

WULI
HUAXUE
SHIYAN

物理化学实验

广西师范大学等五校合编 高等学校教材

广西师范大学出版社

物 理 化 学 实 验

编

学院学学学
大学大大大
范范范范范
师师师师师
西充西西南
广南陕江湖

广西师范大学出版社

物理化学实验
广西师范大学等五校合编

☆

广西师范大学出版社 出版

(广西桂林市三里店)

广西新华书店发行

广西师范大学印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 21.625 字数: 522.9千字

1987年3月第一版 1987年3月第一次印刷

印数: 1—4,500册

ISBN 7—5633—0000 —7/0·001

统一书号: 13502·001

定价: 3.62元

前 言

本书是为适应高等师范院校物理化学实验作为独立课程开设而编写的。编写过程中,力求使教材体现物理化学实验的系统性和完整性,深入阐述实验的基础理论和实验设计原理,较全面地介绍物理化学实验的技术和方法,加强实验基础训练,使学生对物理化学实验的内容及其研究方法有一个初步的了解。

第一编是物理化学实验的基本知识和基本技术,它是这门课程的基础。内容包括误差分析和数据处理,基本实验技术以及微机在物理化学实验中的应用(在一些实验后附有参考程序)。在基本知识和基本实验技术的论述之后,安排七个基本技术训练的实验,为以后的实验打下基础。

第二篇是基础实验部分,这是本教材的主体,共选编四十七个实验。实验内容有简有繁,有经典的,也有近代的,还吸收了近年来各兄弟院校应用新技术,改进和创新的实验,使基础实验的内容较为充实,并具有较强的适应性,可根据教学需要和实验设备条件选用。

第二篇分为化学热力学、电化学、化学动力学、表面和胶体、结构化学等章。每章又按实验的研究方法分为若干节。在每一章、节中,首先概述这一章或这一节中的基本理论以及一般的研究方法,然后安排实验内容。这样,就把有关的实验系统归类,既反映了物理化学研究方法的概貌,又便于学生学习和掌握。

每个实验内容的编写,分为目的、预习要求、原理、仪器和药品、操作说明、实验记录和数据处理、讨论、思考题以及参考资料等项目。“预习要求”,是指出做好本实验需要掌握的基本原理以及有关的知识和技术,必读书目等。“原理”,一般包括学科本身的理论和实验设计原理。“讨论”,是对与本实验有关的理论或技术问题作一些补充说明,介绍有关本实验的应用和评价、改进意见等。

第三篇安排选做实验和设计性实验,可作为物理化学实验的提高和深化部分。选做实验多是一些新技术的应用,可以开阔学生的视野。设计性实验,包括物理化学实验文献检索和如何设计一个物理化学实验,论文写作知识简介等,还提出一些设计性实验题目,以供参考。

本书由广西师范大学(陈元发、覃海错)、南充师范学院(蔡锋昌、王多才、伍尚成、李将渊)、陕西师范大学(仲伟龙、刘志英、张昕)、江西师范大学(黄锡麟、黄祖遗、杨汉

英)、湖南师范大学(徐喜初、肖晓明)共同编写[注],由广西师范大学和南充师范学院负责统稿,全书由广西师范大学整理定稿。

本书所编的实验,均经各编写单位实践过,在编写过程中参考和吸收了国内外物理化学实验方面的先进技术和经验。由于水平有限,缺点和错误在所难免,望读者批评指正。

编 者

1986年5月

[注]各校分工编写的内容如下:广西师范大学:前言,绪论,第二章第五、六节,第三章第一、二节,第四章第二、四节,实验八、九、十、十一、十二、十三、十四、十五、三十、三十四、四十、四十六、五十五、五十六,第九章第三节,书中全部插图的绘制。南充师范学院:第二章第一、二节,第三章第三节,实验二、五、六、十六、十七、十八、二十三、二十四、三十二、四十三、四十五、五十二、五十三、五十四、五十八、五十九、六十、六十二,第九章第一节、第二节。陕西师范大学:第一章第一、二节,第五章概述,第六章第一、二节,实验三、三十五、三十六、三十七、三十八、三十九、四十一、四十七、四十八、五十。江西师范大学:第二章第三、四节,第三章第四节,第四章第三节,第七章概述,实验一、四、十九、二十、二十二、二十八、二十九、三十一、四十二、四十九。湖南师范大学:第一章第三节,第三章第五节、第四章第一节,实验七、二十一、二十五、二十六、二十七、三十三、四十四、五十一、五十七、六十一,附录。

