

I 绪 论

第一节 物理化学实验的目的和要求

物理化学实验课的目的，在于培养学生开展有关物理化学研究工作的实验能力，了解物化实验中常见的物理量（如温度、压力、电性质、光性质等）测量与控制的原理和方法，掌握有关仪器的正确使用，学习对测量结果的数据进行科学的分析与处理。同时，通过实验验证有关理论，巩固与加深对物化原理的理解，为今后从事科研工作打下必要的基础。物化实验大多带有综合性，涉及化学领域中各分支所需的基本研究工具和方法，为了使通过物化实验有所收获，必须对学生进行正确的严格的基本操作训练并提出明确的要求，具体要求如下。

一、实验前的准备

1. 准备一本实验预习报告本。
2. 对实验内容及有关附录必须充分预习，了解本实验的目的，掌握实验所依据的基本理论，明确需要进行测量的项目和数据的记录，了解所用仪器的构造和操作规程，做到心中有数。
3. 写出实验预习报告，内容包括实验目的、简单的操作步骤，实验时要记录的数据，可设计成原始数据记录表，预习报告在实验前经指导教师检查。

二、实验过程

1. 进入实验室后按编号到指定的实验台，先按仪器使用登记本核对仪器。
2. 不了解仪器使用方法时，不得乱试，不得擅自拆卸仪器，仪器装置安装好后，必须先经指导教师检查无误后，方可进行实验。
3. 遇有仪器损坏，应立即报告教师，查明原因，并登记之。

4. 实验应按实验教材进行操作，不得随意更改，若有更改意见，需经指导教师同意后方可进行。

5. 公用仪器及试剂瓶不得随意更动原有位置，用毕要立即放回原处。

6. 实验数据应随时记在记录本上，不要用单张零纸，记录数据要详细准确，且注意整洁清楚，尽量采用表格形式，养成良好的记录习惯。

7. 充分利用实验时间，观察现象，记录数据，分析和思考问题。不得大声喧哗等。

8. 实验完毕后，实验数据交指导教师检查并签名，如不合格，需补做或重做。

9. 实验完毕后，应清理实验桌、拆卸实验装置、洗净仪器，保持实验室整洁。经指导教师同意后，方可离开实验室。

10. 对实验室安全操作应予以高度重视，请仔细阅读附录一“实验室安全知识”。

三、实验报告

1. 搞清数据处理的原理、方法、步骤及单位，仔细进行计算，正确表达数据结果，处理实验数据应各人独立进行，不得两人合写一份报告。

2. 报告内容包括：实验目的、简单原理、仪器装置示意图、实验条件（室温、大气压等）、实验数据、结果处理、思考题及讨论等。

实验数据尽可能采用表格形式，作图必须用坐标图纸，重点应放在对实验数据的处理和对实验结果的分析讨论上。一份好的实验报告应该目的明确、原理清楚、数据准确、作图合理、讨论深入、字迹清楚等。

第二节 物理化学实验中的误差及数据处理

一、误差的分类及其特点

在实验中，我们直接测定一个物理量，由于测量技术和人们观察能力的局限，测量值(X_i)与客观真值(X)不可能完全一致，其差值($X_i -$

X)即为误差^①。根据引起误差的原因及其特点,可分为以下三类。

(一)系统误差

此误差可由仪器刻度不准、试剂不纯、实验者操作不合理以及计算公式的近似性等引起。系统误差的特点是单向性,即在多次测量中,其误差常保持同一大小与符号,偏大始终偏大,偏小总是偏小。所以不能单纯依靠增加测量次数取平均值来消除。但是通过对仪器的校正、试剂的提纯、实验者操作偏向的改正等措施可使之减少到最小程度。也可以采用不同的仪器与方法测同一物理量,看结果是否一样,以达到识别系统误差的目的。

(二)偶然误差

这是一种不能控制的偶然因素引起的误差,如外界条件不能维持绝对恒定(如电路中电压、恒温槽中温度的波动等)以及实验者对仪器最小分度值以下数值估计的出入等。偶然误差的数据有时大,有时小,可以正,也可以负。其出现完全出于偶然,其规律受着统计学的概率支配。因此,在同一条件下可以通过增加测量次数,使误差相消,测量的平均值就可接近于真值。

