

化工原理实验

HUAGONG YUANLI SHIYAN

郭延红 编著



							稀有气体					
							卤素	He				
							B	C	N	O	F	Ne
过渡	金属						Al	Si	P	S	Cl	Ar
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Nr	
Tc	Ru	Ri	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
rh	Es	Mt	Uun	Uuu	Uut							

陕西省教育厅教改项目

化工原理实验

郭延红 编著

陕西科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

化工原理实验/郭延红编著. —西安:陕西科学技术出版社,2005.9

ISBN 7 - 5369 - 3984 - 1

I . 化... II . 郭... III . 化工原理—实验
IV . TQ02 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 107333 号

出版者 陕西科学技术出版社

西安北大街 131 号 邮编 710003
电话(029)87211894 传真(029)87218236
<http://www.sntsp.com>

发行者 陕西科学技术出版社

电话(029)87212206 87260001

印 刷 航天总公司二一〇所印刷厂

规 格 787mm×1092mm 16 开本

印 张 11 印张

字 数 290 千字

版 次 2005 年 9 月第 1 版

2005 年 9 月第 1 次印刷

定 价 25.00 元

版权所有 翻印必究

目 录

绪论	(1)
第1章 实验误差的估算与分析	(4)
1.1 实验数据的误差	(4)
1.1.1 实验数据的测量	(4)
1.1.2 实验数据的误差分析	(4)
1.1.3 精密度、正确度和准确度	(6)
1.1.4 误差的传递	(7)
1.2 实验数据的计算	(8)
1.2.1 有效数据及有效数字运算规则	(8)
1.2.2 直接测量的有效数字	(9)
1.2.3 实验数据的计算	(10)
1.3 随机误差的正态分布	(11)
1.3.1 误差的正态分布	(11)
1.3.2 正态分布数值表和图	(11)
1.4 系统误差的检验和消除	(15)
1.4.1 消除系统误差的必要性和重要性	(15)
1.4.2 系统误差的简易判别准则	(15)
1.4.3 消除或减小系统误差的方法	(17)
1.4.4 系统误差消除程度的判别准则	(18)
1.5 粗大误差的判别与剔除	(19)
1.5.1 过失误差的判别准则	(19)
1.5.2 判别过失误差的注意事项	(23)
1.6 直接测量值的误差估算	(24)
1.6.1 一次测量值的误差估算	(24)
1.6.2 多次测量值的误差估算	(25)
1.7 间接测量值的误差估算	(26)
1.7.1 误差传递的一般公式	(26)
1.7.2 误差传递公式的应用	(27)
1.7.3 误差分析的应用举例	(28)
第2章 实验数据的处理方法	(34)
2.1 列表表示法	(34)
2.2 图示法	(35)
2.2.1 坐标纸的选择	(35)

2.2.2 坐标分度的确定	(37)
2.2.3 其他必须注意的事项	(38)
2.3 经验公式的选择	(38)
2.3.1 经验公式的选择	(38)
2.3.2 常见函数的典型图形及线性化方法	(40)
2.4 图解法求经验公式中的常数	(41)
2.4.1 幂函数的线性图解	(41)
2.4.2 指数或对数函数的线性图解	(42)
2.5 实验数据的回归分析法	(43)
2.5.1 变量类型	(43)
2.5.2 回归分析法的含义和内容	(43)
2.5.3 线性回归分析法	(44)
2.5.4 非线性回归法	(49)
2.5.5 逐步回归法	(53)
第3章 正交试验设计方法	(55)
3.1 正交表	(55)
3.1.1 正交试验设计方法的优点和特点	(55)
3.1.2 因素之间的交互作用	(57)
3.1.3 正交表	(58)
3.1.4 选择正交表的基本原则	(59)
3.1.5 正交表的表头设计	(60)
3.1.6 正交试验的操作方法	(62)
3.2 正交试验结果的分析	(63)
3.2.1 正交试验结果的极差分析法	(63)
3.2.2 正交试验结果的方差分析法	(68)
3.2.3 正交试验结果分析的回归分析方法	(76)
3.2.4 正交试验法在化工基本实验中的应用举例	(78)
第4章 实验室用测量仪表	(83)
4.1 温度测量	(83)
4.1.1 热膨胀式温度计	(84)
4.1.2 热电偶温度计	(88)
4.1.3 热电阻温度计	(91)
4.2 压力测量	(94)
4.2.1 液柱压力计	(94)
4.2.2 弹性压力计	(98)
4.2.3 压强(或压强差)的电测方法	(100)
4.3 流量测量	(101)
4.3.1 差压式流量计	(101)
4.3.2 转子流量计	(105)

