

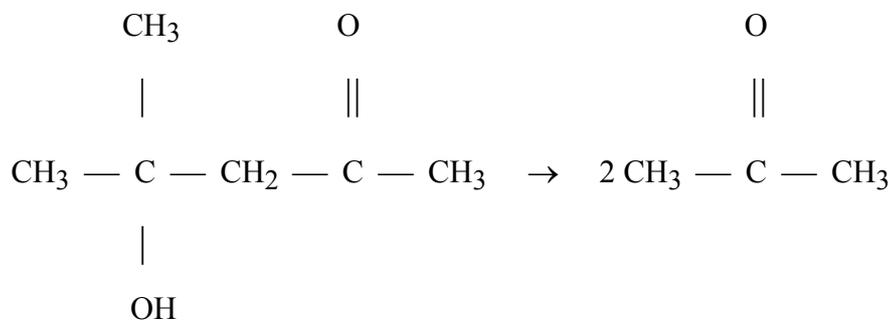
A 31 Zersetzung von Diacetonalkohol

Aufgabe:

Man bestimme die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall des Diacetonalkohols bei 293 und 303 K.

Grundlagen:

Diacetonalkohol (ρ (20 °C) = 0,931 g/cm³) zerfällt in basischer Lösung unter Volumenvergrößerung in Aceton (ρ (20 °C) = 0,786 g/cm³).



In verdünnten Lösungen kann der Zerfall als vollständig angenommen werden. Bei konstanter OH⁻-Konzentration gilt für die differentielle Änderung der Konzentration c_A des Ausgangsstoffes

$$\frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A \quad (1)$$

Integration liefert

$$c_A = c_A^0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad (2)$$

oder

$$\ln(c_A/c_A^0) = -k \cdot t \quad (3)$$

c_A^o ist die Anfangskonzentration des Diacetonalkohols

k ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

Die Temperaturabhängigkeit von k lässt sich in einem nicht zu großen Temperaturbereich durch die Arrhenius-Gleichung

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4)$$

beschreiben. Hierbei ist E_A die Aktivierungsenergie, A der Vorfaktor und R die molare Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$). Aus der Arrheniusgleichung ergibt sich für die Aktivierungsenergie folgende Definition:

$$E_A = -R \frac{\partial \ln k}{\partial \frac{1}{T}} \quad (5)$$

Durch Messung von k bei zwei verschiedenen Temperaturen lassen sich E_A und A bestimmen. Machen Sie sich Gedanken über eine zweckmäßige Auftragung für eine graphische Bestimmung von E_A und A .

Zur experimentellen Durchführung machen wir folgende Vorüberlegungen:

Die Volumenänderung im Dilatometer läuft proportional zu $c_A(t)$ ab. Bezeichnet man die Differenz entsprechender Ablesungen am Dilatometer (Höhenänderung der Flüssigkeitssäule) mit h , so gilt:

$$c_A^o \sim h_\infty - h_o \quad \text{und} \quad c_A(t) \sim h_\infty - h.$$

Hierbei bezeichnet

$$h_\infty = h(t = \infty)$$

$$h_o = h(t = 0)$$

$$h = h(t).$$

Eingesetzt in Gleichung (3) ergibt sich:

$$\ln \frac{h_{\infty} - h}{h_{\infty} - h_0} = -k t \quad (6)$$

$$\ln(h_{\infty} - h) = -k t + \ln(h_{\infty} - h_0) \quad (7)$$

Um h_{∞} den Ablesewert am Ende der Reaktion, zu bestimmen, müsste man eine Zeitspanne warten, die groß gegen $1/k$ ist. h_{∞} lässt sich aber aus Gleichung (7) eliminieren. Dazu führt man insgesamt $2n$ Messungen nach folgendem Schema aus:

$$\begin{array}{ll} h_1, h_2, \dots, h_n & \text{zu den Zeiten} \quad t_1, t_2, \dots, t_n \\ h'_1, h'_2, \dots, h'_n & \text{zu den Zeiten} \quad t_1 + \tau, t_2 + \tau, \dots, t_n + \tau \end{array}$$

Im Versuch beträgt die konstante Zeitdifferenz τ ungefähr $2 \ln 2/k$.

