

教育部高职高专规划教材

物理化学实验

第二版

高职高专化学教材编写组 编

高等教育出版社

第一章 绪 论

1.1 物理化学实验目的与要求

1.1.1 实验目的

物理化学实验是在无机化学、分析化学、有机化学实验基础上一门独立的基础化学实验课程。开设物理化学实验课的主要目的是：

(1) 使学生掌握物理化学实验中常见的物理量(如温度、压力、电性质、光学性质等)的测量原理和方法,熟悉物理化学实验常用仪器和设备的操作与使用,从而能够根据所学原理与技能选择和使用仪器,设计实验方案,为后继课程的学习及今后的工作打下必要的实验基础。

(2) 培养学生观察实验现象,正确记录和处理数据,进行实验结果的分析和归纳,以及书写规范、完整的实验报告等能力,并养成严肃认真、实事求是的科学态度和作风。

(3) 验证所学的有关基础理论,巩固和加深对物理化学的基本概念、基本原理的理解,增强学生对解决实际化学问题的能力。

1.1.2 实验要求

物理化学实验整个过程包括实验前预习、实验操作、数据测量和书写报告等几个步骤,为达到上述的实验目的,对物理化学实验的基本要求如下:

(1) 实验前充分预习

学生应事先仔细阅读实验内容,了解实验的目的要求、原理、

方法,明确实验所需要测量的物理量,了解一些特殊测量仪器的简单原理及操作方法,在预习中应特别注意影响实验成败的关键操作,在此基础上写出预习报告.预习报告应包括实验的简单原理和步骤,操作要点和记录数据的表格.

无预习报告者,不得进行实验.

(2) 认真实验

在动手进行实验前,指导教师应对学生进行考查,不合格者,由教师酌情处理,甚至可取消其参加本次实验.然后,让学生检查实验装置与试剂是否符合实验要求,合格后,方可进行实验.

实验过程中,要求操作准确,观察现象仔细,测量数据认真,记录准确、完整、整洁;要开动脑筋,善于发现和解决实验中出现的问题;实验时,应保持安静,仔细地认真地完成每一步骤的操作.

实验完成后,应将实验原始数据交给教师审查合格后,再拆实验装置;如果数据不合格,必须补做或重做.最后,实验原始记录需经指导教师检查签字.

实验结束后,应将玻璃仪器洗净,所有仪器应恢复原状排列整齐,经教师检查后,方可离开实验室.

(3) 正确撰写实验报告

写出合乎规范的实验报告,对学生加深理解实验内容、提高写作能力和培养严谨的科学态度具有十分重要的意义.实验报告的内容包括:实验目的、简明原理(包括必要的计算公式)、仪器装置示意图、扼要的实验步骤和操作关键、数据记录与处理和实验结果讨论.

实验数据尽可能采用表格形式,作图必须用坐标纸,数据处理和作图应按误差分析有关规定进行.如应用计算机处理实验数据,则应附上计算机打印的记录.讨论内容包括:对实验过程特殊现象的分析和解释、实验结果的误差分析、实验的改进意见、实验应用及心得体会等.

1.1.3 实验讲座

物理化学实验讲座是本实验课程的一个重要环节. 讲座包括物理化学实验的基本要求、实验及技术等方面的内容. 它系统讲授物理化学实验方法及技术, 以使学生在具体实验训练的基础上, 加深对物理化学研究方法的了解. 按照物理化学实验的学习方法、安全保护、数据处理、文献查阅、实验设计思想等基本要求, 分成若干次讲座, 使学生结合每个实验反复练习, 严格要求, 将真正有助于提高学生的动手能力.

1.1.4 实验考核

物理化学实验考核是本实验课程的一个必不可少的环节. 本课程考核包括平时对每个实验的考核和学期总考核两部分. 平时的实验考核主要侧重于对学生实验基本技能的训练和实验素质的培养, 学期总考核主要侧重于对学生综合能力的考查.

