

A32 - Verseifungsgeschwindigkeit

durchgef.: 11/6/10

abgez.: 18/6/10

Jan Reimer

Constantin Kehl

B-12

Bitte wieder vorlegen!

... macht es Euch schon etwas einfacher...

• $k(21,7^\circ\text{C}) = ?$, $k(28,8^\circ\text{C}) = ?$

• $E_A = ?$, $A = ?$

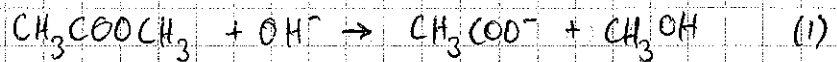
Die Werte der oben aufgeführten Größen finden sich
samt Fehlerbestimmung angehängt.

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE
CHEMIE UND ELEKTROCHEMIE
DER UNIVERSITÄT KARLSRUHE
PRAKTIKUM FÜR ANFÄNGER
TESTIERT AM: 25.6.10
ASSISTENT: Sommer

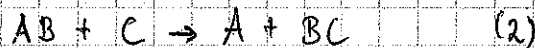


Grundlagen:

Methylacetatverseifung:



ist vom Typ:



Diese Reaktion ist 2. Ordnung und genügt:

$$\dot{x} = k(a-x)(b-x) \quad (3)$$

Lsg:

$$kt = \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \quad (4) \quad , a, b: \text{Anfangskonz. Ester, OH}^-$$

Die spezifische Leitfähigkeit $K_b(t=0)$ ist gegeben durch:

$$K_b \equiv K(t=0) = (\lambda_{\text{Na}} + \lambda_{\text{OH}})b \quad (5)$$

$$\text{wobei gilt: } \lambda_{\text{Na}} + \lambda_{\text{OH}} = \left(198 + \frac{3.7}{^\circ\text{C}} (T - 18^\circ\text{C})\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{mol}}\right] \quad (6)$$

Definition: Konzentration Acetat-Ionen:

$$x(t) = \frac{K_b - K(t)}{\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Ac}}} \quad (7)$$

stationärer

\Rightarrow
Grenzf.

$$x(t=\infty) = a = \frac{K_b - K_a}{\Delta\lambda} \quad (8)$$

Durchführung:

In das Widerstandsgefäß werden 50 ml 0,1 M NaOH-Lsg gefüllt und genau

auf die Hälfte verdünnt. Man bestimmt K_b durch Messung der Leitfähigkeit

Nach Zugabe von 0,2 ml Essigsäuremethylester beginnt die Zeitnahme.

Wir messen über 60 min hinweg in Minutenschritten die Leitfähigkeit ab.

Nach ca. 4h bleibt die Leitfähigkeit konstant $\Leftrightarrow K_a = K(t=\infty)$.

Man wiederhole den Versuch bei einer weiteren konstanten Temperatur.

Auswertung:

Nach (5) und (6) wurde mit $k_b = k(t=0)$ b, also die Anfangskonzentration von NaOH bestimmt; nach (8) und (7) mit $k_a = k(t=\infty)$ a, also die Anfangskonzentration des Esters. Nach (7) folgt weiter die Konzentration des Acetat-Ions zum jeweiligen Zeitpunkt, woraus sich schließlich die Werte für $k(t)$ nach (4) ergeben. Für die gemessenen und daraus berechneten Werte bei der jeweiligen Temperatur siehe Tab. 1) 2).

Man erkennt einen deutlichen zeitlichen Verlauf der Reaktionskonstante, der so nicht auftreten darf. Die Richtigkeit der in der Excelmappe zur Berechnung verwendeten Formeln wurden mithilfe von Messwerten Dritter¹ bestätigt. Deshalb liegt der Schluss nahe, dass die Messwerte aufgrund von Fehlern des Messgeräts nicht stimmen. Eine quantitative Fehlerbetrachtung ist daher nicht sinnvoll. Hätten wir sinnvolle Werte für $k_1 = k(T_1)$ und $k_2 = k(T_2)$, so würde gelten:

$$k_{1/2} = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT_{1,2}}\right) \quad (9)$$

$$\Leftrightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Leftrightarrow E_A = R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-1} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (10)$$

