

**Physikalisch-Chemisches Grundpraktikum**

**Kinetik und Transportphänomene**

# **Reaktionskinetik**

verantwortlich: Prof. Dr. R. Strey

Lehrstuhl für Physikalische Chemie I

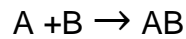
der Universität Köln

2009

# 1. Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik beschreibt die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion.

Als Beispielreaktion wird die Umwandlung der Stoffe A und B zu AB mit der Reaktionsgleichung



betrachtet.

Die Edukte A und B werden im Laufe der Reaktion in gleichem Maße verbraucht, ihre Konzentrationen nehmen ab, während die Konzentration des Produkts AB kontinuierlich zunimmt. In Abbildung 1 ist der Verlauf der Konzentrationen schematisch dargestellt.

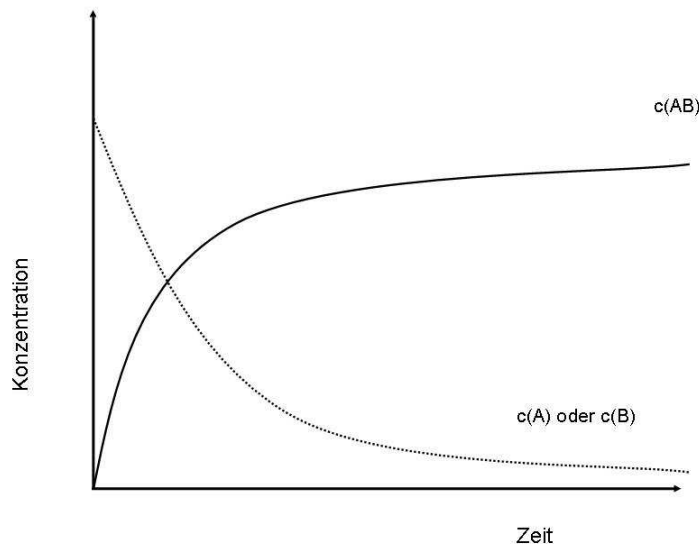


Abbildung 1: Konzentrationsverlauf der Edukte und des Produktes.

Die Geschwindigkeit  $v$  der Reaktion kann als Funktion der Stoffmenge  $n$  der jeweiligen Substanz in Abhängigkeit der Zeit  $t$  beschrieben werden.

$$v = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} = \frac{dn_{AB}}{dt}. \quad (1)$$

Für den Fall, dass es sich durchweg um flüssige Phasen handelt und die Gleichung  $c=n/V$  Bestand hat, kann Gleichung (1) auch als Funktion der Konzentration ausgedrückt werden:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[AB]}{dt}. \quad (2)$$

Berücksichtigt man die Stöchiometrie der an der Reaktion beteiligten Stoffe ergibt sich

$$v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_{AB}} \frac{d[AB]}{dt}. \quad (3)$$

Andererseits ist die Geschwindigkeit direkt proportional zu der Wahrscheinlichkeit, dass die Edukte eine Reaktion eingehen und hängt nur von der aktuellen Konzentration der Reaktionspartner ab.

Für die Reaktion



ist die Geschwindigkeit  $v$  also proportional zu den Konzentrationen  $[A]$  und  $[B]$ . Die Proportionalitätskonstante  $k$  wird als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet und ist die charakteristische Größe für die Geschwindigkeit einer Reaktion.

$$v = k[A][B]. \quad (5)$$

Aus Gleichung (1) und (5) ergibt sich das Geschwindigkeitsgesetz

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[AB]}{dt} = k[A][B]. \quad (6)$$

Dies gilt jedoch ausschließlich für Elementarreaktionen, also Einzelschritten einer Reaktion. Die meisten chemischen Reaktionen laufen über mehrere Einzelschritte ab, in diesem Fall kann die Geschwindigkeitsgleichung nicht direkt aus der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung bestimmt werden.

