

高等学校教材

物理化学实验

〔第二版〕 东北师范大学等校 编

高等教育出版社



3

高等学校教材

物理化学实验

(第二版)

东北师范大学等校 编

高等教育出版社

高等学校教材
物理化学实验
(第二版)

东北师范大学等校

高等教育出版社出版

高等教育出版社照排中心照排

新华书店北京发行所发行

国防工业出版社印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 22.5 字数 540 000

1982年4月第1版 1982年5月第2版 1982年5月第1次印刷

印数 0 001—5 150

ISBN7-04-002117-X/O·759

定价 4.80 元

第二版前言

该书自1982年出版发行已有五年了。在这五年中，全国高师物理化学实验课作为独立的基础实验课开设得到了加强，教师队伍有所充实，仪器设备条件有不同程度的改善，在对学生的基本操作、基本技能和独立实验工作能力的培养上有了加强，还有一些院校开设了较高层次的选修课，从而使物理化学实验课的教学质量有了较明显的提高。几年来，几经试用此教材的院校曾提出了不少宝贵的修改意见。为了适应物化实验教学改革的形势，我们进行了该书的修订工作，并在修订中注意坚持以下几点：

1. 在物化实验选题上进行更新与补充。这次修订将基本实验题目增加到42个。这些实验题目照顾到各院校的实际，为教师选定实验题目留有充分的余地。

2. 在实验选题的内容中，注意选用不同方法、不同仪器和不同难度的实验。这样既便于教师选择实验内容以加强学生的基本训练，又便于教师选定独立实验题目，同时也为开设物化实验选修课的学校提供了方便。

3. 注意提供更多思考讨论题，培养学生的思考能力。

4. 在某些具有代表性的实验选题后面，增加了计算机程序，以利于学生掌握计算机处理实验数据的技术。考虑到当前使用的一般情况，采用APPLE II机，BASIC语言。

该书的修订仍保持了初版的风格。坚持把物理化学实验技术和仪器使用分散在各实验选题的后面。为了查阅方便，这些内容将在目录中列出。另外，书中基本上采用了SI单位制，对实验中某些atm，mmHg等压力单位仍予以保留，具体换算关系可参阅书后附录。

在修订中还注意尽可能反映近几年来全国高师院校物理化学实验教学改革的经验。书中部分内容取自有关院校在近几年全国高师物理化学实验教学经验交流会的论文，在此谨致谢意。

本书修订工作由东北师范大学(严忠、张河哲、吴子生、李永孚、曹汉瑾)、华东师范大学(陈龙武、张五昌、沈鹤柏)、上海师范大学(徐慧俭、王寿祥、龚福泰)、河北师范大学(张文智、魏雨)、华中师范大学(朱长缨)、天津师范大学(秦保罗、孙树珏、潘云祥)、华南师范大学(李星华、庄汉城)、四川师范大学(罗忠鉴)等八所院校*完成。

1987年10月在桂林会议上，由北京师范大学邓希贤、广西师范大学陈元发、哈尔滨师范大学沈访霞等同志对修订稿进行了认真的审查，并提出了宝贵意见。会后由东北师范大学又

* 修订工作分工如下：华东师范大学，实验2(I)、10、15、16、18、19、21、30、34、36、37、40；上海师范大学，实验8、9(I)、20、23、31(I)、41、42；河北师范大学，实验2(II)、22、33(II)；华中师范大学，实验5、13、14、29、33(I)及误差分析与数据处理；天津师范大学，实验9(II)、11、17、27及附录(IV)；华南师范大学，实验6、28及计算机程序；四川师范大学，实验39及教材全部初稿插图的绘制工作；东北师范大学，实验1、3、4、7、12、24、25、26、31(II)、32、35、38和全部演示实验及边讲边做实验。

作了进一步的修改。严忠教授负责整理和最后定稿。

由于我们的水平所限，错误与不当之处仍然在所难免，恳请使用本书的教师与同学多提宝贵意见，以便再次修订时予以修正。

编 者

1987年12月

初版前言

本教材是受教育部委托于1978年末着手组织编写的。可用作四年制高等师范院校化学系学生物理化学实验课教材，其他大专院校也可参考选用。

本教材编写时，分析了当前物理化学学科的迅速发展和实验仪器不断更新的形势；注意了各高等师范院校物理化学教学仪器的现状；吸收了兄弟院校的先进经验。在实验内容的选题上除选取以培养训练学生基本实验技能技巧，进一步加深基本理论和基本概念为目的的经典实验外，还选取了一些反映近代科学研究成果和化工生产新成就的内容共有三十一个实验，以开阔学生的视野。使用本教材的各兄弟院校可酌情取舍。

