

## Relaxationsverfahren: Drucksprungmethode

---

### 1. Ziel des Versuchs

In diesem Versuch wird die Hydratationskinetik der Brenztraubensäure untersucht. Dazu wird die Relaxationszeit nach der Störung des Gleichgewichts durch einen Druckunterschied von etwa 400 bar bestimmt und daraus die Geschwindigkeitskonstante  $k_{32}$  berechnet.

### 2. Theoretische Grundlagen

#### 2.1 Allgemeines zu Relaxations- bzw. Sprungmethode

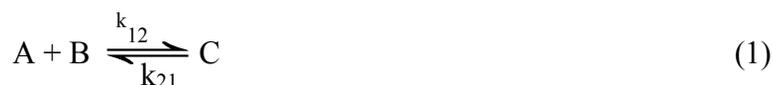
Unter Relaxation versteht man die Zustandsänderung, mit der ein System auf eine kleine äußere Störung reagiert, um einen neuen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Störungen können unter anderem durch Temperatur-, Druck- oder Feldsprung (schnelle Änderung der elektrischen Felddichte) erzeugt werden.

Hierzu muss das noch ungestörte System im Gleichgewicht sein. Außerdem müssen die Änderungen reversibel ablaufen. Charakteristisch für die Gleichgewichtseinstellung ist die Zeit, nach der der Wert auf  $1/e$  abgefallen ist. Sie heißt Relaxationszeit.

Relaxationsmethoden eignen sich besonders zur Untersuchung schneller Ionenreaktionen. Schnell heißt hierbei, dass ihre Halbwertszeiten zwischen  $10^{-9}$  und  $10^{-7}$  s liegen.

#### 2.1.1 Beispiel

Die Reaktion



sei im Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht wird nun durch eine äußere Störung geringfügig verschoben.  $A_\infty$ ,  $B_\infty$  und  $C_\infty$  seien die Stoffmengen der Reaktionspartner im (neuen) Gleichgewicht. Die momentanen Abweichungen der Stoffmengen vom neuen Gleichgewichtszustand wird durch die zeitabhängige Größe  $\Delta x$  beschrieben:

$$\Delta x = C(t) - C_\infty = -(A(t) - A_\infty) = -(B(t) - B_\infty). \quad (2)$$

$A(t)$ ,  $B(t)$  und  $C(t)$  sind die Momentanwerte der Stoffmengen der drei Reaktionspartner. Für die zeitliche Änderung von  $\Delta x$  gilt analog zu gewöhnlichen Geschwindigkeitsgesetzen:

## Relaxationsverfahren: Drucksprungmethode

---

$$\frac{d\Delta x}{dt} = k_{12}(A_0 - \Delta x)(B_0 - \Delta x) - k_{21}(C_0 + \Delta x) \quad (3)$$

Außerdem gilt für das Gleichgewicht

$$k_{12} A_0 B_0 - k_{21} C_0 = 0. \quad (4)$$

Damit erhalten wir die Form

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta x}{dt} &= -k_{12}(A_0 + B_0 - \Delta x)\Delta x - k_{21}\Delta x \\ &= -k_{12}(A_0 + B_0) \cdot \Delta x - k_{21} \cdot \Delta x + k_{12}(\Delta x)^2 \end{aligned} \quad (5)$$

Wir nehmen an, dass  $|\Delta x|$  viel kleiner ist als  $A_0$  bzw.  $B_0$  (dies kann durch entsprechende Führung des Experiments immer realisiert werden): In diesem Fall können alle quadratischen Terme bezüglich der Störung vernachlässigt werden. Die Differentialgleichung wird damit linearisiert. Wir erhalten die folgende einfache Relaxationsgleichung:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = -\{k_{12}(A_0 + B_0) + k_{21}\}\Delta x \quad (6)$$

Die geschweifte Klammer enthält nur zeitunabhängige Größen. Die Integration dieser Differentialgleichung ergibt unmittelbar

$$\Delta x(t) = \Delta x_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (7)$$

wobei  $\frac{1}{\tau} = \{k_{12}(A_0 + B_0) + k_{21}\}$  ist.  $\tau$  ist die für die Gleichgewichtsreaktion charakteristische

Relaxationszeit, nach der die Amplitude auf  $1/e$  abgefallen ist.

