



普通高等教育“十二五”部委级规划教材（本科）

# 物理化学实验



W ULI HUAXUE  
SHIYAN

乔艳红 主编  
赵小军 审定



中国纺织出版社



普通高等教育“十二五”部委级规划教材(本科)

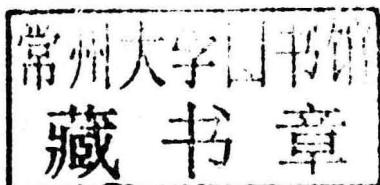
普通高等教育“十二五”部委级规划教材  
物理化学实验

中国纺织出版社

# 物理化学实验

乔艳红 主编

赵小军 审定



中国纺织出版社

## 内 容 提 要

本书内容包括实验室安全技术、误差与数据处理、基本测量技术及常见仪器的使用等基础知识，并结合编者 20 多年的教学经验，共编有包括基础训练实验在内的 30 个实验，可以满足教学大纲至少选做 16 ~ 20 个实验的基本要求，并留有灵活选做的余地。

本书可作为高等院校化学化工等相关专业的物理化学实验教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/乔艳红主编. —北京:中国纺织出版社,2011. 9

普通高等教育“十二五”部委级规划教材·本科

ISBN 978 - 7 - 5064 - 7652 - 2

I . ①物… II . ①乔… III . ①物理化学—化学实验—高等学校—教材 IV . ①064 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 129422 号

---

策划编辑:贾超 责任编辑:范雨昕 责任校对:陈红

责任设计:何建 责任印制:何艳

---

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号 邮政编码:100027

邮购电话:010—64168110 传真:010—64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail:faxing @ c-textilep.com

三河尚艺印装有限公司印刷 各地新华书店经销

2011 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

开本:710 × 1000 1/16 印张:12.75

字数:210 千字 定价:32.00 元

---

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社市场营销中心调换

## 出版者的话

《国家中长期教育改革和发展规划纲要》中提出“全面提高高等教育质量”，“提高人才培养质量”。教高[2007]1号文件“关于实施高等学校本科教学质量与教学改革工程的意见”中，明确了“继续推进国家精品课程建设”，“积极推进网络教育资源开发和共享平台建设，建设面向全国高校的精品课程和立体化教材的数字化资源中心”，对高等教育教材的质量和立体化模式都提出了更高、更具体的要求。

“着力培养信念执著、品德优良、知识丰富、本领过硬的高素质专门人才和拔尖创新人才”，已成为当今本科教育的主题。教材建设作为教学的重要组成部分，如何适应新形势下我国教学改革要求，配合教育部“卓越工程师教育培养计划”的实施，满足应用型人才培养的需要，在人才培养中发挥作用，成为院校和出版人共同努力的目标。中国纺织服装教育协会协同中国纺织出版社，认真组织制订“十二五”部委级教材规划，组织专家对各院校上报的“十二五”规划教材选题进行认真评选，力求使教材出版与教学改革和课程建设发展相适应，充分体现教材的适用性、科学性、系统性和新颖性，使教材内容具有以下三个特点：

(1) 围绕一个核心——育人目标。根据教育规律和课程设置特点，从提高学生分析问题、解决问题的能力入手，教材附有课程设置指导，并于章首介绍本章知识点、重点、难点及专业技能，增加相关学科的最新研究理论、研究热点或历史背景，章后附形式多样的思考题等，提高教材的可读性，增加学生学习兴趣和自学能力，提升学生科技素养和人文素养。

(2) 突出一个环节——实践环节。教材出版突出应用性学科的特点，注重理论与生产实践的结合，有针对性地设置教材内容，增加实践、实验内容，并通过多媒体等形式，直观反映生产实践的最新成果。

(3) 实现一个立体——开发立体化教材体系。充分利用现代教育技术手段，构建数字教育资源平台，开发教学课件、音像制品、素材库、试题库等多种立体化的配套教材，以直观的形式和丰富的表达充分展现教学内容。

