

I 绪 论

化学是一门以实验为主的学科，而称之为“理论化学”的物理化学则主要是以物理的理论和实验方法及数学计算为工具来研究化学问题的一门学科。物理化学实验是继无机化学实验、有机化学实验、分析化学实验之后的一门必修基础实验课，它综合了化学领域中各分支所需的基本实验工具和研究方法，其中的研究方法和实验技能是化学工作者必须具备的基本功，因而物理化学实验在物理化学乃至整个化学学科中都占有十分重要的地位。物理化学实验有两大特点：第一，物理化学实验主要是大量使用仪器或若干仪器组成一个实验体系对某一个物理化学性质进行测定，进而研究化学问题。故而实验技术（主要是使用仪器的能力）在物理化学实验中是十分重要的。随着实验技术不断的更新和发展，实验仪器的性能朝着快速、准确、便捷的方向发展，因而物理化学实验的手段和方法也必然不断更新、不断发展。第二，由于物质的物理化学性质和化学反应性能往往是间接测量得到的，直接测量的结果需利用数学的方法加以整理和综合运算，才能得到所需的结果，因此物理化学实验具有能培养综合实验能力和科学研究能力的特点。

I.1 物理化学实验课的教学目的和基本要求

一、物理化学实验课的教学目的

1.培养学生提出问题、分析问题和解决问题的能力

这里的能力包括三个方面：第一，逻辑思维能力和创造力。学生在实验中要勤于思考，善于分析、对比、综合归纳，才能得出实验结果。这个过程就培养了学生的逻辑思维能力和创造力。第二，自学能力。物理化学实验不同于其他的基础化学实验，它是由学生自己预习教材、参考书、仪器使用说明书和工具书等，自己完成实验任务。教师只是指导实验，而不是给学生讲实验。因此，学生完成物理化学实验就能极大地锻炼他们的自学能力。第三，初步进行科学研究的能力。在完成物理化学实验后，学生应能够根据某一具体的目的要求，查阅资料，根据实验原理，拟订实验方案，选用合适的配套仪器，设计实验步骤，测定和处理测量数据。这样就使学生具有了初步进行一般的实验研究工作能力（如毕业论文实验设计等）。

2.培养学生严肃认真的态度和一丝不苟的实验作风

培养学生细致观察实验现象、准确测定实验数据、正确记录和处理数据、得出正确的实验结果以及实事求是的科学态度和严肃认真、一丝不苟的工作作风。

3. 培养学生理论联系实际的能力

通过实验可以巩固和加深学生对物理化学基本概念和原理的理解,同时可以应用物理化学基本概念和原理来指导实验。

二、基本要求

1. 预习

实验前,学生应认真阅读实验教材,明确实验目的和要求,掌握实验所依据的基本原理和实验方法,明确实验要测定的数据及操作步骤。在此基础上,写出预习报告。预习报告应包括实验名称、实验所依据的基本原理、实验所应用的仪器和药品、实验操作计划、实验应注意的事项、实验数据记录表格、提出预习中的问题等。

2. 实验操作

学生要严格遵守实验室的各项规章制度,严格执行操作规程。实验操作前首先要检查仪器、药品、用品等是否齐全合格。若有问题,立即报告。然后洗涤器皿,按照实验要求安装和调试实验设施,按计划进行实验操作。在实验操作中要严格控制好实验条件,仔细观察和分析实验现象,客观、正确地记录原始数据。原始数据要记录在预先准备好的专用本上,不能用铅笔或红笔记录原始数据,更不能涂改。学生在实验中要勤于动手和动脑,掌握实验要领和技能。实验过程是培养学生动手能力和科研素质的有效途径之一。实验结束后要整理和清洁实验所用的仪器、药品和其他用品,作好仪器使用记录,在实验指导教师审查实验数据、验收实验仪器和用品后,方能离开实验室。在实验中若有仪器和用品破损,应报告指导教师予以登记更换。

3. 实验报告

实验报告是实验工作的总结。完成实验报告,可锻炼和培养学生分析问题和解决问题的能力。实验报告应包括实验目的、简要原理、使用的仪器和药品、操作步骤、实验要点、实验数据、数据处理方法(列出原始数据、计算公式,作出必要的图形等)、实验结果、实验结果误差分析、对实验方法改进的意见、实验要求回答的问题。实验结果的误差应在误差的允许范围内,否则应重做实验。教师根据学生的预习报告、实验操作和实验报告三个方面的情况,综合评定学生的实验成绩。

三、实验安全

1. 用电安全

违章用电常常可能造成人身伤亡、火灾、仪器损坏等严重事故。物理化学实验使用电器较多,要特别注意用电安全。主要应注意以下几点:

①使用仪器要正确选用电源,电源分交流、直流、低压、220 V、高压等。接线要正确、牢固。

②操作仪器时,手要保持干燥,切记不要用手摸电源。

③要严格按照说明书使用仪器仪表,没有特殊情况,在使用过程中不准断电。

④在安装和拆除接线等工作时，一定要在断电的状态下进行操作，以防止触电和电器短路。

⑤实验结束后，关闭仪器开关，拔掉仪器接线插头。

2. 使用化学试剂安全

化学试剂的使用安全主要分防毒、防爆、防燃、防灼伤四个方面。

(1) 防毒

化学药品都有不同程度的毒性，其毒性可通过呼吸道、消化道、皮肤等进入人体。防毒的关键是尽量减少或杜绝毒物进入人体。为此必须做到如下几点：

①实验前应了解所用药品的毒性、性能和防毒的保护措施。

②有毒气体应在通风橱中操作。

③不得在实验室内喝酒、抽烟、吃食物，饮具不能带入实验室，离开实验室要洗手。

(2) 防爆

可燃性气体在实验室中达到爆炸极限时便可能引起爆炸，因而在实验中应尽量减少可燃性液体的挥发。同时要保持实验室通风良好。当实验有可燃性气体时，应禁止明火，防止电火花产生。有些固体试剂如高氧化物、过氧化物等受热或撞击时易引起爆炸，使用时应按要求进行操作。实验室常用到高压容器如氧气钢瓶、氮气钢瓶、氢气钢瓶、二氧化碳钢瓶等。高压容器一定要在教师指导下使用。

