

高等学校教学用书

物理化学实验

冶金工业出版社

高等学校教学用书

物理化学实验

中南工业大学 叶大陆 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书
物理化学实验
中南工业大学 叶大陆 主编

*
冶金工业出版社出版
(北京北河沿大街崇文门北巷39号)

新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

*
787×1092 1/16 印张 21 3/4 字数 516 千字
1986年10月第一版 1986年10月第一次印刷
印数00,001~4,300册
统一书号: 15062·4409 定价3.55元

前 言

本书是根据冶金部高等学校教材编写出版五年(1984~1988)规划和物理化学实验教学要求编成的。

本书第一、二和第三章着重介绍一般与应用和设计有关的物理化学实验研究方法时,亦相应地介绍了选择仪器设备和材料及分析与评价测量结果时所需的思想和必备的知识;第四和第五章为温度和压力的测量及控制以及物性的测量,第六至第十章顺次介绍我们现行系统的物理化学课程的化学热力学(分量热和平衡)、电化学、化学动力学以及胶体化学和表面化学诸部分的实验测试和研究方法。其内容大部分为经典的,但也有一些现代较普遍的方法。这样编写物理化学实验,是因为在长期的物理化学实验教学的实践和测试研究工作中,我们感到把实验提到研究方法的高度,将有助于学生能较全面地掌握实验的原理和方法,提高数据处理的技能以及分析和解决实际问题的能力。为了使教学实验与各章所介绍的实验方法内容较紧密地结合,故将实验编入相应的各章之后。实验项目可供不同专业选择。

本书虽按冶金、材料、矿物工程与地质等类专业大纲编写,但为了适应不同专业要求而取材较为广泛,故本书亦可供无机化工和化学等类专业教学使用。也可供研究生、从事物理化学实验室工作的教师、测试研究工作者等参考。

本书初稿编出后,曾于1985年邀请北京钢铁学院、浙江大学、昆明工学院、西安冶金建筑学院、武汉钢铁学院的有关教师和中南工业大学胡若芬等同志进行了评审。到会的同志对本书进行了认真细致的审阅,提出了宝贵的修改意见。对此我们表示衷心的感谢。

书中的第三至五章和第十章部分内容的编写以及全书各章的图表及书末附录均由叶大陆负责编绘;其余各章的编写及全书文字初步整理由张平民负责。最后由叶大陆定稿并任主编。由于我们的水平有限,书中错误或不当之处在所难免。我们真诚地期望读者批评和指正。

编 者

1985年9月

目 录

第一章 物理化学实验原始数据的测量与数据处理	1
第一节 科学测量与误差	1
一、科学测量	1
二、误差的分类及特点	1
三、测量准确度与测量精密度的表示	2
四、间接测量中的误差传递	3
第二节 物理化学实验原始数据的测量	5
一、原始数据	5
二、原始数据测量的要求	5
三、影响原始数据测量精密度的因素	6
四、可疑原始数据的舍弃	7
五、自动化仪器测量和人工测量	8
第三节 测量方法设计的思想模式	8
一、设计的任务与内容	8
二、设计的原则和程序	9
三、教学实验设计举例	9
第四节 实验数据处理	10
一、数据处理的意义	10
二、数据处理的方法和基本原则	11
三、图解法注意事宜	12
四、最小二乘法及其应用	13
五、回归分析法	15
六、最终结果的评价	16
第五节 电子计算机在物理化学实验数据处理中的应用	17
一、电子计算机处理数据的方式	17
二、线性函数关系的电子计算机处理数据的程序	18
三、平均值及标准误差的电子计算机处理数据的程序	20
四、非线性方程的电子计算机处理数据的程序	21
五、计算机绘图程序	22
第二章 物理化学实验测量仪器、测量方法的选用与校正	25
第一节 实验测量仪器的选用	25
一、实验测量仪器的发展动向	25
二、测量仪器和设备的种类以及测量仪器选用的一般考虑	25
三、测量仪器选用的实例分析	26
四、测量方法选用的一般考虑	28

