高等学校理工科规划教材

物理化学实验

沈阳化工学院物理化学教研室　组编

王雅静　李　云　张丽清
姚淑华　何　美　侯纯明
谢　颖　周华峰　李文泽
张志刚　杨兴满　编著

大连理工大学出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

© 沈阳化工学院物理化学教研室 2006

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验 / 沈阳化工学院物理化学教研室组编．—大连：大连理工大学出版社，2006.8
ISBN 7-5611-3344-8

Ⅰ.物… Ⅱ.沈… Ⅲ.物理化学—化学实验—高等学校—教材
Ⅳ.O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 102705 号

大连理工大学出版社出版
地址：大连市软件园路 80 号 邮政编码：116023
发行：0411-84708842 邮购：0411-84703636 传真：0411-84701466
E-mail：dutp@dutp.cn URL：http://www.dutp.cn
大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸：185mm×260mm 印张：9 字数：199 千字
2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月第 1 次印刷

责任编辑：刘新彦 于建辉 责任校对：碧 海
封面设计：宋 蕾

定 价：15.00 元

前　言

《物理化学实验讲义》已在校内试用多年，在物理化学实验中发挥了重要作用。近年来，教学条件、仪器、设备得到不断更新和完善，不少实验的教学内容和测试技术都有了很大的改进和提高，已有讲义也应随之更新。

本书由四部分组成。误差和数据处理部分着重介绍物理化学实验中常用的误差分析和作图方法。实验部分是本书的主要内容。本书所选实验大多是经典的物理化学实验题目，在实验技术和教学内容上作了不同程度的改革；强调物理化学实验技术的实际应用。同时也考虑到目前高校的实际情况，所选实验必备的仪器设备都是一般实验室容易获得的。

实验内容包括实验目的、实验原理、仪器与试剂、实验步骤、记录表格、数据处理、思考问题和参考资料等。为了便于学生独立完成各实验环节，新增预习要求、实验注意事项、讨论要点、考核标准，并在部分实验中增加了选做实验课题等项目，以便学生独立进行实验，并按要求作好记录和写出实验报告，提高学生的分析问题与解决问题的能力。部分实验介绍了有关基础实验技术和一些较特殊仪器的原理、结构和使用方法。书末附有部分实验中需用的数据表；介绍了国际单位制及有关单位的换算。

本书出版，各兄弟院校给我们提出了不少宝贵意见，对本书出版给予了很大的支持和鼓励。在此我们表示衷心感谢。

参加本书编写修订工作的有王雅静、李云、张丽清、姚淑华、何美、侯纯明、谢颖、周华锋、李文泽、张志刚、杨兴满等。由李云、王雅静统一审稿并最终定稿。

由于我们水平有限，书中存在的缺点和错误在所难免，我们真诚希望读者们批评指正。

编　者

2006 年 8 月

第1章 绪 论

1.1 实验目的和要求

物理化学实验是一门独立的课程，它综合了化学领域中各分支所需的基本研究工具和方法。物理化学实验课的主要目的是使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能；培养学生正确记录实验数据和现象，正确处理实验数据和分析实验结果的能力；掌握有关物理化学原理，提高学生灵活运用其原理的能力。

物理化学实验课对培养学生独立从事科学研究工作的能力具有重要作用。学生应该在实验过程中提高自己的实际工作能力，要勤于动手，开动脑筋，钻研问题，做好每一个实验。

1. 实验预习

学生在实验前要充分预习，预先了解实验目的和原理，在规定时间内到实验室了解所用仪器的构造和使用方法，了解实验操作过程，做到心中有数。在预习的基础上写好实验预习报告。其内容包括：实验目的、实验原理、实验操作要点、实验原始数据记录表。

实践证明，学生有无充分预习对实验效果的好坏和对仪器减少破损的程度影响很大，因此，一定要坚持做好实验前的预习工作。

2. 实验操作

学生进实验室后应检查所使用的仪器和试剂是否符合实验要求，并做好实验前的各种准备工作。具体实验时，要严格控制实验条件，仔细观察实验现象，详细记录原始数据与实验现象。整个实验过程要有严谨的科学态度，做到实验台面清洁整齐，工作有条有理，一丝不苟，还要积极思考，善于发现和解决实验中出现的各种问题。

3. 实验报告

写作实验报告是本课程的基本训练之一。它将使学生在实验数据处理、作图、误差分析、问题归纳等方面得到训练和提高。实验报告的质量在很大程度上反映了学生对理论知识掌握的程度和分析解决问题的能力。实验报告应包括：实验目的和简明原理、实验装置简图、实验条件（室温、大气压、药品纯度、仪器精密度等）、具体操作步骤、原始实验数据、数据处理和作图、结果及讨论等。

实验讨论是实验报告的重要组成部分，主要包括：对实验现象的分析和解释、对实验结果的误差分析、对实验的改进意见、实验心得体会和查阅文献情况等。

一份好的实验报告应该是目的明确、原理清楚、数据准确、作图规范、结果正确、讨论深入和字迹清楚等。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

