

化学中的探索

——发现式实验手册

[美] **Nicholas Kildahl Theresa Varco-shea**

高 华 译



高等教育出版社

53

化学中的探索

——发现式实验手册

06-3

511

[美] Nicholas Kildahl
Theresa Varco - shea

高 华 译

高等教育出版社

·北京·

图字: 01 - 1998 - 2166 号

内 容 提 要

本书是一本美国高校改革型普通化学实验教材,内容包括实验基础知识、非仪器实验、仪器实验、实习课、设计实验等。本书的编写体系、实验内容安排及在培养学生的实验能力等方面均具有新意,对当前理、工、农、医各专业的普通化学实验教学改革具有参考和指导意义。

Exploarations in Chemistry: A Manual for Discovery

by Nicholas Kildahl and Theresa Varco-Shea

Copyright © 1996 by John Wiley & Sons, Inc.

All Rights Reserved. Authorized translation from the English edition

Published by John Wiley & Sons, Inc.

图书在版编目(CIP)数据

化学中的探索:发现式实验手册/(美)基尔达尔
(Kildahl, N.), (美)谢伊(Shea, T. V.)著;高华译.
—北京:高等教育出版社, 2000

ISBN 7-04-008896-7

I. 化… II. ①基… ②谢… ③高… III. 普通化
学—化学实验—高等学校—教材 IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 26408 号

化学中的探索——发现式实验手册

[美] Nicholas Kildahl Theresa Varco-shea 高华 译

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

电 话 010-64054588

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

邮政编码 100009

传 真 010-64014048

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 中国农业出版社印刷厂

开 本 787×960 1/16

印 张 18

字 数 280 000

版 次 2000 年 9 月第 1 版

印 次 2000 年 9 月第 1 次印刷

定 价 20.90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

本书的特色

本书是我们为满足化学教学中广泛认同的需要而尝试设立的一门实验课程。首先,书中的全部实验按发现式设计,要求学生通过实验验证或推翻实验课前提出的假设。汇总学生的实验数据,并在此基础上对假设进行判断。在本课程中,通过学生的实验数据可以发现一些重要的化学原理,藉此在某种程度上再现科学发现的历程。在传统实验课程中,每个实验的进行是按照“食谱”的方式验证先前讨论过的原理,缺乏实验科学中的兴奋和激动。发现是科学研究发展的动力。没有发现,科学就停止不前,人们只能对已知的东西进行论证。发现分为两种类型,即“指导性”发现和“开放性”发现,我们选择了前者,这可以避免在开放性发现模式中经常出现的时间和材料等问题。第二,大量的实验用到了光谱和层析装置。这样做的目的是使学生对现代化学的研究有一个感性认识。当学生用实验化学家曾经采用过的方法回答问题时,实验室就变得更加有趣和更加令人兴奋。如果这些装置由计算机操作那就更好了。第三,考虑到两个因素,书中的实验均采用少量的试剂。这两个显而易见的因素就是价格和安全。这为老师提供了一个解释的机会,即现代化仪器仅使用很少量的试样就能给出大量的信息。第四,许多实验被设计成分组实验,学生以合作方式进行操作。这利用了学生合作学习能动性的许多优点,并引导学生适应合作研究,这在现代商业和工业中是相当普遍的。第五,书中安排了四个设计实验,意在鼓励学生开展科研工作。按照老师的要求,学生可以科学期刊的格式报告他们的设计实验结果,也可以口头报告他们的结果。根据我们的经验,学生写成的报告质量好,并且一个比一个有进步。在饮料设计实验的最后安排了一次口头报告,大家都觉得很有趣,而且信息量相当大。设计实验可以修改,这要根据老师的要求进行。最后,本书强调了计算机在数据收集、组织、表述方面及电子表格在数据处理中的应用。这是现代化学实验的重要内容,如有可能,应将此引入到实验教学中去。

