

Grundpraktikum PC

Versuch 8: Reaktionskinetik

Gruppe π :

Beavis

Matr. Nr. 123456

Butt-head

Matr. Nr. 654321

Inhaltsverzeichnis

1.	Theorie
1.1.	Grundlagen
1.2.	Verfahren
2.	Durchführung
3.	Ergebnisse
3.1.	Geschwindigkeitskonstanten
3.1.1.	Auswertung
3.1.2.	Diskussion
3.2.	Arrhenius Parameter
3.2.1.	Auswertung
3.2.2.	Diskussion
4.	Interpretation

1. Theorie

1.1. Grundlagen

Die Geschwindigkeit einer (einstufigen) chemischen Reaktion wird beschrieben durch ihr *Geschwindigkeitsgesetz*:

$$\frac{1}{\nu_j} \frac{\partial [X]_j}{\partial t} = k_x \sum_i [X]_i^{\nu_i} \quad (1)$$

Ausdrücke für zusammengesetzte Reaktionen können von dieser Form abweichen. Dabei stellt k_x den von den Konzentrationen der in die Bruttoreaktionsgleichung eingehenden Reaktanden unabhängigen Proportionalitätsfaktor dar. Diese als *Geschwindigkeitskonstante* bezeichnete Größe hängt im Allgemeinen ab von Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck, Lösungsmiteleigenschaften, Konzentrationen von Substanzen, die nicht in die Bruttoreaktionsgleichung eingehen (und damit auch nicht ins Geschwindigkeitsgesetz), etc... Die Summe der Exponenten liefert die *Reaktionsordnung*.

Ist das Geschwindigkeitsgesetz bekannt, läßt sich die zugehörige Geschwindigkeitskonstante $k_x(T, p, \dots)$ ermitteln.

Die Abhängigkeit der Konstanten von der Temperatur wird durch die *Arrhenius-Gleichung* beschrieben:

$$k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

E_A ist die *Aktivierungsenergie* der Reaktion und A der *Frequenzfaktor*, der die maximale Geschwindigkeitskonstante angibt, die erreicht würde, wiese jede zur Reaktion geeignete Begegnung der Reaktanden die erforderlichen energetischen Verhältnisse auf. A hängt von der Temperatur ab. Wird $k(T)$ jedoch nur über einen kleinen Temperaturbereich untersucht, ist es erlaubt,

diese Abhängigkeit gegenüber der viel stärkeren Temperaturabhängigkeit des Exponentialterms zu vernachlässigen.

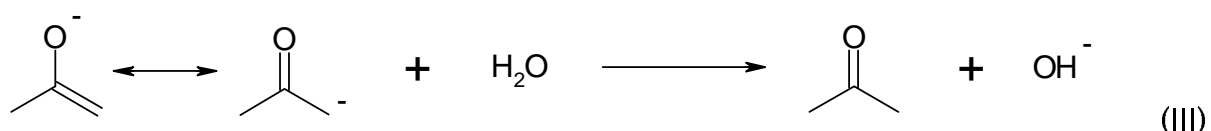
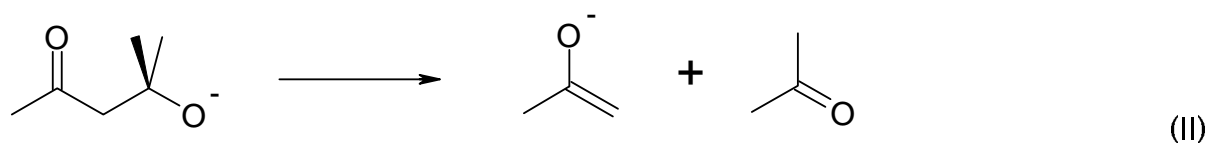
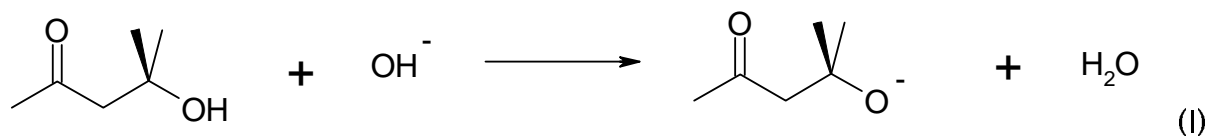
Eine Reaktion läßt sich beschleunigen, indem die Aktivierungsenergie erniedrigt wird. Geschieht dies auf chemischen Weg, so bezeichnet man die dafür verantwortliche Substanz als *Katalysator*. Der Vorgang der *Katalyse* verändert den Reaktionsweg, nicht aber Anfangs- und Endzustand. Daher werden die kinetischen, nicht aber die thermodynamischen Observablen der Reaktion beeinflußt. Daraus folgt, daß ein Katalysator während des Reaktionsverlaufs nicht verbraucht wird und somit in der Bruttoreaktionsgleichung nicht auftaucht. Ist zudem die Konzentration des Reaktand-Katalysator-Komplexes gegenüber der Katalysatorkonzentration vernachlässigbar (also wenn dieser Komplex viel schneller zerfällt als er gebildet wird), so kann man die Katalysatormenge als zeitlich unveränderlich annehmen.

