

A34 Lambert Beersches Gesetz - Zerfall des Manganoxalations

Gruppe 11: Georg Fleig, Markus Prim

31. Mai 2010

- Größtfehlerabschätzung für Konzentrationen
- Fehler für ϵ graphisch
- Quellenangaben

Bitte wieder vorlegen

10.6. '11

H. Ernst



Karlsruher Institut für Technologie
Institut Physikalische Chemie

Praktikum: A

testiert am: 17.6. '11

Betreuer: H. Ernst

1) Theoretische Grundlagen

1.1. Spektrophotometrie

Bei der Spektrophotometrie wird von den optischen Methoden die Absorptionsmethode angewandt. Sie beruht auf der Schwächung eines Lichtstrahls durch Elektronenanregung. Ein Teil der Energie des einfallenden Lichts wird vom Stoff absorbiert. Die Energie die dabei absorbiert wird ist durch $E = h \cdot \nu$ gegeben. Da jeder Stoff andere Energien benötigt um angeregt zu werden, bildet jeder ein charakteristisches Spektrum aus. Das Prinzip funktioniert so wie bei den Fraunhofer Linien.

1.2. Lambert-Beersches Gesetz

Wenn ein Lichtstrahl Materie durchquert verliert er an Intensität. Der Verlust ist durch $-dI = k \cdot I \cdot dx$ gegeben. Durch Integration über I_0, I und dx erhält man $\ln \frac{I_0}{I} = k \cdot d$. Der natürliche Logarithmus lässt sich mit dem Faktor 0,43 in den dekadischen Logarithmus umrechnen. Mit $k = 0,43a$ ergibt sich das Beer-Lambertsche Gesetz: $\log \frac{I_0}{I} = a \cdot d$. a := lineare dekadische Absorptionskoeffizient

$$T = \frac{I}{I_0} := \text{Transmissionsvermögen}$$

$$A = \frac{1}{T} := \text{dekadisches Absorptionsvermögen}$$

Laut Beer gilt für eine Lösung, deren Lösungsmittel völlig durchlässig ist: $a = \epsilon \cdot c$

ϵ := molarer dekadischer Absorptionskoeffizient, c := molare Konzentration
 \hookrightarrow stoffabhängig

Zusammen ergibt sich das Lambert-Beersche Gesetz:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

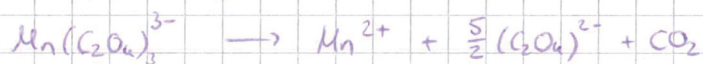
1.3. Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes

Für die Gültigkeit gibt es zwei Voraussetzungen:

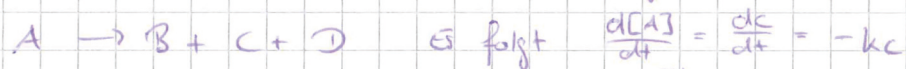
- 1) Es gilt nur für monochromatisches Licht, da ϵ von der Wellenlänge λ abhängig ist $\epsilon = \epsilon(\lambda)$
- 2) Es gilt nur für verdünnte Lösungen. Ist die Konzentration zu hoch (z.B. 20,0 mol/l) kann es zu Wechselwirkungen zwischen den Analyteiteilen kommen, die die Messung beeinflussen.

1.4. Zerfallsgesetz

Der Zerfall des Manganosalat-Ions ist gegeben durch:



Die Reaktion verläuft nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung. Vereinfacht lässt sich schreiben:



Integration über $t_0=0$, t liefert $c = c_0 \cdot e^{-kt}$

1.5. Absorbanz und Konzentration

Um die zeitliche Änderung der Konzentration zu bestimmen, messen wir die zeitliche

Änderung der Absorbanz A . Mit $c = c_0 e^{-kt}$ und $A(t) = \epsilon \cdot c \cdot d$ ergibt sich

