

高等学校教材

HUAXUE SHIYAN

化学实验

(下)



河北师范大学、衡水学院、邢台学院、石家庄学院、沧州师范学院合编
申金山 马子川 范小振 主编



化学工业出版社

高等学校教材

化学实验（下）

第二版

河北师范大学、衡水学院、邢台学院、石家庄学院、沧州师范学院合编
申金山 马子川 范小振 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

《化学实验（下）》在介绍物理化学实验的目的和要求、基本技术与仪器的基础上，选择了 60 个实验项目，内容涵盖物理化学实验、量子化学实验、综合化学实验、研究设计性实验等，本书注重基本技能训练的同时，强化了专业技能训练，有利于培养学生的实验能力。

本书可作为高等师范院校及理工类院校化学类专业本科生的教材，也可供相关人员参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

化学实验 (下)/申金山, 马子川, 范小振主编. —2 版.
北京: 化学工业出版社, 2016. 7

高等学校教材

ISBN 978-7-122-26840-2

I. ①化… II. ①申… ②马… ③范… III. ①化学
实验-高等学校-教材 IV. ①O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 082360 号

责任编辑: 宋林青
责任校对: 吴 静

文字编辑: 刘志茹
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 三河市延风印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 346 千字 2016 年 9 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

前言

《化学实验》(上、中、下)系列教材基于“高等学校基础课实验教学示范中心建设标准”和“厚基础、宽专业、大综合”教育理念的要求,在第一版基础上经充实、重组,重新编写而成。本套教材具有以下特点:

(1) 层次化与整体性统一。教材将化学实验作为一门独立课程设置,其实验内容与教学进度独立于理论课,通过实验室常识、基本操作技术、实验项目等内容的分层次设计,构建一个成熟的、系统完整的实验教学新体系。

(2) 经典性与时代性统一。教材在精选化学学科中一些经典实验内容的同时,选择一些成熟的、有代表性的现代教学科研成果,一方面加强学生实验技术与技能的训练;另一方面强化学生研究和创新能力的培养。

(3) 知识性与实用性的统一。教材既涉及化学实验基础知识和操作训练,又涉及无机物制备、有机物合成、工业品质量检测、环境分析、天然产物提取等应用性内容。

(4) 专业性与师范性的统一。体现师范院校的教师教育及化学学科专业性的特点,在注重化学学科的专业知识、专业技能训练的同时,强化专业知识和技能与其他相关学科知识与技能的联系,强化从专业学习到专业施教的过渡。

本套教材可供高等师范院校及理工科化学专业使用,由河北师范大学、衡水学院邢台学院、石家庄学院和沧州师范学院共同编写。参加下册编写的人员有武克忠、阮北、李晓艳、冯玉玲、申金山、于海涛、曾艳丽、郑学忠、韩占刚、刘辉、马子川、范小振、赵锋、李文燕、关亚楠、刘德龙、王力川、王庆飞、张慧姣、张艳峰、史兰香、张占辉、韩倩、段书德等。全书最后由申金山通读、定稿。

由于编者水平所限,本书难免有不足之处,希望读者批评指正。

编 者

2016 年 6 月

第一版前言

根据教育部《高等学校基础课实验教学示范中心建设标准》和“厚基础、宽专业、大综合”教育理念的要求，我们经过大量的调查分析和反复讨论，并借鉴其他高校在化学实验教学改革方面的经验和教训，根据原有高师的无机化学、有机化学、分析化学、物理化学等几大实验的内在规律和联系，经过去粗取精、去旧取新，进行重组、交叉、融会、整合，形成一个包括基础实验、综合实验和研究设计实验三个层次的实验教学体系。

化学基础实验包括基础性的单元操作练习、基本操作训练和一些小型综合性实验以及多步合成实验。通过基础实验使学生掌握基本操作技术、熟悉实验仪器、学会实验方法，为综合实验准备条件、打好基础。综合实验的主要内容是将各分支学科重要知识有机结合在一起，使学生通过综合实验，不仅可以锻炼综合实验技能，而且可以受到科学研究的初步训练，培养科学思维能力。研究设计实验，按照设计实验题目，由教师指导学生自己查阅文献资料，设计实验方案，分析实验结果，得出最后结论。还可将科研成果吸收到教学中来，让学生尽早了解学科发展前沿，培养学生创造性思维和独立开展化学实验的能力。