1.2. Verfahren

Die hier angewandte Methode, den Fortschritt der Reaktion zu verfolgen, beruht auf der Messung des Volumens des Reaktionsgemisches. Das hat den Vorteil, daß die Messung den Reaktionsverlauf nicht beeinflußt. Wenn die Änderung des Volumens ΔV über den gesamten Reaktionsverlauf viel kleiner als das Gesamtvolumen V ist, darf dieser Einfluß auf die Konzentrationen vernachlässigt werden.

Die Messungen werden in einem *Dilatometer* durchgeführt. Dieses besteht (im wesentlichen) aus einem großvolumigen Reaktionsgefäß und einem dünnen Steigrohr. Durch diese Anordnung lassen sich mühelos auch kleine ΔV bestimmen.

Bei der hier behandelten Reaktion handelt es sich um den basenkatalysierten Zerfall von Diacetonalkohol (4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on, D) zu Aceton (A) in wäßriger Lösung:



Da sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Basenkonzentration katalytisch beeinflussen läßt, muß die Deprotonierung (Schritt I) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Folgereaktion sein.

Da für jeden der Schritte auch eine Rückreaktion vorstellbar ist, ist davon auszugehen, daß diese Reaktion einem Gleichgewicht entgegenstrebt. Da dies im Auswertverfahren nicht berücksichtigt ist, sollten nur Messungen weitab vom Gleichgewicht zuverlässige Werte liefern. Der Auswertung liegt zudem die Annahme additiver Molvolumina zugrunde, die einen linearen Ansatz für die Berechnung von ΔV erlaubt.

Das Geschwindigkeitsgesetz für Schritt I lautet (es wird mit Stoffmengen für alle Komponenten der Bruttoreaktionsgleichung gerechnet):

$$\frac{\partial n_D}{\partial t} = -k[\text{OH}^-]n_D \quad (3)$$

Mit $[\text{OH}^-] \neq f(t)$ lassen sich $[\text{OH}^-]$ und k zu einer neuen Konstante k' zusammenfassen:

$$\frac{\partial n_D}{\partial t} = -k' n_D \quad (4)$$

Dieser Reaktionsschritt ist 1. Ordnung und bimolekular. Integration führt zu:

$$n_D = n_D^0 \times \exp(-k't) \quad (5)$$

Mit dem linearen Ausdruck für das Volumen

$$V = v_D n_D + v_A n_A \quad (6)$$

und der Bilanzgleichung:

$$n_A = 2(n_D^0 - n_D) \quad (7)$$

ergibt sich als Bestimmungsgleichung ($\partial V / \partial t \rightarrow \Delta V / \Delta t$):

$$\ln \frac{\Delta t}{t^\theta} = \ln \left[\frac{\Delta V}{k't^\theta n_D^0 (2v_A - v_D)} \right] + k't = \text{const.} + k't \quad (8)$$

Dabei ist ΔV ein konstantes Volumeninkrement, realisiert durch zwei Marken am Steigrohr. Die Zeit für eine Volumendilatation ΔV ist Δt , in Einheiten von t^θ .

2. Durchführung

Die Messung wurde gemäß der Anleitung im Skript durchgeführt. Die Aufnahme von Datenpunkten wurde jeweils bei ungefähr $\Delta t / \Delta t^0 = 3$ beendet, frühestens jedoch nach Aufnahme von 5 Wertepaaren.

Bei einigen Messungen verblieben wenige kleine Blasen ($\varnothing \approx 0,1$ cm) im Reaktionsvolumen. Die dadurch entstehende Abweichung im Gesamtvolumen beträgt jedoch nur einige ppm und wird deshalb nicht beachtet.