(3) 防火

实验室防火主要应注意两个方面：第一是防止电火，用电一定要按规定操作（前述）；第二是防止化学试剂着火，许多有机试剂都是易燃品，使用这些试剂时应远离火源。实验室一旦发生火灾，应首先断开电源，使用灭火器或沙子灭火，千万不要用水浇。

(4) 防灼伤

强酸、强碱、强氧化剂等都会腐蚀皮肤，尤其要防止进入眼内，使用时除了要有防护措施外，实验者一定要按规定操作。实验室还有高温灼伤（如电炉、高温炉）和低温冻伤（如干冰、液氮）等。在进行这些操作时，都应按规定操作。

3. 环境安全

化学药品大多具有一定毒性，随意排放会造成环境污染。实验操作结束后，废弃的药品能回收的最好回收，不能回收的一定要按要求进行处理后才能排放。实验废弃的药品排放时，一定要符合环保的要求。

I .2 误差及数据处理

物理化学实验通常是在一定条件下测定体系的一种或几种物理量，用计算或作图的方法求得所需的实验结果。由于受测量时外界条件的影响、仪器的优劣以及感觉器官的限制，实验测得的数据只能达到一定程度的准确性，不论是直接测量的量还是间接测量的

量(由直接测量的量通过公式推算出来的量)都存在误差(测量值与真实值之差)。研究误差和数据处理的目的,不一定要使误差趋于零,而是要使误差在测量结果的误差允许范围内。因为要使误差趋于零往往是办不到的,也不是一定要使误差减少到不能再小的程度(并非必要)。要把测量的准确性提高1倍,往往要大大提高对仪器和药品的要求,付出巨大的劳动,故不必要的提高会造成人力和物力的浪费。然而过低的准确性却会大大降低测量的价值或是无用的测量,甚至会产生严重的后果。因此对于测量准确性恰当的要求是极其重要的。研究误差和数据处理的主要目的是:在一定条件下得到与实验目的要求更接近于真实值的最佳测量结果,确定结果的不确定程度(分散程度),合理选择实验仪器、条件、方法,以便在成本最低、时间最短的条件下得到某一预期的结果。在本实验课中除了学习这部分内容外,还要求学生能计算间接测量的误差,掌握有效数字的运算、作图方法,以及正确表达测量结果等。这些内容是衡量学生掌握物理化学实验技能的重要标准,一定要给予足够的重视。

一、基本概念

1. 精确度

精确度是反映由系统误差和偶然误差共同引起的测量值对真值的偏离程度,即测量结果与其真值符合程度的量度,它与误差的大小相对应。误差大,精确度低;误差小,精确度高。由于任何实验的测量值都无法消除全部误差,故一般情况下要通过实验测量得到真值是不可能的,故常用多次测量结果的算术平均值或用文献手册所查的公认值代替真值。精确度包括准确度和精密度两部分含义。

①准确度(正确度)。准确度反映了由系统误差引起的测量值与真值的偏离程度,系统误差愈小,测量结果的准确度愈高。准确度的定义为

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - a| \quad (\text{I.1})$$

式中 n ——测量次数;

x_i ——第 i 次的测量值;

a ——真值。

由于在大多数物理化学实验中,真值 a 是我们要求的测定结果,并且 a 值很难得到。但一般可近似地用标准值 $x_{\text{标}}$ 代替 a ($x_{\text{标}}$ 是用其他更可靠的方法测出的值,也可用文献手册查得的公认值代替)。此时测量的准确度可近似地表示为

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{标}}| \quad (\text{I.2})$$

如果实验结果没有 $x_{\text{标}}$,则可用不同的实验方法经过多次测量获得的结果的平均值代替 $x_{\text{标}}$ 但最终结果还须实践的检验。

②精密度。精密度反映了同一物理量多次测量结果的彼此符合程度。反映了偶然误差对测量结果的影响。偶然误差愈小,测量值彼此愈符合,则精密度愈高。精密度的大小还

反映了测量结果的有效数字位数（与所用测量仪器的分辨能力有关）。如果测量结果的重复性高,且有效数字位数多,则可以认为精密度高。

例如,甲、乙、丙三人测量某一物理量的结果如图 I . 1 所示,它表示了精密度和准确度与精确度的关系。

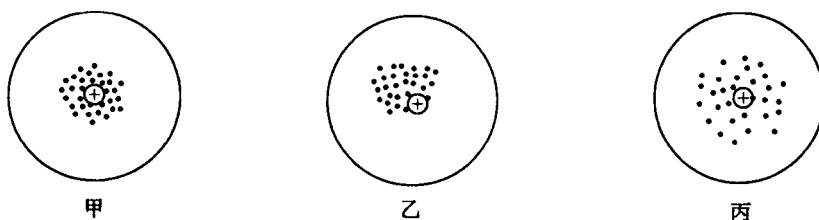


图 I . 1 测量精密度和准确度与精确度

⊕ 代表真值；• 代表测量值

甲—系统误差和偶然误差都小，精密度和准确度都高，即精确度高；

乙—系统误差大，偶然误差小，精密度高，准确度低，即精确度低；

丙—系统误差小，偶然误差大，准确度高，精密度低，即精确度低

2. 误差分类

一般测量误差可分为系统误差、偶然误差和过失误差。

(1) 系统误差

系统误差是由于某种特殊原因引起的误差。它对测量结果的影响是固定的或是有规律变化的。它使测量结果总是偏向一方，即总是偏大或偏小。测量次数的增加并不能使之消除。

系统误差按产生原因可分类如下：

①仪器误差。这是由于仪器结构上的缺陷引起的。如天平砝码不准确,气压计的真空度不够,仪器的精度不够等。

②试剂误差。这是在化学实验中,所用试剂纯度不够而引起的误差。在某些情况下,试剂所含杂质可能给实验结果带来严重的影响。

③方法误差。这是由于实验方法的理论依据有缺点而引起的误差。例如,根据理想气体状态方程测定气体相对分子质量时,由于实际气体对理想气体的偏差,使所求得的相对分子质量有误差。只有用多种方法测得的同一数据相一致时,才可认为方法误差已基本消除,结果可取。如元素相对原子质量总是用多种方法测定而确定的。