本套教材由上、中、下三册组成，教学目标可以归纳为四个方面：使学生养成良好的实验室工作习惯和素养，掌握化学实验的基本操作技术和技能；验证和深化相应化学理论课程的内容；掌握基本的合成与制备、测量与表征方法；培养学生具备独立进行实验研究工作的初步能力。将本科生化学实验教学从一般的知识技能传输和验证性实验层次，提升到有目的地培养创新能力和实践能力的高度。

本教材具有以下特点：

(1) 层次化与整体性统一。化学实验作为一门独立课程设置，其实验内容与教学进度独立于理论课，通过实验内容的分层次设计，构建一个系统、完整的实验教学新体系。

(2) 经典性与现代性统一。教材精选了以往教学中的一些经典实验内容，选择了一些成熟的、有代表性的现代教学科研成果，一方面加强学生实验技术与技能的训练，另一方面强化学生研究和创造能力的培养。

(3) 知识性与实用性的统一。教材既涉及化学实验基础知识和操作训练，又涉及无机物制备、有机物合成、工业品质量检测、环境

分析、天然产物提取等应用性内容。

(4) 学科特点与师范性的统一。体现师范院校的教师教育及化学学科实践性的特点,注重学生创新精神和创新能力的培养。

本教材供高等师范院校及理工科化学专业使用。

本教材由河北师范大学、石家庄学院、保定学院、邢台学院和衡水学院教材编写组编写。参加下册编写的有段书德、程敬泉、冯玉玲、韩占刚、刘辉、刘德龙、马子川、史兰香、申金山、武克忠、许明远、王力川、王庆飞、于海涛、郑学忠、张慧姣、张艳峰、赵建录。全书最后由申金山通读、定稿。刘翠格为本书的编写提供了宝贵的意见。

由于编者水平所限,本书难免会有不足之处,希望读者批评指正。

编者

2009年2月

目录

第 1 章 物理化学实验的目的和要求 / 001

- 1.1 物理化学实验的目的 001
- 1.2 物理化学实验基本要求 001

第 2 章 基本实验技术与仪器 / 003

- 2.1 测量与误差 003
 - 2.1.1 测量的分类与测量误差的相关术语 003
 - 2.1.2 系统误差的分类 005
 - 2.1.3 测量误差的处理与估计 006
- 2.2 物理化学实验数据的表达方式 010
 - 2.2.1 列表法 011
 - 2.2.2 图解法 011
- 2.3 温度控制与测量 012
 - 2.3.1 温度与温标 012
 - 2.3.2 测温方法与温度计分类 012
 - 2.3.3 水银温度计 013
 - 2.3.4 贝克曼温度计 014
 - 2.3.5 温度控制与恒温装置 015
- 2.4 气体压力测量技术 015
 - 2.4.1 压力的定义及习惯表示方法 015
 - 2.4.2 常用测压仪表 016
 - 2.4.3 高压钢瓶及其使用 019
- 2.5 电化学测量技术及仪器 020
 - 2.5.1 电导的测量 021
 - 2.5.2 电动势与电极的测量 022
 - 2.5.3 电极过程动力学实验方法 024
 - 2.5.4 常用电极 026
 - 2.5.5 盐桥 029
- 2.6 电泳技术 029
 - 2.6.1 概述 029
 - 2.6.2 产生电动现象的本质原因 030
 - 2.6.3 电泳分类 031

2.6.4 利用电泳实验测定 ζ 电势	033
2.7 热分析技术及仪器	034
2.7.1 差热分析法(DTA)	034
2.7.2 差示扫描量热法(DSC)	036
2.7.3 热重分析(TG 和 DTG)	038

第 3 章 物理化学实验

/ 041

实验 1 恒温水浴的组装及其性能测试	041
实验 2 凝固点降低法测定相对分子质量	046
实验 3 纯液体饱和蒸气压的测定	049
实验 4 恒温式氧弹量热计测定萘的燃烧热	052
实验 5 弱电解质和强电解质稀溶液的凝固点降低	056
实验 6 异丙醇-环己烷双液系相图	059
实验 7 Pb-Sn 二元金属相图	062
实验 8 表面张力的测定	065
实验 9 中和热的测定	068
实验 10 差热分析	071
实验 11 氯化铵生成热的测定	073
实验 12 电极制备及电池电动势的测定	075
实验 13 碳钢在碳酸铵溶液中极化曲线的测定	078
实验 14 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	081
实验 15 丙酮碘化反应	084
实验 16 希托夫法测定离子迁移数	087
实验 17 溶液中的离子反应	090
实验 18 电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度	094
实验 19 电动势法测定溶液的 pH 值及液接电势的测量	095
实验 20 氨基甲酸铵分解反应标准平衡常数的测定	097
实验 21 蔗糖水解反应速率常数的测定	099
实验 22 药物有效期的测定	101

