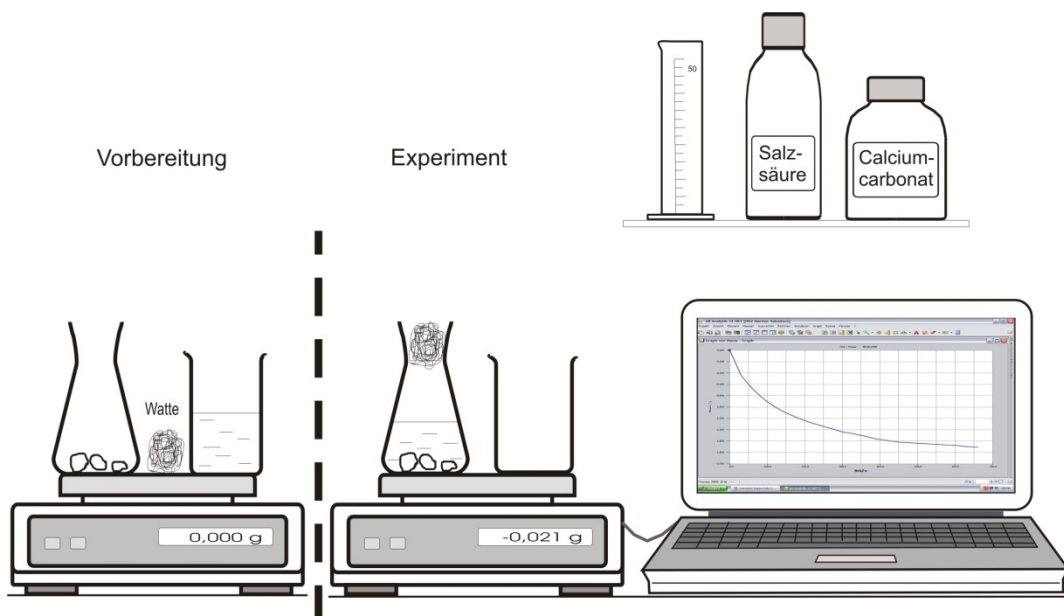




Prinzip

Marmor reagiert mit Salzsäure. Das dabei entweichende Kohlenstoffdioxid führt zu einem Massenverlust, der über eine bestimmte Zeit verfolgt und unter reaktionskinetischen Aspekten ausgewertet wird.

Aufbau  
und  
Vorbe-  
reitung



Benötigte Geräte

- USB-/serielles Kabel
- Computer
- Wattebausch / Trichter
- elektr. Waage 300g, 0,01g

- Erlenmeyerkolben, 100 mL
- Messzylinder, 50 mL
- Becherglas, 50 mL

Verwendete Chemikalien

- Marmor (feinere Stückchen)
- Marmor (4-5 Stückchen)
- Salzsäure,  $c = 2,0 \text{ mol/L}$



Vorbereitung des Versuchs

- ▶ Die Waage mit Hilfe des Kabels mit dem Computer verbinden.
- ▶ Ca. 20 g Marmor abwiegen und in den Erlenmeyerkolben geben.
- ▶ 40 mL der Salzsäure in das 50 mL Becherglas einfüllen.
- ▶ Erlenmeyerkolben, Becherglas und Wattebausch oder Trichter auf die Waage stellen (sie müssen frei auf der Waagschale stehen!) und die Waage tarieren. Damit ist die „Anfangsmasse“  $m = 0,000\text{g}$ .

