



全国中医药行业高等教育“**十二五**”规划教材



全国高等中医药院校规划教材(第九版)

物理化学实验

供中药学类、药学类、制药工程等专业用

主 编 © 陈振江 程世贤

全国百佳图书出版单位

中国中医药出版社



全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材
全国高等中医药院校规划教材（第九版）

物理化学实验

（新世纪第三版）

（供中药学类、药学类、制药工程等专业用）

主 编 陈振江（湖北中医药大学）

副主编 程世贤（广西中医药大学）
刘培平（南京中医药大学）

藏 雄（甘肃中医学院）

曹 华（安徽中医学院）

张 拴（陕西中医学院）

惠秋沙（山东中医药大学）

中国中医药出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验/陈振江, 程世贤主编. —3 版. —北京: 中国中医药出版社, 2012. 7
全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-5132-0993-9

I. ①物… II. ①陈… ②程… III. ①物理化学-化学实验-中医药院校-教学参考资料 IV. ①O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 120571 号

中国中医药出版社出版
北京市朝阳区北三环东路 28 号易亨大厦 16 层
邮政编码 100013
传真 010 64405750
河北欣航测绘院印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 7.5 字数 162 千字
2012 年 7 月第 3 版 2012 年 7 月第 1 次印刷
书号 ISBN 978-7-5132-0993-9

*

定价 12.00 元
网址 www.cptcm.com

如有印装质量问题请与本社出版部调换
版权专有 侵权必究

社长热线 010 64405720
购书热线 010 64065415 010 64065413
书店网址 csln.net/qksd/
新浪官方微博 <http://e.weibo.com/cptcm>

全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材

全国高等中医药院校规划教材（第九版）

专家指导委员会

-
- 名誉主任委员** 王国强（卫生部副部长兼国家中医药管理局局长）
邓铁涛（广州中医药大学教授 国医大师）
- 主任委员** 李大宁（国家中医药管理局副局长）
- 副主任委员** 王永炎（中国中医科学院名誉院长 教授 中国工程院院士）
张伯礼（中国中医科学院院长 天津中医药大学校长 教授
中国工程院院士）
洪 净（国家中医药管理局巡视员兼人事教育司副司长）
- 委 员**（以姓氏笔画为序）
- 王 华（湖北中医药大学校长 教授）
王 健（安徽中医学院院长 教授）
王之虹（长春中医药大学校长 教授）
王北婴（国家中医药管理局中医师资格认证中心主任）
王亚利（河北医科大学副校长 教授）
王国辰（全国中医药高等教育学会教材建设研究会秘书长
中国中医药出版社社长）
王省良（广州中医药大学校长 教授）
车念聪（首都医科大学中医药学院院长 教授）
石学敏（天津中医药大学教授 中国工程院院士）
匡海学（黑龙江中医药大学校长 教授）
刘振民（全国中医药高等教育学会顾问 北京中医药大学教授）
孙秋华（浙江中医药大学党委书记 教授）
严世芸（上海中医药大学教授）
李大鹏（中国工程院院士）
李玛琳（云南中医学院院长 教授）
李连达（中国中医科学院研究员 中国工程院院士）
李金田（甘肃中医学院院长 教授）
杨关林（辽宁中医药大学校长 教授）
吴以岭（中国工程院院士）

吴咸中 (天津中西医结合医院主任医师 中国工程院院士)
吴勉华 (南京中医药大学校长 教授)
肖培根 (中国医学科学院研究员 中国工程院院士)
陈可冀 (中国中医科学院研究员 中国科学院院士)
陈立典 (福建中医药大学校长 教授)
范永升 (浙江中医药大学校长 教授)
范昕建 (成都中医药大学校长 教授)
欧阳兵 (山东中医药大学校长 教授)
周 然 (山西中医学院院长 教授)
周永学 (陕西中医学院院长 教授)
周仲瑛 (南京中医药大学教授 国医大师)
郑玉玲 (河南中医学院院长 教授)
胡之璧 (上海中医药大学教授 中国工程院院士)
耿 直 (新疆医科大学副校长 教授)
高思华 (北京中医药大学校长 教授)
唐 农 (广西中医药大学校长 教授)
梁光义 (贵阳中医学院院长 教授)
程莘农 (中国中医科学院研究员 中国工程院院士)
傅克刚 (江西中医学院院长 教授)
谢建群 (上海中医药大学常务副校长 教授)
路志正 (中国中医科学院研究员 国医大师)
廖端芳 (湖南中医药大学校长 教授)
颜德馨 (上海铁路医院主任医师 国医大师)