第二节 测量仪器的校正与测量方法的检核	28
一、测量仪器校正中常用的标准器件	28
二、测量仪器校正中常用的“标准测量仪器”	35
三、测量仪器的校正	40
四、实验测量方法的校正	48
第三章 物理化学实验与研究的物质条件	49
第一节 物理化学实验与研究用的试样、药品和材料	49
一、试样和药品	49
二、材料的分类与性质	50
第二节 仪器设备概述	60
一、简单物理量测量仪器	60
二、电学量测量仪器	60
三、化学成分与结构分析仪器	63
四、物性测量与热学测量仪器	70
五、实验条件建立和控制的设备	72
第三节 物理化学实验室的小件制作	73
一、热电偶制作	73
二、实验室用小电炉和加热元件制作	74
三、铂电极镀铂黑	76
四、参考电极制作	76
五、盐桥的制作	78
六、半透膜制作	78
第四节 实验室常用电源	79
一、交流电源	79
二、直流电源	79
三、稳压器	80
第四章 温度与压力的测量及控制	84
第一节 温度与温标	84
一、热力学温标	84
二、实用温标	85
第二节 实用温度计	86
一、玻璃充液温度计	86
二、热电偶	86
三、电阻温度计	90
四、辐射法测温	91
五、温差的测量	91
六、蒸气压温度计	94
第三节 温度的获得和控制	94
一、不同温度的获得	94
二、温度控制	94
第四节 压力的测量	98
一、压力单位的规定值	98

二、压力测量仪器	98
第五节 气氛控制	101
一、气源	101
二、流量测量	105
三、气体压力和流量的控制	106
四、高压实验研究与体系增压	108
第六节 真空技术简介	108
一、真空分类	108
二、真空获取	108
三、真空测量	110
四、组装真空系统的材料、部件和技术	114
第五章 物性测量	117
第一节 物性测量的范围和意义	117
第二节 气体分子性质的测量	117
一、气体分子量的测量	117
二、气体输运性质的测量	119
第三节 密度及其测量	120
一、密度与比重	120
二、密度的测量方法	120
第四节 粘度及其测量	123
一、粘度	123
二、粘度的测量方法	123
第五节 物质电磁性质的测量	127
一、介电常数的测量	127
二、磁化率的测量	129
第六节 溶液的某些性质的测量	131
一、依数性测量及其应用	131
二、偏摩尔体积测量	132
第六章 量热实验	134
第一节 量热实验基础	134
一、量热实验的意义	134
二、量热原理	134
三、量热实验中的一些规定	135
四、量热温度变化与量热反应温度的测量	136
五、量热计能当量的标定	136
六、量热实验中的基本测量量	137
七、量热的热化学要求	137
八、量热方法分类	138
九、量热计类型	138
第二节 恒环境(温度)型量热计热交换的校正	139
一、热交换校正的意义	139
二、恒环境型量热计的温度变化曲线	140

三、经验公式法	141
四、图解积分法	141
五、小 k 量热计热损失校正的面积法	142
六、迪金松 (Dickinson) 方法	143
第三节 几种量热计的简单介绍	144
一、绝热型量热计	144
二、热导式量热计	145
三、示差扫描量热计 (Differential Scandling Calorimeter编写为DSC)	147
实验部分	148
实验一 燃烧热的测量	148
实验二 溶解热的测量	153
实验三 中和热测量——热导式量热计的应用	155
实验四 固体物质高温热容的测量	159
第七章 平衡实验	163
第一节 平衡实验的意义	163
第二节 相变平衡实验方法	163
一、相变平衡实验的范畴	163
二、相变平衡实验方法	164
三、相变平衡实验的基本测量量与误差来源	170
第三节 化学反应平衡实验	171
一、化学反应平衡的研究范畴	171
二、化学反应平衡确证的方法	172
三、化学反应平衡实验方法	173
四、平衡实验中的混合气体配置	175
五、化学反应平衡实验的基本测量量及其误差来源	178
实验部分	179
实验五 液体饱和蒸气压和平均汽化热的测量	179
实验六 二元液系的汽液平衡相图	181
实验七 二元金属相图的测绘	185
实验八 差热分析法	186
实验九 碳酸钙分解压的测量	189
实验十 多相反应平衡常数的测量	192
实验十一 碘和碘离子反应平衡常数的测量	194
第八章 电化学实验	197
第一节 电化学实验的意义及其研究范畴	197
一、电化学实验的意义	197
二、电化学实验的研究范畴	197
第二节 电解质溶液电导的测量方法	197
一、溶液电导测量时电导池的等效电路	197
二、测量溶液电导的方法	198
三、电导池	199
四、电导测量的误差来源	200

