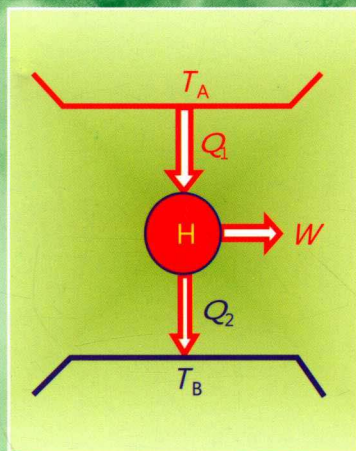




全国普通高等院校工科化学规划精品教材



物理化学 实验 (第二版)

✱ 吴洪达 叶旭 主编

WULI HUAXUE
SHIYAN



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

物理化学实验

(第二版)

主 编 吴洪达 叶 旭
副主编 庞素娟 陈俊明 甘贤雪 焦元红
参 编 胡立新 刘彬瑶 焦 萍 邵 晨
田玉红 罗华锋

华中科技大学出版社

中国·武汉

内 容 提 要

本书根据工科类本科基础化学教学的要求编写,着眼于培养有创新能力的高素质工程技术人才。全书共分三大部分:第一部分为基本知识和基本技术,主要介绍物理化学实验的测量误差和数据处理方法,阐述多种实验技术和常用仪器原理、结构和使用方法;第二部分为实验项目,共编入24个实验,涉及热力学、电化学、动力学、胶体和表面化学等领域,每个实验项目都包含基础训练、综合训练和创新研究训练等三个层次的教学内容;附录编入物理化学实验可能用到的参考数据。

本书内容丰富,注重基础知识与基本技能训练,注重培养学生的动手能力和分析问题、解决问题的能力,可作为高等院校化工类、材料类、轻工类、石油类、制药类等相关专业的物理化学实验教材,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/吴洪达,叶旭主编.—2版.—武汉:华中科技大学出版社,2017.1

全国普通高等院校工科化学规划精品教材

ISBN 978-7-5680-2406-8

I. ①物… II. ①吴… ②叶… III. ①物理化学-化学实验-高等学校-教材 IV. ①O64-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第287025号

物理化学实验(第二版)

吴洪达 叶旭 主编

Wuli Huaxue Shiyān

责任编辑:谢贤燕 王新华

封面设计:秦茹

责任校对:何欢

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

电话:(027)81321913

武汉市东湖新技术开发区华工科技园

邮编:430223

录排:华中科技大学惠友文印中心

印刷:仙桃市新华印务有限责任公司

开本:710mm×1000mm 1/16

印张:15.25

字数:302千字

版次:2009年1月第1版 2017年1月第2版第1次印刷

定价:34.00元



华中出版

本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

第二版前言

根据全国普通高等院校工科化学规划精品教材要求编写的《物理化学实验》第一版已经使用8年。此期间,物理化学实验技术不断创新提高,实验仪器也有较多更新,实验方法得到进一步完善,这些研究成果应该及时应用于教学实践,以提高实验教学效率与效果。鉴于此,我们决定启动教材的修订工作。

第二版教材编修时,在第一部分第一章增编正交试验设计简介,第三章增编已被普遍使用的新型仪器介绍;对第二部分的实验项目进行改编,新增和整合了部分实验内容,全书共24个实验项目;删除第一版第三部分“研究创新型实验”的内容;对附录部分作了适当修改。在第二版教材的第二部分,每个实验项目中都增加“实验拓展及应用”内容,并设两个层次训练,第一层次课题是基础训练内容的延伸和拓展,以便获得更完整的实验数据和更丰富的实验结论,第二层次课题是基础训练所涉及的知识、技能、方法的综合应用,带有较明显的设计、研究特征。因此,第二版教材中的每个实验项目都包含基础训练、综合训练和创新研究训练等三个层次的教学内容,任课教师可根据专业培养目标和课程大纲要求选择实验教学内容,学有余力的学生可在完成教学基本要求的基础上,根据教材的提示,自主查阅文献、设计实验方案、利用实验教学平台进行更多训练。