④个人误差。这是由于观测者的习惯和特点引起的误差。如记录某一信号的时间总是提前或滞后,读取仪表时眼睛位置总是偏向一边,判定滴定终点的颜色不同等。

⑤环境误差。这是由于实验过程中外界温度、压力、湿度等变化所引起的误差。使用恒温槽可以减小由于环境温度变化所引起的误差。但事实上恒温槽的温度并不恒定,而且传导的误差总是存在的,要完全消除环境温度的影响是做不到的。同样,完全消除环境压力、湿度等影响也是不可能的。

系统误差影响了测量结果的准确程度。系统误差的数值可能比较大。只有消除系统误差的影响,才能有效地提高测量的精确度。实验工作者的重要任务之一就是发现系统误差

的存在,找出系统误差的主要来源,选择有效的消除或减少系统误差的办法。通常可采用几种不同的实验技术或采用不同的实验方法,或改变实验条件、调换仪器、提高化学试剂的纯度等,以确定有无系统误差的存在,并设法消除或使之减少。因此,单凭一种方法所得的结果往往不是十分可靠的,只有不同的实验者用不同的方法和不同的仪器得到相符的数据,才能认为系统误差基本消除。

(2) 偶然误差

在实验时,即使采用了最先进的仪器,选择了最恰当的方法,经过十分精细的观测消除了系统误差,但在同一条件下对一个物理量进行重复测量时,所测得的数据也不可能每次都相同,数据的末一位或末二位数字证明了仍会有差异,即存在着一定的误差。这种误差称为偶然误差。偶然误差是由测量过程中一系列偶然因素(实验者不能严格控制的因素,如外界条件、实验者心理状态、仪器结构不稳定等)引起的。偶然误差在测量时不可能消除或估计出来,但是它服从统计规律。实践经验和概率论都证明,在相同条件下,多次测量同一个物理量,当测量次数足够多时,出现数值相等、符号相反的数值的几率近乎相等。通过增加测量次数,可使偶然误差减小到某种需要的程度。偶然误差决定测量结果的精密度。偶然误差的出现,在表面上看没有确定的规律,即前一误差出现后,不能预料下一个测量误差的大小和方向,但就其总体而言,具有统计规律性。

(3) 过失误差

过失误差是由于实验者的过失或错误引起的误差,如读移液管刻度出现错误、计算错误、记录写错等。含有过失误差的测量值是坏值,应该从结果中将它剔除。过失误差无规律可循,只要工作仔细,加强责任心就可以避免。防止过失误差还可以用校核法,即用别的方法或仪器对测量值进行近似测量,以判断正式测量的数据是否合理。过失误差在测量中应尽力避免。

系统误差与偶然误差之间虽有着本质的不同,但在一定条件它们可以互相转化。实际上,我们常把某些具有复杂规律的系统误差看做偶然误差,采用统计的方法来处理。不少系统误差的出现均带有随机性。例如,在用天平称量时,每个砝码都存在着大小不等的系统误差。这种系统误差的综合效果,对每次称量是不相同的,它具有很大的偶然性。因此,在这种情况下,我们也可把这种系统误差作为偶然误差来处理。

按准确度划分等级的仪器来说,同一级别的仪器中,每个仪器具有的系统误差是随机的,或大或小、或正或负,彼此都不一样。如一批容量瓶中,每个容量瓶的系统误差不一定相同,它们之间的差别是随机的。这种误差属于偶然误差。当使用其中某一个容量瓶时,这种随机的偶然误差又转化为系统误差。我们可通过校核,确定其系统误差的大小。如不校核或未被发现,仍然当偶然误差处理也是常有之事。有时,系统误差与偶然误差的区分也取决于时间因素。在短期间内是基本不变的系统误差,但时间一长,则可能出现随机变化的偶然误差。

(4) 测量结果的正确记录和有效数字

测量的误差问题与正确记录测量结果紧密联系,由于测得的物理量或多或少都有差,那么一个物理量的数值和数学上的数值就有着不同的意义。一个物理量的数值,不仅能反映出其数值的大小,而且还反映了数据的可靠程度,反映了实验方法和所用仪器的精

确程度。如 $(20.0 \pm 0.2)^{\circ}\text{C}$ 是普通温度计测量的,而 $(20.00 \pm 0.02)^{\circ}\text{C}$ 则是用1/10精确度的温度计测量的。可见物理量的每一位数都是有实际意义的。有效数字的位数表明了测量精度,它包括测量中的几位可靠数字和最后估计的一位可疑数字。有效数字的概念在记录、计算数据时很重要。下面对其表示方法、运算规则作一简单介绍。

①误差(绝对误差和相对误差)一般只有一位有效数字,至多不超过二位。

②任何一物理量的数据,其有效数字的最后一位数在位数上与误差的最后一位划齐。如某物理量的测量值是1.27,误差是0.01,记为

1.27 ± 0.01 (正确的)

1.27 ± 0.1 (错误的,扩大了结果的精确度)

1.27 ± 0.001 (错误的,缩小了结果的精确度)

如某物理量的测量值是156,误差是2,记成

156 ± 2 (正确的)

156.5 ± 2 或 156.5 ± 2.0 (错误的)

③有效数字的位数是指从左边第一位不为零的数字至最后一位数字。与十进制位的变换无关,与小数点的位数无关。下列四个数字都是四位有效数字

1 234 0.123 4 0.000 123 4 1 234 000

对中间二个数据,因表示小数位置的“0”不是有效数字,不难判断为四位有效数字,但最后一个数据其后面三个“0”究竟是表示有效数字,还是标志小数点位置,则无法判定。为了明确地表示有效数字,一般采用指数表示法,若把上面四个数字用指数表示为