秘 书 长 王 键 (安徽中医学院院长 教授)
洪 净 (国家中医药管理局巡视员兼人事教育司副司长)
王国辰 (全国中医药高等教育学会教材建设研究会秘书长
中国中医药出版社社长)

办公室主任 周 杰 (国家中医药管理局人事教育司教育处处长)
林超岱 (中国中医药出版社副社长)
李秀明 (中国中医药出版社副社长)

办公室副主任 王淑珍 (全国中医药高等教育学会教材建设研究会副秘书长
中国中医药出版社教材编辑部主任)
裴 颖 (中国中医药出版社教材编辑部副主任)

全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材
全国高等中医药院校规划教材(第九版)

《物理化学实验》编委会

- 主 编 陈振江 (湖北中医药大学)
程世贤 (广西中医药大学)
- 副主编 刘幸平 (南京中医药大学)
刘 雄 (甘肃中医学院)
鲁传华 (安徽中医学院)
张 栓 (陕西中医学院)
惠秋沙 (山东中医药大学)
- 编 委 (按姓氏笔画排列)
马鸿雁 (成都中医药大学)
王颖莉 (山西中医学院)
刘 强 (浙江中医药大学)
孙 波 (长春中医药大学)
李 红 (湖南中医药大学)
李 莉 (辽宁中医药大学)
杨茂忠 (贵阳中医学院)
邵江娟 (南京中医药大学)
武香香 (河南中医学院)
林 舒 (福建中医药大学)
罗三来 (广东药学院)
赵小军 (广州中医药大学)
曹姣仙 (上海中医药大学)
韩修林 (江西中医学院)
韩晓燕 (天津中医药大学)
熊双贵 (北京中医药大学东方学院)
魏泽英 (云南中医学院)

前 言

全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材是为贯彻落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要(2010-2020年)》、《教育部关于“十二五”普通高等教育本科教材建设的若干意见》和《中医药事业发展“十二五”规划》，依据行业人才需求和全国各高等中医药院校教育教学改革新发展，在国家中医药管理局人事教育司的主持下，由国家中医药管理局教材办公室、全国中医药高等教育学会教材建设研究会在总结历届中医药行业教材特别是新世纪全国高等中医药院校规划教材建设经验的基础上，进行统一规划建设的。鉴于由中医药行业主管部门主持编写的全国高等中医药院校规划教材目前已出版八版，为便于了解其历史沿革，同时体现其系统性和传承性，故本套教材又可称“全国高等中医药院校规划教材(第九版)”。

本套教材坚持以育人为本，重视发挥教材在人才培养中的基础性作用，充分展现我国中医药教育、医疗、保健、科研、产业、文化等方面取得的新成就，以期成为符合教育规律和人才成长规律的科学性、先进性、适用性的优秀教材。

本套教材具有以下主要特色：

1. 继续采用“政府指导，学会主办，院校联办，出版社协办”的运作机制

在规划、出版全国中医药行业高等教育“十五”、“十一五”规划教材时(原称“新世纪全国高等中医药院校规划教材”新一版、新二版，亦称第七版、第八版，均由中国中医药出版社出版)，国家中医药管理局制定了“政府指导，学会主办，院校联办，出版社协办”的运作机制，经过两版教材的实践，证明该运作机制符合新时期教育部关于高等教育教材建设的精神，同时也是适应新形势下中医药人才培养需求的更高效的教材建设机制，符合中医药事业培养人才的需要。因此，本套教材仍然坚持这个运作机制并有所创新。

2. 整体规划，优化结构，强化特色

此次“十二五”教材建设工作对高等中医药教育3个层次多个专业的必修课程进行了全面规划。本套教材在“十五”、“十一五”优秀教材基础上，进一步优化教材结构，强化特色，重点建设主干基础课程、专业核心课程，加强实验实践类教材建设，推进数字化教材建设。本套教材数量上较第七版、第八版明显增加，专业门类上更加齐全，能完全满足教学需求。