1.2 实验测量误差与误差的计算

在物理化学实验中, 通常是在一定的条件下测量某系统的一个或几个物理量, 然后用计算或作图的方法求得另一些物理化学物理量的数值或验证规律. 怎样选择适当的测量方法? 怎样估计所测得结果的可靠程度? 怎样对所得数据进行合理的处理? 这是实验中经常遇到的问题. 因此, 要做好物理化学实验, 必须学会进行正确的测量以及对数据进行合适的处理.

1.2.1 系统误差、偶然误差和过失误差

在任何一类测试中, 都存在一定误差, 即测量值与真实值之间存在一定的差值. 根据误差的性质和来源, 可以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

在指定的测量条件下,多次测量同一量时,如果测量误差的绝对值和符号总是保持恒定,使测量结果永远偏向一个方向,那么这种测量误差称为系统误差.系统误差产生的原因有以下几个因素.

① 仪器误差.例如仪器零位未调好,引进零位误差;温度计、移液管、滴定管的刻度不准确;仪器系统本身的问题等.

② 测量方法的影响.采用了近似的测量方法或近似公式,例如根据理想气体状态方程计算被测蒸气的摩尔质量时,由于真实气体对理想气体的偏差,不用外推法求得的摩尔质量总比实际的摩尔质量大.

③ 环境因素的影响.测量环境的温度、湿度、压力等对测量数据的影响.

④ 化学试剂纯度不够的影响.

⑤ 测量者个人的习惯性误差.例如有人对颜色不敏感,滴定时等当点总是偏高或偏低;读数时眼睛的位置总是偏高或偏低等.

系统误差不能通过增加测量次数加以消除.通常用几种不同的实验技术或实验方法、改变实验条件、调换仪器、提高试剂的纯度等来确定有无系统误差的存在,确定其性质,然后设法消除或减小,以提高测量的准确度.

(2) 偶然误差(或称随机误差)

偶然误差是指在相同的实验条件下多次测量同一物理量时,其绝对值和符号都以不可预料的方式变化的误差.偶然误差在实验中总是存在,无法完全避免.在同一实验条件下对同一物理量测量时,实验数据的分布符合一般统计规律,即误差的正态分布.误差的正态分布具有以下特性:

① 对称性.绝对值相等的正误差和负误差出现的几率几乎相等.

② 单峰性.绝对值小的误差出现的几率大,而绝对值大的误差出现的几率小.

③ 有界性.在一定的实验条件下的有限次测量中,误差的绝

对值不会超过某一界限。

由此可见,在一定的实验条件下,实验偶然误差的算术平均值随着测量次数无限增加而趋近于零.因此,为了减少偶然误差的影响,在实际测量中,常常对一个物理量进行多次重复测量以提高测量的精密度和再现性。

(3) 过失误差

出于实验者的粗心,如标度看错、记录写错、计算错误所引起的误差,称为过失误差.这类误差无规则可寻,只要实验者细心操作,过失误差是完全可以避免的。

1.2.2 平均误差、标准误差和或然误差

在一定条件下对某一个物理量进行 n 次测量,所得的结果为 x_1, x_2, \dots, x_n . 其算术平均值为:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.1)$$

那么单次测量值 x_i 与算术平均值 $\langle x \rangle$ 的偏差程度就称为测量的精密度. 精密度表示各测量值之间的相近程度. 精密度的表示方法一般有三种,平均误差、标准误差和或然误差。

(1) 平均误差 a

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \langle x \rangle| \quad (1.2)$$

(2) 标准误差 σ

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2}{n-1}} \quad (1.3)$$

(3) 或然误差 p

$$p = 0.6745\sigma \quad (1.4)$$

或然误差的意义是:在一组测量中若不计正负号,误差大于 p 的测量值与误差小于 p 的测量值,各占测量次数的一半。

以上三种误差之间的关系为：

$$p : a : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00 \quad (1.5)$$

平均误差的优点是计算比较简便，但可能把质量不高的测量掩盖掉。标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差比较灵敏，因此它是表示精密度的较好方法，在近代科学中经常采用标准误差。

