

Physikalische Chemie: Kinetik

Prof. Thiemann
SS 2002

Protokoll

Versuch 4

« Der Einfluss von Fremdsalzen auf die Hydrolyse von
Kristallviolett »

Inhalt:

1. Theorie

2. Zusatzfragen

kinetischer Salzeffekt

Bedeutung des Faktors „A“

3. Geräte und Reagenzien

4. Versuchsdurchführung

5. Aufgaben/ Auswertung

6. Fehlerbetrachtung

1. Theorie

Es wird eine bimolekulare Reaktion betrachtet



k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

wobei die Reaktionspartner **[R]** und **[Y]** Ionen sind und **[Y]** in großem Überschuss vorliegt, so dass die Konzentration c_Y während der Reaktion als praktisch konstant angesehen werden kann. Man findet im Allgemeinen, dass für diesen Fall die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Konzentration an Fremdionen, die sich in der Lösung befinden abhängt. Sind beide Reaktionspartner gleich geladen, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Erhöhung der Fremdsalzkonzentration zu, bei unterschiedlicher Ladung nimmt sie ab. Dieser Effekt wird nicht beobachtet, wenn die Reaktionspartner ungeladen sind.

Nehmen wir an, dass die Reaktion nicht direkt, sondern über eine Zwischenstufe verläuft.

Zuerst bildet sich in kurzer Zeit ein Zwischenprodukt **[X]** im Gleichgewicht mit den Ausgangskomponenten **[R]** und **[Y]**, welches dann seinerseits verhältnismäßig langsam irreversibel in das Endprodukt **[Z]** übergeht.



K = Gleichgewichtskonstante

k_1 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist somit der Übergang von **[X]** nach **[Z]**:

$$\frac{dc_Z}{dt} = k_1 \cdot c_X \quad (4.2)$$

Weiter gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{a_X}{a_R \cdot a_Y} = K \quad (4.3)$$

wobei a die Aktivität der Reaktionspartner bedeutet:

$$a_X = c_X \cdot f_X \quad (4.4)$$

und f_X der Aktivitätskoeffizient für das Zwischenprodukt **[X]** ist.

Aus Gleichung (4.2), (4.3) und (4.4) erhält man:

$$\frac{dc_Z}{dt} = k_1 \cdot \frac{a_X}{f_X} = k_1 \cdot K \cdot \frac{f_R \cdot f_Y}{f_X} c_R \cdot c_Y \quad (4.5)$$

Nach der Debye-Hückelschen Theorie wird der Aktivitätskoeffizient nach folgender Gleichung berechnet:

$$\lg f_m = -A \cdot z_m^2 \sqrt{I} \quad (4.6)$$

mit $A = 0,51 \cdot l^{\frac{1}{2}} \cdot mol^{-\frac{1}{2}}$ bei 25°C für Wasser

z_m = Ladung der Ionensorte m

I = Ionenstärke = $\frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2$ bedeutet.

Die Ladungszahl z_X wird hier näherungsweise gleichgesetzt mit der Summe der Ladungszahlen z von **[R]** und **[Y]**

$$z_X = z_R + z_Y \quad (4.7)$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \lg \frac{f_R \cdot f_Y}{f_X} &= -A \cdot \sqrt{I} \cdot [z_R^2 + z_Y^2 - (z_R + z_Y)^2] \\ &= 2A\sqrt{I} \cdot z_R \cdot z_Y \end{aligned} \quad (4.8)$$

Im vorliegenden Fall wurde vorausgesetzt, dass c_R gegenüber c_Y vernachlässigt werden kann. c_Y und die Fremdsalzkonzentration werden bei der Reaktion als konstant angesehen. Damit wird auch die Ionenstärke konstant, und aus (4.5) erhält man für die Änderung der Sorte **[Z]** mit der Zeit:

$$\frac{dc_Z}{dt} = -\frac{dc_R}{dt} = kc_R \quad (4.9)$$

mit $k = k_1 \cdot K \frac{f_R \cdot f_Y}{f_X} \cdot c_Y$ (4.10)

