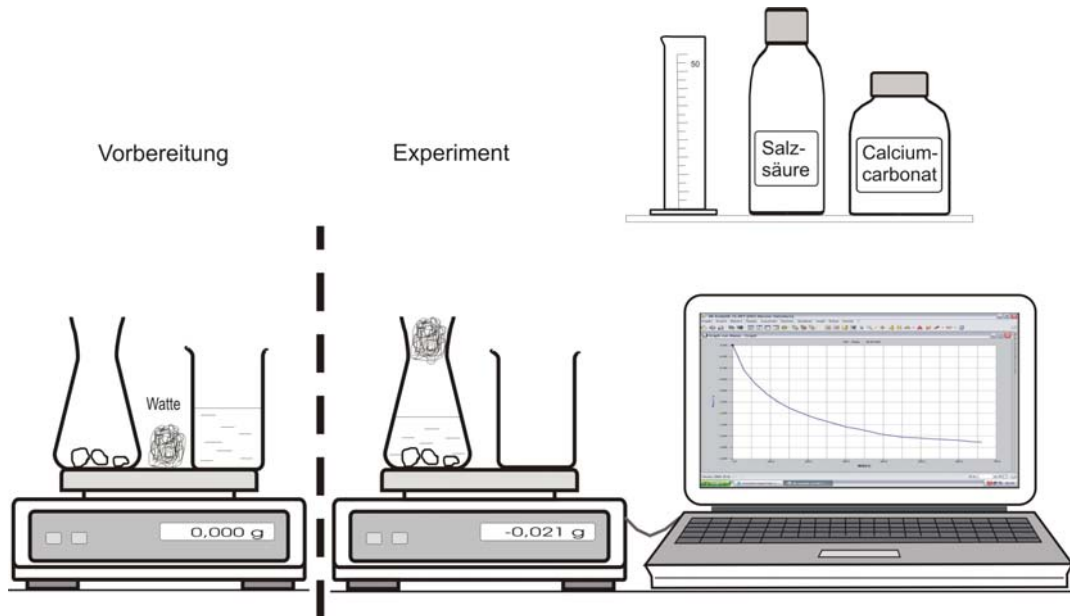


**Prinzip:** Marmor reagiert mit Salzsäure. Das dabei entweichende Kohlenstoffdioxid führt zu einem Massenverlust, der über eine bestimmte Zeit verfolgt und unter reaktionskinetischen Aspekten ausgewertet wird.

**Versuchsaufbau:**



**Materialliste:**

**Geräte:**

- 1 Computer
- 1 elektronische Waage
- 1 Serielles(oder USB) Kabel
- 1 Wattebausch / Trichter

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

**Chemikalien:**

- Marmor (feinere Stückchen)
- Marmor (4- 5 Stückchen)
- Salzsäure (c = 2,0 mol/L)

**Vorbereitung des Versuches:**

- 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 Wagschale stehen!) und die Waage tariieren. Damit ist die „Anfangsmasse“ genau = 0.00g.

**Computerprogramm: AK Analytik 32.NET (→ Schnellstarter → Sartorius Waage)**

Angezeigte Messgröße: <b>Masse</b>		
Für Grafik <b>-2,0 - 0 g</b>	Bei Zeitintervall: <b>10 s</b>	Gesamtzeit (für Grafik) : <b>700 s</b>
<b>Messung über Zeit</b>		<b>Direkt zur Messung</b>

**Durchführung des Versuches:**

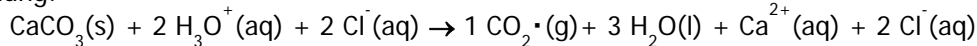
- Die Salzsäure aus dem Becherglas in den Erlenmeyerkolben gießen und dabei die Messung mit Klick auf oder mit der Taste **S** starten. Den Erlenmeyerkolben mit dem Wattebausch oder Trichter verschließen.
- Die Messung bei großen Stücken nach ca. 700 Sekunden mit Klick auf oder mit der Taste **Esc** beenden. Bei feineren Stücken dauert die Messung etwa 250 Sekunden.

**Korrektur:** Der erste Wert (bei 0 s) ist durch das Eingießen verfälscht. Da aber vorher tariiert wurde, muss er 0,00 g betragen. Er wird vor dem eigentlichen Abspeichern korrigiert.

Tabelle (Datenreihe) aufrufen mit  oder im Hauptmenü: ⇒Ansicht ⇒ „Nur Datenreihe“
Doppelklick auf den 1. Y-Wert und dafür „0“ eingeben. Dann „Raus klicken“! ⇒ Projekt speichern

## Auswertung des Versuches

Reaktionsgleichung:



Aus dem Massenverlust, der durch das entweichende Kohlenstoffdioxid (pro 1 mol  $\text{CO}_2$  reagieren 2 mol  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) entsteht, lässt sich die jeweilige neue Stoffmengenkonzentration der Salzsäure berechnen.

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

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

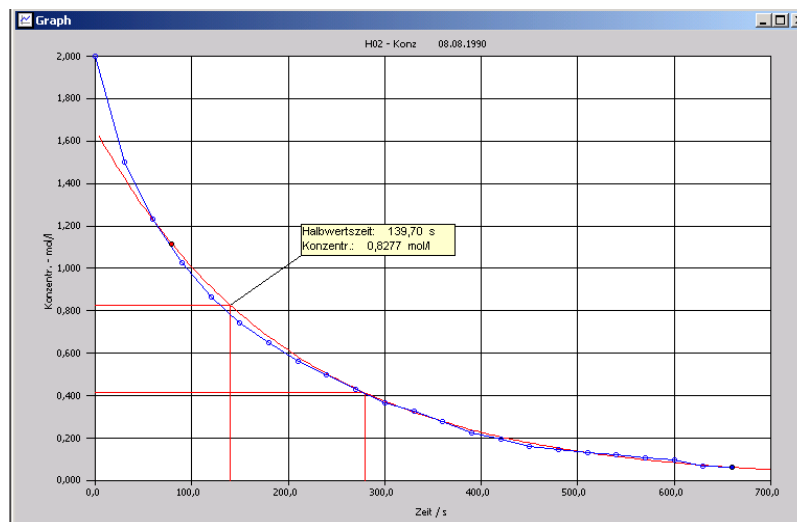
Hierbei sind gegeben:  $c_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 2.00 \text{ mol/L}$ ,  $V_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.04 \text{ L}$  (= 40 mL) und  $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol}$

Umrechnung aufrufen mit  oder im Hauptmenü: $\Rightarrow$ Rechnen $\Rightarrow$ „Umrechnen mit einzugebender Funktion“			
Bei: <u>Eigene Funktion</u> den Term eingeben oder einfach <u>Beispiel verwenden</u> : $Y = (2.00 \cdot 0.04 - (2 \cdot (-YA/44))) / 0.04$			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>OK</b>	Was wollen Sie mit der soeben erzeugten Datenreihe tun? <u>Weitere Formatierungen</u>		<input type="checkbox"/> <b>Skalierung</b>
y-Achse	Obergrenze: <b>2.0</b>	Messgröße: <b>Konzentration</b>	Einheit: <b>mol/L</b>
			Untergrenze: <b>0.0</b>
<input checked="" type="checkbox"/> <b>OK</b>	Als neue Datenreihe anlegen    Ja in einen neuen Graphen einzeichnen		<input checked="" type="checkbox"/> <b>OK</b>

## Vorschläge zur Bestimmung der Reaktionsordnung: „Automatik für Kinetik“

Das Programm AK Analytik 32.NET 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. (**Ausgangsdatenreihe ist die Datenreihe mit der Konzentration – sie muss gewählt sein.**)

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



## Zusätzlicher Test auf „Reaktion erster Ordnung“:

Man setzt 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 – wie auf der vorigen Seite – die Konzentration c gegen die Zeit t auf, so müsste sich eine Gerade ergeben. (Das ist hier ja nicht der Fall!)

**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 (vorige Seite) ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante:

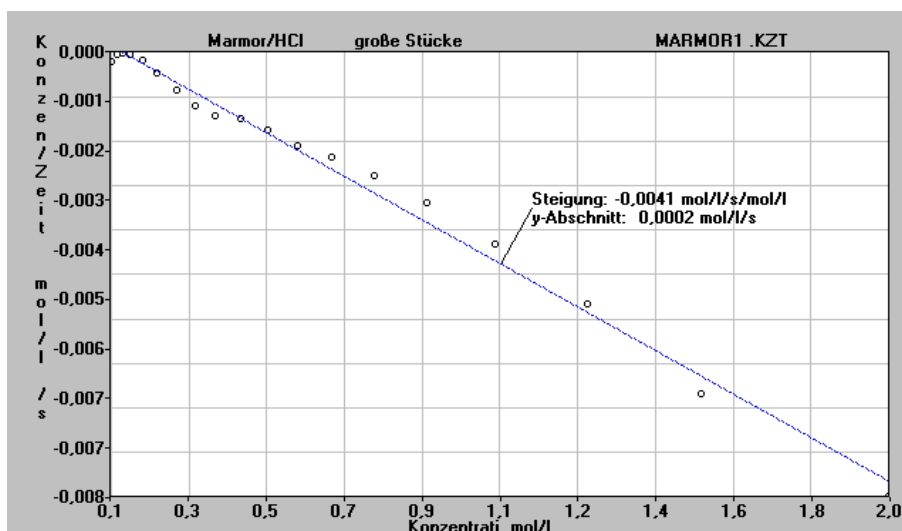
$$k_1 = \ln(2) / t_{1/2} = 0.6931 / 139,7 \text{ s} = 0.00496 \text{ s}^{-1}$$

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

Die obige Gleichung (A) ist 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.**)

Glätten aufrufen im Hauptmenü: ⇒ Rechnen ⇒ „Glätten der Werte“			
Wie oft?: <b>1x</b>	Was sollgeglättet werden? <b>y-Werte</b>	<input checked="" type="checkbox"/> OK	Weiter: <input checked="" type="checkbox"/> OK
Umrechnung aufrufen mit  oder im Hauptmenü: ⇒ Rechnen ⇒ „Umrechnen mit einzugebender Funktion“			
Bei: Was wollen Sie tun? „Kinetik: Steigung als y-Werte / y-Werte als x-Werte“		<input checked="" type="checkbox"/> OK	Weiter: <input checked="" type="checkbox"/> OK
Einzeichnen der Ausgleichsgeraden:  Zeichnen	Eintragen der Werte:  Beschriften	Ende: <input checked="" type="checkbox"/> Fertig	



Die Geschwindigkeitskonstante entspricht der Steigung:  $k_1 = m = 0.0041 \text{ s}^{-1}$ .

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).

Arbeitskreis Kappenberg Computer im Chemieunterricht	<b>Reaktion von Marmor mit Salzsäure</b>	<b>H 02</b> Seite 4 / 4
---	--	----------------------------

### 3. Logarithmieren

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

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

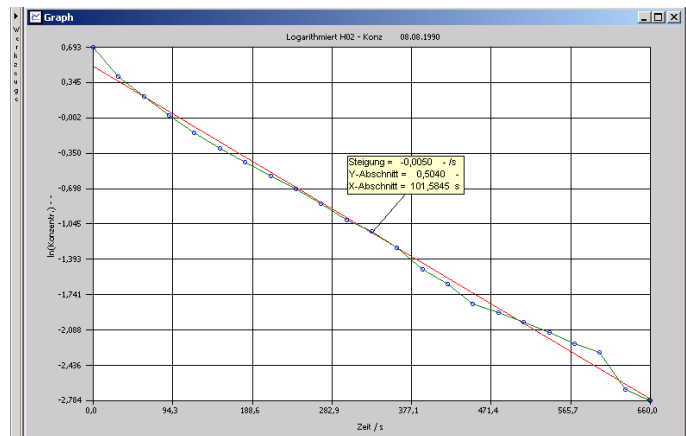
Trägt man  $\ln c$  gegen  $t$  auf, so müsste sich eine Gerade ergeben

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

Umrechnung aufrufen mit oder im Hauptmenü:  $\Rightarrow$  Rechnen  $\Rightarrow$  „Umrechnen mit einzugebender Funktion“

Bei: Was wollen Sie tun? „Kinetik: Logarithmieren (ln) y-Werte“ **OK** Weiter: **OK**

Einzeichnen der Ausgleichsgeraden: **Zeichnen** Eintragen der Werte: **Beschriften** Ende: **Fertig**



Die Geschwindigkeitskonstante entspricht der Steigung:  $k_1 = m = 0.0050 \text{ s}^{-1}$ .  
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:

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

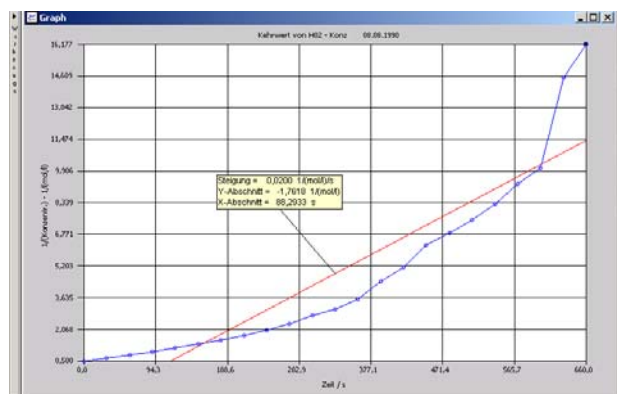
Der Graph  $1/c$  (y-Achse) gegen  $t$  (x-Achse), müsste eine Gerade ergeben.

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

Umrechnung aufrufen mit oder im Hauptmenü:  $\Rightarrow$  Rechnen  $\Rightarrow$  „Umrechnen mit einzugebender Funktion“

Was wollen Sie tun? „Kinetik: Kehrwert der y-Werte“ **OK** und: **OK**

Einzeichnen der Ausgleichsgeraden: **Zeichnen** Eintragen der Werte: **Beschriften** Ende: **Fertig**



Hier liegt wohl keine Reaktion zweiter Ordnung vor.

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