对于必要的实验技术、仪器构造原理、使用方法，本教材采取分散到各实验中，但又相对集中于某一题目之下的办法。对于实验讲座的内容既可以结合有关的实验进行讲解，也可以集中进行课堂讲授。

本教材考虑到物理化学实验课与物理化学课有密切联系，两者有相辅相成的特点。故在教材中选编了演示实验和边讲边做实验二十四，这些实验具有快速、直观、现象鲜明等特点，它将在配合物理化学课的教学改革，深化物理化学基本概念，丰富学生课外学习等方面起到积极的推动作用。

本教材由东北师范大学(严忠、张河哲、吴子生、黄敬安、李永孚)、华东师范大学(张五昌、陈龙武、沈鹤柏)、上海师范学院(王寿祥、龚福泰、邱志新)、河北师范大学(胡教平、**崔家毅**、刘桂存、张文智)、华中师范学院(朱长纓)、天津师范学院(潘云祥、张融、孙树珏、秦保罗)、华南师范学院(周良胜)、四川师范学院(罗忠鉴)等八所院校共同编写，并由东北师范大学负责主编工作。

1979年8月在苏州召开了审稿会，由北京师范大学(主审)、复旦大学(特邀)以及江苏师范学院、新乡师范学院、北京师范学院、陕西师范大学、湖南师范学院对教材进行了认真的审查，与会代表提出许多宝贵意见。会后编写单位做了进一步的修改。又根据1980年在长春召开的理科化学专业教学大纲审订会的精神，由主要编审人员于1981年12月在北京对本教材作了最后的审定修改。全书由东北师范大学严忠同志整理定稿。

本教材虽经多次修改，但因编者水平所限，缺点、错误在所难免，诚恳希望读者批评指正。

编者

一九八一年十二月

目 录

I 误差分析和数据处理

一、基本概念	(1)
二、误差分析	(5)
三、实验数据处理	(11)
四、方差分析	(20)
附录 正交试验设计初步	(26)
习题	(34)

II 学生实验

实验一 恒温槽装配和性能测试

.....	(37)
附录1 水银温度计的校正	(41)
附录2 贝克曼温度计的构造及其调正 使用方法	(42)
附录3 电子管继电器	(44)
实验二 燃烧热的测定	(45)
(I) 用氧弹量热计测定萘的燃烧热 ...	(45)
(II) 用绝热式量热仪测定萘的燃烧热	(49)
附录1 常用压缩气体钢瓶的使用及注 意事项	(53)
附录2 计算机程序	(54)
实验三 中和热的测定	(56)
实验四 凝固点降低法测相对分子 质量	(59)
实验五 液体饱和蒸气压的测定	(63)
附录 计算机程序	(66)
实验六 气相色谱法测无限稀释活 度系数及偏摩尔混合热 ...	(69)
附录1 气相色谱仪的工作原理及使用 方法	(76)
附录2 样品在81℃ 和 101℃ 时的蒸 气压	(79)

