



普通高等教育“十二五”规划教材—化学化工类
PUTONG GAODENG JIAOYU SHIERWU GUIHUA JIAOCAI HUAXUEHUAGONG LEI

物理化学实验及其 数据处理

WULI HUAXUE SHIYAN JIQI SHUJU CHULI

主编 谢祖芳 晏全 李冬青 何军



西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

014037530

064-33

110



普通高等教育“十二五”规划教材—化学化工类
玉林师范学院化学与材料学院特色专业建设项目

物理化学实验及其 数据处理

WULI HUAXUE SHIYAN JIQI SHUJU CHULI

主编○谢祖芳 晏 全 李冬青 何 军

西南交通大学出版社

· 成 都 ·



北航

C1725678

064-33
110

082780110

图书在版编目 (C I P) 数据

物理化学实验及其数据处理 / 谢祖芳等主编.

—成都: 西南交通大学出版社, 2014.2

普通高等教育“十二五”规划教材. 化学化工类

ISBN 978-7-5643-2891-7

I. ①物… II. ①谢… ②晏… ③李… ④何… 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 (2014) 第 022694 号

普通高等教育“十二五”规划教材——化学化工类

物理化学实验及其数据处理

主编 谢祖芳 晏全 李冬青 何军

责任编辑	张宝华
封面设计	何东琳设计工作室
出版发行	西南交通大学出版社 (四川省成都市金牛区交大路 146 号)
发行部电话	028-87600564 028-87600533
邮政编码	610031
网 址	http://press.swjtu.edu.cn
印 刷	成都蓉军广告印务有限责任公司
成品尺寸	185 mm × 260 mm
印 张	11.5
字 数	289 千字
版 次	2014 年 2 月第 1 版
印 次	2014 年 2 月第 1 次
书 号	ISBN 978-7-5643-2891-7
定 价	25.00 元

图书如有印装质量问题 本社负责退换
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

本教材由我校（玉林师范学院）化学与材料学院物理化学与结构化学教研室的从事物理化学实验教学的教师根据长期教学实践及教改项目的研究成果，并吸收兄弟院校的有益经验编写而成。

21 世纪的高等教育，注重素质教育和创新教育，并以“强化素质教育，注重能力培养”为目标，努力体现基础性、实践性、先进性。物理化学实验教学的目的已将各种能力的培养放在首位，即通过实验培养学生的实践能力、创新思维能力与初步进行科学研究的能力；实验研究方法也越来越向综合训练型和科学研究型发展，并且加强了现代信息技术在实验教学中的应用。本教材在编排上首先以验证性基础实验为主，系统地涵盖了化学热力学、化学动力学、电化学、表面化学、结构化学等方面的内容，目的是通过基础实验的学习与训练使学生了解和掌握物理化学的实验原理与方法之间的联系与实验方法的应用，培养学生的实践能力。其次，添加了综合与设计性实验，注重实验方法与手段的更新与发展，旨在培养学生的创新思维能力与初步进行科学研究的能力，以及引导学生了解与掌握物理化学的新进展、新技术与实践应用。

现代信息技术的高速发展对高等教育提出了新的更高的要求。在物理化学实验中，要求学生学会应用计算机处理实验数据，进行实验设计，提高分析、解决问题和知识应用等能力，因此用计算机处理实验数据已是必然趋势。本教材引入了当今世界上最著名的科技绘图和数据处理软件之一，即科技工作者广泛使用的 Origin 软件对物理化学实验数据进行处理，并对一些实验内容进行了改进与优化，突出了现代信息技术在物理化学实验中的应用。Origin 软件是世界上公认的快速、灵活、易学的工程制图软件，目前在我国的博士生、硕士生中使用较为普遍。该软件的功能强大齐全，对化工类的实验数据处理非常有用，并且使用 Origin 就像使用 Word 那样简单，不需编程，只要输入测量数据，然后再选择相应的菜单命令，点击相应的工具按钮，即可方便地进行有关计算、统计、作图、曲线拟合等处理。Origin 软件易学易用，简便快速，所以使用它进行实验数据处理是很好的选择。本书在编写中根据物理化学实验数据处理的基本要求，选择地介绍了 Origin 的基本功能和一般用法，以及有关实验数据处理的基本操作和方法，学生只要掌握最基本的操作，再经过上机练习和实验后的数据处理实践，就可以达到逐步掌握的目标。