Während einer Messung für $T = 25^\circ \text{C}$ stieg die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 28°C . Zwei Datenpunkte sind betroffen; jene vor und nach der Abweichung werden daher separat ausgewertet.

Es wurden für folgende Parameter Meßreihen aufgenommen:

Meßreihe	Temperatur	rel. n _D	[OH ⁻]
1a	25° C	1	0,1
1b	25° C *	2	0,1
1c	25° C	1	0,2
2	30° C	1	0,1
3	37° C	1	0,1

Tab. 1: Meßparameter (* zwischenzeitlicher Temp.-anstieg)

3. Ergebnisse

3.1. Geschwindigkeitskonstanten

3.1.1. Auswertung

Die aufgenommenen Wertepaare ($\Delta t/t^0$), t werden nach Gleichung 8 aufgetragen und nach k' ausgewertet. Der statistische Fehler für die Temperaturmessung und -einstellung wird auf 1°C geschätzt, der der Zeitmessungen auf 3 Sekunden und der Fehler in den Konzentrationen der Komponenten demgegenüber vernachlässigt. Das führt zu:

$$\Delta X(t) = 3 \text{ s}$$

$$\Delta Y(\ln[\Delta t/\text{s}]) \approx \ln[(\Delta t + \Delta(\Delta t))/\Delta t],$$

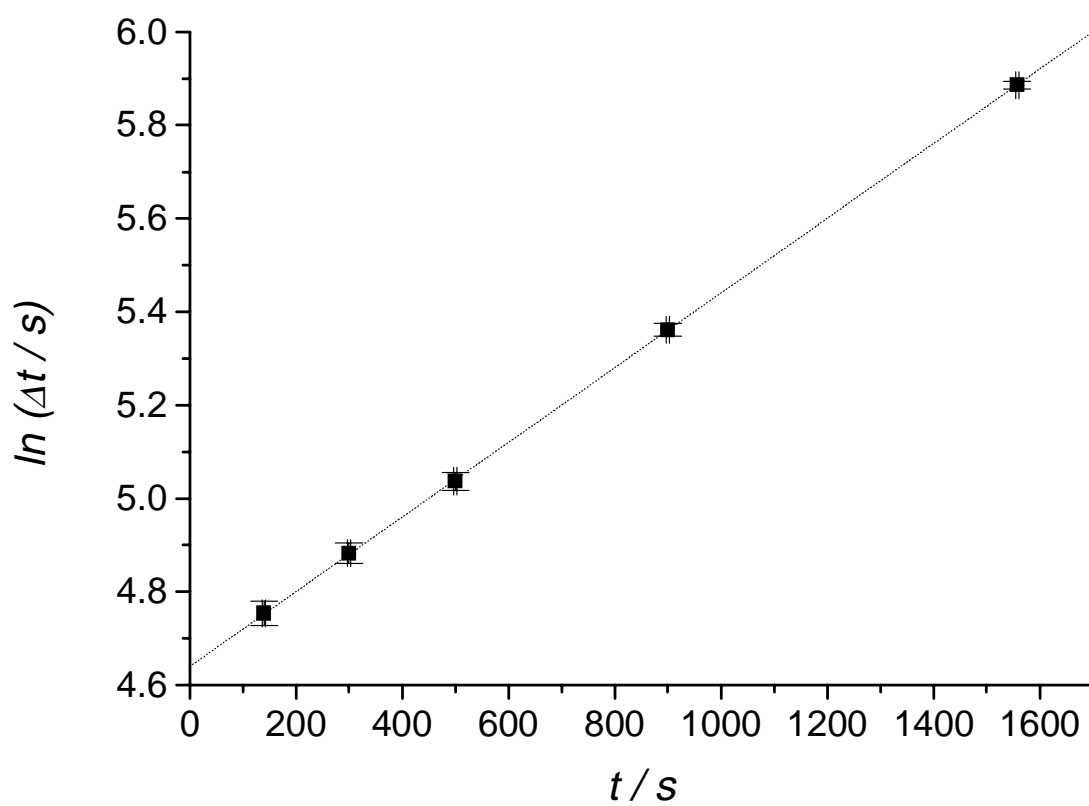
$$\text{mit } \Delta(\Delta t) = 3 \text{ s}$$

Die Datenpunkte werden mit Linearregression ausgewertet, wobei die einzelnen Wertepaare ihrem Fehler gemäß gewichtet werden. Da in Meßreihe 1b wegen der Temperaturabweichung jeweils nur zwei Datenpunkte auswertbar sind, liefert die Regression keine Standardabweichung. Der Maximalfehler für die Geschwindigkeitskonstante sollte jedoch durch die Fehlerbalken abschätzbar sein.