设计中的灵活性

灵活性是本书的一大特色。书中所有实验没有编号,也没有特定的顺序,因而本书适用于各种实验课程。虽然许多实验需要用到仪器装置,但也有一部分实验无需这样。另外,涉及到电子吸收光谱的全部实验均可以使用 Spectronic 20 光谱仪。所以,使用本书的学校不受空间和资金的限制。书中提供的、可撕下的实验结果页可以代替笔记本供学生记录之用。然而,对于需要笔记本的实

验,详细的实验信息需要记录下来。每个实验的原理部分最后都安排了一个或几个问题,用来启发学生提出假设。然而在一般情况下,老师会依据自己的兴趣要求学生通过实验回答上述有关问题。这不是我们提出问题的出发点,这体现不了每个实验非常重要的假设提出阶段。许多实验允许学生从错误中吸取经验,重复操作,以提高实验技术。更重要的是,这可以使学生有时间考虑他们正在进行的实验并努力完成。我们试图包括许多不同类型的实验,使学生接触到化学领域的诸多方面。因而,我们安排了强调技术的实验,如容量测定和溶液滴定、 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ 的合成及水合硫酸铜(Ⅱ)的合成。但我们也想讲授比上述实验技术更多的东西,要求学生走出简单的“食谱”化学。 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 合成实验的预习练习要求学生考虑反应的产率,并通过调节反应制备规定量的产物。

编写体系

本书的编写体系需要作些说明。绪论部分的几章是专为学生准备的一些重要的基础知识。这些专题包括安全措施、实验误差、称量过程、玻璃容量器皿的使用、滴定数据的分析和实验笔记本的保存等。绪论部分之后是实验室实验。它们没有排序,可根据老师的要求安排实验。前11个实验除了分析天平外无需其他仪器,用普通的实验装置即可完成。其后的14个仪器实验涉及到气相层析或光谱学(FTIR, UV-Vis和NMR)的应用。接下来是5个实习课型实验,从数据的作图分析到电子表格和分子模型。根据老师的要求,这些实习课可作为化学实验室的课外练习或课外作业。本书的最后是4个设计实验,每个实验至少需要2周时间。每个实验室实验包括如下几个方面:

- 一个开首说明,指出实验的持续时间,是单人操作还是分组实验。
- 目的部分列出了建议阅读的有关实验内容。
- 原理部分对实验进行了概述。实验前学生对这部分内容要阅读并理解。
- 仪器和药品部分列出了实验必需的仪器和药品。每个学校都有一个有效的药品供应系统,老师会根据情况作出相应的说明。
- 每个实验的安全部分在实验部分之前。实验开始前,学生应了解安全防护措施。另外,学生应熟悉如何使用相应的仪器和装置。
- 实验部分对实验如何进行给出了提示。有时,提示是非常具体和详细的。而在其他情况下,学生必须尽量离开书本自己设计出实验步骤。对于这些实验,其预习部分(见后面)要求学生完成许多必要的计算。
- 处理方法部分在实验部分的后面。由于每个学校的规定不同,本书仅给出了原则,具体处理要求由老师确定。正确的废物处理是良好实验习惯的一个重要方面,应当认真对待。

2 前言

● 问题部分在处理部分的后面,要求学生在实验完成后回答有关问题。有些问题学生根据自身的实验数据即可回答,而有些问题则需要从全班(或组)的实验数据来加以分析。这些问题涉及到实验和实验数据,它们将帮助学生归纳出实验结果。

● 原理部分中后面的一些重要问题是进行实验讨论的基础。

● 紧随实验内容后面的是可撕下的预习页。预习包括阅读本书中的指定内容和有关教材内容。另外,结合预习给出了一些涉及实验的计算型问题。老师必须事先通知学生预习。大部分实验在没有预习的情况下很难完成。

