

21

世纪高等院校教材

物理化学实验

袁誉洪 主编



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

物理化学实验

袁誉洪 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是在总结多年来实验教学经验的基础上编写而成,并融入部分科研成果。全书包括绪论、基础实验、综合实验、设计与研究型实验、实验技术与设备、附录(物理化学实验基础知识与技术试题、物理化学实验常用数据)。绪论介绍了物理化学实验的基本要求、安全知识和数据处理方法;基础实验部分编排了31个经典实验,这些内容既与物理化学课程紧密结合,又充分体现物理化学实验特点;此外,编排了10个综合实验,5个设计型实验和6个研究型实验,共52个实验。

本书适合于高等理工院校化学、化工、材料科学、生命科学、环境科学等相关专业本科生,也可供相关技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/袁誉洪主编. —北京:科学出版社,2008
21世纪高等院校教材
ISBN 978-7-03-023191-8

I. 物… II. 袁… 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(2008)第159866号

责任编辑:杨向萍 陈雅娴 孙 航 / 责任校对:陈丽珠
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

明辉印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年12月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008年12月第一次印刷 印张:19 1/2

印数:1—4 000 字数:370 000

定价:30.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈明辉〉)

《物理化学实验》编委会

主 编 袁誉洪(中南民族大学)

编 委(按姓氏拼音排序)

安从俊(武汉大学东湖分校)

陈栋华(中南民族大学)

陈 芳(湖北师范学院)

代忠旭(三峡大学)

邓克俭(中南民族大学)

胡卫兵(湖北民族学院)

黄正喜(中南民族大学)

蓝丽红(广西民族大学)

李金林(中南民族大学)

李 琳(中南民族大学)

李 昕(三峡大学)

吕康乐(中南民族大学)

聂光华(湖北民族学院)

宋昭华(武汉大学东湖分校)

孙 杰(中南民族大学)

唐万军(中南民族大学)

王利华(中南民族大学)

王树国(中南民族大学)

伍 明(中南民族大学)

杨天鸣(中南民族大学)

易回阳(湖北师范学院)

前 言

物理化学实验是综合性大学和理工科大学化学、化工、环境、材料、生命、药学等相关专业的一门重要的基础实验课程,也是培养学生基本素质和科研能力的重要教学环节。目前,国内外物理化学学科的改革正朝着强化创新意识与培养创新能力的方向发展,物理化学的教学模式与内容的改革也出现融合、综合的趋势,物理化学的内涵也随着科学的发展而有所变化。在此背景下,新的物理化学实验教材应运而生。

在整理二十多年来积累的教学资料以及使用多年的物理化学实验讲义的基础上,结合近年开展的综合、设计与研究型实验,我们根据教育部高等学校化学类专业教学指导分委员会关于“化学类专业教学基本内容和基本教学条件”的要求编写了本书。传统的物理化学实验教学模式中,学生做实验的主要目的局限于对物理化学理论和概念的验证、巩固、加深,对物理化学实验方法、实验技能和实验技术的掌握,对物理化学实验常用仪器使用方法的了解以及对动手能力和处理实验结果能力的培养等方面,而在培养创新意识和创新能力方面没有得到很好的强化。为了激发学生对物理化学实验的学习兴趣,提高学生的创新意识,使学生变被动学习为主动学习,我们一方面加强了基础实验内容,另一方面根据最新的研究成果编写了综合、研究型实验,如 Al_2O_3 载体孔径对 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 费-托合成催化性能影响、纳米钴酸锌的低温固相合成及其表征、金属磺化酞菁的合成与可见光催化降解活性艳红 X-3B、碳纳米管催化合成乳酸正丁酯、二氧化钛紫外线催化降解模拟染料废水以及功能材料合成的原位热动力学研究等。此外,还编写了设计型实验,组成了多层次、全面系统的实验训练内容,这无疑将对学生开阔科研视野,接触实际科研前沿,提高对所学知识的综合运用能力和科学创新意识起到促进作用。

