

## Konduktometrische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Esterverseifung und ihre Temperaturabhängigkeit

### 1. Aufgabenstellung

- 1.1. Messung der Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur
- 1.2. Grafische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  bei zwei verschiedenen Temperaturen
- 1.3. Berechnung der Aktivierungsenergie aus der Temperaturabhängigkeit von  $k$

### 2. Theoretische Grundlagen

#### 2.1. Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik untersucht den zeitlichen Verlauf chemischer Reaktionen. Im Gegensatz zur Thermodynamik hängt der zeitliche Verlauf natürlich nicht nur von Anfangs- und Endzustand ab, sondern vor allem vom Weg der Reaktion. Als Maß für den zeitlichen Verlauf einer chemischen Reaktion dient die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_R$ , die gleich der Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit ist. Für unsere Verseifungsreaktion  $\text{RCOOR}' + \text{OH}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{R}'\text{OH}$  nehmen die Ester- und Hydroxylkonzentrationen mit der Zeit ab und die Acetat- und Ethanolkonzentrationen zu. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_R$  ist gleich dem Differentialquotienten der Konzentrationen nach der Zeit. Für unsere zu untersuchende Reaktion erhalten wir (stöchiometrische Koeffizienten  $\nu_i$  hier gleich 1):

$$v_R = -\frac{dc_{\text{Ester}}}{dt} = -\frac{dc_{\text{OH}^-}}{dt} = \frac{dc_{\text{Ac}^-}}{dt} = \frac{dc_{\text{EtOH}}}{dt} \quad \text{allgemein: } v_R = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (1)$$

Die Art der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der (den) Konzentration(en) ist ein Kennzeichen für die betreffende Reaktion, man nennt sie Reaktionsordnungen. Die Proportionalitätskonstante ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$ , z.B.:

Reaktion 0. Ordnung:  $\text{Styrol} \rightarrow \text{Polystyrol}$ ;  $v_R = k_0$

Reaktion 1. Ordnung:  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ;  $v_R = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5)$

Reaktion 1,5. Ordnung:  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$ ;  $v_R = k_{1,5} c(\text{H}_2) c(\text{Br}_2)^{1/2}$

Reaktion 2. Ordnung:  $\text{RCOOR}' + \text{OH}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{R}'\text{OH}$ ;  $v_R = k_2 c(\text{RCOOR}') c(\text{OH}^-)$

Es gibt auch Reaktionen 3. und höherer Ordnung. Die Ordnung einer Reaktion stellt die Summe der Exponenten der Konzentrationen in der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung dar und ist eine Eigenschaft des gesamten Reaktionsmechanismus, während der Begriff der Molekularität einer Reaktion sich auf die einzelnen Elementarreaktionsschritte bezieht. Mit Ausnahme des monomolekularen Zerfalls sind Elementarreaktionen in der Regel bimolekulare Zusammenstöße, elementare Dreierstöße sind bereits sehr selten. Bei der Verseifung hängt die Verseifungsgeschwindigkeit von der Ester- und der Hydroxylkonzentration ab, ist also 2. Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze sind Differentialgleichungen und müssen mathematisch gelöst werden. Im Folgenden werden kurz die Reaktionen 1. und 2. Ordnung betrachtet.

### 2.1.1. Reaktionen 1. Ordnung

Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_R$  zu jedem Zeitpunkt proportional der Konzentration des reagierenden Stoffes z.B. radioaktiver Zerfall  $A \rightarrow B + C$ . Die Differentialgleichung dieses Geschwindigkeitsgesetzes und die integrierte Form sind in Gleichung (2) dargestellt mit  $c_{A_0}$  als Ausgangskonzentration und  $c_A$  der Konzentration A zum Zeitpunkt t:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A; \text{ integriert mit } c_A = c_{A_0} \text{ bei } t = t_0: c_A = c_{A_0} e^{-kt}; \text{ linearisiert: } \ln c_A = \ln c_{A_0} - kt \quad (2)$$

Alternativ formuliert mit Produktkonzentration oder Umsatzvariable  $x$  mit  $x = c_{A_0} - c_A$ :