● 每个实验的最后部分是可撕下的结果页。它可以用来代替实验笔记本记录实验数据。

为了最大限度地发挥本书的作用,我们已经发展和尝试了一些教学方法。这里介绍一些成功的做法。

分组实验 一些实验,尤其是涉及到装置和设计的实验,需由数个学生共同完成。我们通常将学生划分为3~4组,每组人数最多为5人。虽然开始时会有一些不协调,但学生通常喜欢这种分组实验和参与方式。他们经常因彼此间学到许多东西而表现出惊喜。

有时,我们发现采用化工生产中的小组结构模式很有用。在每个学生小组中指定一个项目负责人,他(她)的职责是:(1) 指导研究方案,包括确定目标和期限;(2) 通过口头或书面报告与老师讨论有关小组的方案;(3) 确定所有报告的形式和内容,包括研究方案、书面报告、口头报告,全组成员必须参与这些工作。其他组员协助项目负责人的工作,完成好他们自己的那部分实验,同时参与报告和方案的书写、编辑工作。

分组实验要注意几个关键点:(1) 在实验笔记本上做好记录的重要性。设计实验的成功取决于每位组员的实验结果,要求每个人准确记录具体的过程和观察到的现象。(2) 写作和表达的重要性。一个成功的科学家(或职业家)必须具有较强的口头表达或写作能力。(3) 小组工作的要求和报酬。

自我评价 对于分组实验,由学生们自己对其工作或其他小组成员的工作进行评价。这些评价在对小组的工作评分时供参考。学生们的自我评价通常是诚实的和坦率的,同时小组内的评价通常非常一致。

交换笔记本 在要求使用实验记录本的情况下,有一种好的做法,即在每学期或半学年中的某个时间,要求学生在一个实验做到一半时交换实验记录本,并依据记录本上记录的步骤检查是否抄写了别人的结果。这样做强调,必须将详细的实验情况记录下来,以便于依据实验记录本就能将实验重复出来。虽然学生对这种做法有看法,但都能够接受。在实验螺栓和螺母、 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ 的合成、水合硫酸铜(II)的合成中,都很好地执行了这一做法。

提出假设 每个实验原理部分的最后都有几个问题,可用来引导提出假设。我们通常对每个题给出几个可能的答案,然后要求学生选择其中的一个。将选中的答案作为假设,通过实验进行验证。

讨论数据 对学生的实验结果进行讨论,特别是涉及到实验前提出的假设时,尽量采用学生在实验课上获得的真实数据,而不使用先前由其他组同学获得的数据。为了促进这项工作,我们要求学生将他们的实验数据输入计算机,并很快得到相应的图像,这对讨论十分有利。这样做的意义在于:第一,学生通常可以看出他们的实验数据非常准确;第二,他们可以看出自己的数据是否与班级其他组的数据相一致。

使用本书讲授实验课程的老师应准备好挑战。当学生们进行独立思考时,他们会提出许多新的、有趣的问题。老师应希望少听到一些诸如“我如何做……?”之类的问题,而更多的是“为什么按那种方式进行?”之类的提问。在我们学校开展的这种实验教学令我们非常满意。

致谢

最后,我们对在本书的写作中给予支持的同事们表示感谢。衷心感谢 M. Turnbull 在 Wellesley 学院讲授了修改后的实验;康涅狄格州立大学的 B. Shaw 为分组模式提出了指导性意见,并被采纳;Wellesley 学院的领导和同事为本书的编写提供了支持和帮助;N. Doe 在 1993 年夏季全身心投入到实验室工作;C. Haddleton 和 H. Clerk 为整个书稿的修改提供了场所;J. Hann 允许复制部分个人实验记录本;J. Darlington 给予了鼓励和支持。衷心感谢 Ladislav Berka 为许多实验作出了贡献,在 WPI 参与了实验方案的制定,及给予的精神上的支持;Doug Burns 利用其计算机专长,进行了创造性的和杰出的实验课教学;Jim Pavlik 为实验室的发展作出了不懈的努力;Dave Messier 和 Jack Ferraro 提供了技术支持。