4.3.3 涡轮流量计	(107)
4.3.4 湿式流量计	(108)
第5章 化工原理综合实验	(109)
实验1 雷诺实验.....	(109)
实验2 能量转换实验.....	(112)
实验3 流量计性能测定实验.....	(116)
实验4 流体阻力测定实验.....	(120)
实验5 离心泵性能测定实验.....	(126)
实验6 正交试验法在过滤研究实验中的应用.....	(131)
实验7 传热综合实验	(136)
实验8 干燥速率曲线测定实验	(143)
实验9 精馏实验	(148)
实验10 填料吸收塔实验	(155)
实验11 多相搅拌实验	(163)
附录	(166)

绪 论

化工原理是一门研究化工生产过程的工程学科,主要研究生产过程中各种单元操作的规律,并用这些规律解决生产中的工程问题。该课程紧密联系化工生产实际,是化工类各专业学生的一门重要技术基础课。

化工原理实验是配合化工原理课堂理论教学设置的实验课,是教学中的实践环节。化工原理实验不同于基础课实验,具有典型的工程实际特点,实验都是按各单元操作原理设置的,其工艺流程、操作条件和参数变量,都比较接近于工业应用。研究问题的方法是用工程的观点去分析、观察和处理数据。实验结果可以直接用于或指导工程计算和设计。学习、掌握化工原理的实验及其研究方法,是学生从理论学习到工程应用的一个重要实践过程。所以化工原理实验在教学过程中是十分重要的。

1. 化工原理实验的教学目的

化工原理实验课是化工类专业教学计划中的一门必修课。其教学目的是:

(1) 巩固和深化理论知识

化工原理课程中所讲授的理论、概念或公式,学生对它们的理解往往是肤浅的,对于各种影响因素的认识还不深刻,当学生做了化工原理实验后,对于基本原理的理解、公式中各种参数的来源以及使用范围会有更深入的认识。例如离心泵的性能实验,安排了不同转速下泵的性能测定。第一步让学生固定泵的转速,改变阀门开度,测得一组定转速下泵的性能曲线,再改变泵的转速,按同样操作步骤,可以得到变转速下一系列泵性能曲线;第二步让学生固定管道中的阀门开度,改变泵的转速,可以得到一根管道性能曲线,再改变管道中的阀门开度,又可以测得改变管道阻力的一系列管道性能曲线。通过实验可测出一系列泵的性能曲线和管道性能曲线,了解泵性能和管道性能的各种影响因素,从而帮助学生理解从书本上较难弄懂的概念。

(2) 培养学生从事实验研究的能力

理工科高等院校的毕业生,必须具备一定的实验研究能力。实验能力主要包括:为了完成一定的研究课题,设计实验方案的能力;进行实验,观察和分析实验现象的能力;正确选择和使用测量仪表的能力;利用实验的原始数据进行数据处理以获得实验结果的能力。这些能力是进行科学的基础,学生只有通过一定数量的基础实验与综合实验练习,经过反复训练才能掌握各种实验能力,通过实验课打下一定的基础,将来参加实际工作就可以独立地设计新实验和从事科研与开发。

(3) 培养学生实事求是、严肃认真的学习态度

实验研究是实践性很强的工作,对从事实验者的要求是很高的,化工原理实验课要求学生具有一丝不苟的工作作风和严肃认真的工作态度,从实验操作、现象观察到数据处理等各个环节都不能有丝毫马虎。如果粗心大意,敷衍了事,轻则实验数据不理想,得出不出什么结论,重则

会造成设备或人身事故。

总之实验教学对于学生的培养是不容忽视的,对学生动手和解决实际问题能力的锻炼是书本无法代替的。化工原理实验教学对于化工专业的学生来说仅仅是工程实践教学的开始,在高年级的专业实验和毕业论文阶段还要继续提高。

2. 化工原理实验的教学要求

化工原理实验对于学生来说是第一次接触到用工程装置进行实验,学生往往感到陌生,无从下手。有的学生又因为是几个人一组而有依赖心理,为了切实收到教学效果,要求每个学生必须做到以下几点:

(1) 实验准备工作

实验前必须认真预习实验教材和化工原理教材有关章节,仔细了解所做实验的目的、要求、方法和基本原理。在全面预习的基础上写出预习报告(内容包括目的、原理、预习中的问题),并准备好做实验记录用的表格。

