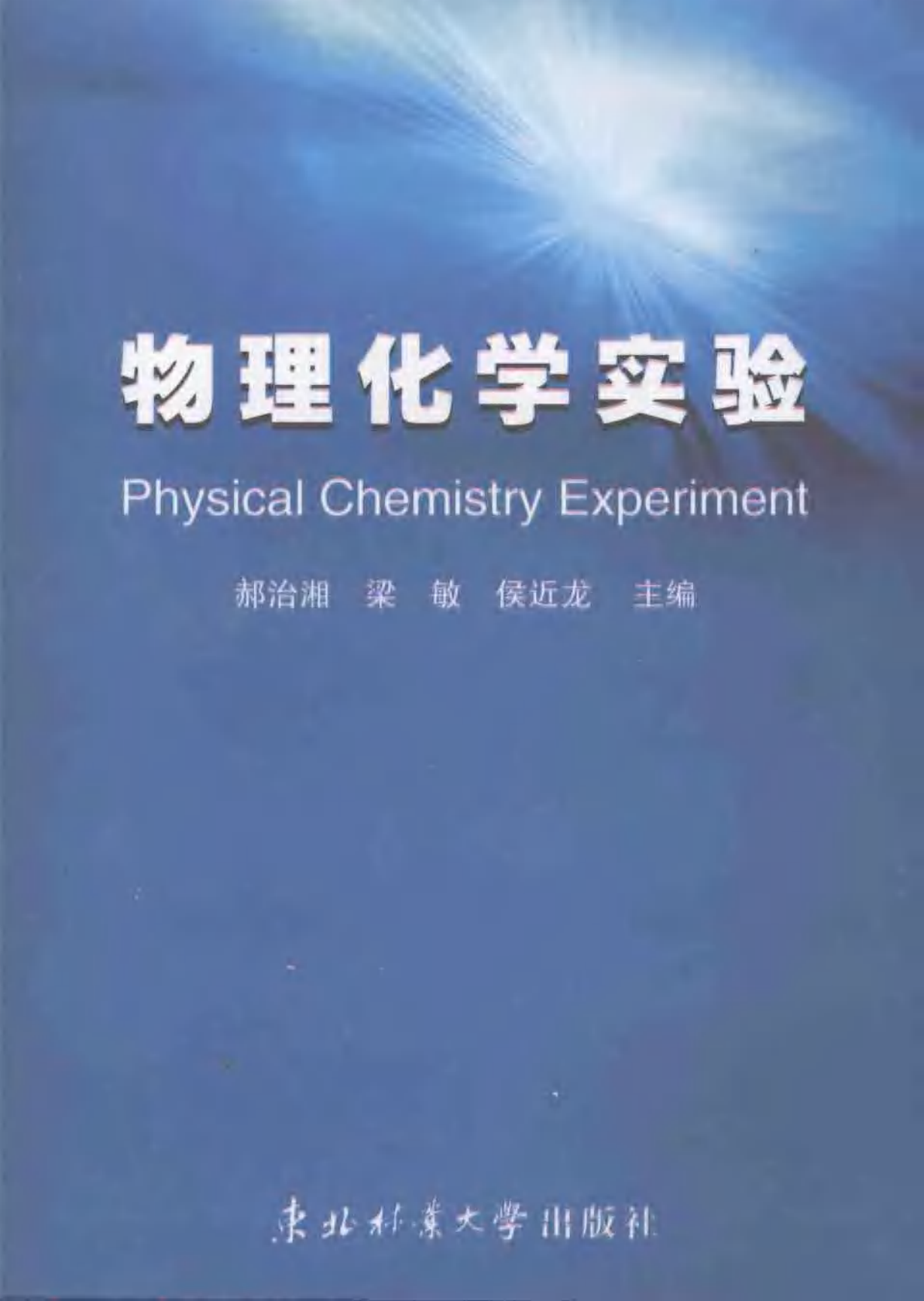




物理化学实验

Physical Chemistry Experiment

郝治湘 梁 敏 侯近龙 主编

东北林业大学出版社

物 理 化 学 实 验

郝治湘 梁 敏 侯近龙 主编

东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验/郝治湘, 梁敏, 侯近龙主编. —哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2007.1

ISBN 978-7-81076-965-5

I. 物… II. ①郝… ②梁… ③侯… III. 物理化学—化学实验—高等学校—教材 IV. 064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 011577 号

责任编辑: 倪乃华

封面设计: 彭 宇



NEFUP

物理化学实验

Wulihuaxue Shiyan

郝治湘 梁 敏 侯近龙 主编

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路26号)