第 4 章 计算量子化学实验

/ 104

4.1 分子结构测定及量子化学计算概述	104
4.1.1 “物质结构”的主要内容及研究途径	104
4.1.2 分子结构测定方法的原理	104
4.1.3 量子化学计算方法简介	105
4.2 计算量子化学实验内容	109
实验 23 分子结构模型的构建及优化计算	109
实验 24 应用 Chemwindow6.0 分析分子的对称性	113
实验 25 双原子分子及阳离子、阴离子共价键结构比较	116
实验 26 多原子分子振动光谱和简正振动模式分析的理论研究	118

实验 27	乙硼烷和 N_2O_4 分子的结构与化学键讨论	119
实验 28	乙烷分子的旋转势垒	121
实验 29	有机共轭烯烃的 HMO 处理	122
实验 30	$XNO \rightarrow NOX$ ($X = F, Cl$) 异构化反应的理论研究	125

第 5 章 综合化学实验 / 127

实验 31	Keggin 型十二钨磷酸的制备及催化性质研究	127
实验 32	废干电池的综合利用	129
实验 33	阳离子交换树脂的制备及性能测定	133
实验 34	羧甲基纤维素的合成及醚化度的测定	135
实验 35	解热止痛药阿司匹林的合成、鉴定与含量测定	138
实验 36	纳米 TiO_2 的制备及光催化性能的研究	142
实验 37	CHI 电化学工作站 in 电化学测试中的应用	144
实验 38	固体超强酸 SO_4^{2-}/TiO_2 的制备及催化乙酸丁酯的合成	153
实验 39	有机改性蒙脱土的制备及对甲基橙的吸附性能	155
实验 40	抗癫痫的制备	157
实验 41	强碱性阴离子交换树脂的制备及交换容量的测定	159
实验 42	热(光)致变色化合物的合成及性质测试	160
实验 43	外消旋化合物的拆分	162
实验 44	相转移催化法制备顺、反-1,2-二苯乙烯	165
实验 45	消炎痛的制备及含量测定	166
实验 46	明胶的制备及其胶凝性质	169
实验 47	食品明胶质量标准及检验	172
实验 48	明胶相对分子质量的测定	175
实验 49	四组分一锅合成吡啶并嘧啶吡喃衍生物	178
实验 50	降解聚酯瓶制备对苯二甲酸	180

第 6 章 研究设计性实验 / 186

实验 51	$\alpha-Fe_2O_3$ 纳米粒子的液相合成及表征	186
实验 52	重金属离子在固/水界面上的吸附作用	188
实验 53	人转铁蛋白与铁(Ⅲ)、铝(Ⅲ)结合反应的光谱研究	189
实验 54	三种不同性能的银纳米粒子的制备及表征	193
实验 55	抗癌药对甲苯磺酸索拉非尼的合成工艺研究	196
实验 56	绿色阻燃剂的合成与性能评价	199
实验 57	表面活性剂的合成与性能	201
实验 58	复配缓蚀剂对铜的缓蚀作用研究	202
实验 59	赖氨酸/石墨烯纳米复合材料修饰电极对肾上腺素的检测	204
实验 60	生物可降解高分子药用辅料乙交酯丙交酯共聚物(PLGA)的合成与性能评价	207

物理化学实验的目的 和要求

1.1 物理化学实验的目的

物理化学实验是本科化学类专业基础实验的重要组成部分,是通过获取化学体系的物理量及其变化的信息,借助数学工具研究化学体系的物理性质、化学性质及化学反应规律的一门实验科学。因其需要综合运用物理学原理,测量物理量的专门仪器和技术,处理信息的数学方法和手段,化学各学科的原理、研究方法及实验技术,所以说物理化学实验是一门理论性、实践性、技术性和综合性很强的实验课程,对培养学生的科学思维、综合分析问题、解决问题的能力等方面有着重要的作用。

