

— Physikalische Chemie — Praktikum für Pharmazeuten

PD Dr. Wolfgang Schärtl
Johannes Gutenberg Universität Mainz
Oktober 2012 (nach Vorlagen von R.Kirste und V.Böhmer, Mainz)

überarbeitet Oktober 2016

neueste Version: Fabian Übel, MPIP-Mainz, Januar 2020

Inhaltsverzeichnis

1 Kinetische Untersuchung einer Solvolysereaktion (Versuch 1)	3
1.1 Theoretische Grundlagen	3
1.1.1 Reaktionsgeschwindigkeit	3
1.1.2 Molekularität und Ordnung	3
1.1.2.1 Reaktionen erster Ordnung	4
1.1.2.2 Reaktionen zweiter Ordnung	5
1.1.2.3 Überschuss eines Reaktionsteilnehmers	6
1.1.3 Halbwertszeit	6
1.1.4 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	7
1.1.5 Die Hammett-Gleichung	11
1.1.6 Elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten	12
1.2 Versuchsbeschreibung	13
1.2.1 Durchführung	13
1.2.2 Auswertung	14
2 Verbrennungswärme organischer Stoffe (Versuch 2)	16
2.1 Theoretische Grundlagen	16
2.1.1 Innere Energie U	16
2.1.2 Molwärme C_v	16
2.1.3 Enthalpie H	17
2.1.4 Molwärme C_p	18
2.1.5 Das Kirchhoffsche Gesetze	18
2.1.6 Verbrennungsenthalpie	21
2.1.7 Der Satz von Hess	21
2.1.8 Standardbildungsenthalpien und Bindungsenergien	22
2.2 Versuchsbeschreibung	22
2.2.1 Durchführung	22
2.2.2 Auswertung	24
3 Bestimmung der Säurekonstante von o-Nitro-p-kresol (Versuch 3)	26
3.1 Theoretische Grundlagen	26
3.1.1 Die Absorption von Licht	26
3.1.2 Das Lambert-Beersche Gesetz	27
3.1.3 Konzentrationsbestimmung	28
3.1.4 Bestimmung von Säurekonstanten (Dissoziationskonstanten)	30
3.1.5 Isosbestischer Punkt	32
3.1.6 Pufferlösungen	33
3.1.7 Messung des pH-Wertes	33
3.2 Versuchsbeschreibung	35
3.2.1 Durchführung	35
3.2.2 Auswertung	36

1

Kinetische Untersuchung einer Solvolysereaktion Versuch 1

1.1 Theoretische Grundlagen

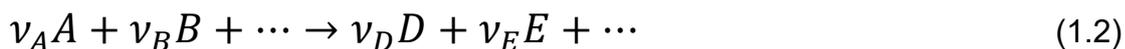
Die Reaktionskinetik beschäftigt sich mit dem zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen. Es interessiert hier nicht die Lage eines chemischen Gleichgewichtes (Konzentration der beteiligten Stoffe im Gleichgewichtszustand), sondern die Geschwindigkeit, mit der sich ein Gleichgewichtszustand einstellt (zeitliche Änderung der Konzentration der beteiligten Stoffe).

1.1.1 Reaktionsgeschwindigkeit

Als Reaktionsgeschwindigkeit v definiert man zweckmäßigerweise die Änderung der Stoffmengenkonzentration c eines Reaktionsteilnehmers in einem bestimmten Zeitintervall t . Da sich die Reaktionsgeschwindigkeit in der Regel mit der Zeit ändert ($v = f(t)$), muss man als Differentialquotient schreiben

$$v = \frac{dc}{dt} \approx \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (1.1)$$

Dabei kann prinzipiell die Konzentration jedes Stoffes, der bei der Reaktion verschwindet oder entsteht, benutzt werden, da zwischen diesen Stoffen stöchiometrische Zusammenhänge bestehen. Betrachtet man die allgemeine Gleichung



wobei mit großen deutschen Buchstaben die reagierenden Stoffe und mit ν_A usw. die stöchiometrischen Faktoren bezeichnet sind, so gilt

$$-\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = +\frac{1}{\nu_D} \frac{dD}{dt} = +\frac{1}{\nu_E} \frac{dc_E}{dt} \quad (1.3)$$

Generell werden Stoffe, die bei der Reaktion verbraucht werden, mit negativem Vorzeichen, Stoffe, die bei der Reaktion entstehen, mit positivem Vorzeichen versehen.

1.1.2 Molekularität und Ordnung

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in der Regel von der Konzentration der Edukte ab. Nach der Art dieser Abhängigkeit definiert man die Ordnung einer Reaktion. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional der Konzentration, handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung, und ist sie proportional dem Quadrat der Konzentration (oder dem Produkt zweier Konzentrationen), ist es eine Reaktion zweiter Ordnung. Der Begriff der Reaktionsordnung lässt sich sowohl auf einen

einzelnen Stoff als auch auf die Gesamtreaktion anwenden. Gilt zum Beispiel die Beziehung

$$v \sim c_A \cdot c_B^2 \quad \text{bzw.} \quad v = k \cdot c_A \cdot c_B^2 \quad (1.4)$$

so handelt es sich insgesamt um eine Reaktion dritter Ordnung. Sie ist erster Ordnung in Bezug auf A und zweiter Ordnung in Bezug auf B. Sollte noch ein dritter Stoff C an der Reaktion beteiligt sein, trotzdem aber Gleichung 1.4 gelten, so wäre die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von seiner Konzentration, d. h. nullter Ordnung in Bezug auf C. Grundsätzlich muss es sich bei A, B, C etc. nicht um ein Edukt handeln. Es könnte auch ein Produkt oder ein sonstiger Stoff die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Für einzelne Stoffe kann die Reaktionsordnung auch eine negative oder gebrochene Zahl sein.

Damit zwei (oder mehr) Stoffe miteinander reagieren können, müssen die beteiligten Moleküle zusammentreffen. Man bezeichnet die Zahl der Teilchen (Moleküle), die in einem Reaktionsschritt (bzw. Teilschritt der Reaktion) gleichzeitig aufeinandertreffen müssen, als die Molekularität einer Reaktion. Eine Reaktion, bei der jeweils zwei Teilchen zusammentreffen müssen ist demnach bimolekular. Müssen zum Ablauf einer Reaktion gleichzeitig drei Teilchen zusammentreffen, so nennt man sie trimolekular.

In sehr einfachen Fällen stimmen Molekularität und Ordnung einer Reaktion miteinander überein und stehen auch im Einklang mit der Bruttoreaktionsgleichung. Bei den meisten Reaktionen ist dies jedoch nicht der Fall! Die Wahrscheinlichkeit, dass drei Teilchen gleichzeitig zusammenstoßen, ist schon sehr gering. So sind auch bisher sehr wenige Beispiele für echte trimolekulare Reaktionen gefunden worden. Höhere Molekularitäten sind unbekannt. Komplizierte Reaktionen verlaufen über (meist bimolekulare) Zwischenschritte. Die Reaktionsgeschwindigkeit, und damit die Reaktionsordnung, richten sich dann nach dem langsamsten Zwischenschritt und den Konzentrationen der Verbindungen, die vor diesem langsamsten Schritt in die Reaktion eingreifen.

1.1.2.1 Reaktionen erster Ordnung

Bei einer Reaktion erster Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration eines Ausgangsstoffes. Nach Einführung einer Proportionalitätskonstante erhält man den Zusammenhang

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (1.5)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k , die von der Temperatur abhängig ist, gibt dabei die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$ an. Sie ist charakteristisch für die bestimmte Reaktion. Gleichung 1.5 lässt sich nach Trennung der Variablen

$$\frac{1}{c} dc = -k dt \quad (1.6)$$

integrieren, wobei c die Anfangskonzentration zur Zeit $t = 0$, und c_0 die Konzentration zur Zeit t ist:

$$\int_{c_0}^c \frac{1}{c} dc = -k \int_0^t dt \quad (1.7)$$

Somit ergibt sich als Lösung der Differentialgleichung 1.5

$$\ln c - \ln c_0 = -kt \quad \text{bzw.} \quad \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = kt \quad (1.8)$$

und nach Auslösen der Logarithmen schließlich

$$c = c_0 \cdot \exp(-kt) \quad (1.9)$$

Trägt man die Konzentration c als Funktion der Zeit t auf (Zeit-Umsatz-Kurve), so erhält man die in Abbildung 1.1 gezeigte Kurve. Die Steigung solch einer Zeit-Umsatz-Kurve gibt die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit an. Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante (und zur Bestätigung eines Reaktionsverlaufes nach erster Ordnung) trägt man jedoch nach Gleichung 1.8 $\ln c$ als Funktion der Zeit t auf. Man erhält so eine Gerade (Achsenabschnitt $\ln c_0$), deren Steigung ($-k$) die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ergibt. Wie in Abbildung 1.1 gezeigt, kann man auch $\ln(c_0/c)$ gegen t auftragen.

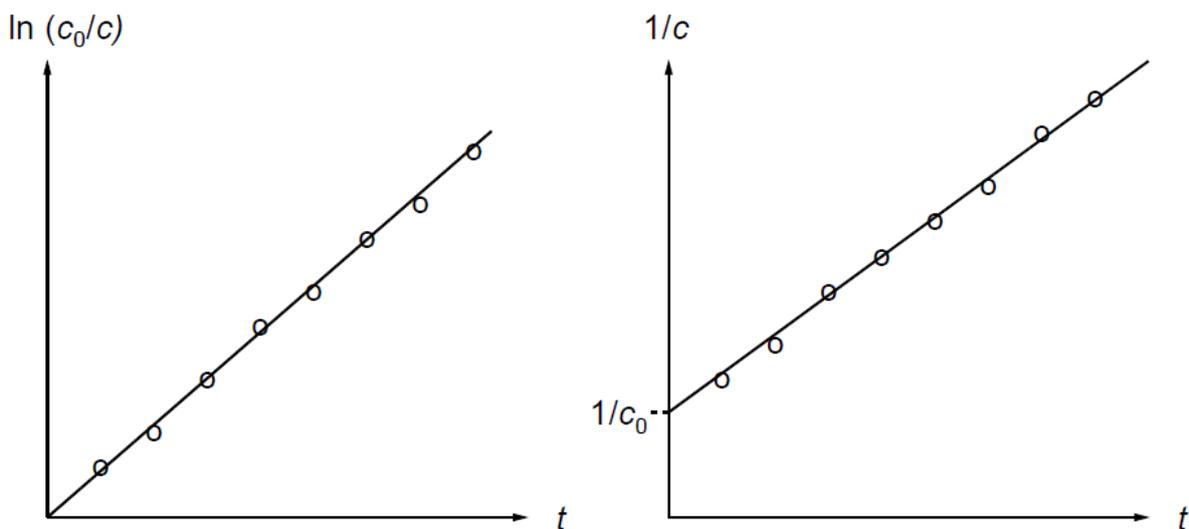


Abbildung 1.1: Lineare Auftragung zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k bei Reaktionen erster (links) und zweiter Ordnung (rechts).

1.1.2.2 Reaktionen zweiter Ordnung

Bei einer Reaktion zweiter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Produkt zweier Konzentrationen:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (1.10)$$

Für den vereinfachten Fall, dass $c_A = c_B = c$, lässt sich die resultierende Differentialgleichung

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2 \quad (1.11)$$

analog wie in Abschnitt 1.1.2.1 nach Trennung der Variablen leicht integrieren

$$\int_{c_0}^c \frac{1}{c^2} dc = -k \int_0^t dt \quad (1.12)$$

und so ergibt sich schließlich

$$-\frac{1}{c} + \frac{1}{c_0} = -kt \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt \quad (1.13)$$

Die Zeit-Umsatz-Kurve ($c = f(t)$) einer Reaktion zweiter Ordnung sieht ähnlich aus, wie die einer Reaktion erster Ordnung. Eine lineare Darstellung erhält man hier, wenn man $1/c$ als Funktion von t aufträgt (Abbildung 1.1, rechts). Der Achsenabschnitt der resultierenden Geraden ergibt $1/c_0$, die Steigung die Geschwindigkeitskonstante k , wobei k hier im Gegensatz zur Reaktion erster Ordnung abhängig von der Einheit ist, in welcher die Konzentration angegeben wird.

1.1.2.3 Überschuss eines Reaktionsteilnehmers

Liegt bei einer beliebigen Reaktion eines der Edukte im großen Überschuss vor, so wird sich seine Konzentration im Verlauf der Reaktion nur unmerklich ändern. Beispielsweise nimmt bei einer Reaktion der allgemeinen Gleichung $A + B \rightarrow C$ die Konzentration eines Eduktes, das in hundertfachem Überschuss vorliegt, auf 99% seines Anfangswertes ab, wenn das andere Edukt vollständig umgesetzt wird. Im Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion lässt sich die (praktisch konstante) Konzentration mit in eine (formale) Geschwindigkeitskonstante einbeziehen. Aus Gleichung 1.4 wird somit eine Reaktion erster Ordnung, wenn B im Überschuss vorliegt, und eine Reaktion zweiter Ordnung, wenn A im Überschuss eingesetzt wird.

Man macht hiervon bei der experimentellen Untersuchung von Reaktionen vielfach Gebrauch, da die formalen Geschwindigkeitsgesetze (und damit die Auswertung der Messungen) auf diese Weise deutlich vereinfacht werden können. Andererseits ist der Einfluss des Lösemittels (das ja immer im Überschuss vorliegt) auf eine Reaktion nicht aus dem Geschwindigkeitsgesetz zu erkennen. Je nach Sichtweise spricht man daher zum Beispiel auch von einer Reaktion pseudo-erster Ordnung, oder von einer krypto-bimolekularen Reaktion.