在有关的实验中，编者给出了相应的用 Origin 处理实验数据的方法，并附有“Origin 软件处理物理化学实验数据应用指导”的操作视频光盘一张，以供使用和参考。该部分内容均为本教材编写者根据本校教学改革项目的研究成果编写而成，具有原创性，并已用于物理化学实验课程的教学。

本书适用于本科院校化学及相关专业的物理化学实验课的教学及参考。本书在编写中，参考了国内外兄弟院校的教材与专著，从中得到了许多启发，在此深表谢意。

由于我们的水平和经验有限、编写时间仓促，书中不妥之处在所难免，敬请同行专家和读者不吝赐教，以使我们的教材能够得以进一步的改进和完善。

编 者

2013 年 6 月

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 物理化学实验的目的和要求	1
1.2 物理化学实验中的误差分析及数据处理	3
1.3 物理化学实验数据的表达方法	13
第 2 章 Origin 软件在物理化学实验数据处理中的应用	21
2.1 Origin 软件处理实验数据	21
2.2 Origin 软件简介	22
2.3 Origin 7.0 的基本操作	27
第 3 章 基础实验	33
实验 1 液体饱和蒸气压的测定——静态法	33
实验 2 燃烧热的测定	43
实验 3 凝固点降低法测定物质的摩尔质量	55
实验 4 双液系的气-液平衡相图	60
实验 5 二组分金属相图的绘制	71
实验 6 原电池电动势的测定及应用	79
实验 7 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	85
实验 8 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	94
实验 9 最大泡压法测定溶液的表面张力	102
实验 10 黏度法测定高聚物的平均摩尔质量	108
实验 11 电导法测定表面活性剂的临界胶束浓度	115
实验 12 磁化率的测定	119
第 4 章 综合与设计性实验	129
4.1 开设综合与设计性实验的意义	129
4.2 完成综合与设计性实验的一般步骤和要求	129
实验 1 用准一级反应的方法测定乙酸乙酯皂化反应速率常数	130
实验 2 H^+ 浓度对蔗糖转化反应速率影响的测定	132

实验 3 临界胶束浓度测定的比较	134
实验 4 无机盐和有机物的加入对十二烷基硫酸钠 CMC 的影响	136
实验 5 胶团形成的热力学函数及其影响因素的研究	139
实验 6 络合物组成及其不稳定常数的测定	141
实验 7 表面活性剂 SDS 对孔雀绿褪色反应的影响	143
实验 8 分光光度法测量配合物的稳定常数	144
实验 9 沸点升高法测定苯甲酸的摩尔质量	146
实验 10 表面张力法测定有机酸的临界胶束浓度	148
附录 部分物理化学常用数据表	150
附录 1 常用的基本物化常数	150
附录 2 国际单位制 (SI)	151
附录 3 物理化学实验中常用数据表	156

第1章 绪论

1.1 物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是化学教学体系中一门独立的课程，是继大学物理实验、无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验后的一门实验课程，起着承前启后的桥梁作用。物理化学实验涉及数学、物理、计算机、无机化学、分析化学、有机化学和物理化学等多学科的基础知识和基本原理的理解与运用，尤其与物理化学课程的关系最为密切。物理化学课程注重物理化学理论知识的掌握，而物理化学实验则要求学生能够熟练运用物理化学原理解决实际化学问题。在实验技能的培养方面，物理化学实验涉及精密仪器的使用和多种仪器的组装，是一门需要多学科理论与实践支撑的实践性很强的综合性课程，也是培养学生创新意识和创新能力的必须环节。

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，掌握物理化学的基本实验技术和技能。要求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，从而加深对物理化学基本理论的理解，增强解决实际化学问题的能力。通过本课程的学习，使学生既具备坚实的实验基础，又具有初步的科研能力，实现由学习知识与技能到进行科学研究的初步转变，为后续的毕业论文设计及将来从事化学理论研究和与化学相关的实践活动打下良好的基础。

物理化学实验课和其他实验课一样，一是着重培养学生的动手能力。物理化学是整个化学学科的基本理论基础，物理化学实验是物理化学基本理论的具体化、实践化，是对整个化学理论体系的实践检验。物理化学实验方法不仅对化学学科十分重要，而且在实际生活中也有着广泛的应用，如对温度、压力等物理性质的测量，恒温的应用等。因此，对于物理化学实验我们不应仅局限于化学的范围，而应该在弄懂原理的基础上举一反三，把我们所学的实验方法应用于实际，这样才能真正有所收获。二是着重强调实验方法的重要性。方法的好坏对实验结果有直接的影响，对于每个物理化学性质往往都有几种不同的方法加以测定，如测定液体的饱和蒸气压有静态法、动态法、气体饱和法等多种方法，而对实验数据的处理往往也有几种不同的方法。因此，我们要学会对不同方法加以分析比较，找出各自的优缺点，从而在实际应用中更得心应手。我们在实验过程中应注意提高自己实际工作的能力，要勤于动手，多开动脑筋，钻研问题，做好每个实验。为了做好实验，要求做到下列几点。

1.1.1 实验前的预习

学生在实验前应认真仔细阅读实验内容，预先了解实验的目的、原理，了解所用仪器的构造和使用方法，了解实验操作过程，明确本次实验中要测定什么量、最终求算什么量、用什么实验方法、使用什么仪器、控制什么实验条件等，做到心中有数。应参考物理化学教材

及有关资料,对实验方法有一个全面的了解,并在预习的基础上写出实验预习报告。预习报告要求写出实验目的、实验所需的仪器和试剂、实验步骤,并设计好实验数据记录表格等。预习报告应写在一个专用的本子上,并供实验时记录数据用,不得使用零散纸张记录,以保存完整的数据记录。

1.1.2 实验操作

在整个实验过程中,学生都应严格按照实验操作规程进行,并且应随时注意实验现象,尤其是一些反常的现象,不应放过,不要简单认为是自己操作失误就放弃了,应与指导老师商讨后再做出决定。记录实验数据和现象必须忠实、准确、完整,不得随意更改数据,或只记录“好”的数据,舍弃“不好”的数据。实验数据记录要表格化(应事先在预习报告本中设计好数据记录表格),字迹要清楚、整齐。在实验过程中还要积极思考,善于发现和解决实验中出现的各种问题。

1.1.3 实验报告

写实验报告是化学实验课程的基本训练,它能使学生在实验数据处理、作图、误差分析、问题归纳、逻辑思维等方面都得到训练和提高,也可为今后写科学研究论文打下良好的基础。

学生应独立完成实验报告,并在下次实验时交指导教师批阅。

物理化学实验报告一般应包括实验目的、简明原理、仪器及试剂、实验装置简图、实验操作步骤、原始数据和数据处理、结果和讨论等项,如图 1.1 所示。

物理化学实验报告要求	
实验名称	_____
班级	_____ 姓名 _____
同组者姓名	_____
室温	_____ 气压 _____
日期	_____
一、目的和要求	
二、简明原理	
三、仪器和试剂	
四、实验装置简图	
五、实验步骤(简要书写)	
六、实验注意事项	
七、原始数据和数据处理	
八、结果和讨论	

图 1.1

实验目的应简单明了,说明所用实验方法及研究对象。

实验原理主要阐明实验的理论依据,辅以必要的公式即可。

仪器装置用简图表示,并注明各部分名称(有时可用方块图表示)。

实验数据尽可能以表格形式表示，每一标题应有名称、单位。

把重点放在对数据的处理及对结果的讨论上。数据处理中应写出计算公式，并注明公式中所需的已知常数的数值，注意各数值所用的单位。需要计算的数据必须列出具体的算式，若计算结果较多时，也应用表格形式表示，并根据数据处理结果提炼实验结论。要求学生能熟练运用 Excel、Origin 等计算机软件制表和作图。图及数据与实验报告粘贴在一起。

讨论的内容可包括对实验现象的分析和解释，以及关于实验原理、操作、仪器设计、实验误差和实验的改进意见等问题的讨论，或实验过程中的一些典型现象的分析，实验结果可靠性的讨论及与文献数据进行对比，成功与否的经验教训的总结和做实验的心得体会等。

书写实验报告时，要求开动脑筋、钻研问题、耐心计算、仔细写作，字迹清楚整洁。通过写实验报告，达到加深理解实验内容，提高写作能力和培养严谨科学态度的目的。

1.1.4 实验室规则

(1) 实验时应遵守操作规则，遵守一切安全措施，保证实验安全进行。

(2) 遵守纪律，不迟到，不早退，保持室内安静，不大声谈笑，不到处乱走，不许在实验室内嬉闹及搞恶作剧。

(3) 使用水、电、煤气、药品试剂等都应本着节约和安全原则。

(4) 未经老师允许不得乱动精密仪器，使用时要爱护仪器，如发现仪器损坏，应立即报告指导教师并追查原因。

(5) 随时保持室内整洁卫生，火柴杆、纸张等废物只能丢入废物缸内，不能随地乱丢，更不能丢入水槽，以免堵塞。每个学生实验完毕后将玻璃仪器洗净，把实验桌面收拾好并擦干净。