1.234×10^3 1.234×10^{-1} 1.234×10^{-4} 1.234×10^6

则很清楚。写成 1.234×10^4 表示四位有效数字;若写成 $1.234 0 \times 10^5$,则表示五位有效数字。若某个物理量的第一位数值等于或大于8,则有效数字的总位数可以多算一位,例如9.15虽然只有三位有效数字,但在运算时可以当做四位有效数字。计算平均值时,若有4个数或超过4个数相平均,则平均值的有效数字位数可增加一位。

④有效数字的位数越多,数值精确程度也越大,即相对误差就越小,如

(1.35 ± 0.01) 表示三位有效数字,相对误差0.7%。

$(1.350 0 \pm 0.000 1)$ 表示五位有效数字,相对误差0.007%。

⑤任何一次直接测量值都要记到仪器刻度的最小估计读数,即记到第一位可疑数字。如用滴定管时,最小刻度数为0.1 ml,它的最后一位估读数要记到0.01 ml或0.02 ml。

(5) 有效数字的运算规则

①在舍弃不必要的数字时,应用“4舍6入,5成双”原则,即欲保留的末位有效数字的后面第一位数字为4或小于4时,则弃去;若为6或大于6时,则在前一位(即有效数字的末位)加上1;若等于5时,如前一位数字为奇数,则加上1(即成双),如前一位数字为偶数,则舍弃不计。

②在加减运算时,计算结果有效数字的末位的位置应与各项中绝对误差最大那项相同,或者说保留各小数点后的数字位应与最小者相同。例如13.75、0.008 4、1.642三个数据相加,若各数末位都有 ± 1 个单位的误差,则13.75的绝对误差0.01为最大的,也就是小数点后的位数最少的是13.75这个数,所以计算结果有效数字的末位应在小数点后第二

位。

$$\begin{array}{r} 13.75 \\ 0.0084 \\ +) 1.642 \\ \hline \end{array} \xrightarrow{\text{舍去多余数后得}} \begin{array}{r} 13.75 \\ 0.01 \\ +) 1.642 \\ \hline 15.40 \end{array}$$

③乘除运算时, 计算结果的有效数字位数以各值中有效数字位数最少的值为标准。

例如, $2.3 \times 0.524 = 1.2$ 取和 2.3 相同的两位有效数字; $\frac{1.751 \times 0.0191}{91} = 3.68 \times 10^{-4}$ 中 91 的有效数字位数最少, 但由于其第一位大于 8, 所以应看做三位有效数字。

在复杂运算中, 中间各步的有效数字位数可多保留一位, 以免由于取舍引起误差的积累, 影响结果的准确性。

④在作对数和指数运算时, 对数尾数的有效数字的位数应与真数的有效数字相同或多一位。

⑤在所有的计算中, 常数 π 、 e 及乘子和取自手册的常数, 可按需要取有效数字的位数。

二、误差的表示方法

1. 算术平均值 $\bar{x}$

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n}{n} \quad (\text{I.3})$$

式中 $x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n$ 测量值;
 n ——测量次数。

2. 绝对误差 E 和绝对偏差 d

$$E_i = x_i - a \quad (\text{I.4})$$

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (\text{I.5})$$

3. 平均误差 δ

$$\delta = \frac{\sum |d_i|}{n} \quad (\text{I.6})$$

式(I.6)中, $i = 1, 2, 3, \cdots, n$; $d_1 = x_1 - \bar{x}$, $d_2 = x_2 - \bar{x}$, $d_3 = x_3 - \bar{x}$, $\cdots$, $d_n = x_n - \bar{x}$ 。

4. 标准误差 σ 和标准偏差 s

标准误差 σ 又称均方根误差, 其与标准偏差 s 的定义可依次表述为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n E_i^2}{n-1}} \quad (n > 30) \quad (\text{I.7})$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (n < 30) \quad (\text{I.8})$$

标准误差 σ 和标准偏差 s 是计算精密度的最好方法, 在现代科学中广为采用。测量结果表示为 $(x \pm \sigma)$ 或 $(x \pm s)$ 。

5. 偶然误差 P

偶然误差 P 的意义是：在一组测量中若不计误差的正负号，误差大于 P 的测量值与误差小于 P 的测量值将各占测量次数的 50%，即误差落在 $+P$ 与 $-P$ 之间的测量次数，占总测量数的一半。

以上三种误差之间的关系为

$$P : \delta : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00$$

6. 相对误差

$$\text{相对误差} = \frac{\Delta x}{a} \times 100\% \quad (\Delta x \text{ 可为 } a, \delta, \sigma) \quad (\text{I.9})$$

$$\text{相对偏差} = \frac{\Delta x}{x} \times 100\% \quad (\Delta x \text{ 可为 } a, \delta, \sigma) \quad (\text{I.10})$$

7. 极差 R

极差 R 是指一组测定数据中，最大值和最小值之差（可表示误差范围）。极差又称为范围误差。

$$R = \max(x_1, x_2, \dots, x_n) - \min(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (\text{I.11})$$

式中， $\max(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 和 $\min(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 分别表示 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 中最大和最小的数值。

绝对误差的单位与测量值的单位相同，相对误差是无因次量。对于同一量的测量，绝对误差可以确定其测量精度的高低。而对于不同量的测量，只能采用相对误差来评定才较为确切。平均误差的优点是计算简便，但不能肯定 x_i 离 x 是偏高还是偏低，用这种误差表示时，可能会把质量不高的测量值掩盖住。相对误差可用以比较各种测量的精度，评价测量结果的质量。标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差感觉比较灵敏，其测量结果的精度常用 $(x \pm \sigma)$ 或 $(x \pm \delta)$ 来表示， σ 值或 δ 值越小，表示测量的精密度越好。因此近代科学中多采用标准误差来表示测量的精度。极差虽然能反映出测定实际数据的波动范围，但没有充分利用数据提供的情报，不能全面、科学地反映测定数据的质量。但由于其计算简便，在快速检验中得到广泛应用。

