

Seminar zum Praktikum „Physikalische Chemie I für das Lehramt“

Sommersemester 2019
Freitag, 10:00 – 11:00 Uhr
Seminarraum 203, Albert-Einstein-Str. 3a

Dr. Alexander Wulf

Tel.: 498-6490 oder 498-8979

Email: alexander.wulf@uni-rostock.de

www.ludwig.chemie.uni-rostock.de  „Lehre“

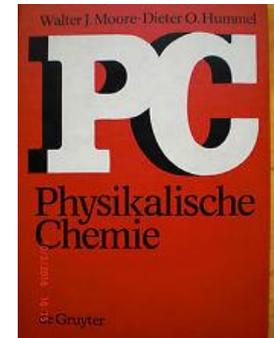
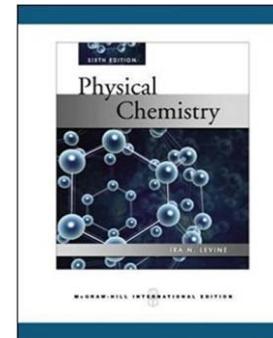
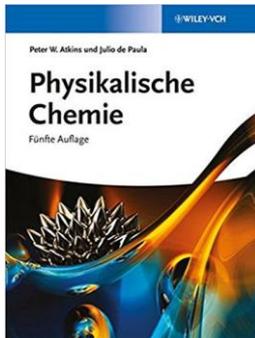
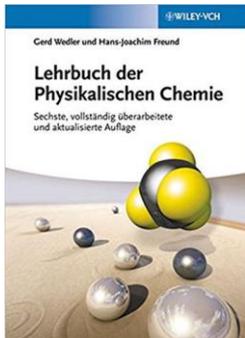
Kapitel 1

„Handwerkszeug“ zum Praktikum

- 1.1 Literaturhinweise
- 1.2 Protokollgestaltung
- 1.3 Regeln, Konventionen & Schreibweisen
- 1.4 Grafische Darstellung & Auswertung
- 1.5 Mathematisches, Linearisierung von Gleichungen

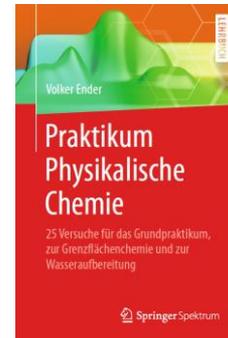
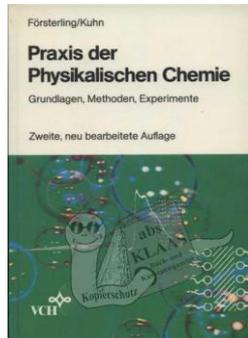
Lehrbücher der Physikalischen Chemie:

- Gerd Wedler & Hans-Joachim Freund: „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“ (6. Auflage 2012, Wiley-VCH Verlag)
- Peter W. Atkins & Julio de Paula: „Physikalische Chemie“ (5. Auflage 2013, Wiley-VCH Verlag)
- Peter W. Atkins: „Kurzlehrbuch Physikalische Chemie“ (4. Auflage 2008, Wiley-VCH Verlag)
- Ira N. Levine: „Physical Chemistry“ (6. Auflage 2009, McGraw-Hill Higher Education)
- Walter J. Moore, Dieter O. Hummel: „Physikalische Chemie“ (4. Auflage 1986, Verlag Walter de Gruyter)



Literatur zu Experimenten:

- Horst-Dieter Försterling & Hans Kuhn: „Praxis der Physikalischen Chemie (3. Auflage 1991, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim)
- Hans-Heinrich Möbius, Wolfgang Dürselen: Lehrwerk Chemie Lehrbuch 4 & Arbeitsbuch 4 „Chemische Thermodynamik“
- Egon Fanghänel: Lehrwerk Chemie Lehrbuch 6 & Arbeitsbuch 6 „Chemische Kinetik“
- Erich Meister: „Grundpraktikum Physikalische Chemie“ (2. Auflage 2012, vdf Hochschulverlag an der ETH Zürich)
- Volker Ender: „Praktikum Physikalische Chemie“ (Springer Verlag 2015)



Allgemeine Hinweise & Formalitäten (siehe auch Protokollrichtlinien des FSR):

- **Wichtigste Regel:** Schreiben Sie ein Protokoll so, dass auch eine Person, die den Versuch selbst nicht durchgeführt hat und die Versuchsvorschrift nicht kennt, nachvollziehen kann, was Sie getan haben und auf Basis Ihres Protokolls den Versuch im eigenen Labor jederzeit wiederholen könnte.
- Nutzen Sie Teamwork! (Zweiergruppen: Korrekturlesen, Kommilitonen fragen)
- Rechtschreibung und Grammatik sind zu beachten.
- Keine handschriftlichen Protokolle (nur das Original-Messprotokoll in Anhang).
- Ansprechende und gut lesbare Formatierung wählen, d.h.:
 - Zwischenüberschriften hervorheben (Schriftart größer, Unterstreichen o.ä.)
 - seriöse Schriftart, Blocksatz (d.h. links- **und** rechtsbündig), Schriftgröße 11-12 pt.
 - Seitenzahlen nicht vergessen!
 - Physikalische Größen kursiv, Einheiten aufrecht und Eigennamen in Kapitälchen schreiben.
 - Gleichungen, Tabellen & Diagramme nummerieren und möglichst mittig einfügen.
 - Tabellen u. Diagramme mit Über- bzw. Unterschriften versehen.
 - Daten, Berechnungen, Diagramme etc. in der Reihenfolge der Versuchsdurchführung und -auswertung anordnen.
- Keine fliegenden Blätter abgeben (Büroklammer, Aktendulli, Hefter etc., aber bitte nicht tackern).

Grundlegender Aufbau eines Versuchsprotokolls:

1. **Deckblatt:** Dieses enthält

- Name von Autor und Co-Autor (alternierend, jeder 6 Mal)
- Titel des Versuchs (entsprechend dem Praktikumsmanuskript)
- Versuchstag, nicht Abgabetag des Protokolls
- Name des Betreuers

2. **Aufgabenstellung**

3. **Grundlagen / Vorbetrachtung**

4. **Durchführung**

5. **Original-Messprotokoll** (vom Assistenten am Versuchstag unterzeichnete, handschriftliche Kladder, auch als Anhang möglich)

6. **Auswertung & Ergebnisdarstellung**

7. **Diskussion & Fehlerbetrachtung / ggf. Fehlerrechnung**

} Können auch in einem Teil zusammengefasst werden.

8. **Quellenangaben** (v.a. beim Vergleich mit Literaturwerten)

9. **Eigenständigkeitserklärung**

➔ Die Punkte 3, 6 und 7 sind die Schwerpunkte des Protokolls.

Anmerkungen zu Punkt 3 (Grundlagen / Vorbetrachtung):

- Schriftliche Ausarbeitung vor Versuchsbeginn kann als Basis dienen.
- Eigene Überlegungen einbringen, keine Kopie des Praktikumsmanuskripts.
- **Zusammenfassung von Theorie & Methode**, diese sollte folgendes enthalten:
 - Idee des Versuchs bzw. Messprinzip
 - für die Auswertung wichtige Formeln
 - verwendete Näherungen (z.B. ideales Gas, ideale Mischung etc.)
 - Reaktionsgleichungen bzw. Reaktionsmechanismen
 - Strukturformeln
 - Versuchsapparatur (Handskizze, brauchbare (!) Kopie/Scan/Foto oder Kurzbeschreibung)

Anmerkungen zu Punkt 4 (Durchführung):

- Die Auflistung einzelner Arbeitsschritte kann in Stichpunkten erfolgen.
- Abweichungen von der Vorgehensweise im Praktikumsmanuskript sind zu kennzeichnen.

Anmerkungen zu Punkt 5 (Original-Messprotokoll):

- Bezeichnung der verwendeten Messgeräte festhalten.
- **wichtige Umgebungsparameter** wie Raumtemperatur, Luftdruck, Luftfeuchte festhalten und ggf. im Laufe des Versuchstages kontrollieren.

$$p_{\text{atm}} / \text{hPa} = \dots$$

$$\vartheta_{\text{R}} / ^\circ\text{C} = \dots$$

$$\text{rel. Luftfeuchte} / \% = \dots$$

- Daten sauber und leserlich notieren, keine Nebenrechnungen und sonstige Notizen darauf schreiben, die nicht im direkten Zusammenhang mit den Messdaten stehen.
- In der Anleitung zum Versuch aufgeführte Tabellenmuster bieten meist einen Anhaltspunkt für die Gestaltung der Wertetabellen.
- Oft ist eine Nummerierung der Wertereihen zweckmäßig.
- Messwerte sollten zweckmäßig in der **Reihenfolge Ursache-Wirkung** eingetragen werden.
- Tabellenkopf: immer **Messgröße zusammen mit der Maßeinheit** angeben.
- Ablesung der Messwerte immer mit der **größtmöglichen Genauigkeit**.

Digitalanzeigen: alle angegebenen Ziffern

Analoganzeigen: zwischen den Teilstrichen kann meist noch geschätzt werden

Anmerkungen zu Punkt 5 (Original-Messprotokoll):

Nr.	x-Wert/Maßeinheit (Ursache) <i>t / s</i>	y-Wert/Maßeinheit (Wirkung) <i>θ / °C</i>	Bemerkungen
1	60	25,75	
2	120	27,80	
3	180	30,25	Ausfall Kühlwasser
...			

Tab. 1.1: Beispiel für eine Tabelle im Messprotokoll.

Anmerkungen zu Punkt 6 (Auswertung):

- Daten aus dem Originalmessprotokoll ins Dokument übertragen.
 - Messwerte, Zwischenwerte & Ergebnisse in Tabellenform darstellen, hierbei **Werte möglichst in SI-Einheiten** umrechnen.
 - Darstellung des vollständigen Rechenweges anhand einer Wertereihe (**Beispielrechnung!**).
 - Kritische Bewertung der Messwerte daraufhin, ob diese stark von anderen abweichen. Falls ja, können sie als „**Ausreißer**“ aus der Wertung genommen werden (Begründung in der Diskussion erforderlich!).
 - wichtiger Teilaspekt: **grafische Darstellung** und deren weitere Auswertung (Anstieg, Achsenabschnitt, siehe Kapitel 1.4)
- ➔ Diagramme dienen der Veranschaulichung und Beurteilung von Messwerten, sie sind nicht nur schmückendes Beiwerk.

Anmerkungen zu Punkt 7 (Diskussion & Fehlerbetrachtung):

- Eine ausführliche Behandlung der Fehlerbetrachtung erfolgt in Kapitel 2 des Seminars.
- Zur Angabe des Ergebnisses gehört immer der Fehlerbereich, innerhalb dessen das wahre Ergebnis vermutet wird (Messunsicherheit).
- Die Angabe des Ergebnisses erfolgt stets sinnvoll gerundet. Ergebnis und Messunsicherheit werden mit der gleichen Anzahl von Stellen angegeben.
- Die Angabe der Messunsicherheit erfolgt i.d.R. mit zwei gültigen Ziffern und hat die Maßeinheit der Messgröße (Details siehe Kapitel 1.3).

Beispiel: Versuch Nr. 4, Molekularmassebestimmung nach V. MEYER:

$$M = (68,7 \pm 2,3) \text{ g/mol}$$

- Das Ergebnis sollte **kritisch eingeschätzt** werden. Dazu gehört u.a.:
 - Kontrolle auf Plausibilität (insbesondere Maßeinheiten beachten, Zeitangabe in 1/s oder Molmassen von mehreren Tonnen sollten zu denken geben).
 - Vergleichsdaten aus der Erwartung oder Literatur (Quellenangabe)
 - Grenzen oder Fehler im Messaufbau (Was limitiert die Präzision der Messung?)
 - Führen Näherungsannahmen zu Abweichungen zwischen Ergebnis und Vergleichswert?
 - Welche der bestimmten Messgrößen hat den größten Einfluss auf das Ergebnis?

Darstellung und Schreibweise physikalischer Größen:

- Als Grundlage und Richtschnur dienen
 - Die Festlegungen der „**International Union of Pure and Applied Chemistry**“ (IUPAC).
 - Das Internationale Einheitensystem SI (Système International d' Unités, ISO 1000, DIN 1301).

➔ Darin wird festgelegt:

- Jede physikalische Größe ist das Produkt aus einem Zahlenwert und einer Maßeinheit:
$$\text{Physikalische Größe} = \text{Zahlenwert} \cdot \text{Maßeinheit}$$
- Für die physikalische Größe wird ein **international standardisiertes Formelzeichen** als Symbol gesetzt (leider nicht für alle).
- **Wichtig:** Formelzeichen für physikalische Größen und Naturkonstanten werden *kursiv* gedruckt.

$$\text{z.B.: } p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

- Allgemeines Zeichen für eine Maßeinheit: In eckige Klammern gesetztes Symbol der physikalischen Größe. Maßeinheiten selbst werden **nicht kursiv** geschrieben.

$$\text{z.B.: } [U] = \text{V (Volt)}$$

Wichtig: Die Angabe von Einheiten in eckigen Klammern ist falsch.

- Begriff „**Dimension**“: Aufspaltung der physikalischen Größe in Basisgrößen des SI-Systems.

$$\text{z.B.: Die Geschwindigkeit hat die Einheit Meter pro Sekunde: } [v] = \text{m/s}$$

Die Dimension der Geschwindigkeit ist Länge pro Zeit.

Das Internationale Einheitensystem (SI):

- **SI-Basiseinheiten:** Die sieben Basisgrößen des SI-Systems sind:

Länge $[l] = \text{m}$

Masse $[m] = \text{kg}$

Zeit $[t] = \text{s}$

elektrische Stromstärke $[I] = \text{A}$

Temperatur $[T] = \text{K}$

Stoffmenge $[n] = \text{mol}$

Lichtstärke $[I_v] = \text{cd (candela)}$

- Alle anderen SI-Einheiten lassen sich aus diesen entweder mit oder ohne Zahlenfaktoren ableiten.

- ohne Zahlenfaktor: kohärent abgeleitete Einheit, **SI-Einheit**

z.B.: Kraft $[F] = \text{N (Newton)}$, wobei $1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

- mit Zahlenfaktor: inkohärent abgeleitete Einheiten (häufig historisch bedingt), **keine SI-Einheit**

z.B.: Kraft $[F] = \text{kp (Kilopond)}$, wobei $1 \text{ kp} = 9,81 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} = 9,81 \text{ N}$

- ➔ **Wichtiger Tipp:** Beim Rechnen mit physikalischen Größen sollte immer auf SI-Einheiten umgerechnet werden, um Fehler zu vermeiden.

Das Internationale Einheitensystem (SI):

- Häufig sind Werte in SI-Einheiten für den praktischen Gebrauch zu klein oder zu groß. Daher verwendet man oft die Schreibweise mit Zehnerpotenzen.

Beispiel: Wellenlänge des Lichtes der gelben Natrium-D-Linie:

$$\lambda = 0,0000005896 \text{ m} = 589,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

- Um Schreibarbeit zu sparen, kürzt man Zehnerpotenzen durch besondere Vorsätze ab:

$$\lambda = 589,6 \text{ nm}$$

➔ Einheiten mit Präfix sind **ebenfalls SI-Einheiten**, allerdings inkohärent wegen des Zahlenfaktors.

Vorsatz	Zeichen	Bedeutung	Vorsatz	Zeichen	Bedeutung
Deka	da	10^1	Dezi	d	10^{-1}
Hekto	h	10^2	Zenti	c	10^{-2}
Kilo	k	10^3	Milli	m	10^{-3}
Mega	M	10^6	Mikro	μ	10^{-6}
Giga	G	10^9	Nano	n	10^{-9}
Tera	T	10^{12}	Piko	p	10^{-12}
Peta	P	10^{15}	Femto	f	10^{-15}
Exa	E	10^{18}	Atto	a	10^{-18}
Zetta	Z	10^{21}	Zeplo	z	10^{-21}
Yotta	Y	10^{24}	Yokto	y	10^{-24}

Tab. 1.2: SI-Präfixe für Einheiten und deren Abkürzungen.

Zeichen für Vorsätze bis 10^3 werden klein geschrieben (kW), darüber groß (MW).

Rechnen mit physikalischen Größen:

- Physikalische Größen werden **wie ein algebraisches Produkt** behandelt, d.h. die Grundrechenarten sind damit ausführbar. Wichtige Größen erhalten dann auch neu definierte Maßeinheiten.

$$F = m \cdot a$$

$$[F] = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2} = \text{N}$$

$$p = \frac{F}{A}$$

$$[p] = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa} \left(= \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2} \right) \text{ (Pascal)}$$

- Maßeinheiten sollten soweit wie möglich **sinnvoll gekürzt** werden.

$$\frac{\text{J}}{\text{Pa}} = \frac{\text{Nm}}{\text{Nm}^{-2}} = \text{m}^3 (= [V])$$

- ➔ Auf diese Weise lässt sich leicht erkennen, ob Gleichungen korrekt umgeformt wurden, denn die Einheit muss zur physikalischen Größe passen.

Rechnen mit physikalischen Größen:

- Zuweilen werden verschiedene Maßeinheiten (Pa, bar, at ($\text{kp}\cdot\text{cm}^{-2}$), atm, Torr) für dieselbe physikalische Größe (Druck) verwendet. Verschiedene Maßeinheitensysteme müssen beim Rechnen auf eines zurückgeführt werden.

$$101,3 \text{ kPa} = 1,013 \text{ bar} = 1,033 \text{ at} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$$

Auch bei Verwendung älterer Publikationen ist Vorsicht geboten, da in der Zwischenzeit häufig Bezugswerte wie der Standard-Druck oder Temperaturfixpunkte geändert wurden.

- Für die physikalische Größe **Temperatur** gilt:
 - Verwendung des Formelzeichens ϑ , wenn die Angabe in Grad Celsius erfolgt.
 - Verwendung des Formelzeichens T , wenn die Angabe in Kelvin erfolgt.
- Häufig vorkommender Fall: Celsius und Kelvin stehen als Quotient gemeinsam in einer Formel, z.B. beim Auftreten von Koeffizienten mit der Maßeinheit K^{-1} . Da gilt: $\vartheta = T - 273,15 \text{ K}$, sind in diesen Quotienten Grad Celsius und Kelvin als Maßeinheit gleichwertig und können gekürzt werden.

Rechnen mit physikalischen Größen:

- In **Logarithmen physikalischer Größen** tauchen Maßeinheiten nicht auf! Entweder schreibt hierfür einen Quotienten, d.h. man teilt die Größe durch ihre Einheit

$$\ln \frac{p}{\text{Pa}}$$

oder man verwendet das Konzept des **Standardzustandes** mit dem Bezugswert $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

$$\ln \frac{p}{p^\ominus}$$

Wichtig: Die Information über die bei der Integration verwendete Maßeinheit muss bewahrt werden, da sonst folgendes passieren könnte:

$$\ln \frac{p}{\text{bar}} = \ln \frac{p}{10^5 \text{ Pa}} = \ln \frac{p}{\text{Pa}} - \ln 10^5 = \ln \frac{p}{\text{Pa}} - 11,51$$

Der Zahlenwert ändert sich um einen bestimmten Wert. Wäre $\ln p$ der y-Wert in einer grafischen Darstellung würde sich der Achsenabschnitt um den Betrag -11,51 verschieben.

- ➔ Die Information, in welcher Maßeinheit die logarithmierte Größe gemessen wurde, sollte daher immer per Division durch die Maßeinheit gekennzeichnet werden. Die Umrechnung in andere Einheiten erfolgt außerhalb des Logarithmus.

Rundungsregeln:

- Bei Angabe von Ergebnissen mit Messunsicherheit wird zunächst die Messunsicherheit gerundet.
- Messunsicherheiten werden immer aufgerundet und mit maximal zwei signifikanten Stellen angegeben.
- ➔ **Signifikante Stellen:** von links gezählt die ersten beiden von Null verschiedenen Stellen der Zahl.
- Ermitteln der **Rundestelle** der Messunsicherheit:
 - Von links beginnend die erste von Null verschiedene Ziffer suchen.
 - Ist dies eine der Ziffern 3 bis 9, ist es die Rundestelle.
 - Ist dies eine 1 oder 2, ist die Ziffer rechts daneben die Rundestelle.
- Die Ergebniszahl wird dann immer auf die gleiche Anzahl an Stellen gerundet wie die Messunsicherheit.
- Dabei gelten die Regeln des **wissenschaftlichen Rundens**:
 1. Folgt auf die Rundestelle eine der Ziffern 0 bis 4, wird abgerundet.
 2. Folgt auf die Rundestelle eine der Ziffern 6 bis 9, wird aufgerundet.
 3. Folgt auf die Rundestelle eine 5, gefolgt von weiteren Ziffern \neq Null, wird aufgerundet.
 4. Folgt auf die Rundestelle nur eine 5 oder hinter dieser 5 ausschließlich Nullen, wird so gerundet, dass die Rundestelle gerade ist.
- ➔ Der Sinn dahinter: Bei dieser Rundungsart wird bei großen Datenmengen im Mittel genauso oft auf- wie abgerundet und dadurch ein statistischer Fehler vermieden.

Rundungsregeln:

- Einige Beispiele:

Ergebniszahl:	7,369717	7,369717	7,36975	7,3698500
Messunsicherheit:	0,00432	0,001641	0,001641	0,001641
Rundestelle:	0,00432	0,001641	0,001641	0,001641
Messuns. gerundet:	0,005	0,0017	0,0017	0,0017
Ergebnis gerundet:	7,370	7,3697	7,3698	7,3698

- Ein Rechenergebnis muss auf die Anzahl signifikanter Stellen derjenigen Zahl mit der geringsten Anzahl signifikanter Stellen gerundet werden. Das gilt auch beim Umrechnen von Maßeinheiten:

$$123 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J/cal} \cdot 123 \text{ cal} = 514,9764 \text{ J} \rightarrow 515 \text{ J}$$

- ➔ Bei Zwischenergebnissen können zunächst alle berechneten Stellen mitgenommen werden. Erst bei der Angabe des Endergebnisses wird entsprechend gerundet.

Korrekte Angabe für Messergebnisse physikalischer Größen:

- Das Unsicherheitsintervall der Größe ist immer mit anzugeben. Dazu wählt man eine der folgenden Schreibweisen (am Beispiel der allgemeinen Gaskonstante):

$$R = 8,314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \pm 0,000015 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{ausführlich})$$

$$R = (8,314472 \pm 0,000015) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{kompakt, bevorzugte Variante})$$

$$R = 8,314472(15) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{im amerikanischen Raum gebräuchlich})$$

$$R = 8,3145_7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{erste fehlerbehaftete Ziffer tief})$$

$$R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{Verzicht auf Fehlerangabe, vorletzte Ziffer ist sicher, letzte um weniger als eine Einheit unsicher})$$

- Die Fehlerangabe erfolgt mit maximal zwei signifikanten Stellen.
- Die letzte angegebene Ziffer des Fehlers wird grundsätzlich aufgerundet.
- Die Angabe des Ergebniswertes erfolgt mit genauso vielen Ziffern wie die Fehlerangabe.
- Die letzte der o.g. Schreibweisen hat praktische Bedeutung: Üblicherweise werden Naturkonstanten in Nachschlagewerken so dargestellt. Außerdem nutzt man dies als Fehler skalierten Messeinrichtungen, wenn die Messunsicherheit nicht explizit angegeben ist.

Prinzipien bei der Erstellung von Diagrammen:

- Als Größe DIN-A4-Format hoch oder quer wählen (Hochformat z.B. bei den Versuchen Neutralisationsenthalpie und Phasenübergang von SF₆).
- Jede Darstellung soll einen Titel haben.
- Größenachsen mit Messgröße und Maßeinheit beschriften (z.B. $\vartheta / ^\circ\text{C}$, t / s).
- vorgegebene Größe (Ursache) auf der Abszisse (x-Achse)
gemessene Größe (Wirkung) auf der Ordinate (y-Achse)
z.B. $p = f(V)$, $[A] = f(t)$
- Skalierung der Achsen so wählen, dass die letzten Ziffern nach dem Komma nicht durchgehend Nullen sind (z.B. 123,456000). Man setzt maximal eine Null zur Formatierung mit gleicher Ziffernzahl (z.B. 1,18; 1,20; 1,22; 1,24).
- Achsenmaßstäbe so wählen, dass die Messwerte das Diagramm ausfüllen und nicht in einer Ecke sitzen (außer im Sonderfall Extrapolation).
- Achsenmaßstab muss physikalisch sinnvoll sein (keine Drücke $p < 0$, keine Volumina $V < 0$, keine Molenbrüche $x < 0$ oder $x > 1$)
- Der wesentliche Abschnitt einer Kurve soll unter einem Winkel von etwa 45° verlaufen. So erhält man bei grafischer Auswertung die größte Genauigkeit.
- Dient das Diagramm der Zuordnung von interpolierten Werten, ist es zweckmäßig, Gitternetzlinien einzufügen.

Prinzipien bei der Erstellung von Diagrammen:

- Falls möglich, sind in die Messpunkte Fehlerbalken einzuzeichnen, die die Genauigkeit charakterisieren.
- Bei mehreren Messreihen in einem Diagramm: unterschiedliche Symbole bzw. Farben und eine Legende zur Zuordnung der Messreihen verwenden.
- Messpunkte werden nicht direkt miteinander verbunden (Zickzacklinie), sondern allenfalls eine Ausgleichskurve (im einfachsten Fall eine Gerade) eingezeichnet. So erkennt man offensichtliche Ausreißer besser.

Ausnahme: p - V -Isothermen des SF_6

- Sinnvolle Ergänzung: Darstellung von Abweichungen zwischen Ausgleichs- und Messwerten in einem Diagramm.

Begriffe Interpolation und Extrapolation:

Interpolation: Ermittlung eines Wertes zwischen gemessenen Punkten

Extrapolation: Erweiterung einer Kurve über den gemessenen Bereich hinaus

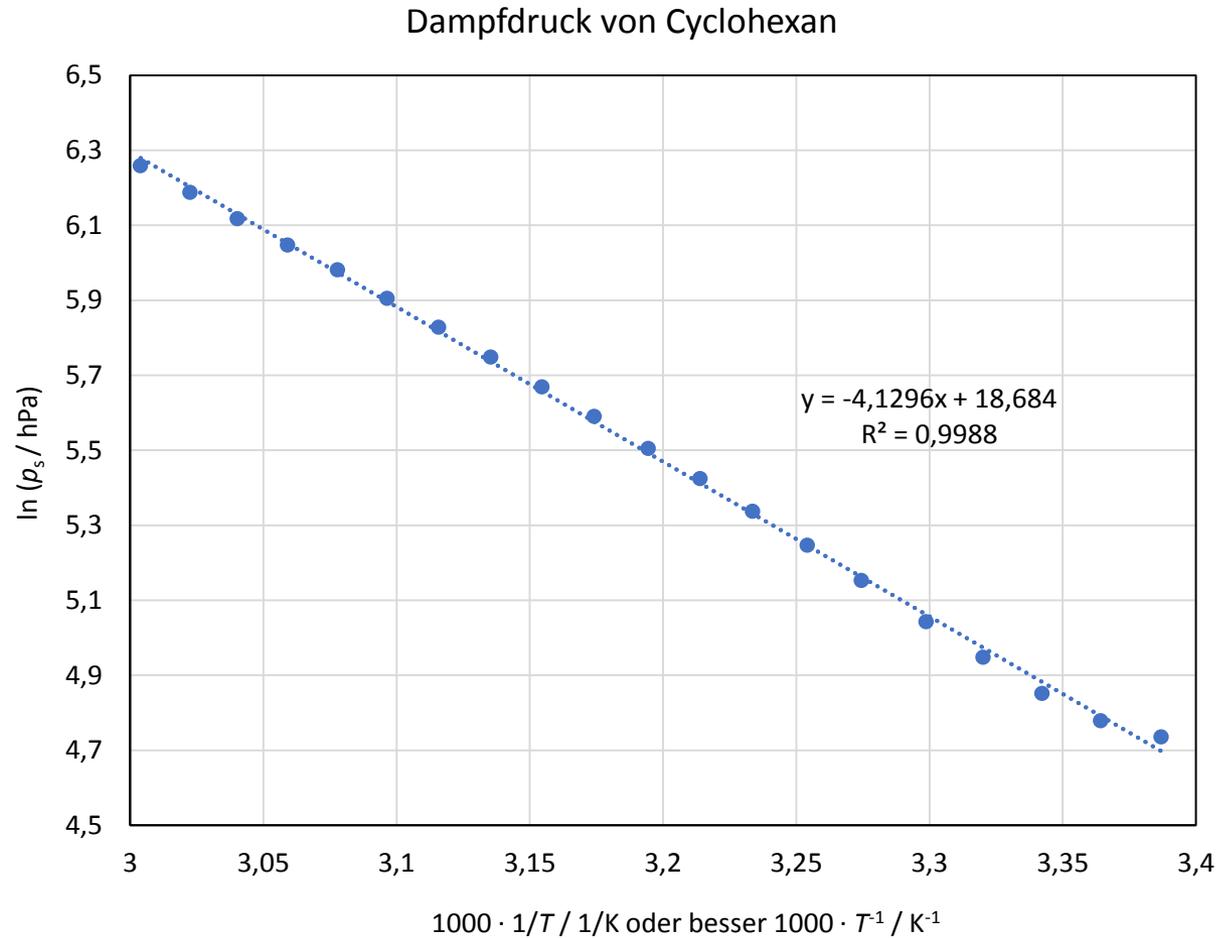


Abb. 1.1: Beispieldiagramm mit Ausgleichsgerade zur Interpolation.

Wahl einer für das Problem geeigneten Darstellung:

Beispiel: Versuch Nr. 1 (Nullpunkt der absoluten Temperatur)

Anwendung des 1. GAY-LUSSAC'schen Gesetzes (Zusammenhang zwischen Volumen und Temperatur eines idealen Gases bei konstantem Druck)

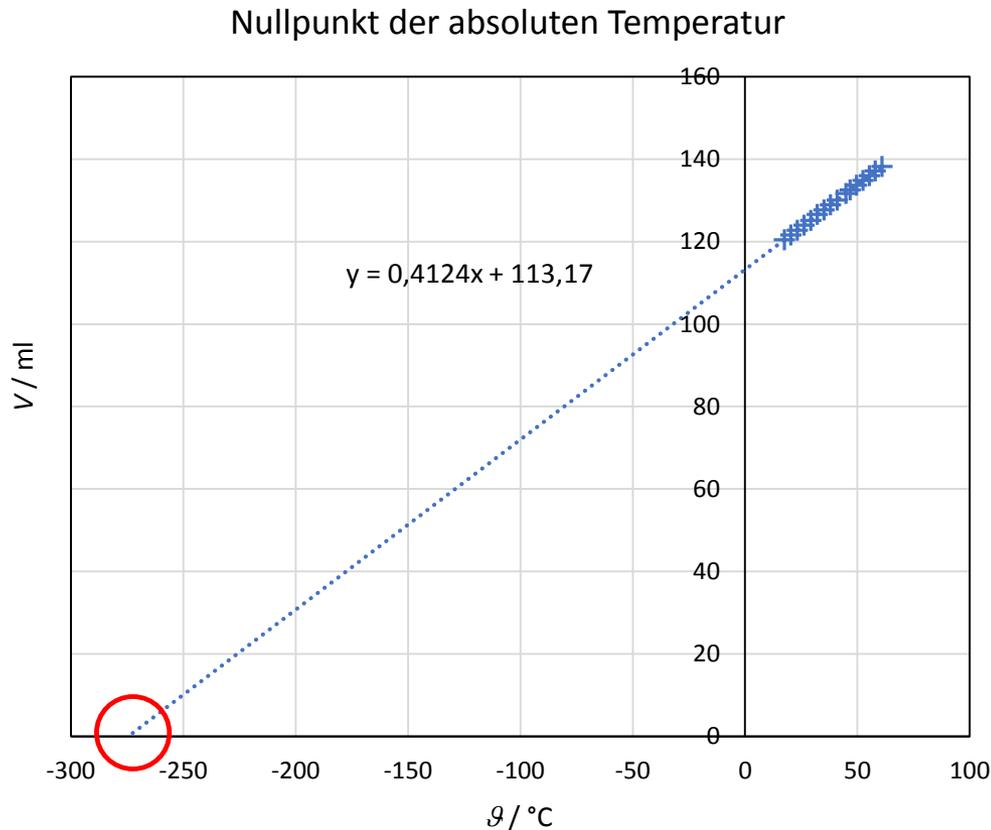
$$V = V_0 (1 + \alpha_0 \cdot \vartheta)$$

$$V = V_0 + V_0 \cdot \alpha_0 \cdot \vartheta$$

V_0 und α_0 bezeichnen das Volumen bzw. den thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei 0 °C.

Gesucht ist im Experiment der Nullpunkt der absoluten Temperatur. Diesen findet man durch lineare Extrapolation aus den Messwerten auf $V = 0$.

Wahl einer für das Problem geeigneten Darstellung:



$$V = V_0 + V_0 \cdot \alpha_0 \cdot \vartheta$$

- Achsenabschnitt $a_0 = V_0$ und Anstieg $a_1 = V_0 \cdot \alpha_0$ der Ausgleichsgeraden werden bestimmt.
- Aus deren Quotient ergibt sich die Celsius-Temperatur des absoluten Nullpunkts an der Stelle, an der $V = 0$ gilt:

$$0 = V_0 + V_0 \cdot \alpha_0 \cdot \vartheta$$

$$0 = a_0 + a_1 \cdot \vartheta$$

$$\vartheta = -\frac{a_0}{a_1} = -\frac{113,17 \text{ ml}}{0,4142 \text{ ml}/^\circ\text{C}}$$

$$\vartheta = -274,42 ^\circ\text{C}$$

Abb. 1.2: Extrapolierte Messdaten aus Versuch Nr. 3 zur Bestimmung des Nullpunkts der absoluten Temperatur.

Wahl einer für das Problem geeigneten Darstellung:

- Vorteilhaft ist in diesem Fall die Umkehrdarstellung des 1. GAY-LUSSAC'schen Gesetzes, die ebenfalls linear ist:

$$V = V_0 (1 + \alpha_0 \cdot \vartheta)$$

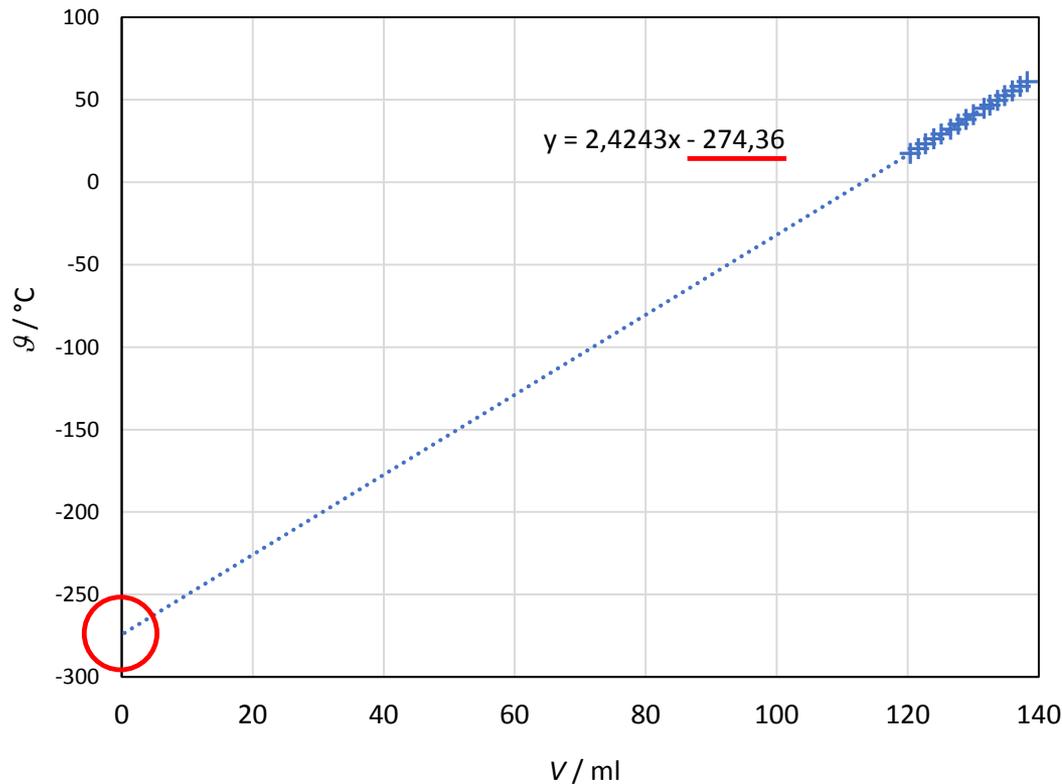
Umstellen nach ϑ :

$$\vartheta = \frac{1}{\alpha_0} \left(\frac{V}{V_0} - 1 \right) = -\frac{1}{\alpha_0} + \frac{1}{V_0 \cdot \alpha_0} \cdot V$$

- ➔ In dieser Darstellung entspricht die gesuchte Nullpunkts-Temperatur bei $V = 0$ genau dem Achsenabschnitt.

Wahl einer für das Problem geeigneten Darstellung:

Nullpunkt der absoluten Temperatur



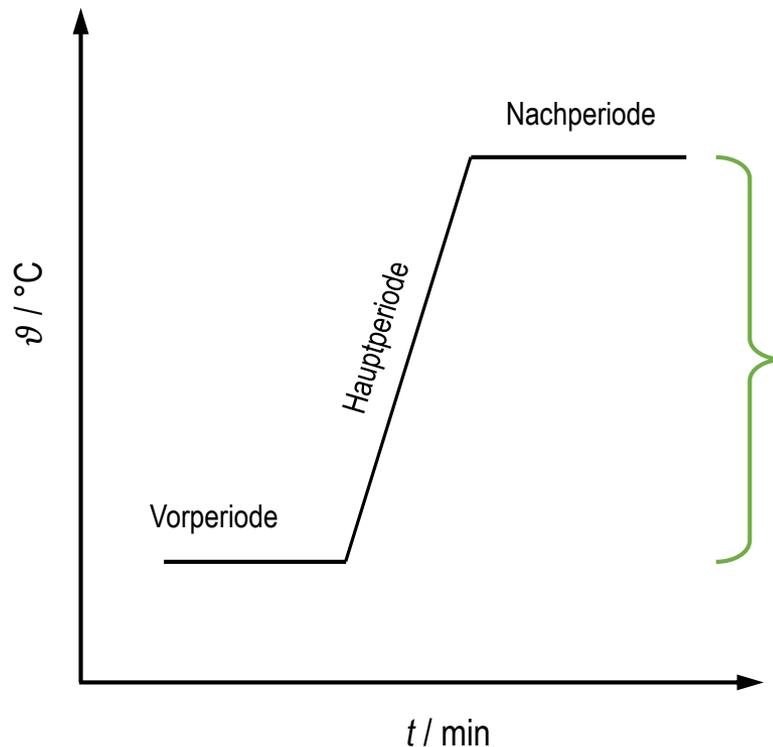
Der gesuchte Wert kann nun direkt abgelesen werden.

$$\vartheta = -\frac{1}{\alpha_0} + \frac{1}{V_0 \cdot \alpha_0} \cdot V$$

Abb. 1.3: Umkehrdarstellung der Messdaten aus Versuch Nr. 3.

Grafische Extrapolation nach DICKINSON:

- Diese Methode findet Anwendung im Versuch Nr. 11 (Neutralisationsenthalpie). Im kalorimetrischen Experiment wird die Temperaturänderung ΔT als Funktion der Zeit registriert, um daraus auf die Wärmetönung der Reaktion schließen zu können.
- Im idealen Fall (praktisch nicht realisierbar) wäre die Temperatur vor und nach der Hauptperiode jeweils konstant und steigt nur während des Ablaufs der Reaktion an.



Temperaturunterschied ΔT zwischen Vor- und Nachperiode soll grafisch bestimmt werden.

Abb. 1.4: Idealfall der kalorimetrischen Messung mit einem anisothermen Kalorimeter.

Grafische Extrapolation nach DICKINSON:

- Bei Messungen mit dem quasi-adiabatischen Kalorimeter erfolgt auch in Vor- und Nachperiode ein geringer Wärmeaustausch mit der Umgebung. Man findet keine Parallelen zur x-Achse. Daher muss grafisch eine Ersatzkurve konstruiert werden, die einen plötzlichen Temperatursprung simuliert:

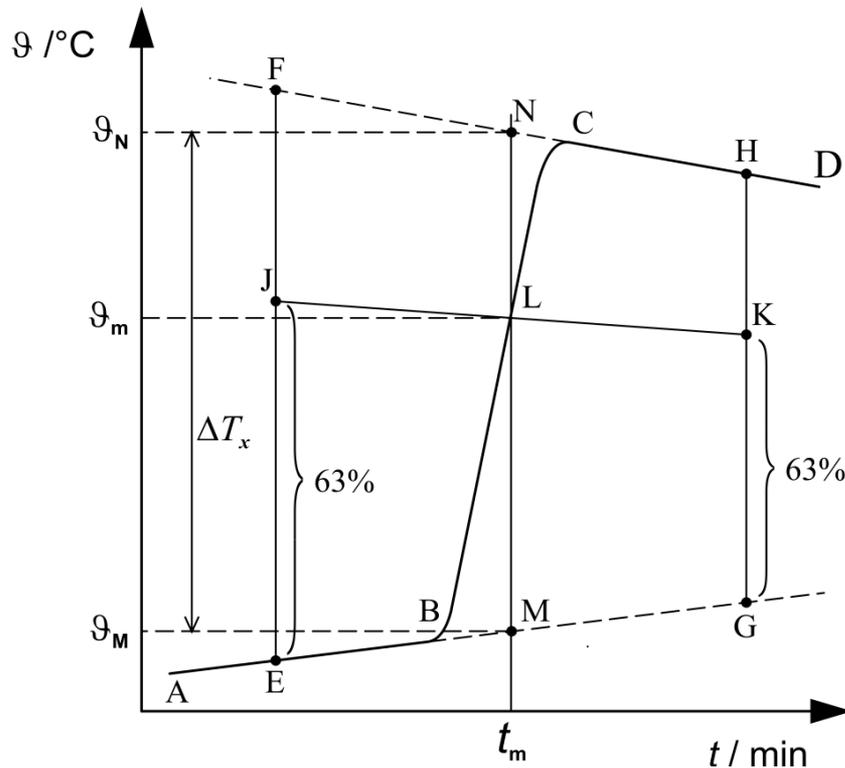


Abb. 1.5: Grafische Extrapolation nach DICKINSON.

- Verlängern der Strecken \overline{AB} und \overline{CD} (Vor- und Nachperiode).
- Einzeichnen der senkrechten Strecken \overline{EF} und \overline{GH} .
- Von Punkt E und Punkt G aus Abtragung von 63% der Streckenlänge (entspricht dem Wert $1 - 1/e$). Man erhält die Punkte J und K.
- Verbinden von J und K, die resultierende Strecke schneidet die Hauptperiode im Punkt L.
- Der Punkt L entspricht der Zeit t_m , zu der 63% der Gesamtwärme entwickelt worden sind.
- Durch L zeichnet man eine Parallele zur y-Achse, welche die Schnittpunkte M und N liefert.
- Von M und N aus trägt man die Temperaturen ϑ_M und ϑ_N ab und erhält so die gesuchte Differenz:

$$\Delta T = \vartheta_N - \vartheta_M$$

Die wichtigsten Rechenregeln für Potenzen und Logarithmen:

- Potenzen mit gleicher Basis:

$$c_1 \cdot a^n + c_2 \cdot a^n = (c_1 + c_2) \cdot a^n$$

$$a^m \cdot a^n = a^{(m+n)}$$

$$\frac{a^m}{a^n} = a^{(m-n)}$$

$$a^{-n} = \frac{1}{a^n}$$

$$(a^m)^n = (a^n)^m = a^{m \cdot n}$$

- Potenzen mit gleichem Exponenten:

$$a^n \cdot b^n = (a \cdot b)^n$$

$$\left(\frac{a^n}{b^n}\right) = \left(\frac{a}{b}\right)^n$$

Die wichtigsten Rechenregeln für Potenzen und Logarithmen:

- Wurzeln:

$$\sqrt[n]{a} = a^{\frac{1}{n}} \qquad \sqrt[n]{a^m} = a^{\frac{m}{n}}$$

- Logarithmen:

Bedeutung: $a^n = b \Leftrightarrow n = \log_a b$

Schreibweise für spezielle Basen: $\log_e b = \ln b$

$$\log_{10} b = \lg b$$

Umrechnen auf andere Basen: $\log_a b = \frac{\log_u b}{\log_u a} = \frac{\ln b}{\ln a}$

Rechenregeln: $\log_a (u \cdot v) = \log_a u + \log_a v$

$$\log_a \left(\frac{u}{v} \right) = \log_a u - \log_a v$$

$$\log_a (u^v) = v \cdot \log_a u$$

spezielle Logarithmen: $\log_a 1 = 0 \qquad \log_a a = 1$

1.5 Mathematisches, Linearisierung von Gleichungen

- Zur Auswertung von Messdaten (grafisch & rechnerisch) sind funktionale Darstellungen in Form von Geraden vorteilhaft. Das Ergebnis ist eingängiger für das Auge und Abweichungen können schnell erkannt werden. Ziel ist also die Darstellung als **lineare Gleichung** der Form:

$$y = a_0 + a_1 \cdot x$$

- Es ist günstig, die Koeffizienten a_i auf diese Weise zu bezeichnen, da der Index mit der Potenz von x übereinstimmt und so z.B. kompliziertere Datenanpassungen auch mit höhergradigen Polynomfunktionen in einheitlicher Schreibweise möglich wären:

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots + a_nx^n$$

- In den seltensten Fällen ist der Zusammenhang zwischen den Messgrößen von vornherein linear. Mit etwas Geschick lassen sich viele Funktionen jedoch durch algebraische Umformung in eine lineare Form überführen. Das bedeutet, die vorgegebene Gleichung wird **linearisiert**.
- Vorteile der Linearisierung:
 - ➡ rascher Überblick über Abweichungen der Messwerte vom theoretischen Verlauf.
 - ➡ Qualität der Messung ist schon per Augenmaß überprüfbar.
 - ➡ gesuchte Größen ergeben sich rechnerisch einfach aus Anstieg und Achsenabschnitt.

Beispiel zur Verdeutlichung der Vorteile:

- Gegeben sei die Funktion $y = 10x^2 - x^3$. Im Experiment bestände nun die Aufgabe darin, die Koeffizienten $a_2 = 10$ und $a_3 = -1$ aus Messwerten x und y zu bestimmen. Im linken Diagramm ist dieser Zusammenhang nur schwer zu erkennen.
- Division der obigen Gleichung durch x^2 liefert: $\frac{y}{x^2} = 10 - x$.
Trägt man nun y/x^2 gegen x auf, erhält man eine Gerade mit Anstieg -1 und Achsenabschnitt 10, also eine in x lineare Beziehung.
- **Knackpunkt:** Wie muss umgeformt werden und was muss auf Abszisse und Ordinate aufgetragen werden, um eine sinnvolle lineare Beziehung zu erhalten?

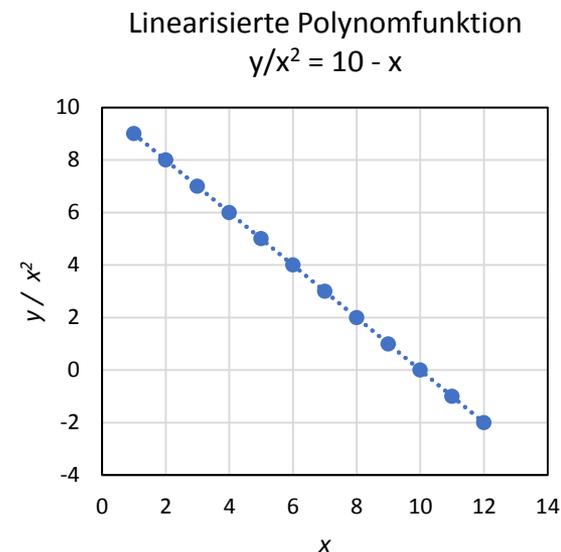
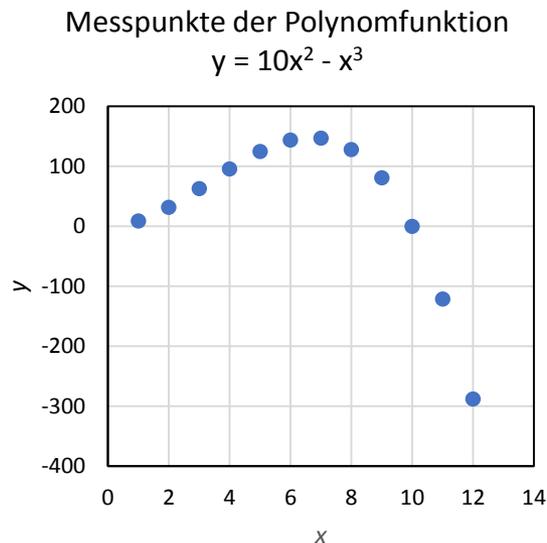


Abb. 1.6:

- a) Wertepaare einer Polynomfunktion.
- b) Linearisierte Polynomfunktion.

1.5 Mathematisches, Linearisierung von Gleichungen

- Es gibt kein allgemeines Rezept zum Umformen von funktionalen Zusammenhängen in lineare Funktionen. Mit etwas Erfahrung und „mathematischem Augenmaß“ findet man zu vielen Funktionen jedoch eine linearisierte Form.
- Im vorangegangenen Beispiel sind wir wie folgt vorgegangen:

gegebene Funktion: $y = a_2x^2 + a_3x^3$

Größe auf der y-Achse: $Y = y/x^2$

Größe auf der x-Achse: $X = x$

linearisierte Gleichung: $Y = a_2 + a_3X$

- Im folgenden sollen einige Beispiele aus dem physikalisch-chemischen Praktikum diskutiert werden.

1.5 Mathematisches, Linearisierung von Gleichungen

- **Beispiel 1: Gesetz von BOYLE-MARIOTTE:**

$$p \cdot V = \text{const.}$$

$$p = \text{const.} \cdot \frac{1}{V}$$

Wir wählen $Y = p$ und $X = 1/V$ und erhalten eine Gerade. Aufgetragen wird also p gegen $1/V$. Der Achsenabschnitt ist hier gleich Null, der Anstieg die Konstante „const“.

- **Beispiel 2: 1. Gesetz von GAY-LUSSAC:**

$$V = V_0 (1 + \alpha_0 \cdot \vartheta)$$

$$V = V_0 + V_0 \cdot \alpha_0 \cdot \vartheta$$

Wir wählen $Y = V$ und $X = \vartheta$ und erhalten den Achsenabschnitt V_0 und den Anstieg $V_0 \cdot \alpha_0$.

- **Wichtig:** Je nach gewählter Auftragsung haben auch Achsenabschnitt a_0 und Anstieg a_1 immer klar definierte Einheiten!

Beispiel 2: Achsenabschnitt $[V_0] = \text{ml}$

Anstieg $[V_0 \cdot \alpha_0] = \text{ml/K}$, nicht $\text{ml}/^\circ\text{C}$, da sonst eventuell Division durch Null!

1.5 Mathematisches, Linearisierung von Gleichungen

- **Beispiel 3:** aus Versuch Nr. 8 (Zerfall des Trisoxalatomanganat(III)-Ions):
ARRHENIUS-Gleichung (Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k)

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{Logarithmieren}$$

$$\ln k = \ln \left(A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \right) = \ln A + \ln \left(e^{-\frac{E_A}{RT}} \right) \quad \text{Rechenregeln mit Logarithmen}$$

$$\ln k = \ln A + \left(-\frac{E_A}{RT} \right) \cdot \ln e$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Auftragung}$$

Durch eine Auftragung von $Y = \ln k$ gegen $X = 1/T$ lässt sich aus dem Anstieg a_1 der Geraden die Aktivierungsenergie E_A der Reaktion ermitteln:

$$a_1 = -\frac{E_A}{R} \quad \text{bzw.} \quad E_A = -R \cdot a_1$$

Diese muss überwunden werden, damit die Reaktion ablaufen kann.

1.5 Mathematisches, Linearisierung von Gleichungen

- **Beispiel 4:** aus Versuch Nr. 9 (Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers)
Chemische Kinetik – Zeitgesetz 1. Ordnung

$$\frac{d[S]}{dt} = -k \cdot [S] \quad \text{differentielles Zeitgesetz}$$

$$\frac{d[S]}{[S]} = -k dt \quad \text{Variablentrennung}$$

$$\ln [S] \Big|_{[S]_0}^{[S]} = -k \cdot t \Big|_0^t \quad \text{Integrieren und Setzen der Integrationsgrenzen}$$

$$\ln [S] - \ln [S]_0 = -k \cdot t - (-k \cdot 0)$$

$$\ln [S] - \ln [S]_0 = -k \cdot t$$

$$\ln [S] = \ln [S]_0 - k \cdot t \quad \text{lineare Form}$$

Mit $Y = \ln[R]$ und $X = t$ ergibt sich eine Gerade, deren Anstieg die Geschwindigkeitskonstante k der untersuchten Reaktion liefert.

1.5 Mathematisches, Linearisierung von Gleichungen

- **Beispiel 5:** aus Versuch Nr. 1 (Dissoziationskonstante schwacher Elektrolyte):
OSTWALD'sches Verdünnungsgesetz (Gleichung (1.11))

$$K_D = \frac{\Lambda^2 \cdot c}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)}$$

Λ – molare Leitfähigkeit

Λ_0 – molare Grenzleitfähigkeit

K_D – Dissoziationskonstante

Messgröße ist die spezifische Leitfähigkeit $\kappa = \Lambda \cdot c$. Ziel ist nun, die Gleichung so zu linearisieren, dass aus dieser Auftragung die Dissoziationskonstante K_D bestimmt werden kann:

$$K_D = \frac{\Lambda^2 \cdot \kappa}{\Lambda \cdot \Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)} = \frac{\Lambda \cdot \kappa}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)}$$

Einsetzen von $c = \kappa/\Lambda$

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{\kappa}{K_D \cdot \Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)}$$

$$\frac{(\Lambda_0 - \Lambda)}{\Lambda} = \frac{\kappa}{K_D \cdot \Lambda_0}$$

$$\frac{\Lambda_0}{\Lambda} - 1 = \frac{\kappa}{K_D \cdot \Lambda_0}$$

$$\frac{\Lambda_0}{\Lambda} = \frac{\kappa}{K_D \cdot \Lambda_0} + 1$$

- **Beispiel 5:**

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{\kappa}{K_D \cdot \Lambda_0^2} + \frac{1}{\Lambda_0}$$

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{K_D \cdot \Lambda_0^2} \cdot \kappa + \frac{1}{\Lambda_0} \quad (\text{Gleichung (1.12)})$$

Durch die Auftragung von $1/\Lambda$ gegen κ erhält man aus dem Achsenabschnitt zunächst die Größe Λ_0 und damit anschließend aus dem Anstieg die gesuchte Dissoziationskonstante K_D .

1.5 Mathematisches, Linearisierung von Gleichungen

- Gleichungen verschiedenster Form lassen sich geeignet linearisieren. Eine Übersicht gibt die folgende Tabelle:

Gleichung	Linearform	Koordinaten	Anstieg	Ordinatenabschnitt
$y = a_2x^2 + a_3x^3$	$\frac{y}{x^2} = a_2 + a_3x$	$\frac{y}{x^2}, x$	a_3	a_2
$y = a_0 + a_1x + a_2x^2$	$\frac{y-a_0}{x} = a_1 + a_2x$	$\frac{y-a_0}{x}, x$	a_2	a_1
$yx = a_0$	$y = a_0 \frac{1}{x}$	$y, \frac{1}{x}$	a_0	–
$yx = a_0$	$\ln y = \ln a_0 - \ln x$	$y, \ln x$	–1	$\ln a_0$
$y = a \cdot e^{bx}$	$\ln y = \ln a + bx$	$\ln y, x$	b	$\ln a$
$y = a \cdot e^{b/x}$	$\ln y = \ln a + b/x$	$\ln y, 1/x$	b	$\ln a$
$y = a^{bx}$	$\ln y = bx \cdot \ln a$	$\ln y, x$	$b \cdot \ln a$	–
$y = a \cdot b^x$	$\ln y = \ln a + x \cdot \ln b$	$\ln y, x$	$\ln b$	$\ln a$
$y = a \cdot x^b$	$\ln y = \ln a + b \cdot \ln x$	$\ln y, \ln x$	$\ln y, \ln x$	$\ln a$

Tab. 1.3: Übersicht über die Linearisierung verschiedener Gleichungen.

- Rechenregeln:

$$\ln(a \cdot b^x) = \ln a + x \cdot \ln b$$

$$\ln(a \cdot e^x) = \ln a + x \cdot \ln e = \ln a + x$$