第二版教材由吴洪达、叶旭担任主编,庞素娟、陈俊明、甘贤雪、焦元红担任副主编。参加编修的人员有:吴洪达(广西科技大学,编修第一章第一节、第二节、第三节、第四节,第二部分实验十七、实验十八),叶旭(西南科技大学,编修第一章第五节,第二部分实验六、实验二十,附录,本书参考文献),庞素娟(海南大学,编修第二章),焦元红(湖北理工学院,编修第三章第九节、第十节、第十一节、第十二节,第二部分实验二、实验九)、陈俊明(安徽科技学院,编修第三章第一节、第二节、第三节、第四节),刘彬瑶(西南科技大学,编修第二部分实验五、实验十、实验十一、实验十三、实验十九、实验二十二、实验二十三、实验二十四),焦萍(湖北理工学院,编修第二部分实验三、实验十四、实验十六),田玉红(广西科技大学,编修第二部分实验七、实验八、实验十二),甘贤雪、罗华锋(宜宾学院,共同编修第三章第五节、第六节、第七节、第八节,第二部分实验一、实验四、实验十五、实验二十一)。胡立新(湖北工业大学)、邵晨(郑州轻工业学院)以及第一版的相关编者也为本书修订工作做出了贡献。全书由吴洪达、叶旭共同统稿,承蒙华中科技大学李德忠教授主审,华中科技大学出版社编辑为本书出版付出了艰辛劳动。

由于编者水平有限,书中难免存在不足之处,敬请读者批评指正。

编者

2016年11月

目 录

第一部分 基本知识和基本技术

第一章 绪论	(1)
第一节 物理化学实验的目的与要求.....	(1)
第二节 物理化学实验安全与防护.....	(3)
第三节 实验测量误差.....	(5)
第四节 实验数据处理.....	(10)
第五节 正交试验设计简介.....	(16)
第二章 基本操作技术	(21)
第一节 温度的测量与控制.....	(21)
第二节 压力测量技术.....	(32)
第三节 真空技术.....	(34)
第四节 电化学测量技术.....	(40)
第五节 液体黏度的测定.....	(49)
第六节 热分析测量技术.....	(52)
第三章 常用仪器设备使用简介	(62)
第一节 常用测压仪表.....	(62)
第二节 贝克曼温度计.....	(65)
第三节 电导率仪.....	(68)
第四节 酸度计.....	(73)
第五节 电位差计.....	(77)
第六节 旋光仪.....	(82)
第七节 阿贝折射仪.....	(86)
第八节 分光光度计.....	(91)
第九节 黏度计.....	(97)
第十节 磁天平.....	(100)
第十一节 热分析仪.....	(103)
第十二节 气体钢瓶及减压阀.....	(108)
第一部分主要参考文献.....	(110)

第二部分 实验项目

实验一	恒温槽的性能测定	(111)
实验二	凝固点降低法测定摩尔质量	(115)
实验三	溶解热的测定	(119)
实验四	燃烧热的测定	(122)
实验五	液体饱和蒸气压的测定	(129)
实验六	甲基红酸解离平衡常数的测定	(133)
实验七	氨基甲酸铵的分解平衡	(137)
实验八	二组分气-液相图	(142)
实验九	二组分固-液相图	(146)
实验十	电解质溶液电导的测定	(150)
实验十一	电池电动势法测定氯化银溶度积和溶液的 pH 值	(153)
实验十二	电解质溶液活度系数的测定	(160)
实验十三	离子选择性电极的应用	(164)
实验十四	蔗糖水解反应速率常数的测定	(168)
实验十五	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	(173)
实验十六	丙酮碘化反应	(176)
实验十七	催化剂制备及其在过氧化氢分解反应中的应用	(181)
实验十八	表面活性剂临界胶束浓度的测定	(186)
实验十九	液体黏度和密度的测定	(189)
实验二十	黏度法测定水溶性高聚物相对分子质量	(192)
实验二十一	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备及电泳速率和聚沉值的测定	(198)
实验二十二	最大泡压法测定溶液的表面张力	(203)
实验二十三	磁化率的测定	(208)
实验二十四	差热分析	(213)
第二部分主要参考文献		(218)