第三节 电动势与电极电位的测量方法	200
一、电动势测量的原则及设备	200
二、电动势测量中的干扰电势源	201
三、电动势测量中的漏电问题	202
四、电极电位测量及参比电极问题	202
五、热力学平衡电极电位的条件问题	202
第四节 电极过程动力学实验方法	204
一、恒电流极化曲线测量电极过程动力学参数	204
二、旋转圆盘电极动力学测量方法	206
三、计时电位法	207
四、恒电位极化曲线测量	208
五、计时电流法	209
六、交流阻抗法	210
实验部分	213
实验十二 电导法测量弱电解质的电离常数	213
实验十三 电位差计测量电动势和pH值	215
实验十四 分解电压及析出电位的测定	219
实验十五 用恒电位法研究金属的阳极行为	222
实验十六 熔盐分解电压测量	225
第九章 化学动力学实验	228
第一节 化学动力学实验的意义、范畴及技术前提	228
一、化学动力学实验的意义	228
二、化学动力学实验的研究范畴	228
三、化学反应动力学实验的技术前提	228
第二节 恒温化学反应动力学实验方法	229
一、方法分类	229
二、化学法	229
三、物理法	230
四、流动法	230
五、流动法反应器	231
六、恒温化学反应动力学实验的基本测量量与误差来源	234
第三节 非恒温化学反应动力学实验方法	234
一、热重分析的反应动力学	234
二、差热分析法的反应动力学	236
第四节 快反应动力学研究的弛豫法	238
实验部分	240
实验十七 一级反应——过氧化氢分解反应速度	240
实验十八 二级反应——乙酸乙酯皂化反应速度	243
实验十九 多相反应——金属氧化速度	246
实验二十 多相反应——碳酸钙分解速度与反应机理	250
实验二十一 流动法快反应动力学测量	251
第十章 表面化学及胶体化学实验	256

第一节 表面化学及胶体化学实验研究的意义、范畴及特点	256
一、表面化学及胶体化学实验的意义	256
二、表面化学及胶体化学实验的研究范畴	256
三、表面化学及胶体化学实验的特点	257
第二节 固-气表面体系的实验方法	257
一、固-气表面体系的吸附量的测量方法	257
二、固-气吸附常数及固体表面积的求法	260
三、固-气吸附的吸附热测量	262
第三节 液-气表面体系的实验方法	263
一、液-气表面张力的测量	263
二、液-气表面体系的表面张力数据的应用	269
三、不溶性单分子表面膜性质的测量	270
第四节 凝聚相间界面体系的实验方法	272
一、接触角的测量	273
二、固-液界面体系吸附的化学法测量	274
三、电化学法研究固-液界面、液-液界面吸附	275
四、固-液界面体系的动电电位的测量	282
五、一些重要的分散体系的实验方法	285
实验部分	287
实验二十二 溶液表面张力的测量——最大气泡压力法	287
实验二十三 固体比表面积的测量（重量法）	290
实验二十四 固体比表面积的测量（色谱法）	292
实验二十五 固体在溶液中的等温吸附	297
实验二十六 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备、纯化及聚沉值的测量	298
实验二十七 电泳和电渗	300
实验二十八 沉降分析	303
附录	308
附录一 实验室安全	308
一、使用化学药品的安全防护	308
二、电的安全使用	310
三、使用高压仪器设备等的安全防护	311
附录二 法定计量及单位表	313
一、SI基本单位及导出单位	313
二、我国常用热电偶分度表	315
附录三 参考数据表	324
参考文献	338