附录3 计算机程序	(79)
-----------------	--------

实验七 异丙醇-环己烷双液系相

图	(82)
---------	--------

附录 阿贝折射计的构造原理和使用

方法	(85)
----------	--------

实验八 金属相图

附录1 热电偶温度计	(91)
------------------	--------

附录2 UJ-36型携带式直流电势差计

的使用	(94)
-----------	--------

实验九 差热分析

(I) 用差热分析仪进行差热分析	(96)
------------------------	--------

附录1 差热分析仪(CDR-1型).....	(99)
------------------------	--------

附录2 差热峰面积的测量	(101)
--------------------	---------

(II) 用组装差热分析仪进行差热分析 ...	(102)
-------------------------	---------

实验十 差示扫描量热法测量固体

物质的热容	(106)
-------------	---------

实验十一 络合物组成和不稳定常

数的测定——等摩尔系

列法	(109)
----------	---------

附录1 72型分光光度计的构造原理和

使用方法	(114)
------------	---------

附录2 25型酸度计使用方法

实验十二 液相平衡

实验十三 甲基红的酸离解平衡常数的

测定	(122)
----------	---------

实验十四 氨基甲酸铵分解压的测

定	(126)
---------	---------

附录 化学纯氨基甲酸铵的制备

实验十五 合成氨反应的平衡常数

测定	(130)
----------	---------

实验十六 希托夫法测定离子的 迁移数	(135)	附录 751型分光光度计	(197)
实验十七 电导法测定难溶盐的 溶解度	(139)	实验二十九 异丙醇脱水复相催 化反应	(201)
附录 水的处理	(142)	附录1 毛细管流量计及其标定	(204)
实验十八 电极制备及电池电动 势的测定	(143)	附录2 管式电炉的制作与使用	(205)
附录 UJ-25型高电势电势差计 ...	(146)	实验三十 脉冲式微型催化反应 器评价催化剂活性 ...	(208)
实验十九 电池电动势法测定氯 化银的溶度积	(151)	实验三十一 表面张力测定	(212)
实验二十 电解质溶液的活度系 数测定	(154)	(I) 最大气泡压力法测定溶液的表 面张力	(212)
实验二十一 电动势法测定化学 反应的热力学函数 变化值	(158)	(II) 拉环法	(215)
实验二十二 碳钢在碳酸铵溶液中 极化曲线的测定 ...	(161)	附录 计算机程序	(218)
(I) 恒电流法测定极化曲线	(161)	实验三十二 空气吸附法测定固 体比表面	(222)
(II) 恒电势法测定极化曲线	(162)	实验三十三 BET法测定固体 物质的比表面	(226)
附录 盐桥的制备	(165)	(I) BET容量法	(226)
实验二十三 离子选择性电极的 制备和应用	(166)	附录1 77-84K时氮和氧的饱和蒸气 压(单位为mmHg)	(231)
附录 PHS-2型精密酸度计的使用 ...	(169)	附录2 氧蒸气温度计	(232)
实验二十四 蔗糖水解反应速度 常数的测定	(171)	附录3 高真空技术简介	(233)
附录 旋光仪的构造原理及使用方法	(174)	(II) BET静态重量法	(237)
实验二十五 乙酸乙酯皂化反应 速度常数的测定 ...	(177)	实验三十四 表面活性剂的临 界胶团浓度测定 ...	(241)
附录 电导仪的构造原理及使用方法	(180)	附录 滴体积法校正因子	(243)
实验二十六 丙酮碘化反应	(182)	实验三十五 吊片法测量表面压 ...	(244)
实验二十七 甲酸盐氧化反应动力 学	(187)	实验三十六 电渗	(248)
实验二十八 过渡金属络离子离 解速度常数的测定 ...	(193)	实验三十七 电泳	(252)
		附录 二种溶胶的制备	(254)
		实验三十八 粘度法测定高聚物相对 分子质量	(256)
		实验三十九 偶极矩的测定	(261)
		附录1 组装的介电常数测定仪和电容 池	(267)
		附录2 计算机程序	(268)
		实验四十 磁化率的测定	(273)
		实验四十一 碱金属原子光谱	

的剖析	(277)
实验四十二 X射线粉末照相法	
测定多晶结构	(284)

III 演示实验和边讲边做实验

实验一 绝热膨胀	(299)
实验二 苯胺在两个热源间的运动	
.....	(300)
实验三 单组分体系的相图	(301)
实验四 形成简单低共熔混合物	
的二组分体系相图	(303)
实验五 形成稳定中间化合物的	
二组分体系相图	(306)
实验六 形成不稳定中间化合物	
二组分体系相图	(308)
实验七 气相化学平衡	(310)
实验八 离子迁移	(312)
实验九 浓差电池的电动势	(314)
实验十 液接电势	(315)
实验十一 分解电压	(316)
实验十二 氢超电势	(317)
实验十三 电镀	(318)
实验十四 金属的腐蚀	(320)
实验十五 金属的钝化	(321)
实验十六 过氧化氢分解反应 ...	(323)
实验十七 反应速度常数和活化	
能的测定	(324)
实验十八 光化学反应	(326)
实验十九 复相催化	(327)
实验二十 两类乳状液	(328)
实验二十一 不溶性单分子膜的	
表面压	(329)
实验二十二 电渗	(330)
实验二十三 浮选	(331)
实验二十四 多用电化学示教板	
的使用	(332)