目 录

引言	1	高分子化合物的红外光谱	101
实验室规章和安全规则	4	化学计量学	106
实验结果的不确定度、精密度和 误差	6	蒸气压	112
测定质量	12	光和溶液的相互作用	118
容量玻璃仪器的使用	14	平衡	123
确定 pH 滴定曲线的等当点	19	指示剂	128
实验记录本	23	分子间作用力	135
非仪器实验	29	理想溶液	142
基础知识	31	化学反应动力学	147
螺母和螺杆	35	核磁共振波谱法	154
体积的测量和溶液	42	实习课	159
酸-碱滴定	49	作图	161
原子量	54	电子表格	179
量热法	61	固体	183
沉淀作用	67	价层电子对互斥理论(VSEPR)	195
铜的反应	74	对称性	200
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ 的合成	78	设计实验	213
水合硫酸铜(II)的合成	82	饮料	215
物理过程的动力学	86	缓冲剂	234
仪器实验	93	碳酸盐和碳酸氢盐	250
混合物	95	卤素	265
		译者的话	277

化学是一门实验科学,化学中的每一个定理和理论都是经过实验室里周密、细致的努力而发现并建立起来的。在你即将开始第一堂实验课之际,本书将既有趣又内容丰富的化学实验呈现在你的面前。

我们编写本书的目的是:

● 提供一些具有“发现”性质的实验。我们希望你能从实验结果中发现有关的化学定理和原理,重温它们的发现史。发现探寻包括四个方面:

- 需要回答的问题的阐述;
- 假设的提出(对问题合理的回答);
- 通过实验验证假设;
- 假设或实验的修正。

你无需阐述初始的问题、提出假设,也不必自己设计实验,这些在本书的具体实验中均已经反映出来了。我们所期望的是,通过做这些发现模式的实验,你将感受到科学发展的历程。

● 安排了一些现代实验。现代化学依赖于许多先进仪器的实验数据。我们希望通过这些实验传授一些先进仪器的使用方法。本书后部分实验均与仪器有关,在假设验证中需要的数据均要通过仪器获得。

● 强调实验结果的宏观性与化学家的分子观点之间的联系。贯穿实验课程的关键是:实验告诉我们的是分子正在做什么,但分子的行为与它们的结构有什么联系呢?

● 培养协作精神和合作能力。这对于你今后的工作经历会是有益的,协作攻关是大势所趋。

● 反映计算机在化学实验中的应用。

● 使实验课成为一门有趣的、有学术挑战性的课程。

有关书中实验的安排由老师事先通知,以使学生对每个实验有充分的预习。没有必要,你也不要期望课堂上讲授的内容与实验内容之间完全相协调,因为我们的目的是要通过实验发现某些化学原理。若这些原理在课堂上讲过了,你对实验的兴趣将会大大降低。对一个实验来说,最低程度的预习包括:(1) 阅读整个实验,(2) 实验前做好每个实验的预习报告。没有预习,大部分实验无法完成。视实验的内容、药品和仪器的情况不同,实验可安排成单人、双人或多人操作。若不进行充分的预习,将会使你本人或整个小组置于不利的境地。所以,实验前一定要尽量地做好预习并理解实验的内容。

本书的结构

每个实验由以下几个部分组成：

● **目的** 每个实验教学目标的说明。

● **原理** 这部分内容长短不一,是实验必备的知识,实验前一定要阅读和理解。对于原理和预习内容中碰到的任何问题在实验前均可请老师答疑。原理部分的最后均安排了一个或几个重要的提问,要求学生通过提出假设和实验回答这些问题。

● **仪器和药品** 列出实验必备的仪器和药品。很少会出现药品缺乏、取消实验的情况。每个学校都有一套应急措施,到时老师会向学校反映。

● **安全** 了解实验中涉及到的安全隐患是特别重要的。

● **实验步骤** 这部分对实验过程进行了说明。有时,这些说明是非常具体的和详细的。然而,在实验过程中你应经常提醒自己尽量少参考书本。许多必要的计算应在预习阶段完成。