物理化学实验的主要目的是:①使学生学习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,掌握重要的物理化学性能测定方法;②掌握常用仪器的构造、原理及使用方法,了解近代大型仪器的性能及其在物理化学中的应用;③通过实验操作、现象观察与记录、数据测量与处理、结果分析与归纳,培养学生的实践能力、观察能力、创新思维能力和进行初步实验科学研究的能力;④培养学生严肃认真、实事求是的科学态度和作风。

1.2 物理化学实验基本要求

(1) 预习

实验前应认真阅读实验教材和物理化学理论课教材的相关内容,了解实验目的、原理和方法,并在专备的预习与实验记录本上撰写预习报告。预习报告内容包括:简明的实验原理和实验方法,扼要的测量系统或仪器测量原理以及实验操作步骤等,同时在实验记录本上设计出结构合理的数据记录表格。

(2) 实验

① 进入实验室,在老师对所做实验讲解之后,检查核实实验所需的仪器和试剂是否齐全,熟悉仪器的操作方法,做好实验准备工作。

② 在教师的指导下,安装或连接仪器设备和线路,经教师检查后方能开始实验。实验过程中,需严格按照实验操作步骤及仪器操作规程进行。若仪器出现故障应及时报告,并在教师指导下进行处理。

③ 实验时,仔细观察实验现象,积极思考,要与物理化学理论课的基础知识相结合,找出实验现象所对应的化学本质。并将包括气压和室温在内的所有数据及时记录在实验记录

本上。记录数据要工整、字迹清晰。

④ 实验完毕，应先将实验数据交予指导教师检查同意后才能拆卸实验装置。

⑤ 实验结束后应清理实验台，洗净并核对仪器，若有损坏应自行登记。

(3) 报告

撰写实验报告是化学实验课程的基本训练内容，有助于在实验数据处理、绘图、误差分析、逻辑思维等方面对学生进行训练，对学生今后撰写科研论文打下良好的基础。

实验报告的内容包括：实验目的、实验原理、仪器与试剂、实验操作步骤、数据处理、结果和讨论、思考题解答等。

实验目的、仪器与试剂、实验操作步骤等可以根据实际操作的情况简明扼要地书写，实验原理一项中应阐明实验的理论依据，并辅以必要的公式；数据处理一项要求用表格列出原始数据、计算公式，并注明公式所用的已知常数的数值，注意各数值所用的单位要统一。实验结果要用计算所得到的数据以图、表的形式表示；实验结果讨论一项可包括对实验现象的分析和解释，实验结果的误差分析，以及对实验方法提出的改进意见等；实验报告应对教材中的思考讨论题通过实验结果的分析、对比，通过同学们的交流与讨论，给出相应答案，提高对所做实验的认识。

2.1 测量与误差

2.1.1 测量的分类与测量误差的相关术语

在化学实验中,反映被测对象特征的物理量的量值都是通过测量得到的。所谓测量,就是用合适的仪器和方法,将某物理量与规定的作为标准单位的同类量或可借以导出的异类物理量直接或间接地进行比较,以取得该物理量的数据描述的过程。测量所得结果记录下来就称为实验数据,测量得到的实验数据必须包含测量值的大小和物理量的单位。在实际测量过程中,不论测量工作如何仔细、测量仪器如何准确、测量方法如何可靠,测量误差总是存在的,测量结果的量值分散性也是存在的。

(1) 测量的分类

① 直接测量与间接测量 测量分为直接测量和间接测量两类。

a. 直接测量。直接测量是指用计量仪器或标准器具直接与待测量进行比较的过程,其结果就是直接测量值。如用米尺测量长度,用温度计测量温度,用天平测量质量,用秒表测量时间等。在实验科学中,一个物理量是否能直接测量,取决于测量的手段和方法,随着科学技术的进步,能够直接测量的物理量将会越来越多。

b. 间接测量。间接测量是指在不能直接用计量仪器或标准器具测量待测量的情况下,根据待测物理量与某个(或某几个)可直接测量的物理量之间的函数关系求出待测量量值的过程,其结果就是间接测量值。例如测定某一气体摩尔质量 M 时,必须通过质量 m 、压力 p 、体积 V 及温度 T 这些物理量,根据 $M = mRT/pV$ 公式间接求出。间接测量所得结果(即间接测量值)的误差是由各直接测量值的误差决定的。

