高等学校教材

物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

王军　杨冬梅　张丽君　刘晓霞　编

化学工业出版社

高等学校教材

物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

王军　杨冬梅　张丽君　刘晓霞　编

化学工业出版社

·北京·

本书是根据工科课程体系的特点编写的物理化学实验教材。全书共分 8 章，含 45 个实验项目。主要实验内容包括：物质热力学性质的测定、电解质溶液性质和电化学性质的测定、化学反应动力学性质的测定、界面与胶体性质的测定、结构化学实验等。此外，为了提升学生科学地分析和处理实验数据的能力，本书第 1 章详细介绍了实验误差的分析和数据的处理方法。在第 7 章还介绍了与实验相关的仪器设备的使用知识。为方便使用，本书最后一章收录了有关的物理化学常用数据。

本书可作为高等院校化学与化工、应用化学、材料科学、环境科学、环境工程、冶金、矿物加工、采矿安全、成型控制、生物工程等专业本科学生的实验教学用书，也可供从事相关工作的读者参考使用。

图书在版编目（CIP）数据

物理化学实验/王军等编．—北京：化学工业出版社，2009.12
高等学校教材
ISBN 978-7-122-06819-4

Ⅰ. 物… Ⅱ. 王… Ⅲ. 物理化学-化学实验-高等学校-教材 Ⅳ. O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2009）第 182451 号

责任编辑：宋林青　　文字编辑：李姿娇
责任校对：陶燕华　　装帧设计：史利平

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：化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm　1/16　印张 12　字数 307 千字　　2010 年 1 月北京第 1 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：22.00 元

前　言

物理化学经过许多年的发展和积累，已经形成了其特有的理论和实践知识体系，并与化工、冶金、材料、资源、信息、生物制药、轻工等多学科交叉发展。

物理化学实验是物理化学的重要组成部分，包含研究化学热力学、化学动力学、电化学、界面与胶体化学等的基本实验方法，对巩固和加深对物理化学基本原理的理解，提高对物理化学知识的灵活运用能力，培养科学研究素质，并逐步建立科学的世界观和方法论都起到十分重要的作用。在强调现代科技人才的素质教育与创新能力培养的今天，高超的实验技能更是适应知识快速更新、科学技术多学科交叉发展的基本需求。

本书是在东北大学物理化学实验讲义的基础上编制而成的。原实验讲义曾沿用多年，凝聚了东北大学物理化学教研室全体教师的心血，编者对他们表示由衷的敬意。书中保留了原实验讲义中的部分内容，同时，为了适应当前课程体系的新特点，也对实验内容进行了较全面的更新和修订，实验项目也由原来的 22 个增加到 45 个。书中第 1、8 章由王军编写，第 2、4、5 章由杨冬梅、王军、张丽君编写，第 3、6 章由王军、张丽君、刘晓霞编写，第 7 章由刘晓霞、王军编写。王军负责全书的统稿工作，何荣桓、王淑兰、邵忠宝审阅了书稿。

本书在出版过程中得到了东北大学的支持，孟飞、栾峰、闻玉凤、闻洋、姜海飞、孔令师等同学参加了部分书稿的录入工作，历届使用过本书初稿的学生也曾提出过许多宝贵意见，在此谨向他们表示衷心感谢。

由于水平所限，疏漏不妥之处在所难免，敬请各位专家和广大读者批评指正。

编者
于东北大学
2009 年 8 月

目　录

第 1 章　绪论 ………………………………… 1

1.1　物理化学实验的目的和要求 ……………… 1

1.1.1　物理化学实验课程的主要目的 ……… 1

1.1.2　物理化学实验课程的要求 …………… 1

1.2　误差分析和数据处理 ……………………… 2

1.2.1　误差的基本概念 ……………………… 2

1.2.2　偶然误差与正态分布 ………………… 4

1.2.3　误差的传递 …………………………… 9

1.2.4　有效数字的运算和异常数据的舍弃 ……………………………… 12

1.2.5　实验数据的表示方法 ………………… 15

第 2 章　物质热力学性质的测定 ………… 21

2.1　酸碱反应中和热的测定 ………………… 21

2.2　量热法测定萘的燃烧热 ………………… 24

2.3　静态法测定液体的饱和蒸气压 ………… 29

2.4　凝固点降低法测定物质的摩尔质量 …… 32

2.5　循环法测定碳的气化反应平衡常数 …… 35

2.6　多相平衡反应——一氧化碳还原铁矿石的热力学分析 ……………………… 38

2.7　差热分析实验 …………………………… 40

2.8　热分析法绘制 Bi-Sn 二组分体系的相图 ……………………………………… 43

2.9　环己烷-乙醇完全互溶双液系气-液平衡相图的绘制 ……………………… 45

2.10　溶解度法绘制苯酚-水部分互溶双液系相图 ……………………………… 48

2.11　苯-乙酸-水三组分体系等温相图的绘制 ……………………………………… 50

2.12　气相色谱法测定无限稀释溶液的活度系数 …………………………………… 52

2.13　密度法测定 NaCl 水溶液的表观摩尔体积和偏摩尔体积 …………………… 55

第 3 章　电解质溶液性质和电化学性质的测定 ……………………………………… 59

3.1　界面法测定电解质水溶液中离子的迁移数 ……………………………………… 59

3.2　电解质水溶液导电性质的分析 ………… 61

3.3　电导法测定蛋白质水溶液的等电点 …… 63

3.4　补偿法测定原电池的电动势 …………… 64

3.5　电化学法测定化学反应的热力学函数 … 67

3.6　电极电势-pH 图的绘制及分析 ………… 69

3.7　恒电流法测量锌的稳态极化曲线 ……… 72

3.8　恒电势法测量并分析铁的极化和钝化曲线 ……………………………………… 74

3.9　锌电极循环伏安曲线的测量 …………… 77

3.10　循环伏安法研究 $[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$ 电极反应动力学 ………… 78