齐齐哈尔市世伟印刷厂印装

开本787×960 1/16 印张9.5 字数164千字

2007年1月第1版 2007年1月第1次印刷

印数1—1 000册

ISBN 978-7-81076-965-5

0·81 定价: 16.00元

前 言

为了加强物理化学实验课教学,适应高等教育的深化改革,并与21世纪新教材相适应,我们针对化学教育、应用化学、化学化工等十多个专业对物理化学实验教学的要求,编写了这本《物理化学实验》。全书共分绪论、基础实验、设计性实验、综合性实验和附录五部分。

本书是多年来从事物理化学实验教学工作的教师们共同努力的结果。教材能够更好地适应当今物理化学实验技术的进步和仪器设备的更新,既保留了经典的实验内容,又增加了一些设计性和综合性实验,以适应当今的实验教学要求。对经典的实验,教材不是简单的沿袭,而是结合新的实验技术和仪器,大胆地对部分内容进行了修改,避免了内容的简单陈旧。编入的设计性和综合性实验,要求学生独立设计实验方案、选择仪器设备、独立完成实验并以论文形式写出实验报告,培养学生发挥主观能动性,把所学的理论知识加以综合利用,从而解决实际问题的能力。本书将仪器使用从各实验中相对独立出来,集中介绍各实验中所涉及的仪器的原理与操作方法。这样的安排可以使学生比较集中地了解物理化学实验所涉及的一些常用仪器,给学习带来方便。

本书编写的指导思想是注重理论和实践相结合,尽可能反映近几年高校物理化学实验教学改革的经验和成果,重视培养学生的动手能力、科研能力和创新精神,全部实验内容尽可能简洁、清楚和适用,由衷希望教材能成为相关学校学生和教师们的有益参考。参加本书编写的有齐齐哈尔大学郝治湘[实验十四、实验十六、实验二十(I)和实验二十一]、梁敏(实验九、实验十、实验十八和实验二十二)、侯近龙(绪论和附表)、吴也平(实验七和实验十九)、肖英慧(实验十三)、冯悦兵[实验四、实验六、实验十一、实验十二、实验二十(II)和(III)、实验二十三和附录]、郭洪源(实验一、实验二和实验三)、毕野(实验五和实验十五)、大庆石油学院刘志明(实验八)、南京师范大学卢文庆(实验十七)。另外,本书在编写过程中参考了国内外兄弟院校的多部教材,得到了有益的启发,在此一并深表谢意。

本书虽经编写人员几经审核修改,但由于水平有限,缺点与错误在所难免,我们诚恳希望广大读者提出宝贵意见,以便再版时得以更正。

编 者

2006年10月

目 录

I	绪 论	(1)
	第一节 物理化学实验课的目的和要求	(1)
	第二节 物理化学实验中的误差问题	(3)
	第三节 物理化学实验数据的表达方法	(6)
II	基础实验	(12)
	实验一 燃烧热的测定	(12)
	实验二 溶解热的测定	(18)
	实验三 中和热的测定	(21)
	实验四 凝固点降低法测相对摩尔质量	(25)
	实验五 络合反应平衡常数的测定	(29)
	实验六 离子迁移数的测定	(33)
	(I) 希托夫法测定离子迁移数	(33)
	(II) 界面移动法测定离子迁移数	(37)
	实验七 电动势的测定	(40)
	实验八 电动势法测定化学反应的热力学函数变化值	(44)
	实验九 蔗糖转化反应速率常数的测定	(46)
	实验十 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	(51)
	实验十一 粘度法测定高聚物相对摩尔质量	(55)
	实验十二 电泳	(61)
	实验十三 电渗	(65)
	实验十四 溶液吸附法测定固体比表面积	(70)
III	设计性实验	(74)
	实验十五 甲基红解离常数的测定	(74)
	实验十六 用热分析法作 Pb-Sn 合金相图	(77)
	实验十七 电解质溶液的活度系数测定	(80)
	实验十八 临界胶束浓度测定	(83)
	实验十九 实验废液中环己烷的回收	(86)
IV	综合性实验	(89)
	实验二十 乙醇性质的测定	(89)

