

内 容 提 要

物理化学实验具有综合测量的特点,其原理和方法对各有关专业的专业实验和科学研究有一定的普遍意义。本书基本内容为三大部分:一、简要介绍实验的测量误差和数据处理方法;二、较详尽地介绍了物理化学各分支学科有代表性的 30 个实验,并进行了有所拓宽的进一步讨论;三、较系统地集中阐述了有普遍性的实验方法和有关实验技术。这样做希望能使学生对物理化学实验课程有比较完善的了解,为培养实践能力和创新能力打下必要的基础。

本书除了可作理工院校基础物理化学实验教材外,也可供从事化学实验室工作或从事化学研究工作的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/陈大勇,高永煜编. —上海:华东理工大学出版社,2000.12

ISBN 7-5628-1110-5

I. 物... II. ①陈...②高... III. 物理化学-实验 IV. 064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 56100 号

物理化学实验

陈大勇 高永煜 编

华东理工大学出版社出版发行 上海市梅陇路 130 号 邮编 200237 电话(021)64250306 网址 www.hdlgpress.com.cn 新华书店上海发行所发行经销 常熟大宏印刷厂印刷	开本 787 × 1092 1/16 印张 10.25 字数 245 千字 版次 2000 年 12 月第 1 版 印次 2000 年 12 月第 1 次 印数 1 - 4100 册
ISBN 7-5628-1110-5/O·51	定价:15.00 元

前 言

本书是华东理工大学多年来使用的《物理化学实验与技术》的修订本。在修订中,本书充分反映了我们近年来在教学改革、新实验开发方面的进展和成果。

物理化学实验是在大学物理、无机化学、有机化学和分析化学等实验基础上的一门综合性的基础化学实验,同时又是各化学学科的专业实验和科学研究的基本训练。因此,本书在内容安排上,将具体实验和实验技术并列。即除了安排必要的实验数据处理、测量误差分析和在物理化学各分支学科领域有代表性的 30 个实验外,还把温度与压力的测量和控制、光性测量、电化学测量等方面的原理、方法和技术独立设章,集中阐述。使学生对这些基本的测量有比较系统的了解和掌握,以有效地提高他们的实践动手能力,为今后开展科学实验工作打下基础。

本书的特点是:在实验原理的叙述上注意与物理化学理论课程的联系;着重说明在该实验中如何将实验目的通过一定的实验方法建立起来;每一实验的结尾有“进一步讨论”,对该实验的原理、方法、技术及其应用等方面进行较深入的讨论,以拓宽学生的视野,培养他们的创新能力。

本书的出版是我们物理化学教研室同仁们集体努力的结果。虞大红、孙瑛、朱洁、徐苹、金丽萍、秦松麟、张菊芳等都参与有关实验的开发并编写了部分初稿。全书是在叶汝强先生的指导下完稿的,并由吕瑞东先生进行了审阅。没有这两位先生的帮助,本书是不可能顺利出版的。华东理工大学出版社王席臻先生为本书的出版提出了宝贵的意见。编者在此对他们表示深切的谢意。

编者于华东理工大学

目 录

第一章 测量误差和实验数据处理	(1)
(一) 国际单位制(SI)与我国的法定计量单位	(1)
(二) 数据记录、有效数字及其运算规则	(2)
1. 数据记录	(2)
2. 数字修约规则	(3)
3. 有效数字运算规则	(3)
(三) 误差	(4)
1. 误差分类及产生原因	(4)
2. 准确度和精密度	(5)
3. 减免误差的方法	(5)
(四) 测定结果的数据处理	(6)
1. 平均误差	(6)
2. 标准误差	(7)
3. 可疑数据的取舍	(7)
(五) 实验数据的整理与表达	(8)
1. 列表法	(8)
2. 图解法	(8)
3. 数学方程表示法	(10)
(六) 误差传递及其应用	(13)
1. 函数相对误差的传递规律	(13)
2. 函数标准误差的传递规律	(13)
习题	(15)
第二章 实验	(16)
(一) 部分物质性质测定实验	(16)
实验 1 恒温槽使用与液体粘度的测定	(16)
实验 2 气体粘度的测定	(19)
实验 3 液体或固体密度的测定	(21)
实验 4 气压计的使用与液体摩尔质量的测定	(23)
(二) 热化学实验	(26)
实验 5 无机盐溶解热测定	(26)
实验 6 计算机联用测定有机物燃烧热	(29)