$k' = k \times [\text{OH}^-]$ liefert die von $[\text{OH}^-]$ unabhängige Konstante k .

Tab. 2: *Meßreihe 1a*

t / s	Δt / s	$\ln(\Delta t / s)$
140	116	4,76
300	132	4,88
500	154	5,04
900	213	5,36
1557	360	5,89



Diag. 1:

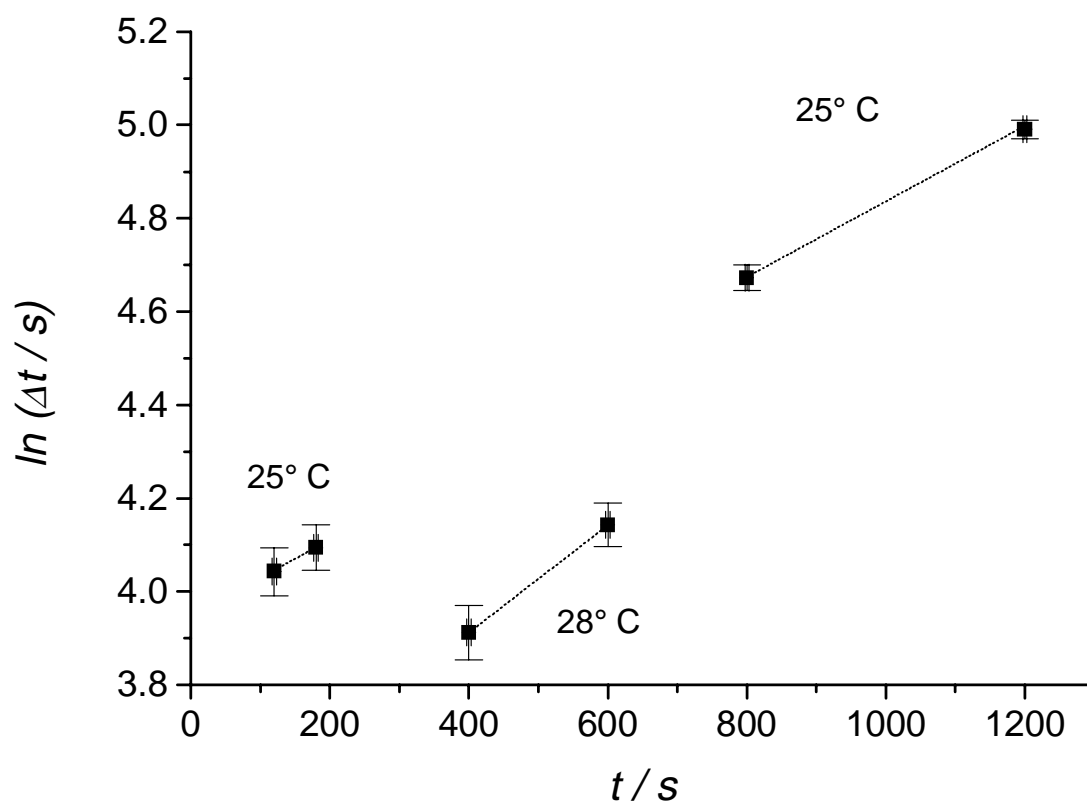
$$k' = (8,00 \pm 0.02) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k = (8,00 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 3: Meßreihe 1b

t / s	Δt / s	$\ln(\Delta t / s)$
120	57	4,05
180	60	4,10
400 *	50 *	3,92 *
600 *	63 *	4,14 *
800	107	4,67
1200	147	4,99

* Temp. Auf 28° C angestiegen



Diag. 2:

$$k'_{1,2} = 8,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k'_{3,4} = 11,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k'_{5,6} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