(Ⅰ)乙醇蒸发焓的测定	(89)
(Ⅱ)双液系的气—液平衡相图	(94)
(Ⅲ)最大气泡压力法测定溶液的表面张力	(99)
实验二十一 电导的应用	(105)
(Ⅰ)难溶盐溶解度的测定	(105)
(Ⅱ)电导法测定弱电解质解离常数	(108)
实验二十二 过氧化氢催化分解	(110)
实验二十三 胶体溶液的制备和性质	(115)
V 附 录	(121)
仪器一 贝克曼温度计	(121)
仪器二 SWC-Ⅱ数字贝克曼温度计	(123)
仪器三 SWQ 智能数字恒温控制器	(124)
仪器四 阿贝折光仪	(125)
仪器五 721 型分光光度计	(128)
仪器六 722S 可见分光光度计	(129)
仪器七 气体钢瓶和减压阀	(130)
仪器八 SDC 数字电位差综合测试仪的使用	(133)
仪器九 UJ-25 型电位差计的使用	(134)
仪器十 电导率仪	(136)
仪器十一 WXC-4 圆盘旋光仪的使用	(137)
附表 物理化学实验中常用数据表	(139)

I 绪 论

与无机化学、分析化学及有机化学一样，物理化学也是建立在实验基础上的科学。物理化学实验是化学实验科学的分支，它综合了化学领域中各分支所需的基本研究工具和方法，通过实验的手段，研究物质的物理化学性质及这些物理化学性质与化学反应之间的关系，从而形成规律的认识，使学生掌握物理化学的有关理论、实验方法和实验技术，以培养学生分析问题和解决问题的能力。

第一节 物理化学实验课的目的和要求

一、目的

(1) 使学生能够掌握物理化学实验的基本方法和技能，从而能够根据所学原理设计实验，正确选择和使用仪器，锻炼学生观察现象，正确记录数据、处理数据和分析实验结果的能力。

(2) 培养学生严肃认真、实事求是的科学态度和作风，锻炼学生分析问题、解决问题的能力。

(3) 通过物理化学实验课程的教学，还可以验证所学原理，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灵活运用能力，给学生提供理论联系实际和理论应用于实践的机会。

(4) 培养学生勤奋学习、求真求实、勤俭节约的优良品德和科学精神。

二、要求

1. 实验前的预习

(1) 实验前必须充分预习。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，明确实验所需进行的测量和记录的数据，对整个实验过程要求做到心中有数。

(2) 编写预习报告。预习报告要求简明扼要地写出实验目的及实验原理，列出原始数据记录表格；若有不懂之处，应提出问题。

2 物理化学实验

(3) 进行实验前,指导老师应检查学生的预习报告,进行必要的提问,并解答疑难问题,在学生达到预习要求后方可进行实验。

2. 实验过程

(1) 进入实验室,不得大声喧哗和随意走动,严格遵守实验室安全守则,按组号到指定的实验台,先按仪器使用登记本核对仪器,以保证实验顺利进行。

(2) 不了解仪器使用方法时,不得擅自使用和拆卸仪器。仪器装置安装好后,必须经过指导老师检查无误后,方能进行实验。

(3) 遇到仪器损坏的情况,应立即报告,检查原因,并登记损坏情况。

(4) 严格按实验操作规程进行,不得随意改动;若确有改动的必要,应事先取得指导老师的同意。

(5) 实验数据的记录要求完全、准确、整齐、清楚,所有实验数据必须记录在记录纸上。不要忘记某些实验条件的记录,如室温、大气压等。实验数据尽量采用表格形式记录。在记录实验数据过程中,应实事求是,不得将数据记载在纸片上,不得拼凑实验数据,严禁涂改。

(6) 充分利用实验时间,观察现象,记录数据,分析和思考问题,提高学习效率。

(7) 实验结束后,应将实验数据交指导老师签名后,方能拆实验装置;如不合格,需重做或补做。

(8) 实验过程中应爱护仪器,节约药品。实验完毕后,应仔细清洗和整理实验仪器及实验台面,在仪器使用登记本上写明仪器使用情况并签字,经指导老师检查合格后方可离开实验室。

(9) 值日生要打扫实验室,使之清洁、卫生。

3. 人体自身防护

学生在进入实验室时应有自身防护意识,具体要求如下:

(1) 身着白色实验服。

(2) 人体与实验台要保持一定距离。

(3) 水平观察实验反应。

(4) 不得在实验室内喝水、抽烟、吃东西;饮食用具不得带到实验室内,以防化学药品沾染;离开实验室时要洗净双手。

4. 实验报告

(1) 实验报告应包括实验目的、实验原理、实验仪器、主要操作步骤、实验数据及处理、结果讨论和问题解答等内容。

(2) 实验目的应简单明了,并说明实验方法及研究对象。

(3) 实验数据尽可能以表格形式记录, 实验数据作图必须用坐标纸。数据处理和结果讨论是实验报告的重要部分, 要求叙述清楚数据处理的原理、方法、步骤及数据应用的单位, 并对实验结果进行讨论。讨论内容包括实验时的心得体会, 做好实验的关键, 实验结果的可靠程度, 实验现象的分析和解释, 解答实验思考题, 对实验提出进一步的改进意见等。

(4) 实验报告的编写应独立进行, 不得二人合写一份报告。

(5) 书写实验报告, 要求开动脑筋, 钻研问题, 认真计算, 仔细写作。反对粗枝大叶, 字迹潦草。

(6) 书写实验报告必须清楚而简要。

第二节 物理化学实验中的误差问题

化学是一门建立在实验基础上的科学。物理化学实验是研究体系的物理化学性质和化学反应之间的关系, 并以测量体系的物理量为基本内容, 从而对所测的实验数据加以合理的处理, 得出某些重要规律的一门学科。

一切物理量的测量, 可分为直接测量和间接测量两种。

直接测量: 测量结果可以直接用实验数据表示的称为直接测量, 如用直尺测量物体的长度、用天平称量物质的质量、用温度计测量温度等。

间接测量: 测量结果要由若干个直接测量的数据运用某公式计算而得的测量称为间接测量。物理化学实验的测量大部分是间接测量。

在实际测量中, 由于测量仪器的误差, 测量方法不完善及各种因素的影响, 都会使测量值与真值之间存在着一个差值, 这个差值称为测量误差。大量实践证明, 一切实验测量的结果都具有这种误差。由于这里偏重于误差理论在物理化学实验中的应用, 因此, 关于误差理论中的一些基本名词, 只就本文中引用到的加以解释。一些基本公式一般直接应用, 不另作证明。

一、测量误差

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

在相同条件下多次测量同一物理量时, 测量误差的绝对值和符号保持恒定, 或在条件改变时, 按某一确定的规律而变化的测量误差称为系统误差。

系统误差的来源有以下几方面。

(1) 仪器刻度不准或零点发生变动, 样品的纯度不符合要求等。

(2) 实验条件控制不严格, 如用滴重法测量液体的表面张力时, 恒温槽的温度偏高或偏低都会产生显著的系统误差。

(3) 实验者感观上的最小分辨力和某些固有习惯等引起的误差, 如读数恒偏高或偏低; 在光学测量中用视觉确定终点和电学测量中用听觉确定终点时, 实验者本身所引起的系统误差。

(4) 实验方法有缺点或采用了近似的计算公式。

2. 偶然误差

在相同条件下多次重复测量同一物理量, 每次测量结果都有些不同(在末位数字或末两位数字上不同), 它们围绕着其一数字上下无规则变动, 其误差符号时正时负, 其误差绝对值时大时小。这种测量误差称为偶然误差。

造成偶然误差的原因大致有:

(1) 实验者对仪器最小分度值以上的估读, 很难每次严格相同。

(2) 测量仪器的某些活动部件所指示的测量结果, 在重复测量时很难每次完全相同, 这种现象在使用很长时间、质量较差的电子仪器时最为明显。

暂时无法控制的某些实验条件的变化, 也会引起测量结果的不规则变化。如许多物质的物理化学性质都与温度有关, 实验测量过程中, 温度必须控制, 但温度恒定总是有一定限度的, 在这个限度内温度仍然不规则变动, 导致测量结果的不规则变化。

3. 过失误差

由于实验者的粗心、不正确操作或测量条件的突变而引起的误差称为过失误差。如用了有问题的仪器, 实验者选错、记错或算错数据等都会引起过失误差。

上述三类误差都会影响测量结果。显然, 过失误差在实验中是不允许发生的, 如果认真仔细地从事实验, 也是完全可以避免的。

消除系统误差, 通常采用下列方法:

(1) 用标准样品校正实验者本身引进的系统误差。

(2) 用标准样品或标准仪器校正测量仪器引进的系统误差。

(3) 纯化样品, 校正样品引进的系统误差。

(4) 实验条件、实验方法、计算公式等引起的系统误差则比较难于发觉, 需仔细探索是哪些方面不符合要求, 才能采取相应措施设法消除。

此外, 还可以用不同的仪器、不同的测量方法、不同的实验者进行测量和对比, 以检验和消除这些系统误差。

二、怎样使测量结果达到足够的精确度

为使测量结果达到足够的精确度，应按下列次序进行。

1. 正确选择仪器

按实验要求，确定所用仪器的规格。仪器的精密度不能低于实验结果要求的精密度，但也不必过优于实验结果的精密度。

2. 校正实验仪器和药品的系统误差

校正系统误差即校正仪器、纯化药品，并选用标准样品测量。

3. 减小测量过程中的偶然误差

测定某种物理量时，要进行多次连续、重复测量（必须在相同的实验条件下），直至测量结果围绕某一数值上下不规则变动时，取这些测量数值的算术平均值。

4. 进一步校正系统误差

当测量结果达不到要求的精密度且确认测量误差为系统误差时，应进一步探索，反复实验，以至可以否定原来的标准值。

三、有效数字

1. 有效数字位数的确定

由于间接测量结果需要进行计算，涉及运算过程中有效数字位数的确定问题，下面介绍有关规则。

(1) 误差（平均误差和标准误差）一般只有一个有效数字，至多不能超过两位。

(2) 任何一物理量的数据，其有效数字的最后一位在位数上应和误差的最后一位划齐。例如，记成 1.35 ± 0.01 是正确的，若记成 1.351 ± 0.01 或 1.3 ± 0.01 意义就不清楚了。

(3) 为了明确地表明有效数字，一般常用科学记数法，因为表示小数点位置的“0”不是有效数字，下列数据：1234，0.1234，0.0001234，1234000都是4位有效数字，但遇到1234000时，就很难说出后面三个“0”是有效数字，还是表明小数点位置？为了避免这种问题，上述数据常表示成指数形式： 1.234×10^3 ， 1.234×10^{-1} ， 1.234×10^{-4} ， 1.234×10^6 ，这就表明它们都是4位有效数字。

2. 有效数字的运算规则

(1) 在舍弃多余的数字时应用四舍五入法。

(2) 在加减运算时，各数值小数点后所取的位数应与其中最少者相同。

(3) 当数字的首位大于 8 时, 在运算时就可以多算一位有效数字。如 9.12 在运算时可看成四位有效数字。

(4) 在乘除法运算中, 保留各数的有效位数不大于其中有效位数最低者。

(5) 计算式中的常数, 如 π , ρ 及因子 $\sqrt{2}$ 、 $1/3$ 和一些取自手册的常数, 可以按需要取有效数字。例如当计算式中有有效数字位数最低是 3 位, 则上述常数取 3 位或 4 位即可。

(6) 在对数计算中所取对数位数 (对数首数除外) 应与真数有效位数相同。

(7) 计算平均值时, 如参加平均的数值四个以上, 则平均值的有效数字可多取一位。

第三节 物理化学实验数据的表达方法

物理化学实验结果的表示方法主要有三种: 列表法、图解法、数学方程式法, 现分述如下。

一、列表法

在物理化学实验中, 用表格表示实验结果是指将主变量 x 与应变量 y 一个个地对应着排列起来, 以便从表格上能清楚而迅速地看出二者的关系。列表格时应注意以下几点。

1. 表格名称

每一表格应有一个完整而简洁的名称。

2. 行名与量纲

将表格分成若干行, 每一变量应占表格中的一行, 每一行的第一列应写上该行变量的量纲。

3. 有效数字

每一行所记数据, 应注意其有效数字位数, 并将小数点对齐。如果用指数来表示数据中小数点位置, 为了简明起见, 可将指数项放在行名旁, 但此时应注意指数上的正负号应异号。如: HAc 的电离常数为 $1.75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则该行行名可写成电离常数 $\times 10^5 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 。

4. 主变量的选择

主变量的选择有时有一定的伸缩性, 通常选择较简单的, 如温度、时

间、距离等。主变量最好是选择均匀、等间隔地增加的。

二、图解法

1. 图解法在物理化学实验中的作用

图解法可使实验测得各数据之间的相互关系表现得更为直观,尤其能清楚地显示出所研究变量间的变化规律,如极大、极小、转折点、周期性、数量的变化速率等特点,并能从图上找出所需数据,以确定经验方程中的常数,或利用图形进而求取其他物理量。同时便于数据分析比较和进一步求得函数关系的数学表达式。