② 等精度测量和非等精度测量 按测量条件是否相同,测量分等精度测量和非等精度测量两种。

a. 等精度测量。等精度测量是指在恒定的测量条件下,对某一物理量进行的测量。即在整个测量过程中,所用的测量仪器、环境条件、测量人员都没有变化。等精度测量也可分为直接测量和间接测量两种。等精度测量的结果会有所不同,但不能说某次测量一定比另一次更精确,只能认为每次测量的精确度相同。

b. 非等精度测量。非等精度测量是指对某一物理量在不同的条件下,或使用不同的测量方法和仪器,或由不同的测量人员,或进行不同测量次数的测量。其目的是为了得到较高

准确度的测量结果，同时也可以鉴别测量方法及仪器的测量准确度。简单地说，在多次重复测量时，只要实验条件中的任何一个发生变化，那么在这种情况下进行的测量便是非等精度测量。严格来讲，实验中保证实验条件完全相同进行多次重复测量是极其困难的。但是，当某一条件变化时，如果其对测量结果的影响确实不大，甚至可以忽略时，这种测量仍可视为等精度测量。

化学实验中大多采用等精度测量。特别需要指出的是：实验中的重复测量必须是对测量的整个操作过程的重复，而不仅仅是重复读数。

(2) 测量误差

① 测量误差 测量误差的定义为：“测得量值减参考量值”。其数学表达式为

$$\delta = \text{测得量值} - \text{参考量值} = x - \mu \tag{2-1}$$

式中，测得量值也可称为测得值，是表示测量结果的量值。参考量值也可称为参考值，可以是被测量的真值、一个给定的约定量值（即约定真值）或者是一个具有可忽略测量不确定度的测量标准赋予的量值（简称标准量值）。因此，根据测量误差定义中参考量值的含义，测量误差也可分别表示为

$$\begin{aligned} \text{测量误差} &= \text{测得量值} - \text{量的真值} \\ \text{测量误差} &= \text{测得量值} - \text{约定量值} \\ \text{测量误差} &= \text{测得量值} - \text{标准量值} \end{aligned}$$

有时将测量误差称为“绝对测量误差”或“绝对误差”，这样可以与“相对误差”相区别。相对误差是指测量误差除以被测量的参考量值。

$$\delta_r = \frac{\delta}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \tag{2-2}$$

② 测量结果 测量结果是指“赋予被测量的一组量值以及其他适用的相关信息”。测量结果首先要给出被测量的量值，其次要给出与被测量有关的相关信息。这里所说的相关信息主要是指被测量量值的测量不确定度，以及与不确定度有关的其他信息，如置信概率、自由度等。

一般情况下，测量结果通常表示为单个被测量的量值和测量不确定度。在某些特殊情况下，如果认为测量不确定度可以忽略不计，则测量结果可以只表示为单个被测量的量值。在许多领域中，这两种方式是表示测量结果的通用方式。

③ 测得量值（测得值） 测得量值是指“表示测量结果的量值”。对于 n 次重复示值测量，可以获得 n 个示值，每个示值都是独立的测得量值，这些测得量值可用来计算算术平均值和标准偏差。只要测量次数 n 选取合适，通常可获得较小的测量不确定度。

④ 量的真值（真值） 量的真值是指“与量的定义一致的量值”。真值可以是理论真值，如平面三角形内角和恒为 180° 、同一量值与自身之差为零而与自身之比为一，此外还有理论设计值或理论公式表达值等。

⑤ 约定量值（约定值） 约定量值是指“为某种用途通过协议赋予某量的量值”。约定量值是真值的估计值。如计量学约定的基本单位（见表 2-1）。

表 2-1 国际单位制基本单位

量的名称	单位名称	单位符号	定义
长度	米	m	米是光在真空中 $(1/299\,792\,458)\text{s}$ 时间间隔内所经路径的长度
质量	千克	kg	千克等于国际千克原器的质量

量的名称	单位名称	单位符号	定义
时间	秒	s	秒是铯 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	安[培]是在真空中,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 2×10^{-7} N 时的导线中的电流
热力学温度	开[尔文]	K	开[尔文]是水的三相点热力学温度的 1/273.16
物质的量	摩[尔]	mol	摩[尔]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 碳 12 的原子数目相等
发光强度	坎[德拉]	cd	坎[德拉]是一光源在给定方向上的发光强度,该光源发出频率为 540×10^{12} Hz 的单色辐射,且在此方向上的辐射强度为 (1/683) W/sr

