

普通高等教育“十三五”规划教材 <<<

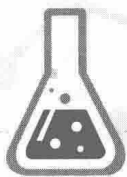
# 物理化学实验数据的 Origin处理

彭娟 宋伟明 孙彦璞 主编

非外借



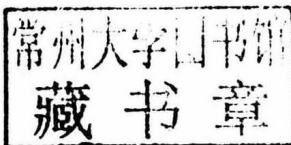
化学工业出版社



普通高等教育“十三五”规划教材 <<<

# 物理化学实验数据的 Origin处理

彭娟 宋伟明 孙彦璞 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是一本依据 Origin 软件处理物理化学实验中一些典型和相对复杂的应用实例的实用教材，是编者在多年物理化学实验课程教学实践的基础上编写的，涵盖了物理化学实验中的误差分析及数据处理、物理化学实验数据的表达方法、Origin 9.1 的基本操作、实验数据的录入及管理、二维图形的绘制、曲线拟合、信号处理和谱线分析、物理化学实验数据的 Origin 处理示例、拓展应用示例等内容，同时简要介绍了一些新的热点知识。本书特点在于实用性和前沿性，理论与实践兼备，内容丰富，对提升本科生综合、分析、实践、创新能力大有益处。

本书可与物理化学实验教材配套使用。有利于物理化学实验本科教学质量和学生科学实验素养的提高，并对理工科学生及相关专业师生应用 Origin 软件解决实验和科研中的数据处理问题具有参考价值。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验数据的 Origin 处理/彭娟，宋伟明，孙彦璞  
主编. —北京：化学工业出版社，2019.9

ISBN 978-7-122-34725-1

I. ①物… II. ①彭…②宋…③孙… III. ①数值计算-  
应用软件 IV. ①O245

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 125367 号

---

责任编辑：蔡洪伟  
责任校对：杜杏然

文字编辑：陈 雨  
装帧设计：刘丽华

---

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 8½ 字数 208 千字 2019 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888 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

此为试读，需要完整PDF请访问：[www.ertongbook.com](http://www.ertongbook.com)

# 前言



物理化学实验是大学化学、化学工程学科的一门独立的专业基础实验课程。按照教学大纲的要求,学生通过实验课的学习,不仅要理解实验原理的理论知识,熟悉实验操作及学会实验数据的测定,还必须要学会正确处理实验数据,使之能够得到最佳的数据处理结果。在物理化学实验过程中,需要处理的实验数据繁多。由于存在不可避免的实验误差,手工处理数据及绘制实验结果图不仅费时费力,而且还会引入新的不确定性和误差。在实际工作和学习中,相关读者希望拥有一本用 Origin 软件处理物理化学实验数据的技术指导书,不仅能减少手工处理实验数据的复杂性,而且在很大程度上能减少手工处理数据过程中产生的误差。同时,Origin 数据分析功能能给出各项统计参数,绘图功能能给出各项拟合参数;而且处理得到的图形也更加美观。

本书是根据物理化学实验课程多年教学实践编写的,主要介绍物理化学实验数据的误差分析和处理方法,与数据处理相关的 Origin 软件的基本知识,并分 7 个专题给出了物理化学实验数据的 Origin 处理应用示例,包括线性拟合、非线性拟合、多项式拟合、多曲线图的绘制、三角坐标图的绘制、分段线性拟合及多峰拟合分析等。本书给出的示例为物理化学实验中一些典型和相对复杂的应用示例,目的是介绍 Origin 的相关处理方法,引导大家使用这种方法,从而推动实验教学质量和科学实验素养的提高,培养学生应用 Origin 软件解决实验和科研中的数据处理问题,提升学生综合、分析、实践、创新能力。另外,本书还给出了 Origin 处理化学实验数据的一些拓展应用示例,包括 XRD 谱图的处理、XPS 谱图分析、红外吸收光谱分析、三维瀑布图及等高线图和三维表面图的绘制,这些示例是学生在其他一些专业实验课程、毕业论文及科研工作中经常用到的,希望在之后的学习及工作中能够尝试应用,定会收到事半功倍的实效。

本书为化学国家级实验示范中心(宁夏大学)系列教材,同时也得到宁夏回族自治区“化学工程与技术”国内一流学科建设项目(CET-JX—2017B04)与“化学”一流专业建设项目的资助。

