鑑別測量的方法。凡是實驗進行得愈仔細，那末諸單獨測量與平均值間的偏差愈小，而全部測量中最大與最小測量間的差別也愈小。

在按方程式(4)計算時，可能出現這樣的情況：雖然諸單獨測量值的變動很大，雖然諸最大與最小測量間的差別很大(這就是指出了實驗的不準確)，但是由於正量和負量加和的關係，平均誤差 $\Delta\bar{a}$ 之值仍將等於零。在這種情況下，雖然實驗作得很壞，但仍將得到好的評價。在按方程式(4a)計算時，這種情況就不會發生，因為 $\Delta\bar{a}$ 永遠不會等於零。

將方程式(4a)中的 $\Delta a_1, \Delta a_2$ 等以相應的差 $(\bar{a} - a_1), (\bar{a} - a_2)$ 等代替，得：

$$\Delta\bar{a} = \pm \frac{(\bar{a} - a_1) + (\bar{a} - a_2) + \cdots + (\bar{a} - a_n)}{n} \quad (5)$$

試以下列說明方程式(5)的計算。對某一線圈的電阻(以歐姆表示)進行兩系列的測量。

在第一系列中得到下列結果：

$$R_1 = 1.38, R_2 = 1.36, R_3 = 1.37, R_4 = 1.38, R_5 = 1.35;$$

在第二系列中：

$$R'_1 = 1.40, R'_2 = 1.32, R'_3 = 1.35, R'_4 = 1.38, R'_5 = 1.39.$$

對第一系列來說：最大值與最小值之差為：

$$1.38 - 1.35 = 0.03,$$

算術平均 $\bar{R}$ 為

$$\bar{R} = \frac{1.38 + 1.36 + 1.37 + 1.38 + 1.35}{5} = 1.368$$

與

$$\begin{aligned} \Delta \bar{R} &= \pm \frac{(1.368 - 1.38) + (1.368 - 1.36) + (1.368 - 1.37) + (1.368 - 1.38) + (1.368 - 1.35)}{5} = \\ &= \pm 0.01. \end{aligned}$$

對於第二系列來說，最大值與最小值之差為

$$1.40 - 1.32 = 0.08,$$

$$\bar{R}' = \pm \frac{1.40 + 1.32 + 1.35 + 1.38 + 1.39}{5} = 1.368$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{R}' &= \pm \frac{(1.368 - 1.40) + (1.368 - 1.32) + (1.368 - 1.35) + (1.368 - 1.38) + (1.368 - 1.39)}{5} = \\ &= \pm 0.026. \end{aligned}$$

因為第一系列諸單獨測量的變動較在第一系列測量中為小，故第一系列的測量較好。在第一系列中最大的偏差是 0.03，在第二系列中最大的偏差是 0.08。與測量的質量相適應，平均誤差之值各為 0.01 與 0.026。

爲了更好地掌握上述一切，建議讀者獨立地按方程式(4)計算此兩系列的絕對平均誤差。計算將表明：第一系列的 $\Delta \bar{R}$ 將比第二系列者爲大，也就是說此兩系列測量的質量的鑑別是不正確的。此一結果可用以說明根據方程式(5)進行計算的合理性。

誤差 Δa 稱爲絕對誤差。這樣的稱呼表示這些誤差的數值是與所測之量的符號無關。

爲了建立誤差之值與所測之量間的關係，引入了相對誤差的概念，相對誤差的定義就是：絕對誤差的平均值與所測量的真值(即其算術平均值)之商：

$$\frac{\Delta \bar{a}}{\bar{a}} = \pm \frac{(\Delta a_1) + (\Delta a_2) + (\Delta a_3) + \cdots + (\Delta a_n)}{na} \quad (6)$$

絕對誤差之值可以使我們來判斷所作實驗的精細與否和諸測量儀器的選擇正確與否。但是它不能全部鑑別諸測量的準確度。例如在測量 50 厘米的長度時， ± 0.01 厘米的誤差相當於 $\pm \frac{0.01}{50} = \pm 0.0002$ 的相對誤差。在同樣 ± 0.01 厘米的絕對誤差中，在測量 1.00 厘米的長度時，相對誤差將為 ± 0.01 ，亦即為第一種情形的 50 倍。

因此在上面兩種情形中，測量長度的方法是相同的，但在第一種情形中非常好（相對誤差 0.02%），而對第二種情形就不夠準確了（相對誤差 1.0%）。

實驗相對誤差的計算。爲了測定某一給定量，常常不得不測量好幾個數量（爲一定的方程式與給定量聯接起來的），然後從直接量得的數值中算出此給定量。此種測量法稱爲間接測量法。顯然，在諸單獨直接測量中所造成的誤差將會引起在計算給定量時的誤差。

爲了得到某一量，可以利用各式各樣的間接方法，也可以應用不同的儀器，其結果無論直接量得的數量，或以各種不同的方法和儀器計算出來的數量，都將具有不同的誤差。在不同的情況中事先分析一下這些誤差，可以作爲選擇研究方法的指導。

可以舉由凍點降低法所得的數據，計算在溶液中不解離物質的分子量，來作爲間接測量的一個例子。爲此，利用了下列方程式

$$M = \frac{1000 K_{\text{f}} g}{g_0(t_0 - t)} = \frac{1000 K_{\text{f}} g}{g_0 \delta} \quad (7)$$

