Fehlerrechnung und SI Einheiten (V. 3.2)

1) Mittelwertbildung, Standardabweichung und mittlerer Fehler

Für eine symmetrische (oder annähernd symmetrische) Häufigkeitsverteilung von Meßgrößen x_i ergibt sich der Mittelwert x als

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i \tag{1}$$

wobei n die Anzahl der gemessenen Werte ist. Die mittlere quadratische Abweichung s (Standardabweichung) erhält man nach:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{2}$$

Bei einer Normalverteilung liegen innerhalb des Intervalls x ± s ≈ 66 % der Werte und im Intervall x ± 2s ≈ 99 % der Werte. Ist die Zahl der Meßwerte endlich, so ergibt die berechnete Standardabweichung nicht unbedingt die Standardabweichung der zugehörigen Normalverteilung wieder. Das kann bei der Fehlerangabe durch die Verwendung eines Parameters t(n), der Studentschen t-Verteilung, berücksichtigt werden. Danach erhält man, wenn ein Konfidenzintervall (Zuverlässigkeitsintervall) von 95 % gewünscht wird, den mittleren Fehler des Mittelwerts als

$$\Delta x = \frac{t(0{,}05) \cdot S}{\sqrt{n}} = t(0{,}05) \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n * (n-1)}} = t(0{,}05) \cdot \frac{\sqrt{\langle x_i^2 \rangle - \langle x_i \rangle^2}}{\sqrt{n-1}} \tag{3}$$

wobei gilt:

$$\langle x_i^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i^2 \quad \text{und} \quad \langle x_i \rangle^2 = \left(\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i \right)^2 \tag{4}$$

Für n → ∞ geht also t → 2, vgl. Tabelle 1.

Tabelle 1: Studentsche t-Faktoren als Funktion der Anzahl der Meßwerte n (aus: Handbook of Mathematical Tables)

Zahl der Meßpunkte n	t (0,05)	t(0,33)
2	12,7	2,0
3	4,3	1,4
4	3,2	1,3
5	2,8	1,2
6	2,6	1,2
7	2,4	1,1
8	2,35	1.1
9	2,23	1,1
10	2,20	1,1
∞	≈ 2	≈ 1

Anmerkung: Im Praktikum sind stets die t-Faktoren für ein Konfidenzintervall von 95 % zu verwenden (t(0,05)).

Ein Resultat für die Messung einer Größe x wird zweckmäßig angegeben als

$$x = \bar{x} \pm \Delta x \tag{5}$$

Dabei sind stets die Einheiten mit anzugeben, da eine physikalische Größe das Produkt aus Zahlenwert und Dimension darstellt.

Insbesondere ist auf ein richtiges Format der Ergebnisangabe (Nachkommastellen !) zu achten. Es gilt:

Die Größe des absoluten mittleren Fehlers Δx der Meßgröße x diktiert das Format des Ergebnisses!

Ein Ergebnis der Art x = 8,393 ± 0,56047 wird z.B. angegeben als x = 8,4 ± 0,6. Eine größere Genauigkeit, wie Sie durch die Angabe vieler Nachkommastellen vorgespiegelt werden würde, entspräche offenbar nicht der Präzision der durchgeführten Messungen. Zur Berechnung der statistischen Fehler sind im

Praktikum stets die Studentschen t-Faktoren für ein Konfidenzintervall von 95 % anzugeben.

Die hier beschriebene Berechnung des statistischen Fehlers setzt voraus, dass
(i) die beobachteten Meßunterschiede zufällig zustande kommen und
(ii) alle gemessenen Werte x_i dieselbe Genauigkeit aufweisen.
Ist dies nicht der Fall, so kann dem unterschiedlichen Gewicht der betreffenden x_i durch Einführung eines Gewichtungsfaktors Rechnung getragen werden. Im Rahmen des Praktikums soll dies nicht explizit in einer Fehlerrechnung berücksichtigt werden, kann aber in einer Fehlerdiskussion durchaus erwähnt werden.

2) Berechnung einer Ausgleichsgeraden

Gegeben sei eine Anzahl n von Meßpunkten (x_i, y_i), die alle die gleiche Genauigkeit aufweisen (Abb. 1).

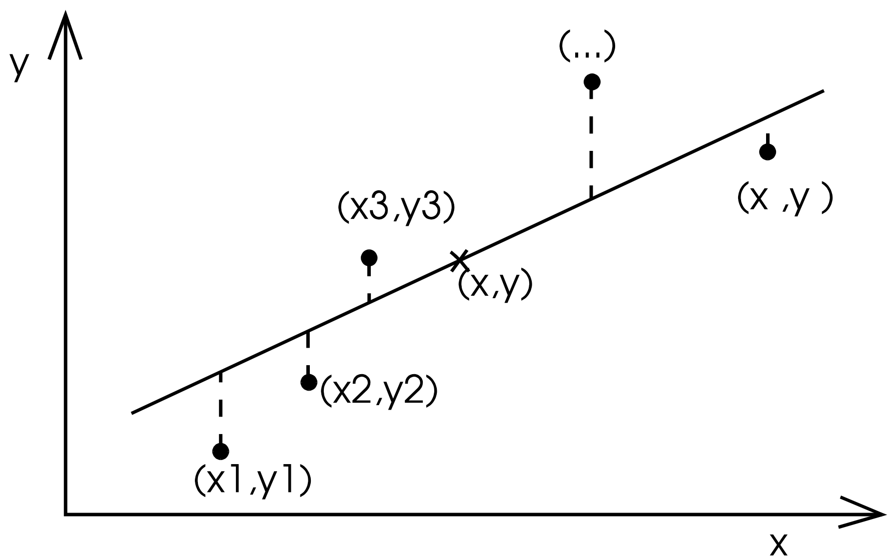


Abb. 1: Wertepaare und Ausgleichsgerade.

Diejenige Gerade

$$y = mx + b \qquad (1)$$

(m: Geradensteigung, b: y-Achsenabschnitt) soll bestimmt werden, für die die Summe der Quadrate der Abweichung von den n Punkten ein Minimum darstellt.

Dazu sind die folgenden Ausdrücke zu berechnen:

$$T_{x_i} = \sum_{i=1}^{n} x_i \quad , \quad \bar{x} = \frac{T_{x_i}}{n} \qquad (2,3)$$

$$T_{y_i} = \sum_{i=1}^{n} y_i \quad , \quad \bar{y} = \frac{T_{y_i}}{n} \qquad (4,5)$$

$$S_{xx} = \left(\sum_{i=1}^{n} \left(x_i^2 \right) \right) - \bar{x}\, T_{x_i} \qquad (6)$$

$$S_{xy} = \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\, y_i \right) - \bar{x}\, T_{y_i} \qquad (7)$$

$$S_{yy} = \left(\sum_{i=1}^{n} \left(y_i^2 \right) \right) - \bar{y}\, T_{y_i} \qquad (8)$$

Die Steigung m der gesuchten Geraden ergibt sich dann zu:

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \qquad (9)$$

Mit

$$m' = \frac{S_{xy}}{S_{yy}} \qquad (10)$$

bestimmt man

$$M = m\, m' \qquad (11)$$

M ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß die gemessenen Punkte von einer Geraden wiedergegeben werden können. Die Größe

$$r = \sqrt{M} \qquad (12)$$

wird in der Statistik unter der Bezeichnung Korrelationskoeffizient verwendet. Bei linearen Zusammenhängen findet man oft $r \approx 0{,}98 - 0{,}99$. Findet man dagegen einen erheblich kleineren Wert für r oder gar $r > 1$, so ist meistens ein Rechenfehler dafür verantwortlich. $r = 0$ ergibt sich für gleichmäßig in einer Ebene verteilte Punkte.

Der Ordinatenabschnitt der Ausgleichsgerade ist gegeben durch:

$b = \bar{y} - m\bar{x}$ (13)

Der Punkt $(\bar{x}, \bar{y})$ wird der Schwerpunkt der experimentellen Punkte genannt, durch den selbstverständlich auch die Regressionsgerade verläuft. Diesen Umstand kann man zur Vorauswertung der Meßergebnisse ausnutzen:

Man errechnet die Schwerpunktskoordinaten $(\bar{x}, \bar{y})$ und legt durch diesen Punkt diejenige Gerade, die am besten mit den übrigen gemessenen Punkten zu vereinbaren ist.

Zur Berechnung des Fehlers der Ausgleichsgeraden werden die folgenden Größen berechnet:

$$S^2 = \frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{n-2} \quad , \quad V(\bar{y}) = \frac{S^2}{n} \qquad (14,15)$$

$$V(m) = \frac{S^2}{S_{xx}} \qquad (16)$$

$$V(b) = V(\bar{y}) + \left(\bar{x}\right)^2 \cdot V(m) \qquad (17)$$

$$\Delta m = \pm t' \cdot \sqrt{V(m)} \qquad (18)$$

$$mit$$

$$t' = t \; für \, (n-1), vgl. Tabelle\ 1 \qquad (19)$$

$$\Delta b = \pm t' \cdot \sqrt{V(b)} \qquad (20)$$

Dabei ist V(m) die Varianz der Steigung m, V(b) die Varianz des Ordinatenabschnitts b, Δm der Fehler der Steigung m und Δb der Fehler des Ordinatenabschnitts b. Die gesuchte Geradengleichung ergibt sich somit zu:

$$y = (m \pm \Delta m) \cdot x + (b \pm \Delta b) \qquad (21)$$

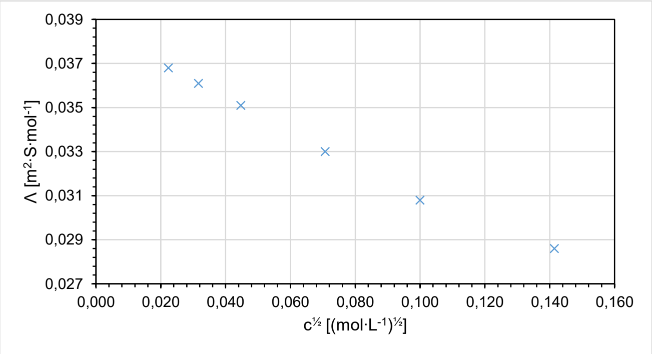
Beispiel: Bestimmung der Grenzleitfähigkeit

c ($mol \cdot L^{-1}$)	Λ [$m^2 \cdot S \cdot mol^{-1}$]
0,0005	0,0368
0,001	0,0361
0,002	0,0351
0,005	0,033
0,01	0,0308
0,02	0,0286

$c^{½}$ [$(mol \cdot L^{-1})^{½}$]
0,022
0,032
0,045
0,071
0,100
0,141

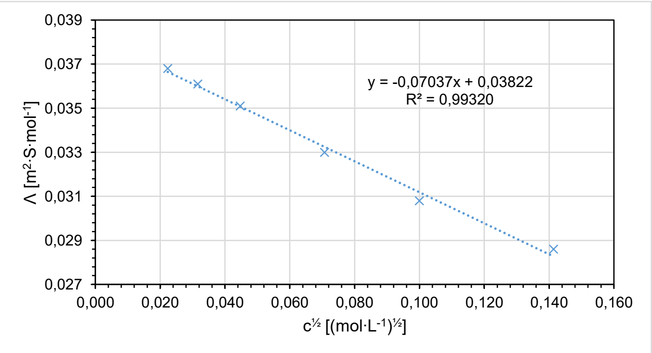
$(c^{½})^2$	c·Λ	$Λ^2$
0,0005	0,00082	0,00135
0,0010	0,00114	0,00130
0,0020	0,00157	0,00123
0,0050	0,00233	0,00109
0,0100	0,00308	0,00095
0,0200	0,00404	0,00082

→ Auftragung von $c^{½}$ gegen Λ [Berechnen von c½ aus c → =WURZEL(A5)]



→ Ausgleichsgerade durch lineare Regression [Erweitern der oben gezeigten Tabelle]

Berechnung der Ausgleichsgeraden durch lineare Regression Skript										Fehlerrechnung			
Txi	mw x	Ty_i	mw y	S_{xx}	S_{xy}	m	m'	M	r	S_{yy}	S^2	V(m)	Δm
0,4108	0,0685	0,2004	3,340E-02	0,0103688	-0,00073	-0,07037	-14,11359	0,99320	0,99659	5,170E-05	8,79365E-08	8,48084E-06	0,00815413



b
0,03822

V(b)	Δb
5,44187E-08	0,00065318

3) Fehlerfortpflanzung

In physikalischen Beziehungen können eine oder mehrere Meßgrößen auf verschiedene Weise miteinander verknüpft sein und zum Gesamtfehler des gesuchten Resultats beitragen. Im folgenden soll die Berechnung des Gesamtfehlers kurz erläutert werden.

Eine zu bestimmende Größe y sei abhängig von den Meßgrößen x_1, x_2, x_3...., also gilt:

$$y = f(x_1, x_2, x_3....) \qquad (1)$$

Nach dem Taylorschen Satz erhält man für den Größtfehler Δy von y:

$$\Delta y = \left| \left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3 ...} \right| \Delta x_1 + \left| \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3 ...} \right| \Delta x_2 + ...$$

$$+ \frac{1}{2} \left| \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x_1^2} \right)_{x_2, x_3 ...} \right| (\Delta x_1)^2 + \frac{1}{2} \left| \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x_2^2} \right)_{x_1, x_3 ...} \right| (\Delta x_2)^2 + ... \qquad (2)$$

$$+ \frac{1}{2} \left| \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x_1 , \partial x_2} \right)_{x_3 ...} \right| (\Delta x_1 \cdot \Delta x_2) + ... \text{ u. s. w.}$$

Unter der Voraussetzung, daß

$$\Delta x_i << x_i \quad (i = 1,2,3, ...) \text{ und } \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right) >> \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x_i{}^2} \right) (\text{u. s. w.}) \qquad (3)$$

erfüllt ist, können die höheren Glieder der Reihe vernachlässigt werden. Man erhält dann:

$$\Delta y = \left| \left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \right) \right| \Delta x_1 + \left| \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \right) \right| \Delta x_2 + ... \qquad (4)$$

wobei Δy als 'absoluter Größtfehler von y' bezeichnet wird. Diese Rechnung berücksichtigt nicht die Möglichkeit der Fehlerkompensation, die darauf zurückzuführen ist, daß sich die Einzelfehler Δx_1, Δx_2, Δx_3 u.s.w. mehr oder weniger ausgeprägt gegenseitig aufheben können. Nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz, das sich durch pythagoreische Addition aus (4) herleiten läßt, ergibt sich der folgende Ausdruck für den sog. 'mittleren absoluten Fehler' $\Delta\bar{y}$ von y als

$$\Delta\bar{y} = \pm\sqrt{\left[\left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)\Delta x_1\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)\Delta x_2\right]^2 + \ldots} \qquad (5)$$

Im Praktikum soll jedoch stets die einfachere Form (4) verwendet und der absolute Größtfehler Δy als experimenteller Fehler angegeben werden.

4) Anwendungsbeispiele

a) Bei Summen oder Differenzen, z.b.

$$y = Ax_1 + Bx_2 \qquad (6)$$

addieren sich die absoluten Einzelfehler der Meßgrößen entsprechend (4), also:

$$\Delta y = A\,\Delta x_1 + B\,\Delta x_2 \qquad (7)$$

b) Bei einer multiplikativen Verknüpfung von Meßgrößen, z.B: gemäß

$$y = x_1^a \cdot x_2^b \qquad (8)$$

entspricht der relative Gesamtfehler der Summe der relativen Fehler der einzelnen Meßgrößen, es ergibt sich also:

$$\frac{\Delta y}{y} = |a|\,\frac{\Delta x_1}{x_1} + |b|\,\frac{\Delta x_2}{x_2} \qquad (9)$$

Ein weiteres Beispiel:

Molmassenbestimmung nach Regnault (Versuch A4); hier gilt:

$$M = \frac{mRT}{pV} \qquad (10)$$

Die gemessenen Größen sind: m, T, p und V. Jede dieser Größen ist mit einem Fehler behaftet. Nach Gleichung (4) ergibt sich der absolute Größtfehler für die Molmasse zu

$$\Delta M = \left|\left(\frac{\partial M}{\partial m}\right)_{T,p,V}\right|\Delta m + \left|\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{m,p,V}\right|\Delta T + \left|\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{m,V,T}\right|\Delta p + \left|\left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{m,p,T}\right|\Delta V \qquad (11)$$

Zur Berechnung des absoluten Größtfehlers von M sind also die einzelnen Differentialkoeffizienten zu berechnen. Hier ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial m}\right)_{T,p,V} = \frac{RT}{pV} \tag{12}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{m,p,V} = \frac{mR}{pV} \tag{13}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{m,V,T} = \frac{mRT}{p^2V} \tag{14}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial N}\right)_{m,p,T} = -\frac{mRT}{pV^2} \tag{15}$$

Die berechneten Lösungen für die Differentialquotienten (12)-(15) werden nun in Gleichung (9) eingesetzt. Es ergibt sich für den absoluten Größtfehler von M:

$$\Delta M = \left|\frac{RT}{pV}\right|\Delta m + \left|\frac{mR}{pV}\right|\Delta T + \left|\frac{mRT}{p^2V}\right|\Delta p + \left|\frac{mRT}{pV^2}\right|\Delta V \tag{16}$$

Für den relativen Fehler der Molmasse M erhält man dann:

$$\frac{\Delta M}{M} = \left|\frac{RTpV}{pVmRT}\right|\Delta m + \left|\frac{mRpV}{pVmRT}\right|\Delta T + \left|\frac{mRTpV}{p^2VmRT}\right|\Delta p + \left|\frac{mRTpV}{pV^2mRT}\right|\Delta V \tag{17}$$

Der Audruck (17) läßt sich vereinfachen zu

$$\frac{\Delta M}{M} = \left|\frac{\Delta m}{m}\right| + \left|\frac{\Delta T}{T}\right| + \left|\frac{\Delta p}{p}\right| + \left|\frac{\Delta V}{V}\right| \tag{18}$$

Auch hiermit ist gezeigt, daß sich bei multiplikativer Verknüpfung der relative Gesamtfehler aus der Summe der relativen Fehler der einzelnen Meßgrößen zusammensetzt.

a) Im Falle des Logarithmus einer Meßgröße wie

$$y = \ln x \tag{19}$$

ergibt sich der Fehler zu

$$\Delta y = \frac{\Delta x}{x} \tag{20}$$

5) Systematische Fehler

Die bis hierher behandelte Fehlerrechnung betrifft zufällige (statistische) Meßfehler, deren Auswirkungen auf das Meßergebnis durch die Häufigkeit der Messungen beeinflußt werden können. Dieses gilt nicht für systematische Fehler: ein defektes Meßgerät liefert auch bei häufiger Anwendung kaum verläßliche Ergebnisse. Beispiele für systematische Fehler sind etwa: ein Normalelement liefert nicht die gewünschte Spannung; Eichungen von Büretten oder Pipetten stimmen nicht; Skalen an Meßgeräten stimmen nicht; die untersuchten Substanzen sind nicht sauber. Derartige Fehlerquellen sollen im Rahmen des Praktikums nicht untersucht werden und scheiden für die Fehlerrechnung aus. Andere systematische Fehler, deren Grund in Aufbau und Durchführung des Versuchs (z.B. die Veränderung einer Elektrode während einer Messung) oder der dem Experiment zugrundegelegten Theorie (z.B. ideales Verhalten, Reversibilität etc.) sollen jedoch in ihren Auswirkungen untersucht werden. Oft ist dies mit vertretbarem Aufwand nur qualitativ möglich, dennoch sollte man sich Gedanken machen über die mögliche Größe solcher systematischer Fehler und in welche Richtung sie sich auswirken. Für den Fall, daß derartige Fehler quantitativ zugänglich sind und die Größenordnung des zufälligen Fehlers erreichen bzw. überschreiten, müssen sie in Form von Korrekturen im Versuchsergebnis berücksichtigt werden (z.B. Manometerkorrekturen). Der Sinn eines jeden Experiments (sowie auch der zugehörigen Diskussion seiner Fehler) kann jedoch sehr in Frage gestellt werden durch unvorschriftsmäßiges Verhalten des Experimentators, z.B. bei Parallaxenfehlern oder der Bestimmung von ‘Endmeßwerten’ in einem System, das sich noch nicht ausreichend seinem Gleichgewichtszustand genähert hat.

6) Literatur : John R Taylor, ‘Fehleranalyse’, VCH Weinheim 1988.

SI-Einheiten, Umrechnungsfaktoren und Naturkonstanten

Tabelle 1: Basisgrößen

Physikalische Größe	Name der Einheit	Kurzzeichen
Länge	Meter	m
Masse	Kilogramm	kg
Zeit	Sekunde	s
elektr. Strom	Ampère	A
Temperatur	Kelvin	K
Stoffmenge	Mol	mol
Lichtstärke	Candela	cd

Tabelle 2: Abgeleitete Größen

Physikalische Größe	Name der Einheit	Kurzzeichen	Definition
Energie	Joule	J	kgm^2s^{-2}
Kraft	Newton	N	$kgms^{-2}$
Druck	Pascal	Pa	Nm^{-2}
elektr. Ladung	Coulomb	C	As
elektr. Spannung	Volt	V	$JA^{-1}s^{-1}$
elektr. Leistung	Watt	W	kgm^2s^{-3}

Tabelle 3: Naturkonstanten

Konstante	Kurzzzeichen	Wert
Gaskonstante	R	$8{,}314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
Boltzmannsche Konstante	k_B	$1{,}381 \cdot 10^{-23}\ J\ K^{-1}$
Loschmidtsche Zahl	N_L	$6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$
Plancksche Konstante	h	$6{,}626 \cdot 10^{-34}\ Js$
Vakuumlichtgeschwindigkeit	c	$2{,}998 \cdot 10^{8}\ ms^{-1}$
Ladung des Elektrons	e	$1{,}602 \cdot 10^{-19}\ As$
Masse des Elektrons	m_e	$9{,}109 \cdot 10^{-31}\ kg$
Faradaysche Konstante	F	$9{,}649 \cdot 10^{4}\ A\ s\ mol^{-1}$

Tabelle 4a: Druckeinheiten

	$\frac{\text{Newton}}{\text{m}^2}$ (= 10^{-5} bar)	Pascal [Pa]	Physikalische Atmosphäre [atm]	Technische Atmosphäre $= \frac{1\ \text{kilopond}}{\text{cm}^2}$	1 Torr ≙ 1 mm Hg (NTP) [Torr]
$\frac{1\ \text{Newton}}{\text{m}^2} =$ 10^{-5} bar	1	1	$9{,}867 \cdot 10^{-6}$	$1{,}020 \cdot 10^{-5}$	$7{,}501 \cdot 10^{-3}$
1 Pascal	1	1	$9{,}867 \cdot 10^{-6}$	$1{,}020 \cdot 10^{-5}$	$7{,}501 \cdot 10^{-3}$
1 Physikalische Atmosphäre [atm]	$1{,}013 \cdot 10^{5}$	$1{,}013 \cdot 10^{5}$	1	1,033	760
1 technische Atmosphäre [at]	$9{,}807 \cdot 10^{4}$	$9{,}807 \cdot 10^{4}$	0,9678	1	$7{,}356 \cdot 10^{2}$
1 Torr ≙ 1 mm Hg NTP	$1{,}333 \cdot 10^{2}$	$1{,}333 \cdot 10^{2}$	$1{,}316 \cdot 10^{-3}$	$1{,}360 \cdot 10^{-3}$	1

Tabelle 4b: Energieeinheiten

	Ws = Nm = J	Kilowattstunde	Kilocalorie	Kilopondmeter
1 Wattsekunde 1 Newtonmeter = 1 Joule	1	$2{,}778 \cdot 10^{-7}$	$2{,}389 \cdot 10^{-4}$	0,102
1 Kilowattstunde	$3{,}600 \cdot 10^{6}$	1	860	$3{,}672 \cdot 10^{5}$
1 Kilocalorie	$4{,}186 \cdot 10^{3}$	$1{,}163 \cdot 10^{-3}$	1	426,9
1 Kilopondmeter	9,8067	$2{,}723 \cdot 10^{-6}$	$2{,}342 \cdot 10^{-3}$	1

5a: Umrechnungsfaktoren

Kraft:	1 kp	= 1 kg * 9,80665 ms^{-2}	= 9,80665 N
Druck:	1 at	= 1 kp cm^{-2}	= 98066,5 Pa
	1 atm	= 101325 Pa (physikalische Atmosphäre)	
	1 Torr	= 1/760 atm	= 133,322 Pa = 1,33322 mbar
Energie:	1 cal	= 4,184 J	
Temperatur:	0 °C	= 273,15 K	

IM PRAKTIKUM SIND STETS DIE GESETZLICHEN SI-EINHEITEN ZU VERWENDEN!