$$\lg k = 2Az_R \cdot z_Y \sqrt{I} - \lg(k_1 \cdot K \cdot c_Y)$$

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

und aus Gleichung (4.8) und (4.10)

$$\lg \frac{k}{k_1 \cdot K \cdot c_Y} = 2Az_R z_Y \sqrt{I} \quad (4.11)$$

Nach (4.11) wird nun verständlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k im Falle $z_R = z_Y$ mit wachsender Ionenstärke zunimmt. Ist dagegen $z_R = -z_Y$, dann nimmt k entsprechend ab. In dem Falle, dass $z_R = z_Y = 0$ ist, wird k unabhängig von der Ionenstärke I . Der beschriebene Effekt heißt *primär kinetischer Salzeffekt* und Gleichung (4.11) ist als **Brönsted-Bjerrum-Gleichung** bekannt.

2. Zusatzfragen

Der kinetische Salzeffekt

Der kinetische Salzeffekt beschreibt die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen von der Ionenstärke der Lösung. Wenn Reaktanden gleichnamige Ladungen tragen (bei einer Reaktion zwischen Kationen oder zwischen Anionen), dann führt eine Erhöhung der Ionenstärke der Lösung durch Zugabe von Fremdionen zu einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante. Die Bildung eines hochgeladenen aktivierten Komplexes aus zwei weniger stark geladenen Reaktanden wird durch eine hohe Ionenstärke begünstigt, da das neuentstandene Ion eine dichtere Ionenwolke besitzt und stärker mit der Umgebung in Wechselwirkung tritt. Umgekehrt werden Reaktionen zwischen Ionen mit ungleichnamigen Ladungen mit steigender Ionenstärke langsamer, da sich in ihnen die Ladungen der Reaktanden kompensieren, der aktivierte Komplex daher eine geringere Ladung besitzt als die Reaktanden, und er daher weniger gut mit seiner Umgebung wechselwirken kann als die getrennten Reaktanden.

Der zuletzt beschriebene Fall liegt in diesem Experiment vor. Die Ladungszahlen der Reaktanden sind ungleich und kompensieren sich gegenseitig, und der entstehende Komplex ist ungeladen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit fallender Ionenstärke zu.

Die Bedeutung von A

Der Parameter A hängt von der relativen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und von der Temperatur ab:

$$A = \frac{F^3 \ln 10}{4\pi N_A} \left(\frac{\rho m^\ominus}{2\epsilon^2 R^3 T^3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F = eN_A; R = kN_A$$

Für Wasser bei 25°C sind $\rho = 0,997 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\epsilon_{rel} = 78,54$

A=0,509

Der ermittelte Wert für A aus dem Versuch ist kleiner als der hier angegebene Wert.

Der angegebene Wert gilt nur bei 25°C. Während des Versuches lag die Temperatur unter 25°C, daher ist A(im Versuch) kleiner. Allerdings kann A bei gleicher Temperatur als konstant angesehen werden.

3. Geräte und Reagenzien

Geräte

- registrierendes Spektralphotometer [UV/Vis]
- Quarzküvetten (d = 1 cm), möglichst mit temperierbarem Mantel

Chemikalien

- NaOH [0,1 mol/l]
- KNO₃ - Lösung in Wasser mit Konzentrationen von 0,1 bzw. 1,0 mol/l
- Kristallviolett-Lösung in Wasser [Stammlösung von ca. 10⁻⁴ mol/l]

Sicherheit

Natronlauge NaOH

R36/38 Reizt die Augen und die Haut

S26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren

Xi Reizend

Kaliumnitrat KNO₃

R8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen

S16-41 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen. Explosions- und Brandgase nicht einatmen.

O Brandfördernd

Kristallviolett C₂₅H₃₀ClN₃

R 22-40-41-50/53 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.

Gefahr ernster Augenschäden. Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

S 22-26-36/37/39-61 Staub nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser

abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung,

Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Freisetzung in die

Umwelt vermeiden.