绪 论

物理化学实验是化学系学生最后一门基础实验课，它综合了化学领域中各分支所需要的基本研究工具和方法，它与物理化学和结构化学课程紧密配合，但又是一门独立的，理论性、实践性和技术性很强的课程。

物理化学实验的目的是：

让学生验证并巩固和加深对物理化学基本原理的理解，使学生掌握物理化学实验的基本知识和方法，训练使用仪器的操作技能，培养学生观察现象、正确记录和处理数据的能力。通过实验训练，提高学生分析问题和独立工作的能力。

物理化学实验课的基本任务是：

通过讲授和实验，使学生了解并掌握物理化学实验中最基本的实验技术（包括误差理论），进行16~20个基础实验的操作训练，进行适当的选做实验和设计性实验。这样，学生就可以比较系统地掌握物理化学实验的基本技能，为日后的教学工作和科学研究工作打下初步的基础。

进行物理化学实验，一般要经过预习、实验操作、写实验报告三个环节。具体要求是：

一、预习

物理化学实验本身的特点，要求学生在实验前必须充分预习。要仔细阅读实验教材以及每个实验的预习要求中所指定的资料。了解实验目的，掌握原理，明确需要进行哪些测量，记录哪些数据，明确实验中每一步如何进行以及为什么要这样做。必要时，需到实验室对照仪器预习，了解实验仪器的构造及操作方法。

在充分预习的基础上写出预习报告，扼要写明实验目的、操作方案、注意事项、记录方案或表格等项目。

二、实验操作

动手操作（包括观察、思维和记录），是物理化学实验的中心环节。实验过程中应认真、细致，严格按操作规程进行。

记录数据要完全、准确、整齐、清楚，所有数据必须记在记录本上。实验结束，应将数据交教师审阅，若不合格要重做或补做。

保持实验室的安静和清洁，严格遵守实验室规则和安全守则。

爱护仪器，节约药品，实验结束后要仔细清洗仪器，将所有电器开关复原。

三、写实验报告

写实验报告，一方面是向教师报告实验结果和对结果的分析，从而体现实验者的劳动成果，同时可以培养学生正确有效的写作能力，正确分析、归纳、总结和表达实验结果，还可以加深对实验原理和实验设计思想的理解，实现认识的新飞跃。因此，做完每一个实验必须认真写好实验报告。

实验报告的内容，一般包括目的、简单原理、实验数据、数据处理以及讨论等。

数据处理，应弄清其原理、方法和步骤、计算公式及应用的单位，仔细进行计算，正确作图，正确表达结果。

实验报告必须各人独立完成，各有自己的风格，要用简炼的语言，完整地表达所要说明的问题。

实验报告，既要有一定的格式，又要避免一般化。对于实验目的和原理，要用自己的语言作扼要的叙述。一般的手续可以简略，而写上关键性的操作。对于较复杂或较重要的实验则应写详细些，并作较深入的讨论。