Die Bestimmung der Geschwindigkeit erfolgt, indem eine Hypothese über jeden einzelnen Reaktionsschritt aufgestellt wird und ihre Gültigkeit anhand eines Vergleichs des gemessenen Geschwindigkeitsverhaltens mit dem sich theoretisch ergebenden Verhalten überprüft wird. Die Vorhersage eines Reaktionsverlaufes ist somit nur dann aus der Reaktionsgleichung ersichtlich, wenn die Reaktionsgleichung für die Gesamtreaktion und für die Elementarreaktion identisch ist. Andernfalls muss die Gesamtreaktion in jeden Einzelschritt unterteilt werden und ein Geschwindigkeitsgesetz für jeden Teilschritt aufgestellt werden.

Die Kenntnis aller Faktoren, die eine Reaktion beeinflussen, lässt Rückschlüsse auf die Art des zugrunde liegenden Reaktionsprozesses zu.

### Reaktionsordnung

Charakteristisch für eine chemische Reaktion ist deren Reaktionsordnung. Diese gibt an, in welchem Maße die Reaktanten an der Reaktion beteiligt sind und ist definiert über die Potenz mit der die Konzentration eines Teilchens in das Geschwindigkeitsgesetz eingeht. Diese Potenz einer Substanz ist die Ordnung der Reaktion in Bezug auf dieses Teilchen. Die Summe der Exponenten der Konzentrationen wird als Reaktionsordnung der gesamten Reaktion bezeichnet, sie ist also abhängig (nicht identisch!) von der Anzahl der am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion beteiligten Teilchen. Reaktionsordnungen müssen nicht ganzzahlig sein, insbesondere Reaktionen in der Gasphase besitzen häufig gebrochene Reaktionsordnungen.

## Bestimmung der Reaktionsordnung

Die Reaktionsordnung muss empirisch bestimmt werden. Die allgemeine Form eines Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion zwischen zwei Teilchen lautet

$$v = k[A]^a[B]^b. \quad (7)$$

Die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ergibt sich nach

$$v_0 = k[A]_0^a \cdot [B]_0^b. \quad (8)$$

aus den Anfangskonzentrationen der Substanzen  $[A]_0$  und  $[B]_0$ . Logarithmieren der Gleichung führt zu

$$\log v_{A,0} = \log k + a \log [A]_0 + b \log [B]_0. \quad (9)$$

Verfolgt man die anfängliche Änderung der Konzentration einer Substanz so kann daraus die Reaktionsordnung bezüglich dieser Substanz bestimmt werden, vorausgesetzt die Konzentrationen aller anderen Stoffe werden in so hohem Überschuss eingesetzt, dass ihre Änderung zu Beginn der Reaktion als konstant angesehen werden kann.

Die Reaktionsordnung bezüglich der untersuchten Substanz ergibt sich aus der Steigung der doppellogarithmischen Auftragung der Anfangsgeschwindigkeit gegen die Konzentration dieser Substanz.

## Molekularität

Die Anzahl an Teilchen die tatsächlich an der Reaktion beteiligt sind wird durch die *Molekularität* angegeben. Bei einer unimolekularen Reaktion ist nur ein Teilchen beteiligt; es zerfällt, wird angebaut oder isomerisiert ohne Beteiligung eines Reaktionspartners. Bei einer bimolekularen Reaktion stoßen zwei Teilchen zusammen und tauschen Energie, Atome oder ganze Atomgruppen aus. Trimolekulare oder höher molekulare Reaktionen sind sehr selten, da dazu das Zusammentreffen von drei oder mehr Teilchen zum gleichen Zeitpunkt erforderlich ist. Die Molekularität bezieht sich immer auf eine Elementarreaktion.

## Bestimmung der Geschwindigkeitsgesetze

Zum Aufstellen der Geschwindigkeitsgesetze muss die Ordnung einer Reaktion bekannt sein.