IV 附 录

附录一 国际单位制 (SI)	(334)
表1 SI基本单位	(334)
表2 具有专门名称的SI导出单位 ...	(334)
表3 其他单位制单位与国际单位制单位	
互换表	(335)
附录二 水的蒸气压	(336)
附录三 几种物质的蒸气压	(337)
附录四 水的密度	(337)
附录五 乙醇在不同温度时的密	
度	(338)
附录六 某些液体的密度	
.....	(338)
附录七 液体的折射率 (25℃) ...	(338)
附录八 水对空气的表面张力 ...	(339)
附录九 乙醇在水中的表面张力 ...	(339)
附录十 某些有机物在水中的表	
面张力	(339)
附录十一 液体的粘度	(340)
附录十二 水的粘度	(340)
附录十三 摩尔凝固点降低常数	
.....	(341)
附录十四 不同温度下 KCl 的	
溶解热	(341)
附录十五 某些有机化合物的	
燃烧热	(342)
附录十六 铂铑-铂(分度号LB-3)	
热电偶毫伏值与温度	
换算表(冷端为0℃) ...	(343)
附录十七 镍铬-镍硅(分度号EU	
-2)热电偶毫伏值与温	
度换算表(冷端为0℃) ...	(343)
附录十八 镍铬-考铜(分度号EA	
-2)热电偶毫伏值与温	
度换算表(冷端为0℃) ...	(344)

附录十九	饱和标准电池电动势 — 温度公式	(344)
附录二十	某些参比电极电势与 温度关系公式	(344)
附录二十一	水的电导率 κ	(345)
附录二十二	不同温度下KCl的 电导率 κ	(345)
附录二十三	一些离子在水溶液中 的摩尔电导 (25 °C) ...	(346)
附录二十四	强电解质的离子平均活 度系数 γ_{\pm} (25 °C).....	(347)

附录二十五	某些有机溶剂的介电 常数及偶极矩	(348)
附录二十六	常用酸溶液的相对密 度与百分浓度的关系	(348)
表 1	盐酸溶液	(348)
表 2	硫酸溶液	(348)
表 3	硝酸溶液	(349)
表 4	醋酸溶液	(349)
表 5	磷酸溶液	(350)

I 误差分析和数据处理

物理化学实验是研究物质的物理性质以及这些物理性质与其化学反应间关系的一门实验科学。在实验研究工作中，一方面要拟定实验的方案，选择一定精度的仪器和适当的方法进行测量；另一方面必须将所测得的数据加以整理归纳，科学地分析并寻求被研究变量间的规律。但由于仪器和感觉器官的限制，实验测得的数据只能达到一定程度的准确性。因此，在着手实验之前要了解测量所能达到的准确度以及在实验以后合理地进行数据处理，都必须具有正确的误差概念，在此基础上通过误差分析，选用最合适的仪器量程，寻找适当的实验方法，得出测量的有利条件。下面首先简要介绍有关误差等几个基本概念。

一、基本概念

1. 误差。在任何一种测量中，无论所用仪器多么精密，方法多么完善，实验者多么细心，所得结果常常不能完全一致而会有一定的误差或偏差。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。但习惯上常将两者混用而不加区别。

根据误差的种类、性质以及产生的原因，可将误差分为系统误差、偶然误差和过失误差三种。

系统误差：

这种误差是由于某种特殊原因所造成的恒定偏差，或者偏大或者偏小，其数值总可设法加以确定，因而一般说来，它们对测量结果的影响可用改正量来校正。系统误差起因很多，例如：

(1) 仪器误差。这是由于仪器构造不够完善，示数部分的刻度划分得不够准确所引起，如天平零点的移动，气压表的真空度不高，温度计、移液管、滴定管的刻度不够准确等。

(2) 测量方法本身的限制。如根据理想气体方程式测量某蒸气的相对分子质量时，由于实际气体对理想气体有偏差，不用外推法求得的相对分子质量总较实际的相对分子质量为大。

(3) 个人习惯性误差。这是由于观测者有自己的习惯和特点所引起，如记录某一信号的时间总是滞后、有人对颜色的感觉不灵敏、滴定等当点总是偏高等。

系统误差决定测量结果的准确度。它恒偏于一方，偏正或偏负，测量次数的增加并不能使之消除。通常是用几种不同的实验技术或用不同的实验方法或改变实验条件、调换仪器等以确定有无系统误差存在，并确定其性质，设法消除或使之减少，以提高准确度。

偶然误差：

在实验时即使采用了完善的仪器，选择了恰当的方法，经过了精细的观测，仍会有一些的误差存在。这是由于实验者的感官的灵敏度有限或技巧不够熟练、仪器的准确度限制以及许多不能预料的其他因素对测量的影响所引起的。这类误差称为偶然误差。它在实验中总是存在的，无法完全避免，但它服从几率分布。偶然误差是可变的，有时大，有时小，有时正，有时负。但如果多次测量，便会发现数据的分布符合一般统计规律。这种规律可用图 I-1 中的典型曲线表示，此曲线称为误差的正态分布曲线，此曲线的函数形式为：