$$\frac{A}{A_0} = \frac{c}{c_0} = e^{-kt}$$

$$\ln \frac{A(t)}{A_0} = -kt$$

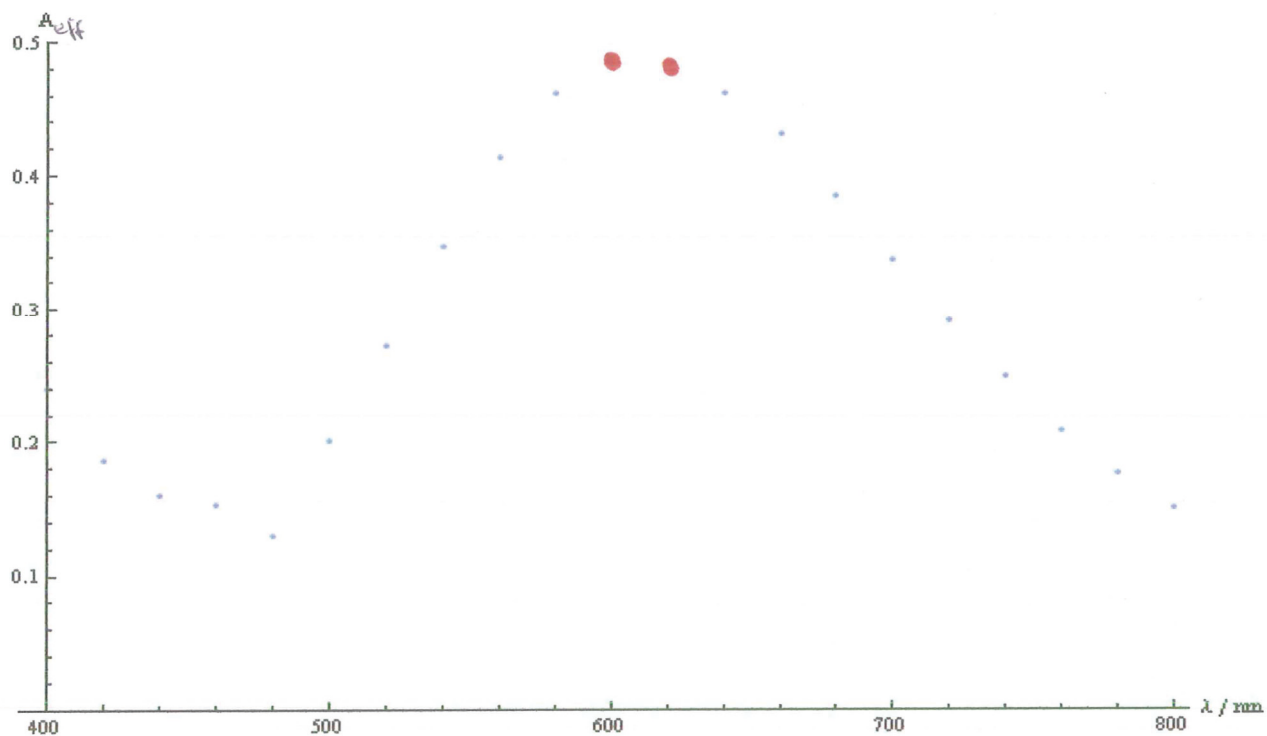
1.6. Ziele

V1) Es wird die Wellenlänge gesucht, die die höchste Absorbanz hat. Dazu wird eine Messreihe durchgeführt und aus den Daten λ_{max} abgelesen. Durch Veränderung der Konzentration lässt sich der molare dekadische Absorptionskoeff. (Extinktion-) ~~bestimmen~~, über das Lambert-Beersche Gesetz bestimmen, da die Absorbanz gemessen wird und die Schichtdicke bekannt ist.

V2) Gesucht ist die Geschwindigkeitskonstante k des Zerfalls. Durch Auftragen von $\ln \frac{A(t)}{A_0}$ gegen t erhält man eine Gerade deren Steigung k ist.

Aufgabe 1
Grober Bereich von λ_{max}

Sheet

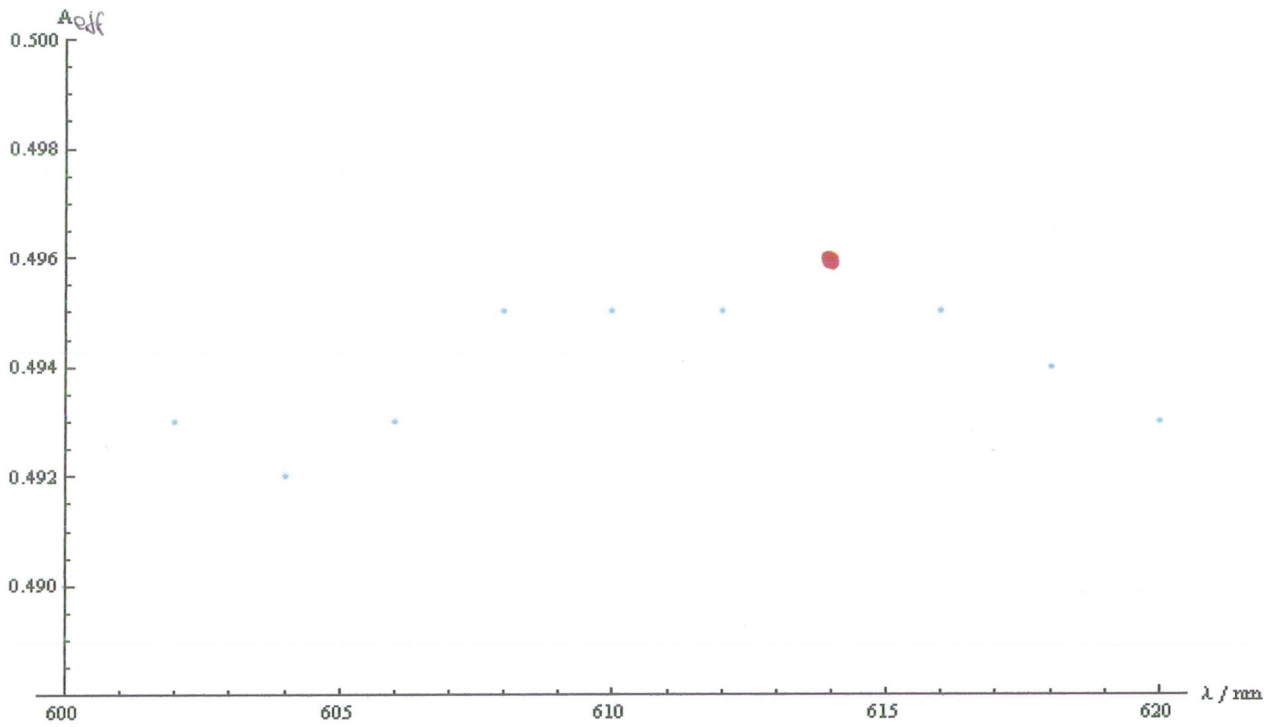


Wellenlänge ^{in nm}	$A_{\text{Untergrund}}$	A_{Lsg}	A_{eff}
400	1,504	1,744	0,240
420	1,155	1,341	0,186
440	1,021	1,181	0,160
460	0,631	0,784	0,153
480	0,396	0,526	0,130
500	0,359	0,560	0,201
520	0,299	0,571	0,272
540	0,240	0,587	0,347
560	0,187	0,600	0,413
580	0,138	0,599	0,461
600	0,513	0,999	0,486
620	0,401	0,883	0,482
640	0,331	0,792	0,461
660	0,018	0,448	0,430
680	0,216	0,600	0,384
700	0,257	0,594	0,337
720	0,261	0,551	0,290
740	0,260	0,508	0,248
760	0,250	0,458	0,208
780	0,236	0,412	0,176
800	0,216	0,366	0,150

Page 1

Aufgabe 1

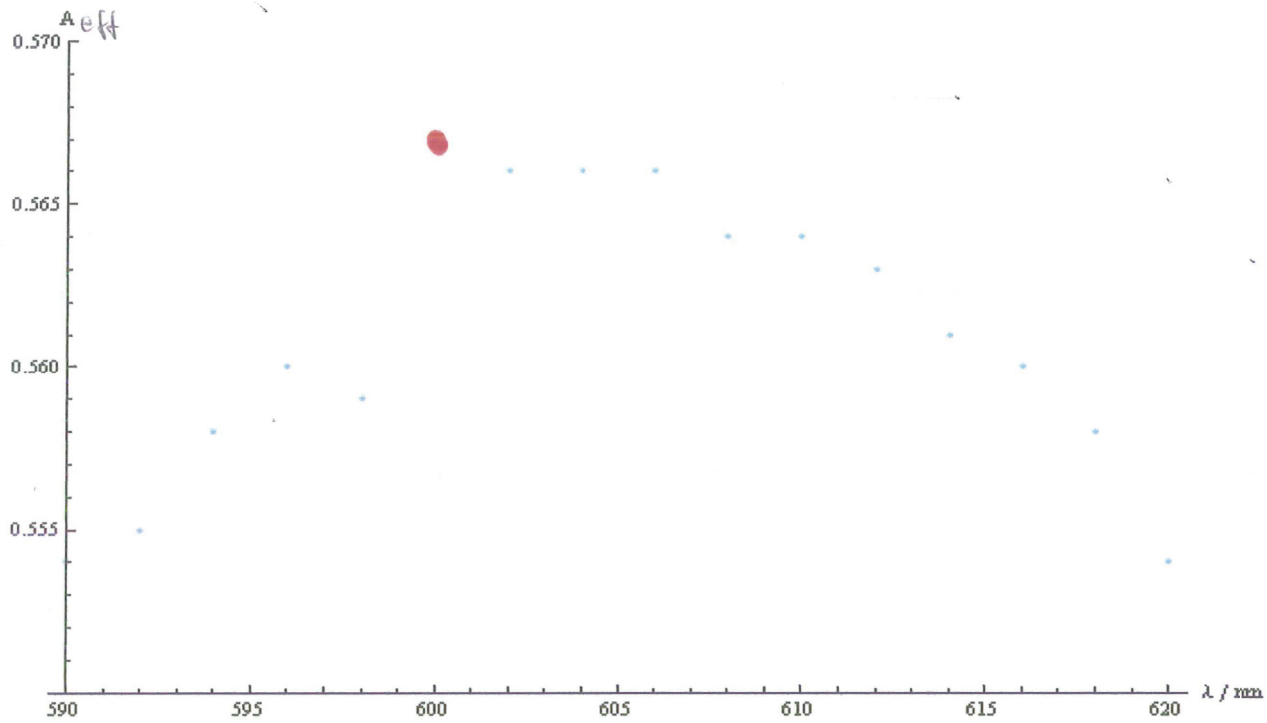
λ_{\max} Messung 1



λ / nm	$A_{\text{Untergrund}}$	A_{Lsg}	A_{eff}
600	0,514	1,004	0,490
602	0,500	0,993	0,493
604	0,488	0,980	0,492
606	0,472	0,965	0,493
608	0,462	0,957	0,495
610	0,453	0,948	0,495
612	0,440	0,935	0,495
614	0,432	0,928	0,496
616	0,421	0,916	0,495
618	0,411	0,905	0,494
620	0,402	0,895	0,493

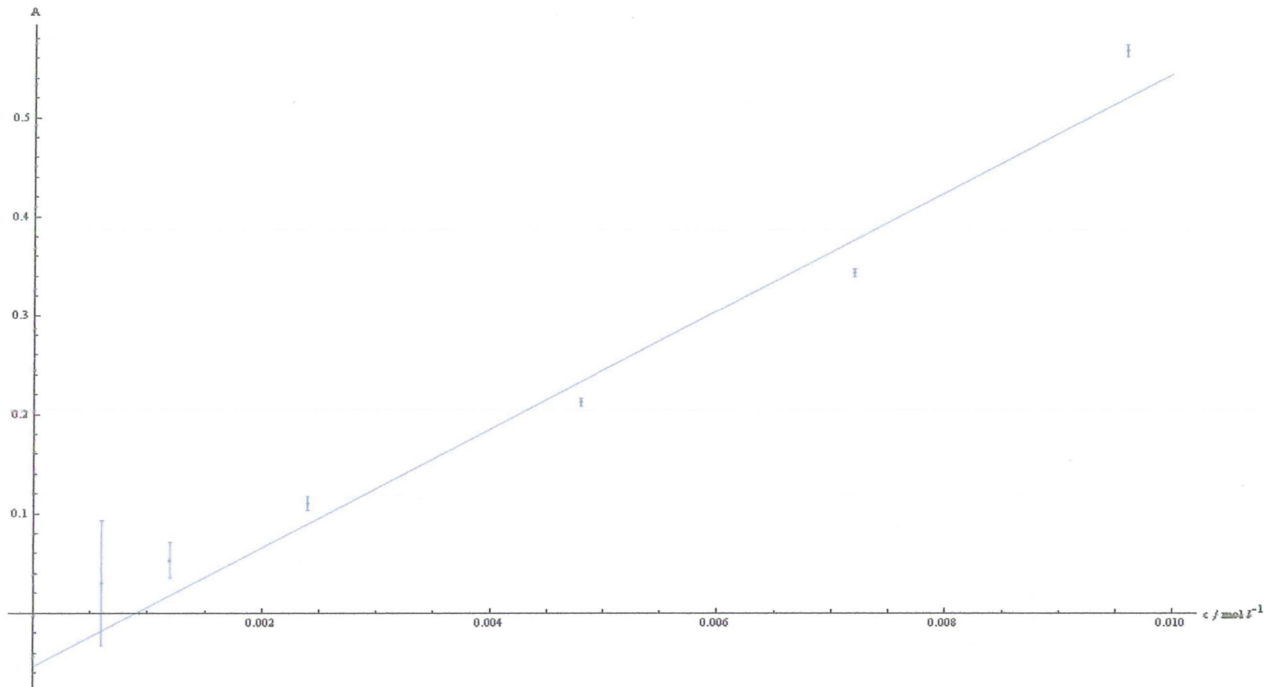
Aufgabe 1

λ_{\max} Messung 2



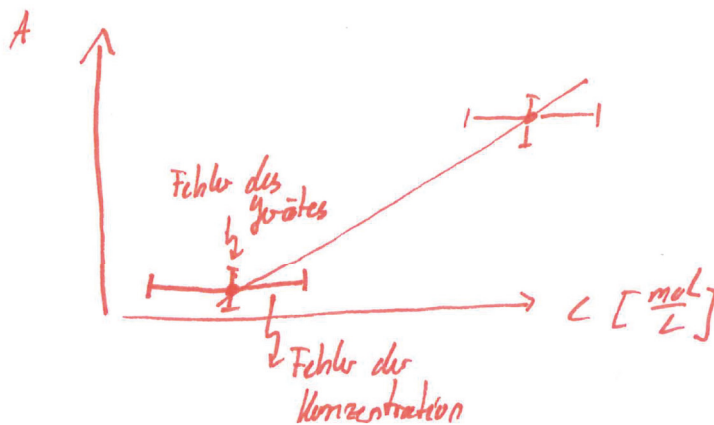
λ / nm	$A_{\text{Untergrund}}$	A_{Lsg}	A_{eff}
590	0,603	1,157	0,554
592	0,589	1,144	0,555
594	0,566	1,124	0,558
596	0,547	1,107	0,560
598	0,534	1,093	0,559
600	0,516	1,083	0,567
602	0,503	1,069	0,566
604	0,491	1,057	0,566
606	0,474	1,040	0,566
608	0,465	1,029	0,564
610	0,455	1,019	0,564
612	0,442	1,005	0,563
614	0,435	0,996	0,561
616	0,423	0,983	0,560
618	0,413	0,971	0,558
620	0,405	0,959	0,554

Aufgabe 1
 Absorbanz der Konzentrationsreihe bei $\lambda = 600 \text{ nm}$



von was?

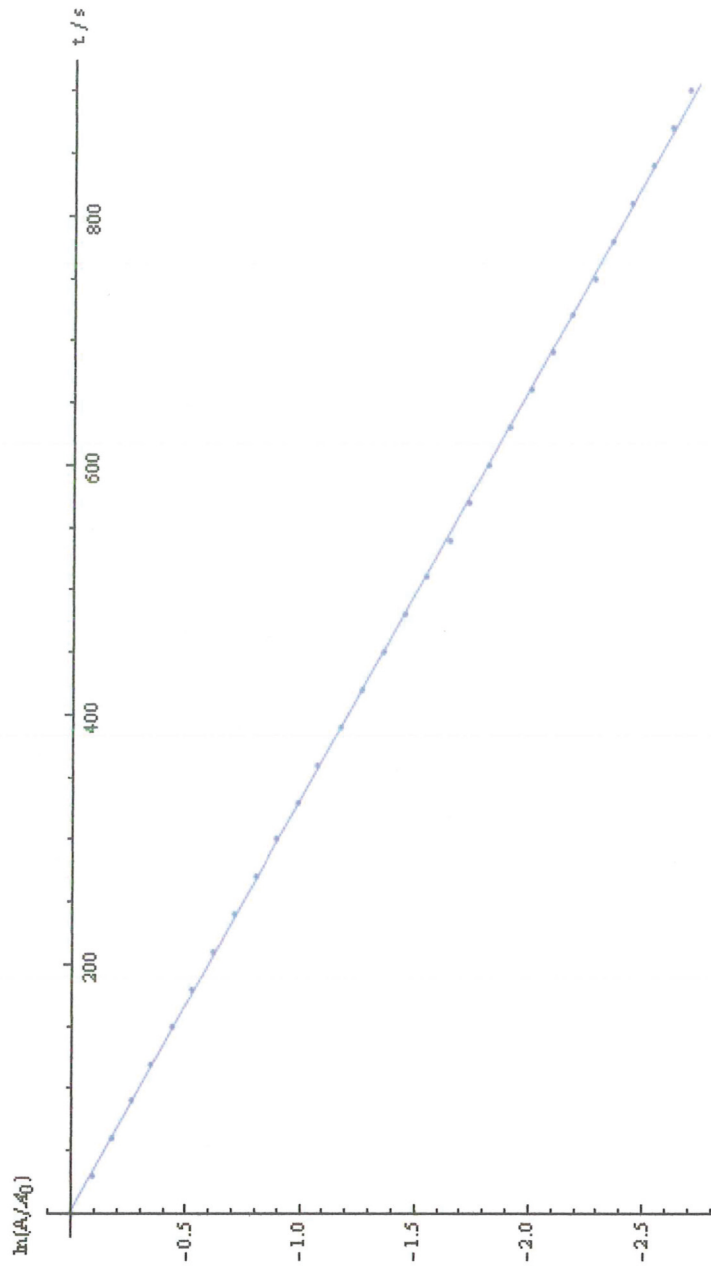
$c / \text{mol l}^{-1}$	A	Fehler Gerät	Größtfehler	Fehler gesamt
0,0006	0,030	0,00300	0,06001	0,06301
0,0012	0,053	0,00300	0,01501	0,01801
0,0024	0,110	0,00300	0,00376	0,00676
0,0048	0,212	0,00300	0,00095	0,00395
0,0072	0,343	0,00343	0,00043	0,00386
0,0096	0,567	0,00567	0,00025	0,00592



Dann lassen sich 2
 Geraden (flachste und
 steilste) Steigung
 anpassen
 $\hat{=}$ Fehler von ϵ

Aufgabe 1
 Geschwindigkeitskonstante
 Messung 1

Zeit t / s	Absorbanz A(t)
0	0,770
30	0,704
60	0,646
90	0,593
120	0,544
150	0,497
180	0,455
210	0,416
240	0,380
270	0,347
300	0,316
330	0,288
360	0,263
390	0,239
420	0,218
450	0,198
480	0,180
510	0,164
540	0,149
570	0,137
600	0,125
630	0,114
660	0,104
690	0,095
720	0,087
750	0,079
780	0,073
810	0,067
840	0,061
870	0,056
900	0,052



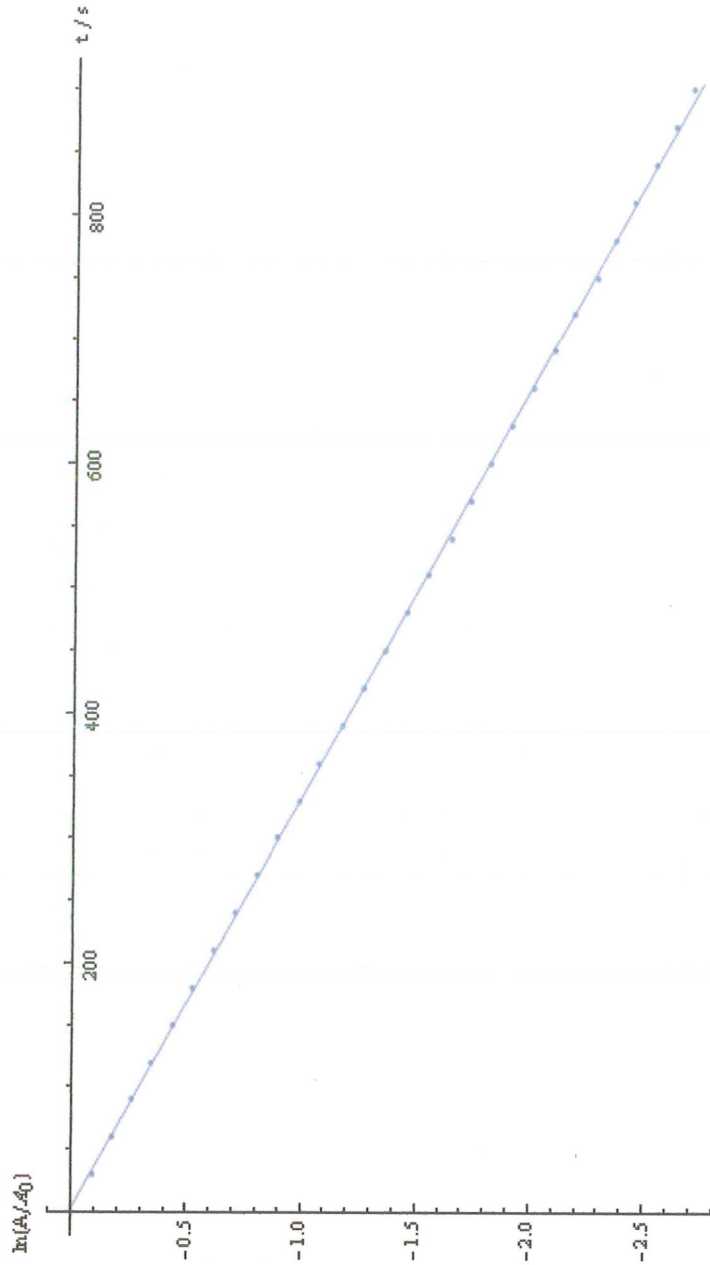
Aufgabe 2

Geschwindigkeitskonstante

Messung 2

10

Zeit t / s	Absorbanz A(t)
0	0,862
30	0,794
60	0,730
90	0,671
120	0,615
150	0,565
180	0,518
210	0,474
240	0,433
270	0,397
300	0,363
330	0,332
360	0,303
390	0,277
420	0,252
450	0,231
480	0,211
510	0,193
540	0,176
570	0,160
600	0,146
630	0,134
660	0,122
690	0,112
720	0,102
750	0,093
780	0,085
810	0,078
840	0,072
870	0,066
900	0,060



3. Auswertung der Messergebnisse

3.1 Versuch 1

Der Bereich, in dem wir λ_{\max} vermuten, wurde auf 600-620nm eingeschränkt (Blatt 4). Da die erste Messung (Blatt 5) für uns widersprüchliche Daten ergab (kein sauberer Kurvenverlauf) und zu Beginn des Experiments das Gerät nicht richtig funktionierte, führten wir eine zweite Messung durch (Blatt 6). Wir fanden $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$, welches genau dem Literaturwert entspricht. *Quelle angeben?*

Unter der Annahme, dass die Angabe der Konzentration der Proben und das Messgerät fehlerbehaftet sind, ergibt sich eine lineare Regressionskurve mit entsprechenden Fehlerbalken.

Größtfehlerabschätzung der Konzentration c bzw. der Absorbanz über den Zusammenhang $A = \epsilon \cdot c \cdot d$:

$$c_{\text{Probe}} = \frac{E_{\text{Stamm}} - V_{\text{Stamm}}}{V_{\text{Probe}}}$$

Messungenauigkeiten:

$$\Delta V_S = 0,04 \text{ ml} ; \Delta V_P = 0,02 \text{ ml}$$

Der Größtfehler der jeweiligen Konzentrationen berechnet sich entsprechend mit der Formel:

$$\Delta c_p = \left| \frac{\partial c_p}{\partial V_p} \right| \Delta V_p + \left| \frac{\partial c_p}{\partial V_s} \right| \Delta V_s + \text{entsprechender Messfehler des Gerätes.}$$

Die Gleichung der Regressionskurve lautet:

$$f(x) = -0,05435 + 59,795 x$$

→ Aus der Steigung der Geraden lässt sich der lineare molare ebendische Extinktionskoeffizient berechnen.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d \Rightarrow A = k \cdot c \quad \text{mit } k = \epsilon d \Rightarrow \epsilon = \frac{k}{d} \quad d = 1 \text{ cm}$$

$$\Rightarrow \epsilon_{\text{gemessen}} = 59794 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}} \pm \text{Größtfehler}$$

$$\epsilon_{\text{Literatur}} = 50000 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$$

Die Abweichung vom Literaturwert beträgt 16,4%, bzw. 9795 $\frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$.

Quelle angeben?

3.2. Versuch 2

Die Steigung der Geraden, die sich aus $\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right)$ ergibt, entspricht der negativen Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktion. Es ergeben sich:

$$k_1 = 0,00303641$$

$$k_2 = 0,00303911$$

$$k_{\text{mittel}} = 0,00303776$$

Einheiten?

signifikante Stellen?

Für die Konzentration des ~~Kopfer~~^{Mangenoxyalat}komplexes nach der Zeit t ergibt sich: $A(t) = A_0 e^{-0,00303776 t}$

Fehlerdiskussion:

Das Gerät nach t liefert Angabe einen Messfehler von 0,003 für Absorbieren zwischen $[0; 0,3]$ und 1% für höhere Messwerte.

Beim Ablesen der Absorbanz zu einem bestimmten Zeitpunkt entsteht ein Fehler, da sich die Zahlen sehr schnell ändern. Dieser Ablesefehler ließe sich durch einen am Gerät angeschlossenen Computer, der alle 30s die Messwerte abnimmt, beheben.

In dem Versuch ergibt sich kein Fehler bei kleineren Ungenauigkeiten bei der Herstellung des Mangenoxyalatkomplexes, da die Geschwindigkeitskonstante unabh. von der Zeit ist und es keine Rolle spielt, zu welchem Zeitpunkt die Messung begonnen wird.

4. Zusatzfrage

Wenn einem Molekül Energie zugeführt wird, z.B. durch Strahlung, kann dieses die Energie auf vier Arten speichern. Der Gleichverteilungssatz der Energie besagt, dass auf jeden Freiheitsgrad, der quadratisch in die Energie eingeht, die gleiche Energie entfällt.

$$\text{Translationsenergie: } E_{\text{trans}} = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$$

$$\text{Rotationsenergie: } E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2$$

$$\text{Schwingungsenergie: } E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \mu x \nu^2 + \frac{1}{2} \mu y \nu^2 + \frac{1}{2} \mu z \nu^2$$

$$\text{Elektronenanregung: } E_{\text{ee}} = h \nu$$

mit: I = Trägheitsmoment

ω = Winkelgeschw.

μ = reduzierte Masse

D = Dispersionskonstante

ν = molekülspezifische Frequenz.

Wobei E_{ee} für jedes Molekül individuell ist und E_{trans} , E_{rot} , E_{vib} durch Freiheitsgrade beschränkt sind. Die Summe der quadratischen Freiheitsgrade sind aus folgender Tabelle zu entnehmen.

Anzahl Atome	Translation	Rotation	Schwingung	Σ Freiheitsgrade
1	3	-	-	3
2	3	2	1	7
3, linear	3	2	4	13
3, gewinkelt	3	3	3	12
n, gewinkelt	3	3	3n-6	6n - 6

Quellen

Udo R. Kunze, Georg Schwedt,
Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse 5.Auflage,
Wiley-VCH,
Weinheim, 2002


Karl Cammann,
Instrumentelle Analytische Chemie 1.Auflage,
Spektrum,
Heidelberg, 2001

Gerd Wedler,
Lehrbuch der Physikalischen Chemie 5.Auflage,
Wiley-VCH,
Plankstadt, 2005

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

Vorlesungsmitschrift

<u>Zeit t in s</u>	<u>Absorbanz A(t) #1</u>	<u>Absorbanz A(t) #2</u>
0	0.77	0.862
30	0.704	0.794
60	0.646	0.73
90	0.593	0.671
120	0.544	0.615
150	0.497	0.565
180	0.455	0.518
210	0.416	0.474
240	0.38	0.433
270	0.347	0.397
300	0.316	0.363
330	0.288	0.332
360	0.263	0.303
390	0.239	0.277
420	0.218	0.252
450	0.198	0.231
480	0.18	0.211
510	0.164	0.193
540	0.149	0.176
570	0.137	0.16
600	0.125	0.146
630	0.114	0.134
660	0.104	0.122
690	0.095	0.112
720	0.087	0.102
750	0.079	0.093
780	0.073	0.085
810	0.067	0.078
840	0.061	0.072
870	0.056	0.066
900	0.052	0.06

31.5.11 

Sheet1

<u>Wellenlänge in nm</u>	<u>Untergrund #1</u>	<u>Untergrund #2</u>	<u>8ml CuSO4 #1</u>	<u>Absorbanz</u>
400	>4	1.504	1.744	0.24
420	3.445	1.155	1.341	0.186
440	>4	1.021	1.181	0.16
460	<-0.1	0.631	0.784	0.153
480	<-0.1	0.396	0.526	0.13
500	<-0.1	0.359	0.56	0.201
520	<-0.1	0.299	0.571	0.272
540	<-0.1	0.24	0.587	0.347
560	<-0.1	0.187	0.6	0.413
580	<-0.1	0.138	0.599	0.461
600	0.027	0.513	0.999	0.486
620	0.022	0.401	0.883	0.482
640	0.011	0.331	0.792	0.461
660	-0.004	0.018	0.448	0.43
680	-0.022	0.216	0.6	0.384
700	-0.041	0.257	0.594	0.337
720	-0.062	0.261	0.551	0.29
740	-0.081	0.26	0.508	0.248
760	-0.098	0.25	0.458	0.208
780	<-0.1	0.236	0.412	0.176
800	-0.099	0.216	0.366	0.15

Sheet2

Messung 1

Wellenlänge in nm	Untergrund #1	8ml CuSO4 #1	6ml CuSO4 #1	4ml CuSO4 #1	2ml CuSO4 #1
600	0.514	1.004			
602	0.5	0.993			
604	0.488	0.98			
606	0.472	0.965			
608	0.462	0.957			
610	0.453	0.948			
612	0.44	0.935			
614	0.432	0.928	0.776	0.635	0.536
616	0.421	0.916			
618	0.411	0.905			
620	0.402	0.895			
				Absorbanz	
614		0.496	0.344	0.203	0.104

Messung 2

Wellenlänge in nm	Untergrund #1	8ml CuSO4 #1	6ml CuSO4 #1	4ml CuSO4 #1	2ml CuSO4 #1
590	0.603	1.157			
592	0.589	1.144			
594	0.566	1.124			
596	0.547	1.107			
598	0.534	1.093			
600	0.516	1.083	0.859	0.728	0.626
602	0.503	1.069			
604	0.491	1.057			
606	0.474	1.04			
608	0.465	1.029			
610	0.455	1.019			
612	0.442	1.005			
614	0.435	0.996			
616	0.423	0.983			
618	0.413	0.971			
620	0.405	0.959			
				Absorbanz	
600		0.567	0.343	0.212	0.11

1ml CuSO4 #1 0.5ml CuSO4 #1

0.484

0.46

0.052

0.028

1ml CuSO4 #1 0.5ml CuSO4 #1

0.569

0.546

0.053

0.03

Sheet3

<u>Wellenlänge in nm</u>	<u>Untergrund #1</u>	<u>8ml CuSO4 #1</u>	<u><< zu M1</u>
580	0.138	0.604	
582	0.704	1.175	
584	0.671	1.146	
586	0.648	1.126	
588	0.623	1.104	
590	0.6	1.084	
592	0.586	1.071	
594	0.564	1.049	
596	0.544	1.032	
598	0.531	1.02	

Korrektur

- Größtfehlerberechnung bei der jeweiligen Konzentration:

$$\begin{aligned}c_p &= \frac{c_s \cdot V_s}{V_p} \quad \Rightarrow \quad \Delta c_p = \left| \frac{\partial c_p}{\partial V_p} \right| \Delta V_p + \left| \frac{\partial c_p}{\partial V_s} \right| \Delta V_s \\ &= \frac{c_s \cdot V_s}{V_p^2} \Delta V_p + \frac{c_s}{V_p} \Delta V_s\end{aligned}$$

ΔV_p setzen wir mit 0,04 ml an (Auffüllen mit aqua dest bis zum Eichstrich.).

ΔV_s variiert je nach Volumen. Da wir mit einer 3ml Plastikpipette gearbeitet haben, nehmen wir einen Fehler von 5% an.

Bei mehrfacher Verwendung (z.B. pipettieren von 8ml) addieren sich die Volumenfehler. Die berechneten Fehler der Konzentration Δc_p befinden sich in der Tabelle auf der nächsten Seite.

- grafisch bestimmter Fehler von ϵ :

Wir zeichnen zwei Geraden (steilste und schwächste Steigung) in den Graphen unter Berücksichtigung der Fehlerbalken ein.

Gerade ① hat eine Steigung von 66,7, Gerade ② hat eine Steigung von ~~48,0~~ 48,0. Nun bestimmt man die Differenzen zwischen der Steigung der Ausgleichsgeraden und den beiden Geraden ① und ②.

$$\Delta m_1 = |56,9 - 66,7| = 9,8$$

$$\Delta m_2 = |56,9 - 48,0| = 8,9$$

Die größere Differenz (9,8) ist unser grafisch bestimmter Fehler der Steigung und damit auch von ϵ . Es wird entsprechend wie auf S. 10 unten angegeben gerechnet und man erhält:

$$E_{\text{gemessen}} = 56,9 \pm 9,8 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

- Quellenangabe der Literaturwerte:

Sämtliche Literaturwerte wurden aus dem Buch „Physikalische Chemie“ von Peter W. Atkins (3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2001) entnommen. →

• Einheiten von k bei Versuch 2:

$$k_1 = 3,036 \cdot 10^{-3} \frac{1}{s}$$

$$k_2 = 3,039 \cdot 10^{-3} \frac{1}{s}$$

$$k_{\text{mittel}} = 3,038 \cdot 10^{-3} \frac{1}{s}$$

Die Einheit der Geschwindigkeitskonstante k
bei Reaktionen 1. Ordnung ist $\frac{1}{s}$.



$c / \text{mol l}^{-1}$	A	Fehler Gerät	Fehler Konzentration / mol l^{-1}
0,0006	0,03	0,003	0,00003096
0,0012	0,053	0,003	0,00006192
0,0024	0,11	0,003	0,00012384
0,0048	0,212	0,003	0,00024768
0,0072	0,343	0,00343	0,00037152
0,0096	0,567	0,00567	0,00049536

