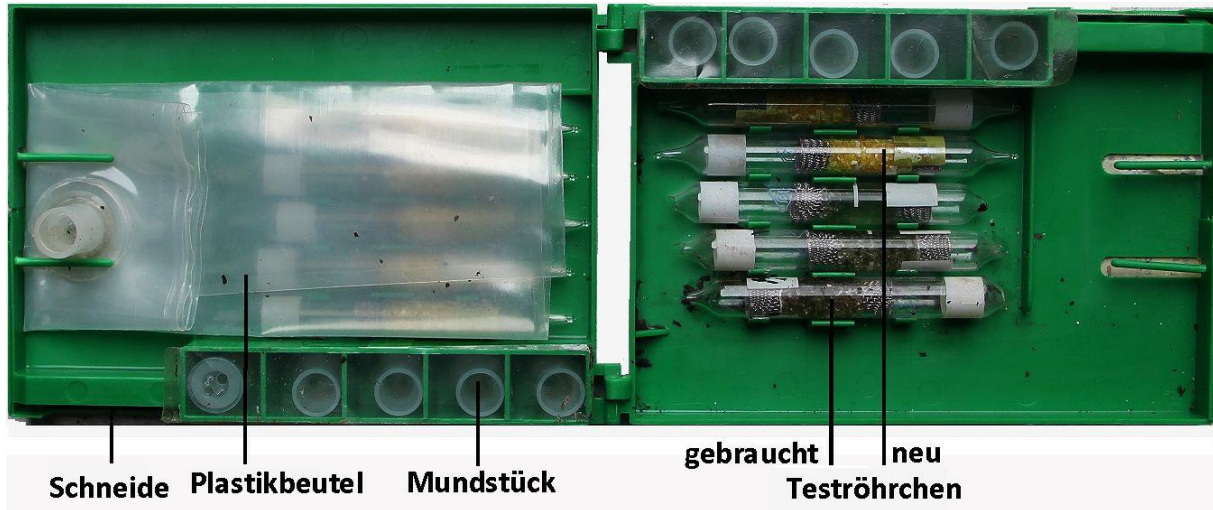


Reaktionskinetik

Alfons Reichert



Inhalt

1. Einleitung.....	2
2. Grundlagen.....	3
2.1 Reaktionsgeschwindigkeit	3
2.2 Konzentrationsabhängigkeit.....	5
2.3 Temperaturabhängigkeit	10
2.4 Katalyse.....	14
3. Versuche.....	16
3.1 Qualitative Versuche	16
3.2 Quantitative Versuche	21
3.2.1 0.Ordnung	21
3.2.2 1.Ordnung	24
3.2.3 2.Ordnung	37
3.2.4 Temperatur	43
4. Aufgaben	45
5. Anhang	49
6. Literatur.....	52

1. Einleitung

Bäume wachsen über Jahre oder gar Jahrhunderte, die Nahrung im Körper wird innerhalb einiger Stunden, spätestens Tage verdaut. Ein Alkoholtest zeigt nach wenigen Minuten, ob man zu tief ins Glas geschaut hat. Bei einer Explosion fliegt innerhalb weniger Sekunden der Sprengstoff in die Luft, bei einer Atombombe in Bruchteilen von Sekunden. Titriert man Natronlauge mit Salzsäure, so neutralisieren sich beide fast augenblicklich. Eisenbrücken rosten über Jahre und Jahrzehnte vor sich hin, bis sie erneuert werden müssen. Ein Gänsebraten muss Stunden im Backofen erhitzt werden, damit er gar wird, bei einem Frühstücksei ist das Eiweiß schon nach 5 Minuten genügend geronnen. Reaktionen können langsam und schnell ablaufen. Aber auch ein- und dieselbe Reaktion kann man be- oder entschleunigen, in dem man die Reaktionsbedingungen ändert. Man rührt die Lösung um, erhöht die Temperatur, steigert die Konzentration oder den Druck eines oder beider Ausgangsstoffe oder man verwendet einen Katalysator. Mit diesen Themen beschäftigt sich die Reaktionskinetik. Sie ist im Oberstufenunterricht Pflicht, aber bei den Schülerinnen und Schülern nicht sehr beliebt. Sie kommt nicht ohne Mathematik aus. Aber Chemiker rechnen meist anders als Physiker nur, wenn es unbedingt sein muss. Dabei spielt die Reaktionsgeschwindigkeit in vielen Bereichen des Lebens eine wichtige Rolle. Der Airbag eines Autos muss sich kontrolliert in Bruchteilen von Millisekunden aufblasen, um die Autoinsassen bei einem Unfall wirksam zu schützen. Viele chemische Reaktionen in unserem Körper können in merklicher Geschwindigkeit nur ablaufen, weil die Natur die passenden Enzyme bereitstellt. Durch Rosten entsteht jedes Jahr ein wirtschaftlicher Schaden in Milliardenhöhe an Gebäuden, Brücken und anderen Stahlkonstruktionen. Die Techniker versuchen sie mit diversen Mitteln vor Korrosion zu schützen. Bei vielen technischen Vorgängen, wie etwa der Ammoniaksynthese zur Herstellung von Kunstdünger, passen die Chemotechniker die Reaktionsbedingungen durch Katalysatoren, Druck und Temperatur an, um die Geschwindigkeit und die Ausbeute zu optimieren. Das vorliegende Skript basiert auf den Erfahrungen aus zahlreichen Grundkursen in der EF oder früher der Klasse 11 zum Thema Reaktionskinetik. Es wird erklärt, wie die Reaktionsgeschwindigkeit definiert ist und wie man sie messen kann. Zahlreiche qualitative und quantitative Versuche runden das Skript ab. Ich wünsche Ihnen viel Spaß beim Lesen und Experimentieren.

Stolberg, im Juli 2015 und März 2021

2. Grundlagen

2.1 Reaktionsgeschwindigkeit

Möchte ein Autofahrer die Geschwindigkeit seines Autos bestimmen, so misst er, welche Strecke es in einer bestimmten Zeit zurücklegt. Er benötigt eine Uhr und ein Längenmaß. Er stoppt etwa auf der Autobahn die Zeit, die er braucht, um an einer Ausfahrt die Strecke zwischen dem Schild 2000 m und dem Schild 1000 m vor der Ausfahrt zurückzulegen. Dann dividiert er die Strecke durch die Zeit und erhält die Durchschnittsgeschwindigkeit des Autos auf der Messstrecke. Die Geschwindigkeit ist in der Physik definiert als der Quotient aus der zurückgelegten Strecke Δs und der benötigten Zeit Δt . Es gilt:

$$v = \frac{\Delta s}{\Delta t} = \frac{s_2 - s_1}{t_2 - t_1}.$$

Die Einheit der Geschwindigkeit ist km/h oder m/s. Will der Fahrer während der Fahrt wissen, welche Geschwindigkeit das Auto zu einem bestimmten Zeitpunkt hat, sieht er auf den Tacho. Er zeigt ihm zu jedem Zeitpunkt die Momentangeschwindigkeit an. Fährt er die Teststrecke auf der Autobahn mit konstanter Geschwindigkeit, so stimmen beide Ergebnisse überein. Die Momentangeschwindigkeit kann man näherungsweise bestimmen, in dem man die Messstrecke bzw. die Messzeit möglichst kurz wählt, so dass sich während der Fahrt die Geschwindigkeit nicht oder nur geringfügig ändert. Mathematisch exakt ist sie definiert als Ableitung der Strecke s nach der Zeit t :

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta s}{\Delta t} = \frac{ds}{dt}.$$

Fährt er rückwärts, so erhält die Geschwindigkeit ein negatives Vorzeichen. Genau genommen muss man auch noch die Richtungen der drei Raumdimensionen beachten. Ein Fahrzeug besitzt damit eine Geschwindigkeit in x-, y- und z-Richtung. Die Geschwindigkeit ist mathematisch ein Vektor und wird durch einen Pfeil dargestellt.

Aber was versteht man unter Reaktionsgeschwindigkeit? Bei chemischen Reaktionen werden Stoffe umgesetzt, Edukte verschwinden und Produkte entstehen neu. Wird in einer bestimmten Zeit viel Stoff verbraucht bzw. gebildet, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit groß. Die Geschwindigkeiten der Edukte erhalten ein negatives Vorzeichen, die der Produkte ein positives. Um sie zu messen, benötigt man wie in der Physik zunächst einmal eine Uhr. Aber wie stellt man fest, ob viel Stoff umgewandelt wurde? Bei Feststoffen bestimmt man die Masse m , bei Gasen das Volumen V , bei Flüssigkeiten kann man beide Größen gleich gut messen und bei wässrigen Lösungen bietet sich die Konzentration c an. Dementsprechend gibt es in der Chemie keine einheitliche Definition der Reaktionsgeschwindigkeit. Vielmehr kann man eine Massengeschwindigkeit v_m , eine Volumengeschwindigkeit v_V und eine Konzentrationsgeschwindigkeit v_c definieren:

$$v_m = \frac{\Delta m}{\Delta t}$$

$$v_V = \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

$$v_c = \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Sie lassen sich bei Bedarf in einander umrechnen. Aus der Masse erhält man das Volumen, in dem man sie durch die Dichte ρ teilt. Um die Masse in die Konzentration umzurechnen, sind zwei Rechenschritte erforderlich. Man dividiert zunächst die Masse durch die Molmasse M und anschließend durch das Volumen V . Zwischen den einzelnen Geschwindigkeiten bestehen damit folgende Beziehungen:

$$v_V = \frac{v_m}{\rho}$$

$$v_c = \frac{v_m}{M * V}.$$

Diese Schwierigkeit lässt sich umgehen, indem man die Reaktionsgeschwindigkeit v unabhängig vom Aggregatzustand auf die umgesetzte Stoffmenge n bezieht. Dann gilt:

$$v = \frac{\Delta n}{\Delta t}.$$

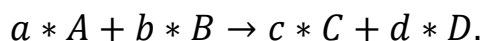
Sie erhält man aus der Massengeschwindigkeit, indem man diese durch die Molmasse M teilt. Somit ist:

$$v = \frac{v_m}{M}.$$

Bei Gasen kann man die Volumengeschwindigkeit auch durch das Molvolumen V_m teilen, um die Stoffmengengeschwindigkeit zu erhalten. Es gilt:

$$v = \frac{v_V}{V_m}.$$

Der Vorteil dieser einheitlichen Definition der Reaktionsgeschwindigkeit über die Stoffmenge wird deutlich, wenn man die Reaktionsgleichung einer Reaktion betrachtet. Allgemein lautet sie:



Vergleicht man die Stoffmengenreaktionsgeschwindigkeiten zweier Stoffe miteinander, etwa von C und D, so ergibt sich:

$$\frac{v_C}{v_D} = \frac{\frac{\Delta n_C}{\Delta t}}{\frac{\Delta n_D}{\Delta t}} = \frac{\Delta n_C}{\Delta n_D} = \frac{c}{d}.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten zweier beliebiger an der Reaktion beteiligter Stoffe kann man auf diese Art und Weise ins Verhältnis setzen, wobei man bei den Edukten nur ein negatives Vorzeichen beachten muss, da sie verbraucht werden. Zwischen den Stoffmengengeschwindigkeiten der einzelnen beteiligten Stoffe gelten offensichtlich die gleichen Beziehungen wie zwischen den Koeffizienten der Stoffe. In einer Reaktionsgleichung kann man die Koeffizienten einerseits als einzelne Teilchen des betreffenden Stoffes deuten, andererseits stehen sie aber auch für die umgesetzten Stoffmengen in mol. Aber die Definition der Reaktionsgeschwindigkeiten über die Stoffmengen hat auch einen Nachteil. Stoffmengen lassen sich bei chemischen Reaktionen nicht direkt messen, sondern nur aus anderen Messgrößen wie Masse, Volumen oder Konzentration errechnen.

Auch bei chemischen Reaktionen unterscheidet man zwischen Durchschnittsgeschwindigkeit und Momentangeschwindigkeit. Letztere nähert man an, indem man das Zeitintervall möglichst klein wählt, so dass die Geschwindigkeit innerhalb dieses Intervalls als konstant angesehen werden kann. Dann ist mathematisch betrachtet z.B. die Konzentrationsgeschwindigkeit gleich der Ableitung der Konzentration c nach der Zeit t :

$$v_c = \frac{dc}{dt}.$$

Anhand einer kleinen Aufgabe lassen sich die Überlegungen verdeutlichen. Sie wird im 4. Kapitel Aufgaben vorgestellt.

2.2 Konzentrationsabhängigkeit

Damit zwei Eduktmoleküle miteinander reagieren können, müssen sie zusammenstoßen. In einer Flüssigkeit und in einem Gas sind die Teilchen in ständiger Bewegung, so dass sie sich treffen können. Erhöht man die Konzentration eines oder mehrerer Stoffe in der Lösung oder bei Gasen den Druck, so rücken die Teilchen näher zusammen. Die Wahrscheinlichkeit, dass sie sich treffen, steigt und damit die Reaktionsgeschwindigkeit. Sind Feststoffe an der Reaktion beteiligt, so kann sich die chemische Reaktion nur an ihrer Oberfläche abspielen, da die Teilchen in einem Feststoff nur um einen festen Gitterplatz schwingen. Außerdem können die anderen Eduktmoleküle selten ins Gitter des Feststoffes eindringen. Je größer die Kontaktfläche zwischen den Edukten, umso schneller reagieren sie miteinander. Da viele Reaktionen über mehrere Zwischenstufen ablaufen können, kann die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration sehr komplex sein. Für jede Reaktion kann man den genauen Zusammenhang nur experimentell ermitteln und nur selten aus der Stöchiometrie ableiten. Für einige Reaktionen hat man aber relativ einfache mathematische Gesetzmäßigkeiten gefunden. Drei dieser Fälle möchte ich näher erläutern, weil man sie mit der Schulmathematik behandeln kann.

Häufig ist die Reaktionsgeschwindigkeit v_c proportional zur Konzentration c eines Eduktes A. Das ist meist dann der Fall, wenn die Konzentration des zweiten Eduktes B sich während der Reaktion kaum ändert. Sinkt die Konzentration des 1. Eduktes auf die Hälfte, so nimmt in gleichem Maße die Zahl der Zusammenstöße zwischen beiden Eduktmolekülen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit ab (s. Abb.1). Mathematisch ergibt sich folgendes Gesetz:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k * c.$$

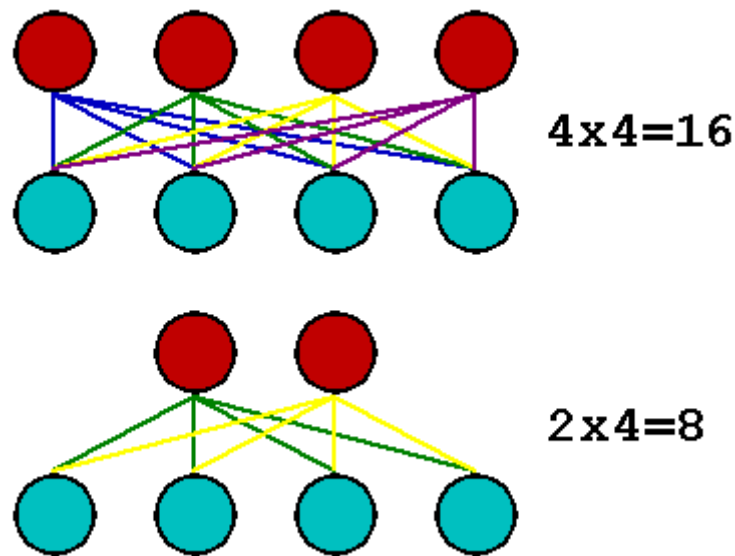


Abb.1: Zahl der Zusammenstöße

Da es sich bei c um die Konzentration eines Eduktes handelt, muss v ein negatives Vorzeichen tragen. Den Proportionalitätsfaktor k nennt man die Reaktionskonstante. Sie hat in diesem Fall die Einheit $1/s$. Stellt man diese Gleichung ein wenig um, so erhält man:

$$\frac{dc}{c} = -k * dt.$$

Integriert man sie über die Konzentration von c_0 bis c bzw. über die Zeit von 0 bis t , so folgt:

$$\ln c - \ln c_0 = -k * (t - 0)$$

Oder

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k * t.$$

Potenziert man die Gleichung, so ergibt sich:

$$c = c_0 * e^{-k*t}.$$

Die Konzentration des Eduktes nimmt während der Reaktion mit einer e-Funktion ab, die der Produkte steigt exponentiell mit der Zeit an. Da man die e-Funktion mathematisch auch als eine Potenzfunktion zur Basis 2 formulieren kann, ist die Zeit konstant, in der die Hälfte der noch vorhandenen Stoffmenge reagiert. Sie nennt man die Halbwertszeit der Reaktion. Für sie gilt mit

$$c = 1/2 * c_0$$

$$1/2 * c_0 = c_0 * e^{-k*T_{1/2}}.$$

Logarithmiert man diese Gleichung, so erhält man:

$$\ln 1 - \ln 2 = -k * T_{1/2}$$

und daraus

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Weil die Geschwindigkeit proportional zur Konzentration c^1 ist, die Konzentration also mit der 1. Potenz ins Gesetz eingeht, spricht man von einer Reaktion **1. Ordnung**.

Wird bei einer Reaktion ein Edukt in zwei oder mehrere Produkte zersetzt wie z.B. bei der Elektrolyse von Wasser, so bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit häufig während der ganzen Reaktion konstant, da keine Teilchen zusammenstoßen müssen, um die Reaktion auszulösen. Sie wird vielmehr von anderen Einflüssen, wie die Größe der Elektroden und die Stromstärke bestimmt. In diesem Fall gilt:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k.$$

Darin ist k die sogenannte Geschwindigkeitskonstante. Sie hat in diesem Fall die gleiche Einheit wie die Reaktionsgeschwindigkeit, also $\text{mol}/(\text{l} * \text{s})$. Stellt man die Gleichung ein wenig um, so erhält man:

$$dc = -k * dt.$$

Integriert man sie über die Konzentration von c_0 bis c bzw. über die Zeit von 0 bis t , so ergibt sich:

$$c - c_0 = -k * (t - 0)$$

oder

$$c = c_0 - k * t.$$

Die Konzentration des Eduktes sinkt linear mit der Zeit, die der Produkte nimmt linear mit der Zeit zu. Da die Konzentration keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit hat, im Gesetz also mit der nullten Potenz c^0 eingeht, nennt man solche Reaktionen Reaktionen **0. Ordnung**.

Bei vielen Reaktionen stoßen je ein Molekül zweier Edukte A und B zusammen und bilden einen neuen oder mehrere neue Stoffe. Halbieren sich während der Reaktion die Konzentrationen beider Stoffe, so sinkt die Zahl der möglichen Zusammenstöße der noch vorhandenen Teilchen beider Edukte auf ein Viertel, wie sie Abb. 2 entnehmen können.

Die Geschwindigkeit ist daher proportional zu den Konzentrationen C_A und C_B beider Edukte.

