

Kurzanleitung

zur

Auswertung, Fehlerrechnung und Ergebnisdarstellung

im

Praktikum Physikalisch-Chemische Experimente

Dr. Markus Braun

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Goethe-Universität Frankfurt

März 2016

Das Versuchs-Protokoll

Das Versuchsprotokoll umfasst immer:

1. Deckblatt (Templates auf der Homepage des Praktikums: PCPweb):
 - Versuchsnummer
 - Versuchstitel
 - Namen der PraktikantInnen (ProtokollverfasserIn unterstreichen)
(evtl. auch e-mail Adressen, insbesondere in der vorlesungsfreien Zeit)
 - Praktikum: PC I, PC II, PC I (L3), PC II (L3), PC Biophysik, PC Nebenfach
 - Datum der Erstellung
 - Stand des Protokolls (Erstabgabe, 1. Korrektur oder 2. Korrektur)

2. Einleitung:

Welche Fragestellung wird in diesem Versuch bearbeitet und mit welchen experimentellen Mitteln wird die praktische Arbeit durchgeführt.

3. Experimentelles:

Ausführliche Beschreibung der Durchführung des Versuchs mit einer Diskussion der bei der Durchführung aufgetretenen Schwierigkeiten.

4. Resultate:

Präsentation der selbst gemessenen Versuchsergebnisse (Originaldaten) in Form von beschrifteten Graphen bzw. Tabellen. Dazu eine klare Darstellung des vollständigen Gangs der Auswertung.

5. Fehlerbetrachtung:

Fehlerrechnung mit sämtlichen zur Berechnung erforderlichen Graphen (Fitkurven), Formeln und Werten.

6. Diskussion:

Die Ergebnisse des Versuchs sollen wissenschaftlich belastbar diskutiert werden. Dies umfasst unter anderem eine Bewertung der Fehlerquellen (statistische bzw. systematische Fehlerquellen) und die Diskussion der Versuchsergebnisse in Hinblick auf Literaturwerte.

7. Anhang:
 - Tagesprotokoll
 - Kopie der Versuchsanleitung
 - bereits korrigierte Versionen des Protokolls

Formalien:

Geben Sie Ihr komplettes Protokoll inklusive Anhang gelocht in einem Schnellhefter ab.

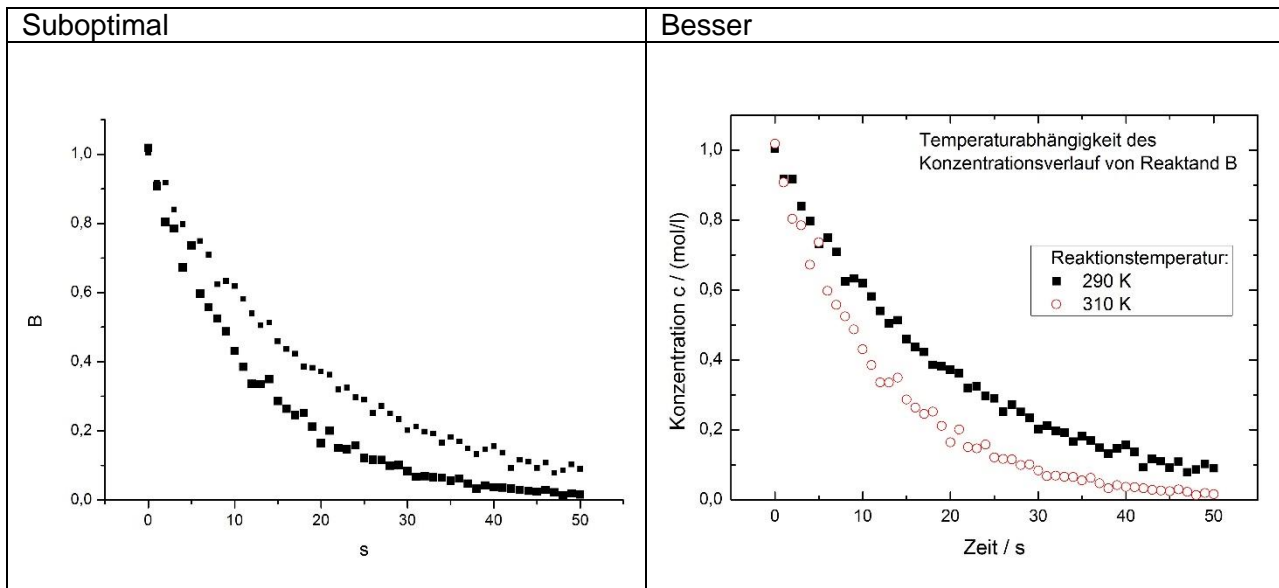
Verwenden Sie im Protokoll Seitenzahlen. Nummerieren Sie auch Ihre Tabellen und Abbildungen. Dazu gehört auch eine kurze Überschrift, welche die Tabelle bzw. Abbildung erläutert. Als Beispiel dafür dient Ihnen diese Kurzanleitung.

