

Fachhochschule OL/Ostfr./WHV	Physikalische Chemie Praktikum	Sept. 2000
Allgemeine Grundlagen		

#### A) Organisation des Praktikums:

Das Praktikum findet in zweier Gruppen jeweils am Montag- oder Dienstag-Nachmittag statt. Pro Gruppe sind mindestens 12 Versuche (3 Versuche im WS und 7 im SS) erfolgreich durchzuführen.

Die Versuche sind an Hand der Versuchsvorschriften vor Beginn des Praktikums vorzubereiten. In einem Kolloquium, das in der Regel vor Versuchsbeginn durchgeführt wird, ist nachzuweisen, dass die Grundkenntnisse zum Versuch soweit vorhanden sind, dass eine erfolgreiche Versuchsdurchführung erwartet werden kann. Das erfolgreiche Kolloquium wird auf dem Testatblatt bestätigt.

Während des Versuchs ist ein Messprotokoll (siehe Protokollführung) auf dem entsprechenden Vordruck zu führen. Die Durchführung des Experimentes und die Abgabe des sauberen Arbeitsplatzes mit vollständiger Ausrüstung wird mit einem Vortestat auf dem Messprotokoll vom Betreuer quittiert. Über den Versuch ist ein Protokoll mit Auswertung anzufertigen (siehe Versuchsprotokoll und Auswertung). Vor Beginn des nächsten Versuchs ist die fertige Versuchsauswertung zusammen mit dem Messprotokoll abzugeben.

Die Protokolle werden nach der Abgabe aller richtigen Protokolle auf dem Testatblatt testiert.

Für das Praktikum müssen eine Schutzbrille, Spatel, Peleusball, ein Baumwoll-Putz-Lappen und evtl. ein Kittel selber mitgebracht werden.

## B) Protokollführung

### Messprotokoll:

Hier sind die Messwerte (mit Einheiten) und wichtige Parameter wie z.B. Umgebungsdruck oder Raumtemperatur während des Versuchs einzutragen. Ferner sind alle Besonderheiten des Versuchs, spezielle Anordnung von Geräten oder Schaltungen zu notieren bzw. schematisch aufzuskizzieren. Zweckmäßigerweise werden die Tabellen für die Messwerte schon vor Beginn des Versuchs vorbereitet. Die Messwerte sollen nicht erst auf einen "Schmierzettel" notiert werden, sondern direkt mit Kugelschreiber ins Messprotokoll.

Ein Versuchsprotokoll besteht aus:

1. Aufgabenstellung / Zielsetzung des Versuches
2. Grundlagen zum Versuch: **(entfällt)**
  - Teilweise in der Versuchsanleitung
3. Durchführung der Messungen:
  - durch Versuchsanleitung abgedeckt
  - insbesondere wenn von der Anleitung abgewichen wurde
  - Text (Probleme)
4. Messwerte
5. Die Versuchsauswertung beinhaltet (je nach Versuch):
  - Umrechnungen
  - Graphische Darstellung der Messwerte. Per Hand auf Millimeterpapier oder mit dem Computer.
  - **Ausführliche Berechnung der gesuchten Größen aus den Messwerten, bzw. aus den graphischen Darstellungen mit Berechnungsbeispielen**
  - Fehlerrechnung
6. Diskussion der Ergebnisse
  - Vergleich und Theorie
  - evtl. Gründe für Unterschiede zur Theorie

### C) Fehlerrechnung

Messungen von physikalischen Größen sind stets mit Fehlern behaftet. Dabei sind systematische und zufällige Fehler zu unterscheiden. Systematische Fehler entstehen beispielsweise durch fehlerhafte Eichung von Messgeräten (z.B. Büretten, Stoppuhren, Gewichtssätze), durch Verwendung ungeeigneter Messgeräte (z.B. Verwendung eines niederohmigen Voltmeters anstelle eines hochohmigen) oder durch Anwendung unzulässiger Näherungsformeln bei indirekten Beziehungen zwischen Temperatur und elektrischem Widerstand für Temperaturbereiche, in denen diese Beziehung nicht ausreicht.