本书的第1章、实验2、实验13~实验16、实验18、实验22、实验29、实验31、实验33、实验50、附录I和附录II由袁誉洪副教授编写;实验1、实验27、实验52由蓝丽红博士编写;实验3由陈芳副教授编写;实验4、实验12分别由代忠旭副教授和李昕副教授编写;实验5、实验7、实验19、实验20、实验24、实验28、实验41、实验47由王利华副教授编写;实验6、实验23分别由安从俊教授和宋昭华教授编写;实验8、实验10、实验21、实验39、实验42、实验44、实验46由唐万军副教授编写;实验9、实验34由黄正喜副教授编写;实验11、实验17、实验36、实验49和前言由陈栋华教授编写;实验25、实验26、实验30、实验38由王树国副教授编写;实验32由李琳副教授编写;实验35由李金林教授编写;实验37、实验45由易回阳

教授编写;实验 40、实验 51 由邓克俭教授、孙杰副教授和吕康乐博士合编;实验 43、实验 48 分别由胡卫兵教授和聂光华教授编写;第 5 章由伍明高级实验师编写。在读硕士研究生陈芮、阿古达木、魏琼、塔娜和张博做了一些辅助工作,袁誉洪副教授负责全书统稿和编排。中南民族大学化学与材料科学学院教学副院长杨天鸣副教授对本书给予了热情支持,并对具体工作进行协调和指导,编者深表谢意。

本书参考了已出版的多本物理化学实验教材,在此表示感谢。本书的编写自始至终得到了科学出版社、中南民族大学化学与材料科学学院以及参编的兄弟院校的大力支持和鼓励,才使得我们在较短的时间内完成书稿,在此谨表感谢。

全书承蒙首届国家级教学名师、物理化学国家级精品课程负责人、博士生导师、武汉大学汪存信教授审阅并提出了宝贵的修改意见,在此表示衷心的感谢。

由于水平有限,书中难免有缺点和不足之处,敬请读者赐教,不胜感激。如对本书有建议和意见,请与编者联系:yuanyh623@yahoo.com.cn。

编 者

2008 年 6 月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 物理化学实验的目的和要求	1
1.2 实验室的安全防护	2
1.3 误差分析	4
1.4 数据处理技术	11
1.5 实验数据的计算机处理——Excel 与 Origin 的应用	16
1.6 实验预习报告与总结报告的书写规范	22
第 2 章 基础实验	26
2.1 热力学	26
实验 1 恒温槽的装配和性能测试	26
实验 2 燃烧热的测定	29
实验 3 溶解热的测定	35
实验 4 甲基红的酸离解平衡常数的测定	38
实验 5 色谱法测定非电解质溶液热力学函数	41
实验 6 凝固点降低法测定摩尔质量	49
实验 7 纯液体饱和蒸气压的测量	52
实验 8 双液系的气-液平衡相图	55
实验 9 二组分简单共熔合金相图绘制	64
实验 10 差热-热重分析	67
2.2 电化学	72
实验 11 电导法测定弱电解质的离解平衡常数	72
实验 12 希托夫法测定离子迁移数	75
实验 13 原电池电动势的测定	78
实验 14 电势-pH 曲线的测定	84
实验 15 氯离子选择性电极的性能测试与应用	88
实验 16 线性电位扫描法测定金属的极化曲线	93
2.3 动力学	98
实验 17 过氧化氢催化分解反应速率常数的测定	98
实验 18 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	102

实验 19	旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	106
实验 20	丙酮碘化反应的速率方程	110
实验 21	化学振荡——B-Z 反应	114
实验 22	固体催化剂的活性评价	118
2.4	表面与胶体化学	125
实验 23	最大气泡法测表面张力	125
实验 24	电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度	129
实验 25	固体比表面积的测定——溶液吸附法	133
实验 26	固体比表面积的测定——BET 容量法	137
实验 27	电泳法测定胶体的电动势	140
实验 28	黏度法测定水溶性高聚物相对分子质量	144
2.5	结构化学	148
实验 29	溶液法测定极性分子的偶极矩	148
实验 30	磁化率的测定	154
实验 31	X 射线粉末衍射分析	159
第 3 章	综合实验	166
实验 32	非晶态 Ni-B 合金的制备以及退火温度对其结构的影响	166
实验 33	电动势的温度系数及化学反应热力学函数测定	169
实验 34	ABS 塑料表面电镀	174
实验 35	Al_2O_3 载体孔径对 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 费-托合成催化性能影响	177
实验 36	纳米钴酸锌的低温固相合成及其表征	185
实验 37	碳纳米管催化合成乳酸正丁酯	189
实验 38	MCM-41 分子筛的合成与表征	193
实验 39	固体碱催化剂催化合成生物柴油及燃烧热的测定	196
实验 40	金属磺化酞菁的合成与可见光催化降解活性艳红 X-3B	199
实验 41	用 DSC 确定聚合反应条件及活化能	203
第 4 章	设计与研究型实验	207
实验 42	化学反应平衡常数测定	207
实验 43	反应热量计测定中和热	207
实验 44	测定苯分子的共振能	208
实验 45	初始浓度不等时乙酸乙酯皂化反应速率常数测定	210
实验 46	温度对氨基甲酸铵分解反应平衡常数的影响	211
实验 47	固体酸催化酯化反应及动力学研究	212
实验 48	生物质废弃物热解特性的热重分析	214
实验 49	市场矿泉水中钙离子含量的评定	216