实验 7 温度滴定法测定弱酸的离解热	(33)
实验 8 差热分析	(36)
(三) 相平衡、化学平衡实验	(40)
实验 9 不同外压下液体沸点的测定	(40)
实验 10 环己烷-乙醇恒压气液平衡相图绘制	(42)
实验 11 凝固点下降法测定物质摩尔质量	(45)
实验 12 沸点升高法测定物质摩尔质量	(47)
实验 13 热重分析	(51)
实验 14 氨基甲酸铵分解平衡常数的测定	(53)
(四) 表面化学实验	(56)
实验 15 溶液表面张力测定	(56)
实验 16 沉降法测定粒度分布	(59)
实验 17 BET 容量法测定固体比表面积	(63)
(五) 化学动力学实验	(68)
实验 18 量气法测定一级分解反应速率系数	(68)
实验 19 蔗糖转化反应速率系数测定	(71)
实验 20 酯皂化反应动力学	(73)
实验 21 一氧化碳催化氧化反应动力学	(76)
实验 22 甲酸液相氧化反应动力学方程式的建立	(79)
实验 23 可燃气-氧气-氮气三元系爆炸极限的测定	(82)
实验 24 联机测定 B-Z 化学振荡反应	(85)
(六) 电化学实验	(89)
实验 25 强电解质溶液无限稀释摩尔电导的测定	(89)
实验 26 离子迁移数测定	(92)
实验 27 原电池反应电动势及其温度系数的测定	(94)
实验 28 金属钝化曲线的测定	(96)
(七) 结构化学实验	(100)
实验 29 分子磁化率测定	(100)
实验 30 分子介电常数和偶极矩的测定	(104)

第三章 基本测量原理与技术..... (108)

(一) 温度的测量与控制

1. 温标
2. 玻璃液体温度计
3. 热电偶
4. 电阻温度计
5. 饱和蒸气温度计
6. 恒温槽及其控温原理

(二) 压力的测量与控制

1. 压力单位	(121)
2. U 型液柱压力计	(121)
3. 气压计使用与读数校正	(123)
4. 电测压力计的原理	(125)
5. 恒压控制	(126)
6. 真空的获得与测量	(127)
(三) 光性测量	(130)
1. 折射率与阿贝 (Abbe) 折射仪	(130)
2. 旋光度与旋光仪	(132)
3. 光的吸收与分光光度计	(134)
(四) 电化学测量	(137)
1. 电导、电导率及其测量	(137)
2. 抵消法测量原电池电动势	(139)
3. 参比电极与盐桥	(141)
4. 电极的预处理	(142)
第四章 附录	(144)
(一) 实验仪器设备使用简介	(144)
1. SG-3 复合真空计	(144)
2. JK-100 型高真空抽气机组	(144)
3. DWT-702 精密温度自动控制仪	(145)
4. PHS-2 型酸度计	(145)
5. DDS-307 型电导率仪	(146)
6. UJ-25 型高电势电位差计	(147)
7. ZH ₂ -B 型平衡指示仪	(147)
8. JH2X 型数字式恒电位仪	(147)
9. PCM-1A 型精密电容测量仪	(148)
10. CT5A 型高斯计	(148)
11. SDC 数字电位差综合测试仪	(149)
(二) 国际单位制辅助单位和部分实验数据表	(149)
1. SI 辅助单位、具有专门名称的导出单位与十进倍数的词头	(149)
2. 我国选定的非国际单位制单位	(150)
3. 不同温度下水的密度、表面张力、粘度、蒸气压	(151)
4. 镍铬-考铜热电偶(EA-2)分度表	(152)
5. 30.0℃ 环己烷-乙醇二元系组成(以环己烷摩尔分数表示)-折射率对照表	(153)
(三) 参考书目	(155)

第一章 测量误差与实验数据处理

(一) 国际单位制(SI)和我国的法定计量单位

任何一个物理量都是用数值和单位的组合来表示,即:

$$\text{数值} \times \text{单位} = \text{量}$$

其中“数值”是将某一物理量与该物理量的标准量进行比较,所得到的比值,其测得的物理量必须注明单位,否则就没有意义。

我国对于“单位”有明确的法定计量单位的规定,是在国民经济、科学技术、文化教育等一切领域必须执行的强制性国家标准。我国的法定计量单位等效采用国际标准。它包括国际单位制的基本单位、辅助单位、导出单位;由以上单位构成的组合形式单位;由词头和以上单位所构成的十进制倍数和分数单位(见本书第四章(二)1);可与SI并用的我国法定计量单位(见本书第四章(二)2)。

国际单位制是在米制基础上发展起来的国际通用单位制,经过几届国际计量大会的修改,已发展成为由7个基本单位、两个辅助单位和19个具有专门名称的单位制。所有的单位都有1个主单位,利用十进制倍数和分数的20个词头,可组成十进倍数单位和分数单位。SI概括了各门科学技术领域的计量单位,形成有机联系、科学性强、命名方法简单、使用方便的体系,已被许多国家和国际性科学技术组织所采用。SI的基本单位及其定义见表1-1。至于SI的完整叙述和讨论,可参阅有关书刊以及我国的国家标准GB 3100—93、GB 3101—93、GB3102.1—93~GB3102.13—93等文件。