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{A_0} - x) \text{ ergibt } \ln(c_{A_0} - x) = \ln c_{A_0} - kt \quad (2')$$

Zur Überprüfung einer Reaktion auf 1. Ordnung werden die zeitabhängigen Konzentrationen  $c_A$  oder  $(c_{A_0} - x)$  logarithmisch gegen die Zeit  $t$  grafisch aufgetragen. Ergibt sich eine Gerade, folgt diese Reaktion dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Aus der Steigung der Geraden lässt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k$  in  $(s^{-1})$  und der Achsenabschnitt  $\ln c_{A_0}$  bestimmen. Eine weitere Möglichkeit ist die Halbwertszeitmethode.

### 2.1.2. Reaktionen 2. Ordnung

Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_R$  proportional zum Produkt zweier Konzentrationen, entweder Reaktionstyp (1)  $2A \rightarrow B + C$  bzw. (1')  $A + B \rightarrow C + D$  mit gleicher Ausgangskonzentration  $c_A = c_B$  oder Reaktionstyp (2)  $A + B \rightarrow C + D$  mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen  $c_A \neq c_B$  (s.u.).

Die Differentialgleichung des Geschwindigkeitsgesetzes und die integrierte Form des Reaktionstyps (1) sind in Gleichung (3) dargestellt:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 \text{ bzw. } \frac{dx}{dt} = k(c_{A_0} - x)^2; \text{ integriert: } 1/c_A = kt + 1/c_{A_0} \text{ bzw. } 1/(c_{A_0} - x) = kt + 1/c_{A_0} \quad (3)$$

Bei einer Reaktion 2. Ordnung dieses Typs ergibt sich eine Gerade bei grafischer Auftragung von  $1/c_A$  bzw.  $1/(c_{A_0} - x)$  gegen die Zeit  $t$  mit Steigung  $k$  in  $(Lmol^{-1}s^{-1})$  und Achsenabschnitt  $1/c_{A_0}$  in  $(Lmol^{-1})$ .

Eine etwas kompliziertere Gestalt stellt die Geschwindigkeitsgleichung des Reaktionstyps (2) dar, mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen  $c_A \neq c_B$  und ist im folgenden Kapitel skizziert.

#### 2.1.2.1. Aufstellung der Differentialgleichung und integrierte Form

Unsere Verseifungsreaktion  $RCOOR' + OH^- \rightarrow RCOO^- + R'OH$  ist eine Reaktion 2. Ordnung und soll hier mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen  $c_0(\text{Ester}) = \frac{1}{2} c_0(OH^-)$  untersucht werden, damit die Reaktion vollständig nach rechts verläuft. Es werden folgende Bezeichnungen verwendet:

Ausgangs-Konzentrationen:  $c_0(\text{Ester}) = a$  und  $c_0(OH^-) = b$

Produkt-Konzentration (Umsatzvariable) im Zeitverlauf:  $c(\text{Acetat}) = c(\text{Ethanol}) = x$

Edukt-Konzentrationen (Ester und  $OH^-$ ) im Zeitverlauf:  $(a-x)$  und  $(b-x)$

Damit kann die Differentialgleichung formuliert werden mit der Bildung von  $x$ :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad \text{und Trennung der Variablen: } \int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int k dt \quad (4)$$

Dieses Integral wird durch Partialbruchzerlegung gelöst (siehe PCR-Veranstaltung), indem man den linken Integranden in eine Summe von 2 Partialbrüchen zerlegt und die Integrationskonstante durch die Anfangsbedingungen, beim Zeitpunkt  $t = 0$  ist  $x = 0$ , bestimmt (siehe auch Lit. 1, mathematischer Anhang). Das Ergebnis ist in Gleichung (5) formuliert:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt \quad (5)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ergibt sich dann aus der Steigung  $m$  der linearen Funktion  $y = mx$  (5) mit  $y = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$  sowie  $x = t$ . Dazu müssen zuvor die Konzentrationen  $a$ ,  $b$  und  $x$  d.h.  $c_0(\text{Ester})$ ,  $c_0(\text{OH}^-)$  und  $c(\text{Acetat})$  aus elektrischen Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden.

