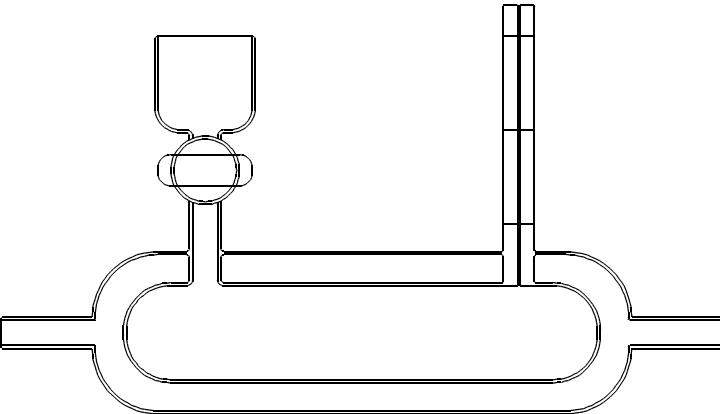
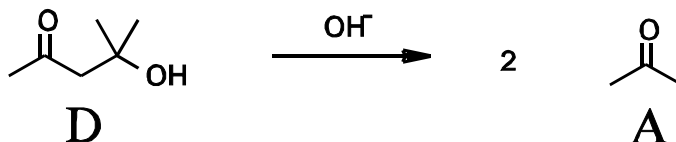


23. Mai 2000	Physikalisch-Chemisches Praktikum		Versuch Nr. 8
Thema:	Reaktionskinetik		
Aufgabenstellung:	Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergie der Zersetzung von Diacetonalkohol (4-Hydroxy-4-methylpentanon) <b>D</b>		
Material:	Dilatometer, Thermostat, Thermometer (0-50°C), Tischstoppuhr, Stoppuhr, Meßzylinder (100 ml), 3 Meßkolben mit Stopfen (200 ml), Vollpipetten (10 ml, 20 ml), Peleusball, Glasstab		
Substanzen:	Diacetonalkohol, 1 M Kalilauge, demineralisiertes Wasser		
Ablauf:	<ol style="list-style-type: none"> <li>1: Herstellung des Reaktionsgemisches (20 ml <b>D</b> + 160 ml Wasser + 20 ml KOH) aus den bei 25 °C vortemperierten Komponenten (<b>D</b> einerseits und KOH + Wasser andererseits); zum Zeitpunkt des Zusammengebens ist die Tischstoppuhr zu starten (<math>t = 0</math>).</li> <li>2: Einfüllen des Reaktionsgemisches in das vortemperierte Dilatometer (Luftblase durch die Kapillare entfernen) bis zur untersten Marke auf der Kapillaren.</li> <li>3: Hahn schließen und Zeit für das Steigen zwischen den Marken stoppen. Dabei die Gesamtreaktionszeit in der Hälfte notieren.</li> <li>4: Hahn öffnen und Flüssigkeit zurückfließen lassen (evtl. kippen).</li> <li>5: Vorgänge 3 und 4 in sinnvollen Zeitabständen und genügend oft wiederholen. Es empfiehlt sich, gleichzeitig ein Diagramm <math>\ln(\delta t / \text{sek})</math> vs. <math>t</math> anzufertigen.</li> <li>6: Wiederholung der Meßreihe für zwei andere Zusammensetzungen (40 ml <b>D</b> + 140 ml Wasser + 20 ml KOH; 20 ml <b>D</b> + 140 ml Wasser + 40 ml KOH) bei 25 °C)</li> <li>7: Wiederholung der Messreihe für zwei andere Temperaturen (20 ml <b>D</b> + 160 ml Wasser + 20 ml KOH bei 30 °C und 37 °C).</li> <li>8: Bestimmung der Aktivierungsenergie der Reaktion</li> </ol>		
<b>Lernziel:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Katalytische Vorgänge</li> <li>- homogene Katalyse, Basenkatalyse</li> <li>- Bedeutung der Geschwindigkeitskonstanten, der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors</li> </ul>	<b>Diskussionspunkte:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Interpretation der Kurvenschar <math>\ln(\delta t / \text{sek}) = f(t)</math></li> <li>- Einfluß der in der Theorie gemachten Vernachlässigungen auf die Ergebnisse</li> </ul>		<b>Auswertung:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten</li> <li>- Ermittlung der Aktivierungsparameter <math>E_A</math> und <math>A</math></li> </ul>

