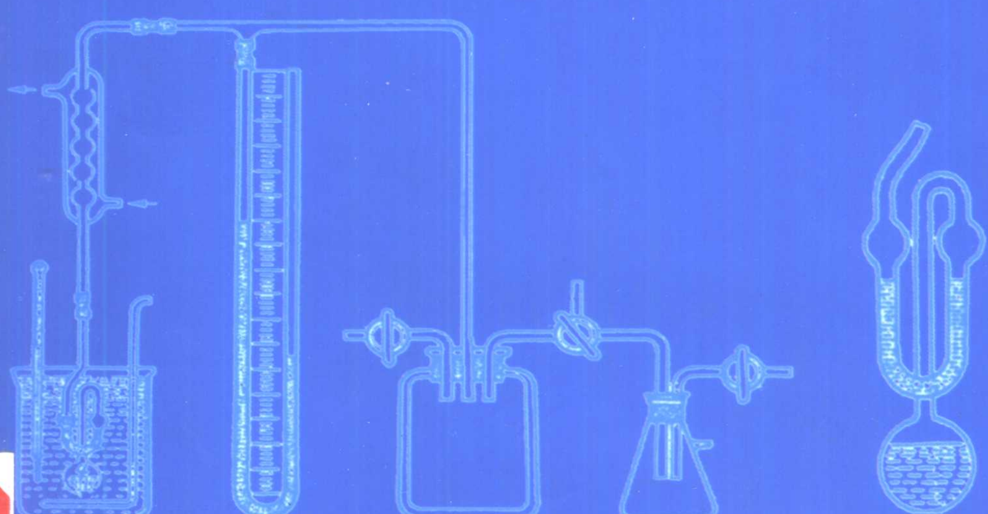
物理化学实验

EXPERIMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY

崔献英
柯燕雄 编著
单绍纯



中国科学技术大学出版社

物理化学实验

内 容 简 介

全书共安排有17个实验，涉及到化学热力学、电化学、化学动力学、表面性质及胶体四个方面的内容。每个实验编排有实验目的与要求、预习要求、实验原理、仪器与药品、实验步骤、实验的注意事项、数据记录和处理以及思考题八个部分。在绪论部分，主要包括：物理化学实验的目的、要求和注意事项，误差分析、有效数字和实验数据的表达方法等。书后附录Ⅰ主要是介绍实验室的几种常用设备，以及如何操作和使用时的注意事项；附录Ⅱ主要是介绍一些实验室的安全常识，使学生掌握一些基本的实验安全防护知识；附录Ⅲ是一些常用的物理化学数据及与实验和研究有关的参数，主要是为了方便查找，为实验的准确性提供相应的依据。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/崔献英　柯燕雄　单绍纯编. —合肥：中国科学技术大学出版社，2000.4
ISBN 7-312-01158-6

Ⅰ. 物…　Ⅱ. ①崔…　②柯…　③单…　Ⅲ. 物理化学-实验　Ⅳ. O64-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第14231号

中国科学技术大学出版社出版发行
(安徽省合肥市金寨路96号，邮编：230026)
中国科学技术大学印刷厂印刷
全国新华书店经销

开本：787×1092/16　印张：11　字数：273千
2000年4月第1版　2000年4月第1次印刷
印数：1—3000册
ISBN 7-312-01158-6/O・231　定价：12.00元

前　言

物理化学实验是高校化学专业的一门重要课程，它与无机化学实验、分析化学实验和有机化学实验相衔接，构成化学专业完整的实验教学体系。物理化学实验在帮助学生理解、检验化学学科的基本理论，掌握、运用化学中基本的物理方法和技能，训练设计科学实验方法，培养科学思维和综合、分析、解决问题的能力，都起着重要的作用。

本书主要是在我校物理化学实验室《实验物理化学》讲义的基础止，结合多年来的实验教学和实践经验编写的。本书共安排有17个实验，涉及到化学热力学、电化学、化学动力学、表面性质与胶体四个方面的内容。其中，崔献英负责编写绪论部分，电化学，化学热力学，表面性质与胶体部分的实验，综合实验部分的气相色谱法测无限稀活度系数，固体比表面的测定——BET色谱法，差热分析三个实验；柯燕雄负责编写化学热力学部分的荧光法测定激发态平衡常数实验，化学动力学部分，附录部分，以及全书的插图及内容编排；单绍纯负责编写综合实验部分的铈锰复合氧化物催化剂的活性评价实验。

每个实验编排有实验目的与要求、预习要求、实验原理、仪器与药品、实验步骤、实验的注意事项、数据记录和处理以及思考题八个部分。

在实验前面绪论部分，主要包括：物理化学实验的目的、要求和注意事项，误差分析、有效数字和实验数据的表达方法等。

书后设有附录部分：附录Ⅰ主要是介绍实验室的几种常用设备，以及如何操作和使用的注意事项；附录Ⅱ主要是介绍一些实验室的安全常识，使学生掌握一些基本的实验安全防护知识；附录Ⅲ是一些常用的物理化学数据及与实验和研究有关的参数，主要是为了方便查找，为实验的准确性提供相应的依据。

本书适用于大专院校本科生、大专生，对从事科研工作及化学工程技术人员也具有一定的参考价值。

在该实验教材的编写过程中，得到了物理化学实验室其他老师的帮助，在此表示感谢。由于编者水平所限，对本实验教材的不足之处或错误，望读者提出宝贵意见，以便改正。

作者

1999年9月

目　　录

第一部分　绪论

第二部分　物理化学实验

化学热力学(实验一至实验七)

电化学(实验八)

化学动力学(实验九至实验十一)

表面性质及胶体(实验十二至实验十三)

综合实验(实验十四至实验十七)

第三部分　附　　录

第一部分　绪　　论

I　物理化学实验的目的、要求和注意事项

一、　物理化学实验的目的

物理化学实验课是继无机化学、分析化学、有机化学实验之后的一门基础实验课程。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。它的目的主要是：

(1) 使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能，从而能够根据所学原理设计实验、选择和正确地使用仪器。

(2) 培养和锻炼学生观察实验现象，正确记录数据和处理数据、分析实验结果的能力，使学生具备严肃认真、实事求是的科学态度和作风。

(3) 验证所学的物理化学基本原理，巩固和加深对物理化学原理的理解，提高学生对化学知识灵活运用的能力。

二、　物理化学实验前的准备

(1) 准备一本实验预习报告本。

(2) 对实验教材以及有关参考资料、附录、仪器的使用说明书等进行仔细地阅读，然后写出实验的预习报告。预习报告应包括的内容是：实验目的、简要的操作步骤、实验时的注意事项、需测量的数据(列出空表格)，并请于实验的前一天交给实验指导老师批阅。学生达到预习要求后，才能进行实验。

三、　实验过程中应注意的事项

(1) 按实验编排的顺序依次完成每一个实验，不经老师允许不得随意和同学交换实验顺序。

(2) 认真核对实验所用的仪器设备以及实验中所用的玻璃器皿、标准溶液等。对不熟悉的仪器设备必须认真阅读使用说明书，弄懂弄明白后再动手组装实验装置。

(3) 装置完成后，须经老师检查同意后再动手做实验。

(4) 实验中要严格控制实验条件，严格按照实验操作规程进行实验，特别是安全用电和高压气瓶的操作，防止意外事故发生。不经老师允许不要任意改动实验步骤。确有改动的必要，事先应和老师共同讨论，老师同意后再更改。

(5) 实验中遇到问题要独立思考，认真观察实验现象，及时解决实验中出现的问题，如自己处理不了应及时报告老师协助解决。

(6) 认真做好实验中原始数据的记录，实事求是地写在预习报告本上。不允许用单张零纸记录。尽量采用表格形式，养成认真记录的习惯。

(7) 实验完毕，应将实验数据交老师审查，合格后，教师签名再拆除实验装置，如不合格，需补做或重做。

(8) 整理实验台面、洗净并核对仪器，若有损坏请自行登记并按规定赔偿，如损坏不报加倍赔偿。

(9) 关闭水、电、气，经老师同意才能离开实验室。

四、 实验数据的处理和实验报告的写法

(1) 搞清数据处理的原理、方法、步骤及单位制，仔细地进行计算。正确地表达实验结果。处理实验数据应个人独立完成，不得马虎潦草，不得相互抄袭，一经发现记为零分。

(2) 认真写好实验报告，其内容包括：实验目的，简单原理，实验仪器和实验条件，具体的实验步骤，实验数据表格，结果处理，做图，思考题与讨论等。

(3) 采用表格形式表示实验数据，用坐标纸做图，注意实验结果的有效数字，分析实验误差的来源和实验结果的精密度与准确性，并对实验提出进一步的改进意见。

(4) 按老师规定的时间及时上交实验报告，批阅后的报告要妥善保存，以备考核时复习。

五、 物理化学实验的考核和成绩评定

物理化学实验的成绩以平时成绩为主。其中预习、操作及实验报告三部分占学生总成绩的70%，实验全部结束后两周内对实验内容、原理、装置、使用的仪器、实验结果的处理、思考题、注意事项、误差的来源及分析等各项进行全面的考核，或笔试或口试加操作，具体情况另行规定，该考核占学生总成绩的30%，学期结束前报各系教学办公室存档。