1.1.3 Halbwertszeit

Unter Halbwertszeit versteht man die Zeit, die vom Beginn einer Reaktion vergeht, bis die Konzentration des (oder eines) Ausgangsstoffes auf die Hälfte abgesunken ist (Abbildung 1.2). Liegt mehr als ein Edukt (in vergleichbarer Konzentration) vor, so ist die Angabe einer Halbwertszeit in der Regel nicht sinnvoll.

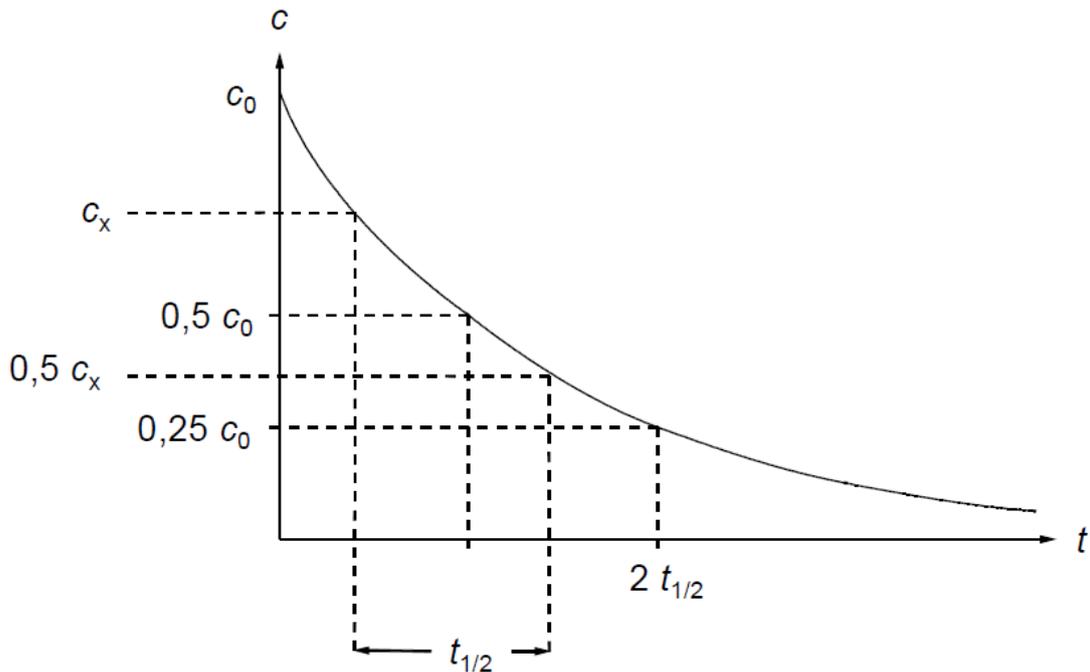


Abbildung 1.2: Zeit-Umsatz-Kurve einer Reaktion erster Ordnung; Veranschaulichung der Halbwertszeit.

Für eine Reaktion erster Ordnung folgt aus Gleichung 1.8 für $c = 1/2 c_0$

$$\ln 2 = k \cdot t_{1/2} \quad \text{bzw.} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (1.14)$$

Für eine Reaktion zweiter Ordnung ergibt sich aus Gleichung 1.13 entsprechend

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0} \quad (1.15)$$

Bei Reaktionen zweiter Ordnung ist also die Halbwertszeit (deren Angabe überhaupt nur für die Bedingung $c_A = c_B$ sinnvoll ist) umgekehrt proportional der Anfangskonzentration. Dagegen ist bei Reaktionen erster Ordnung die Halbwertszeit konstant (unabhängig von c_0) und lässt sich ebenso wie die Geschwindigkeitskonstante zur Charakterisierung der Reaktion verwenden. Dies wird vor allem in der Kernchemie getan.

1.1.4 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen stark zu. Als Faustregel gilt für viele Reaktionen in der organischen Chemie, dass bei einer Temperaturerhöhung um 10°C die Reaktionsgeschwindigkeit auf das zwei- bis vierfache steigt. Arrhenius fand empirisch den folgenden Zusammenhang (Arrhenius-Gleichung):

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{C}{T}\right) \quad (1.16)$$

Dabei ist k die Geschwindigkeitskonstante, T ist die absolute Temperatur (in Kelvin),

A und C sind Konstanten für die betrachtete Reaktion. Der Zusammenhang gilt sowohl für Reaktionen in Lösung wie auch für Reaktionen in der Gasphase.

Zwar steigt nach der kinetischen Gastheorie die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle und damit die Stoßzahl, d.h. die Zahl der Zusammenstöße pro Zeiteinheit z , proportional zur Wurzel aus der absoluten Temperatur, jedoch erklärt dies bei weitem nicht die beobachtete Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit auf das zwei- bis vierfache bei einer Temperaturerhöhung von 10°C .

Man kann also nicht annehmen, dass alle Zusammenstöße zwischen Molekülen der Reaktionspartner zur Reaktion führen. (Hierzu müssten die Geschwindigkeitskonstanten auch insgesamt wesentlich höher sein als beobachtet.) Zu einer quantitativ richtigen Deutung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit kommt man jedoch, wenn man annimmt, dass nur solche Stöße zwischen den zunächst kugelförmig gedachten Molekülen zur Umsetzung führen, die mit einer bestimmten „Heftigkeit“ (=Mindestenergie) erfolgen.

Bezeichnet man mit z_0 die Zahl der Zusammenstöße pro Zeit- und Volumeneinheit zwischen den Molekülen zweier Reaktionspartner, wenn deren Konzentration $c = 1 \text{ mol/L}$ ist, so gilt für die Gesamtzahl der Stöße bei beliebiger Konzentration

$$z = z_0 \cdot c_A \cdot c_B \quad (1.17)$$

denn die Zahl der Zusammenstöße ist natürlich proportional der Konzentration der beteiligten Moleküle. Betrachtet man den Bruchteil der Stoßpaare, bei dem die kinetische Stoß-Energie (die sich aus den in Richtung der Verbindungslinie der Molekülmittelpunkte liegenden Komponenten der Relativgeschwindigkeiten berechnet) einen bestimmten Mindestwert E_a überschreitet, so gilt

$$z_m = z \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = z_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot c_A \cdot c_B \quad (1.18)$$

Der Faktor $\exp(-E_a/(RT))$ wird auch als Boltzmann-Faktor bezeichnet.

Wenn nun alle diese Stöße z_m zur Reaktion führen, erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit in der üblichen Formulierung

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{z_m}{N_A} = \frac{z_0}{N_A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot c_A \cdot c_B \quad (1.19)$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante mit einem Wert von $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ist.

Ein Vergleich mit Gleichung 1.10 ergibt die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung

$$k = \frac{z_0}{N_A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.20)$$

oder in logarithmierter Form

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.21)$$

Für die empirischen Konstanten der Gleichung 1.16 gilt also $A = z_0/N_A$ und $C = E_a/R$. Den Energiebetrag E_a bezeichnet man als Aktivierungsenergie. Er darf nicht verwechselt werden mit der Reaktionsenthalpie ΔH , d.h. der Energie, die bei der Umsetzung frei bzw. verbraucht wird. Die Aktivierungsenergie E_a gibt vielmehr an, wieviel Energie die Moleküle benötigen, um in einen reaktionsbereiten Zustand zu gelangen. In Abbildung 1.3 ist dieser Zusammenhang an zwei Beispielen gezeigt.

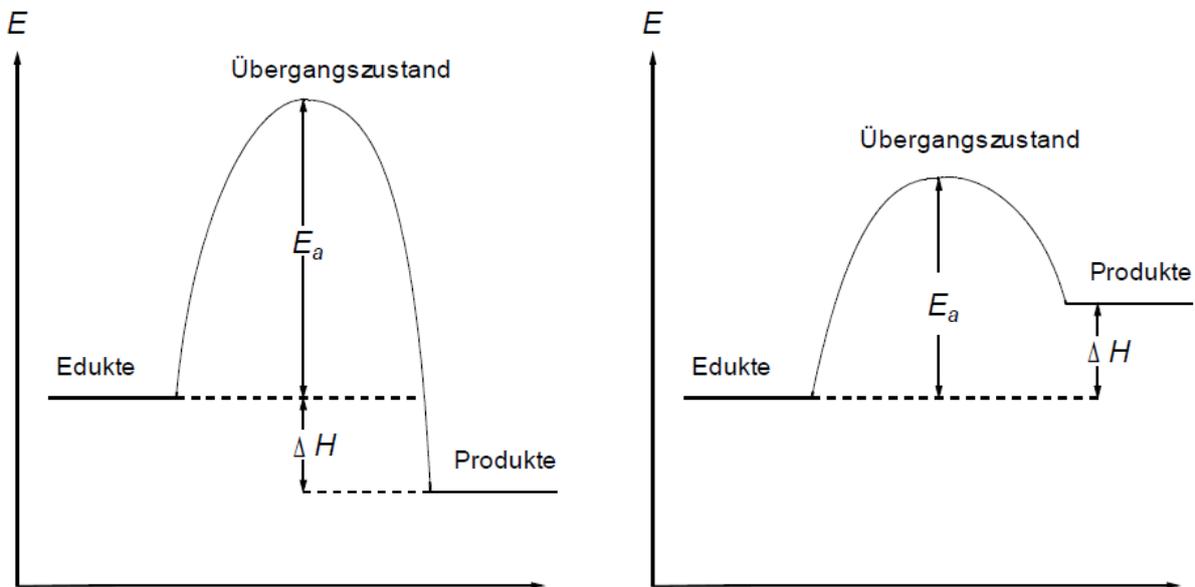


Abbildung 1.3: Exotherme Reaktion mit hoher Aktivierungsenergie (links) und endotherme Reaktion mit niedriger Aktivierungsenergie (rechts).

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie bestimmt man bei verschiedenen Temperaturen die Geschwindigkeitskonstante k und trägt $\ln k$ gegen $1/T$ auf (Arrhenius-Diagramm, Abbildung 1.4).

Aus der Steigung der resultierenden Geraden (Gleichung 1.21) erhält man die Aktivierungsenergie, der Achsenabschnitt ergibt den sogenannten Häufigkeitsfaktor $\ln A$. Grundsätzlich hängt nach der kinetischen Gastheorie A ebenfalls noch von der Temperatur ab ($A = B T^{0.5}$), jedoch wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ganz überwiegend durch den Exponentialterm bestimmt.

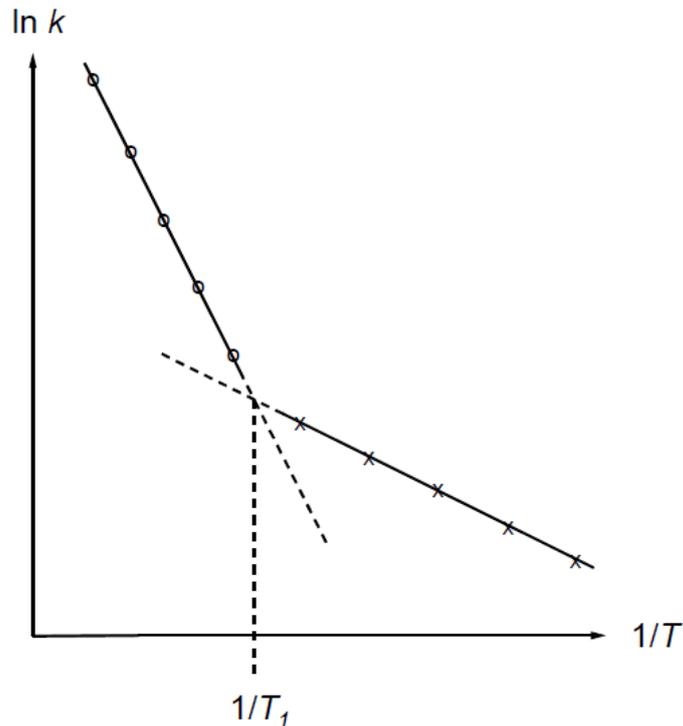


Abbildung 1.4: Arrhenius-Diagramm für zwei Reaktionen (o,x) mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie. Oberhalb von T_1 verläuft „o“ schneller als „x“.

Man erhält auch nur bei Reaktionen zwischen einfach gebauten Molekülen für A Werte, die mit der Stoßzahl z der kinetischen Gastheorie im Einklang stehen ($A = z_0/N_A$). Sind komplizierter gebaute Moleküle an der Reaktion beteiligt, liegen die Werte für A niedriger. Hier spielen offensichtlich sterische Faktoren eine Rolle, d. h. nur ein gewisser Bruchteil P aller Stöße kann zur Reaktion führen, da die Moleküle auch in einer geeigneten Orientierung aufeinander treffen müssen. Es ist also

$$A = P \cdot \frac{z_0}{N_A} \quad \text{mit} \quad P < 1 \quad (1.22)$$

Reaktionen in Lösung haben größenordnungsmäßig gleiche Aktivierungsenergien wie Reaktionen in der Gasphase, obwohl hier die reagierenden Moleküle solvatisiert und durch weitere Lösungsmittelmoleküle voneinander getrennt sind. Hier ist ein etwas anderer theoretischer Ansatz sinnvoller, der den Übergangszustand wie eine kurzlebige chemische Verbindung behandelt. Er führt in Analogie zur thermodynamischen Behandlung des chemischen Gleichgewichtes zu folgender Gleichung nach Eyring:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (1.23)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B und der Planck-Konstante h . Setzt man hier die Beziehung $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ ein, so ergibt sich

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (1.24)$$

wobei ΔG^\ddagger als freie Aktivierungsenthalpie, ΔH^\ddagger als Aktivierungsenthalpie und ΔS^\ddagger als Aktivierungsentropie bezeichnet wird. Sie beziehen sich auf den jeweiligen Unterschied zwischen dem Übergangszustand und dem Ausgangszustand der Reaktion. Wie ersichtlich tritt die Aktivierungsenthalpie (die Reaktionsenthalpie für die Bildung des Übergangszustandes aus den Edukten) an die Stelle der Aktivierungsenergie E_a . Die Aktivierungsentropie beschreibt, um wie viel „ungeordneter“ der Übergangszustand im Vergleich mit dem Ausgangszustand ist. Sie entspricht also dem präexponentiellen Faktor der Stoßtheorie, der ja die geeignete gegenseitige Orientierung der reagierenden Moleküle einschloss.

