

1. Wybór warunków pomiaru

Przystępując do badań należy przeanalizować, jakie parametry mogą wpływać na mierzoną wielkość. Następnie zaś należy tak zaprojektować pomiary, aby wszystkie parametry poza jednym, którego wpływ chcemy badać, były możliwie dokładnie ustalone. Na przykład przystępując do wyznaczania wydajności prądowej katodowego wydzielenia cynku dochodzimy do wniosku, w oparciu o rozważania teoretyczne oraz literaturę zagadnienia, że czynnikami mogącymi wpływać na stosunek ilości wydzielonych katodowo cynku i wodoru są: gęstość prądu, temperatura, stężenie soli cynkowych i kwasu, obecność zanieczyszczeń w roztworze itp. W związku z tym, chcąc wyznaczyć zależność wydajności prądowej od stężenia kwasu, należy wykonać serię pomiarów w roztworach o różnej kwasowości, zachowując jednocześnie stałość pozostałych parametrów.

Często zdarza się, że nie potrafimy początkowo przewidzieć wszystkich czynników mogących wpływać na mierzoną wielkość. Konieczne są wówczas badania wstępne, mające na celu ostateczne ustalenie warunków pomiarowych.

Wybór przyrządów pomiarowych (skali i dokładności), metod analitycznych itp. zależy od bezwzględnej wartości wielkości mierzonych, spodziewanych zmian tych wielkości w czasie pomiaru oraz wymaganej dokładności. Na przykład gdy chcemy zmierzyć temperaturę układu, zmieniającą się w zakresie od 0 do 1000°C, posługujemy się termoparą; dla zakresu 20 - 80°C użyjemy natomiast termometru rtęciowego o skali 0 - 100°C. Gdyby spodziewana zmiana temperatury wynosiła na przykład kilka stopni, użycie takiego termometru byłoby niewłaściwe ze względu na zbyt małą jego dokładność ($\pm 0,5^\circ\text{C}$). Konieczne byłoby wówczas zastosowanie termometru o węższym zakresie, pozwalającego mierzyć temperaturę z dokładnością do setnych czy nawet tysięcznych stopnia. Należy przy tym przestrzec przed myleniem dokładności pomiaru z dokładnością odczytu. Stosując na przykład silnie powiększający układ optyczny można na skali termometru 0 - 100° dokonywać odczytów z dokładnością do tysięcznej części stopnia. Nie zwiększa się jednak przez to dokładności pomiaru, która jest cechą charakterystyczną danego przyrządu i nie przekracza w omawianym przypadku dziesiętnych stopnia.

2. Zapis wyników

Dane pomiarowe zapisuje się w protokole ujmując je w tabelę. Tabele te muszą zawierać wszystkie dane potrzebne do opracowania wyników. W nagłówku tabeli umieszcza się uwagi dotyczące stałych parametrów procesu, zaś w poszczególnych kolumnach - parametry zmieniające się w czasie procesu. W tabeli należy również przewidzieć miejsce na wartości wyliczane z wielkości bezpośrednio mierzonych.

Tabele należy sporządzić przed rozpoczęciem pomiarów. Przejrzysty układ tabel i staranny, czytelny zapis wyników ułatwiają opracowanie uzyskanego materiału pomiarowego.

W opisach poszczególnych ćwiczeń podano gotowe schematy tabel.

3. Dokładność pomiarów

Błędy pomiarowe można podzielić na dwie grupy: błędy systematyczne oraz błędy przypadkowe. Błędy systematyczne mogą być na przykład spowodowane przesunięciem skali przyrządu pomiarowego (termometr, amperomierz itp.), w wyniku czego wartości mierzone są systematycznie podwyższane lub obniżane o wartość tego przesunięcia. Do tej grupy można również zaliczyć błąd związany z mylną lub niepełną charakterystyką badanego materiału. Badając na przykład zależność szybkości korozji stali od stężenia kwasu nie uwzględniono, że zawiera ona dodatkowy stopowy hamujący lub przyspieszający proces. W rezultacie uzyskane wyniki są obciążone błędem systematycznym w stosunku do wyników, jakie uzyskaliby się prowadząc pomiar w warunkach ściśle odpowiadających przyjętym założeniom doświadczenia.