Wir gehen von Gleichung (6) aus. Mit

$$(h_{\infty} - h) / (h_{\infty} - h_0) = \exp(-k t) \quad (8)$$

erhält man:

$$h = h_{\infty} - (h_{\infty} - h_0) \cdot \exp(-k t). \quad (9)$$

Für die Ablesewerte zu den Zeiten t_j und $t_j + \tau$ gilt demnach:

$$h_j = h_{\infty} - (h_{\infty} - h_0) \cdot \exp(-k t_j) \quad (10a)$$

$$h'_j = h_{\infty} - (h_{\infty} - h_0) \cdot \exp(-k t_j) \cdot \exp(-k \tau). \quad (10b)$$

Die Differenz der Gleichungen (10a) - (10b) führt zu:

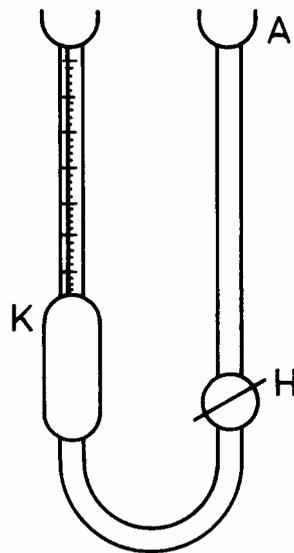
$$h'_i - h_i = (h_\infty - h_0) \cdot \exp(-k t_i) \cdot [1 - \exp(-k \tau)] \quad (11)$$

und schließlich zu:

$$\ln(h'_i - h_i) = -k t_i + \ln((h_\infty - h_0) \cdot [1 - \exp(-k \tau)]). \quad (12)$$

Zur Bestimmung von k trägt man $\ln(h'_i - h_i)$ gegen t_i auf; es resultiert eine Gerade mit der Steigung $-k$.

Durchführung:



Das Dilatometer (Durchmesser der Kapillare ca. 2 mm, Volumen des Gefäßes ca. 52 cm³) wird vor jedem Versuch mit destilliertem Wasser und Aceton gespült und an der Wasserstrahlpumpe getrocknet. Der Hahn H ist aus Teflon-Material und darf auf keinen Fall gefettet werden. Zwei Erlenmeyer-Kolben werden gespült und getrocknet. In Erlenmeyer I werden 10 cm³ Diacetonalkohol und 40 cm³ dest. Wasser, in Erlenmeyer II 10 cm³ 0,5 n

NaOH und 40 cm³ dest. Wasser einpipettiert. Das Dilatometer und die Erlenmeyer-Kolben werden zur Thermostatisierung in den Thermostaten gehängt. (Erlenmeyerkolben öfters leicht schütteln.) Nach ca. 15 Minuten werden die Inhalte der Erlenmeyer I und II zusammengeschüttet. (Inhalt II in Erlenmeyer I und dann ganze Mischung zum Spülen wieder zurück in Erlenmeyer II). In das aus dem Thermostaten entfernte Dilatometer wird durch die Öffnung A langsam so viel der Reaktionsmischung geschüttet bis der Meniskus gerade am Kapillaransatz K steht. (Ein Befeuchten der Kapillarwände durch zu hoch gestiegene Flüssigkeit verfälscht die Werte). Dabei ist das Dilatometer leicht gekippt, der Hahn H geöffnet. Der Hahn H wird nun geschlossen und das Dilatometer in den Thermostaten bis zur Höhe von K eingetaucht. Unter dem Hahn darf keine Luftblase verbleiben. Die Stoppuhr wird betätigt und die Werte h_i bzw. h_i' für die unten angegebenen Zeiten abgelesen und notiert.

Man arbeite unter folgenden Versuchsbedingungen:

1. Versuch: $T = 293 \text{ K}$, $\tau = 40 \text{ min}$
 h bei $t = 4, 8, 12 \dots 40 \text{ min}$
 h' bei $t + \tau = 44, 48, 52 \dots 80 \text{ min}$
2. Versuch: $T = 303 \text{ K}$, $\tau = 20 \text{ min}$
 h bei $t = 2, 4, 6 \dots 20 \text{ min}$
 h' bei $t + \tau = 22, 24, 26 \dots 40 \text{ min}$

Auswertung:

1. Tragen Sie $\ln(h'-h)$ gegen t auf und bestimmen Sie den Wert der Geschwindigkeitskonstante k in s⁻¹.
Schätzen Sie den Fehler in h_i und h_i' ab und ermitteln Sie Fehlergrenzen für $\ln(h_i'-h_i)$.
Bestimmen Sie dann durch graphische Auswertung den Fehler in k .
2. Bestimmen Sie aus den Werten der Geschwindigkeitskonstanten bei 293 K und 303 K die Aktivierungsenergie E_A in kJ/mol und den Vorfaktor A in s⁻¹.
Führen Sie sowohl für E_A als auch für A eine Größtfehlerabschätzung durch.

Was man wissen sollte:

Geschwindigkeitsgesetze für Reaktionen 0., 1. und 2. Ordnung, Halbwertszeiten, einfache Folge- und Parallelreaktionen, Arrhenius-Modell der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, Grundzüge der Stoßtheorie und der Theorie des aktivierten Komplexes.

Zusatzfragen:

1. Unterscheiden Sie die Begriffe „Reaktionsordnung“ und „Molekularität“.
2. Diskutieren Sie den Chapman-Mechanismus (siehe Lehrbücher). Wofür ist dieser wichtig?