

# A31 Zersetzung von Diacetonalkohol

Gruppe 11: Georg Fleig, Markus Prim

24. Juni 2010



Karlsruher Institut für Technologie  
Institut Physikalische Chemie

Praktikum:

testiert *30.6.10*  
*W. K. Ost*

Betreuer:

# Theoretische Grundlagen

## Zerfall des Diacetonalkohols

Die Reaktionsgleichung für den Zerfall lautet:



Die Reaktion verläuft nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung.  $c_A$  sei die Konzentration des Ausgangsstoffes. Es folgt:  $\frac{dc_A}{dt} = -k c_A$  Integration liefert:

$$c_A = c_A^0 \cdot e^{-kt}$$

## Arrhenius-Gleichung

Mit der Arrhenius-Gl. lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  in einem nicht zu großen Intervall der Temperatur beschreiben.

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

$E_A$ : Aktivierungsenergie

$A$ : präexponentieller Faktor

## Dilatometer

Mit dem Dilatometer messen wir die Volumenzunahme bei obiger Reaktion. Die

Volumenzunahme wird über die Höhenzunahme im Stegrohr bestimmt. Die Höhenzunahme steht in linearem Zusammenhang mit der Konzentration.

## Ziele

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante obiger Reaktion bei  $T_1 = 293\text{K}$  und

$T_2 = 303\text{K}$ . Über diese die Bestimmung der von  $\Rightarrow$  Aktivierungsenergie  $E_A$

und des präexponentiellen Faktors  $A$ .

## Durchführung

Zunächst wird wie in der Versuchsbeschreibung angegeben das Gemisch hergestellt und die Temperatur gebracht. Dann wird der Diacetonealdehyd in das Dilatometer gegeben und der Anstieg der Flüssigkeitssäule über den gegebenen Zeitraum gemessen. Mit der in der Beschreibung gegebenen Gleichung (\*) lässt sich  $k$  grafisch bestimmen. Durch die Bestimmung von  $k$  bei 2 Temperaturen lässt sich mit der Arrheniusgl.  $E_A$  und  $A$  berechnen.

$$(*) \ln(h_j' - h_j) = -kt_j + \ln((h_{\infty} - h_0)(1 - e^{-k\tau}))$$

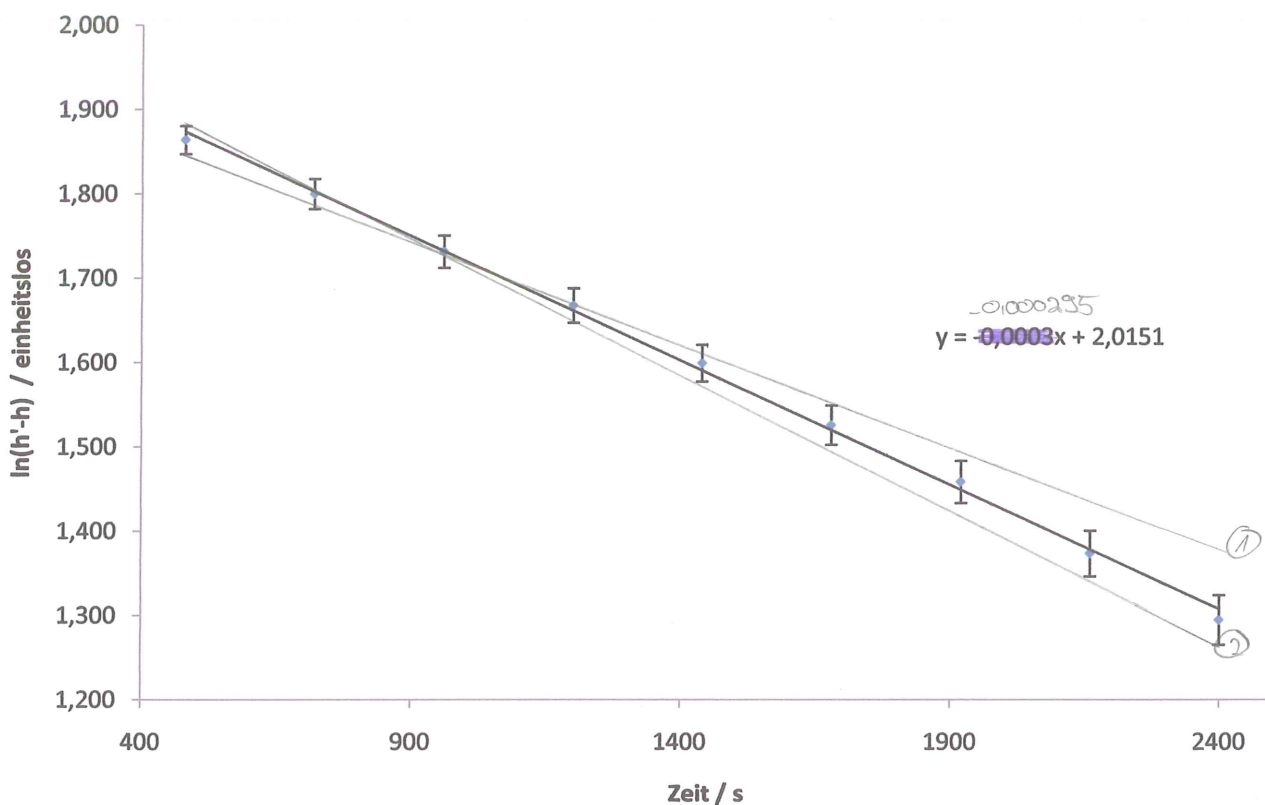
Bedarf keiner Betrachtung, da nur Steigung relevant für die Bestimmung von  $k$

Messergebnisse und Auswertung bei T=293k

t / s	h / cm	ln(h'-h) / einheitslos	Δln(h'-h) / einheitslos
0	0,20		
240	?	entfällt	entfällt
480	2,10	1,864	0,0167
720	2,95	1,800	0,0179
960	3,75	1,732	0,0190
1200	4,50	1,668	0,0204
1440	5,20	1,599	0,0217
1680	5,85	1,526	0,0233
1920	6,45	1,459	0,0250
2160	7,05	1,374	0,0270
2400	7,60	1,295	0,0294
2640	8,10		
2880	8,55		
3120	9,00		
3360	9,40		
3600	9,80		
3840	10,15		
4080	10,45		
4320	10,75		
4560	11,00		
4800	11,25		

Δh'=Δh / cm      0,05

ln(h'-h) bei T=293K

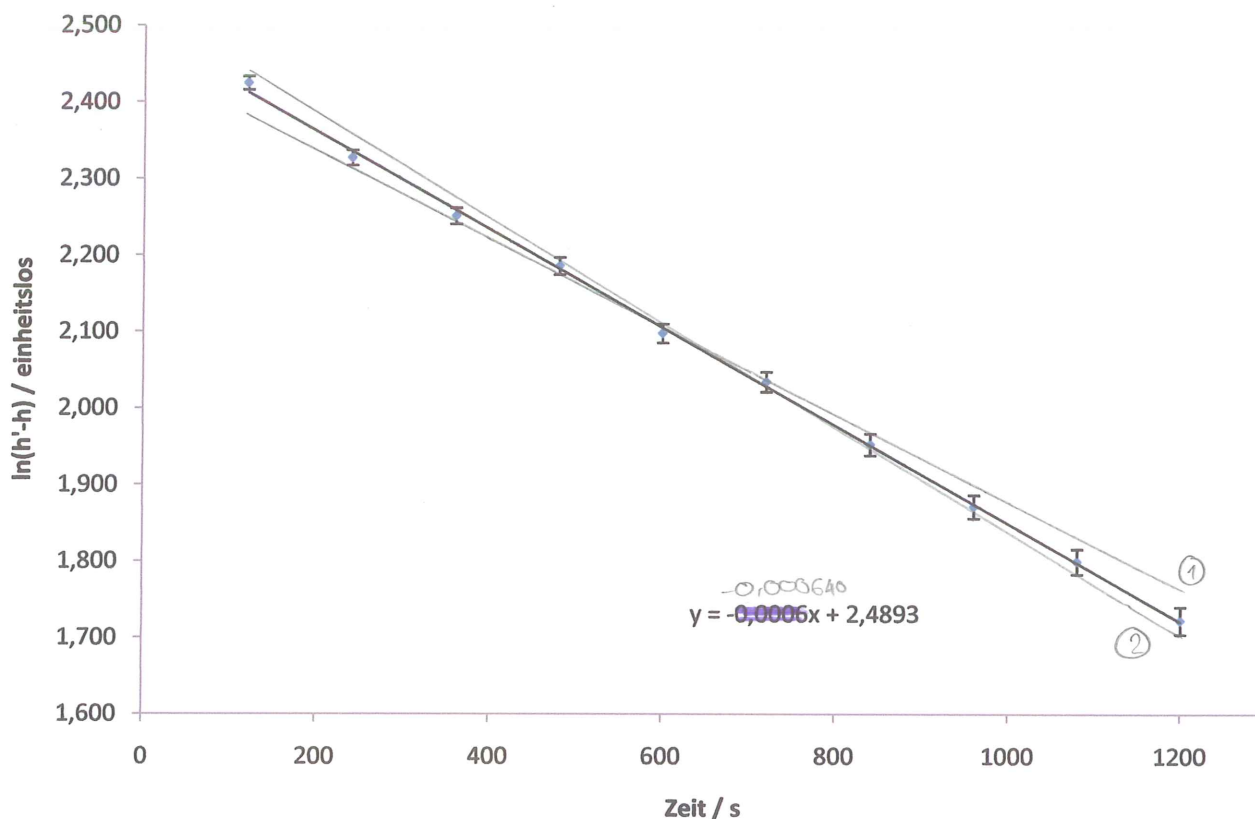


Messergebnisse und Auswertung bei T=303k

t / s	h / cm	ln(h'-h) / einheitslos	Δln(h'-h) / einheitslos
0	3,00		
120	5,10	2,425	0,0088
240	6,85	2,327	0,0098
360	8,25	2,251	0,0105
480	9,50	2,186	0,0112
600	10,80	2,098	0,0123
720	11,85	2,035	0,0131
840	12,90	1,953	0,0142
960	13,90	1,872	0,0154
1080	14,75	1,800	0,0165
1200	15,60	1,723	0,0179
1320	16,40		
1440	17,10		
1560	17,75		
1680	18,40		
1800	18,95		
1920	19,50		
2040	19,95		
2160	20,40		
2280	20,80		
2400	21,20		

Δh'=Δh / cm      0,05

ln(h'-h) bei T=303K





## Auswertung

- 1.) Trägt man  $\ln(h_i - h)$  gegen  $t_i$  auf, erhält man entsprechend der Gleichung aus den theoretischen Grundlagen eine Gerade, deren Steigung  $-k$  ist. Man liest ab:

$$k(293\text{K}) = 0,000295 \frac{1}{\text{s}}$$

$$k(303\text{K}) = 0,000640 \frac{1}{\text{s}} \quad \checkmark$$

Den Fehler von  $\ln(h_i - h)$  erhält man über die Größtfehlerabschätzung. Für den Ablesfehler der Höhe im Steigrohr nehmen wir  $\Delta h_i = \Delta h'_i = 0,05\text{cm}$  an.  $y = \ln(h_i - h)$

$$\Delta y = \left| \frac{\partial y}{\partial h_i} \right| \Delta h_i + \left| \frac{\partial y}{\partial h} \right| \Delta h$$

$$= \frac{\Delta h_i}{h_i - h} + \frac{\Delta h}{h_i - h} = \frac{2 \Delta h_i}{h_i - h}$$

Die berechneten Fehler sind in der Tabelle zu finden.

Durch die eingezeichneten  $y$ -Fehler lässt sich der von  $h$  (der Steigung) grafisch bestimmen.

$T = 293\text{K}$ : Steigung Gerade ①:  $-0,000295$

Steigung Gerade ②:  $-0,00033$

$$k_1: \Rightarrow k(293\text{K}) = (0,000295 \pm 0,000045) \frac{1}{\text{s}}$$

$T = 303\text{K}$ : Steigung Gerade ①:  $-0,00061$

Steigung Gerade ②:  $-0,00066$

$$k_2: \Rightarrow k(303\text{K}) = (0,000640 \pm 0,00003) \frac{1}{\text{s}} \quad \checkmark$$

- 2.) Stellt man folgende Gleichung um, lässt sich  $E_A$  berechnen:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A e^{-\frac{E_A}{RT_1}}}{A e^{-\frac{E_A}{RT_2}}} \Leftrightarrow E_A = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} R = 57,166 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \pm 1,770 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \checkmark$$

Den Fehler  $\Delta E_A$  für  $E_A$  erhält man über die Größtfehlerabschätzung.  $k_1$  und  $k_2$  sind fehlerbehaftet mit  $\Delta k_1 = 0,000045 \frac{1}{\text{s}}$  und  $\Delta k_2 = 0,00003 \frac{1}{\text{s}}$

$$\Delta E_A = \left| \frac{\partial E_A}{\partial k_1} \right| \Delta k_1 + \left| \frac{\partial E_A}{\partial k_2} \right| \Delta k_2$$

$$= \frac{\Delta k_1 \cdot R}{k_1 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} + \frac{\Delta k_2 \cdot R}{k_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = 1,770 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

≠ Ableitungen nach  $T_1$  und  $T_2$  fehlen

→

Bestimmen des Vorfaktors:

$$A_i = k_i \cdot e^{\frac{E_A}{RT_i}} \quad i = 1, 2$$

$$A_1 = 4,586 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{s}}$$

$$A_2 = 4,586 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{s}}$$

$$\left. \begin{array}{l} A_1 = 4,586 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{s}} \\ A_2 = 4,586 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{s}} \end{array} \right\} \Rightarrow A = 4,586 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{s}}$$

Fehler von  $A$ :  $k$  und  $E_A$  sind fehlerbehaftet

$$\Delta A_1 = \left| \frac{\partial A_1}{\partial k_1} \right| \Delta k_1 + \left| \frac{\partial A_1}{\partial E_A} \right| \Delta E_A$$

$$= e^{\frac{E_A}{RT_1}} \Delta k_1 + \frac{e^{\frac{E_A}{RT_1}} k_1 \Delta E_A}{RT_1} = 4,032 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{s}}$$

≠ Ableitung nach  $T_1$  fehlt

entsprechend  $\Delta A_2 = 3,437 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{s}}$

$$\Rightarrow A = (4,586 \pm 4,032) \cdot 10^6 \frac{1}{\text{s}}$$



## Zusatzfragen

1) Reaktionsordnung: Lautet eine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit

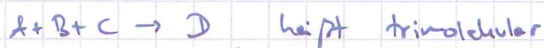
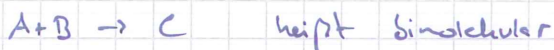
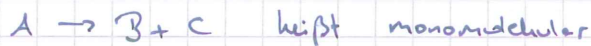
$$\frac{dx}{dt} = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \text{ dann heißen } a, b \text{ Ordnung bezüglich der Komponenten}$$

A und B. Die Gesamtordnung  $n$  der Reaktion ist dann gegeben

$$\text{durch } n = a + b$$

Molekularität: Bei einfachen Reaktion ist sie oft gleich wie die Reaktionsordnung,

hat aber eine andere Bedeutung. Sie gibt an, wieviele Teilchen an einer elementaren Reaktion beteiligt sind.



Reaktionen mit 4 oder mehr Reaktionspartnern werden jedoch nur vermutet

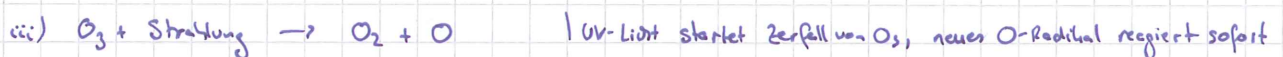
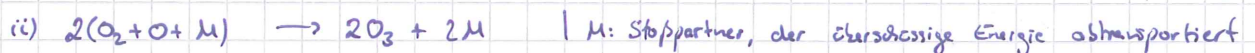
und noch nicht beobachtet. Grund dafür ist, dass die Wahrscheinlichkeit,

dass 4 Teilchen gleichzeitig zusammenstoßen verschwindend gering ist.

trimolekular ist  
bereits  
umstritten

2) Der Chapman-Mechanismus beschreibt die Entstehung und den Zerfall von Ozon. Die

Sauerstoffatome durchlaufen dabei einen Kreislauf:



Dieser Zyklus bewirkt, dass die UV-Strahlung in Reaktionswärme umgewandelt wird

und das für Lebewesen schädliche UV-Licht nicht zu 100% auf der Erdoberfläche ankommt.



## Fehlerdiskussion

Fehler die den Versuch und die Ergebnisse beeinflussen sind:

- Ungenauigkeit des Thermometers  $\rightarrow$  Bestimmung von  $h$  bei falscher Temperatur
- ~~Feder~~ nicht ganz trockene Kapillare  $\rightarrow$  Ungenauigkeit bei Höhenzunahme
- Ablesefehler der Höhe  $\rightarrow$  Ungenauigkeit bei der Bestimmung von  $h$
- Ablesefehler der Zeit  $\rightarrow$  Ungenauigkeit bei der Bestimmung von  $h$

Temp. - fehler  
kann hoch  
bei  
größt fehler als  
Wärme nicht  
vorden

## Quellen

- Vorlesungsmitschrieb
- Peter W. Atkins, "Physikalische Chemie", 3. Auflage  
Wiley VCH, 2001 Weinheim

# Originaldaten

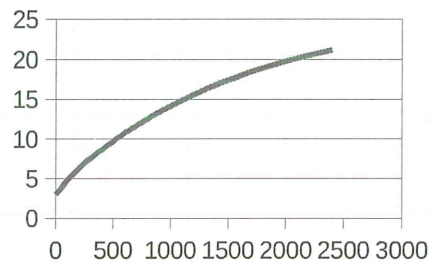
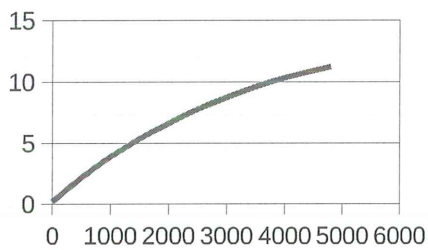
## Versuch A31

T=293K

Zeit / s	Höhe / cm
0	0,2
240	
480	2,1
720	2,95
960	3,75
1200	4,5
1440	5,2
1680	5,85
1920	6,45
2160	7,05
2400	7,6
2640	8,1
2880	8,55
3120	9
3360	9,4
3600	9,8
3840	10,15
4080	10,45
4320	10,75
4560	11
4800	11,25

T=303K

Zeit / s	Höhe / cm
0	3
120	5,1
240	6,85
360	8,25
480	9,5
600	10,8
720	11,85
840	12,9
960	13,9
1080	14,75
1200	15,6
1320	16,4
1440	17,1
1560	17,75
1680	18,4
1800	18,95
1920	19,5
2040	19,95
2160	20,4
2280	20,8
2400	21,2



10ml Pipette	0,075ml
20ml Pipette	0,03ml 2x!
T / K	0,5
H / cm	0,05

24.6.10  
D. E. J.