

Aktivierung V 3.0

von Bernhard Kempf

2001

Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München,

Butenandtstr. 5-13, D 81377 München

1. Allgemeines

Das Programm Aktivierung V 3.0 berechnet, nach Eingabe der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen (mindestens 2 Wertepaare), aus der Eyring-Korrelation die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ (in kJ/mol) und die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ (in J/mol/K), sowie aus der Arrhenius-Korrelation die Aktivierungsenergie E_a (in kJ/mol) und den Wert $\ln A$. Weiterhin ist es möglich, durch Extrapolation aus der Eyring- oder Arrhenius-Korrelation, die Geschwindigkeitskonstante bei beliebiger Temperatur zu berechnen.

Alle Rechenergebnisse werden mit dem maximalen Fehler (siehe 2 g und 2 h) angegeben und es erfolgt eine graphische Darstellung durch einen Eyring- sowie Arrhenius-Plot. Es ist möglich, einen ausgewählten Bereich in den Diagrammen vergrößert darzustellen (einzoomen), wenn mit gedrückter linker Maustaste ein Rechteck von links-oben nach rechts-unten aufgezogen wird. Zurück auf den eigentlichen Ausschnitt (auszoomen) kommt man durch umgekehrtes zeichnen (rechts-unten nach links-oben) eines Rechtecks. Mit gedrückter rechter Maustaste kann das Diagramm verschoben werden.

Der Eyring- bzw. Arrhenius-Plot kann in verschiedene Grafikformate (Metafile(enhanced und standard), Bitmap) exportiert werden. Weiterhin ist es möglich, ein Versuchsprotokoll auszudrucken, die Daten zu laden und zu speichern.

Das Programm Aktivierung V 3.0 ist lauffähig ab Windows 95 und benötigt eine Bildschirmauflösung von mindestens 800 x 600.

Dieses Programm darf weitergegeben werden, sollte jedoch nicht verändert und verkauft werden. Es wird keine Garantie übernommen.

2. Dokumentation des Rechenweges

a) aus den eingegebenen Wertepaaren Temperatur/Geschwindigkeitskonstante wird berechnet

$$T \longrightarrow \frac{1}{T + 273.15}$$

$$k \longrightarrow \ln \frac{k}{T + 273.15} \quad \text{bzw.} \quad k \longrightarrow \ln k$$

b) mit den so berechneten Werten wird eine lineare Regression ($y = ax + b$) für die Eyring-Korrelation und für die Arrhenius-Korrelation durchgeführt.

$$a = \frac{\langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle}{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad b = \langle y \rangle - a \langle x \rangle \quad \text{mit} \quad \langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

$$qx = N \langle x^2 \rangle - N \langle x \rangle^2 \quad qy = N \langle y^2 \rangle - N \langle y \rangle^2 \quad qxy = N \langle xy \rangle - N \langle x \rangle \langle y \rangle$$

$$syx = \sqrt{\frac{qy - \frac{(qxy)^2}{qx}}{N - 2}} \quad sa = \frac{syx}{\sqrt{qx}} \quad sb = sa \sqrt{\langle x^2 \rangle}$$

c) Berechnung der Aktivierungsdaten aus der Eyring-Korrelation

$$\text{Aktivierungsenthalpie} = \frac{-a \times 8.314510}{1000} \quad \text{in kJ/mol}$$

$$\text{Aktivierungsentropie} = 8.314510 \times \left(b - \ln \frac{k_b (= 1.380658 \times 10^{-23})}{h (= 6.6260755 \times 10^{-34})} \right) \quad \text{in J/mol K}$$

d) Berechnung der Aktivierungsdaten aus der Arrhenius-Korrelation

$$\text{Aktivierungsenergie} = \frac{-a \times 8.314510}{1000} \quad \text{in kJ/mol}$$

$$\ln A = b$$

e) Extrapolation aus der Eyring-Korrelation

$$k = T \times e^{\left(\frac{a}{T}+b\right)} \quad \text{mit} \quad a = -\frac{\Delta H^\ddagger}{8.314510} \quad \text{und} \quad b = \frac{\Delta S^\ddagger}{8.314510} + \ln \frac{k_b}{h}$$

f) Extrapolation aus der Arrhenius-Korrelation

$$k = e^{\left(\frac{a}{T}+b\right)} \quad \text{mit} \quad a = -\frac{E_a}{8.314510} \quad \text{und} \quad b = \ln A$$

g) als Fehler wurde immer der maximale Fehler berechnet (Die Anwendung des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes ist nicht möglich, da hier Voraussetzung ist, dass die mit Fehlern behafteten Größen, voneinander unabhängig sein müssen.)