● **处理方法** 紧接在实验部分后面的是处理措施。由于情况千差万别,这里仅是大概的原则,具体操作还应根据老师的要求进行。正确的废物处理是良好的实验习惯的一个重要方面,理应受到重视。

● **问题** 这些问题在实验完成以后回答,是实验报告的组成部分。有些问题借助于你的实验数据可以回答,但有些问题还需借助于其他数据通盘考虑。这些问题帮助你认识这个实验及相应的数据,并根据这些数据得出结论。

● **预习页** 预习页紧接在实验内容之后。预习包括阅读本书和有关教材的指定内容、思考题和习题,必要时老师将给予提示。

● **结果页** 记录实验结果。用这种方式还是用实验笔记本记录实验结果由老师决定。

本书将实验中涉及到的一些重要专题作为参考内容列出。这些专题包括称量过程、测量误差、玻璃容量器皿的使用、滴定分析,及实验记录本的保管。预习部分指定了实验前需阅读的书中有关章节,这些内容供实验时参考。

书后的四个设计实验需要学生分组进行。本书强调分组实验是因为在工业、医药、商业和科研等现实生活环境中,人们无一例外地需要和他人合作。分组实验的主要目的就是要使学生在这种工作环境中得到有效、愉快的锻炼。在每个小组里,老师可指定一个项目负责人和学术代表。这些位置是流动的,在一个学期或半学年内,每个学生至少担任一次设计负责人。所有小组成员共同分担实验室的工作,进行实验设计和完成实验报告,都能够掌握本实验所有相应的技术。另外,这些设计实验可用作考评。换句话说,你将被要求对自己的工作及小组成员的工作进行评分。若要进行考评,老师会事先通知的。

实验室考勤

实验室考勤是硬性规定。除非老师准假,否则一定要按时去实验室做实验。老师应尽量帮助学生补做因生病或其他突发事件而错过的实验。若你不能上实验课,请按下列步骤处理:

- (1) 在确实上不了实验课的情况下,打电话或发电子邮件报告老师。
- (2) 尽快向老师解释原因。如有可能,老师将安排你在某一时间补做实验。
- (3) 主动安排补做实验是每个学生的职责。

实验室规章和安全规则

化学实验室必须执行严格的安全规章。下面列出一些预防一般实验事故的重要规定。若你对实验有什么设想或考虑应报告老师,在安全、可行的情况下可专门安排这样的实验。

眼睛保护

- 必须始终佩戴护目镜。
- 不允许直接接触眼球。

身体保护

- 穿合适的衣服——不要穿短裤、背心、凉鞋,或布鞋(鞋应是防水的)。
- 长发应盘束。
- 不准抽烟、喝饮料、吃东西,或嚼口香糖。
- 不准一个人进实验室工作。
- 不准喧闹或做未经许可的实验。
- 了解所有防护设备的放置地点和操作,如灭火器、防火栓、洗眼剂、灭火毡。
- 用玻璃管穿橡皮塞时,首先用水将两者润湿。用毛巾护着手,手握玻璃的地方距橡皮塞约 1 英寸,将玻璃管微微旋进橡皮塞。(操作不慎会导致许多实验事故,要小心)。
- 不准将鼻子伸进盛试剂的容器中嗅闻。
- 离开实验室时应用肥皂和水洗涤双手。

化学废物

- 按规定进行废物的处理。
- 使用适当的容器盛放废物,不能混放。

加热

- 不准将试管口对着人。
- 点燃煤气灯之前检查易燃物品。
- 加热时不能擅自离开。

- 不能加热密封系统。

化学药品的移取

- 产生怪异气味的反应在通风橱内进行。
- 不准用嘴吸移液管,应用橡皮吸球或移液泵吸液。
- 不应将水加入浓酸中,应在不断搅拌下将酸缓慢地加入到水中。
- 试剂瓶:
 - a. 仔细阅读标签。
 - b. 不要污染试剂瓶。
 - (1) 将所需药品移入烧杯。
 - (2) 试剂瓶标签朝上。
 - (3) 不许将任何东西放入试剂瓶。
 - (4) 不许将未用完的试剂倒入试剂瓶。
 - c. 不要移取过量的试剂。

其他规则

- 将仪器损坏情况报告老师或仪器管理员。
- 实验后切断气源和水源,清理桌面和周边的地方。
- 完成未经许可的实验不能计分。如果你想要通过一个实验验证某个想法,应事先向老师阐述清楚。
- 阅读每个实验的安全段落。

急救

若在实验中受伤或流血,要紧急呼救!