表 1-1 SI 基本单位及其定义

量的单位	单位名称	单位符号	定 义
长 度	米	m	光在真空中 $(1/299\,792\,458)\text{s}$ 时间间隔内所经路径的长度
质 量	千克(公斤)	kg	等于国际千克原器的质量
时 间	秒	s	铯-133 原子基态的两个超精细能级之间跃迁所对应的辐射的 $9\,192\,631\,770$ 个周期的持续时间
电 流	安[培]	A	在真空中,截面积可忽略的两根相距 1m 的无限长平行圆直导线内通以等量恒定电流时,若导线间相互作用力在每米长度上为 $2 \times 10^{-7}\text{N}$,则每根导线中的电流为 1A
热力学温度	开[尔文]	K	水三相点热力学温度的 $1/273.16$
物质的量	摩[尔]	mol	是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与 0.012kg 的碳-12 的原子数目相等。在使用摩尔时,基本单元应予指明,可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子,或是这些粒子的特定组合
发光强度	坎[德拉]	cd	一光源在给定方向上的发光强度,该光源发出频率为 $540 \times 10^{12}\text{Hz}$ 的单色辐射,且在此方向上的辐射强度为 $(1/683)\text{W/sr}$

在使用 SI 时,应注意以下几点关于单位与数值的规定:

(1) 组合单位相乘时应该用圆点或空格,不用乘号。如密度单位可写成: $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 kgm^{-3} 或 kg/m^3 ,不可写成 $\text{kg} \times \text{m}^{-3}$ 。

(2) 组合单位中不能用一条以上的斜线。如 $\text{J/K} \cdot \text{mol}$,不可写成 J/K/mol 。

(3) 对于分子无量纲,分母有量纲的组合单位,一般用负幂形式表示。如 K^{-1} 、 s^{-1} ,不可写成 $1/\text{K}$ 、 $1/\text{s}$ 。

(4) 任何物理量的单位符号应放在整个数值的后面。如 1.52m 不可写作 $1\text{m}52$ 。

(5) 不得使用重叠的冠词。如 nm (纳米)、 Mg (兆克),不可写作 $\text{m}\mu\text{m}$ (毫微米)、 kkg (千千克)。

(6) 数值相乘时,为避免与小数点相混,应采用乘号不用圆点,如 2.58×6.17 不可写作 $2.58 \cdot 6.17$ 。

(7) 组合单位中,中文名称的写法与读法应与单位一致。如比热单位是 $\text{J/kg} \cdot \text{K}$,即“焦耳每千克开尔文”,不应写或读为“每千克开尔文焦耳”。

(二) 数据记录、有效数字及其运算规则

1. 数据记录

为了得到准确的实验结果,不仅要准确地测量物理量,而且还应正确地记录测得的数据和计算,所记录的测量值的数字不仅是表示数量的大小,而且要正确地反映测量的准确度。例如分析天平称得某份试样的质量为 0.5120g ,该数值中 0.512 是准确的,最后一位数字“0”是可疑的,可能有正负一个单位的误差,即该试样实际质量是在 $0.5120 \pm 0.0001\text{g}$ 范围内的某一数值。此时称量的绝对误差为 $\pm 0.0001\text{g}$;相对误差为:

$$\frac{\pm 0.0001}{0.5120} \times 100\% = \pm 0.02\%$$

若将上述称量结果写成 0.512g ,则意味着该份试样的实际质量将为 $0.512 \pm 0.001\text{g}$ 范围内的某一数值,即称量的绝对误差为 $\pm 0.001\text{g}$,相对误差也将变为 $\pm 0.2\%$ 。可见在记录测量结果时,于小数点后末尾多写或少写一位“0”数字,从数学角度看,关系不大,但是所反映的测量准确度无形中被夸大了 10 倍或缩小为原来的 $1/10$ 。除了末位数字是估计值外,其余数字都是准确的,这样的数字称为“有效数字”。

数字“0”在数据中具有双重意义。它既可作为有效数字使用,如上例的情况;在另一种场合,则仅起定位的作用,如称得另一试样质量为 0.0769g ,此数据仅有三位有效数字,数字前面的“0”只起定位作用。在改换单位时,并不能改变有效数字的位数,如滴定管读数 20.30mL ,两个“0”都属有效数字,若换算成以升为单位,则为 0.02030L ,这时前面的两个“0”则是定位用的,不属有效数字。当需要在数的末尾加“0”作定位用时,宜采用指数形式表示,如质量为 14.0g ,若以毫克为单位,应写成 $1.40 \times 10^4\text{mg}$,不会引起有效数字位数的误解,若写成 $14\,000\text{mg}$,就易误解为五位有效数字。

2. 数字修约规则

实验中所测得的各个数据,由于测量的准确程度不完全相同,因而其有效数字的位数可能也不相同,在计算时应弃去多余的数字进行修约。过去人们采用“四舍五入”的数字修约规则。现在根据我国国家标准(GB),应采用下列规则:

(1) 在拟舍弃的数字中,若左边的第一个数字小于5(不包括5)时,则舍去。例14.243 2→14.2。

(2) 在拟舍弃的数字中,若左边的第一个数字大于5(不包括5)时,则进一。例26.484 3→26.5。

(3) 在拟舍弃的数字中,若左边的第一个数字等于5,其右边的数字并非全部为零时,则进一。例1.050 1→1.1。

(4) 在拟舍弃的数字中,若左边的第一个数字等于5,其右边的数字皆为零时,所拟保留的末位数字若为奇数则进一,若为偶数(包括0),则不进。例

$$\begin{array}{ll} 0.350\ 0 \rightarrow 0.4 & 12.25 \rightarrow 12.2 \\ 0.450\ 0 \rightarrow 0.4 & 12.35 \rightarrow 12.4 \\ 1.050\ 0 \rightarrow 1.0 & 1\ 225.0 \rightarrow 1\ 220 \\ 1\ 235.0 \rightarrow 1\ 240 \end{array}$$