第一章 物理化学实验原始数据的测量 与数据处理

第一节 科学测量与误差

一、科学测量

在科学实验和生产过程中,为了掌握事物的发展规律,总要通过各种方法对某些物理量进行科学测量。物理化学实验对某一体系的物理化学性质与其化学反应间的关系进行研究,就是以测量体系的某些物理量为基本内容,然后对所测出的数据加以处理,从而得到某些重要的规律。

测量一个物理量,通常是将这一物理量与规定的标准单位或标准量相比较。标准单位均有国际规定,由各个国家统一管理和执行。实验者用于进行科学测量的仪器,在生产厂家制造它时,都必须与标准单位作对比,进行检验或校正。

一切物理量的测量可分为直接测量和间接测量两种。测量结果直接用测量的实验数据表示的称为直接测量。例如用天平称量物质的量,用温度计测量物体的温度等,均属于直接测量。测量结果要由若干直接测量的数据,应用某种公式通过计算才能得到的称为间接测量。例如某物质的燃烧热,某化学反应的平衡常数等,均属于间接测量。

二、误差的分类及特点

在任何一种测量中,无论所用的测量仪器多么精密,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,总有一定的误差或偏差。严格地说,误差是测量值与真值之间的差值,偏差是测量值与平均值之间的差值。根据误差的性质和来源,可以将误差分为系统误差和偶然误差,此外还有所谓的过失误差。过失误差是一种不应该有的人为错误。

系统误差是测量过程中,由某种未发觉或未确认的影响因素在起作用而产生的误差。这些影响因素使测量结果永远朝一个方向偏移,其大小及符号在同一实验中完全相同。系统误差的来源有:

1. 仪器误差 它是由于仪器不良,或校正与调节不适当所引起的。这种误差可以通过一定的检定方法发觉出来,并可以进行改正。

2. 试剂误差 试剂中存在的杂质常会给测量结果带来极其严重的影响,使测量结果不准确。因此试剂的纯制是科学测量中的一件十分重要的工作。

3. 环境误差 由于仪器使用环境不适当,或外界条件(温度、大气压、湿度及电磁场等)发生恒向变化,则会引起这种误差。

4. 方法误差 测量方法所依据的理论不完善会产生这种误差,它可以通过不同测量方法的对比实验来进行检核。

5. 人身误差 它产生于测量者的感觉器官的不完善,或个人的不恰当的视读习惯及

偏向。

偶然误差是某些无法发觉，无法确认和无法控制的影响因素所引起的。偶然误差有时大、有时小，有时正、有时负，方向不一定。偶然误差完全服从统计规律，误差大小以及正、负误差的出现情况由几率决定。偶然误差的正态分布曲线如图 1-1 所示。它的解析式可写成：

$$y_i = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\sigma_i^2}{2\sigma^2}}$$

式中 y_i 是 n 次测量中偶然误差 δ_i 出现的几率； $\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i^2}$ ，称为均方根误差。 σ 愈小，误差分布曲线愈尖耸，即较小的偶然误差出现的几率大。这就表明测量的精密度愈高。 σ 愈大，则情况相反。因此均方根误差完全表征着测量精密度，故一般采用它作为评价测量精密度的标准。由于这个原因，所以又称它为标准误差。

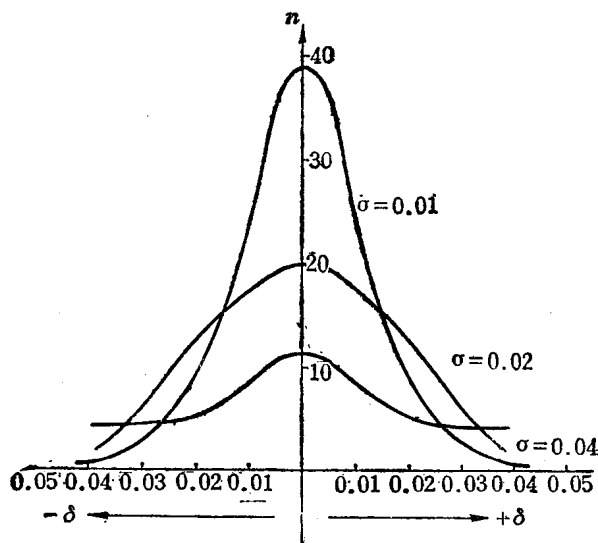


图 1-1 偶然误差正态分布曲线

对于偶然误差，其算术平均值 $\bar{\delta}$ 随测量次数 n 的无限增加而趋于零，即：

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{\delta} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i = 0$$