3. 充分发挥高等中医药院校在教材建设中的主体作用

全国高等中医药院校既是教材使用单位，又是教材编写工作的承担单位。我们发出关于启动编写“全国中医药行业高等教育‘十二五’规划教材”的通知后，各院校积极响应，教学名师、优秀学科带头人、一线优秀教师积极参加申报，凡被选中参编的教师都以积极热情、严肃认真、高度负责的态度完成了本套教材的编写任务。

4. 公开招标，专家评议，健全主编遴选制度

本套教材坚持公开招标、公平竞争、公正遴选主编原则。国家中医药管理局教材办公室和全国中医药高等教育学会教材建设研究会制订了主编遴选评分标准，经过专家评审委员会严格评议，遴选出一批教学名师、高水平专家承担本套教材的主编，同时实行主编负责制，为教材质量提供了可靠保证。

5. 继续发挥执业医师和职称考试的标杆作用

自我国实行中医、中西医结合执业医师准入制度以及全国中医药行业职称考试制度以来，第七版、第八版中医药行业规划教材一直作为考试的蓝本教材，在各种考试中发挥了权威标杆作用。作为国家中医药管理局统一规划实施的第九版行业规划教材，将继续在行业的各种考试中发挥其标杆性作用。

6. 分批进行，注重质量

为保证教材质量，本套教材采取分批启动方式。第一批于2011年4月启动中医学、中药学、针灸推拿学、中西医临床医学、护理学、针刀医学6个本科专业112种规划教材。2012年下半年启动其他专业的教材建设工作。

7. 锤炼精品，改革创新

本套教材着力提高教材质量，努力锤炼精品，在继承与发扬、传统与现代、理论与实践的结合上体现了中医药教材的特色；学科定位准确，理论阐述系统，概念表述规范，结构设计更为合理；教材的科学性、继承性、先进性、启发性及教学适应性较前八版有不同程度提高。同时紧密结合学科专业发展和教育教学改革，更新内容，丰富形式，不断完善，将学科、行业的新知识、新技术、新成果写入教材，形成“十二五”期间反映时代特点、与时俱进的教材体系，确保优质教育资源进课堂，为提高中医药高等教育本科教学质量和人才培养质量提供有力保障。同时，注重教材内容在传授知识的同时，传授获取知识和创造知识的方法。

综上所述，本套教材由国家中医药管理局宏观指导，全国中医药高等教育学会教材建设研究会倾力主办，全国各高等中医药院校高水平专家联合编写，中国中医药出版社积极协办，整个运作机制协调有序，环环紧扣，为整套教材质量的提高提供了保障机制，必将成为“十二五”期间全国高等中医药教育的主流教材，成为提高中医药高等教育教学质量和人才培养质量最权威的教材体系。

本套教材在继承的基础上进行了改革与创新，但在探索的过程中，难免有不足之处，敬请各教学单位、教学人员以及广大学生在使用中发现问题及时提出，以便在重印或再版时予以修正，使教材质量不断提升。

国家中医药管理局教材办公室
全国中医药高等教育学会教材建设研究会
中国中医药出版社
2012年6月

编写说明

根据《教育部关于“十二五”普通高等教育本科教材建设的若干意见》，国家中医药管理局教材办公室、全国高等中医药教材建设研究会，于2011年7月在北京召开了全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材主编会议，启动了新一轮教材的编写，同时实验教材的编写也重新启动。

物理化学实验作为高等中医药院校中药学、药学、制药工程及相关专业的一门重要实验课程，对物理化学理论的理解和应用起着极其重要的作用。

本实验教材选择了由各院校提出的近年来现行教学中有代表性、较成熟的26个实验。这些实验涵盖热力学、相平衡、电化学、动力学、表面现象、溶胶和大分子溶液方面的内容，除注意与理论密切联系外，还注意与专业特点相结合。教材中还选择了部分稍有难度、带提高性的实验作为备选实验，教学中可根据各校现有的仪器、条件进行选择。除实验本身内容外，本书还介绍了本书实验中涉及的各种仪器的原理、相应的技术，另外介绍了误差分析及数据处理，旨在帮助学生在物化实验教学中对物理化学学科有更深入的理解，并且树立良好的科学作风。编写本实验教材的目的还在于促进各院校重视物理化学实验教学的改进，并在此基础上丰富发展物理化学实验教学，因此也希望各院校在今后的教学中，针对本教材的不足，加强相互交流，不断总结提高，为将来重新编写更高水平的教材做好准备。