(5) 所拟舍去的数字,若为两位以上数字时,不得连续进行多次修约,例需将215.454 6修约成三位,应一次修约为215。

若215.454 6→215.455→215.46→215.5→216,则是不正确的。

3. 有效数字运算规则

在实验过程中,往往需经过几个不同的测量环节,然后再依计算式求算结果,在运算过程中,要注意按照下列规则合理取舍各数据的有效数字位数。

(1) 加减运算中,结果数字的小数点后所取的位数应与各数中最少者相同,如:

$$7.85 + 26.136\ 4 - 8.647\ 38 = 15.34$$

(2) 乘除运算中,结果的有效数字的位数应以相对误差最大(即位数最少)的数据为准,如:

$$\frac{0.078\ 25 \times 12.0}{6.781} = 0.138$$

(3) 若一数据的第一位有效数字为8或9时,则有效数字的位数可多算一位,如:8.42可看作四位有效数字。

(4) 计算式中用到的常数,如 π 、 e 以及乘除因子 $\sqrt{3}$ 、 $\frac{1}{2}$ 等,可以认为其有效数字的位数是无限的,不影响其它数字的修约。

(5) 对数计算中,对数小数点后的位数应与真数的有效数字位数相同,如 $[\text{H}^+] = 7.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $\text{pH} = 4.10$ 。

(6) 大多数情况下,表示误差时,取一位有效数字即已足够,最多取两位。

(三) 误差

在测量任何一个物理量时,人们发现,即使采用最可靠的方法,使用最精密的仪器,由技术很熟练的人员操作,也不可能得到绝对准确的结果。同一个人在相同条件下,对同一试样进行多次测定,所得结果也不会完全相同。这表明,误差是客观存在的。因此有必要了解误差产生的原因,出现的规律,减免误差的措施,并且学会对所得数据进行归纳、取舍等一系列处理方法,使测定结果尽量接近客观真实值。

1. 误差分类及产生原因

根据误差的来源和特点,误差可分为系统误差(或称可测误差)和偶然误差(或称随机误差、未定误差)。

系统误差 是由于测定过程中某些经常性的原因所造成的误差,它对测量结果的影响比较恒定,会在同一条件下的多次测定中重复地显示出来,使测定结果系统地偏高或偏低。但是系统误差中也有的对测定结果的影响并不恒定,甚至实验条件变化时,误差的正负值也将改变。例如标准溶液因温度变化而影响溶液的体积,从而使其浓度变化,这种影响属于不恒定的影响,但如果掌握了溶液体积随温度变化的规律,对测量结果作适当校正,仍可使误差接近消除。

产生系统误差的具体原因有:

测定方法不当——测定方法本身不够完善,如反应不完全,指示剂选择不当;或者由于计算公式不够严格,公式中系数的近似性,而引入的误差。

仪器本身缺陷——测定中用到的砝码、容量瓶、滴定管、温度计等未经校正,仪表零位未调好,指示值不正确等仪器系统的因素造成的误差。

环境因素变化——测定过程中温度、湿度、气压等环境因素变化,对仪器产生影响而引入误差。

试剂纯度不够——如试剂中含有微量杂质或干扰测定的物质,所使用的去离子水(或蒸馏水)不合规格,也将引入误差。

操作者的主观因素——如有的人对某种颜色的辨别特别敏锐或迟钝;记录某一信号的时间总是滞后;读数时眼睛的位置习惯性偏高或偏低;又如在滴定第二份试样时,总希望与第一份试液的滴定结果相吻合,因此在判断终点或读取滴定管读数时,可能就受到“先入为主”的影响。

偶然误差 是由于测定过程中各种因素的不可控制的随机变动所引起的误差。如观测时温度、气压的偶然微小波动,个人一时辨别的差异,在估计最后一位数值时几次读数不一致。偶然误差的大小、方向都不固定,在操作中不能完全避免。

除了上述两类误差之外,往往可能由于工作上的粗枝大叶,不遵守操作规程,以及丢损试液、加错试剂、看错读数、记录出错、计算错误等,而引入过失误差,这类“误差”实属操作错误,无规律可循,对测定结果有严重影响,必须注意避免。对含有此类因素的测定值,应予剔除,不能参加计算平均值。

