

大学化学实验教学示范中心系列教材

◎ 总主编 李天安

理化测试(Ⅱ)

主编 杨 武 何荣幸 廖 钊 刘瑞泉



科学出版社

大学化学实验教学示范中心系列教材

总主编 李天安

理化测试(Ⅱ)

主编 杨 武 何荣幸 廖 钊 刘瑞泉

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是依据《高等学校化学类专业指导性专业规范》并基于一级学科平台、以“方法”为中心的实验教学思路编写的,是“大学化学实验教学示范中心系列教材”的第四册。全书共7章,涉及传统物理化学二级学科中反应动态描述和部分物质结构分析的内容。第1章~第5章依次讨论热力学、动力学、电化学、胶体与表面化学和结构化学的部分技术。叙述方法上主要对各种测试技术进行归类,在简述技术基本原理的基础上,重点讨论技术的应用。全书编排基础实验项目35个。第6章提供综合实验项目4个和设计实验项目8个,第7章为数据与资料。实验项目既注重大学化学实验的基础性,又力求涉及多个知识点,避免就项目论“项目”,有利于学生举一反三。写作方式注重与中学化学实验的衔接,利于自学,便于发挥学生的主动性,培养创新能力。

本书可作为高等师范、高等理工和综合性院校化学化工专业本科生实验教材,也可供相关专业教学、科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

理化测试. 第2册/杨武等主编. —北京:科学出版社,2014. 1

大学化学实验教学示范中心系列教材

ISBN 978-7-03-039557-3

I. ①理… II. ①杨… III. ①物理化学分析—高等学校—教材 IV. ①O642. 5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 009652 号

责任编辑:陈雅娴 郑祥志 / 责任校对:桂伟利

责任印制:阎 磊 / 封面设计:迷底书装

科 学 出 版 社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

保定市中西美凯印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年1月第 一 版 开本:720×1000 B5

2014年1月第一次印刷 印张:15 3/4

字数:318 000

定价:36.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

大学化学实验教学示范中心系列教材 编写委员会

总主编 李天安

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

鲍正荣	柴雅琴	刘全忠	马学兵
彭敬东	彭 秧	王吉德	杨 武
杨志旺	袁 若		

丛 书 序

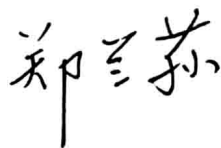
进入 21 世纪以来,我国高等教育逐步转入“稳定规模、提高质量、深化改革、优化结构、突出特色、内涵发展”的阶段。国家通过精品课程建设、示范中心建设、教学评估等系列“质量工程”,和颁布《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020 年)》,促进教学质量的提高。高校按照“加强基础、淡化专业、因材施教、分流培养”的方针,积极推进人才培养模式、教学体系、教学内容和教学方法改革,取得了许多有益的经验。教育部颁发的《高等学校化学类专业指导性专业规范》对于兼顾教学内容“保底”和发挥学校特色是一个纲领性的文件。

在这个大背景之下,西南大学等西部四校合作编写的“大学化学实验教学示范中心系列教材”由科学出版社修订出版。这应该是一项非常有益的工作。

首先,教材秉承一级学科平台的编写思路。教材整合传统二级学科的基础内容,按照认知规律形成相互独立又相互联系的课程体系,既体现了“规范”突破传统二级学科壁垒,站在一级学科层面上形成系统连贯学科思维的育人思路,又使“规范”所列最基础知识点落实到能够体现地区高校特色的可操作的具体课程体系中。

其次,教材有自己的理念。化学有实验学科之说,戴安邦先生也有“实验教学是实施全面化学教育最有效的教学形式”的名言。不过,化学实验中究竟教学生什么一直是一个争论的问题。教材编写者对此的回答是:应当教的是“方法”而非知识本身。教学改革是一项复杂而长期的探索活动,愿所有的教育者都成为探索者。