对溅出的酸和碱,首先用大量的水冲洗。这是首要的措施。

1. 对于碱灼伤,水洗后用 5% 的氯化铵溶液冲洗,再用水清洗。

2. 对于酸灼伤,水洗后用碳酸氢钠溶液冲洗,再用水清洗。

除非有医生的指导,不要将药膏或止痛药涂于伤口处。请求老师给予帮助。

实验结果的不确定度、精密度和误差

长度、体积、质量、温度、吸光度和时间等量的测量是实验科学的核心。从根本上讲,最完美的理论有赖于科学家在实验室利用测量装置或仪器获得的数据。所有的装置或仪器测得的数据都不是完全准确,存在着不确定度。当一个科学家报道一个测量结果时,如长度或体积,他(或她)同时也给出数据的不确定度,这是一个反映测量装置可信度的数值。例如,我们用 0.1 g 误差的台秤称得一试样的质量为 32.0 g,这个数值的不确定度在十分位上有一位数,说明台秤的读数在十分位上的一位数不确定。试样质量表示为 $(32.0 \pm 0.1)\text{g}$,称量结果准确到 320 分之一。有时科学家宁愿含蓄而非明确地说明不确定度。例如,上述试样的质量可以表示成 32.0 g。十分位表示出来,就说明在十分位上有一位数不确定。质量数值是 3 位有效数字,相应于写出的数字的数目(像 0.0032 这样的数例外,数字 0 在前面,不作为有效数字)。在灵敏度更高的天平上称量这个试样可能给出 32.0492 g 的结果,在这里不确定度是在万分位上,质量是 6 位有效数字,称量结果准确到 320000 分之一,好于灵敏度低的天平。

单位换算

大多数物理量可用几种单位制表示。例如,长度可用英制和米制表示;温度可表示成摄氏温度、华氏温度和热力学温度。通常,在两种单位制中的不确定度之间具有与物理量之间的换算相同的换算因子。若以 in 为单位测得的长度的不确定度为 1 in,若以 cm 表示时其不确定度为 2.54 cm,因为 $1\text{ in} = 2.54\text{ cm}$ 。如果摄氏温标下温度的不确定度是 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,则在华氏温标下相应温度的不确定度为 $0.18\text{ }^{\circ}\text{F}$,因为 $1\text{ }^{\circ}\text{C} = 1.8\text{ }^{\circ}\text{F}$ 。下面举几个例子。

例 1 一个人的身高是 74 in,相当于多少米?

高度为 74 in,隐含说明了其不确定度为 $\pm 1\text{ in}$,由于 $1\text{ in} = 2.54\text{ cm}$,则身高为:

$$74 \times 2.54\text{ cm} = 187.96\text{ cm}$$

该数值的不确定度为 $\pm 2.54\text{ cm}$ 。由于以 in 为单位的不确定度在个位上,所以,我们将身高表示为 $(188 \pm 3)\text{cm}$,以米为单位是 $(1.88 \pm 0.03)\text{m}$ 。通常的有效数字规则要求我们将身高表示为 1.9 m,因为以英寸为单位的身高数值是两位有效数字。这样表示隐含着身高数值准确到 1/19,而事实上应为 1/74。所以,将身高表示为 1.9 m 不够准确。

例 2 9°C 换算为华氏温度是多少?