2. 准确度和精密度

准确度 是指测定值 x 与真值 μ 的接近程度,两者差值越小,测定结果的准确度越高。准确度的高低,可用绝对误差和相对误差表示:

$$\text{绝对误差} = x - \mu$$

$$\text{相对误差} = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\%$$

相对误差表示误差在真实值中所占的百分率。相对误差与真实值和绝对误差两者的大小有关,用相对误差表示各种情况下的测定结果的准确度更为确切、合理。

绝对误差和相对误差都有正值和负值。正值表示测定结果偏高,负值表示测定结果偏低。

精密度 是指在确定条件下,反复多次测量所得结果之间的一致程度。用偏差表示个别测定值 x_i 与几次测定平均值 $\bar{x}$ 之间的差,有绝对偏差和相对偏差之分。

$$\text{绝对偏差 } d = x_i - \bar{x}$$

$$\text{相对偏差} = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\%$$

精密度表示测定结果的重现性。

应该指出,准确度和精密度是两个不同的概念,图 1-1 可说明二者的关系。甲、乙、丙、丁 4 人测定同一试样中的铁含量,甲的准确度、精密度均好,结果可靠;乙的精密度高,但准确度低;丙的准确度和精密度均差;丁的平均值虽然接近真值,但由于精密度差,其结果也不可靠。可见精密度是保证准确度的先决条件。精密度差,所得结果不可靠,但精密度高不一定保证其准确度也高。

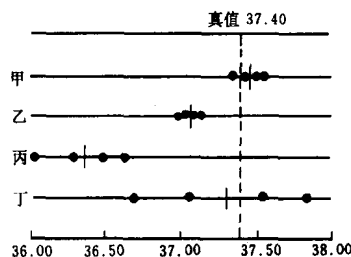


图 1-1 不同工作者分析同一试样的结果
(·表示个别测定, | 表示平均值)

这里要注意的是,由于真值往往不可能知道,在克服了系统误差后,可认为无限多次测定的平均值即为真值: $\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = \mu$ 。所以本书以后不再使用“偏差”,而统一使用“误差”。

3. 减免误差的方法

根据不同类型的误差采取相应的措施减免误差,系统误差可采取下列方法:

对照试验 选用公认的标准方法与所采用的测定方法对同一试样进行测定,找出校正数据,消除方法误差。或用已知含量的标准试样,用所选测定方法进行分析测定,求出校正数据。对照试验是检查测定过程中有无系统误差的最有效方法。

空白试验 在不加试样的情况下,按照试样的测定步骤和条件进行测定,所得结果称为空白值。从试样的测定结果中扣除空白值,就可消除由试剂、去离子水或蒸馏水及所用器皿引入杂质所造成的系统误差。

仪器校正 实验前对所使用的砝码、容量器皿或其它仪器进行校正,求出校正值,提高测量准确度。

偶然误差虽然由偶然因素引起,但其出现规律可用正态分布曲线表示,如图 1-2 所示。由图可知偶然误差的规律是:

- (1) 绝对值相等的正误差、负误差出现的几率几乎相等;
- (2) 小误差出现几率大,大误差出现几率小;
- (3) 很大误差出现的几率近于零。

表征正态分布曲线的函数形式亦称为高斯方程:

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right]$$

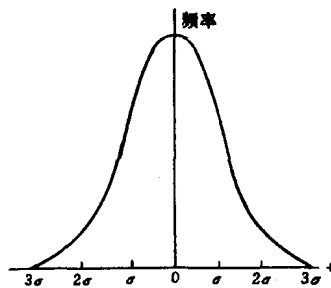


图 1-2 偶然误差的正态分布曲线

式中 y —偶然误差的几率;

x —各个测定值;

σ —测定的标准偏差(关于 σ 的讨论见下节);

μ —正态分布的总体平均值,在消除了系统误差后,即为真值。

正态分布函数中有两个参数,真值 μ 表征数据的集中趋势,是曲线最高点所对应的横坐标。另一参数为标准偏差 σ ,表征测定数据的离散性,它取决于测定的精密度, σ 小,曲线峰形窄,数据较集中; σ 大,曲线峰形宽,数据分散。

从偶然误差的规律可知,在消除系统误差情况下,平行测定的次数越多,测得值的平均值越接近真值,因此可适当增加测定次数,减少偶然误差。

(四) 测定结果的数据处理

在对所需的物理量进行测量之后,一般应校正系统误差和剔除错误的测定结果,然后计算出结果可能达到的准确范围。首先要把数据加以整理,剔除由于明显的原因而与其它测定结果相差甚远的那些数据,对于一些精密度似乎不甚高的可疑数据,则按照本节所述的 Q 检验(或根据实验要求,按照其它规则)决定取舍,然后计算数据的平均值、各数据对平均值的误差、平均误差与标准误差,最后按照要求的置信度求出平均值的置信区间。

1. 平均误差 (亦称算术平均误差)

通常用来表示一组数据的分散程度,即结果的精密度,计算式为:

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}$$

式中 $\bar{d}$ 为平均误差; x_i 为各个测定值; $\bar{x}$ 为几次测定的平均值。

相对平均误差为: $\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$

用平均误差表示精密度比较简单,但有时数据中的大误差得不到应有的反映。如下面两组 $x_i - \bar{x}$ 的数据:

	A 组	B 组
$x_i - \bar{x}$	+0.26	-0.73
	-0.25	+0.22
	-0.37	+0.51
	+0.32	-0.14
	+0.40	0.00
	+0.40	0.00
$\bar{d}$	0.32	0.32