Analizując starannie metodykę badań, sprawdzając przyrządy, materiały itp. można i należy wyeliminować z pomiarów błędy systematyczne.

Podane niżej rozważania dotyczą wyłącznie drugiej grupy błędów związanych z ograniczoną dokładnością przyrządów pomiarowych, niejednorodnością materiałów, nie dającymi się uniknąć wahaniami temperatury, stężenia, ciśnienia itp. Są to tak zwane błędy przypadkowe. Błędów przypadkowych nie można całkowicie wyeliminować, można natomiast - opierając się na przeprowadzonych pomiarach - wyznaczyć ich wielkość.

Zajmiemy się najprzód błędem związanym z ograniczoną dokładnością przyrządów pomiarowych, podanym zazwyczaj w ich charakterystyce. Zasada ta jest przestrzegana zwłaszcza w przypadku elektrycznych przyrządów pomiarowych. Podana na skali przyrządu tak zwana klasa oznacza wielkość błędu względnego* przy pełnym wychyleniu wskazówki, podaną w procentach. Na przykład przyrząd klasy 0,5 pozwala wyznaczyć wielkość mierzoną z dokładnością do 0,5%, klasy 3 - z dokładnością do 3%. W przypadku przyrządów takich, jak termometry, biurety itp. - jeśli nie mają one osobnej metryki - przyjmuje się, że dokładność pomiaru mieści się w granicach jednej podziałki skali.

W wielu przypadkach nie można mierzyć bezpośrednio szukanej w doświadczeniu wielkości, lecz wylicza się ją z szeregu pomiarów wykonanych różnymi metodami. Na przykład szybkość korozji wylicza się z pomiarów ubytku masy próbki, wielkości powierzchni, czasu trwania korozji; ciepło rozpuszczania wylicza się z pomiarów przyrostu temperatury w kalorymetrze, masy i ciepła właściwych poszczególnych elementów kalorymetru, masy próbki itp. Wielkość błędu względnego szukanej wielkości, związanego z dokładnością stosowanych przyrządów pomiarowych, można wyliczyć w takim przypadku znając błędy poszczególnych pomiarów.

Załóżmy na przykład, że szukana wielkość y jest funkcją szeregu mierzonych wielkości $x, z, u \dots$:

$$y = f(x, z, u, \dots) \quad (1)$$

Stąd:

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x} dx + \frac{\partial y}{\partial z} dz + \frac{\partial y}{\partial u} du + \dots \quad (2)$$

Podstawiając zamiast dx, dz, du wartości błędów pomiarów tych wielkości $\Delta x, \Delta z, \Delta u$, otrzymuje się błąd bezwzględny wielkości mierzonej Δy . Dzielnąc zaś tę ostatnią wartość przez wielkość mierzoną y , otrzymuje się błąd względny. W praktyce zazwyczaj wygodniej jest wyliczać błąd względny z przekształcenia logarytmicznego:

$$\frac{dy}{y} = d \ln y = d \ln f(x, z, u). \quad (3)$$

*Błąd względny jest to stosunek błędu bezwzględnego do wielkości mierzonej, $\Delta y/y$. Mnożąc ten ułamek przez 100 otrzymuje się błąd względny w procentach.

Na przykład dysk stalowy o promieniu r [cm] korodując w czasie t [min] wykazał ubytek masy m [g]. Wyliczona z tych danych średnia szybkość korozji wynosi $V = m/r^2 \pi t$. Błąd względny:

$$\frac{dV}{V} = d \ln V = d \ln m/r^2 \pi t = d (\ln m - 2 \ln r - \ln \pi - \ln t),$$

stąd zaś:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{-2\Delta r}{r} \right| + \left| \frac{-\Delta t}{t} \right|. * \quad (4)$$

$\Delta m, \Delta r, \Delta t$ oznaczają tu błędy bezwzględne poszczególnych pomiarów. Mnożąc otrzymaną wartość $\Delta V/V$ przez 100 otrzymuje się błąd względny w procentach.

Tak więc podane wyżej rozważania pozwalają określić przewidywany błąd oznaczenia, związany z ograniczoną dokładnością przyrządów pomiarowych.

