

# Seminar zu den Physikalisch-Chemischen Übungen für Pharmazeuten

## Versuche:

**V1: Kinetische Untersuchung einer Solvolysereaktion**

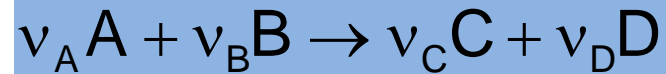
**V2: Verbrennungswärme organischer Stoffe**

**V3: Bestimmung der Säurekonstante  
von o-Nitro-p-kresol**

# V1: Kinetische Untersuchung einer Solvolysereaktion

## Theoretische Grundlagen:

Fachbegriffe:



Stöchiometrische Faktoren:  $v = \pm 1, \pm 2$

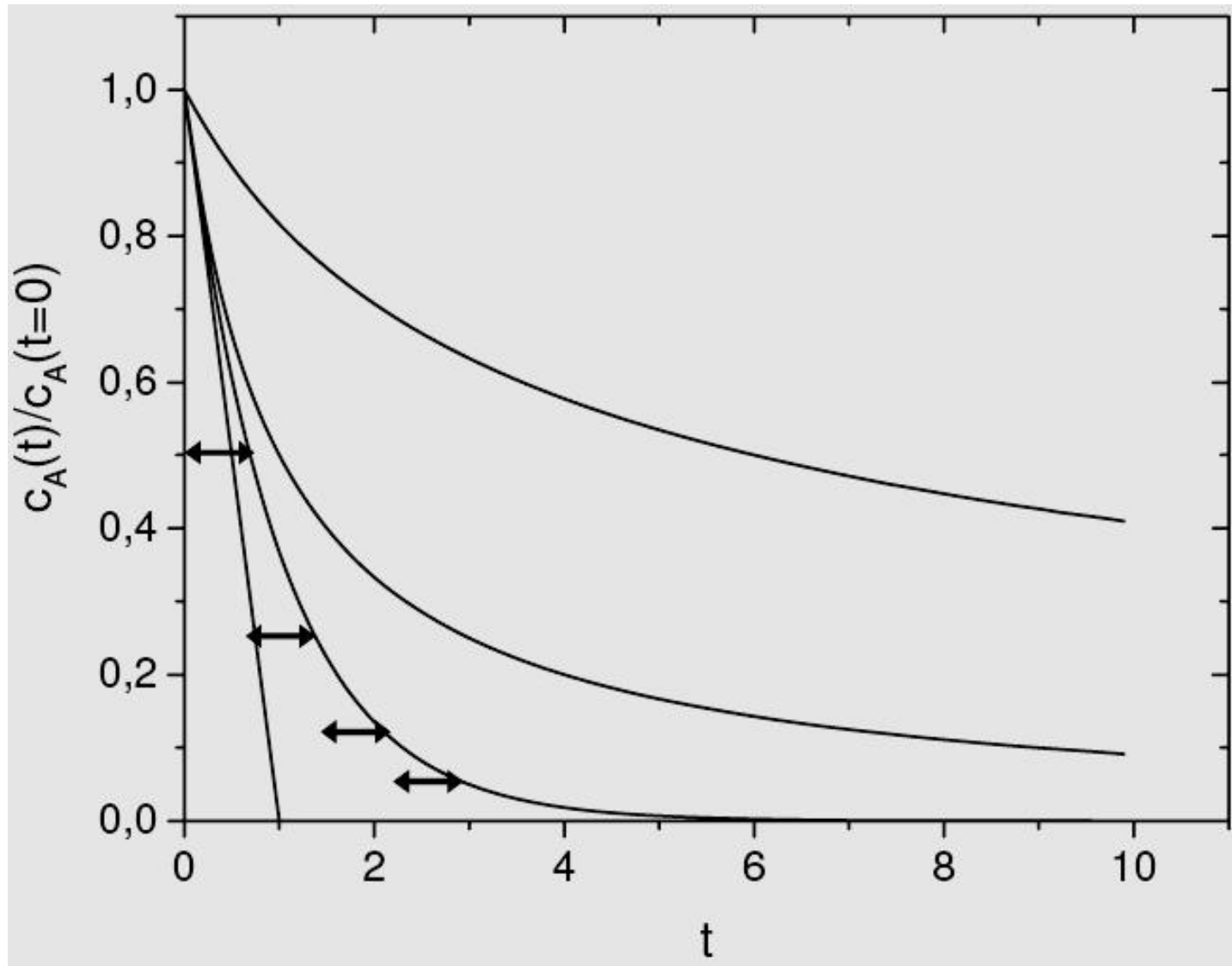
Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v = -\frac{1}{v_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{v_B} \cdot \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{v_C} \cdot \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{v_D} \cdot \frac{dc_D}{dt}$$

**Elementarreaktionen**  $A \rightarrow B$  ,  $\frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A^x$

#	Gesetz	Integrierte Form	Halbwertszeit
0.	$-\frac{dc_A}{dt} = k$	$c_A(t) = c_A(t=0) - k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{c_{A,0}}{2k}$
1.	$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A$	$c_A(t) = c_A(t=0) \cdot \exp(-k \cdot t)$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2.	$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2$	$\frac{1}{c_A(t=0)} - \frac{1}{c_A(t)} = -k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{1}{c_{A,0} \cdot k}$
3.	$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^3$	$\frac{1}{2 \cdot c_A(t=0)^2} - \frac{1}{2 \cdot c_A(t)^2} = -k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{3}{2c_{A,0}^2 \cdot k}$

# Zeit-Umsatz-Kurven



## Bimolekulare Reaktionen $A + B \rightarrow C$

**Geschwindigkeitsgesetz 2.Ordnung:**  $-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B$

**(i) exakt: Partialbruchzerlegung**

$$\frac{dc_C}{dt} = k \cdot (c_{A,0} - c_C) \cdot (c_{B,0} - c_C) \Rightarrow \frac{dc_C}{(c_{A,0} - c_C) \cdot (c_{B,0} - c_C)} = k \cdot dt$$

$$\frac{dc_C}{(c_{A,0} - c_C) \cdot (c_{B,0} - c_C)} = \frac{K_1 \cdot dc_C}{(c_{A,0} - c_C)} + \frac{K_2 \cdot dc_C}{(c_{B,0} - c_C)} = k \cdot dt$$

$$K_1 = -K_2 = \frac{1}{c_{B,0} - c_{A,0}}$$

$$\frac{1}{c_{B,0} - c_{A,0}} \cdot (\ln(c_{B,0} - c_C) - \ln(c_{A,0} - c_C)) = k \cdot t$$

## (ii) Näherungsverfahren:

### Äquivalente Ausgangskonzentrationen

$$\frac{dc_C}{dt} = k \cdot (c_{A_0} - c_C) \cdot (c_{B_0} - c_C) = k \cdot (c_{A_0} - c_C)^2$$

$$\frac{dc_C}{(c_{A_0} - c_C)^2} = k \cdot dt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{c_{A_0} - c_C} - \frac{1}{c_{A_0}} = k \cdot t$$

### Komponente B im Überschuss

$$\frac{dc_C}{dt} = k \cdot (c_{A_0} - c_C) \cdot (c_{B_0} - c_C) = k \cdot (c_{A_0} - c_C) \cdot c_{B_0}$$

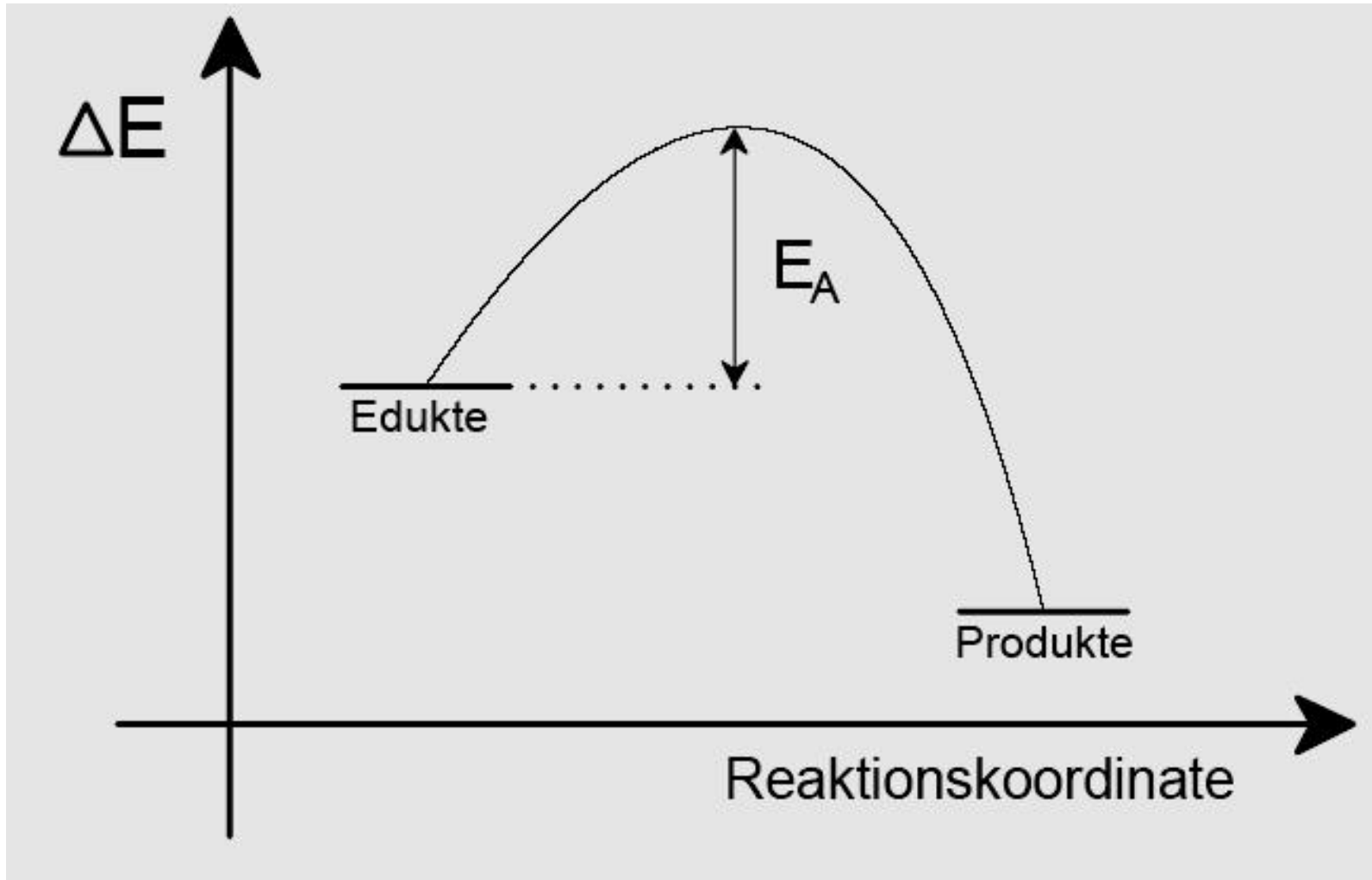
$$\frac{dc_C}{(c_{A_0} - c_C)} = k \cdot c_{B_0} \cdot dt \quad \Rightarrow \quad -\ln \frac{c_{A_0} - c_C}{c_{A_0}} = k \cdot c_{B_0} \cdot t$$

**Arrhenius-Gesetz:**

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

**bzw.**

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

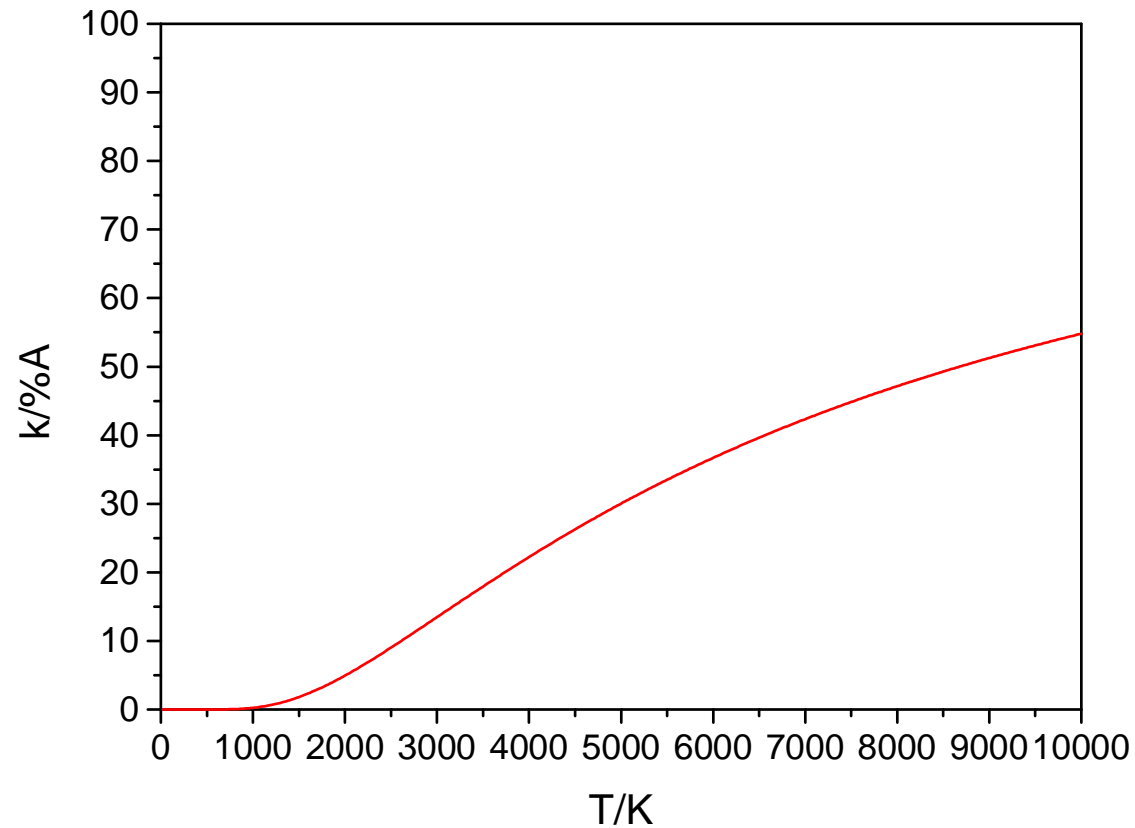


**Faustregel:  $\Delta T = 10^\circ\text{C} \Rightarrow$  Verdopplung von  $k$**

## Anschauliche Bedeutung:

Reaktionen in Gasphase:  $A = \text{Stosszahl} \cdot P$ ,  $P \leq 1$

Stosszahl  $\sim \sqrt{T}$ ,  $P = 1$  für Kugeln





## Reaktionen in Lösung, Eyring-Model:



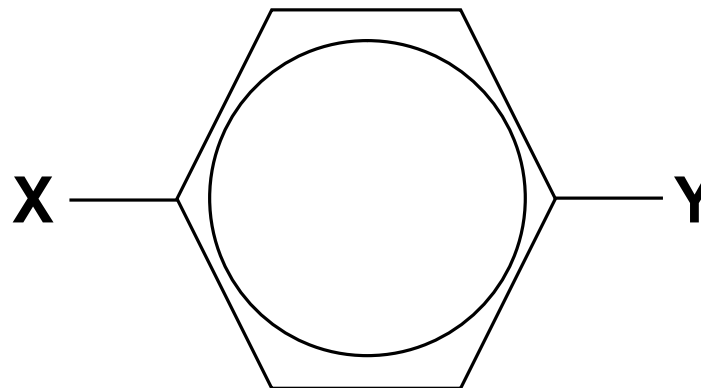
Chem. Gleichgewicht plus Anregung einer Bindung

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$$

$$\Rightarrow k = \underbrace{\frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)}_A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

## Die Hammett-Gleichung, Reaktivität (Y) subst. (X) Benzolderivate:

$$\log\left(\frac{k_x}{k_0}\right) = \log\left(\frac{K_x}{K_0}\right) = \sigma_x \cdot \rho$$



$\sigma_x$  : Einfluss des Substituenten(I-Effekte, M-Effekte)

Tabelle 1.1: Einige wichtige Substituenten-Konstanten  $\sigma_x$

	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	Cl	Br	CN	NO <sub>2</sub>
meta	+0,12	-0,07	+0,33	+0,37	+0,39	+0,56	+0,71
para	-0,27	-0,17	+0,06	+0,23	+0,23	+0,66	+0,78

Elektronen-ziehend: > 0 (-I, -M)

Elektronen-schiebend: < 0 (+I, +M)

$\rho$  : Reaktionstyp/Mechanismus

Tabelle 1.2: Einige Reaktionskonstanten  $\rho_R$

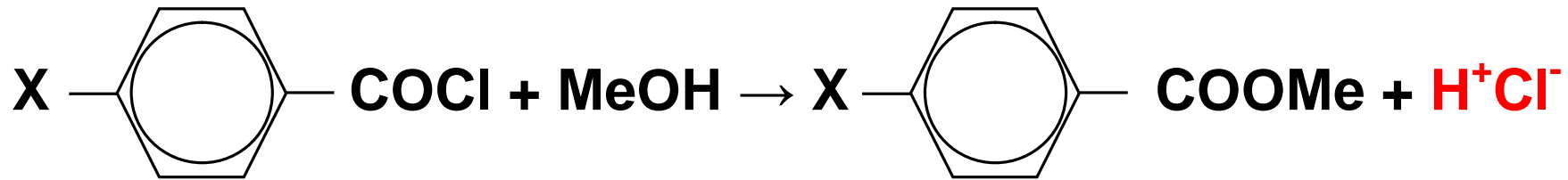
Reaktionstyp	$\rho_R$
Protolyse von Benzoesäure in Wasser bei 25°C	+1,000
Alkalische Hydrolyse von Benzamiden in Wasser bei 100°C	+2,50
Reaktion von Dimethylanilin mit CH <sub>3</sub> I in Aceton/Wasser	-2,74
Seitenkettenbromierung von Toluolen bei 80°C	-1,39

**d.h.:**

z.B. Protolyse, Hydrolyse ( $\rho > 0$ ):

Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu, je Elektronen-ärmer der Benzolring

# Modellreaktion im Praktikum: Methanolyse von Säurechloriden



$$\log\left(\frac{k_x}{k_0}\right) = \sigma_x \cdot \rho$$

gesucht:  $\rho$

gegeben:  $\sigma_x$  (s.Tabelle 1.1.)

Messgröße: Reaktionsgeschwindigkeit, d.h.  $k_x$

Messprinzip: Elektrische Leitfähigkeit  $L \Rightarrow$  Zeit-Umsatz-Kurven

$$\text{“ } L(t) \sim c_{\text{HCl}}(t) \text{ “}$$

$$c_{\text{Säurechlorid}}(t=0) \sim L(t \rightarrow \infty) - L(t \rightarrow 0) \sim c_{\text{HCl}}(t \rightarrow \infty)$$

$$c_{\text{Säurechlorid}}(t) \sim L(t \rightarrow \infty) - L(t)$$

Pseudo-erste Ordnung, Methanol = Lösemittel im Überschuss

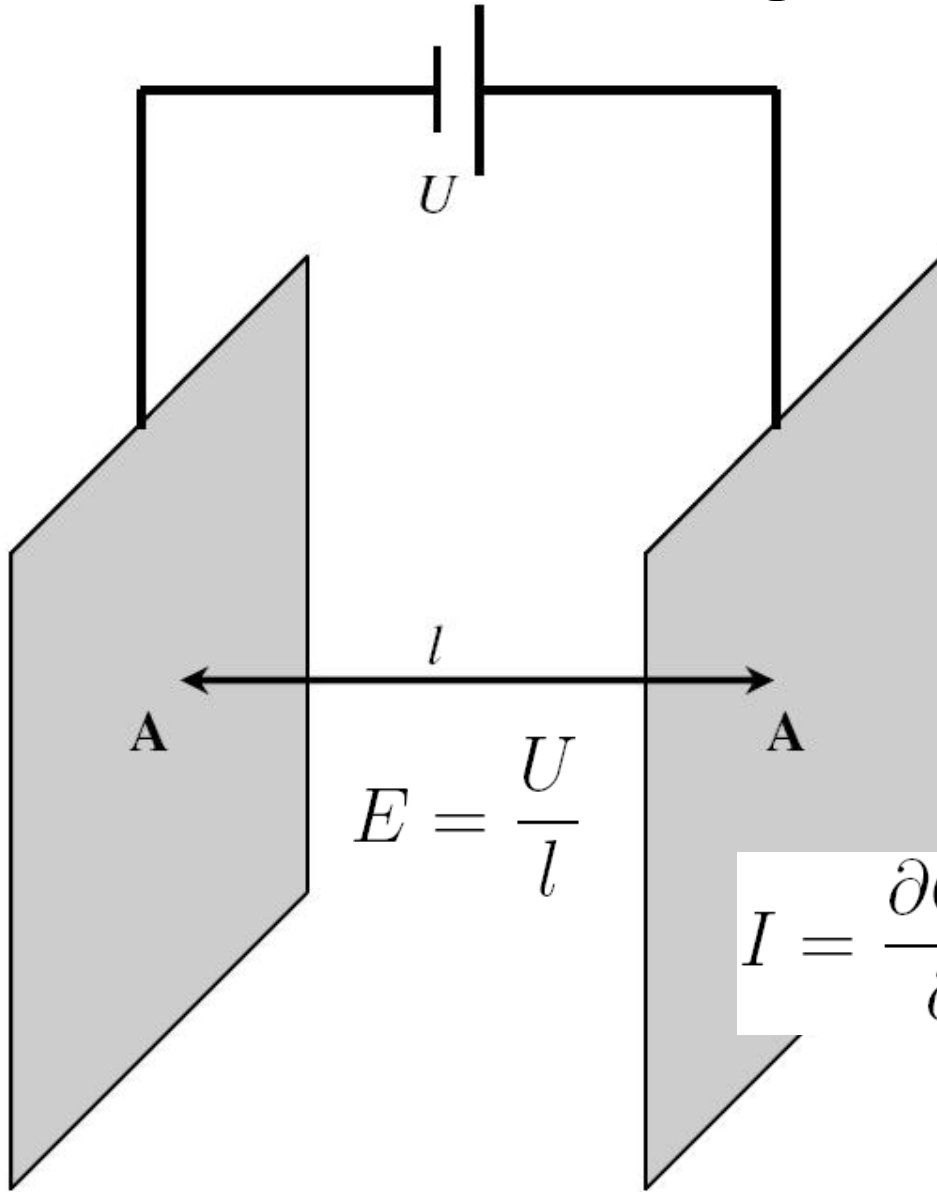
$$\Rightarrow \ln \left( \frac{c_{\text{Säurechlorid}}(t)}{c_{\text{Säurechlorid}}(t=0)} \right) = -k_x \cdot t,$$

$$\Rightarrow \text{d.h. } \ln \left( \frac{L(t \rightarrow \infty) - L(t)}{L(t \rightarrow \infty) - L(t=0)} \right) = -k_x \cdot t$$

1. Auftragung gemäß der Hammett-Gl.:  $\log(k_x) = \log(k_0) + \sigma_x \cdot \rho$

2. Bestimmung der Aktivierungsenergie:  $\ln(k_x(T)) = \ln(A) - \frac{1}{T} \cdot \frac{E_A}{R}$

## Exkurs elektrische Leitfähigkeit von Ionen-Lösungen:



$$F_E = z_i e E \quad F_R = 6\pi\eta r_i v_i$$

$$v_i = \frac{z_i e E}{6\pi\eta r_i}$$

$$u_i = \frac{v_i}{E} = \frac{z_i e}{6\pi\eta r_i}$$

$$I = \frac{\partial Q_+}{\partial t} + \frac{\partial Q_-}{\partial t} = \frac{\partial N_+ e}{\partial t} + \frac{\partial N_- e}{\partial t}$$

$$\frac{\partial N_{+e}}{\partial t} = \frac{\partial N_{+e}}{A \partial x} A \underbrace{\left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)}_{v_+} +$$

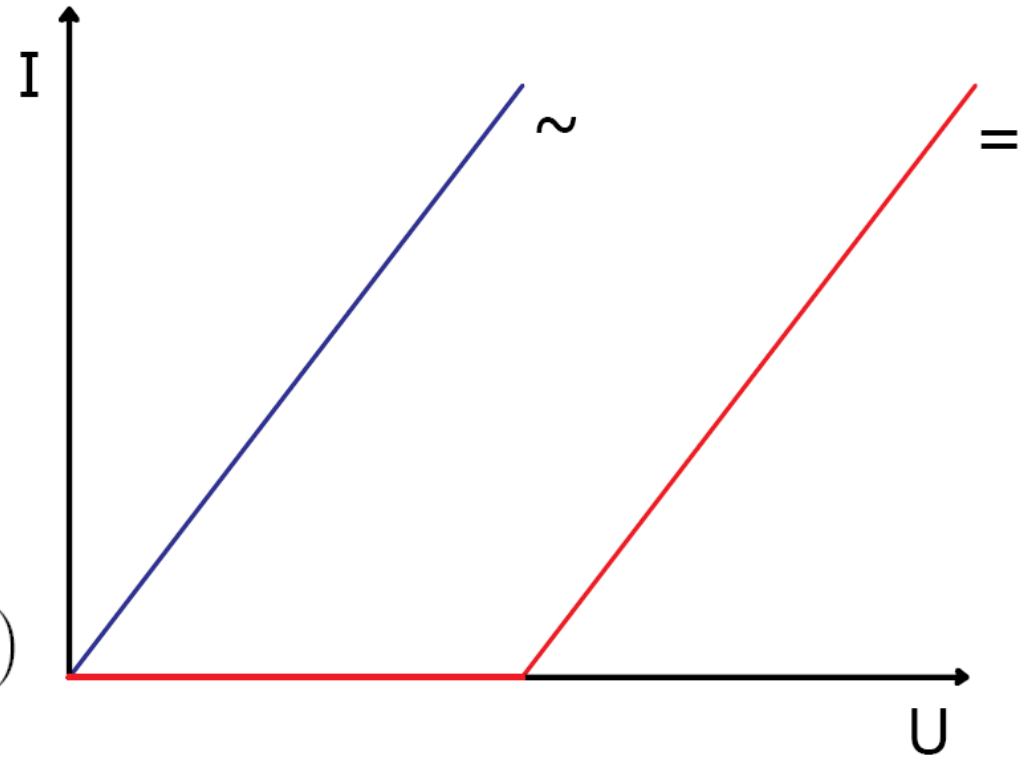
$$I = \frac{\partial N_{+e}}{\partial t} + \frac{\partial N_{-e}}{\partial t} = AF (c_+ v_+ + c_- v_-)$$

$$I = A \cdot \underbrace{F (c_+ u_+ + c_- u_-)}_{\rho^{-1}} \cdot \frac{U}{l}$$

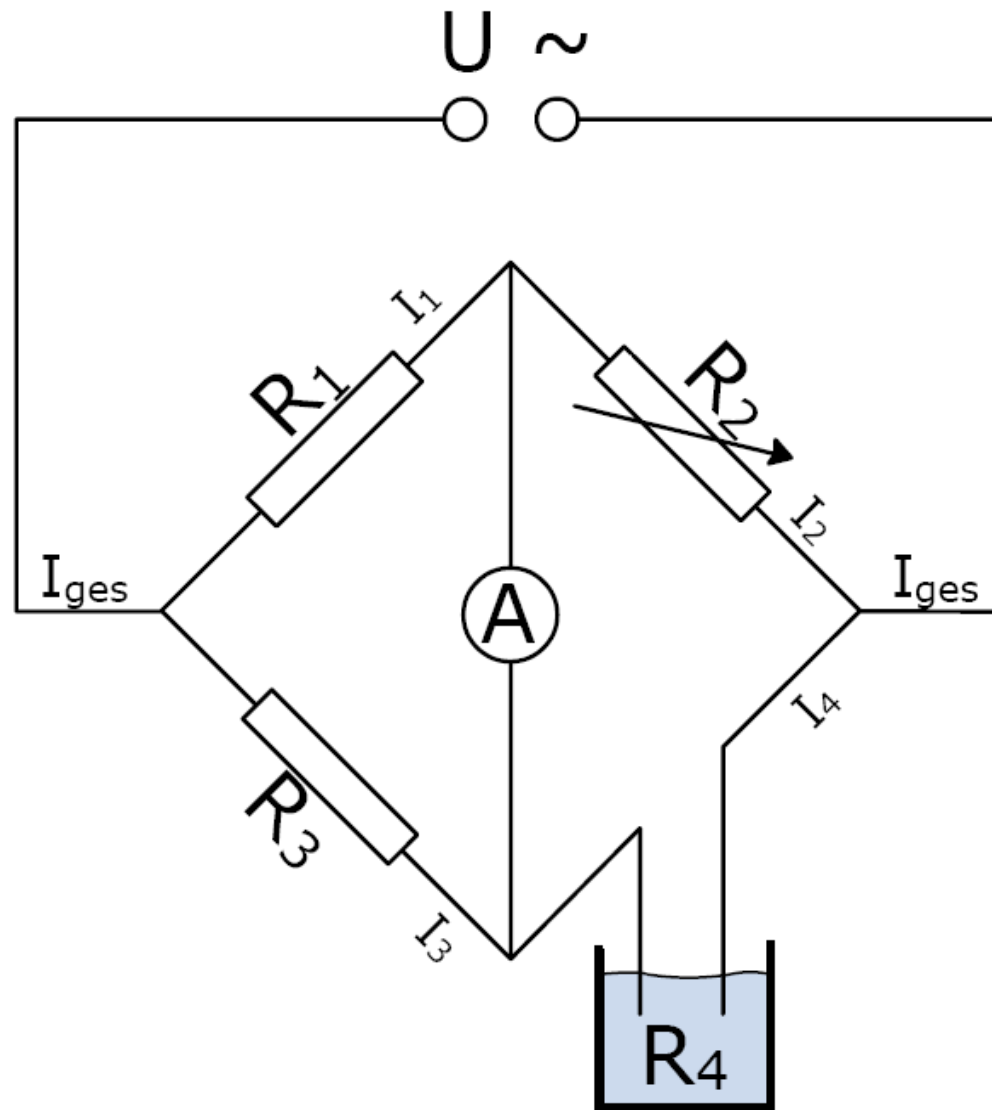
$$I = \frac{U}{R} = U \cdot \frac{A}{l} \cdot \frac{1}{\rho}$$

$$\kappa = \rho^{-1} = F (c_+ u_+ + c_- u_-)$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c_0} = F (n_+ z_+ u_+ + n_- z_- u_-)$$

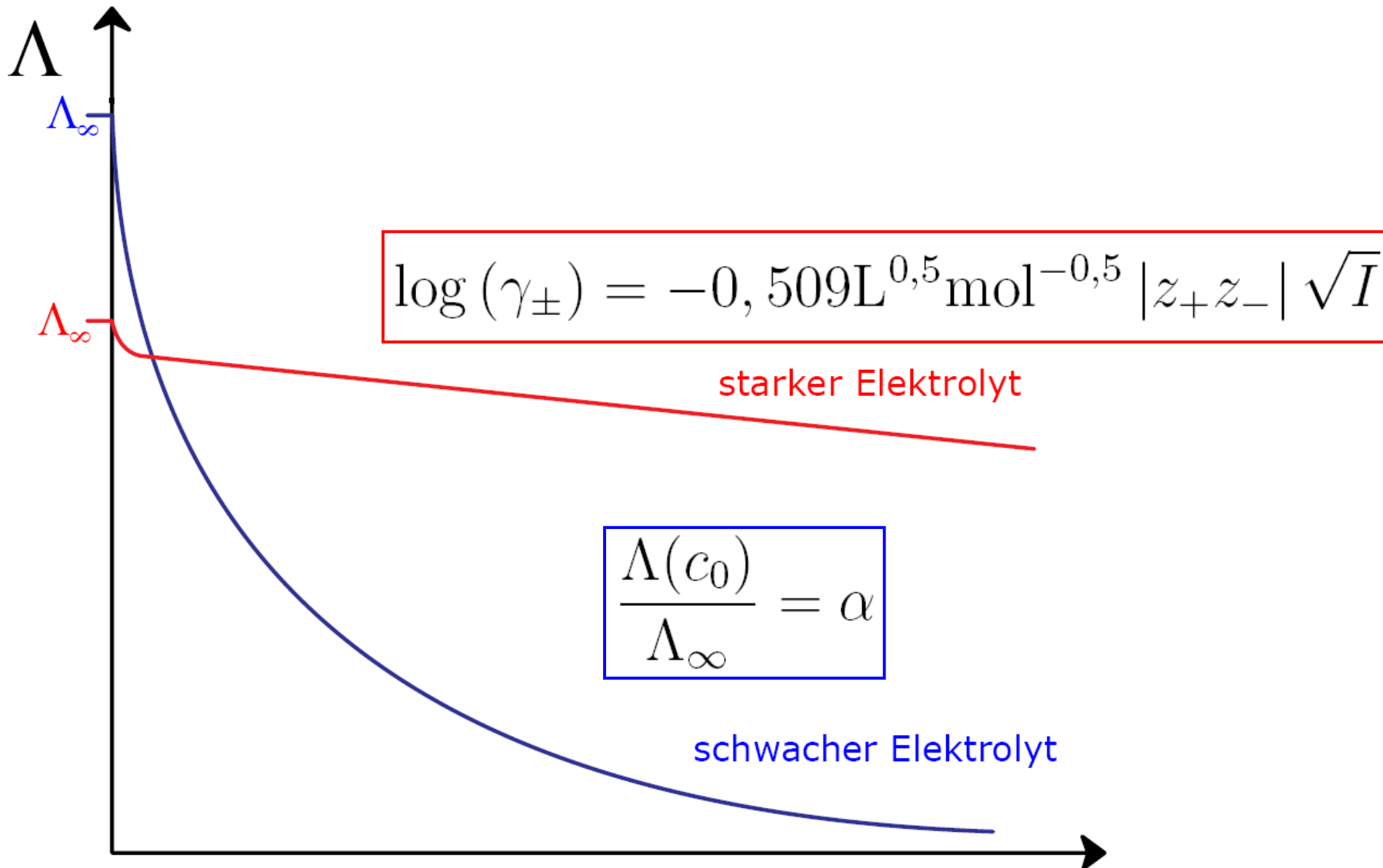


# Messen des Wechselstrom-Widerstandes: Wheatstone-Brücke





# Molare Leitfähigkeit starker und schwacher Elektrolyte



# 1. Schwache Elektrolyte: Dissoziationsgleichgewicht, z.B. HAc



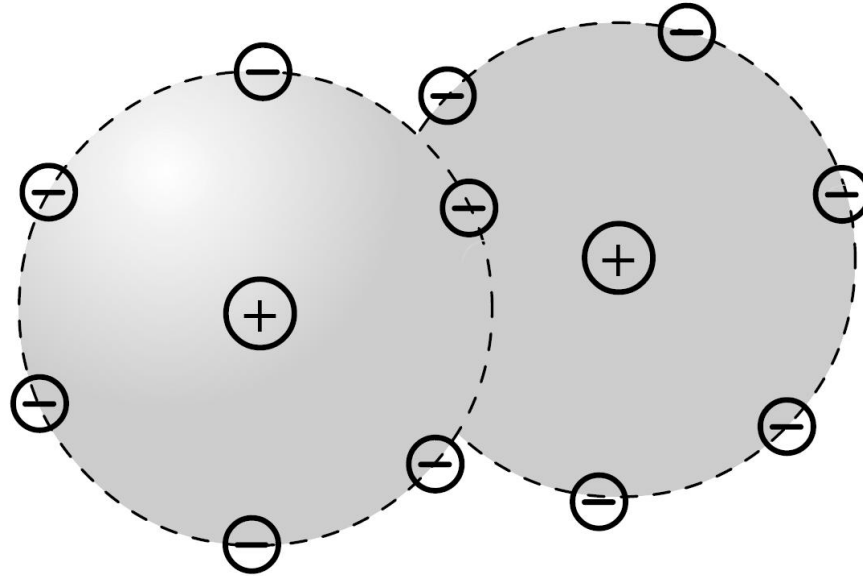
**Konzentrationsabhängigkeit des Dissoziationsgrades:**

$$\alpha = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{Ac}^-]}{c_0} = \frac{[\text{H}^+]}{c_0} = \frac{c_0 - [\text{HAc}]}{c_0}$$

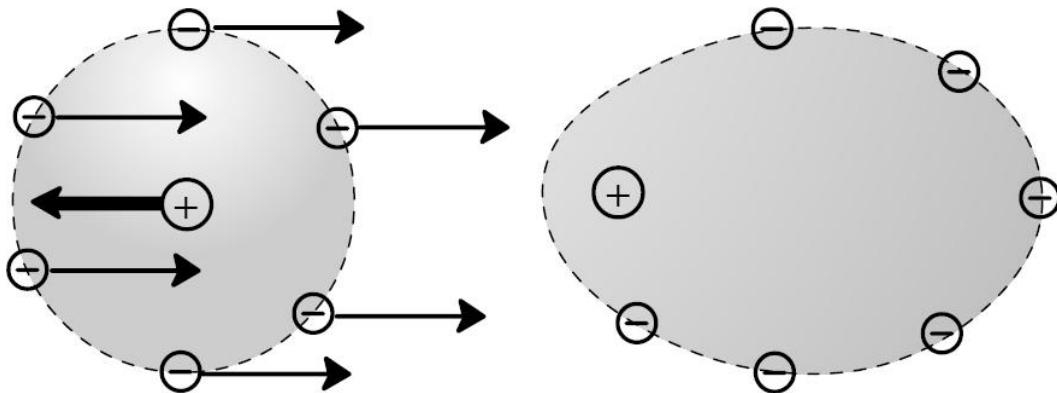
$$\boxed{\frac{\Lambda(c_0)}{\Lambda_\infty} = \alpha}$$

## 2. Starke Elektrolyte, interionische Wechselwirkungen:

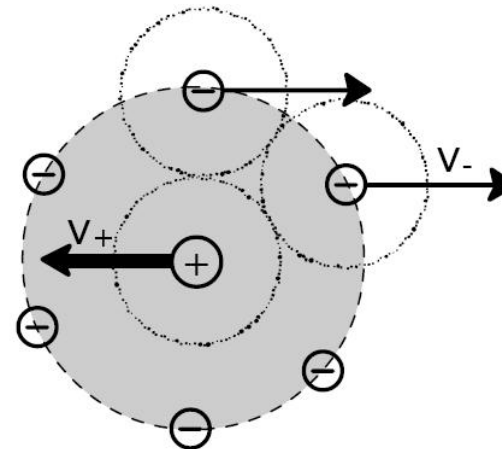
### Debye-Hückel-Theorie, Einfluß der Ionenwolke auf die Leitfähigkeit



#### Relaxationseffekt



#### Elektrophoretischer Effekt



## Abschließende Bemerkungen zur Ionen-Beweglichkeit:

$$u(\text{H}^+) \gg u(\text{K}^+) > u(\text{Na}^+) > u(\text{Li}^+) \quad (\text{in Wasser !})$$

