

Reaktionen 2. Ordnung

Problemstellung: Wie stellt sich der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentrationen der Ausgangsstoffe dar, wenn diese in gleichen oder ähnlichen Konzentrationen vorliegen?

Vermutung: Der Geschwindigkeitsverlauf der Reaktion wird nicht ausschließlich von der Konzentration eines Ausgangsstoffes A oder B bestimmt, sondern die Konzentrationsänderungen beider Ausgangsstoffe beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit.

Vorüberlegung: Ethanol und Essigsäure reagieren zu Essigsäureethylester und Wasser

Eigenschaften des Reaktionsprodukts Ester: 1. _____

Vorversuch: Verseifung von Essigsäureethylester durch Natronlauge

Geräte und Chemikalien: Spannungsquelle (0-10 V), Amperemeter, Voltmeter, Leitfähigkeits Elektrode, Verbindungskabel, Rggl., Bechergläser, Brenner, Pipette, Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/l}$, Phenolphthalein, aqua dest. [Alternativ dazu kann ein geeichtes Leitfähigkeitsmessgerät verwendet werden]

Durchführung: In einem Rggl. werden 10 ml aqua dest., 1 ml Natronlauge und 3-4 Tropfen Phenolphthalein gemischt. Die Stromstärke [Leitfähigkeit] dieser Lösung wird bei $U = 1 \text{ V} \sim$ bestimmt und notiert. Danach wird 1 ml Ester hinzugefügt, geschüttelt und im Becherglas mit $70 \text{ }^\circ\text{C}$ warmem Wasser erwärmt.

Beobachtungen: 1. _____

2. _____

Nach dem Erwärmen wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Stromstärke bestimmt.

Versuchsergebnisse: 1. Die Anfangsstromstärke I_0 beträgt 120 mA, die Endstromstärke I_{Ende} beträgt 30 mA. [Die Anfangsleitfähigkeit χ_0 beträgt 5,2 mS, die Endleitfähigkeit $\chi_{\text{Ende}} = 2,0 \text{ mS}$]

Ionenleitfähigkeit bei 25 °C	
OH ⁻ :	199 S*cm ² pro mol
CH ₃ COO ⁻ :	40,9
Na ⁺ :	50,1

Fragestellung: Wie lassen sich die unterschiedlichen Stromstärken zu Beginn und am Ende des Versuchs erklären?

Hauptversuch: Geräte und Chemikalien: Spannungsquelle (0-15 V), Erlenmeyerkolben 125 ml, Kristallisierschale als Thermostatgefäß, Magnetrührer, Thermometer, Amperemeter, Voltmeter, Stoppuhr, Elektroden, Messzylinder, [geeichtes Leitfähigkeitsmessgerät mit Messzelle] Essigsäureethylesterlösung mit $c = 0,1 \text{ mol/l}$, Natronlauge mit $c = 0,1 \text{ mol/l}$, Natriumacetatlösung mit $c = 0,025 \text{ mol/l}$.

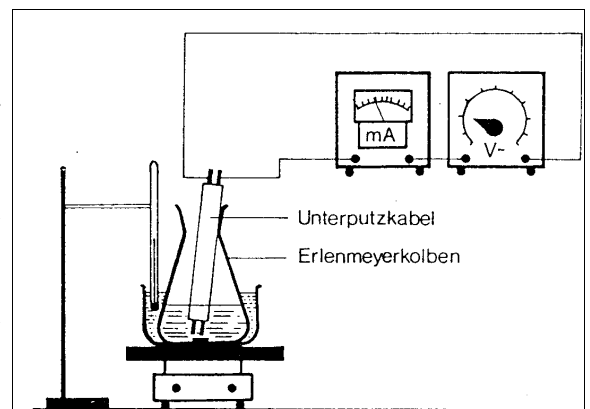
Durchführung: Alle Lösungen werden auf Zimmertemperatur gebracht.

A) Bestimmung der Anfangsstromstärke I_0 (bei $U=2 \text{ V} \sim$): In den Erlenmeyerkolben werden 25 ml der Natronlauge mit $c=0,1 \text{ mol/l}$ und 75 ml aqua dest. gegeben. In diesem Gemisch besitzt die Natronlauge die gleiche Konzentration und erzeugt die gleiche Leitfähigkeit wie im Reaktionsgemisch zu Beginn des Hauptversuchs. Stromstärke und Temperatur werden notiert.

B) Hauptversuch: In das gespülte Reaktionsgefäß gibt man 25 ml der Natronlauge mit $c=0,1 \text{ mol/l}$, 50 ml aqua dest. und stellt den Rührer an. Nun werden schnell 25 ml der Esterlösung dazugegeben, die Stoppuhr in Gang gesetzt und der Anfangsstromstärkenwert notiert. In Abständen von 1 min werden 20 min lang die Stromstärken notiert.

C) Bestimmung der Endstromstärke: Aufgrund der langen Reaktionsdauer kann die Endstromstärke erst am nächsten Tag abgelesen werden. Da sie sich jedoch ausschließlich aus der Ionenleitfähigkeit der Natrium- und Acetationen zusammensetzt, kann zu ihrer Bestimmung auch eine Natriumacetatlösung herangezogen werden.

[Die gleiche Versuchsanordnung und -durchführung kann auch mit einem Leitfähigkeitsmessgerät gefahren werden].