(6) 实验时要集中注意力，认真操作，仔细观察，积极思考，实验数据要及时如实详细地记在预习报告本上，不得涂改和伪造，如有记错可在原数据上画一杠，再在旁边记下正确值。

(7) 实验结束后，由同学轮流值日，负责打扫整理实验室。公用仪器、试剂药品、公用实验桌面和实验室地面等要整理整洁，打扫干净，最后检查水、煤气、门窗是否关好，电闸是否拉掉，以保证实验室的安全。值日生要认真负责地做好值日工作。

实验室规则是人们长期从事化学实验工作的总结，是保持良好环境和工作秩序、防止意外事故、做好实验的重要前提，也是培养学生优良素质的重要措施。

1.2 物理化学实验中的误差分析及数据处理

1.2.1 有关数据处理的基本概念

1.2.1.1 真值和平均值

通过仪器测量某种物理量，仪器所示值称为测量值。在一定条件下，被测物理量客观存在的值称为真实值（真值）。真值在不同场合下有不同的含义，包括理论真值、规定真值和相对真值。

对于被测物理量，真值通常是个未知量，由于误差的客观存在，真值一般是无法测得的。

测量次数无限多时，根据正负误差出现的概率相等的误差分布定律，在不存在系统误差

的情况下，它们的平均值极为接近真值，因此在实验科学中将真值定义为无限多次观测值的平均值。

但实际测定的次数总是有限的，由有限次数求出的平均值，只能近似地接近于真值，可称此平均值为最佳值（或可靠值）。

常用的平均值有下面几种：

设 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 为各次的测量值， n 表示测量次数。

（1）算术平均值（这种平均值最常用）。

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1.1)$$

（2）均方根平均值。

$$\bar{x}_{\text{均方}} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n}} \quad (1.2)$$

（3）几何平均值。

$$\bar{x}_{\text{几何}} = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i} \quad (1.3)$$

1.2.1.2 量的测定

一切物理量的测定，可分为直接测量和间接测量两种。直接表示所求结果的测量称为直接测量，如用天平称量物质的质量、用量筒测量液体的体积等。若所求结果为数个测量值以某种公式计算而得，这种测量称为间接测量。在间接测量中，每个直接测量值的准确度都会影响最后结果的准确性。

通过误差分析，我们可以查明直接测量的误差对结果的影响情况，从而找出误差的主要来源，以便于选择适当的实验方法，合理配置仪器，寻求测量的有利条件。

1.2.2 误差分析

1.2.2.1 研究误差的目的

物理化学实验以测量物理量为基本内容，并对所测数据加以合理的处理，得出某些重要的规律，从而研究体系的物理化学性质与化学反应间的关系。然而在物理量的实际测量中，无论是直接测量的量，还是间接测量的量，由于测量仪器、方法以及外界条件的影响等因素的限制，使得测量值与真值（或实验平均值）之间存在着一个差值，我们称之为测量误差。

研究误差的目的，不是要消除它，因为这是不可能的；也不是使它小到不能再小，这不一定必要，因为要花费大量的人力和物力。在实验研究工作中，一方面要拟订实验的方案，选择一定精度的仪器和适当的方法进行测量；另一方面必须将测得的数据加以整理归纳，进行科学的分析，并寻求被研究体系变量间的关系规律。但由于仪器和感觉器官的限制，实验测得的数据只能达到一定程度上的准确。研究误差的目的，就是要根据实验的要求，对实验

应该和能够达到的精确度进行分析,从而选择合理的实验条件和方法,经济合理地选择仪器和使用试剂,确保实验结果可靠,并尽量降低成本和缩短实验时间;还应该运用误差知识,科学地分析处理数据,对所得数据给予合理的解释,抓住影响实验准确程度的关键,改进实验方法,提高实验水平。因此我们除了认真仔细地做实验外,还要有正确表达实验结果的能力,这两者同等重要。仅报告结果,而不同时指出结果的不确定程度的实验是没有价值的,所以我们要正确的误差概念,必须对误差产生的原因及其规律进行研究。