两组测定结果的平均误差虽然相同,但 B 组中明显出现一个大的误差,其精密度不如 A 组好。

2. 标准误差

当测定次数趋于无穷大时,总体标准误差 σ 计算式为: $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}}$

在实际的测定工作中,只作有限次数的测定,根据几率可以推导出在有限测定次数时的样本标准误差 S 可计算如下: $S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ 。

上例中两组数据的样本标准误差分别为: $S_A = 0.36$, $S_B = 0.46$ 。可见标准误差比平均误差能更灵敏地反映出大误差的存在,因而能较好地反映测定结果的精密度。

相对标准误差亦称变异系数(CV),其计算式为: $CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$ 。

3. 可疑数据的取舍

在实际工作中,常常会遇到一组平行测定中有个别数据远离其它数据,在计算前必须对这种可疑值进行合理的取舍,若可疑值不是由明显的过失造成的,就要根据偶然误差分布规律决定取舍。现介绍一种确定可疑数据取舍的方法—— Q 检验法。

当测定次数在 3~10 次时,根据所要求的置信度按照下列步骤,对可疑值进行检验,再决定取舍。

(1) 将各数据按递增的顺序排列: $x_1, x_2, \dots, x_n$, 其中 x_1 或(和) x_n 为可疑值;

(2) 求出

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad \text{或} \quad Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$

(3) 根据测定次数 n 和要求的置信度(如 90%)查表 1-2 得出 $Q_{0.90}$;

(4) 将 Q 与 $Q_{0.90}$ 相比,若 $Q > Q_{0.90}$ 则弃去可疑值,否则应予保留。

在 3 个以上数据中,需要对一个以上的可疑数据用 Q 检验决定取舍时,首先检验相差较大的值。

表 1-2 不同置信度下,舍弃可疑数据的 Q 值表

测定次数 n	$Q_{0.90}$	$Q_{0.95}$	$Q_{0.99}$
3	0.94	0.98	0.99
4	0.76	0.85	0.93
5	0.64	0.73	0.82
6	0.56	0.64	0.74
7	0.51	0.59	0.68
8	0.47	0.54	0.63
9	0.44	0.51	0.60
10	0.41	0.48	0.57

(五) 实验数据的整理与表达

取得实验数据后,应进行整理、归纳,并以简明的方法表达实验结果,通常有列表法、图解法和数学方程表示法 3 种,可根据具体情况选择使用。现将 3 种表示法分别介绍于后。

1. 列表法

将一组实验数据中的自变量和因变量的数值按一定形式和顺序一一对应列成表格。制表时需注意以下事项:

(1) 每一表格应有序号及完整而又简明的表名。在表名不足以说明表中数据含义时,则在表名或表格下方再附加说明,如有关实验条件、数据来源等。

(2) 表格的首栏应以 $\frac{\text{物理量}}{\text{单位}}$ 的形式表示,如 V/mL 、 p/MPa 、 T/K 等,这样表格中所列的即为纯数。

(3) 自变量的数值常取整数或其它方便的值,其间距最好均匀,并按递增或递减的顺序排列。

(4) 表中所列数值的有效数字位数应取舍适当;同一纵行中的小数点应上下对齐,以便相互比较;数值为零时应记作“0”,数值空缺时应记一横划“—”。

(5) 直接测量的数值可与处理的结果并列在一张表上,必要时在表的下方注明数据的处理方法或计算公式。

列表法简单易行,不需要特殊图纸(如方格纸)和仪器,形式紧凑,又便于参考比较,在同一表格内,可以同时表示几个变量间的变化情况。实验的原始数据一般采用列表法记录。

2. 图解法

将实验数据按自变量与因变量的对应关系标绘成图形,能够把变量间的变化趋向,如极大、极小、转折点、变化速率以及周期性等重要特征直观地显示出来,便于进行分析研究,是整理实验数据的重要方法。

为了能把实验数据正确地用图形表示出来,需注意以下一些作图要点:

(1) 图纸的选择 通常多用直角坐标纸,有时也用半对数坐标纸或对数坐标纸,在表达三组分体系相图时,则选用三角坐标纸。

(2) 坐标轴及分度 习惯上以 x 轴代表自变量, y 轴代表因变量,每个坐标轴应以 $\frac{\text{物理量}}{\text{单位}}$ 的形式注明,如 $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, λ/nm , T/K 等。坐标分度应便于从图上读出任一点的坐标值,而且其精度应与测量的精度一致。每格所代表的变量值以 1、2、4、5 等数量为最方便,不宜采用 3、6、7、9 等数量;通常可不必拘泥于以坐标原点作为分度的零点。曲线若系直线或近乎直线,则应使图形位于坐标纸的中央位置或对角线附近。

比例尺的选择对于正确表达实验数据及其变化规律也很重要。图 1-3 为根据同一组苯甲酸的紫外吸收光谱的实验数据所绘制的图形,其中图(a)为正确图形,各点数值的精度与实验测量的精度相当,曲线显出吸收峰的情况;图(b)的波长坐标轴比例太大,其精度超过实际情况;图(c)的波长坐标轴比例太大,而吸光度轴比例又太小,精度与实际情况都不相符,未能充分显示出吸收峰的规律。