作图法的主要用途有以下几点。

(1) 表达变量间的定量依赖关系。将主变量作为横轴,应变量作为纵轴画出一条曲线,表示变量间的定量关系。在曲线的所示范围内,欲求对应于任何主变量值的应变量值,均可方便地从曲线上读出。

(2) 求外推值。有时测定的直接对象不能或不易由实验直接测定,在适当的条件下,常可用作图外推的方法获得,即外推法。所谓外推法,就是将测量数据间的函数关系外推至测量范围以外,求测量范围外的函数值。显然,只能在有充分理由确信外推所得结果可靠时外推法才有意义。因此,外推法常常只在下列情况下应用:

a. 在外推的那段范围及其邻近,测量数据的函数关系是线性的或可以认为是线性的;

b. 外推的那段范围不能离测量的那段范围太远;

c. 外推所得结果不能与已有正确经验有抵触。

(3) 求函数的微商(图解微分法)。作图法不仅可以表示出被测物理量之间的函数关系,而且还可以从图上求得每一个点的微商,而不必先求出函数关系的解析表达式,即图解微分法。具体作法是在所得曲线上选定的若干点处(有目的选择)作切线,计算出切线的斜率,即得函数在该点的微商。

(4) 求函数的极值或转折点。

(5) 求导数函数的积分值(图解积分法)。设图形中的应变量是主变量的导数函数,则在不知道导数函数解析表达式的情况下,可利用图形求出定积分值,称图解积分法。通常求曲线下所包的面积常用此法。

(6) 求测量数据间函数关系的解析表达式。如果将要建立测量数据间函数关系的解析表达式,通常也是从作图入手,做出测量结果的函数关系的图形表达;再根据图形形式和变换变量,使得图形线性化,即得新函数 y 和新主变量 x 间的线性关系式:

$$y = mx + b$$

算出此直线的斜率 m 及截距 b 后, 再换回原来的函数和主变量, 即得原函数的解析表达式。

如反应速率常数 k 与活化能 E 的关系式为指数函数关系:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

可将两边取对数令其直线化:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 由曲线斜率和截距分别可以求出活化能 E 和碰撞频率 A 的数值。

2. 作图术

图解法获得良好结果的关键之一是作图术, 下面介绍作图要点。

(1) 工具。作图工具主要有铅笔、直尺、曲线板、曲线尺、圆规(点圆规)等。

(2) 坐标纸。坐标纸分为直角坐标纸(常用)、半对数坐标纸、对数坐标纸、三角形坐标纸(绘制三元相图用)。

(3) 坐标轴。用直角坐标作图时, 以主变量为横轴, 应变量(函数)为纵轴。

坐标轴比例尺的选择一般遵循下列原则:

①表示出全部的有效数字, 使图上读出的各物理量的精密度与测量时的精密度一致;

②方便易读, 一般用 1 cm 表示数值 1、2、5 都是较为合适的。

③在前两个条件满足的前提下, 还应考虑到要充分利用图纸, 即若无必要, 不必把坐标原点作为变量的零点, 具体要依图形大致趋向和图纸情况而定。比例尺选定后, 画上坐标轴, 在轴旁注明该轴变量的名称和单位; 在纵轴左边和横轴下边每隔一定距离写上该处变量应有的值。

(4) 代表点。代表点是指测出的数据在图上的点。代表点除了要表示数据的正确数值外, 还要表示它的精密度。若纵、横轴上所测量的精密度一致或相近, 可用点圆符号“ $\odot$ ”表示代表点, 圆心小点表示测得数据的正确值, 圆的半径表示精密度值。若同一图纸有数组不同的测量数据, 则可用不同的符号(如 $\oplus$ 、 $\odot$ 等)来表示代表点。

(5) 曲线。图纸上作好代表点后, 按代表点的分布情况作一曲线, 表示代表点的平均变动情况。因此, 曲线不必全部通过各点, 只要使各代表点均匀地分步在曲线两侧邻近即可, 或者更确切地说是使所有代表点离开曲线的

距离的平方和为最小，这就是“最小二乘法原理”。但是在作图过程中，如发现有个别点远离曲线，当没有根据判定两个变量在这一区间内有突变存在，则只能认为是过失误差。这样作图时就不必考虑这一点了。