本书由彭娟、宋伟明、孙彦璞主编,由犹卫、杨锐、梁斌参编。

由于编者水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

编者

2019年8月

# 目录



<b>第 1 章 绪论</b> .....	<b>1</b>
1.1 计算机在实验数据处理中的应用 .....	1
1.2 物理化学实验的目的和要求 .....	1
1.3 学习物理化学实验数据处理方法的意义 .....	2
<b>第 2 章 物理化学实验中的误差分析及数据处理</b> .....	<b>4</b>
2.1 基本概念 .....	4
2.2 误差分析 .....	7
2.3 实验数据的记录与处理.....	10
思考题 .....	12
<b>第 3 章 物理化学实验数据的表达方法</b> .....	<b>13</b>
3.1 列表法.....	13
3.2 图解法.....	13
3.3 方程式法.....	15
思考题 .....	19
<b>第 4 章 Origin 9.1 的基本操作</b> .....	<b>20</b>
4.1 Origin 9.1 的工作界面 .....	21
4.2 窗口类型.....	22
4.3 菜单栏.....	26
4.4 工具栏.....	35
4.5 Origin 9.1 基本操作 .....	40
思考题 .....	42
<b>第 5 章 Origin 中实验数据的录入及管理</b> .....	<b>43</b>
5.1 工作表.....	43
5.2 数据表基本操作.....	44
5.3 列操作.....	45
5.4 行操作.....	48
5.5 单元格操作.....	48

5.6 数据的导入与导出	48
思考题	52
<b>第6章 二维图形的绘制</b>	<b>53</b>
6.1 基本概念	53
6.2 绘图类型	54
6.3 基本操作	57
6.4 数据浏览	61
6.5 Graph 图形的输出	61
思考题	62
<b>第7章 曲线拟合</b>	<b>63</b>
7.1 线性拟合	63
7.2 多项式回归	65
7.3 多元线性回归	65
7.4 指数拟合	66
思考题	68
<b>第8章 信号处理和谱线分析</b>	<b>69</b>
8.1 信号处理	69
8.2 单峰及多峰拟合	70
8.3 谱线分析 (Peak Analyzer) 向导	72
8.4 基线分析	72
8.5 多峰全面分析	74
思考题	75
<b>第9章 物理化学实验数据的 Origin 处理示例</b>	<b>76</b>
专题一 线性拟合	76
示例 1 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	76
专题二 非线性拟合	80
示例 2 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	80
专题三 多项式拟合	84
示例 3 最大泡压法测定溶液的表面张力	84
专题四 多曲线图的绘制	90
示例 4 双液系的气液平衡相图	90
示例 5 二组分固-液相图的绘制	95
专题五 三角坐标图的绘制	100
示例 6 三组分液-液体系的相图	100
专题六 分段线性拟合	104
示例 7 溶解热的测定	104
专题七 多峰拟合分析	109

示例 8 差热分析 .....	109
<b>第 10 章 拓展应用示例 .....</b>	<b>114</b>
10.1 XRD 谱图的处理 .....	114
10.2 XPS 谱图分析 .....	116
10.3 红外吸收光谱分析 .....	120
10.4 三维瀑布 (3D Waterfall) 图的绘制 .....	124
10.5 等高线图和三维表面图的绘制 .....	126
10.6 双 Y 轴曲线图形的绘制 .....	128
<b>参考文献 .....</b>	<b>130</b>

### 1.1 计算机在实验数据处理中的应用

21 世纪的高等教育，注重素质教育和创新教育，而现代信息技术的高速发展也给高等教育教学改革提出了新的更高的要求。加强现代信息技术在实验教学中的应用，对于培养适应 21 世纪社会经济发展所需要的科学严谨的高素质创新性人才，具有十分重要的意义和深远的影响。

计算机技术的迅速发展、智能仪器的使用，使得测量各种物性数据更加容易，获得的信息更加丰富；计算机强大的运算能力使得很多繁杂的数学运算手段能得以充分运用，极大地促进了物理化学理论的发展，为进一步挖掘有用信息提供了可能，计算机分析处理实验数据成为现实，用于数据处理的应用软件也应运而生，利用这类软件，使大量的数据处理变得方便、快捷。实验数据处理和科技绘图是高等院校理工科学生经常要面对的问题，同时也是本科生、研究生进行毕业论文或设计时不可缺少的技能。

### 1.2 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重要环节。

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,不应仅局限于化学的范围,而应该在弄清原理的基础上举一反三,把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影响,对于每个物理化学性质往往都有几种不同方法可以测定,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,要求做到以下几点:实验前的预习、实验操作规范、遵守实验室规则、实验报告的书写。

物理化学实验报告一般应包括实验目的、实验原理、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。实验目的应简单明了,概述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;仪器装置要用简图表示,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,应把重点放在对数据的处理及结果的讨论上。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得出实验结论。要求学生能熟练运用 Excel、Origin 等计算软件制表和作图。图及数据与实验报告应粘贴在一起。讨论的内容可包括对实验现象的分析和解释,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文献数据的对比,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。

### 1.3 学习物理化学实验数据处理方法的意义

物理化学实验是研究物质的物理性质以及这些性质与化学过程间的关系的。物理化学实验首先是通过各种测量手段获取所需的信息,然后使用适当的方法处理这些信息,得到结果。对于实验数据的处理是物理化学实验中的一个重要环节,也是实验教学的难点。因此,在物理化学实验教学中引入现代信息技术内容,运用计算机技术处理实验数据,让学生在经典基础物理化学实验理论和技术的同时,掌握先进的信息技术在实验中的应用也是很有必要的。

物理化学实验中,数据处理是实验的重要组成部分,是学生必须掌握的一项基本实验技能。由于物理化学实验数据多,公式计算繁杂,常需作图拟合处理,因此往往成为实验教学的难点之一。若用传统的手工作图处理数据,获取斜率和截距等参数,甚至进一步在手工描出的曲线上作切线、求曲线包围的面积等,既费时又不准确,主观随意性大,致使实验结果

与文献值往往相差甚远，且工作效率低，已不能适应信息化时代的需求。若使用计算机作图软件处理，速度快，图像标准，结果唯一，不但可以减少在数据处理过程中人为因素产生的各种误差，提高实验结果的准确性，而且可以客观地评价学生的实验结果和成绩，极大地提高了工作效率，还能进一步提高教学质量和效果。因此，改变传统的数据处理方法，深化实验教学改革，是实现现代化教学的必然趋势。

近些年来，虽然有些物理化学实验教材附有计算机处理数据的程序，实验数据的计算机化处理方面的工作有所报道，但多使用 BASIC 或 FORTRAN 语言，大多数化学专业学生并未学习这些语言，不能很好地理解处理数据的过程，实际使用效果不理想。随着计算机应用的普及与深入发展，计算机作图软件越来越多，如 AutoCAD、Matlab、Maple 和 Origin 等软件。AutoCAD、Matlab、Maple 等软件虽功能强大，制图效果也好，但需要一定的计算机编程知识和矩阵知识，需要较多时间进行系统学习，普及应用有一定难度。Origin 是当今世界上最著名的科技绘图和数据处理软件之一，是公认的快速、灵活、易学的工程制图软件。目前，在世界各国科技工作者中使用较为普遍，而且使用范围越来越广泛。该软件的功能强大齐全，对化工类的实验数据处理非常方便，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，易学易用，操作简便迅速，所以使用 Origin 软件进行实验数据处理，应该是更好的选择。

# 物理化学实验中的误差分析及数据处理

在实验研究工作中，一方面要拟定实验的方案，选择一定精度的仪器和适当的方法进行测量；另一方面必须将所测得的数据加以整理归纳，科学地分析并寻求变量间的规律。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的准确性。因此，在着手实验之前要了解测量所能达到的准确度，以及在实验以后合理地进行数据处理，都必须具有正确的误差概念，在此基础上通过误差分析，选用最合适的仪器量程，寻找适当的实验方法，得出测量的有利条件。下面首先简要介绍有关误差等几个基本概念。

## 2.1 基本概念

### 2.1.1 误差

在任何一种测量中，无论所用仪器多么精密，方法多么完善，实验者多么细心，所得结果常常不能完全一致而会有一定的误差或偏差。严格地说，误差是指测定值与真值之差，偏差是指测定值与平均值之差。但习惯上常将两者混用而不加区别。

根据误差的种类、性质及产生的原因，可将误差分为系统误差、偶然误差和过失误差三种。

(1) 系统误差 这种误差是由于某种特殊原因所造成的恒定偏差，或者偏大或者偏小，其数值总可设法加以确定，因而一般来说，它们对测量结果的影响可用改正量来校正。系统误差起因很多，例如：

① 仪器误差：这是由于仪器构造不够完善、示数部分的刻度划分得不够准确所引起的，如天平零点的移动等。

② 测量方法本身的限制：如根据理想气体状态方程式测量某蒸气的分子量时，由于实际气体较理想气体有偏差，不用外推法求得的分子量总较实际的分子量为大。

③ 个人习惯性误差：这是由于观测者有自己的习惯和特点所引起的，如记录某一信号的时间总是滞后、对颜色的感觉不灵敏、滴定终点总是偏高等。

系统误差决定测量结果的准确度。它恒偏于一方，偏正或偏负，测量次数的增加并不能

使之消除。通常是用几种不同的实验技术或用不同的实验方法或改变实验条件、调换仪器等以确定有无系统误差存在，并确定其性质，设法消除或使之减少，以提高准确度。

(2) 偶然误差 在实验时即使采用了完善的仪器，选择了恰当的方法，经过了精细的观测，仍会有一些的误差存在。这是由于实验者感官的灵敏度有限或技巧不够熟练、仪器的准确度限制，以及许多不能预料的其他因素对测量的影响所引起的。这类误差称为偶然误差。它在实验中总是存在的，无法完全避免，但它服从概率分布。偶然误差是可变的，有时大，有时小，有时正，有时负。但如果多次测量，便会发现数据的分布符合一般统计规律。这种规律可用图 2-1 正态分布曲线表示，此曲线的函数形式为：

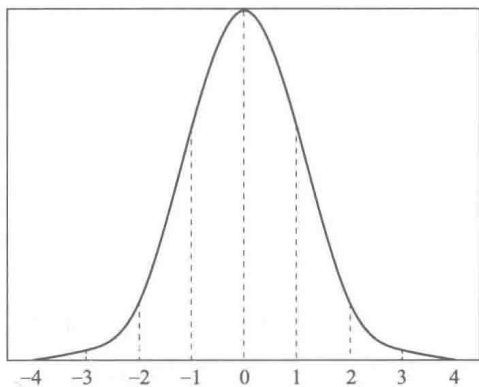


图 2-1 偶然误差的正态分布曲线

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (2-1)$$

式中， $\sigma$  称为标准误差。

由正态分布曲线可以看出：

① 误差小的比误差大的出现机会多，故误差的概率与误差大小有关。个别特别大的误差出现的次数极少。

② 由于正态分布曲线与  $y$  轴对称，因此数值大小相同，符号相反的正、负误差出现的概率近于相等。如以  $m$  代表无限多次测量结果的平均值，在没有系统误差的情况下，它可以代表真值， $\sigma$  为无限多次测量所得标准误差。由数理统计方法分析可以得出，误差在  $\pm 1\sigma$  内出现的概率是 68.3%，在  $\pm 2\sigma$  内出现的概率是 95.5%，在  $\pm 3\sigma$  内出现的概率是 99.7%，可见误差超过  $\pm 3\sigma$  的出现概率只有 0.3%。因此如果多次重复测量中个别数据的误差之绝对值大于  $3\sigma$ ，这个极端值可以舍去。

偶然误差虽不能完全消除，但基于误差理论对多次测量结果进行统计处理，可以获得被测定的最佳代表值及对测量精密度作出正确的评价。在基础物理化学实验中的测量次数有限，若要采用这种统计处理方法进行严格计算，可查阅有关参考书。

(3) 过失误差 这是由于实验过程中犯了某种不应有的错误所引起的，如标度看错、记录写错、计算出错等。此类误差无规则可寻，只要多加警惕、细心操作，过失误差是完全可以避免的。

### 2.1.2 准确度和精密度

准确度是表示观测值与真值接近的程度；精密度是表示各观测值相互接近的程度。精密度高又称再现性好。在一组测量中，尽管精密度很高，但准确度不一定很好；相反，若准确度好，则精密度一定高。准确度与精密度的区别，可用图 2-2 加以说明。例如甲、乙、丙三人同时测定某一物理量，其测定结果在图中以小圆点表示。从图 2-2 中可见，甲测定结果的精密度很高，但平均值与真值相差较大，说明其准确度低；乙测定结果的精密度不高，准确度也低；只有丙测定结果的精密度和准确度均较高。必须指出的是在科学测量中，只有设想的真值，通常是以运用正确测量方法并用校正过的仪器多次测量所得出的算术平均值，或载

之文献手册的公认值来代替的。

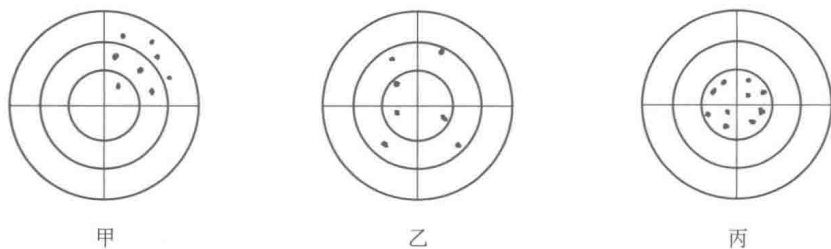


图 2-2 甲、乙、丙三人测定结果

### 2.1.3 绝对误差与相对误差

绝对误差是观测值与真值之差。相对误差是指误差在真值中所占百分数。它们分别可用下列两式表示：

$$\text{绝对误差} = \text{观测值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$$

绝对误差的表示单位与被测者是相同的，而相对误差的单位为 1。因此不同物理量的相对误差可以相互比较。这样，无论是比较各种测量的精密度，还是评定测定结果的准确度，采用相对误差更为方便。

### 2.1.4 平均误差和标准误差

为了说明测量结果的精密度，一般以单次测量结果的平均误差表示，即

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} \quad (2-2)$$

式中， $d_1, d_2, \cdots, d_n$  为第 1, 2,  $\cdots, n$  次测量结果的绝对误差。

单次测量结果的相对平均误差为

$$\text{相对平均误差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-3)$$

式中， $\bar{x}$  为算术平均值。

用数理统计方法处理实验数据时，常用标准误差来衡量精密度。标准误差又称均方根误差，其定义为  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n}}$ ， $i=1, 2, 3, \cdots, n$ 。当测量次数不多时，单次测量的标准误差

$\sigma$  可按下式计算：

$$\sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} \quad (2-4)$$

式中， $d_i$  为  $x_i - \bar{x}$ ， $\bar{x}$  是  $n$  个观测值的算术平均值，即  $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n}$ ； $n-1$  称为自由度，是指独立测量的次数减去处理这些观测值时所用的外加关系条件的数目。因此在有限观测次数时，计算标准误差公式中采用  $n-1$  的自由度，起到了除去这个外加关系条件 ( $\bar{x}$  等式) 的作用。

用标准误差表示精密度要比用平均误差好,因此单次测量的误差平方之后,较大的误差更显著地反映出来,这就更能反映数据的分散程度。例如甲、乙两人打靶,每人两次,甲击中处距离靶中心为1寸和3寸,乙击中处则为2寸和2寸。这两人射击的平均误差都为2。但乙的射击精密度要比甲高些,因为按照最小二乘方原理,甲的误差乘方和是 $1^2+3^2=10$ ,而乙的是 $2^2+2^2=8$ 。甲的标准误差为 $\sqrt{10}$ ,而乙的标准误差却为 $\sqrt{8}$ 。因此化学工作者在精密地计算实验误差时,大多采用标准误差,而不用以百分数表示的相对平均误差。

## 2.2 误差分析

在物理化学实验数据的测定工作中,绝大多数要对几个物理量进行测量,代入某种函数关系式,然后加以运算,才能得到所需要的结果,这称为间接测量。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。例如在气体温度测量实验中,用理想气体状态

方程式  $T = \frac{pV}{nR}$  测定温度  $T$ 。因此  $T$  是各直接测量量  $p$ 、 $V$  和  $n$  的函数。

通过误差分析我们可以查明直接测量的误差对函数误差的影响情况,从而找出影响函数误差的主要来源,以便选择适当的实验方法,合理配置仪器,以寻求测量的有利条件,因此误差分析是鉴定实验质量的重要依据。

误差分析限于结果的最大可能误差而估计,因此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,通常可用仪器读数精度来表示测量误差范围。如50mL滴定管为 $\pm 0.02\text{mL}$ ,分析天平为 $0.0002\text{g}$ ,1/10刻度的温度计为 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ ,贝克曼温度计为 $\pm 0.002^\circ\text{C}$ (或K)等。

究竟如何具体分析每一步骤的测量误差对结果准确度的影响呢?这就是下面所要讨论的误差传递问题。

### 2.2.1 平均误差与相对平均误差的传递

设有函数

$$N = f(u_1, u_2, \dots, u_n) \quad (2-5)$$

$N$  由  $u_1, u_2, \dots, u_n$  各直接测量值所决定。

现已知测量  $u_1, u_2, \dots, u_n$  时的平均误差分别为  $\Delta u_1, \Delta u_2, \dots, \Delta u_n$ , 求  $N$  的平均误差  $\Delta N$  为多少?

将式(2-5)全微分,得

$$dN = \left(\frac{\partial N}{\partial u_1}\right)_{u_1, u_2, \dots} du_1 + \left(\frac{\partial N}{\partial u_2}\right)_{u_1, u_3, \dots} du_2 + \dots + \left(\frac{\partial N}{\partial u_n}\right)_{\dots, u_{n-2}, u_{n-1}} du_n \quad (2-6)$$

设各自变量的平均误差  $\Delta u_1, \Delta u_2, \dots, \Delta u_n$  足够小时,可代替它们的微分  $du_1, du_2, \dots, du_n$ , 并考虑到在最不利的情况下是直接测量的正、负误差不能对消,从而引起误差的积累,故取其绝对值,则式(2-6)可改写成:

$$\Delta N = \left| \frac{\partial N}{\partial u_1} \right| |\Delta u_1| + \left| \frac{\partial N}{\partial u_2} \right| |\Delta u_2| + \dots + \left| \frac{\partial N}{\partial u_n} \right| |\Delta u_n| \quad (2-7)$$

如将式(2-7)两边取对数,再求微分,然后将  $du_1, du_2, \dots, du_n, dN$  等分别换成  $\Delta u_1, \Delta u_2, \dots, \Delta u_n, \Delta N$ , 则可直接得出相对平均误差表达式:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{f(u_1, u_2, \dots, u_n)} \left[ \left| \frac{\partial N}{\partial u_1} \right| |\Delta u_1| + \left| \frac{\partial N}{\partial u_2} \right| |\Delta u_2| + \dots + \left| \frac{\partial N}{\partial u_n} \right| |\Delta u_n| \right] \quad (2-8)$$

式(2-7)、式(2-8) 分别是计算最终结果的平均误差和相对平均误差的普遍公式。由此可见,应用微分法进行直接函数相对平均误差的计算是较为简便的。例如:

(1) 加法 设

$$N = u_1 + u_2 + u_3 + \dots \quad (2-9)$$

将式(2-5) 取对数再微分,并用自变量的平均误差代替它们的微分,得出最大相对平均误差:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{|\Delta u_1| + |\Delta u_2| + |\Delta u_3| + \dots}{u_1 + u_2 + u_3 + \dots} \quad (2-10)$$

(2) 减法 设

$$N = u_1 - u_2 - u_3 - \dots \quad (2-11)$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{|\Delta u_1| + |\Delta u_2| + |\Delta u_3| + \dots}{u_1 - u_2 - u_3 - \dots} \quad (2-12)$$

(3) 乘法 设

$$N = u_1 u_2 u_3 \quad (2-13)$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \left| \frac{\Delta u_1}{u_1} \right| + \left| \frac{\Delta u_2}{u_2} \right| + \left| \frac{\Delta u_3}{u_3} \right| \quad (2-14)$$

(4) 除法 设

$$N = \frac{u_1}{u_2} \quad (2-15)$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \left| \frac{\Delta u_1}{u_1} \right| + \left| \frac{\Delta u_2}{u_2} \right| \quad (2-16)$$

(5) 方次与根 设

$$N = u^n \quad (2-17)$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \left| \frac{\Delta u}{u} \right| \quad (2-18)$$

[实例分析] 以苯为溶液,用凝固点降低法测定萘的摩尔质量,按下式计算:

$$M_B = \frac{K_f m_B}{m_A \Delta T_f} = \frac{K_f m_B}{m_A (T_0 - T)}$$

式中,直接测量值为  $m_B$ 、 $m_A$ 、 $T_0$ 、 $T$ 。其中:溶质质量  $m_B$  为 0.1472g,若用分析天平称量,其绝对误差为  $\Delta m_B = 0.0002\text{g}$ ;溶剂质量  $m_A$  为 20g,若用托盘天平称量,其绝对误差为  $\Delta m_A = 0.05\text{g}$ 。

测量凝固点降低值,若用贝克曼温度计测量,其精密密度为  $0.002^\circ\text{C}$ ,测出溶剂的凝固点  $T_0$  三次,分别为  $5.801^\circ\text{C}$ ,  $5.790^\circ\text{C}$ ,  $5.802^\circ\text{C}$ 。

$$\overline{T_0} = \frac{5.801^\circ\text{C} + 5.790^\circ\text{C} + 5.802^\circ\text{C}}{3} = 5.798^\circ\text{C}$$

各次测量偏差:

$$\Delta T_{01} = 5.801^\circ\text{C} - 5.798^\circ\text{C} = +0.003^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_{02} = 5.790^\circ\text{C} - 5.798^\circ\text{C} = -0.008^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_{03} = 5.802^\circ\text{C} - 5.798^\circ\text{C} = +0.004^\circ\text{C}$$

平均绝对误差:

$$\overline{\Delta T_0} = \pm \frac{0.003^\circ\text{C} + 0.008^\circ\text{C} + 0.004^\circ\text{C}}{3} = \pm 0.005^\circ\text{C}$$

溶液凝固点  $T$  测量三次, 分别为  $5.500^\circ\text{C}$ 、 $5.504^\circ\text{C}$ 、 $5.495^\circ\text{C}$ , 按上式计算可以得到:

$$\overline{T} = \frac{5.500^\circ\text{C} + 5.504^\circ\text{C} + 5.495^\circ\text{C}}{3} = 5.500^\circ\text{C}$$

同理可以求得

$$\Delta T = \pm 0.003^\circ\text{C}$$

凝固点降低值为

$$\Delta T_f = T_0 - T = (5.798^\circ\text{C} \pm 0.005^\circ\text{C}) - (5.500^\circ\text{C} \pm 0.003^\circ\text{C}) = 0.297^\circ\text{C} \pm 0.008^\circ\text{C}$$

由上述数据可得到相对误差为

$$\frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} = \frac{\pm 0.008^\circ\text{C}}{0.297^\circ\text{C}} = \pm 0.027 = \pm 2.7 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta m_B}{m_B} = \frac{\pm 0.0002\text{g}}{0.15\text{g}} = \pm 1.3 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\Delta m_A}{m_A} = \frac{\pm 0.05\text{g}}{20\text{g}} = \pm 2.5 \times 10^{-3}$$

则摩尔质量  $M_B$  的相对误差为

$$\frac{\Delta M_B}{M_B} = \frac{\Delta m_B}{m_B} + \frac{\Delta m_A}{m_A} + \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} = \pm (1.3 \times 10^{-3} + 2.5 \times 10^{-3} + 2.7 \times 10^{-2}) = \pm 0.031$$

$$M_B = \frac{5.12^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.1472\text{g}}{20\text{g} \times 0.297^\circ\text{C}} = 127\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta M_B = 127\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times (\pm 0.031) = \pm 3.9\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

最终结果为

$$M_B = (127 \pm 4)\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由上所述, 测定苯的摩尔质量最大相对误差为 3.1%。最大的误差来自温度差的测量。而温度差的平均相对误差则取决于测温的精密度和温差大小。测温精密度却受到温度计精度和操作技术条件的限制。例如增多溶质,  $\Delta T_f$  较大, 相对误差可以减小, 但溶液浓度过于增大则不符合上述要求的稀溶液条件, 从而引入系统误差, 实际上就不能使摩尔质量测得更准确些。

误差计算结果表明, 由于溶剂用量较大, 使用托盘天平其相对误差仍然不大; 对溶质则因其用量少, 就需用分析天平称量。

由于上例实验的关键在于温度差的读数, 因此要采用精密温度计即贝克曼温度计, 而且在实际操作中有时为了避免过冷现象的出现而影响温度读数, 需要加入少量固体溶剂作为晶种, 反而能获得较好的结果。可见事先计算各个所测定量的误差及影响, 就能指导我们选择正确的实验方法, 选用精密度相当的仪器, 抓住测量的关键, 从而得到质量较高的结果。

## 2.2.2 标准误差的传递

设函数为

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

式中,  $u_1, u_2, \dots, u_n$  的标准误差分别为  $\sigma_{u_1}, \sigma_{u_2}, \dots, \sigma_{u_n}$ , 则  $N$  的标准误差为

$$\sigma_N = \left[ \left( \frac{\partial N}{\partial u_1} \right)^2 \sigma_{u_1}^2 + \left( \frac{\partial N}{\partial u_2} \right)^2 \sigma_{u_2}^2 + \cdots + \left( \frac{\partial N}{\partial u_n} \right)^2 \sigma_{u_n}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-19)$$

此式证明从略。

式(2-19)是计算最终结果的标准误差的普遍公式。例如,  $N = \frac{u_1}{u_2}$ , 则

$$\sigma_N = N \left( \frac{\sigma_{u_1}^2}{u_1^2} + \frac{\sigma_{u_2}^2}{u_2^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-20)$$

关于平均值的标准误差的传递, 只需用平均值的标准误差替代各分量的标准误差。

$$\sigma_{\bar{N}} = \left[ \left( \frac{\partial N}{\partial \bar{u}_1} \right)^2 \sigma_{\bar{u}_1}^2 + \left( \frac{\partial N}{\partial \bar{u}_2} \right)^2 \sigma_{\bar{u}_2}^2 + \cdots + \left( \frac{\partial N}{\partial \bar{u}_n} \right)^2 \sigma_{\bar{u}_n}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-21)$$

[实例分析] 在气体温度测量实验中, 用理想气体状态方程式  $T = \frac{pV}{nR}$  测定温度  $T$ , 直接测量的  $p$ 、 $V$ 、 $n$  的数据及其精密度如下:

$$p = (50.0 \pm 0.1) \text{ mmHg}$$

$$V = (1000.0 \pm 0.1) \text{ cm}^3$$

$$n = (0.0100 \pm 0.0001) \text{ mol}$$

$$R = 62.4 \times 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{ mmHg} \cdot \text{ mol}^{-1} \cdot \text{ K}^{-1}$$

由式(2-20)可计算  $T$  的精密度  $\sigma_T$ 。

$$\begin{aligned} \sigma_T &= \frac{pV}{nR} \left[ \frac{\sigma_p^2}{p^2} + \frac{\sigma_n^2}{n^2} + \frac{\sigma_V^2}{V^2} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= 80.2 \times \left[ \left( \frac{0.1}{50} \right)^2 + \left( \frac{0.0001}{0.01} \right)^2 + \left( \frac{0.1}{1000} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= 80.2 \times [4 \times 10^{-6} + 1 \times 10^{-4} + 1 \times 10^{-8}]^{\frac{1}{2}} \\ &= \pm 0.8 \text{ K} \end{aligned}$$

即最终结果为  $(80.2 \pm 0.8) \text{ K}$ 。

## 2.3 实验数据的记录与处理

### 2.3.1 有效数字

在物理化学实验中, 为了得到准确的实验结果, 不仅要准确地测量各种数据, 而且还要正确地记录和计算。对任一物理量的测量, 其数据不仅表示该物理量的大小, 而且还反映了测量的准确程度, 其准确度是有限的, 我们只能以某一近似值表示。例如:

$$C = \frac{IU_t}{\Delta T} = \frac{1.02 \text{ A} \times 0.98 \text{ V} \times 1260 \text{ s}}{0.802 \text{ K}} = 1570.44389 \text{ J} \cdot \text{ K}^{-1}$$

从运算来讲, 并无错误, 但实际上用这样多位数字来表示上述测量结果是错误的, 因为实验中所有的测量仪器不可能准确到这种程度。

### 2.3.2 有效数字的记录

(1) 有效数字是指实际上能测量到的数字。记录数据和计算结果时究竟应该保留几位有此为试读, 需要完整PDF请访问: [www.ertongbook.com](http://www.ertongbook.com)