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

三、测量准确度与测量精密度的表示

前已介绍，测量误差与测量偏差是有区别的，但它们均可以用绝对误差（偏差）或相对误差（偏差）表示，即：

$$\text{绝对误差 } \delta_i = \text{测量值 } x_i - \text{真值 } x_{\text{真}}$$

$$\text{绝对偏差 } d_i = \text{测量值 } x_i - \text{平均值 } \bar{x}$$

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

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{绝对偏差 } d_i}{\text{平均值 } \bar{x}} \times 100\%$$

实际运算中总是用 d_i 代替 δ_i ，因此在用绝对误差（偏差）表示时，一般多采用以下各式：

$$\text{平均误差(偏差)} \bar{e} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n}$$

$$\text{标准误差(偏差)} \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n}} \quad (\text{观测次数 } n \text{ 无限时})$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (\text{观测次数 } n \text{ 有限时})$$

$$\text{或然误差(偏差)} p = 0.6745\sigma$$

在定义上，测量的准确度与测量的精密度也有区别。准确度是指测量值偏离真值的程度，表示测量结果的准确性大小；而精密度是测量值偏离平均值的程度，可表示测量结果的重现性大小。对准确度和精密度的理解，也可用打靶的例子来说明。图 1-2 中 (a)、

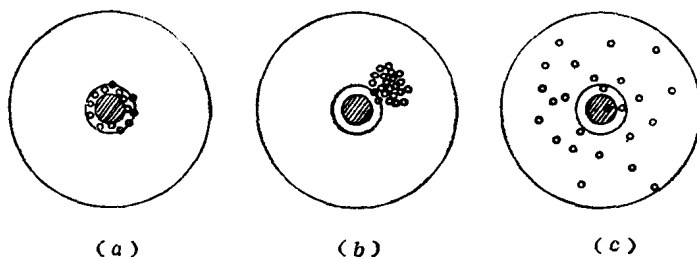


图 1-2 准确度与精密度的示意图

(b)、(c) 表示三个射手的成绩，斜纹圈处表示靶眼，是射击的目标。由该图可见，(a) 表示准确度和精密度都很好；(b) 则因能密集射中一个区域，就精密度而言是好的，但准确度不够高；至于 (c) 则准确度和精密度都很不好。在实际的测量中，尽管其精密度很高，但它的准确度不一定很好。因此高精度不能保证有高准确度，但高准确度就必须有高精度来保障。在没有系统误差时，准确度和精密度才是一致的。

在实际应用时，测量准确度的表示通常取测量误差的表示法，而测量精密度的表示也就取测量偏差的表示法。

四、间接测量中的误差传递

在许多实验和研究中，所需要的结果常常不是用仪器直接测量得到的，而是要把一些直接测量值代入一定的理论关系式中，通过计算才能求得所需要的结果，即间接测量值。由于直接测量值总有一定的误差，因此它们必然引起间接测量值也有一定的误差，即直接测量误差不可避免地会传递到间接测量值中去，而产生间接测量误差。

1. 误差传递公式 从数学中知道, 当间接测量值 (N) 与直接测量值 (x 、 y 、 z ……) 有函数关系时, 即:

$$N = f(x, y, z, \dots)$$

则其微分式为:

$$dN = \frac{\partial N}{\partial x} dx + \frac{\partial N}{\partial y} dy + \dots$$

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

根据此二式, 当直接测量值的误差 (Δx 、 Δy 、……) 很小, 并且考虑到最不利的情况应是误差累积和取绝对值, 则可求得间接测量值的误差 (ΔN 或 $\Delta N/N$) 为:

$$\Delta N = \left| \frac{\partial N}{\partial x} \right| |\Delta x| + \left| \frac{\partial N}{\partial y} \right| |\Delta y| + \dots$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{f(x, y, z, \dots)} \left[\left| \frac{\partial N}{\partial x} \right| |\Delta x| + \left| \frac{\partial N}{\partial y} \right| |\Delta y| + \dots \right]$$

