

# Reaktion pseudo-erster Ordnung

Peter Keusch Uni Regensburg

[http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat\\_Fak\\_IV/Organische\\_Chemie/Didaktik/Keusch/index.html](http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/index.html)

## Kinetische Experimente:

- Bromierung reaktiver Aromaten
- Entfärbung der Triphenylmethanfarbstoffe
- Entfärbung von Phenolphthalein in alkalischem Medium

Die Bromierung von **Acetanilid**, **p-Nitrophenol** und **Diphenylether** stellt eine Reaktion zweiter Ordnung dar:

$$-\frac{d[\text{Br}]}{dt} = k \cdot [\text{Ar}][\text{Br}] \quad (1)$$

Ist die Konzentration des Aromaten wesentlich größer als die der Bromlösung, ändert sich erstere während der Reaktion nur in geringem Maße. Die Konzentration der Aromatenlösung bleibt nahezu konstant und ihr Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann mit Hilfe einer Proportionalitäts-konstanten  $k'$  berücksichtigt werden:

$$v = -\frac{d[\text{Br}]}{dt} = k' \cdot [\text{Br}] \quad \text{mit} \quad k' = k \cdot [\text{Ar}] \quad (2)$$

Diese Darstellung ist die differenzierte Form des Zeitgesetzes. Durch Integration und Bestimmung der Integrationskonstanten  $C$  ergibt sich die integrierte Form des Zeitgesetzes.

Setzt man  $[\text{Br}] = c$  so folgt:

$$-\frac{dc}{c} = k' \cdot dt \quad (3)$$

Integration der Gleichung (3) gibt:

$$\ln c = -k' \cdot t + C \quad (4)$$

Zu Beginn der Reaktion  $t = 0$  ist die Konzentration des Aromaten  $c_0$ . Es ergibt sich daraus die Integrationskonstante mit:

$$C = \ln c_0 \quad (5)$$

Es folgt damit:

$$\ln c = \ln c_0 - k' \cdot t \quad (6)$$

$$\text{bzw. } c = c_0 \cdot e^{-k' \cdot t} \quad (7)$$

Die Abnahme der Bromkonzentration wird im Experiment fotometrisch verfolgt.

Die Kombination der Gleichung (6) mit dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$E = \log \frac{I_0}{I_a} = -\log T = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (8)$$

$E$  = Extinktion,  $\varepsilon$  = molarer, dekadischer Extinktionskoeffizient,  $I_0$  = eintretendes Licht;  
 $I_a$  = austretendes Licht

liefert den Zusammenhang von  $k'$  und  $\ln E$ :

$$\ln E = -k' \cdot t + \ln c_0 + \ln(\varepsilon \cdot d) \quad \text{bzw.} \quad \ln E = -k' \cdot t + C \quad (9)$$

Eine Auftragung relativen Konzentration von **Brom** gegen die Zeit ergibt die Proportionalitätskonstante  $k'$ . Dividiert man  $k'$  durch die bekannte konstante Konzentration des **Aromaten**, so erhält man die echte Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung  $k$ :

$$k = \frac{k'}{[Ar]} \quad (10)$$

Die Proportionalitätskonstante  $k'$  kann auch aus der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  bestimmt werden. Die Halbwertszeit einer Reaktion ist die Zeit, bei der die Konzentration eines Reaktionspartners um die Hälfte der Anfangskonzentration abgenommen hat.

Bei einer Reaktion erster Ordnung hängt die Halbwertszeit nur von der Geschwindigkeitskonstanten ab. Ist die Hälfte des Reaktanden verbraucht, so gilt entsprechend **Gleichung (7)**:

$$k' \cdot t_{1/2} = \ln \frac{c_0}{c_0/2} \quad \text{bzw.} \quad k' = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (11)$$