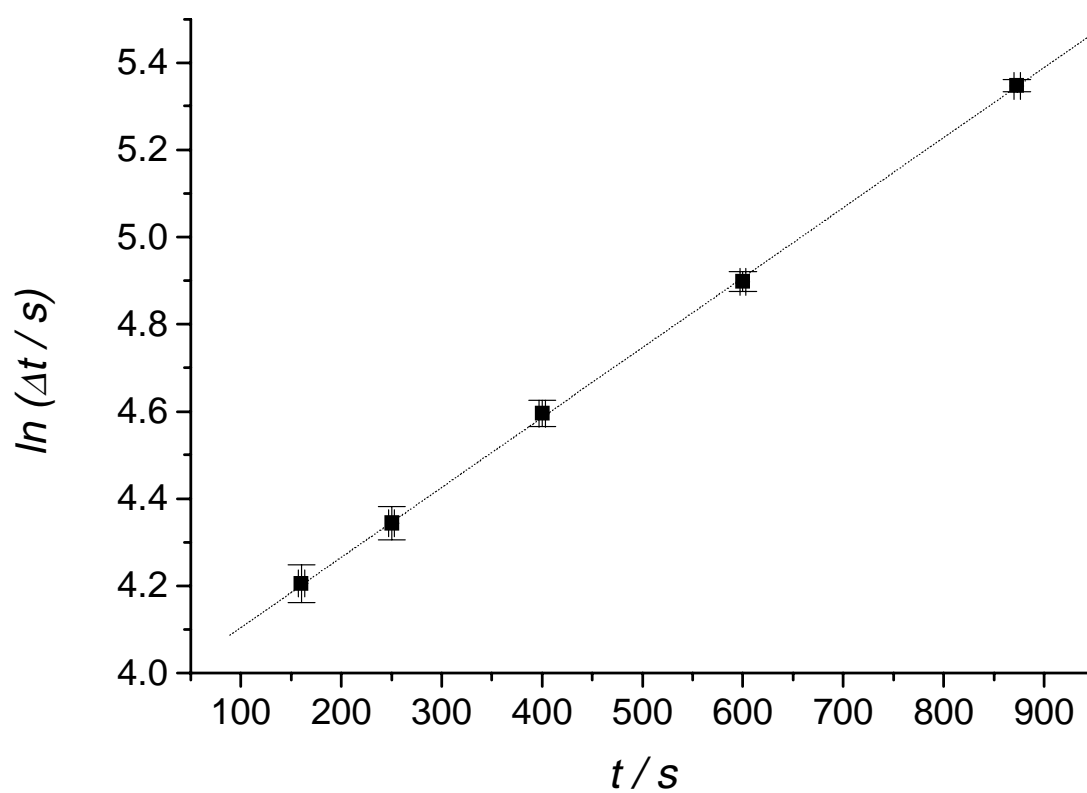
$$k_{1,2} = 8,6 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{3,4} = 11,6 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{5,6} = 7,9 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4: *Meßreihe 1c*

t / s	Δt / s	$\ln(\Delta t / s)$
160	67	4,21
250	77	4,35
400	99	4,59
600	134	4,91
873	210	5,34



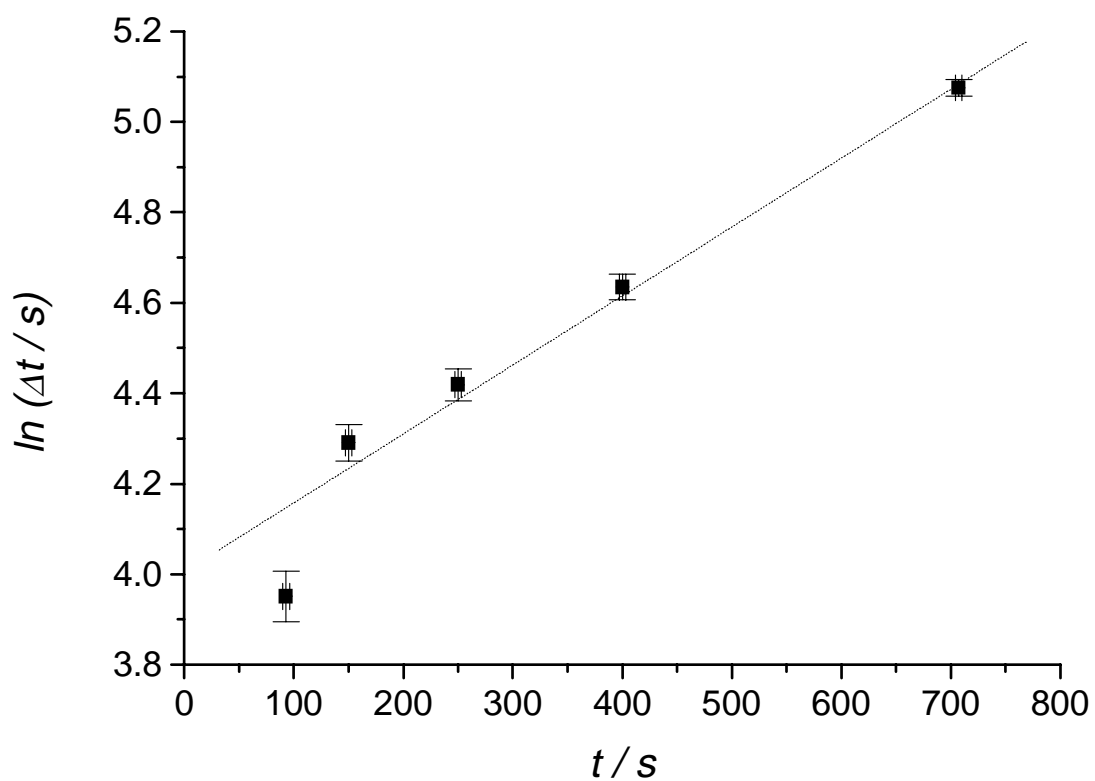
Diag. 3:

$$k' = (16,0 \pm 1,3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k = (8,00 \pm 0,7) \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 5: Meßreihe 2

t / s	Δt / s	$\ln(\Delta t / s)$
93	52	3,95
150	73	4,29
250	83	4,43
400	103	4,64
707	160	5,07



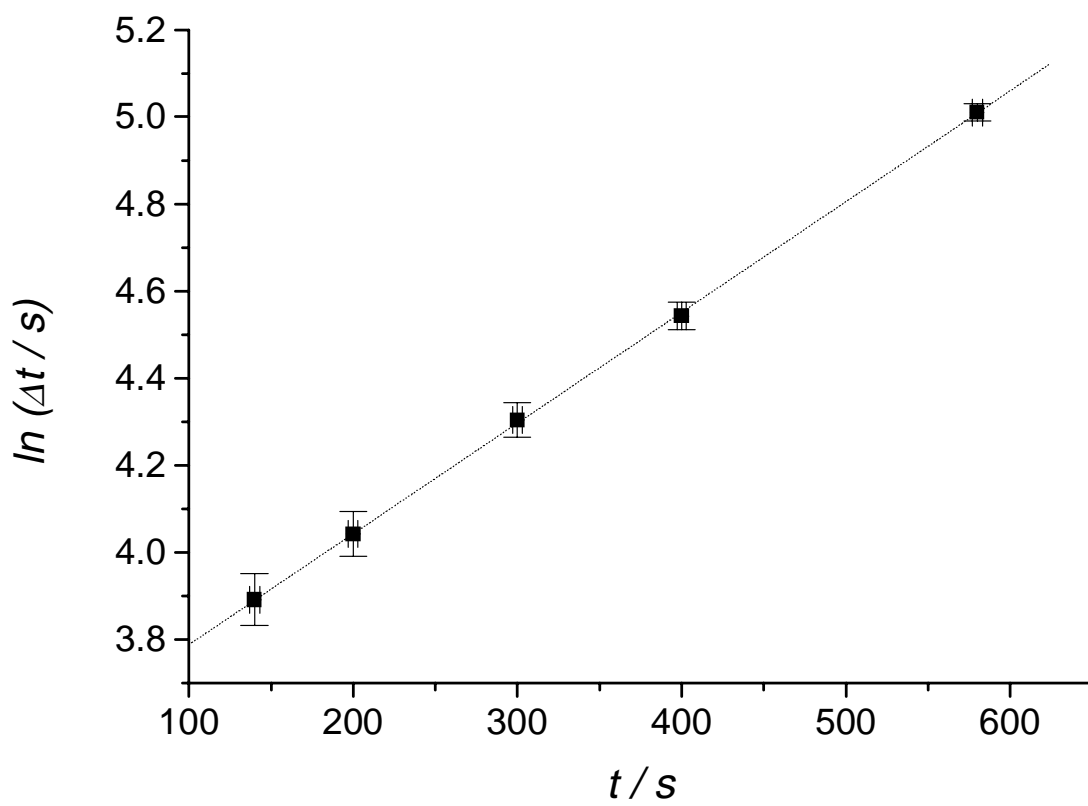
Diag. 4:

$$k' = (15,2 \pm 1,3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k = (15,2 \pm 1,3) \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 6: Meßreihe 3

t / s	Δt / s	$\ln (\Delta t / s)$
140	49	3,90
200	57	4,05
300	74	4,30
400	94	4,55
580	150	5,01



Diag. 5:

$$k' = (25,4 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k = (25,4 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

3.1.2. Diskussion

Die gemessenen Werte lassen sich durch Gleichung 8 hervorragend auswerten, nur Meßreihe 2 enthält ein Datenpaar, dessen Fehlerbalken nicht mehr auf der Regressionsgeraden liegt (Ausreißer). Dem zugrunde liegt wahrscheinlich ein grober Meßfehler. Das sich die Daten im Rahmen der Meßgenauigkeit gemäß Gleichung 8 verhalten, ist ein starker Hinweis auf das Zutreffen der gemachten Annahmen für dieses Experiment.

Der Maximalfehler für k aus Messung 1b wird aus den Fehlerbalken abgeschätzt:

$$T = 25^\circ \text{ C: } \Delta k_{1,2} \approx 100 \% ; \Delta k_{5,6} \approx 15 \%$$

$$T = 28^\circ \text{ C: } \Delta k_{3,4} \approx 30 \%$$

Für $T = 25^\circ \text{ C}$ werden die Ergebnisse verrechnet:

$$k = (\Delta k_{1,2} \times k_{5,6} + \Delta k_{5,6} \times k_{1,2}) / (\Delta k_{1,2} + \Delta k_{5,6}) = 8,0 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta k = 2k (\Delta k_{1,2} \times \Delta k_{5,6}) / (\Delta k_{1,2} + \Delta k_{5,6}) = 2,1 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Der Literaturwert für die Zerfallskonstante von Diacetonalkohol in Wasser bei 25° C beträgt:

$$k_{\text{Lit.}} = 7.98 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, 1973, 47 ff..)

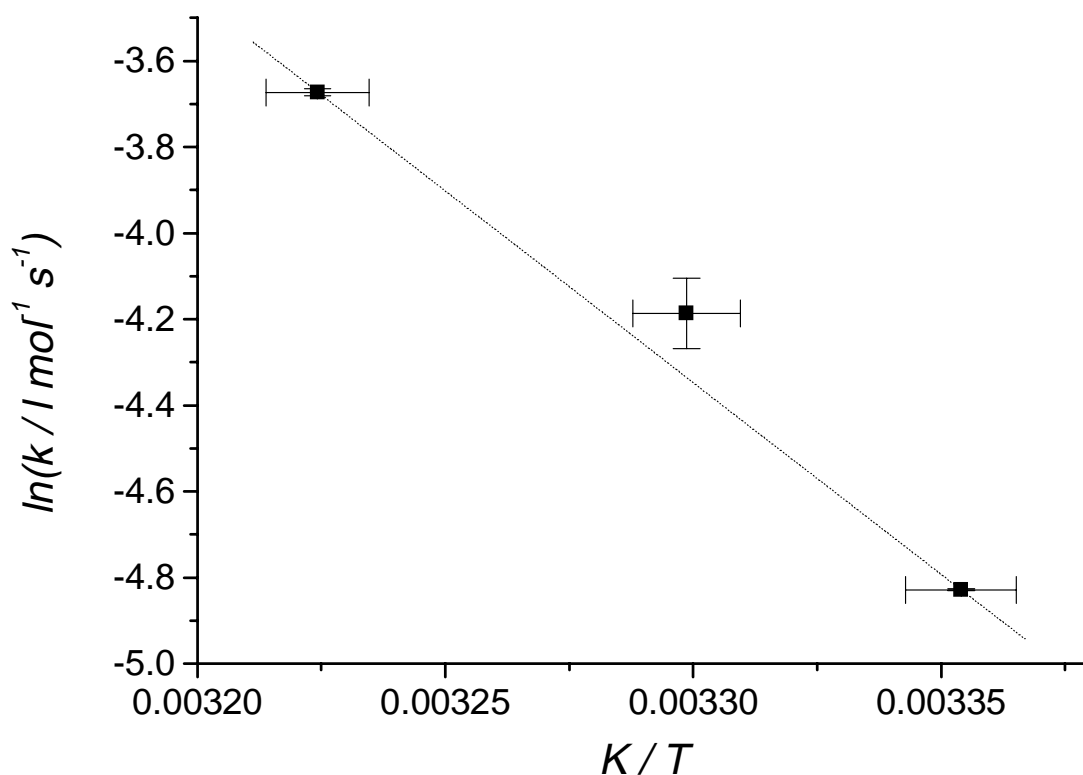
Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmen also alle ermittelten $k(25^\circ \text{ C})$ mit dem Literaturwert überein.