设每次测量的偶然误差为 δ_i , $X_i = X + \delta_i$, (δ_i 可正可负), 若测量 n 次,则

$$\sum_{i=1}^n X_i = nX + \sum_{i=1}^n \delta_i \quad \text{或} \quad X = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} - \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i}{n}$$

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

所以
$$X = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{X_1 + X_2 + \cdots + X_n}{n} = \bar{X}$$

显然,在实验中测量次数 n 越大,算术平均值 $\bar{X}$ 越接近真

^① 因真值不能测得,只能在最佳条件下,在有限测量中求得接近真值的算术平均值($\bar{X}$)。习惯上,都用测量值与平均值(或文献、手册上的公认值)之差,即偏差($X_i - \bar{X}$)来代替误差。

值 X 。

(三)过失误差

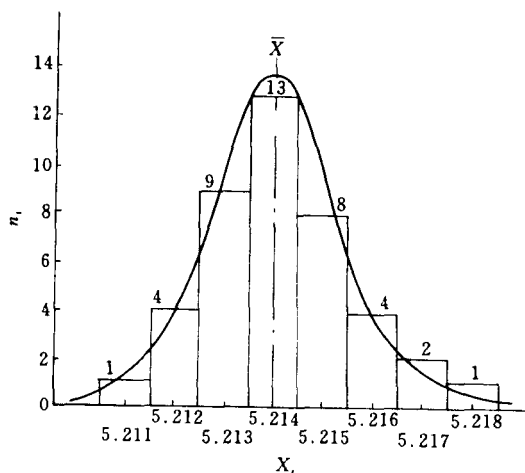
此误差是由于实验条件突然变化或实验者操作、计算的差错引起。这实属一种错误，过失误差无规可循，只要认真工作，便可避免。

总之，上述三类误差的大小不外是取决于设备的优劣、条件控制的好坏以及实验者操作水平的高低。在实验中系统误差应减少到最小程度，过失误差不允许存在，偶然误差却难于避免。这正是在最佳条件下测定还存在误差的原因所在。因此，一个好的测量结果应该只包含偶然误差。

二、偶然误差的正态分布

上面已述及偶然误差虽出于偶然因素，但若在相同条件下，用同一方法对某物理量进行多次测量时，发现其大小与符号的分布完全受概率支配。例如，用读数显微镜测量某一毛细管长度 X_i ，共 42 次，在排除系统误差后，测得数据 X_i 及相应出现次数如下：

5.211 (1 次)、5.212 (4 次)、5.213 (9 次)、5.214 (13 次)
5.215 (8 次)、5.216 (4 次)、5.217 (2 次)、5.218 (1 次)

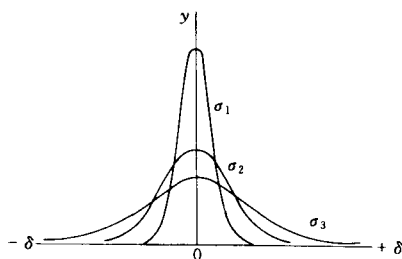


绪论图 1 测量值分布

$$\text{平均值 } \bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i = \frac{1}{42} \sum_{i=1}^{42} X_i = 5.214$$

若以测量值 X_i 为横坐标, X_i 出现的次数 n_i 为纵坐标, 设间距 $\Delta X = \pm 0.0005$, 可得长方形组成的塔形分布 (绪论图 1)。若用频率 $\frac{n_i}{N}$ 为纵坐标 (N 为总的测量次数, 在 N 次测量中 X_i 出现的次数为 n_i) 也可以得到同样的分布。随着测量次数的增加, 间距 ΔX_i 的缩小便可得一光滑曲线。当测量次数无限多, 频率即概率。因此上述分布曲线即概率分布曲线。

偶然误差的出现受概率支配, 因此, 在偶然误差分析中我们常常是将绪论图 1 坐标变换为绪论图 2 坐标进行讨论的。即将 y 轴移到 X 处, 横坐标用偶然误差 δ_i 代替 X_i , 用 δ_i 的概率密度 $y = \frac{n_i}{N \Delta \delta_i}$ 为纵坐标。这类分布曲线称为正态分布 (或高斯分布)。用数学方程式表示:



绪论图 2 偶然误差正态分布曲线

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{X_i^2}{2\sigma^2}\right)$$

式中 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \delta_i^2}{N}}$ 定义为均方根误差。

显然, 曲线以下的面积代表出现可能误差的全部可能性。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y d\delta_i = \sum_{i=1}^n \left(\frac{n_i}{N \Delta \delta_i}\right) \Delta \delta_i = 1$$

从绪论图 1、绪论图 2 中, 我们可以看到:

1. 在相同条件下, 某一测量结果的误差, 若符合正态分布, 则说明这组测量值中只包含偶然误差。

2. 偶然误差的分布特点如下。

(1) $\delta_i = 0$ 的 X_i 出现概率最大，此 X_i 相当于平均值 $\bar{X}$ ，并以此 X_i 为最高点形成对称分布。

(2) 绝对值相等的正、负误差出现的机会相等。某误差出现的概率与误差大小有关，小的误差比大的误差出现机会多。

(3) 超过某一极限的误差值一般是不可能出现的。从概率论可知，当 $\delta > 2\sigma$ ，其出现的概率只出现所有可能误差的 0.3%，所以，测量的真值 X 是在 $\bar{X} \pm 3\sigma$ 时，此误差就认为不属于偶然误差的范畴，此测量值应予舍弃。

3. 当 $\delta_i = 0$ ，即 $X_i = \bar{X}$ ，此时 y 值最大。但同一物理量若测量的条件与方法不同，可得不同形状的分布曲线。曲线越陡窄，说明 σ 越小，则测量的精密度越高。

三、误差的表示

(一) 准确度与精密度

准确度反映了测量值与真值之间的符合程度，即测量准不准问题。精密度则反映测量结果的重复性，例如在 101.325kPa 下测得纯苯沸点，若每次测定的前 3 个有效数字都是 81.3，差别都只在小数点第二位，这组数据是很精密的，但是准确度很低。因为 101.325kPa 下纯苯的沸点应为 80.1℃，所以高精密度不能说明准确度好，而高准确度的数据却要足够的精密度来保证。

应该指出，测量中系统误差小，准确度就好，偶然误差小，精密度就高。

(二) 绝对误差与相对误差

测量值与真值之差，称为绝对误差 $\delta_i = X_i - X = X_i - \bar{X}$ 。

绝对误差与真值之比，称为相对误差 $A_i = \frac{\delta_i}{X} = \frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100\%$ 。

可见，相对误差不仅与绝对误差有关，而且还取决于被测量值的大小，因而便于比较不同的测量结果，所以，普遍被采用。

(三) 算术平均误差 (ΔX) 与标准误差 (σ)

算术平均误差定义为：

$$\Delta \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|$$

此外，还可用相对平均误差公式： $\frac{\Delta \bar{X}}{\bar{X}} \times 100\%$ 来表示。

标准误差（又称均方根误差）在有限次的测量中表示为：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

算术平均误差计算方便，但在反映测定精密度时不够灵敏。若对同一测定量有两组数据，甲组每次的绝对误差彼此接近，乙组每次测量的绝对误差有大、中、小之别，如取 ΔX 表示，可能得到同一结果，如用标准误差（ σ ）表示，就易反映出它们之间的差别。

例如，在 CO 变换的催化反应中，若测得 CO 的转化率（%）有如下的一组数据：15.12、15.15、15.06、15.30、14.98、15.21。则

算术平均值：

$$\bar{X} = \frac{1}{6} (15.12 + 15.15 + 15.06 + 15.30 + 14.98 + 15.21) = 15.14$$

算术平均误差：

$$\Delta \bar{X} = \frac{1}{6} (0.02 + 0.01 + 0.08 + 0.16 + 0.16 + 0.07) = 0.08$$

标准误差：

$$\sigma = \left[\frac{1}{6-1} (4 + 1 + 64 + 256 + 256 + 49) \times 10^{-4} \right]^{\frac{1}{2}} = 0.11$$

