

## Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite [http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen\\_experimentalvortrag.html](http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html) eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite [www.chids.de](http://www.chids.de) weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

216

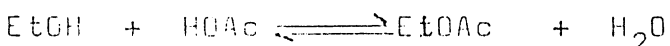
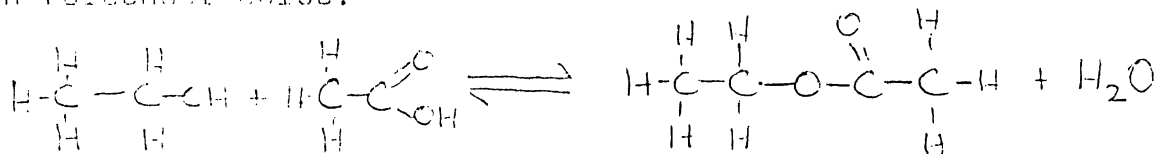
Gliederung:

- 1) Einführungsversuch zum Chem.Gleichgewicht  
Veresterung
- 2) Chem.Gleichgewicht u.Reaktionsgeschwindigkeit
- 3) Versuch zur Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit
- 4) Pufferungsweise Ableitung des MWG mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeit.
- 5) Anwendung des MWG anhand einer Veresterung
- 6) Verschieben der Gleichgewichtslagen von Reaktionen d. Temperatur u.Konzentrationsänderungen.
- 7) Spez.Anwendung des MWG :Löslichkeitsprodukt.

Eingesetzte Medien: Folien zum Overheadprojektor;Tafel  
Die fotokopierten Folien liegen dem Protokoll bei.

- 1) Einführungsversuch- (genauer Versuchsansatz unter 5)

Die Umsetzung von Ethanol mit Essigsäure (Eisessig) geschieht in folgender Weise:



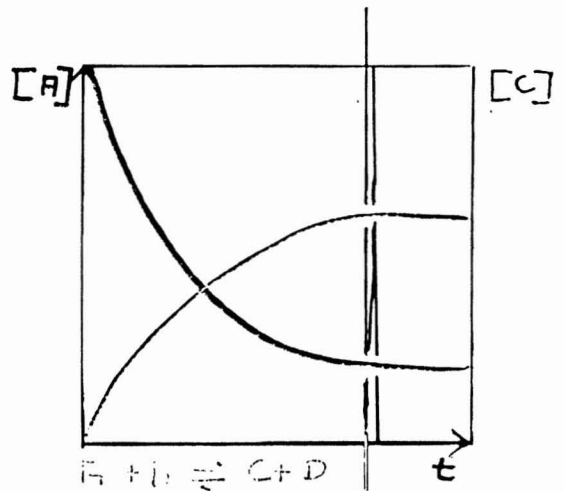
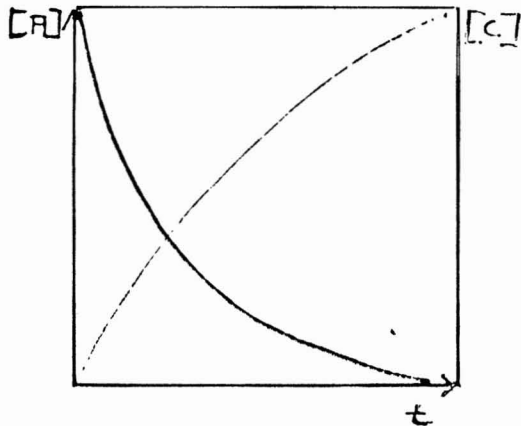
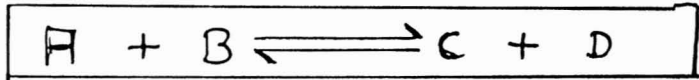
Ausschütteln eines Viertels des 1 Molaren Ansatzes: 26.5 g  
≈ 29.4 ml ( $D_{18} \approx 0.9$ ) in 120 ml halbgesättigter NaCl Lsg in einem  
250 ml Scheidetrichter. Nach Anfärbung des Esters mit dem lipophilen  
Farbstoff Sudan III abtrennen der wässr.Phase u.Auffangen  
des gebildeten Esters in einem 25 ml Meßzylinder.