### Reaktion 0. Ordnung

Bei einer Reaktion 0. Ordnung ist die Geschwindigkeit unabhängig (solange überhaupt Substanz vorhanden ist) von der Konzentration der untersuchten Substanz. Ein solcher Vorgang tritt bei einem atomaren Zerfall oder beispielsweise beim Alkoholabbau im Körper auf. Das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion



lautet:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k. \quad (10)$$

Zur Lösung dieser Gleichung werden die Variablen getrennt

$$-d[A] = k \cdot dt \quad (11)$$

und die Gleichung integriert und gelöst

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -d[A] = k \cdot \int_0^t dt. \quad (12)$$

Die Integrierte Form des Zeitgesetzes lautet somit

$$[A] = -kt + C, \quad (13)$$

wobei C eine Integrationskonstante ist. Diese erhält man aus der Anfangsbedingung: bei  $t=0$  gilt  $[A]=[A]_0$ , wenn  $[A]_0$  die Anfangskonzentration ist. Somit ist  $C= [A]_0$ ; das vollständige integrierte Geschwindigkeitsgesetz ist

$$[A] = -kt + [A]_0. \quad (14)$$

Eine Auftragung der Konzentration  $[A]$  gegen die Zeit führt zu einer Geraden mit der Steigung  $-k$ .

## Reaktion 1. Ordnung

Ist die Reaktion  $A \rightarrow P$  doch abhängig von der Anfangskonzentration handelt es sich um eine Reaktion 1. Ordnung.

Die Geschwindigkeitsgleichung lautet dann

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A]. \quad (15)$$

Nach der Variablentrennung ergibt sich

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt \quad (16)$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt. \quad (17)$$

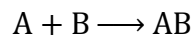
Nach Integration und Bestimmung der Integrationskonstante ergibt sich das Geschwindigkeitsgesetz

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0 \quad (18)$$

Die Auftragung von  $\ln[A]_t$  gegen die Zeit ergibt eine Gerade mit der Steigung  $-k$ . Bei einer Reaktion erster Ordnung sollten die Messpunkte bis zu einem Umsatz von 80-90% auf der Geraden liegen.

## Reaktion 2. Ordnung

Reagieren zwei Teilchen miteinander handelt es sich um eine Reaktion 2. Ordnung. Für den allgemeinen Fall einer Reaktion zwischen den Teilchen A und B



ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[AB]}{dt} = k[A][B]. \quad (19)$$

Da bei einer Reaktion 2. Ordnung die Reaktanten in gleichem Maße verbraucht werden, lässt sich die Gleichung (19) auf eine Unbekannte reduzieren.

$$v = -\frac{dX}{dt} = k([A]_0 - X)([B]_0 - X). \quad (20)$$

Dabei ist X die Umsatzvariable, die die Abnahme von [A] und [B] darstellt.  $X_t = [A]_0 - [A]_t = [B]_0 - [B]_t$

Nach Trennung der Variablen und Partialbruchzerlegung lässt sich Gleichung (20) integrieren.

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0 - X_t}{[B]_0 - X_t} = kt + C \quad (21)$$

Durch die Anfangsbedingungen bei  $t=0$  ist  $X_t=0$  ergibt sich die Integrationskonstante C zu

$$C = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} \quad (22)$$

Die vollständige Gleichung lautet somit

$$\ln \frac{[A]_t - [B]_0}{[B]_t - [A]_0} = ([B]_0 - [A]_0)kt \quad (23)$$

Unter Berücksichtigung von  $[A]_t = [A]_0 - X_t$  sowie  $[B]_t = [B]_0 - X_t$

$$\ln \frac{[A]_0 - X_t}{[B]_0 - X_t} = ([B]_0 - [A]_0)kt + \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} \quad (24)$$

Die Auftragung von  $\ln \frac{[A]_t - [B]_0}{[B]_t - [A]_0}$  gegen die Zeit ergibt eine Gerade mit der Steigung  $([B]_0 - [A]_0)k$ .

### Spezialfall: gleiche Anfangskonzentrationen von [A] und [B]

Für den Spezialfall, dass die Anfangskonzentrationen von A und B gleich sind oder zwei gleiche Teilchen miteinander reagieren vereinfacht sich Gleichung (19) zu

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[AB]}{dt} = k[A]^2. \quad (25)$$

Variablentrennung und Integration ergibt dann

$$\frac{1}{[A]} = kt + C. \quad (26)$$

Für die Anfangsbedingungen  $t_0=$  gilt  $[A]=[A]_0$  ergibt sich  $C = \frac{1}{[A]_0}$

Das vollständig integrierte Zeitgesetz lautet in diesem Fall

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}. \quad (27)$$

Eine Auftragung von  $\frac{1}{[A]}$  gegen die Zeit ergibt eine Gerade mit der Steigung  $k$ .

### Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten

Eine Reaktion (ausgenommen Reaktionen 0. Ordnung) finden statt, wenn Teilchen bei einem Zusammenstoß genügend Energie mitbringen um sich zu verbinden. Die Energie, die übertragen wird ist abhängig von der kinetischen Energie und der Flugrichtung, die beide Teilchen zu diesem Zeitpunkt besitzen. Es führen nur solche Stöße zu einer Reaktion, bei der ein Mindestmaß an Energie (Aktivierungsenergie  $E_A$ ) übertragen wird. Somit erfolgt nur bei einem Bruchteil aller Zusammenstöße eine chemische Reaktion. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Stoß zu einer Reaktion führt hängt in erster Linie von der Höhe der Aktivierungsenergie und von der Temperatur  $T$  der Systems ab.

### Arrheniusgleichung

In den meisten Fällen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu. Aus empirischen Beobachtungen geht hervor, dass sich die Temperaturabhängigkeit der meisten Reaktionen durch die Arrheniusgleichung (Gleichungen (28) und (29)) bestimmen lässt.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (28)$$

oder

$$k = Ae^{-E_A/RT} \quad (29)$$

Mit  $R$  der Gaskonstanten und  $A$  einem präexponentiellen Faktor.

Demnach erhält man durch die Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  eine Gerade mit der Steigung  $-E_A/R$  und dem Y-Achsenabschnitt  $\ln A$ . Wird also die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, lässt sich -in den meisten Fällen- daraus die Aktivierungsenergie errechnen.

## Stoßtheorie

In den wenigen Fällen, in denen die Temperaturabhängigkeit nicht durch die Arrheniusgleichung beschrieben werden kann, muss auf die Stoßtheorie zurück gegriffen werden. Für eine Reaktion in der Gasphase geht die Stoßtheorie von zwei Annahmen aus: die Reaktionsgeschwindigkeit ist sowohl proportional zu der Anzahl der Stöße, die die Reaktionspartner untereinander erleiden, als auch zur Wahrscheinlichkeit, dass bei einem Stoß genügend Energie vorhanden ist damit die Reaktion erfolgen kann. Ein Stoß führt also nur dann zu einer Reaktion, wenn die kinetische Energie, mit der sich die Stoßpartner einander nähern, mindestens den Wert  $E_A$  erreicht. Nach der Boltzmann- Verteilung ist bei der Temperatur der Anteil der Stöße mit der Mindestenergie von  $E_A$  (und somit die Wahrscheinlichkeit, dass eine Reaktion stattfindet) proportional zu  $e^{-E_A/RT}$ .

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = Z e^{-E_A/RT} \quad (30)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gemäß Gleichung (5) proportional zu den Konzentrationen, der an der Reaktion beteiligten Substanzen und kann durch  $k[A][B]$  ersetzt werden;  $Z$ , die Anzahl aller Stöße pro Volumeneinheit ist ebenfalls proportional zu den Konzentrationen und kann durch  $Z = A[A][B]$  ersetzt werden. Dadurch ergibt sich aus der Boltzmann- Verteilung wieder die Arrheniusgleichung.

Die allgemeine Formel ergibt sich aus folgender Definition von  $E_A$ :

$$E_A = RT^2(\partial \ln k / \partial T)_v. \quad (31)$$

Mit ihrer Hilfe kann die Aktivierungsenergie bei beliebiger Temperatur aus der Steigung der Kurve von  $\ln k$  gegen  $1/T$  ermittelt werden, auch wenn dabei keine Gerade erhalten wird.