进入实验室后,要对实验装置的流程、设备结构、测量仪表做细致的了解,并认真思考实验操作步骤、测量内容与测定数据的方法。对实验预期的结果,可能发生的故障和排除方法,作一些初步的分析和估计。

实验开始前,小组成员应进行适当的分工,明确要求,以便实验中协调工作。设备启动前要检查、调整设备进入启动状态,然后再进行送电、送水或蒸汽之类启动操作。

(2) 实验操作、观察与记录

设备的启动与操作,应按教材说明的程序,逐项进行,对压力、流量、电压等变量的调节和控制,要缓慢进行,防止剧烈波动。

在实验过程中,应全神贯注地精心操作,要详细观察所发生的各种现象,例如物料的流动状态等,这将有助于对过程的分析和理解。

实验中要认真仔细地测定数据,将数据记录在规定的表格中。对数据要判断其合理性,在实验过程中如遇数据重复性差或规律性差等情况,应分析实验中的问题,找出原因加以解决。必要的重复实验是需要的,任何草率的学习态度都是有害的。

做完实验后,要对数据进行初步检查,查看数据的规律性,有无遗漏或记错,一经发现应及时补正。实验记录应请指导教师检查,同意后再停止实验并将设备恢复到实验前的状态。

实验记录:

实验记录是处理、总结实验结果的依据。实验应按实验内容预先制作记录表格,在实验过程中认真做好实验记录,并在实验中逐渐养成良好的记录习惯。记录应仔细认真、整齐清楚,要注意保存原始记录,以便核对。以下是几点参考意见:

1) 对稳定的操作过程,在改变操作条件后,一定要等待过程达到新的稳定状态再开始读数记录。对不稳定的操作过程,从过程一开始,就应进行读数记录。为此就要在实验开始之前,充分熟悉方法并计划好记录的时刻或位置等。

2) 记录数据应是直接读取原始数值,不要经过运算后再记录,例如秒表读数1分38秒,就应记为1'38",不要记为98"。又如U型压差计两臂液柱高差,应分别读数记录,不应只读取或记录液柱的差值,或只读取一侧液柱的变化乘2倍。

3) 根据测量仪表的精度,正确读取有效数字。例如1/10℃分度的温度计,读数为22.24时,其有效数字为四位,可靠值为三位。读数最后一位是带有读数误差的估计值,尽管带有误

差,在测量时还应进行估计。

4) 对待实验记录应取科学态度,不要凭主观臆测修改记录数据,也不要随意舍弃数据。对可疑数据,除有明显原因,如读错、误记等情况使数据不正常可以舍弃之外,一般应在数据处理时检查处理。数据处理时可以根据已学知识,如热量衡算或物料衡算为根据,或根据误差理论弃舍原则来进行。

5) 记录数据应注意书写清楚,字迹工整。记错的数字应划掉重写,避免涂改的方法,涂改后的数字容易误读或看不清楚。

(3) 实验报告

实验结束后,应及时处理数据,按实验要求,认真地完成报告的整理编写工作。实验报告是实验工作的总结,编写组织报告也是对学生工作能力的培养,因此要求学生各自独立完成这项工作。

实验报告应包括以下内容:

- 1) 实验题目;
- 2) 实验目的或任务;
- 3) 实验的基本原理;
- 4) 实验设备及流程(绘制简图),简要操作说明;
- 5) 原始记录数据;
- 6) 数据整理方法及计算示例,实验结果可以用列表、图形曲线或经验公式表示;
- 7) 分析讨论。

实验报告应力求简明,分析说理清楚,文字书写工整,正确使用标点符号。图表要整齐地放在适当位置,报告要装订成册。

报告中应写出学生姓名、班级、实验日期、同组人和指导教师姓名。

报告应在指定时间内交指导教师批阅。

3. 实验课堂纪律和注意事项

- 1) 准时进实验室,不得迟到或早退,不得无故缺课。
- 2) 遵守课堂纪律,严肃认真地进行实验。实验室不准吸烟、不准打闹说笑或进行与实验无关的活动。
- 3) 对实验设备及仪器等在没弄清楚使用方法之前,不得开动。与本实验无关的设备和仪表不要乱动。
- 4) 爱护实验设备、仪器仪表。注意节约使用水、电、汽及药品。
- 5) 保持实验现场和设备的整洁,禁止在设备、仪器和台桌等处乱写、乱画。衣物、书包不得挂在实验设备上,应放在指定的地方。
- 6) 注意安全及防火。电动机开动前,应观察电机及运转部件附近有无人员在工作。合上电闸时,应慎防触电。注意电机有无怪声和严重发热现象。精馏实验附近不准动用明火。
- 7) 实验结束后,同学应认真清扫现场,并将实验设备、仪器等恢复到实验前状态,经检查合格后方可离开实验室。