(10) \rightarrow (9)

$$\Rightarrow A = k_1 \exp\left(+\frac{E_A}{RT_1}\right) \quad (11)$$

$$(12) \quad \Delta E_A = \left(\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-2} R^2 \left(\left(\frac{\Delta k_1}{k_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta k_2}{k_2} \right)^2 \right) + \right.$$

$$\left. + R^2 \ln^2 \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \left(\left(\frac{\Delta T_1}{T_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta T_2}{T_2} \right)^2 \right) \right)^{1/2}$$

$\Delta T = \Delta T_1$

$$(13) \quad \Delta A = \left(\exp\left(\frac{2E_A}{RT_1}\right) \Delta k_1^2 + \left(\frac{k_1}{RT_1}\right)^2 \exp\left(\frac{2E_A}{RT_1}\right) \Delta E_A^2 + \right. \\ \left. + \left(\frac{k_1 E_A}{RT_1}\right)^2 \exp\left(\frac{2E_A}{RT_1}\right) \Delta T_1^2 \right)^{1/2}$$

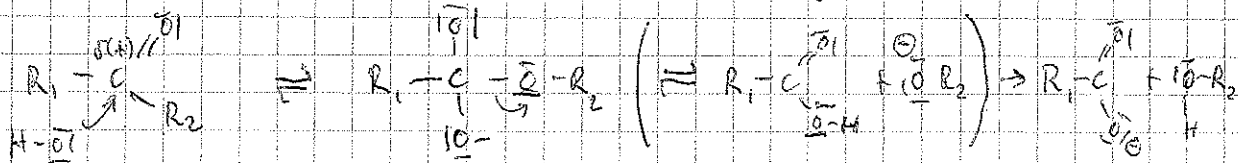
¹ <http://www.schneeim Sommer.de/Protokolle/2CLabor/Esterversaeifung.pdf>

Wie man sieht, wurde die Fehlerfortpflanzung nach Kaup durchgeführt.

Der Grund hierfür liegt in der Annahme der Korrelation der Messwerte, da sie mit der gleichen Apparatur erfasst wurden.

Zusatzfrage:

Allgemeiner Mechanismus der basenkatalytischen Verseifung



Man erkennt die Ähnlichkeit zum Michaelis-Menten-Mechanismus der enzymatischen Katalyse:

Dieser liefert für den im Versuch vorliegenden Grenzfall kleiner Substratkonz. ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung (→ vgl. Grundlage),
beiden weit hergeleitet