目 录

绪 论

第一篇 基本知识和基本实验技术

第一章 误差与数据处理..... (1)	
第一节 误差..... (1)	
一、基本概念..... (1)	
二、误差计算..... (3)	
三、误差的应用..... (10)	
第二节 实验数据的处理..... (12)	
一、列表法..... (12)	
二、作图法..... (12)	
三、方程式法..... (14)	
第三节 微机在物理化学实验中的应 用..... (18)	
一、概述..... (18)	
二、程序编写简介..... (20)	
三、应用示例..... (21)	
第二章 基本实验技术..... (23)	
第一节 电源和电学测量..... (23)	
一、电源..... (23)	
二、电学测量..... (27)	
1、电流的测量..... (27)	
2、电位差的测量..... (28)	
3、电导的测量..... (31)	
第二节 电子技术基本知识..... (34)	
一、电子线路的基本元件..... (34)	
二、晶体管及其基本电路..... (36)	
1、半导体以及晶体二极管..... (36)	
2、晶体管整流电路..... (36)	
3、晶体管滤波电路..... (38)	
4、晶体管直流稳压电路..... (40)	
5、晶体三极管及放大电路 (40)	
三、一些典型电路分析..... (42)	
1、晶体管低频放大器..... (42)	
2、晶体管阻容耦合交流放大 器..... (43)	
3、晶体管直流差动放大器..... (44)	
4、晶体管继电器..... (44)	
5、电子管pH计..... (45)	
6、电子管振荡器..... (45)	
第三节 温度的测量和控制..... (46)	
一、温标..... (46)	
二、温度计..... (48)	
1、水银—玻璃温度计..... (48)	
2、贝克曼温度计..... (51)	
3、热电偶温度计..... (52)	
4、电阻温度计..... (52)	
三、温度的控制..... (53)	
第四节 压力的测量和真空技术..... (56)	
一、压力的表示和单位的换算..... (57)	
二、气压计..... (57)	
1、福丁式气压计..... (57)	
2、U型压力计..... (58)	
3、弹簧压力计简介..... (59)	
三、真空的产生、测量和检漏..... (59)	
1、真空的产生..... (60)	
2、真空的测量..... (63)	
3、检漏..... (65)	
第五节 光学测量..... (66)	
一、光的一些基本性质..... (67)	
二、分子吸收光谱和吸收分光光度测 量..... (67)	
(一) 分子吸收光谱..... (67)	
(二) 分子吸收分光光度测量..... (68)	
1、72型和721型分光光度计..... (68)	
2、751型分光光度计..... (70)	
三、光的折射和折光率的测量..... (71)	
(一) 光的折射..... (71)	

(二) 阿贝折光仪的工作原理·····	(71)
(三) 阿贝折光仪的结构·····	(72)
(四) 折光率测定的应用·····	(74)
四、偏振光和旋光度的测量·····	(74)
(一) 偏振光和起偏振器·····	(74)
(二) 旋光仪的制作原理和结构·····	(75)
(三) 影响旋光度的因素·····	(76)
第六节 密度及其测定·····	(77)
一、液体密度的测定·····	(77)
1、比重计法·····	(77)
2、比重瓶法·····	(78)

3、比重天平法·····	(78)
二、固体密度的测定·····	(79)
实验一 普通水银温度计的校正和贝 克曼温度计的调节·····	(79)
实验二 电子管继电器安装·····	(83)
实验三 晶体管继电器安装·····	(84)
实验四 恒温槽的安装与调试·····	(86)
实验五 热电偶的制作及标定·····	(90)
实验六 热敏电阻测温电桥的安装和 标定·····	(92)
实验七 微机操作练习 (APPLE— II 计算机)·····	(95)

第二篇 基础实验

第三章 化学热力学····· (101)

第一节 量热法····· (101)

实验八 燃烧热的测定 (附程序) ——恒容量热法·····	(103)
----------------------------------	---------

实验九 溶解热的测定 ——恒压量热法·····	(107)
----------------------------	---------

实验十 中和热的测定 ——恒压量热法·····	(109)
----------------------------	---------

第二节 热分析法····· (112)

实验十一 固体物质分子量的测定 ——冰点降低法·····	(113)
---------------------------------	---------

实验十二 Pb—Sn二元金属相图的 绘制——热电势测定 法·····	(115)
--	---------

实验十三 二元有机物体系的相图 ——水银温度计测温法 ·····	(118)
--	---------

实验十四 差热分析·····	(119)
----------------	---------

实验十五 热重分析·····	(123)
----------------	---------

第三节 溶解度法和平衡蒸馏法····· (125)

实验十六 苯—醋酸—水三元相图的 绘制——溶解度法·····	(126)
-----------------------------------	---------