Schaltet man durch entsprechende Vorkehrungen alle systematischen Fehler aus und hält man sie so klein, dass sie das Messergebnis nicht merklich beeinflussen können, dann wird man trotzdem bei mehreren aufeinanderfolgenden Messungen derselben Größe nicht jedes mal den selben Wert erhalten. Das liegt einerseits daran, dass die benutzten Geräte einerseits eine begrenzte Empfindlichkeit besitzen und beim Ablesen von Messinstrumenten die letzte Stelle geschätzt werden muss; die Güte der Messung hängt damit von dem experimentellen Geschick des Messenden ab. Andererseits ist es unmöglich, die Bedingungen, unter denen die Messungen vorgenommen werden, exakt konstant zu halten; so wird z.B. auch bei Verwendung eines Thermostaten die Temperatur des Messobjektes in gewissen Grenzen schwanken und damit das Ergebnis der Messung, die an dem Messobjekt ausgeführt wird, zu verschiedenen Zeiten verschieden ausfallen. Fehler, die durch solche Ursachen zustande kommen, bezeichnet man als zufällige Fehler.

Den Einfluss von systematischen Fehlern auf das Messergebnis kann man nur dadurch klein halten, dass man sich das Messverfahren in allen Einzelheiten gründlich überlegt und vor der eigentlichen Messung möglichst viele überprüfbare Kontrollmessungen bei überschaubaren Bedingungen anstellt. Der Einfluss von zufälligen Fehlern kann dadurch klein gehalten werden, dass man möglichst viele Einzelmessungen ausführt. Die Ermittlung des endgültigen Wertes der gemessenen Größe ist Aufgabe der Fehlerrechnung.

#### **Messung von Einzelgrößen:**

Wir nehmen an, dass die Messung einer Größe, z.B. einer Länge, über  $n$  Einzelwerte

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_n \tag{1}$$

erfolgt. Ist der wahre Wert der Messgröße  $X$ , dann bezeichnet man den Wert

$$\Delta x_i = X - x_i \tag{2}$$

als den wahren Fehler des  $i$ -ten Messwertes.

In einigen Fällen kann man  $\Delta x_i$  annähernd angeben, wenn z.B. eine Ü-bungsanalyse erstellt wird und der Fehler, der beim Einwiegen der Gemischkomponenten auftritt, viel kleiner ist als die Fehler bei der

Ausführung der Analyse. In allen praktisch vorkommenden Fällen wird der Wert der Messgröße aber erst durch die Messung ermittelt, so dass die Angabe des wahren Fehlers nicht möglich ist. Statt auf den wahren Wert  $X$  bezieht man den Fehler deshalb auf den Mittelwert

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{i=n} x_i \quad (3)$$

und bezeichnet die Größe

$$\delta_i = \bar{x} - x_i \quad (4)$$

als scheinbaren Fehler des  $i$ -ten Messwertes.

Als Maß für die Güte einer Messreihe wird die Standardabweichung  $s$  eingeführt.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i \delta_i^2}{n - 1}} \quad (5)$$

Dies ist eine willkürliche, aber zweckmäßige Festlegung. Würde man anstelle der Summe der Fehlerquadrate z.B. die Summe der Fehler selbst einsetzen, dann würden sich die Einzelfehler, die ja positiv oder negativ sein können, kompensieren, und auch bei schlechten Messungen wäre die Summe der Fehler Null. Eine andere Möglichkeit wäre, die Summe der Absolutwerte der Einzelfehler zu bilden; dann würden zwar positive und negative Fehler in gleicher Weise zu  $s$  beitragen, es würde sich aber für eine Messreihe, in der einige sehr große Fehler auftreten, unter Umständen derselbe Wert von  $s$  ergeben wie für die Messreihe, bei der viele kleine Fehler auftreten. Dies sei an einem Beispiel erläutert.