教材出版是教育发展中的重要组成部分，为出版高质量的教材，出版社严格甄选作者，组织专家评审，并对出版全过程进行跟踪，及时了解教材编写进度、编写质

量,力求做到作者权威、编辑专业、审读严格、精品出版。我们愿与院校一起,共同探讨、完善教材出版,不断推出精品教材,以适应我国高等教育的发展要求。

中国纺织出版社  
教材出版中心

# 前言

随着教育事业的不断发展和教学改革的需要,原来的教材已不能适应现在的仪器设备及教学实际,因此,编者参考了国内外物理化学实验书籍和物理化学教学改革的一些论文,结合近年来的教学经验及教学改革成果,根据部分新型仪器设备编写了本书。

与其他同类教材相比,本书更加注重教材内容与新型仪器的紧密结合,更加注重绿色化学的教学理念。例如,将传统实验中有毒有害的试剂及实验方法做了改进,减少环境污染,提高安全性,降低成本,使学生认识到绿色化学的重要性,增强学生的环保意识,并激发学生对物理化学实验的兴趣,有利于学生综合素质的提高和实验技能的培养。

本书分为基础知识、基础训练实验和学生实验三个部分。

基础知识部分主要介绍了实验室的安全防护、误差与数据处理、物理化学实验中常用的作图方法、通用仪器的使用和实验技术等。

基础训练实验 2 个,主要对学生经常遇到但又觉得复杂难懂的温度测量用仪器的使用及校正方法进行系统的练习。

学生实验部分包括化学热力学、溶液、电化学、化学动力学、表面和胶体化学,共 28 个实验,按教学大纲一般选做 16~20 个实验。

本书由乔艳红主编,其中实验十三、实验十八、实验二十八由曹映玉编写,实验一、实验二和附录部分由孙玉绣编写,实验十和实验二十二由杨华编写,其余部分由乔艳红编写。全书由杜桂香、郭建华负责修改和校对。天津师范大学化学学院的赵小军对全书进行了审定。张欣、杨恩翠、张抒峰、柳清湘老师对本书的编写工作给予了热情的指导帮助,在此一并表示感谢。

本书的编写还得到天津师范大学新教材建设基金的资助,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中存在的不足和疏漏在所难免,真诚希望读者给予批评指正。

乔艳红

2011 年 5 月于天津师范大学



## 课程设置指导

**本课程的设置意义** 本课程是在无机化学、分析化学及有机化学实验课基础上的最后一门基础化学实验课,接下来就是毕业论文设计实验环节的研究工作。本课程在教学中起着承上启下的作用,任务是在物理化学的领域内,综合应用物理与化学的实验方法,进行实验思维与技术的综合训练,培养、提高学生科学实验的能力,为今后开发性课题研究工作打下扎实的基础。

**本课程的教学建议** “物理化学实验”课程是化学及化工等专业的主干课程。实验课程建议在两个学期完成,根据实际情况选做 16 个以上的实验。选择热力学、电化学、动力学、表面化学和胶体化学有代表性的实验开设。

**本课程的教学目的** 本课程的目标是培养学生具有本专业的必备基础理论知识和较强的物理化学基本实验技术和技能,掌握化学领域中各分支必要的基本研究工具和方法,培养适应现代物理化学高速发展所需的具有较高动手能力和综合素质的人才队伍,以适应改革发展中社会对人才的需求。同时,为学生今后从事化学研究或相关领域的科学的研究和技术开发工作打下扎实的基础。