所以，CO 的转化率用算术平均误差表示： $(15.14 \pm 0.08)\%$

用标准误差表示： $(15.14 \pm 0.11)\%$

（四）仪器读数的精度

误差的计算，通常要求一定的测量次数，因此甚感不便，在系统误差已被克服的直接测量中，可根据使用仪器的精度来估计测量的可能误差范围。例：

一等分析天平 $\Delta \bar{X} = \pm 0.0001\text{g}$ ； $\frac{1}{10}$ 温度计 $\Delta \bar{X} = \pm 0.02^\circ\text{C}$ ；二

等 50mL 移液管 $\Delta\bar{X} = \pm 0.12\text{mL}$;一等 100mL 容量瓶 $\Delta X = \pm 0.10\text{mL}$ 。

如用 $\frac{1}{10}$ 温度计测得温度为 28.48°C , 可表示为 $(28.48 \pm 0.02)^{\circ}\text{C}$ 。

四、测量结果的正确记录和有效数字

测量的误差问题紧密地与正确记录测量结果联系在一起, 由于测得的物理量或多或少都有误差, 那么, 一个物理量的数值和数学上的数值就有着不同的意义。例如:

数学上 $1.35 = 1.35000\cdots$

物理上 $(1.35 \pm 0.01) \text{ m} \neq (1.3500 \pm 0.0001) \text{ m}$, 因为物理量的数值不仅能反映出量的大小, 数据的可靠程度, 而且还反映了仪器的精确程度和实验方法。如 $(1.35 \pm 0.01) \text{ m}$ 可用普通米尺测量, 而 $(1.3500 \pm 0.0001) \text{ m}$ 则只能采用更精密的仪器才行。因此物理量的每一位都是有实际意义的。有效数字的位数就指明了测量精确的幅度, 它包括测量由可靠的几位和最后估计的一位数。

现将与有效数字有关的一些规则和概念分条综述如下。

(1) 误差 (绝对误差和相对误差) 一般只有一位有效数字, 至多不超过二位。

(2) 任何一物理量数据, 其有效数字的最后一位, 在位数上应与误差的最后一位划齐, 如:

1.35 ± 0.01 正确

1.351 ± 0.01 夸大了结果的精确度

1.3 ± 0.01 缩小了结果的精确度

(3) 有效数字的位数越多, 数值的精确程度也越大, 即相对误差越小, 如:

$(1.35 \pm 0.01) \text{ m}$, 三位有效数字, 相对误差 0.7% ;

$(1.3500 \pm 0.0001) \text{ m}$, 五位有效数字, 相对误差 0.007% 。

(4) 有效数字的位数与十进制制单位的变换无关, 与小数的位数无关, 如 $(1.35 \pm 0.01) \text{ m}$, 与 $(135 \pm 1) \text{ cm}$ 完全一样, 反映了

司一个实际情况，都有 0.7% 的误差。但在另一种情况下，例如 148000 这个数值就无法判断后面三个 0 究竟是用来表示有效数字的，还是用以标志小数点位置的。为了避免这种困难，我们常常采用指数表示法。例如 158000 若表示三位有效数字，则可写成 1.58×10^5 ；若表示四位有效数字，则可写成 1.580×10^5 。所以指数表示法不但避免了与有效数字的定义发生矛盾，也简化了数值的写法，便于计算。

(5) 若第一位的数值等于或大于 8，则有效数字的总位数可以多算一位，例如 9.15 虽然实际上只有三位有效数字，但在运算时，可以看做四位。

(6) 计算平均值时，若为四个数或超过四个数相平均，则平均值的有效数字位数可增加一位。

(7) 任何一次直接量度值都要记到仪器刻度的最小估计读数，即记到第一位可疑数字。如用滴定管时，最小刻度数为 0.1mL，它的最后一位估计读数要记到 0.01mL。