1.2.2.2 误差的种类

根据误差的性质和来源,可将测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差。

(1) 系统误差。

由某些固定不变的因素引起,这些因素影响的结果永远朝一个方向偏移,其大小及符号在同一组实验测量中完全相同。即在相同条件下,对某一物理量进行多次测量时,测量误差的绝对值和符号保持恒定(恒偏大或恒偏小),或随实验条件的改变按一定规律变化,这种测量误差称为系统误差。产生系统误差的原因有:

① 实验方法方面的缺陷。如使用了近似公式,或实验条件控制不严格,或测量方法本身受到限制。如据理想气体状态方程测量某种物质蒸气的相对分子质量时,由于实际气体与理想气体之间存在偏差,若不用外推法,测量结果总较实际的相对分子质量大。

② 仪器样品不良。如仪器零点偏差,温度计刻度不准,试剂纯度不符合要求等。

③ 操作者的不良习惯。如观察视线常偏高(或常偏低),计时常太早(或太迟)等。

系统误差决定了测量结果的准确度。通过校正仪器刻度、改进实验方法、提高药品纯度、修正计算公式等方法可减少或消除系统误差。但有时很难确定系统误差的存在,此时往往用几种不同的实验方法或改变实验条件,或者由不同的实验者进行测量,以确定系统误差的存在,并设法减少或消除之。

(2) 偶然误差。

它是由某些不能预料的因素所造成的。在相同条件下对某一物理量做多次测量时,每次的测量结果都会不同,它们围绕着某一数值无规则地变动,误差绝对值时大时小,符号时正时负,这种测量误差称为偶然误差。产生偶然误差的原因可能有:

① 实验者对仪器最小分度值以下的估读,每次很难相同。

② 测量仪器的某些活动部件所指测量结果,每次很难相同,尤其是质量较差的电学仪器最为明显。

③ 影响测量结果的某些实验条件如温度值,不可能在每次实验中都控制得绝对不变。

偶然误差在测量时不可能避免,不可能消除,也无法估计,但是它服从统计规律,即它的大小和符号一般服从正态分布。若以横坐标表示偶然误差 δ ,纵坐标表示实验次数 n (即偶然误差出现的次数),可得到图1.2,其中 σ 为标准误差。

由图中曲线可知:① σ 愈小,分布曲线愈尖锐,即偶然误差小的出现的概率大。② 分布曲线关于纵坐标呈轴对称,即误差分布具有对称性,说明误差出现的绝对值相等,且正负误差出现的概率相等。当测量次数 n 无限多时,偶然误差的算术平均值趋于零:

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

因此,为减小偶然误差,常常对被测物理量进行多次重复测量,以提高测量的精密度。

(3) 过失误差。

过失误差是一种与实际事实明显不符且无一定规律的误差,它主要是由实验人员粗心大意、操作不当造成的,如读错数据、记错或计算错误、操作失误等。在测量或实验时,只要认真负责是可以避免这类误差的。存在过失误差的观测值在实验数据整理时应该剔除。

1.2.2.3 准确度和精密度

准确度指的是测量值与真实值符合的程度。测量值越接近真实值,准确度越好。精密度指测量值的重现性及测量值有效数字的位数。测量值重现性好,有效数字位数多时,精密度就高。值得注意的是,测量的准确度和精密度是有区别的,精密度高的准确度不一定好;但若准确度好则需保证精密度要高。可以用射手打靶情况作一比喻,如图 1.3 所示,其中,图(a)表示准确度与精密度都很好;图(b)表示因能密集射中一个区域,其精密度很高,但准确度不高;图(c)表示准确度与精密度都不高。