# 目录

<b>第一部分 基础知识</b> .....	001
第一节 误差分析.....	002
第二节 实验数据的处理.....	013
第三节 温度的测量及控制.....	022
第四节 气体压力的测量.....	032
第五节 真空技术基础.....	040
第六节 电学测量技术.....	047
第七节 光学测量技术.....	055
<b>第二部分 基础训练实验</b> .....	065
实验一 玻璃贝克曼温度计的调节与使用.....	065
实验二 热电偶温度计的校正.....	068
<b>第三部分 学生实验</b> .....	073
实验一 恒温槽的装配与性能测定.....	073
实验二 偏摩尔体积的测定.....	078
实验三 溶解热的测定.....	082
实验四 凝固点降低法测定物质的相对分子质量.....	086
实验五 液体饱和蒸气压的测定.....	089
实验六 水的饱和蒸气压的简易测定.....	092
实验七 二组分金属相图的绘制.....	094
实验八 乙醇—乙酸乙酯双液系的气液平衡相图的绘制.....	097
实验九 三液系(三氯甲烷—醋酸—水)相图的绘制 .....	101
实验十 甲基红酸离解平衡常数的测定.....	106
实验十一 等摩尔系列法测定络合物组成和稳定常数.....	109
实验十二 电导法测定难溶盐的溶解度.....	113
实验十三 电导滴定.....	116
实验十四 电导法测定弱酸的电离平衡常数.....	119

实验十五 电池电动势及电极电位的测定	121
实验十六 电池电动势法测定弱酸的离解常数	126
实验十七 电动势法测定化学反应的热力学函数	129
实验十八 氢超电势的测定	131
实验十九 蔗糖水解反应速率常数的测定	135
实验二十 蔗糖的酶催化转化反应速率常数的测定	138
实验二十一 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	142
实验二十二 丙酮碘化反应的反应级数和反应速率常数的测定	146
实验二十三 过氧化氢分解反应速率常数和半衰期的测定	150
实验二十四 最大气泡法测定溶液的表面张力	154
实验二十五 固液吸附法求物质的比表面积	159
实验二十六 黏度法测定高聚物的相对分子质量	162
实验二十七 胶粒移动速度和胶体 $\zeta$ 电势的测定	167
实验二十八 跳浓驰豫法研究铬酸盐—重铬酸盐溶液反应的动力学性质	171
<b>第四部分 附录</b>	<b>179</b>
附录一 水的蒸气压	179
附录二 水的密度	180
附录三 几种物质的蒸气压	180
附录四 乙醇在不同温度下的密度	181
附录五 常用有机液体的密度	181
附录六 水对空气的表面张力	182
附录七 常见液体的折光率(25℃)	182
附录八 摩尔凝固点降低常数	183
附录九 不同温度下氯化钾的溶解热	183
附录十 不同温度下氯化钾的电导率 $\kappa$	184
附录十一 一些离子在水溶液中的摩尔电导(25℃)	185
附录十二 强电解质的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ (25℃)	186
<b>附:化学实验室安全知识</b>	<b>189</b>

# 第一部分 基础知识

## 一、物理化学实验课的目的、内容及要求

### 1. 物理化学实验课的目的

物理化学实验是一门实验科学,它是研究物质的物理化学性质以及这些性质与化学反应之间的关系,从中形成规律性的认识,使学生掌握物理化学的有关理论、实验方法和实验技术。

作为一门独立的实验课程,物理化学实验的主要目的是使学生初步了解物理化学的研究方法,包括实验条件及实验仪器的正确选择,实验现象的观察与记录,重要物化参数的测定,实验数据的归纳整理及其可靠程度的判断,实验结果的分析、总结并能提出个人改进意见和建议,从而增强解决实际问题的能力。此外,通过实验教学还可以加深对物理化学某些重要的基本理论和概念的理解。

### 2. 物理化学实验课的内容

(1) 讲授该课程的目的、要求、误差分析,实验数据的处理方法,安全防护以及有关的物理化学实验方法和实验技术专题讲座。

(2) 基础技术训练。对物化实验中经常用的基本技术进行集中训练,使学生达到较熟练掌握的程度,为开展各个具体实验奠定基础。

(3) 基本实验的实际操作训练(按教学大纲的要求,根据实验室仪器设备的具体条件,选做 16~20 个实验)。

(4) 选做实验。着重培养学生独立进行实验的能力,为毕业论文的顺利开展奠定基础。

基本实验的实际操作训练是本课程的主要内容。通过它可使学生初步掌握许多重要的物理化学参数的测定和实验方法,并对每一个实验结果进行分析、归纳,得出正确的结论。

### 3. 物理化学实验课的要求

(1) 实验的预习。要求学生在实验室内对照仪器、设备进行预习,以自学为主,教师重点讲解,达到对实验目的、实验原理、操作步骤有清楚的了解,对实验方法的构思以及每个操作步骤的目的做到心中有数,实验前写出详细的预习报告,实验课时由教师检查,并记录预习成绩。凡没有进行实验预习者,一律不得进行正式实验。