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \text{ 或 } y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2x^2}$$

式中： h 称为精确度指数， σ 为标准误差， h 与 σ 的关系

为： $h = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}$ 。由图 I-1 中的曲线可以看出：

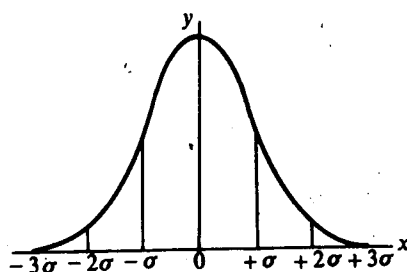


图 I-1 误差正态分布曲线

(1) 误差小的比误差大的出现机会多，故误差的几率与误差大小有关。个别特别大的误差出现的次数极少。

(2) 由于正态分布曲线与 y 轴对称，因此数值大小相同，符号相反的正、负误差出现的机率近于相等。如以 m 代表无限多次测量结果的平均值，在没有系统误差的情况下，它可以代表真值， σ 为无限多次测量所得标准误差。由数理统计方法分析可以得出，误差在 $\pm 1\sigma$ 内出现的几率是 68.3%，在 $\pm 2\sigma$ 内出现的几率是 95.5%，在 $\pm 3\sigma$ 内出现的几率是 99.7%，可见误差超过 $\pm 3\sigma$ 的出现几率只有 0.3%。因此如果多次重复测量中个别数据的误差之绝对值大于 3σ ，则这个极端值可以舍去。

偶然误差虽不能完全消除。但基于误差理论对多次测量结果进行统计处理，可以获得被测定的最佳代表值及对测量精密度的正确的评价。在基础物理化学实验中的测量次数有限，若要采用这种统计处理方法进行严格计算可查阅有关参考书。

过失误差：

这是由于实验过程中犯了某种不应有的错误所引起的，如标度看错、记录写错、计算弄错等。此类误差无规则可寻，只要多方警惕，细心操作，过失误差是可以完全避免的。

2. 准确度和精密度。准确度是表示观测值与真值接近程度；精密度是表示各观测值相互接近的程度。精密度高又称再现性好。在一组测量中，尽管精密度很高，但准确度不一定很好；相反，若准确度好，则精密度一定高。准确度与精密度的区别，可用图 I-2 加以说明。例如甲乙丙三人同时测定某一物理量，各分析四次，其测定结果图中以小圈表示。从图 I-2 上可见，甲的测定结果的精密度很高，但平均值与真值相差较大，说明其准确度低。乙的测定结果的精密度不高，准确度也低。只有丙的测得结果的精密度和准确度均高。必须指出的是在科学测量中，只有设想的真值，通常是以运用正确测量方法并用校正过的仪器多次测量所得的算术平均值或载之文献手册的公认值来代替的。

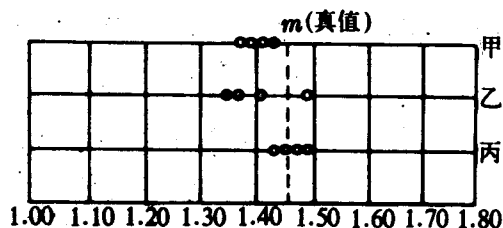


图 I-2 甲乙丙三人的观测结果示意图

3. 绝对误差与相对误差。绝对误差是观测值与真值之差。相对误差是指误差在真值中所占百分数。它们分别可用下列两式表示：

$$\text{绝对误差} = \text{观测值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$$

绝对误差的表示单位与被测者是相同的，而相对误差是无因次的。因此不同物理量的相对误差可以相互比较。这样，无论是比较各种测量的精密度或是评定测量结果的准确度，采用相对误差更为方便。

4. 平均误差和标准误差。为了说明测量结果的精密度，一般以单次测量结果的平均误差表示，即

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n}$$

式中： d_1, d_2, \dots, d_n 为第 1、2、...、 n 次测量结果的绝对误差。

单次测量结果的相对平均误差为：

$$\text{相对平均误差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中 \bar{x} 为算术平均值。

用数理统计方法处理实验数据时，常用标准误差来衡量精密度。标准误差又称均方根误差，其定义为 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n}}$ ， $i=1, 2, 3, \dots, n$ 。当测量次数不多时，单次测量的标准误差 σ 可按下式计算

$$\begin{aligned} \sigma &= \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} \end{aligned}$$