实验十七 氯化钾—盐酸—水三元相 图的绘制——湿固相 法·····	(129)
---	---------

实验十八 乙酸乙酯—乙醇二元体系 汽—液平衡相图的绘制	
--------------------------------	--

——平衡蒸馏法·····	(130)
--------------	---------

第四节 体系压力的测量····· (134)

实验十九 液体饱和蒸汽压的测定 (附 程序)——动态法·····	(134)
-------------------------------------	---------

实验二十 氨基甲酸铵分解压的测定 ——静态法·····	(140)
--------------------------------	---------

第五节 平衡常数的测定····· (144)

实验二十一 酯化反应平衡常数的测定 ——化学分析法·····	(146)
-----------------------------------	---------

实验二十二 碘和碘离子反应平衡常数 的测定 ——化学分析法·····	(148)
--	---------

实验二十三 合成氨反应平衡常数的测 定 (附程序) ——流动法·····	(151)
--	---------

实验二十四 酚酞电离平衡常数的测定 ——分光光度法·····	(155)
-----------------------------------	---------

第四章 电化学····· (157)

第一节 电导测定法····· (157)

实验二十五 乙酸电离常数的测定 ——电桥法·····	(160)
-------------------------------	---------

实验二十六 强电解质极限摩尔电导的测定 ——电导测定法·····	(163)
-------------------------------------	---------

第二节 离子迁移数的测定····· (165)

实验二十七 Ag^+ 、 NO_3^- 离子迁移数 的测定 (附程序) ——希托夫法·····	(167)
---	---------

第三节 电动势的测定..... (170)	实验四十 固体比表面的测定
实验二十八 原电池电动势的测定	——BET容量法..... (222)
——对消法..... (173)	实验四十一 固体比表面的测定
实验二十九 反应的标准自由能、焓、熵	——BET重量法..... (228)
及平衡常数的测定	实验四十二 活性炭比表面的测定
——电动势法..... (175)	——溶液吸附法..... (231)
实验三十 电位—pH曲线的测定	实验四十三 固体比表面的测定
——电动势法..... (178)	——色谱法..... (234)
实验三十一 电解质溶液活度系数的测	实验四十四 催化剂活性的评价
定——电动势法..... (183)	——色谱法..... (238)
实验三十二 难溶金属氢氧化物溶度积	第二节 胶体的电学性质和动力学性质
测定(附程序)	的测定..... (242)
——pH自动滴定法..... (186)	实验四十五 血清蛋白各组分电泳速度
第四节 电极极化曲线的测定..... (190)	和含量的测定
实验三十三 碳钢在碳酸铵溶液中的极	——醋酸纤维薄膜电泳
化曲线的测定	法..... (244)
——恒电流法、恒电位法	实验四十六 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体电动电
和三角波扫描法..... (191)	位的测定——电泳法..... (247)
第五章 化学动力学..... (198)	实验四十七 高聚物分子量的测定
实验三十四 过氧化氢催化分解反应速	——粘度测定法..... (250)
度常数的测定	实验四十八 硫酸铅颗粒大小分布的测
——量气法..... (200)	定——沉降分析法..... (255)
实验三十五 蔗糖水解反应速度常数测	第七章 结构化学..... (259)
定(附程序)——旋光度	实验四十九 偶极矩的测定(附程序)
测定法..... (203)	——溶液法..... (261)
实验三十六 乙酸乙酯皂化反应速度常	实验五十 络合物电子结构的测定
数的测定(附程序)	——古埃磁天平法..... (269)
——电导法..... (207)	实验五十一 X射线粉末法物相分析
实验三十七 丙酮碘化反应速度常数及	——德拜照相法..... (274)
活化能的测定	实验五十二 异核双原子分子的结构常
——分光光度法..... (210)	数和统计热力学常数
实验三十八 H_2O_2 氧化还原反应的速度	测定(附程序)
常数及活化能测定	——红外分光光度法..... (279)
——分光光度法..... (213)	实验五十三 苯及其衍生物的紫外光谱
第六章 表面和胶体..... (215)	测定
第一节 表面性质..... (215)	——紫外分光光度法..... (283)
实验三十九 溶液表面张力的测定	实验五十四 元素的同位素组成测定
——气泡最大压力法..... (219)	——质谱法..... (285)