实验 50 锂离子电池 LiFePO_4/C 复合正极材料的制备及其性能	219
实验 51 二氧化钛的制备、表征和模拟染料废水的光催化降解	223
实验 52 功能材料合成的原位热动力学研究	227
第 5 章 实验技术与设备	231
5.1 温度测量、控制与热分析技术	231
5.1.1 温度、温标与温度计	231
5.1.2 温度测量与控制	232
5.2 压力的测量	234
5.2.1 压力与压力测量	234
5.2.2 真空技术	237
5.3 电子仪器	241
5.3.1 SWC-II _D 型精密数字温度温差仪	241
5.3.2 SWQR-I 型数字可控硅控温仪简介	242
5.3.3 DDS-307 型电导率仪	243
5.3.4 pH-25 型数字酸度计	245
5.3.5 UJ-25 型电位差计	247
5.3.6 SDC 型数字电位差综合测试仪	250
5.3.7 HDV-7C 晶体管恒电位仪	251
5.3.8 CHI-660B 电化学综合测试仪	254
5.3.9 ZP-WB 型数字微压差仪	255
5.3.10 PCM-1A 型精密电容测量仪	256
5.3.11 TYPE3086 型 X-Y 函数记录仪	256
5.4 光学仪器	258
5.4.1 721 型可见分光光度计与 752 型紫外-可见分光光度计	258
5.4.2 阿贝折射仪	260
5.4.3 光学度盘旋光仪与 WZZ-2 型自动旋光仪	264
5.5 流动法及色谱分析技术	266
5.5.1 流动实验技术	266
5.5.2 GC112A 型气相色谱仪	274
附录	280
附录 I 物理化学实验基础知识与技术试题	280
附录 II 物理化学实验常用数据	294

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实验课程,主要培养学生运用物理化学原理解决实际化学问题的能力。

通过物理化学实验的学习,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,培养求真务实的科学态度、严谨细致的实验作风、熟练准确的实验技能、灵活分析和解决问题的能力,为今后从事化学理论研究和与化学相关的实践工作打下良好的基础。

物理化学基本理论是整个化学学科的理论基础,而物理化学实验则将物理化学基本理论具体化,是对整个化学理论体系的实践检验。由于物理化学实验大都涉及比较复杂的精密物理仪器,测量技术往往是建立在一套完整的化学理论基础之上的,因此,理论和实践相结合在物理化学实验中显得特别重要。为了使每个学生做好每一个实验,在实验中取得尽可能大的收获,要求学生做好以下几点:

1) 实验前的预习

在实验前,学生应认真仔细地阅读实验内容,了解实验的目的、要求和实验原理,了解仪器的构造和使用方法,熟悉实验的操作步骤,写出符合要求的实验预习报告。大量实践表明,课前认真预习对减少仪器破损和试剂消耗、提高实验课程学习效率具有十分明显的作用。

2) 熟悉实验环境

学生进入实验室后,首先应仔细检查实验仪器和试剂的规格、数量是否符合要求,玻璃器皿是否有破损,如有不符合实验要求的应及时找指导教师或实验技术人员解决。注意记录实验实际使用的仪器型号名称、试剂纯度或浓度等,玻璃器皿均要求清洗干净。由于物理化学实验一般由两人合作完成,故应根据实验的难度和要求做好分工,以使实验有条不紊地进行。

3) 实验操作

实验过程是整个实验的核心。物理化学实验仪器价格较高、操作难度大,在实验过程中应严格遵守操作规程。严格控制实验条件,随时注意观察实验过程中出现的现象,详细认真地记录原始实验数据,切忌更改和随意丢弃实验数据!