Jak już wspomniano, na wielkość błędu może wpływać również szereg innych czynników. Z tego względu konieczne jest kilkakrotne powtórzenie poszczególnych pomiarów, pozwalające wyznaczyć wartość średnią oraz całkowity błąd oznaczenia.

Jeżeli w n kolejnych pomiarach wykonanych w jednakowych warunkach wyznaczono wartości y_1, y_2, \dots, y_n , można wyliczyć wartość średniej arytmetycznej:

$$\bar{y} = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_n}{n} = \frac{\sum y_i}{n}. \quad (5)$$

Teoria rachunku błędu wskazuje, że wartość średnia jest tym bardziej zbliżona do rzeczywistej, im większa jest liczba pomiarów:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{y} = y. \quad (6)$$

Miarą dokładności, z jaką wyznacza się szukaną wielkość, jest wartość błędu wyliczonego z szeregu przeprowadzonych w takich samych warunkach pomiarów. Najczęściej wylicza się:

*W obliczeniach bierze się najmniej korzystną możliwość, tj. sumowanie się poszczególnych błędów.

- błąd średni:

$$a = \frac{\sum d_i}{\sqrt{n(n-1)}}, \quad (7)$$

gdzie $d_i = |\bar{y} - y_i|$ oznacza bezwzględną wartość różnicy pomiędzy wartością średnią oraz wynikiem danego pomiaru, n - ilość wykonanych pomiarów;

- lub średni błąd kwadratowy m zwany, zwłaszcza przy dużej liczbie pomiarów, odchyleniem standardowym:

$$m = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}. \quad (8)$$

Należy zaznaczyć, że wartości d_i oraz wyliczone w oparciu o nie: błąd średni lub średni kwadratowy, są błędami sumarycznymi, zawierającymi w sobie wszystkie błędy przypadkowe, związane zarówno z ograniczoną dokładnością przyrządów pomiarowych, jak i ograniczoną odtwarzalnością warunków pomiarów.

Bardzo przydatne jest porównanie wielkości błędu wyliczonej w oparciu o znaną dokładność przyrządów pomiarowych (równanie (3)) z wartością wyliczoną w oparciu o przeprowadzoną serię pomiarów (równania (7) lub (8)). Jeżeli okaże się, że na przykład ta druga wartość jest większa, wówczas bezcelowe jest dążenie do zwiększenia dokładności pomiarów przez zastosowanie bardziej precyzyjnych przyrządów. Konieczne jest natomiast w takim przypadku dążenie do ściślejszego ustalenia warunków doświadczenia.

4. Wykresy - równania empiryczne

Zanotowane w tabelach wyniki pomiarów przedstawia się w postaci wykresów, na które nanosi się wszystkie punkty pomiarowe. Wykres umożliwia łatwiejsze zorientowanie się w charakterze i regularności obserwowanych zmian.

Sporządzając wykres należy wyraźnie oznaczać punkty pomiarowe - obrysowuje się je małymi kółkami, kwadracikami itp. Skala wykresu powinna być tak dobrana, aby rozmiary tych znaków odpowiadały wielko-

ści błędów obydwu zmiennych. Między punktami pomiarowymi interpoluje się krzywą. Można również, choć jest to rzadziej stosowane, łączyć punkty pomiarowe odcinkami prostej. Należy pamiętać, że podstawową wartością wykresu są punkty pomiarowe, zaś interpolacja krzywej jest subiektywna i w znacznej mierze dowolna. Im więcej jest punktów pomiarowych, tym precyzyjniejsze jest wyznaczenie krzywej. Ekstrapolacja krzywej nie powinna wykraczać poza połowę odległości pomiędzy sąsiadującymi ze sobą punktami pomiarowymi.