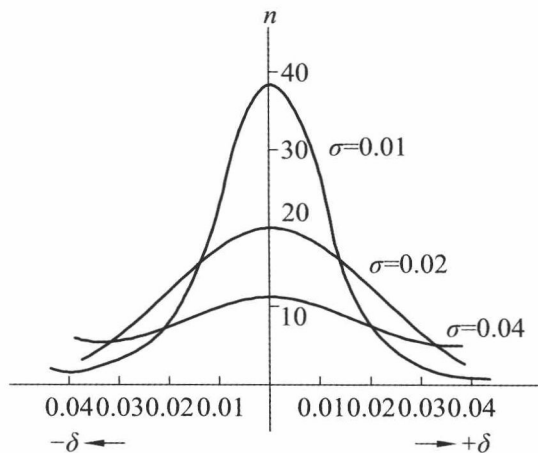


图 1.2 偶然误差正态分布曲线

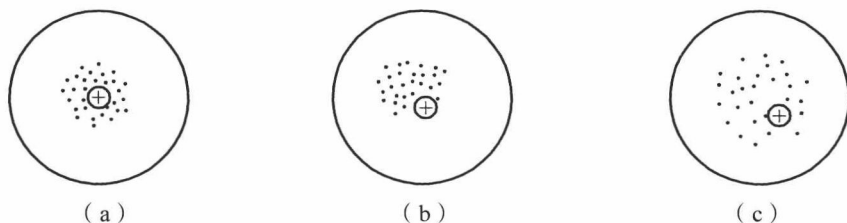


图 1.3 准确度与精密度示意图

应说明的是,真值一般是未知的或不可知的,通常以用正确的测量方法和经校正过的仪器进行多次测量所得算术平均值或文献手册上的公认值作为真值。

1.2.2.4 误差的表示方法

(1) 绝对误差、绝对偏差和相对误差。

$$\text{绝对误差 } \delta_i = \text{测量值 } x_i - \text{真值 } x_{\text{真}} \quad (1.4)$$

$$\text{绝对偏差 } d_i = \text{测量值 } x_i - \text{平均值 } \bar{x} \quad (1.5)$$

$$\text{平均值(或称算术平均值)} \bar{x} = \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) / n \quad (1.6)$$

式中, x_i 为第 i 次测量值, n 为测量次数。如前所述, $x_{\text{真}}$ 是未知的,习惯上以 $\bar{x}$ 作为 $x_{\text{真}}$,因而误差和偏差也混用而不加以区别。

$$\text{相对误差} = \frac{\delta_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.7)$$

绝对误差的单位与被测量的单位相同。而相对误差是无因次的，因此不同物理量的相对误差可以互相比。此外，相对误差还与被测量的大小有关。所以在比较各种被测量的精密程度或评定测量结果质量时，采用相对误差更合理些。

(2) 平均误差和标准误差。

$$\text{平均误差 } \bar{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\delta_i| \quad (1.8)$$

标准误差又称为均方根误差，以 σ 表示，定义为

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \delta_i^2} \quad (1.9)$$

其中， $n-1$ 称为自由度，是指独立测定的次数减去在处理这些测量值时所用外加关系条件的数目。当测量次数 n 有限时，式 (1.6) 为外加条件，所以自由度为 $n-1$ 。

用标准误差表示精密程度比用平均误差或平均相对误差好。用平均误差评定测量精度的优点是计算简单，缺点是可能把质量不高的测量掩盖了。而用标准误差时，测量误差平方后，较大的误差更显著地反映出来，更能说明数据的分散程度。因此在精密地计算测量误差时，大多采用标准误差。

(3) 仪器的精确度。

误差分析限于对结果的最大可能误差的估计，因而对各直接测量的量只要预先知道其最大误差范围就够了。当系统误差已经校正，而操作控制又足够精密时，通常可以用仪器读数精密度来表示测量误差范围。

如果没有精度表示，对于大多数仪器来说，最小刻度的 $1/5$ 可以看作其精密度，如玻璃温度计、液柱式压力（压差）计等。

1.2.2.5 可疑观测值的取舍

在平行测量中，当发现某个测量值偏离同组数据较多，或该测量值的偏差较大时，该测量值就是可疑值。可疑值是否舍弃，要根据误差理论进行分析。

下面介绍一种简便的判断方法。由概率论可知，误差大于 3σ 的测量值出现的概率只有 0.3%，通常把这一数值称为极限误差。所以，在一组相当多 ($n > 12$) 的数据中，误差大于 3σ 的数据可以舍弃。但若只有少数几次测量值，概率论已不适用，对此采取的方法是先略去可疑的测量值，计算平均值和平均误差 ε ，然后算出可疑值与平均值的偏差 d ，如果 $d \geq 4\varepsilon$ ，则此可疑值可以舍去，因为这种观测值存在的概率大约只有 0.1%。

要注意的另一问题是，舍弃的数据个数不能超出总数据数的 $1/5$ ，舍弃可疑测量值后剩余数据不能少于 4 个，且当一数据与另一或几个数据相同时，也不能舍去。上述这种对可疑测量值的取舍方法只能用于对原始数据的处理，其他情况则不能。