西部高校承载了地区百姓和社会的更多期待,虽然目前其教学条件、规模水平仍有待提高,但是,我们欣慰地看到,西部高校老师正在努力。



2013 年 6 月 15 日

序

2005年,时值各地积极推进实验教学示范中心建设,新、甘、川、渝地区几所高校化学同仁聚会重庆,交流各自实验教学改革的心得。与会代表认为,以“方法”为中心的实验教学理念符合当前化学实验教学改革的基本趋势,符合教育部关于实验教学示范中心建设标准的要求,是创建一级学科教学平台有力的思想工具。经多年来的努力,尽管横向看东西部教育差距不可否认,但纵向看西部高校已今非昔比。因此,合力开发既满足学科教学需要,又反映地区教学改革成果教材的时机已经成熟。

本系列教材遵循实验教学示范中心建设标准,定位于满足一般高校化学类专业基础实验教学,按一级学科模式,把实验教学示范中心建设标准规定的全部教学内容划分为六册。

《化学基础实验(Ⅰ)》和《化学基础实验(Ⅱ)》为第一层次,为化学各二级学科共有或相关的一些操作、技术、物质性质检测。该层次的教学核心是“练”,主要通过现有知识的学习和训练,使学生能够在一定程度上举一反三。从认知心理水平讲,就是接受现有的实验研究技术和有关知识,明确“是什么”(what)。

《理化测试(Ⅰ)》和《理化测试(Ⅱ)》为第二层次,强调物质的关系、行为和反应动态。该层次的教学核心是“辨”,主要通过各种物质的量、反应过程理化参数的描述,使学生了解在化学研究中如何认识物质关系、反应和控制过程。从认知层面上讲,就是认识化学现象的本质原因及其描述方法,理解“为什么”(why)。

《无机物制备》和《有机物制备》为第三层次,强调按照一定的要求,根据相关的知识选择、设计合适的技术,创造新物质。该层次的教学核心是“做”,主要在于知识、技能、条件的综合应用。从认知层面上讲,要求根据需要创造性地解决问题,实现“怎么办”(how)。

本系列教材于2006年由西南师范大学出版社出版试用以来,一方面通过校际交流推进了合作学校的教学改革,取得了一定的成果,另一方面相继发现了教材中存在的问题。在科学出版社的支持下,本系列教材得以重新修编出版。

本次修订以《高等学校化学类专业指导性专业规范》为根本依据,调整知识点在各册的分配,按照学科发展和国家标准修订,更新引用技术、补充完善原有知识点或压缩篇幅,对初版中的错误、笔误、表达晦涩处进行校对和纠正。除此之外还作了如下两方面较明显的变动:

(1) 强化基础。与实验教学示范中心建设标准相比,《高等学校化学类专业指

导性专业规范》更加强调基础,新增了玻璃加工和一些基本物质参数和常规实验技术,修订中都全部予以考虑。

(2) 适度取舍。《高等学校化学类专业指导性专业规范》强化了物质制备,在实验教学示范中心建设标准基础上增加了高分子制备和天然物提取两部分,同时弱化了原化工部分的内容。事实上,高分子和化工部分的教学在不同学校之间差异都很大,常形成学校的办学特色。考虑到本书的基础性定位,这两部分均不涉及。本次修订纳入了天然物提取,因为此类实验项目容易激发学生学习兴趣,所以安排在了《化学基础实验(I)》中,以便提升学生的专业热情。

本次修订得到合作学校领导的大力支持,组织编写队伍,提供实验项目试做的条件;郑兰荪院士给予本系列教材关注并作序,也给大家极大的鼓舞;科学出版社多次及时指导,更使修撰工作少走不少弯路;所有编写老师积极工作,其中还包括家人的支持。这些都难以用一个“谢”字表达。