曲线的具体画法：用淡铅笔轻轻地循各代表点的变动趋势，手描一条曲线，然后用曲线板逐段凑合于描线的曲率，做出光滑曲线。这里必须注意各段接合处应连续光滑，关键有二：(a) 不要将曲线板上的曲边与手描线所有的重合部分一次描完，一段每次只描半段或 $2/3$ 段；(b) 描线时用力要均匀，尤其在线段的起落点处，更应注意用力适当。

(6) 图名和说明。曲线作好后，最后还要在图上注上图名，说明坐标轴代表的物理量及比例尺，以及主要的测量条件（如温度、压力等）。

三、数学方程式法

1. 数学方程式法的优点

数学方程式法就是将实验中各变量间的依赖关系用解析的形式表达出来。这种方法的主要优点：

(1) 表达简单清晰，并便于求微分、积分和内插值。

(2) 当各变量间的解析依赖关系是已知的情况下，用数学方程表达式可求取方程中的系数，系数常对应于一定的物理量。例如蒸气压方程，温度为 T 时液体或固体的饱和蒸气压为 p ，有

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{常数}$$

(3) 用比较结果改换变量，重新作图，使原曲线线性化。

(4) 计算线性方程的常数。

(5) 若直线无法线性化，可将原函数表达成主变量的多项式

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$$

多项式项数的多少以结果能表示的可靠程度在实验误差范围内为准。

2. 直线方程常数的确定

求直线方程常数的方法有三种，即图解法（作图法）、平均法、最小二乘法。图解法最简单，适用于数据较少且不十分精密的场合；平均法较麻烦，但当有六个以上比较精密的数据时，结果就较作图法好；最小二乘法最繁琐，但结果最好，它需要有六个以上较精密的实验数据。

(1) 图解法：函数关系用下列直线方程表示： $y = mx + b$ 。

从线线上取两点的坐标值用来计算直线的斜率和截距。

(2) 平均法：对于线性方程 $y = mx + b$ 来说，只要将实验数据 $(x_1,$

y_1); (x_2, y_2) 代入联立方程即可求得 m 、 b 。但实际上, 通常有更多对的变量可以利用, 而且用不同数据可得出不同的 m 、 b 值 (因为每对数据的测量误差并不相同)。为了使 m 、 b 值能真正的表示实验的真实情况, 可以采用平均法。平均法认为, 正确的 m 、 b 值应该能使“残差”之和为零。“残差”的定义为:

$$\mu_i = mx_i + b - y_i$$

式中下标 i 表示第 i 次测量。但这样仅得一个方程, 因此将测得的实验数据

$$(x_1, x_1); (x_2, x_2); (x_3, x_3); \cdots; (x_i, x_i); \cdots (x_n, x_n)$$

平分成以下两组

$$(x_1, x_1); (x_2, x_2); \cdots; (x_k, x_k)$$

和

$$(x_{k+1}, x_{k+1}); (x_{k+2}, x_{k+2}); \cdots; (x_n, x_n)$$

通常 k 大致为 n 的一半。对此两组数据分别应用平均法原理, 得

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

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

将两式联立, 即可解出 m 、 b 。

平均法原理的基本想法是认为正负残差大致相等, 而残差之和等于零。实际上在有限次的测量中这点假定通常并不是严格成立的。因此应用平均法处理数据必须有一定经验才能获得较佳结果。

(3) 最小二乘法。最小二乘法的基本思路是最佳结果应能使标准误差最小, 所以残差的平方和应为最小。这是一种准确的处理方法。设残差的平方和为 S , 即

$$S = \sum_{i=1}^n (mx_i + b - y_i)^2 = m^2 \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2bm \sum_{i=1}^n x_i - 2m \sum_{i=1}^n x_i y_i + nb^2 - 2b \sum_{i=1}^n y_i + \sum_{i=1}^n y_i^2$$

使 S 为极小值的必要条件为

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

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

解上述方程组得:

$$m = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2},$$

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

以上三种方法所得结果比较起来, 以最小二乘法最为准确, 但计算较繁琐。

最后还要强调一下关于测量、计算和作图三者之间的精度配合问题。在进行测量时, 应使各直接测量值的精度互相配合, 不应使其中某些测量过分精密, 而另一些则精度不够, 致使最后结果仍达不到精度要求; 计算时则根据测量精度保留一定的有效数字, 不得任意提高计算精度; 作图时则应选择坐标比例尺, 使读数精度与前二者的精度吻合。