这两个式子就是由直接测量误差计算间接测量误差的误差传递公式。

对于标准误差的传递则有:

$$\sigma_N = \sqrt{\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial y} \right)^2 \sigma_y^2 + \dots}$$

式中 σ_x 、 σ_y 等分别为直接测量值的标准误差, σ_N 为间接测量值的标准误差。

2. 误差传递计算实例 采用电流量热法测量 KNO_3 的溶解热时, 所求溶解热 ΔH 的简化计算公式为:

$$\Delta H = \frac{0.239V I \tau}{T_{\text{电}} - T_0} (T_{\text{电}} - T_{\text{溶}}) \frac{M}{g}$$

式中 V 为电加热时所用的电压, 调定为 $V = 3.500$ 伏, 所用的直流电压表为 0.5 级, 量程为 5 伏, 则单就电压表可能引起的直接测量误差为 $\Delta V = \pm 5 \times \frac{0.5}{100} = \pm 0.025$ (伏)。 I 为加热电流, 调定为 $I = 2.098$ 安; 所用的直流表为 0.5 级, 量程为 2.5 安, 同理可得 $\Delta I = \pm 2.5 \times \frac{0.5}{100} = \pm 0.0125$ (安)。($T_{\text{电}} - T_0$) 为电加热后量热计的温度升高值, 它经雷诺 (Reynolds)

图法校正处理后为 1.985°C 。所使用的贝克曼 (Beckmann) 温度计可读准至 0.002°C , 图解时用 25 平方厘米的计算图纸, 每小格相当于 0.01°C , 可读准至 0.5 格。因此 $\Delta(T_{\text{电}} - T_0)$ 应取图解时可能引起的最大误差, 即: $\Delta(T_{\text{电}} - T_0) = \pm 0.01 \times 0.5 = \pm 0.005$ ($^\circ\text{C}$) ($T_{\text{电}} - T_{\text{溶}}$) 为 KNO_3 溶解完全后量热计的温度下降值, 其值等于 1.885°C 。同理可得 $\Delta(T_{\text{电}} - T_{\text{溶}}) = \pm 0.005^\circ\text{C}$ 。 τ 为电加热所用的时间, 设 $\tau = 714.4$ 秒。时间的直接测量误差除与停表的准确度有关外, 还与停表的开或停, 以及电源的接通或切断操作所引起的误差有关, 一般开或停等操作带来的时间误差估计为 ± 0.2 秒。在此取 $\Delta\tau = \pm 0.2 \times 2 = \pm 0.4$ (秒)。 M 为 KNO_3 的分子量, 应视为常数。 g 为样品的重量, 其重为 14.2258 克, 称重所用的分析天平的精度为 ± 0.0003 克。由于采用减量法称重, 前后称重操作两次, 因此取 $\Delta g = \pm 0.0003 \times 2 = \pm 0.0006$ (克)。

根据以上数据, ΔH 的相对平均误差可按式算出, 即:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} &= \pm \left[\left| \frac{\Delta V}{V} \right| + \left| \frac{\Delta I}{I} \right| + \left| \frac{\Delta \tau}{\tau} \right| + \left| \frac{\Delta(T_{\text{电}} - T_0)}{T_{\text{电}} - T_0} \right| \right. \\ &\quad \left. + \left| \frac{\Delta(T_{\text{电}} - T_{\text{室}})}{T_{\text{电}} - T_{\text{室}}} \right| + \left| \frac{\Delta g}{g} \right| \right] \\ &= \pm \left[\frac{0.025}{3.500} + \frac{0.0125}{2.098} + \frac{0.4}{714.4} + \frac{0.005}{1.885} + \frac{0.0006}{14.2258} \right] \\ &= \pm 1.88\%\end{aligned}$$