限于编者水平,错误疏漏在所难免,望读者不吝赐教。

“大学化学实验教学示范中心系列教材”编写委员会

2013年6月

目 录

丛书序

序

绪论	1
0.1 教学目标	1
0.2 实验数据表达与处理	2
0.2.1 实验数据表达	2
0.2.2 曲线方程的拟合	4
第1章 热力学	8
1.1 热效应	8
1.1.1 概述	8
1.1.2 热分析法	9
1.1.3 量热法	10
1.2 平衡常数	12
1.2.1 概述	12
1.2.2 平衡常数的测量方法	13
1.2.3 平衡常数测量的意义	20
1.3 相图	21
1.3.1 概述	21
1.3.2 相图的绘制	22
实验1 恒温槽的组装及其性能测试	23
实验2 萘燃烧热的测定	24
实验3 凝固点降低法测定相对分子质量	27
实验4 双液系的气-液平衡相图	30
实验5 二组分金属相图的测绘	35
实验6 差热分析	41
实验7 一元弱酸电离平衡常数的测定	44
实验8 氨基甲酸铵分解平衡常数的测定	50
实验9 气-液色谱法测定非电解质溶液的热力学函数	54
实验10 晶体碘的标准熵和升华焓的测定	59

第2章 动力学	65
2.1 概述	65
2.1.1 反应速率	65
2.1.2 动力学参数测量的意义	66
2.2 反应速率的测定方法	67
2.2.1 一般原理	67
2.2.2 快速反应研究方法	67
2.2.3 温度对反应速率的影响及其测量	68
2.2.4 反应级数的测定方法	69
实验 11 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	70
实验 12 丙酮碘化反应的速率方程	73
实验 13 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	78
实验 14 过氧化氢催化分解反应速率常数的测定	82
实验 15 弛豫法测定铬酸根-重铬酸根离子反应的速率常数	85
第3章 电化学	92
3.1 概述	92
3.2 电化学基本概念及法拉第定律	93
3.2.1 基本概念	93
3.2.2 金属腐蚀	101
3.3 电化学基本参数及其测定	107
3.3.1 离子的电迁移	107
3.3.2 迁移数的测定方法	108
3.4 电化学分析法的意义与分类	109
3.4.1 电化学分析法的意义	109
3.4.2 电化学分析法的分类	110
3.4.3 电化学分析法研究热点	111
实验 16 电渗	112
实验 17 电势-pH 曲线的测定	116
实验 18 化学电池电动势及温度系数的测定	121
实验 19 界面移动法测定离子迁移数	126
实验 20 希托夫法测定离子迁移数	128
实验 21 强电解质极限摩尔电导率的测定	131
实验 22 氢超电势的测定	133
实验 23 氢氧化铁胶体电动电势的测定	139
实验 24 交流电桥法测定电解质溶液的电导	142

实验 25 B-Z 化学振荡电位反应	144
实验 26 金属的腐蚀与防腐	147
实验 27 镍在硫酸溶液中的钝化行为	150
第 4 章 胶体与表面化学	154
4.1 胶体与表面化学的基本原理与基本概念	154
4.1.1 分散体系与胶体	154
4.1.2 表面能与表面张力	155
4.1.3 液体在固体表面的润湿作用和接触角	158
4.1.4 固体对气体的吸附	158
4.1.5 表面活性剂的临界胶束浓度	159
4.2 界面化学中一些重要性质的测定方法	160
4.2.1 表面张力测定	160
4.2.2 接触角的测定	165
4.2.3 表面活性剂 CMC 的测定	167
4.2.4 比表面的测定	168
4.2.5 粒度测定	172
实验 28 溶液吸附法测定固体的比表面积	173
实验 29 最大泡压法测定乙醇水溶液的表面张力	175
实验 30 BET 法测定微球硅胶的比表面积	177
实验 31 电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度	180
第 5 章 结构化学	183
5.1 X 射线粉末法物相分析	183
5.1.1 概述	183
5.1.2 X 射线衍射测量	184
5.2 磁化率	186
5.2.1 概述	187
5.2.2 磁化率测定方法	189
5.3 偶极矩及其测定方法	193
5.3.1 基本概念	193
5.3.2 溶液法测定偶极矩	194
实验 32 磁化率的测定	196
实验 33 乙酸乙酯偶极矩的测定	198
实验 34 晶体结构分析——X 射线粉末衍射法	202
实验 35 苯分子共振能的测定	203