(2) 实验操作。实验课时要准时进入实验室,出示预习报告,检查仪器、设备及药品是否齐全,发现问题应及时找教师处理,仪器线路连接完毕,需经教师检查允许后,方可接通电源开始实验。实验中应做好记录,密切观察实验现象,严格控制实验条件,实验过程要有严谨的科学态度,提倡积极思维。实验完毕应将原始记录交由教师签字,将玻璃仪器洗净,拔掉电源,整理好实验台面方可离开实验室。

(3) 实验报告。实验报告的内容包括:实验目的及要求,简明原理、仪器设备及药品,操作步骤,实验数据及其处理,实验结果的讨论等项目。其中实验结果的讨论部分尤为重要,它涉及对实验结果可靠程度的估算、实验现象的解释和分析、实验的体会以及实验的改进建议等内容。

教师将根据学生在上述三个教学环节中的表现,评定每一个实验的成绩。

## 二、安全防护

实验室的安全工作是对人身及仪器设备两个方面而言。因而保障安全是实验工作中的首要任务。安全的保障取决于实验者对实验内容的深入理解,对实验室设施的熟悉程度以及正确而娴熟的实验技能技巧。为此,必须明确以下问题:

(1) 对所进行的实验内容必须十分明了,做到胸有成竹地进行实验操作。绝对不能照方抓药式地进行实验,因而实验前的预习十分重要。

(2) 训练有素的实验品质,正确娴熟的技能技巧是安全进行实验的技术保证。

(3) 熟悉实验室基本设施情况,对于实验室内水、电及防火、救伤器材的规格、位置应熟悉。一旦发生事故,要保持镇静,将事故限制在极小的范围内。

(4) 应具有一定的安全防护知识。

总之,在实验室工作必须具有科学的态度,清醒的头脑,良好的工作秩序,娴熟的操作技巧,才能保证实验工作的顺利开展。

## 第一节 误差分析

对自然界中所发生的量变现象的研究,常常借助于各式各样的实验与测量来完成。由于被测量的数值形式常常不能以有限位数表示,又由于人们认识能力的不足和科学技术水平的限制,实验测得值和其真值并不一致,这种不一致在数值上表现为误差,随着科学水平的提高和人们的经验、技巧、专门知识的丰富,误差可以被控制在越来越小的范围,但是不能使之降低为零。误差产生的必然性已为实践所证实,也为一切从事科学实验的人们所公认。因而有误差公理存在:“实验结果都有误差,误差自始至终存在于一切科学实验的过程之中。”

由此看来,研究误差是很有意义的、必要的。可以归纳为以下几点:

(1)要正确认识不依人们意志为转移的客观规律,就必须学会分析实验测量时产生误差的原因和误差的性质,正确处理数据,以消除、抵偿和减小误差。

(2)在计量科学及实验工作中,必须保证量值的统一和正确的传递。误差分析的正确与否,是其关键。

(3)误差理论可以帮助我们正确地组织实验和测量。合理地设计仪器、选用仪器以及选定测量方法,从而获得最佳的效果。

## 一、误差的表示方法

### 1. 绝对误差

某物理量的给出值与其客观真值之差叫该量值的绝对误差。即:

$$\text{绝对误差} = \text{给出值} - \text{真值}$$

给出值可以是测量值,或实验值,或标称值,或示值,或计算近似值,或给出的非真值。

例如:真值为 102mm 的被测物体,测得为 103mm,则测量值 103mm 的绝对误差为 1mm。真值为  $6.42\mu\text{A}$  的电流,在微安表的示值为  $6.34\mu\text{A}$ ,则微安表的示值  $6.34\mu\text{A}$  的绝对误差为  $-0.08\mu\text{A}$ 。标称值为 100kHz 的振荡器,其实际输出的真实频率值为 99.999kHz,则标称值 100kHz 的绝对误差为 1Hz。 $\pi$  的近似值取 3.14 时,其绝对误差约为 -0.0016 等。