上面算出 ΔH 的相对平均误差是最大误差, 而不是实际误差, 实际情况往往会好一些。从本例的计算中也可以知道, 要提高实验测量的准确度, 最大障碍是电压和电流数值的测量准确度, 其次是温度变化的测量准确度 (包括温度计的精度和图解处理)。

第二节 物理化学实验原始数据的测量

一、原始数据

物理化学的许多数据, 如热力学数据 ΔH_f° (标准生成焓变)、 S° (标准熵)、 $\tilde{L}$ (相变热)、 $\tilde{C}_p$ (热容), 动力学数据 k (速度常数)、 E (活化能), 电化学数据 i° (交换电流) 等, 都不是物理化学实验中测量仪器直接显示出的数值, 而是将实验中直接测量得到的数据, 根据一定的理论 (公式) 通过数学处理而求得。尽管现在有些物理化学数据已经能够在物理化学实验中, 从装有电子计算机的测量仪器里直接显示出来, 但原始数据仍不丢掉其作用。

物理化学实验的原始数据通常是指实验中直接测量出的而未经任何加工的数据, 诸如体系进行某过程时的温度、压强、质量、浓度、体积、长度、电流、电压、电阻、时间等类似的实测数据。像其他科学实验一样, 进行物理化学实验也要非常重视原始数据的测量和记录。

二、原始数据测量的要求

任何物理化学数据, 如果在实验研究中不存在系统误差, 数据处理方法又正确, 那么它的精密度和准确度就主要决定于原始数据的测量精密度和准确度。因此, 任何实验研究都必须对原始数据的测量提出应有的要求。

对原始数据测量的要求, 人们往往只注重于单个测量仪器的灵敏度、最小分度和级别等; 对于原始数据也往往注重于单个原始数据读准到多少位有效数字等, 这些都不是从整体上对测量的准确度及精密度提出的要求。从整体上考虑, 在进行物理化学实验与研究时, 如果所使用的测量仪器有足够高的灵敏度和准确度, 那么对于原始数据测量的要求就主要应着眼于其重现性。在这种情况下, 重现性本身也就体现了测量精密性和准确性。原始数据测量的重现性好坏只能通过多次测量来检核。所以一般的物理化学实验与研究都应该作重复的或平行的实验。如能进行三次以上的重复的或平行的测量, 除可以避免或减少偶然误差外, 还可以知道或求得测量精密度。例如, 用一最小分度和准确度都足够好的电位差计在不同情况下测量某一给定原电池的电动势, 分别得到两组原始数据, 如表 1-1 所示。从表中可见, B 组数据的重现性较差, 即测量精密度较低; 而 A 组数据的重现性较好, 即测量精密度较高。测量精密度可以用相对偏差或标准偏差来表示。倘若不存在系统

误差，测量仪器又经过校正，则测量的相对偏差就是相对误差；标准偏差也就是标准误差；测量精密度也就是测量准确度。

表 1-1 两组原电池电动势原始测定数据的比较表

次 序	A 组	B 组
	E (伏)	E (伏)
1	1.2553	1.2553
2	1.2555	1.2632
3	1.2552	1.2543
4	1.2554	1.2653
5	1.2555	1.2534
$\bar{E}$	1.2554	1.258
标准误差 σ	0.00013	0.0056

对于原始数据测量的要求，简言之就是应有一定的重现性，或者说应有一定的测量精密度和准确度。具体要求则视测量内容、测量仪器、测量方法、测量环境等因素而有不同。一般而言，原始数据的测量精密度和准确度要求同测量仪器具有的灵敏度、最小分度和级别应该相适应。而要求测量精密度和准确度超过测量仪器所能达到的最高限度是没有意义的。反之，原始数据的实际测量精密度和准确度低于测量仪器所能达到的限度，这是常有的情况。就教学实验而言，这是可以允许和比较正常的；但对于科学研究，则以其未充分利用测量仪器的性能，而被视为浪费。

如果原始数据的值与时间有密切关系，即直接测量值随时间而变化，则所得的原始数据只能是单个的，无所谓重现性。但是这种情况下测量仪器的灵敏度、最小分度和级别等所赋予原始数据的测量精密度和准确度，实际上也会由于误差传递，在最终所求数据的重现性上而一并体现出来。