最后,要严格遵守实验室的规章制度,确保人身安全及设备的完好,使得实验教学正常进行。

第1章 实验误差的估算与分析

1.1 实验数据的误差

实验研究的目的,是希望通过实验数据获得可靠的、有价值的实验结果。而实验结果是否可靠,是否准确,是否真实地反映了对象的本质,不能只凭经验和主观臆断,必须应用科学的、有理论依据的数学方法加以分析、归纳和评价。因此,掌握和应用误差理论、统计理论和科学的数据处理方法是十分必要的。

误差估算与分析的目的就是评定实验数据的准确性,通过误差估算与分析,可以认清误差的来源及其影响,确定导致实验总误差的最大组成因数,从而在准备实验方案和研究过程中,有的放矢地集中精力消除或减小产生误差的来源,提高实验的质量。

目前对误差应用和理论发展日益深入和扩展,涉及内容非常广泛,本章只就化工基础实验中常遇到的一些误差基本概念与估算方法作一扼要介绍。

1.1.1 实验数据的测量

科学实验总是和测量紧密相联系的,这里主要讨论恒定的静态测量,一般把它分为两大类。可以用仪器、仪表直接读出数据的测量叫直接测量。例如:用米尺测量长度,用秒表计时间,用温度计、压力表测量温度和压强等。凡是基于直接测量值得出的数据再按一定函数关系式,通过计算才能求得测量结果的测量称为间接测量。例如:测定圆柱体体积时,先测量直径 D 和高度 H ,再用公式 $V = \pi D^2 H / 4$,计算出体积 V , V 就属于间接测量的物理量。化工基础实验中多数测量均属间接测量。

1.1.2 实验数据的误差分析

我们先来看误差的分类与表达。

1.1.2.1 误差的分类

实验误差根据其性质和来源不同可分为三类:系统误差、随机误差和过失误差。

系统误差是由仪器误差、方法误差和环境误差构成,即仪器性能欠佳、使用不当、操作不规范以及环境条件的变化引起的误差。系统误差是实验中潜在的弊端,若已知其来源,应设法消除。若无法在实验中消除,则应事先测出其数值的大小和规律,以便在数据处理时加以修正。

随机误差是实验中普遍存在的误差,这种误差从统计学的角度看,它具有有界性、对称性和抵偿性,即误差仅在一定范围内波动,不会发散,当实验次数足够大时,正负误差将相互抵消,数据的算术均值将趋于真值。因此,不易也不必去刻意地消除它。

过失误差是由于实验者的主观失误造成的显著误差。这种误差通常造成实验结果的扭曲。在原因清楚的情况下,应及时消除。若原因不明,应根据统计学的 3σ 准则进行判别和取舍(σ)。

称为标准误差)。所谓 3σ 准则,即如果实验测定量 x_i 与平均值 \bar{x} 的残差 $|x_i - \bar{x}| > 3\sigma$,则该测定值为坏值,应予剔除。

1.1.2.2 误差的表达

(1) 数据的真值。

实验测量值的误差是相对于数据的真值而言的。严格地讲,真值应是某量的客观实际值。然而,在通常情况下,绝对的真值是未知的,只能用相对的真值来近似。在化工专业实验中,常采用三种相对真值,即标准器真值、统计真值和引用真值。

标准器真值,就是用高精度仪表的测量值作为低精度仪表测量值的真值。要求高精度仪表的测量精度必须是低精度仪表的5倍以上。

统计真值,就是用多次重复实验测量值的平均值作为真值。重复实验次数越多,统计真值越趋近实际真值,由于趋近速度是先快后慢,故重复实验的次数取3~5次即可。

引用真值,就是引用文献或手册上那些已被前人的实验证实,并得到公认的数据作为真值。

(2) 绝对误差与相对误差。

绝对误差与相对误差在数据处理中被用来表示物理量的某次测定值与其真值之间的误差。

绝对误差的表达式为:

$$d_i = |x_i - X| \quad (1-1)$$

相对误差的表达式为:

$$r_i (\%) = \frac{|d_i|}{X} \times 100\% = \frac{|x_i - X|}{X} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中: x_i 为第*i*次测定值; X 为真值。

(3) 算术均差和标准误差。

算术均差和标准误差在数据处理中被用来表示一组测量值的平均误差。其中:算术均差的表达式为:

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \quad (1-3)$$

式中: n 为测量次数; x_i 为第*i*次测得值; \bar{x} 为*n*次测得值的算术均值。

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1-4)$$

标准误差(又称均方根误差)的表达式为:

在有限次数(n)的实验中

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-5)$$

算术均差和标准误差是实验研究中常用的精度表示方法。两者相比,标准误差能够更好地反映实验数据的离散程度,因为它对一组数据中的较大误差或较小误差比较敏感,因而,在化工专业实验中被广泛采用。

1.1.3 精密度、正确度和准确度

测量的质量和水平,可用误差概念来描述,也可用准确度等概念来描述。为了指明误差的来源和性质,通常用以下三个概念。

1.1.3.1 精密度

精密度可以衡量某物理量几次测量值之间的一致性,即重复性。它可以反映随机误差的影响程度,精密度高指随机误差小。如果实验数据的相对误差为 0.01% 且误差纯由随机误差引起,则可认为精密度为 1.0×10^{-4} 。

1.1.3.2 正确度

它是指在规定条件下,测量中所有系统误差的综合。正确度高表示系统误差小。如果实验数据的相对误差为 0.01% 且误差纯由系统误差引起,则可认为正确度为 1.0×10^{-4} 。

1.1.3.3 准确度(或称精确度)

它表示测量中所有系统误差和随机误差的综合。因此,准确度表示测量结果与真值的逼近程度。如果实验数据的相对误差为 0.01% ,且误差由系统误差和随机误差共同引起,则可认为准确度为 1.0×10^{-4} 。对于实验或测量来说,精密度高,正确度不一定高。正确度高精密度也不一定高。但准确度高必然是精密度与正确度都高。

1.1.3.4 仪表的精度与测量误差

仪器仪表的测量精度常采用精确度等级来表示,如 $0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 5.0$ 级电流表、电压表等。而所谓的仪表等级实际上是仪表测量值的最大相对误差(百分数)的一种实用表示方法,称之为引用误差。引用误差的定义为:

$$\text{引用误差} = \frac{\text{仪表指示值的最大绝对误差}}{\text{仪表满量程值}}$$

若以 $p\%$ 表示某仪表的引用误差,则该仪表的精度等级为 p 级。精度等级 p 的数值愈大,说明引用误差愈大,测量的精度等级愈低。这种关系在选用仪表时应注意。从引用误差的表达式可见,它实际上是仪表测量值为满刻度值时相对误差的特定表示方法。

在仪表的实际使用中,由于被测值的大小不同,在仪表上的示值不一样,这时应如何来估算不同测量值的相对误差呢?

假设仪表的精度等级为 p 级,表明引用误差为 $p\%$,若满量程值为 M ,测量点的指示值为 m ,则测量值的相对误差正 E_r 的计算式为:

$$E_r = \frac{M \times p\%}{m} \quad (1-6)$$

可见,仪表测量值的相对误差不仅与仪表的精度等级 p 有关,而且与仪表量程 M 和测量值 m ,即比值 $\frac{M}{m}$ 有关。因此,在选用仪表时应注意如下两点:

- 1) 当待测值一定,选用仪表时,不能盲目追求仪表的精度等级,应兼顾精度等级和仪表量程进行合理选择。量程选择的一般原则是,尽可能使测量值落在仪表满刻度值的 $2/3$ 处,即 $\frac{M}{m} = \frac{3}{2}$ 为宜。

2) 选择仪表的一般步骤是:首先根据待测值 m 的大小,依 $\frac{M}{m} = \frac{3}{2}$ 的原则确定仪表的量程 M ,然后,根据实验允许的测量值相对误差 $r\%$,依式(1-6)确定仪表的最低精度等级 p ,即:

$$p\% = \frac{m \times r\%}{M} = \frac{2}{3} \times E_r \quad (1-7)$$

最后,根据上面确定的 M 和 $p\%$,从可供选择的仪表中,选配精度合适的仪表。

[例 1-1] 若待测电压为 100V,要求测量值的相对误差不得大于 2.0%,应选用哪种规格的仪表?

解:依题意可知, $m = 100, E_r = 2.0\%$,则仪表的适宜量程为:

$$M = \frac{3}{2} \times m = \frac{3}{2} \times 100 = 150$$

仪表的最低精度等级为:

$$p\% = \frac{2}{3} \times E_r = \frac{2}{3} \times 2.0\% = 1.33\%$$

根据上述计算结果,参照仪表的等级规范,可见,选用 1.0 级 0 ~ 150V 的电压表是比较合适的。

1.1.4 误差的传递

前述的误差计算方法主要用于实验直接测定量的误差估算。但是,在化工专业实验中,通常希望考察的并非直接测定量而是间接的响应量。如反应动力学的测定实验中,速度常数 $k = k_0 e^{-E/RT}$ 就是温度的间接响应值。由于响应值是直接测定值的函数,因此,直接测定值的误差必然会传递给响应值。那么如何估计这种误差的传递呢?

1.1.4.1 误差传递的基本关系式

设某响应值 y 是直接测量值 $x_1, x_2 \dots x_n$ 的函数,即

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1-8)$$

由于误差相对于测定量而言是较小的量,因此可将上式依泰勒级数展开,二阶导数以上的项,可得函数 y 的绝对误差 Δy 表达式:

$$\Delta y = \frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \Delta x_n \dots \quad (1-9)$$

此式即为误差的传递公式。式中 Δx_i 表示直接测量值的绝对误差。

1.1.4.2 函数误差的表达

由式(1-9)可见,函数的误差不仅与各测量值的误差有关,而且与相应的误差传递系数有关。为保险起见,不考虑各测量值的分误差实际上有相互抵消的可能,将各分量误差取绝对值,即得到函数的最大绝对误差为:

$$\Delta y = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right| \quad (1-10)$$

由此可求得函数的相对误差为:

$$\frac{\Delta y}{y} = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\Delta x_i}{y} \right| \quad (1-11)$$

当各测量值对响应量的影响互相独立时,响应值的标准误差为:

$$\sigma_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 \sigma_i^2} \quad (1-12)$$

式中: σ_i 为各直接测量值的标准误差, σ_y 为响应值的标准误差。

根据误差传递的基本公式, 可求取不同函数形式的实验响应值的误差及其精度, 以便对实验结果作出正确的评价。

[例 1-2] 在测定反应动力学速度常数中, 若温度测量的绝对误差为 ΔT , 标准误差为 σ_T , 试求速率常数 k 的绝对误差 Δk 和相对误差及标准误差 σ_k 表达式。又若反应的频率因子为 $k_0 = 10^8$, 活化能 $E = 90\text{ kJ/mol}$, 当实验温度为 400°C , $\Delta T = 0.5$, $\sigma_T = 1$ 时, 求 Δk 和 σ_k 的大小及速率常数的相对误差。

解: 已知速率常数与温度的关系为: $k_T = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$

根据误差传递公式, 可得:

$$\Delta k_T = \frac{\partial f}{\partial T} \Delta T = \frac{E}{RT^2} k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \Delta T$$

$$\sigma_k = \sqrt{\left(\frac{\partial k_T}{\partial T}\right)^2 \sigma_T^2} = \frac{E}{RT^2} k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \sigma_T$$

当 $T = 400^\circ\text{C}$, $\Delta T = 0.5$, $\sigma_T = 1$ 时,

$$\Delta k_T = \frac{90000}{8.314 \times 673.15^2} \times 10^8 e^{-\frac{90000}{8.314 \times 673.15}} \times 0.5 = 0.123$$

速率常数的相对误差为:

$$\frac{\Delta k_T}{k_T} \times 100\% = \frac{0.123}{10.5} \times 100\% = 1.17\%$$

而此时温度测量值的相对误差仅为:

$$\frac{\Delta T}{T} \times 100\% = \frac{0.5}{400} \times 100\% = 0.125\%$$

可见, 由于误差传递过程的放大效应, 速率常数的相对误差比温度测量值的相对误差大了近 10 倍。

1.2 实验数据的计算

1.2.1 有效数据及有效数字运算规则

1.2.1.1 有效数据

实验中测定的温度、流量、压力等数据是一类有单位的数字。这一类数据的特点是除了具有特定的单位外, 其最后一位数字往往是由仪表的精度所决定的估计数字。如温度计的最小分度为 1°C 时, 则其有效数字可取至 1 摄氏度以下一位数。如某温度可读至 20.6°C , 最后一位数字是一位带有误差的估计数, 其余数为准确数。有效数为 3 位, 含有 1 位估计数。通常测量某一参数, 一般均可估计到最小分度的十分位, 估计误差不超过最小分度的 ± 0.5 。按此记下有效数据。