第三篇 选做实验和设计性实验

第八章 选做实验..... (288)

实验五十五 苯分子共振能的测定
——恒容量热法..... (288)

实验五十六 络合物配位数及稳定常数的测定——等摩尔连续递变法..... (290)

实验五十七 圆盘旋转电极测定溶液中离子的扩散系数..... (292)

实验五十八 温度对化学振荡反应的影响——电位法..... (294)

实验五十九 形成硫氰化铁络离子的快速反应速率测定

——连续流动法..... (297)

实验六十 羰基化合物的红外吸收光谱分析..... (301)

实验六十一 差动热分析 (DSC) (303)

实验六十二 气体分子离解能的测定
——质谱法..... (306)

第九章 设计性实验..... (308)

第一节 物理化学实验文献简介及检索..... (308)

第二节 设计性实验..... (311)

第三节 科技论文写作知识简介..... (313)

附录一 实验室安全知识..... (316)

附录二 国际单位制 (SI) (322)

附录三 部分物理化学常数..... (327)

第一篇 基本知识和基本实验技术

第一章 误差与数据处理

第一节 误差

一、基本概念

1. 误差

误差是测量学上的一个概念，它表示测量值与被测量真值偏离的程度。若以 X 代表测量值，以 a 代表被测量的真值，则

$$X - a = \Delta X \quad (1-1-1)$$

ΔX 就称为误差。其值越小，表示测量愈接近真值，测量的准确度越高。若 ΔX 为零时，表示测量值完全反映了被测量的大小，即为被测量的真值。获得真值是一切测量过程所希望的，但实践证明是不可能的。人们只能随着科学的发展，测量仪器和手段的改进，使测量误差越来越小，但总不能达到真值，因为一切过程都发生着不停的变化，所以一切测量都存在误差，且贯穿于测量过程的始终。

我们的一切测量都希望能正确反映客观实际。为了比较测量的结果与真值接近的程度，必须进行误差的计算。通过误差的大小来说明我们测量的质量。同时通过误差的分析，帮助我们合理选择仪器和实验条件，采用正确的测量方法。

2. 误差的分类

按其特点，误差可分为三类：

(1) 过失误差(粗差)。在测量过程中，由于实验者的错误，如看错、记错或算错等，以及不正确操作或测量条件突变造成的误差称为过失误差。这种测量值一般都远离于其它测量值，所以称它为异常值或坏值。实验过程中应避免这种误差。

(2) 系统误差(确定误差)。在测量中，由于仪器不准，实验条件不正确，实验方法不完善，药品不纯及测量者的习惯等造成的误差称为系统误差。其特点是：相同条件下多次测量时，各次测量的误差大小相同，正负一致。若以 $\Delta X_{\text{系}}$ 表示，则

$$\Delta X_{\text{系}} = X_{\infty} - a \quad (1-1-2)$$

式中， X_{∞} 为同一条件下进行无限次测量的平均值，即

$$X_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

称为期望值。在无系统误差时即为真值。

由此可见系统误差不能靠增加测量次数消除，只能通过校准仪器或更换实验方法等进行纠正。

(3) 偶然误差 (不确定误差或随机误差)。在测量或实验过程中, 由于一些无法避免的因素, 如温度、压力、电流和电压的波动, 对估读数字、颜色变化等判断的差异以及环境条件中的其他变化所引起的误差称为偶然误差。其特点是: 在同一条件下多次测量时, 各次的误差大小不同, 正负不一, 具有任意性。所以也称不确定误差或随机误差, 若以 $\Delta X_{\text{偶}}$ 表示偶然误差, 则

$$\Delta X_{\text{偶}} = X_i - X_{\infty} \quad (1-1-3)$$

式中 X_i 代表第 i 次的测量值。在避免了错误, 校正了系统误差后, $\Delta X_{\text{偶}}$ 就是测量误差。

偶然误差对每个测量值虽为任意, 但当测量次数很多时, 误差的统计分布符合高斯正态分布规律, 其分布曲线如图 (1-1-1) 所示。图中 y 为误差出现的概率密度, σ 为误差的大小。