摄氏温度和华氏温度之间的关系为

$$^{\circ}\text{C}/100 = (^{\circ}\text{F} - 32)/180$$

将 $^{\circ}\text{C}$ 用 9 代替,解得 $^{\circ}\text{F}$ 为 48.2。有效数字应是多少呢?根据有效数字规则(参阅教材),温度为 50°F ,为 1 位有效数字。但按照这个规则, 7°C 相应于 40°F ,而 8°C 、 9°C 和 10°C 均相应于 50°F !很明显,有效数字规则并不完善。如上所述,这里的关键在于 $1^{\circ}\text{C} = 1.8^{\circ}\text{F}$ 。摄氏温度下 1°C 的不确定度将转变为华氏温度下 1.8°F 的不确定度。由于摄氏温度的不确定度出现在个位数上,正确的华氏温度应为 48°F 。

再现性与准确度

结果的精密度反映了结果的再现性,即再次测量时结果重复出现的程度。精密度越高,再现性越好。精密度有别于不确定度,后者如上所述仅针对某一次测量而言。

例 3 有三位驾驶员 A、B 和 C,沿着 Spags(位于 Shrewsbury)到 Pizzeria Uno(位于 Natick)的 9 号路线进行一次旅行。根据从起点到终点的里程表记载,A 驾驶员说这段路程为 22.4 mile,而 B 和 C 驾驶员认为这段路程分别为 23.6 和 21.0 mile。请回答:(a) A 驾驶员测量数据的不确定度,(b) 根据这三位驾驶员的数据,作出从 Spags 到 Uno 里程的最佳估算,(c) 最佳估算的精密度(再现性)。

(a) A 驾驶员的结果的不确定度反映在他对里程表数据的读取上。大多数里程表的刻度可到 0.1 mile,即里程表的读数可估算到 ± 0.05 mile。里程,即里程表的两个数据之差,最好可准确到 0.1 mile。所以,A 驾驶员的数据的不确定度是 ± 0.1 mile,他应该说这段里程为 $(22.4 \pm 0.1)\text{mile}$ 。同样,B 和 C 驾驶员应该说明这段里程分别为 $(23.6 \pm 0.1)\text{mile}$ 和 $(21.0 \pm 0.1)\text{mile}$ 。

(b) 这段里程的最佳估算是将上述三个结果取平均:

$$\begin{aligned}\text{平均值} &= (22.4 + 23.6 + 21.0)/3 \text{ mile} \\ &= 22.3 \text{ mile}\end{aligned}$$

(c) 最佳估算的精密度是指任何一位驾驶员进行这段旅行时里程读数接近 22.3 英里的程度。精密度可估计为这三位驾驶员获得的数据中的最大值减去最小值后再除以 2,因为任何驾驶员获得的里程数据均在这个范围内。

$$\text{精密度} = (23.6 - 21.0)/2 = 1.3$$

根据上述数据,从 Spags 到 Uno 里程的最佳估算是 $(22 \pm 1)\text{mile}$ 。我们之所以不

写成 (22.3 ± 1.3) mile, 是因为精密度表明不同驾驶员测得的里程数据的精度不可能比 1.3 mile 更好。在平均值表示方面以取整数最好。在某些测量中, 偶尔也会出现对分极差小于其不确定度。在这种情况下, 应该采用单次测量中的不确定度而不是对分极差来表示精密度。因为在各次测量中, 再现性不可能好于不确定度。

表示测量精密度的通常做法是采用标准偏差。设对一物理量 x 测量 n 次, 其数值分别为 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 其平均值为 x_{av} , 则标准偏差 σ_x 为:

$$\sigma_x = [\Sigma(x_{av} - x_n)^2 / (n - 1)]^{1/2}$$

公式计算步骤为: (1) 计算每次测量值与平均值之间的偏差并平方; (2) 将所有的平方偏差求和; (3) 用测量次数减去 1 后去除平方偏差之和; (4) 将上述结果开根。从 Spags 到 Uno 的距离测量的标准偏差为:

$$\begin{aligned}\sigma &= \{[(-0.1)^2 + (-1.3)^2 + (1.3)^2] / (3 - 1)\}^{1/2} \\ &= 1.3\end{aligned}$$