Vorbereitung am Computer

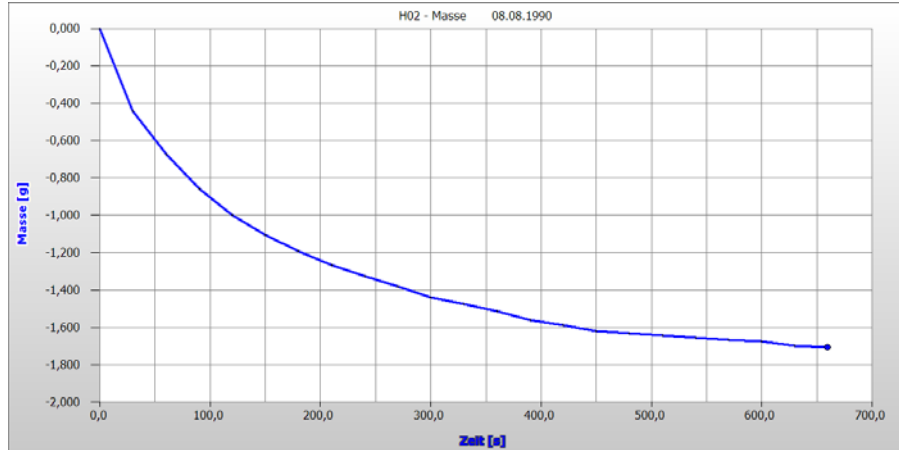
- ▶ **AK Analytik 11** starten; **Messen** mit **Geräte-Schnellstarter App** **Waagen App**
- ▶ Waage auswählen z. B. **Sartorius AccuLab**
- ▶ Anweisungen befolgen und 'abhaken' **Weiter**
- ▶ Auf welche Weise möchten Sie messen: **Auf Zeit**
- ▶ Zeitintervall: **2** s, Gesamtzeit (Grafik): **700** s
- ▶ Darstellung im Graphen: **-2 - 0** g **Weiter**

Durch-  
führung

- ▶ Die Salzsäure aus dem Becherglas in den Erlenmeyerkolben gießen und den Erlenmeyerkolben mit dem Wattebausch oder Trichter verschließen.
- ▶ Gleichzeitig mit **Aufzeichnen** oder mit der 's'-Taste die Messwertspeicherung starten.
- ▶ Nach ca. 700 s die **Messung beenden** beenden. Bei feineren Stücken dauert die Messung etwa 250 s.
- ▶ Wollen Sie direkt die nächste Messung durchführen? **Nein**
- ▶ **Korrektur:** Der erste Wert (bei 0 s) ist durch das Eingießen verfälscht. Da aber vorher tariert wurde, muss er 0,000 g betragen. Er wird vor dem eigentlichen Abspeichern korrigiert:

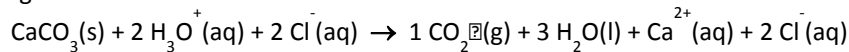


- ▶ Hauptmenü: **AK Analytik 11** Start Messung **Favoriten** Auswerten Hinzufügen **Tabelle**
- ▶ Bei dem y- Wert vom Wertepaar Nr. 1 **0,0**
- ▶ **Projekt** **Speichern unter**
- ▶ Projektnamen eingeben (hier: Beispiel) **Mein erstes Projekt** und **Akzeptieren**



**Umrechnen von Masse (CO<sub>2</sub>) auf Konzentration (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)**

Reaktionsgleichung:



Aus dem Massenverlust, der durch das entweichende Kohlenstoffdioxid (pro 1 mol CO<sub>2</sub> reagieren 2 mol H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) entsteht, lässt sich die jeweilige neue Stoffmengenkonzentration der Salzsäure berechnen.

1. Berechnung der **CO<sub>2</sub>-Stoffmenge**: Masse / molare Masse:  $n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2)/M(\text{CO}_2)$   
(Achtung: gemessen wurde eine Massenabnahme. Für die Stoffmenge (CO<sub>2</sub>) die Massen mit -1 multiplizieren!)
2. Berechnung der **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Stoffmenge**: Anfangsstoffmenge – doppelte Stoffmenge(CO<sub>2</sub>)  
= Anfangskonzentration (HCl) · Volumen (HCl) - 2 · n(CO<sub>2</sub>)  $n(\text{H}_3\text{O}^+) = (c_0(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot V_0(\text{H}_3\text{O}^+)) - 2 \cdot n(\text{CO}_2)$
3. Berechnung der **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Konzentration**: Stoffmenge/Volumen  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{H}_3\text{O}^+)/V_0(\text{H}_3\text{O}^+)$

Alles drei Gleichungen zusammengeführt ergibt:

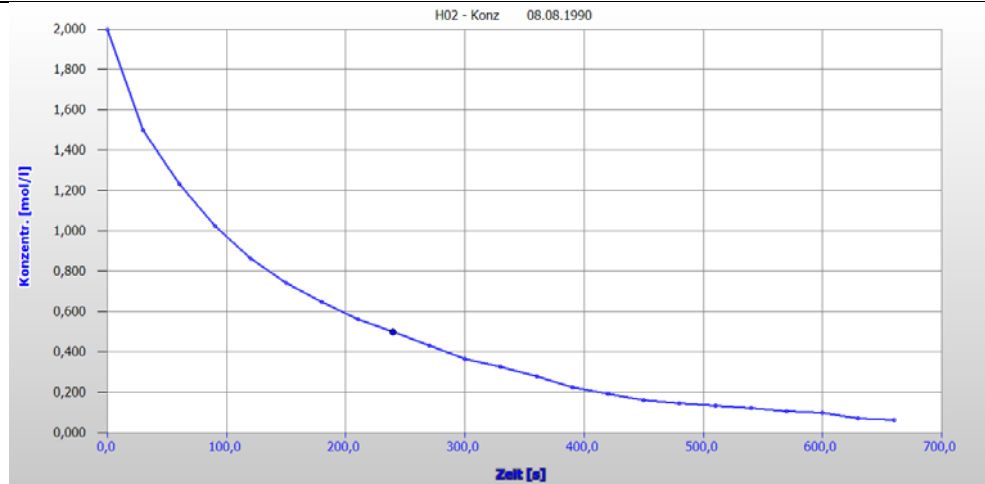
$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_0(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{c_0(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot V_0(\text{H}_3\text{O}^+) - 2 \cdot \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)}}{V_0(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

Hierbei sind gegeben:  $c_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 2.00 \text{ mol/L}$ ,  $V_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.04 \text{ L}$  (= 40 mL) und  $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol}$

- ▶ Hauptmenü: **AK Analytik 11** Start Messung Favoriten **Auswerten** Hinzufügen **Daten umrechnen**
- ▶ **Umrechnen mit einzugebender Funktion** **Eigene Funktion eingeben**
- ▶ **Klicken um Beispiel zu laden** **(2.0\*.04-(2\*(-YA/44)))/0.04** ? **OK**
- ▶ **Klick auf das Farbpalaettensymbol**
- ▶ y- Obergrenze: **2** y-Messgröße: **Konzentration** Einheit **mol/L** y- Untergrenze: **0**
- ▶ **Akzeptieren** **Neue Datenreihe** **In aktuellen Graphen einzeichnen** **Akzeptieren**
- ▶ **Projekt** **Speichern unter**
- ▶ Projektnamen eingeben (hier: Beispiel) **Marmor-Salzsäure** und **Akzeptieren**

**Das ist die Ausgangsdatenreihe für die Auswertungen .**

**Auswertung**



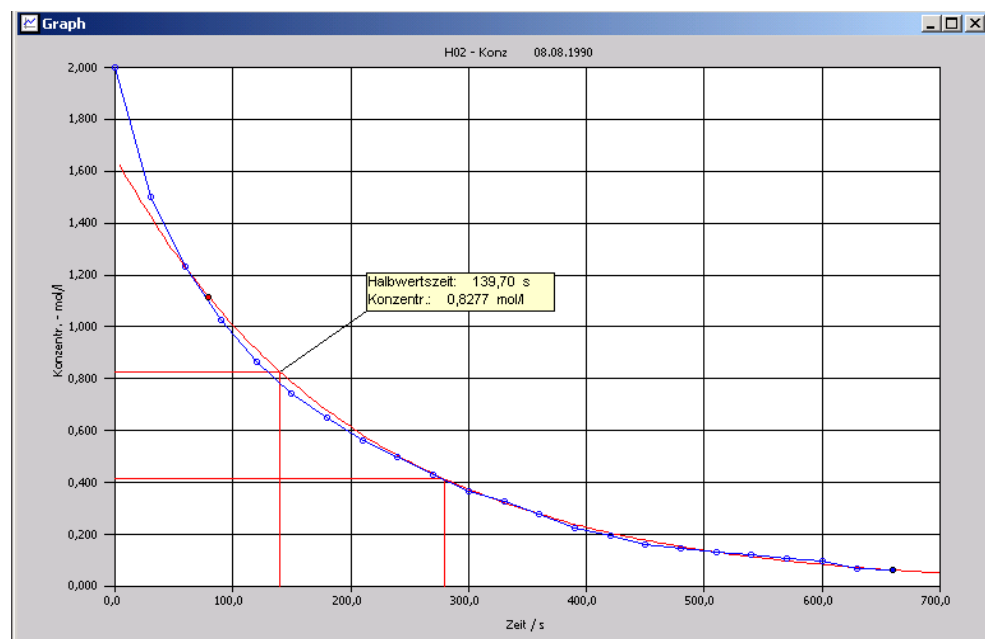
### Bestimmung der Reaktionsordnung:

#### 1. Vorschlag: „Automatik für Kinetik“

Das Programm AK Labor enthält ein Feature zur Bestimmung der Reaktionsordnung. So kann in eine beliebige Datenreihe (hier: Konzentration gegen Zeit) mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eingerechnet werden, ob es sich eher um eine Reaktion nullter, erster oder zweiter Ordnung handelt. Die Ordnung mit der besten Näherung wird mit einem Punkt versehen.

**Ausgangsdatereihe ist die Datenreihe mit der Konzentration – sie muss geladen und gewählt sein.**

- ▶ Hauptmenü: **AK Analytik 11** Start Messung Favoriten **Auswerten** Hinzufügen weitere Ausw
- ▶ **Automatik für Kinetik**
- ▶ Der Rechner gibt die Summe der Fehlerquadrate an. Der kleinste Wert ist hier bei 1.Ordnung
- ▶ (evtl. Position ändern) und
- ▶ **Neue Datenreihe** In aktuellen Graphen einzeichnen



#### Zusatz

#### Zusätzlicher Test auf „Reaktion erster Ordnung“:

Setzt man die Halbwertszeit ( $t = 140\text{s}$ ) als neuen Startpunkt, dann muss beim doppelten Wert ( $t = 280\text{s}$ ) die Hälfte der Hälfte reagiert haben, d.h. der Punkt für  $c_0/4$  muss wie der für  $c_0/2$  auch auf dem Graphen liegen!!



**Auswertung nach Reaktion 0. Ordnung**

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion nullter Ordnung (**Exponent der Konzentration = 0**) bzw. die integrierte Form lautet:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_0 \cdot c^0 \quad \rightarrow \quad c_t = c_0 - k_0 \cdot t$$

Trägt man die Konzentration  $c$  gegen die Zeit  $t$  auf, so müsste sich eine Gerade ergeben.  
(Das ist auf der vorigen Seite nicht der Fall!)

**Weitere Auswertung nach Reaktion 1. Ordnung**

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion erster Ordnung (**Exponent der Konzentration = 1**) bzw. die integrierte Form lautet:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c^1 \quad (A) \quad \rightarrow \quad c_t = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (B)$$

Setzt man in die integrierte Form für  $c_t$  den Wert  $c_0/2$  ein, so erhält man durch Umformen und Logarithmieren schließlich:

$$\frac{c_0}{2} = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t_{1/2}} \quad \rightarrow \quad \ln(2) = t_{1/2} \cdot k_1 \quad \rightarrow \quad k_1 = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \quad (C)$$

1. Aus der Halbwertszeit des Beispiels (siehe vorige Seite) ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante:  
 $k_1 = \ln(2) / t_{1/2} = 0.6931 / 139,7 \text{ s} = 0.00496 \text{ s}^{-1}$

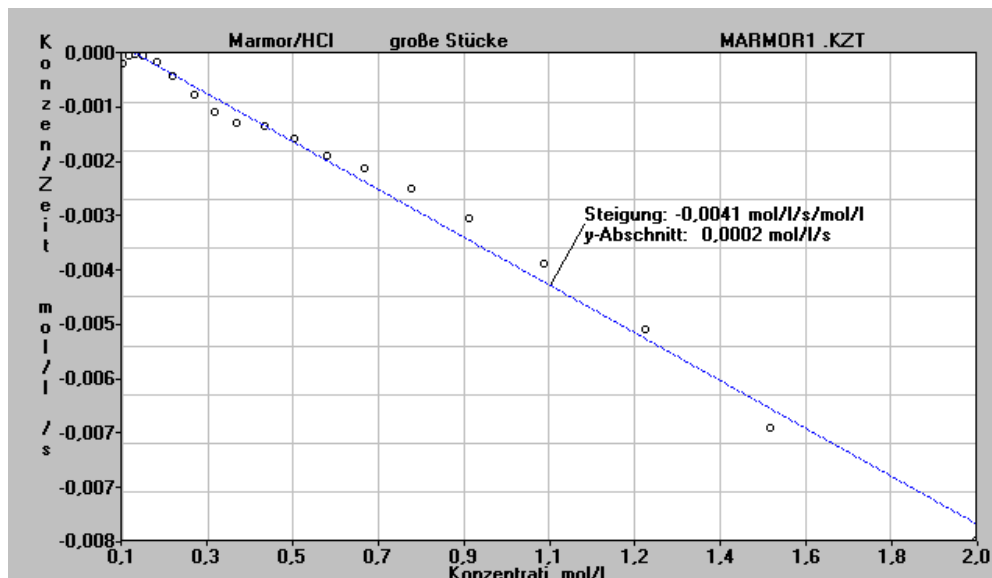
**2. Der Graph  $dc/dt$  (y-Achse) gegen  $c$  (x-Achse)**

Die obige Gleichung (A) ist die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion erster Ordnung. Das bedeutet:  
Der Graph der Steigung gegen die Konzentration müsste eine Gerade geben.

**Achtung:** Da die Konzentration  $c$  sowohl in dem Ausdruck „ $dc$ “ als auch im dem Ausdruck „ $c$ “ vorkommt, wird die Auswertung sehr unruhig. Es hilft etwas, wenn man die  $y$ -Werte vorher glättet (in folgendem Fall: 1-mal geschehen).

**Ausgangsdatereihe ist die Datenreihe mit der Konzentration – sie muss gewählt sein.**

- ▶ Hauptmenü: **AK Analytik 11** Start Messung Favoriten **Auswerten** Hinzufügen **Daten umrechnen**
- ▶ **Glätten der Werte** Wie oft soll geglättet werden? **1x** Was soll geglättet werden? **y-Werte** **OK**
- ▶ **In neuen Graphen einzeichnen** **Akzeptieren** dann
- ▶ Hauptmenü: **Daten umrechnen**
- ▶ **Umrechnen mit einzugebender Funktion** **Kinetik: Steigung als y-Werte / y-Werte als x-Werte** **OK**
- ▶ **In neuen Graphen einzeichnen** **Akzeptieren**
- ▶ **Zeichnen** und **Beschriften** (evtl. Position ändern) und **Fertig**





Die Geschwindigkeitskonstante entspricht der Steigung  $m$ :  $k_1 = 0.0041 \text{ s}^{-1}$   
 Man sieht noch die Schwankungen aber mit etwas gutem Willen ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen.  
 Günstiger ist meist die Auswertung über den Logarithmus (nächste Seite).

### 3. Logarithmieren

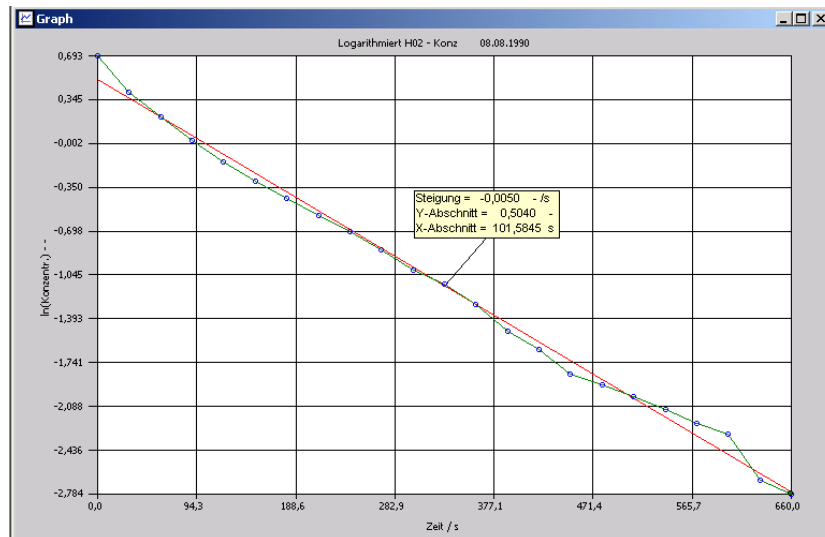
Logarithmiert man die integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktion erster Ordnung (B) so erhält man:

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

Trägt man  $\ln c$  gegen  $t$  auf, so müsste sich eine Gerade ergeben.

(Ausgangsdatereihe ist wieder die Datenreihe mit der Konzentration – sie muss gewählt sein.)

- ▶ Hauptmenü: **AK Analytik 11** Start Messung Favoriten **Auswerten** Hinzufügen **Daten umrechnen**
- ▶ **Umrechnen mit einzugebender Funktion** **Kinetik: Logarithmieren der y-Werte** **OK**
- ▶ **Neue Datenreihe** **In neuen Graphen einzeichnen** **Akzeptieren**
- ▶ **Zeichnen** und **Beschriften** (evtl. Position ändern) und **Fertig**



Die Geschwindigkeitskonstante entspricht der Steigung  $m$ :  $k_1 = 0.0050 \text{ s}^{-1}$ .  
 Sie sehen auch den recht guten Korrelationskoeffizienten (-0.997).



Auswertung nach Reaktion 2. Ordnung

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion zweiter Ordnung (**Exponent der Konzentration = 2**) bzw. die integrierte Form lautet:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_2 \cdot c^2 \quad \rightarrow \quad \frac{c_0}{c_t} = k_2 \cdot c_0 \cdot t + 1$$

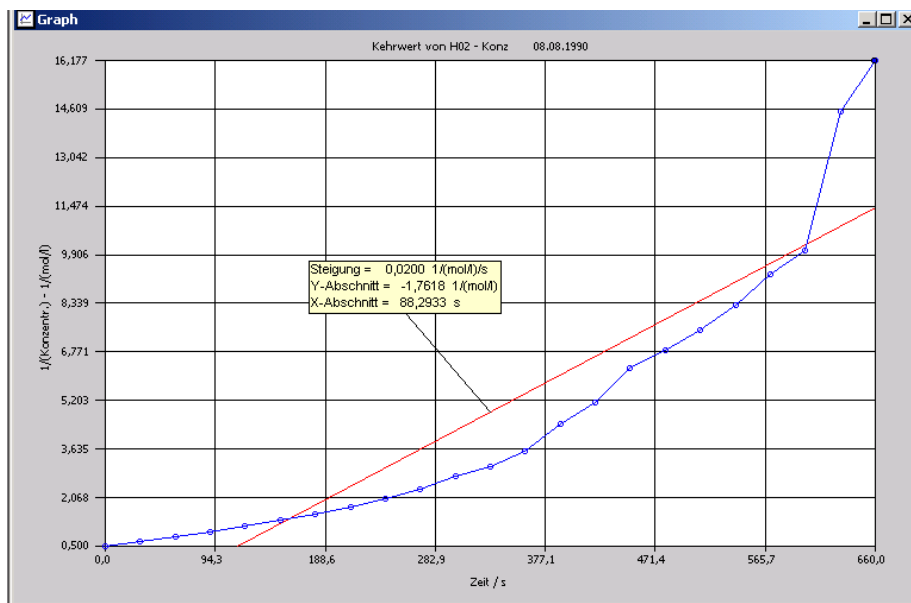
Formt man die integrierte Form um, so erhält man:

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

Der Graph  $1/c$  (y-Achse) gegen  $t$  (x-Achse), müsste eine Gerade ergeben.

(Ausgangsdatereihe ist die Datenreihe mit der Konzentration – sie muss gewählt sein.)

- ▶ Hauptmenü: **AK Analytik 11** Start Messung Favoriten **Auswerten** Hinzufügen **Daten umrechnen**
- ▶ **Umrechnen mit einzugebender Funktion** **Kinetik: Kehrwert der y-Werte** **OK**
- ▶ **Neue Datenreihe** **In neuen Graphen einzeichnen** **Akzeptieren**
- ▶ **Zeichnen** und **Beschriften** (evtl. Position ändern) und **Fertig**



Hier liegt wohl keine Reaktion zweiter Ordnung vor.

Beachten:

Entsorgung: Ausguss / Abfalleimer

Literatur: K. Dehnert et al., Allgemeine Chemie, Seite 72, Schroedel Verlag, Hannover 1979