Hängt die Aktivierungsenergie nicht von der Temperatur ab, kann die Gleichung mit der Beziehung  $d(1/T) = -dT/T^2$  umgeformt werden zu

$$E_A = -R d \ln k / d(1/T). \quad (32)$$

Angenommen  $E_A$  ist konstant, geht Gleichung (32) durch Integration wiederum in die Arrheniusgleichung über.

Aus Gleichung (32) ist ersichtlich, dass die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten umso stärker ist, je größer die Aktivierungsenergie ist.

## Lichtabsorption

Zur Aufklärung einer chemischen Reaktion wird die Änderung der Konzentrationen der dabei beteiligten Substanzen verfolgt. Eine, in den meisten Fällen anwendbare Methode, ist die spektroskopische Untersuchung. Dabei wird das von der Probe absorbierte Licht gemessen.

Eine Änderung der Konzentration einer Substanz kann dazu führen, dass das Licht einer, für die Substanzspezifischen Wellenlänge unterschiedlich stark absorbiert wird. Liegt diese Wellenlänge im ultravioletten oder sichtbaren Bereich, wie in dem hier zu untersuchenden Fall bei Malachitgrün, spricht man von UV/VIS- Spektroskopie.



Fällt Licht mit der Intensität  $I$  durch eine Probe der Dicke  $dx$ , so ist die Abnahme der Intensität  $dI$  proportional zu der Schichtdicke  $dx$ , zur Konzentration der in der Probe befindlichen Substanz  $[A]$  und der ursprünglichen Intensität  $I$ .

Es gilt

$$dI = -\alpha[A]I dx \quad (33)$$

mit  $\alpha$  als Proportionalitätskoeffizienten. Durch Zerlegung der Variablen und Integration von  $I_A$  (Intensität, mit der der Strahl in die Probe eingedrungen ist) und  $I_E$ , der Intensität, mit der der Strahl die Probe der Dicke  $l$  verlässt, erhält man:

$$\int_{I_A}^{I_E} \frac{dI}{I} = - \int_0^l \alpha[A] dx. \quad (34)$$

Vorausgesetzt die Konzentration ist überall in der Probe gleich, hängt  $[A]$  nicht von  $x$  ab, und durch Integration ergibt sich das Lambert- Beersche Gesetz:

$$I_E = I_A \cdot e^{-\alpha[A]l}. \quad (35)$$

Aus der Gleichung wird deutlich, dass die Intensität sowohl exponentiell mit der Dicke der Probe, als auch exponentiell mit der Konzentration abnimmt. Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  kann durch die Beziehung  $\alpha/\ln 10 = \alpha/2.303 = \epsilon$  in den *molaren Absorptionskoeffizienten*  $\epsilon$  überführt werden.

Häufige Schreibweisen des Lambert- Beerschen Gesetzes lauten somit auch:

$$I_E = I_A \cdot 10^{-\epsilon[A]l} \quad \text{oder} \quad E = \log\left(\frac{I_E}{I_A}\right) = -\epsilon[A]l \quad (36)$$

Dabei ist  $E$  die Extinktion. Der molare Absorptionskoeffizient  $\epsilon$  (auch Extinktionskoeffizient) ist stoffspezifisch und abhängig von der Frequenz des durchstrahlenden Lichtes ab. Die Dimension ist  $1/(\text{Konzentration} \cdot \text{Länge})$ .

### Isosbestischer Punkt

Verschwindet bei einer chemischen Reaktion die Substanz  $S_1$  mit der Anfangskonzentration  $c_0$  und entsteht bei dieser Reaktion entsprechend der Abnahme von  $S_1$  die Substanz  $S_2$ , so gilt für die Extinktion  $E$  zur Zeit  $t$ .

$$E = \epsilon_1 c d + \epsilon_2 (c_0 - c)d \quad (37)$$

oder

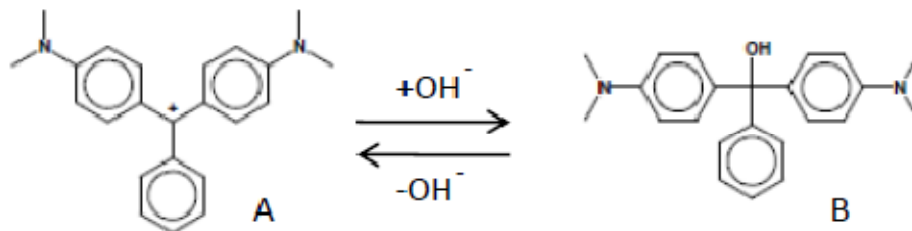
$$E = d[c(\epsilon_1 - \epsilon_2) + c_0\epsilon_2] \quad (38)$$

$\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  sind die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten von  $S_1$  und  $S_2$ ,  $c$  die Konzentration von  $S_1$  zur Zeit  $t$ ,  $d$  ist die Küvettdicke. Zeigen die beiden Substanzen unabhängig voneinander im  $E(\lambda)$ - Spektrum jeweils nur ein Absorptionsmaximum ( $S_1$  bei  $\lambda_1$ ;  $S_2$  bei  $\lambda_2$ ), so entsprechen die beiden Maxima in einem Spektrum, welches zur Zeit  $t$  während der Reaktion aufgenommen wird, den jeweiligen Konzentrationen von  $S_1$  und  $S_2$ .  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  sind frequenzabhängig; sie nehmen Werte zwischen 0 und einem Maximalwert (bei  $\lambda_1$  bzw.  $\lambda_2$ ) an. Somit muss es eine Wellenlänge geben, bei der  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  gleich groß sind. Bei dieser Wellenlänge  $\lambda_{\text{isosb.}}$  ist nach (38)  $E$  unabhängig von  $c$  (also unabhängig von den Konzentrationen der Substanzen  $S_1$  und  $S_2$ ).

Überlagert man die  $E(\lambda)$ - Kurven bei vorgegebenem  $c_0$  und  $d$ , so schneiden sie sich unabhängig von  $c$  bei  $\lambda_{\text{isosb.}}$  ( $\lambda_1 < \lambda_{\text{isosb.}} < \lambda_2$ ).  $\lambda_{\text{isosb.}}$  ist die isosbestische Wellenlänge. Den Schnittpunkt der Kurven bei  $\lambda_{\text{isosb.}}$  im  $E(\lambda)$ - Diagramm nennt man den isosbestischen Punkt.

## 2. Untersuchte Systeme

In wässriger Lösung reagiert Malachitgrün (A) mit  $\text{OH}^-$ -Ionen zur Carbinolbase (B).



Das Gleichgewicht zwischen A und B wird durch die Erhöhung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration zur Carbinolbase hin verschoben. Bei  $\text{pH} \geq 10$  liegt das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite von B. Für die Reaktion gilt dann:



$k_1$  ist hierbei die Geschwindigkeitskonstante für die Umsetzung mit den  $\text{OH}^-$ -Ionen. Außerdem reagieren die Lösemittelmoleküle mit A



In der Lösung liegen die Wassermoleküle allerdings in so großem Überschuss vor, so dass deren Konzentration  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  in die Reaktionskonstante  $k_2$  einbezogen werden kann. Für die Reaktionsgeschwindigkeit erhält man:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{dc}{dt} = k_1 c_{\text{OH}^-} + k_2 c \\ &= (k_1 c_{\text{OH}^-} + k_2) c \end{aligned} \quad (41)$$

$c$  bedeutet die Konzentration an Malachitgrün zur Zeit  $t$ .

Hält man die  $\text{OH}^-$ -Ionen Konzentration während der Reaktion konstant, gilt mit

$$k = k_1 c_{\text{OH}^-} + k_2 \quad (42)$$

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (43)$$

Durch Integration ergibt sich

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k(t - t_0) \quad (44)$$

$c_0$  bedeutet die Konzentration des Malachitgrüns zur Zeit  $t_0$ .