下列各量是直接測量得到的：溶質之重 g ，溶劑之重 g_0 與溶劑凍點之降低 $\delta = t_0 - t$ （ t_0 —溶劑凍點， t —稀溶液凍點）；凍點降低常數 K_{f} 由參考表中查得。

根據式(7)，可以計算溶質的分子量 M （對於稀溶液而言）。測定 M 之誤差 ΔM ，將爲諸直接測得量的誤差 Δg 、 Δg_0 、 $\Delta \delta$ 的函數。

在上述例子中，計算而得之量是作為三個獨立變數的函數來處理的。

如果某量 y 為諸獨立變數 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n$ 之函數，則可通書為：

$$y = f(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n). \quad (8)$$

表示 M 的方程式 (7) 為一般方程式 (8) 之特殊情形。

為了簡易明瞭，我們僅限於討論一個變數，試求在結果的誤差 Δy 與誤差 $\Delta\alpha_1, \Delta\alpha_2, \dots, \Delta\alpha_n$ 間的關係。

對此種最簡單的情形，方程式 (8) 取下列形式：

$$y = f(\alpha).$$

如測量時之誤差為 $\Delta\alpha$ ，則計算結果 y 將含有誤差 Δy ，即

$$y + \Delta y = f(\alpha + \Delta\alpha).$$

假定 $\Delta\alpha$ 與一比較為微小量，則可以將 $f(\alpha + \Delta\alpha)$ 分解成泰勒級數，並可以僅取前兩項：

$$y + \Delta y = f(\alpha + \Delta\alpha) = f(\alpha) + \frac{df}{d\alpha} \Delta\alpha + \left[\frac{d^2 f}{d\alpha^2} \frac{(\Delta\alpha)^2}{2!} + \frac{d^3 f}{d\alpha^3} \frac{(\Delta\alpha)^3}{3!} + \dots \right],$$

在括弧內各項，因為過於微小，可以不計。因為 $y = f(\alpha)$ ，所以

$$\Delta y = \frac{df}{d\alpha} \Delta\alpha = f'_\alpha \Delta\alpha.$$

在方程式 (8) 的一般情形中，得：

$$\Delta y = \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_1} \right) \Delta\alpha_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_2} \right) \Delta\alpha_2 + \dots = f'_{\alpha_1} \Delta\alpha_1 + f'_{\alpha_2} \Delta\alpha_2 + \dots, \quad (9)$$

其中個別導數 $f'_{\alpha_1}, f'_{\alpha_2}, \dots$ 等為函數 f 對變數 $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ 等的偏導數。方程式 (9) 即為根據對應的直接測得量的誤差，來計算其結果的絕對誤差問題的解答。

方程式 (8) 之微分引得這樣的結果：

$$dy = f'_{\alpha_1} d\alpha_1 + f'_{\alpha_2} d\alpha_2 + f'_{\alpha_3} d\alpha_3 + \dots. \quad (10)$$

與方程式 (9) 相比較，可見能將 dy 代替 Δy ， $d\alpha_i$ 代替 $\Delta\alpha_i$ 。

但是此種代替僅只有在方程式 (9) 是正確無誤的條件下方有可

能,也就是說,只有在諸絕對誤差 $\Delta\alpha_i$ 與一相較爲一微小量的條件下方有可能,這一條件在上面已經提到過了。

實驗儀器誤差的數值經常比一小,因此方程式(9)是正確的,因而由方程式(10)轉化成方程式(9)是有根據的。

事先將方程式(8)微分,接着將 $d\alpha_i$ 以 $\Delta\alpha_i$ 代替,可將相對誤差 $\frac{dy}{y}$ 的計算大爲簡化。

因爲 $\frac{dy}{y} = d \ln y$, 所以要得到測量結果相對誤差的一般式,必須要取方程式(8)之自然對數,然後將所測諸量 $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ 視爲獨立變數,而微分此對數。

實際上

$$\ln y = \ln f(\alpha_1, \alpha_2, \dots)$$

$$d \ln y = \frac{dy}{y};$$

$$\begin{aligned} d \ln f(\alpha_1, \alpha_2, \dots) &= \frac{1}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_1} \right) d\alpha_1 + \frac{1}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_2} \right) d\alpha_2 + \dots = \\ &= \frac{f'_{\alpha_1}}{f} d\alpha_1 + \frac{f'_{\alpha_2}}{f} d\alpha_2 + \dots \end{aligned}$$

由此得

$$\frac{dy}{y} = \frac{f'_{\alpha_1}}{f} d\alpha_1 + \frac{f'_{\alpha_2}}{f} d\alpha_2 + \dots$$

如將諸微分以絕對誤差代替,則得

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{f'_{\alpha_1}}{f} \Delta\alpha_1 + \frac{f'_{\alpha_2}}{f} \Delta\alpha_2 + \dots; \quad (11)$$

就這樣,方程式(9)與(11)就是計算測量結果的絕對誤差與相對誤差的一般式。如欲計算極限誤差,亦即最大誤差,方程式(9)與(11)應寫成更詳盡的形式:

$$\Delta y = \pm [(f'_{\alpha_1} \Delta\alpha_1) + (f'_{\alpha_2} \Delta\alpha_2) + \dots], \quad (9a)$$

$$\frac{\Delta y}{y} = \pm \left[\left(\frac{f'_{\alpha_1} \Delta\alpha_1}{f} \right) + \left(\frac{f'_{\alpha_2} \Delta\alpha_2}{f} \right) + \dots \right]. \quad (11a)$$

計算相對誤差的幾種個別情形。可以將函數(f)