注意, 在这里标准偏差等于对分极差。虽然对分极差和标准偏差通常相近, 但一般情况下两者不相等。与对分极差相比, 标准偏差代表统计上更有意义的精密度的测量。

测量结果的误差是指测量值与被测量物理量的真实值之间的差值。误差反映了测量值的准确度。误差对应于准确度, 精密度对应于再现性。下面通过举例加以说明。

例 4 准确勘测到的 Spags 和 Uno 之间的距离为 23.9 mile。上述估算距离的误差为多少?

$$\begin{aligned}\text{误差} &= \text{测量值} - \text{真实值} \\ &= (22.3 - 23.9) \text{ mile} \\ &= -1.6 \text{ mile}\end{aligned}$$

误差小于零说明测量值比真实值更小。

小结:

精密度——测量的再现性, 表示为测量值 $\pm$ 对分极差或 $\pm$ S. D. ;

准确度——物理量的测量值与其真实值之差, 用误差 (即测量值 - 真实值) 表示。

计算结果中的不确定度

测量数据的不确定度会影响到使用这些数据进行的计算, 计算结果的表示与计算中这些数据的不确定度一致, 并取决于具体的算术运算。

加法和减法。两个数进行加法或减法运算结果的不确定度是两个数不确定度之和。

假设一个滴定管中溶液的起始体积读数是 2.64 mL, 现将溶液由滴定管释放到一烧瓶中, 滴定管最终读数为 27.48 mL, 释放出的溶液的体积为多少? 滴定管读数的不确定度为 ± 0.01 mL。释放体积是最终读数与起始读数之差, 相应的不确定度是两个读数的不确定度之和

$$\text{释放体积} = (24.84 \pm 0.02) \text{ mL}$$

乘法和除法。在积和商中, 其相对不确定度与运算数值的最大不确定度相一致。相对不确定度用上述介绍过的“y 分之 x”近似表示。如准确到 100 分之 1 的数与准确到 1000 分之一的数相乘, 其乘积至多准确到 100 分之 1。

例如, 用 10 mL 的吸量管移取 10.00 mL 的水试样, 用分析天平测得其质量为 9.9643 g, 则水的密度是多少?

由于密度等于质量除以体积, 则密度 ρ 为

$$\rho = 9.9643 \text{ g} / 10.00 \text{ mL} = 0.99643 \text{ g/mL}$$

上述数值应用与质量和体积的不确定度相一致的有效数字表示。

质量的不确定度是 0.0002 g, 或 99643 分之 2;

体积不确定度是 0.01 mL, 或 1000 分之 1

体积的不确定度比质量高, 而密度的不确定度不可能好于质量和体积。所以, 密度的不确定度最好值是 1000 分之 1。我们将密度的数值记为 (0.996 ± 0.001) g/mL (由于体积是 4 位有效数字, 按通常的有效数字规则, 密度表示为 0.9964 g/mL。然而, 这种表示隐含着密度的不确定度为 1/9964, 而体积的不确定度仅为 1/1000, 如何解释呢?) 借助于“y 分之 x”方法考虑有效数字避免课本中有效数字规则应用中的误区。

在计算中, 精密度同样遵循上述规则。

对数。我们经常需要将测量数据取对数后作图。如何表示测量数据取对数后的不确定度呢?

假设对 $(1.25 \pm 0.01) \times 10^{-4}$ 取对数。我们知道, 1.25×10^{-4} 的对数值为 -3.9031。为了求出对数的不确定度, 可根据已给数据的不确定度, 先求出数据的最大值和最小值对应的对数值:

$$\lg(1.26 \times 10^{-4}) = -3.900$$

$$\lg(1.24 \times 10^{-4}) = -3.907$$

与 -3.9031 相比较可看出, 它们在千分位上不同。故对数的不确定度是

实验结果的不确定度、精密度和误差 9