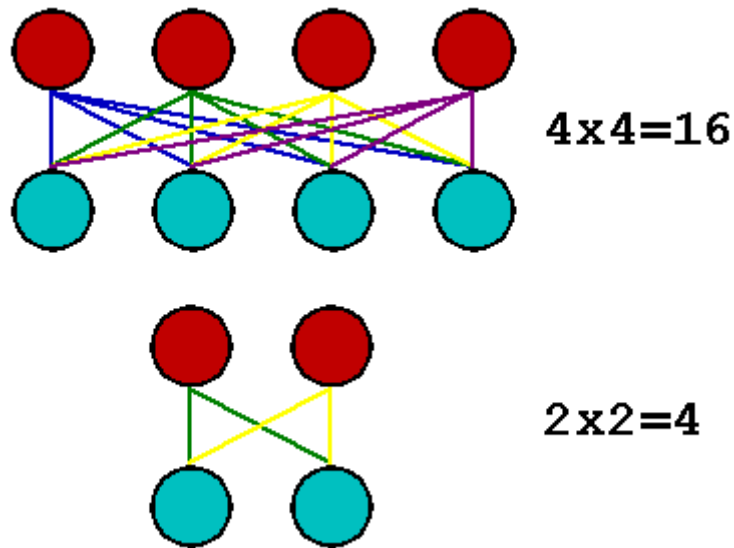


Abb.2: Zahl der Zusammenstöße

Es ist:

$$v = k * c_A * c_B.$$

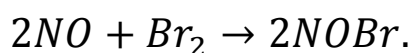
Sind beide Anfangskonzentrationen gleich und reagieren die Partner im Verhältnis 1:1 miteinander, so sind die Konzentrationen beider Edukte zu jedem Zeitpunkt gleich. Mathematisch gilt dann:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k * c^2.$$

Solche Reaktionen nennt man Reaktionen **2. Ordnung**, da die Konzentration zum Quadrat c^2 ins Geschwindigkeitsgesetz eingeht. Stellt man diese Gleichung um und integriert sie in den Grenzen c_0 bis c bzw. 0 bis t , so folgt:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k * t.$$

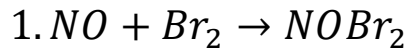
In einigen wenigen Fällen kann die Reaktion auch nach der 3. Ordnung ablaufen. Dann gehen die Konzentrationen der Edukte insgesamt mit der 3. Potenz ins Geschwindigkeitsgesetz ein. Gut untersucht ist die Reaktion von NO mit Br₂ in der Gasphase¹⁾:



Das Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktionen lautet:

$$v = k * c_{NO}^2 * c_{Br_2}$$

wie man aus experimentellen Messungen weiß. Bei der Reaktion müssten also drei Eduktmoleküle, 2 NO- und 1 Br₂-Molekül gleichzeitig zusammen stoßen, um das Produkt zu bilden. Solche trimolekularen Stöße sind sehr unwahrscheinlich. Daher nimmt man für die obige Reaktion eine Folge von zwei bimolekularen Elementarreaktionen an:



Für die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Schritte gilt:

$$1. v_{NOBr_2} = k_1 * c_{NO} * c_{Br_2}$$

$$2. v_{NOBr} = k_2 * c_{NOBr_2} * c_{NO}.$$

Da der zweite Schritt viel langsamer abläuft als der 1., beträgt die Konzentration des Zwischenproduktes NOBr₂ nach einer kleinen Zeitspanne Δt, in der man die Konzentrationen der Ausgangsstoffe als fast konstant ansehen kann, jeweils

$$c_{NOBr_2} = v_{NOBr_2} * \Delta t = k_1 * c_{NO} * c_{Br_2} * \Delta t.$$

Diese Konzentration wird nach und nach durch den 2. Reaktionsschritt abgebaut. Im Verlaufe der Reaktion wird die pro Zeitintervall Δt nachgelieferte Konzentration des Zwischenproduktes immer kleiner, da die Konzentration der Ausgangsstoffe NO und Br₂ sinkt. Einsetzen in das Geschwindigkeitsgesetz des 2. Schrittes liefert:

$$v_{NOBr} = k_2 * k_1 * \Delta t * c_{NO} * c_{Br_2} * c_{NO} = k * c_{NO}^2 * c_{Br_2}.$$

Die Konzentration von NO wirkt sich einmal direkt durch den 2. Schritt und einmal indirekt über die Konzentration des Zwischenproduktes auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Endproduktes aus, also insgesamt mit der 2. Potenz. Die Br₂-Konzentration beeinflusst nur indirekt über die Konzentration des Zwischenproduktes die Reaktionsgeschwindigkeit des Produktes NOBr, geht also nur mit der 1. Potenz ins Geschwindigkeitsgesetz ein.

Auch gebrochene Reaktionsordnungen wie 1,5 oder 2,5 sind möglich bei Reaktionen, die in mehreren unterschiedlich schnellen Teilschritten ablaufen.

Experimentell haben sich zwei Verfahren herauskristallisiert, mit denen man die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration ermitteln kann. Beim ersten zeichnet man die Konzentration c in Abhängigkeit von der Zeit t mit einem Messverfahren fortlaufend auf, etwa indem man die Leitfähigkeit, den pH-Wert oder bei einem gasförmigen Edukt oder Produkt das Volumen misst. Aus dem so erhaltenen Diagramm ermittelt man durch grafische Differentiation die Momentangeschwindigkeiten und trägt sie gegen die Momentankonzentrationen auf. So erhält man die Reaktionsordnung der Reaktion. Alternativ kann man die Versuchsergebnisse auch mit einem Tabellenkalkulationsprogramm auswerten.

Beim zweiten Verfahren variiert man die Ausgangskonzentration der einzelnen Edukte und bestimmt die Zeit, bis eine bestimmte Menge des Stoffes reagiert hat, in dem man z.B. die Farbänderung oder das Volumen eines gasförmigen Eduktes oder Produktes heranzieht. Zu beiden Verfahren werden im experimentellen Teil ein oder mehrere Versuche vorgestellt.

2.3 Temperaturabhängigkeit

Bei einer chemischen Reaktion ist nicht jeder Stoß erfolgreich. Es müssen verschiedene Bedingungen erfüllt sein. Zum einen müssen die Teilchen mit der richtigen räumlichen Orientierung aufeinandertreffen, damit eine Reaktion abläuft. Reagiert z.B. Kohlenmonoxid CO mit Wasser H₂O zu Kohlendioxid CO₂ und Wasserstoff H₂, so kann die Reaktion nur dann erfolgreich ablaufen, wenn das CO-Molekül auf das O-Atom des Wassers trifft, um es dem Wassermolekül entreißen zu können. Ein Angriff an den H-Atomen führt dagegen zu keiner Reaktion. Außerdem müssen sich die Teilchen mit genügend großer kinetischer Energie treffen, damit die Aktivierungsenergie für die Reaktion aufgebracht werden kann. Nach Maxwell und Boltzmann haben nicht alle Teilchen die gleiche Geschwindigkeit bzw. die gleiche kinetische Energie. Sie verteilen sich vielmehr auf einen größeren Geschwindigkeits- bzw. Energiebereich. Die sogenannte Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung $F(v)$ wird ausführlich in meinem Skript „Gaskinetik“ auf dieser Webseite diskutiert und hergeleitet. Mit einigen elementaren Beziehungen kann man sie in die passende Energieverteilung $F(E)$ umrechnen. Mit den folgenden Beziehungen

$$dE = d(1/2 m * v^2) = m * v * dv$$

$$R = N_A * k$$

$$E = 1/2 * N_A * m * v^2$$

erhält man für $F(E)$:

$$F(E) = \frac{\sqrt{E}}{2 * (R * T)^{3/2}} * e^{-\frac{E}{R * T}}.$$

Darin bedeuten:

N_A : Avogadro'sche Zahl

m : Masse eines Teilchens

k : Boltzmannkonstante

v : Geschwindigkeit eines Teilchens

E : molare Energie in J/mol

R : allgemeine Gaskonstante in J/(mol*K)

T : absolute Temperatur in K

$F(E)$: Anteil der Teilchen pro Energieintervall.

Wertet man diese Funktion für verschiedene Temperaturen aus, die bei chemischen Reaktionen gängig sind, so erhält man die Abb.1. Darin ist

$$P = F(E) * 100\%$$

der prozentuale Anteil der Teilchen an der Gesamtpopulation pro Energieintervall. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum der Verteilung zu größeren Energien. Außerdem steigt die Zahl der Teilchen mit höherer Energie. Folglich nimmt die Reaktionsge-

schwindigkeit zu, wenn man die Temperatur erhöht. Es besitzen mehr Teilchen eine genügend hohe kinetische Energie, um miteinander reagieren zu können. Es fällt aber auch auf, dass der Anteil der Moleküle, die bei einer gängigen Aktivierungsenergie von 50 kJ/mol, also 25 kJ/mol pro Reaktionspartner erfolgreich zusammenstoßen können, gering ist. Ihre Energien liegen außerdem im abfallenden Teil der Verteilungsfunktion, der fast ausschließlich durch die e-Funktion bestimmt wird. Daher verwundert es nicht, dass der schwedische Nobelpreisträger Svante Arrhenius aus experimentellen Untersuchungen der Inversion von Rohrzucker, der Esterspaltung und der Oxidation von Eisen(II)-sulfat durch Kaliumchlorat bei üblichen Versuchstemperaturen folgende Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k einer Reaktion und der Temperatur T fand:

$$k = A * e^{-\frac{E_A}{R*T}}.$$

Darin sind:

T : absolute Temperatur in K

k : Geschwindigkeitskonstante für T

A : Arrheniuskonstante

E_A : Aktivierungsenergie

R : allgemeine Gaskonstante.

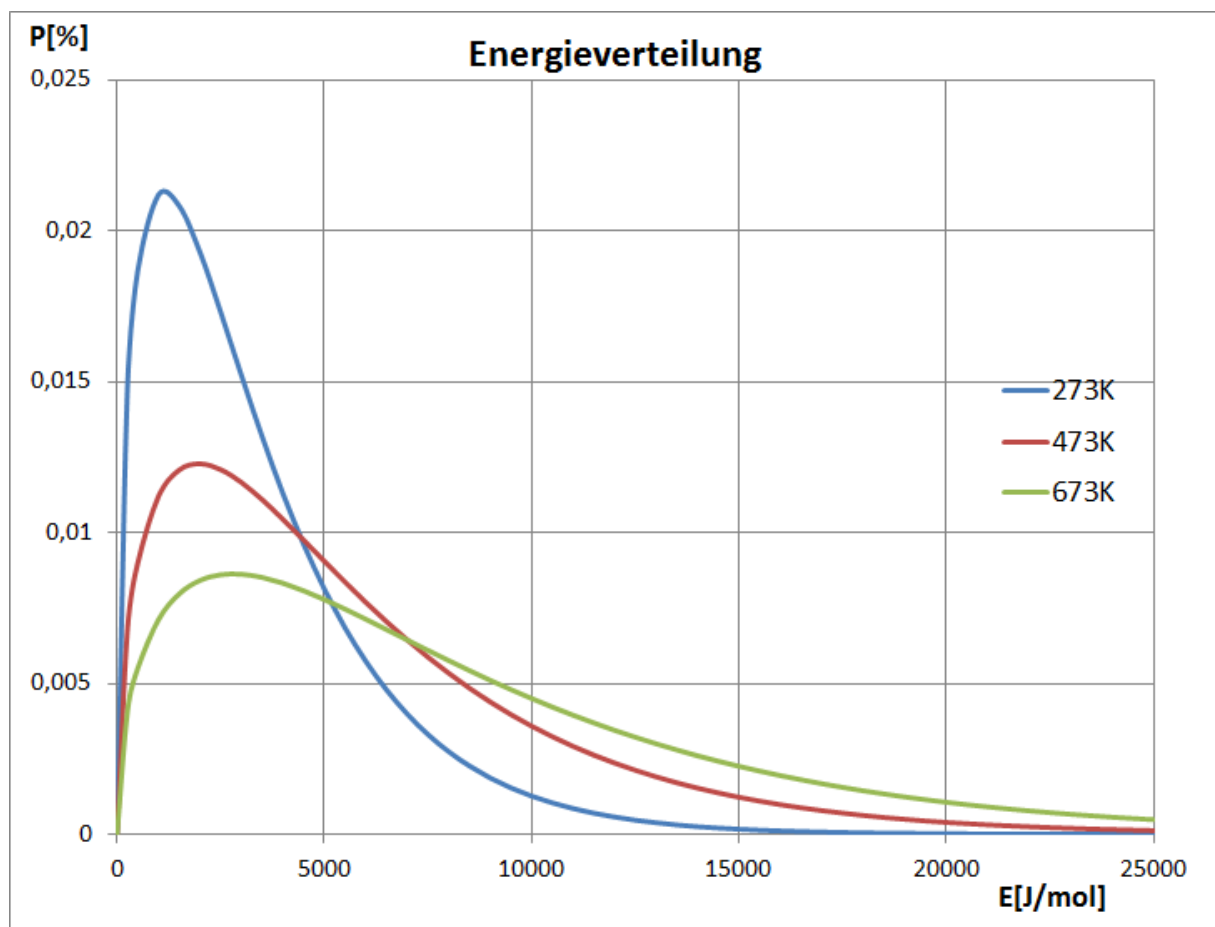


Abb.1: Verteilung für verschiedene Energien

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt exponentiell mit der absoluten Temperatur an. Der Wert der Arrheniuskonstanten hängt von den Reaktionspartnern ab. Sie ist für eine bestimmte Reaktion gleich der Zahl der Zusammenstöße pro Sekunde, wenn alle Stöße erfolgreich verlaufen. Dazu muss die Temperatur gegen unendlich gehen und alle Moleküle müssen mit der richtigen Orientierung aufeinandertreffen. Dann besitzt die e-Funktion den Wert 1. Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung kann man die Aktivierungsenergie einer Reaktion berechnen, wenn man die Geschwindigkeitskonstanten für zwei verschiedene Temperaturen experimentell ermittelt hat. Man wendet zunächst die Gleichung von Arrhenius für zwei verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 . Es gilt:

$$k_1 = A * e^{-\frac{E_A}{R * T_1}}$$

$$k_2 = A * e^{-\frac{E_A}{R * T_2}}$$

Teilt man beide durcheinander und logarithmiert die so erhaltene Gleichung, so folgt:

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

und damit

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

Bei der Verseifung von tert. Butylbromid in einem Gemisch aus Wasser und Aceton (s. Versuche) erhält man bei verschiedenen Temperaturen T folgende Geschwindigkeitskonstanten k :

Nr.	T[K]	k[1/s]
1	281	0,0123
2	294	0,0402
3	303	0,086

Tabelle 1: k in Abhängigkeit von der Temperatur T

Kombiniert man jeweils zwei der drei Messergebnisse, so erhält man mit der oben abgeleiteten Formel drei Werte für die Aktivierungsenergie E_A , aus denen man den Mittelwert errechnen kann. Es gilt für:

$$k_2/k_1: E_A = 62540 \text{ J/mol}$$

$$k_3/k_1: E_A = 62545 \text{ J/mol}$$

$$k_3/k_2: E_A = 62551 \text{ J/mol.}$$

Man erhält einen Mittelwert

$$E_A = 62545 \text{ J/mol.}$$

In vielen Büchern wird die sogenannte RGT-Regel, Reaktions-Geschwindigkeit-Temperatur-Regel, angegeben. Nach ihr verdoppelt sich bei vielen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn man die Temperatur um 10 °C bzw. 10 K erhöht. Bei dieser Regel handelt es sich aber nur um eine grobe Faustregel, wie die folgenden Überlegungen zeigen. Setzt man die Geschwindigkeiten für zwei verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 ins Verhältnis, so folgt mit der Gleichung von Arrhenius

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A * e^{-\frac{E_A}{R * T_2}}}{A * e^{-\frac{E_A}{R * T_1}}} = e^{-\frac{E_A}{R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}.$$

Wertet man diese Funktion mit einem Tabellenkalkulationsprogramm für verschiedene Aktivierungsenergien und Temperaturpaare aus, so erhält man Tabelle 1.

$E_A[\text{J/mol}]$	$T_1[\text{K}]$	$T_2[\text{K}]$	k_2/k_1
40000	250	260	2,10
40000	300	310	1,68
40000	350	360	1,47
50000	250	260	2,52
50000	300	310	1,91
50000	350	360	1,61
60000	250	260	3,04
60000	300	310	2,17
60000	350	360	1,77

Tabelle 1: Überprüfung der RGT-Regel

Deutlich erkennt man, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit für eine bestimmte Aktivierungsenergie nur in einem kleinen Temperaturbereich wirklich verdoppelt. Die RGT-Regel ist nur eine grobe Näherung des Arrhenius-Gesetzes. In vielen Fällen liefert sie aber eine brauchbare Abschätzung im Temperaturbereich um 300 K, als etwa für Zimmertemperatur. Für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur gibt es viele praktische Beispiele. Lebensmittel halten länger, wenn man sie kühlt. Im Winter hat ein Auto Startschwierigkeiten, weil die chemische Reaktion in der Batterie nicht genügend elektrische Energie liefert. Sinkt sie von +20 °C auf -20 °C, so verringert sich nach der RGT die Leistung der Batterie näherungsweise auf den 2⁴ten Teil, also auf ein Sechszehntel. Mit dem Gesetz von Arrhenius erhält man bei einer angenommenen Aktivierungsenergie $E_A = 50 \text{ kJ/mol}$:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_A}{R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = e^{-\frac{50000 \text{ J/mol}}{8,31 \text{ J/(mol * K)}} * \left(\frac{1}{253 \text{ K}} - \frac{1}{293 \text{ K}}\right)} = \frac{1}{25,7}.$$

also noch weniger als 1/16. Das kann zu wenig sein, um das Auto mit dem Anlasser starten zu können, zumal zusätzlich das Motoröl kalt ist und daher der Motor sehr träge ist.

Weitere Beispiele lassen sich problemlos anführen. Nur im Sommer läuft die Photosynthese merklich ab. Sie benötigt eine Mindesttemperatur, um überhaupt in Gang zu kommen. Kocht man ein Ei auf dem Montblanc, so dauert es viel länger, bis es gar ist. Dort herrscht ein tieferer Luftdruck als auf Meereshöhe. Das Wasser siedet bei einer tieferen Temperatur. Damit gerinnt das Eiweiß im Ei langsamer. Sinkt die Siedetemperatur unter 65°C, etwa auf dem Mount Everest, so lässt sich das Ei gar nicht mehr kochen, da Eiweiß erst oberhalb dieser Temperatur denaturiert.

2.4 Katalyse

Damit eine chemische Reaktion zwischen den Edukten stattfinden kann, müssen die in den Edukten vorhandenen Bindungen gelockert und gespalten werden. Dazu ist Energie erforderlich, die Aktivierungsenergie (s. Abb. 1). Sie ist oft so groß, dass die Moleküle allein durch die thermische Bewegung diese Energiebarriere nicht überwinden können. Das Eduktgemisch befindet sich in einem metastabilen Zustand, unabhängig davon, ob die Reaktion exotherm oder endotherm verläuft. Metastabil sind z.B. Gemische aus Wasserstoff und Sauerstoff, Benzin und Luft oder auch Holzspäne und Luft. Um solche Gemische zur Reaktion zu bringen, gibt es nach dem Gesetz von Arrhenius zwei Möglichkeiten, entweder man erhöht die Temperatur und damit die Energie der einzelnen Teilchen oder man senkt die Aktivierungsenergie. Die erste Möglichkeit wurde bereits in Kapitel 2.3 ausführlich diskutiert, die zweite wird nachfolgend behandelt.

Stoffe, die die Aktivierungsenergie einer Reaktion senken können, heißen Katalysatoren. Sie bilden mit einem oder auch mehreren Edukten Zwischenverbindungen, so dass sich ein neuer Reaktionsweg mit geringerer Aktivierungsenergie eröffnet (s. Abb. 1).

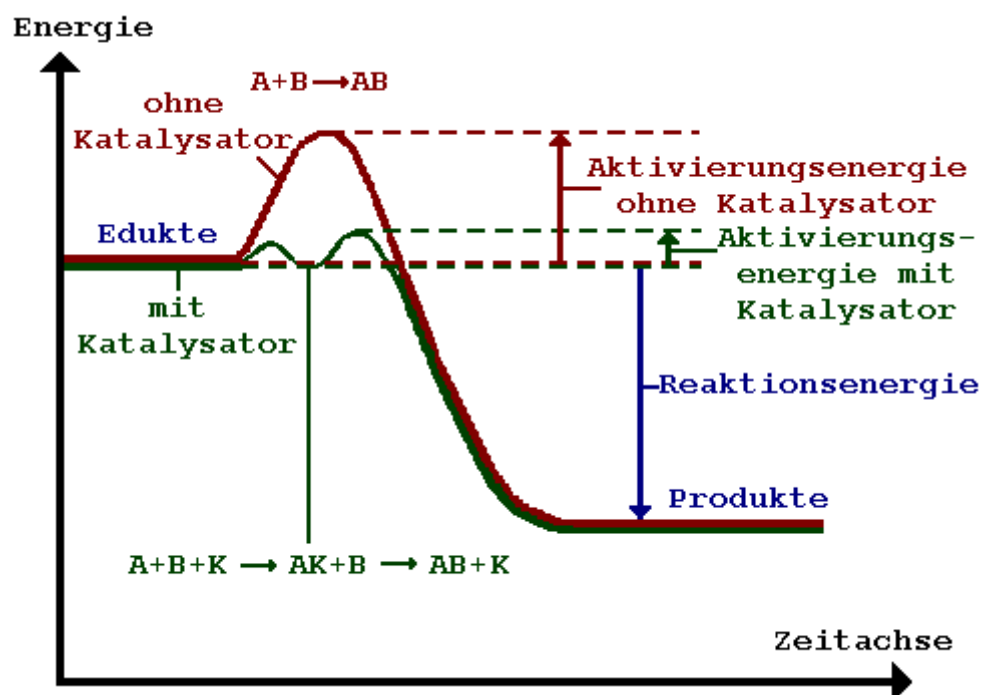


Abb.1: Reaktionsverlauf mit und ohne Katalysator

Außerdem erhalten die Moleküle oft eine günstigere räumliche Orientierung für den Angriff eines anderen Reaktionspartners. Reagieren die Zwischenstoffe zu den Produkten weiter, so wird der Katalysator wieder freigesetzt. Er liegt am Ende im gleichen Zustand vor wie zu Beginn der Reaktion und kann weitere Elementarreaktionen einleiten. Katalysatoren können eine chemische Reaktion erheblich beschleunigen, wie die folgende Überlegung zeigt.