式中： d 为 $x_i - \bar{x}$ ， \bar{x} 是 n 个观测值的算术平均值，即 $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$ 。 $n-1$ 称为自由度，是指独立测定的次数减去处理这些观测值时所用的外加关系条件的数目。因此在有限观测次数时，计算标准误差公式中采用 $n-1$ 的自由度就起了除去这个外加关系条件 (\bar{x} 等式) 的作用。

用标准误差表示精密度要比用平均误差好，因为单次测量的误差平方之后，较大的误差更显著地反映出来，这就更能说明数据的分散程度。例如甲乙二人打靶，每人两次，甲击中处离靶中心为 1 和 3 寸，乙击中处则为 2 和 2 寸。这两人射击的平均误差都为 2。但乙的射击精密度要比甲的高些，因为按照最小二乘方原理，甲的误差乘方和是 $1^2 + 3^2 = 10$ ，而乙的是 $2^2 + 2^2 = 8$ 。甲的标准误差为 $\sqrt{10}$ ，而乙的标准误差却为 $\sqrt{8}$ 。因此化学工作者在精密地计算实验误差时，大多采用标准误差，而不用以百分数表示的算术平均误差。

5. 有效数字与运算法则。在实验工作中，对任一物理量的测定，其准确度都是有限的，我们只能以某一近似值表示之。因此测量数据的准确度就不能超过测量所允许的范围。如果任意将近似值保留过多的位数，反而歪曲测量结果的真实性。实际上有效数字的位数就指明了测量准确的幅度。现将有关有效数字和运算法则简述如下：

(1) 记录测量数据时，一般只保留一位可疑数字。有效数字是指该数字在一个数量中所代

表的大小。例如，一滴定管的读数为 32.47，其意义为十位数为 3，个位数上为 2，十分位上为 4，百分位上为 7。从滴定管上的刻度来看，我们都知道要读到千分位是不可能的，因为刻度只刻到十分之一，百分之一已为估计值。故在末位上，上下可能有正负一个单位出入。这末一位数可认为不准确的或可疑的，而其前边各数所代表的数值，则均为准确测量的。通常测量时，一般均可估计到最小刻度的十分位，故在记录一数量时，只应保留一位不准确数字，其余数均为准确数字。我们称此时所记的数字均为有效数字。

在确定有效数字时，要注意“0”这个符号。紧接小数点后的 0 仅用来确定小数点的位置，并不作为有效数字。例如 0.00015g 中小数点后三个 0 都不是有效数字。而 0.150g 中的小数点后的 0 是有效数字，至于 350mm 中的 0 就很难说是不是有效数字，最好用指数来表示；以 10 的方次前面的数字表示。如写成 3.5×10^2 mm，则表示有效数字为两位；写成 3.50×10^2 mm，则有效数字为三位；其余类推。

(2) 在运算中舍去多余数字时采用四舍五入法。凡末位有效数字后面的第一位数大于 5，则在其前一位上增加 1，小于 5 则舍去。等于 5 时，如前一位为奇数，则增加 1；如前一位为偶数则舍去。例如，对 27.0235 取四位有效数字时，结果为 27.02；取五位有效数字时，结果为 27.024。但将 27.015 与 27.025 取为四位有效数字时，则都为 27.02。

(3) 加减运算时，计算结果有效数字的末位的位置应与各项中绝对误差最大的那项相同。或者说保留各小数点后的数字位数应与最小者相同。例如 13.75，0.0084，1.642 三个数据相加，若各数末位都有 ± 1 个单位的误差，则 13.75 的绝对误差 ± 0.01 为最大的，也就是小数点后位数最少的是 13.75 这个数，所以计算结果的有效数字的末位应在小数点后第二位。

$$\begin{array}{r}
 13.75 \\
 0.0084 \\
 +) 1.642 \\
 \hline
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{舍去多余数后得}}
 \begin{array}{r}
 13.75 \\
 0.01 \\
 +) 1.64 \\
 \hline
 15.40
 \end{array}$$

(4) 若第一位有效数字等于 8 或大于 8，则有效数字位数可多计 1 位。例如 9.12 实际上虽然只有三位，但在计算有效数字时，可作四位计算。

(5) 乘除运算时，所得的积或商的有效数字，应以各值中有效数字最低者为标准。

例如 $2.3 \times 0.524 = 1.2$

又如 $\frac{1.751 \times 0.0191}{91}$ 其中 91 的有效数字最低。但由于首位是 9，故把它看成三位有效数字，其余各数都保留到三位。因此上式计算结果为 3.68×10^{-4} ，保留三位有效数字。

