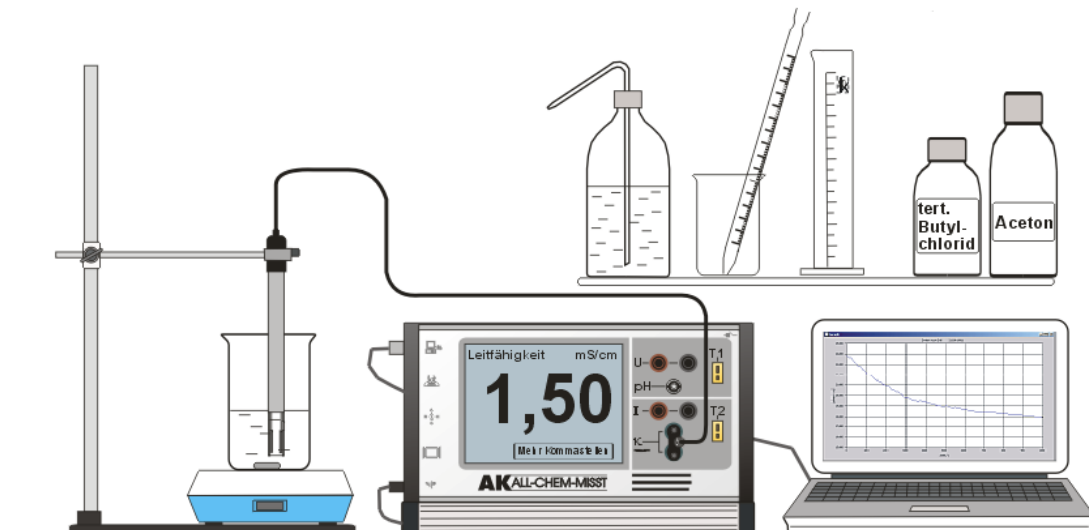


**Prinzip:** Die Hydrolyse von tert. Butylchlorid in wässriger Lösung kann mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung verfolgt werden, da dabei Oxonium- und Chloridionen entstehen. Der Versuch wird über einen gewissen Zeitraum verfolgt und die Daten unter reaktionskinetischen Gesichtspunkten ausgewertet.

### Versuchsaufbau:






### Materialliste:

#### Geräte:

- |                               |                          |
|-------------------------------|--------------------------|
| 1 ALL-CHEM-MISST II/ Netzteil | 1 Messpipette, 5 mL      |
| 1 Computer                    | 1 Stativ                 |
| 1 USB/serielles Kabel         | 1 Muffe                  |
| 1 LF-Elektrode                | 1 Elektrodenklemme       |
| 1 Becherglas, 150 mL          | 1 Magnetrührer           |
| 1 „Spülbecherglas“, 250 mL    | 1 Rührfisch              |
| 1 Messzylinder, 100 mL        | Evtl. pneumatische Wanne |

#### Chemikalien:

- tert. Butylchlorid, (c= 0.1 mol/L in Aceton) 
- 1,1 mL 2-Chlor-2-methyl-propan in 100 mL Lösung (Aceton) 
- Aceton 
- Wasser

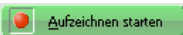



### Vorbereitung des Versuches:

- Die Geräte entsprechend der Zeichnung bereitstellen. Will man einen Einfluss der Temperatur ausschließen, kann man eine große pneumatische Wanne mit entsprechend temperiertem Wasser auf den Magnetrührer stellen.
- Die Bananenstecker der LF- Elektrode in die entsprechenden LF-Buchsen stecken.
- Mit Hilfe des Messzylinders 90 mL dest. Wasser und mit Hilfe der Pipette 10 mL Aceton (als Lösungsvermittler) in das Becherglas füllen, den Rührmagneten zugeben und das Becherglas auf den Magnetrührer stellen.