Bei vollständiger Umsetzung wird 1/4 Mol Ester erwartet  
= 22 g ≈ 24 ml.

Gefunden wurde in Vorversuchen meist 14.5 -15 ml Ester entspr.  
einer 60-62 % Umsetzung.bezogen auf den Theoretischen Wert.

Wie erwartet lief die Reaktion nicht vollständig ab, sondern  
verharnte in einem Gleichgewicht.

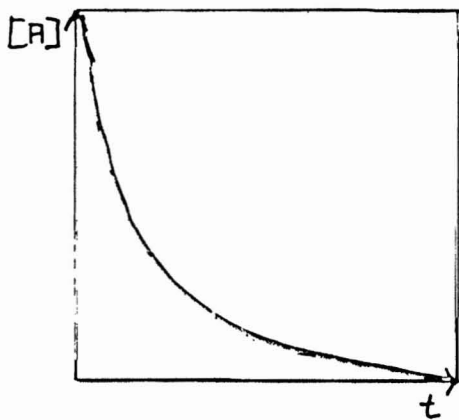
Betrachten des Reaktionsablaufes einer Modellreaktion (Folie 1)



Gleichgewichts-  
zustand



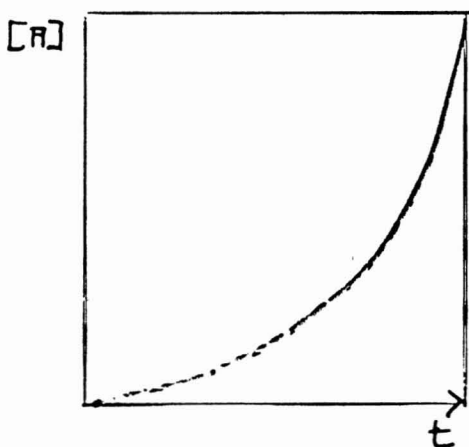
- ①  $A + B \rightarrow C + D$
- ②  $C + D \rightarrow A + B$



$$\vec{v} = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{-\Delta [A]}{\Delta t}$$

Die Geschwindigkeit nimmt pro-  
portional der Menge von A ab

$$\vec{v} \sim [A]$$

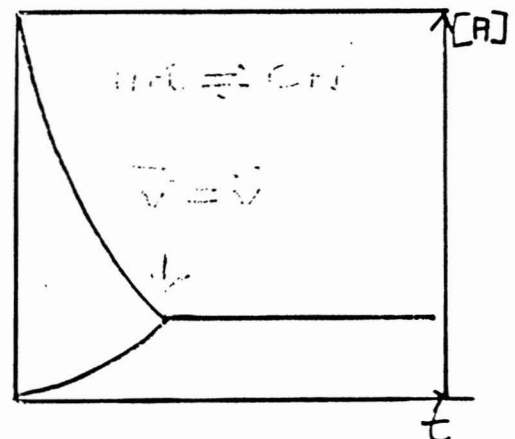


$$\leftarrow v = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{\Delta [A]}{\Delta t}$$

Die Geschwindigkeit der Rück-  
reaktion nimmt in dem Maß zu  
wie das Produkt C bzw. D zunimmt

$$\leftarrow v \sim [C]$$

Wenn der Gleichgewichtszustand  
erreicht ist, sind die Geschwindig-  
keiten der Hin- u. Rückreaktion  
gleich groß



Anhand grafischer Auftragungen wird die Abnahme eines Eduktes bzw Zunahme eines Produktes bei vollständig ablaufenden Reaktionen und bei Gleichgewichtsreaktionen gegen die Zeit aufgetragen.