(8) 加减运算时，各数值小数点后面所取的位数与其中最少数者相同。

$$0.254 + 21.2 + 1.23 + 0.3 + 21.2 + 1.2 = 22.7$$

$$21.21 - 0.2234 = 21.21 - 0.22 = 20.99$$

乘除运算时，所得的积或商的有效数字，应以各值中有效数字位数最少的值为标准，如：

$$2.3 \times 0.524 = 2.3 \times 0.52 = 1.196 = 1.2$$

$$5.32 \div 2.801 = 5.32 \div 2.80 = 1.90$$

用对数作运算时，对数尾部的位数应与真数的有效数字相等。如

$$\lg(1.32 \times 10^3) = 3.12$$

对于如 π 、 $\sqrt{2}$ 及有关常数可按需要任意取其有效数字。

五、函数的相对平均误差分析及应用

在实际工作中，我们的目的常常不是要得到如长度、体积之类的可以直接测量的数据，而是通过对几个物理量的直接测量，然后按照一定的函数关系进行计算。如由实验测得 m 、 p 、 V 、 T 值，通过

$M = \frac{mRT}{pV}$ 公式求得某气体的摩尔质量 M ，显然，这类间接测量的函数误差是由各直接测量值的误差大小决定的。

令一函数 $u = f(x, y, z \cdots)$ 。 x 、 y 、 $z \cdots$ 为各直接测量量，其相应的绝对平均误差为 Δx 、 Δy 、 Δz 。

取 u 全微分

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y, z \cdots} dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x, z \cdots} dy + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x, y \cdots} dz + \cdots$$

由于 (1) Δx 、 Δy 、 Δz 的值都很小，上式中 dx 、 dy 、 dz 可用之代替。(2) 估计函数 u 的最大误差时，是取各测定值误差的积累，即取其误差绝对值相加。所以

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{1}{f(x, y, z \cdots)} \left[\left| \frac{\partial u}{\partial x} \right| \cdot |\Delta x| + \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right| \cdot |\Delta y| + \left| \frac{\partial u}{\partial z} \right| \cdot |\Delta z| + \cdots + \cdots \right]$$

此式即为求各种形式函数相对平均误差的普遍式。

同样， $\frac{\Delta u}{u} \approx d \ln u = d \ln f(x, y, z \cdots)$

由此可见，欲求任一函数的相对平均误差，也可先取其函数的自然对数，然后再微分之，这种求法是比较方便的。

例 $u = x + y + z$

$$d \ln u = d \ln(x + y + z)$$

$$\text{所以 } \frac{\Delta u}{u} = \frac{|\Delta x|}{x} + \frac{|\Delta y|}{y} + \frac{|\Delta z|}{z}$$

例 $u = x \cdot y \cdot z$

$$d \ln u = d \ln(x \cdot y \cdot z)$$

$$\text{所以 } \frac{\Delta u}{u} = \frac{|\Delta x|}{x} + \frac{|\Delta y|}{y} + \frac{|\Delta z|}{z}$$

例 $u = x^n$

$$d \ln u = n d \ln x$$

$$\text{所以 } \frac{\Delta u}{u} = \frac{|\Delta x|}{x}$$

函数的算术平均误差 Δu 可由相对误差而得，即

$$\Delta u = u \cdot \frac{\Delta u}{u}$$

如上所述，对函数的误差进行分析，其主要的目的如下。

1. 在确定的实验条件与方法下，已知各直接测定值的误差，求函数的最大误差，分析该最大误差主要来自何方。

以萘在苯溶剂中，溶液凝固点的下降求摩尔质量的实验为例。已知计算公式为：

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

式中 m_A 与 m_B 分别为纯苯与萘的质量； T_f^* 与 T_f 分别为纯苯与溶液的凝固点，这些都是直接测定的量； $K_f = 5.12$ 是苯的凝固点下降常数。

若取 $m_B \approx 0.2\text{mg}$ （用分析天平减量法称取 $\Delta m_B = \pm 0.0002$ ）； $m_A \approx 20\text{g}$ （用工业天平减量法称取 $\Delta m_B = \pm 0.004\text{g}$ ）；用贝克曼温度计测其温差，已知贝克曼温度计的精度可达 $\pm 0.002^\circ\text{C}$ ，所以 $\Delta(T_f^* - T_f) = 0.004\text{K}$ 。求摩尔质量的最大相对误差。