参加本教材编写的各位编委，在编写过程中经常沟通，以确保教材质量。非常感谢编写组全体成员对本实验教材编写付出的努力。

在编写修订过程中，我们参阅了许多国内外教材，其书目作为参考文献列于书末。

由于编写时间仓促，加之实验是各院校提供，不是每个实验都做过，因此编写中难免有错漏之处，请各使用教材的老师在实验过程中提出宝贵意见，以便进一步修订提高。

《物理化学实验》编委会

2012年6月

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 物理化学实验的目的和要求	1
第二节 物理化学实验数据的处理	2
第二章 实验部分	8
实验一 溶解热的测定	8
实验二 燃烧热的测定	10
实验三 凝固点降低法测定摩尔质量	16
实验四 具有最低恒沸点二元系统的沸点组成图绘制	18
实验五 二组分液-液系统相图的绘制	21
实验六 三组分液-液系统相图的绘制	23
实验七 液体饱和蒸气压的测定	26
实验八 化学平衡常数及分配系数的测定	30
实验九 分配系数的测定	32
实验十 电导法测定难溶药物的溶解度	34
实验十一 电导法测定弱电解质的解离平衡常数	35
实验十二 蔗糖转化速度常数的测定	38
实验十三 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	41
实验十四 加速实验法测定药物的有效期	43
实验十五 乳状液的制备与性质	46
实验十六 溶胶的制备、净化及其性质	49
实验十七 沉降分析法测定碳酸钙粒子的大小及分布	52
实验十八 最大气泡法测定溶液的表面张力	55
实验十九 电导法测定表面活性剂临界胶束浓度	60
实验二十 固液界面上的吸附	62
实验二十一 黏度法测定高聚物摩尔质量	64
实验二十二 中药的离子透析	68
实验二十三 蛋白的盐析与变性	73
实验二十四 微乳液的制备及其一般性质实验	75
实验二十五 凝胶的制备和性质	77
实验二十六 等电聚焦电泳法鉴别紫苏子及其混伪品	80

第三章 物化实验技术与设备	84
第一节 液体黏度的测定	84
第二节 折光率的测定	87
第三节 旋光度的测定	92
第四节 电导的测量及仪器	96
附 录	100
附录一 彼此饱和的两种液体的界面张力	100
附录二 不同温度时水的密度、黏度及与空气界面上的表面张力	100
附录三 不同温度时 KCl 水溶液的电导率	101
附录四 某些表面活性剂的临界胶束浓度	102
附录五 某些表面活性剂的 <i>HLB</i> 值	102
附录六 不同温度时无限稀释离子的摩尔电导率	103
附录七 20℃ 乙醇水溶液的质量百分浓度、密度与折光率	104
参考文献	105

第一章 绪论

第一节 物理化学实验的目的和要求

物理化学实验是以数据测量为主要内容,以通过对实验数据的科学处理为手段来研究物质的物理、化学性质及其化学反应规律的一门科学。进行物理化学实验的目的,是巩固、加深对物理化学原理的理解,训练使用仪器的操作技能,以及培养观察现象、正确记录、处理数据和分析问题的独立工作能力,使物理化学的理论与技术更好地应用于药学实践。

学生在实验过程中应虚心学习,勤于动手,善于思考,认真做好每个实验,努力培养独立从事科学研究的能力。

1. 实验前的预习

学生在实验前要充分了解实验的目的和原理,了解所用仪器的构造和使用方法;了解实验步骤,避免在原理上和方法上的错误,因为有些错误甚至可以导致整个实验失败。在充分预习的基础上写出实验预习报告,其内容包括:实验的目的和原理,实验数据记录表格。实验前这种预习能大大提高实验效果,不可忽视。

2. 实验记录

记录实验现象和数据必须真实、准确,记录的数据应为实际测试的结果,不能随意更改或舍弃,所有数据都应记录在编有页码和日期的实验记录本上,数据记录要表格化,字迹要整齐清楚。保持良好的记录习惯是物理化学实验的基本要求之一。