Beobachtungen:

[Im weiteren Textverlauf wird nur noch auf die Messung der Stromstärke Bezug genommen]

Messwerttabelle: $I_0 = 25,5 \text{ mA}$ bei 22 °C

Auswertung:

Die Stromstärke wird gegen die Zeit aufgetragen. An 5 Stellen wird die Normale eingezeichnet.

Welcher Konzentration entspricht die Anfangsstromstärke I_0 ? $I_0 = c$ (_____)

Welcher Konzentration entspricht die Endstromstärke I_{Ende} ? $I_{\text{Ende}} = c$ (_____)

Der Bereich zwischen Anfangs- und Endkonzentration wird in 5 gleiche Abschnitte von _____ mol/l unterteilt. Auf diese Weise lassen sich die Momentankonzentrationen an den Schnittpunkten der Normalen mit der Kurve ablesen.

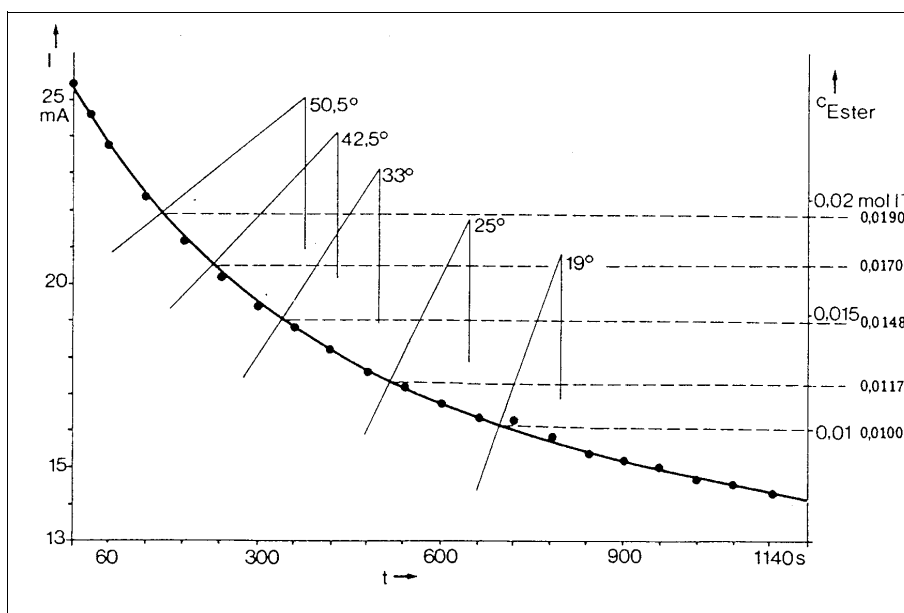
Es wird überprüft, ob die Verseifung (alkalische Hydrolyse) von Essigsäureethylester eine Reaktion 1. Ordnung ist.

Die Stromstärke-Zeit-Kurve zeigt die nebenstehende Abbildung:

Aus der Abb. wird deutlich, wie die Momentankonzentrationen auf graphischem Wege ermittelt werden können bei einem Maßstabsverhältnis von $0,01 \text{ mol}/375 \text{ s} = 2,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{s}^{-1}$.

Trägt man nun v gegen $c(\text{Ester})$ auf, so erhält man keine lineare Beziehung. Das Geschwindigkeitsgesetz kann somit auch nicht $v = k \cdot c(\text{Ester})$ lauten. Die anfangs aufgestellte Vermutung, dass die Geschwindigkeit nicht nur von der Konzentration eines Ausgangsstoffes abhängt, wird also bestätigt.

t(s)	0	60	120	180	240	300	360	420	480	540	600
I (mA)	25,5	23,8	22,4	21,2	20,2	19,4	18,8	18,2	17,6	17,2	16,8
t(s)	660	720	780	840	900	960	1020	1080	1140	1200	Ende



Da die Konzentration an OH⁻-Ionen mit Fortschreiten der Reaktion genauso abnimmt wie die Konzentration des Esters (siehe Reaktionsgleichung), wäre auch folgende Beziehung denkbar: $v = k \cdot c(\text{Ester}) \cdot c(\text{Lauge})$. Da beide Stoffe in derselben Ausgangskonzentration vorliegen, vereinfacht sich der Ausdruck zu $v = k \cdot c^2$. Die Beziehung wird überprüft, indem man v gegen c^2 aufträgt.

c (mol/l)	α (Grad)	v (mol/l*s ⁻¹)
0,0100	19,0	$0,92 \cdot 10^{-5}$
0,0117	25,0	$1,24 \cdot 10^{-5}$
0,0148	33,0	$1,73 \cdot 10^{-5}$
0,0170	42,5	$2,44 \cdot 10^{-5}$
0,0190	50,5	$3,23 \cdot 10^{-5}$

In der Abbildung sind beide Funktionen: $v = k \cdot c$ (Kurve 2) und $v = k \cdot c^2$ (Kurve 1) graphisch dargestellt. Nur zwischen der Geschwindigkeit und dem Produkt der Konzentrationen der beiden Ausgangsstoffe besteht ein linearer Zusammenhang, die Verseifung von Essigsäureethylester ist somit eine Reaktion 2. Ordnung.

Die **Geschwindigkeitskonstante** wird aus der Steigung der Geraden ermittelt: $\tan 41^\circ = 0,87$;
 $k = 0,87 \cdot 0,11 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich aus dem Geschwindigkeitsgesetz.

Nach Jansen/Ralle/Peper: Reaktionskinetik und chemisches Gleichgewicht, Auis-Verlag Köln, 1984