### Computerprogramm: AK Analytik 32. NET (→ Schnellstarter → ALL-CHEM-MISST\_II 1-Kanal)

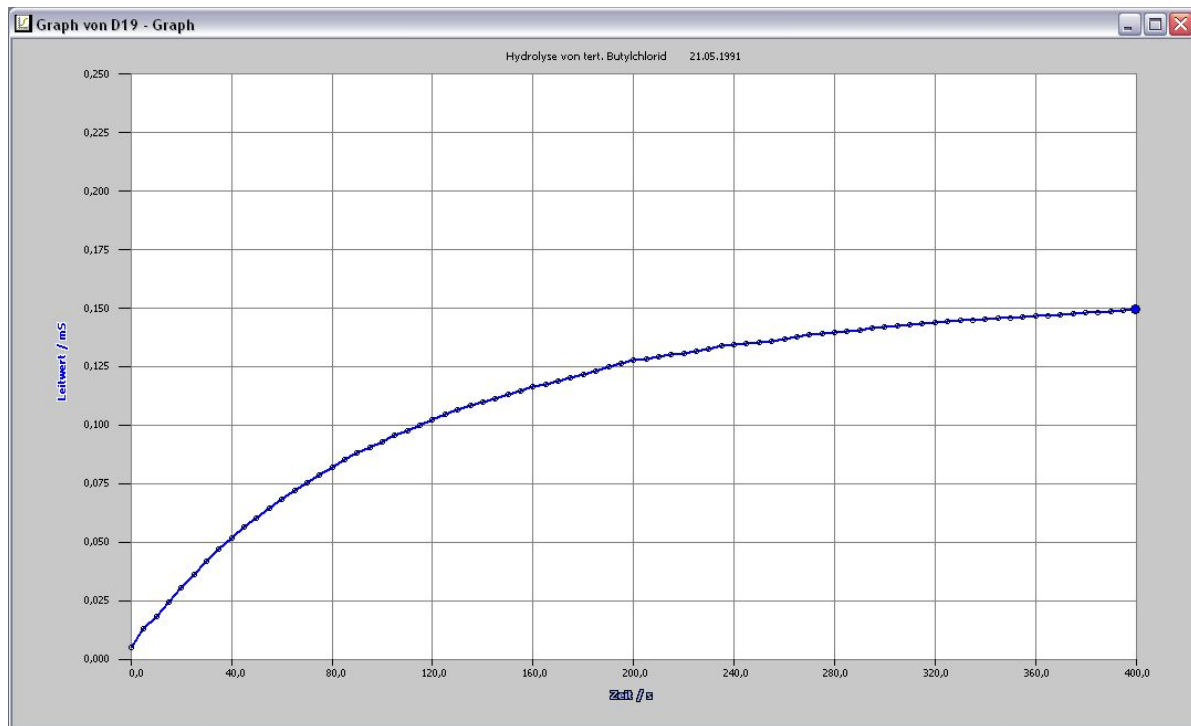
Angezeigte Messgröße: <b>Leitwert</b>	Kanal	$\kappa$ (LF)	
Für Grafik <b>0 - 10 mS</b>	Bei Zeitintervall:	<b>5 s</b>	Gesamtzeit (für Grafik) : <b>400 s</b>
<b>Messung über Zeit</b>			<b>Direkt zur Messung</b>

### Durchführung des Versuches:

- Mit Hilfe der 1 mL Pipette 0,8 mL t-Butylchlorid - Lösung in das Becherglas pipettieren und dabei die Messung mit Klick auf  oder mit der Taste  starten.
- Die Messung ca. 1500 Sekunden mit Klick auf  oder mit der Taste  beenden.

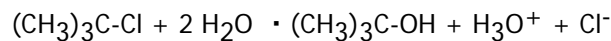
**Achtung:** Man lässt die Probe noch etwa 30 Minuten lang stehen oder erwärmt sie vorsichtig auf etwa 40 - 50 °C und lässt sie dann auf die Ausgangstemperatur wieder abkühlen. Messen sie dann erneut den Leitwert und notieren Sie diesen: Für die Rechnung benötigen Sie auch den Leitwert beim Start (evtl. aus der Tabelle)

Leitwert für $t = \infty$ : $\kappa_{\infty}$ :                      mS
---



### Auswertung des Versuches

Bei der Hydrolyse von tert. Butylchlorid entstehen tert. Butylalkohol und Salzsäure bzw. Oxoniumionen; d.h. die Leitfähigkeit steigt.