在比较复杂计算中，要按先加减后乘除的方法。计算中间各步可保留各数值位数较以上规则多一位，以免由于多次四舍五入引起误差的积累，对计算结果带来较大影响。但最后结果仍只保留其应有的位数。

例如

$$\left[\frac{0.663(78.24 + 5.5)}{881 - 851} \right]^2 = \left[\frac{0.663 \times 83.7}{30} \right]^2 = 3.4$$

(6) 在所有计算式中, 常数 π 、 e 及乘子 (如 $\sqrt{2}$) 和一些取自手册的常数, 可无限制的, 按需要取有效数字的位数。例如当计算式中有效数字最低者二位, 则上述常数可取二位或三位。

(7) 在对数计算中, 所取对数位数 (对数首数除外) 应与真数的有效数字相同。

① 真数有几个有效数字, 则其对数的尾数也应有几个有效数字。如

$$\lg 317.2 = 2.5013; \lg 7.1 \times 10^{28} = 28.85$$

② 对数的尾数有几个有效数字, 则其反对数也应有几个有效数字。如

$$\bar{1}.3010 = \lg 0.2000; 0.652 = \lg 4.49$$

(8) 在整理最后结果时, 要按测量的误差进行化整, 表示误差的有效数字一般只取一位, 至多也不超过二位, 例如 1.45 ± 0.01 。当误差第一位数为 8 或 9 时, 只须保留一位。

任何一个物理量的数据, 其有效数字的最后一位, 在位数上应与误差的最后一位相对应。例如, 测量结果为 1223.78 ± 0.054 , 化整记为 1223.78 ± 0.05 。又如, 测量结果为 14356 ± 86 , 化整记为 $(1.436 \pm 0.009) \times 10^4$ 。

(9) 计算平均值时, 若为四个数或超过四个数相平均, 则平均值的有效数字位数可增加一位。

二、误差分析

在物理化学实验数据的测定工作中, 绝大多数是要对几个物理量进行测量, 代入某种函数关系式, 然后加以运算, 才能得到所需要的结果, 这称为间接测量。在间接测量中每个直接测量值的准确度都会影响最后结果的准确性。例如在气体温度测量实验中, 用理想气体方程

式 $T = \frac{pV}{nR}$ 测定温度 T 。因此 T 是各直接测量量 p 、 V 和 n 的函数。

通过误差分析我们可以查明直接测量的误差对函数误差的影响情况, 从而找出影响函数误差的主要来源, 以便选择适当的实验方法, 合理配置仪器, 以寻求测量的有利条件, 因此误差分析是鉴定实验质量的重要依据。

误差分析限于对结果的最大可能误差而估计, 因此对各直接测量的量只要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密度来表示测量误差范围。如 50 mL 滴定管为 ± 0.02 mL, 分析天平为 0.0002g, 1/10 刻度的温度计为 ± 0.02 °C, 贝克曼温度计为 ± 0.002 度等。

究竟如何具体分析每一步骤的测量误差对结果准确度的影响呢? 这就是下面所要讨论的误差传递问题。

1. 平均误差与相对平均误差的传递

设有函数

$$N = f(u_1, u_2, \dots, u_n) \quad (\text{I-1})$$

N 由 u_1, u_2, \dots, u_n 各直接测量值所决定。

现已知测定 u_1, u_2, \dots, u_n 时的平均误差分别为 $\Delta u_1, \Delta u_2, \dots, \Delta u_n$, 求 N 的平均误差 ΔN 为多少?

将 (I-1) 式全微分得:

$$dN = \left(\frac{\partial N}{\partial u_1} \right)_{u_2, u_3, \dots} du_1 + \left(\frac{\partial N}{\partial u_2} \right)_{u_1, u_3, \dots} du_2 + \dots + \left(\frac{\partial N}{\partial u_n} \right)_{\dots, u_{n-2}, u_{n-1}} du_n \quad (\text{I-2})$$

设各自变量的平均误差 $\Delta u_1, \Delta u_2, \dots, \Delta u_n$ 等足够小时, 可代替它们的微分 du_1, du_2, \dots, du_n , 并考虑到在最不利的情况下是直接测量的正负误差不能对消, 从而引起误差的积累, 故取其绝对值, 则 (I-2) 式可改写成:

$$\Delta N = \left| \frac{\partial N}{\partial u_1} \right| |\Delta u_1| + \left| \frac{\partial N}{\partial u_2} \right| |\Delta u_2| + \dots + \left| \frac{\partial N}{\partial u_n} \right| |\Delta u_n| \quad (\text{I-3})$$