2.1.2 系统误差的分类

系统误差的定义为:“在重复测量时保持恒定不变或按可预见的方式变化的测量误差分量”。即在相同条件下,重复多次测量同一被测量,误差的量值保持不变或按某种可预见的方式有规律变化,其特点是,测量误差的数学期望即为系统误差。与量的真值一样,系统误差及其原因不能完全知道。系统误差按其是否随时间变化分为定值系统误差(亦称确定性系统误差)和变值系统误差(规律性系统误差)。

(1) 定值系统误差

在测量序列中,误差的大小和符号保持不变,称为定值系统误差。很显然,定值系统误差使测量结果固定地偏向某一边,多次测量也不会将其抵消或减小。若用未经校零的检测仪器进行测量,每个测量值都含有量值不变的零点误差(见图 2-1a),例如电表内阻导致伏安法测电阻时产生的误差即属此类。定值系统误差不能用统计的方法发现和消除。正确使用测量仪器和化学试剂,合理运用化学反应和方法,定期对仪器进行检定是减小和消除定值系统误差的有效方法。

(2) 变值系统误差

在多次重复测量同一量值时,由于在测量过程中,测量条件有变化,而使误差的绝对值和正负符号按一定规律变化的误差,叫作变值系统误差,也称规律性系统误差。它分为:①线性(累进)变化的系统误差(见图 2-1b);②周期性变化的系统误差(见图 2-1c);③其他变化规律的系统误差(见图 2-1d)。

关于系统误差产生的原因已在本套教材《上册》3.1.2 中进行了介绍。系统误差的发现可以通过仔细研究实验方法以及测量所依据的理论公式的完善性、校准仪器、分析每一步实验调整和测量是否符合要求等办法来实现。一般可采用以下几种方法。

① 对照法 对照法发现或确定系统误差包括:实验方法对照、仪器对

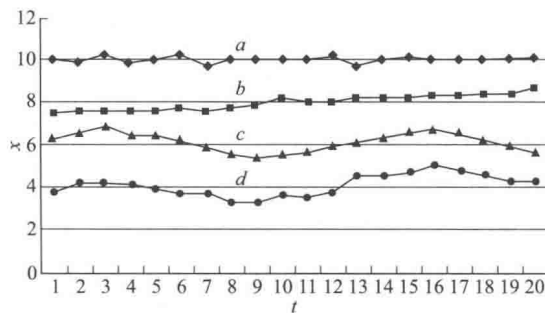


图 2-1 各种系统误差数据记录曲线

a—可能含有定值系统误差; b—含有线性变化的系统误差;
c—含有周期性变化的系统误差; d—含有其他变化规律的系统误差

照、换人测量对照,改变实验条件、测量方法和某些实验参数进行对照等方法。

② 理论分析法 理论分析法是指从理论上分析测量时所依据的理论公式所要求的条件在实验中是否已被满足;分析测量时使用的仪器所要求的条件是否达到,如仪器使用的环境温度要求是否达到;仪器调整中的铅直、水平状态是否得到保证。

③ 数据分析法 在相同条件下测得大量数据时,如果多次测量的结果不服从正态分布的规律,则说明实验中存在变化的系统误差。

2.1.3 测量误差的处理与估计

(1) 直接测量误差

在实验测量中,系统误差有时是影响测量结果的主要因素,然而其对测量结果的严重影响往往并不能明显地显现出来。因此,发现系统误差、估计它对实验结果的影响,设法修正、减少或消除它的影响,是误差分析的一个重要内容。下面讨论不计随机误差时,系统误差的发现、消除及处理方法。

① 系统误差的处理 所谓系统误差的处理,也称系统误差的消除,是指把系统误差减小至某种程度,使之对测量结果的影响小到可以忽略不计的过程。系统误差的消除,有以下几个主要途径。

a. 消除系统误差产生的根源。如采用符合实际的理论公式,保证仪器装置调整良好并满足规定的使用条件等。

b. 选择适当的测量方法或在仪器设计上抵消系统误差的影响。

c. 找出修正值,对测量结果进行修正。如用标准仪器校准一般仪器,通过做出校准曲线进行修正;利用修正项对理论公式进行修正等。

(a) 对于定值系统误差,要将其从测定结果中修正。设含有系统误差的测量值为 x ,系统误差为 Δx ,修正值为 $\Delta = -\Delta x$,则测量结果应修正为:

$$x_{\text{修正}} = x + \Delta$$

或

$$x_{\text{修正}} = x - \Delta x$$

例如用电子天平称量某物体的质量时,读数为 100.000g ,若已知定值误差 Δx 为 -0.048g ,则修正值 $\Delta = -\Delta x = +0.048\text{g}$ 。读数为 100.000g 时修正后的结果为

$$m_{\text{修正}} = 100.000\text{g} + \Delta = 100.048\text{g}$$

(b) 对于变值系统误差,无法从测量结果中给予修正。可以先估计未定系统误差的最大误差限(或称极限误差),再求出由变值系统误差引起的不确定度分量的数值 u_B (见本节实验不确定度的评定)。

② 随机误差的处理 理论和实践证明,在对实验测量结果的系统误差进行修正或消除后,无论测量多么精心,由于随机误差的存在,在同一条件下,对某物理量进行多次测量时,每次测量的结果也不会完全一样。下面在假定没有系统误差或系统误差已修正(或已基本消除)的情况下,讨论随机误差的处理方法。

a. 随机误差的估计 统计理论证明,在等精度测量条件下(即同一仪器、相同条件、同一对象),对某物理量进行重复多次测量,则多次测得值的算术平均值即为该物理量的最佳测量结果或最接近真值。当测量次数趋于无穷多时,算术平均值就是真值。

有限次测量中,可用标准偏差表示一组测量数据的可靠程度。标准偏差 s 并不表示任何测量误差的实际大小,它只是表示这一组测得值中各个随机误差的统计平均结果。国际上将这种用统计学方法估算的标准偏差,称为“A类不确定度分量”,用 u_A 表示。A类不确定

度量 u_A 的大小反映了这组数据的分散程度和随机误差可能出现的量值范围, u_A 越大, 说明测量越不精密, 数据越分散; 反之 u_A 越小说明测量越精密, 数据越集中。

有限次测量用算术平均值的标准偏差 $s_{\bar{x}}$ 作为 A 类不确定度分量值。

b. 算术平均值的标准偏差 由于算术平均值是多次直接测量的最佳值, 它比任何一个测量值更接近真值。因此它的精密程度应高于任何一个测量值, 即算术平均值之间的分散程度要比任一组测量列中各测量值之间的分散程度小得多。理论证明, 算术平均值的标准偏差 $s_{\bar{x}}$ 是测量列的标准偏差 s 的 $\frac{1}{\sqrt{n}}$ 倍, 即:

$$u_A = s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2-3)$$

由上式可知, 随着测量次数 n 的增加, 算术平均值的标准偏差减小, 即算术平均值更接近真值。但当 n 大于 10 以后, $s_{\bar{x}}$ 的减小趋于缓慢, 因此单靠增加重复测量次数来减小随机误差的作用将受到限制, 只有改进仪器、改善测量条件才是减小随机误差的根本。

(2) 间接测量误差

如前所述, 间接测量值是由一些直接测量值按一定的函数关系计算而得。在科学实验和生产实践中, 由于受各种因素的影响和限制, 某些物理量不能直接进行测量, 或直接测量时难以保证测量精度, 这时就要采用间接测量法。即先测量与被测物理量有已知函数关系的其他量, 然后通过函数关系计算出被测物理量的数值。由于间接测量值是由各直接测量值按一定的函数求得的, 因而它的误差性质与大小应由各直接测量值的误差性质与大小决定, 并满足确定的函数关系, 因此, 间接测量结果的误差又称函数误差。

间接测量误差问题的实质是研究各直接测量量 (或称输入量) 的误差对待测量的影响, 即误差的传递规律。

① 间接测量误差计算的基本公式

设待测量 y 与 n 个直接测量的物理量 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 之间有如下函数关系

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2-4)$$

待测量 y 的误差可用偏微分求得

$$dy = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right) dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right) dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right) dx_n \quad (2-5)$$

由于误差通常较小, 把 $dx_1, dx_2, \dots, dx_n$ 看做直接测量量的误差 $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$, dy 就是间接测量量的误差 Δy , $\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)$ 为各个误差的传递系数。故可以将上式变成

$$\Delta y = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right) \Delta x_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right) \Delta x_2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right) \Delta x_n \quad (2-6)$$