从图 (1-1-1) 可见, 偶然误差具有下列的性质: ① 误差分布对 y 轴对称。即, 大小相等的正负误差出现的几率相等。② 所有误差在一定范围内变化。③ 绝对值小的误差出现的几率远大于绝对值大的误差。④ 当测量次数无限增加时, 偶然误差的算术平均值趋于零, 即

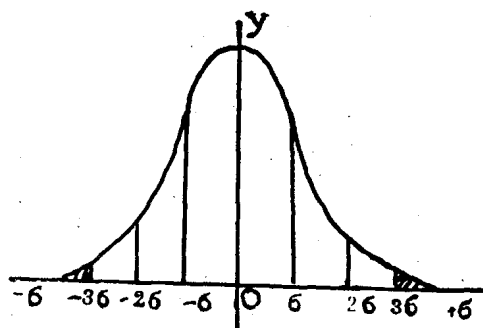


图 1-1-1 误差正态分布曲线

$$\Delta X_{\text{偶}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\infty})}{n} = 0 \quad (1-1-4)$$

此式说明若能测量无限多次时, 偶然误差就可以消除。

3. 准确度与精密度

准确度和精密度, 是表示测量质量的两个量。测量误差由粗差、系统误差和偶然误差三部分组成。但在误差计算时, 需先剔除坏值和进行系统误差的校正。故一般误差的计算只是作偶然误差的计算。可有两种情况:

(1) 当被测量的真值已知时, 则有

$$\Delta X_{\text{偶}} = \pm \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - a|}{n} \quad (1-1-5)$$

式中 a 表示真值, 故此误差表示测量值与真值的偏离程度, 称为准确度。此值越小表明越准确或准确度越高。

(2) 当被测量的真值不知, 而以最佳值为标准时, 则有

$$\Delta X_{\text{偶}} = \pm \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1-1-6)$$

此偏差表示测量值与最佳值偏离的程度。它的值越小, 表示测得数值有效数字位数多, 也表示测量的分散性小, 再现性好, 测量技术精密, 所以称它为精密度。

显然精密度高不能说明准确度高,但准确度高时,精密度高一定也高。

一般实验均为以固定仪器进行有限次的测量。若已知真值,则可求得误差。而不知真值时,计算的实际上是偏差,表示为精密度。物理化学实验中的误差计算大多属于后者。

二、误差计算

1、有效数字及其运算规则

有效数字,是指一个数据中,可靠值(即最小分度以上的值)和可疑值(最小分度以下的值)中所包含的数字。它的确定和运算是进行误差计算的基础。

(1) 直接测量的有效数字,其最后一位就是最小分度以下的估读数字(一般为一位,最多不能超过两位)。如:最小分度为 1°C 的温度计。测量 $0\sim 10^{\circ}\text{C}$ 以内的温度时,有效数字应为两位,如 5.2°C , 7.5°C ;而测量 $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 以内的温度时,有效数字为三位,如 15.3°C , 46.7°C 。各值中小数点以前的数均为可靠值,而小数点后的数均为可疑值。直接测量的数据均应记至估读数字,若记为 5°C 或 5.20°C 都是不正确的。

(2) 测量值在更换单位时,其有效数字不变。变化的位数用 $10^{\pm n}$ 的倍数表示。如1.5米,单位变为厘米时,应写成 1.5×10^2 厘米,变为公里时为 1.5×10^{-3} 公里。对任一最后有零的数,如18000,若有效数字为两位时,以 1.8×10^4 表示,若为四位时写成 1.800×10^4 ,而对数字前边的零,如0.005只起说明小数点位置的作用,都不是有效数字,故可表示为 5×10^{-3} 。

(3) 在加减运算时,其可疑位以各值中可疑最大的位置而定,把其余的数值按四舍五入的原则,舍入到相同的位,再进行加减运算。

如:

$$\begin{array}{r} 0.12 \\ 0.435 \\ +12.244 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{改写为} \\ 0.12 \\ 0.44 \\ +12.24 \\ \hline 12.80 \end{array}$$