Aus der Leitfähigkeitszunahme, die auf die frei werdenden  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{Cl}^-$  Ionen zurückzuführen ist, lässt sich die jeweilige Konzentration des tert. Butylchlorids (BC) nach folgender Gleichung berechnen

$$c(\text{BC}) = \frac{\kappa_\infty - \kappa}{\kappa_\infty - \kappa_0} \cdot c(\text{BC}_{\text{Start}})$$

### Berechnung der Konzentration an tert. Butylchlorid:

Beispielwerte:  $\kappa_0 = 0,005 \text{ mS/cm}$ ,  $\kappa_\infty = 0,155 \text{ mS/cm}$ ,  $c(\text{BC}_{\text{Start}}) = 0,8 \text{ mol/L}$

Umrechnung aufrufen mit  oder im Hauptmenü: ⇒ Rechnen ⇒ „Umrechnen mit einzugebender Funktion“				
Bei: <u>Eigene Funktion</u> den Term eingeben oder einfach <u>Beispiel</u> verwenden: $Y = ((.155 - YA) / (.155 - .005)) * 0.8$				
<input checked="" type="checkbox"/> OK	Was wollen Sie mit der soeben erzeugten Datenreihe tun? <u>Weitere Formatierungen</u>			Skalierung
y-Achse	Obergrenze: <b>1,0</b>	Messgröße: <b>Konzentration</b>	Einheit: <b>mol/L</b>	Nachkommastellen: <b>3</b>
<input checked="" type="checkbox"/> OK	Als neue Datenreihe anlegen Ja in einen neuen Graphen einzeichnen			<input checked="" type="checkbox"/> OK

**Vorschläge zur Bestimmung der Reaktionsordnung (Automatik für Kinetik):**

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion erster Ordnung lautet:

$$v = - \frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c^1$$

Durch Integration der Gleichung erhält man eine e-Funktion:

$$c_t = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

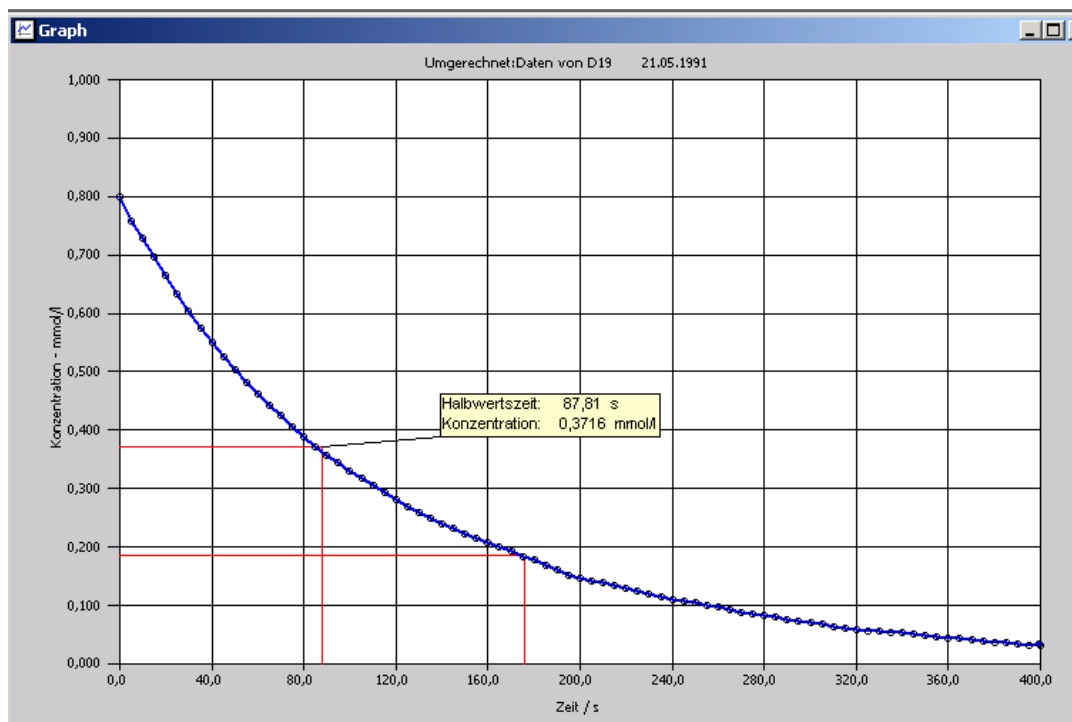
Setzt man für  $c_t$  den Wert  $c_0/2$  ein, so erhält man

$$\frac{c_0}{2} = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t_{1/2}}$$

durch Umformen und Logarithmieren:

$$\ln(2) = t_{1/2} \cdot k_1 \quad \Rightarrow \quad k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