此式即为间接测量误差计算的基本公式。

② 间接测量中系统误差的计算

计算间接测量的系统误差时, 首先应判断哪些属于定值系统误差, 哪些属于变值系统误差。

a. 如果所有直接测量量的误差 $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$ 均为定值系统误差, 可按间接测量误差计算的基本公式处理。

【例 2-1】 用流体静力称衡法测定固体密度的公式为 $\rho = m_1 \rho_0 / (m_1 - m_2)$ 。实验测得 $m_1 = 27.0573\text{g}$, $m_2 = 17.0314\text{g}$, 实验温度为 13.5°C , 查得 $\rho_0 (13.5^\circ\text{C}) = 0.999339\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。实验

认定 m_1 、 m_2 的测量没有系统误差，但是发现测量温度计不准，有系统误差，温度的测量值偏高了 0.2°C ，也就是实际温度为 13.3°C ，而查得 $\rho_0(13.3^\circ\text{C}) = 0.999365\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，从而由温度不准引起的 ρ_0 的系统误差 $\Delta\rho_0 = -0.000026\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，试求 ρ 的实际值应为多少？

解 先不考虑 ρ_0 的系统误差，计算出被测固体物质的密度 ρ 值为

$$\rho = \frac{m_1 \rho_0}{m_1 - m_2} = \frac{0.999339 \times 27.0573}{27.0573 - 17.0314} = 2.696956 (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

ρ 的相对误差为

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{m_2}{m_1(m_1 - m_2)} \Delta m_1 + \frac{1}{m_1 - m_2} \Delta m_2 + \frac{\Delta\rho_0}{\rho_0}$$

因为实验认定 $\Delta m_1 = \Delta m_2 = 0$ ，所以

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta\rho_0}{\rho_0} \rightarrow \Delta\rho = \frac{\Delta\rho_0}{\rho_0} \rho$$

所以，
$$\Delta\rho = \frac{-0.000026}{0.999339} \times 2.696956 = -0.000070 (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

根据误差的定义，可得修正值

$$\Delta = -(-0.000070) = +0.000070 (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

因此 ρ 的实际值为

$$\rho_{\text{实际}} = \rho + \Delta = 2.696956 + 0.000070 = 2.69703 (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

b. 如果所有直接测量量的误差 $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$ 均为变值系统误差，则按均方根法计算，即

$$\Delta y = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 \Delta x_1^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 \Delta x_2^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 \Delta x_n^2} \quad (2-7)$$

c. 如果直接测量量的误差中有 p 项为定值系统误差 $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_p$ ，另有 q 项为变值系统误差 $\Delta x_{p+1}, \Delta x_{p+2}, \dots, \Delta x_{p+q}$ ，则分别按代数和与均方根法计算，即

$$\Delta y = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right) \Delta x_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right) \Delta x_2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_p}\right) \Delta x_p \pm \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_{p+1}}\right)^2 \Delta x_{p+1}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_{p+2}}\right)^2 \Delta x_{p+2}^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_{p+q}}\right)^2 \Delta x_{p+q}^2} \quad (2-8)$$

③ 间接测量随机误差的计算 间接测量随机误差的计算，主要是计算间接测量量 y 的标准偏差与 n 个直接测量量 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 的标准偏差之间的关系。设 n 个直接测量量的标准偏差分别 $s_1, s_2, \dots, s_n$ ，则 y 的标准偏差按下式计算

$$s_y = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 s_{x_1}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 s_{x_2}^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 s_{x_n}^2} \quad (2-9)$$

④ 间接测量综合误差的计算 若 n 个直接测量量 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 中有 p 项为定值系统误差，误差值分别为 $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_p$ ；有 q 项为变值系统误差，误差值分别为 $e_1, e_2, \dots, e_q$ ；有 r 项随机误差，标准偏差值分别为 $s_1, s_2, \dots, s_r$ ； $p+q+r=n$ 。则 y 的综合误差的计算公式如下

$$\Delta y = \sum_{i=1}^p \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) \Delta x_i \pm \sqrt{\sum_{j=1}^q \left(\frac{\partial f}{\partial x_{p+j}}\right)^2 e_j^2 + \sum_{k=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_{p+q+k}}\right)^2 s_k^2} \quad (2-10)$$

(3) 实验不确定度的评定

① 测量不确定度 测量的目的是获取被测量在测量条件下的真值。但是在实际测量时，