(4) 在乘除运算时,先以有效数字位数最少的为准,舍入其它值到相同的位数,再进行运算。最后的结果也取到相同位数。若最少位数的第一位数大于8,其有效数字可多算一位。如: $\frac{1.578\times 0.0182}{81}$, 其中81的有效数字最少,二位,但第一位数是8,故多算一位,以三位看待,把其余数舍入到三位,即 $\frac{1.58\times 0.0182}{81}$, 结果为 3.55×10^{-4} 。

(5) 四则混合运算中,为避免误差的叠加,在最终计算以前的各步,有效数字可多保留一位,最后结果再取回原位。

如:

$$\left[\frac{0.552(82.52+4.4)}{662-642} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{0.552\times 86.9}{20} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{0.55\times 87}{20} \right]^{\frac{1}{2}} = 1.5$$

(6) 计算式中的常数如 π , e 及乘子 $\sqrt{2}$, $\frac{1}{2}$ 和取自手册的常数,可按需要取有效数字。

(7) 对数的有效数字,其尾数应与真数相同。

(8) 计算四个以上数的平均值时,平均值的有效位数可多取一位。

2、直接测量结果的误差计算

(1) 直接测量误差的表示方法

若对某物理量进行 n 次直接测量, 每次的测量值以 x_i 表示, 其平均值为:

$$\bar{X}_n = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1-1-7)$$

其误差可用下列方法表示:

①算术平均误差, 以“ δ ”表示

$$\delta = \pm \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}_n|}{n} \quad (1-1-8)$$

②标准误差 (均方根误差), 以“ σ ”表示

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2}{n-1}} \quad (1-1-9)$$

③概率误差 (或然率误差), 是指置信概率为一半的误差。以 r 表示

$$r = \pm 0.675\sigma \quad (1-1-10)$$

6、 δ 、 r 之间的关系如下:

$$\sigma : \delta : r = 1.000 : 0.799 : 0.675$$

〔例1〕连续测定某酸溶液的当量浓度6次, 其值各为0.1025, 0.1026, 0.1023, 0.1024, 0.1025, 0.1023, 计算其算术平均误差, 标准误差及概率误差。

解: 根据误差计算公式(1-1-8)、(1-1-9)和(1-1-10)式:

$$\begin{aligned} \bar{X}_n &= \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{0.1025 + 0.1026 + 0.1023 + 0.1024 + 0.1025 + 0.1023}{6} \\ &= 0.1024 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta &= \pm \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}_n|}{n} = \pm \frac{0.0001 + 0.0002 + 0.0001 + 0 + 0.0001 + 0.0001}{6} \\ &= \pm 0.0001 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma &= \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2}{n-1}} = \pm \sqrt{\frac{(0.0001)^2 + (0.0002)^2 + (0.0001)^2 + (0.0001)^2 + (0.0001)^2}{5}} \\ &= \pm 0.00013 \end{aligned}$$

$$r = \pm (0.675 \times \sigma) = \pm (0.675 \times 0.00013) = 0.00009$$

上述误差均为绝对误差, 此外还可利用相对误差和平均误差来表示。

④相对误差

相对误差是指绝对误差与平均值之比的百分数。以 $\delta_{\text{相}}$ 、 $\sigma_{\text{相}}$ 和 $r_{\text{相}}$ 表示时, 则

$$\delta_{\text{相}} = \frac{\delta}{\bar{x}_n} \times 100\%$$

$$\sigma_{\text{相}} = \frac{\sigma}{\bar{x}_n} \times 100\%$$

$$r_{\text{相}} = \frac{r}{\bar{x}_n} \times 100\%$$

(1-1-11)

相对误差的特点为：(i)与测量量成反比。当精密度相同时，测量的量越大，其相对精密度越高。(ii)无单位。故可用于不同测量量的精密度比较。相对误差越小时，精密度越高。当一个实验需使用多种不同仪器时，要求它们的相对精密度(误差)要一样。所以相对误差可作为匹配仪器的依据。如测量电功时，若用0.1级的电压表时，也应选相同等级的电流表。