实验完成后,应将实验数据交给实验指导教师检查或将实验数据输入计算机,

按要求进行数据检验处理。经指导教师认可之后,方能清洗玻璃器皿,整理实验仪器、试剂及所有与本实验有关的其他物品,并做好本人实验台面的清洁卫生工作。在指导教师在实验原始记录数据后签署姓名和日期后方可离开实验室。

所有在实验室经计算机处理所获得的实验结果仅供指导教师检查实验效果用,学生实验总结报告中的数据处理应按各实验的要求进行。

4) 实验总结报告

写出完整正确的实验总结报告是物理化学实验课程的重要内容。通过实验报告的书写,可使学生在数据处理、误差讨论、常见的物理化学现象的分析和解释、化学实验问题的解决等各方面的能力得到训练和提高,为今后从事科学研究、撰写研究论文打下良好的基础。

1.2 实验室的安全防护

实验室的安全防护是培养学生良好的实验素质,保证实验顺利进行,确保实验者和国家财产安全的重要问题。物理化学实验室常用到高温或低温条件、高压气体、真空系统、高电压、有毒物质等,随着现代技术的发展,精密自动化设备的使用也日益普遍,因此要求实验者必须掌握必要的安全防护知识和预防措施,将危害和损失降低到最小程度。

1. 高压储气瓶的安全防护

高压储气瓶是由无缝碳素钢或合金钢制成。物理化学实验室中常用的高压气体有氧气、氢气、氮气及二氧化碳气体等。我国劳动和社会保障部(现为人力资源和社会保障部)在2000年颁布了气瓶安全监察规程,规定了各类气瓶的色标和工作压力(表1-1)。

表 1-1 标准储气瓶的分类及色标

气瓶名称	外表面颜色	字样颜色	横条颜色	工作压力 /MPa	试验压力/MPa	
					水压试验	气压试验
氧气	天蓝	黑	—	15	22.5	15
氢气	深绿	红	红	15	22.5	15
氮气	黑	黄	棕	15	22.5	15
二氧化碳	黑	黄	—	12.5	19	12.5
氩气	灰	绿	—	15	22.5	15
氦气	棕	白	—	15	22.5	15

为安全起见,一般气瓶至少三年检验一次,腐蚀性气体气瓶至少两年检验一次,不合格的应予报废。气瓶放置地点要求远离热源、火种、配电柜、腐蚀性物质

等,气瓶应固定在支架、实验桌或墙壁上,特别是装有易燃、毒性和腐蚀性气体的气瓶更要注意安全,最好放在单独的房间里。

气体在使用时一定要在气瓶上安装减压阀,通常氧气和氮气都可使用正向右牙螺纹氧气减压阀,氢气只能使用专用的反向左牙螺纹氢气减压阀,二氧化碳和乙炔也有各自专用的减压阀,千万不可混用。

搬运气瓶时应关紧钢瓶上的总阀,拆除减压阀,旋上瓶帽,使用专门的搬运车。开启或关闭气瓶时,实验者应站在减压阀接管的侧面,并确认接头和管道无泄漏后才能继续使用。

对可燃性和毒性气体,应设法将用过的气体排放到室外,并保持室内通风良好。

使用高压氧气时,严禁在气瓶阀头、减压阀、接头及实验者的手、衣服、工具等上沾有油脂,因为高压氧气与油脂相遇会引起燃烧!