Hypothetische Aufspaltung der Hin-u.Rückreaktion einer Gleichgewichtsreaktion bei Auftragung der Zu- und Abnahme eines einzigen Reaktionspartners. Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration der Reaktionspartner, Ableitung des Gleichgewichtszustandes als Zustand gleichgroßer Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin-u.Rückreaktionen.

3) Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Untersucht wird die Oxidation von Jodid in saurer Lsg mit Wasserstoffperoxid unter Bildung von Jod u. Wasser.

Variation der Jodid oder Wasserstoffperoxidkonzentration und abfangen einer def. Menge an Jod durch Reduktion mit Thiosulfat. Ist die def. Menge an Jod abgefangen, bildet sich "schlagartig" ein dunkelblauer Jod-Stärke Komplex. (Folie 2)

4) Kinetische Ableitung des MWG (Folie 3 u. 4)

5) Anwendung des MWG bei einer Veresterung.

Ca eine Woche vor Auswertung des Versuches werden 12 250ml Flaschen wie folgt angesetzt.

4 Flaschen	mit jeweils	46 g EtOH +	60 g HOAc	1 + 1 Mol
4 "	" "	46 g EtOH +	120 g HOAc	1 + 2 Mol
4 "	" "	92 g EtOH +	60 g HOAc	2 + 1 Mol

Als "Katalysator" wurden jeder Flasche 15 Tr. konz.  $H_2SO_4$  zugesetzt. Beschleunigter Start der Reaktion durch 3 h<sup>2</sup> Erhitzen auf 40°C im Wasserbad.

Als EtOH wurde 96 % Alkohol verwendet. Der Eisessig wurde durch Ausfrieren gereinigt u. entwässert.

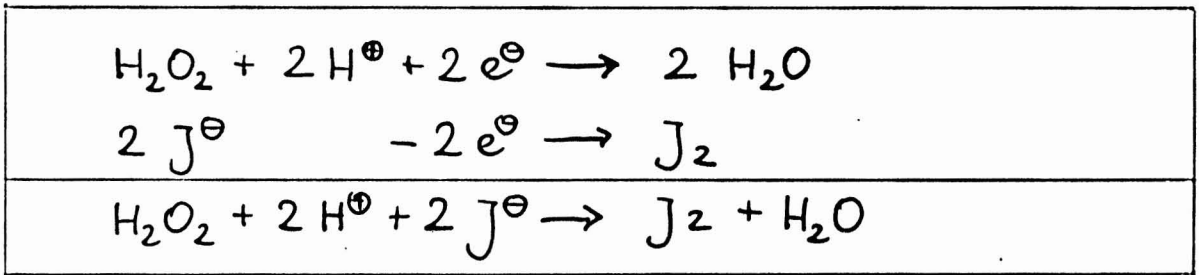
In Vorversuchen werden die einzelnen Reaktionsgemische auf die Gleichgewichtslage untersucht, sodaß nur die Umsetzungen die wie gewünscht abgelaufen waren im Versuch demonstriert werden.

Die Werte der Vorversuche :

EtOH/HOAc	1+1	26.5 g $\hat{=}$ 29.4 ml/120 ml	NaCl (halbges.)
EtOH/HOAc	1+2	40.5 g $\hat{=}$ 43 ml/170 ml	"
EtOH/HOAc	2+1	36.0 g $\hat{=}$ 42 ml/200 ml	"

Die Esterausbeuten in ml und % des hypoth. Umsatzes

1+1	14.5-15 ml	$\hat{=}$ 60-62.5 %	k= 2.1-2.8
1+2	18-19 ml	$\hat{=}$ 75-79 %	k= 1.8-2.5
2+1	17-18.5 ml	$\hat{=}$ 71-77 %	k= 1.4-2.2



$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \text{Abfangen einer def. Menge an J}_2$$

$\begin{aligned} \text{J}_2 + 2\text{e}^\ominus &\rightarrow 2\text{J}^\ominus \\ 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\text{e}^\ominus &\rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \\ \hline \text{J}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} &\rightarrow 2\text{J}^\ominus + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \end{aligned}$		J <sub>2</sub> reagiert
	Δt <sub>1</sub>	
	Δt <sub>2</sub>	
	Δt <sub>3</sub>	
	farblos	blau

	KJ [mMol]	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> [mMol]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mMol	H <sup>⊕</sup> mMol	[J <sup>⊖</sup> ] <sub>0</sub> · 10 <sup>3</sup>	Δt [sec]	v [mMol/l · s]
①	10	4	20	20	2	"122"	82 · 10 <sup>-6</sup>
②	10	4	40	20	4	"60"	165 · 10 <sup>-6</sup>
③	10	4	60	20	6	36	275 · 10 <sup>-6</sup>
④	20	4	20	40	8	40	250 · 10 <sup>-6</sup>
⑤	30	4	20	60	18	21	476 · 10 <sup>-6</sup>
Gemisch I			Gemisch II				

$$v \sim [\text{HJ}] \quad v \sim [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$v \sim [\text{HJ}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$v = k \cdot [\text{HJ}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

k: Reaktionsgeschw. konstante

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

4 mMol  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  / 200 ml  
fangen 2 mMol  $\text{J}_2$  ab  
 $\Rightarrow$  10 mMol/l

$$v = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{\Delta t} \quad \text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

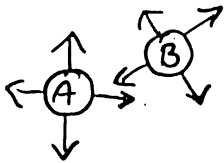
$$v \sim [\text{J}^-] \quad v \sim [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$v \sim [\text{J}^-]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \Rightarrow v = k \cdot [\text{J}^-]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

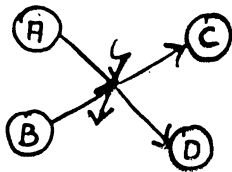
$k$  ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von verschiedenen Faktoren abhängig

Betrachtung des kinetischen Verhaltens d. Moleküle

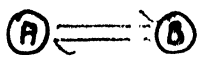


A u. B sind in Lsg. in ständiger Bewegung (Brown'sche Molekularbew.)

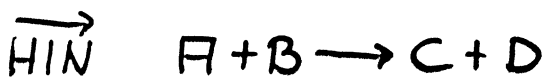
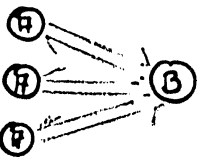
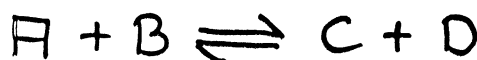


Damit eine Reaktion stattfinden kann, müssen A u. B mit einer best. Energie zusammenstoßen

Je größer die Zahl der Zusammenstöße pro Zeit u. Volumeneinheit, desto größer ist die Reaktionsgeschwindigkeit.



Eine Erhöhung der Zahl der Zusammenstöße ist durch die Erhöhung der Konzentration oder der Temp. möglich



$$\vec{v} = \vec{k} \cdot [A] \cdot [B]$$

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \cdot [C] \cdot [D]$$

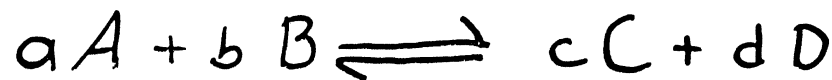
Da im Gleichgewicht  $\vec{v} = \overleftarrow{v}$

$$\vec{k} \cdot [A] \cdot [B] = \overleftarrow{k} \cdot [C] \cdot [D]$$

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K$$

Gleichgewichts-  
konstante



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

MASSENWIRKUNGS-  
GESETZ n.