将函数先取对数再微分，则

$$\begin{aligned} d\ln M_B &= d\ln \left[\frac{K_f m_B}{m_A (T_f^* - T_f)} \right] \\ d\ln M_B &= d[\ln K_f + \ln m_B - \ln m_A - \ln(T_f^* - T_f)] \\ \frac{\Delta M_B}{M_B} &= \left| \frac{\Delta m_B}{m_B} \right| + \left| \frac{\Delta m_A}{m_A} \right| + \left| \frac{\Delta(T_f^* - T_f)}{T_f^* - T_f} \right| \quad (\text{误差累积}) \\ &= \frac{0.0002}{0.2} + \frac{0.04}{20} + \frac{0.004}{0.3} \\ &= 0.1 \times 10^2 + 0.2 \times 10^2 + 1.3 \times 10^2 \\ &= 1.6\% \end{aligned}$$

由此可见，在上述条件下，一次测量的最大相对误差可达 $\pm 1.6\%$ ，其主要来源于 $\frac{\Delta(T_f^* - T_f)}{T_f^* - T_f}$ 项，即凝固点下降温差的测定，所以要提高整个实验的精度，关键在于选用精密的温度计（如贝克曼温度计）。对溶剂的称量若改用分析天平，并不会提高最后的精度，

相反却造成仪器与时间的浪费，欲想用增加蔡的浓度来增加温差，降低 $\frac{\Delta(T_f^* - T_f)}{T_f^* - T_f}$ ，但因溶液浓度的增加不符合计算公式在原理上要求的稀溶液条件，反而引进了系统误差。

2. 在未确定实验条件下，事先对函数提出了最大允许误差的要求，问：各直接测量值的误差应如何控制，即应选择怎样精度的仪器？

以测一半径 $r \approx 1\text{cm}$ ，高 $h \approx 5\text{cm}$ 的圆柱体积 $V = \pi r^2 h$ 为例。

今要求最后结果 $\frac{\Delta V}{V} = \pm 1\%$ ，问测量 r 与 h 的精度要求如何？

据计算公式可得：

$$\frac{\Delta V}{V} = 2 \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta h}{h} = \pm 0.01$$

设各直接测量值的误差对函数误差的贡献是相等的，即“等传播原则”，则

$$2 \frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta h}{h} = \pm \frac{1}{2} \times 0.01$$

所以
$$\frac{\Delta r}{r} = \pm 0.0025$$

$$\Delta r = \pm 0.0025 \times 10 = \pm 0.025\text{mm}$$

$$\frac{\Delta h}{h} = \pm 0.005$$

$$\Delta h = \pm 0.005 \times 50 = \pm 0.25\text{mm}$$

可见，测量 r 应用螺旋测微器，测量 h 用游标尺，这样才能使相对误差 $\frac{\Delta V}{V}$ 为 1%。

六、实验结果表示——列表、图解、数学解析法

实验结果的表示法主要有三种方式：列表法、作图法和数学解析法。现将这三种方法的应用及表达时应注意事项分别叙述如下：

(一)列表法

做完实验后，所获得的大量数据，应该尽可能整齐地有规律地列表表达出来，使得全部数据能一目了然，便于处理运算，容易检查而减少差错。

列表时应注意以下几点。

- (1) 每一个表都应有简明而又完备的名称；
- (2) 在表的每一行或每一列的第一栏，要详细地写出名称、单位；
- (3) 在表中的数据应化为最简单的形式表示，公共的乘方因子应在第一栏的名称下注明；
- (4) 在每一行中数字排列要整齐，位数和小数点要对齐；
- (5) 原始数据可与处理的结果并列在一张表上，而把处理方法和运算公式在表下注明。

(二)作图法

利用图形表达实验结果，有许多好处，首先它能直接显示出数据的特点，像极大、极小、转折点等；其次能够利用图形作切线，求面积，可对数据进一步进行处理，用处极为广泛。其中重要的有：

(1) 求内插值。根据实验所得的数据，作出函数间相互的关系曲线，然后找出与某函数相应的物理量的数值。

(2) 求外推值。在某些情况下，测量数据间的线性关系可外推至测量范围以外，求某一函数的极限值，此种方法称为外推法。例如，强电解质无限稀释的摩尔电导 Λ_m^∞ 的值不能由实验直接测定，但可直接测定浓度很稀的溶液的摩尔电导，然后作图外推至浓度为 0，即得无限稀溶液的摩尔电导。

