

Messung der Rekombinationsgeschwindigkeit von Stickstoffatomen mittels der Elektron-Spin-Resonanz (ESR)

Es sollen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die homogene und heterogene Rekombination von Stickstoffatomen bei Zimmertemperatur und einem Druck von ca. 7 mbar gemessen werden. Zur Bildung der Stickstoffatome leitet man molekularen Stickstoff durch eine Mikrowellenentladung. Die Stickstoffatomkonzentration bestimmt man zeitaufgelöst in einem isothermen Strömungssystem mittels der Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)-Spektroskopie. Durch Änderung des Abstandes zwischen Mikrowellenentladungszone und Nachweisvolumen läßt sich die Reaktionszeit variieren. Die Anfangskonzentration der Stickstoffatome wird durch Titration mit NO ermittelt.

Der Aufbau des ESR-Spektrometers besteht aus einem Klystron (Mikrowellenquelle), einer Probenkammer (im Versuchsaufbau ein Strömungsreaktor aus Glas), einem Mikrowellendetektor, der an einen Schreiber angeschlossen ist und zwei Paaren Helmholtzspulen, von denen das eine ein variables homogenes Magnetfeld im Bereich um 0.3 T erzeugt. Das andere Paar moduliert darauf ein Magnetfeld vom 0.1 G mit einer Frequenz von 100 kHz.

Mit diesem Aufbau kann die Absorption der Mikrowellenstrahlung mit konstanter Frequenz in Abhängigkeit von der variablen Magnetfeldstärke beobachtet werden.

Diese Methode kann nur auf Moleküle mit ungepaarten Elektronen angewandt werden. Sie ist damit für Untersuchungen von Entstehung bzw. Reaktionen von Radikalen gut geeignet. Die

Quantenmechanik gibt für den Betrag des Bahndrehimpulses eines Elektrons folgendes Ergebnis:

$$|\vec{l}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

l ist hierbei die Bahndrehimpulsquantenzahl. Die z -Komponente ist gegeben durch:

$$l_z = m_l \hbar$$

Die magnetische Quantenzahl m_l kann Werte von $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ annehmen. Neben dem Bahndrehimpuls hat jedes Elektron noch einen Eigendrehimpuls (Spin). Für diese gilt:

$$\begin{aligned} |\vec{s}| &= \hbar \sqrt{s(s+1)} \\ s_z &= m_s \hbar \end{aligned}$$

Das magnetische Dipolmoment ergibt sich damit zu:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_s &= -g_s \frac{e}{2m_e} \vec{s} \\ |\vec{\mu}_s| &= g_s \mu_B \sqrt{s(s+1)} \end{aligned}$$

Die Spinquantenzahl s kann hierbei nur den Wert $+1/2$ annehmen. Im Falle eines äußeren Magnetfeldes ergibt sich eine Präzessionsbewegung um die z -Achse.

In Mehrelektronensystemen sind die Bahndrehimpulse \vec{l}_i und die spins \vec{s}_i der einzelnen Elektronen zu berücksichtigen. Die Kopplung der Drehimpulse zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} kann mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Kopplungsschemata beschrieben werden. Bei der für leichte Atome gültigen Russel-Saunders-Kopplung wird aus den Einzelbahndrehimpulsen \vec{l}_i und den Einzelspins \vec{s}_i durch Vektoraddition der entsprechende Gesamtdrehimpuls $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ und der Gesamtspin $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ gebildet. Durch Addition erhält man den Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Hierfür gilt ähnlich wie für den Bahndrehimpuls eines einzelnen Elektrons:

$$\begin{aligned} |\vec{J}| &= \hbar \sqrt{s(s+1)} & \text{mit } J &= |J+S|, \dots, |J-S| \\ J_z &= M_J \cdot \hbar & \text{mit } M_J &= J, J-1, \dots, -J \end{aligned}$$

Das mit einem Gesamtdrehimpuls \vec{J} verbundene magnetische Moment ergibt sich nach:

$$\vec{\mu}_J = -g_J \frac{e}{3m_e} \vec{J}$$

Der Faktor g_J (Landé-Faktor) läßt sich wie folgt berechnen:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Befindet sich ein Atom nicht in einem äußeren Magnetfeld, so sind die Zustände mit verschiedenem M_J entartet. Durch anlegen eines Magnetfeldes spalten diese aufgrund des Zeeman-Effekts jedoch in $2J+1$ Zustände mit verschiedener Energie auf, und es können Übergänge zwischen diesen Zuständen beobachtet werden, die der Auswahlregel $\Delta M_J = \pm 1$ genügen. Die potentielle Energie E eines magnetischen Moments $\vec{\mu}$ in einem Magnetfeld \vec{B} ist gegeben durch:

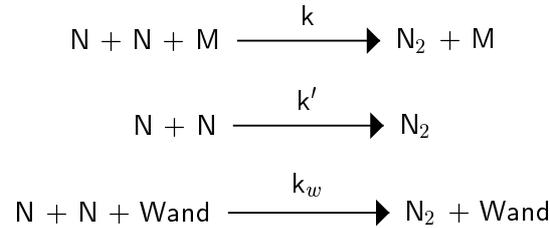
$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B_z = g_J \mu_B M_J B_z$$

Dabei wird angenommen, daß \vec{B} nur eine in z -Richtung homogene Komponente B_z hat. Zwischen zwei benachbarten Niveaus ergibt sich damit eine Energiedifferenz von:

$$\Delta E = \pm g_J \mu_B B_z = h\nu$$

Diese Bedingung wird auch als Resonanzbedingung bezeichnet. Die Aufspaltung im Magnetfeld macht man sich bei der ESR-Spektroskopie zunutze, indem man elektromagnetische Strahlung der Frequenz ν einstrahlt und somit Übergänge zwischen benachbarten Niveaus ($\Delta J = 0$; $\Delta M_J = \pm 1$) induziert. Dabei werden häufig Frequenzen verwendet, die typischerweise im Mikrowellenbereich (≈ 9 GHz) liegen.

Im Versuch sollen die Geschwindigkeitskonstanten der homogenen und heterogenen Rekombination der Stickstoffatome bei Raumtemperatur gemessen werden. Für die Rekombination sind folgende Reaktionen denkbar:



Unter der Annahme, daß alle drei Rekombinationsmöglichkeiten für die N-Atome gegeben sind, wird der zeitliche Abfall der N-Atomkonzentration durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$-\frac{d[N]}{dt} = 2k \cdot [N]^2 \cdot [M] + 2k' \cdot [N]^2 + k_w \cdot [N]$$

Die Lösung der Gleichung lautet:

$$\begin{aligned} \frac{[N]_0}{[N]} &= \frac{a}{k_w} (e^{k_w t} - 1) + e^{k_w t} \\ a &= 2k \cdot [N]_0 \cdot [M] + 2k' \cdot [N]_0 \end{aligned}$$

Da k_w sehr klein ist erhält man mittels Reihenentwicklung:

$$\frac{[N]_0}{[N]} = \left(1 + \frac{a}{k_w}\right) \left(1 + k_w t + \frac{k_w^2 \cdot t^2}{2!} + \dots\right) - \frac{a}{k_w}$$

bricht man die Reihe nach dem linearen Glied ab, so erhält man:

$$\frac{[N]_0}{[N]} = 1 + (2k \cdot [N]_0 \cdot [M] + 2k' \cdot [N]_0 + k_w) \cdot t$$

Die über eine direkte Rekombination entstandenen Stickstoffmoleküle sind so energiereich, daß sie fast vollständig wieder dissoziieren. Daher kann $2k'[N]_0 \approx 0$ gesetzt werden. Damit folgt:

$$\frac{[N]_0}{[N]} = 1 + (2k \cdot [N]_0 \cdot [M] + k_w) \cdot t$$

Für die Intensitäten der ESR-Signale gilt:

$$I_N = a \cdot [N]$$

Trägt man nun k_{ges} gegen $[N]_0$ auf:

$$k_{ges} = 2k \cdot [M] \cdot [N]_0 + k_w,$$

so ergeben sich aus dem Achsenabschnitt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Wand-Rekombination und aus der Steigung die homogene Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante. Um k zu berechnen, ist die Konzentration $[N]_0$ zu bestimmen. Dazu wird dem Stickstoffstrom eine geringe Menge NO zugefügt, welches mit einem Stickstoffatome zu einem N_2 -Moleküle und einem O-Atom reagiert. Mit Kenntnis der Menge an zugegebenem NO und der Abnahme der Intensität des Stickstoffsignals kann $[N]_0$ berechnet somit werden.

Durchführung der Messungen:

Messung des N-Atom-Spektrums:

An Regelventil wurde ein Druck von 1.1 bar Stickstoff eingestellt. Das Feindosierventil wurde so eingestellt, daß ein Volumenstrom von 3.5 Standardcubikzentimetern vorlag. Nachdem die Mikrowellenentladung gezündet wurde, konnte das N-Atom-Spektrum aufgenommen werden.

Messung des NO-Spektrums:

Bei abgestelltem Stickstoffstrom wurde NO in die Apparatur eingeleitet und das Spektrum aufgezeichnet.

Messung des O-Atom-Spektrums:

Bei laufendem Stickstoffstrom wurde soviel NO zugesetzt, daß das N-Atom-Signal verschwunden war. Nach der oben angegebenen Reaktion bildeten sich dabei O-Atome, deren Spektrum aufgenommen wurde.

Messung der Rekombination:

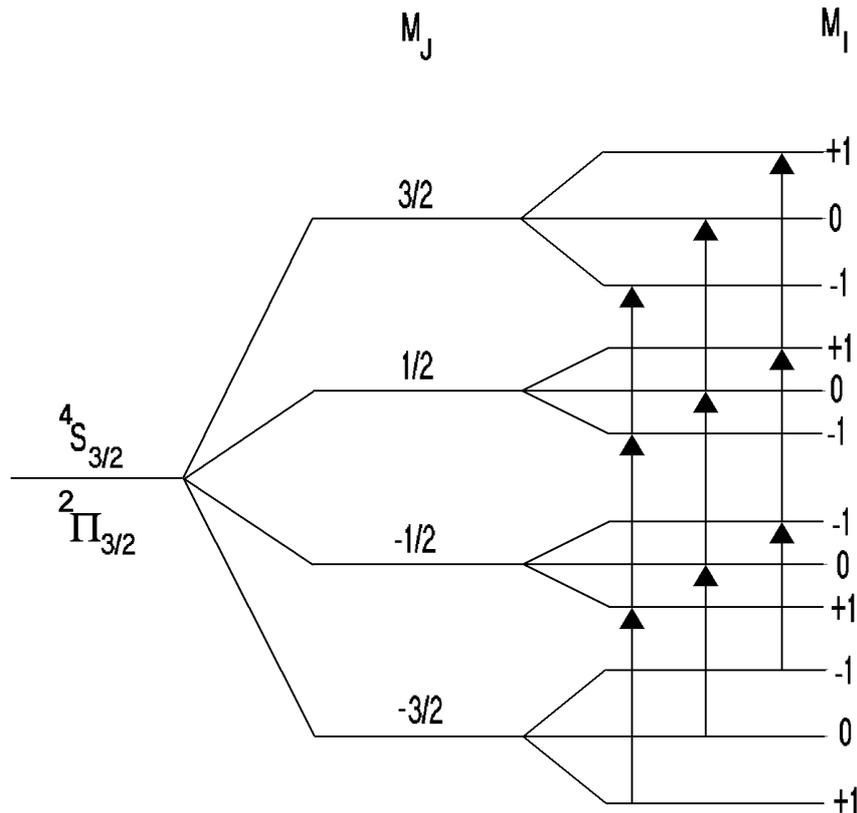
Das Eckventil der Apparatur war soweit geschlossen, daß sich im Reaktor ein Druck von ca. 1.38 mbar einstellte. Dann wurden N-Atom-Spektren bei verschiedenen Sonden-Nachweisvolumen-Abständen aufgenommen. Danach wurde der ursprüngliche Abstand wieder eingestellt und ein weiteres Spektrum aufgenommen, um zu kontrollieren, ob die N-Atom-Konzentration während der Messung konstant geblieben war. Anschließend wurde $[N]_0$ mittels Titration mit NO ermittelt. Die geschah, indem man den NO-Strom so einstellte, daß das ursprüngliche N-Atom-Signal auf ca. die Hälfte der Ausgangsintensität abgesunken war. Der so eingestellten NO-Strom wurde bestimmt, indem man das NO in einen Kolben mit definiertem Volumen einstömen ließ und die für einen Druckanstieg von 1 Torr benötigte Zeit maß.

Diese Messungen wurden für drei verschiedene Leistungen des Mikrowellengenerators (80-120mW) wiederholt.

Auswertung:

Zuordnung der Spektren:

Die Aufspaltungen der Energieniveaus der N-Atome und der NO-Moleküle durch den Zeeman-effekt können in einem Thermchema dargestellt werden, da es sich beim ^{14}N -Atom um einen ($^4S_{3/2}$, $I=1$)-Zustand und beim NO-Molekül um einen ($^2\Pi_{3/2}$, $I=1$)-Zustand handelt.



Das N-Atom zeigt dabei nur drei signale, da die Auflösung des verwendeten Geräts nicht hoch genug ist. Die verschiedenen Übergänge aufgrund verschiedener Werte für M_I werden daher nicht angezeigt. Bei NO ist die Aufspaltung dieser Übergänge größer, und man erhält so neun Signale. Die gemessenen Magnetfeldstärken müssen durch die Formel

$$H_{Calc} = -66.58929G + 1.16272 \cdot H_{Skala} - 9.22619 \cdot 10^{-7} G^{-1} \cdot H_{Skala}^2$$

korrigiert werden.

Zuordnung N-Atom:

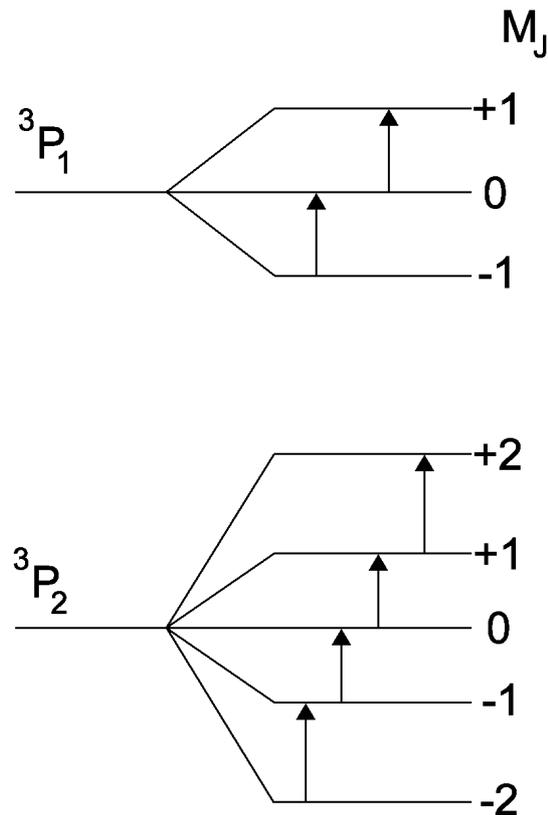
H_{Skala} [G]	H_{Calc} [G]	Übergang
2732.2	3103.3	$M_J = -3/2 \rightarrow -1/2$ mit $M_I = -1, 0, +1$
2735.4	3107.0	$M_J = -1/2 \rightarrow +1/2$ mit $M_I = -1, 0, +1$
2738.7	3110.8	$M_J = +1/2 \rightarrow +3/2$ mit $M_I = -1, 0, +1$

Zuordnung NO-Molekül:

H_{Skala} [G]	H_{Calc} [G]	Übergang
6911.1	7925.0	$M_J = +3/2 \rightarrow +1/2$ mit $M_I = +1$
6935.3	7952.8	$M_J = +3/2 \rightarrow +1/2$ mit $M_I = 0$
6959.9	7981.1	$M_J = +3/2 \rightarrow +1/2$ mit $M_I = -1$
6994.2	8020.6	$M_J = -1/2 \rightarrow +1/2$ mit $M_I = +1$
7017.9	8047.8	$M_J = -1/2 \rightarrow +1/2$ mit $M_I = 0$
7042.1	8075.6	$M_J = -1/2 \rightarrow -1/2$ mit $M_I = -1$
7073.8	8112.1	$M_J = -1/2 \rightarrow -3/2$ mit $M_I = +1$
7098.5	8140.5	$M_J = -1/2 \rightarrow -3/2$ mit $M_I = 0$
7122.2	8167.7	$M_J = -1/2 \rightarrow -3/2$ mit $M_I = -1$

Beim Sauerstoffatom sind bei Raumtemperatur zwei verschiedene Zustände besetzt. Es handelt sich dabei um den 3P_1 - und den 3P_2 -Zustand. Für beide gilt $I=0$. Die unterschiedlichen Überänge des 3P_2 -Zustandes können vom verwendeten Gerät nicht aufgelöst werden. Die energetisch höheren Niveaus des 3P_1 -Zustandes sind nur gering besetzt und somit auch wenig intensiv.

Termschema O-Atom:



Zuordnung O-Atom:

$H_{Skala} [G]$	$H_{Calc} [G]$	Übergang
3645.4	4159.7	3P_1 mit $M_J = 0 \rightarrow 1$
3648.3	4163.1	3P_2 mit $ \Delta M_J = 1$
3651.0	4166.2	3P_1 mit $M_J = -1 \rightarrow 0$

Bestimmung der Mikrowellenfrequenz und der g-Faktoren:

Es gilt:

$$\Delta E = \pm g_J \cdot \mu_B \cot B = h \cdot \nu \text{ mit } \mu_b = \frac{e}{2m_e} \cdot \hbar$$

Für Stickstoff war der Landé-Faktor gegeben als $g_J = 2$. Mit $B = 3107G = 0.3107T$ als Magnetfeldstärke ergibt sich ν zu:

$$\nu = 8.697GHz$$

Mit der errechneten Mikrowellenfrequenz lassen sich nun die Landé-Faktoren von Sauerstoff und Stickstoffmonoxid bestimmen.

g_J für O:

$$\begin{aligned} B &= 4163G = 0,4163T \\ \rightarrow g_{J(O)} &= 1.493 \end{aligned}$$

g_J für NO:

$$\begin{aligned} B &= 8048G = 0,8048T \\ \rightarrow g_{J(NO)} &= 0.772 \end{aligned}$$

Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor:

Für die Strömungsgeschwindigkeit gilt:

$$v = \frac{p_A \cdot \Phi_{N_2}}{p_S \cdot q}$$

Mit:

$$\begin{aligned} p_A &: \text{Standarddruck (1 bar)} \\ \Phi_{N_2} &: \text{Volumenfluß (cm}^3/\text{s)} \\ p_S &: \text{Systemdruck (bar)} \\ q &: \text{Systemquerschnitt (cm}^2\text{)} \end{aligned}$$

Die Höhe des Strömungskörpers betrug $x = 3.5cm$. Damit ergibt sich Φ_{N_2} mit

$$\Phi_{N_2} = (0.27375 + 0.05367 \cdot x + 2.91366 \cdot 10^{-4} \cdot x^2) \frac{cm^3}{s}$$

mit x =Höhe des Strömungskörpers in mm zu:

$$\Phi_{N_2} = 2,508 \frac{cm^3}{s}$$

Aus dem Durchmesser des Reaktors ($d = 2.3cm$) läßt sich der Durchmesser errechnen:

$$q = \frac{1}{4} \cdot \pi \cdot d^2 = 4.155cm^2$$

Der Systemdruck betrug $p_S = 1.38\text{mbar}$. Somit ergibt sich v zu:

$$v = 437.4 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Auftragung N_I gegen die Reaktionszeit (Bestimmung von k_{ges}):

Mit dem Abstand Sonde-nachweisvolumen (s) kann man aus der Strömungsgeschwindigkeit die Reaktionszeit berechnen:

$$t = \frac{s}{v}$$

Mikrowellenleistung: 80 mW

Signalhöhe [cm]	Höhe der Sonde [cm]	Reaktionszeit [ms]
14.30	2	4.57
11.50	8	18.29
18.55	14	32.01
19.90	20	45.72
10.40	26	59.44
17.30	32	73.16
18.75	2	4.57

Der Wert der Signalhöhe bei 2cm Höhe der Sonde wurde zu 16.525cm gemittelt.

Mikrowellenleistung: 100 mW

Signalhöhe [cm]	Höhe der Sonde [cm]	Reaktionszeit [ms]
17.10	2	4.57
18.50	8	18.29
11.00	14	32.01
9.70	20	45.72
9.70	26	59.44
9.30	32	73.16
15.25	2	4.57

Der Wert der Signalhöhe bei 2cm Höhe der Sonde wurde zu 16.175cm gemittelt.

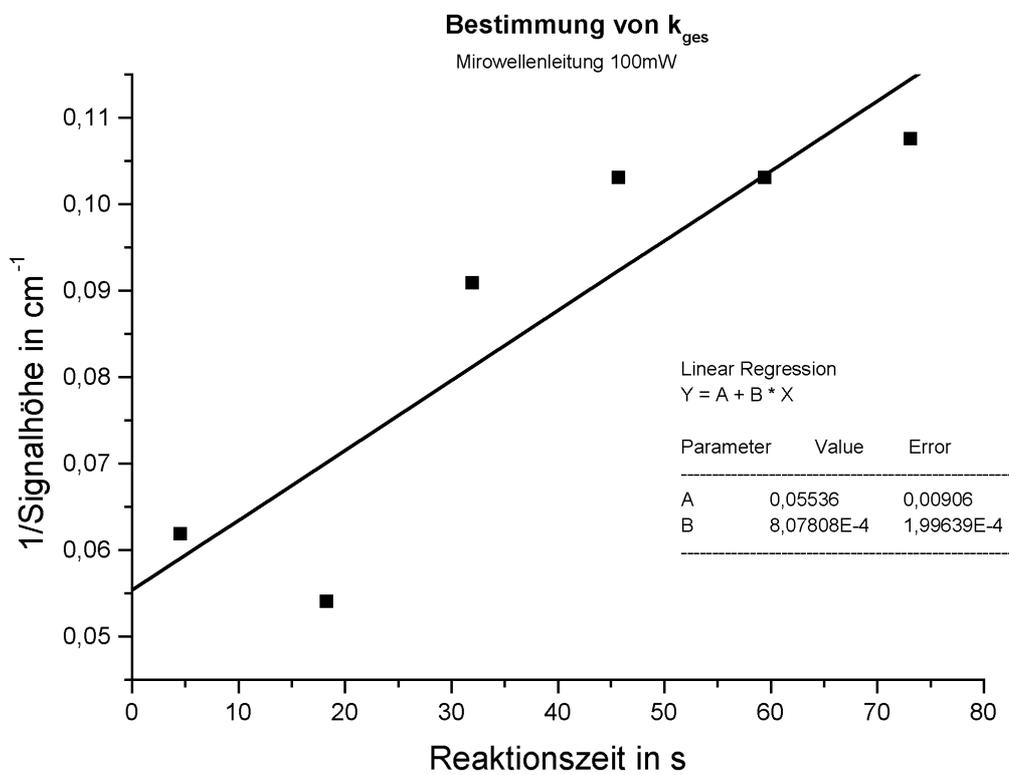
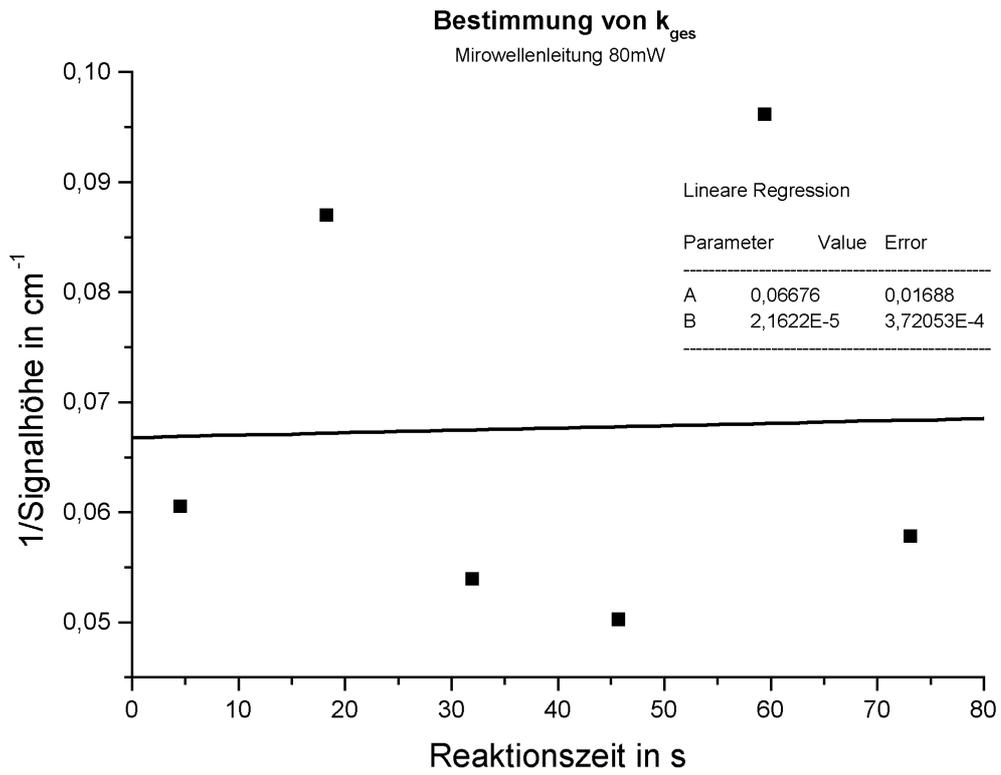
Mikrowellenleistung: 120 mW

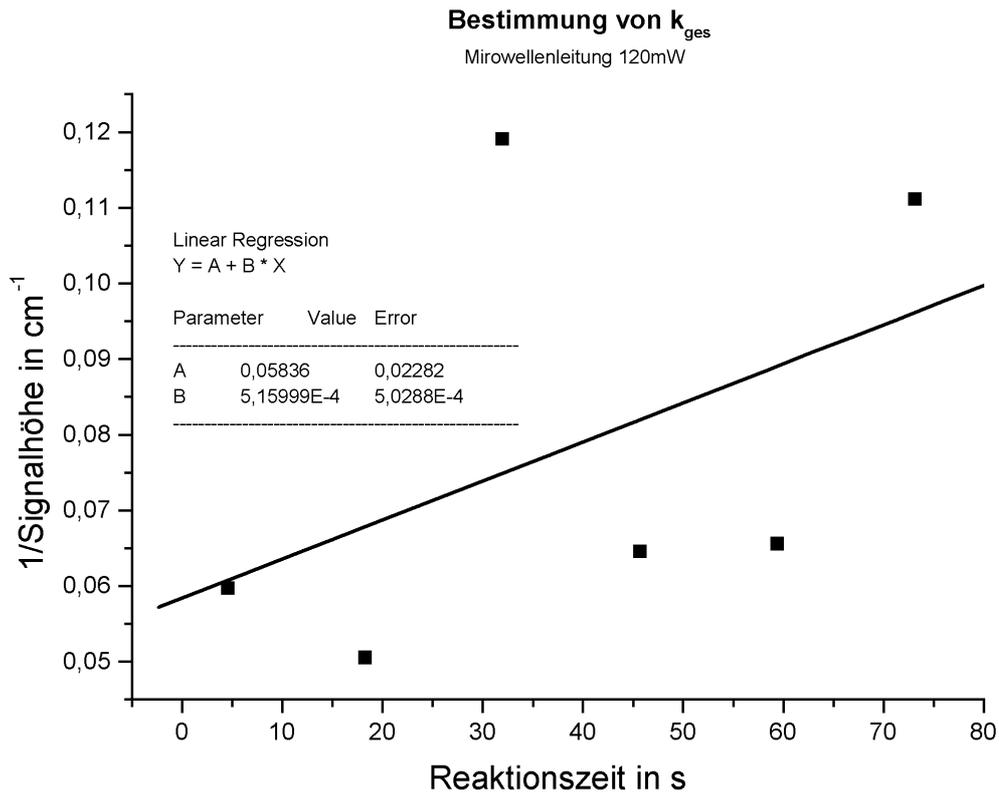
Signalhöhe [cm]	Höhe der Sonde [cm]	Reaktionszeit [ms]
14.10	2	4.57
19.80	8	18.29
8.40	14	32.01
15.50	20	45.72
15.25	26	59.44
9.00	32	73.16
19.40	2	4.57

Der Wert der Signalhöhe bei 2cm Höhe der Sonde wurde zu 16.75cm gemittelt.

Trägt man nun $1/I_N$ gegen die Reaktionszeit auf, so erhält man als Achsenabschnitt bei $t = 0$ $1/I_{0N}$. aus der Steigung m und dem Achsenabschnitt b läßt sich k_{ges} berechnen:

$$k_{ges} = \frac{m}{b} = 2k \cdot [N]_0 \cdot [M] + k_w$$





Durch lineare Regression ergeben sich folgende Werte:

Mikrowellenleistung [mW]	Steigung [(ms · cm) ⁻¹]	Achsenabschnitt [cm ⁻¹]	k_{ges} [s ⁻¹]
80	$2.162 \cdot 10^{-5}$	0.0668	0.324
100	$8.078 \cdot 10^{-4}$	0.0554	14.581
120	$5.160 \cdot 10^{-4}$	0.0584	8.836

Berechnung von $[N]_0$:

Der NO-Fluß läßt sich wie folgt berechnen:

$$\Phi_{NO} = \frac{\Delta p \cdot V_{Kolben}}{p_A \cdot \Delta t}$$

Mit:

- p_A : Standarddruck (1 bar)
- V_{Kolben} : Volumen des Meßkolbens (1166 cm³)
- Δp : Druckanstieg (bar)
- Δt : gestoppte Zeit (s)

Damit ergibt sich:

Mikrowellenleistung [mW]	Δp [bar]	Δt [s]	Φ_{NO} [cm ³ /s]
80	$2.667 \cdot 10^{-3}$	108	$28.79 \cdot 10^{-3}$
100	$1.333 \cdot 10^{-3}$	46	$33.79 \cdot 10^{-3}$
120	$1.333 \cdot 10^{-3}$	98	$15.89 \cdot 10^{-3}$

$[N]_0$ berechnet sich nun wie folgt:

$$[N]_0 = \left(\frac{I_N}{I_N - I_{N+NO}} \right) \cdot \frac{\Phi_{NO} \cdot p_S}{\Phi_{ges} \cdot RT}$$

p_S betrug hierbei 1.38 mbar, T 298 K.

Damit ergeben sich folgende Werte für $[N]_0$:

Mikrowellenleistung [mW]	I_N [cm]	I_{N+NO} [cm]	Φ_{ges} [cm ³ /s]	$[N]_0$ [mol/l]
80	16.525	6.80	2.537	$1.0740 \cdot 10^{-6}$
100	16.175	3.50	2.542	$0.9448 \cdot 10^{-6}$
120	16.750	9.50	2.524	$0.8101 \cdot 10^{-6}$

Auftragung k_{ges} gegen $[N]_0$:

Aus der Gleichung

$$k_{ges} = k_w + 2k[N]_0[N_2]$$

folgt, daß eine Auftragung von k_{ges} gegen $[N]_0$ eine Gerade liefert, deren Steigung $m = 2k[N_2]$ und deren Achsenabschnitt $b = k_w$ ergibt.