## Theorie zu Versuch Nr. 8:

### Reaktionskinetik

Diacetonalkohol (**D**) zerfällt in alkalischer Lösung nach



wobei Aceton (**A**) entsteht. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist proportional zur Menge  $n_D$  des Diacetonealkohols und zur Konzentration  $[\text{OH}^-]$  der Hydroxylionen, die die Reaktion katalysieren:

$$\frac{d n_D}{d t} = - k [\text{OH}^-] n_D \quad (1)$$

Wenn sich das Gesamtvolumen der Lösung während der Reaktion nicht wesentlich ändert, kann man mit einem konstanten Wert der Hydroxylionenkonzentration und der Größe

$$k' = k [\text{OH}^-] \quad (2)$$

rechnen. Durch Integration von (1) erhält man für die von der Zeit  $t$  abhängige Menge des Diacetonealkohols den Ausdruck

$$n_D = n_{0D} \exp(-k' t) \quad (3)$$

wobei  $n_{0D}$  die Anfangskonzentration von **D** bezeichnet. Zeitabhängig ist auch das Gesamtvolumen der Lösung, das sich als Summe von Beiträgen der Komponenten Wasser ( $V_W$ ), Diacetonealkohol ( $V_D$ ) und Aceton ( $V_A$ ) ausdrücken lässt:

$$V = V_W + V_D + V_A \quad (4)$$

Bezeichnet man die partiellen Volumina von **D** und **A** mit  $v_D$  bzw.  $v_A$ , so gilt

$$V_D = n_D v_D \quad ; \quad V_A = n_A v_A \quad (5)$$

wobei die Acetonmenge  $n_A$  mit  $n_D$  durch

$$n_A = 2 (n_{0D} - n_D) \quad (6)$$

verknüpft ist. Nimmt man an, daß die partiellen Volumina der Komponenten während der Reaktion konstant bleiben, so kann man die Zeitabhängigkeit von  $V$  durch die von  $n_D$  ausdrücken. Einsetzen von (5) und (6) in (4) und Differenzieren ergibt

$$dV = v_D dn_D - 2v_A dn_D = (v_D - 2v_A) dn_D \quad (7)$$

und unter Berücksichtigung von (1), (2) und (3) erhält man durch Übergang in den Differenzenquotienten

$$\Delta V = k' n_{0D} (2v_A - v_D) \exp(-k't) \Delta t \quad (8)$$

Drückt man  $\Delta t$  als Vielfaches einer Zeiteinheit  $t^\ominus$  aus, so erhält man durch Umschreiben von (8) den Ausdruck

$$\frac{\Delta t}{t^\ominus} = \frac{\Delta V}{k' t^\ominus n_{0D} (2v_A - v_D)} \exp(k't) \quad (9)$$

Experimentell bestimmt man zweckmäßigerweise  $\Delta t$  für jeweils konstante Inkremente  $\Delta V$  und trägt  $\ln(\Delta t / t^\ominus)$  als Funktion von  $t$  auf. Wegen

$$\ln\left(\frac{\Delta t}{t^\ominus}\right) = \text{const} + k't = \text{const} + k [\text{OH}^-] t \quad (10)$$

erhält man eine Gerade, aus deren Steigung sich der Zahlenwert von  $k$  ermitteln läßt. (Da sowohl  $v_A$  als auch  $v_D$  abhängig sind von den Molenbrüchen ist Gleichung (10) nur näherungsweise richtig).

Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  gilt die Arrhenius-Gleichung

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (11)$$

wobei  $A$  den Frequenzfaktor und  $E_A$  die Aktivierungsenergie bezeichnen.  $E_A$  läßt sich rechnerisch aus (11) oder auch graphisch ermitteln, indem man  $k$  als Vielfaches der Einheit  $k^\ominus$  ausdrückt und  $\ln(k / k^\ominus)$  gegen  $1 / T$  aufträgt.