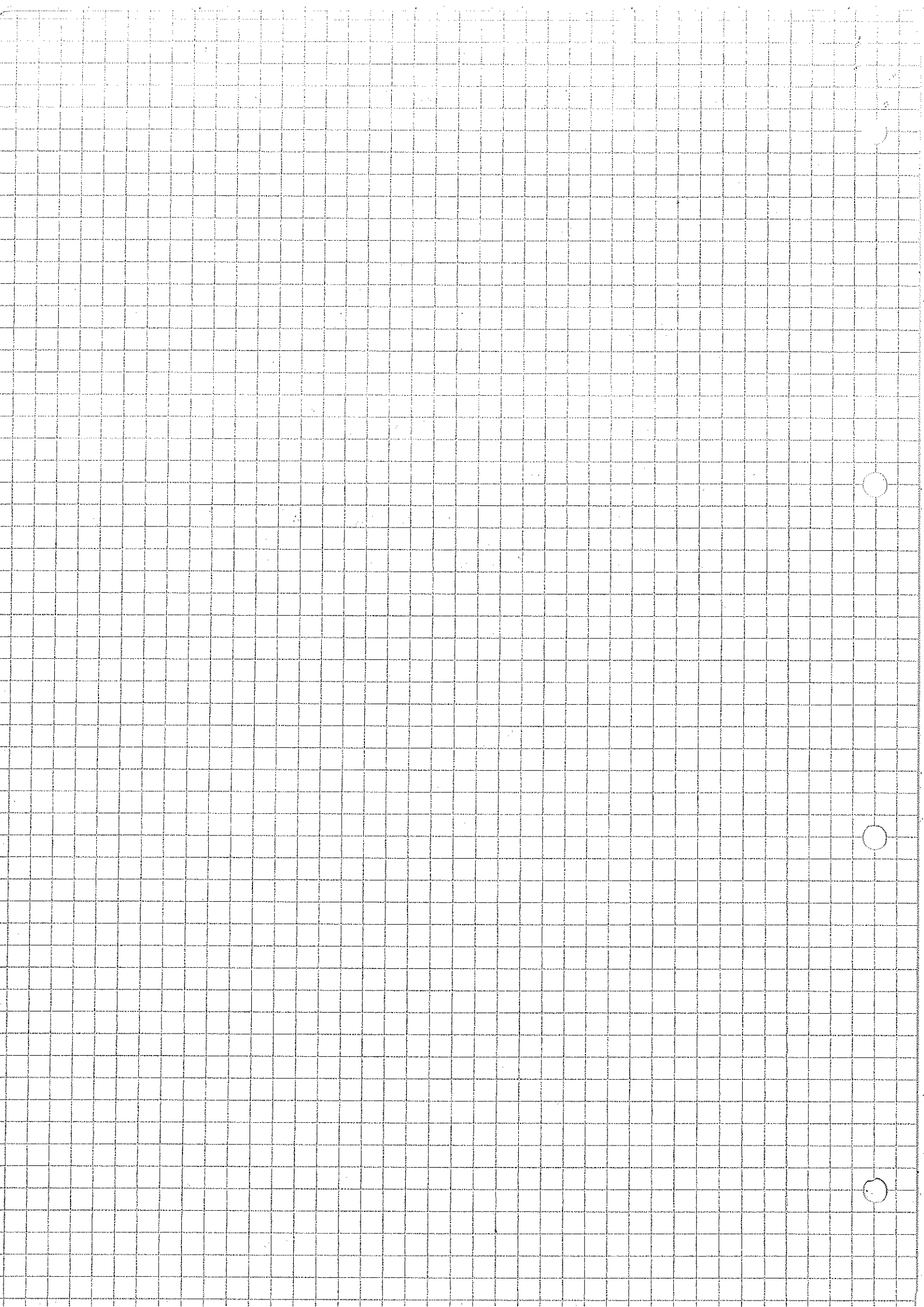


Tabelle 1 (21,7°C):

$t[\text{min}]$	$\chi\left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right] \times \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right]$	$K\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol} \cdot \text{min}}\right]$	$t[\text{min}]$	$\chi\left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right] \times \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right]$	$K\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol} \cdot \text{min}}\right]$
0	10,21	0	31	6,55	2,5636E-05
1	8,98	8,6153E-06	32	6,56	2,5566E-05
2	8,28	1,3518E-05	33	6,56	2,5566E-05
3	7,81	1,681E-05	34	6,56	2,5566E-05
4	7,48	1,9122E-05	35	6,56	2,5566E-05
5	7,29	2,0452E-05	36	6,56	2,5566E-05
6	7,12	2,1643E-05	37	6,56	2,5566E-05
7	7,01	2,2414E-05	38	6,54	2,5706E-05
8	6,91	2,3114E-05	39	6,54	2,5706E-05
9	6,82	2,3744E-05	40	6,54	2,5706E-05
10	6,77	2,4095E-05	41	6,54	2,5706E-05
11	6,75	2,4235E-05	42	6,54	2,5706E-05
12	6,69	2,4655E-05	43	6,54	2,5706E-05
13	6,66	2,4865E-05	44	6,54	2,5706E-05
14	6,65	2,4935E-05	45	6,54	2,5706E-05
15	6,64	2,5005E-05	46	6,54	2,5706E-05
16	6,63	2,5075E-05	47	6,54	2,5706E-05
17	6,6	2,5285E-05	48	6,54	2,5706E-05
18	6,6	2,5285E-05	49	6,54	2,5706E-05
19	6,58	2,5426E-05	50	6,54	2,5706E-05
20	6,58	2,5426E-05	51	6,54	2,5706E-05
21	6,57	2,5496E-05	52	6,54	2,5706E-05
22	6,57	2,5496E-05	53	6,54	2,5706E-05
23	6,57	2,5496E-05	54	6,53	2,5776E-05
24	6,57	2,5496E-05	55	6,53	2,5776E-05
25	6,57	2,5496E-05	56	6,53	2,5776E-05
26	6,57	2,5496E-05	57	6,53	2,5776E-05
27	6,57	2,5496E-05	58	6,53	2,5776E-05
28	6,56	2,5566E-05	59	6,53	2,5776E-05
29	6,55	2,5636E-05	60	6,53	2,5776E-05
30	6,55	2,5636E-05			

$\lambda_{\text{OH}} + \lambda_{\text{OH}} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{mol} \cdot \text{min}} \right]$ 211,69
 $\Delta z \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{mol} \cdot \text{min}} \right]$ 142,77 ✓
 $b \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right]$ 4,8231E-05 ✓
 $a \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right]$ 2,5776E-05 ✓

Tabelle 2 (28,8°C):

$t[\text{min}]$	$R[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}]$	$X[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}]$	$K[\frac{\text{mol}}{\text{mol} \cdot \text{min}}]$	$t[\text{min}]$	$R[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}]$	$X[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}]$	$K[\frac{\text{mol}}{\text{mol} \cdot \text{min}}]$
0	10	0	-	31	6,61	2,1499E-05	5943,39086
1	8,25	1,1098E-05	20083,3146	32	6,61	2,1499E-05	5757,6599
2	7,71	1,4523E-05	16711,3206	33	6,61	2,1499E-05	5583,18535
3	7,32	1,6996E-05	16476,3945	34	6,61	2,1499E-05	5418,97402
4	7,08	1,8519E-05	16339,8236	35	6,59	2,1626E-05	6232,38339
5	6,95	1,9343E-05	15622,6456	36	6,59	2,1626E-05	6059,26163
6	6,84	2,0041E-05	15571,8553	37	6,59	2,1626E-05	5895,49781
7	6,77	2,0485E-05	15318,4826	38	6,59	2,1626E-05	5740,35313
8	6,75	2,0611E-05	14016,9537	39	6,58	2,1689E-05	6465,99772
9	6,72	2,0802E-05	13409,9518	40	6,58	2,1689E-05	6304,34778
10	6,71	2,0865E-05	12394,5459	41	6,58	2,1689E-05	6150,5832
11	6,67	2,1119E-05	12722,6522	42	6,57	2,1753E-05	-
12	6,66	2,1182E-05	12083,075	43	6,57	2,1753E-05	-
13	6,66	2,1182E-05	11153,6077	44	6,57	2,1753E-05	-
14	6,66	2,1182E-05	10356,9215	45	6,57	2,1753E-05	-
15	6,65	2,1246E-05	10043,7996	46	6,57	2,1753E-05	-
16	6,65	2,1246E-05	9416,06211	47	6,57	2,1753E-05	-
17	6,65	2,1246E-05	8862,17611	48	6,57	2,1753E-05	-
18	6,65	2,1246E-05	8369,83299	49	6,58	2,1689E-05	5146,40635
19	6,63	2,1372E-05	8660,35624	50	6,58	2,1689E-05	5043,47823
20	6,63	2,1372E-05	8227,33843	51	6,57	2,1753E-05	-
21	6,63	2,1372E-05	7835,56041	52	6,57	2,1753E-05	-
22	6,62	2,1436E-05	7881,33036	53	6,57	2,1753E-05	-
23	6,63	2,1372E-05	7154,20733	54	6,57	2,1753E-05	-
24	6,62	2,1436E-05	7224,55283	55	6,57	2,1753E-05	-
25	6,62	2,1436E-05	6935,57072	56	6,57	2,1753E-05	-
26	6,61	2,1499E-05	7086,35064	57	6,57	2,1753E-05	-
27	6,61	2,1499E-05	6823,89321	58	6,57	2,1753E-05	-
28	6,61	2,1499E-05	6580,18274	59	6,57	2,1753E-05	-
29	6,61	2,1499E-05	6353,27989	60	6,57	2,1753E-05	-
30	6,61	2,1499E-05	6141,50389				

$2H_2 + 2OH [\frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{mol}}]$ 237,96
 $\Delta r [\frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{mol}}]$ 157,68 ✓
 $b [\text{mol}/\text{mol}]$ 4,2024E-05 ✓
 $a [\text{mol}/\text{mol}]$ 2,1753E-05 ✓

Fehlerrechnung:

Die Bestimmung des Werts für k_i erfolgt durch Bilden des arithmetischen Mittels der Werte bei einer Temperatur.

Wir erhalten: $\bar{k}_1 = 6,64 \cdot 10^3 \text{ ml mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

$$\bar{k}_2 = 9,34 \cdot 10^3 \text{ ml mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Als Fehler Δk_i nehmen wir die Standardabweichung des Mittelwerts an, welche sich nach Excel folgendermaßen ergibt:

$$\Delta k_1 = 1,72 \cdot 10^3 \text{ ml mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\Delta k_2 = 4,00 \cdot 10^3 \text{ ml mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\Rightarrow k_1 = \bar{k}_1 \pm \Delta k_1 = (6,64 \pm 1,72) \cdot 10^3 \text{ ml mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = \bar{k}_2 \pm \Delta k_2 = (9,34 \pm 4,00) \cdot 10^3 \text{ ml mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

wobei $k_1 \equiv k(21,7^\circ\text{C})$, $k_2 \equiv k(28,9^\circ\text{C})$

Die Aktivierungsenergie \tilde{E}_A ergibt sich nach (10) zu:

$$\tilde{E}_A = 2,50 \cdot 10^2 \text{ J} \quad \underline{\underline{35,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

wobei wir im \ln -Argument die MW \bar{k}_1, \bar{k}_2 verwenden.

Über (12) folgt daraus ein Fehler

$$\Delta E_A = 4,73 \cdot 10^{-2} \text{ J}$$

$$\Rightarrow E_A = \tilde{E}_A \pm \Delta E_A = (2,50 \cdot 10^2 \pm 4,73 \cdot 10^{-2}) \text{ J}$$

Analoge Berechnungen für A führen zu:

$$\tilde{A} = 2,65 \cdot 10^4 \text{ ml mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad \underline{\underline{1,3 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}}$$

Nach (13) erhält man den Fehler:

$$\Delta A = 3,73 \cdot 10^4 \text{ ml mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\Rightarrow A = \tilde{A} \pm \Delta A = (2,65 \pm 3,73) \cdot 10^4 \text{ ml mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

1. The first part of the document is a list of names and addresses.

2. The second part is a list of names and addresses.

3. The third part is a list of names and addresses.

4. The fourth part is a list of names and addresses.

5. The fifth part is a list of names and addresses.

6. The sixth part is a list of names and addresses.

7. The seventh part is a list of names and addresses.

8. The eighth part is a list of names and addresses.

9. The ninth part is a list of names and addresses.

10. The tenth part is a list of names and addresses.

11. The eleventh part is a list of names and addresses.

12. The twelfth part is a list of names and addresses.

13. The thirteenth part is a list of names and addresses.

14. The fourteenth part is a list of names and addresses.

15. The fifteenth part is a list of names and addresses.

16. The sixteenth part is a list of names and addresses.

17. The seventeenth part is a list of names and addresses.

18. The eighteenth part is a list of names and addresses.

19. The nineteenth part is a list of names and addresses.

20. The twentieth part is a list of names and addresses.

Verseifungsgeräusdruck

1416(10)

$T = 29,0^{\circ}\text{C}$
 bew.: $26,7^{\circ}\text{C}$: 36 [min]
 18

$2 \lambda_2$ [m/s/cm]

~~26,0~~

Δt [min]

λ [m/s/cm]

0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50

10 ~~26,0~~ (Kohlensäure?)
~~8,25~~ 8,25 (Kohlensäure?)
 7,71
 7,32
 7,08
 6,95
 6,84
 6,77
 6,75
 6,72
 6,71
 6,67
 6,66
 6,66
 6,66
 6,65
 6,65
 6,65
 6,63
 6,63
 6,63
 6,62
 6,63
 6,62
 6,62
 6,61
 6,61
 6,61
 6,61
 6,61
 6,61
 6,59
 6,59
 6,59
 6,58
 6,58
 6,58
 6,57
 6,57
 6,57
 6,57
 6,57
 6,57
 6,58
 6,58

51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

~~6,57~~ 6,57
 6,57
 6,57
 6,57
 6,57
 6,57
 6,57
 6,57
 6,57
 6,57
 6,57

cutl

Spring a=6,65

28,9 °C

Summe