Sporządzenie wykresu jest punktem wyjściowym do poszukiwań równania opisującego badaną zależność. Jest to łatwe, gdy punkty pomiarowe układają się, w granicach rozrzutu związanego z dokładnością pomiaru, na linii prostej. Zagadnienie ulega komplikacji, gdy punkty pomiarowe układają się na krzywej, ponieważ podobne w kształcie krzywe mogą być odwzorowaniem zupełnie odmiennych równań. Na przykład wykresy funkcji

$$y = ax^b$$

oraz

$$y = \frac{ax}{c + bx}$$

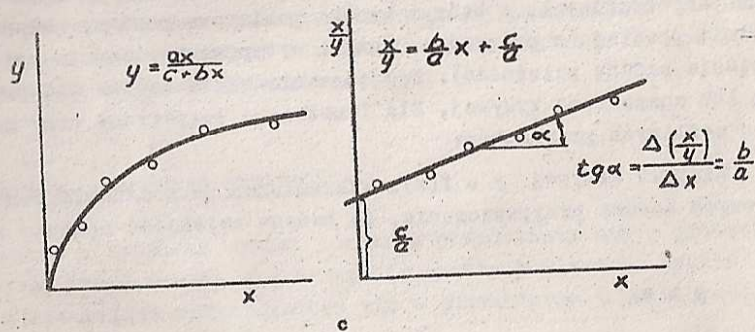
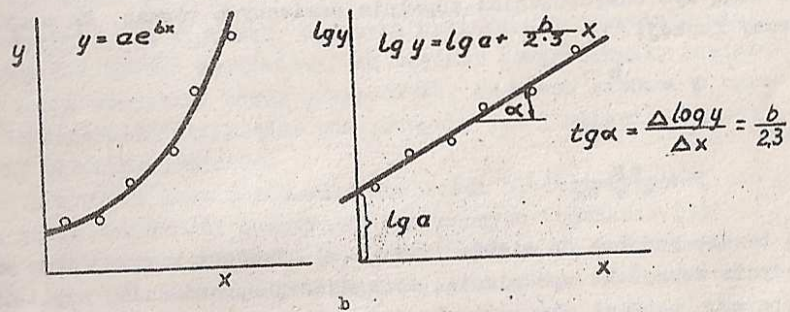
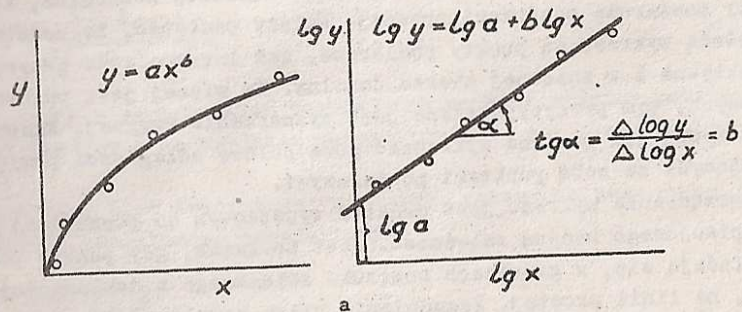
są bardzo podobne do siebie (rys. a, c). Kształt krzywej może więc być jedynie wskazówką wysunięcia, wymagającej sprawdzenia, hipotezy dotyczącej postaci równania. Sprawdzenie takie polega na znalezieniu układu współrzędnych, w którym wyniki pomiarowe powinny układać się na linii prostej (w przypadku, jeżeli wytypowane równanie opisuje rzeczywiście badaną zależność). Postępowanie takie nazywa się prostowaniem lub anamorfozą krzywej. Dla ilustracji rozpatrzmy trzy spośród wielu możliwych przypadków:

1. Kształt krzywej $y = f(x)$, wykreślonej na podstawie danych pomiarowych nasuwa przypuszczenie, że badaną zależność opisuje równanie:

$$y = ax^b. \quad (9)$$

Logarytmując obustronnie równanie (9) otrzymuje się:

$$\log y = \log a + b \log x. \quad (10)$$



Rys. a, b, c. Przykłady przebiegu funkcji i ich prostowania

Wpływa stąd wniosek, że jeżeli wysunięte przypuszczenie co do charakteru badanej zależności jest prawdziwe, wówczas $\log y$ powinien być liniową funkcją $\log x$. Nanosząc dane doświadczalne w podwójnie logarytmicznym układzie współrzędnych można uzyskać potwierdzenie lub zaprzeczenie przyjętej hipotezy. W przypadku jeżeli okaże się ona prawdziwa, można z tego wykresu wyznaczyć – jak to pokazano na rysunku a – współczynniki równania.