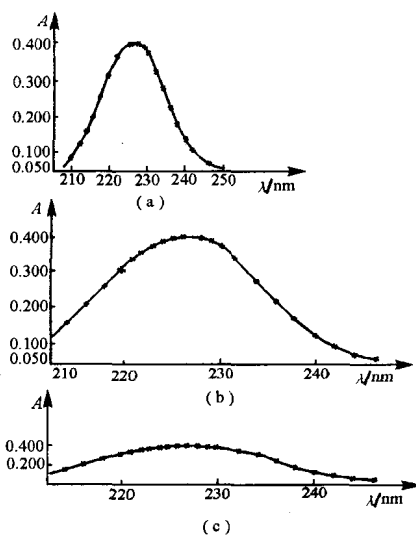


图 1-3 苯甲酸的紫外吸收光谱

(a)正确图形; (b)波长坐标比例太大; (c)纵、横轴比例都不妥当

(3) 作图点的标绘 把数据标点在坐标纸上时,可用点圆符号($\odot$),圆心小点表示测得数据的正确值,圆的大小粗略表示该点的误差范围。若需在一张纸上表示几组不同的测量值时,则各组数据应分别选用不同形式的符号,以示区别,如用 $\square$ 、 $\diamond$ 、 $\square$ 、 $\times$ 、 $+$ 、 $\otimes$ 、 $\triangle$ 等符号,并在图上简要注明不同的符号各代表何种情况。

(4) 绘制曲线 如各实验点成直线关系,用铅笔和直尺依各点的趋向,在点群之间划一直线,注意应使直线两侧点数近乎相等,或者更确切地说,应使各点与曲线距离的平方和为最小。

对于曲线,一般在其平缓变化部分,测量点可取得少些,但在关键点,如滴定终点、极大、极小以及转折等变化较大的区间,应适当增加测量点的密度,以保证曲线所表示的规律是可靠的。

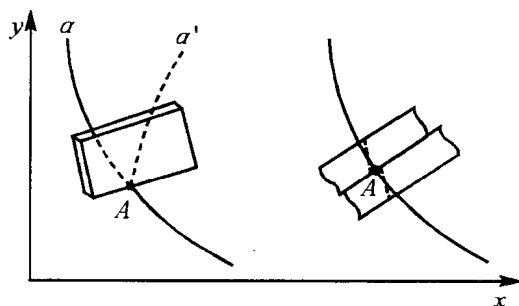
描绘曲线时,一般不必通过图上所有的点及两端的点,但力求使各点均匀地分布在曲线

两侧邻近。对于个别远离曲线的点,应检查测量和计算中是否有误,最好重新复测,如原测量确属无误,就应引起重视,并在该区间内重复进行更仔细的测量以及适当增加该点两侧测量点的密度。

作图时先用硬铅笔(2H)沿各点的变化趋势轻轻描绘,再以曲线板逐段拟合手描线的曲率,绘出光滑曲线。为使各段连接处光滑连续,不要将曲线板上的曲线与手描线所有重合部分一次描完,每次只描 $1/2 \sim 2/3$ 段为宜。

若 $x \sim y$ 之间呈曲线关系,如图 1-4 所示,要求曲线上 A 点的斜率,可采用如下方法。

① 镜面法 用一块平面镜垂直地通过 A 点,此时在镜中可以看到该曲线的映像(如 Aa),调节平面镜与 A 点的垂直位置,使镜内曲线映象与原曲线能连成一条光滑曲线,看不到转折。此时,沿镜面所作的直线就是曲线上 A 点的法线。作该法线的垂线,即 A 点的切线,其斜率即为曲线上 A 点的斜率。



(a) 镜面法

(b) 玻璃棒法

图 1-4 求曲线上点的斜率(示意)

② 玻璃棒法 其原理同上,从玻璃棒中看到的映像与原曲线能连成一条光滑的曲线,沿玻璃棒作的直线,即 A 点法线,其垂线即 A 点切线。

③ 多项式求导法 根据最小二乘法将此曲线拟合为多项式,

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3$$

对其在 A 点 (x_1, y_1) 求导,即求得 A 点斜率为 $a_1 + 2a_2 x_1 + 3a_3 x_1^2$ 。

(5) 图名和说明 每图应有简明的标题,并注明取得数据的主要实验条件,及实验日期。

3. 数学方程表示法

上述的图解法可以形象地表现出某一被测物理量随其影响因素而变化的趋势或规律,有时为了更精确地表达这种因变量与自变量之间的数量关系,需将实验数据进行整理,总结为一个数学方程。为此先将有关数据作图,根据所得的图形,凭借已有的知识和经验,试探选择某一函数关系式,并确定其中各参数的最佳值,最后再对所得的函数关系式进行验证,以确定最佳的数学方程。

在各种实验曲线中,以直线的方程 $y = ax + b$ 最为简单,运用、计算也很方便,因此有时可将其其它的函数关系式,通过坐标变换,使函数式直线化。表 1-3 中列举一些示例。