3.11　氢超电势的测定 ……………………… 80

3.12　$ZnSO_4$ 水溶液分解电压的测定 ……… 83

第 4 章　化学反应动力学性质的测定 …… 85

4.1　电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数 ……………………………………… 85

4.2　量气法测定过氧化氢分解反应的速率常数 ……………………………………… 87

4.3　分光光度法推测丙酮碘化反应的速率方程 ……………………………………… 91

4.4　分光光度法测定蔗糖酶的米氏常数 …… 95

4.5　弛豫法测定铬酸根-重铬酸根离子反应速率常数 ……………………………… 99

4.6　旋光光度法测定蔗糖水解反应的速率常数 ……………………………………… 103

4.7　指示剂法测定 $Na_2S_2O_3$ 在胶体中的扩散系数 ……………………………… 107

4.8　复相催化甲醇分解反应的动力学分析 ……………………………………… 109

4.9　非平衡过程动力学分析的实例——B-Z 振荡反应 ……………………………… 112

第 5 章　界面与胶体性质的测定 ………… 115

5.1　表面活性剂临界胶束浓度的测定 ……… 115

5.2　溶液吸附法测定活性炭的比表面积 …… 117

5.3　接触角的测定 …………………………… 119

5.4　气泡最大压力法研究溶液界面上的吸附作用 ……………………………………… 121

5.5　电泳法测定 $Fe(OH)_3$ 溶胶的动电电势 ………………………………………… 125

5.6 电渗法测定 SiO_2 对 KCl 水溶液的动电电势 ………………………… 129
5.7 微观法测定胶体的粒径及动电电势 …… 131
第 6 章 结构化学实验 ………………………… 135
6.1 物质摩尔折射度的测定 ………………… 135
6.2 古埃法测定物质的摩尔磁化率 ………… 137
6.3 红外吸收光谱法分析物质的结构 ……… 141
6.4 X 射线粉末衍射法测定晶胞参数 ……… 144
第 7 章 实验仪器及使用方法 …………… 149
7.1 JDW-2C 型精密电子温差测量仪 ……… 149
7.2 HR-15B 量热计多功能控制箱 ………… 149
7.3 APM-2D 型数字式气压表 ……………… 150
7.4 DPC-2C 型数字式低真空测压仪 ……… 150
7.5 真空泵 ……………………………………… 151
7.6 JDT-4B 型双通道温度温差测量仪 …… 152
7.7 DTC-2B 型控温仪 ……………………… 153
7.8 自动平衡记录仪 ………………………… 155
7.9 高温表及热电偶 ………………………… 156
7.10 WAY 型阿贝折射仪 …………………… 158
7.11 HK-2A 型恒温水浴 …………………… 158
7.12 NTY-9B 型数字式温度计 …………… 159
7.13 恒温加热磁力搅拌器 ………………… 160
7.14 DDS-307 型电导率仪 ………………… 160
7.15 PB-10 型 pH 计 ……………………… 161
7.16 UJ21 型电位差计（附标准电池、甘汞电极） …………………………… 163
7.17 鲁金毛细管 …………………………… 165
7.18 CHI 电化学工作站 …………………… 166
7.19 722S 型可见光光度计 ………………… 167
7.20 LG10-2.4A 型高速离心机 …………… 167
7.21 旋光仪的原理与使用 ………………… 169
7.22 JLC 型测量显微镜 …………………… 172
7.23 古埃磁天平的构造及原理 …………… 173
第 8 章 部分物理化学常用数据表 ……… 175
表 8.1 中华人民共和国法定计量单位 …… 175
表 8.2 水的饱和蒸气压 ……………………… 176
表 8.3 物质的标准摩尔燃烧焓（25℃） … 176
表 8.4 热电偶分度表 ………………………… 177
表 8.5 KCl 标准水溶液的电导率 …………… 180
表 8.6 邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液的配制 … 180
表 8.7 25℃时在水溶液中一些电极的标准（还原）电极电势 ………………… 180
表 8.8 不同温度下水-空气界面上的界面张力 …………………………………… 182
表 8.9 不同温度下水的黏度 ………………… 182
表 8.10 不同温度下水的密度 ……………… 182
参考文献 …………………………………… 183

第 1 章　绪　　论

1.1　物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是继普通化学实验、分析化学实验、普通物理实验和电工学实验之后的又一门基础实验课。物理化学实验综合了化学领域中各分支所需要的基本研究工具和方法，是化学学科的重要组成部分。物理化学实验采用实验手段，研究物质的物理化学性质以及这些物理化学性质与化学反应之间的关系，使实验者从中形成规律性的认识。

1.1.1　物理化学实验课程的主要目的

① 通过实验验证所学理论，巩固和加深对物理化学原理的理解，提高学生对物理化学知识的灵活运用能力。

② 使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能，能够根据理论课中所学原理设计实验，根据需要选择和使用仪器。

③ 培养学生观察实验现象、正确记录和处理实验数据、分析实验结果的能力，培养学生严肃认真、实事求是的科学态度和作风。

1.1.2　物理化学实验课程的要求

(1) 实验预习

实验前须仔细研读实验讲义，预先了解实验目的和原理、所用仪器的构造和使用方法以及实验操作过程和步骤。在预习的基础上，总结预习的实验内容并写出实验预习报告，其中包括实验目的、实验原理、实验操作步骤、注意事项以及实验数据记录表等相关内容。