如将 (I-1) 式两边取对数, 再求微分, 然后将 $du_1, du_2, \dots, du_n, dN$ 等分别换成 $\Delta u_1, \Delta u_2, \dots, \Delta u_n, \Delta N$, 则可直接得出相对平均误差表达式:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{f(u_1, u_2, \dots, u_n)} \left[\left| \frac{\partial N}{\partial u_1} \right| |\Delta u_1| + \left| \frac{\partial N}{\partial u_2} \right| |\Delta u_2| + \dots + \left| \frac{\partial N}{\partial u_n} \right| |\Delta u_n| \right] \quad (\text{I-4})$$

(I-3)、(I-4) 式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。

由此可见, 应用微分法进行直接函数相对平均误差的计算是较为简便的。

例如:

(1) 加法

$$\text{设} \quad N = u_1 + u_2 + u_3 + \dots \quad (\text{I-5})$$

将 (I-5) 式取对数再微分, 并用自变量的平均误差代替它们的微分得出最大相对平均误差。

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{|\Delta u_1| + |\Delta u_2| + |\Delta u_3| + \dots}{u_1 + u_2 + u_3 + \dots} \quad (\text{I-6})$$

(2) 减法

$$\text{设} \quad N = u_1 - u_2 - u_3 - \dots \quad (\text{I-7})$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{|\Delta u_1| + |\Delta u_2| + |\Delta u_3| + \dots}{u_1 - u_2 - u_3 - \dots} \quad (\text{I-8})$$

(3) 乘法

$$\text{设} \quad N = u_1 \cdot u_2 \cdot u_3 \quad (\text{I-9})$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \left| \frac{\Delta u_1}{u_1} \right| + \left| \frac{\Delta u_2}{u_2} \right| + \left| \frac{\Delta u_3}{u_3} \right| \quad (\text{I-10})$$

(4) 除法

$$\text{设} \quad N = u_1 / u_2 \quad (\text{I-11})$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \left| \frac{\Delta u_1}{u_1} \right| + \left| \frac{\Delta u_2}{u_2} \right| \quad (\text{I-12})$$

(5) 方次与根

设

$$N = u^n \quad (1-13)$$

$$\frac{\Delta N}{N} = n \left| \frac{\Delta u}{u} \right| \quad (1-14)$$

实例 1 以苯为溶剂，用凝固点降低法测定萘的相对分子质量，按下式计算

$$\begin{aligned} M &= \frac{1000 K_f W_B}{W_A \Delta T_f} \\ &= \frac{1000 K_f W_B}{W_A (T_0 - T)} \end{aligned}$$

式中：直接测量值为 W_B 、 W_A 、 T_0 、 T 。

其中：溶质重量 W_B 为 0.1472g，若用分析天平称量，其绝对误差为 $\Delta W_B = 0.0002\text{g}$ 。

溶剂重量 W_A 为 20g，若用工业天平称重，其绝对误差为 $\Delta W_A = 0.05\text{g}$ 。

测量凝固点降低值，若用贝克曼温度计测量，其精密密度为 0.002° ，测出溶剂的凝固点 T_0 三次，分别为 5.801° 、 5.790° 、 5.802° 。

$$\begin{aligned} \bar{T}_0 &= \frac{5.801^\circ + 5.790^\circ + 5.802^\circ}{3} \\ &= 5.798^\circ \end{aligned}$$

各次测量偏差：

$$\begin{aligned} \Delta T_{01} &= 5.801^\circ - 5.798^\circ = +0.003^\circ \\ \Delta T_{02} &= 5.790^\circ - 5.798^\circ = -0.008^\circ \\ \Delta T_{03} &= 5.802^\circ - 5.798^\circ = +0.004^\circ \end{aligned}$$

平均绝对误差：

$$\begin{aligned} \Delta \bar{T}_0 &= \pm \frac{0.003^\circ + 0.008^\circ + 0.004^\circ}{3} \\ &= \pm 0.005^\circ \end{aligned}$$

溶液凝固点 T 测量三次，分别为 5.500° 、 5.504° 、 5.495° ，按上式计算可以得到：

$$\begin{aligned} \bar{T} &= \frac{5.500^\circ + 5.504^\circ + 5.495^\circ}{3} \\ &= 5.500^\circ \end{aligned}$$

同理可以求得：

$$\Delta T = \pm 0.003^\circ$$

凝固点降低数值为：

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= T_0 - T \\ &= (5.797^\circ \pm 0.005^\circ) - (5.500^\circ \pm 0.003^\circ) \\ &= 0.297^\circ \pm 0.008^\circ \end{aligned}$$