1.2　实验教学管理规章制度

1. 学生实验规则

物理化学实验课程是化工类院校重要的技术基础课之一。为提高本课程的教学质量，维持正常的教学秩序，特制定本规则。

(1)课前认真准备，写出预习报告。实验开始后无故迟到 10 min 以上者，不得参加本次实验。

(2)在实验室以科学的态度，认真进行实验操作，仔细进行实验记录，遵守课堂纪律，不得擅离职守、喧哗吵闹、阅读无关书籍等，对严重违纪者，指导教师有权令其停止实验。

(3)保持实验室卫生，做到台面清洁整齐、地面无污物，实验结束后值日生对实验室进行全面清扫。

(4)课后独立完成实验报告，做到书写工整、内容完整、图形美观、数据准确，坚决杜绝伪造数据、偷工取巧、抄袭报告等舞弊行为的发生。

(5)注意实验室安全，未经指导教师同意不能擅动仪器、设备。(尤其是电气设备)杜绝由于跑、冒、滴、漏等现象而造成的事故。

(6)认真执行《物理化学实验考核办法》，《物理化学仪器破损赔偿规定》等规则。

2. 实验指导教师工作规则

为了提高物理化学实验的教学质量，明确指导教师的工作职责，特制定本规则统一执行。

(1)指导教师要认真备课，熟悉所指导项目的理论及实验的全部内容。

(2)实验之前，要检查仪器、药品等准备情况，发现问题及时解决。

(3)实验课进行中，指导教师要坚守岗位，严肃认真地指导学生实验，全面考查学生的实验过程和效果，不得擅离岗位。

(4)认真执行《物理化学实验仪器破损赔偿规定》，减少无主破损情况的发生。

(5)实验结束后，全面检查水、电、气、门的安全情况，认真填写《物理化学实验教学日志》，如发生事故，由指导教师负责。

(6)及时填写实验成绩，现场考核项目应当日填写分数，及时批改实验报告、记录成绩。

3. 实验考核办法

(1)物理化学实验考核成绩按 5 分制，即优、良、中、及格、不及格。

(2)考核包括整个实验过程。

①本科生在指定时间内完成 10 个实验项目。

②考核内容包括预习报告、实验操作、实验结果、实验报告、仪器损坏与药品消耗、秩序、卫生等。

③教师对学生完成的每个项目按 10 分制打分，期末将每个学生实验项目的分数排队，按学校规定分档。

(3)考核规定：

①凡舞弊者(包括编造或抄袭他人数据、不做实验写出实验报告、代做实验等)，成绩均

为不及格，且不予正常补考。

②旷课一次，定为实验总成绩不及格。病假、事假需系主任或卫生所批示，教研室统一安排补做。

③迟到 10 min 以上到实验室，或没有预习并经考核无法进行正常实验而被请回者，定为本次实验不及格，不予补做。

④5 项或 5 项以上实验不及格(6 分以下)者，总成绩定为不及格，且不予正常补考。

⑤不及格的实验项目，该实验成绩按零分计，参加积分排队分档。

4. 实验仪器破损赔偿规定

为了提高物理化学实验的教学质量，培养学生勤俭节约的作风，减少在物理化学实验中的仪器破损，特制定如下规定处理在实验教学中的仪器破损赔偿。

(1)仪器、设备在正常使用中发生损坏者，一般不予赔偿。正常使用是指：

①仪器设备按正确方法使用、调试。

②严格按照实验步骤操作。

③经指导教师批准后，改变原使用方法。

④使用方法正确，由于仪器本身的故障造成破损。

(2)非正常使用者，均按破损程度及对破损的认识态度做必要的赔偿。

①较贵重的电子、机械等类别的仪器设备一般按原价的 5%～10%赔偿，或送出修理后实报实销。

②玻璃仪器破损，一般按原价的 50%～100%赔偿。

③上一班级破损的仪器设备，实验开始后没及时发现并向指导教师申报者，按本次实验使用者导致破损论处。

④仪器、设备破损后，百般蒙混、逃避责任、态度恶劣者，可处以按原价的 1～3 倍赔偿。

(3)赔偿办法

①损坏者当场填报破损单，经当班负责教师核算赔偿金额并签字后，从实验室领取新仪器。

②下次实验前还清赔偿费用，否则停止实验。

③对于故意损坏严重者，除给予必要的赔偿外，教研室建议学院对损坏者给予行政处分。

第 2 章　测量误差与实验数据的处理

在实验研究工作中，一方面要对实验方案进行分析研究，选择适当的测量方法进行数据的直接测量；另一方面还必须将所得数据加以整理归纳，以寻求被研究的变量间的规律。但不论是测量工作还是数据处理，树立正确的误差概念是很有必要的。应该说，一个实验工作者具有正确表达实验结果的能力和具备做好精细的实验工作的本领同等重要。