Ⅱ 误　　差

一、 直接测量和间接测量

在物理化学实验中需对某些物理量进行测量，以便寻找出化学反应中的某些规律，测量又可分为直接测量和间接测量。直接测量是指实验结果可直接用实验数据表示，如用温度计测量温度，用米尺测量长度，用压力计测量压力等；间接测量是指实验结果不能直接用实验数据表示，而必须由若干个直接测量的数据通过某个公式进行数学运算方可表示的实验结果。如用凝固点降低法测溶质的分子量，就必须通过测量质量、体积和温差这些直接测量的数据，再用冰点降低公式进行数学运算后，方可得到溶质的分子量。

在直接测量过程中由于所使用的测量工具不准确，测量方法的不完善，都使得测量结果不准确，以致于偏离真实值，这就是误差。在间接测量中由于直接测量的结果有误差，此误差可传递到最后的结果中，也可使其偏离真实值。

由上所述，可知误差存在于一切测量之中，所以讨论误差，了解其规律、性质、来源和大小就非常有必要。实验误差的分析，对人们改进实验，提高其精密度和准确度（精密度和准确度的意义在以后讨论），甚至新的发现都具有重要的意义。

二、 真值

真值是一个实际上不存在的值，它只是一个理论上的数值。例如，我们可取光在真空中的速度作为速度的计量标准。又如，可用理论安培作为电流的计量标准，其定义为：若在真空中有两根截面无限小的相距 2 米的无限长平行导体，在其上流过一安的电流时，则在二导体间产生 10^{-7}牛顿/米的相互作用力。这样的参考标准实际上是不存在的，它只存在于理论之中，因此这样的真值是不可知的。但人类的认识总是发展的，能够无限地逐渐逼近真值。

由于真值是不可知的，所以许多国家（或国际上）都设立一个能维持不变的实物基础和标准器，指定以它的数值作为参考标准。例如，以国家计量局的铯射束原子频率标准中，铯原子的基态超精细能级跃迁频率的平均值作为 9 129 631 770 赫。这样的参考标准叫做指定值。

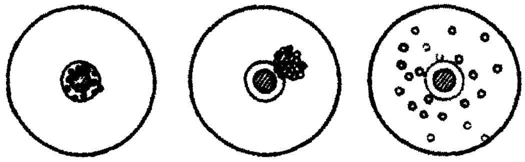
在实际工作中，我们不可能把所使用的仪器都一一地与国家或国际上的指定值相对比，所以通常是通过多级计量检定网来进行一系列的逐级对比。在每一级的对比中，都把上一级的标准器的量值当作近似真值，而称为实际值。

三、 准确度和精密度

准确度是指测量结果的正确性，即测得值与真值的偏离程度。精（密）度是指测量结果的可重复性及测得结果的有效数字位数（有效数字在以后讨论）。我们说测量值与真值越接近，则准确度越高。测量值的重复性越好，有效数字越多，则精度越高。对准确度和精度的理解，可以用打靶的例子来说明，如图 1。

图 1 中(a)，(b)，(c)表示三个射手的成绩。(a)表示准确度和精度都很高。(b)因能密集射

中一个区域，就精度而言是很高的，但没射中靶眼，所以准确度不高。(c)是准确度和精度都很不好。在实际工作中，尽管测量的精度很高但准确度并不一定高，而准确度很高的测量要求其精度必定也很高。



(a)　　(b)　　(c)

图 1　准确度与精密度的示意图

四、 误差的种类、来源及其对测量结果的影响和消除的方法

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。如用毛细管粘度计测量液体的粘度时，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。如读数时恒偏高或恒偏低；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。例如用凝固点降低法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(在末位数字或末两位数字上不相同)，它们围绕着某一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。这种测量误差称为偶然误差。

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的变化，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

有毛病的仪器，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，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 次的测量，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