Xn Gesundheitsschädlich

N Umweltgefährdend

4. Versuchsdurchführung

Aus (4.9) erhält man durch Integration

$$\lg \frac{c}{c_0} = -\frac{k}{2.303}(t - t_0) \quad (4.12)$$

c = Konzentration an Kristallviolett zum Zeitpunkt t
 c_0 = Konzentration an Kristallviolett zum Zeitpunkt t_0

Kristallviolett besitzt eine starke Absorptionsbande im sichtbaren Bereich, während die bei der Reaktion entstehende Carbinolbase **[Z]** farblos ist. Die Konzentrationsabnahme während der Reaktion lässt sich daher erneut spektralphotometrisch verfolgen, ähnlich wie in Versuch 2 beschrieben. Es gilt wieder das Lambert-Beersche Gesetz der Lichtabsorption

$$E = \lg \frac{I'}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (4.13)$$

mit E = Extinktion
 I' = Intensität des Lichtstrahls des reinen Lösungsmittels
 I = Intensität des Lichtstrahls der Lösung
 ε = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
 d = Schichtdicke der Küvette

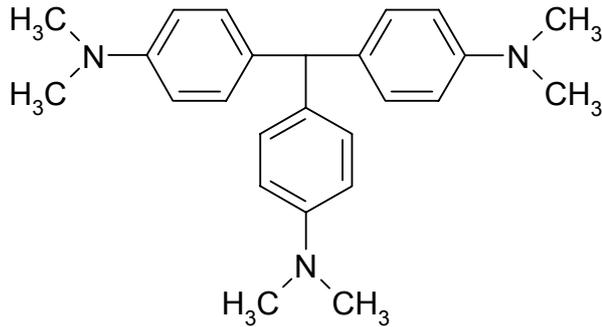
und das Geschwindigkeitsgesetz

$$\lg \frac{E}{E_0} = -\frac{k}{2.303}(t - t_0) \quad (4.14)$$

Die Extinktion E wird erneut mit einem registrierenden Spektralphotometer im zu bestimmenden Absorptionsmaximum des Farbstoffes gemessen. 0,5 ml der Kristallviolett-Stammlösung werden mit 1 ml NaOH [0,1 mol/L] vermischt. Es wird mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Unterschiedliche größere Ionenstärken erhält man, indem man vor dem Auffüllen unterschiedliche Mengen KNO_3 hinzufügt.

5. Aufgaben/ Auswertung

- 4.2.1 Man bestimme die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k für die Reaktion (4.1) mit $R =$ Kristallviolett der Formel



und $[Y] = OH^-$ bei konstant gehaltener OH^- -Konzentration $[c_Y = 0,01 \text{ mol/L}]$ und verschiedenen Fremdsalzkonzentrationen $[c_{KNO_3} \text{ von } 0 \text{ bis etwa } 0,1 \text{ mol/L}]$. In diesem Bereich sollen etwa 5 verschiedene KNO_3 -Konzentrationen untersucht werden. Die Konzentration an Kristallviolett soll etwa $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ betragen.

- 4.2.2 k wird in logarithmischem Maßstab in Abhängigkeit von Wurzel aus I aufgetragen und nach (4.11) wird A berechnet. Man vergleiche den gefundenen Wert von A mit dem in (4.6) angegebenen Zahlenwert.
- 4.2.3 Eine wesentliche Voraussetzung zur Begründung der Theorie ist die Forderung eines Vorgleichgewichtes, welches zum Zwischenprodukt $[X]$ führt. Man überlege sich, welche Aussage sich ergibt, wenn man diese Voraussetzung fallen ließe.
- 4.2.4 Worin liegt der Näherungscharakter von Gleichung (4.11)?

Kann A streng genommen als konstant betrachtet werden, und unter welchen Voraussetzungen ist das Produkt $(k_1 \cdot K \cdot c_Y)$ konstant?