三、影响原始数据测量精密度的因素

提高原始数据的测量精密度不是一件很容易办到的事，因为它受多方面的影响。考虑影响因素时应该排除测量操作者的主观因素方面，主要考虑测量环境、测量方法和测量对象的特点——稳定性和均匀性等对测量精密度的影响。一般而言，测量环境如能具有恒温、恒湿等条件时，可使测量仪器及测量对象的稳定性获得一定的保障，而较高级的测量仪器则更常要求有较苛刻的测量环境，才能保证仪器的稳定性和应有的精确度。

测量对象的稳定性除受测量环境的影响外，也决定于测量对象内部的情况，如是否平衡，有无波动和滞后等。而测量对象内部的情况又常与测量方法有关。如沸点法测量液体的饱和蒸气压时，进行测量的具体方法就会影响一定压强下液体的沸腾温度的测量精密度，又如补偿法测量原电池的电动势时，进行测量的具体方法也会影响原电池电动势的测量精密度。

测量对象的均匀性对原始数据的测量精密度的影响也是很大的。尤其是多相反应体系，无论是进行平衡实验，或是进行动力学实验，平行地或重复地由给定的某种原材料制备几个测量对象进行测量，由于原材料的组成、结构和形状等方面的不均匀性和制备上的不均匀性，则一定会使原始数据出现差异，影响原始数据的测量精密度。因此，对于这种体系进行实验研究时，首先要注意原材料的选用，其次要注意测量对象制备时的操作。在教学实验中，一般地只是对给定的某一测量对象进行多次性测量，但对科学研究而言，则

应平行地或重复地制备一定数目的某种测量对象，并进行多次性测量。这样才能真正知道和确定原始数据的测量精密密度。

四、可疑原始数据的舍弃

对某一物理量进行重复测量得到一组原始数据时，可能发觉一些测量值的偏差特别大，因而对它产生怀疑而想舍弃。这种想法是可以的，但应该慎重和有根据。

从概率的理论知道，大于 3σ 误差的出现几率只有0.3%，故通常把这一数值称作极限误差，即 $\delta_{\text{极限}} = 3\sigma$ 。如果个别测量值的误差（即偏差）超过 3σ ，那么就有99%的把握认为这个测量值是不合理的，是属于过失性质的误差，可将其舍弃。应特别注意，除原始数据外，其他情况则不能采用这种方法处理。

当测量次数少，概率理论已不适用，那么从少数几个测量值中舍弃可疑值可以用一个简单的古德温（H.M. Goodwin）判断法，即略去可疑测量值后，计算其余各测量值的平均值及平均误差 e ，然后算出可疑测量值与平均值的偏差 d ，如果 $d \geq 4e$ ，则此可疑测量值可以舍弃。因为这种情况下测量值存在的几率大约只有千分之一。

另一舍弃严重偏离平均值的可疑测量值的近似方法是乔文涅（Chauvenet）原理。此原理规定，可疑待舍弃数据与包括它本身在内的平均值的偏差，同这组数据的或然误差的比值应大于规定的 k 值， k 值与数据的数目有关。 k 值列于表 1-2，供参考。应注意，此原理只有当包括可疑值在内，至少有四个以上的数据时才能使用。下面以一事例说明其应用。

设某铁矿中含 Fe_2O_3 的百分数如表1-3所示。表中最后一个数据明显与平均值偏离较大，能否舍弃应根据计算确定。按所给数据可求得其或然误差为：

$$p = \pm 0.675 \sqrt{\frac{0.04^2 + 0.09^2 + 0.07^2 + 0.01^2 + 0.21^2}{6-1}}$$

$$= \pm 0.073$$

表 1-2 k 值与数据数目

数 据 数 目	k 值
5	2.44
10	2.91
20	3.32
50	3.82
100	4.16

表 1-3 平均值偏差

样 品 号	Fe_2O_3 的百分含量	平均值的偏差
1	50.30	-0.04
2	50.25	-0.09
3	50.27	-0.07
4	50.33	-0.01
5	50.34	0.00
6	50.55	+0.21