1.1.5 Die Hammett-Gleichung

Betrachtet werde die Reaktion einer funktionellen Gruppe Y in einer Serie von m- oder p-substituierten Aromaten der allgemeinen Struktur X-C₆H₄-Y. Dabei kann es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handeln, wie zum Beispiel die Protolyse (Dissoziation) von Benzoesäuren (Y = COOH) oder Phenylelessigsäuren (Y = CH₂-COOH), oder um eine eindeutig zu den Produkten verlaufende Reaktion, wie zum Beispiel die alkalische Hydrolyse von Benzoesäureestern (Y = COOR) oder die Alkylierung von Dimethylanilinen (Y = N(CH₃)₂). In der Regel wird dabei der Substituent X die Geschwindigkeit der Reaktion, bzw. die Lage des Gleichgewichtes beeinflussen.

Von Hammett wurde erstmals gezeigt, dass sich in solchen Fällen die Gleichgewichtskonstante K oder die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion durch die folgende Beziehung beschreiben lässt:

$$\log \frac{K_x}{K_0} = \sigma_x \cdot \rho_R \quad \text{bzw.} \quad \log \frac{k_x}{k_0} = \sigma_x \cdot \rho_R \quad (1.25)$$

Die Indices stehen dabei für die substituierte (x) bzw. die unsubstituierte (0) Verbindung. Dabei ist σ_x eine für den Substituenten X charakteristische Konstante, während ρ_R für den betreffenden Reaktionstyp charakteristisch ist. Zu Zahlenwerten gelangt man, indem man die Reaktionskonstante ρ_R für die Dissoziation von Benzoesäure in Wasser bei 25 °C (willkürlich) gleich eins setzt. Tabelle 1.1 enthält einige Werte für Substituenten in p- und m-Stellung. (Für Substituenten in o-Stellung lassen sich wegen der Überlagerung von sterischen und elektronischen Effekten keine allgemeinen Konstanten angeben.)

	OCH ₃	CH ₃	F	Cl	Br	CN	NO ₂
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

Tabelle 1.1: Einige wichtige Substituenten-Konstanten σ_x

Für die freie Reaktionsenthalpie einer Reaktion gilt

$$\Delta_R G = -RT \cdot \ln K = -2,3026 \cdot RT \cdot \log K \quad (1.26)$$

Ein analoger Zusammenhang besteht zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der freien Aktivierungsenthalpie einer Reaktion (siehe Gleichung 1.23). Gleichung 1.25 lässt sich daher umformen zu

$$\begin{aligned} \Delta_R G_0 - \Delta_R G_x &= 2,3 \cdot RT \cdot \sigma_x \cdot \rho_R && \text{bzw.} \\ \Delta_R G_0^\ddagger - \Delta_R G_x^\ddagger &= 2,3 \cdot RT \cdot \sigma_x \cdot \rho_R \end{aligned} \quad (1.27)$$

Es besteht also eine lineare Beziehung zwischen der Substituentenkonstante σ_x und der freien Enthalpie (bzw. freien Aktivierungsenthalpie) der Reaktion, und man zählt die Hammett-Gleichung daher auch zu den „linear free-energy relationships“.

Die Reaktionskonstante ρ_R gilt für einen bestimmten Reaktionstyp unter bestimmten Bedingungen (Temperatur, Lösemittel). Ist ρ_R positiv, dann bedeutet dies, dass die Reaktion, wie die Dissoziation von Benzoesäuren, durch elektronenanziehende Substituenten (-I, -M-Effekt) begünstigt wird, und umgekehrt. Ist $\rho_R > 1$, so ist der Substituenteneinfluss entsprechend größer als bei der Dissoziation von Benzoesäuren. Entsprechend lassen sich die in Tabelle 1.2 aufgeführten ρ_R -Werte für verschiedene Reaktionstypen diskutieren. Aus ρ_R lassen sich somit Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus (Art des Übergangszustandes) ziehen. Die Hammett-Gleichung gilt immer dann, wenn es keine direkte Konjugation zwischen den Substituenten und dem Reaktionszentrum gibt, wie zum Beispiel bei der Dissoziation von Phenolen. Abweichungen können ebenfalls interessante Hinweise geben, zum Beispiel auf einen Wechsel des Reaktionsmechanismus.

Reaktionstyp	ρ_R
Protolyse von Benzoesäure in Wasser bei 25 °C	+ 1,00
Alkalische Hydrolyse von Benzamiden in Wasser bei 100 °C	+ 2,50
Reaktion von Dimethylanilin mit CH ₃ I in Aceton/Wasser	- 2,74
Seitenkettenbromierung von Toluolen bei 80 °C	- 1,39

Tabelle 1.2: Einige Reaktionskonstanten ρ_R

Die Hammett-Gleichung spielt so eine Rolle bei mechanistischen Fragestellungen. Ihre praktische Bedeutung liegt darin, dass sie in vielen Fällen die (recht genaue) Abschätzung der Geschwindigkeit bzw. der Gleichgewichtslage unbekannter Reaktionen gestattet.

1.1.6 Elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten

Als elektrische Leitfähigkeit L (oder kurz Leitwert) bezeichnen wir den Kehrwert des Ohmschen Widerstandes R. Für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Länge l und dem Querschnitt q eines Leiters gilt

$$R = \rho \cdot \frac{l}{q} \quad (1.28)$$

mit dem spezifischen Widerstand ρ . Den Kehrwert von ρ bezeichnen wir analog als spezifische Leitfähigkeit κ .

Die Bestimmung der Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung läuft also auf die Bestimmung des Widerstandes zwischen zwei Elektroden hinaus (zum Beispiel mittels der Wheatstoneschen Brücke). Sie muss stets unter Verwendung von Wechselspannung erfolgen, da sonst eine Zersetzung des Elektrolyten (Elektrolyse) und eine Polarisierung der Elektroden eintreten.

Für die spezifische Leitfähigkeit eines ein-ein-wertigen Elektrolyten (z.B. wässrige NaCl-Lösung) gilt im Idealfall

$$\kappa = c \cdot F \cdot (u_+ + u_-), \quad (1.29)$$

wobei u_+ und u_- die Ionenbeweglichkeiten (= Wanderungsgeschwindigkeiten/ Feldstärke) für Kation und Anion sind. Gleichung 1.29 gilt streng genommen nur für unendliche Verdünnung. Mit steigender Konzentration ergeben sich Abweichungen, die bei sogenannten schwachen Elektrolyten (z.B. wässrige Essigsäure-Lösung) vor allem durch unvollständige Dissoziation in Ionen, bei starken (d.h. vollständig dissoziierten) Elektrolyten hingegen durch interionische Wechselwirkungen zu erklären sind. Bei niedrigen Konzentrationen ist nach Gleichung 1.29 die spezifische Leitfähigkeit starker Elektrolyte proportional zu deren Konzentration, was man in der Praxis zur quantitativen Analyse benutzt.

1.2 Versuchsbeschreibung

Der Versuch unterteilt sich in zwei Stationen.

Station 1: Verschiedene Temperaturen

Die Reaktion von Benzoylchlorid mit Methanol ist durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei *verschiedenen* Temperaturen zu verfolgen.

Station 2: Konstante Temperatur

Der Einfluss von Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist mit unterschiedlich substituierten Benzoylchloriden bei *konstanter* Temperatur zu untersuchen.

1.2.1 Durchführung

Die Methanolyse-Reaktion wird in einem thermostatisierten Reaktionsgefäß durchgeführt, welches mit Leitfähigkeitsmesszelle, Thermometer und Magnetrührer ausgestattet ist. Diese Meßzelle wird an ein Konduktometer angeschlossen an dem die Leitfähigkeit abgelesen werden kann. Der Aufbau für Station 1 und 2 ist identisch.

Man legt mit der Pipette 30 mL Methanol vor, kontrolliert die Einstellung einer Temperatur und gibt dann durch den Hals (Thermometer kurz herausnehmen) mit einer Kolbenpipette 1 mL einer Stammlösung (Konzentration c ca. 0.5 mol/L) des betreffenden Säurechlorids in Dioxan zu. Gleichzeitig wird begonnen die Leitfähigkeit zu notieren. In den den ersten 2 min der Reaktion wird der Wert für die Leitfähigkeit alle 30 s notiert. Nach 2 min wird die Leitfähigkeit alle 60 s notiert. Wird nur noch eine geringfügige Änderung der Leitfähigkeit beobachtet kann die Notation der Leitfähigkeit beendet werden.

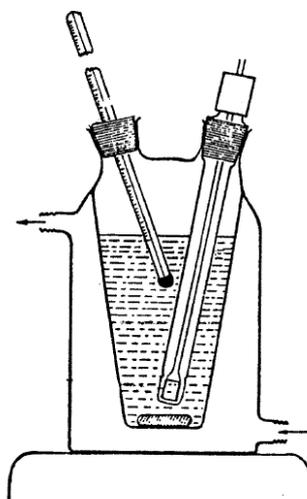


Abbildung 1.5: Schematische Skizze der Meßzelle.

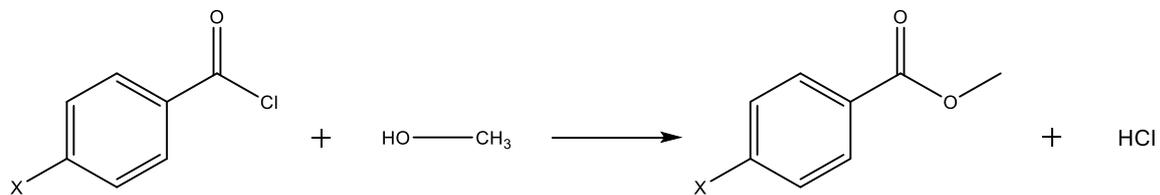
Auf diese Weise werden an *Station 1* für jede Temperatur jeweils zwei Messreihen mit Benzoylchlorid durchgeführt (25 °C, 30 °C, 35 °C und 40 °C). Bei den höheren Temperaturen sind Methanol und Stammlösung im Thermostaten vorzuwärmen.

An *Station 2* führt man bei 20 °C je zwei Messreihen mit Benzoylchlorid, p-Methyl-, p-Chlor- und p-Nitrobenzoylchlorid durch.

Insgesamt hat somit jeder Praktikant 16 Messreihen aufgenommen.

1.2.2 Auswertung

Die Reaktionsgleichung für die Methanolyse lautet



Wegen des großen Methanol-Überschusses kann die Konzentration von Methanol während der Umsetzung als konstant angenommen werden. Die Reaktion verläuft also nach pseudo-erster Ordnung.

Wenn man annimmt, dass die Leitfähigkeit (bzw. die Änderung der Leitfähigkeit) proportional zu der Menge an entstandener HCl ist, dann gilt für die Anfangskonzentration des Benzoylchlorids

$$c_0 \sim L_\infty - L_0 \quad (1.30)$$

und für die Konzentration des Benzoylchlorids zur Zeit t:

$$c_t \sim L_\infty - L_t, \quad (1.31)$$

L_0 : Leitfähigkeiten zu Beginn

L_t : Leitfähigkeiten zur Zeit t

L_∞ : Leitfähigkeiten am Ende der Reaktion

Die Auswertung des Versuches beinhaltet drei Aufgabenteile.

Teil 1: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k

Die Geschwindigkeitskonstante k wird für jede Versuchsreihe von *Station 1* und *2* bestimmt. Damit unterteilt sich Teil 1 zusätzlich in:

Teil 1a) Verschiedene Temperatur; gleicher Substituent (*Station 1*)

Teil 1b) Gleiche Temperatur; verschiedener Substituent (*Station 2*)

Teil 2: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a

Aus den zuvor ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k für die Methanolyse bei verschiedenen Temperaturen (*Station 1*) wird die Aktivierungsenergie E_a bestimmt.

Teil 3: Bestimmung der Reaktionskonstanten Q_R

Aus den zuvor ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k für die Methanolyse bei gleicher Temperatur (*Station 2*) wird die Reaktionskonstante Q_R bestimmt.

Teil 1:

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten werden in einer Tabelle t , L_t , $(L_\infty - L_0)/(L_\infty - L_t)$ und $\ln\{(L_\infty - L_0)/(L_\infty - L_t)\}$ zusammengefasst. Dann wird in einem Diagramm $\ln\{(L_\infty - L_0)/(L_\infty - L_t)\}$ gegen die Zeit t aufgetragen. Die 1. und 2. Messreihe werden in einem gemeinsamen Diagramm aufgetragen (Bsp.: Benzoylchlorid bei 35 °C 1. Messung + 2. Messung). Aus der Steigung der Geraden ermittelt man so die Geschwindigkeitskonstante k . Es wird der Mittelwert aus 1. und 2. Messung rechnerisch bestimmt. Die erhaltenen Werte für k_1 , k_2 und k_{mittel} werden in einer Tabelle zusammengefasst. Dabei sind die Aufgabenteile 1a) und 1b) getrennt voneinander zu betrachten.