Auswertung

$$\lambda_{\max} = 589 \text{ nm}$$

$c(KNO_3)$ [mol · l ⁻¹]	k [min ⁻¹]	Ionenstärke [mol · l ⁻¹]	\sqrt{I} [mol ^{1/2} · l ^{-1/2}]	ln k
0,02	0,08268275	0,03	0,17	-2,49274424
0,04	0,07829004	0,05	0,22	-2,5473349
0,06	0,0772839	0,07	0,26	-2,56026956
0,08	0,07658558	0,09	0,30	-2,56934641
0,10	0,05356147	0,11	0,33	-2,92692525

$t_0 = 0 \text{ min}$

$t = 10 \text{ min}$

$c(KNO_3)$ [mol · l ⁻¹]	E_0	E
0,02	0,32	0,14
0,04	0,35	0,16
0,06	0,34	0,157
0,08	0,4	0,186
0,1	0,41	0,24

$$k = -2,303 \cdot \lg \frac{E}{E_0} \cdot (t - t_0)^{-1}$$

$$c(\text{KNO}_3) = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\rightarrow \underline{k = 0,083 \text{ min}^{-1}}$$

$$c(\text{KNO}_3) = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\rightarrow \underline{k = 0,078 \text{ min}^{-1}}$$

$$c(\text{KNO}_3) = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\rightarrow \underline{k = 0,077 \text{ min}^{-1}}$$

$$c(\text{KNO}_3) = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\rightarrow \underline{k = 0,0766 \text{ min}^{-1}}$$

$$c(\text{KNO}_3) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

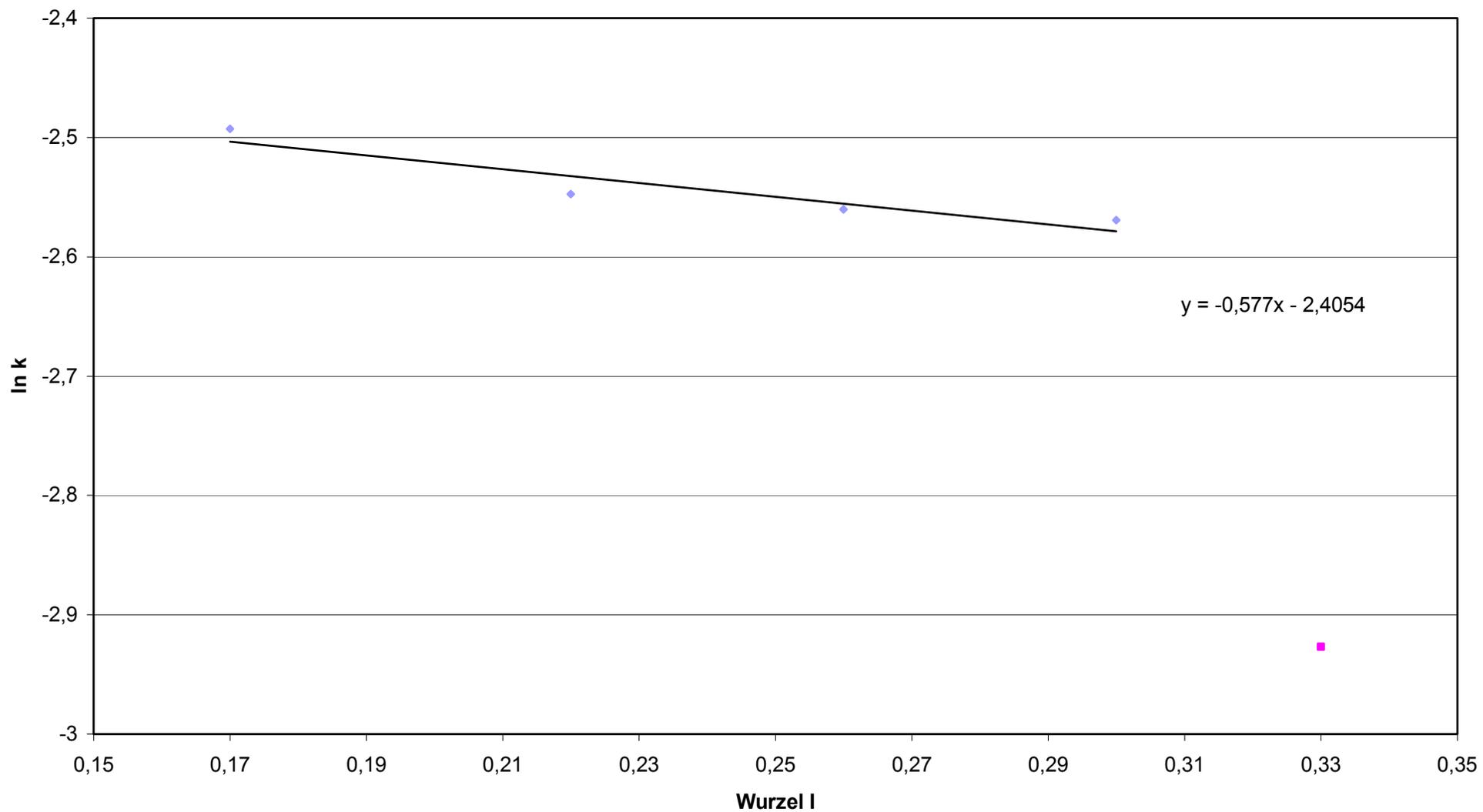
$$\rightarrow \underline{k = 0,0536 \text{ min}^{-1}}$$