Messreihe 1		Messreihe 2	
$i$	$\delta_i$	$i$	$\delta_i$
1	-5	1	+17
2	+8	2	+4
3	+4	3	+2
4	-4	4	0
5	-3	5	-10
6	+6	6	0
7	-9	7	-19
8	+6	8	+1
9	-5	9	+2
10	+7	10	+2
11	-5	11	+1

$$\sum_i |\delta_i| = 62$$

$$\sum_i |\delta_i| = 58$$

$$\sum_i \delta_i^2 = 382$$

$$\sum_i \delta_i^2 = 780$$

Während in der ersten Messreihe etwa alle Fehler in der gleichen Größenordnung liegen, treten in der zweiten Messreihe einige ganz grobe Fehler auf, so dass man die erste Messreihe als verlässlicher beurteilen würde. Vergleicht man die Summe der Absolutwerte der Einzelfehler miteinander, dann erscheinen beide Messreihen als Gleichwertig; erst beim Vergleich der Summen der Fehlerquadrate tritt der Unterschied in den beiden Messreihen hervor.

Dass im Nenner von (5) der Faktor  $(n-1)$  und nicht etwa  $n$  auftritt, ist leicht zu verstehen, wenn man zum Grenzfall  $n=1$  übergeht, wenn also überhaupt nur ein einziger Messwert vorliegt. Nach den Definitionen des scheinbaren Fehlers und des Mittelwertes in (3) und (4) ergibt sich dann für  $s$  ein unbestimmter Ausdruck; bei einem einzelnen Messwert ist der Fehler also unbestimmt.

Bei Kenntnis der Scheinbaren Fehler der Einzelwerte lässt sich auch der mittlere Fehler  $m$  des Mittelwertes angeben:

$$m = \sqrt{\frac{s^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_i \delta_i^2}{n(n-1)}} \quad (6)$$

Damit ergibt sich für die Meßgröße der Wert  $\bar{x} \pm m$ .

### **Ausgleichsrechnung:**

In vielen Fällen wird eine Einzelgröße in Abhängigkeit von einer zweiten Größe gemessen, z.B. bei reaktionskinetischen Messungen einer Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit.

Oft erwartet man eine einfache theoretische Beziehung zwischen diesen Größen, z.B. muss im Fall einer Reaktion erster Ordnung eine lineare Beziehung zwischen den Logarithmus der Konzentration und der Messzeit bestehen; aus der Steigung der entsprechenden Geraden kann man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ermitteln. Früher geschah das meist zeichnerisch; einerseits wird dadurch die Auswertung wegen der Zeichengenauigkeit erschwert, andererseits ist es praktisch unmöglich, die ausgleichende Gerade ohne Willkür durch die Messpunkte zu legen. Aus ein und der selben Messreihe können verschiedene Resultate erhalten werden, wenn die Messreihe von verschiedenen Personen ausgewertet wird. Es ist daher zweckmäßig von einer objektiven Vorschrift auszugehen; es liegt nahe, die Summe der Fehlerquadrate als Kriterium zu benutzen und nach derjenigen Ausgleichsgeraden zu suchen, die von allen möglichen Geraden den kleinsten Wert der Fehlerquadratsumme ergibt. Dieses Verfahren wird in der Literatur "Methode der kleinsten Quadrate" genannt, obwohl es nicht auf die kleinsten Fehlerquadrate, sondern auf die kleinste Fehlerquadratsumme ankommt; wir werden deshalb im folgenden den Begriff "Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme" verwenden. Diese Methode eignet sich sehr gut für den Computer und heute werden Ausgleichsgeraden nahezu ausschließlich mit Plotprogrammen berechnet.

In Abb.1 sind n Messwerte  $y_i$  dargestellt, die in Abhängigkeit von der Größe  $x_i$  experimentell gefunden werden. Theoretisch wird die Beziehung:

$$\bar{y}_i = a + b x_i \quad (7)$$

erwartet. Die Fehlerquadratsumme S ist dann

$$S = \sum_{i=1}^{i=n} (\bar{y}_i - y_i)^2 = \sum_{i=1}^{i=n} (a + b x_i - y_i)^2 \quad (8)$$

Die Konstanten a und b müssen so gewählt werden, dass S zum Minimum wird. Dazu müssen die Ableitungen von S nach a und nach b Null sein.