(2) 实验操作

实际操作时，要仔细观察实验现象，严格控制实验条件，详细记录原始数据，及时发现并妥善解决实验中出现的各种问题。

(3) 实验记录

原始数据的记录必须忠实、准确。不准使用铅笔，不能随意涂改数据。如果发现某个实验数据确有问题，应该舍弃时，可用笔轻轻圈去。实验结束后应将每次实验的原始记录交给实验指导教师签字，并附在实验报告后面，一并上交。

(4) 实验报告

实验结束后，学生应根据实验过程及实验原始数据出具一份完整的实验报告。实验报告的质量在很大程度上反映了学生实验操作的实际水平和数据分析处理能力，因此要求字迹工整、纸面清洁。数据处理、作图、误差分析、问题归纳等内容应严谨、认真，有理有据。实验报告是实验考核中非常重要的一部分，应予以高度重视。

物理化学实验报告的内容包括：①实验目的；②实验原理、实验装置示意图和实验条件；③实验步骤；④实验数据及处理；⑤结果讨论、实验误差分析及思考题的解答。实验数据的处理和作图的要求应按本书第 1 章 1.2 节中的各项规定进行，手工作图必须使用坐标纸。也可以用相关数据处理软件在计算机上进行实验数据处理，但应上交纸质文档。

1.2 误差分析和数据处理

误差理论和科学实验、精密测量等的关系非常密切。例如，实验数据如何处理、产品质量是否合格、仪器性能的考核等，都需要根据误差理论作出科学、正确的结论。随着科学技术的飞速发展，误差理论愈来愈受到科技工作者的重视，应用也愈来愈广泛。在物理化学实验课中，也要求学生能根据误差理论来科学地分析和处理实验数据，并能正确表达实验结果。这也是衡量学生掌握实验技能的一项重要指标。下面仅对误差的基本概念、偶然误差与正态分布、间接测量中误差的传递、有效数字的运算和实验数据的表示方法等作简要介绍。

1.2.1 误差的基本概念

1.2.1.1 误差存在的普遍性和研究误差的意义

在科学实验过程中，往往需要进行大量的物理量的测量工作。实践证明，每项测量都有误差，误差总是存在的。对同一物理量重复多次测量时，经常发现各次测量值并不相同，而且实验值与真值之间也有差异，这是一种必然现象，是人的认识能力和科学水平的限制等原因造成的。随着科学技术水平的提高，人们对自然界认识的深入，实验中的误差可以逐渐减小，实验结果可以更接近实际值，但不可能使误差降低为零。误差始终存在于一切科学实验之中，这一公理已为实践所证实，并为人们所公认。研究误差，有利于正确认识客观规律，使实验做得既快又好，还能节省人力和物力。研究误差的重要意义在于：

① 正确处理实验数据，使人们在一定的条件下能得到更接近真实值的结果。

② 科学地选取结果的误差，使实验结果具有所需的准确度。不准确的结果分析有可能会导致产品不合格，甚至得出错误的结论。而对准确度不切实际的、过高的要求，也会造成人力与资源不必要的浪费。

③ 合理地选择实验方法、实验仪器和实验条件等，以期能够最经济地、快速地得到预期的实验结果。

1.2.1.2 误差的定义

对一切物理量进行测量后，测量结果与该物理量的真值之差称为误差，即

$$\text{误差}=\text{测量值}-\text{真值} \tag{1-1}$$

一般来说，真值是未知的，因此误差也是未知的。有些情况下，真值是可知的。例如，测量三角形的三个角，180°就是三角之和的理论真值。又有些情况下，从相对意义上来说，真值可看作是已知的，一般标准器的指示值，可以认为是相对真值。例如，测量液体在某一温度的蒸气压时，手册上记录的该液体在同一温度下的蒸气压值，可看作相对真值。另外，国际计量大会决议的基本量，也可看作是相对真值。

式(1-1) 表示的误差反映了测量值偏离真值的大小，因此又称为绝对误差。但有些情况下，为了描述测量的准确程度，也使用误差的另外一种表达方式——相对误差。误差与真值之比称为相对误差，用式(1-2) 表示。

$$\text{相对误差}=\frac{\text{误差}}{\text{真值}} \tag{1-2}$$

当误差很小时

$$\text{相对误差}=\frac{\text{误差}}{\text{测量值}} \tag{1-3}$$

对于仪器仪表的误差，常常用下面的一些名词表达：

$$\text{示值误差}=\text{指示值}-\text{计量检定值} \tag{1-4}$$

$$\text{示值相对误差}=\frac{\text{示值误差}}{\text{指示值}} \tag{1-5}$$

为了表示仪器仪表的准确度等级，常应用“最大引用误差”的概念。如 2.5 级电压表的含义是合格电压表的最大引用误差不能超过 2.5%。一个上限为 100V 的电压表，在 50V 刻度点的示值误差为 2V，并且较其他各刻度点的误差为大，所以该电压表的最大引用误差等于 2/100（即 2%），作为 2.5 级电压表，该电压表是合格的。一般来说，若仪表为 S 级，则说明合格仪表的最大引用误差不会超过 $S\%$。但并不能认为它在各刻度上的示值相对误差都不会超过 $S\%$。