测量结果的精密度常用 $\langle x \rangle \pm \sigma$ 或 $\langle x \rangle \pm a$ 来表示， σ 或 a 值越小表示测量精密度越高。

1.2.3 精密度和准确度

在定义上，测量准确度与测量精密度是有区别的。准确度是指测量值偏离真值的程度，而精密度是指测量值偏离平均值的程度。

偶然误差小，数据重复性好，测量的精密度就高；系统误差和偶然误差都小，测量值的准确度就高。在一组测量中，尽管精密度很高，但准确度并不一定很好；相反，准确度好的测量值，精密度一定很高。

1.2.4 实验的测量误差

在物理化学实验中，有些物理量是能够直接测量的，但大多数的物理量不能直接测量，而是通过对另一些可直接测得的物理量的数值，按照一定的公式加以运算才能得到，这称为间接测量。在间接测量中每个直接测量的误差都会影响最后结果的误差。

设间接测量的数据为 x 和 y ，其绝对误差为 dx 和 dy ，而最后结果为 u ，绝对误差为 du ，其函数表达式为：

$$u = F(x, y) \quad (1.6)$$

$$du = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy \quad (1.7)$$

因此测量误差 dx, dy 都会影响最后结果 u ，使函数具有误差 du 。设各自变量的平均误差 $\Delta x, \Delta y$ 足够小，可代替它们的微分 dx ，

dy,并考虑到在最不利的情况下,直接测量的正负误差不能对消而引起误差积累,所以取其绝对值,则:

$$\Delta u = \left| \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \Delta x \right| + \left| \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \Delta y \right| \quad (1.8)$$

(1.8)式就是间接测量中计算最终结果绝对误差的基本公式.

如果将(1.6)式两边取对数,再求微分,同理可得间接测量中计算最终结果相对误差的基本公式:

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{1}{F(x,y)} \left[\left| \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \Delta x \right| + \left| \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \Delta y \right| \right] \quad (1.9)$$

不同函数关系时计算绝对误差和相对误差的公式列于表 1.1:

表 1.1 不同函数关系的绝对误差和相对误差

函数式	绝对误差	相对误差
$u = x + y$	$\Delta u = \pm (\Delta x + \Delta y)$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \frac{ \Delta x + \Delta y }{x + y}$
$u = x - y$	$\Delta u = \pm (\Delta x + \Delta y)$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \frac{ \Delta x + \Delta y }{x - y}$
$u = x \cdot y$	$\Delta u = \pm (y\Delta x + x\Delta y)$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \left(\left \frac{\Delta x}{x} \right + \left \frac{\Delta y}{y} \right \right)$
$u = x/y$	$\Delta u = \pm \frac{ y\Delta x + x\Delta y }{y^2}$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \left(\left \frac{\Delta x}{x} \right + \left \frac{\Delta y}{y} \right \right)$
$u = x^n$	$\Delta u = \pm (nx^{n-1} \Delta x)$	$\frac{\Delta u}{u} = \pm n \left \frac{\Delta x}{x} \right $
$u = \ln x$	$\Delta u = \pm \left \frac{\Delta x}{x} \right $	$\frac{\Delta u}{u} = \pm \left \frac{\Delta x}{x \ln x} \right $

如果知道直接测量的误差对最后结果产生的影响,就可以了解哪一方面的测量是实验结果误差的主要来源,如果事先预定了最后结果的误差限度,则各直接测定值可允许的最大误差也可断

定,据此就可以决定应该如何选择合适的精密度的测量工具与之配合.但是,如果盲目的使用精密仪器,不考虑相对误差,不考虑仪器的相互配合,则非但不能提高测量结果的准确度,反会枉费精力,浪费仪器、药品.