$$\text{maximaler Fehler} = \frac{\text{Maximalwert} - \text{Minimalwert}}{2}$$

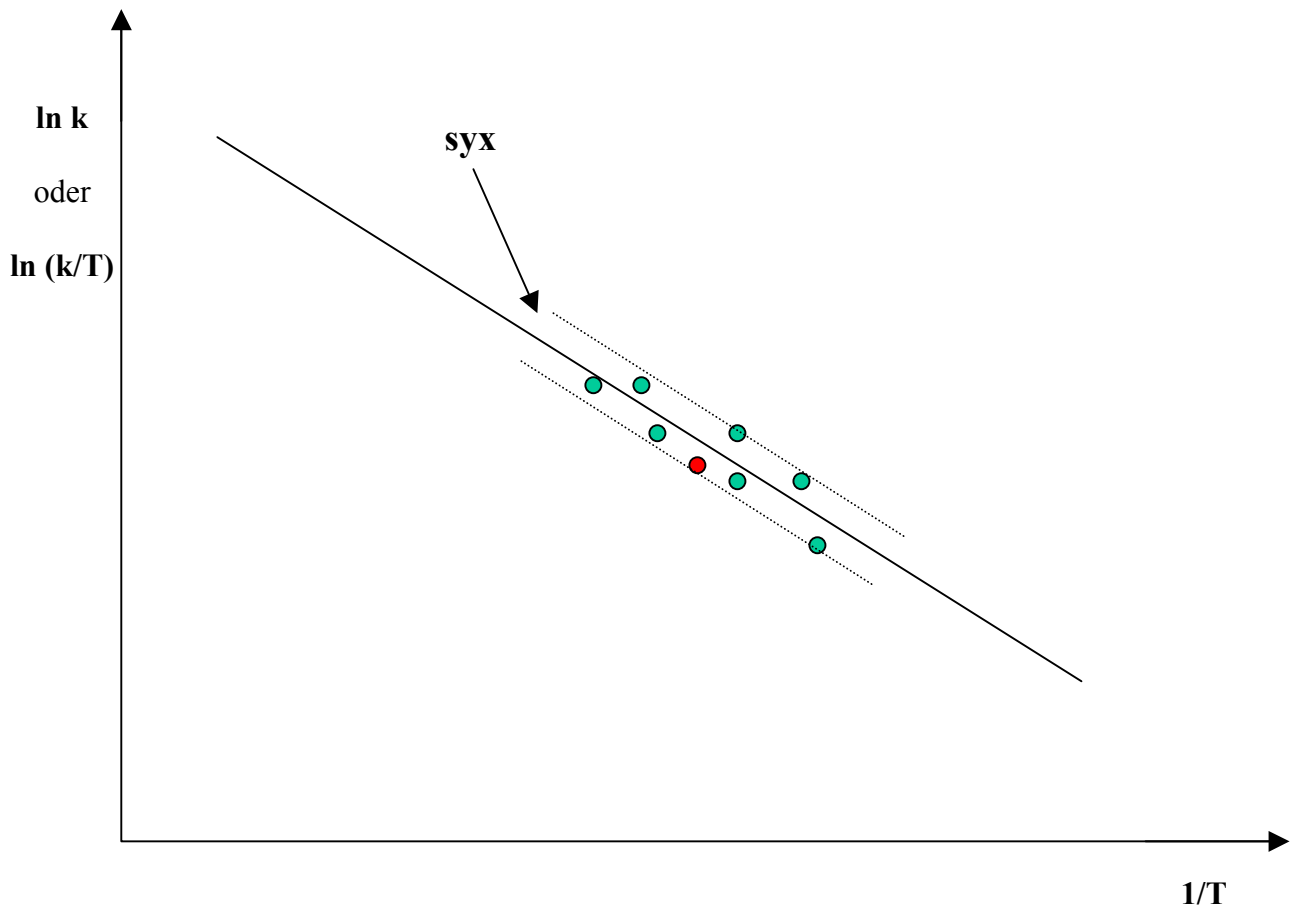
h) Der Fehler der extrapolierten Geschwindigkeitskonstante wurde als maximaler Fehler berechnet.

- die Temperatur, auf welche eine Geschwindigkeitskonstante extrapoliert werden soll, befindet sich innerhalb des Temperaturbereiches der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten

$$\text{Fehler von } k = \frac{\left(e^{\left(\frac{a}{T}+b\right)+s_{yx}}\right) - \left(e^{\left(\frac{a}{T}+b\right)-s_{yx}}\right)}{2} \quad (\text{extrapoliert aus Arrhenius-Korrelation})$$

$$\text{Fehler von } k = \frac{\left(T \times e^{\left(\frac{a}{T}+b\right)+s_{yx}}\right) - \left(T \times e^{\left(\frac{a}{T}+b\right)-s_{yx}}\right)}{2} \quad (\text{extrapoliert aus Eyring-Korrelation})$$

Als Grundlage zur Berechnung des Fehlers dient in diesem Bereich der Fehler des Schätzwertes s_{yx} (siehe 2b).



- die Temperatur, auf welche eine Geschwindigkeitskonstante extrapoliert werden soll, befindet sich außerhalb des Temperaturbereiches der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten.

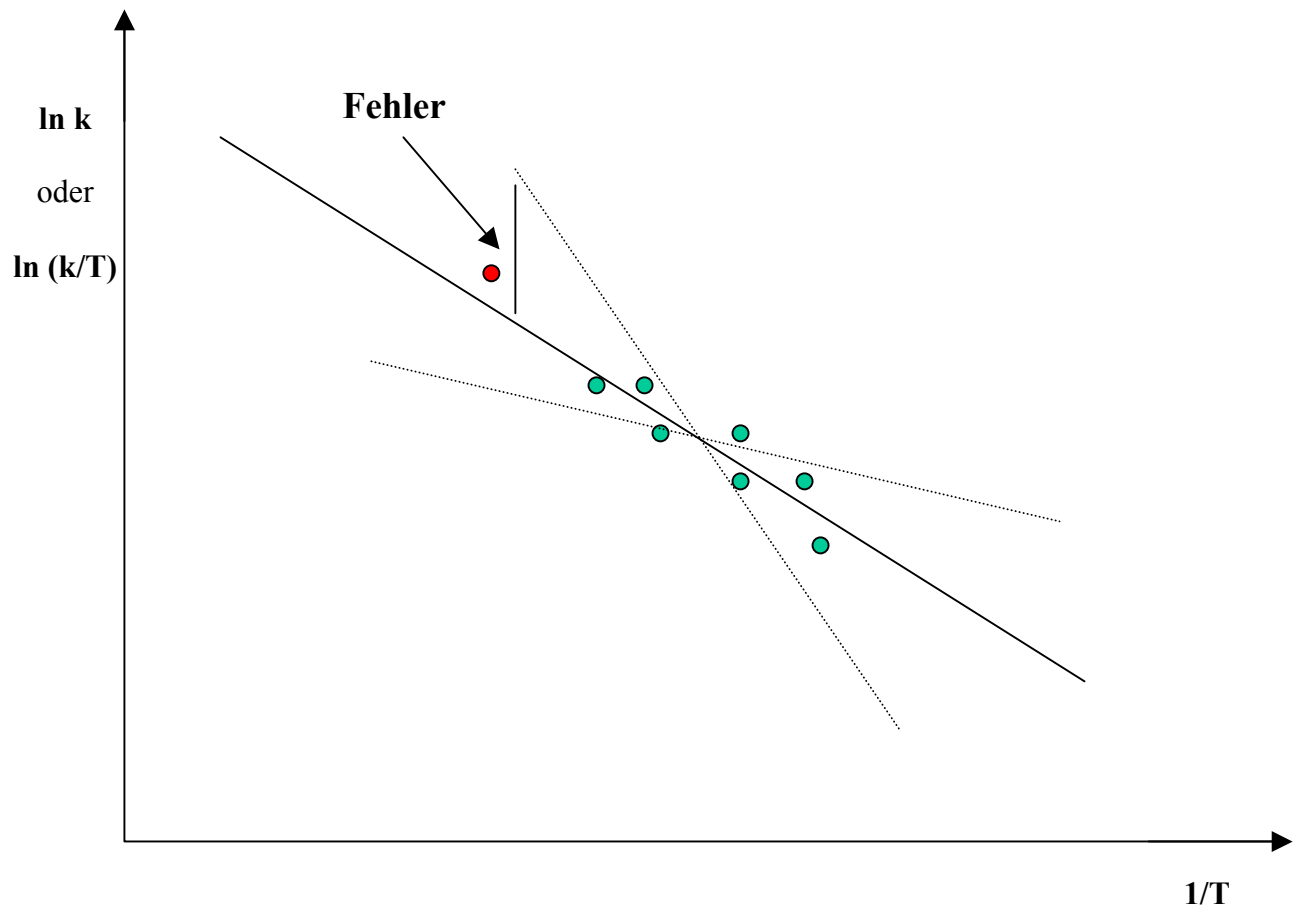
$$\text{Fehler von } k = \frac{e^{\left(\frac{a-sa}{T}\right) + ((a*\text{mittlereTemp})+b) - ((a-sa)*\text{mittlereTemp})} - e^{\left(\frac{a+sa}{T}\right) + ((a*\text{mittlereTemp})+b) - ((a+sa)*\text{mittlereTemp})}}{2}$$

(extrapoliert aus Arrhenius-Korrelation)

Fehler von $k =$

$$\frac{(T * e^{\left(\frac{a-sa}{T}\right) + ((a*\text{mittlereTemp})+b) - ((a-sa)*\text{mittlereTemp})}) - (T * e^{\left(\frac{a+sa}{T}\right) + ((a*\text{mittlereTemp})+b) - ((a+sa)*\text{mittlereTemp})})}{2}$$

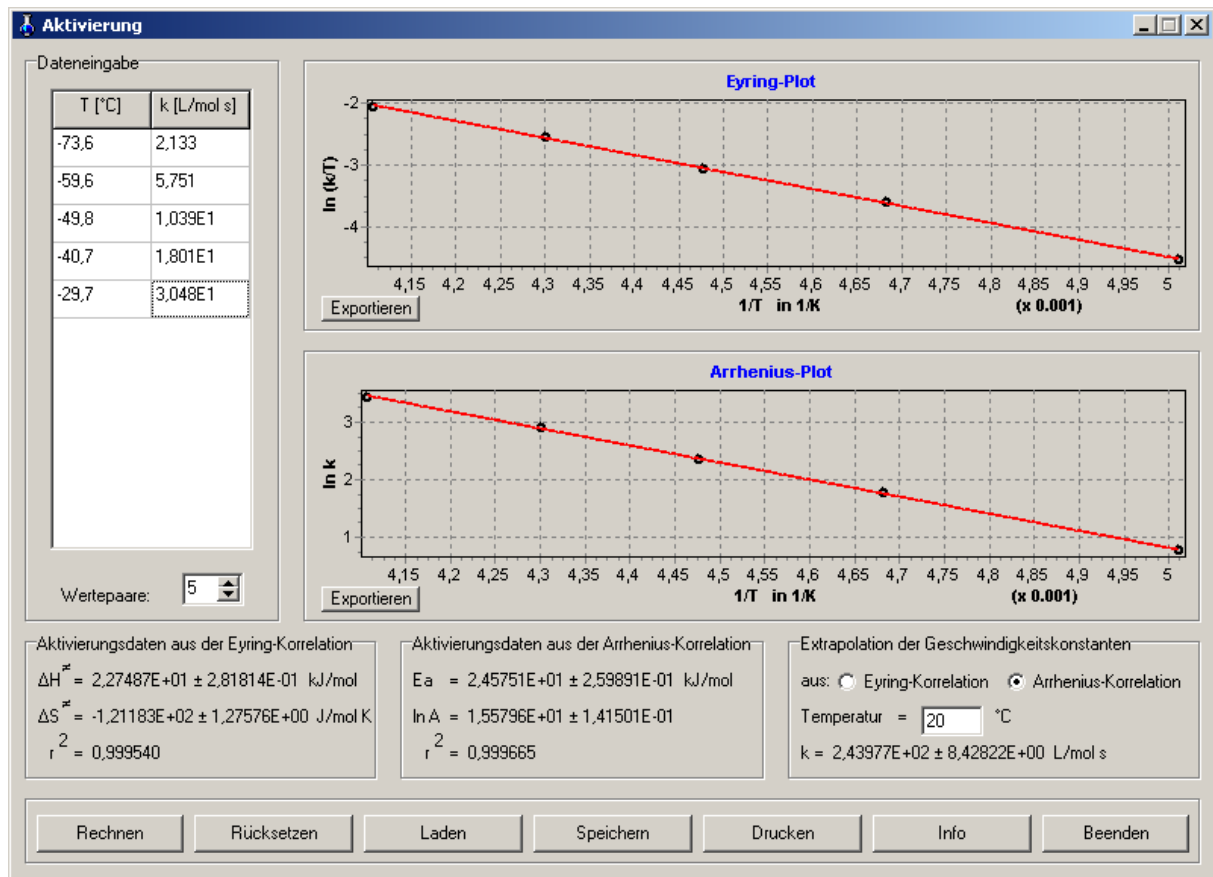
(extrapoliert aus Eyring-Korrelation)



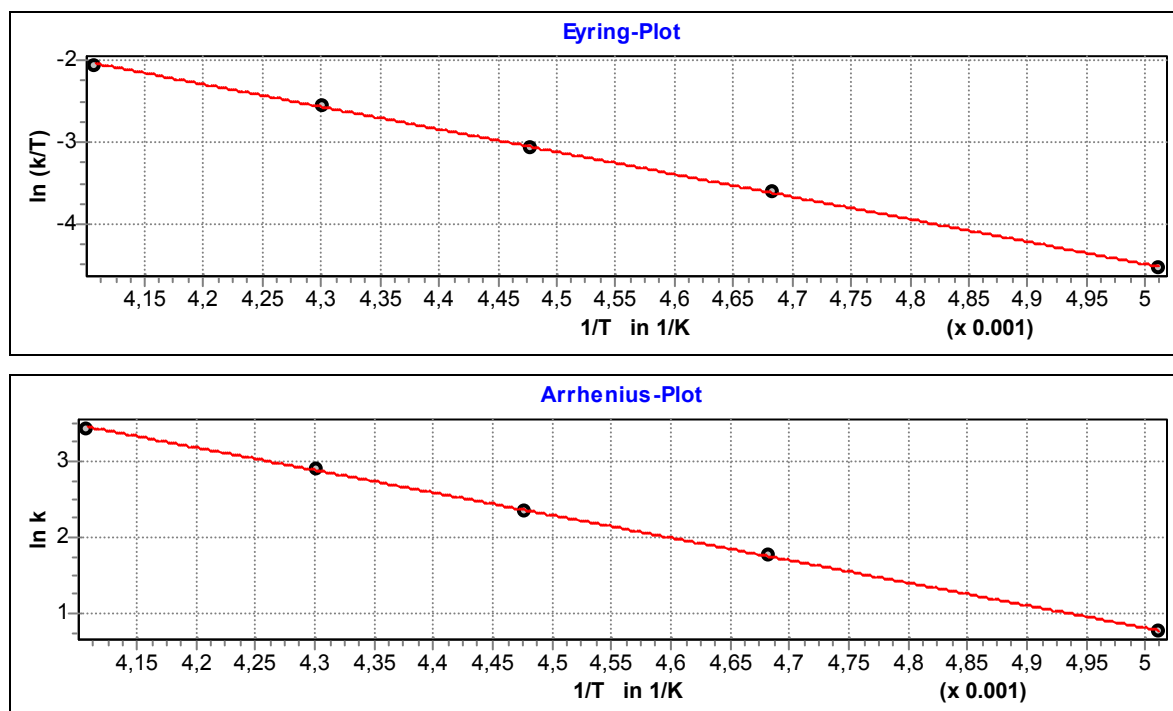
In diesem Bereich ist es günstiger, den Fehler immer größer werden zu lassen, wenn die Temperatur, auf welche eine Geschwindigkeitskonstante extrapoliert werden soll, weit entfernt von der mittleren Temperatur der einzelnen Messwerte (Schnittpunkt der 3 Geraden) liegt. Als Grenzen dienen hier 2 Geraden mit den Steigungen $a+sa$ und $a-sa$ (siehe 2b).

Die in diesem Programm verwendeten Konstanten wurden entnommen aus: CODATA Task Group on Fundamental constants (1986).

3. Screenshot des Programmes Aktivierung V 3.0



4. Als Metafile exportierter Eyring- und Arrhenius-Plot



5. Beispiel eines ausgedruckten Versuchsprotokolls

Versuchsauswertung mit dem Programm Aktivierung V 3.0

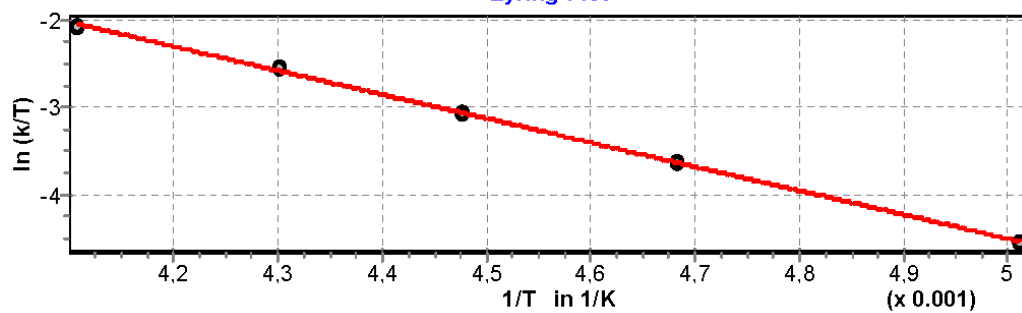
Eingegebene Wertepaare (max. 10 Stück werden angezeigt) im Format T/k:

-73,6/2,133 -59,6/5,751 -49,8/1,039E1 -40,7/1,801E1 -29,7/3,048E1

/ / / / /

Eyring-Korrelation:

Eyring-Plot



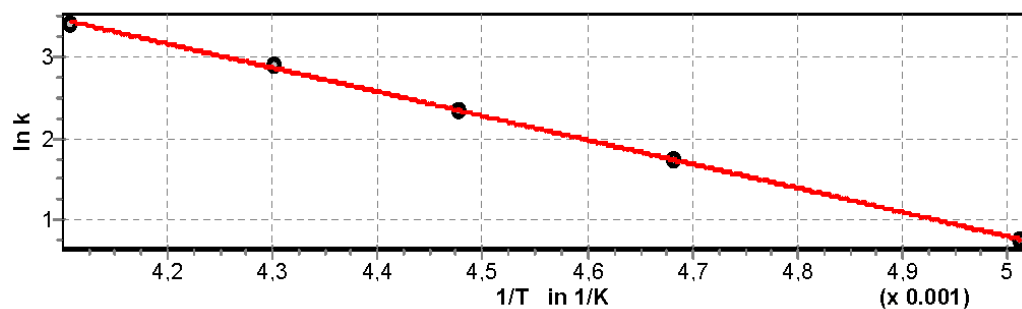
Aktivierungsenthalpie [kJ/mol] = 2,27487E+01 $\pm$ 2,81814E-01

Aktivierungsentropie [J/molK] = -1,21183E+02 $\pm$ 1,27576E+00

Korrelationskoeffizient = 0,999540

Arrhenius-Korrelation:

Arrhenius-Plot



Aktivierungsenergie [kJ/mol] = 2,45751E+01 $\pm$ 2,59891E-01

$\ln A$ = 1,55796E+01 $\pm$ 1,41501E-01

Korrelationskoeffizient = 0,999665

Extrapolation: (aus der Arrhenius-Korrelation)

k (20 °C) = 2,43977E+02 $\pm$ 8,42822E+00 L/mol s