附 录

附录一	国际单位制的基本单位	(222)
附录二	国际单位制中具有专门名称的导出单位	(222)
附录三	构成十进倍数或分数的国际单位词头	(223)
附录四	国家选定的非国际单位制单位	(223)
附录五	常用物理常数	(224)
附录六	压力单位换算	(225)

附录七 能量单位转换	(225)
附录八 力单位换算	(225)
附录九 水的表面张力	(225)
附录十 不同温度下液体的密度	(226)
附录十一 不同温度下水和 99.8%乙醇的折射率(钠光)	(227)
附录十二 水的绝对黏度	(227)
附录十三 水的饱和蒸气压	(228)
附录十四 一些溶剂的摩尔凝固点降低常数	(228)
附录十五 一些有机化合物的摩尔燃烧焓	(229)
附录十六 甘汞电极的电极电势与温度的关系	(229)
附录十七 25 °C时的标准电极电势	(229)
附录十八 不同温度下 KCl 的电导率 κ	(230)
附录十九 一些电解质水溶液的摩尔电导率(25 °C)	(231)
附录二十 水溶液中无限稀释离子摩尔电导率	(231)
附录二十一 25 °C时环己烷-乙醇系统的折射率-组成关系	(231)
附录二十二 标准压力下环己烷-乙醇系统相图的恒沸点数据	(232)
附录二十三 一些强电解质的离子平均活度系数(25 °C)	(232)
附录二十四 阿贝折射仪色散表	(233)

二、教学要求

物理化学实验涉及精密仪器的使用和多种仪器设备的组装,在进行物理量的测量时要求有较高的精密度和准确度,需要对实验过程获取的大量数据进行正确的处理,特别强调对实验现象和结果的讨论,撰写规范的并且有较高质量的实验报告。物理化学实验同时强调学生自主学习能力的培养、设计实验能力的培养和进行科学研究能力的培养。因此,要求学生必须认真对待教学过程的各个基本环节。

1. 实验前预习

(1) 认真阅读教材、参考文献和仪器说明书,明确实验内容和目的,掌握实验的基本原理,了解所用仪器、仪表的构造和操作规程,对整个实验过程要求做到心中有数。

(2) 编写预习报告。简明扼要地写出实验目的及实验原理,编排实验数据的记录格式,列出实验注意事项及需要在课堂上向教师请教的问题。对于设计性、研究性实验,必须在实验前提交实验方案,经教师审核方案通过后方可进行实验。

2. 实验过程

(1) 保持实验室整洁与安静,不得大声喧哗和随意走动,严格遵守实验室安全守则。

(2) 正确组装实验仪器,经指导老师检查无误后,方可进行实验。

(3) 遇到仪器损坏,应立即报告,查明原因并登记损坏情况。

(4) 如实、准确、规范地记录实验数据(包括室温、湿度和大气压)。要注意记录所用仪器的名称、规格和型号、生产厂家等。应该强调的是,实验记录要保证若干年后别人也能看懂。为此,需注意如下几点。①测量结果或现象不能用铅笔而要用墨水笔记录。必须订正时,就画一条线消去,以便能读出消去之前的数字,必要时应在修订处注明原因。②不能将测量结果写在纸片或其他碎片上。常常有人将测量结果先写在纸片上,打算以后再抄写在笔记本上,这样做往往会引起数据丢失。③不能只记数字而没有任何文字说明或物理量符号说明。此外,必须同时标注数据的单位。

(5) 在实验过程中,要注意观察和记录现象,认真分析和思考问题,遇到异常现象要设法解决,必要时可向老师请教,力争高质量、高效率完成实验。

(6) 实验结束,将实验数据交给指导老师审核签名后,方可拆除和清洗实验装置。必要时须重做实验。

(7) 离开实验室前,要做好仪器使用记录,整理实验仪器,打扫实验室,关电、关水、关门窗。

3. 实验报告撰写

(1) 实验报告应包括:实验目的、实验原理、实验仪器及主要操作步骤、实验数

据记录及处理、实验结果与讨论、参考文献等内容。还可以包括对思考题的解答和对实验设计提出的改进意见。

(2) 撰写实验目的、实验原理、实验仪器及主要操作步骤应简明扼要。实验原理主要阐明实验的理论依据,辅以必要的公式即可;实验内容可只列提纲,具体操作步骤在教材或文献上已有详细说明时,只需标注“参照教材”或“参照文献”,然后在报告结尾标注该文献即可。实验所用仪器与试剂在实验过程中记录,上交实验报告时应附上实验预习报告(内含实验原始记录)。