真值是在某一时刻和某一位置(或状态)下,某量的效应体现出的客观值或实际值。真值具有时间和空间的含义。

一般说来,真值是未知的,因此误差也就未知,有些情况真值是可以知道的,又有些情况从相对意义上来说也是知道的。

真值可知的情况有如下几种:

(1)理论真值。如平面三角形三个内角之和恒为  $180^\circ$ ,同一量值自身之差为零,而自身之比为 1,此外,还有理论设计值和理论公式表达值等。

(2)计量学约定值。国际计量大会所规定的长度、质量、时间、电流强度、发光强度、热力学温度等单位,凡能满足所规定的条件而复现出的量值都是真值。

(3)标准器相对真值。高一级标准器的误差与低一级标准器或普通仪器的误差相比,为其  $1/5$ (或  $1/20 \sim 1/3$ )时,则可以认为前者是后者的相对真值。

### 2. 相对误差

为了描述测量的准确程度而引出相对误差(或称误差率)。其定义为:

$$\text{相对误差} = \text{绝对误差} \div \text{真值}$$

误差较小时，则：

$$\text{相对误差} \approx \frac{\text{绝对误差}}{\text{给出值}}$$

### 3. 算术平均误差

算术平均误差定义为

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

式中： $n$  为测量次数； $d_i$  为第  $i$  次测量结果的绝对误差，通常可表示为  $d_i = x_i - \bar{x}$ ， $\bar{x}$  为某量  $x$  的算术平均值。

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

单次测量结果的相对平均误差为：

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

### 4. 标准误差

标准误差也称均方根误差，其定义为：

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

在有限次的测量中，

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$$

绝对误差的单位与被测值的单位是相同的，而相对误差则是无量纲的，故而可以用相对误差来比较不同物理量的测量结果的准确性。

算术平均误差和标准误差均可用来说明测量的精密度，其中以标准误差表示精密度要比用算术平均误差好。

## 二、误差的分类

按照误差的性质及产生的原因可以把误差分为以下三类：

### 1. 系统误差

在同一条件下多次测量同一物理量时，误差的绝对值和符号保持恒定，或在条件改变时，按某一确定的规律变化的误差。

实验条件一经确定，系统误差就获得了一个客观上的恒定值，多次测量的平均值也不能减弱它的影响。这类误差的主要来源有如下几方面：

- (1) 仪器构造不完善、刻度不准确,药品纯度不够等。
- (2) 实验方法本身存在局限性,如采用近似计算公式等。
- (3) 实验条件控制不严格,如恒温槽温度偏高或偏低等。
- (4) 不同实验者感官上最小分辨率不同以及某些不正确的习惯性动作等。

系统误差决定测量结果的正确程度,由于系统误差恒偏于一方,故不能依靠增加测量次数来消除它,通常是通过采用不同的实验技术、实验方法、改变实验条件以及调换仪器等方法来确定系统误差的存在,并使之消除或减小,从而提高测量的正确程度。

## 2. 偶然误差(随机误差、偶然误差)

在实际相同条件下多次测量同一物理量时,每次测量的结果都有些不同,其误差的绝对值和符号会发生变化,时大时小,时正时负,这类误差称为偶然误差。

造成这类误差的原因主要有:

- (1) 实验者对仪器最小分度值以下的估读,很难做到每次严格相同。
- (2) 仪器准确度的限制,对于使用年久及质量差的仪器尤甚。
- (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的不规则变化等。

## 3. 过失误差(粗差)

这是由于实验者的粗心,不正确操作或测量条件的突变所引起的误差。含有粗差的测量值称为坏值或异常值。正确的结果不应包含粗差,即所有的坏值都要剔除,此类误差无任何规律可循。