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

当测量次数 n 趋于无穷($n\to\infty$)时，算术平均值的极限称为测定值的数学期望 x_∞

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

测定值的数学期望 x_∞ 与测定值的真值 $x_{真}$ 之差被定义为系统误差 ε，即

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

n 次测量中各次测定值 x_i 与测定值的数学期望 x_∞ 之差，被定义为偶然误差 δ_i，即

$$\delta_i = x_i - x_\infty \tag{4}$$

故有

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

式中 Δx_i 为测量次数从 1 至 n 的各次测量误差，它等于系统误差 ε 和各次测定的偶然误差 δ_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 ε 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 δ_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。Δx_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，须仔细探索是哪些方面的因素不符合要求，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。

五、 偶然误差的统计规律和处理方法

1. 偶然误差的统计规律

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测量，则发现偶然误差的大小和符号却完全受某种误差分布(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曲线如图 2 所示。图中 $y(x)$ 代表测定值的概率密度；σ 代表标准误差，在相同条件的

测量中其数值恒定，它可作为偶然误差大小的量度。

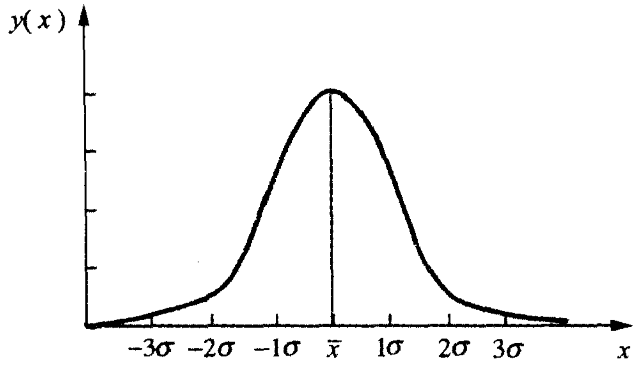


图 2 正态分布误差曲线图

根据误差定律，不难看出偶然误差具有下述特点：

(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) 以相等精度测量某一物理量时，其偶然误差的算术平均值 $\bar{\delta}$，随着测量次数 n 的无限增加而趋近于零，即

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

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演性。

2. 可靠值及其可靠程度

在等精度的多次重复测量中，由于每次测定值的大小不等，那么如何从一系列的测量数据 x_1、x_2，x_3，…，x_i，…，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

$$x_{真} = x_\infty = \lim_{n\to\infty}\bar{x} \tag{7}$$

上式说明，在消除了系统误差之后，测定值的数学期望 x_∞ 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，我们无法求得测定值的数学期望 x_∞。然而，在大多数场合下，可以用测定值的算术平均值 $\bar{x}$ 作为测量结果的可靠值。因为此时 $\bar{x}$ 远比各次测定的 x_i 值更逼近于真值 $x_{真}$。

显然，$\bar{x}$ 并不完全等于 $x_{真}$，故我们希望知道这个可靠值 $\bar{x}$ 的可靠程度如何，即 $\bar{x}$ 与 $x_{真}$ 究竟可能相差多大？按照误差定律，我们可以认为 $x_{真}$ 在绝大多数的情况下(概率为 99.7%)是落在

$$\bar{x} \pm 3\sigma_{\bar{x}} \tag{8}$$

的范围内。式中 $\sigma_{\bar{x}}$ 称为平均值的标准误差，即

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

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

实际应用式(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，常常将上式简化为：

若 $n \geqslant 15$ 则 $\bar{x} \pm a$ (10)

若 $n \geqslant 5$ 则 $\bar{x} \pm 1.73a$ (11)

式中

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

称为平均误差。

式(10)，式(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 $\bar{x} \pm a$ 的范围内；如果重复测定的次数只有 5 次以上，那么 $x_{真}$ 值落在 $\bar{x} \pm 1.73a$ 的范围内。

3. 测量的精密度

单次测量值 x_i 与可靠值 $\bar{x}$ 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 σ 表示：

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

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

(3) 用或然误差 P 表示

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

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。

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 $\bar{x}$ 是偏高还是偏低，所以测量结果常用 $\bar{x} \pm \sigma$（或 $\bar{x} \pm a$）来表示；σ（或 a）越小，表示测量的精密度越好。有时也用相对精密度 $\sigma_{相对}$

$$\sigma_{相对} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \tag{15}$$

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（毫米）列于表 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 峰高 x_i

n	x_i	$\lvert x_i-\bar{x}\rvert$	$(x_i-\bar{x})^2$
1	142.1	5.1	26.01
2	147.0	0.2	0.04
3	146.2	1.0	1.00
4	145.2	2.0	4.00
5	143.8	3.4	11.56
6	146.2	1.0	1.00
7	147.3	0.1	0.01
8	156.3	9.1	82.81
9	145.9	1.3	1.69
10	151.8	4.6	21.26
	$\sum 1471.8$	$\sum 27.8$	$\sum 149.38$

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

平均误差 $a=\frac{27.8}{10}=2.8(\text{mm})$

标准误差 $\sigma=\sqrt{\frac{149.38}{10-1}}=4.1(\text{mm})$

则峰高测量结果为 $147.2\pm 4.1(\text{mm})$

相对精密度 $\frac{\sigma}{\bar{x}}\times 100\%=\frac{4.1}{147.2}\times 100\%=2.8\%$

4. 测量的准确度

测量的准确度定义如下：

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

由于在大多数物理化学实验中 $x_{\text{真}}$ 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 $x_{\text{标}}$(标准值)来代替 $x_{\text{真}}$，所谓标准值的含义是指用其他更可靠的手段测出的值。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为

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

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，我们不难得出下述结论：

(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，却必须精密度很好。

(2) 通常可用准确度来表征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，可用精密度来表征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 $\bar{x}\pm a$ 的范围内时，表明测量的系统误差小；当 $x_{标}$ 落在 $\bar{x}\pm a$ 的范围外(若 $n\geqslant 15$)，即 $|\bar{x}-x_{标}|>a$，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 σ_i 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。而在大部分基础物理化学实验中，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，则实验工作量增大至五倍)，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 0.2%(即 $\frac{a}{\bar{x}}\times 100\%=0.2\%$)。下面是物理化学实验常用仪器的估计精密度。

(1) 容量仪器(用平均误差来表示)

		一等	二等
移液管			
	50 mL	±0.05 mL	±0.12 mL
	25 mL	±0.04 mL	±0.10 mL
	10 mL	±0.02 mL	±0.04 mL
	5 mL	±0.01 mL	±0.03 mL
	2 mL	±0.006 mL	±0.015 mL
容量瓶			
	1L	±0.30 mL	±0.60 mL
	500 mL	±0.15 mL	±0.30 mL
	250 mL	±0.10 mL	±0.20 mL
	100 mL	±0.10 mL	±0.20 mL
	50 mL	±0.05 mL	±0.10 mL
	25 mL	±0.03 mL	±0.06 mL

(2) 重量仪器(用平均误差表示)

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

(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 度刻度的温度计的精密度估读到±0.2 度，1/10 度刻度的温度计估读到±0.02 度。

(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。

六、 怎样使测量结果达到足够的准确度

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,仪器的精密度不能劣于实验结果要求的精密度,但也不必过分优于实验结果要求的精密度。

(2) 校正实验者和仪器、药品可能引进的系统误差

即校正仪器,纯化药品,并先用标准样品测量。

(3) 缩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,直到发现这些数值 x_i 围绕某一数值上下规则地变动时,取这种情况下的这些数值的算术平均值

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

作为初步的测量结果。并求出其精密度

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

(4) 进一步校正系统误差

将 $\bar{x}$ 与标准值 $x_{标}$ 比较,若二者差值 $|\bar{x}-x_{标}|$ 小于 a(若 $\bar{x}$ 是重复测 15 次或更多时的平均值)或 $1.73a$(若 $\bar{x}$ 是重复测 5 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 $|\bar{x}-x_{标}|$ 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"(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,这里的系统误差应来源于实验条件控制不当或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,直到 $|\bar{x}-x_{标}|\leqslant a$(或 $1.73a$)为止。如果这种探索试验并不能使 $|\bar{x}-x_{标}|\leqslant a$(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。

如果待测物质的某个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。

七、 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。在大多数物化实验中,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 $\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha_n$ 等量而求得,即 y 为 $\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha_n$ 的函数

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

现已知测定 $\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha_n$ 时的平均误差分别是 $\Delta\alpha_1,\Delta\alpha_2,\cdots,\Delta\alpha_n$,要求 y 的平均误差 Δy。

将式(18)微分得

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

设 $\Delta\alpha_1,\Delta\alpha_2,\cdots,\Delta\alpha_n$ 等都足够小时，则式(19)可以改写成

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

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(18)两边取对数，再求微分，最后将 $d\alpha_1,d\alpha_2,\cdots,d\alpha_n,dy$ 等分别换成 $\Delta\alpha_1,\Delta\alpha_2,\cdots,\Delta\alpha_n,\Delta y$，则得

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

$f'_{\alpha_1},f'_{\alpha_2},\cdots,f'_{\alpha_n}$ 分别是 f 对 $\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha_n$ 的偏导数。

式(20)，式(21)是分别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，证明则从略。

(1) 和或差的平均误差等于各分量的平均误差之和，即若

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

则

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

(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

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

则

$$\left|\frac{\Delta y}{y}\right|=\left|\frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1}\right|+\left|\frac{\Delta\alpha_2}{\alpha_2}\right|+\cdots+\left|\frac{\Delta\alpha_n}{\alpha_n}\right|+\left|\frac{\Delta\alpha_{n+1}}{\alpha_{n+1}}\right|+\left|\frac{\Delta\alpha_{n+2}}{\alpha_{n+2}}\right|+\cdots+\left|\frac{\Delta\alpha_{n+m}}{\alpha_{n+m}}\right| \tag{25}$$

式(23)，式(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。如果计算式中还包含对数项、指数项、三角函数项等特殊函数，应直接用式(20)，(21)求得。

2. 标准误差的传递

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

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

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

其证明从略，式(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 $y=\alpha_1\pm\alpha_2$，

则
$$\sigma_y=(\sigma_{\alpha_1}{}^2+\sigma_{\alpha_2}{}^2)^{\frac{1}{2}} \tag{27}$$

(2) 设 $y=\alpha_1/\alpha_2$

$$\sigma_y=y\left(\frac{\sigma_{\alpha_1}{}^2}{\alpha_1{}^2}+\frac{\sigma_{\alpha_2}{}^2}{\alpha_2{}^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{28}$$

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

$$\sigma_{\bar{y}}=\left[(f'_{\alpha_1})^2\cdot\sigma_{\alpha_1}{}^2+(f'_{\alpha_2})\cdot\sigma_{\alpha_2}{}^2+\cdots+(f'_{\alpha_n})^2\cdot\sigma_{\alpha_n}{}^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{29}$$

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

$$p = (6.67 \pm 0.01) \times 10^3 (\mathrm{Pa})$$

$$V = 1000.0 \pm 0.1\ (\mathrm{cm}^3)$$

$$n = 0.0100 \pm 0.0001\ (\mathrm{mol})$$

$$R = 8.314\ (\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}})$$

$$T = \frac{pV}{nR} = \frac{6.67 \times 10^3 \times 1000.0 \times 10^{-6}}{0.01 \times 8.314} = 80.2\ (\mathrm{K})$$

由式(25)可计算 T 的相对平均误差

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta n}{n} = \frac{0.01}{6.67} + \frac{0.1}{1000} + \frac{0.0001}{0.01} = 0.0116 = 1.16\%$$

$$\Delta T = 80.1 \times 1.16\% = 0.970\ (\mathrm{K})$$

T 的精密度是 $80.2 \pm 1.0(\mathrm{K})$。

例题 3 摩尔折射度 $[R]=\dfrac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\dfrac{M}{\rho}$，设苯的 $n=1.498\pm0.002$，$\rho=0.879\pm0.001$ $(\mathrm{g \cdot cm^{-3}})$，$M=78.08\ (\mathrm{g \cdot mol^{-1}})$，间接测量$[R]$的标准误差计算如下：

由普遍公式(26)式得

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

将

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

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

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

代入上式得

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

$$= [7.7 \times 10^{-3} + 8.3 \times 10^{-4}]^{\frac{1}{2}}$$

$$\sigma_{[R]} = 9 \times 10^{-2}$$

3. 间接测量中最终结果的可靠程度

在有限次的测量中，$\bar{y}$ 的可靠程度本应以 $3\sigma_{\bar{y}}$表示为妥。但 $\sigma_{\bar{y}}$的计算颇繁，所以在粗略近似中，认为可以用 Δy 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 Δy 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有一定的价值的，在严格的工作中，则应按 $3\sigma_{\bar{y}}$来判断。

4. 若干进行间接测量工作前应考虑的重要问题

(1) 仪器的选择：在前节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(20)，(21)，(23)，(25)等可见，各分量的精密度应大致相同最为合适，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