1.2.1.3　误差的分类

按照误差的性质，误差可分为三类：系统误差、偶然误差、粗差。

(1) 系统误差（或恒定误差）

在同一条件下多次测量同一量时，误差的大小和符号不变，或当条件改变时，误差的变化服从某一确定的规律。这种误差称为系统误差。

误差按确定规律变化，就是说，原则上误差是某一个因素或几个因素的函数。例如，尺子的长度是温度的函数等。这种函数一般可用数学式或曲线等来表达。

系统误差是由某些经常性的原因造成的，产生系统误差的主要原因有：

① 仪器误差　由于测量仪器本身不够精确，或使用未校正的砝码或刻度仪表（如温度计、滴定管等）所造成的。

② 试剂误差　来源于试剂不纯。

③ 方法误差　由于对理论探讨不充分，或知识不足，使实验方法本身带有误差。或对已验证过的方法作了不科学的简化而引起的误差。

④ 计算误差　首先需要清楚的是，计算误差并不是由于计算错误造成的，而是由于所使用的计算公式的限制性引起的。例如，测定蒸气的分子量时，用理想气体状态方程计算蒸气的分子量，由于实际气体并非理想气体，而使测定结果产生误差。

系统误差可根据不同的来源分别加以校正或消除。例如，将未校正的砝码进行校正，从而消除称量误差；由于试剂和器皿带进杂质所造成的系统误差，一般可用空白试验来消除等。为了使实验结果正确，要尽力校正或消除系统误差。一个新的实验方法，或制造一台优良的仪器，都应尽可能减小系统误差。

(2) 偶然误差

单次测量时，误差可大可小，可正可负，但多次测量时，误差的算术平均值趋近于零。具有这种性质的误差称为偶然误差。

偶然误差是由于一些难于控制的原因造成的。例如在测量时，环境温度、气压和湿度的微小波动，仪器性能的微小变化，仪器灵敏度的限制，操作人员读数的不一致等，都可能带来偶然误差。仔细控制操作条件，可以减少偶然误差，但无法避免。

(3) 粗差

明显歪曲测量结果的误差称为粗差。

粗差是由于各种不合理的原因造成的，如看错砝码、配错溶液、加错试剂、记录错误等。粗差属于实验中不应出现的过失，在测量中不应该存在，若发现含有粗差的测量值，应予弃去，不能参加计算平均值。

1.2.1.4　准确度与精密度

准确度是指实验结果与真值符合的程度。在实际分析工作中，人们在同一条件下平行测定几次，几次测定值之间相互接近的程度就是精密度（或称精确度）。精密度是指测量数值

重复性的大小。分析工作中，重复性和再现性表示不同情况下分析结果的精密度。同一分析人员在同一条件所得的精密度用重复性表示；不同分析人员或不同实验室之间所得结果的精密度用再现性表示。

系统误差降低准确度，偶然误差降低精密度。换句话说，准确度表示系统误差大小的程度，精密度表示偶然误差大小的程度。在科学实验中，必须同时考虑系统误差与偶然误差，在一组测量中，如果存在系统误差，虽有很高的精密度，并不能说明准确度高，只有在校正或消除系统误差后，精密度高的实验结果才是准确的结果。

1.2.2 偶然误差与正态分布

1.2.2.1 偶然误差的特点

前面曾经叙述过，在实验过程中系统误差可以设法消除或校正，但偶然误差是不能避免的。偶然误差单次出现时可正可负，可大可小，没有明显的规律性，但多次出现时，则具有统计规律。若对某已知的真值进行直接测量，将测量的结果作一统计，就会发现偶然误差的一些特点。

【例 1-1】 对钟摆的摆动周期进行 n 次测量后会发现一些有用的统计规律。在表 1-1 中，下角标 i 表示第 i 次测量，中心值 x_i 代表钟摆摆动周期的第 i 次测量值，Δn_i 代表在 n 次测量结果中某个测量值 x_i 出现的次数，$\Delta n_i/n$ 表示某个测量值 x_i 出现的相对次数。这里已知真值为 3.01s，相邻两个测量值之间的区间间隔 $\Delta x_i=\Delta\delta_i=0.01\text{s}$，总的测定次数 $n=\sum\Delta n_i=150$ 次。

表 1-1 钟摆摆动周期的测量结果

中心值 x_i/s	误差 δ_i	出现次数 Δn_i	$\Delta n_i/n$	中心值 x_i/s	误差 δ_i	出现次数 Δn_i	$\Delta n_i/n$
2.95	−0.06	4	0.027	3.02	0.01	17	0.113
2.96	−0.05	6	0.040	3.03	0.02	12	0.080
2.97	−0.04	6	0.040	3.04	0.03	12	0.080
2.98	−0.03	11	0.073	3.05	0.04	10	0.067
2.99	−0.02	14	0.093	3.06	0.05	8	0.053
3.00	−0.01	20	0.133	3.07	0.06	4	0.027
3.01	0.00	24	0.160	3.08	0.07	2	0.013

在测量工作中，常要作误差（或测量值）的分布曲线。在表 1-1 的数据中，误差 δ_i 出现的概率为 $\Delta n_i/n$。令 $y_i=\dfrac{\Delta n_i}{n\Delta\delta_i}$，则 y_i 是对应区间为单位长度时的概率，称为概率密度或概率幅度。以 δ_i 为横坐标，y_i 为纵坐标作图，可得图 1-1。小矩形的面积等于

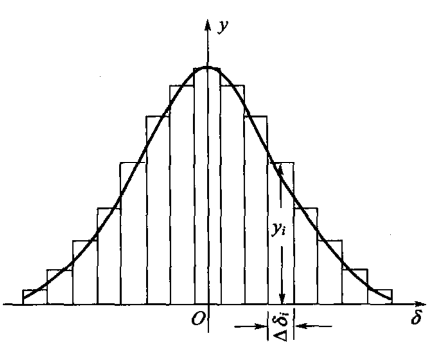

图 1-1 偶然误差的正态分布曲线

$$y_i\Delta\delta_i=\frac{\Delta n_i}{n\Delta\delta_i}\times\Delta\delta_i=\frac{\Delta n_i}{n}$$