以上三类误差,都会影响测量结果,其中过失误差是不允许的。凡仔细、专心地从事实验,过失误差是完全可以避免的,因而,在误差分析中,只有系统误差和偶然误差是需要研究和估计的。

为此,需要对系统误差和偶然误差给出严格的定义: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  $n$  次测量,则可得到如下的数值为  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}, x_n$ ,其测定值的算术平均值为:

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

当测量次数  $n$  趋于无穷大时,算术平均值的极限值称为测定值的数学期望  $x_\infty$ ,即

$$x_\infty = \lim \bar{x} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

定义测定值的数学期望  $x_\infty$  与被测定值的真值  $x_\text{真}$  之差  $\varepsilon$  为系统误差。

$$\varepsilon = x_\infty - x_\text{真}$$

显然,  $\varepsilon$  越小,  $x_\infty$  越趋于  $x_\text{真}$ , 测量的结果就越正确;当  $\varepsilon = 0$ ,  $x_\infty = x_\text{真}$ , 因而系统误差  $\varepsilon$  是衡量测定值的数学期望与其真值偏离程度的尺度。在  $n$  次测量中,将各次测

量值  $x_i$  与数学期望  $x_\infty$  之差, 定义为偶然误差  $\delta_i$ 。

$$\delta_i = x_i - x_\infty$$

偶然误差说明各次测量值与其数学期望的离散程度, 显然  $\delta_i$  越大, 即每次测量数据的离散程度越大, 表明测量的精度低; 反之则表明测量的精度高。

将系统误差和偶然误差定义式合并, 可以得到:

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

$\Delta x_i$  反映了系统误差和偶然误差的综合影响, 即表示了测量结果的准确程度。 $\Delta x_i$  越小, 表明越准确, 此时  $\varepsilon$  和  $\delta_i$  均小(既正确又精密的测量);  $\Delta x_i$  大, 可能是系统误差  $\varepsilon$  大(即测量不正确), 也可能是偶然误差  $\delta_i$  大(即测量不精密); 只有在消除了系统误差( $\varepsilon = 0$ )基础上的精密测量( $\delta_i$  极小), 才是准确度极好的测量结果。

### 三、偶然误差的统计规律及其应用

#### 1. 偶然误差的统计规律

前面已经讲到, 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。但在相同的实验条件下, 对同一物理量进行重复测量, 则可发现偶然误差的大小和符号完全受某种误差分布(通常为正态分布)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 1-1-1 所示。纵轴  $y(x)$  代表测定值的概率密度,  $\sigma$  为标准误差。

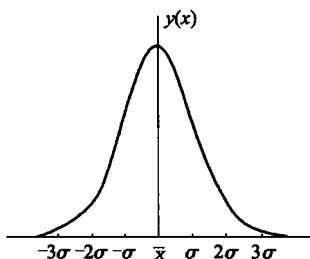


图 1-1-1 偶然误差的正态分布曲线

从正态分布曲线可以看出偶然误差具有如下特点:

(1) 对在一定测量条件下的有限测量值中, 其误差的绝对值不会超过一界限, 这一特性称为有界性。

(2) 绝对值小的误差出现的次数比绝对值大的误差出现的次数多, 这一特性称之为单峰性。

(3) 绝对值相等的正误差与负误差出现的次数大致相等, 这一特性称之为对称性。

(4) 同条件下对同一量进行测量, 其误差的算术平均值, 随着测量次数  $n$  的无限增加而趋于零。

即

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

这一特性称之为抵偿性。

计算证明,当观测值的误差介于  $\pm 0.67\sigma$  的范围时,其或然率为 50%,当误差介于  $\pm 2\sigma$  的范围时,其或然率为 95%,当误差介于  $\pm 3\sigma$  的范围时,其或然率为 99.79%,这就是说,误差超过  $\pm 3\sigma$  的概率只有不到 0.3%。因而,在有限的观测次数当中,属于概率 0.3% 的观测值出现的次数就极少了。于是,我们有理由认为超过  $\pm 3\sigma$  的误差已不属于偶然误差,而可能是系统误差或过失误差。

## 2. 可靠值及其可靠程度

在实际测量中,由于每次测定值的大小不等(尽管是等精度的测量),那么如何从一系列的测量值中来确定被测物理量的可靠值呢?如果系统误差已经消除,即  $\varepsilon=0$ ,则可得到:

$$x_{\text{真}} = x_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x}$$

这就是说,在消除了系统误差之后,测量值的数学期望即为被测物理量的真值。但在有限次的测量中,无法得到  $x_{\infty}$  值。而大多数场合,我们是把测量值的算术平均值  $\bar{x}$  作为测量结果的可靠值,因为  $\bar{x}$  要比各次测量的  $x_i$  值更接近于  $x_{\text{真}}$ 。事实上,  $\bar{x}$  并不完全等于  $x_{\text{真}}$ ,因此,在这里存在如何判断  $x$  的可靠程度的问题。按照误差正态分布规律,可以认为  $x_{\text{真}}$  在绝大多数的场合下是落在  $\bar{x} \pm 3\sigma$  的范围以内(或然率达 99.79%),也就是说,我们可以用测量值的算术平均值标准误差的三倍来作为有限次测量结果(可靠值  $\bar{x}$ )的可靠程度。

在实际的应用当中,由于测定某物理量的重复次数是有限的,故其可靠程度要比按误差理论得出的结果要差一些,通常作如下规定:

若  $n \geq 15$ , 则  $\bar{x} \pm a$ ;

若  $n \geq 5$ , 则  $\bar{x} \pm 1.73a$ 。

这就是说,测量重复 15 次以上时,  $x_{\text{真}}$  便落在  $\bar{x} \pm a$  的范围内,而重复测量仅在 5 次以上,那么,  $x_{\text{真}}$  便落在  $\bar{x} \pm 1.73a$  的范围内了。

## 3. 精密度与准确度

精密度是各观测值之间相互接近的程度。

准确度则是正确度与精密度的综合度量,即它是系统误差(描述测量的正确程度)及偶然误差(描述测量的精密程度)的综合。

显然,准确度和精密度是不同的两个概念。

精密度高的测量,准确度不一定高,但准确度高的测量,其精密度必然高。

描述精密度可以用算术平均误差  $a$  及标准误差  $\sigma$ ,但  $\sigma$  更能说明数据的分散程度。

## 4. 可靠程度的估计

在物化实验过程中,往往对一个物理量只测一次,因而不能计算  $a$  或  $\sigma$ ,若想通过  $a$  或  $\sigma$  来估算测量值的可靠性,则对每一个量起码要重复测定 5 次以上,显然工作

量需增大五倍以上,这往往是实验条件所不能满足的,那么,如何只用一次测量来估算其可靠程度呢?通常按所用仪器的规格来估算测量值的可靠程度。

物化实验常用仪器的估计精密度如下:

(1) 容量仪器(用平均误差表示)。

项 目	规 格 / mL	一 等 / mL	二 等 / mL
移液管	50	± 0.05	± 0.12
	25	± 0.04	± 0.10
	10	± 0.02	± 0.04
	5	± 0.01	± 0.03
	2	± 0.006	± 0.015
容量瓶	1000	± 0.30	± 0.60
	500	± 0.15	± 0.30
	100	± 0.10	± 0.20
	50	± 0.05	± 0.10
	25	± 0.03	± 0.06

(2) 质量仪器(用平均误差表示)。

分析天平	一 等	0.0001g
	二 等	0.0004g
工业天平	0.001g	
台秤	称量 1kg	0.1g
	称量 100g	0.01g

(3) 温度计。取最小分度值的  $1/10$  或  $1/5$  作为其精密度,如  $1/10$  刻度的温度计估读到  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 。

(4) 电学仪表。新的电表,可按其说明书中所述准确度来估计。如 1.0 级电表的准确度为其最大量程值的 1.0%。0.5 级电表的准确度为其最大量程值的 0.5%。

#### 四、准确测量某一物理量的程序

准确测量某一物理量需按以下程序进行:

(1) 仪器的选择。按照实验的要求,确定所用仪器的规格。根据对实验结果精