(3) 作切线以求函数的微商。从曲线的斜率求函数的微商在数据处理中是经常应用的。

(4) 求面积计算相应的物理量。例如在求电量时，只要以电流和时间作图，求出曲线所包围的面积，即得电量的数值。

(5) 求转折点和极值。这是作图法最大的优点之一，在许多情况下都应用它。例如最低恒沸点的测定、相界的测定等都用法。

由于作图法的广泛应用，因此作图技术也应认真掌握，下面列出作图的一般步骤及作图规则。

1. 坐标纸和比例尺的选择。直角坐标纸最为常用，有时半对数坐标纸也可选用，在表达三组分体系相图时，常用三角坐标纸。

在用直角坐标纸作图时，以自变数为横轴，因变数为纵轴，横轴与纵轴的读数一般不一定从 0 开始，视具体情况而定。坐标轴上比例尺的选择极为重要。由于比例尺的改变，曲线形状也将跟着改变，若选择不当，可使曲线的某些相当于极大、极小或转折点的特殊部分看不清楚，比例尺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量的精确度与测量的精确度相适应。

(2) 图纸每小格所对应的数值应便于迅速简便地读数，便于计算，如 1、2、5 等，切忌 3、7、9 或小数。

(3) 在上述条件下，考虑充分利用图纸的全部面积，使全图布局匀称合理。

(4) 若作的图线是直线，则比例尺的选择应使其斜率接近于 1。

2. 画坐标轴。选定比例尺后，画上坐标轴，在轴旁注明该轴所代表变数的名称及单位。在纵轴之左面及横轴下面每隔一定距离写下该处变数应有之值，以便作图及读数。但不应将实验值写于坐标轴旁或代表点旁，横轴读数自左至右，纵轴自下而上。

3. 作代表点。将相当于测得数量的各点绘于图上，在点的周围画上圆圈、方块或其他符号，其面积之大小应代表测量的精确度，若测量的精确度很高，圆圈应作得小些，反之就大些。在一张图纸上如有数组不同的测量值时，各组测量值的代表点应用不同符号表示，以示区别，并须在图上注明。

4. 连曲线。作出各代表点后，用曲线板或曲线尺作出尽可能接近于诸实验点的曲线。曲线应光滑均匀、细而清晰，曲线不必通过所有各点，但各点在曲线两旁之分布，在数量上应近似于相等。代表点和曲线间的距离表示了测量的误差，曲线与代表点间的距离应尽可能小，并且曲线两侧各代表点与曲线间距离之和亦应近似于相等。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。写上清楚完备的图名及坐标轴的比例尺。图上除图名、比例尺、曲线、坐标轴外，一般不再写其他的字及作其他辅助

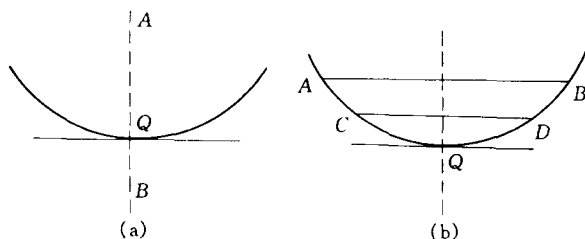
线，以免使主要部分反而不清楚。有时图线为直线而欲求其斜率时，应在直线上取两点，平行坐标轴画出虚线，并加以计算。

作好一张图的另一个关键是正确地选用绘图仪器，“工欲善其事，必先利其器”。绘图所用的铅笔应该削尖，才能使线条明晰清楚，画线时应该用直尺或曲线尺辅助，不能光凭手来描绘。选用的直尺或曲线板应该透明，才能全面地观察实验点的分布情况，作出合理的线条来。

在曲线上作切线，通常应用下述两个方法。

(1) 若在曲线的指定点 Q 上作切线，可应用镜像法，先作该点法线，再作切线。方法是取一平而薄的镜子，使其边缘 AB 放在曲线的横断面上，绕 Q 转动，直到镜外曲线与镜像中曲线成一光滑的曲线时，沿 AB 边画出直线就是法线，通过 Q 作 AB 的垂线即为切线。如绪论图 3 (a) 所示。