Malachitgrün besitzt eine starke Absorption im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, die Carbinolbase ist farblos. Die Konzentrationsabnahme lässt sich spektralphotometrisch gut verfolgen. Für die Lichtabsorption gilt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung (36)) und Gleichung (44):

$$\log \frac{E}{E_0} = -\frac{k}{2.303}(t - t_0) \quad (45)$$

Gleichung (45) gilt nur unter der Voraussetzung, dass bei der Wellenlänge, bei der  $E$  gemessen wird, nur die Substanz A, nicht aber die Substanz B absorbiert.  $E$  bedeutet die Extinktion zur Zeit  $t$ ,  $E_0$  die zur Zeit  $t_0$ .

### 3. Aufgaben

1. Ermittlung des isosbestischen Punktes.
2. Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten einer Solvolysreaktion aus der Extinktionsabnahme eines Farbstoffes mithilfe eines Photometers.

### 4. Experimenteller Teil

- A) Die Farbstofflösung (Malachitgrünlösung) wird in die Messküvette bis etwa 1/10 der Gesamthöhe einpipettiert, mit einer Pufferlösung (pH= 10) aufgefüllt, mit dem Küvettedeckel verschlossen und geschüttelt. Dabei ist darauf zu achten die Küvette zu jedem Zeitpunkt ausschließliche an den matten Seiten zu berühren. Die Lösung wird 5 mal im Abstand von jeweils 10 Minuten gemessen (Messbereich:  $\lambda=400-800$  nm). Man bestimmt daraus die für die Extinktionsabnahme günstigste Wellenlänge (Begründung!).
- B) Bei der unter A) bestimmten Wellenlänge soll mithilfe des Photometers die Extinktionsveränderung von Malachitgrün in einer Pufferlösung mit bestimmtem pH-Wert verfolgt werden. Dazu wird die ermittelte günstigste Wellenlänge am Photometer fest eingestellt und die Extinktion gegen die Zeit (20s Intervall) über 15 min gemessen. Der Versuch wird jeweils für die 5 pH-Werte 10,0; 10,3; 10,6; 11,0 und 11,3 durchgeführt.

Für die Pufferlösungen wird zu 20 ml einer 0,2 Lösung von Borsäure in Wasser so viel KOH (1 m Lösung) zugegeben, bis der jeweils gewünschte pH-Wert erreicht wird. Der pH-Wert wird dazu mit einem vorher zu kalibrierenden pH- Meter gemessen.

Damit alle Lösungen die gleiche Ionenstärke besitzen, wird zusätzlich so viel 1 m KCl- Lösung zugefügt, dass in allen Fällen die Gesamtmenge an KOH + KCl gleich ist.

## 5. Auswertung

### A) Bestimmung des isosbestischen Punktes

Aus der graphischen Auftragung der Extinktion gegen die Wellenlänge sollen der isosbestische Punkt und die Wellenlänge der maximalen Extinktion bestimmt werden.

### B) Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Einzelreaktionen

Aus der zeitlichen Änderung der Extinktion erhält man nach Gleichung (45) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  für eine gegebene  $\text{OH}^-$ -Konzentration. Die Geschwindigkeitskonstante, die für die verschiedenen  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen berechnet wurden, werden gegen  $c_{\text{OH}^-}$  aufgetragen. Daraus sollen die in Kapitel 2 definierten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  ermittelt werden.

## 6. Literatur

P. W: Atkins

Physikalische Chemie

VHC, Weinheim 1998

G. Wedler

Lehrbuch der Physikalischen Chemie

VHC, Weinheim 1997

G: M. Barrow

Physikalische Chemie I und III

Bohmann, Vieweg, Braunschweig, Heidelberg 1985

E.A. Moelwyn- Hughes

Physikalische Chemie

Thieme Verlag, Stuttgart 1070

H.- D. Försterling, H. Kuhn

Praxis der Physikalischen Chemie

VHC, Weinheim 1991