即$\dfrac{\Delta n_i}{n}=y_i\Delta\delta_i$，故小矩形的面积表示误差落在 $\Delta\delta_i$ 间的概率。

当 $n\to\infty$时，即测量次数无限多时，则 $\Delta\delta_i\to d\delta$，$\Delta n_i\to dn$（趋于无穷小），此时图 1-1 的边缘就成为一条光滑连续的曲线。该曲线称为偶然误差的概率密度分布曲线，又称误差正态分布曲线。这时

$$y=\frac{dn}{n d\delta} \tag{1-6}$$

$$\frac{dn}{n}=y\mathrm{d}\delta \tag{1-7}$$

$y\mathrm{d}\delta$ 代表误差介于 a、b 之间的概率 p 为：

$$p=\int_a^b f(\delta)\mathrm{d}\delta$$

偶然误差通常服从正态分布，从表 1-1 中的数据和误差正态分布曲线图 1-1 可以看出偶然误差有以下特点：

① 单峰性　绝对值小的误差比绝对值大的误差出现的概率大。

② 对称性　绝对值相等的正误差与负误差出现的概率相等。

③ 有界性　在一定条件下的有限次测量中，误差的绝对值实际上不超过一定的界限。

④ 抵偿性　在相同的条件下，对同一量进行 n 次测量，各误差 δ_i 的算术平均值随着测量次数 n 的无限增多而趋于零，即

$$\lim_{n\to\infty}\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\delta_i=0$$

抵偿性是偶然误差最本质的统计特性。凡是具有抵偿性的误差，原则上都可按偶然误差处理。

1.2.2.2　正态分布

正态分布也称高斯（Gauss）分布。偶然误差通常都服从正态分布。在讨论正态分布之前，先介绍一下平均值与标准偏差的概念。

（1）平均值和标准偏差

在处理一组数据时，一般都要计算其平均值。但在实际结果中只提供一个平均值是远远不够的。设对某一物理量进行重复测定，得下列两组数据：

Ⅰ	97	98	100	102	103
Ⅱ	85	95	100	105	115

两组数据的平均值都是 100，但这两个平均值的可靠程度相差很大。若只提供一个平均值，那么这个数据的参考价值就很小，因为平均值通常是一组数据中心倾向的衡量，它并不表明数据的分散程度，也不能表示测量精密度。用数理统计方法处理数据时，最好的方法是用标准偏差来衡量精密度。设有无限个测量值 x_1，x_2，x_3，…，x_n 所组成的一个无限总体，假设 μ 是无限个测量值的平均值，称为总体平均值或母体平均值，而 $\delta_i=x_i-\mu$ 表示个别测量值对总体平均值的偏差，则总体标准偏差 σ（一般简称标准偏差）的定义为：

$$\sigma=\sqrt{\frac{\sum(x_i-\mu)^2}{n}}\qquad(n\to\infty) \tag{1-8}$$

σ 是各偏差平方和除以测定次数再开方，故又称均方根偏差。若某个测量值的偏差大一些，经过平方后数值更大，也就是说，σ 能将测量偏差大的偏差充分反映出来，因而可以作为测量质量的代表值，也是测量精密度的代表值。目前国内外普遍采用 σ 这个概念。在有限次测量中，σ 实际测定不出来，常采用标准偏差 s：

$$s=\sqrt{\frac{\sum(x_i-\overline{x})^2}{n-1}} \tag{1-9}$$

式中，用算术平均值 $\overline{x}$ 代替总体平均值 μ，用 $n-1$ 代替 n。s 又称为子样标准偏差。当测定次数无限多时，则

$$\lim_{n\to\infty}\overline{x}=\mu$$

$$\lim_{n\to\infty}\frac{\sum(x_i-\overline{x})^2}{n-1}=\frac{\sum(x_i-\mu)^2}{n}$$

应该说明误差与偏差的含义不同，误差表示实验结果与真值之差，偏差表示测定值与平均值之差，误差以真值为标准，偏差以平均值为标准。但严格来说，一般物理量的真值是未知的，通常采用的也是相对真值，测定值与相对真值之差严格来说仍然是偏差。所以在实际工作中往往不严格区分误差与偏差，有的中文资料中泛称为误差。

（2）高斯正态分布

根据式(1-7) $\frac{\mathrm{d}n}{n}=y\mathrm{d}\delta=f(\delta)\mathrm{d}\delta$，$y\mathrm{d}\delta$ 代表误差介于 δ 和 $\delta+\mathrm{d}\delta$ 之间的概率。在使用中，经常要求出某一给定误差介于某一范围的概率，因此需要知道上式中函数 y 的具体形式。高斯于 1975 年找出服从正态分布的概率密度的函数形式为：

$$y=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \tag{1-10}$$

此式称为高斯误差分布定律，又称为误差方程或概率方程。式中，μ 为总体平均值，若测量已无系统误差，则 μ 为真值，$\delta=x-\mu$ 为误差，σ 为总体标准偏差。根据方程式以概率密度 y 为纵轴，误差 σ 为横轴作图，得到图 1-2 中的曲线称为高斯正态分布曲线，或误差分布曲线。