三、偶然误差的统计规律及其应用

在消除系统误差和过失误差后，测量的误差只有偶然误差。误差理论主要研究偶然误差的特性及其应用。

1. 偶然误差的基本特性

- ① 同样大小的正误差和负误差的出现次数相等，当测量次数足够多时， $x \rightarrow a$ 。
- ② 测量结果中误差小的值出现次数多（概率大），而误差大值出现次数少（概率小）。
- ③ 绝对值很大的误差不会出现，即偶然误差有一定的界限。

2. 偶然误差的规律

根据偶然误差的基本特性，如横轴表示测量值 x ，纵轴表示各个偶然误差出现的频率，则得图 I.2 的偶然误差分布曲线，即正态分布曲线。偶然误差的分布曲线反映了误差

的大小与其出现的频率的关系。横轴表示偶然误差时,曲线最高点对应的横坐标表示误差为零,横轴表示测量值时,曲线最高点对应的横坐标表示真值 a 。

3. 高斯误差方程

偶然误差的分布曲线反映了误差的大小与其出现概率的关系,1795 年高斯确定该函数的形式为

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x_i - a)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{I.12})$$

$$\varphi(x) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \exp(-h^2(x_i - a)^2) \quad (\text{I.13})$$

式中 $\varphi(x)$ ——几率密度;

x_i 测量值;

a ——真值;

σ ——总体标准偏差;

h ——精密度指数。

当 $(x - a) = 0$ 时, $\varphi(x)_0$ 值最大,可表示为

$$\varphi(x)_0 = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{I.14})$$

从上式可知, $\varphi(x)$ 与 σ 成反比,与 h 成正比。当 σ 值越小(h 值越大)时,误差分布曲线越尖,较小的误差出现的几率越大,测量的精密度也较高。反之,当 σ 值越大(h 值越小)时,误差分布曲线越平坦,较大的误差出现的几率越大。若横坐标表示偶然误差 σ 或测量值 x ,纵轴表示频率函数 $\varphi(x)$,作图,则得图 I.3 的不同精密度的误差分布曲线。横轴表示偶然误差时,曲线最高点对应的横坐标表示误差为零;横轴表示测量值时,曲线最高点对应的横坐标表示真值 a 。图 I.3 中三条误差分布曲线的精密度不同,标准误差也不同,

$$\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$$

4. 偶然误差的概率

高斯误差方程中有两个变量:误差 $(x - a)$ 和 σ ,为了用一个变量误差的函数形式表示,令

$$u = \frac{(x - a)}{\sigma} \quad (\text{I.15})$$

则有

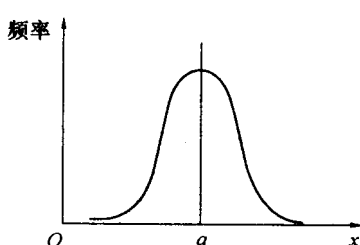


图 I.2 正态分布曲线

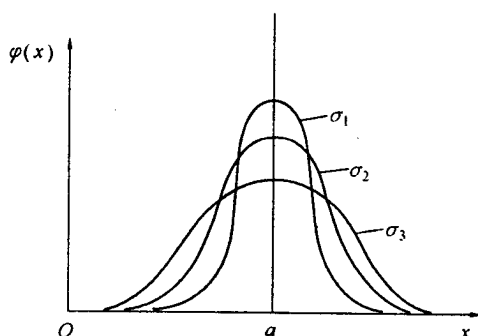


图 I.3 不同精密度的误差分布曲线

$$\varphi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}} \quad (\text{I.16})$$

如以偶然误差出现的次数为纵轴、 u 为横轴作图,可得标准正态分布曲线。它可将不同精密度测量的正态分布曲线统一为一条曲线,但各自的 n 值大小不同。如图 I.4 所示。

根据 $\varphi(u)$ 可计算某个误差在某一误差范围出现的几率。在方程式中, u 在 $-\infty$ 和 $+\infty$ 之间的积分为 1,即

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{2}} du \quad (\text{I.17})$$

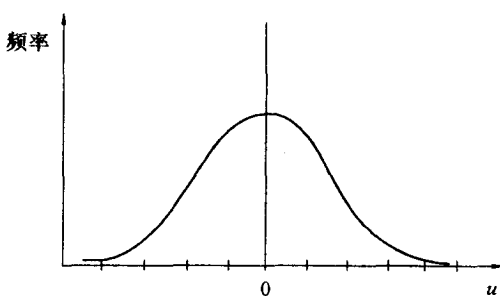


图 I.4 正态分布曲线

在实际应用中用下式求误差的概率 P

$$P = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-u}^{+u} e^{-\frac{u^2}{2}} du \quad (\text{I.18})$$

$$P_{u \geq \kappa_u} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\kappa_u}^{\infty} e^{-\frac{u^2}{2}} du = \alpha \quad (\text{I.19})$$

为了应用方便,将上式制成表来计算不同 u 值误差的概率。下面选列几个常用数据的正态分布误差的概率。由表 I.1 可知:

- 误差在 $\pm 0.675\sigma$ 范围的概率是 50%;
- 误差在 $\pm \sigma$ 范围的概率是 68.3%;
- 误差在 $\pm 2\sigma$ 范围的概率是 95.5%;
- 误差在 $\pm 3\sigma$ 范围的概率是 99.7%。

在相同条件下,测量次数增加,平均误差则减少。测量 4 次比测量 1 次的准确度高出 3 倍,测量 9 次比测量 1 次的准确度也高出 3 倍,因此达到一定测量次数后,对准确度无太大影响,一般取 4 次测量平均值就能基本满足要求。

对有限次测量平均值的取舍,可采用 $\pm 3\sigma$ 或 $\pm 3s$ 规则,即测量的平均值在 $\bar{x} \pm 3\sigma$ 或 $\bar{x} \pm 3s$ 范围内的值可认为有 99% 的可靠性。

表 I.1 几个常用正态分布误差的概率

误差以 σ 为单位	概率 $< u $ 的正负误差	概率 $> u $ 的正负误差
0.000	0.000	1.000
0.675	0.500	0.500
1.000	0.683	0.317
1.645	0.900	0.100
1.960	0.950	0.050
2.000	0.955	0.045
2.576	0.990	0.010
3.000	0.997	0.003
3.219	0.999	0.001

5. 小量样本统计学 t 分布及其应用

(1) t 分布

前面讨论的误差正态分布理论是从大量数据中推论出来的,在实际测量中,测量次数不可能无限多。在等精密度的多次测量中,测量次数大于 30 个,称为大样本测量。它可代表最佳值,用标准偏差 s 代替标准误差 σ 。但在物理化学实验中,一般对物理量往往只进行少数几次测量,称之为小样本测量。由于测量次数少,偶然误差正态分布理论不能直接用于小样本测量的检验。对于小样本测量,样本值服从 t 分布。用下式表示

$$\frac{\bar{x} - a}{\frac{s}{\sqrt{n}}} = (\bar{x} - a) \frac{\sqrt{n}}{s} \quad (\text{I.20})$$

分布的几率密度由 t 分布密度函数 $\varphi(t)$ 给出

$$\varphi(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}f} \frac{\Gamma(\frac{f+1}{2})}{\Gamma(\frac{f}{2})} \left(1 + \frac{t^2}{f}\right)^{-\frac{f+1}{2}} \quad (\text{I.21})$$

t 值用来度量小样本测量误差,误差分布类似正态分布,称之为“ t 分布”。如图 I.5 所示,图中 f 为自由度, $f = n - 1$ 。由图可见,测量次数越少 (f 越小),曲线越扁平,当 f 无限大时, t 分布与正态分布曲线相同,此时 $t = u$; 当 $f > 20$ 时, t 分布曲线和正态分布曲线相似。当 $f < 10$ 时, t 分布和正态分布曲线相差较大。

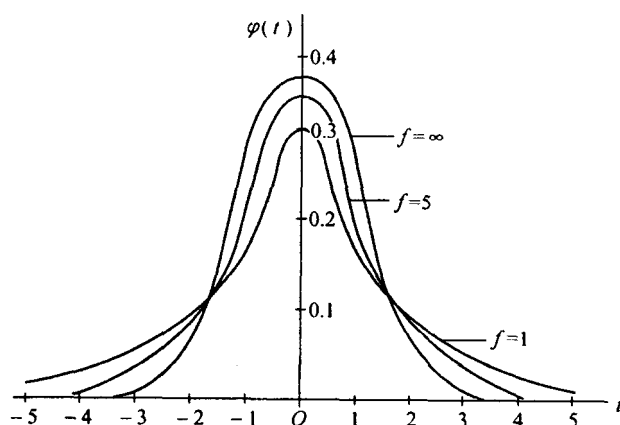


图 I.5 t 分布图

应用 t 分布时,把 t 分布列成表。从表中可查出不同置信水平下和不同自由度的临界 t 值(t 分布表列于附录)。

(2) t 分布的应用

判断一个实验方法是否准确可靠的方法是:

- ① 计算用该实验方法求得结果的平均值 $\bar{x}$ 。
- ② 用式 (I.8) 求 s 值。

③ 用式(I .20) 求 t 值。

④ 查 t 分布表。当 $t_{\text{表}} < t_s$ 算时,该方法不够准确,有系统误差 当 $t_{\text{表}} > t_s$ 算时,该方法是可靠的,结果也可靠。

6. 可疑值的取舍

在一组测量值中,如发现其中某个测量值明显地比其他的测量值大或小。对于这个测量值,既不能轻易保留,也不能随意舍弃。可用如下方法处理。

(1) 3σ 准则

当测量的平均值在 $x \pm 3\sigma$ 或 $x \pm 3s$ 范围内,可认为有 99% 的可靠性。

(2) Q 检验法

① 将测量值从小到大按顺序排列出来,如 $x_1 < x_2 < x_3 < \dots < x_n$,怀疑其中两个值的准确性。

② 计算 Q 值。以测量值的最大值与最小值之差为分母、可疑值与其相邻值之差为分子进行计算。

③ 对计算的 Q 值与 Q 表值进行比较,若 Q 值 $\geq Q$ 表值,则其值应舍弃 若 Q 值 $< Q$ 表值,则其值应保留。表 I .2 为 Q 值表。

表 I .2 90%、95% 的 Q 值表

n	3	4	5	6	7	8	9	10
90% $Q_{0.90}$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
95% $Q_{0.95}$	1.53	1.05	0.86	0.76	0.69	0.64	0.60	0.58

(3) t 检验法

t 检验法是应用 t 分布测定的平均值和标准值相比较,或不同实验者、不同实验方法测定的平均值之间的比较。

四、间接测量结果的误差计算

在大多数情况下,要对几个物理量进行测量,通过函数关系进行计算,才能得到所需的结果,这就是间接测量。在间接测量中,每个直接测量值的精确度都会影响最后结果的精确度,因而间接测量结果的误差要通过直接测量值的误差进行计算得到。

1. 间接测量结果的平均误差

设直接测量的数据为 x, y , 其绝对误差为 dx, dy , 而最后结果为 z , 其函数关系可表为

$$z = F(x, y) \quad (\text{I .22})$$

微分,求 dz

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) dy \quad (\text{I .23})$$

式(I .23)是计算间接测量结果的平均误差的基本公式。部分函数的平均误差列于表

I.3, 其他有关误差的计算也可参考表 I.3。

表 I.3 部分函数的平均误差的计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$z = x + y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \left(\frac{ dx + dy }{x + y} \right)$
$z = x - y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \left(\frac{ dx + dy }{x - y} \right)$
$z = x \cdot y$	$\pm (x dx + y dy)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y} \right)$
$z = \frac{x}{y}$	$\pm \left(\frac{y dx + x dy }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y} \right)$
$z = x^n$	$\pm (nx^{n-1}dx)$	$\pm \left(n \frac{dx}{x} \right)$
$z = \ln x$	$\pm \frac{dx}{x}$	$\pm \left(\frac{dx}{x \ln x} \right)$

相对误差为

$$\frac{\Delta z}{z} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y} \quad (\text{I.24})$$

百分误差为

$$\frac{\Delta z}{z} \times 100\% = \frac{\Delta x}{x} \times 100\% + \frac{\Delta y}{y} \times 100\% \quad (\text{I.25})$$

【例 I.1】 当用凝固点降低法测相对分子质量实验时, 用公式

$$M = \frac{1000 K_f W_B}{W_A \Delta T_f} = \frac{1000 K_f W_B}{W_A (T_f^0 - T_f)}$$

计算 M 。这里直接测量的数值为 W_B , W_A , T_f^0 , T_f 。

令溶质质量 $W_B = 0.300 \text{ g}$, 在分析天平上的绝对误差 $\Delta W_B = 0.0002 \text{ g}$, 溶剂质量 $W_A = 20.00 \text{ g}$, 在粗天平上称量的绝对误差 $\Delta W_A = 0.05 \text{ g}$ 。

测量凝固点用贝克曼温度计, 其读数误差为 0.002°C , 测溶剂的凝固点 T_f^0 3 次, 分别为 5.801°C 、 5.790°C 、 5.802°C , 则

$$\overline{T_f^0} = \frac{5.801^\circ\text{C} + 5.790^\circ\text{C} + 5.802^\circ\text{C}}{3} = 5.798^\circ\text{C}$$

每次测量误差为

$$\Delta T_{f1}^0 = |5.798^\circ\text{C} - 5.801^\circ\text{C}| = 0.003^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_{f2}^0 = |5.798^\circ\text{C} - 5.790^\circ\text{C}| = 0.008^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_{f3}^0 = |5.798^\circ\text{C} - 5.802^\circ\text{C}| = 0.004^\circ\text{C}$$

平均绝对误差为

$$\Delta \overline{T_f^0} = \pm \frac{0.003^\circ\text{C} + 0.008^\circ\text{C} + 0.004^\circ\text{C}}{3} = \pm 0.005^\circ\text{C}$$

测出溶液凝固点的 3 次数值分别为 5.500°C 、 5.4925°C 、 5.504°C 。用同样的方法计算得出 $\overline{T_f} = 5.500^\circ\text{C}$, $\Delta \overline{T_f} = 0.003^\circ\text{C}$ 。这样凝固点降低数值为

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f = (5.798 \pm 0.005)^\circ\text{C} - (5.500 \pm 0.003)^\circ\text{C} = 0.298^\circ\text{C} \pm 0.008^\circ\text{C}$$

其相对误差为

$$\frac{\Delta(T_f)}{\Delta T_f} = \frac{0.008}{0.297} = 0.027$$

$$\frac{\Delta W_B}{W_B} = \frac{0.0002}{0.3} = 6.7 \times 10^{-4}$$

$$\frac{\Delta W_A}{W_A} = \frac{0.05}{20} = 2.5 \times 10^{-3}$$

测定的摩尔质量 M 的相对误差为

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta W_A}{W_A} + \frac{\Delta W_B}{W_B} + \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} = \\ &= \pm (6.7 \times 10^{-4} + 2.5 \times 10^{-3} + 2.7 \times 10^{-2}) = \pm 0.030 \end{aligned}$$

因此,用凝固点降低法测相对分子质量时的最大相对误差为 3.0%。这一计算表明,在用凝固点降低法测相对分子质量时,相对误差决定于测量温度的精确度。根据公式可知,若增加溶质质量, ΔT_f 可以增大,相对误差可以减小,但凝固点降低法测相对分子质量的公式只是在稀溶液下才是正确的。在增加溶质质量减小相对误差的同时却增大了系统误差。计算结果表明,提高称量的精确度并不能增加测量摩尔质量的精确度。过分地强调称量的精确度(用分析天平称量溶剂的质量)是不适宜的,而影响测量摩尔质量精确度的关键在于温度的测量。可见,事先了解间接测量时各个测量值的大致误差范围及其影响,就能指导我们选择正确的试验方法,选用精密度合适的仪器。抓住影响误差的关键因素,使测量结果的误差在允许的范围内。

2. 间接测量结果标准误差

设直接测量的数据为 x, y , 其绝对误差为 dx, dy , 而最后结果为 z , 其函数关系可表示为

$$z = F(x, y) \quad (\text{I. 26})$$

则函数 z 的标准误差为

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2} \quad (\text{I. 27})$$

部分常用函数的标准误差公式列于表 I. 4。

表 I. 4 部分常用函数的标准误差公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$z = x \pm y$	$\pm \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$	$\pm \frac{1}{ x \pm y } \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$
$z = x \cdot y$	$\pm \sqrt{y^2 \sigma_x^2 + x^2 \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$z = \frac{x}{y}$	$\pm \frac{1}{y} \sqrt{\sigma_x^2 + \frac{x^2}{y^2} \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$z = x^n$	$\pm nx^{n-1} \sigma_x$	$\pm \frac{n}{x} \sigma_x$
$z = \ln x$	$\pm \frac{\sigma_x}{x}$	$\pm \frac{\sigma_x}{x \ln x}$

【例 I.2】 溶质的摩尔质量 M 可由溶液的沸点升高值 ΔT_b 测定。设以苯为溶剂,以萘为溶质,用贝克曼温度计测得纯苯的沸点为 $(2.975 \pm 0.003)^\circ\text{C}$,而溶液中含苯为 $W_A = (87.0 \pm 0.1)\text{g}$,含萘为 $W_B = (1.054 \pm 0.001)\text{g}$,溶液沸点为 $(3.210 \pm 0.003)^\circ\text{C}$ 。试用下列公式计算萘的摩尔质量和标准误差。

$$M = 2.53 \times \frac{1\,000 W_B}{W_A \Delta T_b}$$

由函数的标准误差公式得出

$$\sigma_M = \sqrt{\left(\frac{\partial M}{\partial W_B}\right)^2 \sigma_B^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial W_A}\right)^2 \sigma_A^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial \Delta T_b}\right)^2 \sigma_{\Delta T_b}^2}$$

其中

$$\frac{\partial M}{\partial W_B} = \frac{2.53 \times 1\,000}{W_A \Delta T_b} = \frac{2.53 \times 1\,000}{87.0 \times 0.235} = 124$$

$$\frac{\partial M}{\partial W_A} = \frac{2.53 \times 1\,000 W_B}{\Delta T_b} \cdot \frac{1}{W_A^2} = \frac{2.53 \times 1\,000 \times 1.054}{0.235 \times (87.0)^2} = 1.50$$

$$\frac{\partial M}{\partial \Delta T_b} = \frac{2.53 \times 1\,000 W_B}{W_A} \cdot \frac{1}{\Delta T_b^2} = \frac{2.53 \times 1\,000 \times 1.054}{87.0 \times (0.235)^2} = 555$$

$$\sigma_M = \sqrt{124^2 \times 0.001^2 + 150^2 \times 0.1^2 + 555^2 \times (0.003 + 0.003)^2} = 3.3$$

$$M = 253 \times \frac{1\,000 \times 1.054}{87.0 \times 0.235} = 130 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

萘的摩尔质量最后表示为 $(130 \pm 3) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

五、实验数据的表达

1. 列表法

列表法的优点是简单易作,变量间的关系明了。由于表中的数据已经过整理,有利于分析和阐明某些实验结果的规律性,可对实验结果方便地进行比较。

列表时应注意以下几点:

① 每一个表都应有简明而又完备的名称。

② 在表的每一行或每一列的第一栏,要详细地写出变量的名称、单位。因表中所列是纯数,而一个物理量=数值×单位,故数值(纯数)=物理量/单位。如表中某行表示时间的数值,则记为 t/s ,若某行表示温度数值,则写为 T/K 等。

③ 记录的数据应注意有效数字,并将小数点对齐。如用指数表示,将指数公共的乘因子放在第一列的量的名称中(或符号),并注明。

④ 主变量通常选较简单的变量如温度、时间、距离等,主变量应均匀地、等间隔地增加或递减。

⑤ 原始数可与处理结果并列在一张表上,把处理方法和计算公式在表下注明。

2. 图解法

图解法的优点能直观、简明地表现实验所测各数据间的相互关系,便于比较,且易显示数据中的最高点、最低点、转折点、周期性以及其他特性。此外,如图形做得足够准确,则

不必知道变量间的数学关系式,便可对变数求微分或积分(作切线、求面积)等,可对数据进一步进行处理。总之,图解法的用途极为广泛。

(1) 图解法的用途

①求内插值。根据实验所得的数据,作出函数间相互的关系曲线,然后找出与某函数相应的物理量的数值。

②求外推值。在某些情况下,测量数据间的线性关系可外推至测量范围以外,求某一函数的极限值。但只有在充分确信所得结果可靠时,外推法才有实际价值。

③求函数的微商值(图解微分法)。在所得曲线上选定某点,作出切线,计算斜率,即得该点微商值。

④求某函数的积分值(图解积分法)。求曲线下的面积即为函数积分值。

⑤求函数的转折点和极值。这是图解法最大的优点之一,许多情况下都要用到它。

⑥求经验方程式。根据测量数据和变量间关系,求函数的解析式,作出函数关系图形,从图形形式、变换变数,使图形直线化,得到新函数 y 和新变量 x 间的线性关系 $y = mx + b$ 。算出此直线的斜率 m 和截距 b 后,再换回原来的函数和主变量,即得原函数的解析式。

(2) 作图的一般步骤及规则

①工具。在处理物理化学实验数据时,作图所需的工具主要有铅笔、直尺、曲线板、曲线尺、圆规等。铅笔应该削尖,才能使画出的线条清晰,画线时应该用直尺或曲线尺辅助,不能光用手描绘。直尺、曲线板、曲线尺应该透明,这样才能全面地观察实验点的分布情况,画出合理的图。

②坐标纸和比例尺的选择常用直角坐标纸,另外还有对数、双对数标纸和三角坐标纸。选用什么形式的坐标纸,要根据具体需要来确定。

在用直角坐标纸作图时,以自变量为横轴,因变量为纵轴,横轴与纵轴的读数一般不一定从零开始,视具体情况而定。坐标轴上比例尺的选择极为重要。由于比例尺的改变,曲线形状也将跟着改变,若选择不当,可使曲线的某些相当于极大、极小或转折点的特殊部分看不清楚,比例尺的选择应遵守下述规则:

- 要能表示出全部有效数字,使图上读出的物理量的精度与测量的精度一致。
- 图纸每小格所对应的数值应便于迅速简便地读取和计算,如 1、2、5 等,而 3、4、6、7、8、9 等一般情况下则不选用。
- 在上述条件下,要充分利用图纸的全部面积,使全图布局匀称合理。
- 如作出的图线是直线或接近直线的曲线,则比例尺的选择应使图的位置在对角线附近(其斜率近似等于 1)。

③画坐标轴。选定比例尺后,画上坐标轴,并在坐标轴旁注明该轴所代表变数的名称和单位。如纵坐标变量名称是压力,符号是 p ,其单位为 Pa ;横坐标变量是温度的倒数,符号为 $1/T$,其单位为 $1/\text{K}$ 。坐标的零点不一定在原点,在纵轴之左面横轴的下面每隔一定距离写下该变量的对应数值,以便读数和作图。但不应将实验值写于坐标轴旁或代表点旁,横轴读数自左至右,纵轴自下而上。

④作代表点。代表点是将相当于测得数量的各点绘于图上,在点的周围画上圆圈、方