1.2.5 误差的计算

例 1 本书实验六是用凝固点降低法测定溶质的摩尔质量.溶质 B 的摩尔质量 M_B 可用下式计算得出:

$$M_B = \frac{K_f m_B}{m_A \Delta T_f} = \frac{K_f m_B}{m_A (T_f^* - T_f)}$$

上式中: m_A 和 m_B 分别为溶液中溶剂 A 和溶质 B 的质量; T_f^* 和 T_f 分别表示纯溶剂 A 和溶液的凝固点; K_f 为凝固点下降系数.

设溶质 B 的质量 m_B 为 0.300 0 g, 在分析天平上称量的绝对误差 $\Delta m_B = 0.000 4$ g; 溶剂 A 的质量 m_A 为 20.0 g, 在台秤上称量的绝对误差 $\Delta m_A = 0.1$ g; 测量凝固点用贝克曼温度计, 准确度为 0.002 K, 纯溶剂 A 的凝固点 T_f^* 三次测量值分别为: 277.951 K, 277.947 K, 277.952 K. 纯溶剂 A 的平均凝固点 $\langle T_f^* \rangle$ 为:

$$\langle T_f^* \rangle = \frac{277.951 \text{ K} + 277.947 \text{ K} + 277.952 \text{ K}}{3} = 277.950 \text{ K}$$

每次测量的绝对误差分别为 0.001 K, -0.003 K, 0.002 K, 则平均绝对误差 $\langle \Delta T_f^* \rangle$ 为:

$$\langle \Delta T_f^* \rangle = \pm \frac{0.001 \text{ K} + 0.003 \text{ K} + 0.002 \text{ K}}{3} = \pm 0.002 \text{ K}$$

那么纯溶剂 A 的凝固点 T_f^* 应该为:

$$T_f^* = 277.950 \text{ K} \pm 0.002 \text{ K}$$

溶液凝固点 T_f 的三次测定值分别为 277.650 K, 277.654 K,

277.645 K, 同样算得 $\langle T_f \rangle = 277.650 \text{ K}$, $\langle \Delta T_f \rangle = \pm 0.003 \text{ K}$, $T_f = 277.650 \text{ K} \pm 0.003 \text{ K}$. 这样, 凝固点降低值 ΔT_f 为:

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= T_f^* - T_f \\ &= (277.950 \text{ K} \pm 0.002 \text{ K}) - (277.650 \text{ K} \pm 0.003 \text{ K}) \\ &= 0.300 \text{ K} \pm 0.005 \text{ K}\end{aligned}$$

其相对误差为:

$$\frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} = \pm \frac{0.005 \text{ K}}{0.300 \text{ K}} = \pm 0.017$$

而:

$$\frac{\Delta m_B}{m_B} = \frac{0.0004 \text{ g}}{0.3000 \text{ g}} = \pm 1.3 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\Delta m_A}{m_A} = \frac{0.1 \text{ g}}{20.0 \text{ g}} = \pm 5 \times 10^{-3}$$

由此, 可求得测得溶质 B 的 M_B 的相对误差为:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta M_B}{M_B} &= \frac{\Delta m_B}{m_B} + \frac{\Delta m_A}{m_A} + \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} \\ &= \pm (1.3 \times 10^{-3} + 5 \times 10^{-3} + 1.7 \times 10^{-2}) \\ &= \pm 0.023\end{aligned}$$

因此, 测得的溶质的摩尔质量其最大相对误差为 2.3%. 由上述计算可以得出: 本实验误差主要来自测量温度的准确性. 称重的准确性对提高实验结果 M_B 的准确度影响不大, 所以过分准确的称重(如用分析天平称溶剂的质量)没有必要. 本实验的关键是提高温度测量的精度, 所以需要使用贝克曼温度计, 同时, 要很好地控制过冷现象, 以免影响温度读数.