正态分布具有有界（用极限误差去限制曲线）、单峰、对称、抵偿等特性，可见这条曲线很好地描述了偶然误差的客观规律。高斯正态分布曲线在误差理论中占有非常重要的地位。

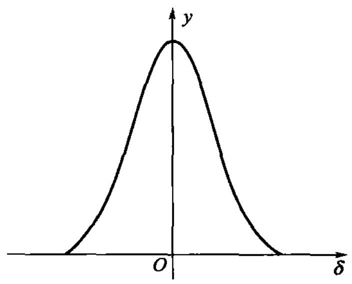

图 1-2 高斯正态分布曲线（误差分布曲线）

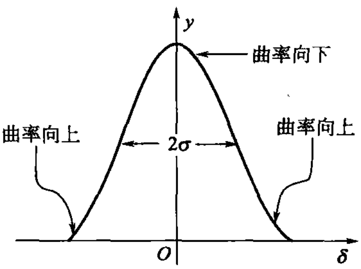

图 1-3 高斯正态分布曲线的曲率变化特征

（3）标准偏差 σ 的重要意义

误差方程可以用来讨论 σ 的重要意义。由误差分布曲线可以看出，曲线中部曲率向下，曲线两端曲率向上（如图 1-3 所示），曲率的符号相反，因此曲线上必有两个转折点。根据数学原理，在转折点 $\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}x^2}=0$，即 $\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}\delta^2}=0$，因为

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

令

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}=c$$

则

$$y=c\mathrm{e}^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}}$$

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\delta}=\frac{-c\delta}{\sigma^2}\mathrm{e}^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}}$$

令

$$\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}\delta^2}=0$$

则

$$\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}\delta^2}=-\left[\frac{c\delta}{\sigma^2}\left(-\frac{\delta}{\sigma^2}\right)\mathrm{e}^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}}+\mathrm{e}^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}}\left(\frac{c}{\sigma^2}\right)\right]=\frac{c}{\sigma^2}\mathrm{e}^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}}\left(\frac{\delta^2}{\sigma^2}-1\right)$$

$$\frac{\delta^2}{\sigma^2}-1=0$$

得

$$\delta=\pm\sigma$$

故曲线上的转折点 $\delta=\pm\sigma$。而曲线两个转折点之间的宽度等于 2σ，也就是说，标准偏差 σ 可以决定误差分布曲线的转折点，并决定两个转折点之间的宽度。

另外，根据误差方程

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

还可看出，当 $x-\mu$ 愈小时，y 值愈大，当 $x-\mu=0$，$e^{-0}=1$ 时，y 值最大，令其为 $y^{(0)}$，则

$$y=y^{(0)}=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \tag{1-11}$$

$y^{(0)}$ 为误差分布曲线上的最高点。由上式可看出，$y^{(0)}$ 与 σ 成反比。当 σ 愈小时，$y^{(0)}$ 愈大，曲线中部升得愈高，两旁下降愈快；当 σ 愈大时，$y^{(0)}$ 愈小，曲线中部升得愈低，曲线变得愈平，如图 1-4 所示。通常称标准偏差 σ 为决定误差分布曲线幅度大小的因子。由图 1-4 中的两条误差正态分布曲线可见，曲线 1 的标准偏差为 σ_1，曲线 2 的标准偏差为 σ_2，$\sigma_1>\sigma_2$，曲线 1 比曲线 2 更宽更平，即曲线 1 的数据分散性比曲线 2 的数据分散性大，曲线 1 的测量精密度也就比曲线 2 的测量精密度低。也就是说，σ 的数值愈小，则数据分散性愈小，而测量精密度愈高；σ 的数值愈大，则数据分散性愈大，而测量精密度愈低。

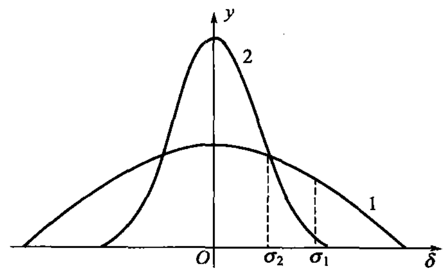

图 1-4　标准偏差 σ 对误差分布曲线曲率变化幅度的影响

因而 σ 是测量精密度的代表值，凡 σ 的测量称为等精度测量。同时，对正态分布来说，σ 也是表征分布的一个重要特征值。现在国内外都普遍采用 σ 这个概念。

精密度是反映偶然误差大小的程度。一般表示精密度的方法除标准偏差以外，主要还有平均偏差和概率偏差（一般称为或然误差）。

平均偏差 $\overline{d}$ 的定义为：

$$\overline{d}=\frac{\sum|d_i|}{n}\qquad(i=1,2,\cdots,n) \tag{1-12}$$

式中，n 为测定次数，d_i 为测定值与平均值的偏差。式(1-12) 说明平均偏差 $\overline{d}$ 是各偏差绝对值 $|d_i|$ 的算术平均值。

概率偏差（或然误差）用 ρ 表示。在一组测量值中，将误差（测量值与平均值的差应称为偏差，若认为测量已无系统误差，这时的偏差可看作误差）按绝对值的大小排列起来，中间的误差称为或然误差 ρ。换句话说，从误差的绝对值来看，比 ρ 大的误差出现的概率与比 ρ 小的误差出现的概率正好相等。

上述三种表示精密度的方法中，标准偏差 s 能将对测量误差大的误差充分反映出来，因此在科学实验中，标准偏差用得最多。

1.2.2.3　概率计算

根据式(1-10) 和高斯误差方程得

$$\frac{dn}{n}=y(\delta)d\delta=\left[\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}\right]d\delta \tag{1-13}$$