### 2.1.2.2. Konduktometrische Bestimmung der Konzentrationen $a$ , $b$ und $x$

Die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  der  $\text{OH}^-$ -Ionen ist aufgrund ihrer besonderen Ionenbeweglichkeit über Wasserstoffbrückenbindungen deutlich höher als die der Acetat-Ionen (z.B. Ionengrenzleitfähigkeiten bei  $25^\circ\text{C}$ :  $\lambda_{\infty}^{\text{OH}^-} = 197$  und  $\lambda_{\infty}^{\text{Ac}^-} = 41$  in  $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ ). Die elektrische Leitfähigkeit der Reaktionslösung (erfasst wird immer  $\kappa$  aller Ionen in der Messlösung) nimmt im zeitlichen Verlauf der Reaktion durch den Austausch von  $\text{OH}^-$  durch Acetat-Ionen ab.

Zur Bestimmung von  $a$ ,  $b$  und  $x$  wird der Zusammenhang zwischen der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{eq}}$ , gemessener elektrischer Leitfähigkeit  $\kappa$  und Konzentration  $c$  mit  $z = 1$  zum Zeitpunkt  $t$  verwendet (vgl. PCL2-1, Gleichung (3), dort  $c$  in  $\text{mol}/1000\text{cm}^3$ ):

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa_t \cdot 1000}{c \cdot z} \quad \text{und damit} \quad \kappa_t = \left[ (b-x) \cdot \lambda_{\text{eq}}^{\text{OH}^-} + x \cdot \lambda_{\text{eq}}^{\text{Ac}^-} + b \cdot \lambda_{\text{eq}}^{\text{Na}^+} \right] 10^{-3} \quad (6)$$

mit  $\kappa_t$  in  $(\text{S}/\text{cm})$ ,  $a$ ,  $b$  und  $x$  in  $(\text{mol}/\text{L})$  und  $\Lambda_{\text{eq}} = \lambda_{\text{eq}}^{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{eq}}^{\text{Ac}^-} + \lambda_{\text{eq}}^{\text{Na}^+}$  in  $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ . Die Konzentration der  $\text{Na}^+$ -Ionen bleibt während des gesamten Versuchs konstant und zwar gleich der Ausgangskonzentration der eingesetzten Natronlauge. Damit folgt für die Konzentration  $x$  des gebildeten Acetat-Ions mit  $\kappa_0 = b \cdot (\lambda_{\text{eq}}^{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{eq}}^{\text{OH}^-}) 10^{-3}$  (Startleitfähigkeit nur  $\text{NaOH}$ ) und  $\kappa_t =$  Leitfähigkeit zur Zeit  $t$ :

$$x = \frac{(\kappa_0 - \kappa_t) 1000}{\lambda_{\text{eq}}^{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{eq}}^{\text{Ac}^-}} \quad (7)$$

Die Ausgangskonzentrationen an Ester =  $a$  und Natronlauge =  $b$  werden folgendermaßen berechnet, mit  $\kappa_{\infty} =$  Leitfähigkeit nach praktisch vollständiger Verseifung, theoretisch bei  $t = \infty$ :

$$a = \frac{(\kappa_0 - \kappa_{\infty}) 1000}{\lambda_{\text{eq}}^{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{eq}}^{\text{Ac}^-}} \quad (8) \quad b = \frac{\kappa_0 \cdot 1000}{\lambda_{\text{eq}}^{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{eq}}^{\text{OH}^-}} = \frac{\kappa_0 \cdot 1000}{\Lambda_{\text{eq}}^{\text{NaOH}}} \quad (9)$$

## 2.2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten beschreibt die ARRHENIUS-Gleichung und ist in Gleichung (10) in exponentieller und logarithmierter (linearisierter) Form dargestellt:

$$k = k_{\max} e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad \text{und logarithmiert: } \ln k = \ln k_{\max} - \frac{E_A}{RT} \quad (10)$$

mit Geschwindigkeitskonstante  $k$  in (L/mol s),  $T$  = Temperatur in (K), Gaskonstante  $R = 8,314$  J/mol K und die Aktionskonstante, Stoß- oder Häufigkeitsfaktor  $k_{\max}$ . Wäre  $E_A = 0$ , dann wären alle Reaktanten in der Lage zu reagieren und die Geschwindigkeitskonstante hätte ihren größten Wert erreicht mit  $k = k_{\max}$ .

Trägt man mit der linearisierten Form der Gleichung (10)  $\ln k$  gegen  $1/T$  auf, lässt sich aus der negativen Steigung der Geraden  $-m = -E_A/R$  die Aktivierungsenergie  $E_A$  bestimmen.

Die logarithmierte Form kann nach der Temperatur differenziert werden, damit lässt sich in der integrierten Form die Aktivierungsenergie auch direkt aus 2 verschiedenen Temperaturen berechnen, mit  $k_{1(2)}$  bei  $T_{1(2)}$ :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad \text{ergibt integriert in den Grenzen } T_1 \text{ und } T_2: \quad E_A = \ln \frac{k_2}{k_1} \left( \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right) \quad (11)$$

### 2.3. Literaturhinweise (siehe auch Literatur zu Versuch PCL2-1 )

- 1) G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH-Verlag, 4. Auflage 1997
- 2) A. Eucken, R. Suhrmann, Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben, Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig, 7. Auflage 1968, Versuch 81, S. 218
- 3) R. Holze, Elektrochemisches Praktikum, Teubner Verlag 2001, Versuch 3.37, S. 76 (hier a=b)
- 4) K.-H. Näser, Physikalische Chemie, VEB Verlag, alle Auflagen, Kapitel Reaktionskinetik
- 5) P.W. Atkins, Physikalische Chemie, Verlag Chemie, 2. Auflage 1996, S. 813ff
- 6) Moore, Hummel, Physikalische Chemie, deGruyter Verlag, 3 Auflage 1983, S. 377ff

### 2.4. Vorbereitende Fragen (schriftlich im Laborjournal)

- 1) Welcher Zusammenhang besteht zwischen der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit  $\kappa$  und der zu berechnenden Konzentration  $c$  bzw. Äquivalentkonzentration  $c_{\text{eq}}$ ?
- 2) Formulieren Sie den Mechanismus der Essigsäureethylester-Verseifung. Wieso ist die Reaktion insgesamt irreversibel und verläuft somit quantitativ nach rechts?
- 3) Wie könnten Sie die Aktionskonstante  $k_{\max}$  grafisch bestimmen?
- 4) Wenn Sie die Temperatur um 10 K erhöhen, wie ändert sich dann die Reaktionsgeschwindigkeit?

## 3. Praktische Durchführung

### 3.1. Geräte und Chemikalien

METTLER TOLEDO "SevenEasy" Konduktometer mit Leitfähigkeits-Messzelle und integ. Temperaturfühler, HAAKE-Thermostat N3, IKAMAT Magnetrührer RCT mit Rührkern, EPPENDORF-Varipette (0 – 1000  $\mu$ L), 50 mL Bürette, 1000 mL Durchflussbecherglas, 100 mL Reaktionsgefäß, 2 Stativklammern mit Muffen, 250 mL Maßkolben, 250 mL Becherglas, 10 mL Becherglas (für Ethylacetat), Pelusball und 100 mL Vollpipette - 0,1 M Natronlauge Merck-Nr. 9141.1, Essigsäureethylester z.A. Merck-Nr. 9623.25 und gesättigte Calciumsulfatlösung.

### 3.2. Arbeitsanleitungen

#### 3.2.1. Messungen mit dem METTLER TOLEDO "SevenEasy"

##### Konduktometer

Durch drücken der Taste "3" dann Taste "4" (Read) wird die Zellkonstante mit den Pfeiltasten "2" und "3" auf  $1,000^{E+0}$  gesetzt. Die Taste "4" (Read), dient dazu die nächste Stelle anzuwählen und die Eingabe später abzuschließen. Messen Sie nun Leitfähigkeit der gesättigten Gipslösung ( $\kappa_{\text{gemessen}}$ ) und berechnen daraus mittels Gleichung (13) die Zellkonstante "C". Für die Temperaturabhängigkeit des  $\kappa$  - Wertes der gesättigten Gipslösung gilt Gleichung (12) mit  $\vartheta$  in °C: Die Temperatur in °C wird am "SevenEasy" Konduktometer direkt abgelesen.

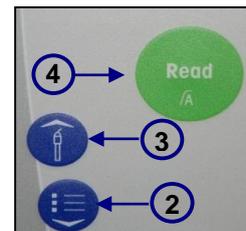


Abb. Tasten SevenEasy

$$\kappa_{\vartheta} = (4,75 \cdot 10^{-5} \cdot \vartheta + 1,02 \cdot 10^{-3}) \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} = \kappa_{\text{berechnet}} \quad (12)$$

$$C = \frac{\kappa_{\text{berechnet}} [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}] \cdot 1,000 [\text{cm}^{-1}]}{\kappa_{\text{gemessen}} [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]} \text{ in } (\text{cm}^{-1}) \quad (13)$$

Die so ermittelte Zellkonstante "C" wird analog wie bereits oben beschrieben in das Gerät eingegeben. Das Gerät ist nun Messbereit.

#### 3.2.2. Vorbereitung der Lösungen

Es werden folgende Lösungen hergestellt:

250 mL einer 0,025 M NaOH. Die Esterkonzentration soll in 100 mL 0,025 M NaOH-Lösung 0,0125 M betragen. Berechnen Sie die einzusetzende Menge an Essigsäureethylester ( $M = 88,01 \text{ g/mol}$ ;  $\rho = 0,901 \text{ g/cm}^3$ ) und dosieren Sie diese bei Versuchsbeginn mit der Eppendorf  $\mu\text{L}$ -Pipette.

#### 3.2.3. Durchführung der Messungen

Die Messungen des  $\kappa_{\infty}$  -Wertes (Endleitfähigkeit nach ca. 45 min.) und die Verfolgung der Verseifungsreaktion wird bei zwei verschiedenen Temperaturen thermostatisiert durchgeführt, die sich um ca. 10 °C unterscheiden (z.B. 25 °C und 35 °C).

Notieren Sie die Temperatur zu Beginn, zwischendurch und zum Ende. Für die Messung werden 100 mL 0,025 M NaOH in das Reaktionsgefäß pipettiert. Unter ständigem Rühren wird bis zur Temperaturkonstanz gewartet, wird der  $\kappa_0$ -Wert noch vor Zugabe der errechneten Menge Ester abgelesen und notiert. Unter Rühren wird jetzt die entsprechende Estermenge mit der Eppendorfpipette zugegeben. Nach dem Einsetzen der Messzelle in das Reaktionsgefäß wird unter Rühren und Thermostatisierung die Leitfähigkeit verfolgt.

Die Leitfähigkeit  $\kappa_t$  wird in den ersten 10 Minuten alle 0,5 Minuten und dann im Abstand von einer Minute verfolgt, bis die spezifische Leitfähigkeit konstant bleibt (nach ca. 30 Minuten). Während der Messungen steht das Reaktionsgefäß in einem temperierten Wasserbad.

## 4. Auswertung

### 4.1 Schnellauswertung im Labor mit EXCEL-Programm Esterverseifung.xls

Eingabe der Temperaturen und gemessenen Leitfähigkeiten  $\kappa_0$ ,  $\kappa_t$  und  $\kappa_{\infty}$

### 4.2. Berechnung der Umsatzvariablen x und der Ausgangskonzentrationen a und b

Aus den im Laborjournal bei beiden Temperaturen notierten Leitfähigkeitsmesswerten  $\kappa_0$ ,  $\kappa_t$  und  $\kappa_{\infty}$  werden die zur grafischen Bestimmung der beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  ( $T_1$ ) und  $k_2$  ( $T_2$ )

mit Gleichung (5) notwendigen Konzentrationen a, b und x in (mol/L) gemäß Gleichungen (7), (8) und (9) berechnet und tabelliert.

Es wird für beide Temperaturen jeweils eine 5-spaltige Tabelle mit folgenden gemessenen und berechneten Werten angelegt:

Zeit t (0 – ca. 30 min)	$\kappa_t$ in (mS/cm)	x in (mol/L)	$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ (L/mol)	Temperatur $\vartheta$ (°C)
----------------------------	-----------------------	--------------	--	-----------------------------

Für die Differenz der Ionenäquivalentleitfähigkeiten  $\Lambda_{\text{eq}} = (\lambda_{\text{eq}}^{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{eq}}^{\text{Ac}^-})$  im Nenner von Gleichung (7) wird der Literaturwert  $\Lambda_{\text{eq},18} = 135 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  bei 18 °C verwendet (Lit. 2, S. 218,  $f_\Lambda < 1$ , vgl. PCL2-1, Gleichung 6). Da bei davon verschiedenen Temperaturen gemessen wurde, ist dieser Literaturwert auf den jeweiligen Mittelwert der praktisch konstanten Messtemperatur aus Spalte 5 mit Gleichung (14) umzurechnen (vgl. Lit.4):

$$\Lambda_{\text{eq},\vartheta} = \Lambda_{\text{eq},18} \left[ 1 + 0,022(\vartheta - 18) \right] \quad (14)$$

Diese auf die jeweilige Temperatur umgerechnete Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{eq}}$  bleibt während der Reaktion näherungsweise konstant ( $\text{OH}^-$  wird teilweise durch  $\text{Ac}^-$  ersetzt, bleibt aber im Überschuss präsent und  $c(\text{Na}^+)$  ändert sich nicht).

Die Ester-Ausgangskonzentration a in (mol/L) lässt sich mit Gleichung (8) und dem Literaturwert  $\Lambda_{\text{eq},18} = 135 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  bei 18 °C berechnen, der wiederum mit Gleichung (14) auf den jeweiligen Mittelwert der Messtemperatur umzurechnen ist. Eventuelle Abweichungen von der eingesetzten bekannten Esterkonzentration sind zu diskutieren.

Die Ausgangskonzentration b der NaOH in (mol/L) lässt sich mit Gleichung (9) und der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{eq},18} = 189 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  einer 0,025 M NaOH bei 18 °C berechnen, die jetzt mit Gleichung (15) auf den jeweiligen Mittelwert der Messtemperatur umzurechnen ist:

$$\Lambda_{\text{eq},\vartheta} = \Lambda_{\text{eq},18}(\text{NaOH}) \left[ 1 + 0,019(\vartheta - 18) \right] \quad (15)$$

#### 4.3. Grafische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ und $k_2$

Zur grafischen Auswertung für die Bestimmung von  $k_1$  und  $k_2$  sind die Tabellen jeweils mit den berechneten Ausgangskonzentrationen a und b (aus 4.2) mit Spalte 5 zu vervollständigen. Anschließend werden jeweils die Spalte 4 gegen Spalte 1 aufgetragen und aus dem linearen Teil der Grafik die Steigung k in (L/mol min) bestimmt (am Ende der Reaktion Abweichung von der Linearität).

#### 4.4. Grafische und rechnerische Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_A$

Aus den beiden Gleichgewichtskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen werden nach Gleichung (10) grafisch und nach Gleichung (11) rechnerisch die Aktivierungsenergie  $E_A$  in (kJ/mol) bestimmt, mit Literaturdaten verglichen, diskutiert und eine Fehlerbetrachtung formuliert.

#### 5. Abschließende Fragen (im Protokoll zu beantworten)

- 1.) Benennen Sie **weiteren Messmethoden** zur Bestimmung der Reaktionskinetik.
- 2.) Wie kann man **sehr schnelle** Reaktionen z.B. im Milli- oder Picosekundenbereich messen? Nennen Sie **technische** Ausführungen!
- 3.) Nennen Sie Beispiele für **homogene und heterogene** Katalysatoren? Welche Katalysatoren welcher Art werden im Haber-Bosch-Verfahren der BASF verwendet?