气瓶内的气体不应用尽,应保持不低于 0.1 MPa 的压力。

2. 用电安全防护

实验室所用电源主要是频率为 50 Hz 的交流电,分为单相 220 V 和三相 380 V 两种,除少数仪器设备外,实验室多用单相交流电,该电压远高于人体的安全电压 36 V,因此,在使用时要格外小心。

当有 1 mA 的电流通过人体时会有发麻和针刺的感觉;当电流达到 6~9 mA 时,手触碰电流就会立即缩回;若电流再高,人体肌肉就会强烈收缩,以致手抓到带电体后不能释放,而当通过人体的电流达到 50 mA 时就有生命危险。通过人体的电流与人体自身的电阻和所加的电压有关。人体内部组织的电阻约 1 k Ω ,皮肤电阻约 1 k Ω (潮湿时)至几十千欧(干燥时)。因此,国家规定 36 V、50 Hz 的交流电为安全电压,超过 45 V 就是危险电压,故用电时要特别小心,不要用潮湿的手操作电器,尤其不要用双手同时接触电器。各种电器设备外壳应妥善接地,万一不慎发生触电事故,其他人员千万不要直接用手施救,应迅速使用干燥的木棒、竹竿等绝缘物质将带电体与触电者的身体分开,附近有电源开关的应立即关闭电源,并对触电者进行急救,情况严重者应迅速就医。

因电引起火灾时,切忌使用水或酸碱泡沫灭火器灭火,应设法立即切断电源,用沙或二氧化碳灭火器等灭火。

单相交流电源的插座有两孔和三孔之分。两孔插座中,一孔为零线,一孔为火线(又称相线),因两孔插头、插座无法严格规定火线与零线的位置,存在严重的安全隐患,属淘汰品种;在三孔插座中,处于三角形顶端的孔为接地(符号 $\perp$),左下孔为零线(符号 N),右下孔为火线(符号 L)。使用前最好用试电笔确认一下,用手捏住试电笔的金属帽,用试电笔的金属触头接触要测量的电极,氖灯发出红光的是火线。

由于自耦调压器的初级和次级共用一个线圈,若将火线错接到公共端(自耦调压器的X端),即使将调压器调压指针调至0V,次级仍带有220V的电压,非常危险。因此在使用调压器时,一定要将零线连接至调压器的公共端(X端),并在使用前用试电笔确认一下。

3. 化学试剂的安全使用

大多数化学试剂具有不同程度的毒性,原则上应防止任何化学药品以任何方式进入人体。取用试剂时应注意避免试剂直接接触皮肤,要用牛角质或不锈钢药匙取样,取过试样后的试剂瓶应该立即盖好瓶盖。

浓硫酸具有强烈的吸水性,且溶于水会放出大量的热,故使用浓硫酸时应特别注意要将浓硫酸缓慢地注入水中,而不能将水倒入浓硫酸中,以防止灼伤和烧伤!

物理化学实验的主要目的之一是测定物质或系统的性能或特性,其二是提高实验技术和技能。只要能达到这样的目的,用什么试剂并不重要。因此,在物理化学实验中,常用低毒试剂代替高毒试剂,无毒试剂代替有毒试剂,以尽量减少使用具有毒性的和致癌可能性较大的试剂。在取用有毒气体、液体时,一定要在通风橱(柜)中操作。使用易燃易爆试剂时要特别注意远离火源!

物理化学实验室中常用的高危化学试剂如表1-2所示。

表 1-2 常见高危化学试剂及其危害性

试剂名称	状态	危害性	试剂名称	状态	危害性
浓硫酸	液态	强吸水、强氧化、强酸性	甲醇	液态	剧毒、致盲、易燃
浓硝酸	液态	强吸水、强氧化、强酸性	乙醚	液态	致迷(麻醉)、易燃
浓盐酸	液态	强酸性、强腐蚀性	无水乙醇	液态	易燃
重铬酸钾	固态	强氧化性	丙酮	液态	易燃
氢氧化钠	固态	强吸水、强碱性	环己烷	液态	易燃
氢氧化钾	固态	强吸水、强碱性	苯	液态	易燃、高毒、易渗透皮肤
汞	固态	高毒	氢气	气态	易燃、易爆
硝酸亚汞	固态	高毒、易渗透皮肤	氧气	气态	强助燃
溴水	液态	易挥发、高毒	硫化氢	气态	恶臭、高毒
氨水	液态	易挥发、腐蚀性、刺激性	氯气	气态	剧毒

1.3 误差分析

物理化学实验以测量物理量的数值为基本内容。在实际测量过程中,无论是直接测量,还是间接测量,由于受测量仪器、实验原理、实验方法及环境条件等诸多因素的限制,测量值与真值(或文献值)之间都存在着一定的差值,这个差值称为测

量误差。

可以根据仪器和试剂等的误差推算实验的误差,也可以根据实验的误差要求选择最合适的仪器和试剂。正确表达实验结果与实验本身具有同等重要的地位,只报告实验结果而不能同时指出结果的不确定程度的实验是没有价值的。因此,正确理解误差的概念极为重要。

1. 直接测量

将被测量直接与同一类量进行比较,用测量数据直接表达测量结果的方法称为直接测量。

直接测量又可分为直接读数法和比较法。直接读数法如米尺量长度、秒表记时间、温度计测温度、压力表测压强等;比较法如对消法测电动势、电桥法测电阻、天平称质量等。

2. 间接测量

由若干直接测定的数据,依据一定的理论,运用某种公式计算才能得到测量结果的方法称为间接测量。

绝大多数量是经过间接测量的方法获得的。例如,黏度法测定高聚物的相对分子质量、光度法测丙酮碘化反应的速率方程、旋光法测蔗糖转化反应的速率常数、电动势法测反应的热力学函数等。

3. 系统误差

在相同的测量条件下,对同一物理量进行无限多次测量时,测量误差的绝对值和符号保持恒定,所得结果的平均值 x_{∞} 与被测量的真值 $x_{真}$ 之间的差值称为系统误差。用公式表示即系统误差 $= x_{\infty} - x_{真}$,近似地有系统误差 $\approx \bar{x} - x_{真}$ 。

系统误差与下列因素有关:

(1) 仪器本身的精密度和灵敏度有限,如零点调整不当、刻度不准、天平砝码不准、响应时间长、试剂纯度不合要求等。

(2) 实验理论和方法的缺陷,如用克-克方程测定较高压力下的气-液相变的相变焓(气-液平衡时的气体与理想气体有较大差距)、黏度法测定高聚物的相对分子质量时溶液浓度过低或毛细管太粗(流出时间过短,近似公式误差大)、在较宽的浓度范围内用光度法测量次甲基蓝溶液的浓度(当该溶液的浓度范围较宽时不再符合朗伯-比尔定律)等。

(3) 个人的习惯性误差,如反应迟钝、色感不灵、读数偏高或偏低等。

(4) 仪器试剂使用时的环境因素,如温度、湿度、气压等应该保持不变的实验

条件实际发生了变化等。

系统误差产生的因素不一定能完全确定,故通常采用不同的实验条件甚至不同的实验方法或技术进行比较和验证,以便确定有无系统误差存在以及误差的性质,并设法消除或减少系统误差。

4. 偶然误差

偶然误差又称随机误差,指在相同条件下多次重复测量同一物理量 x_j 时,每次测定的结果都不相同,并围绕某一数值(无限多次测量的平均值 x_∞)不规则地变化,其误差的绝对值时大时小,符号时正时负的一类误差。公式为 $\delta_j = x_j - x_\infty$,当测量次数足够多时近似地有 $\delta_j \approx d_j = x_j - \bar{x}$,其中 d 为偏差。

随机误差是实验者不能预料的变量因素对测量的影响引起的,它在实验中总是存在的,无法完全避免,但它服从概率分布——正态分布曲线。由于该曲线具有对称性、单峰性和有界性,因此随着测量次数的增加,偶然误差的平均值趋于零:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{\delta} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{\infty} \delta_j = 0 \quad (1-1)$$

因此,为了减少偶然误差的影响,应尽可能对被测量进行多次测量,以提高实验测定的精度。

5. 过失误差

由于实验者在实验过程中不应有的失误而引起的误差,称为过失误差,如数据读取出错、数据记录失误、计算数据出错或实验条件失控引发其他突变等。只要实验者精心准备、细心操作、认真处理,过失误差是完全可以避免的。

6. 常用的几种平均值

(1) 算术平均

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j \quad (1-2)$$

(2) 加权平均(数学平均)

$$\bar{x} = \frac{k_1 x_1 + k_2 x_2 + \cdots + k_n x_n}{k_1 + k_2 + \cdots + k_n} = \sum_{j=1}^n k_j x_j / \sum_{j=1}^n k_j \quad (1-3)$$

式中, k_j 为 x 第 j 次测量的权重。

(3) 几何平均

$$\bar{x} = \left(\prod_{j=1}^n x_j \right)^{1/n} \quad (1-4)$$

7. 误差与精密度

注意:下列各式中的 $\sum f(x_j)$ 是 $\sum_{j=1}^n f(x_j)$ 的简写。

(1) 平均误差(也称绝对偏差,可表示精密度)

$$a = \frac{1}{n} \sum |x_j - \bar{x}| = \frac{1}{n} \sum |d_j| \quad (1-5)$$

偏差: $d_j = x_j - \bar{x}$

(2) 绝对误差(可表示准确度)

$$b = \frac{1}{n} \sum |x_j - x_{\text{真}}| \approx \frac{1}{n} \sum |x_j - x_{\text{标}}| \approx a \quad (1-6)$$

(3) 样本标准偏差(均方根误差)

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum (x_j - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-7)$$

(4) 平均值的标准偏差

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (x_j - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (1-8)$$

(5) 相对误差与相对精密度

相对误差

$$\frac{a}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-9)$$

相对精密度

$$\frac{\sigma_{n-1}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-10)$$

相对测量误差

$$\frac{\bar{x} - x_{\text{标}}}{x_{\text{标}}} \times 100\% \quad (1-11)$$

8. 间接测量的误差传递

由于间接测量的结果是由直接测量值经过一定的运算获得的,而对任何物理量的测量都是有误差的,这就必定导致间接测量值也存在测量误差,这就是误差的传递。

误差传递可分为平均误差传递和标准误差传递两类。误差分析的基本任务在于明确直接测量误差对间接测量误差的影响,找出函数的最大误差来源。

1) 平均误差的传递

考虑到最不利因素的正负误差不能抵消,从而引起误差积累,故计算式中各直接测定量的误差均取绝对值。因而,由此所得到的误差是最大可能的误差。

平均误差传递公式的推导采用求函数全微分,再将各自变量的微分用误差代替,并将各项取绝对值的方法进行。

设某间接测量量 y 与直接测量量 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 之间有如下关系:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

对该函数求全微分得

$$dy = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3, \dots, x_n} dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3, \dots, x_n} dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right)_{x_1, x_2, \dots, x_{n-1}} dx_n \quad (1-12)$$

当误差足够小时,将各自变量的微分用误差代替,略去下标,再根据误差理论即可得到平均误差传递计算公式:

$$\Delta y = \pm \left(\left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1 \right| + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2 \right| + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \Delta x_n \right| \right) = \pm \sum_{j=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial x_j} \Delta x_j \right| \quad (1-13)$$

若将原函数先取自然对数,再求全微分,可得到相对平均误差传递计算公式:

$$\frac{\Delta y}{y} = \pm \frac{1}{f} \left(\left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1 \right| + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2 \right| + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \Delta x_n \right| \right) = \pm \frac{1}{f} \sum_{j=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial x_j} \Delta x_j \right| \quad (1-14)$$

几种常见函数平均误差传递形式如表 1-3 所示。

表 1-3 常见函数平均误差传递形式

函数关系	绝对误差 Δf	相对误差 $\Delta f/f$
$f = ax \pm by$	$\pm (a\Delta x + b\Delta y)$	$\pm (a\Delta x + b\Delta y)/(ax \pm by)$
$f = axy$	$\pm a(y\Delta x + x\Delta y)$	$\pm \left(\left \frac{\Delta x}{x} \right + \left \frac{\Delta y}{y} \right \right)$
$f = axy^b$	$\pm a(y^b\Delta x + bx y^{b-1}\Delta y)$	$\pm \left(\left \frac{\Delta x}{x} \right + \left b \frac{\Delta y}{y} \right \right)$
$f = ax/y$	$\pm a(y\Delta x + x\Delta y)/y^2$	$\pm \left(\left \frac{\Delta x}{x} \right + \left \frac{\Delta y}{y} \right \right)$
$f = ax^b$	$\pm abx^{b-1}\Delta x = \pm \left bf \frac{\Delta x}{x} \right $	$\pm \left b \frac{\Delta x}{x} \right $
$f = ax^{by}$	$\pm abx^{by} \left(\left y \frac{\Delta x}{x} \right + \ln x \cdot \Delta y \right)$	$\pm by \left(\left \frac{\Delta x}{x} \right + \left \ln x \cdot \frac{\Delta y}{y} \right \right)$