(2) 在所选择的曲线段上作两条平行线 AB 及 CD ，作两线段中点的连线，交曲线于 Q ，通过 Q 作与 AB 或 CD 之平行线即为 Q 点之切点。如绪论图 3 (b) 所示。



绪论图 3 作切线的方法

图是用形象来表达科学的语言，作图时应注意联系基本原则。例如，恒沸混合物，其组成随外界条件而变化，在 $T-x$ 图上并不出现奇异点，因此这时气相线和液相线在恒沸点时是光滑地相切，而不是突变地相交。

(三) 数学解析法

当一组实验数据用图解法表示后，往往要求用方程式把 $x-y$ 之

间关系表示出来，得到普遍的关系式，显然，最方便的是图解中得一直线， $y = ax + b$ ，因为直线不但易于描绘，而且还可以从图上直接确定式中常数 a 与 b 。当 x - y 间表现出非线性关系时，如指数曲线关系，可通过坐标变换将函数线性化。

如化学反应速率常数 (k) 与温度 (T) 关系是 $k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}}$ ，显然 $\{k\}$ 对 $\{T\}$ 作图得一指数曲线。若取 $\ln \{k\}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图则可得一直线：

$$\ln \{k\} = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \{k_0\}$$

从直线的斜率与截距即可分别求得 E 、 k_0 两个常数。直线的斜率和截距常用端值法求得。

这种用图解法求得线性方程中的常数，方法简单，但不精确，因作图带有一定任意性，将求得的常数代入方程式计算，得到的 y_i 值与各实验的 y_i 值尚存在有不小的差值（即残差）。在要求比较高的场合，常采用最小二乘法来计算。

最小二乘法的基本假设最好是直线与图上各点的偏差平方和为最小，即标准误差为最小。因为平方值都是正值，所以平方和最小，即意味着这些点与直线的偏差值都很小。显然，从此线求得常数来计算 y_i 值是最可能的测量值。

对方程 $y = ax + b$ ，测得 n 组 x_i 、 y_i 值。按以上假设应令 $\sum_{i=1}^n [y_i - y_{i\text{计}}]^2$ 最小，即 $\sum_{i=1}^n [y_i - ax_i - b]^2$ 最小，由极值条件可知：

$$\left[\frac{\partial \sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2}{\partial a} \right]_b = 0$$

得

$$a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n x_i y_i = 0$$

$$\left[\frac{\partial \sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2}{\partial b} \right]_a = 0$$

得

$$a \sum_{i=1}^n x_i + \sum_{i=1}^n y_i + nb = 0$$

联立解以上两方程，则得出

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

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

例：有一组直线化后的数据如下，试求方程 $y = ax + b$ 中的常数 a 、 b 。

x : 0.03 0.95 2.04 3.11 3.96 5.03 5.99 7.01 8.10
 y : -3.01 -0.97 0.96 3.08 4.86 7.11 9.03 10.93 13.28

(1) 用作图法求：

见绪论图 4。从直线上任取

$A(x_1 = 6.25, y_1 = 9.51)$

$B(x_2 = 1.80, y_2 = 0.55)$

两点。

直线斜率

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{9.51 - 0.55}{6.25 - 1.80} = 2.01$$

在 y 轴上截距

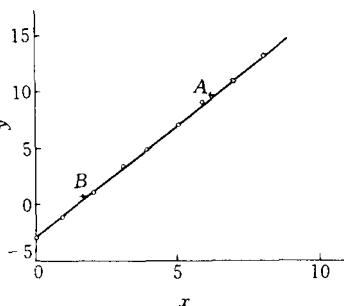
$$b = y_2 - ax_2 = 0.55 - 2.01 \times 1.80$$

$$b = -3.08$$

所以求得方程为

$$y = 2.01x - 3.08$$

(2) 用最小二乘法求：



绪论图 4 作图法求斜率

n	x_i	y_i	x_i^2	$x_i y_i$
1	0.03	-3.01	0.0009	-0.0903
2	0.95	-0.97	0.9025	-0.9215
3	2.04	0.96	4.1616	1.9584