Senkt ein Katalysator die Aktivierungsenergie einer Reaktion von ursprünglich $E_{A1} = 50\text{kJ/mol}$ auf $E_{A2} = 25\text{kJ/mol}$, so läuft die Reaktion bei Zimmertemperatur nach dem Gesetz von Arrhenius erheblich schneller ab und zwar um den Faktor k , für den gilt:

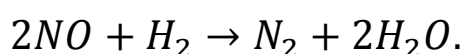
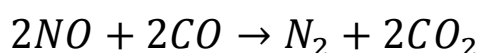
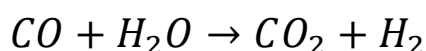
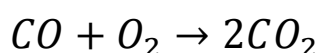
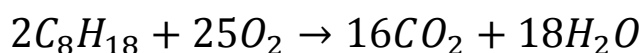
$$k = \frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{(E_{A1}-E_{A2})}{R*T}} = e^{\frac{(50000-25000)\text{J/mol}}{8,31\text{J/(mol*K)}*293\text{K}}} = 28786.$$

Bei exothermen Reaktionen heizt sich das Ausgangsgemisch durch den erheblich höheren Stoffumsatz zusätzlich auf, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit weiter gesteigert wird. Metastabile Gemische können durch Zusatz eines Katalysators sogar explodieren.

Es gibt allerdings auch Stoffe, die eine Reaktion behindern, verlangsamen. Sie heißen Inhibitoren und erhöhen die Aktivierungsenergie. Sie stärken die in den Edukten vorliegenden Bindungen oder besetzen die Andockstellen an einem Edukt, so dass das zweite Eduktmolekül nicht mehr angreifen kann.

Katalysatoren findet man in vielfältiger Weise in Natur und Technik. Ohne Biokatalysatoren, auch Enzyme genannt, wäre ein Leben auf der Erde nicht möglich, da viele biochemische Reaktionen bei Körpertemperatur ohne Katalysator nur sehr langsam oder gar nicht ablaufen. Enzyme sind hochspezialisierte Proteine, die aufgrund der Bindungsverhältnisse am aktiven Zentrum ganz spezifisch nur eine von vielen möglichen Reaktionen katalysieren.

Ein wichtiger Katalysator aus dem Bereich der Technik ist der Abgaskatalysator beim Auto. Auf einen Keramikträger aus Al-Mg-Silicaten ist zunächst eine Zwischenschicht (wash-coat) aus Aluminiumoxid aufgebracht. Sie vergrößert die Oberfläche des Trägers. Die entstehenden feinen Poren werden mit einem Pt-Rh-Gemisch im Verhältnis 5:1 beschichtet. Sie können ca. 0,4 Liter Sauerstoff pro l Katalysatorvolumen speichern. Durch ihn werden die giftigen Abgase wie unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonooxid und Stickstoffmonooxid zu Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff oxidiert. Diese Stoffe sind schon von Natur aus in der Luft vorhanden und damit nicht schädlich, vom Treibhauseffekt einmal abgesehen. Mögliche Reaktionen lauten²⁾:



Viele weitere Reaktionen sind möglich. Damit sie ablaufen können, muss die Lambdasonde, eine Sauerstoffsonde, für den optimalen Sauerstoffanteil im Treibstoff-Luft-Gemisch sorgen.

3. Versuche

3.1 Qualitative Versuche

Wenn man das Thema Reaktionskinetik im Unterricht behandelt, demonstriert man meist mit einfachen qualitativen Vorversuchen die wesentlichen Aussagen, bevor man die genauen Gesetzmäßigkeiten anhand einiger quantitativer Experimente herleitet. Zunächst sollte man zeigen, dass es Reaktionen gibt, die mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufen können.

Versuch 1: sehr schnelle Reaktion

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt ein Becherglas mit $V = 100 \text{ ml}$, $V = 20 \text{ ml}$ Salzsäure der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$, $V = 15 \text{ ml}$ NaOH mit $c = 1 \text{ mol/l}$ und ein paar Tropfen Universalindikator.

Durchführung:

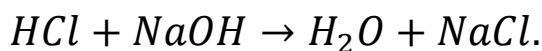
Man füllt die Hälfte der Salzsäure ins Becherglas und fügt 2 Tropfen Universalindikator hinzu. Dann gibt die Lauge hinzu und anschließend den Rest der Säure.

Beobachtung:

Der Indikator ist in der Säure rot gefärbt. Nach Zugabe der Lauge schlägt er sofort nach blauviolett und nach Zugabe der restlichen Säure sofort wieder nach rot um.

Erklärung:

Säuren und Laugen neutralisieren sich innerhalb von Bruchteilen von Sekunden. Es handelt sich um eine sehr schnelle Reaktion. Die Reaktionsgleichung lautet:



Versuch 2: sehr schnelle Reaktion

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt zwei Bechergläser mit $V = 100 \text{ ml}$, Eisen(III)chlorid, Kaliumhexacyanoferrat(II), dest. Wasser und einen Spatel.

Durchführung:

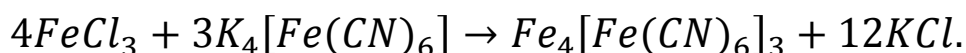
Man löst im ersten Becherglas ein Körnchen Eisen(III)chlorid in $V = 20 \text{ ml}$ Wasser, im zweiten ein Körnchen Kaliumhexacyanoferrat(II). Dann gießt man den Inhalt beider zusammen.

Beobachtung:

Es entsteht sofort eine dunkelblaue Lösung, die wie Tinte aussieht.

Erklärung:

Die Reaktion spielt sich innerhalb von Bruchteilen von Sekunden ab. Es läuft eine sehr schnelle Reaktion ab. Die Reaktionsgleichung lautet:



Versuch 3: schnelle Reaktion

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt ein großes Reagenzglas, $V = 10 \text{ ml}$ verdünnte Essigsäurelösung, 1 Stück Magnesiumband der Länge $l = 5 \text{ cm}$, einen Holzspan und ein Feuerzeug.

Durchführung:

Man füllt die Essigsäurelösung ins Reagenzglas, faltet das Magnesiumband und fügt es hinzu.

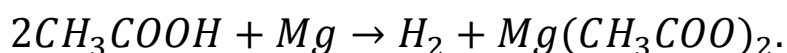
Nach einer Minute entzündet man den Holzspan und hält ihn an die Öffnung des Reagenzglases.

Beobachtung:

Nach Zugabe des Magnesiums zur Säure schäumt diese auf und es bilden sich Gasblasen. Hält man den Holzspan an die Öffnung, hört man ein Zischen und einen kleinen Knall. Nach einigen Minuten hat sich das Magnesium vollständig aufgelöst.

Erklärung:

Magnesium reagiert mit Essigsäure recht schnell, wobei sich Wasserstoff bildet und Magnesiumacetat. Die Reaktion läuft jedoch nicht wie die Reaktion im 1. Versuch spontan ab. Die Reaktionsgleichung lautet:



Versuch 4: schnelle Reaktion

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt eine Petrischale, Natriumthiosulfat, dest. Wasser, Salzsäure mit $c = 0,1 \text{ mol/l}$, einen Spatel und eventuell einen Overheadprojektor.

Durchführung:

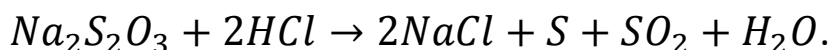
Man löst in der Petrischale eine Spatelspitze Natriumthiosulfat in Wasser und versetzt die Lösung mit $V = 10 \text{ ml}$ Salzsäure. Dann stellt man die Schale auf einen Overheadprojektor und schaltet ihn ein.

Beobachtung:

Innerhalb von ein bis zwei Minuten trübt sich die Lösung. Im durchscheinenden Licht erscheint sie rötlich wie die Sonne bei einem Sonnenuntergang.

Erklärung:

Bei der Reaktion bildet sich fein verteilter Schwefel, der wie die Atmosphäre das blaue Licht streut und das rote durchlässt. Die Reaktion läuft schnell, aber nicht spontan ab. Die Reaktionsgleichung lautet:



Versuch 5: langsame Reaktion

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt ein großes Reagenzglas, etwas Eisenwolle, destilliertes Wasser, etwas Kupfersulfat, einen passenden Stopfen mit Glasrohr, eine Glaswanne und Stativmaterial.

Durchführung:

Man gibt die Eisenwolle ins Reagenzglas und drückt sie bis zum unteren Rand. Dann feuchtet man sie mit etwas destilliertem Wasser an, verschließt das Reagenzglas mit dem Gummistopfen mit Glasrohr und hängt es umgekehrt in ein Stativ. Man stellt die Wanne unter das Glasrohr und füllt sie mit Wasser, bis das Glasrohr etwa 3 cm ins Wasser ragt. Dann färbt man das Wasser mit ein paar Körnchen Kupfersulfat oder Kaliumpermanganat an und rührt kurz um. Den genauen Versuchsaufbau entnehmen Sie Abb. 1. Die ganze Apparatur lässt man drei Tage ruhig stehen.

Beobachtung:

Das Wasser steigt ins Reagenzglas bis es zu etwa 1/5 mit Wasser gefüllt ist. Gleichzeitig verfärbt sich die Eisenwolle braun.

Erklärung:

Eisen reagiert mit dem Sauerstoff der Luft und Wasser zu Eisen(III)hydroxid. Der Vorgang hört auf, wenn aller Sauerstoff verbraucht ist. Luft enthält somit etwa 20% Sauerstoff. Rosten ist eine langsame chemische Reaktion. Die Reaktionsgleichung lautet:

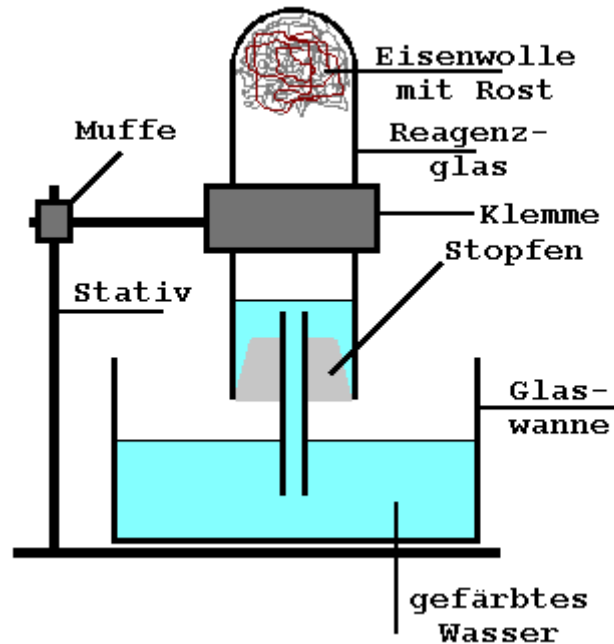
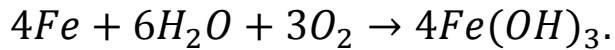


Abb. 1: Versuchsaufbau

Versuch 6: langsame Reaktion

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt eine Ecke im Garten und eine kleine Kartoffel.

Durchführung:

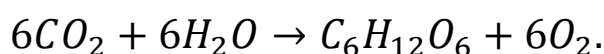
Man wäscht die Kartoffel gründlich und steckt sie danach 5-10 cm tief in die Erde. Alle paar Tage gießt man.

Beobachtung:

Nach etwa vierzehn Tagen sieht man einen Austrieb aus der Erde herauswachsen, der immer größer wird. Nach etwa drei Monaten stirbt das Kartoffelkraut ab und man kann die Kartoffeln ernten. Sie wiegen etwa zehnmal so viel wie die Ausgangsknolle.

Erklärung:

Beim Wachsen von Pflanzen spielen sich langsame chemische Reaktionen ab, vor allem die Photosynthese. Sie liefert der Pflanze die benötigte Energie. Die Nährstoffe nimmt sie zum größten Teil aus dem Boden auf. Die Reaktionsgleichung der Photosynthese lautet:



Versuch 7: Einfluss der Konzentration

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt die Geräte und Chemikalien aus Versuch 4, zusätzlich noch eine zweite Petrischale.

Durchführung:

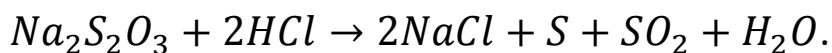
Man löst in der ersten Petrischale eine halbe Spatelspitze Natriumthiosulfat und in der zweiten in der gleichen Menge Wasser 3 Spatelspitzen. Zur ersten fügt man etwa $V = 5$ ml Salzsäure, zur zweiten $V = 10$ ml Salzsäure hinzu. Man stelle beide auf den Overheadprojektor.

Beobachtung:

In der zweiten Petrischale tritt die Trübung sehr viel schneller auf.

Erklärung:

Erhöht man die Konzentrationen der Edukte, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Die Reaktionsgleichung lautet:



Versuch 8: Einfluss der Temperatur

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt zwei Bechergläser mit $V = 200$ ml Inhalt, Oxalsäure, Kaliumpermanganat, Wasser und einen Spatel.

Durchführung:

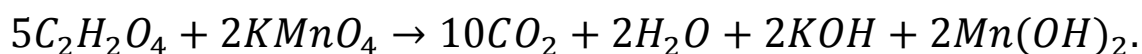
Man füllt das erste Becherglas etwa zur Hälfte mit kaltem, das zweite mit heißem Wasser. Dann fügt man jeweils eine Spatelspitze Oxalsäure hinzu und rührt um, bis sie sich gelöst hat. Beim kalten Wasser muss man länger rühren, da sich Oxalsäure in kaltem Wasser schlecht löst. Dann gibt man zu beiden Bechergläsern ein Körnchen Kaliumpermanganat und rührt erneut um.

Beobachtung:

Im heißen Wasser ändert sich die Farbe nach kurzer Zeit von violett über rot nach braun und farblos, im kalten Wasser dauert es 10 – 15 Minuten, bis sich die Lösung allmählich verfärbt.

Erklärung:

Bei höheren Temperaturen laufen chemische Reaktionen sehr viel schneller ab. Die Reaktionsgleichung lautet:



Versuch 9: Einfluss des Druckes

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt eine volle Sprudelflasche.

Durchführung:

Man schüttelt die Flasche und öffnet den Verschluss vorsichtig. Dann verschließt man sie rasch wieder.

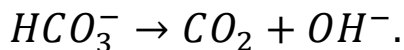
Beobachtung:

Nach dem Öffnen entweicht Kohlendioxid mit lautem Zischen. Verschließt man die Flasche wieder, so hört das Sprudeln nach kurzer Zeit auf.

Erklärung:

Entsteht bei einer chemischen Reaktion ein gasförmiger Stoff, so sinkt die Reaktionsge-

schwindigkeit, wenn man den Druck erhöht. Vermindert man ihn, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktionsgleichung lautet:



Versuch 10: Einfluss eines Katalysators

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt zwei große Reagenzgläser, einen Spatel, Zinkperlen, verdünnte Schwefelsäure und Kupfersulfat.

Durchführung:

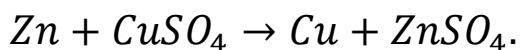
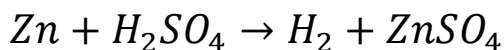
Man füllt beide Reagenzgläser etwa 3 cm hoch mit verdünnter Schwefelsäure und fügt 5 Perlen Zink hinzu. Zum ersten gibt man ein paar Körnchen Kupfersulfat.

Beobachtung:

Im Reagenzglas mit Kupfersulfat steigen viel mehr Gasblasen auf als im Reagenzglas ohne Kupfersulfat. Außerdem überzieht sich das Zink stellenweise mit einem rotbraunen Belag.

Erklärung:

Auf dem Zink bildet sich Kupfer und damit ein Lokalelement. Das Zink wird rascher zersetzt. Stoffe, die eine chemische Reaktion beschleunigen, also die Reaktionsgeschwindigkeit um ein Vielfaches erhöhen, heißen Katalysatoren. Die Reaktionsgleichungen lauten:



Versuch 11: Einfluss eines Inhibitors

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt zwei große Reagenzgläser, einen Spatel, Eisenwolle, verdünnte Schwefelsäure und Kaliumjodid oder Kaliumrhodanid.

Durchführung:

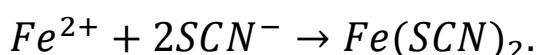
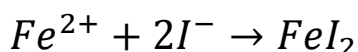
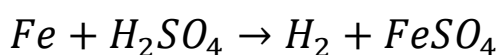
Man gibt in beide Reagenzgläser ein Walnuss großes Stück Eisenwolle und übergießt sie mit Schwefelsäure bis sie ganz bedeckt ist. Zum ersten fügt man anschließend ein paar Körnchen Kaliumjodid bzw. Kaliumrhodanid hinzu.

Beobachtung:

Im Reagenzglas ohne Zusatz entwickeln sich erheblich mehr Gasblasen. Im Reagenzglas mit Zusatzstoff bildet sich außerdem ein brauner bzw. ein roter Farbstoff.

Erklärung:

Jodidionen bzw. Rhodanidionen bilden mit Eisen(II)-Ionen ein schwerlösliches Salz, das sich auf dem Eisen absetzt und so den weiteren Zutritt der H^+ -Ionen behindert. Stoffe, die eine Reaktion verlangsamen bzw. blockieren, nennt man Inhibitoren. Die Reaktionsgleichungen lauten:



Versuch 12: Einfluss des Verteilungsgrades

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt ein Becherglas, einen Spatel, Eisen(III)chlorid, Kaliumiodid oder Kaliumrhodanid und dest. Wasser.

Durchführung:

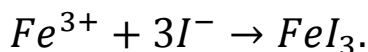
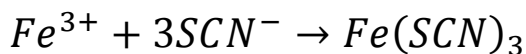
Man gibt eine Spatelspitze Eisen(III)chlorid ins Becherglas, reinigt den Spatel sorgfältig und fügt eine Spatelspitze Kaliumiodid bzw. Kaliumrhodanid hinzu. Dann rührt man um. Man gibt Wasser hinzu und rührt erneut um. Man muss den Spatel nach der Entnahme des ersten Stoffes aus dem Behälter sorgfältig säubern, da sonst die Chemikalien verunreinigt werden und die Farbreaktion schon im Behälter auftritt.

Beobachtung:

Nach dem Mischen der beiden Feststoffe treten einzelne braune bzw. rote Farbtupfer im Gemisch auf. Nach Zugabe von Wasser färbt sich die Lösung schlagartig intensiv braun bzw. rot.

Erklärung:

Die Ausgangsstoffe lösen sich im Wasser. Sie kommen so inniger in Kontakt und reagieren schneller miteinander. Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion nimmt stark zu, wenn man die Kontaktfläche zwischen den Edukten erhöht. Die Reaktionsgleichungen lauten:



3.2 Quantitative Versuche

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Edukte erlaubt viele Rückschlüsse auf den genauen Ablauf einer Reaktion auf molekularer Ebene. Daher wurde sie für viele Reaktionen intensiv untersucht. Die Vorgehensweise wird an mehreren Beispielen exemplarisch erläutert.

3.2.1 0.Ordnung

Versuch 1: Elektrolyse Wasser

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt einen Hofmannschen Wasserzersetzungsapparat (s. Abb. 1), eine Gleichspannungsquelle, ein Amperemeter, eine Uhr und verdünnte Schwefelsäurelösung.

Durchführung:

Man füllt den Hofmann-Apparat mit der Schwefelsäure und schließt ihn an den Trafo an. Zwischen den Pluspol der Stromquelle und den Pluspol des Hofmann-Apparates legt man das Amperemeter. Man schaltet die Stromquelle ein, stellt einen Strom $I = 0,2 \text{ A}$ ein, elektrolysiert etwa $t = 10$ Minuten, schaltet den Strom ab und stellt die Volumina an Wasserstoff und Sauerstoff wieder auf null. Die wässrige Lösung ist dann mit den beiden Gasen gesättigt. Man schaltet die Spannungsquelle wieder ein und startet die Uhr. Man notiert sich jede Minute die gebildete Menge an Wasserstoff und Sauerstoff. Nach $t = 10$ Minuten stoppt man den Versuch, erhöht die Stromstärke auf $I = 0,4 \text{ A}$ und wiederholt die Messung mit dieser Stromstärke.

Ergebnisse:

Man erhält bei $I = 0,2 \text{ A}$ die Werte in den Spalten 1-3 in Tabelle 1. Bei $I = 0,4 \text{ A}$ sind die Volumina doppelt so hoch.

$t[s]$	$V(H_2)[ml]$	$V(O_2)[ml]$	$n(H_2)[mol]$	$n(O_2)[mol]$	$v(H_2)[mol/s]$	$v(O_2)[mol/s]$
0	0	0	0	0		
60	1,5	0,8	6,25E-05	3,33E-05	1,01E-06	5,21E-07
120	2,9	1,5	1,21E-04	6,25E-05	1,08E-06	4,86E-07
180	4,6	2,2	1,92E-04	9,17E-05	1,04E-06	5,21E-07
240	5,9	3	2,46E-04	1,25E-04	1,01E-06	5,56E-07
300	7,5	3,8	3,13E-04	1,58E-04	1,11E-06	4,86E-07
360	9,1	4,4	3,79E-04	1,83E-04	1,01E-06	4,86E-07
420	10,4	5,2	4,33E-04	2,17E-04	1,08E-06	5,56E-07
480	12,2	6	5,08E-04	2,50E-04	1,08E-06	5,21E-07
540	13,5	6,7	5,63E-04	2,79E-04	1,01E-06	4,86E-07
600	15,1	7,4	6,29E-04	3,08E-04		
					1,05E-06	5,13E-07

Tabelle 1: Messtabelle und Auswertung mit Excel

Auswertung:

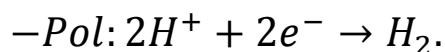
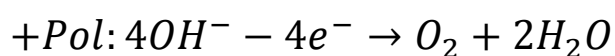
Um die Geschwindigkeiten der beiden Gase in mol/s berechnen zu können, benötigt man die Stoffmengen an H_2 und O_2 . Nach dem Gesetz von Avogadro haben alle Gase bei $T = 20^\circ\text{C}$ ein Molvolumen von $V_m = 24000\text{ml/mol}$. Damit gilt für die Stoffmenge an Wasserstoff bei $t = 60\text{s}$:

$$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_m} = \frac{1,5\text{ml}}{24000\text{ml/mol}} = 6,25 * 10^{-5}\text{mol}.$$

Die Stoffmengen an Wasserstoff und Sauerstoff zu den anderen Zeiten entnehmen Sie den Spalten 4 und 5 in Tabelle 1. Die Momentangeschwindigkeiten zu einem bestimmten Zeitpunkt nähert man durch die Intervallgeschwindigkeiten mit Hilfe der Nachbarmesswerte an. So gilt für die Geschwindigkeit des Wasserstoffs $v(H_2)$ zum Zeitpunkt $t = 60 \text{ s}$:

$$v(H_2) = \frac{n_2(H_2) - n_1(H_2)}{(t_2 - t_1)} = \frac{(1,21 * 10^{-4}\text{mol} - 0\text{mol})}{(120\text{s} - 0\text{s})} = 1,01 * 10^{-6}\text{mol/s}.$$

Die Geschwindigkeiten zu den anderen Zeiten entnehmen Sie den Spalten 6 und 7 in Tabelle 1. Die Geschwindigkeiten sind konstant. Für Wasserstoff sind sie doppelt so hoch wie für Sauerstoff, weil sich folgende Reaktionen an den Polen abspielen:



Pro Molekül Sauerstoff werden 4 Elektronen benötigt, pro Molekül Wasserstoff jedoch nur 2. Es liegt eine Reaktion 0. Ordnung vor, d.h. die Geschwindigkeit bleibt während der ganzen Reaktion konstant. Verdoppelt man die Stromstärke, so verdoppeln sich beide Geschwindigkeiten.

Deutung:

Die Konzentration an H^+ -Ionen und OH^- -Ionen im Wasser sind aufgrund der Autoprotolyse des Wassers konstant. Damit treffen in jeder Sekunde gleich viele Ionen auf die Platinelektrode des Minus- bzw. Pluspols und werden entladen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich nicht mit der Zeit. Verdoppelt man die Stromstärke, so fließen pro Sekunde doppelt so viele Ionen zu den Elektroden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist doppelt so hoch.

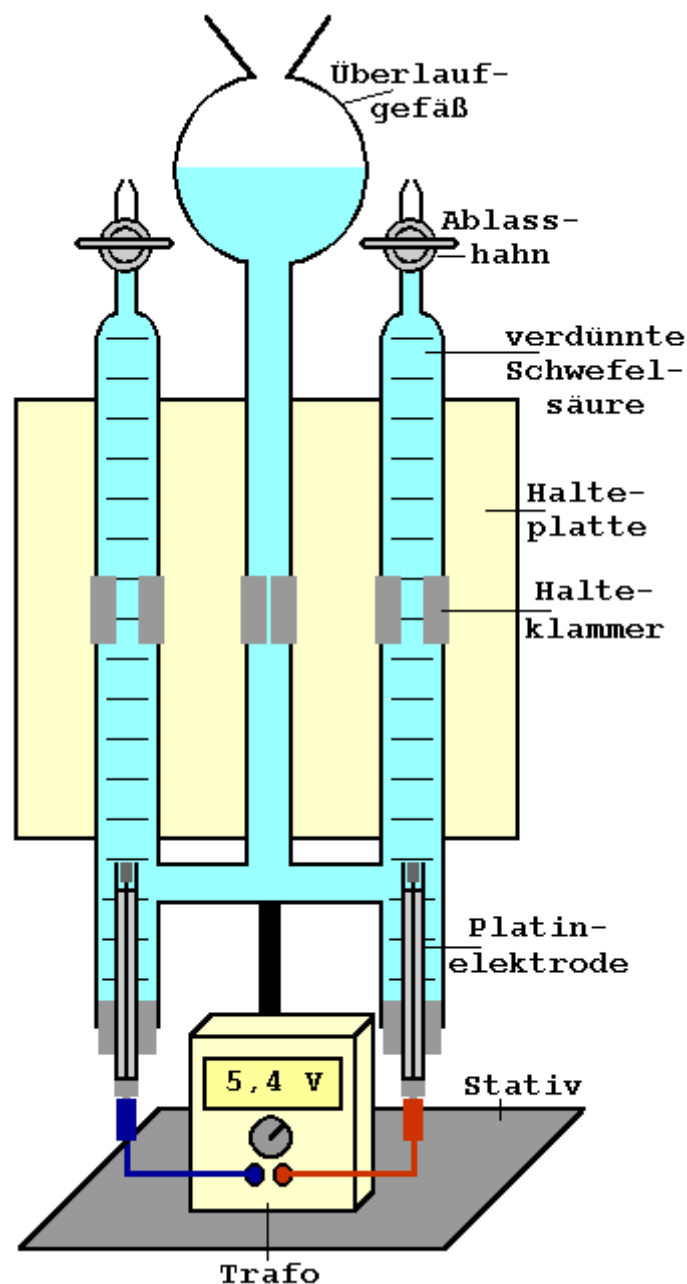


Abb.1: Hofmann-Apparat

3.2.2 1.Ordnung

Versuch 1: Reaktion Salzsäure/Magnesium

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt einen Magnetrührer, eine elektronische Waage, einen Erlenmeyerkolben mit seitlichem Ausgang, einen dazu passenden Stopfen, ein 2cm langes Schlauchstück, einen Kolbenprober mit Halterung, Stativmaterial, eine Uhr, Magnesiumspäne und Salzsäure der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/l}$.

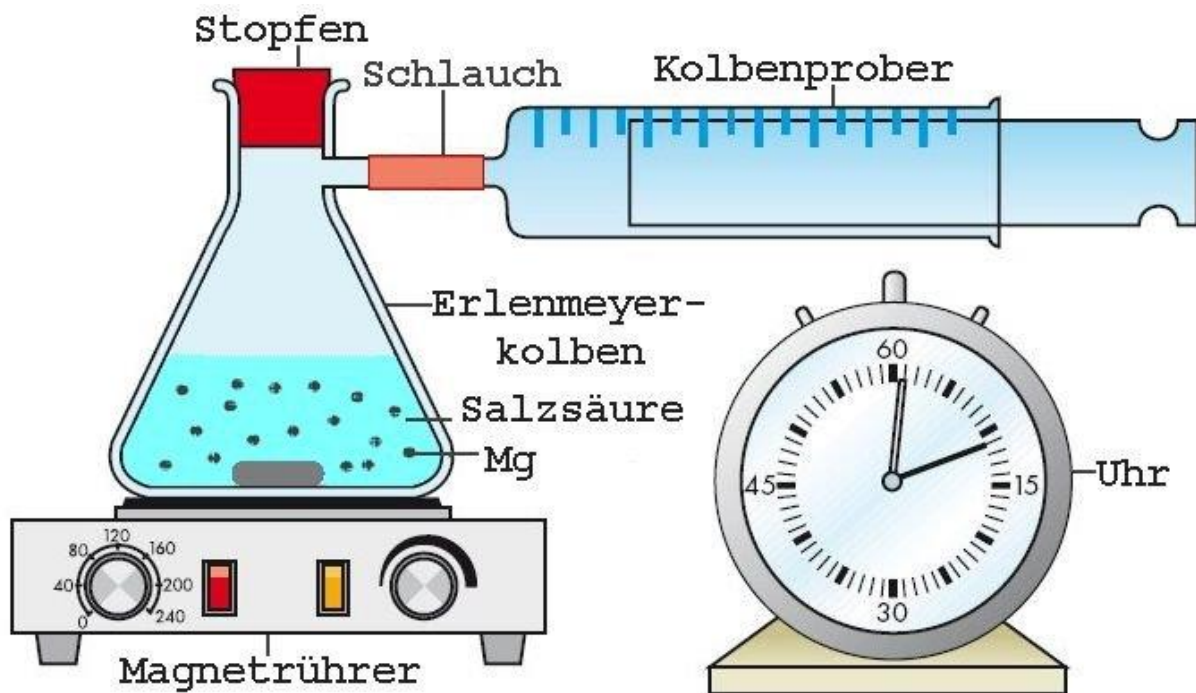


Abb.1: Versuchsaufbau

Durchführung:

Man baut den Versuch nach Abb. 1 auf. Dann gibt man in den Erlenmeyerkolben $V = 50 \text{ ml}$ HCl mit $c = 0,1 \text{ mol/l}$. Man wiegt $m = 1 \text{ g}$ Magnesiumspäne ab und fügt sie zur Salzsäure hinzu. Dann verschließt man den Kolben mit dem Stopfen und verbindet rasch den Ausgang des Erlenmeyerkolbens über das Schlauchstück mit dem Eingang des Kolbenprobers. Man startet die Uhr und liest alle 20 Sekunden das H_2 -Volumen ab.

Ergebnisse:

Man erhält die Messwerte in den Spalten 1 und 2 in Tabelle 1.

Auswertung:

Mit Excel erstellt man das V/t -Diagramm in Abb. 2. Zu Beginn steigt die Kurve steil an und verläuft dann immer flacher. Pro Sekunde wird im Verlaufe der Reaktion immer weniger Wasserstoff gebildet, die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Um diese Vermutung zu überprüfen, ermittelt man mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms näherungsweise die Momentangeschwindigkeiten zu verschiedenen Zeitpunkten. Dazu rechnet man das Volumen des Wasserstoffs zunächst in die Stoffmenge n um. Es gilt mit V_m als Molvolumen für $t = 40 \text{ s}$:

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{30 \text{ ml}}{24000 \text{ ml/mol}} = 0,00125 \text{ mol}.$$

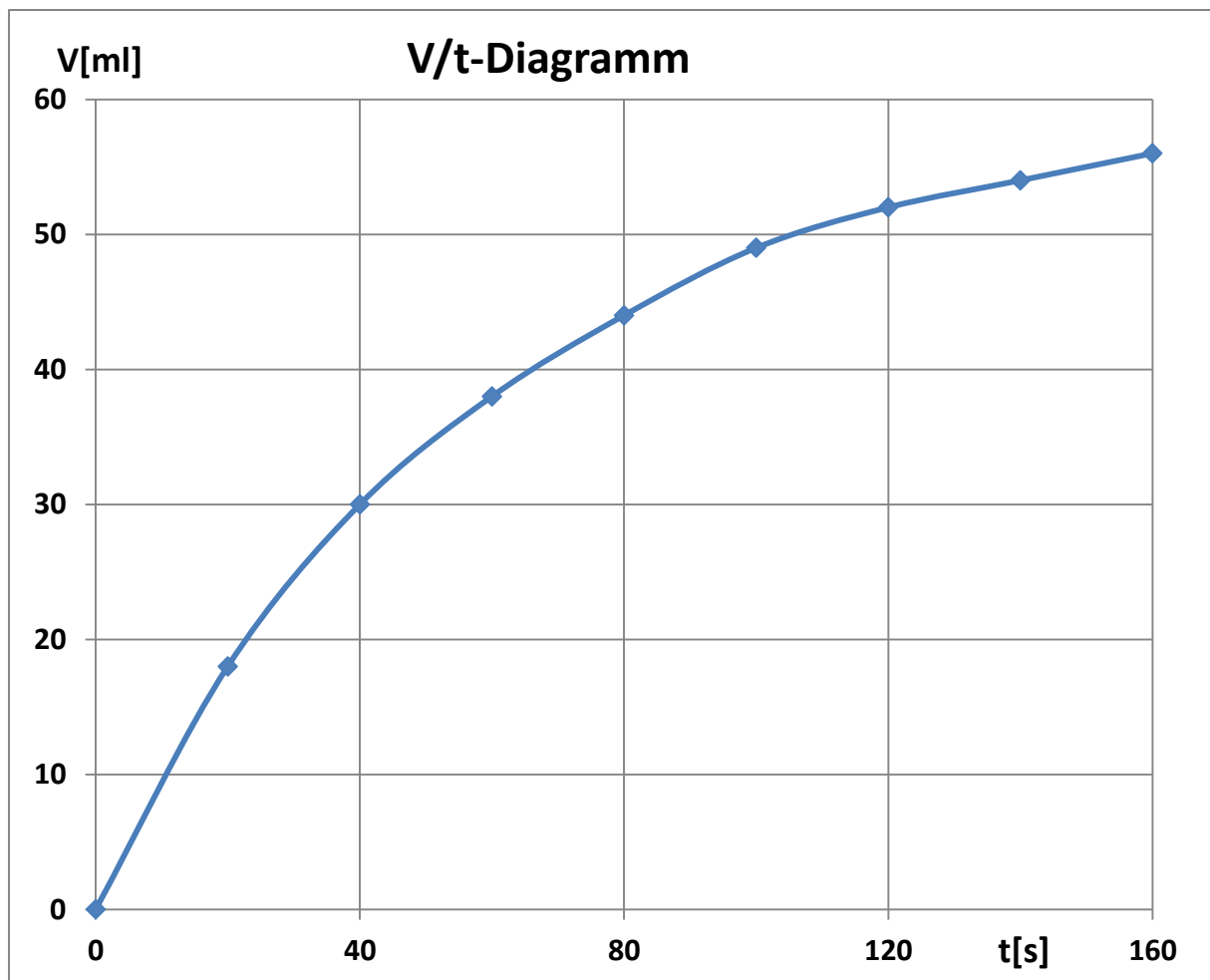


Abb.2: V/t-Diagramm

t	V(H ₂)	n(H ₂)	v(H ₂)	c(H ⁺)	v(H ⁺)	v(H ⁺)	v(H ⁺)/c(H ⁺)
0	0	0		0,100			
20	18	7,50E-04	3,125E-05	0,070	-1,250E-03	-6,250E-05	-0,0179
40	30	1,25E-03	2,083E-05	0,050	-8,333E-04	-4,167E-05	-0,0167
60	38	1,58E-03	1,458E-05	0,037	-5,833E-04	-2,917E-05	-0,0159
80	44	1,83E-03	1,146E-05	0,027	-4,583E-04	-2,292E-05	-0,0172
100	49	2,04E-03	8,333E-06	0,018	-3,333E-04	-1,667E-05	-0,0182
120	52	2,17E-03	5,208E-06	0,013	-2,083E-04	-1,042E-05	-0,0156
140	54	2,25E-03	4,167E-06	0,010	-1,667E-04	-8,333E-06	-0,0167
160	56	2,33E-03		0,007			
							-0,01687

Tabelle 1: Messtabelle und Auswertung mit Excel

Für die anderen Zeiten erhält man die Werte in Tabelle 1, Spalte 3. Die Momentangeschwindigkeit zur Zeit $t = 20$ s nähert man an, in dem man die Intervallgeschwindigkeit im Intervall $0 - 40$ s ermittelt. Es ist:

$$v(H_2) = \frac{0,00125 \text{ mol} - 0 \text{ mol}}{40 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 3,125 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}.$$

Führt man die Rechnung mit einem Tabellenkalkulationsprogramm analog für die anderen Zeiten durch, so ergibt Spalte 4 in Tabelle 1. Um die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der H^+ -Ionen zu erhalten, berechnet man zuerst jeweils die momentane Konzentration der H^+ -Ionen. Es gilt z.B. für die Zeit $t = 20 \text{ s}$:

$$\begin{aligned} c(H^+) &= c_0 - \frac{2 \cdot V(H_2)}{V_m(H_2) \cdot V(HCl)} \\ &= 0,1 \text{ mol/l} - \frac{2 \cdot 18 \text{ ml}}{24000 \text{ ml/mol} \cdot 0,05 \text{ l}} \\ &= 0,07 \text{ mol/l}. \end{aligned}$$

Für die anderen Zeiten kann man die Konzentrationen analog berechnen. Man erhält Spalte 5 in Tabelle 1. Trägt man die Momentankonzentration an H^+ -Ionen gegen die Zeit t auf, so ergibt sich Abb. 3.

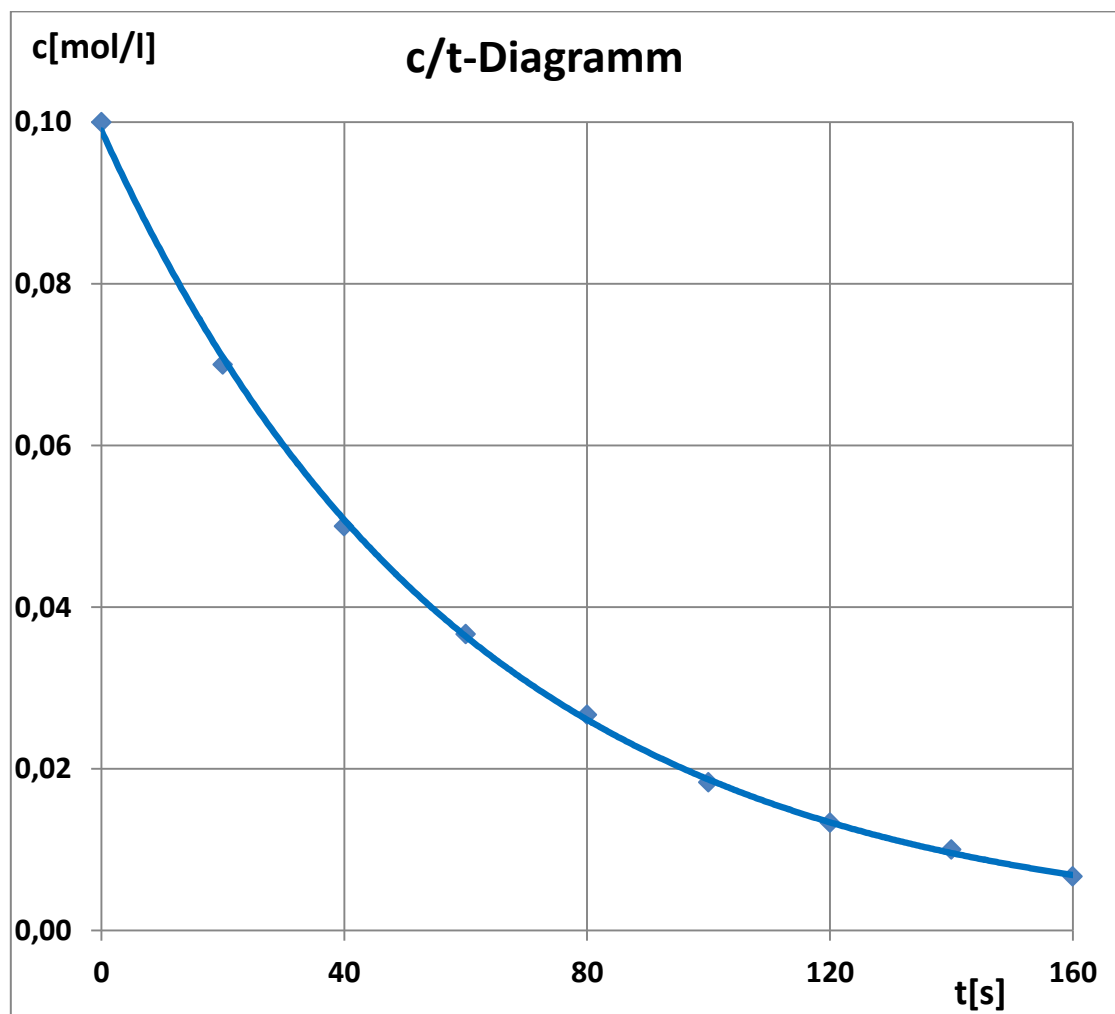
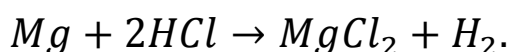


Abb.3: c/t-Diagramm

Man erkennt, dass die Konzentration an H^+ -Ionen zu Beginn rasch abfällt, sich danach aber immer langsamer ändert. Die Momentangeschwindigkeiten für die H^+ -Ionen nähert man wieder an, in dem man die Intervallgeschwindigkeiten mit Hilfe der Nachbarwerte ermittelt. Zum Zeitpunkt $t = 20\text{ s}$ erhält man beispielsweise:

$$v_{20}(H^+) = \frac{c_{40}(H^+) - c_0(H^+)}{t_{40} - t_0} = \frac{(0,05 - 0,1)\text{mol/l}}{(40 - 0)\text{s}} = -0,00125\text{mol/(l * s)}.$$

Die anderen Geschwindigkeiten berechnet man analog. Es ergeben sich die Werte in Spalte 6. Die Geschwindigkeiten sind für die H^+ -Ionen negativ, für den Wasserstoff positiv, da die Salzsäure verbraucht, der Wasserstoff aber gebildet wird. Um die Geschwindigkeiten beider Stoffe vergleichen zu können, muss man die Geschwindigkeiten für die H^+ -Ionen von mol/(l*s) in mol/s umrechnen. Dazu multipliziert man die Werte jeweils mit $V = 0,05\text{ l}$. Es ergibt Spalte 7 in Tabelle 1. Man sieht, dass die Geschwindigkeiten der H^+ -Ionen doppelt so groß sind wie die des Wasserstoffs, da sie im Verhältnis 2:1 miteinander reagieren, wie die Reaktionsgleichung zeigt. Sie lautet:



Um die Reaktionsordnung zu erhalten, teilt man die Geschwindigkeiten durch die noch vorhandene Konzentration an H^+ -Ionen. Man erhält Spalte 8 in Tabelle 1. Da sich eine Konstante ergibt, liegt eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich der H^+ -Ionen vor. Dass es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt, erkennt man außerdem in Abb. 3 daran, dass sich die noch vorhandene Konzentration an H^+ -Ionen jeweils in etwa $T_{1/2} = 40\text{ s}$ halbiert. Aus der Geschwindigkeitskonstanten erhält man nach den theoretischen Überlegungen aus Kapitel 2.2 für die Halbwertszeit $T_{1/2}$:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,01687(1/s)} = 41,1\text{s}.$$

Beide Werte stimmen recht gut überein.

Deutung:

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird vermutlich durch den Angriff der H^+ -Ionen auf das Magnesium bestimmt. Sie entreißen den Magnesiumatomen je ein Elektron. Es entstehen H -Atome, die sich in einem nachfolgenden Schritt paarweise zu Wasserstoffmolekülen zusammenlagern.

Versuch 2: Reaktion tert. Butylbromid/Wasser

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt ein Becherglas mit $V = 200\text{ ml}$ Inhalt, einen Magnetrührer, ein Messwerterfassungssystem mit Leitfähigkeitsfühler, etwa Cassy von Leybold, EA200 von Casio oder ein selbstgebautes³⁾ Gerät, eine Messpipette mit 1 ml Einteilung, einen Messzylinder, Aceton, dest. Wasser und tert. Butylbromidlösung mit $c = 0,1\text{ mol/l}$ in Aceton.

Durchführung:

Man misst mit dem Messzylinder $V = 60\text{ ml}$ Wasser bzw. $V = 38\text{ ml}$ Aceton ab und gibt beide ins Becherglas. Man stellt das Becherglas auf den Magnetrührer und schließt das Leitfähig-

keitsmessgerät an. Nach dem Einschalten aller Geräte fügt man mit der Messpipette $V = 2 \text{ ml}$ der tert. Butylbromidlösung hinzu. Nach ca. 2 Minuten beendet man den Versuch.

Ergebnisse:

Man erhält die Messkurve in Abb.1.

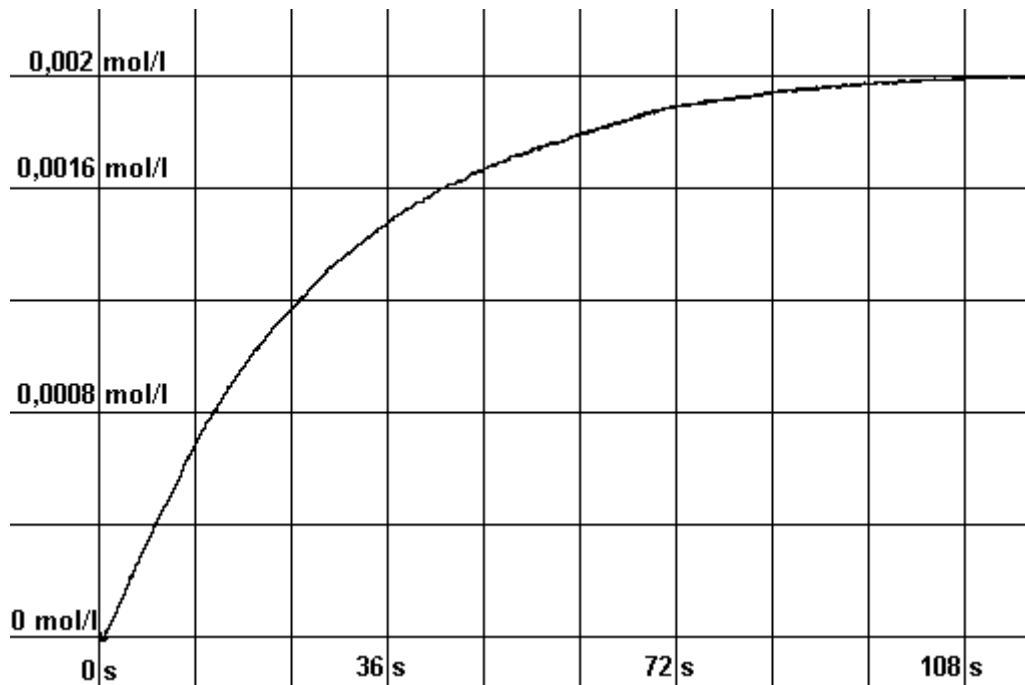
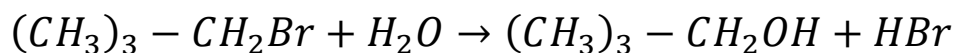


Abb. 1: Reaktion von tert. Butylbromid mit Wasser

Auswertung:

Die angezeigte Leitfähigkeit wird durch das bei der Reaktion gebildete HBr verursacht. Sie ist ebenso ein Maß für das bereits verseifte tert. Butylbromid, da beide nach folgender Reaktionsgleichung



im Verhältnis 1:1 miteinander reagieren. Die Konzentration an noch vorhandenem tert. Butylbromid kann man errechnen, wenn man die Konzentration des gebildeten HBr von der Anfangskonzentration an tert. Butylbromid abzieht. Man erhält so z.B. für den Schnittpunkt der Kurve mit der 1. waagerechten Gitterlinie:

$$\begin{aligned} c(tBb) &= c_0(tBb) - c(HBr) \\ &= \frac{2ml * 0,1mol/l}{100ml} - 0,0004mol/l \\ &= 0,0016mol/l. \end{aligned}$$

Die anderen Konzentrationen an $c(tBb)$ an den Schnittpunkten der Kurve mit den waagerechten Gitterlinien entnehmen Sie Spalte 1 in Tabelle 1. Wertet man die Kurve durch grafische Differenzierung aus, so ergeben sich die Momentangeschwindigkeiten in Spalte 2 der Tabelle 1.

Aus der 3. Spalte der Tabelle geht hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit v proportional zur noch vorhandenen Konzentration c an tert. Butylbromid ist. Der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten beträgt

$$k = 0,0402(1/s).$$

Es liegt eine Reaktion 1. Ordnung vor.

$c[\text{mol/l}]$	$v[\text{mol/l*s}]$	$k = v/c[1/s]$
4,0E-04	1,67E-05	0,042
8,0E-04	3,13E-05	0,039
1,0E-03	3,96E-05	0,040
1,2E-03	5,00E-05	0,042
1,6E-03	6,04E-05	0,038
		0,0402

**Tabelle 1: Reaktion von
tert. Butylbromid mit Wasser**

Da das Einzeichnen der Tangenten an die Messkurve viel Augenmaß erfordert und stark fehlerbehaftet ist, wertet man die Kurve besser mit einem Tabellenkalkulationsprogramm aus. Dazu erstellt man wie oben beschrieben aus Abb. 1 zunächst eine Konzentrations-Zeit-Tabelle für die Konzentration $c(\text{tBb})$ an noch vorhandenem tert. Butylbromid bzw. $c(\text{HBr})$ für das schon gebildete HBr.

Es ergeben sich die Spalten 2 und 3 in Tabelle 2. Trägt man die Konzentration $c(\text{tBb})$ gegen die Zeit auf, so erhält Abb. 2.

Die Momentangeschwindigkeiten zu einem bestimmten Zeitpunkt nähert man an, in dem man mit den benachbarten Wertepaaren die Intervallgeschwindigkeit bestimmt. Ein Beispiel soll die Überlegungen verdeutlichen. Um einen Näherungswert für die Momentangeschwindigkeit $v(18s)$ zum Zeitpunkt $t = 18\text{ s}$ zu erhalten, stellt man folgende Rechnung an

$$v(18s) = \frac{(0,00086 - 0,00134)\text{mol/l}}{(24 - 12)s} = -4 * 10^{-5}\text{mol/(l * s)}.$$

$t[s]$	$c(\text{HBr})[\text{mol/l}]$	$c(\text{tBb})[\text{mol/l}]$	$v[\text{mol/(l*s)}]$	$v/c[1/s]$
0	0,00000	0,00200		
6	0,00035	0,00165	5,50E-05	0,0333
12	0,00066	0,00134	4,67E-05	0,0348
18	0,00091	0,00109	4,00E-05	0,0367
24	0,00114	0,00086	3,33E-05	0,0388
30	0,00131	0,00069	2,67E-05	0,0386
36	0,00146	0,00054	2,25E-05	0,0417
42	0,00158	0,00042	1,67E-05	0,0397
48	0,00166	0,00034	1,11E-05	0,0327
60	0,00178	0,00022	8,75E-06	0,0398
72	0,00187	0,00013	5,83E-06	0,0449
84	0,00192	0,00008		0,0370

Tabelle 2: Auswertung mit Excel

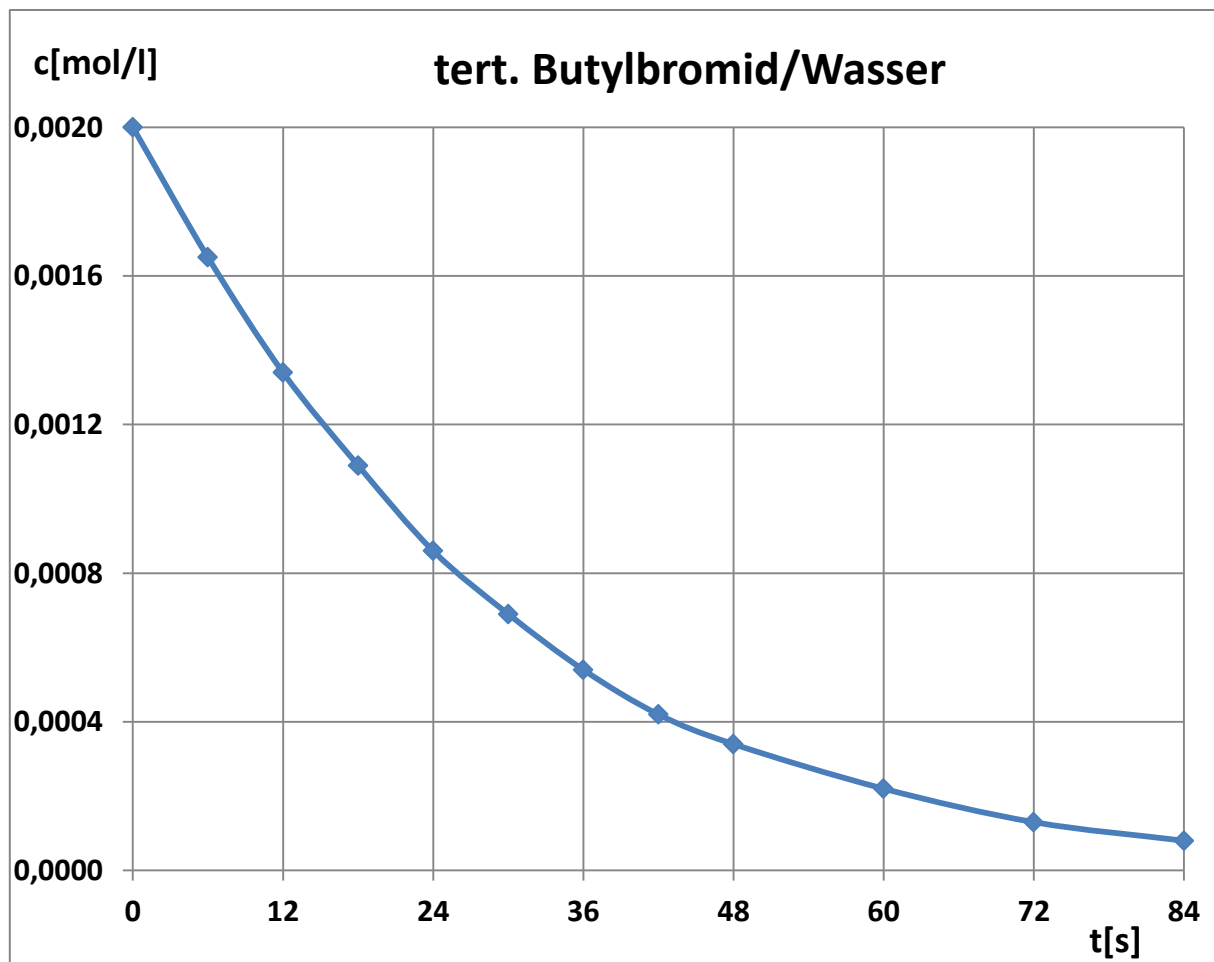


Abb.2: c/t-Diagramm

Man erhält so mit Excel die Spalte 4 in Tabelle 2. Dabei wurde das negative Vorzeichen der Geschwindigkeiten außer Acht gelassen. Teilt man die Momentangeschwindigkeiten durch die momentanen Konzentrationen $c(t_{Bb})$, so ergibt sich Spalte 5 der Tabelle. Man erkennt, dass es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt. Der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten ist ein wenig kleiner als der nach der grafischen Differenzierungsmethode ermittelte Wert. Aus dem Diagramm in Abb. 2 kann man entnehmen, dass sich die noch vorhandene Konzentration an tert. Butylbromid jeweils nach etwa $T_{1/2} = 18$ s halbiert. Für die Halbwertszeit der Reaktion erhält man aus der Geschwindigkeitskonstanten gemäß den theoretischen Überlegungen in Kapitel 2.2:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,0386(1/s)} = 17,95s.$$

Beide Werte stimmen sehr gut überein.

Deutung:

Die Reaktion läuft vermutlich in zwei Teilschritten ab. Im ersten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zerfällt das tert. Butylbromid in ein Carbeniumion und ein Bromidion Br^- . In einem zweiten Schritt lagert sich an das gebildete Carbeniumion relativ schnell ein Wassermolekül an. Anschließend spaltet sich aus dem entstandenen Zwischenion ein H^+ -Ion ab. Der erste Reaktionsschritt ist erschwert, da Brom nicht sehr viel elektronegativer ist als Kohlen-

stoff. Es kann nicht so einfach als Ion abgespalten werden. Andererseits ist das gebildete Carbeniumion durch einen +I-Effekt der Methylgruppen stabilisiert, so dass die Abspaltung des Br^- -Ions dennoch möglich wird. Insgesamt läuft eine nucleophile Substitution nach dem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus ab. Am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist nur tert. Butylbromid beteiligt. Es ergibt sich ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, wie der Versuch bestätigt.

Versuch 3: Reaktion Ionenaustauscher/NaOH

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt ein Becherglas mit $V = 200 \text{ ml}$ Inhalt, einen Magnetrührer, ein Messwerterfassungssystem mit Leitfähigkeitsfühler, etwa Cassy von Leybold, EA200 von Casio oder ein selbstgebautes³⁾, eine Messpipette mit 1 ml Einteilung, einen Messzylinder, einen Teelöffel, Natronlauge mit $c = 0,1 \text{ mol/l}$ und das Chloridsalz eines basischen Ionenaustauschers etwa der Firma Merck.

Durchführung:

Man misst mit dem Messzylinder $V = 100 \text{ ml}$ Natronlauge ab und gibt sie ins Becherglas. Man stellt das Becherglas auf den Magnetrührer und schließt das Leitfähigkeitsmessgerät an. Nach dem Einschalten aller Geräte fügt man einen Teelöffel des Ionenaustauschers hinzu. Nach ca. 2 Minuten beendet man den Versuch.

Ergebnisse:

Man erhält die Messkurve in Abb.1.

Auswertung:

Die aufgezeichnete Leitfähigkeit ist ein Maß für die noch vorhandene Natronlauge. Wertet man die Kurve durch grafische Differenzierung aus, so erhält man Tabelle 1.

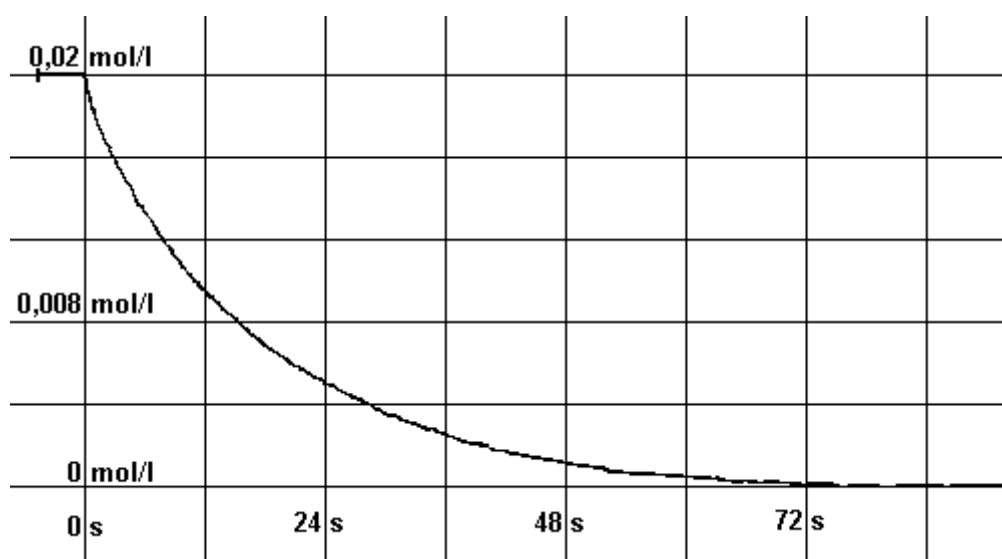


Abb. 1: Reaktion des Ionenaustauschers mit Natronlauge

Darin ist c die Konzentration an noch nicht umgesetzter Natronlauge, v die Reaktionsgeschwindigkeit und k die Geschwindigkeitskonstante.

Aus der Tabelle kann man ablesen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur noch vorhandenen Konzentration der Natronlauge ist. Es liegt bezogen auf die Natronlauge eine Reaktion 1. Ordnung vor. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt:

$$k = 0,0564(1/s).$$

Alternativ kann man die Kurve mit Excel oder einem anderen Tabellenkalkulationsprogramm auswerten. Dazu erstellt man aus Abb. 1 zunächst eine Konzentrations-Zeit-Tabelle für die Natronlauge. Es ergeben sich die Spalten 1 und 2 in Tabelle 2. Die Momentangeschwindigkeiten zu einem bestimmten Zeitpunkt nähert man an, in dem man wie oben bereits mehrfach beschrieben mit den benachbarten Wertepaaren die Intervallgeschwindigkeit bestimmt. Man erhält mit Excel die Spalte 3 in Tabelle 2. Dabei wurde das negative Vorzeichen der Geschwindigkeiten nicht berücksichtigt.

c[mol/l]	v[mol/l*s]	k = v/c[l/s]
4,0E-03	2,28E-04	0,057
8,0E-03	4,37E-04	0,055
1,0E-02	5,52E-04	0,055
1,2E-02	6,80E-04	0,057
1,6E-02	9,25E-04	0,058
		0,0564

Tabelle 1: Reaktion eines Ionenaustauschers mit NaOH

t[s]	c[mol/l]	v[mol/(l*s)]	v/c[1/s]
0	0,0200		
6	0,0140	8,67E-04	0,0619
12	0,0096	6,17E-04	0,0642
18	0,0066	4,00E-04	0,0606
24	0,0048	2,50E-04	0,0521
30	0,0036	1,83E-04	0,0509
36	0,0026	1,50E-04	0,0577
42	0,0018	1,17E-04	0,0648
48	0,0012	7,78E-05	0,0648
60	0,0004		
			0,0596

Tabelle 2: Auswertung mit Excel

Teilt man die Momentangeschwindigkeiten v durch die momentanen Konzentrationen c, so ergibt sich Spalte 4 der Tabelle. Man erkennt, dass es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt. Der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten ist ein wenig größer als der nach der grafischen Differenzierungsmethode ermittelte Wert. Aus Abb.1 kann man entnehmen, dass sich die noch vorhandene Konzentration an Natronlauge jeweils nach etwa $T_{1/2} = 12$ s halbiert. Für die Halbwertszeit der Reaktion erhält man mit der Geschwindigkeitskonstanten gemäß den theoretischen Überlegungen aus Kapitel 2.2:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,058(1/s)} = 11,95s.$$

Beide Werte stimmen sehr gut überein.

Deutung:

Der Ionenaustauscher ist im Überschuss vorhanden, so dass seine Konzentration nicht ins

Geschwindigkeitsgesetz eingeht. In diesem Falle ist also die Anlagerung des OH^- -Ions geschwindigkeitsbestimmend. Es ergibt sich das beobachtete Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.

Versuch 4a: Fixiersalz/Schwefelsäure

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt den Aufbau nach Abb.1.

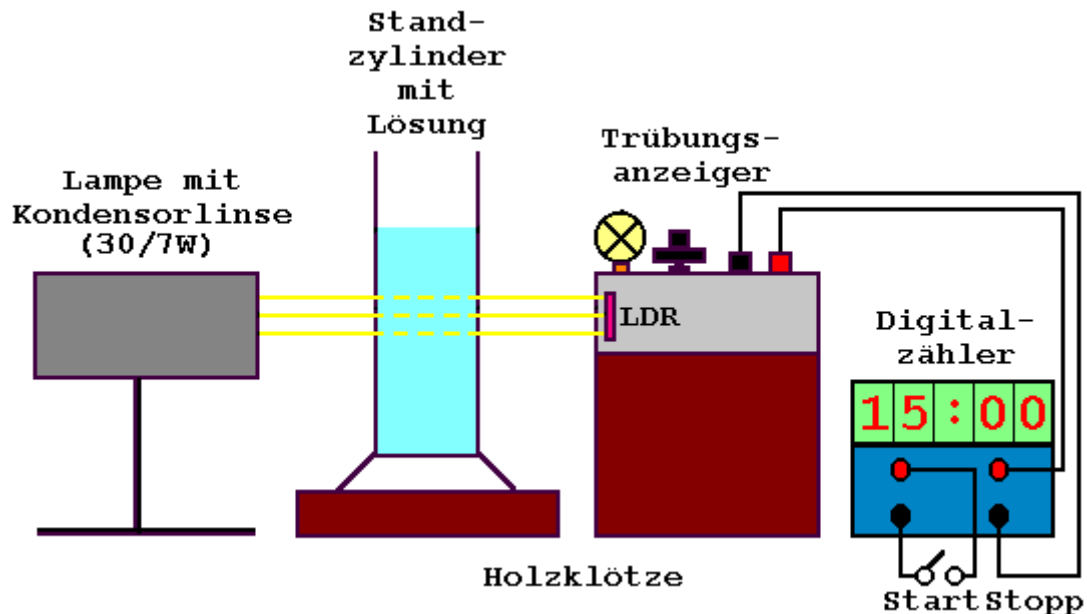


Abb.1: Versuchsaufbau

Wie man den Trübungsanzeiger selbst bauen kann, wird im Anhang beschrieben. Die Variante mit Trübungsanzeiger liefert jedenfalls bessere Ergebnisse. In einer einfacheren Versuchsdurchführung benötigt für den Versuch ein Becherglas mit $V = 100 \text{ ml}$ Inhalt, ein weißes Blatt Papier, eine Handstoppuhr und einen schwarzen Filzstift. In beiden Fällen braucht man zusätzlich einen Glasstab, Fixiersalzlösung mit $c_0 = 0,2 \text{ mol/l}$, Schwefelsäure der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/l}$ und dest. Wasser.

Durchführung:

Man baut den Versuch nach Abb. 1 auf. Nach der einfachen Variante zeichnet man auf das Blatt Papier ein Kreuz und stellt das Becherglas darauf. Man füllt nacheinander die Lösungen aus den Spalten 1 bis 3 in Tabelle 1 in den Standzylinder bzw. ins Becherglas, rührt mit dem Glasstab um und startet entweder die elektronische Uhr oder die Handstoppuhr. Im ersten Fall stoppt die Uhr automatisch, wenn die Lösung durch den gebildeten Schwefel trübe geworden ist. Im zweiten Fall muss man sie von Hand stoppen, wenn man das Kreuz durch die Lösung nicht mehr erkennen kann.

Ergebnisse:

Man erhält die Zeiten in Spalte 4 in Tabelle 1.

Auswertung:

Um die Versuchsergebnisse auswerten zu können, errechnet man zunächst die Konzentrationen c an Fixiersalz in den einzelnen Versuchen. Es gilt:

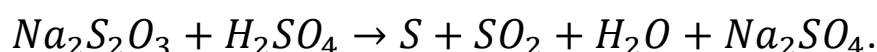
$$c = \frac{c_0(Na_2S_2O_3) * V(Na_2S_2O_3)}{V(Na_2S_2O_3) + V(H_2O) + V(H_2SO_4)}$$

V(Na ₂ S ₂ O ₃)[ml]	V(H ₂ O)[ml]	V(H ₂ SO ₄)[ml]	t[s]
50	0	5	29
45	5	5	32
40	10	5	37
35	15	5	44
30	20	5	51
25	25	5	58
20	30	5	80
15	35	5	106
10	40	5	171

Tabelle 1: Versuchsergebnisse

Außerdem benötigt man noch 1/t, da die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zu t ist. Man erhält die Spalten 2 und 3 in Tabelle 2, die man mit Excel graphisch auswerten kann. Man bekommt die Kurve in Abb. 2.

Auffallend ist, dass die Gerade nicht durch den Nullpunkt verläuft. Das wird allerdings verständlich, wenn man sich überlegt, dass die Konzentration an Fixiersalz während des Versuches sinkt, da es sich in Schwefel umwandelt. Entspricht die Ausgangskonzentration c_0 an Na₂S₂O₃ der Konzentration des c-Achsenabschnittes, so würde es offensichtlich unendlich lange dauern, bis die Uhr stoppt, da dann 1/t gleich Null ist. Diese Konzentration ist also mindestens erforderlich, um eine endliche Zeit zu erhalten. Sie ist somit die Konzentration Δc an Schwefel, die gebildet wurde, wenn die Uhr stehen bleibt, da Fixiersalz und Schwefel nach der folgenden Reaktionsgleichung im Verhältnis 1:1 reagieren.



t[s]	c[mmol/l]	1/t[1/s]	c _m [mmol/l]	v[mmol/l*s]	v/c[1/s]
29	181,8	0,0345	178,0	0,262	0,00147
32	163,6	0,0313	159,8	0,238	0,00149
37	145,4	0,0270	141,6	0,205	0,00145
44	127,3	0,0227	123,5	0,173	0,00140
51	109,1	0,0196	105,3	0,149	0,00142
58	90,9	0,0172	87,1	0,131	0,00150
80	72,7	0,0125	68,9	0,095	0,00138
106	54,5	0,0094	50,7	0,072	0,00141
171	36,4	0,0058	32,6	0,044	0,00136
					0,00143

Tabelle 2: Auswertung mit Excel

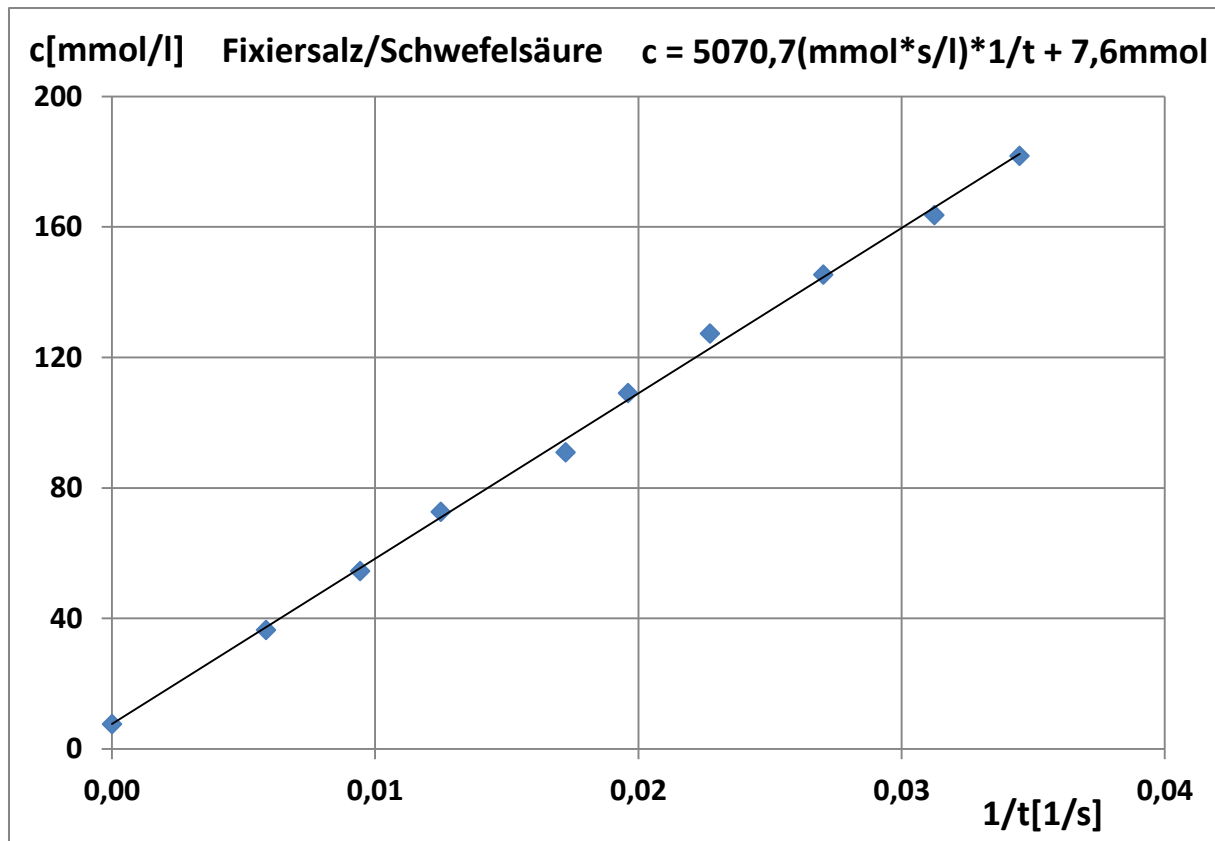


Abb.2: Konzentration c in Abhängigkeit von 1/t

Damit kann man die Reaktionsgeschwindigkeiten v in den einzelnen Teilversuchen ermitteln, wobei sich die errechneten Werte jeweils auf die mittlere Versuchskonzentrationen c_m beziehen. Denn während der Reaktion sinkt die Fixiersalzkonzentration um Δc ab, weil sich Fixiersalz in Schwefel umwandelt. Es gelten folgende Beziehungen:

$$c_m = c - \frac{\Delta c}{2}$$

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\Delta c}{t},$$

da die Uhr jeweils zum Zeitpunkt Null gestartet wird. Man erhält für die Reaktionsgeschwindigkeiten v die Werte in Spalte 5 der Tabelle 2. Stellt man sie grafisch gegen die mittlere Konzentration c_m dar, so ergibt sich Abb. 3.

Es handelt sich um eine Ursprungsgerade mit einer Steigung

$$k = 0,0015(1/s).$$

Alternativ ermittelt man den Quotienten aus der Geschwindigkeit v und der mittleren Konzentration c_m . Es ergibt sich Spalte 6 in Tabelle 2. Damit gilt für den Zerfall von Fixiersalz bezogen auf die Konzentration an Fixiersalz ein Geschwindigkeit/Konzentrations-Gesetz 1. Ordnung mit:

$$k = \frac{(0,0015 + 0,00143)(1/s)}{2} = 0,00147(1/s).$$

als Geschwindigkeitskonstante. Für die Halbwertszeit erhält man mit den theoretischen Überlegungen aus Kapitel 2.2:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,00147(1/s)} = 471,5s.$$

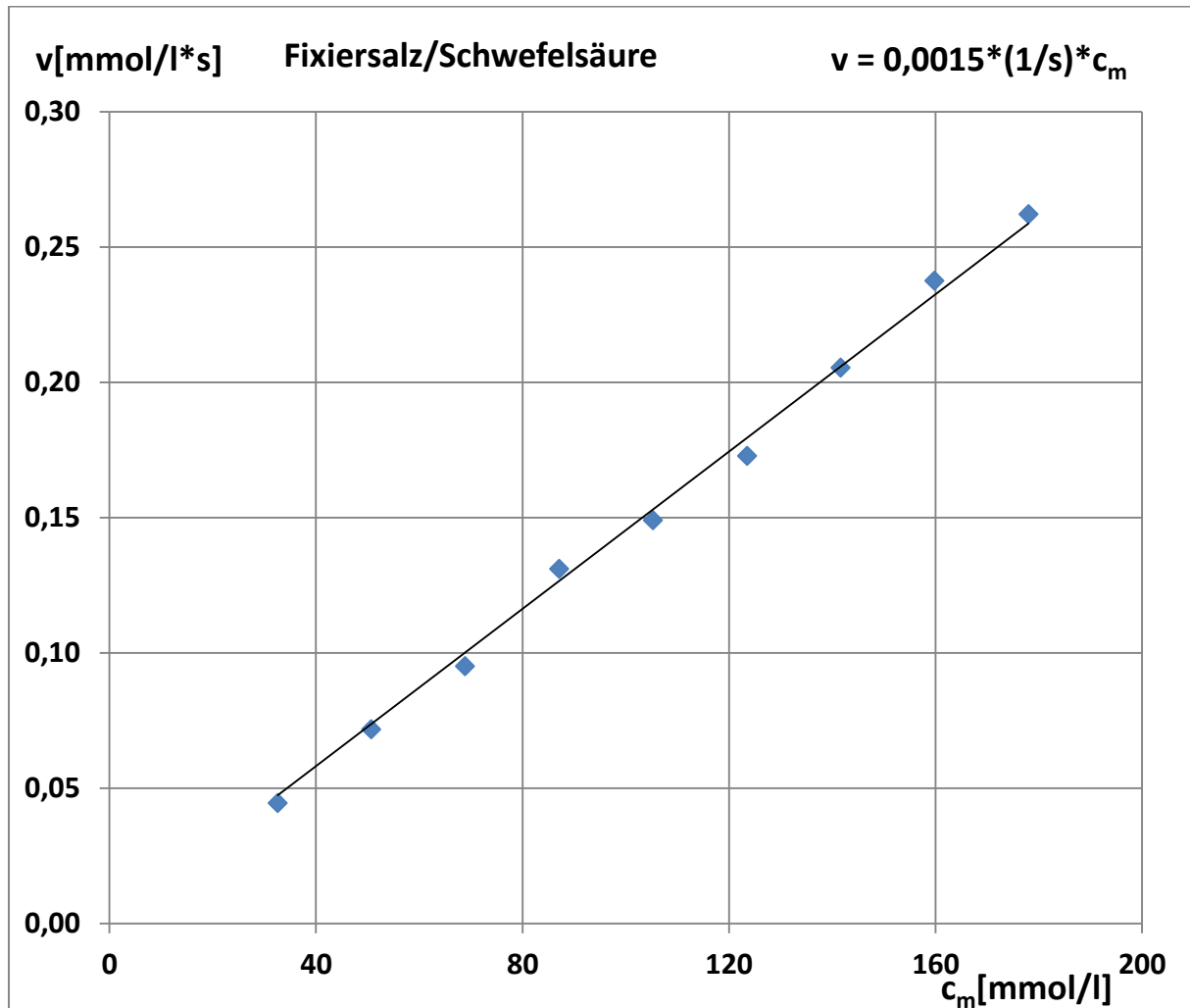


Abb.3: Geschwindigkeit v in Abhängigkeit von der mittleren Konzentration c_m

Versuch 4b: Fixiersalz/Schwefelsäure

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt die gleichen Geräte und Chemikalien wie in Versuch 4a, außerdem Schwefelsäure der Konzentration $c = 0,5 \text{ mol/l}$.

Durchführung:

Man wiederholt Versuch 4a mit einer festen Konzentration an Fixiersalz und variiert die Konzentration der Schwefelsäure.

Ergebnisse:

Dabei erhält man die Tabelle 3:

V(Na ₂ S ₂ O ₃)[ml]	V(H ₂ O)[ml]	V(H ₂ SO ₄)[ml]	t[s]
25	25	5 (0,1 mol/l)	58
25	25	5 (0,5 mol/l)	41
25	25	3 (0,5 mol/l)	46

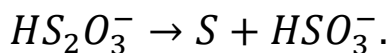
Tabelle 3: Versuchsergebnisse Versuch 4b

Auswertung:

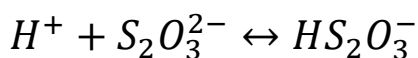
Offensichtlich wird die Reaktionsgeschwindigkeit nur in geringem Maße von der Konzentration der Schwefelsäure beeinflusst, denn bei einer Verfünffachung der Konzentration steigt die Reaktionsgeschwindigkeit nur um rund 30 %. Eine genaue Abhängigkeit lässt sich nur schwer ermitteln. Die Konzentration der Schwefelsäure geht etwa mit einer Potenz von ca. 0,15 in das Geschwindigkeitsgesetz ein, wie weitere Messungen zeigten.

Deutung:

Die Ergebnisse der Versuche 4a und 4b lassen sich wie folgt deuten. Im geschwindigkeitsbestimmenden langsamen Schritt zerfällt ein HS₂O₃⁻-Ion in ein S-Atom und ein HSO₃⁻-Ion nach der Reaktionsgleichung



Das entstandene HSO₃⁻-Ion bindet ein weiteres H⁺-Ion und zerfällt dann in SO₂ und H₂O. Dass die Konzentration der H⁺-Ionen auch einen geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, lässt sich vermutlich mit dem Protolysegleichgewicht



erklären. Erhöht man die H⁺-Konzentration, so verschiebt sich dieses Gleichgewicht auf die Seite der HS₂O₃⁻-Ionen. Ihre Konzentration steigt und damit gemäß Versuch 4a die Reaktionsgeschwindigkeit.

3.2.3 2.Ordnung

Versuch 1: Reaktion Salzsäure/Marmor

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt eine elektronische Waage mit einer Genauigkeit von 10 mg und einer Tara-Taste, einen Erlenmeyerkolben mit V = 250 ml Inhalt, einen Messzylinder, eine Uhr mit Sekundenzeiger, Marmorgranulat und Salzsäure mit c = 1mol/l.

Durchführung:

Man wiegt im Erlenmeyerkolben m = 30 g Marmorgranulat ab und füllt den Messzylinder mit V = 100 ml Salzsäure. Man stellt den Erlenmeyerkolben auf die Waage, gießt die Salzsäure rasch hinein, stellt die Waage mit der Tara-Taste auf null und startet die Uhr. Man notiert sich 5 Minuten lang alle 30 Sekunden die Anzeige der Waage. Die negative Anzeige der Waage entspricht der Masse an Kohlendioxid, das aus dem Kolben entweicht.

Ergebnisse:

Man erhält folgende Messtabelle:

t[s]	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
m[g]	0	0,71	1,14	1,35	1,5	1,59	1,66	1,72	1,77	1,81	1,84

Tabelle 1: Versuchsergebnisse

Auswertung:

Mit Excel erhält man aus den Messwerten das m/t-Diagramm in Abb. 1.

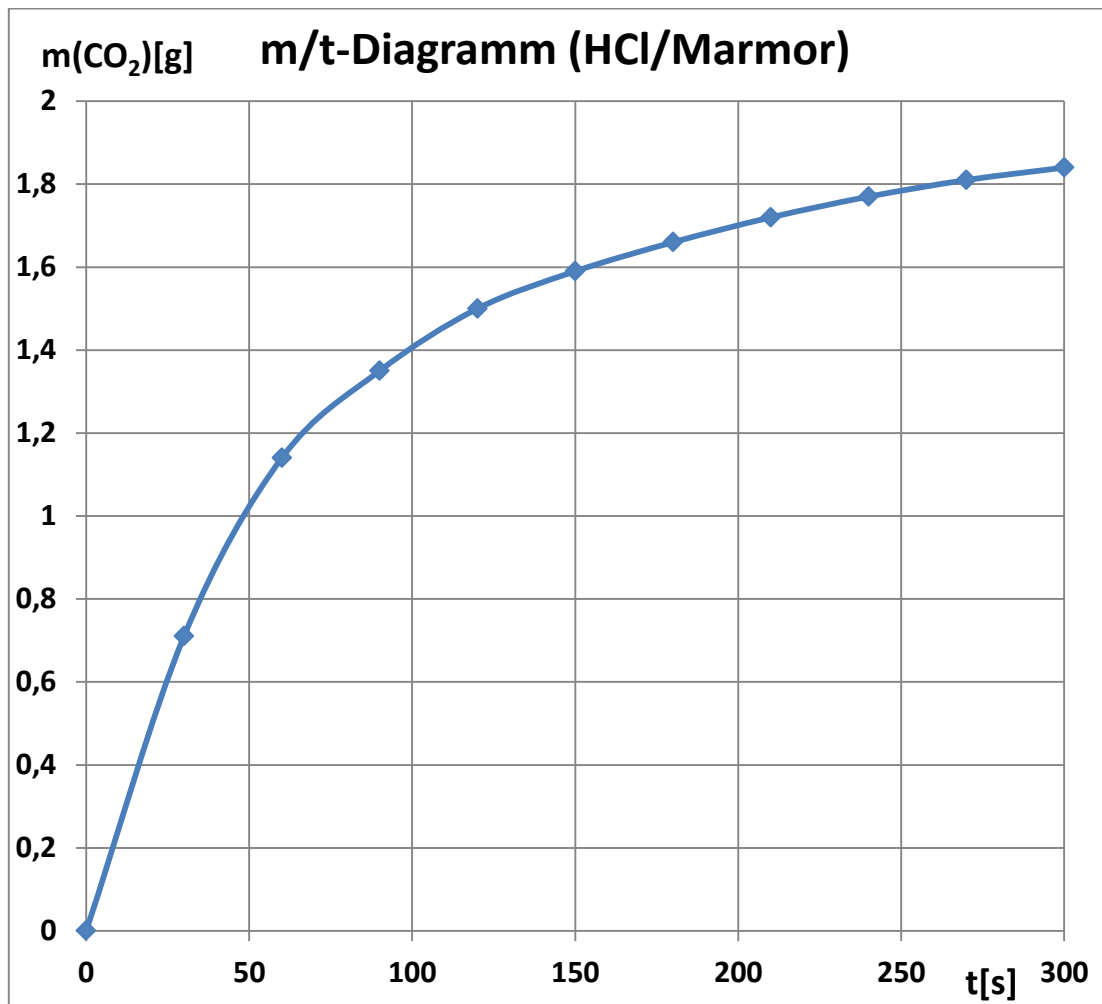


Abb.1: m/t-Diagramm

Zu Beginn steigt die Kurve steil an und verläuft dann immer flacher. Pro Sekunde wird im Verlaufe der Reaktion immer weniger Kohlendioxid gebildet, die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Um diese Vermutung zu überprüfen, ermittelt man mit Hilfe einer Tabellenkalkulation näherungsweise die Momentangeschwindigkeiten zu verschiedenen Zeitpunkten. Dazu rechnet man die Masse m an Kohlendioxid zunächst in die Stoffmenge n um. Es gilt für t = 30 s:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,71g}{44g/mol} = 0,0161mol.$$

Für die anderen Zeiten erhält man die Werte in Tabelle 2, Spalte 3. Die Momentangeschwindigkeit zurzeit t = 30 s nähert man an, in dem man die Intervallgeschwindigkeit im Intervall

0 – 60 s ermittelt. Führt man die Rechnung mit einer Tabellenkalkulation für alle Zeiten durch, so ergibt sich Spalte 4 in Tabelle 1. Deutlich erkennt man, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit immer kleiner wird.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der H^+ -Ionen errechnen zu können, ermittelt man zunächst zu jedem Zeitpunkt ihre momentane Konzentration. Es gilt z.B. für die Zeit $t = 90$ s:

$$c(H^+) = c_0 - \frac{2 * m(CO_2)}{M(CO_2) * V(HCl)} = 1 \text{ mol/l} - \frac{2 * 1,35 \text{ g}}{44 \text{ g/mol} * 0,1 \text{ l}} = 0,386 \text{ mol/l}.$$

t	m	n(CO ₂)	v(CO ₂)	c(H ⁺)	v(H ⁺)	v(H ⁺)/c(H ⁺)	v(H ⁺)/c(H ⁺) ²
0	0	0,0000		1,000			
30	0,71	0,0161	0,0004318	0,677	-0,00864	-0,01275	-0,0188
60	1,14	0,0259	0,0002424	0,482	-0,00485	-0,01006	-0,0209
90	1,35	0,0307	0,0001364	0,386	-0,00273	-0,00706	-0,0183
120	1,5	0,0341	0,0000909	0,318	-0,00182	-0,00571	-0,0180
150	1,59	0,0361	0,0000606	0,277	-0,00121	-0,00437	-0,0158
180	1,66	0,0377	0,0000492	0,245	-0,00098	-0,00401	-0,0163
210	1,72	0,0391	0,0000417	0,218	-0,00083	-0,00382	-0,0175
240	1,77	0,0402	0,0000341	0,195	-0,00068	-0,00349	-0,0178
270	1,81	0,0411	0,0000265	0,177	-0,00053	-0,00299	-0,0169
300	1,84	0,0418		0,164			-0,0178

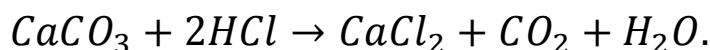
Tabelle 2: Auswertung mit einem Tabellenkalkulationsprogramm

Für die anderen Zeiten kann man die Konzentrationen analog mit einem Tabellenkalkulationsprogramm berechnen. Man erhält Spalte 5 in der obigen Tabelle. Die Momentangeschwindigkeiten für die H^+ -Ionen nähert man wieder an, in dem man die Intervallgeschwindigkeiten mit Hilfe der Nachbarwerte ermittelt. Zum Zeitpunkt $t = 120$ s erhält man:

$$\begin{aligned}
 v_{120}(H^+) &= \frac{c_{150}(H^+) - c_{90}(H^+)}{t_{150} - t_{90}} \\
 &= \frac{(0,277 - 0,386) \text{ mol/l}}{(150 - 90) \text{ s}} \\
 &= -0,182 \text{ mol/l} * \text{s}.
 \end{aligned}$$

Für die anderen Geschwindigkeiten ergeben sich die Werte in Spalte 6 in Tabelle 1. Die Geschwindigkeiten sind für die H^+ -Ionen negativ, für Kohlendioxid positiv, da die Salzsäure verbraucht, das Kohlendioxid gebildet wird. Um die Geschwindigkeiten beider Stoffe vergleichen zu können, muss man die Geschwindigkeiten für die H^+ -Ionen von $\text{mol}/(\text{l} * \text{s})$ in mol/s umrechnen. Dazu multipliziert man die Werte jeweils mit $V = 0,1$ l. Sie verringern sich dadurch jeweils um eine Zehnerpotenz. Dann sieht man, dass die Geschwindigkeiten der H^+ -

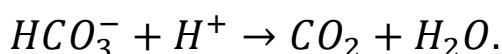
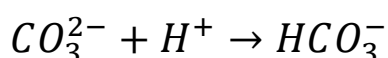
Ionen doppelt so groß sind wie die des Kohlendioxids, da sie im Verhältnis 2:1 miteinander reagieren, wie die Reaktionsgleichung zeigt. Sie lautet:



Um die Reaktionsordnung zu erhalten, teilt man die Geschwindigkeiten durch die noch vorhandene Konzentration an H^+ -Ionen. Man erhält Spalte 7 in Tabelle 1. Da sich keine Konstante ergibt, liegt keine Reaktion 1. Ordnung bezüglich der H^+ -Ionen vor. Der Quotient aus der Geschwindigkeit $v(\text{H}^+)$ und dem Quadrat der Konzentration $c^2(\text{H}^+)$ liefert dagegen eine Konstante, wie man Spalte 8 in Tabelle 1 entnehmen kann. Es handelt sich um eine Reaktion 2. Ordnung.

Deutung:

Vermutlich läuft die Reaktion in folgenden zwei etwa gleich schnellen Schritten ab:



Da an beiden H^+ -Ionen beteiligt sind, hängt die Geschwindigkeit quadratisch von ihrer Konzentration ab, weil mit sinkender Konzentration die Geschwindigkeit beider Teilschritte abnimmt.

Versuch 2: Reaktion Essigsäureethylester/NaOH

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt ein Becherglas mit $V = 200$ ml Inhalt, einen Magnetrührer, ein Messwerterfassungssystem mit Leitfähigkeitsfühler, etwa Cassy von Leybold, EA200 von Casio oder ein selbstgebautes³⁾, eine Messpipette mit 0,1 ml Einteilung, einen Messzylinder mit $V = 100$ ml Inhalt, Natronlauge der Konzentration $c = 0,1$ mol/l, dest. Wasser und Essigsäureethylester.

Durchführung:

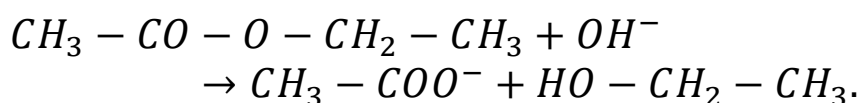
Man misst mit dem Messzylinder $V = 25$ ml NaOH ab und füllt ihn anschließend mit Wasser auf $V = 100$ ml auf. Man gießt die Lösung ins Becherglas, stellt es auf den Magnetrührer und schließt das Leitfähigkeitsmessgerät an. Nach dem Einschalten aller Geräte fügt man mit der Messpipette $V = 0,25$ ml Ester hinzu. Nach ca. 1/2 Stunde schaltet man das Leitfähigkeitsmessgerät ab, lässt den Rührer aber bis zum nächsten Tag laufen. Der Endwert der Leitfähigkeit stellt sich erst nach längerer Reaktionszeit ein.

Ergebnisse:

Man erhält die Messkurve in Abb. 1.

Auswertung:

Die angezeigte Leitfähigkeit ist ein Maß für die Konzentration der noch vorhandenen Natronlauge und zugleich für die noch vorhandene Konzentration des Esters, da beide nach folgender Reaktionsgleichung



im Verhältnis 1:1 miteinander reagieren und zu Beginn in der gleichen Konzentration vorliegen. Man kann die Kurve durch graphische Differenzierung auswerten. Dazu zeichnet man für verschiedene Konzentrationen die Tangente an die Kurve, in Abb.1 die rote Gerade für die Konzentration $c = 0,015 \text{ mol/l}$, und bestimmt deren Steigung. Man erhält eine Geschwindigkeit:

$$v = \frac{(0,0205 - 0,0025) \text{ mol/l}}{(15 - 0) \text{ min}}$$

$$= 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/(l} \cdot \text{min)}$$

$$= 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/(l} \cdot \text{s}).$$

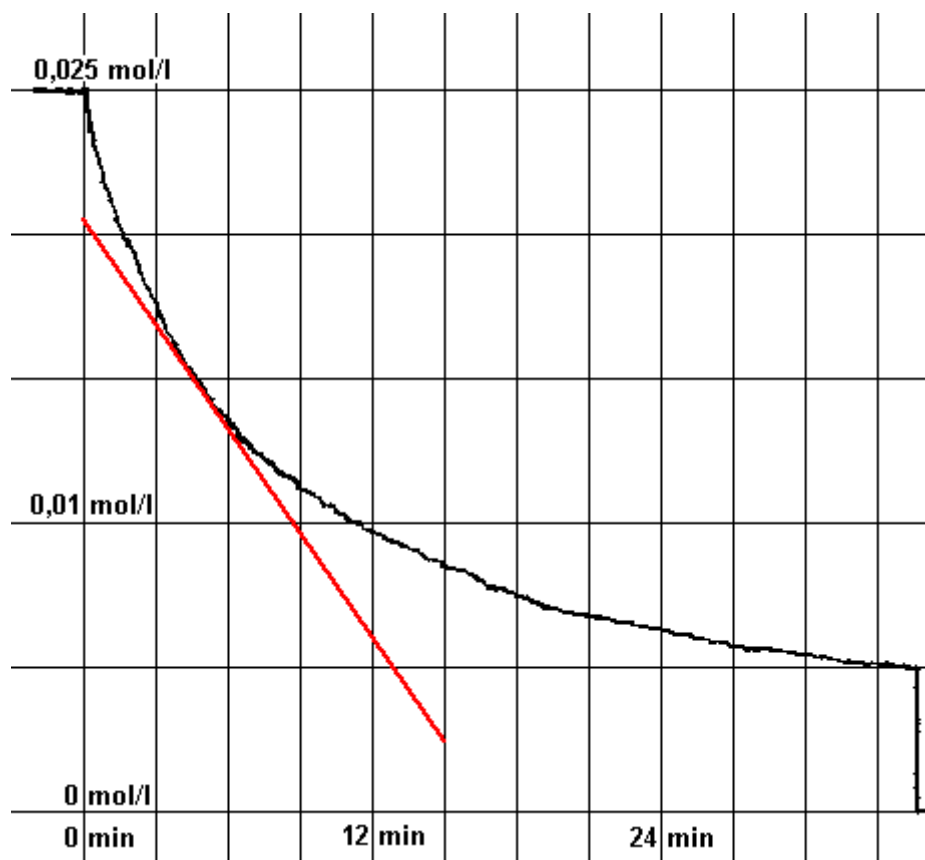


Abb.1. Verseifung von Essigsäureethylester mit Natronlauge

$c[\text{mol/l}]$	$v[\text{mol/l} \cdot \text{s}]$	$k = v/c^2[\text{l/mol} \cdot \text{s}]$
0,0075	5,13E-06	0,091
0,0100	8,07E-06	0,081
0,0125	1,33E-05	0,085
0,0150	2,00E-05	0,089
0,0175	2,78E-05	0,091
0,0200	3,33E-05	0,083
		0,0867

Tabelle 1: Verseifung von Essigsäureethylester mit NaOH

Wiederholt man das Verfahren für andere Konzentrationen, so ergeben sich die Spalten 1 und 2 in Tabelle 1. Darin ist c die Konzentration an noch vorhandener Natronlauge bzw. an noch nicht umgesetzten Ester, v die Reaktionsgeschwindigkeit und k die Geschwindigkeitskonstante. Sie erhält man, in dem man die Geschwindigkeiten v durch das Quadrat der momentanen Konzentrationen teilt.

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Geschwindigkeit proportional zum Quadrat der noch vorhandenen Natronlauge oder besser proportional zur Konzentration der Natronlauge und des Esters ist. Insgesamt liegt eine Reaktion zweiter Ordnung vor mit einer Geschwindigkeitskonstanten

$$k = 0,0867 \text{ l}/(\text{mol} * \text{s}).$$

Da das Einzeichnen der Tangenten an die Messkurve viel Augenmaß erfordert und stark fehlerbehaftet ist, wertet man die Kurve besser mit einem Tabellenkalkulationsprogramm aus. Dazu erstellt man aus der Abb. 1 zunächst eine Konzentrations-Zeit-Tabelle für die Esterkonzentrationen. Man erhält die Spalten 1 und 2 in Tabelle 2.

t[min]	c[mol/l]	v[mol/(l*s)]	v/c ² [l/(mol*s)]
0	0,025		
1,5	0,0205	4,17E-05	0,0991
3	0,0175	2,89E-05	0,0943
4,5	0,0153	2,22E-05	0,0949
6	0,0135	1,72E-05	0,0945
7,5	0,0122	1,33E-05	0,0896
9	0,0111	1,00E-05	0,0812
12	0,0095	7,78E-06	0,0862
15	0,0083	5,83E-06	0,0847
18	0,0074	4,44E-06	0,0812
21	0,0067	3,89E-06	0,0866
24	0,006		
			0,0892

Tabelle 2: Auswertung

Die Momentangeschwindigkeiten zu einem bestimmten Zeitpunkt nähert man an, in dem man mit den benachbarten Wertepaaren die Intervallgeschwindigkeit errechnet. Mathematisch stimmen beide umso genauer überein, je näher die beiden Messpaare dem Zeitpunkt der Momentangeschwindigkeit liegen. Für den Zeitpunkt $t = 9$ min erhält man exemplarisch:

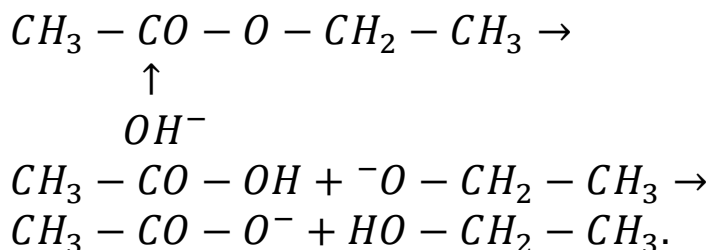
$$v = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{(0,0095 - 0,0122) \text{ mol/l}}{(12 * 60 - 7,5 * 60) \text{ s}} = 1 * 10^{-5} \text{ mol}/(\text{l} * \text{s}).$$

Wiederholt man das Verfahren für die anderen Zeitpunkte, so erhält man Spalte 3 in Tabelle 2. Anhand der letzten Spalte erkennt man, dass es sich um eine Reaktion 2. Ordnung handelt. Beide Auswertungsverfahren liefern fast den gleichen Mittelwert für die Geschwindigkeitskonstante.

Deutung:

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bestimmt vom ersten Reaktionsschritt, indem ein OH^- -Ion

das Estermolekül am von den Sauerstoffatomen polarisierten C-Atom angreift. Das gebildete Zwischenion zerfällt rasch in zwei Moleküle, ein Säuremolekül und ein Alkoholat. Da es ein sehr starker Protonenakzeptor ist, neutralisiert es anschließend das Säuremolekül. Die genauen Reaktionsschritte sehen wie folgt aus:



Es läuft insgesamt eine nucleophile Substitution nach dem $\text{S}_{\text{N}2}$ -Mechanismus ab. Am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sind zwei Eduktmoleküle beteiligt. Sie bilden ein Zwischenprodukt, das zu den Endprodukten weiterreagiert. Es ergibt sich das im Experiment ermittelte Geschwindigkeitsgesetz 2.Ordnung.

3.2.4 Temperatur

Versuch 1: Fixiersalz/Schwefelsäure

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt die gleichen Geräte und Chemikalien wie in Versuch 4a aus Kapitel 3.2.2, sowie ein elektrisches Thermometer, ein großes Reagenzglas, ein Wasserbad und einen Elektrokoher, mit dem man das Wasserbad auf verschiedene Temperaturen aufheizen kann.

Durchführung:

Man füllt in ein Reagenzglas $V = 10$ ml Fixiersalzlösung aus Versuch 4a und in das große Reagenzglas $V = 40$ ml Wasser und $V = 5$ ml Schwefelsäure aus Versuch 4a. Beide Reagenzgläser werden im Wasserbad bis etwa 5°C über die gewünschte Versuchstemperatur erwärmt und dann in den Standzylinder gegeben. Nach kurzem Umrühren startet man die Uhr. Nachdem die Uhr automatisch oder von Hand gestoppt wurde, misst man mit dem elektrischen Thermometer möglichst genau die Temperatur der Reaktionslösung.

Ergebnisse:

Man erhält für verschiedene Temperaturen die Spalten 1 und 2 in Tabelle 1.

T[K]	t[s]	1/T[1/K]	v[mmol/l*s]
296	171	0,00338	0,0444
300	126	0,00333	0,0603
304	108	0,00329	0,0704
309	80	0,00324	0,0950
313	61	0,00319	0,1246
316	49	0,00316	0,1551
321	37	0,00312	0,2054

Tabelle 1: Messergebnisse und Auswertung mit Excel

Auswertung:

Da der Versuch mit der gleichen Einstellung des Trübungsanzeigers wie in Versuch 4a durchgeführt wurde, ist $\Delta c = 7,6 \text{ mmol}$.

Damit kann man die Reaktionsgeschwindigkeiten für die einzelnen Temperaturen errechnen. Man erhält Tabelle Spalte 4 in Tabelle 1. Um die Messwerte nach dem Arrheniusschen Gesetz aus Kapitel 2.3 überprüfen zu können, berechnet man den Kehrwert der Temperatur. Es ergibt sich Spalte 3 in Tabelle 1. Trägt man in einem Diagramm die Geschwindigkeiten gegen die Kehrwerte der absoluten Temperatur auf, so erhält man Abb.1.

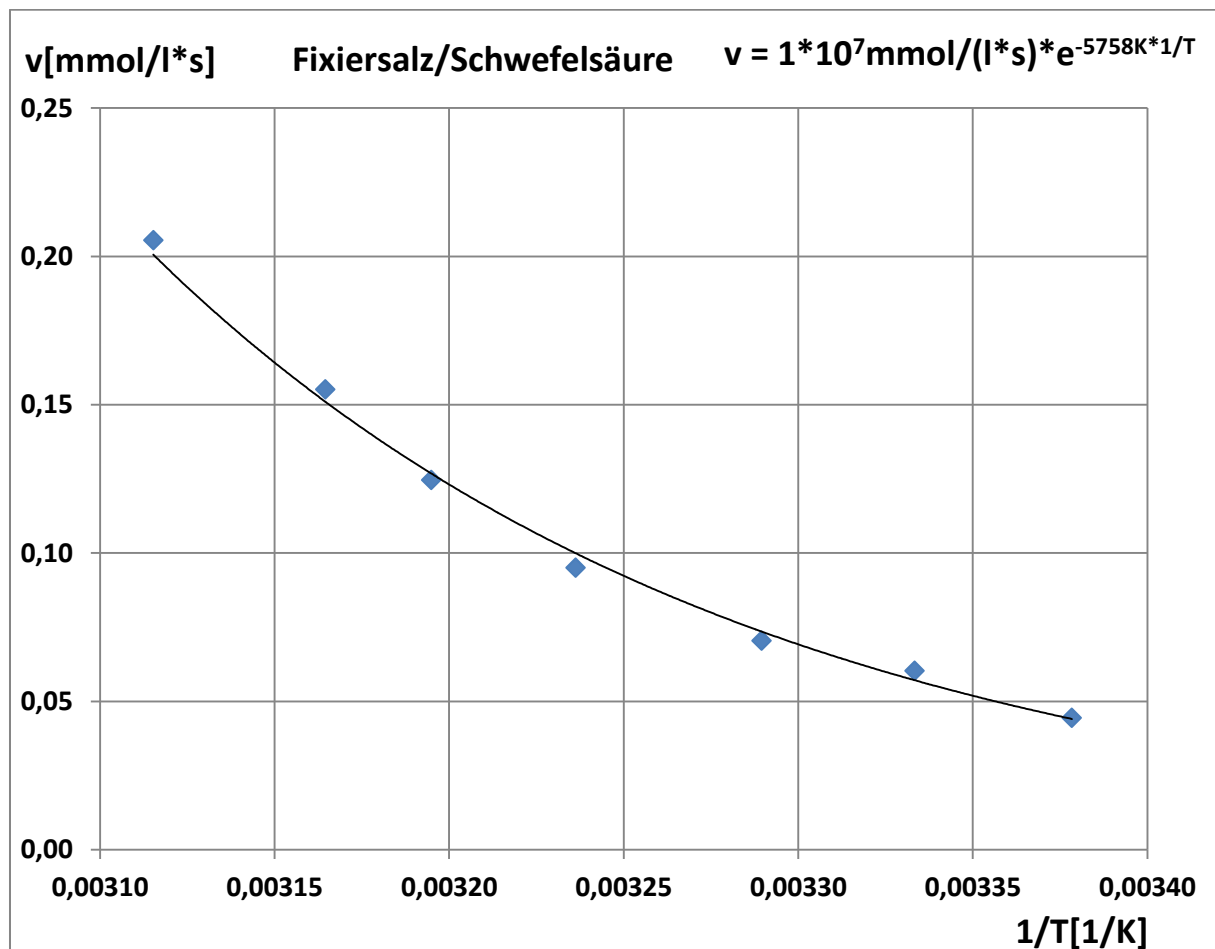


Abb.1: Abhängigkeit der Geschwindigkeit v von der Temperatur T

Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich mit der absoluten Temperatur gemäß dem Arrheniusschen Gesetz. Anhand der Spalten 1 und 4 der Tabelle 1 kann man außerdem erkennen, dass die Faustregel ebenfalls näherungsweise erfüllt ist: Steigt die Temperatur um $\Delta T = 10 \text{ K}$, so verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit in etwa. Aus der von Excel berechneten Exponentialfunktion kann man mit den theoretischen Überlegungen aus Kapitel 2.3 die Aktivierungsenergie der Reaktion ermitteln. Es gilt:

$$E_A/R = 5758K$$

und damit

$$E_A = 5758 K \cdot R = 5758K \cdot 8,31 J/(mol \cdot K) = 47,849 k J/mol.$$

4. Aufgaben

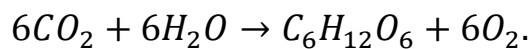
1. Aufgabe:

Ein großer Baum produziert an einem Sommertag $m = 15 \text{ kg}$ Glucose der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ aus CO_2 und H_2O . Es bildet sich außerdem Sauerstoff.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
- Berechnen Sie die Geschwindigkeit aller beteiligten Stoffe in mol/h und in g/h . Überprüfen Sie Ihr Ergebnis.
- Erläutern und erklären Sie, um welche Geschwindigkeit es sich handelt.

Die Lösungen sehen wie folgt aus:

- Die Reaktionsgleichung lautet:



- Für die Reaktionsgeschwindigkeit der Glucose v_{mGl} erhält man bezogen auf die Masse:

$$v_{\text{mGl}} = \frac{15\text{kg}}{24\text{h}} = 0,625\text{kg/h} = 625\text{g/h}.$$

Für die Stoffmengengeschwindigkeit v_{Gl} der Glucose gilt:

$$v_{\text{Gl}} = \frac{v_{\text{mGl}}}{M} = \frac{625\text{g/h}}{180\text{g/mol}} = 3,472\text{mol/l}.$$

Mit Hilfe der Reaktionsgleichung kann man die anderen Stoffmengengeschwindigkeiten ermitteln. Es gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit v_{O_2} des Sauerstoffs:

$$v_{\text{O}_2} = \frac{6}{1} * v_{\text{Gl}} = 20,833\text{mol/h}.$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeiten v_{W} des Wassers und des Kohlendioxids v_{CO_2} ergeben sich folgende Werte:

$$v_{\text{W}} = -6 * v_{\text{Gl}} = -20,833\text{mol/h}$$

$$v_{\text{CO}_2} = v_{\text{W}} = -20,833\text{mol/h}.$$

Zwischen den Massengeschwindigkeiten der einzelnen Stoffe gelten keine einfachen Umrechnungen, da man die unterschiedlichen Molmassen berücksichtigen muss. Man erhält:

$$v_{\text{mO}_2} = v_{\text{O}_2} * M_{\text{O}_2} = 20,833\text{mol/h} * 32\text{g/mol} = 666,67\text{g/h}$$

$$v_{\text{mW}} = v_{\text{W}} * M_{\text{W}} = -20,833\text{mol/h} * 18\text{g/mol} = -375\text{g/h}$$

$$v_{mCO_2} = v_{CO_2} * M_{CO_2} = -20,833 \text{ mol/h} * 44 \text{ g/mol} = -916,67 \text{ g/h}.$$

Zur Kontrolle des Ergebnisses stellt man die Massenbilanz auf. Sie muss für jede Stunde gelten. Man erhält:

$$m_{Edukte} = m_W + m_{CO_2} = 375 \text{ g} + 916,67 \text{ g} = 1291,67 \text{ g}$$

$$m_{Produkte} = m_{Gl} + m_{CO_2} = 625 \text{ g} + 666,67 \text{ g} = 1291,67 \text{ g}.$$

- c) Es handelt sich jeweils um die Durchschnittsgeschwindigkeit, da die Photosynthese über 24 Stunden auf keinen Fall stets mit gleicher Rate abläuft. Nachts kommt sie zum Erliegen, bei großer Hitze ebenfalls.

2. Aufgabe:

Versuch:

Geräte/Chemikalien:

Man benutzt den Aufbau des Versuches 4a aus Kapitel 3.2.2, sowie Fixiersalzlösung und Schwefelsäure jeweils der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/l}$.

Durchführung:

Man mischt im Standzylinder die Lösungen aus den Spalten 1-3 aus Tabelle 1 und misst die Zeit, bis der Trübungsanzeiger auslöst (vgl. Versuch 4a, Kapitel 3.2.2).

Ergebnis:

Man erhält die Zeiten in Spalte 4 in Tabelle 1.

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)[\text{ml}]$	$V(\text{H}_2\text{O})[\text{ml}]$	$V(\text{H}_2\text{SO}_4)[\text{ml}]$	$t[\text{s}]$
50	0	5	48
45	5	5	54
40	10	5	62
35	15	5	73
30	20	5	86
25	25	5	103
20	30	5	138
15	35	5	191

Tabelle 1: Versuchsergebnisse Übungsaufgabe

Auswertung:

Werten Sie die Messtabelle mit Excel aus. Ermitteln Sie die Geschwindigkeitskonstante k und vergleichen Sie sie mit dem Ergebnis aus Versuch 4a.

Lösung:

Man erhält für die Geschwindigkeitskonstante k einen Wert

$$k = 0,0016(1/\text{s}),$$

in guter Übereinstimmung mit dem Wert aus Versuch 4a in Kapitel 3.2.2.

3. Aufgabe:

Versuch

Geräte/Chemikalien:

Man benötigt einen Magnetrührer, eine elektronische Waage, einen Erlenmeyerkolben, ein pH-Meter, einen Messzylinder, eine Messpipette, Stativmaterial, eine Uhr, Magnesiumspäne, dest. Wasser und Salzsäure der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$.

Durchführung:

Man mischt im Erlenmeyerkolben $V = 200 \text{ ml}$ Wasser und $V = 3 \text{ ml}$ Salzsäure. Man stellt ihn auf den Magnetrührer, befestigt die pH-Elektrode am Stativ und taucht sie in die Lösung ein, so dass sich der Magnet des Rührers noch frei drehen kann. Man wiegt $m = 1 \text{ g}$ Magnesiumspäne ab und fügt sie zur Salzsäure hinzu. Man rührt 2 Minuten um, startet die Uhr und liest danach alle 2 Minuten den pH-Wert der Lösung ab.

Ergebnis:

Man erhält Messtabelle 1.

t[min]	pH
0	1,91
2	2,03
4	2,16
6	2,29
8	2,41
10	2,54
12	2,67
14	2,81
16	2,94
18	3,08
20	3,21

Tabelle 1: Messtabelle

Auswertung:

- Werten Sie die Tabelle schrittweise mit Excel aus.
- Ermitteln Sie dazu aus dem pH-Wert zunächst die momentanen Konzentrationen der Salzsäure.
- Bestimmen Sie anschließend die Momentangeschwindigkeiten als Intervallgeschwindigkeiten mit Hilfe der benachbarten Messpaare.
- Zeigen Sie, dass es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt und bestimmen Sie den Wert der Geschwindigkeitskonstanten.
- Vergleichen Sie sie mit der Geschwindigkeitskonstanten aus Versuch 1, Kapitel 3.2.2. Deuten Sie das Ergebnis.

Lösung a)-e):

Man erhält insgesamt Tabelle 2. Aus Spalte 5 der Tabelle ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante

$$k = 0,152(1/\text{min}) = 0,00253(1/\text{s}).$$

t[min]	pH	c[mol/l]	v[mol/l*min]	v/c[1/min]
0	1,91	0,01230		
2	2,03	0,00933	0,00135	0,144
4	2,16	0,00692	0,00105	0,152
6	2,29	0,00513	0,00076	0,148
8	2,41	0,00389	0,00056	0,144
10	2,54	0,00288	0,00044	0,152
12	2,67	0,00214	0,00033	0,156
14	2,81	0,00155	0,00025	0,160
16	2,94	0,00115	0,00018	0,156
18	3,08	0,00083	0,00013	0,160
20	3,21	0,00062		0,152

Tabelle 2: Auswertung mit Excel

Sie ist rund sechsmal kleiner als die aus Versuch 1, Kapitel 3.2.2. Das ist auf den ersten Blick verwunderlich, da die Geschwindigkeitskonstante unabhängig von der Konzentration der Salzsäure für dieselbe Reaktion den gleichen Wert haben sollte. Aber die Rahmenbedingungen des Versuches entsprechen nicht exakt denen aus Versuch 1. Dort werden bei gleicher Magnesiummenge nur $V = 50$ ml Säure eingesetzt, so dass die Kontaktfläche zwischen Magnesium und Salzsäure größer ist. Außerdem baut sich in Versuch 1 ein kleiner Überdruck im Kolben auf, der die Geschwindigkeit beeinflusst. Ferner müsste man bei beiden Versuchen die Temperatur konstant halten. Sie steigt in Versuch 1 vermutlich etwas stärker an, da mehr Stoff pro Sekunde umgesetzt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit unterliegt, wie man sieht, vielfältigen Einflüssen. Ergebnisse aus mehreren ähnlichen Teilversuchen lassen sich nur vergleichen, wenn man die Versuchsbedingungen genau einhält.

5. Anhang

Abb.1 zeigt den Schaltplan des Trübungsanzeigers.

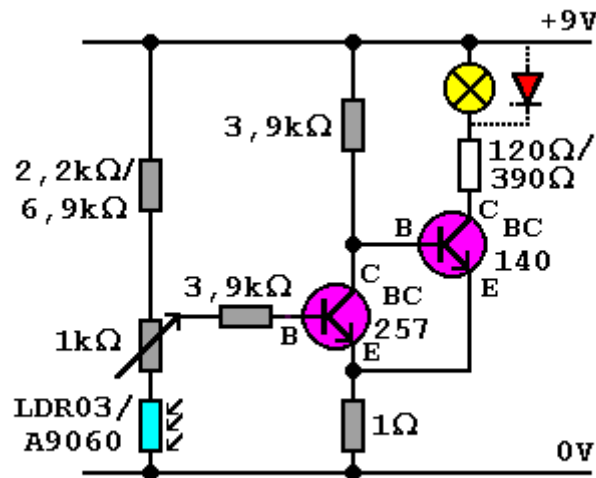


Abb.1: Schaltplan

Menge	Teil
2	Widerstände: 3,9 k Ω , 0,25 W
1	Widerstand: 1 Ω , 0,25 W
1	Widerstand: 2,2 k Ω /6,9 k Ω , 0,25 W
1	Widerstand: 120 Ω /390 Ω , 0,25 W
1	Transistor: BC 257
1	Transistor: BC 140/10
1	Fassung E 10 bzw. LED-Fassung 5mm
1	Glühbirnchen: 4V, 0,04A bzw. LED 5mm
1	Platine mit Lötstreifen: RM 2,64 mm, 50x90 mm
1	Gehäuse mit Batteriefach (9V Blockbatterie): 80x60x23
2	Telefonbuchsen: 1 rot, 1 schwarz für 8 mm Stecker
1	Fotowiderstand: LD R07, LDR 03 oder A 9060
1	Potentiometer: 1 k Ω lin, 0,4 W
1	Mikroschalter: ein/aus
1	Knopf für 6 mm Achse, passend zum Potentiometer
1	Batterieclip für 9 V Blockbatterie
1	Schraube 3*10 mm mit Mutter
	Lötmaterial

Tabelle 1: Bauteile

Es handelt sich um einen Schwellwertschalter, der durch den Fotowiderstand ausgelöst wird. Ist er hell beleuchtet, so sperrt der Transistor BC 257 und der Transistor BC 140 schaltet durch. Sinkt die Helligkeit am Fotowiderstand unter einen bestimmten Wert, der sich mit Hilfe des Potentiometers einstellen lässt, so erlischt die Lampe, da der Transistor BC 257 durchschaltet und damit den Transistor BC 140 sperrt. Die Lampe 4V/0,04A kann man auch durch eine LED mit $I = 20 \text{ mA}$ ersetzen. Dann muss man den Vorwiderstand mit $R = 120 \text{ } \Omega$ gegen einen Widerstand mit $R = 390 \text{ } \Omega$ austauschen. Die Schaltung lässt sich auf zweierlei Art verwirklichen. Entweder benutzt man die Elektronikbaukästen, die in verschiedenen Physik-

sammlungen vorhanden sind, oder man verlötet die Bauteile auf einer Lochrasterplatine und baut sie in ein kleines Gehäuse ein. Mit etwas Löt- und Bastelerfahrung stellt der zweite Weg kein großes Hindernis dar. Er hat auf jeden Fall den Vorteil, dass man ein kompaktes Gerät erhält, das die Schüler sehr einfach handhaben können. Außerdem ist die Gefahr dann wesentlich geringer, dass durch unsachgemäße Behandlung während des Versuches Bauteile zerstört werden. Man benötigt die Teile in Tabelle 1.

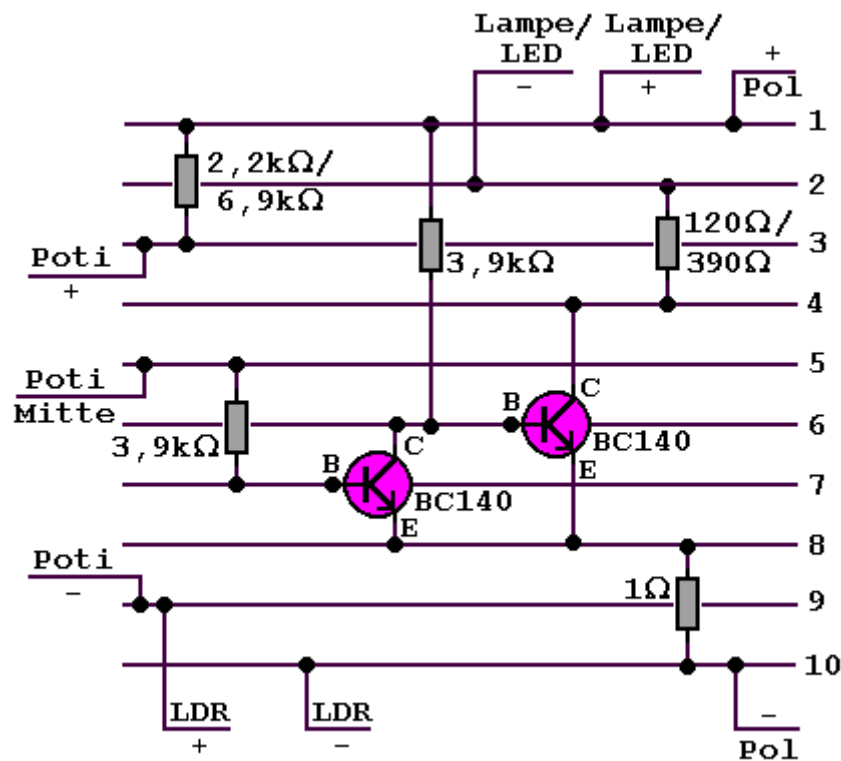


Abb.2: Verschaltung auf einer Lochrasterplatine

Abb. 2 zeigt die Anordnung der Teile auf einer Lochrasterplatine. Die Größe des Vorwiderstandes für den LDR hängt vom verwendeten Fotowiderstand ab. Beim LDR 03 oder LDR 05 beträgt er $R = 2,2 \text{ k}\Omega$, beim A9060 $R = 6,9 \text{ k}\Omega$. Auf jeden Fall sollte die Schaltung so empfindlich sein, dass man in $s = 20 \text{ cm}$ Entfernung vor einer Schreibtischlampe mit einer Glühlampe von $P = 30 \text{ W}$ oder einer LED-Lampe mit $P = 7 \text{ W}$ die Kontrolllampe durch Drehen des Potentiometers gerade noch einschalten kann. Die Kontrolllampe befestigt man am Gehäuse mit einer kleinen Fassung, die ihrerseits über eine kleine Schraube am Gehäuse verschraubt wird. Verwendet man eine LED statt des Lämpchens, so kann man die LED-Fassung samt LED in ein Loch mit 8 mm Durchmesser ins Gehäuse pressen. Sie rastet automatisch ein. Das Potentiometer lässt sich direkt mit der beiliegenden Mutter verschrauben. Den Photowiderstand bringt man so auf der Platine an, dass seine lichtempfindliche Fläche in ein kleines Loch in der Stirnfläche des Gehäuses passt. Die benötigte Betriebsspannung entnimmt man einer 9 V Blockbatterie, die bei einem Gehäuse mit Batteriefach direkt im Gehäuse versenkt wird, nachdem man sie an einen Batterieclip angeschlossen hat. Den Ein/Aus-Schalter verschraubt man an einer Seitenfläche des Gehäuses. Er wird zwischen den Pluspol des Batterieclips und den Pluspol der Schaltung gelegt. Abb. 3 zeigt den fertigen Trübungsanzeiger. Um mit dem Trübungsschalter die Reaktionszeiten für verschiedene Konzentrationen an Fixiersalz und verschiedene Temperaturen zu messen, benutzt man den Aufbau nach Abb. 1

aus Kapitel 3.2.2 Versuch 4a. Als Lampe dient eine Experimentierlampe mit $P = 30\text{ W}$ aus der Physiksammlung oder eine LED-Lampe mit $P = 7\text{ W}$, deren Licht durch Verstellen der Kondensorlinse auf den LDR gebündelt wird. Gegebenenfalls verbindet man den Steuerausgang der Schaltung mit dem Stoppeingang einer elektronischen Uhr oder eines Messwerterfassungssystem, wie z. B. Cassy von Leybold, das an einen Computer angeschlossen wird. Als Glasgefäß bietet sich ein kleiner Standzylinder an, wobei man darauf achten sollte, dass der Photowiderstand nicht von einer eventuell vorhandenen Schrift auf dem Zylinder verdeckt wird. Vor der ersten Messung bringt man zwischen die Lampe und den Trübungsanzeiger einen Standzylinder mit 50 ml Wasser. Dann stellt man das Potentiometer so ein, dass die Lampe gerade aufleuchtet. Soll die Lampe erst bei stärkerer Trübung erlöschen, so dreht man das Potentiometer etwas über diesen Punkt hinaus. Danach darf das Potentiometer nicht mehr verstellt werden.



Abb.3:
Trübungsanzeiger
mit Lampe

6. Literatur

- 1) Walter Jansen, Bernd Rolle, Renate Peper, Reaktionskinetik und chemisches Gleichgewicht, Aulis-Verlag Deubner & Co KG, Köln 1984
- 2) Elemente der Chemie 2, Klett-Verlag, Stuttgart 2010
- 3) A. Reichert, Leitfähigkeit, www.chemiephysikskripte.de