由此可见, 事先计算各个测量的误差, 分析其影响, 能使我们选择正确的实验方法, 选用精密度适宜的仪器, 抓住实验测量关键, 从而获得较好的实验结果.

1.3 实验数据的表达与处理

实验数据的表示主要有三种方式:列表法、作图法和数学方程式法。

1.3.1 列表法

列表法是将实验数据用表格形式表达出来,优点是一目了然,它常是对数据进行其他处理的前期工作。

列表时应注意以下几点:

(1) 表格名称

每一表格应有简明、完整的名称。

(2) 行(或列)名与单位

表格分为若干行和若干列,每一变量应占表格一行(或一列)。每一行(或列)的第一列(或行)写上该行(或列)变量的名称及单位。

(3) 有效数字

表格中所记的数据应注意其有效数字,并将小数点对齐。表格中列出的数据应是纯数,因此表的栏头也应表示成纯数,应当是量的符号 G 除以单位的符号 $[G]$,即 $G/[G]$ 。如: p/Pa , T/K ;或者是这些纯数的数学函数,例如: $\ln(p/\text{Pa})$ 。若表中数据有公共乘方因子,为方便起见,可将指数放在行(或列)名旁,但注意指数上的正负号的变化。例如不同温度下 CO_2 的平衡性质如表 1.2 所示:

表 1.2 CO_2 的平衡性质

$t/^\circ\text{C}$	T/K	$T^{-1}/(10^{-3}\text{K}^{-1})$	p/MPa	$\ln(p/\text{MPa})$	$V_m/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	pV_m/RT
-56.60	216.55	4.617 9	0.518 0	-0.657 8	3 177.6	0.914 2
0.00	273.15	3.661 0	3.485 3	1.248 5	456.97	0.701 3
31.04	304.19	3.287 4	7.382 0	1.999 0	94.060	0.274 5

表中如有的栏头所占的地方太宽,可以表示为 $\frac{V_m}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$.有时可以将较长的组合物理量用一个简单的符号来表示,而在表的下面说明该符号的意义.

1.3.2 作图法

作图法可使实验所测得各数据间的相互关系表现得更为直观,如极大、极小、转折点、周期性、变化速率等在图上都一目了然.利用图形还可对数据作进一步处理,如求得内插值、外推值、函数的微商、确定经验方程式中的常数等.

作图法的基本要点如下:

(1) 坐标纸

在实验中选用最多的是直角坐标纸,有时也用半对数或全对数坐标纸,在表示三组分系统相图时,常用三角坐标纸.

(2) 坐标轴

用直角坐标纸作图时,多以主变量为横轴,因变量为纵轴.坐标轴标尺不一定从零开始.作图时应注意,坐标轴是数轴而不是量轴.

比例尺选择在作图法中至关重要.比例尺改变,曲线形状也随之改变,若选择不当,有时能使曲线上的极大、极小或转折点不明显,甚至得出错误的结论.比例尺选择应遵守下列规则:

① 能表示出测量值的测量精度.即使图上读出的各物理量的有效数字与测量时的有效数字一致.

② 坐标轴上每小格的数值应便于读数和计算.一般取1,2,5或者1,2,5的 10^n 倍(n 为正或负整数),而不取难于读数的3,4,6,7,8,9或其倍数.

③ 在满足上述两个条件下,要充分考虑利用图纸,使图形布置合理.若图形为直线或近乎直线,则应将其安置在图的对角线邻近位置.

比例尺选好后,画上坐标轴,在轴旁注明该轴的变量名称及单位.在纵轴左边和横轴下面每隔一定距离标出该变量的应有值,以便作图及读数.

(3) 绘制测量点

将测得各数据绘于图上,用比较细的“ \times ”记号或“ \odot ”记号表示,符号中心表示测得数据的正确值,圆的半径等表示精密度值.若在同一张图上有几组不同的测量值,可用不同的符号(如: \otimes 、 \oplus 、 \ominus 等)以资区别,并应在图上加以说明.