Die Wert der Gleichgewichtskonstante $K = [D]/[A]^2$ liegt für das Volumenverhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{D} = 4 : 1$ und $T = 25^\circ \text{ C}$ bei 0.037 (A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, 1973, 313 ff..). Das entspricht ungefähr den Parametern der Meßreihe 1b. Mit Gleichung 5, 7 und $k' = 8 \times 10^{-4}$ beträgt das Verhältnis $[D]/[A]^2$ nach 1500 s 0,15. So nah am Gleichgewicht sollten die Meßwerte bereits Abweichungen von dem nach Gleichung 5 und 8 vorausgesagten Verhalten zeigen.

3.2. Arrhenius-Parameter

3.2.1. Auswertung

Zur Ermittlung von Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor werden die in Messung 1a, 2 und 3 (gleiche Ausgangskonzentrationen der Komponenten) bestimmten k gemäß Gleichung 2 aufgetragen. Die Standardabweichungen Δk aus Abschnitt 3.1.1 und der Temperaturfehler $\Delta T = 1^\circ \text{C}$ liefern die Fehlerbalken.



Diag. 6:

$$\ln A = 25,04 \pm 0,39$$

$$-E_A / R = -8906 \pm 115$$

Das führt zu:

$$A = 7,494 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$E_A = 74 \pm 1 \text{ kJ/mol}$$

Die Maximalabweichung für A wird durch Fehlerfortpflanzung ermittelt:

$$\Delta A = \left(\frac{\partial A}{\partial \ln A} \right) d \ln A = A d \ln A \quad (9)$$

A beträgt daher $(7,5 \pm 2,9) \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.2.2. Diskussion

Die erhaltenen Werte für A und E_A erscheinen physikalisch sinnvoll. Das starke Abweichen des Datenpunkts für 30° C läßt sich möglicherweise mit der geringen Qualität der zugehörigen Regression für k (Diag. 4) erklären.

Für $T = 28^\circ \text{ C}$ ergibt sich $k/T = 3,3206 \times 10^{-3}$ und $\ln(k/\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = -4,46$.

Dieses Wertepaar liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit auf der Fitgeraden.

4. Interpretation

Meßreihe	T / ° C	[OH ⁻]	rel. n _D	k' / 10 ⁻⁴ s ⁻¹	k / 10 ⁻³ l mol ⁻¹ s ⁻¹
1a	25	0,1	1	8,0 ± 0,2	8,0 ± 0,2
1b	25	0,1	2	8,0 ± 2,1	8,0 ± 2,1
1c	25	0,2	1	16,0 ± 1,3	8,0 ± 0,7
2	30	0,1	1	15,2 ± 1,3	15,2 ± 1,3
3	37	0,1	1	25,4 ± 0,2	25,4 ± 0,2

$$E_A = 74 \pm 1 \text{ kJ / mol}$$

$$A = (7,5 \pm 2,9) \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 7: Übersicht der Ergebnisse

Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen das Zutreffen der gemachten Annahmen in diesem Experiment. Aus dem vorausgesetzten Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung in [OH⁻] und n_D folgt:

$k'(1a) = k'(1b) = 0,5 k'(1c)$ und $k(1a) = k(1b) = k(1c)$. Die Ergebnisse weisen das vorausgesagte Verhalten auf. Da sich die Meßwerte durch Gleichung 8 gut beschreiben lassen, sind auch die zu ihr führenden Annahmen nicht signifikant falsch. Als abschließendes Resultat ergibt sich das von Eduktmenge, Katalysatorkonzentration und Temperatur abhängige Geschwindigkeitsgesetz (ohne Fehler) für die Zersetzung von Diacetonalkohol in Wasser:

$$\frac{\partial n_D}{\partial t} = 7,5 \times 10^{10} \frac{l}{mol \cdot s} \cdot \exp\left(-\frac{74 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \cdot [OH^-] \cdot n_D \quad (10)$$