直线方程中的斜率和截距可从图解法的直线上直接求得,但在要求较高的场合下,图解

法所得常数的精度往往不能满足要求,因此可用最小二乘法进行回归,求得较精确的数学方程。

表 1-3 通过变换坐标使函数直线化

原函数式	坐标变换		直线化后的方程式 $Y = mX + c$
	Y	X	
$y = bx^a$	$\ln y$	$\ln x$	$Y = aX + \ln b$
$y = ba^x$	$\ln y$	x	$Y = X \ln a + \ln b$
$y = be^{ax}$	$\ln y$	x	$Y = aX + \ln b$
$y = a + bx^2$	y	x^2	$Y = bX + a$
$y = a + b \lg x$	y	$\lg x$	$Y = bX + a$
$y = \frac{1}{ax + b}$	$\frac{1}{y}$	x	$Y = aX + b$
$y = \frac{x}{ax + b}$	$\frac{x}{y}$ 或 $\frac{1}{y}$	x 或 $\frac{1}{x}$	$Y = aX + b$ 或 $Y = bX + a$

最小二乘法认为各实验点与回归直线间都存在或正或负的误差($y_i - y_{\text{if}}$),但是误差的平方和均为正值。如果各点对某一直线的误差平方和为最小,则该直线即为最佳的回归直线。

基于这一原理,对于方程

$$y = ax + b$$

假设各实验点的 x_i 为精确值, y_i 是包含偶然误差的值,设有 n 组 x_i 、 y_i 实验数据,根据上述假设,即令 $\sum(y_i - y_{\text{if}})$ 为最小,由极值条件可知:

$$\begin{cases} \left[\frac{\partial \sum (y_i - ax_i - b)^2}{\partial a} \right]_b = 0 \\ \left[\frac{\partial \sum (y_i - ax_i - b)^2}{\partial b} \right]_a = 0 \end{cases}$$

联立二方程后,解之可得:

$$a = \frac{\sum x_i \sum y_i - n \sum x_i y_i}{(\sum x_i)^2 - n \sum x_i^2}$$

$$b = \frac{\sum x_i y_i \sum x_i - \sum y_i \sum x_i^2}{(\sum x_i)^2 - n \sum x_i^2} = \frac{\sum y_i - a \sum x_i}{n}$$

或 $b = \bar{y} - a\bar{x}$ ($\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ 分别为 x 、 y 的平均值)

回归方程的数字运算中,由于数据较多,而且步骤较繁,容易出错,最好在得出回归方程后进行验算,其方法之一是检验下式是否成立:

$$\sum y = \sum x + nb$$

[例] 根据下列实验数据,用最小二乘法回归直线方程。

x	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00	4.50
y	2.892	2.410	1.985	1.603	1.187	0.797	0.505	0.156

x	y	x^2	y^2	xy
1.00	2.892	1.00	8.364	2.892
1.50	2.410	2.25	5.808	3.615
2.00	1.985	4.00	3.940	3.970
2.50	1.603	6.25	2.570	4.008
3.00	1.187	9.00	1.409	3.561
3.50	0.797	12.25	0.635	2.790
4.00	0.505	16.00	0.255	2.020
4.50	0.156	20.25	0.024	0.702
22.00	11.535	71.00	23.005	23.558

$$a = \frac{22.0 \times 11.535 - 8 \times 23.558}{22.00^2 - 8 \times 71.00} = -0.777$$

$$b = \frac{11.535}{8} - (-0.777) \times \frac{22.00}{8} = 3.579$$

所以回归方程为

$$y = -0.777x + 3.579$$

验算： $a \sum x + nb = (-0.777) \times 22.00 + 8 \times 3.579 = 11.538$ 。说明计算无误。

用最小二乘法得到线性方程，虽然计算较繁，但其结果准确，具有统计意义。

采用最小二乘法时，在数字运算过程中不宜过早地修约数字，应在得出 a, b 的具体数值后，再做合理修约；常数 a 的有效数字位数应与自变量 x 的有效数字位数相等，或至多比 x 多保留一位。

由于在有些实验中，两个变量之间不呈十分严格的线性关系，这时即使用回归计算勉强求得一条回归直线，并不能表达客观现象的规律，也是没有意义的，因此要通过专业知识作出判断，或用相关系数 γ 说明 x 与 y 之间线性关系的密切程度。当 $|\gamma| = 1$ 时，说明 y 与 x 完全线性相关；而 $\gamma = 0$ 时，表明二者毫无线性关系，但是不否定 x 与 y 之间可能存在其它的非线性关系。因此在实验报告或论文中，如果用回归分析得出回归方程，往往还需算出相关系数 γ 。

$$\gamma = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

或

$$\gamma = \frac{\sum x_i y_i - \frac{1}{n} \sum x_i \cdot \sum y_i}{\sqrt{\sum x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum x_i)^2} \cdot \sqrt{\sum y_i^2 - \frac{1}{n} (\sum y_i)^2}}$$

由上例中各实验数据可求得其相关系数为 -0.9979 ，说明 y 与 x 之间的线性相关较为密切。