(4) 作曲线

绘好测量点后,按其分布情况,用曲线尺或曲线板作尽可能接近各点的曲线,曲线应光滑清晰.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,测量点与曲线距离应尽可能小.

(5) 写图名

曲线作好后,应写上完整的图名、比例尺以及主要的测量条件,如温度、压力等.写上姓名及实验日期.

1.3.3 数学方程式法

物理化学实验的数据处理往往是先把数据列成表格,然后将表格中的数据绘制成图,再将图中 x, y 之间的关系用数学方程式表示出来,由方程式解出实验结果.显然,要拟合实验的数据,首先需要寻找一个适当的函数关系式,其次确定函数关系式中各参数的最佳值.当不能确定实验数据的函数关系时,通常首先需要利用实验数据作图,根据图形判断其函数关系式.如果事先已知或者通过作图方式得到函数关系式,就可以利用实验数据,根据函数关系式进行数学拟合,得到函数关系式中各参数的最佳值.

在所有的函数关系式中,把实验数据拟合成二元一次线性方程要比成其他函数关系式来得容易和简单.这不仅因为线性方程易于进行数学处理,易于作图,并且可以直接从图上确定直线方程式中的各参数.例如二元一次线性方程:

$$y = mx + b$$

式中的参数 m (斜率) 和 b (截距)。

在许多情况下, 将所列数据作图时并非都是直线, 但有时通过某些数学处理, 可以将其转化成二元一次线性方程, 此过程称为曲线的直线化。表 1.3 为某些函数关系式的直线化处理方法。

表 1.3 某些函数关系式的直线化处理

函数关系式	线性方程式	纵坐标	横坐标	斜率	截距
$y = ae^{bx}$	$\ln y = bx + \ln a$	$\ln y$	x	b	$\ln a$
$y = ab^x$	$\ln y = x \ln b + \ln a$	$\ln y$	x	$\ln b$	$\ln a$
$y = ax^b$	$\ln y = b \ln x + \ln a$	$\ln y$	$\ln x$	b	$\ln a$
$y = a + bx^2$	$y = a + bx^2$	y	x^2	b	a
$y = a \ln x + b$	$y = a \ln x + b$	y	$\ln x$	a	b
$y = \frac{a}{b+x}$	$\frac{1}{y} = \frac{x}{a} + \frac{b}{a}$	$\frac{1}{y}$	x	$\frac{1}{a}$	$\frac{b}{a}$
$y = \frac{ax}{1+bx}$	$\frac{1}{y} = \frac{1}{ax} + \frac{b}{a}$	$\frac{1}{y}$	$\frac{1}{x}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{b}{a}$

二元一次线性方程参数的确定常采用以下两种方法。

(1) 作图法

在直角坐标纸上, 将实验测得的数据作图得一直线, 在直线两端选两点 (x_1, y_1) , (x_2, y_2) , 则:

$$y_1 = mx_1 + b \quad (1.10)$$

$$y_2 = mx_2 + b \quad (1.11)$$

由此可得:

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (1.12)$$

$$b = y_1 - mx_1 = y_2 - mx_2 \quad (1.13)$$

这样就可以求得斜率 m 和截距 b 。

应注意所选的点不可取自原数据,而应选自图中直线,而且应尽量取在直线两端,以保证测量的准确度。

(2) 最小二乘法

如果两个物理量 x, y 之间存在线性关系,即:

$$y = mx + b \quad (1.14)$$

实验测得 n 组数据:

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

$$y_1, y_2, \dots, y_n$$

每一组数据代入(1.14)式就得到一个方程, n 组数据就得到 n 个方程,即:

$$\begin{cases} y_1 = mx_1 + b \\ y_2 = mx_2 + b \\ \dots\dots\dots \\ y_n = mx_n + b \end{cases} \quad (1.15)$$

(1.15)式是一个线性矛盾方程组,它没有一般意义下的解. 利用最小二乘法可以求出该方程组的解:斜率 m 和截距 b . 这样一种计算方法称为直线拟合.