Guldberg/Waage 1867

$K > 1$  Gleichgewicht auf Produktseite

$K < 1$  Gleichgewicht auf Eduktseite

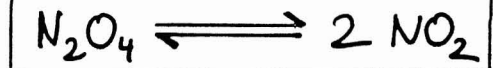
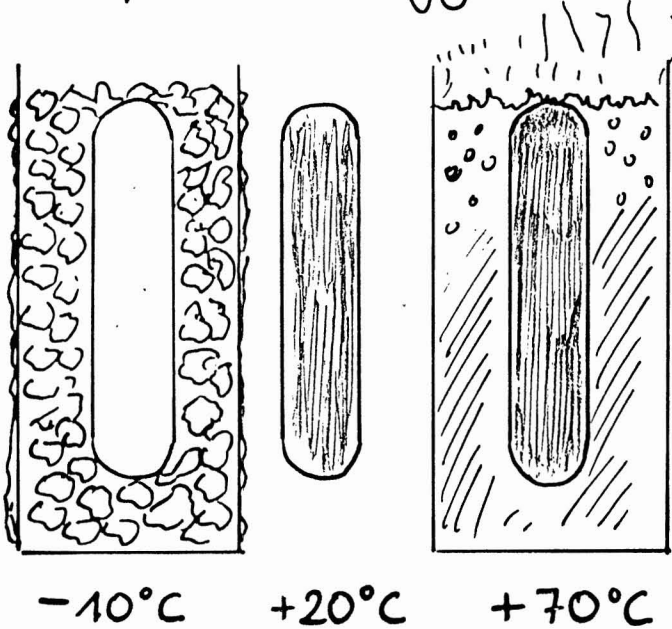
Verlagerung des Gleichgewichtes durch

- ⊙ Temperatur
- ⊙ Druck
- ⊙ Konzentration

Veränderung der Gleichgewichtskonstante nur durch

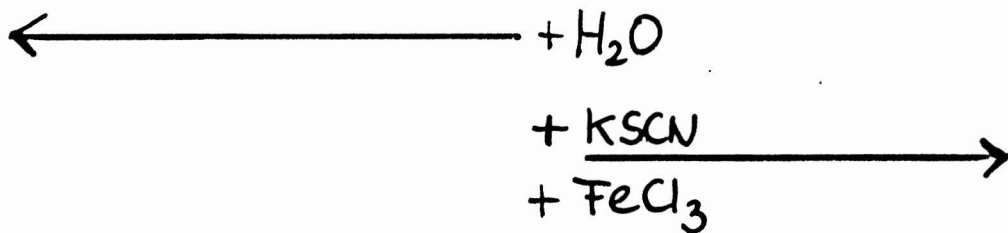
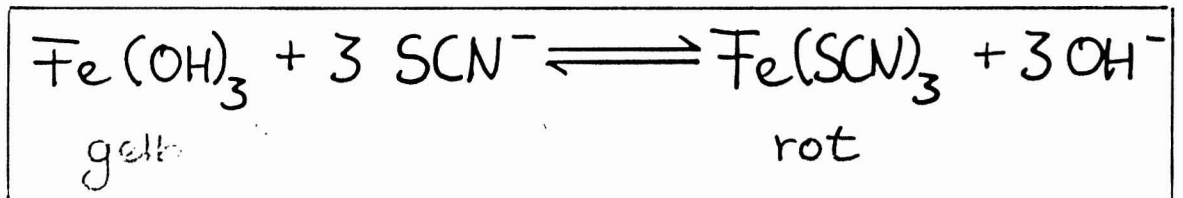
- ⊙ Temperatur

## Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes



$-10^{\circ}\text{C}$	$K = 0$
$0-60^{\circ}$	$K < 1$
$60-140^{\circ}$	$K > 1$
$140^{\circ}$	$K = \infty$

## Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtes



Das Einsetzen des gefundenen Umsatzes in die MWG-Gleichung ergibt folgende Ergebnisse

$$k = \frac{[\text{EtOAc}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{EtOH}] \cdot [\text{HOAc}]}$$

Anfang	Ende
$[\text{EtOH}] = 1$	$1-x$
$[\text{HOAc}] = 1$	$1-x$
$[\text{EtOAc}] = 0$	$x$
$[\text{H}_2\text{O}] = 0$	$x$

$$k = \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

Zwecks Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der Produkte wurde die Menge der Edukte erhöht. Bei Anpassung der Gleichung erhält man folgenden Term:

$$k = \frac{x^2}{(2-x)(1-x)}$$

Die gefundenen Gleichgewichtskonstanten K:

EtOH/HOAc	k	ml EtOAc
1+1	2.1-2.8	14.5-15
1+2	1.8-2.5	18-19
2+1	1.4-2.2	17-18.5

eignen sich nicht zur Überprüfung des MWG, wobei sich die Volumenzunahme an gebildetem Ester recht gut erkennen läßt.

Der Grund für die unbefriedigenden Werte könnte sein:

- 1) nicht ausreichende Reinheit u. Wasserfreiheit der Edukte
- 2) Rückreaktion des Esters im Scheidetrichter bei zu langem Stehenlassen.
- 3) Vergrößerung der Meßungenauigkeiten durch Multiplizieren und Quadrieren in der MWG-Gleichung.
- 6) Verschieben der Gleichgewichtslage

6.1 durch Temperatur Folie 5 "

$\text{NO}_2$  das durch Einleiten des beim Erhitzen von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  freiwerdenden  $\text{NO}_2$  in eine Ampulle u. zuschmelzen erzeugt wird, wird im Eis/Kochsalz -Gemisch auf  $-15^\circ\text{C}$  gekühlt, oder in ca  $60^\circ\text{C}$  heißem Wasser erhitzt und demonstriert. Die Farbverschiebung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  (gelb) zu  $\text{NO}_2$  (braun-rot) wird deutlich.

6.2 durch Konzentrationsänderungen

6.2.1 Eisenrhodanidkomplex

1 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  / 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$   
 1 g  $\text{KSCN}$  / 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$

Jeweils 1 ml der Lsg in Eppendorf-Caps aufbewahren und zu Versuchsbeginn zusammengeben.

Den tiefroten Komplex verdünnen bis die rote Färbung durch die gelbe des Eisenhydroxids ersetzt wird, und auf 2 Reagenzgläser verteilen. Zugabe von festem  $\text{KSCN}$  und  $\text{FeCl}_3$  zu jeweils einem

in einem der Reagenzgläser => Rotfärbung stellt sich wieder ein.

### 6.2.2 Der "Dimroth'sche Versuch "

0.1 M Anthracen lsg in Chloroform 1.78 g/100 ml  
0.1 M PikrinsäureLsg i. Chloroform 2.29 g/100 ml

Mischung äquimolarer Mengen von Anthracen u. Pikrinsäure unter Bildung eines orangeroten Komplexes.

Herstellen einer Lsg. gleicher Farbintensität aus Methylrot u. Methylorange in Ethanol.

Jeweils 20 ml der Lösungen von AP-Komplex u. Methylrot werden in ein Becherglas gegossen und auf gleiche Extinktion abgeglichen. Die Bechergläser werden auf den Overheadprojektor gestellt. Zugabe von 60 ml Ethanol zur Methylrotlsg. ändert die Extinktion nicht da die Konzentrationsänderung durch Änderung der Schichtdicke ausgeglichen wird.

Zugabe von 60 ml  $\text{CHCl}_3$  zu dem AP-Komplex führt zur Aufhellung der Lösung u. leichter Farbänderung. Nach Zugabe von Anthracen in  $\text{CHCl}_3$  stellt sich die gewünschte Farbtiefe wieder ein.

Anm. Die Lsg von Methylrot u. Methylorange erst kurz vor dem Versuch ansetzen u. auf gleiche Farbsättigung bringen. Farbsättigung ändert sich beim Aufbewahren.