(3) 把重点放在对数据的处理与对结果的讨论上。尽可能以图表形式处理实验数据,并根据数据处理结果提炼实验结论,分析实验误差和测量精密度以及实验过程中的一些典型现象,讨论实验结果的可靠性,必要时可与文献数据进行比对。要求学生熟练运用 Excel、Origin、AutoCAD 等计算机软件制表和作图。

第二节 物理化学实验安全与防护

一、安全用电

人体通过 50 Hz 的交流电 1 mA 会有麻木感,10 mA 以上肌肉会强烈收缩,25 mA 以上出现呼吸困难,甚至停止呼吸,100 mA 以上则使心脏的心室产生纤维颤动,以致无法救活。直流电对人体的伤害情况也相近。因此,使用电器时要注意如下事项。

(1) 认真检查电器的绝缘性能,对老化、破损、松动的器件和电线进行维护或更换。必须确保电器干燥,电器的金属外壳必须安全接上地线。注意不能用普通电笔测试高压电。

(2) 维修或安装电器时必须先切断电源。

(3) 谨防电器超负荷运转。使用的保险丝必须符合电器的额定要求,所用电线必须确保满足电器的功率要求。禁止高温源接近电线。

(4) 如果遇到有人触电或电器着火,必须先切断电源(进实验室时应观察电源总闸的位置),然后进行施救。

二、防火

火灾来源于电器短路失火、高温或电火花引起易燃物着火,电火花甚至会引起易燃气体爆炸。为此,实验过程应注意如下事项。

(1) 防止电器超负荷运转导致发热起火,防止电器短路、接触不良引起电火花。

(2) 禁止高温源靠近电线及其他易燃物(如木板、布料、易燃有机试剂等)。

(3) 保持室内通风散气,排除易燃气体,以免着火爆炸。

(4) 发现失火时,应先切断电源,再用水、沙、二氧化碳灭火器灭火;如果是局部小火,可用湿布扑灭;密度比水小的易燃液体着火时,采用泡沫灭火器。如无法切断电源,必须用沙土或液体二氧化碳灭火,决不能用水或泡沫灭火器来灭火。

(5) 可燃气体与空气的混合物在体积分数处于爆炸极限时,受到热源(如电火花)诱发将会引起爆炸。一些气体在 20 °C, 101.325 kPa 时的爆炸极限见表 1.1.1。

表 1.1.1 与空气相混合的某些气体的爆炸极限

气体	爆炸高限(体积分数)/ (%)	爆炸低限(体积分数)/ (%)	气体	爆炸高限(体积分数)/ (%)	爆炸低限(体积分数)/ (%)
氢气	74.2	4.0	醋酸	—	4.1
乙烯	28.6	2.8	乙酸乙酯	11.4	2.2
乙炔	80.0	2.5	一氧化碳	74.2	12.5
苯	6.8	1.4	水煤气	72.0	7.0
乙醇	19.0	3.3	煤气	32.0	5.3
乙醚	36.5	1.9	氨气	27.0	15.5
丙酮	12.8	2.6			

三、防毒

有毒化学试剂主要因接触皮肤或通过呼吸道、消化道进入体内,引起灼伤、窒息、致癌或重金属中毒等。实验前应了解所用试剂的毒性和性能,实验过程中要加以防范。

(1) 操作有毒气体或试剂(如硫化氢、氯气、一氧化碳、二氧化氮、浓盐酸、浓硝酸、氢氟酸、苯及其衍生物、易挥发性有机溶剂等)时,应在通风橱内进行,或在配有通风设施的实验台上进行。