$y(\delta)\mathrm{d}\delta$ 是误差介于 δ 与 $\delta+\mathrm{d}\delta$(测量值介于 x 与 $x+\mathrm{d}x$) 之间的概率。将上式进行积分，可求出测量值的误差介于某一范围内的概率。为了便于积分，引入新函数 u，令

$$u=\frac{x-\mu}{\sigma}=\frac{\delta}{\sigma} \tag{1-14}$$

$x-\mu$ 是某测量值对总体平均值 μ 的偏差，因此 u 也表示某测量值对 μ 的偏差，但它是以 σ 作单位来量度的。例如，当 $u=1$ 时，$x-\mu=\sigma$；当 $u=2$ 时，$x-\mu=2\sigma$。

根据式(1-14) 得

$$\mathrm{d}\delta=\sigma\mathrm{d}u \tag{1-15}$$

将式(1-14) 和式(1-15) 代入式(1-13) 中得

$$\frac{\mathrm{d}n}{n}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-\frac{u^2}{2}}\mathrm{d}u=f(u)\mathrm{d}u$$

误差介于 $\pm u\sigma$ 之间的概率为：

$$\int_{-u}^{u}f(u)\mathrm{d}u$$

现将误差介于 $\pm\sigma$、$\pm1.96\sigma$、$\pm2\sigma$、$\pm2.58\sigma$、$\pm3\sigma$ 的概率分别列出如下：

$$\int_{-1}^{+1}f(u)\mathrm{d}u=0.683=68.3\%$$

$$\int_{-1.96}^{+1.96}f(u)\mathrm{d}u=0.95=95\%$$

$$\int_{-2}^{+2}f(u)\mathrm{d}u=0.955=95.5\%$$

$$\int_{-2.58}^{+2.58}f(u)\mathrm{d}u=0.99=99\%$$

$$\int_{-3}^{+3}f(u)\mathrm{d}u=0.997=99.7\%$$

通常把95%、99%、99.7%等称为置信度或置信概率。误差介于 $\pm3\sigma$ 范围内的概率为99.7%，即出现在 $\pm3\sigma$ 范围以外的概率只有0.3%，这是一个很小的概率，在少量实验中是不可能出现的。所以在有限次测量中，超过 $\pm3\sigma$ 的误差，有99.7%的把握可以断定该误差不是偶然误差而可以舍弃，这是后面用来舍去异常值的基本根据。

对于服从正态分布的测量误差，一般取 3σ 作为极限误差，但需注意，谈极限误差要谈出它的极限意义。数学上，也有采用95%和99%置信度的，它们的极限误差分别为 1.96σ 和 2.58σ。

1.2.2.4 最小二乘方原理和算术平均值

在实际工作中，经常要进行直接测量。一般常在同一条件下作多次测量。在同一精密度的许多测量值中，如何确定最佳值或最可信赖值呢？解决这一问题的根据是最小二乘方原理。

若在同一条件下，对某一物理量 x 进行了独立的多次测量，得

$$x_1,x_2,x_3,\cdots,x_n$$

若认为测量已无系统误差与粗差，则对应的误差分别为：

$$\begin{gathered}\delta_1=x_1-x\\ \delta_2=x_2-x\\ \vdots\\ \delta_n=x_n-x\end{gathered}$$

根据高斯定律，则 $\delta_1,\delta_2,\cdots,\delta_n$ 分别出现的概率为：

$$p_1=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{x_1-x}{2\sigma^2}}d\delta_1$$

$$p_2=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{x_2-x}{2\sigma^2}}d\delta_2$$

$$\vdots$$

$$p_n=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{x_n-x}{2\sigma^2}}d\delta_n$$

因为多次测量都是独立的，所以误差 $\delta_1,\delta_2,\cdots,\delta_n$ 同时出现的概率为各个概率的乘积，即

$$p=p_1p_2\cdots p_n=\left(\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\right)^n e^{-\frac{1}{2\sigma^2}[(x_1-x)^2+(x_2-x)^2+\cdots+(x_n-x)^2]}d\delta_1 d\delta_2\cdots d\delta_n$$

实际上，真值 x 是未知的，用最佳值 a 代替真值 x，最佳值 a 是最接近真值 x 的值。根据概率论原理，测量结果的最佳值需要使 $x_1,x_2,x_3,\cdots,x_n$ 同时出现的概率 p 达到最大。从指数关系知道，当 p 最大时，a 满足

$$(x_1-a)^2+(x_2-a)^2+\cdots+(x_n-a)=\text{最小}$$

$$x_i-a=d_i$$

d_i 称为 x_i 对 a 的偏差，又称为残差。令

$$(x_1-a)^2+(x_2-a)^2+\cdots+(x_n-a)^2=Q$$

则 Q 值为最小的条件为：

$$\frac{dQ}{da}=0,\quad \frac{d^2Q}{da^2}>0$$

$x_1,x_2,x_3,\cdots,x_n$ 是已测得值，将上式对 a 微分，得

$$\frac{dQ}{da}=-2(x_1-a)-2(x_2-a)-\cdots-2(x_n-a)=0$$

即

$$na=\sum x_i$$

故

$$a=\frac{1}{n}\sum x_i$$

又

$$\frac{d^2Q}{da^2}=2+2+2+\cdots+2=2n>0$$

故 $a=\frac{1}{n}\sum x_i$ 时 Q 值最小。这就是说，在一组等精密度的测量中，最佳值或最可依赖值是各测量值的算术平均值。它是各测量值与算术平均值的偏差平方和为最小时所求得的值。由此看出，在处理数据时，采用平均值和应用最小二乘方原理都是来自高斯误差定律。