2. W innej serii pomiarów kształt krzywej nasuwa przypuszczenie istnienia zależności funkcjonalnej typu:

$$y = a e^{bx}, \quad (11)$$

stąd

$$\log y = \log a + \frac{b}{2.3} x = A + Bx. \quad (12)$$

W tym przypadku potwierdzeniem przyjętej hipotezy byłoby ułożenie się wyników pomiarowych na linii prostej w półlogarytmicznym układzie współrzędnych. Pokazuje to rysunek b.

3. Wysłunięto przypuszczenie, że badaną zależność opisuje równanie:

$$y = \frac{ax}{bx + c}. \quad (13)$$

Mnożąc obydwie strony równania przez $(bx + c)$ oraz dzieląc przez a y otrzymuje się:

$$\frac{x}{y} = \frac{b}{a}x + \frac{c}{a} = Ax + B. \quad (14)$$

Sprawdzeniem przyjętej hipotezy byłoby ułożenie się wyników doświadczalnych na linii prostej w układzie współrzędnych $\frac{x}{y} = f(x)$. Pokazano to na rysunku c.

Niekiedy zdarza się, że dla tego samego równania istnieją dwa lub więcej układów prostujących. Na przykład dla zależności typu $y = \frac{a}{x}$ układami prostującymi mogą być: $y = f(\frac{1}{x})$ lub $\log y = f(\log x)$.

Znalezione w omawiany wyżej sposób równania nazywa się empirycznymi.

W poszukiwaniu równań opisujących uzyskane doświadczalnie krzywe oraz w doborze układów prostujących posługujemy się podanymi w szeregu podręczników* katalogami krzywych.

Znając już równanie opisujące badaną zależność funkcjonalną, dążymy do wyznaczenia wartości liczbowych stałych występujących w tym równaniu. Najczęściej wyznacza się te wielkości z przebiegu ekstrapolowanej w układzie prostującym linii (metoda graficzna). Pokazano to na rysunkach a, b i c. Wyznaczając współczynnik kierunkowy prostej należy pamiętać, aby wyliczać go z wartości Δy oraz Δx odczytanych na skali wykresu, nie zaś bezpośrednio mierzonych linijką.

Wadą metody graficznej jest subiektywność interpolacji prostej przez punkty doświadczalne, zwłaszcza jeśli obserwuje się znaczne rozrzuty danych pomiarowych. Istnieje szereg metod matematycznych, pozwalających wyznaczyć współczynniki równań w sposób obiektywny. Często stosuje się metodę najmniejszych kwadratów, której pewną niedogodnością jest konieczność wykonywania żmudnych obliczeń.

Obok omawianych wyżej równań empirycznych, których postać oraz współczynniki wyznacza się w oparciu o dane doświadczalne, istnieją również równania półempiryczne. Są to równania, których postać została znaleziona w oparciu o rozważania teoretyczne, a jedynie występujące w nich stałe wyznacza się z danych doświadczalnych. Na przykład w oparciu o znany mechanizm elementarnych procesów elektrodowych wprowadzono równanie, ujmujące zależność polaryzacji od gęstości prądu polaryzującego:

$$P = a + b \log i. \quad (15)$$

Mierząc w konkretnym układzie polaryzację jako funkcję gęstości prądu polaryzującego oraz nanosząc uzyskane wyniki w układzie współrzędnych $P = f(\log i)$ można wyznaczyć współczynniki a oraz b .

W rozdziale niniejszym poruszono zagadnienia wyboru warunków pomiaru, zapisu i opracowania wyników - w sposób szkicowy. Szersze ujęcie tych zagadnień można znaleźć w podanych niżej podręcznikach:

1. S. Bretsznajder - Zagadnienia projektowania procesów przemysłu chemicznego, Warszawa 1956.

* Patrz wykaz podręczników na końcu rozdziału.

2. H. Margenau, G. Murphy - Matematyka w fizyce i chemii, Warszawa 1956.

3. M. Błanter - Metodika issledowanija metallow i obrabotki opyt-nych danych, Moskwa 1952.

4. N. Worobiew, W. Golcsmidt, M. Karapetianc - Praktikum po fizi-czeskoj chimii, Moskwa 1950.

5. Kalendarz Chemiczny, Warszawa 1954.