第 6 章 综合设计性实验	206
综合 1 配合物组成及稳定常数的测定	206
综合 2 咪唑啉季铵盐的合成及对钢在酸性溶液中的缓蚀性能评价	207
综合 3 线型低密度聚乙烯涂层修饰 ZnO 亚微米棒复合膜的制备及疏水性	210
综合 4 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 及其对染料废水光催化降解反应的催化活性	212
设计 1 pH 计测定乙酸乙酯皂化反应速率常数	213
设计 2 用计算化学方法预测乙二醛分子的两种异构体及异构势垒	214
设计 3 原子轨道空间分布图的描绘	216
设计 4 分子的立体构型和分子性质	218
设计 5 萘分子的 HOMO 法处理	220
设计 6 点阵与晶胞	221
设计 7 等径圆球的堆积	223
设计 8 离子晶体的结构	225
第 7 章 数据与资料	227
7.1 常数与数据	227
7.1.1 1990 年国际温标纯水密度表	227
7.1.2 不同温度下水的表面张力 σ	228
7.2 常用仪器	229
7.2.1 CRY-2P 型高温差热分析仪	229
7.2.2 X 射线衍射仪	232
主要参考文献	240

绪 论

学习指导

反应性是化学学科的核心内容。反应不仅涉及反应物和生成物,而且更重要的是过程。可以说,物质结构决定功能,决定反应进行的可能性,而过程是反应进行诸条件的总和,决定了反应的必然性。这两点正是本书讨论的主题。

本书涉及大学化学基础实验中综合性最高、技术最复杂的实验内容,对于培养学生实事求是的科学态度、严密细致的实验操作、熟练正确的实验技能、团结协作的工作作风、分析和解决实际问题的能力,全面提高学生的综合素质和新思维具有不可替代的重要作用。因此,学生除了学习本书和相应的理论课程教材,还应当广泛参考课外读物,了解理化实验的安全防护知识和数据处理方法,养成“思、学、做”一体的学习习惯。

0.1 教学目标

强调以方法为中心,注重培养学生的自主学习能力和探索新知识、新技术的兴趣是本课程的教学目标。本书主要包括热力学、动力学、电化学、胶体与表面化学及物质结构等方面有代表性的实验,为避免重复、控制教材篇幅,在具体实验项目中尽量避免一般性的原理介绍,仅给出与本实验密切相关的特殊性说明。教师在教学方法上应注意与理论课互相衔接、互相补充,紧扣实验项目但不局限于实验项目,以便学生全面了解本领域的研究进展和发展趋势。

学生通过学习初步了解化学过程的研究方法,掌握理化测试的基本实验操作技术和技能,学会常见重要理化动态性质的测定方法,培养实验现象的观察和记录,实验条件的选择和优化,实验数据的测量与处理,实验结果的分析、整理、归纳和总结以及实验报告的提交等严谨的科学习惯。这对于提高学生的创新能力,培养探求新理论和新知识的精神,增强综合运用所学知识解决实际问题的能力具有十分重要的意义。

为了保证实验的顺利进行,达到预期的实验目的和效果,学生必须具备如下的知识与技术储备:①必要的化学实验基本技能,因此本书实验安排在《化学基础实验(I)》、《化学基础实验(II)》、《理化测试(I)》之后进行;②必要的安全防护知识,本书实验中经常会遇到一些较为极端的实验条件,如高、低温实验条件(加热、

加注液氮或液氦等),高、低压条件(各种高压气瓶、真空系统等),高压电、高频及各种辐射源(如 X 射线、 γ 射线及激光等),存在一定的危险,因此实验人员必须具备必要的安全防护知识,熟悉相应的预防措施及相关的应急处理方法。实验指导教师必须在实验项目开始前为学生安排一两次安全知识讲座,或安排学生自习相关实验的防护知识,由教师组织考查,合格后方可开始具体实验操作。

尽管学生实验都是成熟的甚至经典的实验项目,“解”的存在不言而喻,但是对学生而言,实验过程仍然具有探索性和不确定性。所以,学生应当仔细重温《化学基础实验(Ⅰ)》、《化学基础实验(Ⅱ)》和《理化测试(Ⅰ)》的绪论,理解课前准备、实验操作和课后总结的基本要求,培养完成化学实验和化学学科研究全过程的学科素养。