1.2.3　误差的传递

在科学实验中，一个实验结果常常是直接测定几个物理量后，通过函数关系加以运算而获得的。每一测量都可能带来一定的误差，每一误差如何传递到结果中去？下面简略叙述这个问题。

1.2.3.1　误差传递的一般公式

设有函数

$$\varphi=f(u_1,u_2,\cdots,u_n)$$

$u_1,u_2,u_3,\cdots,u_n$ 是能够直接测得的物理量，测定时的误差分别为 $\Delta u_1,\Delta u_2,\Delta u_3,\cdots,\Delta u_n$，由 $\Delta u_1,\Delta u_2,\Delta u_3,\cdots,\Delta u_n$ 引起 φ 的误差为 $\Delta\varphi$。若 $\left|\dfrac{\Delta u_i}{u_i}\right|\ll 1$，则误差传递的一般公式为：

$$\Delta\varphi=\frac{\partial\varphi}{\partial u_1}\Delta u_1+\frac{\partial\varphi}{\partial u_2}\Delta u_2+\cdots+\frac{\partial\varphi}{\partial u_n}\Delta u_n \tag{1-16}$$

令 E_r 为相对误差，则得

$$E_r=\frac{\Delta\varphi}{\varphi}=\frac{\partial\varphi}{\partial u_1}\times\frac{\Delta u_1}{\varphi}+\frac{\partial\varphi}{\partial u_2}\times\frac{\Delta u_2}{\varphi}+\cdots+\frac{\partial\varphi}{\partial u_n}\times\frac{\Delta u_n}{\varphi} \tag{1-17}$$

1.2.3.2 误差传递公式在基本运算中的应用

(1) 加减法

设 $\varphi=x+y-z$，则

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}=1$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial y}=1$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial z}=-1$$

根据式(1-16) 得

$$\Delta\varphi=|\Delta x|+|\Delta y|+|\Delta z| \tag{1-18}$$

式中的 Δx、Δy、Δz 取绝对值，这是考虑到在最不利的情况下，直接测量的误差不能相消，所有误差互相积累，这时的误差最大。由此可见，和或差的最大可能误差等于各个直接测量误差之和。

(2) 乘除法

设 $\varphi=\dfrac{xy}{z}$，则

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\frac{y}{z}$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial y}=\frac{x}{z}$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial z}=-\frac{xy}{z^2}$$

根据式(1-17) 得

$$E_r=\frac{\Delta\varphi}{\varphi}=\frac{y}{z}\times\frac{\Delta x}{\varphi}+\frac{x}{z}\times\frac{\Delta y}{\varphi}-\frac{xy}{z^2}\times\frac{\Delta z}{\varphi}$$

将 $\varphi=\dfrac{xy}{z}$代入上式，得

$$E_r=\left|\frac{\Delta x}{x}\right|+\left|\frac{\Delta y}{y}\right|+\left|\frac{\Delta z}{z}\right| \tag{1-19}$$

$\dfrac{\Delta x}{x}$、$\dfrac{\Delta y}{y}$、$\dfrac{\Delta z}{z}$取绝对值也是考虑结果的最大相对误差。故积或商的最大相对误差等于各测量的相对误差之和。

(3) 方次和根

设 $\varphi=x^m$，则

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}=mx^{m-1}$$

根据式(1-17) 得

$$E_r=\frac{\Delta\varphi}{\varphi}=mx^{m-1}\left|\frac{\Delta x}{x^m}\right|=m\left|\frac{\Delta x}{x}\right| \tag{1-20}$$

由此可见，x 的 m 方次的相对误差等于 x 的相对误差的 m 倍。

(4) 对数

设 $\varphi=\ln x$，则

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\frac{1}{x}$$

$$E_r=\frac{\partial\varphi}{\partial x}\times\frac{\Delta x}{\varphi}=\frac{1}{x}\times\frac{\Delta x}{\varphi}=\frac{1}{\varphi}\times\frac{\Delta x}{x}$$

又

$$E_r=\frac{\Delta\varphi}{\varphi}$$

故得

$$\Delta\varphi=\frac{\Delta x}{x} \tag{1-21}$$

故 $\ln x$ 的绝对误差等于 x 的相对误差。

1.2.3.3　标准偏差传递的一般公式

设有函数

$$\varphi=f(x,y,z,\cdots)$$

$x,y,z,\cdots$是能够测定的各个物理量。对 $x,y,z,\cdots$作了 n 次测量，测量的标准偏差分别为 $s_x,s_y,s_z,\cdots$，若 $x,y,z,\cdots$的各误差彼此无关，则标准偏差传递的一般公式为：

$$s_\varphi^2=\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2s_x^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2s_y^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2s_z^2 \tag{1-22}$$

即

$$s_\varphi=\sqrt{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2s_x^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2s_y^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2s_z^2} \tag{1-23}$$

1.2.3.4　标准偏差的传递公式在基本运算中的应用

(1) 加减法

设 $\varphi=f(x,y,z)=x+y+z$，则

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\frac{\partial\varphi}{\partial y}=\frac{\partial\varphi}{\partial z}=1$$

根据式(1-22)，得

$$s_\varphi^2=1^2s_x^2+1^2s_y^2+1^2s_z^2$$

$$s_\varphi=\sqrt{s_x^2+s_y^2+s_z^2}$$

若 $\varphi=ax+by+cz$，则

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}=a,\frac{\partial\varphi}{\partial y}=b,\frac{\partial\varphi}{\partial z}=c$$

故

$$s_\varphi^2=a^2s_x^2+b^2s_y^2+c^2s_z^2$$

$$s_\varphi=\sqrt{a^2s_x^2+b^2s_y^2+c^2s_z^2}$$