Beispiel:

Berechnung von I für $c(\text{KNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i 1^2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-7} + (-1)^2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-7} + 1^2 \cdot 0,01 + (-1)^2 \cdot 0,01 + 1^2 \cdot 0,1 + (-1)^2 \cdot 0,1 = 0,11$$

Diagramm zur Bestimmung von A



Rote Bereiche markieren Messwerte, die aus der Auswertung entfernt wurden, da sie fehlerhaft sind.
Denn es gilt: z_R und z_Y sind die Ladung von R und Z; $z_R + z_Y$ ist die Ladung des aktivierten Komplexes.

Berechnung von A

$$\underbrace{\log k}_Y = \underbrace{2A \cdot z_R \cdot z_Y}_a \cdot \underbrace{\sqrt{I}}_X - \underbrace{\log(k_1 \cdot K \cdot c_Y)}_B$$

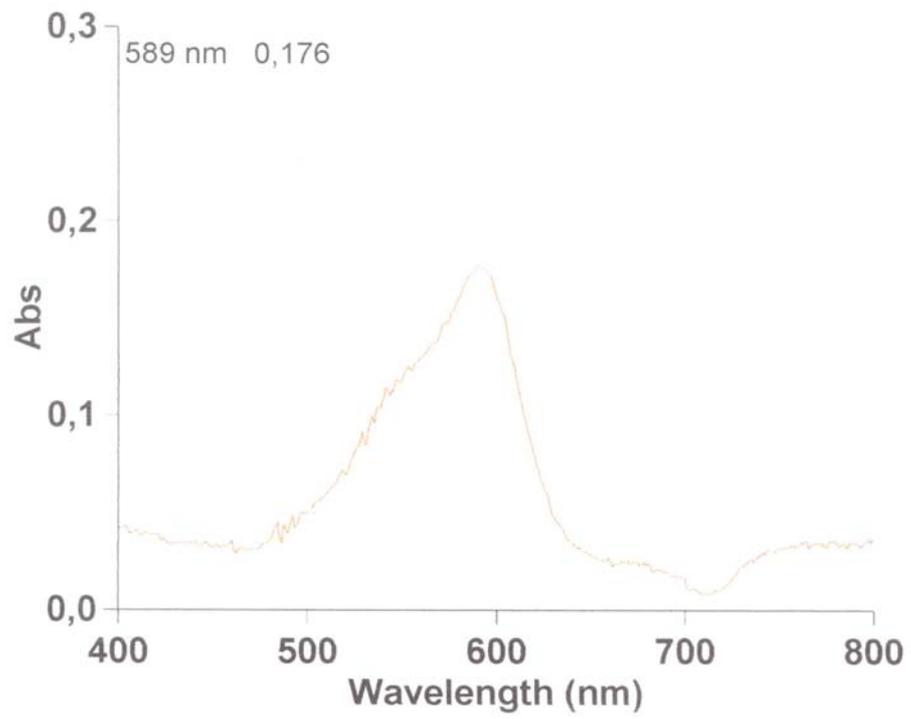
Die Geradengleichung lautet: $y = -0,577x - 2,4054$

Daraus folgt dann für A:

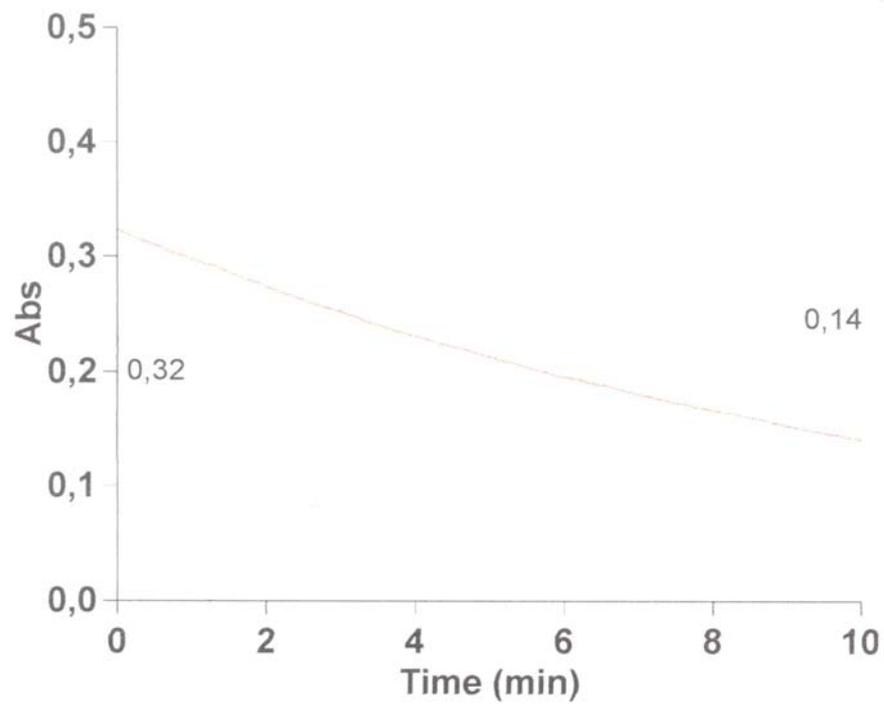
$$A = \frac{-0,577}{-2} = 0,2885 \cdot l^{\frac{1}{2}} \cdot mol^{\frac{-1}{2}}$$

6. Fehlerbetrachtung

Die verwendeten Lösungen könnten verunreinigt gewesen sein
Das verwendete destillierte Wasser könnte verunreinigt gewesen sein
Die verwendeten Küvetten könnten verunreinigt gewesen sein

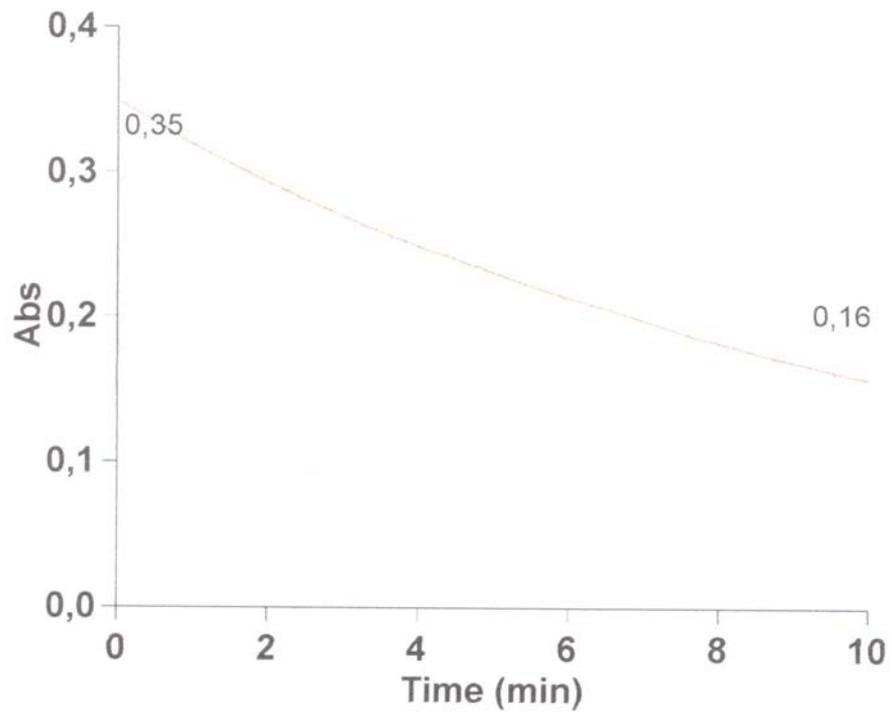


Absorptionsmaximum



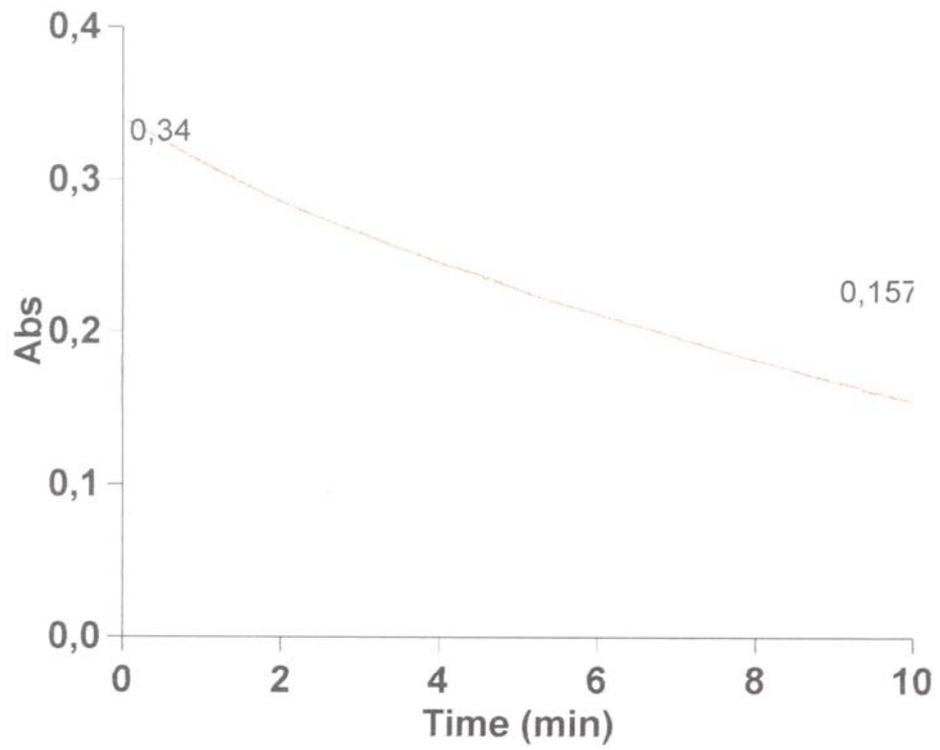
Kinetics Report Mo 24 Jun 12:25:48 PM 2002

Batch: C:\Eigene Dateien\AG Thiemann\Gruppe 12(22.4.)\0,02
Software version: 01.00(6)
Operator:



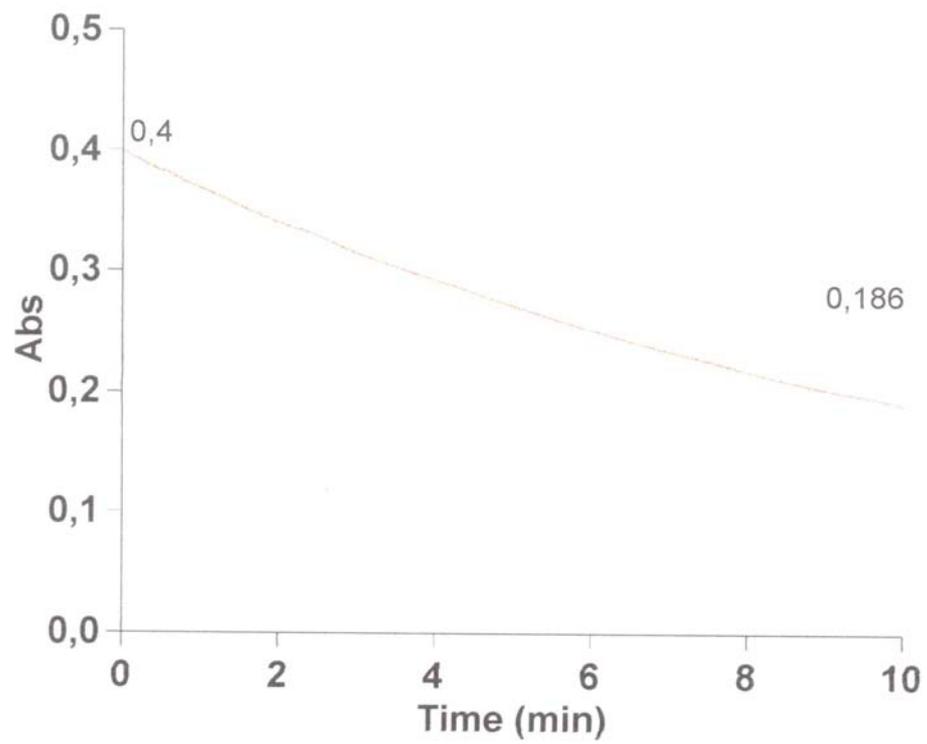
Kinetics Report Mo 24 Jun 12:58:49 PM 2002

Batch: C:\Eigene Dateien\AG Thiemann\Gruppe 12(22.4.)\0,04
Software version: 01.00(6)
Operator:



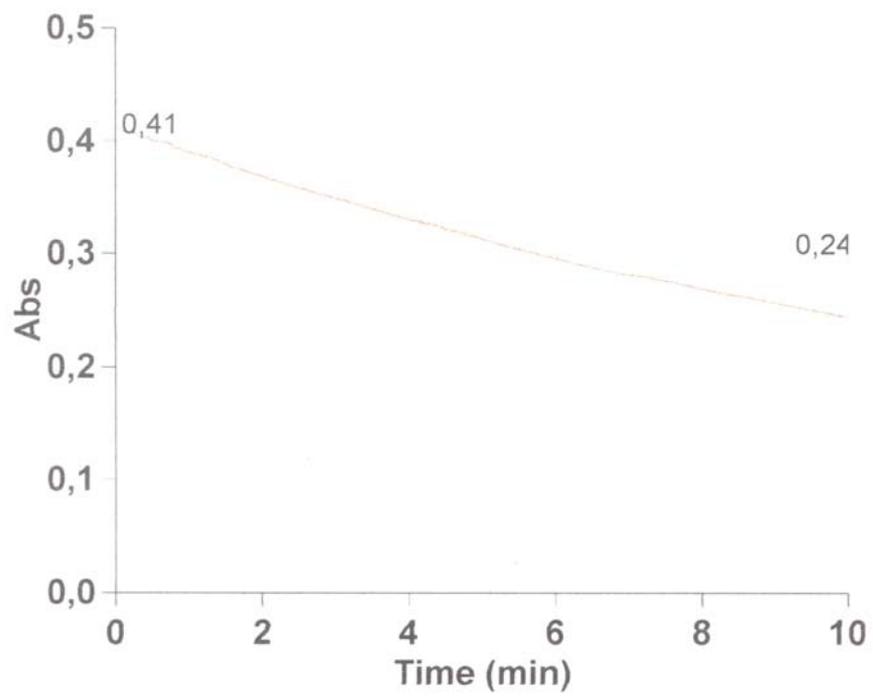
Kinetics Report Mo 24 Jun 12:44:11 PM 2002

Batch: C:\Eigene Dateien\AG Thiemann\Gruppe 12(22.4.)\0,06n
Software version: 01.00(6)
Operator:



Kinetics Report Mo 24 Jun 01:13:35 PM 2002

Batch: C:\Eigene Dateien\AG Thiemann\Gruppe 12(22.4.)\0,08
Software version: 01.00(6)
Operator:



Kinetics Report Mo 24 Jun 01:27:04 PM 2002

Batch: C:\Eigene Dateien\AG Thiemann\Gruppe 12(22.4.)\0,1
Software version: 01.00(6)
Operator: