

Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters - A 32 -

Versuch vom: 1.07.11

Raphael Schmäger und Tobias Reutz
Gruppe 19

11.07.11 Sehr schönes Protokoll, außer einem kleinen
Hersfehler alles perfekt. Das ist das beste Protokoll
in diesem Semester.

Bergsua



Karlsruher Institut für Technologie
Institut Physikalische Chemie

Praktikum: PC-Anfänger

testiert am: 11.07.2011

Betreuer: Bergsua

Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters

Das Ziel des Versuches ist es, die Geschwindigkeitskonstante k der Methylacetatverseifung bei 2 verschiedenen Temperaturen zu bestimmen und daraus den Vorfaktor und die Aktivierungsenergie der Arrheniusgleichung zu berechnen. ✓

Das Zeitgesetz einer Reaktion hängt von der Reaktionsordnung ab. Die wichtigsten Zeitgesetze bei einer einfachen Reaktion ($A \rightarrow B$) sind 0. Ordnung sowie 1. und 2. Ordnung.

Bei der 0. Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0 \quad \text{und somit } [A] = [A_0] - k_0 t \quad \checkmark$$

Bei der Reaktion 1. Ordnung ist $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$ und das Zeitgesetz ist ein exponentieller Abfall. $[A] = [A_0] e^{-k_1 t}$. ✓

Bei der Reaktion 2. Ordnung ist $-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$ und somit $[A] = \frac{[A_0]}{1 + [A_0]k_2 t}$.
gilt nur für $2A \rightarrow \dots$, nicht für $A+B \rightarrow \dots$

In unserem Versuch, bei der Verseifung von Methylacetat sieht die Reaktion folgendermaßen aus: $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{OH}$

Dies ist eine Reaktion 2. Ordnung mit zwei Reaktanden.

$$\text{Die Lösung davon ist: } k \cdot t = \frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{(a-x)b}{(b-x)a} \right] \quad \checkmark$$

wobei a und b die Anfangskonzentrationen von $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ bzw. OH^- sind und x die Konzentration

eines der Produkte. (Der genaue Mechanismus wird in den Zusätzungen behandelt).

↓
Auswertung

Die Konzentrationen werden in unserem Versuch über eine Leitfähigkeitsmessung gemessen.

Dabei wird ausgenutzt, dass bei der Reaktion das gut leitende OH^- Ion durch das deutlich schlechter leitende Acetat-Ion ersetzt wird.

Die Leitfähigkeit nimmt also im Verlauf der Reaktion ab und erreicht das Minimum, wenn die Reaktion vollständig abgelaufen ist.

Die Konzentrationen können dann über die gemessene Leitfähigkeit und die Äquivalentleitfähigkeit der entsprechenden Ionen berechnet werden.

$$b = \frac{k_b}{(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-})} \checkmark$$

$$a = \frac{k_b - k_a}{\Delta \lambda} \checkmark$$

$$x(t) = \frac{k_b - k(t)}{\Delta \lambda} \checkmark$$

Aus den Geschwindigkeitskonstanten lässt sich dann die Aktivierungsenergie und der Vorfaktor der Arrhenius-Gleichung berechnen.

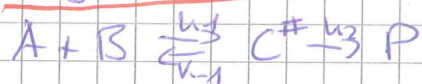
$$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \checkmark$$

Die Geschwindigkeitskonstanten ~~lassen~~ und somit die Konstanten der Arrhenius-Gleichung lassen sich ~~aus~~ auch aus der Stoßtheorie und der Theorie des aktivierten Komplexes herleiten.

Bei der Stoßtheorie berechnet man die Anzahl der Stöße zwischen den Molekülen. Man beachtet außerdem, dass es eine gewisse Mindestenergie benötigt, damit die Reaktion stattfindet. Beachtet man noch das Line of center model findet man aus dieser Theorie:

$$k = 6 N_A \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \checkmark$$

Bei der Theorie des aktivierten Komplexes benutzt man den Übergangszustand (der Punkt höchster Energie entlang des Weges minimale Energie). Der Übergangszustand wird als Reaktionsintermediat angenommen, *das ist unbedeutend; er ist es nämlich nicht!*



mit $k = \frac{k_2}{k_{-1}}$ erhält man $\frac{d[P]}{dt} = k k_2 [A][B]$

k lässt ~~er~~ sich aus $RT \ln k = -\Delta G$ berechnen, ** besser direkt aus der Zustandssumme*

Um k und k_2 genauer zu berechnen muss man sich die Energien, die Zustandssummen und die magnetische Schwingung genauer anschauen. Man erhält dann die Eyring Gleichung, ✓

Auswertung der Messergebnisse

Aus den gemessenen Leitfähigkeiten $k_b, k_a, k(t)$ lassen sich die Anfangskonzentrationen des Esters (a) und der OH^- Ionen (b) sowie die Konzentration der gebildeten Acetat-Ionen ($x(t)$) berechnen.

Formeln zur Berechnung:

$$b = \frac{k_b}{(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{OH}^-})} = \frac{k_b}{(198 + \frac{3,7}{\alpha}(T-18^\circ\text{C}))} \quad T \text{ in } ^\circ\text{C}$$

$$a = \frac{k_b - k_a}{\Delta\lambda} \quad \text{mit } \Delta\lambda = \left\{ 135 + \frac{2,1}{\alpha}(T-18^\circ\text{C}) \right\}$$
$$x(t) = \frac{k_b - k(t)}{\Delta\lambda}$$

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{(a-x)b}{(b-x)a} \right]$$

Fehlerberechnung:

Wir nehmen folgende Ungenauigkeiten an:

Zeitmessung: $\pm 1\text{s}$ ✓

Leitfähigkeitsmessung: $\pm 0,1 \frac{\text{ms}}{\text{cm}}$ ✓

Temperaturmessung: $\pm 0,1\text{K}$ ✓

Mit der Größtfehlerabschätzung:

$$\Delta b = \left| \frac{\Delta k_b}{(198 + 3,7(T-18^\circ))} \right| + \left| \frac{-k_b \cdot 3,7 \Delta T}{(135 + 3,7T)^2} \right|$$

$$\Delta a = \left| \frac{\Delta k_b}{97,2 + 2,1T} \right| + \left| \frac{\Delta k_a}{97,2 + 2,1T} \right| + \left| \frac{(k_b - k_a) \cdot 2,1 \Delta T}{(97,2 + 2,1T)^2} \right|$$

$$\Delta x = \left| \frac{\Delta k_b}{97,2 + 2,1T} \right| + \left| \frac{\Delta k(t)}{97,2 + 2,1T} \right| + \left| \frac{(k_b - k(t)) \cdot 2,1 \Delta T}{(97,2 + 2,1T)^2} \right|$$

$$\Delta k = \left| \frac{\partial k}{\partial t} \Delta t \right| + \left| \frac{\partial k}{\partial a} \Delta a \right| + \left| \frac{\partial k}{\partial b} \Delta b \right| + \left| \frac{\partial k}{\partial x} \Delta x \right| \quad \checkmark$$

$$\text{mit: } \frac{\partial k}{\partial t} = -\frac{1}{t^2} \frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{(a-x)b}{(b-x)a} \right]$$

$$\frac{\partial k}{\partial a} = -\frac{1}{t} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] \frac{1}{(a-b)^2} + \frac{1}{t} \frac{1}{(a-b)} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

$$\frac{\partial k}{\partial b} = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] \frac{1}{(a-b)^2} + \frac{1}{t} \frac{1}{(a-b)} \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{(b-x)} \right)$$

$$\frac{\partial k}{\partial x} = \frac{1}{t} \frac{1}{(a-b)} \left[\frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)} \right]$$

Die Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Temperatur ergeben sich dann aus dem Mittelwert mit Standardabweichung.

A32 Verseifungsgeschwindigkeit eines Ester
Messung bei 18,7°C

Temp / K	Zeit / min	Leitfähigkeit / mS*cm ⁻¹	Konzentration Acetation		k / l*mol ⁻¹ *s ⁻¹	Fehler
			x(t) / mol*l ⁻¹	Fehler		
18,7	0	11,30	0,000	0,0015		
18,8	1	10,25	0,008	0,0031	0,0981	0,0581
	2	9,48	0,013	0,0043	0,1050	0,0623
	3	9,00	0,017	0,0050	0,1041	0,0683
	4	8,63	0,020	0,0056	0,1055	0,0787
	5	8,37	0,021	0,0060	0,1052	0,0889
	6	8,17	0,023	0,0063	0,1051	0,1007
18,7	7	8,02	0,024	0,0065	0,1043	0,1126
	8	7,90	0,025	0,0067	0,1038	0,1261
	9	7,80	0,026	0,0069	0,1038	0,1425
	10	7,73	0,026	0,0070	0,1022	0,1557
	11	7,66	0,027	0,0071	0,1027	0,1773
	12	7,61	0,027	0,0071	0,1019	0,1962
	13	7,57	0,027	0,0072	0,1008	0,2154
	14	7,54	0,028	0,0073	0,0991	0,2319
	15	7,51	0,028	0,0073	0,0985	0,2562
	16	7,49	0,028	0,0073	0,0966	0,2729
	17	7,47	0,028	0,0074	0,0956	0,2964
	18	7,45	0,028	0,0074	0,0953	0,3299
	19	7,44	0,028	0,0074	0,0930	0,3426
	20	7,42	0,028	0,0074	0,0943	0,4018
	21	7,41	0,029	0,0075	0,0932	0,4327
	22	7,41	0,029	0,0075	0,0890	0,4130
	25	7,39	0,029	0,0075	0,0852	0,4896
	28	7,37	0,029	0,0075	0,0848	0,6625
	30	7,37	0,029	0,0075	0,0792	0,6183
	35	7,36	0,029	0,0075	0,0728	0,7104
	40	7,35	0,029	0,0075	0,0699	0,9374
	45	7,34	0,029	0,0076	0,0715	1,6757
	50	7,33	0,029	0,0076		
	55	7,33	0,029	0,0076		
	60	7,33	0,029	0,0076		



Messung bei 18,7°C

		Fehler
Anfangskonzentration NaOH	0,05633 mol/l ✓	0,00060
Anfangskonzentration Ester	0,02909 mol/l ✓	0,00151

Geschwindigkeitskonstante

Mittelwert	0,0950 $\frac{1}{\text{mol s}}$
Standardabweichung	0,0108 $\frac{1}{\text{mol s}}$

A32 Verseifungsgeschwindigkeit eines Ester
Messung bei 30°C

Temp / K	Zeit / min	Leitfähigkeit / mS*cm ⁻¹	Konzentration Acetation			k / l*mol ⁻¹ *s ⁻¹	Fehler
			x(t) / mol*l ⁻¹	Fehler			
30	0	10,84	0,000	0,0012			
	1	8,27	0,016	0,0046	0,5510	0,4335	
30	2	7,85	0,019	0,0052	0,4072	0,4065	
	3	7,61	0,020	0,0055	0,3524	0,4396	
	4	7,47	0,021	0,0057	0,3162	0,4768	
	5	7,37	0,022	0,0058	0,2940	0,5347	
	6	7,31	0,022	0,0059	0,2721	0,5742	
	7	7,27	0,022	0,0059	0,2525	0,6029	
29,9	8	7,24	0,022	0,0060	0,2361	0,6303	
	9	7,22	0,023	0,0060	0,2203	0,6417	
30	10	7,21	0,023	0,0060	0,2035	0,6220	
	11	7,20	0,023	0,0060	0,1901	0,6121	
	12	7,19	0,023	0,0060	0,1793	0,6111	
	13	7,18	0,023	0,0060	0,1706	0,6187	
	14	7,18	0,023	0,0060	0,1584	0,5745	
	15	7,17	0,023	0,0061	0,1527	0,5930	
	16	7,17	0,023	0,0061	0,1432	0,5559	
	17	7,17	0,023	0,0061	0,1347	0,5232	
	18	7,16	0,023	0,0061	0,1317	0,5520	
	19	7,16	0,023	0,0061	0,1248	0,5229	
	20	7,16	0,023	0,0061	0,1186	0,4968	
	21	7,16	0,023	0,0061	0,1129	0,4731	
	22	7,16	0,023	0,0061	0,1078	0,4516	
	25	7,15	0,023	0,0061	0,0985	0,4495	
	28	7,15	0,023	0,0061	0,0879	0,4014	
	30	7,14	0,023	0,0061	0,0855	0,4305	
	35	7,13	0,023	0,0061	0,0767	0,4328	
	40	7,12	0,023	0,0061	0,0706	0,4570	
	41	7,12	0,023	0,0061	0,0689	0,4459	
	42	7,12	0,023	0,0061	0,0672	0,4353	
43	7,12	0,023	0,0061	0,0657	0,4251		
44	7,11	0,023	0,0061	0,0681	0,5223		
45	7,11	0,023	0,0061	0,0666	0,5107		
46	7,11	0,023	0,0061	0,0652	0,4996		
47	7,11	0,023	0,0061	0,0638	0,4889		
48	7,11	0,023	0,0061	0,0625	0,4787		
49	7,11	0,023	0,0061	0,0612	0,4690		
50	7,10	0,023	0,0062	0,0644	0,6163		
51	7,10	0,023	0,0062	0,0632	0,6042		
52	7,10	0,023	0,0062	0,0620	0,5926		
53	7,10	0,023	0,0062	0,0608	0,5814		
54	7,09	0,023	0,0062	0,0655	0,8609		
55	7,09	0,023	0,0062	0,0643	0,8453		
56	7,09	0,023	0,0062	0,0632	0,8302		
57	7,09	0,023	0,0062	0,0621	0,8156		



58	7,09	0,023	0,0062	0,0610	0,8016
59	7,09	0,023	0,0062	0,0600	0,7880
60	7,08	0,023	0,0062	0,0680	1,5590
61	7,08	0,023	0,0062	0,0669	1,5334
62	7,08	0,023	0,0062	0,0658	1,5087
63	7,08	0,023	0,0062	0,0648	1,4847
64	7,08	0,023	0,0062	0,0638	1,4615
65	7,07	0,024	0,0062		
66	7,07	0,024	0,0062		✓
67	7,07	0,024	0,0062		
68	7,07	0,024	0,0062		
69	7,07	0,024	0,0062		
70	7,07	0,024	0,0062		

✓ ✓

Messung bei 30°C

		Fehler
Anfangskonzentration NaOH	0,04472 mol/l ✓	0,00048
Anfangskonzentration Ester	0,02353 mol/l ✓	0,00128

Geschwindigkeitskonstante

Mittelwert	0,1332 $\frac{\text{l}}{\text{mols}}$
Standardabweichung	0,1048 $\frac{\text{l}}{\text{mols}}$

Auswertung der Messergebnisse

Berechnung der Aktivierungsenergie und dem Vorfaktor A.

$$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$$

$$E_A = \ln \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{\left(\frac{1}{RT_2} - \frac{1}{RT_1}\right)} = \ln \frac{k_1}{k_2} \frac{RT_1 T_2}{(T_1 - T_2)} \checkmark$$

$$\Delta E_A = \left| \frac{\partial E_A}{\partial k_1} \Delta k_1 \right| + \left| \frac{\partial E_A}{\partial k_2} \Delta k_2 \right| + \left| \frac{\partial E_A}{\partial T_1} \Delta T_1 \right| + \left| \frac{\partial E_A}{\partial T_2} \Delta T_2 \right|$$

$$\text{mit: } \frac{\partial E_A}{\partial k_1} = \frac{1}{k_1} \frac{RT_1 T_2}{(T_1 - T_2)} \quad \frac{\partial E_A}{\partial T_1} = -\ln \frac{k_1}{k_2} \frac{RT_2^2}{(T_1 - T_2)^2} \checkmark$$

$$\frac{\partial E_A}{\partial k_2} = -\frac{1}{k_2} \frac{RT_1 T_2}{(T_1 - T_2)} \quad \frac{\partial E_A}{\partial T_2} = \ln \frac{k_1}{k_2} \frac{RT_1^2}{(T_1 - T_2)^2} \checkmark$$

Der Vorfaktor A kann jetzt aus k_1 und T_1 oder k_2 und T_2 bestimmt werden.

$$A = k_2 \exp\left(\frac{E_A}{RT_2}\right) \checkmark$$

Für den Fehler von A berechnet man die Abweichung durch k_1, T_1 und k_2, T_2 und nimmt den größeren.

$$\Delta A = \left| \frac{\partial A}{\partial k_i} \Delta k_i \right| + \left| \frac{\partial A}{\partial T_i} \Delta T_i \right| + \left| \frac{\partial A}{\partial E_A} \Delta E_A \right|$$

$$\text{mit: } \frac{\partial A}{\partial k_i} = \exp\left(\frac{E_A}{RT_i}\right) \checkmark$$

$$\frac{\partial A}{\partial T_i} = -\frac{k_i E_A}{RT_i^2} \exp\left(\frac{E_A}{RT_i}\right) \checkmark$$

$$\frac{\partial A}{\partial E_A} = \frac{k_i}{RT_i} \exp\left(\frac{E_A}{RT_i}\right) \checkmark$$

Für unsere Messergebnisse ergibt sich dann:

mit: $T(0^\circ\text{C}) = 273,15 \text{ K}$

Quelle: Atkins

$$R = 8,31447$$

$$T_1 = 291,85 \text{ K} \quad k_1 = 0,0350 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \quad \Delta k_1 = 0,0100 \quad \Delta T_1 = 0,14$$

$$T_2 = 303,15 \text{ K} \quad k_2 = 0,1352 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \quad \Delta k_2 = 0,1048 \quad \Delta T_2 = 0,1 \text{ K}$$

$$E_A = 22,00 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \checkmark \quad \Delta E_A = 96,53 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \# \quad 59,01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

leider ein Rechenfehler

$$A = 823,35 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \quad \checkmark \quad \Delta A = 32149 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \quad \# \quad 20113 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$$

Wir haben die Geschwindigkeiten noch auf einem anderen Weg bestimmt, indem mit Origin eine Gerade mit Steigung 0 durch die Punkte gelegt haben und die Fehlerbalken berücksichtigt haben.

$$k_1 = 0,10255 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$$

Standardfehler:

$$7,319 \cdot 10^{-4}$$

$$k_2 = 0,14748 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$$

$$0,01683$$

ist in der Tat sinnvoller!

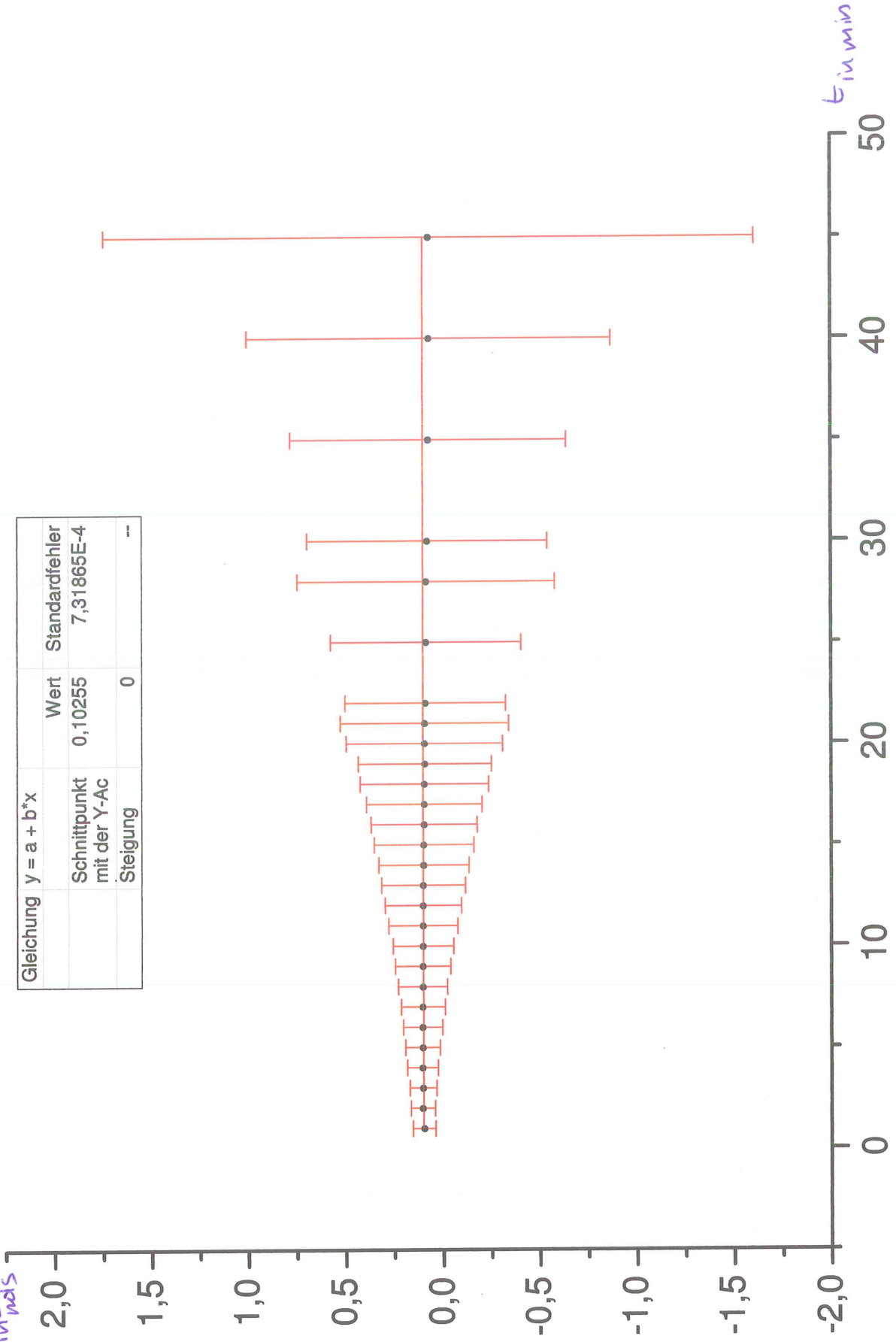
Daraus ergibt sich dann:

$$E_A = 23,65 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \checkmark \quad \Delta E_A = 8,312 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \checkmark \quad \#$$

$$A = 1752,6 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \quad \checkmark \quad \Delta A = 5779,7 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \quad \# \quad \checkmark$$

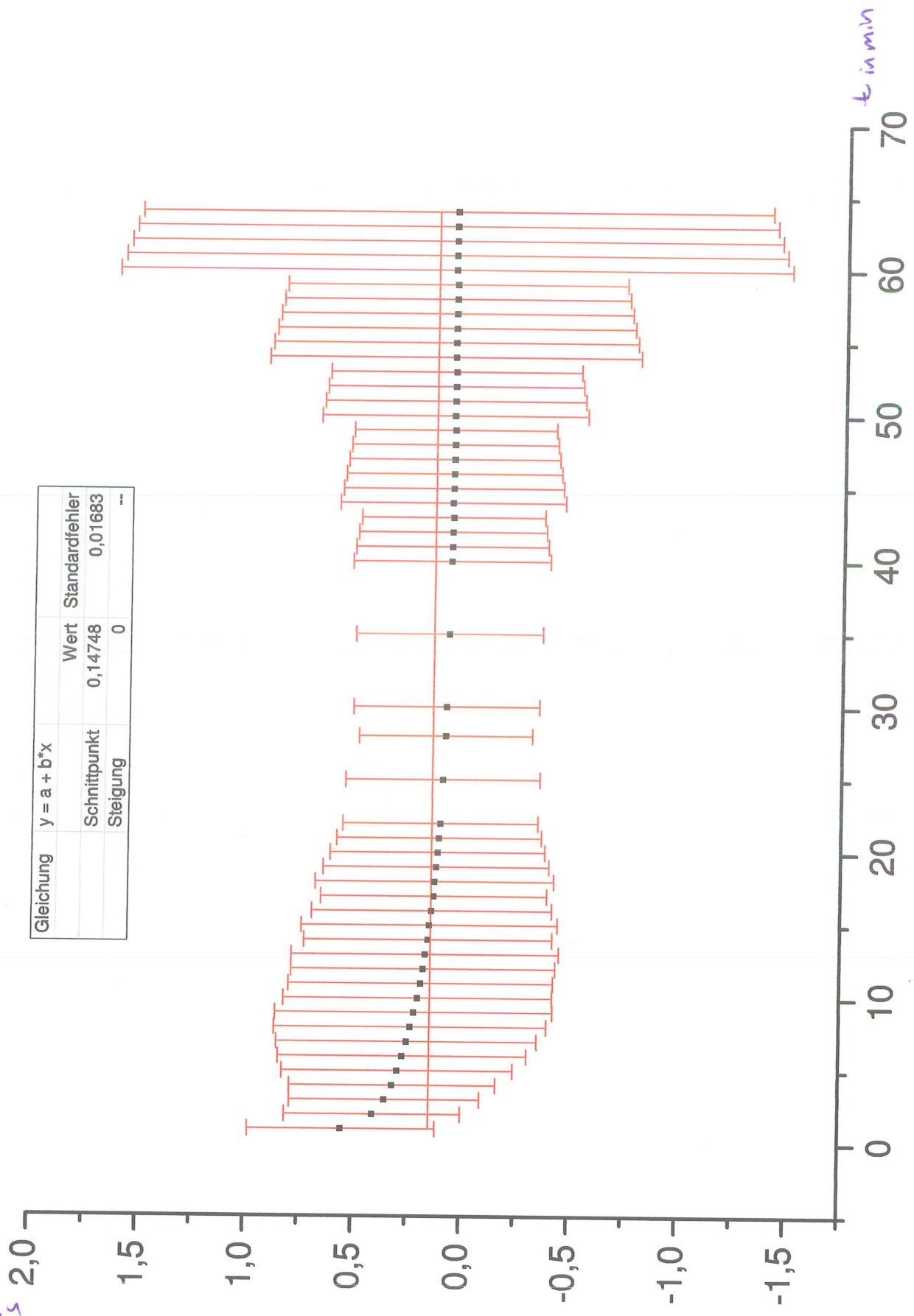
k in $\frac{1}{\text{min}}$

Gleichung $y = a + b \cdot x$	Wert	Standardfehler
Schnittpunkt mit der Y-Achse	0,10255	7,31865E-4
Steigung	0	--



t in min

k in $\frac{1}{\text{ms}}$

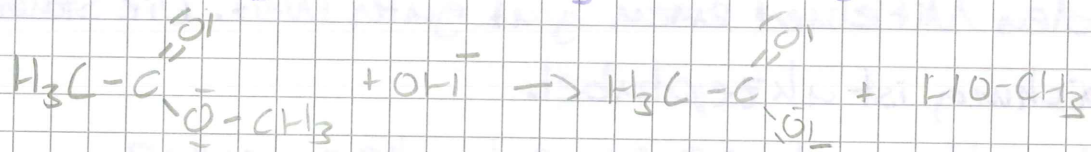


Gleichung	$y = a + b \cdot x$	Wert	Standardfehler
	Schnittpunkt	0,14748	0,01683
	Steigung	0	--

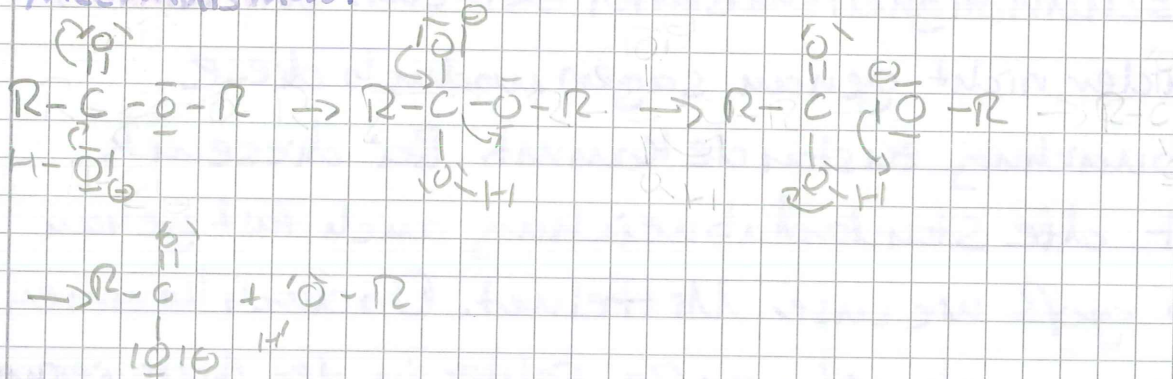
Zusatzfrage:

Mechanismus der Esterhydrolyse:

Im Falle des Methylacetats gilt:



Mechanismus:



Der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Angriff des OH^- Ions auf den Ester.

Die anderen Schritte, wie das Umklappen von Bindungen, laufen schneller ab.

Das heißt die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Konzentration des Esters und der OH^- Ionen ab. Die Entstehung eines der Produkte (x)

kann dann durch $\frac{dx}{dt} = k[a(x)][b(x)]$

beschrieben werden. Wenn a und b die Anfangskonzentrationen des Esters bzw. der OH^- Ionen sind,

kann man schreiben: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$

Integration führt zu: $k \cdot t(b-a) = \ln\left[\frac{b-x}{b}\right] - \ln\left[\frac{a-x}{a}\right]$

$$\Rightarrow k \cdot t = \frac{1}{(a-b)} \ln\left[\frac{(a-x)b}{(b-x)a}\right] \checkmark$$

Fehlerdiskussion

Bei der Messung bei $18,7^\circ\text{C}$ waren die Geschwindigkeitskonstanten annähernd gleich und man bekommt über den Mittelwert einen ganz guten Wert. Die Standardabweichung ist akzeptabel.

Bei der Messung bei 30°C schwanken unsere Geschwindigkeitskonstanten extrem. Wir können beider nicht genau sagen wodurch diese Abweichung zustande kommt. Bei diesem k ist die Standardabweichung auch fast genau so groß wie unser Mittelwert. Dadurch kommen dann auch sehr große Fehler in der Aktivierungsenergie und dem Vorfaktor A .

Bestimmen wir die Konstanten über Origin bekommen wir einen Standardfehler für unsere Geschwindigkeitskonstanten. Diese sind etwas kleiner als die Standardabweichung.

Quellen

- Peter W. Atkins, Julio de Paula; Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim 2005.

A32

Verseifungsgeschwindigkeit eines Ester

Temperatur	Zeit / min	Leitfähigkeit / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$x(t)$
18,7	0	11,30	0,000
18,8	1	10,25	0,008
	2	9,48	0,013
	3	9,00	0,017
	4	8,63	0,020
	5	8,37	0,021
	6	8,17	0,023
18,7	7	8,02	0,024
	8	7,90	0,025
	9	7,80	0,026
	10	7,73	0,026
	11	7,66	0,027
	12	7,61	0,027
	13	7,57	0,027
	14	7,54	0,028
	15	7,51	0,028
	16	7,49	0,028
	17	7,47	0,028
	18	7,45	0,028
	19	7,44	0,028
	20	7,42	0,028
	21	7,41	0,028
	22	7,41	0,028
	25	7,39	0,029
	28	7,37	0,029
	30	7,37	0,029
	35	7,36	0,029
	40	7,35	0,029
	45	7,34	0,029
	50	7,33	0,029
	55	7,33	0,029
	60	7,33	0,029



Temperatur	Zeit / min	Leitfähigkeit / mS*cm ⁻¹	x(t)
30	0	10,84	0,000
	1	8,27	0,019
30	2	7,85	0,022
	3	7,61	0,024
	4	7,47	0,025
	5	7,37	0,025
	6	7,31	0,026
	7	7,27	0,026
	8	7,24	0,026
29,9	9	7,22	0,026
	10	7,21	0,027
30	11	7,20	0,027
	12	7,19	0,027
	13	7,18	0,027
	14	7,18	0,027
	15	7,17	0,027
	16	7,17	0,027
	17	7,17	0,027
	18	7,16	0,027
	19	7,16	0,027
	20	7,16	0,027
	21	7,16	0,027
	22	7,16	0,027
	25	7,15	0,027
	28	7,15	0,027
	30	7,14	0,027
	35	7,13	0,027
	40	7,12	0,027
	41	7,12	0,027
	42	7,12	0,027
	43	7,12	0,027
44	7,11	0,027	
45	7,11	0,027	
46	7,11	0,027	
47	7,11	0,027	
48	7,11	0,027	
49	7,11	0,027	
50	7,10	0,027	
51	7,10	0,027	
52	7,10	0,027	
53	7,10	0,027	
54	7,09	0,027	
55	7,09	0,027	
56	7,09	0,027	
57	7,09	0,027	
58	7,09	0,027	

59	7,09	0,027
60	7,08	0,028
61	7,08	0,028
62	7,08	0,028
63	7,08	0,028
64	7,08	0,028
65	7,07	0,028
66	7,07	0,028
67	7,07	0,028
68	7,07	0,028
69	7,07	0,028
70	7,07	0,028