(2) 应避免汞暴露于空气中(在汞面上加水或用其他液体覆盖并不能降低汞的蒸气压)。汞洒落时,应及时尽量用吸管回收汞液,再用硫黄粉覆盖,并搅拌使之形成硫化汞。

(3) 含有毒物的废料不能直接排入下水道,应按要求收集到指定的废料容器中统一处理。

四、其他意外伤害及处理

(1) 浓酸溅在皮肤上,应立即擦去大量液体,然后用大量水冲洗,再用碳酸氢钠稀溶液冲洗,最后用水冲洗,涂上烫伤膏。浓碱溅在皮肤上,应立即擦去大量液体,然后用大量水冲洗,再用硼酸稀溶液冲洗,最后用水冲洗,涂上烫伤膏。

(2) 玻璃割伤,应先清除玻璃碎片及污物,再涂消炎药后包扎。

(3) 烫伤,切勿用水冲洗,应在伤处涂上苦味酸溶液或烫伤膏。

(4) 遇到严重伤害又不能处置时,应及时送医院治疗,紧急时应呼叫 120 救护。

第三节 实验测量误差

由实验直接测得的物理量的值称为测量值,该值受仪器精度、测量方法、实验者主观条件等因素的影响,可能与该物理量的真实值(真实值是指用已消除系统误差的实验手段和方法进行足够多次的测量所得的算术平均值或者文献手册中的公认值)不相符,把测量值与真实值之差称为误差。研究误差的目的,就是要根据实验的要求,对实验应该和能够达到的精确程度进行分析,从而经济合理地选择仪器和使用试剂,确保实验结果可靠,避免浪费。还应该运用误差知识,科学地分析处理数据,对所得数据给予合理解释,抓住影响实验准确程度的关键,改进实验方法、提高实验水平。

准确度是指测量值与真实值符合的程度。准确度越高,测量值就越接近真实值。精密度则指测量值的重现性及测量值有效数字的位数。测量值重现性好,有效数字位数多时精密度高。测量准确度和精密度是有区别的。测量精密度高并不代表测量误差就小,但为了使测量误差小,就需要保证测量精密度高。可以用射手打靶情况作一比喻。如图 1.1.1 所示,图(a)表示准确度和精密度都很好;图(b)因能密集射中一个区域,所以精密度很高,但准确度不高;图(c)准确度、精密度都不高。

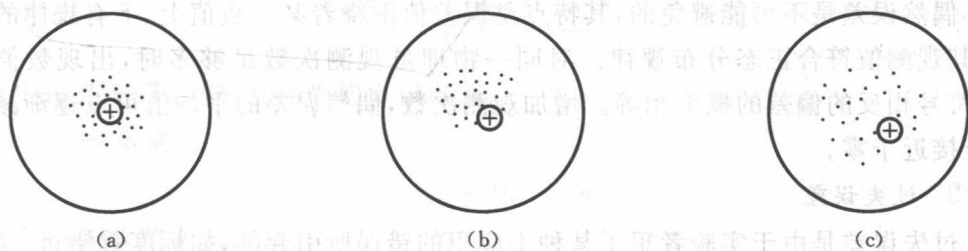


图 1.1.1 准确度与精密度示意图

一、误差分类

根据误差的性质,可把测量误差分为系统误差、偶然误差和过失误差。

1. 系统误差

系统误差是指在相同条件下,多次测量同一物理量时,误差的绝对值和符号保持恒定,或在条件改变时,按某一确定规律变化的误差。产生系统误差的原因如

下。

(1) 仪器误差:这是由于仪器结构上存在缺陷,比如刻度不准,或校正与调节不适当引起的,如天平的不等臂等。仪器误差可以用一定的检验方法来检出和校正。

(2) 试剂误差:试剂纯度不够或存放时间过长而失效造成的误差。

(3) 方法误差:测量方法所依据的理论不完善或使用近似公式造成的误差。

(4) 环境误差:由于仪器使用环境不当,或外界条件(如温度、大气压、湿度等)发生单一方向变化而引起的误差。

(5) 实验者误差:实验者有不恰当的操作习惯和视读习惯造成的误差。

为了保证得到的测量结果准确,需要正确判断和尽量减小系统误差。通常可采用几种不同的实验技术,或采用不同的实验方法,或改变实验条件、更换仪器、提高试剂纯度等,以确定是否存在系统误差,设法使之消除或减至最小。因此,单凭一种方法所得的结果往往不是十分可靠的,只有由不同实验者、用不同的方法、不同的仪器测得相符的数据,才能认为系统误差已基本消除。

2. 偶然误差

偶然误差是由各种因素引起的不可预见但具有补偿性的误差。偶然误差产生的原因大致如下。

(1) 实验者对仪器最小分度以下的估读,很难做到每次严格相同。

(2) 测量仪器的某些活动部件所指示的测量结果,很难做到每次完全相同。

(3) 影响测量结果的某些实验条件,如温度测量值不可能在每次实验中都控制得绝对一样。

偶然误差是不可能避免的,其特点是误差值围绕着某一数值上、下有规律的变动,其观测值符合正态分布规律。对同一物理量观测次数足够多时,出现数值相等、符号相反的偏差的概率相等。增加观测次数,偶然误差的平均值可以逐渐减小直至接近于零。

3. 过失误差

过失误差是由于实验者犯了某种不应犯的错误所引起的,如标度看错、记录写错等。只要加强责任心,此类误差可以避免。发现有此种误差产生,所得数据应予以剔除。

二、误差的表示

设对某一物理量进行 n 次平行测量,则测量值的算术平均值为

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

当测量次数 n 趋于无穷($n \rightarrow \infty$)时,算术平均值的极限称为数学期望(x_{∞}):

$$x_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

测量值的数学期望(x_{∞})与真实值(a)之差被定义为系统误差(ϵ),即

$$\epsilon = x_{\infty} - a$$

各次测量值 x_i 与测量值的数学期望(x_{∞})之差被定义为偶然误差(γ),即

$$\gamma = x_i - x_{\infty}$$

每个测量值的误差(Δx_i)等于系统误差与偶然误差之代数和,即

$$\Delta x_i = \epsilon + \gamma = x_i - a$$

显然,当消除了系统误差时,数学期望值就等于真实值,即

$$a = x_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x}$$

为了评价某物理量测量的质量,需要对一组平行测量的误差作出计算。测量误差通常用算术平均误差、标准误差、或然误差及相对误差来表示。

1. 算术平均误差

$$\delta = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - a| \quad (1-1-1)$$

式中: x_i 为单次测量值; n 为测量次数; a 为被测物理量的真实值; $x_i - a = \Delta x_i$ 为单次测量误差。真实值是不可知的,通常以用正确的测量方法和经校正过的仪器,进行足够多次测量所得的算术平均值或文献手册上的公认值作为真实值。

2. 标准误差

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - a)^2}{n}} \quad (1-1-2)$$

式中: σ 为标准误差,也称为均方根误差。

3. 或然误差

$$\rho = 0.675 \sigma \quad (1-1-3)$$

式中: ρ 为或然误差。

算术平均误差的优点是计算简便,但用这种误差表示时,可能会把质量不高的测量误差掩盖住。标准误差能够显著反映一组测量中的较大误差,因此它是表示精度的较好方法,在近代科学中多采用标准误差。

4. 相对误差

相对误差表示测量误差对被测物理量的准确度影响的程度有多大,因此,在评定测量结果质量时,采用相对误差更合理。其计算式如下:

$$\text{相对误差} = \frac{\Delta x_i}{a} \times 100\% \quad (1-1-4)$$

$$\text{相对平均误差} = \frac{\delta}{a} \times 100\% \quad (1-1-5)$$

$$\text{相对标准误差} = \frac{\sigma}{a} \times 100\% \quad (1-1-6)$$

5. 有限次平行测量误差与相对误差

在常规工作中,人们只对某物理量做有限次平行测量($5 < n < 20$),求出有限次测量平均值(\bar{x});用 $d_i = x_i - \bar{x}$ 表示单个测量值偏离平均值的程度,并称为偏差。这时,偏差的计算公式如下。

$$\text{算术平均偏差}(d) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (1-1-7)$$

$$\text{标准偏差}(s) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-1-8)$$

$$\text{相对偏差} = \frac{d_i}{x} \times 100\% \quad (1-1-9)$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{d}{x} \times 100\% \quad (1-1-10)$$

$$\text{相对标准偏差} = \frac{s}{x} \times 100\% \quad (1-1-11)$$

6. 重现性测量平均值误差

由于偶然误差的影响,当同一人或不同的人对同一物理量进行重现性测量时,所得测量平均值往往是不同的,人们把这种误差称为平均值误差(足够多次平行测量的平均值误差用 $\sigma_{\bar{x}}$ 表示,有限次平行测量的平均值误差用 $s_{\bar{x}}$ 表示)。平均值误差由下式计算:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1-1-12)$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (1-1-13)$$

7. 测量结果表达

表达测量结果时,不仅要列出测量平均值,还应给出测量误差,以便确定真实值出现的范围。对于无限多次平行测量,其结果可用下式表达:

$$x = \bar{x} \pm \sigma_{\bar{x}} \quad (Pr = 0.683) \quad (1-1-14)$$

使用式(1-1-14)表示的意义是,对某物理量进行无限多次平行测量时,真实值出现在 $(\bar{x} \pm \sigma_{\bar{x}})$ 范围内的概率(或置信度)为68.3%。但是,随着平行测量次数的改变以及要求的置信度不同,真实值出现的置信区间是不同的。根据统计学原理,对于有限次平行测量,可用下式作为测量结果的一般表达形式:

$$x = \bar{x} \pm ts_{\bar{x}} \quad (1-1-15)$$

式(1-1-15)中的 t 为选定的某一置信度下的概率系数, t 值与平行测量次数 (n) 及所要求的置信度有关(可查表 1.1.2)。

表 1.1.2 不同测量次数及不同置信度的 t 值

测量次数	置信度/(%)				
	50	90	95	99	99.5
2	1.000	6.314	12.706	68.657	127.32
3	0.816	2.920	4.303	9.925	14.089
4	0.765	2.353	3.182	5.841	7.453
5	0.741	2.132	2.776	4.604	5.598
6	0.727	2.015	2.571	4.032	4.773
7	0.718	1.943	2.447	3.707	4.317
8	0.711	1.895	2.365	3.500	4.029
9	0.706	1.860	2.306	3.355	3.832
10	0.703	1.833	2.262	3.250	3.690
11	1.700	1.812	2.228	3.169	3.581
21	0.687	1.725	2.086	2.845	3.153
∞	0.674	1.645	1.960	2.576	2.807

三、平行测量次数确定

从式(1-1-15)及表 1.1.2 可以发现:置信区间($\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$)受测量平均值误差、置信度及平行测量次数的制约;对于指定的置信度,平行测量次数越多, t 值就越小,求出的置信区间就越窄,即测量平均值与真实值越接近;给出的置信区间越大,要求的平行测量次数就越少,但平均值偏离真实值的程度也可能越大。因此,对某物理量需要进行多少次平行测量,要根据实际需要而定。例如:如果要求置信度为 90%,置信区间为 $(\bar{x} - 3s_{\bar{x}}) < x < (\bar{x} + 3s_{\bar{x}})$,则平行测量次数至少为 3 次;但如果要求置信度为 95%,置信区间仍为 $(\bar{x} - 3s_{\bar{x}}) < x < (\bar{x} + 3s_{\bar{x}})$,则平行测量次数至少为 5 次;换一个角度说,如果要求置信度为 90%,置信区间减小为 $(\bar{x} - 2s_{\bar{x}}) < x < (\bar{x} + 2s_{\bar{x}})$,则平行测量次数至少为 7 次。

第四节 实验数据处理

一、可疑值取舍

在平行测量中,当发现某个测量值偏离同组数据较多,或该测量值的偏差较大时,该测量值就是可疑值。可疑值是否舍弃,要根据误差理论进行分析。

从概率理论可知,误差大于 $3s$ 的测量值出现的概率只有 0.3% ,所以,在一组相当多($n > 12$)的数据中,误差大于 $3s$ 的数据可以舍弃。

肖维勒(Chauvenet)提出一个能够在测量次数较少时判断可疑值是否可以舍弃的方法,即在一组平行测量中,若可疑值 x_i 的误差满足 $|x_i - \bar{x}| > \omega_n s$ 时,可以舍弃。其中, ω_n 为肖维勒系数,它与平行测量次数 n 的关系见表 1.1.3。

表 1.1.3 肖维勒系数 ω_n 与平行测量次数 n 的关系

测量 次数 n	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	...
ω_n	1.38	1.53	1.65	1.73	1.80	1.86	1.92	1.96	2.00	2.03	2.07	2.10	...

H. M. Goodwin 提出另一个简单的判断法:如果对某物理量只做有限次平行测量($n \geq 5$),略去可疑测量值后,计算其余各测量值的平均值及算术平均误差(d),然后算出可疑测量值与平均值的偏差(d_i),如果 $d_i \geq 4d$,则此可疑值可以舍弃。因为这种测量值存在的概率大约只有千分之一。另外,还需注意舍弃可疑测量值后剩余数据不能少于四个。

二、误差传递

当测量值不是实验的最终结果时,往往需要将两个或两个以上的测量值代入数学函数式中进行运算才能给出最终结果(称为间接测量结果)。这时需要进行直接测量误差对间接测量结果误差的影响分析,以确定最终结果的准确度。

1. 间接测量结果的平均误差和相对平均误差

设有函数 $u = F(x, y)$, 其中 x, y 为可以直接测量的量。则

$$du = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

设 $\Delta u, \Delta x, \Delta y$ 为 u, x, y 的测量误差,且设它们足够小,可以分别代替 du, dx, dy ,则得到具体的简单函数及其误差的计算公式,如表 1.1.4 所示。

表 1.1.4 部分函数的误差

函数关系	最大误差 Δu	最大相对误差 $\frac{\Delta u}{u}$
$u = x_1 + x_2$	$\pm (\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 + x_2} \right)$
$u = x_1 - x_2$	$\pm (\Delta x_1 + \Delta x_2)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 + \Delta x_2 }{x_1 - x_2} \right)$
$u = x_1 x_2$	$\pm (x_1 \Delta x_2 + x_2 \Delta x_1)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$
$u = \frac{x_1}{x_2}$	$\pm \left(\frac{x_1 \Delta x_2 + x_2 \Delta x_1 }{x_2^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x_1 }{x_1} + \frac{ \Delta x_2 }{x_2} \right)$
$u = x^n$	$\pm (n x^{n-1} \Delta x)$	$\pm \left(n \frac{ \Delta x }{x} \right)$
$u = \ln x$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x \ln x } \right)$

例如:某间接测量的物理量为 x , 直接测量的物理量为 L, R, P, m, r, d , 它们的函数关系式为

$$x = \frac{8LRP}{\pi(m - m_0)rd^2}$$

则间接测量的物理量 x 的误差与直接测量物理量误差之间的关系为

$$\Delta x = \pm \frac{8LRP}{\pi(m - m_0)rd^2} \left[\left| \frac{\Delta L}{L} \right| + \left| \frac{\Delta R}{R} \right| + \left| \frac{\Delta P}{P} \right| + \left| \frac{\Delta(m - m_0)}{m - m_0} \right| + \left| \frac{\Delta r}{r} \right| + \left| \frac{2\Delta d}{d} \right| \right]$$

$$\frac{\Delta x}{x} = \pm \left[\left| \frac{\Delta L}{L} \right| + \left| \frac{\Delta R}{R} \right| + \left| \frac{\Delta P}{P} \right| + \left| \frac{\Delta(m - m_0)}{m - m_0} \right| + \left| \frac{\Delta r}{r} \right| + \left| \frac{2\Delta d}{d} \right| \right]$$

2. 间接测量结果标准误差

若 $u = F(x, y)$, 则函数 u 的标准误差为

$$\sigma_u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \sigma_y^2}$$

部分函数的标准误差列入表 1.1.5。