Das gesamte Protokoll soll in einer wissenschaftlich adäquaten Ausdrucksweise verfasst sein (keine Umgangssprache). Typischerweise verwendet man die neutrale Erzählperspektive (keine Ich-Erzählperspektive).

Beispiel:

Suboptimal	Besser
... Da haben wir dann so etwa 1 Grad Messfehler, weil das Thermometer komisch geschwankt hat und wir da keine Temperatur genau ablesen konnten. Durch starke Schwankungen der Umgebungstemperatur war die Ablesegenauigkeit des Thermometers ΔT auf 1 K begrenzt. ...

Beschriften Sie Ihre Graphen (z.B. welche Probe wurde hier vermessen?). Beschriften Sie die Achsen mit korrekter Messgröße bzw. Formelzeichen und Einheit.



Fehlerbetrachtung

Die Messunsicherheit (Messfehler) einer experimentell bestimmten Größe ist ein wichtiger Bestandteil des Messergebnisses, da diese das Vertrauensintervall angibt, in dem der eigentliche (unbekannte) Wert liegen kann.

Bei der Diskussion von Fehlern (Fehlerquellen) im Experiment sind daher grundsätzlich zwei wichtige Arten von Fehlerquellen zu unterscheiden: statistische oder systematische Fehler.

Bei der Diskussion der Fehler soll nicht versucht werden Messfehler möglichst klein zu halten, es soll vielmehr eine möglichst ehrliche Abschätzung der Fehler und deren Ursachen erfolgen.

Grundsatz: Im Zweifelsfall soll ein Fehler lieber überschätzt als unterschätzt werden.

Systematische Fehler:

Diese Fehler fassen alle Unzulänglichkeiten eines experimentellen Aufbaus zusammen, welche reproduzierbar eine Abweichung des gemessenen Werts vom (unbekannten) wahren Wert einer Größe in nur eine Richtung ergeben. Das bedeutet, dass ein Wert immer als zu hoch oder immer als zu niedrig bestimmt wird. Ursachen sind zum Beispiel:

- falsch geeichte Messinstrumente, Waagen, Kolben, Pipetten, ...
- PraktikantInnen, die nicht pipettieren können, einen Meniskus falsch ablesen, ...
- ...

Solche Fehlerquellen führen auch bei einer wiederholten Messung zu identischen, aber falschen Ergebnissen. Das mehrmalige Wiederholen des Experiments führt somit nicht zu einer Verbesserung der Präzision.

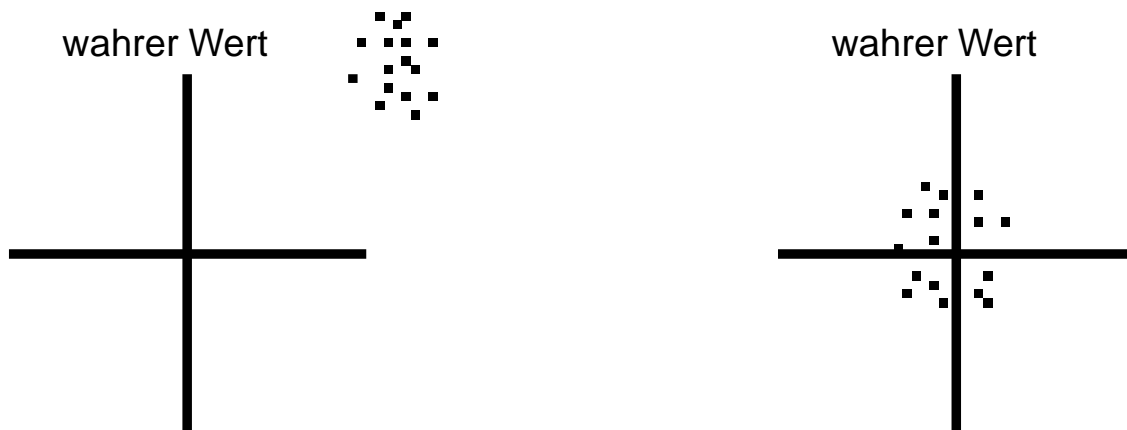


Abbildung 1: Schwankung von Messwerten: (links) die Messwerte weichen systematisch vom wahren Wert ab; (rechts) die Messwerte zeigen eine statistische Verteilung um den zu erwartenden wahren Messwert.

Statistische Fehler:

Bei mehrmaliger Wiederholung desselben Experiments können leicht unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden. Dies lässt sich zurückführen auf:

- die Schwankungen äußerer Bedingungen wie z.B. Temperatur, Luftdruck, Luftfeuchtigkeit ...
- die Experimentatoren: richtiges, aber ungenaues Ablesen von Skalen, Toleranzen beim Pipettieren, Ablesen/Einstellen eines Meniskus, ...
- die Ablesegenauigkeit von Messgeräten (Digitalisierung)
- ...

Um eine Abschätzung der Größe des statistischen Fehlers zu bekommen, werden in manchen Versuchen die Experimente mehrmals (N-mal) wiederholt. Dies führt zu einer Verbesserung der Messgenauigkeit.

Der Schätzer des Erwartungswerts $\langle x \rangle$ für das N-mal wiederholte Experiment mit den Einzelergebnissen x_i ergibt sich als arithmetischer Mittelwert \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

Die (empirische) Standardabweichung σ wird bestimmt durch:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (\bar{x} - x_i)^2}$$

Der Fehler des geschätzten Erwartungswerts ergibt sich als:

$$\Delta x = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

Ein Beispiel soll dies verdeutlichen:

Zu messen sei die Schwingungsdauer eines Pendels mit der Stoppuhr. Infolge der Reaktionszeit beim Starten und Stoppen der Uhr kommt es zu zufälligen (statistischen) Messabweichungen.

Tabelle 1: Messreihe mit 13 Einzelmessungen der Schwingungsdauer x_i .

Messung i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
x_i in s	2,6	2,3	2,5	2,3	2,6	2,4	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,8	2,7

Der Mittelwert ergibt sich zu:

$$\bar{x} = \frac{1}{13} \sum_{i=1}^{13} x_i = 2,476923$$

Die empirische Standardabweichung σ der Einzelmessung x_i ist:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{12} \cdot \sum_{i=1}^{13} (2,476923 - x_i)^2} = 0,178670$$

und die Unsicherheit des Mittelwerts:

$$\Delta x = \frac{0,178670}{\sqrt{13}} = 0,049554$$

Man erhält somit aus der Messreihe die Schwingungsdauer zu $x = (2,476923 \pm 0,049554)$ s.

Dieses Ergebnis ist soweit korrekt berechnet, aber noch nicht korrekt unter Beachtung gültiger Stellen angegeben (siehe unten).

Darstellung der Ergebnisse

Nachdem eine experimentelle Größe x und der zugehörige Fehler Δx bestimmt wurden, müssen diese noch korrekt als Ergebnis mit der passenden Genauigkeit (gültigen Stelle) angegeben werden.

Das Ergebnis aus dem Beispiel oben gibt man folgendermaßen an:

Schwingungsdauer $x = (2,48 \pm 0,05)$ s
--

Es gilt: Die Genauigkeit (gültige Stellen) des Fehlers Δx legt fest, mit welcher Genauigkeit das Ergebnis x angegeben werden darf.

Für die Angabe der Ergebnisse im Praktikum werden folgende Regeln angewandt.

Regel 1: Messunsicherheiten werden auf eine signifikante Stelle aufgerundet .
--

Ausnahme: Ist die erste signifikante Stelle eine „1“, rundet man auf zwei signifikante Stellen auf .

Bemerkung: als signifikante Stelle bezeichnet man die hochwertigste Stelle einer Zahl, die ungleich Null ist (die erste signifikante Stelle ist in folgender Beispieltabelle unterstrichen).

Tabelle 2: Beispiele für die Bestimmung der gültigen Stellen. Linke Spalte: der berechnete Messfehler. Rechte Spalte: Korrekte Angabe des Messfehlers nach Regel 1 (siehe oben).

berechneter Messfehler	aufgerundeter Messfehler
0,00 <u>4</u> 428097	0,005
<u>3</u> ,2835366	4
<u>2</u> 32,456723	300 besser: $3 \cdot 10^2$
0, <u>1</u> 3890	0,14
0, <u>0</u> 987467	0,10
0,000 <u>1</u> 6831145	0,00017
<u>7</u> 3,2	80 besser: $8 \cdot 10^1$
0,0 <u>4</u> 5674 $\cdot 10^{-12}$	0,05 $\cdot 10^{-12}$
<u>1</u> 2,98	13

Regel 2: Ergebnisse werden auf dieselben signifikanten Stellen wie die zugehörige Messunsicherheit gerundet und angegeben.

Tabelle 3: Korrekte Angabe der Ergebnisse mit gültigen Stellen. Linke Spalte: Gerundete Messfehler aus Tabelle 2. Mittlere Spalte: Original Messwerte. Rechte Spalte: Korrekte Angabe der Ergebnisse mit gültigen Stellen.

gerundeter Messfehler	Messwert	Ergebnis
0,005	-10,0975	-10,098 \pm 0,005
4	23,86	24 \pm 4
300	1222,3	1200 \pm 300 besser: $(12 \pm 3) \cdot 10^2$
0,14	-0,5090	-0,51 \pm 0,14
0,10	0,00167	0,00 \pm 0,10
0,00017	0,031145	0,03115 \pm 0,00017
80	98573,2	98570 \pm 80 besser: $(9857 \pm 8) \cdot 10^1$
0,05 $\cdot 10^{-12}$	8,674 $\cdot 10^{-12}$	$(8,67 \pm 0,05) \cdot 10^{-12}$
13	2,98	3 \pm 13

Bei der Angabe der Ergebnisse dürfen auch die Dimensionen (Einheiten) nicht vergessen werden. Physikalische Größen besitzen neben ihrem numerischen Wert auch eine Dimension. Außer wenn es in der Anleitung anders verlangt wird, sollten im Protokoll die Ergebnisse immer in SI-Einheiten (französisch: Système international d'unités) angegeben werden.

Fehlerfortpflanzung

Oft wird in Experimenten aus mehreren unabhängig bestimmten Größen eine daraus abgeleitete Größe als Ergebniswert berechnet.

Als Beispiel diene das ideale Gas-Gesetz:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Aus der unabhängigen Bestimmung der Stoffmenge n (z.B. durch Wiegen), Temperatur T (Thermometer) und Druck p (Barometer) kann das Gasvolumen V berechnet werden.

Als allgemeine Formulierung kann man für den Messwert y abhängig von N Variablen schreiben:

$$y = y(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$$

Ändert man die Variablen x_i um h_i so wird der Messwert y (in 1. Näherung: Taylor-Reihe) zu:

$$y = y(x_1 + h_1, x_2 + h_2, x_3 + h_3, \dots, x_N + h_N) = y(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right) h_i$$

Interpretiert man die Werte h_i als Messfehler σ_i der Variablen x_i und berechnet nun die Varianz σ_y von y , so ergibt sich daraus das „Allgemeine Fehlerfortpflanzungsgesetz“ (siehe Lehrbücher zur Statistik). Unter der Annahme, dass die Fehler von Einzelmessungen nicht korreliert sind, erhält man daraus das bekannte „Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz“:

$$\Delta y = \sigma_y = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_i^2}$$

Beispiel: Ideales Gasgesetz. Experimentell bestimmt wurden die Stoffmenge n , die Temperatur T und der Druck p . Berechnet werden soll das Gasvolumen V nach der Formel:

$$V(n, T, p) = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$$

Der Fehler der Volumenbestimmung hängt dabei von den Messfehlern der drei Einzelmessungen Δn , ΔT und Δp ab.

Nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung ergibt sich die Messunsicherheit für das Volumen zu:

$$\Delta V = \sqrt{\left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)^2 \Delta n^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)^2 \Delta T^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)^2 \Delta p^2} = \sqrt{\left(\frac{R \cdot T}{p} \right)^2 \Delta n^2 + \left(\frac{n \cdot R}{p} \right)^2 \Delta T^2 + \left(\frac{-n \cdot R \cdot T}{p^2} \right)^2 \Delta p^2}$$

Graphische Auswertung

Aus der gemessenen Abhängigkeit einer Messgröße von einem experimentellen Parameter können oft charakteristische Koeffizienten für den beobachteten Prozess erhalten werden.

Beispiel: Bei einer Reaktionskinetik 1. Ordnung (exponentielles Zeitgesetz) kann die Reaktionsrate k bestimmt werden, indem man die Konzentration des Edukts c in Abhängigkeit des Parameters Zeit t bestimmt.

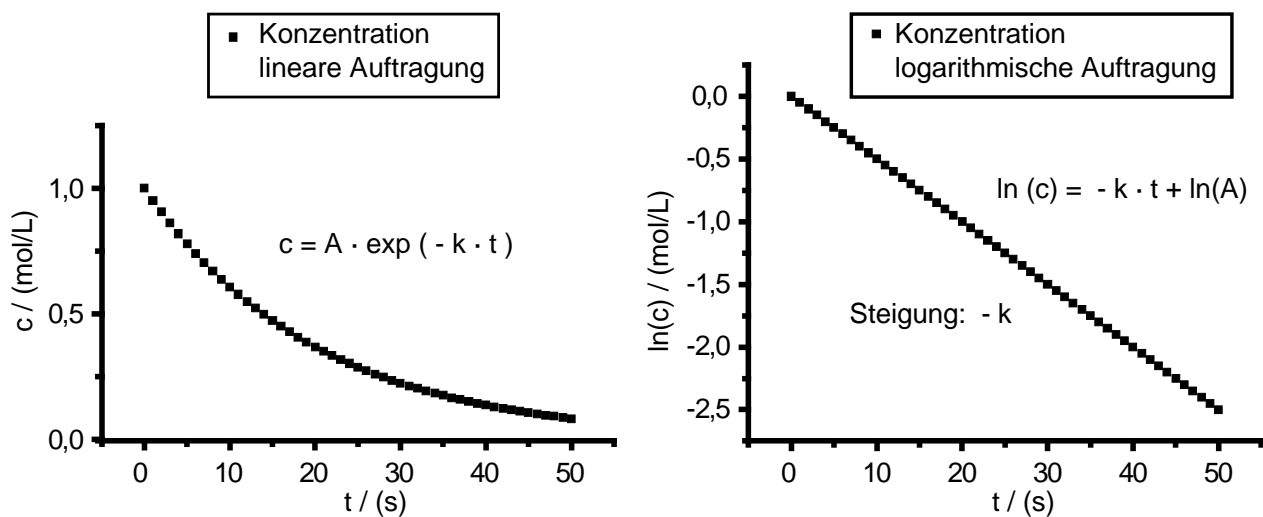


Abbildung 2: Graphische Darstellung des Reaktionsverlaufs bei einer Reaktionskinetik 1. Ordnung: (links) Auftragung der Konzentration c gegen die Zeit t ; (rechts) Auftragung des natürlichen Logarithmus der Konzentration $\ln(c)$ gegen die Zeit t .

In vielen Fällen ist es möglich die gemessenen Daten so aufzutragen, dass idealerweise ein lineares Verhalten erwartet wird. Trägt man z.B. den natürlichen Logarithmus der Messdaten aus dem oben genannten Beispiel als Funktion der Zeit auf, erwartet man ein lineares Verhalten: die Steigung der resultierenden Gerade ist dann die gesuchte Reaktionsrate k .

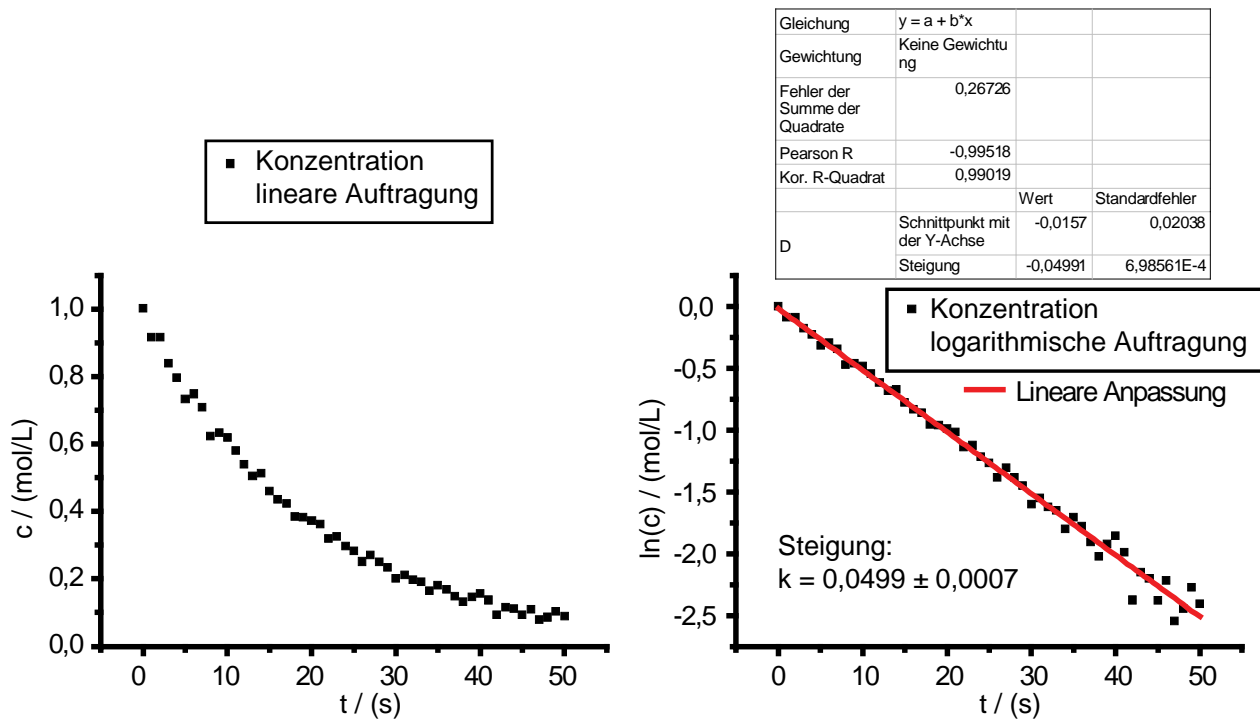


Abbildung 3: Graphische Darstellung experimenteller Daten für eine Reaktionskinetik 1. Ordnung: (links) Auftragung der Konzentration c gegen die Zeit t ; (rechts) Auftragung des natürlichen Logarithmus der Konzentration $\ln(c)$ gegen die Zeit t zusammen mit der Fitgerade (rot) zur Bestimmung der Reaktionsrate k .

Die Rate k und der zugehörige Fehler von k können nun beispielsweise über eine rechnergestützte Anpassung (linearer Fit) einer Geradengleichung an die Messdaten in Programmen wie z.B. Origin (Windows) oder gnuplot (Linux) bestimmt werden.

Lineare Regression

Die Bestimmung der optimalen Geradensteigung und des Achsenabschnitts einer Ausgleichsgerade kann mit Hilfe der linearen Regression erfolgen. Dazu wird als Kriterium die „least square“ Methode gewählt.

Die Messwertpaare $(x_i; y_i)$ sollen einem linearen Zusammenhang $y = a + b \cdot x$ genügen. Hierbei sollen die Parameter a (Achsenabschnitt) und b (Geradensteigung) so gewählt werden, dass der mittlere quadratische Abstand der Messwerte von der Ausgleichsgerade (Summe der Fehlerquadrate: SFQ) minimiert wird.

Dies wird durch folgenden Zusammenhang ausgedrückt:

$$SFQ = \sum_{i=1}^N (y_i - (a + b \cdot x_i))^2 \rightarrow \min$$

Diese Minimumbedingung wird mathematisch dadurch realisiert, dass die ersten Ableitungen nach a bzw. nach b verschwinden müssen. Das heißt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial SFQ}{\partial a} \left(\sum_{i=1}^N (y_i - (a + b \cdot x_i))^2 \right) &= - \sum_{i=1}^N 2 \cdot (y_i - (a + b \cdot x_i)) = \\ &= -2 \cdot \left(\left[\sum_{i=1}^N y_i \right] - [N \cdot a] - \left[b \cdot \sum_{i=1}^N x_i \right] \right) = 0 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\partial SFQ}{\partial b} \left(\sum_{i=1}^N (y_i - (a + b \cdot x_i))^2 \right) &= - \sum_{i=1}^N 2 \cdot (y_i - (a + b \cdot x_i)) \cdot x_i = \\ &= -2 \cdot \left(\left[\sum_{i=1}^N x_i y_i \right] - \left[a \cdot \sum_{i=1}^N x_i \right] - \left[b \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \right] \right) = 0 \end{aligned}$$

Das resultierende Gleichungssystem aus den beiden obigen Gleichungen lässt sich nun einfach nach den unbekanntem Regressionsparametern a und b auflösen. Man erhält somit als Bestimmungsgleichungen für Achsenabschnitt a und Geradensteigung b :

$$b = \frac{\left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i y_i\right] - \left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i\right] \cdot \left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N y_i\right]}{\left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2\right] - \left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i\right]^2} = \frac{\overline{xy} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2}$$

und

$$a = \left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N y_i\right] - b \cdot \left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i\right] = \bar{y} - b \cdot \bar{x}$$

Der Fehler der beiden Regressionsparameter ist natürlich von der Messunsicherheit Δy der Einzelmessungen y_i abhängig. Aus der Anwendung der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung (hier ohne Rechnung) erhält man die zugehörigen Fehler als:

$$\Delta b = \sqrt{\frac{\frac{1}{N} \cdot (\Delta y)^2}{\left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2\right] - \left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i\right]^2}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{N} \cdot (\Delta y)^2}{\overline{x^2} - \bar{x}^2}}$$

und

$$\Delta a = \sqrt{\frac{\frac{1}{N} \cdot (\Delta y)^2 \cdot \left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2\right]}{\left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2\right] - \left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i\right]^2}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{N} \cdot (\Delta y)^2 \cdot \overline{x^2}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2}}$$

Unter der Voraussetzung dass alle Messwerte y_i gleiche Fehler $\Delta y_i = \Delta y$ haben kann man die mittlere quadratische Abweichung der Einzelmesswerte y_i verwenden:

$$(\Delta y)^2 = \frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (y_i - (bx_i + a))^2$$

Hier steht $N - 2$ im Nenner da die Zahl der unabhängigen Messwerte N minus 2 (abhängige Relationen über a und b) ist.

Zeichnerische Bestimmung einer Ausgleichsgerade

Alternativ kann auch eine einfache Fehlerabschätzung der Geradensteigung zeichnerisch per Hand durch sogenannte Min/Max-Geraden erfolgen:

- A) Die Messdaten $(x_i; y_i)$ werden (mit dem Messfehler) geeignet skaliert gezeichnet.
- B) Die gesuchte Ausgleichsgerade geht durch den Schwerpunkt $(x_s; y_s)$ der Daten (unter Annahme gleicher Messfehler für den gesamten Datensatz). Dabei gilt: $x_s = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$ und $y_s = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$. Die Ausgleichsgerade soll so abgeschätzt werden, dass sie im Mittel möglichst allen Punkten nahe kommt und innerhalb der Messfehlerintervalle für alle Messwerte liegt.
- C) Zwei weitere Geraden gleicher Steigung werden parallel nach unten bzw. oben eingezeichnet, so dass sich mindestens 70% aller Messwerte im Bereich innerhalb dieser beiden Geraden befinden. Durch zwei dazu senkrechte Striche am Anfang und Ende des Messbereichs (also der entsprechende Messwert) wird das sogenannte „Streubereichrechteck“ fertiggestellt.
- D) Durch die Eckpunkte des Streubereichrechtecks werden Diagonalen gezogen. Dies sind die gesuchten Min/Max-Geraden. Deren Steigungen dienen zur Abschätzung des Messfehlers der Ausgleichsgeraden.

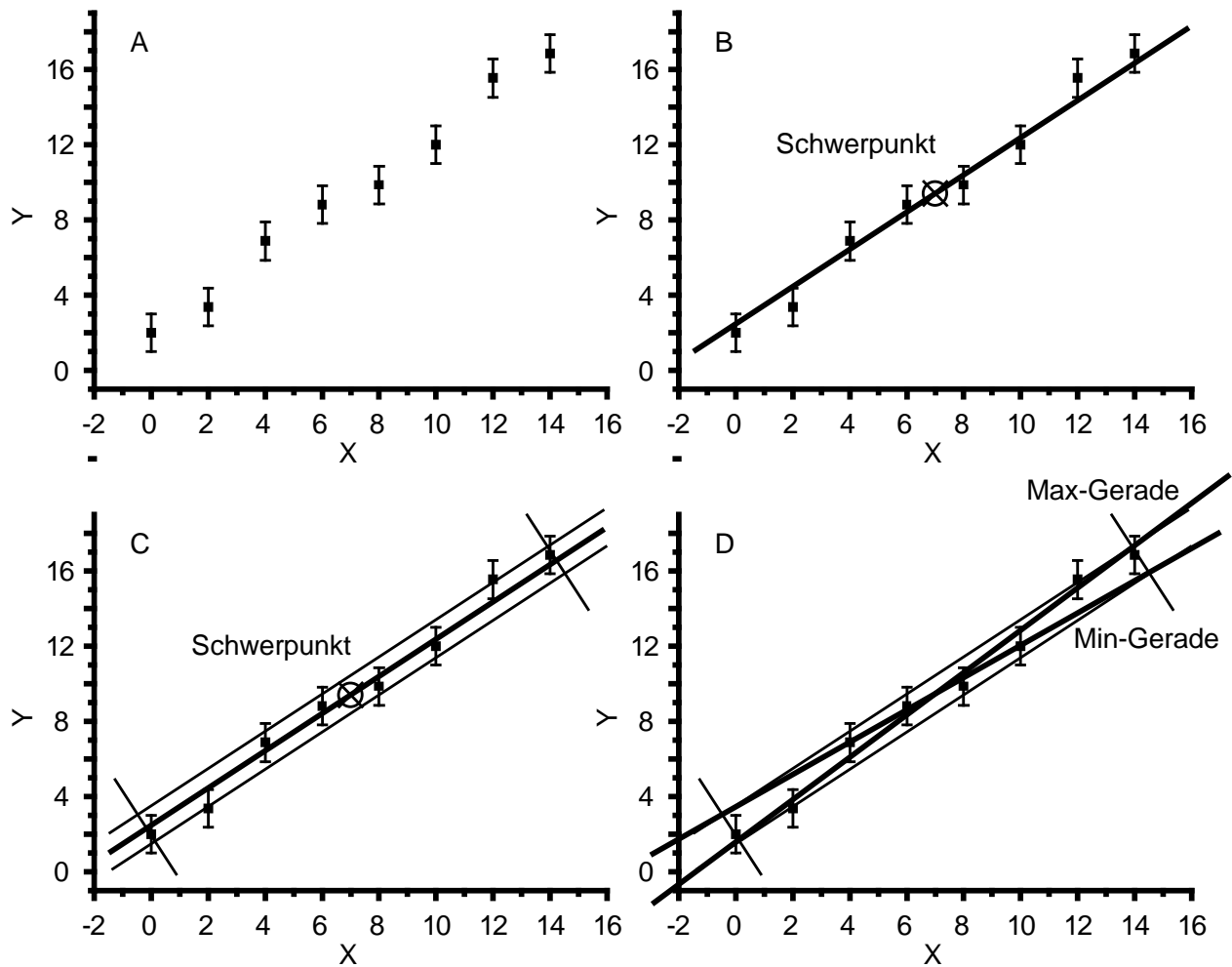


Abbildung 4: Zeichnerische Bestimmung einer Ausgleichsgerade. Die Arbeitsschritte A bis D sind im Text erklärt.

Bemerkung: Diese zeichnerische Methode der linearen Regression ist durch die rechnergestützte Datenerfassung und Auswertung heutzutage kaum mehr von Bedeutung und soll hier nur zur Vollständigkeit erwähnt werden. Wenn möglich (und in der Versuchsanleitung nicht anders verlangt) soll die Bestimmung einer Geradensteigung und deren Fehler mit einer geeigneten Software erfolgen.

Herzlichen Dank an Dr. Peter Blüm (Uni Karlsruhe) und Dr. Ina Sieckmann-Bock (Uni Freiburg), deren Skripte die Erstellung dieser Kurzanleitung stark vereinfacht haben.