$\Delta x_0$  beschreibt die maximale Abweichung vom neuen Gleichgewicht unmittelbar nach der Störung ( $t = 0$ ).

## Relaxationsverfahren: Drucksprungmethode

---

Sind die Gleichgewichtskonstante  $K = \frac{k_{12}}{k_{21}}$ ,  $A_\infty$  und  $B_\infty$  bekannt, kann man aus der Messung der Relaxationszeit  $\tau$  die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{12}$  und  $k_{21}$  bestimmen. Man beachte, dass die Relaxationszeit  $\tau$  unabhängig von der Richtung der Gleichgewichtsauslenkung ist, d.h. unabhängig vom Vorzeichen von  $\Delta x(t)$ .

### 2.1.2 Experimentelle Methoden und Anwendung auf Ionenreaktionen

#### Zur Sprungmethode:

Zur experimentellen Bestimmung der Relaxationszeit bei den Sprungmethoden wird der zeitliche Verlauf einer Messgröße beobachtet, die zur Stoffmenge eines oder mehrerer Reaktionspartner proportional sein muss. Als Messgrößen eignen sich unter anderem die elektrische Leitfähigkeit, die optische Absorption oder der Brechungsindex.

Als Messgröße bietet sich bei Ionenreaktionen die Leitfähigkeit an; diese ist verknüpft mit dem Widerstand der Elektrolytlösung, der eine Funktion des Drucks und der Temperatur ist.

## Relaxationsverfahren: Drucksprungmethode

---

### 2.2 Thermodynamische Betrachtung:

#### Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante

##### 2.2.1 Die Gleichgewichtskonstante und ihre Druckabhängigkeit

Die Definition der allgemeinen Gleichgewichtskonstante erfolgt über das chemische Potential  $\mu$  bzw. bei isobaren und isothermen Bedingungen über die Gibbs-Energie. Sie wird als bekannt vorausgesetzt.

Man erhält für die allgemeine Gleichgewichtskonstante:

$$K_a = \frac{\prod_{\text{Produkte}} a_j^{\nu_j}}{\prod_{\text{Edukte}} a_i^{\nu_i}} \quad (8)$$

Für ideale Gase  $\left( a = \frac{p_i}{p_0} \right)$  ergibt sich daraus:

$$K_a = \frac{\prod_{\text{Produkte}} \left( \frac{p_j}{p_0} \right)^{\nu_j}}{\prod_{\text{Edukte}} \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i}} \quad (9)$$

Die allgemeine Gleichgewichtskonstante ist daher druckunabhängig.

Die spezifischen Gleichgewichtskonstanten wie z.B.  $K_p$ ,  $K_c$ ,  $K_x$  können gegebenenfalls druckabhängig sein:

$$K_p = K_a \cdot (p^0)^{\Delta_r \nu} \quad (10)$$

$$K_c = K_a \cdot \left( \frac{p^0}{RT} \right)^{\Delta_r \nu} \quad (11)$$

$$K_x = K_a \cdot \left( \frac{p^0}{p} \right)^{\Delta_r \nu} \quad (12)$$

Welche Gleichgewichtskonstante ist für diesen Versuch relevant?

## Relaxationsverfahren: Drucksprungmethode

### 2.2.2 Temperaturabhängigkeit

Die folgende Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante und der Temperatur an:

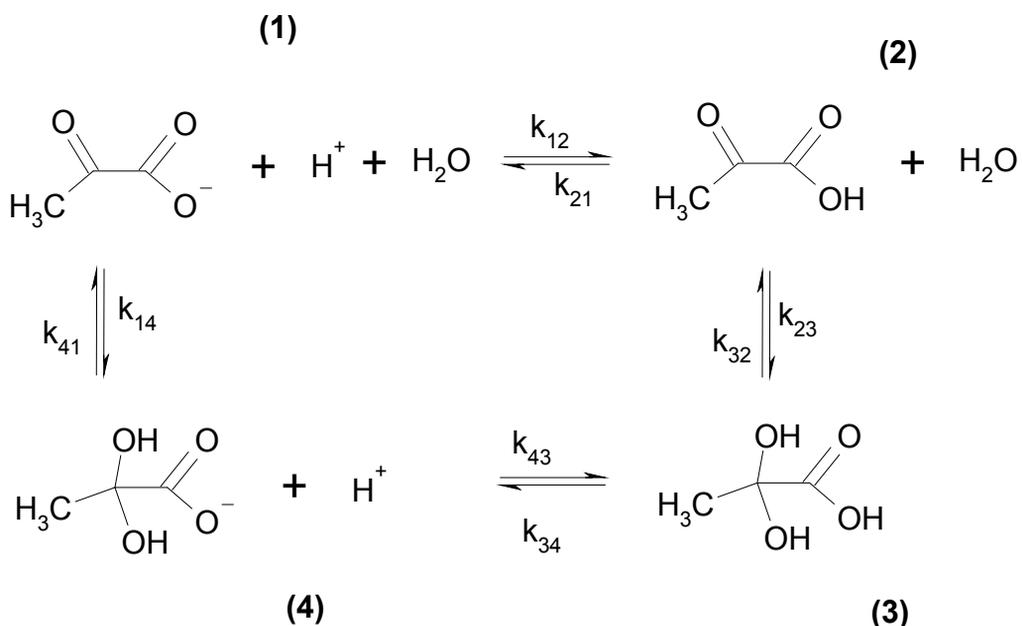
$$\ln(K) = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \quad (13)$$

Mithilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung kann man diese Formel umformen und erhält bei konstantem Druck die van't Hoffsche Reaktionsisobare:

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (14)$$

### 2.3 Anwendung der Drucksprungmethode auf die Kinetik der Hydratation der Brenztraubensäure

$\alpha$ -Ketocarbonsäuren ( $\text{RCOCOOH}$ ) sind in wässriger Lösung teilweise hydratisiert. Für die Brenztraubensäure lautet das Reaktionsschema für die Hydratation und Dissoziation:



Die horizontal formulierten Protolysereaktionen sind sehr schnelle, diffusionsbestimmte Reaktionen (siehe [2]). Ihre Relaxationszeiten liegen bei pH-Werten von 1-3 zwischen  $10^{-9}$  und  $10^{-7}$  s. Die Relaxationszeiten für die vertikal formulierten Hydratationsreaktionen betragen in der Größenordnung 1 s. Im allgemeinen Fall würde man bei einem Drucksprungversuch vier

## Relaxationsverfahren: Drucksprungmethode

---

Relaxationszeiten  $\tau_i$  beobachten. Da die Protolysereaktionen sehr viel schneller ablaufen als die Hydratationsreaktionen, kann man davon ausgehen, dass die protolytischen Gleichgewichte während des Ablaufs dieser Reaktion praktisch völlig eingestellt sind.

Das bedeutet, dass die Reaktionswege  $(1) \rightarrow (2) \rightarrow (3)$  und  $(1) \rightarrow (4) \rightarrow (3)$  als Hydratationsreaktionen mit *vor-* bzw. *nachgelagerten* Dissoziationsgleichgewichten aufgefasst werden können.

Ausführliche Untersuchungen zeigen [2], dass von den beiden Reaktionswegen der Weg  $(1) \rightarrow (2) \rightarrow (3)$  der dominierende ist. Wir beschränken uns daher bei der Bestimmung der Relaxationszeit  $\tau$  auf diese Reaktion.

Die Relaxation erfolgt im Versuch nach einer Gleichgewichtsverschiebung durch einen Drucksprung. Dadurch ergibt sich folgende zeitliche Änderung der Konzentration

$$-\frac{d(\Delta c_1 + \Delta c_2)}{dt} \approx k_{23} \cdot \Delta c_2 - k_{32} \cdot \Delta c_3 \quad (15)$$

wobei  $\Delta c_i$  die Abweichungen der augenblicklichen Konzentrationen vom Gleichgewichtswert bei einem Druck von 1 bar sind. Die Massenbilanz verlangt

$$\Delta c_1 + \Delta c_2 + \Delta c_3 = 0 \quad (16)$$

und für ein ungepuffertes System

$$\Delta c_1 = \Delta c_H \quad (17)$$

Mit der Definition  $\Delta c_1 + \Delta c_2 \equiv x$  kann die Relaxationsgleichung (15) umgeschrieben werden zu

$$-\frac{dx}{dt} = \left( \frac{k_{23}}{1 + \frac{\Delta c_1}{\Delta c_2}} + k_{32} \right) \cdot x \quad (18)$$

## Relaxationsverfahren: Drucksprungmethode

---

Der Ausdruck in der Klammer ist von der Zeit unabhängig und erweist sich nach Integration von Gleichung (18) als reziproke Relaxationszeit  $\frac{1}{\tau}$  (siehe Kapitel 2.1). Zur Ermittlung des Differenzenquotienten  $\frac{\Delta c_1}{\Delta c_2}$  verwenden wir die Massenbilanzen und die Dissoziationsgleichgewichtskonstante der nicht-hydratisierten Säure (unter Vernachlässigung der Aktivitätskorrektur) (Herleitung in [2]).

