

Zersetzung von Ameisensäure

- A35 -

Tobias Renz & Raphael Schmäger

Gruppe 19

Versuch vom: 7. Juni 2011

b.w.v. EA und A neu berechnen (inkl. Fehlerrechnung)



Karlsruher Institut für Technologie
Institut Physikalische Chemie

Praktikum: A

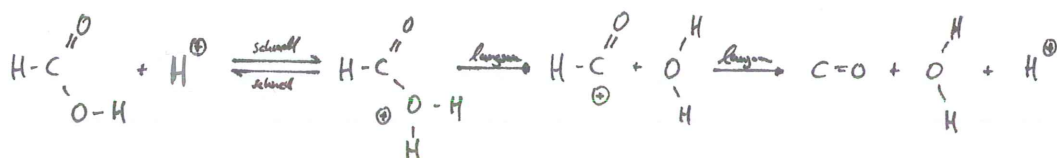
testiert am: 24.6.2011

Betreuer: *Jeithius*

I Ziele und theoretische Grundlagen

Ziel des Versuchs ist es die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung von Ameisensäure in Schwefelsäure bei zwei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen.

Die Zersetzung wird durch folgende Reaktion beschrieben:



Dies ist unter den Versuchsvoraussetzungen eine Reaktion 1. Ordnung. Hieran ergibt sich:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \Rightarrow \ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt \Rightarrow [A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

Wir nehmen an, dass sich das gebildete CO nach dem idealen Gasgesetz verhält: $pV = nRT$

Durch ständiges mit führen des Niveaugefäßes ergibt sich $p = \text{const.}$ Da auch $T = \text{const.}$ ist, folgt somit:

$$n_{\text{CO}_2} \sim V_t - V_0 \Rightarrow \ln\left(\frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t}\right) = kt$$

Die Aktivierungsenergie und der präexponentiellen Faktor werden über die Arrheniusgleichung bestimmt:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{E_A}{R}$$

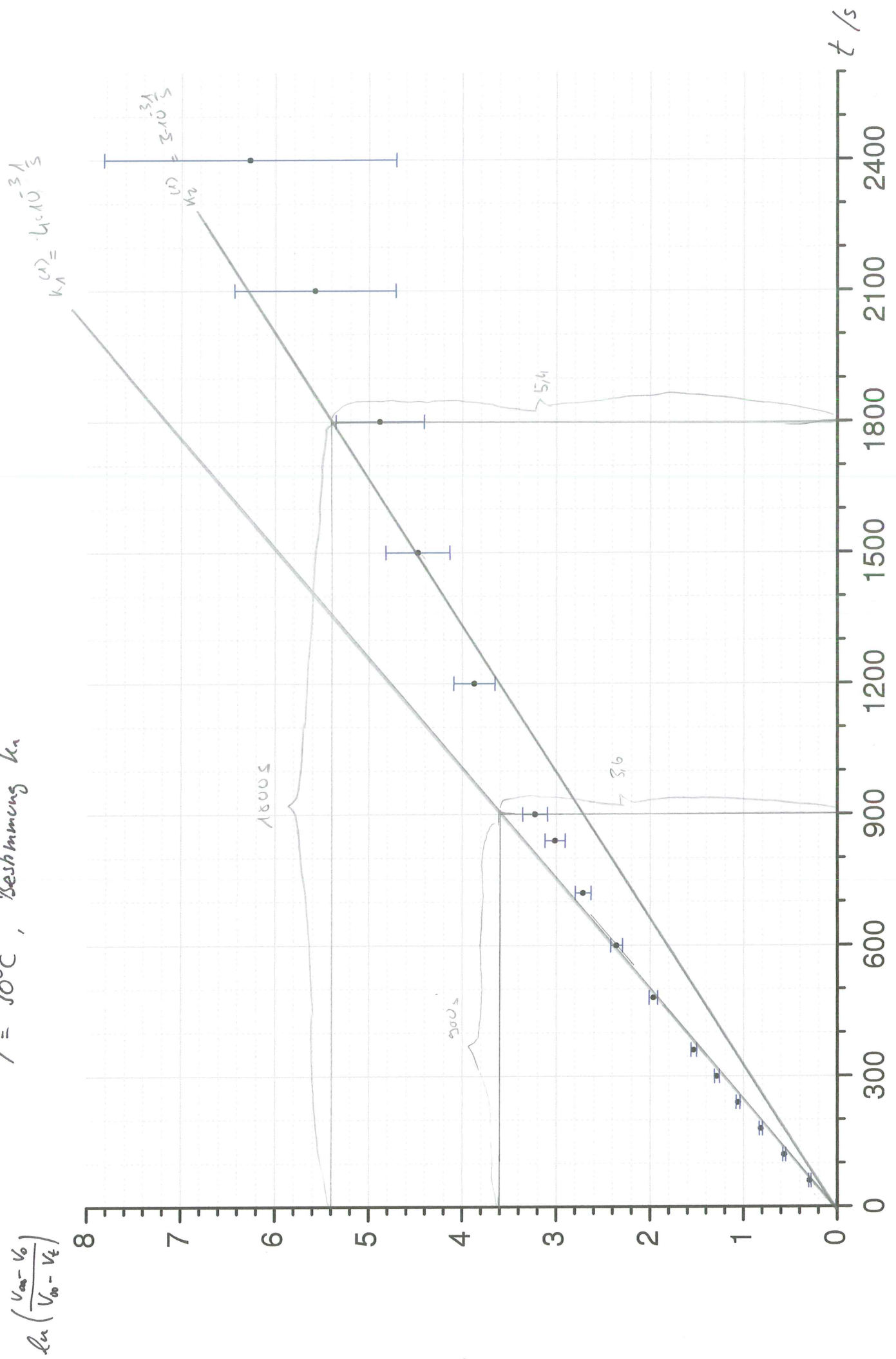
Wobei wir annehmen, dass A , unser präexponentieller Faktor, in unserem Temperaturintervall konstant bleibt. Daraus ergibt sich folgende Näherung:

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

$T = 30^\circ\text{C}$, Bestimmung k_A

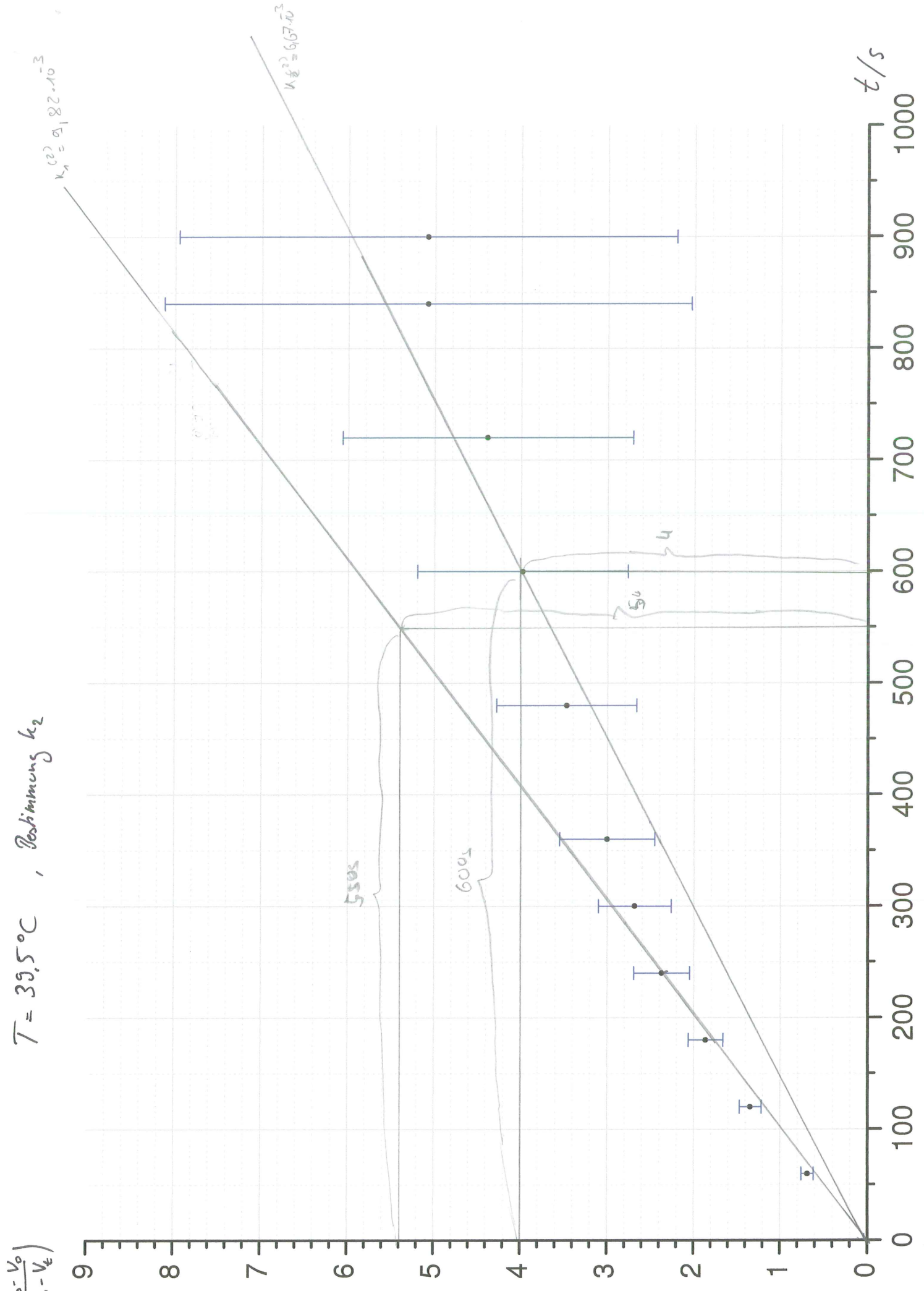
$k_A^{(A)} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ l/s}$

$k_2^{(A)} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ l/s}$



$T = 39.5^\circ\text{C}$, Bestimmung k_2

$\ln\left(\frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t}\right)$



II Darstellung der Messergebnisse

Zersetzung von Ameisensäure

Zeit / min	t / s	30°C			39,5°C				
		Volumen CO / ml	Ablesefehler	Ln(v-v0/v-vt)	Fehler ln()	Volumen CO / ml	Ablesefehler	Ln(v-v0/v-vt)	Fehler ln()
0	0	0	0,2	0	0,01855674	0	0,3	0	0,0387888
1	60	6,7	0,2	0,292745374	0,012683686	8	0,30	0,68695521	0,0702075
2	120	11,4	0,19	0,565313809	0,014829309	11,9	0,27	1,343734747	0,1254223
3	180	14,7	0,19	0,813775168	0,018076776	13,6	0,25	1,86252854	0,2015754
4	240	17,25	0,18	1,059610131	0,021380683	14,6	0,23	2,373354164	0,321688
5	300	19,1	0,18	1,285489662	0,026266744	15	0,21	2,683509092	0,4191591
6	360	20,7	0,17	1,532897835	0,03153099	15,3	0,19	3,001962823	0,5484067
8	480	22,7	0,16	1,965031191	0,045413486	15,6	0,16	3,471966453	0,8060619
10	600	23,9	0,15	2,357073278	0,063128611	15,8	0,13	3,982792076	1,2130721
12	720	24,65	0,14	2,713748222	0,084670423	15,9	0,11	4,388257184	1,6766944
14	840	25,1	0,13	3,010999746	0,106745405	16	0,09	5,081404365	3,0409293
15	900	25,35	0,13	3,224573846	0,132200514	16	0,08	5,081404365	2,8718028
20	1200	25,85	0,11	3,871201011	0,219045861	16,1	0,05		
25	1500	26,1	0,09	4,477336814	0,342355727	16,1	0,05		
30	1800	26,2	0,08	4,882801923	0,470758972				
35	2100	26,3	0,07	5,575949103	0,85916648				
40	2400	26,35	0,06	6,269096284	1,560856528				
45	2700	26,4	0,05						
50	3000	26,4	0,05						
55	3300	26,4	0,05						
60	3600	26,4	0,05						

III Auswertung der Messergebnisse & Fehleranalyse

Wir nehmen an, dass wir zu Beginn der Messung ungenauere Werte, wie gegen Ende bekommen. Dies liegt daran, dass die Reaktion schneller fortschreitet und wir das weiter anfangs in kürzeren Zeitabständen messen. Dies entspricht einem abnehmenden Fehler, den wir durch eine e-Funktion beschreiben.

Messreihe 1: Fehler zu Beginn: $\pm 0,2 \text{ ml}$ $t_1 = 1 \text{ min}$
Fehler am Ende: $\pm 0,05 \text{ ml}$ $t_2 = 45 \text{ min}$

$$\Rightarrow \Delta x_1 = 0,206 \cdot e^{-0,0315t} \quad t \text{ in min}$$

Messreihe 2: Fehler zu Beginn: $\pm 0,2 \text{ ml}$ $t_1 = 1 \text{ min}$
Fehler am Ende: $\pm 0,05 \text{ ml}$ $t_2 = 20 \text{ min}$

$$\Rightarrow \Delta x_2 = 0,33 \cdot e^{-0,054t} \quad t \text{ in min}$$

Dies beschreibt unsere beiden Ablesefehler im zeitlichen Verlauf der Messung.

Fehlerrechnung für $\ln(\dots)$

$$\ln\left(\frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t}\right) = A$$

$$\frac{\partial A}{\partial V_0} = - \frac{1}{V_{\infty} - V_0} \quad \checkmark$$

$$A = \ln(V_{\infty} - V_0) - \ln(V_{\infty} - V_t)$$

$$\frac{\partial A}{\partial V_t} = + \frac{1}{V_{\infty} - V_t}$$

$$\frac{\partial A}{\partial V_{\infty}} = \frac{1}{V_{\infty} - V_0} - \frac{1}{V_{\infty} - V_t} \quad \checkmark$$

$$\Rightarrow \Delta A = \sqrt{\left(\frac{-1}{V_{\infty} - V_0} \Delta V_0\right)^2 + \left(\frac{+1}{V_{\infty} - V_t} \Delta V_t\right)^2 + \left(\left(\frac{1}{V_{\infty} - V_0} - \frac{1}{V_{\infty} - V_t}\right) \Delta V_{\infty}\right)^2}$$

Bestimmung von k_1 ($T = 30^\circ\text{C}$)

Wir legen zwei Geraden um die geploteten Werte. Bei der ersten Gerade berücksichtigen wir eher die Anfangswerte mit geringen Fehlern. Die zweite Gerade berücksichtigt hingegen durch eine kleine Steigung die Werte am Ende des Messbereichs. Hierfür erhalten wir folgende Geradegleichungen.

$$y_1 = 4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{s}} \cdot t$$

$$y_2 = 3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{s}} \cdot t$$

Nun bestimmt man den Mittelwert der Steigung:

$$k_1 \approx \frac{k_1^{(1)} + k_1^{(2)}}{2} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{s}} + 3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{s}}}{2} = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{s}} \quad \checkmark$$

Das gleiche Verfahren wurde für k_2 ($T = 39,5^\circ\text{C}$) verwendet:

$$y_3 = 9,82 \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{s}} \cdot t$$

$$y_4 = 6,67 \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{s}} \cdot t$$

$$\Rightarrow k_2 \approx \frac{k_2^{(1)} + k_2^{(2)}}{2} = \frac{9,82 \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{s}} + 6,67 \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{s}}}{2} = (8,245 \pm 1,575) \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{s}} \quad \checkmark$$

Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und dem Vorfaktor A

$$k_1 = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT_1}\right)$$

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

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \exp\left(\frac{E_A}{RT_2} - \frac{E_A}{RT_1}\right)$$

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

$$\Rightarrow E_A = \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \cdot R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \quad \checkmark$$

E_A in eine der beiden Arrheniusgleichungen einsetzen:

$$k_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT_i}\right)$$

$$A_i = k_i \exp\left(\frac{E_A}{RT_i}\right)$$

Größtfehlerabschätzung für E_A

$$\Delta E_A = \sqrt{\left(\frac{\partial E_A}{\partial T_1} \Delta T_1\right)^2 + \left(\frac{\partial E_A}{\partial T_2} \Delta T_2\right)^2 + \left(\frac{\partial E_A}{\partial k_1} \Delta k_1\right)^2 + \left(\frac{\partial E_A}{\partial k_2} \Delta k_2\right)^2}$$

$$\text{mit: } \frac{\partial E_A}{\partial T_1} = T_2 \left(\frac{\ln \frac{k_1}{k_2} R}{T_1 - T_2} \right) - \frac{(T_1 T_2) \ln \frac{k_1}{k_2} R}{(T_1 - T_2)^2} \quad \checkmark$$

$$\frac{\partial E_A}{\partial T_2} = T_1 \left(\frac{\ln \frac{k_1}{k_2} R}{T_1 - T_2} \right) + \frac{(T_1 T_2) \ln \frac{k_1}{k_2} R}{(T_1 - T_2)^2} \quad \checkmark$$

$$\frac{\partial E_A}{\partial k_1} = \frac{T_1 T_2 R}{(T_1 - T_2)} \cdot \frac{1}{k_1} \quad \checkmark \quad \text{und} \quad \frac{\partial E_A}{\partial k_2} = - \frac{T_1 T_2 R}{(T_1 - T_2)} \cdot \frac{1}{k_2} \quad \checkmark$$

Größtfehlerabschätzung für A_i

$$\Delta A_i = \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\partial k_i} \Delta k_i\right)^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial E_A} \Delta E_A\right)^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial T_i} \Delta T_i\right)^2}$$

$$\Rightarrow \Delta A_i = \sqrt{\left(\exp\left(\frac{E_A}{RT_i}\right) \Delta k_i\right)^2 + \left(\frac{k_i}{RT_i} \exp\left(\frac{E_A}{RT_i}\right) \cdot \Delta E_A\right)^2 + \left(-\frac{E_A}{RT_i^2} k_i \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT_i}\right) \Delta T_i\right)^2}$$

3°C? $T_1 = 276,2 \text{ K}$

$\Delta T_1 = 0,5 \text{ K}$

$T_2 = 312,7 \text{ K}$

$\Delta T_2 = 0,5 \text{ K}$

$k_1 = 3,5 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}$

$\Delta k_1 = 0,5 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}$

$k_2 = 8,2 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}$

$\Delta k_2 = 1,575 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}$

$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

$E_A = 16,745 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ ^{90,642}

$\Delta E_A = 4,993 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

20547

$A = 5149 \frac{1}{\text{s}}$ ^{4,2}

$\Delta A_1 = 11,23 \frac{1}{\text{s}}$

5,341

$\Delta A_2 = 9,93 \frac{1}{\text{s}}$

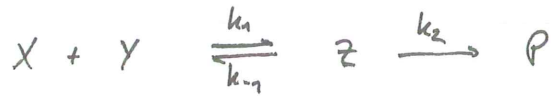
9,938

$\Rightarrow E_A = 16,749 \pm 4,993 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ✓

$A = 5149 \pm 11,23 \frac{1}{\text{s}}$ ✓

IV Zusatzfragen

1) Zeitgesetz



Wenn man annimmt, dass der Abbau von Z zu P sehr langsam ist, kann sich ein Gleichgewicht zwischen Z und (X+Y) einstellen.

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{[Z]}{[X][Y]} \Rightarrow [Z] = K[X][Y]$$

dann ist

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot K[X][Y] \quad (\text{Zeitgesetz 2. Ordnung})$$

In unserem Versuchsaufbau liegt H_2SO_4 und somit H^+ in so großer Menge vor, dass sich dessen Konzentration (so gut wie) nicht ändert. Dadurch wird $\frac{d[P]}{dt}$ zu $K'[X]$ und ist somit eine Reaktion erster Ordnung. ✓

2) Homogene reversible Reaktion erster Ordnung



Diese Reaktion kann nicht zu 100% nach rechts ablaufen, weil es eine Rückreaktion mit k_{-1} gibt. Das heißt es wird immer wieder ein Teil A aufgebaut und es stellt sich ein Gleichgewicht mit

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{B_{\infty}}{A_{\infty}}$$

ein.

Auch hier sieht man, dass die Reaktion nicht zu 100% ablaufen kann, da bei 100% B, $A_{\infty} = 0$ sein müsste und somit K ins Unendliche divergiert.

$$\Delta_R G_r = -RT \ln K$$

a. 50% Endumsatz: $B = 0,5$ und $A = 0,5$

$$\Rightarrow K = 1$$

$$\Delta_R G_r = -RT \cdot \ln(1) = 0 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

b. 99% Endumsatz: $B = 0,99$ und $A = 0,01$

$$\Rightarrow K = 99$$

$$\Delta_R G_r = -RT \ln(99) = -8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300\text{K} \cdot \ln(99) = -1,146 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

c. 99,999999% Endumsatz: $B = 0,99999999$ und $A = 1 \cdot 10^{-8}$

$$\Rightarrow K = 99999999$$

$$\Delta_R G_r = -RT \cdot \ln(99999999) = -4,6 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

2) Abschätzung des MAK-Werts für CO

a. Abschätzen des Volumens an verweilender Ameisensäure

Annahme: jeder Tropfen hat einen Radius von 0,1 cm

Volumen für Tropfen
~ 0,1 ml

$$\Rightarrow V = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 8,37 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$$

Masse der Ameisensäure: $m = \rho \cdot V = 8,37 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot 1,2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

$$\Rightarrow m = 0,01025 \text{ g}$$

aus der Masse und der Molara Masse von Ameisensäure ($M = 46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) kann die Anzahl (N) der HCOOH -Moleküle berechnet werden:

$$N = \frac{m}{M} \cdot N_A = \frac{0,0102 \text{ g}}{46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} = 1,33 \cdot 10^{20}$$

Da ein HCOOH -Molekül zu einem CO -Molekül reagiert haben wir auch $1,33 \cdot 10^{20}$ CO -Moleküle in der Luft des Labors.

b. Bestimmung der Anzahl an Moleküle in Form von „Luft“ im Labor.

$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad n = \frac{pV}{RT}$$

$$p = 1 \text{ atm}$$

$$V = 100 \text{ m}^3 = 100000 \text{ l}$$

$$R = 8,314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{J} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 100000 \text{ l}}{8,314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{J} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 293 \text{ K}}$$

$$n = 4,162 \cdot 10^3 \text{ mol} \quad \checkmark$$

$$\Rightarrow N_{\text{Luft}} = n \cdot N_A = 4,162 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} = 2,5 \cdot 10^{27} \quad \checkmark$$

c. Anteil

Auf 10^6 Moleküle dürfen 30 CO -Moleküle kommen, somit ergibt sich die Zahl der erlaubten Teilchen CO in der Laborluft zu:

$$N_{\text{erlaubt}} = \frac{2,5 \cdot 10^{27}}{10^6} \cdot 30 = 7,5 \cdot 10^{22} \quad \checkmark$$

$$\Leftrightarrow \text{Verhältnis: } x = \frac{1,33 \cdot 10^{20}}{7,5 \cdot 10^{22}} = 1,78 \% \quad \checkmark$$

Wir haben nur 1,78% des MAK-Wertes erreicht.

V Kritische Diskussion

Bei der Messung war es schwierig den Druckausgleich gut hinzubekommen. Man musste immer darauf achten, dass das Niveaugefäß auf der gleichen Höhe wie der Wasserpegel in der Gasbürette ist.

Dies war vor allem am Anfang schwierig, da dort die Änderung sehr schnell war. Deshalb haben wir bei den Messwerten am Anfang einen größeren Fehler angenommen.

Ein weiterer Fehler könnte dadurch zustande kommen, dass nicht alles Gas in die Gasbürette gelangt. Obwohl wir die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft haben, ist es nicht gut auszuschließen, dass an irgendeiner Stelle CO entweicht. Da unsere Messwerte leider nicht schön auf einer Geraden liegen, war es nicht leicht die zwei Geraden durch die Punkte zu legen. Dadurch kommt auch der große Fehler bei den Geschwindigkeitskonstanten zustande.

Da unsere gemessenen Werte doch sehr von der erwarteten Gerade abweicht und uns nicht bewusst sind gemacht zu haben, könnte es sein, dass man nicht annehmen kann, dass sich CO ideal verhält oder die Reaktion nicht perfekt einer Reaktion erster Ordnung gehorcht.

VI Quellen

- Paster, W. Atkins, Julio de Paula, Physikalische Chemie, Wiley-VCH, 2007
- Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH, Erlangen, 2006
- Vorlesungsunterlagen
- Versuchsanleitung

..

Zeit / s	Volumen CO / ml 30°C	Volumen CO / ml 39,5°C
0	0	0
1	6,7	8
2	11,4	11,9
3	14,7	13,6
4	17,25	14,6
5	19,1	15
6	20,7	15,3
8	22,7	15,6
10	23,9	15,8
12	24,65	15,9
14	25,1	16
15	25,35	16
20	25,85	16,1
25	26,1	16,1
30	26,2	16,1
35	26,3	
40	26,35	
45	26,4	
50	26,4	
55	26,4	
60	26,4	

LG

Korrektur

$$T_1 = 303,2 \text{ K}$$

$$\Delta T_1 = 0,5 \text{ K}$$

$$T_2 = 312,7 \text{ K}$$

$$\Delta T_2 = 0,5 \text{ K}$$

restliche Werte siehe Seite 9

$$E_A = 70,642 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \checkmark$$

$$\Delta E_A = 20,55 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad 2,925 \cdot 10^3$$

$$A = 5,18 \cdot 10^3 \frac{1}{\text{s}}$$

$$\Delta A = 4,23 \cdot 10^3 \frac{1}{\text{s}} \quad 6,362 \cdot 10^3$$

$$\Rightarrow E_A = (70,642 \pm 20,551) \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$A = (5,18 \pm 4,23) \cdot 10^3 \frac{1}{\text{s}}$$