根据误差理论,在有限次(n 次)测量中,残差(即绝对误差)的平方和 S 为最小,即:

$$S = \sum_{i=1}^n [y_i - (mx_i + b)]^2 \quad (1.16)$$

应用求函数极值的原理,必有 $\frac{\partial S}{\partial m}$ 和 $\frac{\partial S}{\partial b}$ 等于零,可得:

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial m} = 2 \sum_{i=1}^n x_i (b + mx_i - y_i) = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial b} = 2 \sum_{i=1}^n (b + mx_i - y_i) = 0 \end{cases} \quad (1.17)$$

求解(1.17)式,可得斜率 m 和截距 b :

$$m = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (1.18)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (1.19)$$

为了检验变量 x_i 和 y_i 之间的线性相关水平,常用相关系数 r 来表达:

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{\left[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right] \cdot \left[n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right]}} \quad (1.20)$$

相关系数 r 的绝对值的数值范围为 $0 \leq |r| \leq 1$. 当 $|r| = 1$ 时,变量 x_i 和 y_i 之间存在严格的线性相关($m > 0$ 时, $r = 1$; $m < 0$ 时, $r = -1$). 当 $|r|$ 远离 1 时,变量 x_i 和 y_i 之间线性相关较差. 当 $|r| = 0$ 时,变量 x_i 和 y_i 之间无线性关系.

这种方法处理较繁,但结果可靠. 随着计算机在物理化学实验中的应用日趋普遍,使用最小二乘法求解已成为一个极其方便的方法.

1.3.4 用镜面法求曲线上某一点的斜率

在物理化学实验中经常遇到求曲线的斜率问题. 镜面法是常用的求曲线上某一点斜率的方法. 具体操作如下:

欲求曲线上 A 点的斜率,可将一块平面镜垂直平放在图线 A

点上(见图 1.1(i)). 镜子绕着 A 点转动, 直至镜内的曲线与图线上曲线能连成一条连续光滑的曲线(即看不到转折)时(见图 1.1(ii)), 沿镜面所作的直线 CD 即为曲线上 A 点的法线(见图 1.1(iii)), 再作该法线的垂线就是过 A 点的切线. 切线上两端任取两点, 即可算出 A 点的斜率.

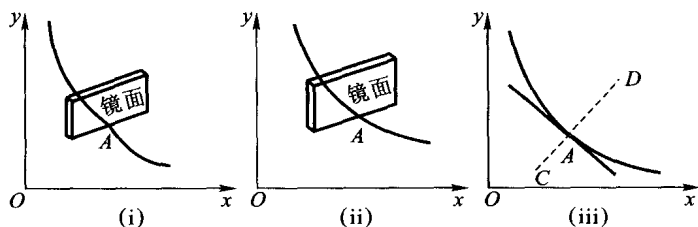


图 1.1 镜面法求曲线斜率

1.4 物理化学实验常用程序简介

随着计算机技术在化学领域不断开发应用, 计算机不仅应用于化学实验数据处理、统计、分析, 而且越来越多地应用于自动控制化学实验过程. 通过计算机接口技术和传感器对实验数据进行采集, 并且对某些物理量进行控制, 最后对实验数据处理分析. 这是化学实验技术的新进展. 本节主要介绍一些物理化学实验常用程序.

用计算机进行数据处理时, 首先要找出各变量之间的关系, 即建立数学模型. 在物理化学实验中, 一般在每个实验所测量的数据及要求得到的变量之间已有一个明确的函数表达式. 但在用计算机进行处理时, 还是要考虑数值分析中一些常用的计算方法, 例如方程求根、数值积分、线性方程组求解以及用最小二乘法原理进行二元一次线性方程组拟合和曲线拟合等.

根据目前大多数计算机使用的是 Windows 操作系统, 较为流