Man erhält somit für die reziproke Relaxationszeit

$$\frac{1}{\tau} = k_{32} \left( 1 + \frac{K_1}{1 + \frac{(1 + K_1)K_0}{c_H + c_1}} \right) \quad (19)$$

Mit den Werten:

$$K_0 = \frac{(c_1 + c_4)c_H}{c_2 + c_3} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Hierbei ist  $K_0$  die gemessene mittlere Dissoziationskonstante.

$$K_1 = \frac{c_3}{c_2} = \frac{k_{23}}{k_{32}} = 2,38$$

Mithilfe der Konzentration  $c_1 (= c_H)$  der Brenztraubensäurelösung und der gemessenen Relaxationszeit  $\tau_{\text{exp}}$  kann eine Relaxationszeit für eine Ionenstärke  $I = 0$  über folgende Formel extrapoliert werden:

$$\log \tau_0 = -0,19 \cdot \sqrt{I} + \log \tau_{\text{exp}} \quad (20)$$

Dieses  $\tau_0$  ist die auf die Ionenstärke  $I=0$  extrapolierte Relaxationszeit  $\tau_{\text{exp}}$ .

Strehlow [2] hat diesen Zusammenhang durch ausführliche Untersuchungen festgestellt.

Mit diesem  $\tau_0$  wird  $k_{32}$  bestimmt.

## Relaxationsverfahren: Drucksprungmethode

### 3. Versuchsdurchführung

#### 3.1 Experimentelle Anordnung

Mit einem Drucksprung  $\Delta p$  von maximal 400 bar wird die Relaxation über Leitfähigkeitsmessungen mit einer Wien-Messbrücke (vgl. Abb. 1) zeitlich verfolgt. Diese funktioniert ähnlich einer Wheatstone-Messbrücke, allerdings werden hierbei auch nichtohmsche Anteile der Impedanz berücksichtigt (Welche?; Warum müssen diese berücksichtigt werden?)

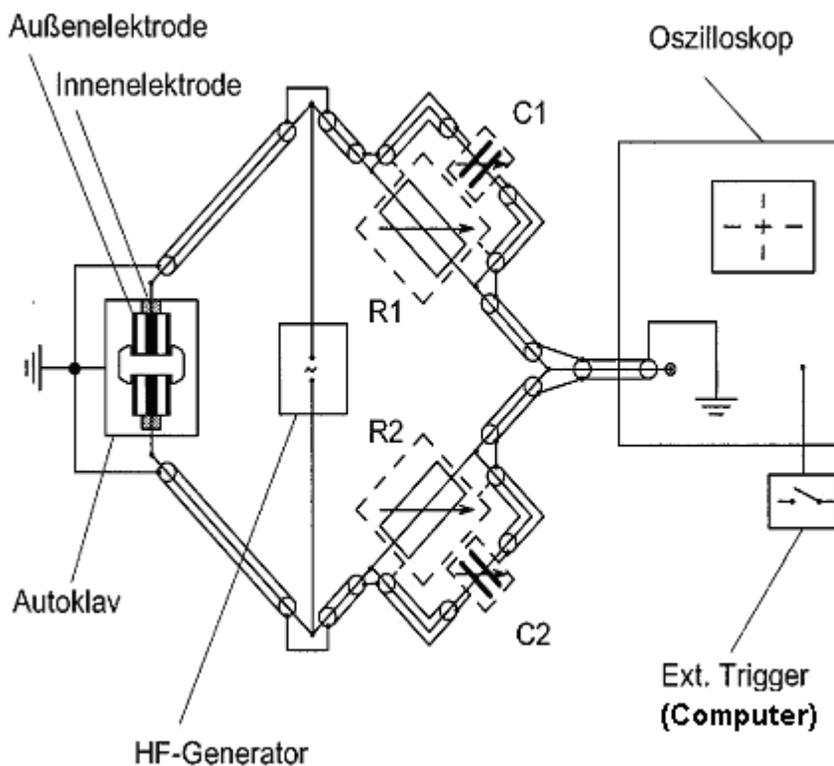


Abb. 1: Schaltskizze

## Relaxationsverfahren: Drucksprungmethode

Das Kernstück der experimentellen Anordnung ist ein Autoklav mit zwei Leitfähigkeitsmesszellen (Messlösung und Vergleichslösung, siehe Abb. 2).