3. 实验报告

书写实验报告是本课程重要的基本训练内容,它将使学生在实验数据处理、作图、误差分析、问题归纳等方面得到训练和提高。实验报告的质量能在很大程度上反映学生的实际水平和独立工作能力。

实验报告的内容大致可分为:实验目的和原理、实验装置、实验条件(温度、大气压、试剂、仪器精密度)、原始实验数据、数据的处理及作图的讨论等。

实验报告的重点应该放在对实验数据的处理和对实验结果的分析及讨论上。这种讨论一般包括对实验现象的分析和解释,对实验结果的误差分析,对实验的改进意见,以及心得体会和查阅过的文献目录等。

一份好的实验报告应该是：实验目的和原理阐述清楚、数据齐全、作图准确、讨论深入、结果正确、字迹清楚。通过写实验报告，可以达到加深理解实验内容，提高撰写科研论文及实验报告的能力，培养严谨科学态度的目的。

此外，学生应严格遵守实验室的规章制度，对实验室的安全操作应予以特别重视。

第二节 物理化学实验数据的处理

物理化学实验结果的表达方式主要有三种：列表法、作图法和方程式法。

(一) 列表法

在进行物理化学实验时，常常得到大量的数据，应该尽可能列表，使其整齐地有规律地表达出来，以便于运算处理，同时也便于检查，以减少差错。

用列表法表达实验数据时，主要是将自变量 x 和因变量 y 对应列出，以便可以清楚地看出两者的关系。

列表时应注意以下几点：

1. 每一表格有简明完备的名称。
2. 表格的每一行，都应该详细写上名称与单位。
3. 通常选择较简单的变量如温度、时间、浓度等作为自变量，选择时最好能使其数值依次等量递增地变化。如果实际测定时不能做到，可以先将直接测量的结果，按自变量和因变量作图，再从图上读出新的等量递增的自变量数据，再用表格列出相应的因变量。这种方法在测定随时间改变的物理量时，最常用。
4. 每一行中，数字的排列要整齐，位数和小数点要对齐，应特别注意有效数字的位数。

(二) 作图法

用作图法表达物理化学实验数据有许多优点，首先它能非常直观地表示各个测量值之间的关系，其次它能直接反映出数据变化的特点，如出现极大、极小或发生转折等。根据所作图，还可以作切线、求面积，将数据进一步处理，从而得到所需的结果。这种实例很常见。由于作图法具有这些优越性，因此作图法的应用极为广泛。在物理化学实验中的重要应用，有如下几个方面：

1. 求外推值

有些不能由实验直接测定的数据，常常可以用作图外推的方法求得。主要利用测量数据间的线性关系，外推至测量范围之外，求得某一函数的极限值。这种方法称为外推法。例如用黏度法测定高聚物分子量时，必须求得特性黏度 $[\eta]$ ，它是在溶液无限稀释时的比黏度 η_{sp}/c 对 c 作用，当 c 趋近于零时的 η_{sp}/c ，即为所要求得到的 $[\eta]$ 。又例如：强电解质无限稀释溶液的摩尔电导率 Λ_m^∞ 的值不能由实验直接测量，但可测定浓度很稀时溶液的摩尔电导率 Λ_m^∞ ，然后作图外推至浓度为 0，即可求无限稀释溶液的 Λ_m^∞ 。

2. 求经验方程

若因变量 y 与自变量 x 之间有线性关系, 那么就应符合下列方程

$$y = mx + b$$

它们的几何图形应为一直线, m 是直线的斜率, b 是直线在 y 轴上的截距。应用实验数据 (x_i, y_i) 作图, 作一条尽可能连接诸实验点的直线, 从直线的斜率和截距, 便可求得 m 和 b 的具体数据, 从而得出经验方程。对指数函数取其对数作图仍可得一直线, 如化学动力学中的阿累尼乌斯反应速率常数 k 与活化能 E 的关系式

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

若根据不同温度 T 下的 K 值, 以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图, 则可得一直线, 由直线的斜率和截距可分别求出活性能 E_a 和碰撞频率 A 的数值, 其他的非线性函数则可作类似的处理。

3. 作切线求函数的微商

从曲线的斜率求函数的微商, 在数据处理中也是经常采用的方法。例如在“溶液表面吸附”实验中, 就是从表面张力 - 浓度曲线上作切线, 以求出在一定浓度时表面张力随浓度的变化率 $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$, 通过吉布斯公式, 计算吸附量。