Jeder Praktikant fertigt damit 8 eigene Diagramme zur Bestimmung von k an. In der Auswertung wird beispielhaft ein Diagramm für Station 1 (Teil 1a) und ein Diagramm für Station 2 (Teil 1b) gezeigt. Die übrigen Diagramme werden im Anhang des Protokolls plaziert.

Teil 2:

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_a trägt man $\ln(k_{\text{mittel}})$ gegen $1/T$ ($1/K$) auf und bestimmt E_a aus der Steigung der Geraden ($m = -E_a/R$). Der erhaltene Wert wird mit dem Literaturwert verglichen und diskutiert.

Teil 3:

Zur Bestimmung der Reaktionskonstanten ρ_R trägt man $\log(k_x/k_0)$ gegen die Substituentenkonstante σ_x (siehe Tabelle 1.1) auf. Die Steigung der Geraden liefert die Reaktionskonstante ρ_R der Hammettschen Beziehung. Der erhaltene Wert wird mit dem Literaturwert verglichen und diskutiert.

2

Verbrennungswärme organischer Stoffe Versuch 2

2.1 Theoretische Grundlagen

2.1.1 Innere Energie U

Jedem Stoff und jedem aus mehreren Stoffen zusammengesetzten System entspricht in einem bestimmten Zustand ein bestimmter Energieinhalt, den man als innere Energie U bezeichnet (bezogen auf ein Mol: U_m). Dieser Energieinhalt hängt nur vom Zustand des Systems ab und nicht vom Weg, auf dem es diesen Zustand erreicht hat. Daher rechnet man die innere Energie zu den Zustandsvariablen (Zustandsgrößen, Zustandsfunktionen), zu denen auch Druck p, Volumen V und Temperatur T gehören. Die innere Energie U gehört zu den extensiven, d.h. Stoffmengen-abhängigen, die molare Größe U_m natürlich zu den intensiven Eigenschaften.

Die absolute Größe der inneren Energie U ist für chemische Reaktionen nicht wichtig. Betrachtet wird stets nur die Änderung beim Übergang von einem Zustand (1) in einen anderen (2)

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (2.1)$$

die sich sehr viel genauer ermitteln lässt. Eine solche Veränderung kann in der Verrichtung von Arbeit W (am System oder durch das System) oder in der Zu- oder Abführung von Wärme Q bestehen, wobei

$$\Delta U = W + Q \quad (2.2)$$

Man rechnet dabei immer ausgehend vom System. Wenn es Arbeit verrichtet und (oder) Wärme abgibt, nimmt seine innere Energie ab. Die Größen W, Q und ΔU sind dann negativ. Wichtig ist, dass bei isochoren Vorgängen $\Delta U = Q$ gilt, wenn man die Verrichtung elektrischer Arbeit ausschließt.

2.1.2 Molwärme C_V

Die Wärmemenge, die man benötigt, um ein Mol eines Stoffes isochor um 1 K zu erwärmen, bezeichnet man als isochore Molwärme C_V . Die genaue Definition lautet:

$$C_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad (2.3)$$

Die Molwärmen C_V aller Stoffe (mit Ausnahme einatomiger Gase) sind temperaturabhängig. Für einige Feststoffe ist die Abhängigkeit in Abbildung 2.1 skizziert. Für hohe Temperaturen ergibt sich hier bei Elementen ein Grenzwert von etwa $6 \text{ cal Grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Für einatomige Gase, deren „Wärmeenergie“ nur in der ungeordneten Translationsbewegung der Atome stecken kann, ergibt sich temperaturunabhängig ein Wert von $C_V = 1,5 R = 3 \text{ cal Grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Die Moleküle mehratomiger Gase können darüber hinaus Rotations- und Schwingungsbewegungen ausführen. Die Molwärmen sind daher größer und wegen der Quantelung dieser Energieformen wiederum temperaturabhängig.

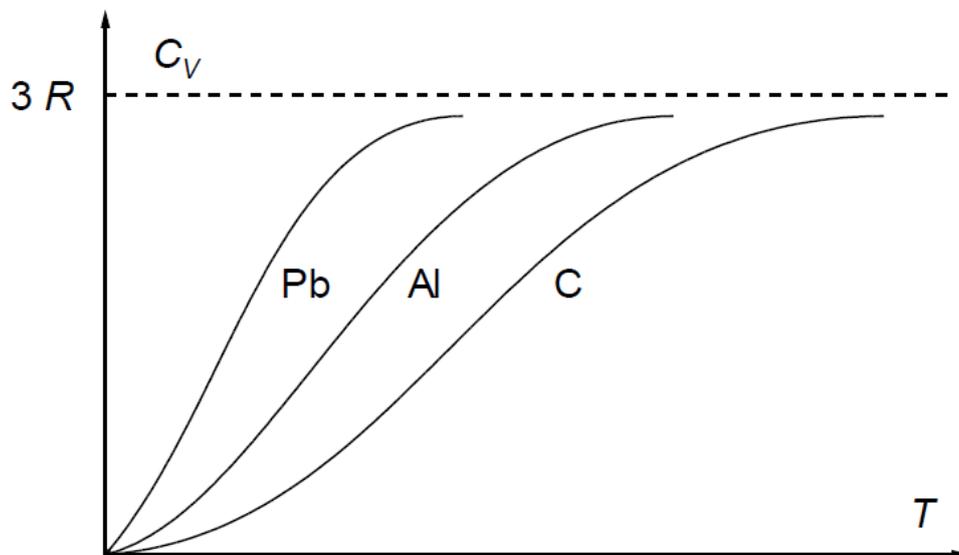


Abbildung 2.1: Abhängigkeit der Molwärmen von der Temperatur bei Elementen

2.1.3 Enthalpie H

Da Vorgänge, die exakt bei konstantem Volumen verlaufen, oft schwer zu realisieren sind (beispielsweise wegen der Wärmeausdehnung auch der Gefäße), definiert man aus praktischen Gründen neben der inneren Energie die Enthalpie H (bezogen auf ein Mol: H_m) gemäß

$$H = U + pV . \quad (2.4)$$

Für eine infinitesimale Änderung der Enthalpie gilt

$$dH = dU + pdV + Vdp . \quad (2.5)$$

Besonders wichtig, weil in der Praxis meist leichter realisierbar, sind Vorgänge, die bei konstantem Druck ablaufen ($p = \text{const.}$, $dp = 0$). Dabei folgt für die Änderung der Enthalpie, die mit dem Übergang des Systems von einem Zustand in einen anderen verbunden ist ($\Delta H = H_2 - H_1$):

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V . \quad (2.6)$$

Die Enthalpieänderung und die Änderung der inneren Energie unterscheiden sich also bei konstantem Druck um den Betrag der verrichteten Volumenarbeit. Wenn ein System bei einem Vorgang unter konstantem Druck sein Volumen vergrößert, ist ΔH um den entsprechenden Wert der geleisteten Volumenarbeit größer als ΔU . Bei Verkleinerung des Volumens ist umgekehrt ΔH um den gewonnenen Betrag der Volumenarbeit kleiner als ΔU .

Bei Vorgängen (Reaktionen), die in kondensierten Phasen ablaufen, ist in der Regel ΔV sehr klein. Es gilt also annähernd: $\Delta H \approx \Delta U$. Wenn an der Reaktion Gase beteiligt sind, so hat (ideales Verhalten vorausgesetzt) die durch die Bildung eines Mols Gas gegebene Arbeit den Wert RT . Wenn Δn den Zuwachs der Molzahl des Gases bedeutet, so gilt

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT . \quad (2.7)$$

Wichtig ist, dass bei isobaren Vorgängen gilt $\Delta H = Q$ (wiederum bei Ausschluss elektrischer Arbeit).

2.1.4 Molwärme C_p

Die Wärmemenge, die man benötigt, um ein Mol eines Stoffes isobar um 1 K zu erwärmen, bezeichnet man als isobare Molwärme C_p . Die genaue Definition lautet:

$$C_p = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p . \quad (2.8)$$

Für ideale Gase ergibt sich für den Zusammenhang zwischen C_V und C_p aus Gleichung 2.4 und der idealen Gasgleichung

$$C_p - C_V = R . \quad (2.9)$$

Auch für kondensierte Phasen (Flüssigkeiten, Feststoffe) besteht ein Zusammenhang, der hier ohne Ableitung angegeben sei:

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 \cdot VT}{\chi} , \quad (2.10)$$

wobei α der isobare (kubische) Ausdehnungskoeffizient und χ der isotherme Kompressibilitätskoeffizient ist.

2.1.5 Das Kirchhoffsche Gesetz

Die Wärmetönung von chemischen Reaktionen, von Phasenumwandlungen, überhaupt von Veränderungen des Zustands, ist abhängig von der Temperatur. Diese Temperaturabhängigkeit steht im Zusammenhang mit der Änderung der Molwärmern zwischen Anfangs- und Endzustand, wie im Folgenden für chemische Reaktionen gezeigt wird (siehe dazu Abbildung 2.2).

Will man ein System vom Zustand I in den Zustand II bringen, so kann dies zum Beispiel auf den Wegen 1 und 2 erfolgen.

Im ersten Fall (Weg 1) erwärmt man zuerst die Ausgangsstoffe isobar von der Temperatur T auf die Temperatur T + ΔT . Für die Enthalpieänderung gilt dabei

$$\Delta H(A) = \sum c_p(A) \cdot \Delta T, \quad (2.11)$$

wobei $\sum c_p(A)$ die Summe der Molwärmen der Ausgangsstoffe ist. Nun führt man die eigentliche Reaktion bei $T + \Delta T$ durch ($\Delta_R H_{T+\Delta T}$).

Man kann jedoch auch die Reaktion bei der Temperatur T durchführen ($\Delta_R H_T$) und die Endprodukte von T auf $T + \Delta T$ erwärmen (Weg 2). Es ergibt sich

$$\Delta H(E) = \sum c_p(E) \cdot \Delta T, \quad (2.12)$$

wobei $\sum c_p(E)$ die Summe der Molwärmen der Endprodukte darstellt.

Die gesamte Enthalpieänderung muss natürlich unabhängig vom Weg sein, da es sich bei H um eine Zustandsfunktion handelt. Also gilt ($dp = 0$):

$$\begin{aligned} \sum c_p(A) \cdot \Delta T + \Delta_R H_{T+\Delta T} &= \Delta_R H_T + \sum c_p(E) \cdot \Delta T \\ \Delta_R H_{T+\Delta T} - \Delta_R H_T &= (\sum c_p(E) - \sum c_p(A)) \cdot \Delta T \\ d(\Delta_R H) &= (\sum c_p(E) - \sum c_p(A)) \cdot dT \\ \left(\frac{\partial(\Delta_R H)}{\partial T}\right) &= \sum c_p(E) - \sum c_p(A) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Damit folgt schließlich das Kirchhoffsche Gesetz

$$\left(\frac{\partial(\Delta_R H)}{\partial T}\right) = \sum v_i c_{pi}. \quad (2.14)$$

Dabei ist v_i die Molzahl und c_{pi} die Molwärme (bei konstantem Druck) des i -ten Reaktionsteilnehmers. Entstehende Stoffe (Produkte) sind bei der Summierung positiv, verschwindende (Edukte) negativ einzusetzen. Ein entsprechender Zusammenhang besteht zwischen der Änderung der inneren Energie mit der Temperatur und den Molwärmen bei konstantem Volumen.

Aus Gleichung 2.14 folgt durch Integration:

$$\Delta_R H_{T_2} = \Delta_R H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum (v_i c_{pi}) dT. \quad (2.15)$$

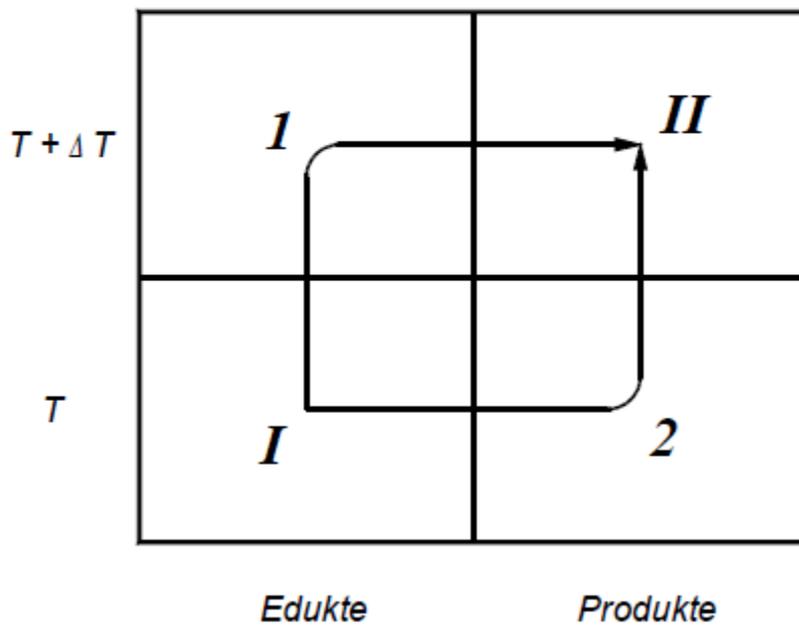


Abbildung 2.2: Veranschaulichung des Kirchhoffschen Gesetzes.

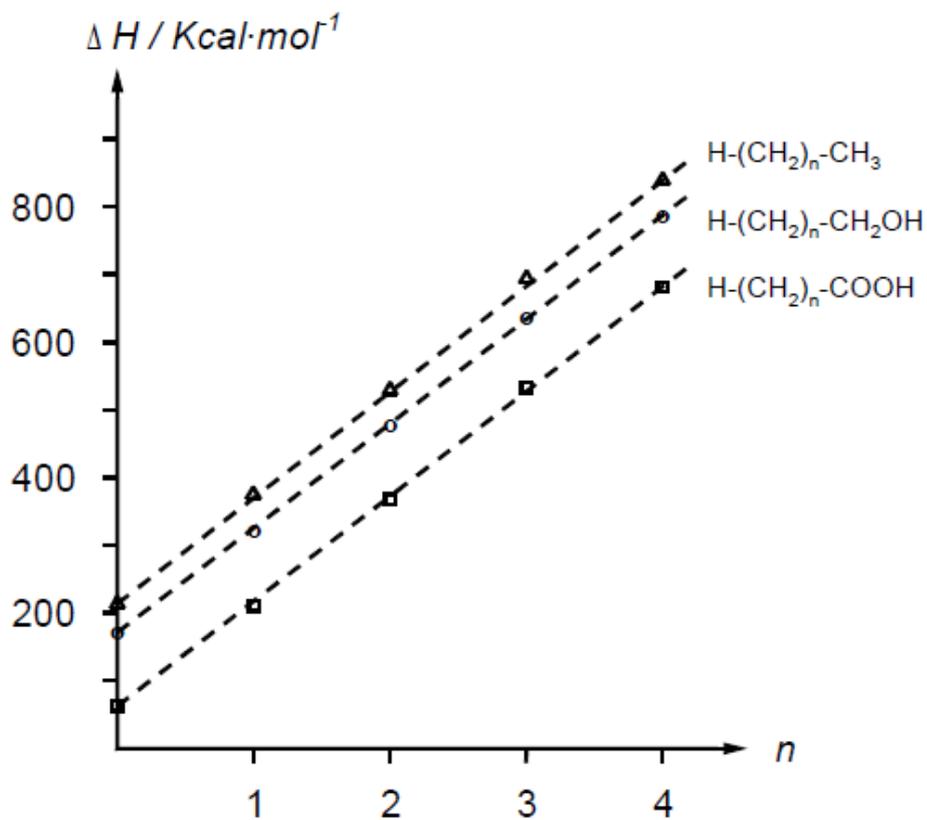


Abbildung 2.3: Molare Verbrennungsenthalpien homologer Reihen.

Die Reaktionsenthalpie bei einer bestimmten Temperatur T_2 lässt sich also berechnen, wenn man die Reaktionsenthalpie bei einer bestimmten Temperatur T_1 und den Verlauf der Molwärmern von Ausgangs- und Endprodukten zwischen T_1 und T_2 kennt. Für die Praxis genügt es oft, $\sum v_i c_{p,i} = \Delta_R C_p$ als konstant anzunehmen. Für diesen Fall wird aus Gleichung 2.15

$$\Delta_R H_{T_2} = \Delta_R H_{T_1} + \Delta_R C_p \cdot (T_2 - T_1) . \quad (2.16)$$

2.1.6 Verbrennungsenthalpie

Die vollständige Verbrennung einer Substanz setzt eine Wärmemenge frei, die als Verbrennungswärme bezeichnet wird. Meist führt man diese Verbrennungen in abgeschlossenen Bomben durch und gelangt so zu Änderungen der inneren Energie, die leicht in die entsprechenden Enthalpieänderungen umgerechnet werden können. Besondere Bedeutung haben Verbrennungswärmen natürlich für organische Verbindungen.

In homologen Reihen organischer Verbindungen beobachtet man ein regelmäßiges Ansteigen der Verbrennungswärmen, wie es in Abbildung 2.3 am Beispiel der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Carbonsäuren veranschaulicht ist. Die Vergrößerung des Moleküls um eine CH_2 -Gruppe bedingt also stets eine Zunahme der Verbrennungswärme um 153-160 kcal/mol! Entsprechend lassen sich auch Inkremente für andere strukturelle Gruppen angeben. Die gesamte Verbrennungswärme lässt sich dann als Summe der einzelnen Inkremente darstellen. Abweichungen von dieser Additivität deuten auf besondere Effekte (z.B. Mesomerie, Ringspannung) hin.

2.1.7 Der Satz von Hess

Wie schon erwähnt wurde, muss nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik die Änderung der Enthalpie unabhängig von dem Weg sein, auf dem man ein System von einem Zustand in den anderen überführt.

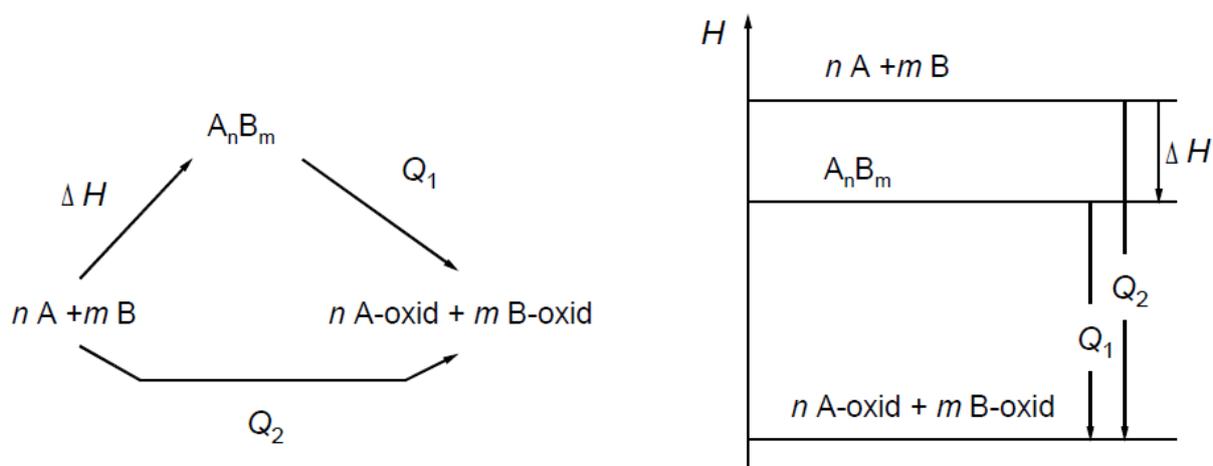


Abbildung 2.4: Veranschaulichung des Heßschen Satzes. Bestimmung einer Reaktionsenthalpie aus Verbrennungsenthalpien.

So ist es zum Beispiel gleich, ob man aus zwei Elementen zuerst eine Verbindung bildet und diese dann total zu den Oxiden der Elemente verbrennt (Q_1), oder ob man die Elemente selbst verbrennt (Q_2). Siehe hierzu auch Abbildung 2.4. Für die Reaktion



ergibt sich also

$$\Delta_R H = Q_2 - Q_1. \quad (2.18)$$

Dies ist die Aussage des Heßschen Satzes der konstanten Wärmesummen. Danach lassen sich auch die Reaktionsenthalpien von Reaktionen bestimmen, die einer unmittelbaren Messung nicht zugänglich sind oder die nur auf dem Papier in einer bestimmten vorgestellten Weise vor sich gehen.

2.1.8 Standardbildungsenthalpien und Bindungsenergien

Typische Beispiele für solche Reaktionsenthalpien sind die sogenannten Standardbildungsenthalpien. Man versteht darunter die Reaktionsenthalpie für die Bildung von 1 mol einer Verbindung aus den Elementen unter Standardbedingungen (25 °C, 1 atm = 101325 Pa). Dies ist in aller Regel eine Reaktion, die nicht (oder wenn schon, dann nicht unter Standardbedingungen) abläuft.

Standardbildungsenthalpien sind für eine Vielzahl von organischen und anorganischen Verbindungen tabelliert. Mit ihrer Hilfe gelingt es wiederum die Reaktionsenthalpie für jede beliebige Reaktion zwischen diesen Verbindungen zu berechnen.

Nicht damit zu verwechseln sind Bildungsenthalpien, wie sie vielfach für kovalente Bindungen angegeben werden. Darunter versteht man die Energie, die man aufwenden muss, um diese Bindung homolytisch zu spalten (bezogen wiederum auf 1 mol). Verfügt man über die Standardbildungsenthalpien atomarer Gase (die meist spektroskopisch bestimmt werden), so lassen sich damit (unter Verwendung des Heßschen Satzes) auch Bindungsenergien berechnen.

2.2 Versuchsbeschreibung

Die Verbrennungswärmen von Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäure und Cyclohexancarbonsäure sind zu bestimmen.

2.2.1 Durchführung

Das Prinzip der verwendeten Versuchsanordnung ist in Abbildung 2.5 skizziert. Zur Ermittlung der benötigten Wassermenge installiert man zunächst die Verbrennungsbombe (B) im Kalorimetergefäß (K) und füllt so viel Wasser ein, dass das Auslassventil und die Zündeflektrode etwa 1 cm aus dem Wasser ragen. Die Bombe wird nun herausgenommen und das Kalorimetergefäß samt Wasser gewogen. Für alle Versuche wiegt man wieder genau die gleiche Wassermenge ein.

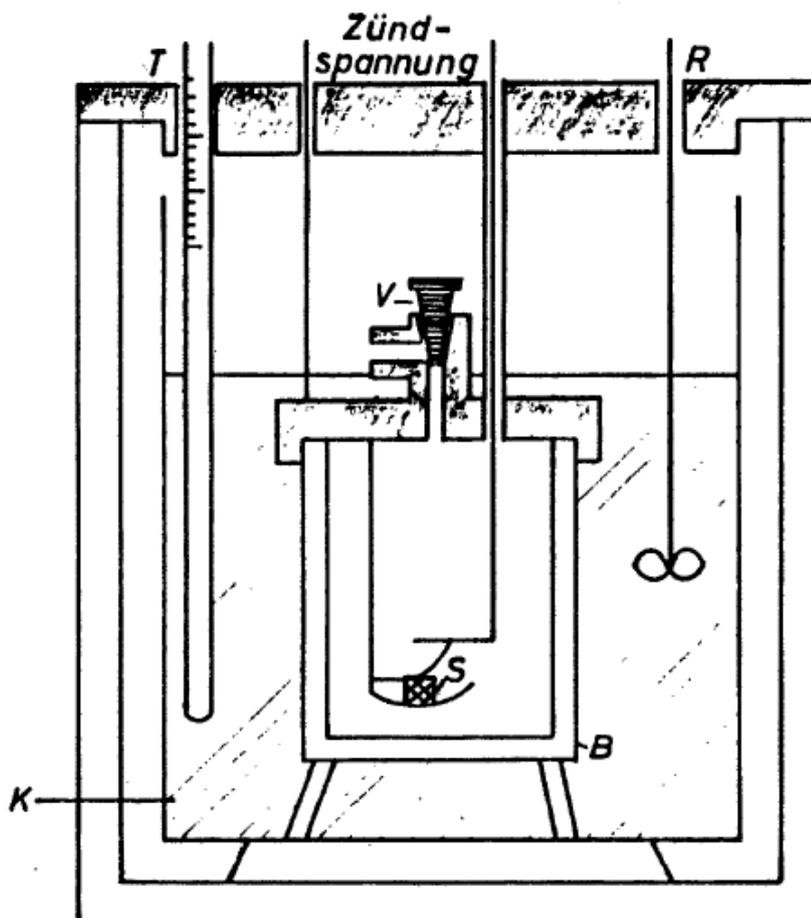


Abbildung 2.5: Schematischer Versuchsaufbau. Es ist B die Verbrennungsbombe, K das Kalorimetergefäß, T ein Thermometer und R ein Rührer.

Zur Verbrennung presst man von der Benzoesäure (zur Kalibrierung des Kalorimeters, s.u.) sowie von den Dicarbonsäuren jeweils ca. 1 g, (je mit einem Baumwollfaden von 10 cm Länge als Schlaufe) zu einer Pastille, deren Masse m_g auf der Analysenwaage genau gewogen wird. Mit der vorher ermittelten Masse des Fadens m_f ergibt sich daraus die Masse der Säure m_s . Genau 10 cm Zünddraht werden durch die Schlaufe gefädelt und mit den Elektroden verbunden. Die Pille wird in das Quarzschälchen gelegt (bei der Cyclohexancarbonsäure wiegt man ebenfalls ca. 1 g, jedoch ohne zu pressen, direkt in das Schälchen), die Verbrennungsbombe verschraubt und mit Sauerstoff unter 30 atü gefüllt. Nach Anschluss des Zündkabels wird die Bombe im Kalorimetergefäß installiert und die Verbrennung durchgeführt.

Genauere Anweisungen erfolgen durch den Assistenten. Beachten Sie auch die beiliegende Versuchsanleitung!

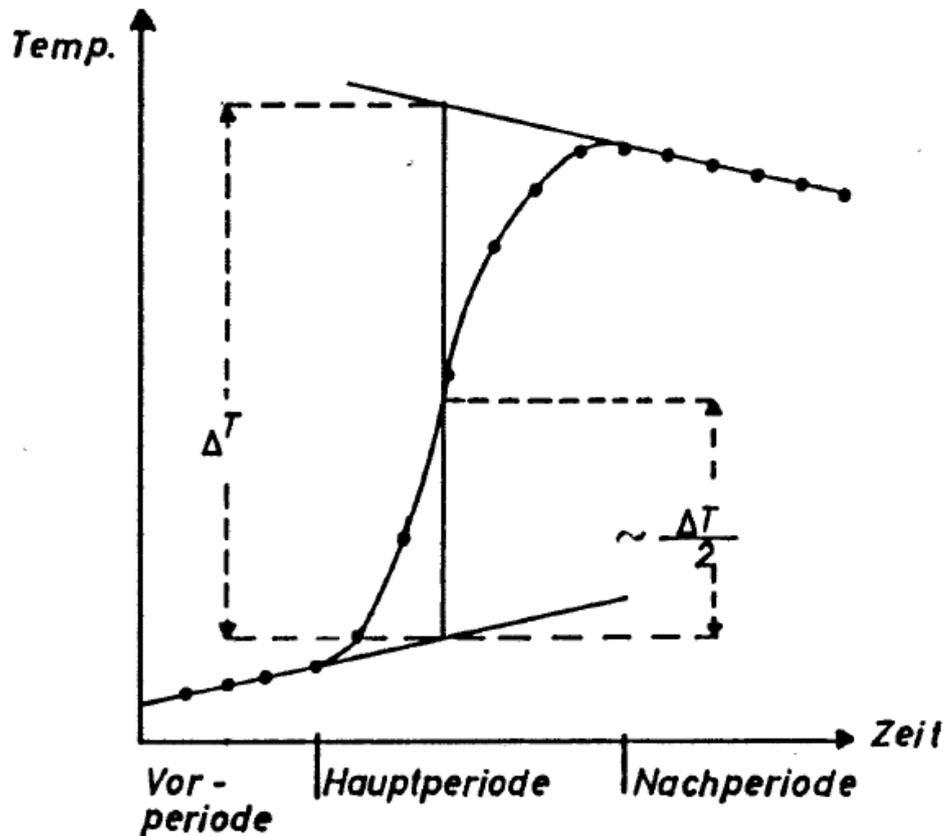


Abbildung 2.6: Vorgehen bei der Auswertung.

Für die Vor-, Haupt- und Nachperiode (vergleiche die prinzipielle Skizze in Abbildung 2.6) wird die Temperatur als Funktion der Zeit beobachtet (Ablesung in Abständen von 30 s). Der Temperaturgang sollte in der Vor- und Nachperiode (jeweils 3-4 min) nicht mehr als $0,003-0,005^\circ$ pro Minute betragen.

Man führt zur Bestimmung der Wärmekapazität der Anordnung („Wasserwert“ W_w) zwei Verbrennungen mit Benzoesäure durch und anschließend je eine Bestimmung mit den angegebenen Säuren. Je zwei Praktikanten sollten so zwei Bestimmungen durchführen, was nur möglich ist, wenn die Vorbereitung (Herstellung und Wägung einer Pastille) schon erfolgt während noch die vorangehende Verbrennung durchgeführt wird.

2.2.2 Auswertung

Für sämtliche Verbrennungen trägt man die Temperatur als Funktion der Zeit auf. Aus diesen Diagrammen ermittelt man durch Extrapolation die jeweilige Temperaturerhöhung ΔT (vergleiche die prinzipielle, nicht maßstäbliche Skizze in Abbildung 2.6). Jeder Praktikant wertet dabei zwei Versuchsreihen aus. Die Werte für ΔT werden mit den zugehörigen Massen m_g und m_f allgemein zugänglich gemacht, so dass die weitere Auswertung individuell erfolgen kann.

Aus den beiden Eichmessungen an Benzoesäure berechnet man die Wärmekapazität („Wasserwert“ W_w) der gesamten Versuchsanordnung:

$$W_w = -\Delta_R U_m \cdot \frac{m_s}{M \cdot \Delta T} \quad (2.19)$$

Dabei ist m_s die Masse der Benzoesäure in Gramm und $\Delta_R U_m = -3233$ kJ/mol ihre molare Verbrennungswärme. Mit der Molmasse $M (= 122.1$ g/mol) ergibt sich

$$W_w = 26,47 \frac{m_s}{\Delta T} \quad (\text{kJ/Grad}). \quad (2.20)$$

Für die anderen Säuren berechnet sich dann die molare Verbrennungswärme zu

$$\Delta_R U_m = - \frac{W_w \cdot \Delta T \cdot M}{m_s} \quad (2.21)$$

mit der molaren Masse M . Man überlege und diskutiere, in wieweit eine Korrektur für die Wärmemengen der Verbrennung von Zünddraht (5,9 J/cm) und Baumwollfaden (15,57 kJ/g) notwendig ist.

Man trägt für die Dicarbonsäuren $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ $\Delta_R U_m$ als Funktion von n auf (dabei kann es sinnvoll sein, die Mittelwerte mehrerer Gruppen zu nehmen) und ermittelt aus dem Achsenabschnitt der resultierenden Geraden das Verbrennungsinkrement für eine COOH-Gruppe, aus der Steigung das für eine CH₂-Gruppe. Aus diesen Werten soll die Verbrennungswärme für Cyclohexancarbonsäure berechnet und mit dem experimentell bestimmten Wert verglichen werden. Als Inkrement für die CH-Gruppe gilt (warum nur annähernd?) der aus Maleinsäure erhältliche Wert.

Aus den Verbrennungswärmen für Bernsteinsäure und Maleinsäure berechnet man die Wärmetönung der entsprechenden Hydrierung. (Die Verbrennungswärme von H₂ beträgt $\Delta_R U_m = -285,9$ kJ/mol.) Man vergleiche diesen Wert mit der entsprechend berechneten Hydrierungswärme von Benzoesäure und schätze daraus die Mesomerieenergie ab.

3

Bestimmung der Säurekonstante von o-Nitro-p-kresol Versuch 3

3.1 Theoretische Grundlagen

3.1.1 Die Absorption von Licht

Treten Atome oder Moleküle in Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung geeigneter Wellenlänge, so können Lichtquanten absorbiert werden. Die Atome oder Moleküle gewinnen also Energie und die Strahlung wird entsprechend geschwächt. In der Regel überträgt dabei ein Lichtquant seine ganze Energie. (Auf Ausnahmen wie z. B. den Raman-Effekt oder den Compton-Effekt kann hier nicht eingegangen werden).

Atome besitzen nur eine Möglichkeit, Energie aufzunehmen. Dabei werden die Elektronen der äußersten Schale (Leuchtelektronen) auf höhere, unbesetzte Energieniveaus gebracht. Da für die Elektronen nur einzelne, diskrete Energieniveaus existieren, ergeben sich auch nur bestimmte Energiedifferenzen (ΔE) zwischen einzelnen Niveaus, d.h. es können nur Lichtquanten bestimmter Energie

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (3.1)$$

aufgenommen werden.

Die Atomspektren bestehen daher aus einzelnen Linien bestimmter Wellenlänge bzw. Frequenz (Linienspektren). Sie können in der Regel sowohl als Absorptionsspektren als auch als Emissionsspektren beobachtet werden. Im letzten Fall werden Elektronen durch Zugabe von z.B. thermischer Energie auf höhere Energieniveaus gebracht. Bei der Rückkehr auf das Grundniveau wird die Energiedifferenz als Lichtquant ausgestrahlt (emittiert).

Moleküle besitzen im Gegensatz zu den Atomen mehrere Möglichkeiten, Energie aufzunehmen. Sie können Rotations- oder Schwingungsbewegungen ausführen und auch hier können Elektronen auf höhere Niveaus (Molekülorbitale) gehoben werden.

Zur Anregung von Rotationsbewegungen ist die geringste Energie (ΔE_r) notwendig, weshalb man die reinen Rotationsspektren im fernen IR bzw. im Mikrowellenbereich beobachtet. Die zur Anregung von Schwingungsbewegungen notwendigen Lichtquanten (ΔE_s) entsprechen dem nahen IR-Bereich. Neben Schwingungen werden aber auch immer Rotationen angeregt, und man spricht daher von Rotationsschwingungsspektren. Im sichtbaren und ultravioletten Licht schließlich können Elektronen angeregt werden (ΔE_e) und gleichzeitig natürlich auch Rotations- und Schwingungsbewegungen, so dass man hier die Elektronenspektren der Moleküle erhält.

Es gilt also: $\Delta E_e > \Delta E_s > \Delta E_r$, und für die gesamte Änderung der Energie bei Lichtabsorption gilt:

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \Delta E_r && \text{(Rotationsspektren)} \\
\Delta E &= \Delta E_s + \Delta E_r \approx \Delta E_s && \text{(Rotationsschwingungsspektren)} \\
\Delta E &= \Delta E_e + \Delta E_s + \Delta E_r \approx \Delta E_e && \text{(Elektronenspektren)} \quad (3.2)
\end{aligned}$$

Während die Rotationsschwingungsspektren (IR-Spektren) immer noch eine gewisse Bedeutung bei der Strukturaufklärung organischer Moleküle haben, werden die Elektronenspektren (UV-Vis-Spektren) eher zur Konzentrationsbestimmung verwendet.

3.1.2 Das Lambert-Beersche Gesetz

Strahl monochromatisches Licht durch eine absorbierende Substanz, so wird seine Intensität geschwächt. Betrachten wir eine infinitesimal dünne Schicht der Dicke dx , so ist die Abnahme der Intensität dI proportional der Dicke dieser Schicht. Sie ist auch proportional der Intensität I des Lichtes (siehe Abbildung 3.1).

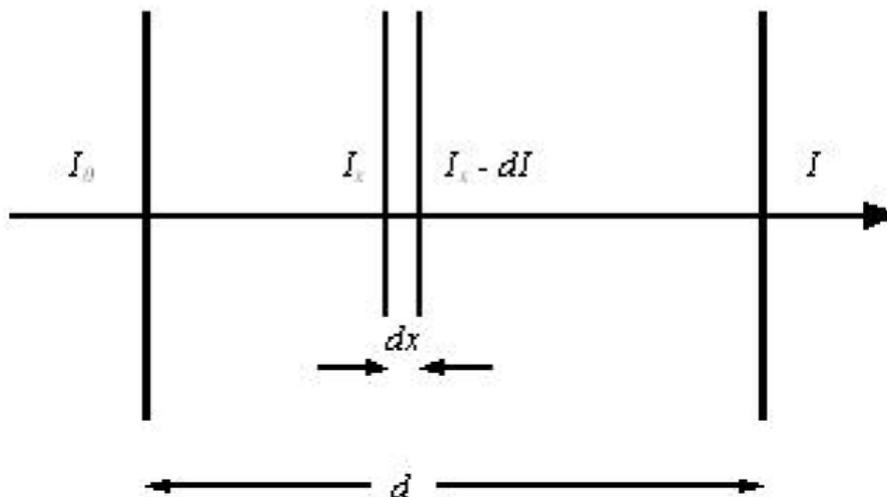


Abbildung 3.1: Zur Herleitung des Lambertschen Gesetzes

Es gilt für die Änderung der Intensität

$$-dI = k \cdot I_x \cdot dx \quad (3.3)$$

mit einer Proportionalitätskonstanten k . Diese Differentialgleichung kann durch Trennung der Variablen und anschließende Integration

$$\int_{I_0}^I \frac{1}{I_x} dI = k \int_0^d dx \quad (3.4)$$

auf diese Form gebracht werden

$$-\ln \frac{I}{I_0} = k \cdot d \quad (3.5)$$

Nach Umwandlung des natürlichen Logarithmus \ln in den dekadischen Logarithmus \log (Der Umrechnungsfaktor ist in k' enthalten) ergibt sich

$$-\lg \frac{I}{I_0} = k' \cdot d \quad (3.6)$$

Man bezeichnet das Verhältnis aus Intensität I (nach Durchgang durch das absorbierende Medium) und anfänglicher Intensität I_0 als Transparenz T

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.7)$$

(Häufig wird T auch in Prozent als Durchlässigkeit angegeben). Den negativen dekadischen Logarithmus dieses Verhältnisses bezeichnet man als Absorbanz A , in Anlehnung an das englische Wort „absorbance“

$$A = -\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} \quad (3.8)$$

Die Absorbanz A ist also proportional der Schichtdicke des durchstrahlten Mediums

$$A = k' \cdot d \quad (\text{Lambertsches Gesetz}) \quad (3.9)$$

In ähnlicher Weise lässt sich ableiten, dass die Absorbanz proportional der Konzentration des absorbierenden Stoffes ist (wenn, wie bei Gasen oder Lösungen, diese Konzentration variabel ist)

$$A = \alpha \cdot c \quad (\text{Beersches Gesetz}) \quad (3.10)$$

Insgesamt gilt für die Absorbanz

$$A = -\lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (3.11)$$

Den Proportionalitätsfaktor ε bezeichnet man als molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten, wenn c in mol/L angegeben wird; als spezifischen Absorptionskoeffizienten, wenn c in g/L angegeben wird. ε ist natürlich abhängig von der Wellenlänge λ des verwendeten Lichtes. Trägt man ε als Funktion von λ auf, so erhält man das Absorptionsspektrum eines Stoffes. Häufig wird jedoch auch bei UV-Spektren $\log \varepsilon$ als Funktion von λ aufgetragen, um große Unterschiede in den Extinktionskoeffizienten verschiedener Banden in einer Darstellung bringen zu können.

3.1.3 Konzentrationsbestimmung

Das Lambert-Beersche-Gesetz lässt sich zur Bestimmung der Konzentration einer (im weitesten Sinne) gefärbten Substanz verwenden. Man überzeugt sich durch Messung der Absorbanz (bei konstanter Wellenlänge und Schichtdicke) von Lösungen verschiedener Konzentration von der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes (Abbildung 3.2). Aus der Absorbanz einer Lösung unbekannter Konzentration erhält man direkt diese Konzentration, wenn nur dieser eine absorbierende Stoff vorhanden ist.

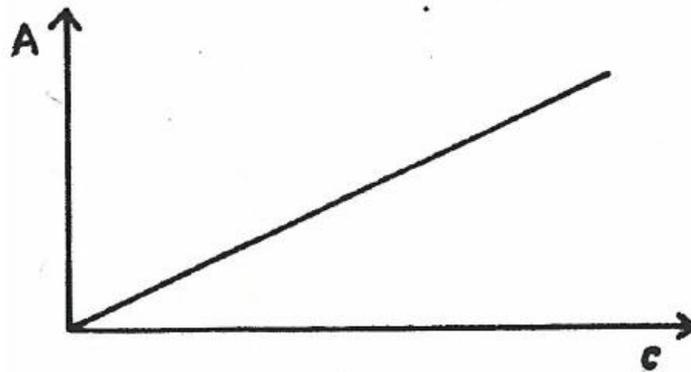


Abb. 2

Abbildung 3.2: Absorbanz gegen Konzentration

Es lässt sich jedoch auch die Konzentration zweier gefärbter Stoffe bestimmen, wenn diese sich in ihrem Absorptionsspektrum ausreichend unterscheiden und sich nicht gegenseitig beeinflussen. Abbildung 3.3 zeigt die Absorptionsspektren zweier Stoffe A und B. Liegen diese Stoffe in den Konzentrationen c_A und c_B vor, so gilt für die Absorbanz bei der Wellenlänge λ_1

$$A_1 = \varepsilon_{A,1} \cdot c_A + \varepsilon_{B,1} \cdot c_B \quad (3.12)$$

und bei der Wellenlänge λ_2

$$A_2 = \varepsilon_{A,2} \cdot c_A + \varepsilon_{B,2} \cdot c_B \quad (3.13)$$

Kann man durch Messungen an reinen Lösungen der beiden Stoffe deren Absorptionskoeffizienten für die beiden Wellenlängen λ_1 und λ_2 bestimmen, so hat man damit zwei Bestimmungsgleichungen für die unbekannt Konzentrationen c_A und c_B . Bei drei Stoffen erhält man entsprechend durch Messung bei drei Wellenlängen drei Gleichungen mit drei Unbekannten und so weiter. Eventuell können sich jedoch auch Vereinfachungen ergeben, wenn ein Stoff bei einer Wellenlänge nicht absorbiert.

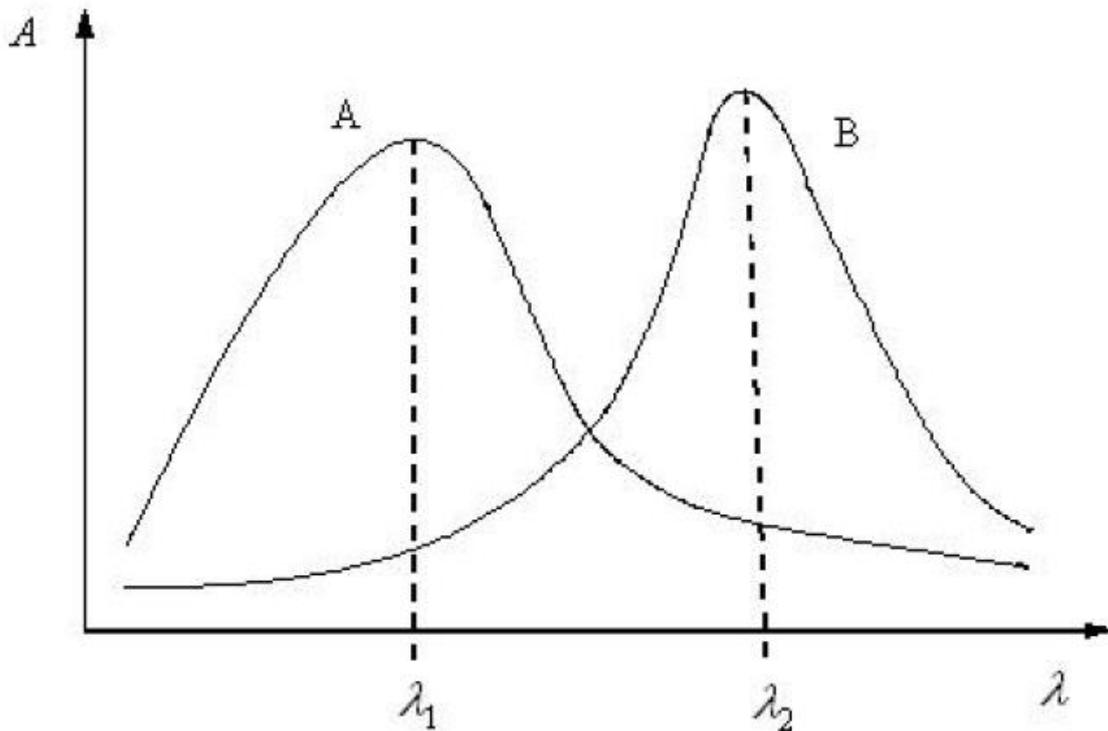


Abbildung 3.3: Spektroskopische Konzentrationsbestimmung zweier Stoffe

3.1.4 Bestimmung von Säurekonstanten (Dissoziationskonstanten)

Ist für eine gefärbte Verbindung das Lambert-Beersche Gesetz nicht erfüllt, so kann die Ursache hierfür sein, dass dieser Stoff bei verschiedenen Konzentrationen nicht in der gleichen Form vorliegt. Dies kann durch Assoziations- oder Dissoziationserscheinungen bedingt sein. Hier ist eine einfache Konzentrationsbestimmung nicht möglich, jedoch lässt sich umgekehrt durch Messungen der Absorbanz die entsprechende Gleichgewichtskonstante bestimmen. Wir betrachten als Beispiel die Protolyse einer schwachen Säure HA in wässriger Lösung:



Die Säurekonstante K_s ist also

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad (3.15)$$

In der Regel unterscheiden sich bei einer farbigen Säure die Absorptionsspektren für die undissoziierten Säuremoleküle HA und die Säureanionen A^- (siehe Abbildung 3.4). Durch Messung an sauren und alkalischen Lösungen dieser Säure ist oft auch das reine Absorptionsspektrum von HA bzw. A^- zugänglich, da dann die Säure vollständig undissoziiert bzw. vollständig dissoziiert vorliegt. (Unterscheidet sich der pH-Wert der Lösung z.B. nur um 2 vom $\text{p}K_s$ -Wert der Säure, so liegt nur noch ca. 1% dissoziiert bzw. undissoziiert vor).

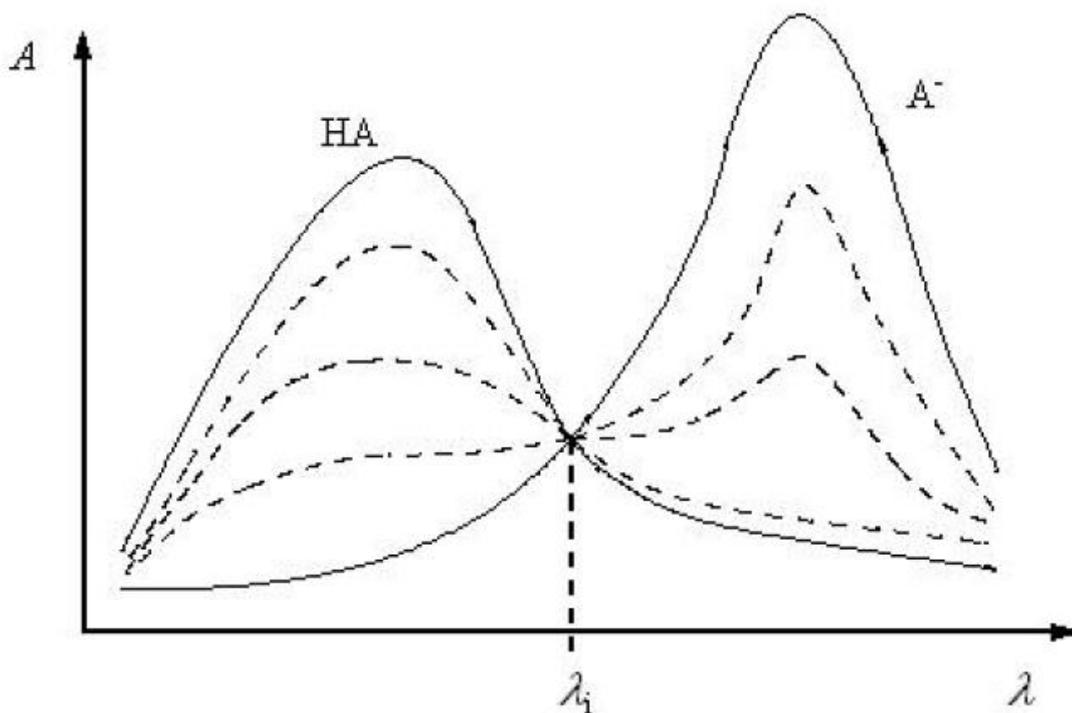


Abbildung 3.4: Spektren einer schwachen Säure als Funktion des pH-Wertes

Hat man also durch Messungen bei niedrigem bzw. hohem pH-Wert die Absorptionskoeffizienten von HA bzw. A^- bestimmt, so lassen sich durch Messungen der Absorbanz bei zwei verschiedenen Wellenlängen die Konzentrationen $c(A^-)$ und $c(HA)$ wieder gemäß Gleichung 3.12 und 3.13 bestimmen. Nimmt man noch die Bedingung hinzu, dass die Gesamtkonzentration der Säure c_g gleich der Summe der dissoziierten und der undissoziierten Form sein muss:

$$c_g = c(HA) + c(A^-) \quad (3.16)$$

und bestimmt c_g unabhängig (z.B. aus der Einwaage), so genügt die Messung bei einer Wellenlänge.

Für die Bestimmung der Säurekonstanten K_s ist jedoch gar nicht die Kenntnis der absoluten Konzentrationen $c(HA)$ und $c(A^-)$ notwendig, sondern man benötigt neben der Konzentration der Wasserstoffionen $c(H_3O^+)$ nur das Verhältnis $c(A^-)/c(HA)$. Formt man die Gleichung

$$A = c(HA) \cdot \varepsilon_{HA} + c(A^-) \cdot \varepsilon_{A^-} \quad (3.17)$$

durch Multiplikation mit Gleichung 3.16 in folgender Weise um

$$\begin{aligned} A \cdot (c(HA) + c(A^-)) &= c_g \cdot c(HA) \cdot \varepsilon_{HA} + c_g \cdot c(A^-) \cdot \varepsilon_{A^-} \\ A \cdot c(HA) + A \cdot c(A^-) &= A_{HA} \cdot c(HA) + A_{A^-} \cdot c(A^-) \\ (A - A_{HA}) \cdot c(HA) &= (A_{A^-} - A) \cdot c(A^-) \end{aligned} \quad (3.18)$$

so erhält man für dieses Verhältnis

$$\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = \frac{A_{\text{A}^-} - A}{A - A_{\text{HA}}} \quad (3.19)$$

Hierbei ist:

A = Absorbanz, die eine Lösung bestimmter Gesamtkonzentration c bei einem bestimmten pH-Wert der Lösung zeigt.

A_{A^-} = Absorbanz, die eine Lösung gleicher Gesamtkonzentration c im alkalischen Bereich (wenn die Säure völlig deprotoniert ist) zeigt.

A_{HA} = Absorbanz, die eine Lösung gleicher Gesamtkonzentration c im sauren Bereich (wenn die Säure völlig undissoziiert ist) zeigt.

Es genügt also, wenn man, ausgehend von einer Stammlösung geeigneter (aber nicht genau bekannter) Konzentration, eine stark saure, eine stark alkalische und eine Lösung mit einem pH-Wert in der Nähe des zu bestimmenden pK-Wertes herstellt und deren Absorbanz bei einer Wellenlänge misst. Bestimmt man zusätzlich den betreffenden pH-Wert (z.B. durch potentiometrische Messung), so ist die Säurekonstante gemäß

$$\text{p}K_s = \text{pH} + \lg \frac{A_{\text{A}^-} - A}{A - A_{\text{HA}}} \quad (3.20)$$

zu ermitteln.

3.1.5 Isosbestischer Punkt

Die in Abbildung 3.4 gezeigten Spektren der dissoziierten (A^-) und der undissoziierten (HA) Form der Säure schneiden sich bei einer Wellenlänge λ . Das heißt für diese Wellenlänge sind die Absorptionskoeffizienten beider Formen gleich

$$\varepsilon_{\text{A}^-,i} = \varepsilon_{\text{HA},i} = \varepsilon_i \quad (3.21)$$

Hieraus folgt nun, dass für jeden pH-Wert und damit für jedes Verhältnis $c(\text{HA})/c(\text{A}^-)$ die Absorbanz bei dieser Wellenlänge (bei gleicher Gesamtkonzentration) gleich ist, denn es gilt:

$$A = c(\text{HA}) \cdot \varepsilon_{\text{HA},i} + c(\text{A}^-) \cdot \varepsilon_{\text{A}^-,i} \quad (3.22)$$

Wegen Gleichung 3.21 ist

$$A = (c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)) \cdot \varepsilon_i \quad (3.23)$$

und mit Gleichung 3.16 ergibt sich

$$A = c_g \cdot \varepsilon_i \quad (3.24)$$

Man spricht hier von einem isosbestischen Punkt. Sämtliche Spektren der Säure HA, aufgenommen bei den verschiedensten pH-Werten, müssen also durch diesen Punkt

gehen, wie in Abbildung 3.4 angedeutet ist. Bei dieser Wellenlänge wäre demnach wiederum eine Bestimmung der Gesamtkonzentration der vorhandenen Säure nach dem Beerschen Gesetz möglich. Auf der anderen Seite ist hier natürlich eine Bestimmung der Dissoziationskonstante gemäß Gleichung 3.20 nicht durchführbar, da die Differenzen $A_{A^-} - A$ bzw. $A - A_{HA}$ gleich 0 werden.

Man erkennt jedoch an dem Auftreten von isosbestischen Punkten, dass ein einfaches Gleichgewicht (nur) zweier absorbierender Formen A und B vorliegt, an dem jedoch auch nicht absorbierende Spezies beteiligt sein können (wie z. B. im diskutierten Fall die H_3O^+ -Ionen).

3.1.6 Pufferlösungen

Für viele Zwecke ist es notwendig, in einer Lösung einen bestimmten pH-Wert einzustellen, der sich auch bei Zugabe von H^+ -Ionen oder OH^- -Ionen möglichst wenig ändern soll. Dies gelingt mit sogenannten Pufferlösungen. Man versteht darunter Lösungen, die eine schwache Säure AH und gleichzeitig ihre konjugierte (schwache) Base A^- enthalten. Solche Lösungen reagieren mit H_3O^+ -Ionen bzw. OH^- -Ionen nach folgenden Gleichgewichten



und



was einer Verschiebung des pH-Wertes entgegenwirkt. Zwar ändert sich dadurch das Konzentrationsverhältnis $c(HA)/c(A^-)$ und damit auch der pH-Wert, jedoch ist diese Änderung des pH-Wertes wesentlich geringer als bei Abwesenheit des Puffers.

Allgemein können dabei sowohl AH als auch A^- neutral bzw. positiv oder negativ geladen sein. Die angegebenen Ladungen sind also nicht absolut zu verstehen, sie sagen nur aus, dass die konjugierte Base eine negative Ladung mehr trägt als die zugehörige konjugierte Säure. Das allgemeine Schema lässt sich damit für alle Puffersysteme (siehe Tabelle 3.1) anwenden.

Tabelle 3.1: Beispiele für Puffersysteme

	HA	A-	pH-Bereich
Acetatpuffer	CH_3COOH	CH_3COO^-	3,5 – 5,5
Ammoniumpuffer	NH_4^+	NH_3	8 – 10
Phosphatpuffer	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	6 – 8

3.1.7 Messung des pH-Wertes

Der pH-Wert ist definiert als der negative Logarithmus der H_3O^+ -Ionen-Aktivität $a(H_3O^+)$, für die wir in diesem Rahmen vereinfachend die H_3O^+ -Ionen-Konzentration $c(H_3O^+)$ setzen

$$pH = -\lg a(H_3O^+) \approx -\lg c(H_3O^+) . \quad (3.27)$$

Zur Bestimmung des pH-Wertes macht man die zu untersuchende Lösung durch Eintauchen einer geeigneten Elektrode zum galvanischen Halbelement, schaltet dieses mit einer Bezugselektrode konstanten Potentials (E_{bez}) zu einem galvanischen Element und misst dessen Spannung.

Am anschaulichsten sind die Verhältnisse bei der Wasserstoffelektrode (Platinblech, von Wasserstoff umspült), deren Standardpotential definitionsgemäß gleich 0 ist. Für ihr Potential gilt daher:

$$E_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \cdot \ln c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (3.28)$$

Bei 25 °C ergibt sich, nach umrechnen auf Zehnerlogarithmen

$$E_{\text{H}_2} = 0,06 \cdot \lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -0,60 \text{ pH} . \quad (3.29)$$

Für praktische Zwecke ist die Wasserstoffelektrode jedoch unbrauchbar, und man verwendet heute fast ausschließlich die sogenannte Glaselektrode. Dabei handelt es sich um eine dünnwandige Kugel aus Spezialglas, die mit einer Pufferlösung gefüllt und mit einer Ableiterelektrode (z.B. Kalomelektrode) versehen ist. An der gequollenen Glasmembran (die für H_3O^+ -Ionen durchlässig ist, d.h. in der H_3O^+ -Ionen eine gewisse Beweglichkeit haben) stellt sich ein Membranpotential ein, das von den H_3O^+ -Ionen-Konzentrationen auf beiden Seiten abhängt:

$$E_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{c_a(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_i(\text{H}_3\text{O}^+)} . \quad (3.30)$$

Meist verwendet man die Glaselektrode direkt in Kombination mit einer Bezugselektrode als sogenannte „Einstabmesskette“ (Abbildung 3.5). Für die EMK dieser Kette gilt dann:

$$\text{EMK} = \sum E + \frac{RT}{F} \cdot \ln c_a(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (3.31)$$

Dabei umfasst $\sum E$ neben dem konstanten Summanden $\frac{RT}{F} \cdot \ln c_i(\text{H}_3\text{O}^+)$ auch alle anderen Potentialsprünge, z.B. die Potentiale der Ableit- und der Bezugselektrode (die sich bei geeigneter Konstruktion aufheben) und den Potentialsprung am Diaphragma.

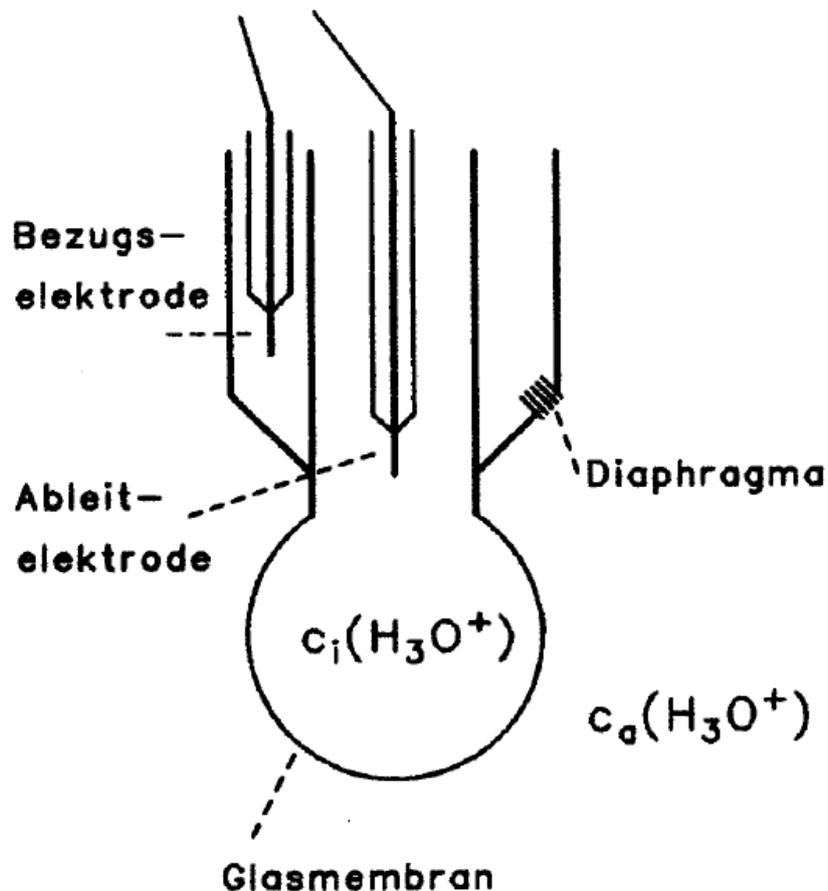


Abbildung 3.5: Glaselektrode

3.2 Versuchsbeschreibung

Aus der Abhängigkeit der UV-Vis-Spektren vom pH-Wert ist die Säurekonstante (bzw. der pKs-Wert) für die schwache Säure o-Nitro-p-kresol bei 25°C zu bestimmen.

3.2.1 Durchführung

Man stellt zunächst eine Stammlösung von o-Nitro-p-kresol in Wasser/Methanol (90/10) der ungefähren Konzentration $c = 125 - 150 \text{ mg/l}$, sowie drei Pufferlösungen der folgenden Zusammensetzung her:

- * Lösung A: 1/15 M prim. Natriumphosphat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 9,20 g/l)
- * Lösung B: 1/15 M sek. Natriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 11,87 g/l)
- * Lösung C: 0,2 M Natriumborat (12,4 g Borsäure + 4 g NaOH pro l)
- * Die 0,1 M HCl und 0,1 M NaOH werden gestellt.

Aus diesen Lösungen setzt man sich Pufferlösungen der (ungefähren) pH-Werte an wie es in Tabelle 3.2 aufgelistet ist.

Die Lösungen für die eigentliche Messung erhält man durch sorgfältiges Abpipettieren von 15 ml der Nitrokresol-Stammlösung in 50 ml-Messkölbchen und Auffüllen mit den Pufferlösungen I-VIII (siehe Tabelle 3.2, dies ergibt die Messlösungen 1 bis 8) sowie mit 0,1 M HCl bzw. 0,1 M NaOH (Messlösungen 9 und 10).

Von den Messlösungen 1 bis 8 nimmt man einerseits das UV-Spektrum auf (1 cm Küvetten, thermostatisierter Küvettenhalter, Einweisung in die Handhabung des

UV-Gerätes durch den Assistenten), wobei man die Wellenlänge im Bereich 330-540 nm in Schritten von 10 nm, und in den Bereichen 360-370 nm und 430-440 nm mit höherer Auflösung in Schritten von 2 nm, variiert. In der restlichen Lösung misst man mit einer Glaselektrode direkt den pH-Wert. In den Lösungen 9 und 10 wird kein pH-Wert gemessen, jedoch wird ihr UV-Spektrum zweimal unabhängig voneinander aufgenommen (eventuell empfiehlt sich auch eine zweimalige Herstellung.) Da der Küvettenhalter vier Küvetten fasst (eine Vergleichs- und drei Messküvetten) ergeben sich dann vier Durchgänge mit je drei Lösungen (= insgesamt 12 Proben: Messlösungen 1 – 8 sowie die Messlösungen 9 und 10 evtl. 2-mal hergestellt). In der Vergleichsküvette soll sich dabei eine Pufferlösung befinden, die den verwendeten Lösungen möglichst nahe kommt.

Tabelle 3.2: Pufferlösungen

Probennr.	pH		Auffüllen auf 100 mL
1	6,6	32 mL Lösung B	mit Lösung A
2	6,9	44 mL Lösung B	mit Lösung A
3	7,2	57 mL Lösung B	mit Lösung A
4	7,4	73 mL Lösung B	mit Lösung A
5	7,6	85 mL Lösung B	mit Lösung A
6	7,8	54 mL Lösung C	mit 0,1 M HCl
7	8,1	58 mL Lösung C	mit 0,1 M HCl
8	8,4	65 mL Lösung C	mit 0,1 M HCl

3.2.2 Auswertung

Zur Auswertung werden die Messreihen zunächst tabellarisch dargestellt:

λ/nm A_1 A_3 A_9 usw.

(die Indizes beziehen sich auf die einzelnen Lösungen), mit dem zugehörigen pH-Wert versehen und kopiert, so dass jedem Studenten alle Messungen einer Gruppe für die Auswertung zur Verfügung stehen.

Man stellt dann in einem Diagramm sämtliche Absorptionsspektren dar (A als $f(\lambda)$). Die Güte eines Spektrums lässt sich über die Abweichung vom isosbestischen Punkt abschätzen.

Für den pK_s -Wert ergibt sich durch Logarithmieren der Definitionsgleichung (Massenwirkungsgesetz) für die Säurekonstante K_s :

$$pK_s = \text{pH} + \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \quad (3.32)$$

Der pH-Wert wurde direkt in der Lösung gemessen. Für das Konzentrationsverhältnis $c(\text{HA})/c(\text{A}^-)$ gilt:

$$\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = \frac{A_{\text{A}^-} - A}{A - A_{\text{HA}}} \quad (3.33)$$

wobei A die bei dem betreffenden pH gemessene Absorbanz ist und A_{HA} und A_{A^-} die Absorbanzen sind, die (bei gleicher Gesamtkonzentration und gleicher Wellenlänge) in saurer bzw. alkalischer Lösung gemessen wurden.

Man bestimme das Verhältnis $c(\text{HA})/c(\text{A}^-)$ für die verschiedenen Pufferlösungen und für verschiedene Wellenlängen (z. B. Maximum der dissoziierten bzw. der undissoziierten Form)

Eine Zusammenstellung wie in Tabelle 3.3 ist günstig. Diskutieren Sie, welche Wellenlänge und welcher pH-Wert zur Bestimmung des pK_s -Wertes am günstigsten sind.

Will man mehrere Messreihen grafisch auswerten, so kann man auch in einem Diagramm $\lg(c(\text{HA})/c(\text{A}^-))$ gegen den pH-Wert auftragen. Der pK_s -Wert ergibt sich als Achsenabschnitt der Geraden, deren Steigung 1 sein muss.

Tabelle 3.3: Auswertung der Messdaten

λ	A_{HA}	A_{A^-}	pH	A	$A_{\text{A}^-} - A$	$A - A_{\text{HA}}$	$\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$	pK_s
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