### 7) Spez. Anwendung des MWG Löslichkeitsprodukt

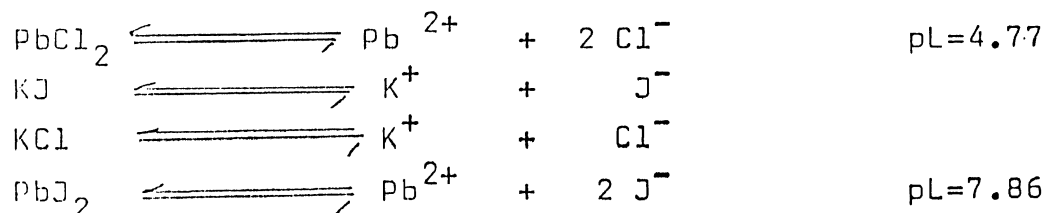
Theorie auf Folie 6

Zugabe von ges.  $\text{KCl}$ , ges.  $\text{NaClO}_3$ , u. ges.  $\text{NaCl}$  Lsg zu einer ges.  $\text{KClO}_3$ -Lsg.

Ausfällung von  $\text{KClO}_3$  außer bei Zugabe von  $\text{NaCl}$  (Blindprobe)

Versetzen einer ges.  $\text{PbCl}_2$ -Lsg mit ges.  $\text{KJ}$ -Lsg.

Betrachtung der vorliegenden Ionen u. den möglichen Salzen



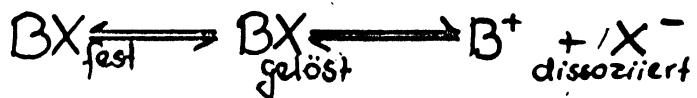
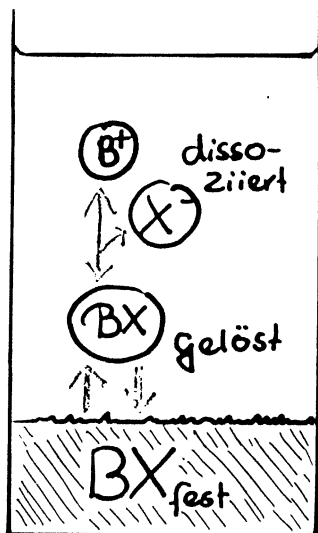
Da die Löslichkeit von  $\text{PbJ}_2$  erheblich niedriger ist als die der anderen Salze fällt intensiv gelb gefärbtes  $\text{PbJ}_2$  aus.

Literatur:

CUNY Chemie in der Oberstufe  
DEHNERT et al Allgem. Chemie VD 100-51  
DIMROTH Chemie i.u. Zeit 1 1967

# Massenwirkungsgesetz in heterogenen Systemen

## LÖSLICHKEITSPRODUKT



$$K_c = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{X}^-]}{[\text{BX}_{\text{gelöst}}]}$$

$\text{BX}_{\text{gelöst}}$  steht im Gleichgewicht mit  $\text{BX}_{\text{fest}}$ . Es kann aus dem Bodensatz ständig nachgeliefert werden

Deshalb ist  $[\text{BX}_{\text{gelöst}}]$  konstant, und kann in die Konstante einbezogen werden.

$$[\text{B}^+] \cdot [\text{X}^-] = K_c \cdot [\text{BX}_{\text{gelöst}}]$$

$$[\text{B}^+] \cdot [\text{X}^-] = L_{\text{BX}} \quad \text{Löslichkeitsprodukt}$$

Beispiel:

$$L_{\text{CaSO}_4} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{l}^2 = 10^{-4,22} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$pK_L = 4,22$$

$$L_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] \text{ gilt}$$

$$L_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}]^2$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{L_{\text{CaSO}_4}} = \sqrt{6 \cdot 10^{-5}} = 7,7 \text{ mMol CaSO}_4/\text{l}$$