1.2.1.2 有效数字及其表示

测量精度是通过有效数字的位数来表示的。有效数字的位数应是除定位用的“0”以外, 余

数位都是有效数字。有效数字定义为,一个含 m 位数的近似数(m 从左起非 0 位始),其中准确数值为 n 位($n < m$),取 $n + 1$ 位的数值为该近似数的有效数。如 3.1416 的有效数有 5 位,22.4140 有 6 位,而 0.08206 则只有 4 位有效数。30.00 也是只有 4 位有效数。对“0”必须特别注意。在工程与科学工作中,为了表示清楚有效数字,采用科学记数法,在第 1 位有效数字后加小数点,而数值数量级用 10 的整数幂来表示。如 981 000,若有效数字为 4 位写成 9.810×10^5 ,若只有 2 位有效数字,就写成 9.8×10^5 。

1.2.1.3 有效数字的运算规则

(1) 加减运算。

在加减运算中,应取各数的小数位数与其中小数位最少者保持一致。例如 24.64,25.67,28.55,28.655,19.3 相加应写成:

$$24.6 + 25.7 + 28.6 + 28.6 + 19.3$$

(2) 乘除运算。

在乘除运算中各数保留位数,应与原来各数中有效数字位数最少的那个数一致。其积和商的有效数字具有相同的位数。例如 0.0268,56.573,1.0645 相乘则有:

$$0.0268 \times 56.6 \times 1.06$$

但只应取其积为 1.61。

(3) 对数运算。

在对数运算中,其对数位数保持与真数有效数字位数一致。

(4) 平均值计算。

4 个或 4 个以上的数值计算平均值,其平均值有效数字位数可增加一位。

在以上计算有效数位数时,若计算过程有效数字的第 1 位大于或等于 8,则可考虑有效数位数增加一位。

在有效数字的计算过程中,有效数字的取舍可按“四舍六入,遇五则偶舍奇入”的原则处理,即凡末位数有效数字后边的第 1 位数大于 5 则进位,小于 5 舍去不计,等于 5 时如前一位为奇数则进位,前 1 位为偶数,则舍去。

例如:27.0246 取 4 位得 27.02 (四舍)

27.0246 取 5 位得 27.025 (六入)

27.025 取 4 位得 27.02 (偶舍)

27.035 取 4 位得 27.04 (奇入)

1.2.2 直接测量的有效数字

直接测量值的有效数字主要取决于读数时能读到哪一位。如一支 50mL 的滴定管,它的最小刻度是 0.1mL,因读数只能读到小数点后第 2 位,如 30.24mL 时,有效数字是四位。若管内液面正好位于 30.2mL 刻度上,则数据应记为 30.20mL,仍然是四位有效数字(不能记为 30.2mL)。在此,所记录的有效数字中,必须有一位而且只能是最后一位是在一个最小刻度范围内估计读出的,而其余的几位数是从刻度上准确读出的。由此可知,在记录直接测量值时,所记录的数字应该是有效数字,其中应保留且只能保留一位是估计读出的数字。

1) 参加运算的常数 π 、 e 的数值以及某些因子如 $\sqrt{2}$ 、 $1/3$ 等的有效数字,取几位为宜,原则上取决于计算所用的原始数据的有效数字的位数。假设参与计算的原始数据中,位数最多的有

效数字是 n 位，则引用上述常数时宜取 $n + 2$ 位，目的是避免常数的引入造成更大的误差。工程上，在大多数情况下，对于上述常数可取 5 ~ 6 位有效数字。

2) 在数据运算过程中，为兼顾结果的精度和运算的方便，所有的中间运算结果，工程上，一般宜取 5 ~ 6 位有效数字。

3) 表示误差大小的数据一般宜取 1(或 2) 位有效数字，必要时还可多取几位。由于误差是用来为数据提供准确程度的信息，为避免过于乐观，并提供必要的保险，故在确定误差的有效数字时，也用截断的办法，然后将保留数字末位加 1，以使给出的误差值大一些，而无须考虑前面所说的数字舍入规则。如误差为 0.2412，可写成 0.3 或 0.25。

4) 作为最后实验结果的数据是间接测量值时，其有效数字位数的确定方法如下：先对其绝对误差的数值按上述先截断后保留数字末位加 1 的原则进行处理，保留 1 ~ 2 位有效数字，然后令待定位的数据与绝对误差值以小数点为基准相互对齐。待定位数据中，与绝对误差首位有效数字对齐的数字，即所得有效数字仅末位为估计值。最后按前面讲的数字舍入规则，将末位有效数字右边的数字舍去。

[例 1-3] (1) $y = 9.80113824, D(y) = \pm 0.004536$ (单位暂略)。

解：取 $D(y) = \pm 0.0046$ (截断后末位加 1，取 2 位有效数字)。

以小数点为基准对齐 9.801 : 13824

0.004 : 6

故该数据应保留 4 位有效数字。按本章讲的数字舍入原则，该数据 $y = 9.801$ 。

(2) $y = 6.3250 \times 10^{-8}, D(y) = \pm 0.8 \times 10^{-9}$ (单位暂略)。

解：取 $D(y) = \pm 0.8 \times 10^{-9} = \pm 0.08 \times 10^{-8}$ (使 $D(y)$ 和 y 都是 $\times 10^{-8}$)。

以小数点为基准对齐 6.32 : 50×10^{-8}

0.08 : $\times 10^{-8}$

可见该数据应保留 3 位有效数字。经舍入处理后，该数据 $y = 6.32 \times 10^{-8}$ 。

1.2.3 实验数据的计算

由于计算机的普遍应用，实验数据的计算处理，完全可以编制程序由计算机完成，但在编程之前或在编程运算之后，为了检查计算程序是否正确，必须掌握笔算的方法，而在没有条件使用计算机时仍要进行笔算，故在此将化工原理实验数据计算的要求及技巧作以说明。

1) 计算过程使用 SI 单位。注意有效数字，一般工程计算有效数字取 3 位，运算过程中可多保留一位不定数字。

2) 计算时应写出一组数据的完整计算过程，以便检查在计算方法和数字计算上有无错误。计算完一组数据后，就应该判断其结果是否合理，例如根据已有的流体力学知识，孔板流量计的孔流系数 C ，一般在 0.6 ~ 0.8 左右，如果计算结果为 0.035 或其他异常数字，首先应检查数据处理过程，发现问题及时纠正，可避免一错到底。如果是实验原因，可以重新实验测定。

3) 实验数据计算，按实验目的的要求归纳整理计算，由于实验数据较多，为了避免重复计算，减少计算错误，可以将计算式中可合并的常数加以合并，然后再逐一计算。例如，流体阻力实验，计算 Re 和 λ 值，可按以下方法进行。

例如： Re 的计算：

$$Re = \frac{du\rho}{\mu}$$

式中管径 d , 流体密度 ρ 和黏度 μ , 在恒定温度条件下进行实验时均为定值, 可合并为常数 $A = d\rho/\mu$, 故有

$$Re = A\mu$$

A 值确定后, 改变速度 u 值可算出 Re 值。

又例如, 管内摩擦系数 λ 值的计算, 由直管阻力计算公式,

$$\Delta P = \lambda \frac{l}{d} \frac{\rho u^2}{2} = \frac{d}{l} \frac{2\Delta P}{\rho u^2} = B' \frac{\Delta P}{u^2}$$

式中常数

$$B' = \frac{d}{l} \frac{2}{\rho}$$

又实验中流体压降 ΔP , 用 U 形压差计读数 R 测定, 则

$$\Delta P = gR(\rho_0 - \rho) = B''R$$

式中常数

$$B'' = g(\rho_0 - \rho)$$

将 ΔP 代入上式整理为

$$\lambda = B'B'' \frac{R}{u^2} = B \frac{R}{u^2}$$

式中常数 B 为

$$B = \frac{d}{l} \cdot \frac{2g(\rho_0 - \rho)}{\rho}$$

仅有变量 R 和 u , 这样 λ 的计算非常方便。

1.3 随机误差的正态分布

1.3.1 误差的正态分布

实验与理论均证明, 正态分布能描述大多数实验中的随机测量值和随机误差的分布。服从此分布的随机误差如图 1-1 所示。

图中横坐标为随机误差 x , 纵坐标为概率密度函数 y 。

$$y = \frac{\Delta P}{\Delta x} \approx \frac{dp}{dx} \quad (1-13)$$

$$\Delta P = \frac{m}{n} \quad (1-14)$$

式中: ΔP 为在 $x \sim x + \Delta x$ 范围内误差的相对出现次数, 称为相对频率或概率; m 为在 $x \sim x + \Delta x$ 范围内误差值出现的次数; n 为总测量的次数。

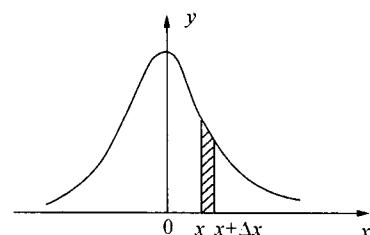


图 1-1 误差正态分布的概率密度曲线

1.3.2 正态分布数值表和图

高斯(Gauss)于 1795 年提出了误差正态分布的概率密度函数:

$$y(\sigma = \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (1-15)$$