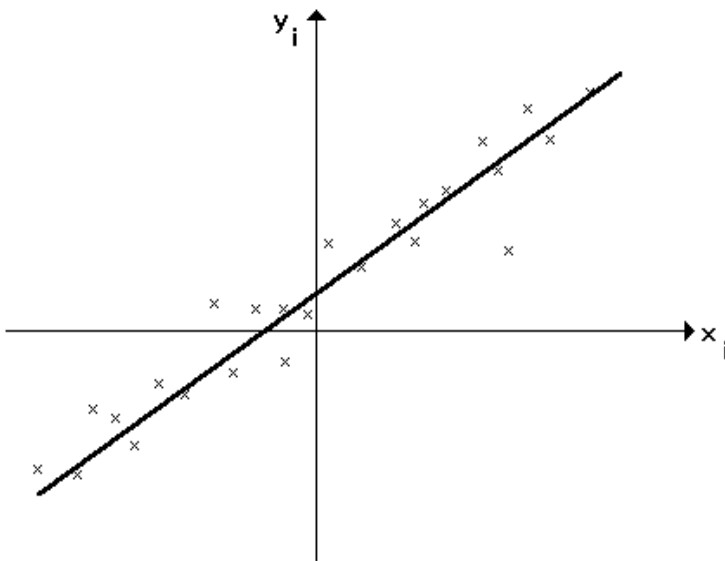


Abb. 1 Messwerte  $y_i$  in Abhängigkeit von  $x_i$  (Punkte) und nach (7) und (11) berechnete Ausgleichsgerade (ausgezogen)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_{b=const.} = 0 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial b}\right)_{a=const.} = 0 \quad (9)$$

Ausführung der Differentiation ergibt

$$\begin{aligned} \sum_i 2(a + b x_i - y_i) &= 0 \\ \sum_i 2(a + b x_i - y_i) x_i &= 0 \end{aligned} \quad (10)$$

In diesen beiden Gleichungen sind außer a und b alle Größen bekannt, und man kann nach a und b auflösen. Man findet

$$a = \frac{\left(\sum_i y_i\right)\left(\sum_i x_i^2\right) - \left(\sum_i x_i\right)\left(\sum_i x_i y_i\right)}{n \cdot \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2} \quad (11)$$

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

Bildet man also aus den Messwerten die Summen  $\sum x_i$ ,  $\sum y_i$ ,  $\sum x_i y_i$ ,  $\sum x_i^2$  dann lassen sich nach (11) die Konstanten a und b berechnen; bei Kenntnis von a und b lässt sich nach (8) die Fehlerquadratsumme S und daraus entsprechend wie in (5) die Standardabweichung

$$S_y = \sqrt{\frac{S}{n-2}} \quad (12)$$

für die  $y_i$ -Werte angeben (die Werte  $x_i$  sind nicht mit einem Fehler behaftet). In (12) tritt im Nenner die Größe  $(n-2)$  auf, und zwar aus folgendem Grund: bei nur 2 Messwerten muss die Ausgleichsgerade notwendigerweise durch die Messpunkte gehen, und die Fehlerquadratsumme S ist Null; nach (12) erhält man dann für die Standardabweichung einen unbestimmten Ausdruck.

$$m_a = S_y \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \cdot \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2}} \quad (13)$$

$$m_b = S_y \sqrt{\frac{n}{n \cdot \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2}}$$

Die mittleren Fehler, mit denen a und b behaftet sind, ergeben sich zu so dass der Achsenabschnitt bzw. die Steigung der Ausgleichsgeraden durch  $a \pm m_a$  bzw.  $b \pm m_b$  gegeben sind.

Bei wenigen Messwerten ist es häufig ausreichend genau, die Ausgleichsgerade mit dem "Auge" zu ermitteln und direkt in die graphische Darstellung der Messwerte hineinzulegen. Bei umfangreichen Messwerttabellen sind Programme wie Harvard Graphics, Excel etc. zu verwenden. Der Computer berechnet die kleinsten Fehlerquadrate und ermittelt damit die optimale Ausgleichsgerade. Außerdem erhält man sofort deren Achsenabschnitt und Steigmaß.

### Fehlerfortpflanzung:

Wir stellen uns vor, dass wir gemäß dem Vorgehen in (1) bis (3) eine Größe  $x$  gemessen haben, die nach (6) mit dem Fehler  $\Delta x$  behaftet ist. Nun wollen wir aus dieser Messgröße eine Größe  $y$  berechnen, die mit  $x$  über

$$y = f(x) \tag{14}$$

zusammenhängt. Uns interessiert jetzt der Fehler von  $y$ . Differentiation von (14) nach  $x$  ergibt

$$\frac{dy}{dx} = f'(x) \tag{15}$$

Sind die Fehler genügend klein, dann können wir den Differentialquotienten durch den Differenzenquotienten ersetzen. Es folgt dann für den Fehler  $\Delta y$  der Größe  $y$  hervorgerufen durch die Größe  $x$ :

$$\Delta y = f'(x) \cdot \Delta x \tag{16}$$

Beispiele:

Für $y = \sin x$	ist	$\Delta y = \cos x \Delta x$
für $y = x^3$	ist	$\Delta y = 3 x^2 \Delta x$

$$\frac{\Delta Y}{Y} = 3 x^2 \frac{1}{x^3} \Delta X = 3 \frac{\Delta x}{x}$$

Im letzten Fall lässt sich der Ausdruck vereinfachen, wenn wir zum relativen Fehler übergehen: Der relative Fehler von  $y$  ist also gerade dreimal so groß wie der relative Fehler von  $x$ .

Die Beziehung (16) lässt sich leicht auf Funktionen übertragen, die von mehreren Variablen abhängen:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \tag{17}$$

$$\Delta y_{\max} = \left| \left( \frac{\partial y}{\partial x_1} \right) \cdot \Delta x_1 \right| + \left| \left( \frac{\partial y}{\partial x_2} \right) \cdot \Delta x_2 \right| + \dots \tag{18}$$

Beispiel:

$$y = \sin \omega t \cdot \cos ax$$

$$\Delta y_{\max} = |(\omega \cdot \cos \omega t \cdot \cos ax) \cdot \Delta t| + |(\sin \omega t \cdot a \sin ax) \cdot \Delta x|$$

## D) Sicherheitsvorschriften

Im physikalisch chemischen Praktikum gilt die allgemeine Laborordnung.

Die Teilnahme an der Sicherheitseinführung zu Beginn des Praktikums ist Pflicht.

Vom Betreten des Labors bis zum Verlassen ist eine Schutzbrille bzw. eine normalgroße Brille zu tragen. **Auch vom Nachbarversuch kann eine Gefahr drohen.** Kontaktlinsen sind auch unter einer Schutzbrille im Labor nicht zu empfehlen. Es ist geeignete Kleidung zu tragen: Baumwoll (Kittel, Jeans ...)

Informieren Sie sich zu Beginn des Praktikums über Löscheinrichtungen, Augendusche, Personendusche, Verbandszeug und Fluchtwege. Vor Beginn der Versuche hat sich jeder Student über die von der Versuchseinrichtung (z.B. Vakuum, Elektrizität, Überdruck ...) und von den eingesetzten Chemikalien (R+S-Sätze, Sicherheitsdatenblätter z.B. Internet) ausgehenden Gefahren zu informieren.

Essen, Trinken und Rauchen im Labor sind grundsätzlich verboten. Taschen und Jacken sind so aufzubewahren, dass sie nicht im Weg liegen.

Werdende Mütter dürfen krebserzeugenden, fruchtschädigenden oder erbgut-verändernden Stoffen nicht ausgesetzt sein. Sie dürfen mit diesen Stoffen also weder beschäftigt werden noch sich in Räumen aufhalten, in denen mit diesen Stoffen gearbeitet wird. Betroffene Studentinnen dürfen deshalb nicht am Praktikum teilnehmen, auch nicht auf eigenen Wunsch. Sie werden dringend aufgefordert, eine Schwangerschaft oder den Verdacht einer Schwangerschaft unverzüglich anzuzeigen.