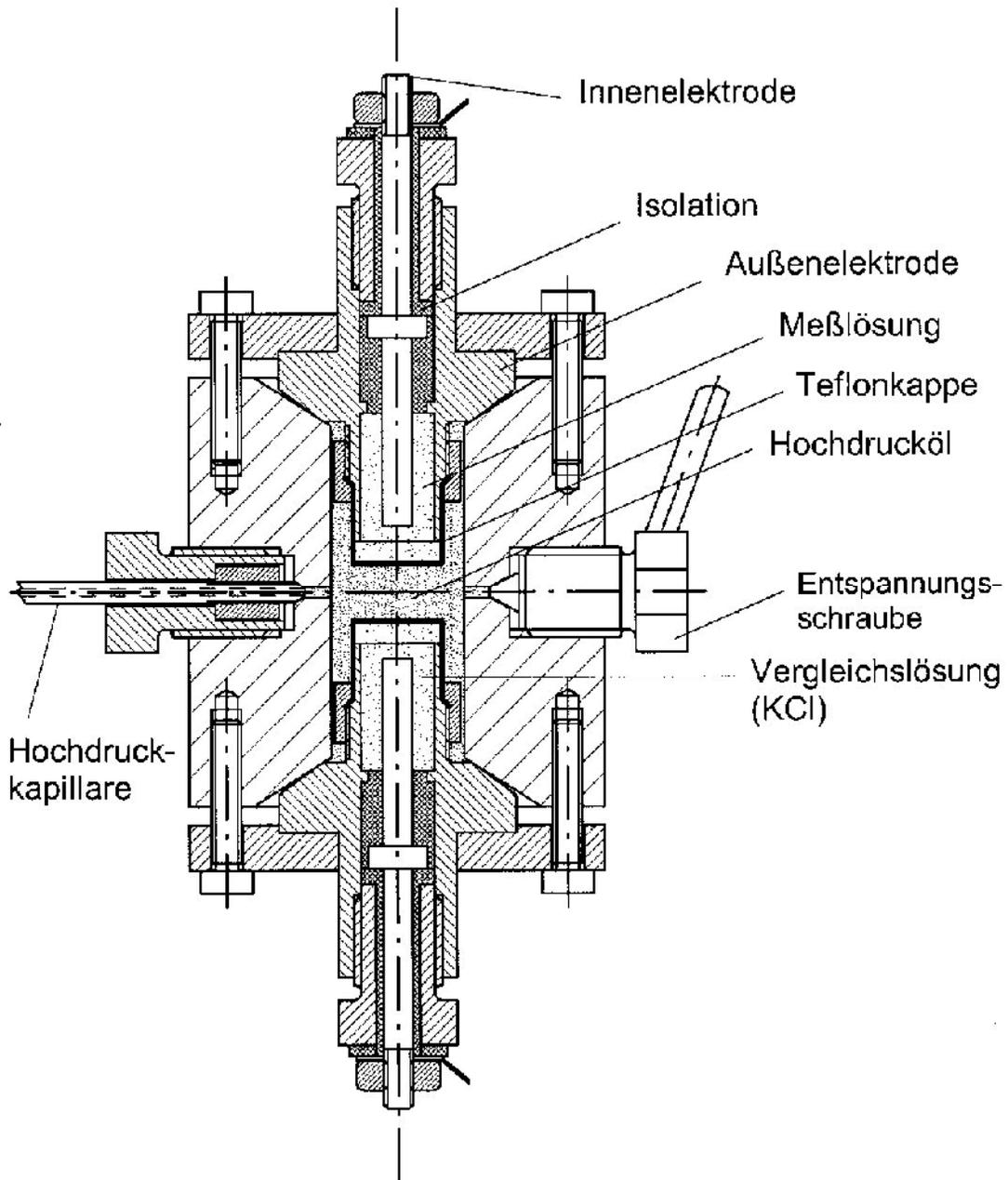


Abb.2 : Autoklav

An beiden Enden des Autoklavenkörpers werden die beiden Leitfähigkeitsmesszellen mit Konusdichtungen angeflanscht.

## Relaxationsverfahren: Drucksprungmethode

Die Messzellen selbst bestehen aus zwei koaxial angeordneten zylindrischen Elektroden. Die innere Elektrode ist gegen den Autoklavenflansch elektrisch isoliert. Die äußere Elektrode, ein Hohlzylinder, ist mit dem Autoklaven leitend verbunden. Die gefüllten Messzellen werden durch Teflonklappen abgeschlossen. Die Teflonkappen sind ausreichend dünnwandig, um den Druckausgleich mit dem Drucköl im Autoklaven zu gewährleisten. Über eine Hochdruckkapillare ist der Autoklav mit dem Hochdruckzweig verbunden. Dieser besteht aus Ölvorratsgefäß, Druckpumpe und Druckmessgerät (Abb. 3). Als Druckübertragungsmedium dient Hydrauliköl. Der Drucksprung selbst wird durch schnelles Öffnen eines mechanischen Ventils ausgelöst.

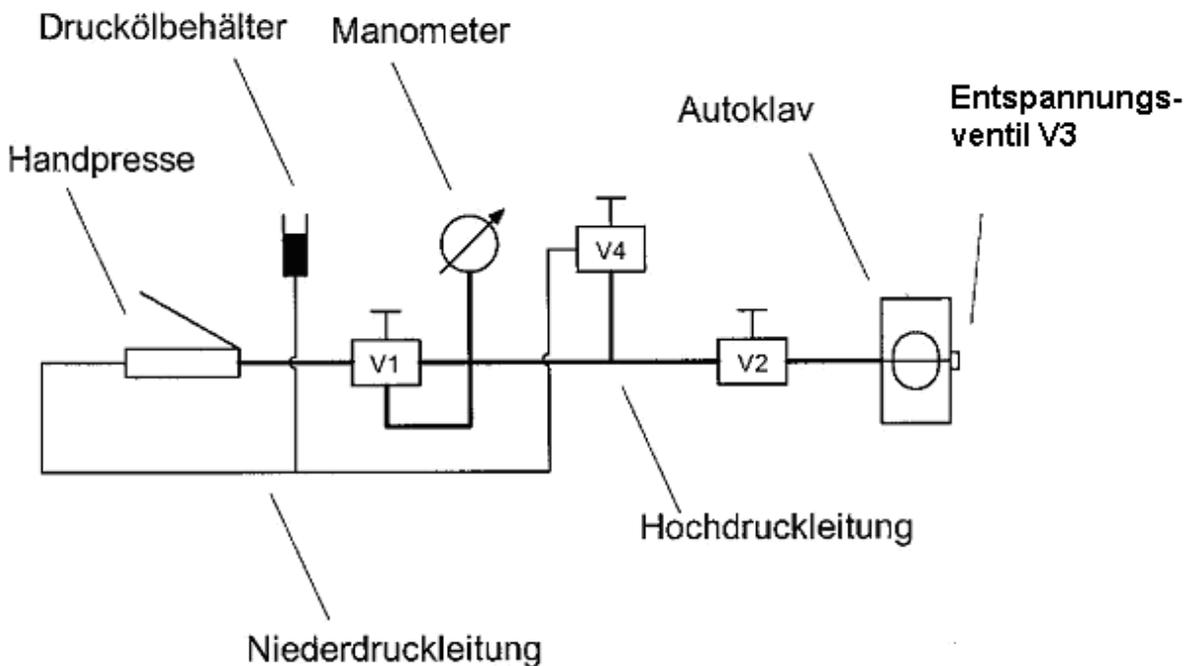


Abb. 3: Hochdruckapparatur

## Relaxationsverfahren: Drucksprungmethode

---

### 3.2 Versuchsdurchführung

#### 3.2.1 Herstellung der Messlösungen

In diesem Versuch werden drei unterschiedlich konzentrierte Brenztraubensäurelösungen (1 M, 0,7 M, 0,5 M) untersucht. Vor dem Experiment sollen zusätzlich die jeweiligen pH-Werte mit der bereitgestellten Glaselektrode bestimmt werden. (welche Näherung ist für die Säurestärke geeignet?)

Als Vergleichslösung dient eine 0,7 M KCl-Lösung.

#### 3.2.2 Befüllung der Messzelle:

Die aus dem Autoklav ausgebauten Zellen werden mit einer Hilfsvorrichtung (Erklärung erfolgt durch den Betreuer) luftblasenfrei befüllt. Dies muss **sehr sorgfältig** geschehen, da sonst u. U. die Teflonkappen beim Drucksprung zerstört werden können und zudem **falsche Relaxationszeiten** ermittelt werden.

#### 3.2.3 Einbauen der Messzelle in den Autoklav

Nun wird die Messzelle zunächst nur locker aufgesetzt und mit der Handpresse Öl nachgepumpt, sodass keine Luftblasen vorhanden sind (dabei tritt etwas Öl aus), Ventil V2 öffnen, V3 geschlossen! Anschließend werden die Schrauben mit einem Drehmomentschlüssel (Einstellung: 10 Nm) über Kreuz festgezogen und das BNC-Verbindungskabel zum Oszilloskop wieder angeschlossen.

#### 3.2.4 Nullabgleich der Brückenschaltung

Der HF- Generator wird auf eine Spannung von etwa 2,5 V eingestellt. Im Computerprogramm wählt man die Einstellung „Justage“ und variiert dann die Einstellungen der Widerstände bzw. Kondensatoren so lange, bis das auf dem Oszilloskop angezeigte Signal minimal wird. Hierbei ist die Empfindlichkeit des Oszilloskops nach und nach zu erhöhen.

## Relaxationsverfahren: Drucksprungmethode

---

Ist der Nullabgleich nicht genau genug durchgeführt worden, so kann das Oszilloskop während der Messung nicht alle Werte aufnehmen und man erhält ein ungenaues Ergebnis.

### 3.2.5 Durchführung der Messung

Ventil V3 (siehe Abb. 3) muss geschlossen und Ventil V2 offen sein. Nun stellt man mit der Handpresse einen Druck von 400 bar ein und schließt das Ventil V2 wieder.

Durch den jetzt vorhandenen Druck in der Zelle wird die Brücke verstimmt (Oszilloskop zeigt eine größere Signalamplitude an). Jetzt wählt man im Computerprogramm die Einstellung „Messung starten“, nach einiger Zeit öffnet sich ein Dialogfeld mit dem man später durch „OK“ die Datenerfassung auslöst.

Die plötzliche Dekompression durch Öffnen des Ventils V3 (gleichzeitig muss „OK“ gedrückt werden) führt zur Abnahme der Signalamplitude (Relaxation). Dieser Vorgang wird vom Oszilloskop aufgezeichnet; die Daten werden an den Computer übertragen und können gespeichert werden.

Durch langsames Öffnen des Ventils V2 wird der Rest der Apparatur nach der Datenübertragung entspannt.

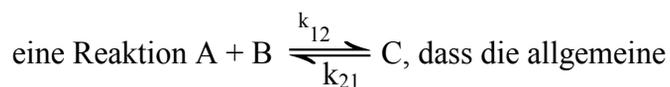
## 4.) Auswertung

- 4.1) Ermitteln Sie graphisch  $\tau_{\text{exp}}$ , indem Sie gemäß Gleichung (7)  $\ln(\Delta x(t))$  gegen die Zeit auftragen.
- 4.2) Berechnen Sie die Konzentrationen  $c_{\text{H}}$  aus den gemessenen pH-Werten mit geeigneter Näherung und damit die Ionenstärke und  $\tau_0$ .
- 4.3) Vergleichen Sie die erhaltenen Werte mit den Literaturwerten.
- 4.4) Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante  $k_{32}$  mittels  $\tau_0$  und machen Sie eine Fehlerabschätzung.

**Relaxationsverfahren: Drucksprungmethode**

---

4.5) **Zusatzaufgabe:** Zeigen Sie ausgehend vom Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus für



Gleichgewichtskonstante druckunabhängig ist.

(„kinetische“ Herleitung)

**5. Literatur**

- [1] H. Strehlow und M. Becker, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **63**, 457 (1959)
- [2] H. Strehlow, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **66**, 392 (1962).
- [3] M. Eigen. Discuss. Farady Soc. **54**, 17, 194-205.
- [4] Peter W. Atkins: „Physikalische Chemie“, 3.Auflage, Wiley VCH, Weinheim 2001