⑤平均误差。是指把进行n次测量所得的n个测量值分成若干组，每组的平均值与总平均值的误差称为平均误差。它的值等于绝对误差的 $\frac{1}{\sqrt{n}}$ 倍。若用 δ_x 、 σ_x 和 r_x 表示。则

$$\delta_x = \frac{\delta}{\sqrt{n}} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}_n|}{n^{\frac{3}{2}}}$$

$$\sigma_x = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x}_n)^2}}{n(n-1)}$$

$$r_x = \frac{0.6756}{\sqrt{n}}$$

(1-1-12)

从平均误差计算式可以看出测量精密度的提高与测量次数的平方根成反比，测量4次时，精密度可提高1/2倍，9次时提高到1/3。一般测量在10次以内即可。

(2) 坏值的舍弃

所谓坏值，是指实验中因各种错误而引入的测量值。这些值的存在，会给结果带来很大的偏差，所以计算误差前，必须予以清除。

首先根据坏值比一般值相差较大的特点，把一组测量值中较大的值(或较小的值)作为可疑值取出，然后按下法判断。

①3σ法。由误差正态分布可知，大于3σ的误差出现的概率只有0.3%，通常把这一数值称为极限误差，即

$$\delta_{\text{极限}} = 3\sigma$$

如果可疑测量值的误差超过3σ，即可认为属于疏忽误差而将其舍弃。

②4σ法(四倍法)。物理化学实验，通常只进行有限次的测定，由于测量次数少，概率理论已不适用。H. M. Goodwin 提出了一种简便的方法，即略去可疑值后，计算其余各值的平均值及算术平均误差δ，然后计算可疑值与平均值的偏差，若

$$|x_{\text{疑}} - x_{\text{可疑}}| \geq |4\delta|$$

则此可疑值可以舍弃。此值存在的概率大约只有千分之一。

(3) 一次测量值的误差

一次测量值是指只读取一次的测量值。它的误差可根据仪器的不同按以下方法估计。

①对于有刻度的仪器，如温度计、滴定管、移液管等，一般以仪器最小分度值的0.2估计其误差。

②对容量仪器如容量瓶、胖肚移液管、量筒等，可以体积的0.2%来估计误差。

③对于各种仪表如各种电表、压力表等，其误差可按它们的等级来确定。一般电表可分七级：0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.5和5.0。每级的数值表示仪表满度值的最大相对误差，若以S代表级数，则

$$S\% \geq \frac{\delta}{x_{\text{满}}} \quad (1-1-13)$$

式中： $x_{\text{满}}$ ——仪表的满量程值， δ ——表示最大绝对误差。

由(1-1-13)式得

$$\delta \leq x_{\text{满}} \times S\% \quad (1-1-14)$$

$$\delta_{\text{相}} = \frac{\delta}{x_{\text{测}}} \leq \frac{x_{\text{满}}}{x_{\text{测}}} \times S\% \quad (1-1-15)$$

$x_{\text{测}}$ 表示测量的值。由(1-1-15)式可知，当测量值越接近量程的满度值时，精密度高。所以在用仪表进行测量时，应选满度值略大于测量值的仪表或量程进行测量为最好。

④一般的数据(常数例外)若未给出误差时，其误差一般可按最后一位有效数字的 ± 3 估计。如：120.3，当未给误差时，其误差可认为是 ± 0.3 。

(4) 直接测量结果的报导

报导直接测量的结果时，除要写出它的平均值外，还应写出它的误差范围(即精密度)。

表示为： $\bar{x} \pm \Delta x$

其中， $\bar{x}$ 为测量值的平均值(即最佳值)， Δx 为测量误差(即精密度)，可用各种误差表示，但一般多采用标准误差表示。

误差的有效数字一般取一位，最多不超过两位(但误差的第一位大于8时，只取一位)。且与结果的最后一位有效数字对齐。

3、间接测量结果的误差计算

以上的误差计算均为直接测量结果的误差计算。但在物理化学实验中，大多数是要测得两种以上的物理量，再按一定的函数关系求得结果，这种结果称为间接量，因此它的误差与各直接测量结果的误差有关，称为误差的传递。

(1) 间接测量结果的平均误差