此外, 尚可依据曲线的转折点求某些数据, 根据曲线所包围的面积, 求算某些物理量等。

由于作图法的应用极为广泛, 因此对于作图法也应认真掌握。下面介绍作图的一般步骤及规则:

(1) 坐标纸和比例尺的选择 最常用的是直角坐标纸。用直角坐标纸作图时, 以自变量为横轴, 因变量为纵轴, 横轴与纵轴上的分度不一定从 0 开始, 可视具体情况而定。坐标轴上分度的选择极为重要, 若选择不当, 将使曲线的某些相当于极大、极小或折点的特殊部分不能显示清楚。分度的选择应遵守下述规则:

①要能表示出全部有效数字, 以使从作图法求出的物理精确度与测量的精确度相适应;

②坐标轴上每小格所对应数值应简便易读, 便于计算, 一般取 1、2、5 等;

③在上述条件下, 应考虑充分利用图纸的全部面积, 使全图布局匀称合理;

④若作的图形是直线, 分度的选择应使其斜率接近于 1。

(2) 画坐标轴 坐标的分度选定后, 画上坐标轴, 在轴旁注明该轴所代表变量的名称及单位。在纵轴之左以及横轴下面每隔一定距离写下该处变量应有之值, 以便作图及读数。纵轴分度自下而上, 横轴自左至右。

(3) 作测量点 将测得的数据, 以点描绘于坐标纸上即可, 如果自变量与因变量的误差相等, 则图上用圆点“·”代表各点, 若在同一图上表示几组测量数据时, 应用不同的符号加以区别, 如 \odot 、 \triangle 、* 等。

(4) 作曲线 作出各测量点后, 用曲线板或曲线尺作出尽可能接近于各点的曲线, 曲线应光滑均匀, 细而清晰。曲线不必通过所有的点, 但分布在曲线两旁的点数, 应近似相等。点和曲线间的距离, 表示测量的误差, 要使曲线和点间的距离的平方和为最

小，并且曲线两旁各点与曲线间的距离应近于相等。在作图时也存在作图误差，所以作图技术的好坏也将影响实验结果的准确性。

(5) 写图名 曲线作好后，应写上完备的图名，标明坐标轴代表的物理量及比例尺，注写主要的测量条件，如温度、压力等。

(6) 切线的作法 在曲线上作切线，通常应用下面两种方法：

镜像法：若需在曲线上任一点 Q 作切线，可取一平面镜垂直放于图纸上，使镜面和曲线的交线通过 Q 点，并以 Q 点为轴，旋转平面镜，待镜外的曲线和镜中的曲线的像成为一光滑曲线时，沿镜边缘作直线 AB ，这就是法线。通过 Q 点作与 AB 的垂线 CD ， CD 线即为切线（见图 1a）。

平行线法：在所选择的曲线段上，作两条平行线 AB 与 CD ，作此两段的中点连线 EF ，与曲线相交于 Q ，通过 Q 作与 AB 、 CD 相平行的直线 GH ， GH 即为此曲线在 Q 点的切线（见图 1b）。



图 1 切线的作法

(a) 镜像法 (b) 平行线法

(三) 方程式法

一般实验数据可以用数学经验方程式表示出来。这样表达方式简单，记录方便，也便于进行微分、积分。经验方程式是客观规律的近似描写，它是理论探讨的线索和根据，许多经验方程式中系数的数值，是与某一些物理量相对应的。为了得此物理量，将数据归纳为经验方程式，也是非常必要的。

例如：在固-液界面吸附中，朗格茂（Langmuir）吸附方程被证明在经验上是成立的。吸附量 Γ 和吸附物的平衡浓度 C 有下列关系：

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{b\Gamma_{\infty}}$$

从上式可以看出，以 C/Γ 对 C 作图，应该是一直线。由斜率可求出饱和吸附量 Γ_{∞} ，进一步可以计算每个分子的截面积和吸附剂的比表面。

建立经验方程，常常以直线式表示

$$y = mx + b$$

主要工作是确定 m 和 b 。一般采用下列方法：

1. 图解法

在直角坐标纸上，用实验数据作图得一直线，将直线延长与 Y 轴相交，在 Y 轴上的截距即为 b 。若直线与 X 轴的夹角为 θ ，则 $m = \text{tg}\theta$ 。

另外，也可以在直线两端选两个点，其坐标为 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) ，因它们在直线上，必然符合直线方程，所以得：

$$\begin{cases} y_1 = mx_1 + b \\ y_2 = mx_2 + b \end{cases}$$

解此联立方程即得：

$$m = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \qquad b = y_1 - mx_1$$

$$\qquad \qquad \qquad b = y_2 - mx_2$$

2. 计算法

根据所测数据直接计算，以求得 m 和 b 。

假设从实验得到几组数据： (x_1, y_1) 、 \dots 、 (x_n, y_n) ，若都符合直线方程，则应下列方程组成立：

$$\begin{aligned} y_1 &= mx_1 + b \\ y_2 &= mx_2 + b \\ \dots\dots &\dots\dots \\ y_n &= mx_n + b \end{aligned}$$

由于测定值都有偏差，若定义

$$\sigma_i = mx_i + b - y_i \qquad i = 1, 2, 3 \dots$$

σ_i 为第 i 组数据的“残差”。通过“残差”处理，求得 m 和 b 。常用的处理“残差”的方法有两种：

①平均法：这是最简单的方法。这个方法令经验公式中“残差”的代数和为零即

$$\sum_{i=1}^n \sigma_i = 0$$

将上列方程组分为方程组相等或基本相等的两组。

$$\begin{array}{ll} y_1 = mx_1 + b & y_{k+1} = mx_{k+1} + b \\ \dots\dots & \dots\dots \\ y_k = mx_k + b & y_n = mx_n + b \end{array}$$

叠加起来得：

$$\sum_{i=1}^k \sigma_i = m \sum_{i=1}^k x_i + kb - \sum_{i=1}^k y_i = 0$$

$$\sum_{i=k+1}^n \sigma_i = m \sum_{i=k+1}^n x_i + kb - \sum_{i=k+1}^n y_i = 0$$

将上面两个方程式联立解之，便可以求出 m 和 b 。

现有下列数据，按上述方法处理如下：

x	1	3	8	10	13	15	17	20
y	3.0	4.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0

将这些数据组合为两组:

$$\sigma_1 = m + b - 3.0$$

$$\sigma_5 = 13m + b - 8.0$$

$$\sigma_2 = 3m + b - 4.0$$

$$\sigma_6 = 15m + b - 9.0$$

$$\sigma_3 = 8m + b - 6.0$$

$$\sigma_7 = 17m + b - 10.0$$

$$\sigma_4 = 10m + b - 7.0$$

$$\sigma_8 = 20m + b - 11.0$$

根据 $\sum_i \sigma_i = 0$, 上面的两组数据之和应为零, 即

$$22m + 4b - 20.0 = 0$$

$$65m + 4b - 38.0 = 0$$

将上面两个方程联立并解之, 得:

$$m = 0.420$$

$$b = 2.70$$

由此得到所求直线方程为:

$$y = 0.420x + 2.70$$

②最小二乘法: 这是最准确的处理方法。其根据是使“残差”的平方和为最小。以 Δ 表示“残差”的平方和, 则有

$$\begin{aligned} \Delta &= \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 = \sum_{i=1}^n (mx_i + b - y_i)^2 \\ &= m^2 \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2mb \sum_{i=1}^n x_i - 2m \sum_{i=1}^n x_i y_i + nb^2 - 2b \sum_{i=1}^n y_i + \sum_{i=1}^n y_i^2 \end{aligned}$$

根据函数有极限值的条件, 使 Δ 为最小必须有:

$$\frac{\partial \Delta}{\partial m} = 0 \quad \frac{\partial \Delta}{\partial b} = 0$$

即:

$$\frac{\partial \Delta}{\partial m} = 2m \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2b \sum_{i=1}^n x_i - 2 \sum_{i=1}^n x_i y_i = 0$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial b} = 2m \sum_{i=1}^n x_i + 2nb - 2 \sum_{i=1}^n y_i = 0$$

将上两式联立, 便可以解出 m 和 b 。

$$\begin{aligned} m &= \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \\ b &= \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \end{aligned}$$

现将前面的数据, 按最小二乘法处理如下: