

A 35: Zersetzung von Ameisensäure

Aufgabe:

Für die Zersetzung von Ameisensäure in konzentrierter Schwefelsäure sind die Geschwindigkeitskonstante bei 30 und 40 °C sowie der präexponentielle Faktor und die Aktivierungsenergie der Arrheniusgleichung zu bestimmen.

Grundlagen:

Die Zersetzung von Ameisensäure in konzentrierter Schwefelsäure verläuft nach folgendem Mechanismus:

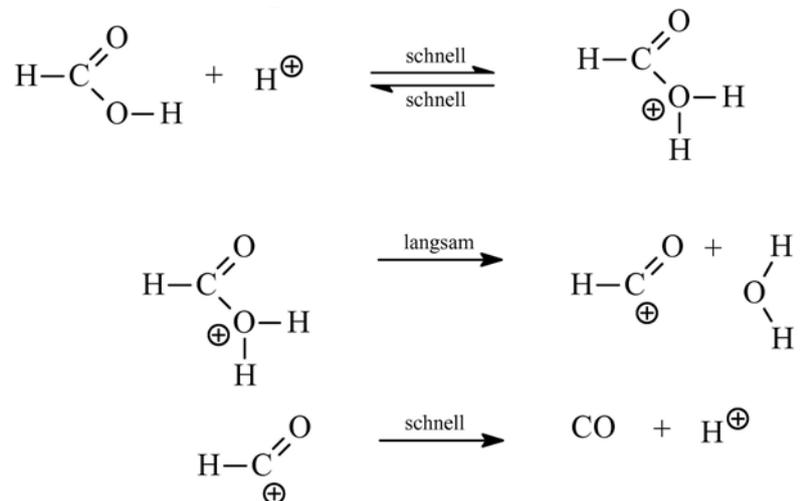
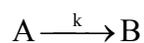


Abb. 1 : Reaktionsmechanismus der Zersetzung

Unter den Versuchsbedingungen verläuft die Zersetzung vollständig und folgt einem Zeitgesetz erster Ordnung.

Bei einer Reaktion erster Ordnung



gilt für den Verlauf der Konzentration von A das differentielle Zeitgesetz:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k[\text{A}]. \quad (1)$$

Nach Lösen der Differentialgleichung mit den Anfangsbedingungen $[A]_{t=0} = [A]_0$ ergibt sich für $[A]$:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt} . \quad (2)$$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k durch grafische Auftragung wird Gleichung (2) umgeformt zu

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt . \quad (3)$$

Da im Versuch der Reaktionsfortschritt über eine gasvolumetrische Messung des entstehenden CO verfolgt wird, sind einige zusätzliche Überlegungen notwendig.

Unter Annahme idealen Gasverhaltens ist bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die Stoffmenge an gebildetem CO zum Zeitpunkt t proportional zur Volumenzunahme in der Gasbürette:

$$n_{\text{CO},t} \propto V_t - V_0 . \quad (4)$$

V_0 ist dabei das Volumen zu Beginn der Reaktion.

Die Konzentration der Ameisensäure zu Beginn der Reaktion ist proportional zur Stoffmenge an CO nach vollständiger Umsetzung:

$$[A]_0 \propto n_{\text{CO},\infty} \propto V_\infty - V_0 . \quad (5)$$

Für die Konzentration von Ameisensäure $[A]$ zum Zeitpunkt t gilt:

$$[A] \propto n_{\text{CO},\infty} - n_{\text{CO},t} \propto V_\infty - V_t . \quad (6)$$

Somit ergibt sich als Bestimmungsgleichung für die Geschwindigkeitskonstante k :

$$\ln\left(\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}\right) = kt . \quad (7)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten in einem nicht zu großen Temperaturbereich gilt in vielen Fällen die empirisch ermittelte Arrheniusgleichung:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (8)$$

Dabei ist A der präexponentielle Faktor, E_A die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur in Kelvin. Nach Arrhenius ist E_A definiert durch die Beziehung:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_A}{R}. \quad (9)$$

Versuchsdurchführung:

Achtung! Vorsicht beim Umgang mit konzentrierten Säuren! Handschuhe und Schutzbrille tragen! Achten Sie darauf, dass die Sperrflüssigkeit (Wasser) der Bürette nicht in das Reaktionsgefäß gedrückt wird! (Warum?)

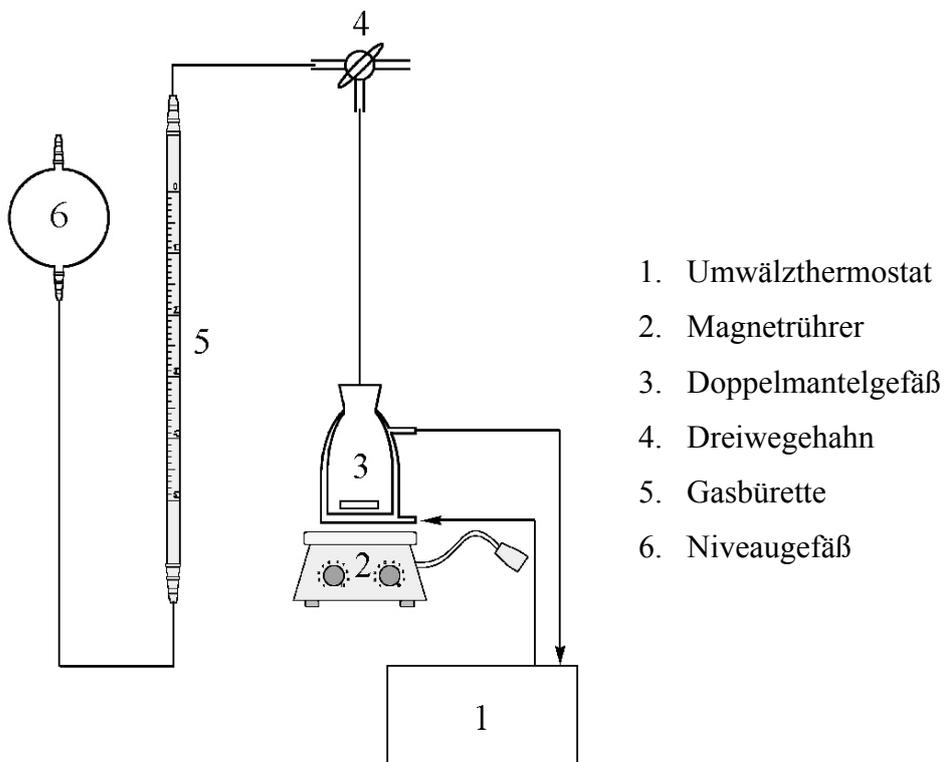


Abb.2: Der Versuchsaufbau

Im Doppelmantelgefäß befindet sich bereits zu Beginn des Versuchs ca. 20 ml konzentrierte Schwefelsäure. Unter Rühren wird diese auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Nach Erreichen dieser Temperatur im Umwälzthermostaten wird mindestens 15 min weiter gerührt. Der Dreiweghahn ist dabei nach allen Seiten geöffnet (Stellung: \top). Prüfen Sie dann durch langsames Auf- und Abbewegen des Niveaugefäßes, ob der Druckausgleich in der Gasbürette funktioniert, d.h. ob sich die Höhe der Flüssigkeitssäule in der Gasbürette derjenigen im Niveaugefäß angleicht. Dies ist sowohl für die Verbindung zum Reaktionsgefäß (Stellung des Dreiweghahns: \perp) als auch zur Umgebung (Stellung des Dreiweghahns: \perp , der Abgang muss dazu vom Reaktionsgefäß entfernt werden) durchzuführen. Bauen Sie gegebenenfalls das Küken des Dreiweghahns aus und entfernen Sie das Schliff Fett aus den Bohrungen. Beim Einbau des Kükens ist dieses mit Silikonfett zu schmieren und danach die obige Prozedur zu wiederholen.

Die Flüssigkeitssäule in der Bürette sollte etwas oberhalb der Nullmarke stehen. Die Schliffverbindung zwischen Reaktionsgefäß und Abgang muss mit Schwefelsäure abgedichtet werden. Geben Sie dazu so viel Schwefelsäure auf den Schliff des Abgangs, dass dieser bei Verschließen des Reaktionsgefäßes klar wird (**Handschuhe, Schutzbrille!**). Dann werden zwei Tropfen konzentrierte Ameisensäure zugegeben (**nicht am Rand des Gefäßes herunter laufen lassen**) und das Doppelmantelgefäß mit dem Abgang verschlossen, sobald Luftblasen in der Reaktionslösung sichtbar sind. Schließen Sie den Dreiweghahn (\perp) und starten Sie die Zeitmessung, sobald die Nullmarke in der Gasbürette erreicht wird ($V_0 = 0$ ml). Zur Aufnahme eines Messwerts muss das Niveaugefäß immer so gehalten werden, dass der Flüssigkeitspegel in der Glaskugel genauso hoch steht wie in der Bürette (warum?). Nehmen Sie zu Beginn der Messung alle zwei Minuten einen Messwert auf, nach ca. 15 Minuten nur noch alle fünf Minuten. Der Wert für V_∞ kann als erreicht angesehen werden, wenn sich der Flüssigkeitsstand in der Bürette über 15 Minuten nicht mehr ändert.

Am Ende der Messung ist der Dreiweghahn wieder zu öffnen (\top), die Schwefelsäure von den Schliffen zu entfernen und das Niveaugefäß in die Ausgangsposition zu bringen (Wasserstand knapp über der Nullmarke der Bürette).

Auswertung:

1. Tragen Sie $\ln\left(\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}\right)$ gegen t auf und bestimmen Sie den Wert für k durch lineare Regression. Berücksichtigen Sie dabei für jeden Messwert den Einfluss des Fehlers von V_∞ , V_0 und V_t auf $\ln\left(\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}\right)$ in Form von Fehlerbalken im Schaubild.
2. Bestimmen Sie aus den Werten von k bei 303 und 313 K den Vorfaktor A und die Aktivierungsenergie E_A (keine grafische Auswertung!). Führen Sie eine Größtfehlerabschätzung für E_A und A durch. Berücksichtigen Sie dabei alle fehlerbehafteten Größen (Schätzen Sie ΔT jeweils sinnvoll ab).

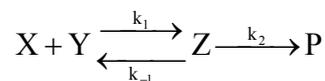
Die Ergebnisse sind zu diskutieren.

Was man wissen sollte:

- Reaktionsordnung, Molekularität einer Reaktion
- Zeitgesetze von Reaktionen nullter, erster und zweiter Ordnung
- Parallel-, Folge- und reversible Reaktionen
- Temperatur- und Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten
- Grundzüge der Methoden zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten (Stoßtheorie, Theorie des aktivierten Komplexes)

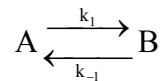
Zusatzfragen:

1. Zeigen Sie, dass sich für einen Mechanismus der Art



ein Zeitgesetz zweiter Ordnung für die Bildung von P ableiten lässt, wenn gilt: $k_{-1} \gg k_2$. Warum ergibt sich für die Zersetzung von Ameisensäure (X) in konzentrierter Schwefelsäure ($H^+ = Y$) dennoch ein Zeitgesetz erster Ordnung?

2. Betrachten Sie die homogene reversible Reaktion erster Ordnung



mit den Anfangsbedingungen $[A]_0 = [A]_{t=0}$, $[B]_0=0$. Warum kann diese Reaktion nicht vollständig, d.h. zu 100 %, nach rechts ablaufen? Wie groß müsste $\Delta_R G^0$ sein, damit der Endumsatz der Reaktion

- a. 50 %
- b. 99 %
- c. 99,999999 %

beträgt?

3. Schätzen Sie ab, ob der MAK-Wert (MAK = maximale Arbeitsplatzkonzentration) für Kohlenstoffmonoxid bei der Durchführung des Versuchs überschritten wird (MAK(CO) = 30 ppm; ppm = parts per million. Der MAK-Wert von CO beträgt also 30 Moleküle CO auf insgesamt 10^6 Moleküle). Ameisensäure besitzt eine Dichte von $\rho = 1,22 \text{ g/cm}^3$ bei 293 K, der Laborraum besitze ein Volumen von 100 m^3 .