Im Hauptmenü: ⇒ Auswerten ⇒ „Automatik für Kinetik“		Bestätigen mit <input checked="" type="checkbox"/> OK	
Der Rechner gibt die Summe der Fehlerquadrate an. Der kleinste Wert ist hier bei 1.Ordnung			
Einzeichnen der Funktion: <input checked="" type="checkbox"/> Zeichnen	Eintragen der Halbwertszeit: <input checked="" type="checkbox"/> Beschriften	Ende: <input checked="" type="checkbox"/> Fertig	
Als neue Datenreihe anlegen	Ja, in den selben Graphen einzeichnen	<input checked="" type="checkbox"/> OK	



Sie erhalten als Zusatzinformation Angabe der Summe der Fehlerquadrate für die einzelnen Ordnungen. Dieser Wert muss möglichst klein sein. (Hier 1.Ordnung )

Test: Beim doppelten Wert (hier:  $2 \times 87,8 \text{ s} = 175,6 \text{ s}$ ) muss die Hälfte der Hälfte reagiert haben, d.h. der Punkt für  $c/4$  muss auf dem Graphen liegen.

Geschwindigkeitskonstante aus der Halbwertszeit:  $k_1 = \ln(2) / t_{1/2} = 0,6931/87,81 \text{ s} = 0,00789 \text{ s}^{-1}$

Weitere Vorschläge:

### Auswertung nach Reaktion 1. Ordnung




Durch Integration der Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktion erster Ordnung (vorige Seite) erhält man

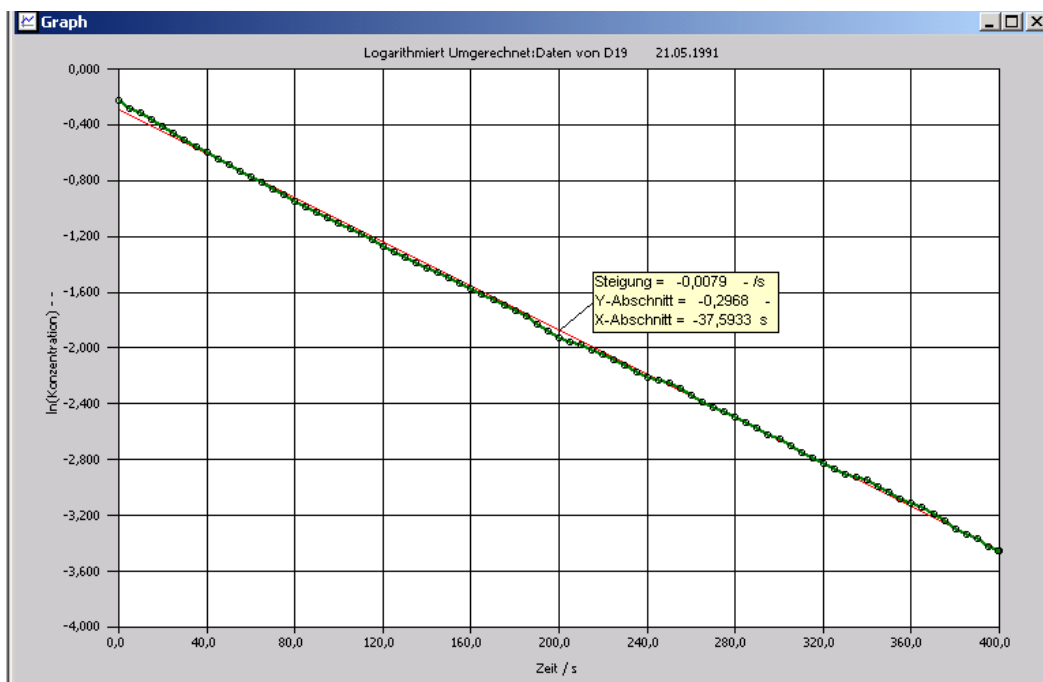
$$c_t = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

das bedeutet, bei Reaktionen erster Ordnung nimmt die Konzentration des Edukts exponentiell mit der Zeit ab. Logarithmiert man die Gleichung (6), so erhält man.:

$$\ln c_t = \ln c_0 - k_1 \cdot t$$

Trägt man  $\ln c$  gegen  $t$  auf, so muss sich eine Gerade ergeben:

Umrechnung aufrufen mit  oder im Hauptmenü: $\Rightarrow$ Rechnen $\Rightarrow$ „Umrechnen mit einzugebender Funktion“
Bei: Was wollen Sie tun? „Kinetik: Logarithmieren (ln(Y))“ <input checked="" type="checkbox"/> <b>OK</b> Weiter: <input checked="" type="checkbox"/> <b>OK</b>
Einzeichnen der Ausgleichsgeraden:  <b>Zeichnen</b> Eintragen der Werte:  <b>Beschriften</b> Ende: <input checked="" type="checkbox"/> <b>Fertig</b>



Die Geschwindigkeitskonstante entspricht der Steigung:  $k_1 = m = 0.0079 \text{ s}^{-1}$ .

Sie können den recht guten Korrelationskoeffizienten ( $-0.9997$ ) notieren.

**Auswertung nach Reaktion 2. Ordnung**

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion zweiter Ordnung lautet:

$$v = - \frac{dc}{dt} = k_2 \cdot c^2$$












Durch Integration der Gleichung erhält man

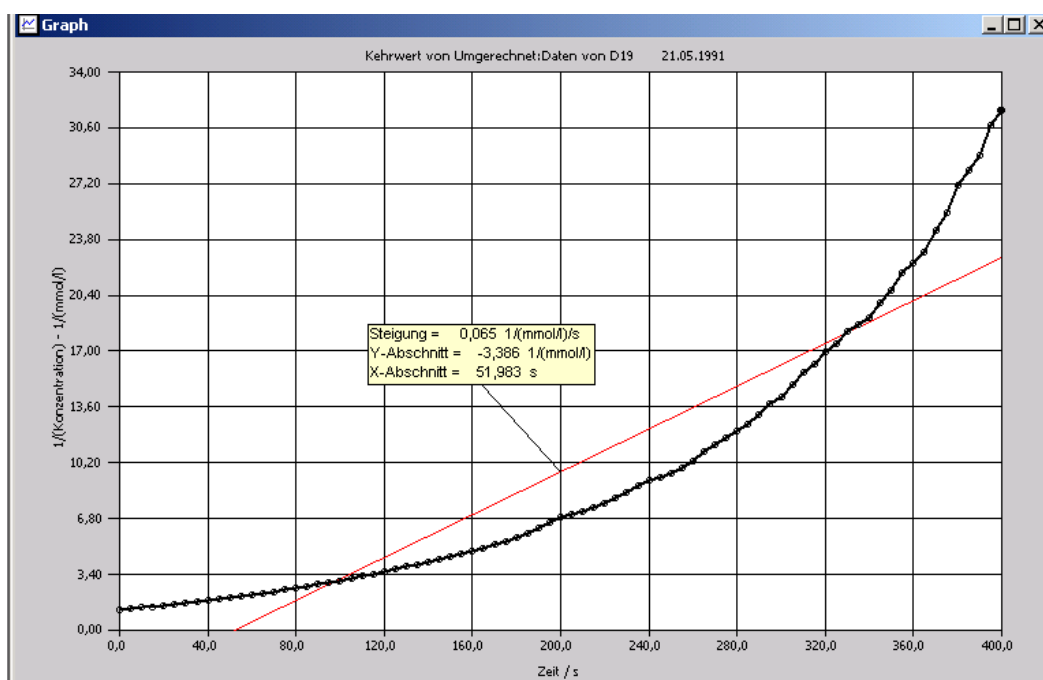
$$\frac{c_0}{c_t} = k_2 \cdot c_0 \cdot t + 1$$

Formt man die Gleichung um, so erhält man:

$$\frac{1}{c_t} = k_2 \cdot t + \frac{1}{c_0}$$

Trägt man  $1/c$  (y-Achse) gegen  $t$  (x-Achse) auf, müsste es beim Vorliegen einer Reaktion zweiter Ordnung eine Gerade ergeben. Man zeichnet eine Ausgleichsgerade und ermittelt die Steigung dieser Geraden.

Umrechnung aufrufen mit  oder im Hauptmenü: $\Rightarrow$ Rechnen $\Rightarrow$ „Umrechnen mit einzugebender Funktion“
Was wollen Sie tun? „Kinetik: Kehrwert der Y-Werte“   und:  
Einzeichnen der Ausgleichsgeraden:   Eintragen der Werte:   Ende:  



Sie können am Korrelationskoeffizienten (0.931) sehen, dass eine Reaktion zweiter Ordnung ausscheidet.

**Literatur:** F. Kappenberg; Computer im Chemieunterricht 1988 , S. 144 Verlag Dr. Flad, Stuttgart