在实验中，直接测量一个物理量 x，由于测量技术和人们观察能力的局限，测量值 x_i 与客观真值 x 不可能完全一致，其差值 x_i-x 即为误差。根据引起误差的原因及其特点，误差可分为系统误差和偶然误差两种。在基础物理化学实验中，通常包括下面几个基本步骤：

(1)使用仪器进行测量。实际上，有些仪器很简单，如滴定管、温度计等；而有些仪器比较复杂，如电位差计、折射仪等。

(2)将测量数据代入相应公式或关系式中，计算所要求的量。

(3)在利用和研究各种实验数据时，可以用作图法在某些情况下对数据作统计研究。

实验各步骤都应遵循科学的方法，必须注意测量值的精密度及计算值的精密度。需要确定，对某一给定量是作一次测量，还是作一系列测量以求得合乎要求的精密度。以下将从定义可靠数字、可疑数字和有效数字等术语开始对精密度的讨论。这些与测量过程和记录所得数据的过程有关。

2.1　可靠数字、可疑数字及有效数字

物理化学实验中所用仪器都有最小读数值，即仪器标度上能直接读出的最小分度值。如图 2-1 所示，温度计的最小分度值是 1 ℃，而 $\frac{1}{100}$ 分度的贝克曼温度计的最小分度值是 0.01 ℃。对大多数仪器需要估计到最小分度值的后一位数。例如图2-1中，温度可以读到 25.2 ℃。

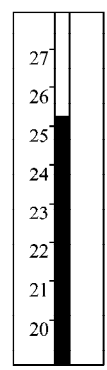


图 2-1　温度计的一部分

在 25.2 ℃这个值中，小数点前两位数为可靠数字，小数点后一位数为可疑数字。尽管我们相信这一可疑数字，但还必须将温度写成 25.2±0.2 ℃，以表示可靠程度。如果记录一个体积测量值为 35.30±0.05 mL，那么，我们确信真实体积在 35.25 mL 和 35.35 mL 之间。小数点前两位数及小数点后第一位数为可靠数字，小数点后第二位数为可疑数字。

测量中的有效数字包括可靠数字和可疑数字。上述读数 25.2 ℃和 35.35 mL 中，所有的数字都是有效数字。所谓有效数字，是指一个数据中包含着的所有可靠数字和一位可疑数字。25.2 ℃为三位有效数字，35.35 mL 为四位有

效数字。

首先，在实验中，要按照所用仪器的精密度来记录数据，如用$\frac{1}{100}$分度的温度计应记到0.002 ℃，若位数记得太多，则夸大了仪器的精密度；若位数记得太少，则没有表达测量的应有精密度。其次，在数字运算中，要按照有效数字的运算规则确定最后结果的位数。用计算器或计算机进行运算时，要防止有效数字过多。

特别要指出的是，有效数字的多少是测量精密度的反映，与选择的单位无关。如 1.82 mm 是三位有效数字，若写成 0.182 cm 或 0.001 82 m，仍然是三位有效数字。182 前面的 0 仅取决于所采用的单位，而不改变测量的精密度。对于 1 800 mL 这样的数，则要作具体分析，若1 800 mL是用分度为 10 mL 可估计到 2 mL 的量筒量取的，则其个位、十位数字的确是 0，故有四位有效数字；若是用分度为 100 mL 的量筒量取的，则只有三位有效数字，最后一位数字 0 仅表示 8 与 1 是在百位与千位上而已。为明确起见，常用 10 的指数形式表示，如写成1.80×10^{3} mL，其有效数字为三位。

2.2　精密度和准确度

准确度是指测量结果的正确性，即与真值的偏离程度（所谓真值，在实际中往往不为人们所知，这里所指的真值是指用校正过的仪器经多次测量所得值的算术平均值或载于文献手册中的公认值）。精密度是指测量结果的可重复性及测得数值的有效数字的位数。

例如，用两个温度计测量同一恒温水浴的温度，其中一个最小读数（或最小分度）为 1 ℃，另一个最小读数为 0.1 ℃。用第一个温度计测得温度为 25.2±0.2 ℃，用第二个温度计测得温度为 25.18±0.02 ℃。第二个读数有四位有效数字，是更精密的读数。在这个意义上，“精密度”与“有效数字的位数”有关，有效数字越多，则精密度越高。可以说，最小读数为0.1 ℃的温度计是更精密的仪器。

又如，用单个温度计进行一系列读数，这些读数之间可能偏差较小，也可能偏差很大。如果偏差较小，我们说这个测量方法是一个高精密度的方法，而且这个步骤是一个精密的步骤。

精密度既涉及到数值的重复性，又涉及到读数的有效数字。

但是，在我们对一个给定的量进行一系列读数并确信它在以上两个意义上都是精密的之后，仍然不知道是否有未知的或固定的误差引入了测量值。例如，测量温度时，标度温度计可能有误差。这样，即使记录的温度很精密，但是有可能存在误差，也可能是完全错误的，即准确度较差。例如，在 101.325 kPa 下测得纯苯的沸点分别为 81.32 ℃，81.36 ℃，81.34 ℃，…，前三个有效数字都是 81.3，差别只在小数点后第二位，这组数据是很精密的，但是，其准确度很低，因为纯苯的正常沸点为 80.10 ℃。因此，好的精密度不一定能保证高的准确度，而高的准确度必须有好的精密度。

一般地，说一个结果是准确的，即意味着这个值正好是真值。但是，实际上我们很难确知真值。因此，我们可以对准确度进行定量描述。

定量描述准确度的一个办法是考虑可疑数字的可疑范围。如果记录某个温度为

25.24±0.02 ℃，此 0.02 ℃就是精密度的一个量度，我们可以把这个值叫做最小读数精密度，有时也叫做小数精密度，它是用和测量值相同的单位表示的，也称绝对精密度。也可以用相对精密度来表示测量的精密度，它可以定义为测量值的相对不确定性，它是由最小读数精密度除以测量值而得到的，其结果可以表示为百分之几（百分数）或千分之几。下面举例说明求相对精密度的方法。

【例 1】 25.26±0.01 g 和 125.26±0.01 g 的最小读数精密度和以百分数表示的相对精密度是什么？

解 两者的最小读数精密度都是 0.01 g。

相对精密度是

$$\frac{0.01\ \text{g}}{25.26\ \text{g}}=0.04\%,\quad \frac{0.01\ \text{g}}{125.26\ \text{g}}=0.008\%$$

由此可见，最小读数精密度依赖于测量仪器，而相对精密度不但依赖于测量仪器，还依赖于测定值的大小。注意，相对精密度是无量纲的量。

2.3 误差及误差分析

在所有实验步骤和数据处理中，有一些因素会影响实验结果的准确度。这些因素中有实验者在读数、记录和数据处理中所犯的错误（导致过失），也有各种误差。下面就误差进行讨论。

1. 误差的种类和性质

根据引起误差的原因及其特点将误差分为系统误差（确定误差）和偶然误差（不确定误差）。

（1）系统误差

系统误差是由于某种固定的原因或某些经常出现的因素引起的重复出现的误差，又称可测误差或恒定误差。其特点是：

①单向性。它对分析结果的影响比较固定，即误差的正或负通常是固定的。

②重现性。当平行测定时，它会重复出现。

③可测性。其数值大小基本固定，是可以被检测出来的，因而也是可以校正的。

当测量存在系统误差时，其测定结果的精密度可能很好，但准确度并不好。重复测量不能发现和减小系统误差。只有通过改变实验条件才能发现系统误差，进而找出产生系统误差的原因，测定其大小，然后加以校正，以致消除系统误差对准确度的影响。

根据系统误差产生的具体原因，可分为以下几种：

①仪器误差：是由于所用仪器本身不准确引起的。如天平两臂不等、气压计的真空密封不完善、仪器示数部分的刻度划分不够准确等。这类误差可以通过检定进行校正。

②试剂误差：是由于化学试剂中杂质的存在引起的。

③操作误差：是由于操作者的主观原因引起的。如记录某一信号时间的滞后，读取仪表读数时总是把头偏向一边，判定滴定终点的颜色程度不同等。

④方法误差：是由于实验方法的理论根据有缺点，或引用了近似公式造成的。例如，由

蒸气密度测定相对分子质量，应用范德华方程所得的结果要比应用理想气体状态方程给出的结果更准确一些。

(2)偶然误差

偶然误差是由于某些无法控制和避免的客观偶然因素造成的，又称随机误差或未定误差。如滴定管最后一位读数的不确定性；测定过程中环境条件(温度、湿度、气压等)的微小波动等。这些偶然因素均可能使测定结果产生波动，造成误差。偶然误差决定测定结果的精密度。反过来说，精密度仅与偶然误差有关，与系统误差无关；而准确度与系统误差和偶然误差都有关。

偶然误差的特点是：大小和方向不定。偶然误差是随机变量，它的值或大或小，符号或正或负。因此，偶然误差是无法测量的，是不可避免的，也是不能加以校正的。

虽然单个地看偶然误差的出现极无规律，但是当测量次数足够多时，从整体上看偶然误差则服从统计分布规律，可以用数理统计的方法来处理。

需要说明的是，实验过程中的“过失”是指操作人员工作中的差错，主要是由于操作人员的粗心或疏忽而造成的，没有一定的规律可循。例如，在称重时砝码的数值读错了，滴定时数值读错了，甚至记错了或计算错了。这类情况属于责任事故，是不允许存在的。通常，只要增强责任心，认真细致地作好原始记录，反复核对，过失是可以避免的。

上述各种误差的大小，主要取决于仪器设备的优劣、实验条件控制的好坏，以及实验者操作水平的高低。在实验中，系统误差应降低到最小限度，过失“误差”不允许存在，而偶然误差却是难以避免的。这也是尽管在最佳条件下测量，但还存在误差的根本原因。通常，系统误差不影响测量值的精密度，而偶然误差既影响测量的精密度又影响测量的准确度。因此，一个好的测量值，应该只包含偶然误差。

2. 偶然误差的正态分布

上面述及的偶然误差虽出于偶然因素，但若在相同条件下、用同一方法对某一物理量进行多次测量，会发现其大小和符号分布服从统计分布规律，且呈正态分布。例如，用数字显微镜测量某一毛细管的长度 x_i 共 43 次，在排除系统误差后，测得数据 x_i 及相应出现的次数如下：

5.211(1 次)，5.212(4 次)，5.213(9 次)，5.214(13 次)
5.215(8 次)，5.216(4 次)，5.217(2 次)，5.218(2 次)

$$\text{平均值 } \bar{x} = \frac{1}{43}\sum_{i=1}^{43} x_i = 5.214$$

若以测量值 x_i 为横坐标，其间距取为 ±0.000 5，以 x_i 出现的次数 n_i 为纵坐标，可得图 2-2 中的长方形组成的塔形分布。随着测量次数的增加，间距的缩小，便可得一光滑曲线，如图中虚线所示。

若以偶然误差 δ_i 为横坐标，以 δ_i 的概率密度 y 为纵坐标，可得类似图 2-2 的分布曲线，如图 2-3 所示。这类分布称为正态分布。该分布曲线的方程式为

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}} \tag{2-1}$$

式中，σ 为均方根误差(或标准误差)。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

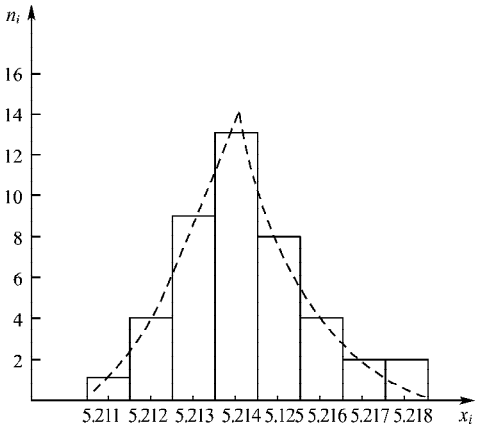


图 2-2　测量值分布

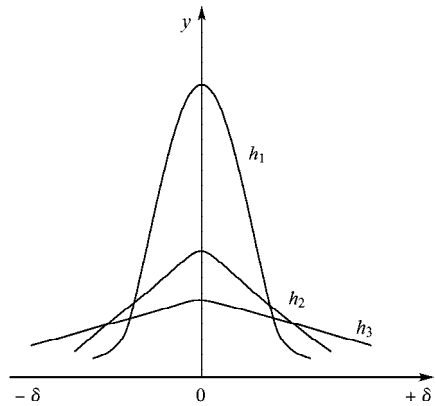


图 2-3　正态分布

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

令精密度指数 $h = \dfrac{1}{\sqrt{2}\sigma}$，代入式(2-1)中，则

$$y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2\delta^2} \tag{2-3}$$

曲线以下的面积代表出现误差的所有可能性。

从图 2-3 可见，当 $\delta_i = 0$ 时，y 值最大，即 x_i 的出现概率最大。此 x_i 即为平均值 $\bar{x}$。由于曲线是对称的，出现绝对值相等的正误差与负误差的概率一样，而且误差越大，出现的概率越小。从对正态分布曲线积分计算可知，一般情况下，误差 $\delta > 3\sigma$ 出现的可能性只占所有可能出现误差的 1%。因此，在测量数据中，误差超过 3σ 的，可以认为不属于偶然误差的范畴，应当做坏值予以舍弃。

图 2-3 中三条曲线表示在不同实验条件下测得的结果。可见，测量的精密度指数 h 越大(即 σ 值越小)，分布曲线则越收敛；反之，曲线则越发散。

3. 误差的表示

设 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 是一组观测数据，其算术平均值为

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

误差为

$$a_i = x_i - x \quad (i = 1, 2, \cdots, n)$$

离差为

$$v_i = x_i - \bar{x} \quad (i = 1, 2, \cdots, n)$$

真值 x 对平均值的误差为

$$\delta = |\bar{x} - x|$$

(1) 算术平均误差

算术平均误差也叫平均误差，即离差的绝对值的算术平均值，即

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^{n} | v_i |}{n}$$

算术平均误差的优点是计算简单，缺点是无法表示出各次测量值之间彼此符合的情况。即反映测量精密度时不够灵敏。若对同一测量有两组数据，第一组观测中偏差彼此接近，而另一组观测中偏差有大、中、小三种，但对这两组不同的观测所得平均误差可能相同。

(2) 标准误差

标准误差也叫中误差或均方误差，即各个误差平方和的平均值的平方根，即

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

当观测次数较大时，

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

标准误差不取决于观测中个别误差的符号，对观测值中的较大误差或较小误差反映比较灵敏，是表示精密度较好的方法。

(3) 概率误差

概率误差也叫或然误差，它是这样一个数，绝对值比它大的误差与绝对值比它小的误差出现的可能性一样大，即

$$P(| a | \leqslant \gamma) = \frac{1}{2}$$

将误差按绝对值的大小顺序排列后，序列的中位数就是概率误差。

按排列方式求概率误差在实际应用中比较困难，同时只有当 n 值很大时才较可靠。

标准误差、平均误差和概率误差三者的关系为

$$\sigma > \eta > \gamma$$

(4) 绝对误差与相对误差

绝对误差是测量值与真值之差，相对误差是绝对误差与真值之比。

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

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

绝对误差的单位与被测量的单位相同，而相对误差则是无因次的，因此不同物理量的相对误差可以相互比较。另外，绝对误差的大小与被测量的测量值无关，而相对误差不仅与绝对误差有关，还与被测量的测量值有关。因此，不论是比较各种测量的精密度，还是评定测量结果的质量，采用相对误差都更为合理。

4. 误差分析

在实验研究中，我们所需要的通常不是直接测量的结果，而是把一些直接测量值代入一定的关系式中，再计算出所需要的值。误差分析的基本任务是查明直接测量的误差对函数(间接测量值)误差的影响，从而找出函数的最大误差来源，以便合理地配置仪器和选择实验方法。

误差分析只限于对结果最大误差的估计，因此对各直接测量值只需预先知道其最大误差范围即可。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，如分析天平是 ±0.000 2 g，50 mL 滴定管是 ±0.02 mL，贝克曼温度计是 ±0.002 ℃，$\frac{1}{10}$ 分度水银温度计是 ±0.02 ℃，等。

但是，有不少例子说明操作控制精密度与仪器精密度不相符合。例如，恒温系统温度的无规律变化是 ±1 ℃，而测温用的温度计的精密度是 ±0.1 ℃，这时的测温误差主要由温度控制的精密度所决定。

在估计函数的最大误差时，应考虑到最不利的情况是直接测量值的正、负误差不能对消，从而引起误差积累，故算式中各直接测量值的误差取绝对值。

设函数为 $N = f(x,y,z,\cdots)$，全微分

$$dN = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)dy + \left(\frac{\partial N}{\partial z}\right)dz + \cdots$$

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

设各测定量的绝对误差 Δx、Δy、Δz、… 的值都很小，可用其代替上式中的全微分 dx、dy、dz、…，并且在估计函数 N 的最大误差时，是取各测定值误差的绝对值加和，则

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

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{f(x,y,z,\cdots)}\left[\left|\frac{\partial N}{\partial x}\right|\Delta x + \left|\frac{\partial N}{\partial y}\right|\Delta y + \left|\frac{\partial N}{\partial z}\right|\Delta z + \cdots\right] \tag{2-4}$$

或

$$d\ln N = d\ln f(x,y,z,\cdots) \approx \Delta N/N$$

由此可见，欲求任意函数的相对平均误差，也可先取函数的自然对数，然后再微分，这时就可直接得到相对误差。

表 2-1 中列出了常见函数相对误差的两种表达式。

表 2-1　　函数的相对误差

函数名称	函数式	相对平均误差	相对标准误差
加法	$N = x + y$	$\pm\left(\frac{\lvert\Delta x\rvert + \lvert\Delta y\rvert}{x+y}\right)$	$\pm\frac{1}{x+y}\sqrt{\sigma_x^2+\sigma_y^2}$
减法	$N = x - y$	$\pm\left(\frac{\lvert\Delta x\rvert + \lvert\Delta y\rvert}{x-y}\right)$	$\pm\frac{1}{x-y}\sqrt{\sigma_x^2+\sigma_y^2}$
乘法	$N = xy$	$\pm\left(\frac{\lvert\Delta x\rvert}{x} + \frac{\lvert\Delta y\rvert}{y}\right)$	$\pm\sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2}+\frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
除法	$N = \frac{x}{y}$	$\pm\left(\frac{\lvert\Delta x\rvert}{x} + \frac{\lvert\Delta y\rvert}{y}\right)$	$\pm\sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2}+\frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
幂	$N = x^n$	$\pm\left(n\frac{\Delta x}{x}\right)$	$\pm\frac{n}{x}\sigma_x$
对数	$N = \ln x$	$\pm\left(\frac{\Delta x}{\ln x}\right)$	$\pm\frac{\sigma_x}{x\ln x}$

下面以计算函数的相对平均误差为例，讨论误差分析的三个应用。

(1) 在确定的实验条件下,求函数的最大误差和误差的主要来源。

【例 2】 以苯为溶剂,用凝固点降低法测定萘的摩尔质量时,用下式计算。

$$M = \frac{1\,000 k_f m_B}{(T_f^* - T_f) m_A}$$

式中,m_A 与 m_B 分别为纯苯和萘的质量;T_f^* 和 T_f 分别为纯苯与溶液的凝固点温度;k_f 为苯的凝固点降低常数,$k_f = 5.12$;M 为萘的摩尔质量。

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{|\Delta m_B|}{m_B} + \frac{|\Delta m_A|}{m_A} + \frac{|\Delta(T_f^* - T_f)|}{T_f^* - T_f} \quad \text{(误差积累)}$$

若用分析天平称取 $m_B = 0.200\,0$ g,其称量误差为 $\Delta m_B = \pm 0.000\,2$ g;用工业天平称取 $m_A = 20.00$ g,其称量误差 $\Delta m_A = \pm 0.04$ g;用贝克曼温度计测量温差 $T_f^* - T_f = 0.300$ ℃,其测量误差 $\Delta(T_f^* - T_f) = \pm 0.002$ ℃,那么萘的摩尔质量的最大相对误差为

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{0.000\,2}{0.200\,0} + \frac{0.04}{20.00} + \frac{0.002}{0.300} = 0.97\%$$

各步误差对总误差的贡献

分析天平　　$\dfrac{0.000\,2/0.200\,0}{0.009\,7} = 10.31\%$

工业天平　　$\dfrac{0.04/20.00}{0.009\,7} = 20.62\%$

贝克曼温度计　　$\dfrac{0.002/0.300}{0.009\,7} = 68.73\%$

由此可见,在上述条件下,测求萘的摩尔质量的最大相对误差可达 $\pm 0.97\%$。其主要来源为凝固点下降的温差测定,即 $\Delta(T_f^* - T_f)/(T_f^* - T_f)$ 项。因此,要提高整个实验的精密度,关键在于选择更精密的温度计和在测量温差时要特别准确,即需增加温度测量的准确度。因为若对溶剂的称量改用分析天平并不会明显提高结果的准确度,相反却造成仪器与时间的浪费。若采用增大溶液浓度的方法,从而增加 m_B 和温差,使误差 $\Delta(T_f^* - T_f)/(T_f^* - T_f)$ 和 $\dfrac{\Delta m_B}{m_B}$ 减小,也是不可行的。因为溶液浓度增大后就不符合稀溶液条件,应用上述稀溶液公式即引入了系统误差。

由上述计算也可以看出,虽然工业天平的误差较大,但因溶剂用量较大,使用工业天平其相对误差仍然不大,而因溶质的用量小,就需用分析天平。

(2) 怎样选用不同精密度的仪器,以满足函数最大允许误差的要求。

【例 3】 用最大气泡压力法测定液体表面张力时按下式计算:

$$\sigma = \frac{r}{2}\Delta h \rho g$$

式中　σ—— 液体的表面张力;

Δh—— 压力计两臂的读数差;

g—— 重力加速度;

ρ—— 压力计内液体的密度;

r—— 毛细管半径。

要求表面张力测定的相对误差不超过 0.1%,则对各直接测量值的要求如何?

解　若已知各直接测量值的近似值为：$r = 0.20\ \text{mm} = 2.0 \times 10^{-4}\ \text{m}$；$\Delta h = 45\ \text{mm} = 4.5 \times 10^{-2}\ \text{m}$；$\rho$ 和 g 取自手册，为常数，可认为不引入误差。

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \pm\left(\left|\frac{\Delta r}{r}\right| + \left|\frac{\Delta h}{h}\right|\right) = \pm 0.001$$

令各测量值对函数误差的贡献相等，即 $\left|\frac{\Delta r}{r}\right| = \left|\frac{\Delta h}{h}\right|$，所以

$$\frac{\Delta r}{r} = \pm 0.000\ 5, \quad \frac{\Delta h}{h} = \pm 0.000\ 5$$

因此，各测量值的绝对误差为

$$\Delta r = \pm 0.000\ 5r = \pm 0.000\ 5 \times 2.0 \times 10^{-4}\ \text{m} = \pm 1.0 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

$$\Delta h = \pm 0.000\ 5h = \pm 0.000\ 5 \times 4.5 \times 10^{-2}\ \text{m} = \pm 2.25 \times 10^{-5}\ \text{m}$$

显然，选择读数显微镜测量毛细管半径也不能达到如此高的精密度，必须采用其他更精密的测量手段。实际上，我们用一已知表面张力的液体作参比，用同一毛细管和压力计来进行测定，则

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_2\rho_1}{\Delta h_2\rho_2} \cdot \Delta h_1 = k\Delta h_1$$

$$\frac{\Delta\sigma_1}{\sigma_1} = \left|\frac{\Delta h_1}{h_1}\right| = \pm 0.001$$

所以

$$\Delta h_1 = \pm 0.001 h_1 = \pm 0.001 \times 4.5 \times 10^{-2}\ \text{m} = \pm 4.5 \times 10^{-5}\ \text{m} = \pm 0.045\ \text{mm}$$

可见，此误差项要求一般很容易达到，所以能满足所提出的要求。

(3) 在一定的仪器精密度下，怎样选择最佳实验条件才能使测量结果的误差最小。

【例 4】　如图 2-4 所示的由四个电阻组成的平衡电桥，平衡时待测电阻 R_x 为

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} \cdot R_3$$

$$\frac{\Delta R_x}{R_x} \approx \frac{\mathrm{d}R_x}{R_x} = \frac{\mathrm{d}(R_1/R_2)}{R_1/R_2} + \frac{\mathrm{d}R_3}{R_3}$$

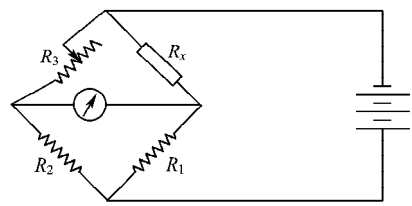


图 2-4　平衡电桥测电阻值

平衡时，$\frac{\mathrm{d}R_3}{R_3}$ 为定值，欲求 $\frac{\Delta R_x}{R_x}$ 最小，应令 $\mathrm{d}(R_1/R_2) = 0$，则

$$\mathrm{d}(R_1/R_2) = \left[\frac{\partial(R_1/R_2)}{\partial R_1}\right]_{R_2}\mathrm{d}R_1 + \left[\frac{\partial(R_1/R_2)}{\partial R_2}\right]_{R_1}\mathrm{d}R_2 = 0$$

$$\frac{1}{R_2}\mathrm{d}R_1 - \frac{R_1}{R_2^2}\mathrm{d}R_2 = 0$$

因为

$$\mathrm{d}R_1 = \mathrm{d}R_2 \neq 0$$

$$\frac{1}{R_2} - \frac{R_1}{R_2^2} = 0$$

所以

$$R_1 = R_2$$

即只有当 $R_1 = R_2$，即采用等臂电桥时，测得的 R_x 的相对误差 $\frac{\Delta R_x}{R_x}$ 最小。

最后考虑当两个量 B 和 C 各具有标准误差 σ_B 和 σ_C，由它们计算第三个量 D 的效应。和或差($D = B \pm C$) 的标准误差是

$$\sigma_D = \pm \sqrt{\sigma_B^2 + \sigma_C^2}$$

如果 D 是 B 和 C 的幂乘积，如

$$D = B^b C^c$$

并且 B 和 C 仍有标准误差 σ_B 和 σ_C，则

$$\sigma_D = \pm \sqrt{b^2 \left(\frac{\sigma_B}{B}\right)^2 + c^2 \left(\frac{\sigma_C}{C}\right)^2} \times D$$

2.4　计数规则和计算规则

任何测量结果的准确度都是有限的，我们只能以一定的近似值来表示这些测量结果。因此，测量结果计算的准确度就不应超过测量结果的准确度。如果任意地将近似值保留过多的位数，反而会歪曲测量结果的真实性。下面的计数规则和计算法则是科学计算中普遍应用的规则。

1. 计数规则

(1) 当记录一个量的数值时，只需写出它的有效数字，并尽可能包括测量误差。如果不确定度未知，可以假定最后一位数字的正、负一个单位或 0.5 个单位，并只保留一位可疑数字。

(2) 除另有规定外，可疑数字表示末位上有 ±1 个单位(或 0.5 个单位) 的误差。

(3) 表示精确度时，大多数情况下只取一位有效数字，最多有两位有效数字。

(4) 在数据计算中，当有效数字的位数确定之后，其余数字一律舍去。

舍弃多余数字的过程称为数字修约过程，它所遵循的规则称为数字修约规则。过去人们常用“四舍五入”数字修约规则。其缺点是遇 5 就进 1，总是出现正误差。现在改用国家标准规定的“四舍六入五留双”数字修约规则。即在拟舍弃的那部分数字中，其左端第 1 个数字 $\leqslant 4$ 时则舍；$\geqslant 6$ 时则入。左端第 1 个数字是 5 时，则要视 5 右面的数字而定。若 5 右面没有其他数字或皆为 0 时，在 5 左面的数字为偶数时则舍 5，5 左面的数字为奇数时则进 1，即处理后末位数字都成为偶数。但若 5 右面还有不为 0 的任何数字时，则不论 5 左面的数字是奇数还是偶数都要进 1。

2. 计算法则

(1) 不超过十个近似值相加减时，要把小数位较多的数进行修约，使比小数位数最少的数多一位小数；计算结果保留的小数位数要与原近似值中小数位数最少者相同。

(2) 近似值相乘除时，各因子保留的位数应比有效数字位数最少者的位数大 1，所得积(或商) 的可靠数字的位数与原近似值中有效数字位数最少者的位数相同。

(3) 近似值乘方或开方时，原近似值有几位有效数字，计算结果就可以保留几位有效数字。

(4) 在对数与反对数运算中，对数的小数点后位数与真数的有效数字位数相同(对数的整数部分不计入有效数字位数)。

需要全本请访问 www.ertongbook.com