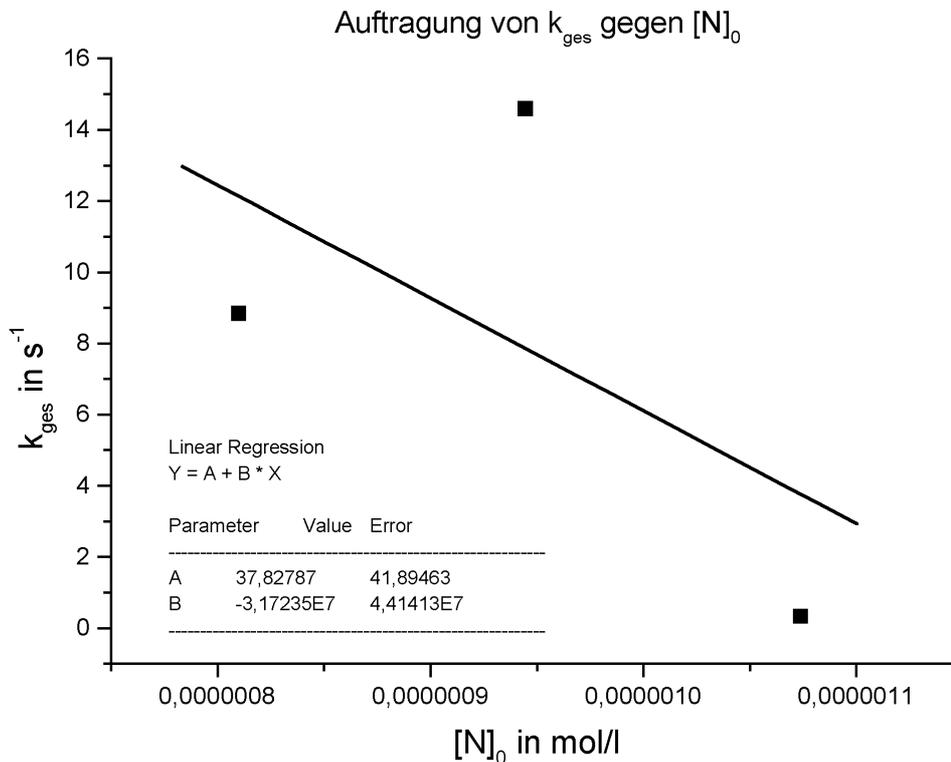
$[N_2]$ läßt sich wie folgt ermitteln:

$$[N_2] + [N] = \frac{n}{V} = \frac{p_S}{RT}$$

$$[N_2] = \frac{p_S}{RT} - [N] = 57.4308 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}} - [N]$$

Da $[N]$ im Vergleich zu $[N]_0$ sehr gering ist, wird dieser Term vernachlässigt. Damit folgt:

$$[N_2] = 57.4308 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$



Die lineare Regression liefert eine Gerade mit der Steigung $m = -3.172 \cdot 10^{-7} \frac{l}{mol \cdot s}$ und dem Achsenabschnitt $b = 37,828s^{-1}$. Damit folgt:

$$\begin{aligned} k &= -2.7618 \cdot 10^{-3} \frac{l^2}{mol^2 \cdot s} \\ k_w &= 37.828s^{-1} \end{aligned}$$

Fehlerbetrachtung:

Fehler der Mikrowellenfrequenz und den Landé-Faktoren:

Die Berechnung der Magnetfeldstärke H_{calc} wird als fehlerfrei angenommen. Die gegebenen Konstanten für die Berechnung der Mikrowellenfrequenz werden auch als fehlerfrei angenommen. Damit werden auch die Mikrowellenfrequenz und die daraus errechneten Landé-Faktoren als fehlerfrei angesehen.

Fehler der Strömungsgeschwindigkeit v :

Für v gilt:

$$v = \frac{p_A \cdot \Phi_{N_2}}{p_S \cdot q}$$

Mit einem angenommenen $\Delta x = 2mm$ ergibt sich der Fehler von Φ_{N_2} zu:

$$\Delta \Phi_{N_2} = \left| \frac{\partial \Phi_{N_2}}{\partial x} \right| \cdot \Delta x = 0.05367 \cdot \Delta x + 2 \cdot 2.291366 \cdot 10^{-4} \cdot x \cdot \Delta x = 0.139 \frac{cm^3}{s} \equiv 5.6\%$$

Der Fehler des Systemdrucks wird auf 0.2 mbar geschätzt. Δv ergibt sich somit zu:

$$\Delta v = \left| \frac{\partial v}{\partial \Phi_{N_2}} \right| \cdot \Delta \Phi_{N_2} + \left| \frac{\partial v}{\partial p_S} \right| \cdot \Delta p_S = \frac{p_A}{p_S \cdot q} \cdot \Delta \Phi_{N_2} + \frac{p_A \cdot \Phi_{N_2}}{p_S^2 \cdot q} \cdot \Delta p_S = 49.52 \frac{cm}{s} \equiv 11.3\%$$

Fehler von k_{ges} :

Für die Reaktionszeit t ergibt sich mit der Sondenhöhe $s = 2cm$ und einem angenommenen Fehler von $\Delta s = 3mm$ folgender Fehler:

$$\Delta t = \left| \frac{\partial t}{\partial v} \right| \cdot \Delta v + \left| \frac{\partial t}{\partial s} \right| \cdot \Delta s = \frac{s \cdot \Delta v}{v^2} + \frac{\Delta s}{v} = 12.04ms \equiv 263.4\%$$

Dies ist der größte Fehler, der bei der Variation der Sondenhöhe auftritt, da sich die Ungenauigkeit Δs bei größeren Werten für s weniger auswirkt. Dieser Fehler wird im Folgenden für alle Höhen s angenommen.

Die Werte für die Signalhöhe sind auch fehlerbehaftet. Mit einer angenommenen Ungenauigkeit von $\Delta I = 2mm$ ergibt sich für die kleinste Signalhöhe (und damit den größten relativen Fehler) von $s = 8.4cm$:

$$\frac{\Delta I}{I} = 2.4\%$$

Der Fehler Δk_{ges} errechnet sich aus:

$$\Delta k_{ges} = \left| \frac{\partial k_{ges}}{\partial m} \right| \cdot \Delta m + \left| \frac{\partial k_{ges}}{\partial b} \right| \cdot \Delta b = \frac{\Delta m}{b} + \frac{m \cdot \Delta b}{b^2}$$

Der relative Fehler, der allein aus dem Steigungs- und Achsenabschnittsfehler der Regressionsgeraden folgt, beträgt dann:

Mikrowellenleistung	$\Delta k_{ges} [s^{-1}]$	rel. Fehler
80 mW	0.565	175.2%
100 mW	5.994	41.1%
120 mW	12.1	136.6%

Bei der Berechnung des Fehlers Δk_{ges} muß man bedenken, daß alle Meßpunkte fehlerhaft sind. Da der Fehler, der durch den Steigungs- bzw. Achsenabschnittsfehler resultiert jedoch so groß ist, kann der Fehler der einzelnen Meßpunkte demgegenüber vernachlässigt werden.

Fehler von $[N]_0$:

Zunächst ist der Fehler $\Delta\Phi_{NO}$ zu ermitteln. Dazu wird der Fehler von Δt zu $\Delta\Delta t = 5s$, der von Δp zu $\Delta\Delta p = 2.667 \cdot 10^{-4} bar$ und der von V_{Kolben} zu $\Delta\Delta V_{Kolben} = 5cm^3$ angenommen. $\Delta\Phi_{NO}$ errechnet sich nach:

$$\Delta\Phi_{NO} = \frac{\Delta\Delta p \cdot V_{Kolben}}{p_A \cdot \Delta t} + \frac{\Delta p \cdot V_{Kolben} \cdot \Delta\Delta t}{p_A \cdot \Delta t^2} + \frac{\Delta p \cdot \Delta V_{Kolben}}{p_A \cdot \Delta t}$$

Damit ergibt sich:

Mikrowellenleistung	$\Delta\Phi_{NO} \frac{cm^3}{s}$	rel. Fehler
80 mW	$4.335 \cdot 10^{-3}$	15.1%
100 mW	$10.578 \cdot 10^{-3}$	31.3%
120 mW	$4.049 \cdot 10^{-3}$	25.5%

Für $\Delta[N]_0$ gilt:

$$\Delta[N]_0 = \left| \frac{\partial[N]_0}{\partial I_M} \right| \cdot \Delta I_N + \left| \frac{\partial[N]_0}{\partial I_N - I_{NO}} \right| \cdot \Delta(I_N - I_{NO}) + \left| \frac{\partial[N]_0}{\partial \Phi_{NO}} \right| \cdot \Delta\Phi_{NO} + \left| \frac{\partial[N]_0}{\partial p_S} \right| \cdot \Delta p_S + \left| \frac{\partial[N]_0}{\partial \Phi_{ges}} \right| \cdot \Delta\Phi_{ges} + \left| \frac{\partial[N]_0}{\partial T} \right| \cdot \Delta T$$

Mit $\Delta I_N = 2mm$, $\Delta(I_N - I_{NO}) = 4mm$, $\Delta\Phi_{ges} = \Delta\Phi_{NO} + \Delta\Phi_{N_2}$, $\Delta p_S = 0.2mbar$ und $\Delta T = 2K$. Damit ergeben sich folgende Fehler:

Mikrowellenleistung [mW]	$\Delta[N]_0$ [$10^{-7} \frac{mol}{l}$]	rel. Fehler [%]
80	4.424	41.2
100	5.361	56.7
120	4.295	53.0

Fehler von k :

k berechnet sich wie folgt:

$$k = \frac{m}{2 \cdot [N]_0} = \frac{m \cdot RT}{2 \cdot p_S}$$

Der Fehler von k ergibt sich damit zu:

$$\Delta k = \left| \frac{\Delta m \cdot RT}{2 \cdot p_S} \right| + \left| \frac{m \cdot RT \cdot \Delta p_S}{2 \cdot p_S^2} \right| + \left| \frac{m \cdot r \cdot \Delta T}{2 \cdot p_S} \right| = 4.39 \cdot 10^{-6} \frac{l^2}{mol^2 \cdot s} \equiv 0.2\%$$

Fehler von k_w :

k_w folgt unmittelbar aus dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden. Der Fehler ist demzufolge:

$$\Delta k_w = \Delta b = 41.89 \text{ s}^{-1} \equiv 111\%$$

Der erhaltene Wert für die Geschwindigkeitskonstante k ist negativ. Dies ist physikalisch sinnwidrig, da dies bedeutet, daß Stickstoffradikale gebildet werden und nicht rekombinieren. Die Konstante k_w dagegen ist so stark fehlerbehaftet, daß sie ebenfalls nicht aussagekräftig ist.

Die Gründe für diese Fehler sind in der Meßapparatur zu suchen. Bei der Messung kam es gelegentlich zu Lufteinbrüchen in den Strömungsreaktor. Außerdem lassen die verschiedenen Intensitäten der Signale bei gleicher Sondenhöhe darauf schließen, daß der Stickstoffstrom nicht konstant blieb bzw. die Mikrowellenentladung keine konstante $[N]$ -Konzentration lieferte.