考虑到本书的适用性,各种仪器的操作方法在教材中介绍较少,各校在使用过程中需要根据各自的仪器型号、特点以及教学条件进行具体介绍。

0.2 实验数据表达与处理

0.2.1 实验数据表达

实验过程中,误差是客观存在的,任何一种测量方法都会不可避免地带来一定的误差。因此要求实验者必须严格按照误差理论处理实验数据,对测量结果的可靠性进行评价,并正确表达测量结果,同时根据误差分析选择合适的测量仪器和实验方法。有关误差的概念及一般处理方法详见各专业教材,本书中主要介绍与本书实验项目相关的实验数据的处理和表达方法。

理化参数的测量常常需要处理大批的实验数据,对这些复杂数据进行分析、整理、归纳和总结,从中得出正确的结果,是实验工作者必须具备的能力和技能。实验数据的处理和表达方式主要有列表法、图解法和数学方程式法等。

1. 列表法

列表法由于具有简单明了、方便直观、表中数据可以相互比较等特点而被广泛使用。

化学实验中通常涉及多个变量,可以将自变量列在前面(如表 1-1 中,“测量凝固点”列),因变量列在后面(如该表“凝固点降低值”列),将相关数据对应列成多行多列表格。一般表格由表头和表格组成。表头应包括表的序号和表题(table caption, 表的名称);表的每一行或一列应有相应的栏头;表中的数据应尽可能使用最简单的形式表示,公共的倍数、乘方因子等在栏头内标注;每一行或列中的数据要排列整齐,小数点也应对齐;直接测量的数据可与处理结果并列在同一表格内,必要时可在表下部注明数据来源(测量、处理方法或文献出处等);数据的单位一般在

栏头内标注;在表达清晰、明了的前提下,表格要尽量简洁。

2. 图解法

用图解法表示实验数据,可以直观表示出各种实验变量的变化规律,并根据图形处理得到许多有用的数据,是理化测试中应用最为广泛的数据表达方法之一。其主要的应用有如下六种。

(1) 直观表达变量间的定量依赖关系。以自变量为横坐标,以函数值为纵坐标,用描点作图法可以很容易地绘制出二者之间的变化曲线,在曲线的有效范围内,可以方便地求得任意自变量对应的函数值。

(2) 利用测量数据间的函数关系求得相关的解析表达式(经验方程式, empirical equation)。例如,已知化学反应速率常数 k 与反应活化能 E_a 之间符合指数函数关系

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (0-1)$$

将其两端取对数得

$$\lg k = \lg A - \frac{0.4343 E_a}{RT} \quad (0-2)$$

以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图,得到一条直线,通过直线的截距可以求得 A ,通过直线的斜率可求得活化能 E_a ,从而求得解析表达式(0-1)的具体形式。

(3) 求特征点。函数的极值点或转折点在直线上可以非常直观地表现出来。例如,从乙醇-乙酸乙酯双液系相图中确定最低恒沸点(极小值)和从表面活性剂浓度与摩尔电导率的关系图中的转折点确定表面活性剂的临界胶束浓度等。

(4) 当所需数据无法用实验方法直接测量时,有时可以用作图外推法求得。所谓外推法就是根据变量间的函数关系,将根据实验数据绘制的曲线延伸至测量范围以外,求得该函数的极限值,如用黏度法测定高聚物相对分子质量时以外推法求取特性黏度就是典型的例子。

(5) 求取函数的微商。理化测试实验中有时需要求取曲线上各点的微商值,此时可以不必先求出函数关系的解析表达式,而是直接用图解微商法求取。在所得曲线上选取若干个实验点,然后用几何作图法作出各点的切线,求出各切线的斜率,即为该点函数的微商值。

(6) 求取函数的积分值。当需要求取函数的积分数值而不需知道函数的确切解析表达式时,可以采用图解积分法,即绘制函数曲线,然后求取一定自变量范围内曲线下所包围的面积。