1.2.2.6 重现性测量平均值误差

由于偶然误差的影响,当同一人或不同的人对同一物理量进行重现性测量时,所得测量平均值往往是不同的,人们把这种误差称为平均值误差(足够多次平行测量的平均值误差用 $\sigma_{\bar{x}}$ 表示;有限次平行测量的平均值误差用 $s_{\bar{x}}$ 表示)。平均值误差由下式计算:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \quad s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (1.10)$$

1.2.2.7 测量结果的表达

表达测量结果时,不仅要列出测量平均值,还应给出测量误差,以便确定真实值出现的范围。对于无限多次平行测量,其结果可用下式表达:

$$x = \bar{x} \pm \sigma_{\bar{x}} \quad (P_r = 0.683) \quad (1.11)$$

式(1.11)表示的意义是:对某物理量进行无限多次平行测量时,真实值出现在 $(\bar{x} \pm \sigma_{\bar{x}})$ 范围内的概率(或置信度)为68.3%。但是,随着平行测量次数的改变以及要求的置信度不同,真实值出现的置信区间是不同的。根据统计学原理,对于有限次平行测量,可用下式作为测量结果的一般表达形式:

$$x = \bar{x} \pm t s_{\bar{x}} \quad (1.12)$$

式(1.12)中, t 为选定的某一置信度下的概率系数, t 值与平行测量次数(n)及所要求的置信度有关(可查表1.1)。

表 1.1 不同测量次数及不同置信度的 t 值

测量次数 n	置信度				
	50%	90%	95%	99%	99.5%
2	1.000	6.314	12.706	68.657	127.32
3	0.816	2.920	4.303	9.925	14.089
4	0.765	2.353	3.182	5.841	7.453
5	0.741	2.132	2.776	4.604	5.598
6	0.727	2.015	2.571	4.032	4.773
7	0.718	1.943	2.447	3.707	4.317
8	0.711	1.895	2.365	3.500	4.029
9	0.706	1.860	2.306	3.355	3.832
10	0.703	1.833	2.262	3.250	3.690
11	1.700	1.812	2.228	3.169	3.581
21	0.687	1.725	2.086	2.845	3.153
∞	0.674	1.645	1.960	2.576	2.807

1.2.2.8 平行测量次数的确定

从式(1.12)及表1.1可以发现,置信区间 $(\bar{x} \pm ts_{\bar{x}})$ 受测量平均值误差、置信度及平行测量次数的制约。对于指定的置信度,平行测量次数越多, t 值就越小,求出的置信区间就越窄,即测量平均值与真实值越接近;给出的置信区间越大,要求的平行测量次数就减少,但平均值偏离真实值的程度也可能越大。因此,对某物理量需要进行多少次平行测量,要根据实际需要而定。例如:如果要求置信度为90%,置信区间为 $(\bar{x} - 3s_{\bar{x}}) < x < (\bar{x} + 3s_{\bar{x}})$,则平行测量次数至少为3次;但如果要求置信度为95%,置信区间仍为 $(\bar{x} - 3s_{\bar{x}}) < x < (\bar{x} + 3s_{\bar{x}})$,则平行测量次数至少为5次;换一个角度说,如果要求置信度为90%,置信区间减小为 $(\bar{x} - 2s_{\bar{x}}) < x < (\bar{x} + 2s_{\bar{x}})$,则平行测量次数至少为7次。

1.2.2.9 间接测量结果的误差——误差传递

大多数物理化学数据的测量,往往是把一些直接测量值代入一定的函数关系式中经过数学运算才能得到,这就是前面曾涉及的间接测量。显然,每个直接测量值的准确度都会影响最终结果的准确度,这时需要进行直接测量误差对间接测量结果误差的影响分析,以确定最终结果的准确度。

(1) 平均误差和相对平均误差的传递。

设直接测量的物理量为 $u_1, u_2, \dots, u_n$,其平均误差分别为 $du_1, du_2, \dots, du_n$,最终结果为 N ,其函数关系为

$$N = f(u_1, u_2, \dots, u_n)$$

其全微分形式为

$$dN = \left(\frac{\partial N}{\partial u_1} \right)_{u_2, u_3, \dots} du_1 + \left(\frac{\partial N}{\partial u_2} \right)_{u_1, u_3, \dots} du_2 + \dots + \left(\frac{\partial N}{\partial u_n} \right)_{u_1, u_2, \dots} du_n \quad (1.13)$$

当各自变量的 Δu_i 很小时,可以代替 du_i ,并考虑在最不利的情况下,直接测量的误差不能抵消,从而引起误差的累积,故取绝对值。式(1.13)变为

$$\Delta N = \left| \frac{\partial N}{\partial u_1} \right| |\Delta u_1| + \left| \frac{\partial N}{\partial u_2} \right| |\Delta u_2| + \dots + \left| \frac{\partial N}{\partial u_n} \right| |\Delta u_n| \quad (1.14)$$

ΔN 称为函数 N 的绝对算术平均误差。

式(1.14)两边同除以 N (其中 $N = f(u_1, u_2, \dots, u_n)$)得

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{f} \left(\left| \frac{\partial N}{\partial u_1} \right| |\Delta u_1| + \left| \frac{\partial N}{\partial u_2} \right| |\Delta u_2| + \dots + \left| \frac{\partial N}{\partial u_n} \right| |\Delta u_n| \right) \quad (1.15)$$

$\frac{\Delta N}{N}$ 称为函数 N 的相对算术平均误差。

讨论直接测量值与结果的不同函数关系时,运用式(1.14)和(1.15)可以计算误差传递。部分函数的平均误差计算公式列于表1.2。

表 1.2 部分函数的平均误差计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$y = x_1 + x_2$	$\Delta y = \pm(\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\frac{\Delta y}{y} = \pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 + x_2} \right)$
$y = x_1 - x_2$	$\Delta y = \pm(\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\frac{\Delta y}{y} = \pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 - x_2} \right)$
$y = x_1 \times x_2$	$\Delta y = \pm(x_2 \Delta x_1 + x_1 \Delta x_2)$	$\frac{\Delta y}{y} = \pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$
$y = x_1 / x_2$	$\Delta y = \pm \left(\frac{x_2 \Delta x_1 + x_1 \Delta x_2 }{x_2^2} \right)$	$\frac{\Delta y}{y} = \pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$
$y = x^n$	$\Delta y = \pm(n x^{n-1} \Delta x)$	$\frac{\Delta y}{y} = \pm \left(n \frac{ \Delta x }{x} \right)$
$y = \ln x$	$\Delta y = \pm \left(\frac{\Delta x}{x} \right)$	$\frac{\Delta y}{y} = \pm \left(\frac{ \Delta x }{x \ln x} \right)$

(2) 间接测量结果的标准误差计算。

设函数为 $u = f(\alpha, \beta, \cdots)$ ，式中 α, β 的标准误差分别是 $\sigma_\alpha, \sigma_\beta, \cdots$ ，则 u 的标准误差应为

$$\sigma_u = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial \alpha} \right)^2 \sigma_\alpha^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial \beta} \right)^2 \sigma_\beta^2 + \cdots \right]^{\frac{1}{2}}$$

(1.16)

部分函数的标准误差计算公式列于表 1.3。

表 1.3 部分函数的标准误差计算公式

函数关系	绝对误差	相对误差
$y = x_1 \pm x_2$	$\sigma_y = \pm \sqrt{\sigma_{x_1}^2 + \sigma_{x_2}^2}$	$\frac{\sigma_y}{y} = \pm \left(\frac{\sqrt{\sigma_{x_1}^2 + \sigma_{x_2}^2}}{ x_1 \pm x_2 } \right)$
$y = x_1 \times x_2$	$\sigma_y = \pm \sqrt{x_2^2 \sigma_{x_1}^2 + x_1^2 \sigma_{x_2}^2}$	$\frac{\sigma_y}{y} = \pm \sqrt{\frac{\sigma_{x_1}^2}{x_1^2} + \frac{\sigma_{x_2}^2}{x_2^2}}$
$y = x_1 / x_2$	$\sigma_y = \pm \frac{1}{x_2} \sqrt{\sigma_{x_1}^2 + \frac{x_1^2}{x_2^2} \sigma_{x_2}^2}$	$\frac{\sigma_y}{y} = \pm \sqrt{\frac{\sigma_{x_1}^2}{x_1^2} + \frac{\sigma_{x_2}^2}{x_2^2}}$
$y = x^n$	$\sigma_y = \pm n x^{n-1} \sigma_x$	$\frac{\sigma_y}{y} = \pm \frac{n \sigma_x}{x}$
$y = \ln x$	$\sigma_y = \pm \frac{\sigma_x}{x}$	$\frac{\sigma_y}{y} = \pm \frac{\sigma_x}{x \ln x}$