3. 数学方程式法

为了确定实验数据的变化关系,从理论上揭示自变量和因变量之间依赖关系

的内在规律,常常需要对实验数据进行拟合,得出函数关系中各参数的最佳值,从而确定函数关系的解析表达式。

0.2.2 曲线方程的拟合

1. 非线性模型的线性化

在众多的函数拟合方法中,线性拟合是最简单、最常用的方法。因此通常需要将各种非线性表达式转化为适当的线性式进行处理。一些重要的函数关系式及其相应的线性式见表 0-1。

表 0-1 非线性模型的线性化变化

类型	非线性方程	线性变换	变量变化	线性化方程
幂函数	$y = ax^b$	$\lg y = \lg a + b \lg x$	$Y = \lg y, X = \lg x,$ $A = \lg a$	$Y = A + bX$
指数函数	$y = ae^{bx}$	$\ln y = \ln a + bx$	$Y = \ln y, A = \ln a$	$Y = A + bX$
	$y = ae^{b/x}$	$\ln y = \ln a + b/x$	$Y = \ln y, X = 1/x,$ $A = \ln a$	$Y = A + bX$
	$y = ab^x$	$\lg y = \lg a + x \lg b$	$Y = \lg y, A = \lg a,$ $B = \lg b$	$Y = A + Bx$
对数函数	$y = a + b \ln x$		$X = \ln x$	$y = a + bX$
双曲线函数	$1/y = a + b/x$		$Y = 1/y, X = 1/x$	$Y = a + bX$
S 形曲线函数	$y = 1/(a + be^{-x})$		$Y = 1/y, X = e^{-x}$	$Y = a + bX$
多项式函数	$y = a + bx + cx^2$	任取一点数据 (x_k, y_k)	$X_1 = x, X_2 = x^2$	$y = a + bX_1 + cX_2$
			$Y = \frac{y - y_k}{x - x_k}$ $A = b + cx_k$	$Y = A + cx$
	$y = 1/(a + bx + cx^2)$	任取一点数据 (x_k, y_k)	$Y = 1/y, X_1 = x,$ $X_2 = x^2$	$Y = a + bX_1 + cX_2$
			$Y = \frac{1/y - 1/y_k}{x - x_k}$ $A = b + cx_k$	$Y = A + cx$
其他	$y = a/(b + x)$	$1/y = b/a + x/a$	$Y = 1/y, A = b/a,$ $B = 1/a$	$Y = A + Bx$
	$y = ax/(1 + bx)$	$1/y = b/a + 1/ax$	$Y = 1/y, X = 1/x,$ $A = b/a, B = 1/a$	$Y = A + BX$

参考表 0-1, 一些更为复杂的函数形式有时也可以通过适当的变换方式转换为线性式。例如, 比热容 c_p 和温度的关系通常可表示为

$$c_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \cdots$$

多项式的通式为

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \cdots + a_m x^m = \sum_{k=0}^m a_k x^k \quad (0-3)$$

式中, a_k 为待定参数。

可以令 $Y=y$, $X_i=x^i$ ($i=1, 2, \cdots, m$), 将上式转化为线性式:

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + \cdots + a_m X_m \quad (0-4)$$

又如, 用因次分析法导出的无因次准数式是一个复杂的幂函数, 也可以转换为适当的线性式。例如, 流体在对流传热过程中的无因次方程 $Nu = A Re^m Pr^n$ 就是一个幂函数。写成幂函数的一般形式:

$$y = A_0 x_1^{A_1} x_2^{A_2} \cdots x_m^{A_m} \quad (0-5)$$

式中, A_i 为待定参数, $i=0, 1, 2, \cdots, m$ 。

可通过如下转换, 将式(0-5)转化为线性式:

$$\ln y = \ln A_0 + A_1 \ln x_1 + A_2 \ln x_2 + \cdots + A_m \ln x_m$$

或

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + \cdots + B_m X_m \quad (0-6)$$

式中, $Y = \ln y$, $X_i = \ln x_i$ ($i=1, 2, \cdots, m$), $B_0 = \ln A_0$, $B_i = A_i$ ($i=1, 2, \cdots, m$)。式(0-6)即是多元线性方程的一般形式。

2. 确定待定参数值

写出线性方程式后, 就需要通过实验数据确定其中的待定参数值。由于实验数据的随机性, 变量之间的关系具有不确定性, 其中任何一个变量的值所对应的不是一个或几个确定值, 而是整个集合的值。因此在处理此类问题之前, 需先建立实验数据集合和待定参数之间的函数关系, 即目标函数。常用的目标函数有以下两种形式:

$$F = \sum [Y_i - f(B, X_i)] = 0 \quad (0-7a)$$

和

$$F = \sum [Y_i - f(B, X_i)]^2 = 0 \quad (0-7b)$$

不同的目标函数有不同的待定系数法。前者常用平均值法, 后者则常用最小二乘法。

1) 平均值法

平均值法的原理是实验数据集的所有残差 $Y_i - f(B, X_i)$ 的总和等于 0, 即

$$\sum_{i=1}^n [Y_i - (B_0 + B_1 X_{1,i} + B_2 X_{2,i} + \cdots + B_m X_{m,i})] = 0 \quad (0-8)$$

为了求解 $m+1$ 个待定参数 $B_0, B_1, B_2, \cdots, B_m$, 需将式(0-8)转化为 $m+1$ 个方程。为此, 把 n 个实验数据分成点数近似相等的 $m+1$ 组数据, 并将各组数据均写成式(0-8)所示的方程, 从而得到 $m+1$ 个方程, 解之即可求得 $m+1$ 个参数 B_i 。

2) 最小二乘法

式(0-7b)中, F 称为残差的平方和。根据最小二乘法原理, 待定系数 $B_i (i = 0, 1, 2, \cdots, m)$ 必须满足残差平方和最小。由于 (X_i, Y_i) 为实验测量数据, 因此 F 实际上仅是待定参数 $B_i (i = 0, 1, 2, \cdots, m)$ 的函数。满足式(0-7b)的必要条件是

$$\frac{\partial F}{\partial B_i} = 0 \quad (0-9)$$

而充分条件为

$$\frac{\partial^2 F}{\partial B_i^2} > 0$$

由于目标函数为残差平方和, 所以只要式(0-9)成立, 则 $\frac{\partial^2 F}{\partial B_i^2} > 0$ 必然成立。

设有 n 组实验数据 $(X_{i,1}, X_{i,2}, \cdots, X_{i,m}, Y_i)$, 代入式(0-6), 得如下方程组

$$\begin{cases} B_0 + B_1 X_{1,1} + B_2 X_{1,2} + \cdots + B_m X_{1,m} = Y_1 \\ B_0 + B_1 X_{2,1} + B_2 X_{2,2} + \cdots + B_m X_{2,m} = Y_2 \\ \cdots \\ B_0 + B_1 X_{i,1} + B_2 X_{i,2} + \cdots + B_m X_{i,m} = Y_i \\ \cdots \\ B_0 + B_1 X_{n,1} + B_2 X_{n,2} + \cdots + B_m X_{n,m} = Y_n \end{cases} \quad (0-10)$$

由 $\frac{\partial F}{\partial B_i} = 0$ 得

$$\frac{\partial F}{\partial B_0} = -2 \sum_{i=1}^n (Y_i - B_0 - B_1 X_{i,1} - B_2 X_{i,2} - \cdots - B_m X_{i,m}) = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial B_1} = -2 \sum_{i=1}^n (Y_i X_{i,1} - B_0 X_{i,1} - B_1 X_{i,1}^2 - B_2 X_{i,1} X_{i,2} - \cdots - B_m X_{i,1} X_{i,m}) = 0$$

$$B_0 \sum_{i=1}^n X_{i,1} + B_1 \sum_{i=1}^n X_{i,1}^2 + B_2 \sum_{i=1}^n X_{i,1} X_{i,2} + \cdots + B_m \sum_{i=1}^n X_{i,1} X_{i,m} = \sum_{i=1}^n X_{i,1} Y_i$$

由此可得 $m+1$ 维的联立方程组: