

KETONHALOGENIERUNG

1 Aufgabenstellung

Die Reaktionskinetik der Iodierung bzw. Bromierung von Aceton soll untersucht werden. Es sollen die Teilordnungen bezüglich der einzelnen Reaktanden und die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden.

2 Versuchsablauf

Die Reaktionsmischungen werden in einer Küvette in ein Spektralphotometer eingebracht und die Transmission in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Bei eingesetzter Küvette mit der Reaktionsmischung jedoch ohne das jeweilige Halogen wird die Transmission auf 100% gestellt. Danach wird das Halogen zugegeben und die Transmission gemessen. Es werden folgende Messreihen aufgenommen:

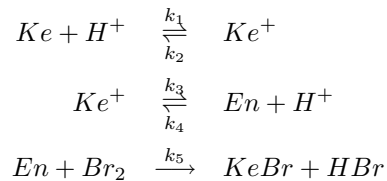
	Aceton	$[H^+]$	$[I_2]$	$[Br_2]$
A	$2,50 \frac{mol}{l}$	$0,10N$	$0,0025 \frac{mol}{l}$	-
B	$2,50 \frac{mol}{l}$	$0,05N$	$0,0025 \frac{mol}{l}$	-
C	$1,25 \frac{mol}{l}$	$0,10N$	$0,0025 \frac{mol}{l}$	-
D	$2,50 \frac{mol}{l}$	$0,30N$	-	$0,005 \frac{mol}{l}$
E	$2,50 \frac{mol}{l}$	$0,10N$	-	$0,005 \frac{mol}{l}$
F	$1,25 \frac{mol}{l}$	$0,30N$	-	$0,005 \frac{mol}{l}$

Für Iod wird bei 480 nm und für Brom bei 430 nm (Lichtwellenlänge) gemessen.

3 Herleitung des Geschwindigkeitsgesetzes

Für die Halogenierung (Beispiel Bromierung) wurde folgender Mechanismus bewiesen

(Ke =Aceton, Ke^+ =proton. Keton, En =Enolform, $KeBr$ =bromiertes Keton, HBr =Bromwasserstoff):



Die Geschwindigkeitsgleichungen lauten also:

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = -k_5[Br_2][En] \quad (1)$$

$$\frac{d[En]}{dt} = -k_5[Br_2][En] + k_3[Ke^+] - k_4[En][H^+] \quad (2)$$

$$\frac{d[Ke^+]}{dt} = k_1[Ke][H^+] - k_2[Ke^+] - k_3[Ke^+] + k_4[En][H^+] \quad (3)$$

Nach dem Quasistationarit tsprinzip gilt:

$$\frac{d[En]}{dt} \stackrel{!}{=} 0 \quad (4)$$

$$\frac{d[Ke^+]}{dt} \stackrel{!}{=} 0 \quad (5)$$

Nach (2) gilt:

$$[En] = \frac{k_3[Ke^+]}{k_5[Br_2] + k_4[H^+]} \quad (6)$$

In (3) eingesetzt:

$$0 = k_1[Ke][H^+] - k_2[Ke^+] - k_3[Ke^+] + \frac{k_3k_4[Ke^+][H^+]}{k_5[Br_2] + k_4[H^+]} \quad (7)$$

$$[Ke^+] \left(-k_2 - k_3 + \frac{k_3k_4[H^+]}{k_5[Br_2] + k_4[H^+]} \right) = -k_1[Ke][H^+] \quad (8)$$

Substitution: $n = k_5[Br_2] + k_4[H^+]$

$$[Ke^+] = \frac{k_1[Ke][H^+]n}{k_2n + k_3n - k_3k_4[H^+]} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{k_1k_5[Br_2][Ke][H^+] + k_1k_4[Ke][H^+]^2}{k_2k_5[Br_2] + k_2k_4[H^+] + k_3k_5[Br_2]} \\ &= \frac{k_1k_5[Br_2][Ke][H^+] + k_1k_4[Ke][H^+]^2}{(k_2k_5 + k_3k_5)[Br_2] + k_2k_4[H^+]} \end{aligned} \quad (10)$$

(10) eingesetzt in (6):

$$\begin{aligned} [En] &= \frac{k_1k_3k_5[Br_2][Ke][H^+] + k_1k_3k_4[Ke][H^+]^2}{(k_5[Br_2] + k_4[H^+])(k_2k_4[H^+] + (k_2k_5 + k_3k_5)[Br_2])} \\ &= \frac{(k_1k_3[Ke][H^+])(k_5[Br_2] + k_4[H^+])}{(k_2k_4[H^+] + (k_2k_5 + k_3k_5)[Br_2])(k_5[Br_2] + k_4[H^+])} \\ &= \frac{(k_1k_3[Ke][H^+])}{(k_2k_4[H^+] + (k_2k_5 + k_3k_5)[Br_2])} \end{aligned} \quad (11)$$

(11) eingesetzt in (1):

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{k_1k_3k_5[Ke][H^+][Br_2]}{(k_2k_5 + k_3k_5)[Br_2] + k_2k_4[H^+]}$$

q.e.d.

Wenn der Nenner gegen 1 geht, resultiert das gefundene Gesetz.

4 Auswertung

4.1 Bestimmung der Ordnungen

Die Auftragungen der Transmissionen über die Zeit ergeben Geraden, woraus zu schließen ist, dass die Reaktionsordnung bezüglich der Halogenkonzentration bei beiden Reaktionen 0 ist. Das Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht sich also zu:

$$r = k_{eff}[Ac]^x[H^+]^y$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht den Steigungen der Geraden in den Diagrammen. Bildet man das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten und logarithmiert dann, so kann man die Teilordnungen bezüglich der beiden anderen Reaktanden bestimmen:

$$\frac{r_A}{r_B} = \frac{k_{eff}[Ac]_A^x[H^+]_A^y}{k_{eff}[Ac]_B^x[H^+]_B^y}$$

im Versuch A/B: $[Ac]_A = [Ac]_B$

$$\begin{aligned} \log \frac{r_A}{r_B} &= y \cdot \log \frac{[H^+]_A}{[H^+]_B} \\ y &= \frac{\log \frac{r_A}{r_B}}{\log \frac{[H^+]_A}{[H^+]_B}} = \frac{\log \frac{r_A}{r_B}}{\log 2} \end{aligned}$$

Entsprechend gilt für x:

$$x = \frac{\log \frac{r_A}{r_C}}{\log 2}$$

Mit den Geradensteigungen $r_A = 0,12864$, $r_B = 0,05743$ und $r_C = 0,05113$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} y &= 1,164 \\ x &= 1,223 \end{aligned}$$

Für die Bromierung gilt ganz entsprechend:

$$\begin{aligned} \frac{r_D}{r_E} &= \frac{k_{eff}[Ac]_D^a[H^+]_D^b}{k_{eff}[Ac]_E^a[H^+]_E^b} \\ b &= \frac{\log \frac{r_D}{r_E}}{\log 3} \\ a &= \frac{\log \frac{r_D}{r_F}}{\log 2} \end{aligned}$$

Mit den Geradensteigungen $r_D = 0,333$, $r_E = 0,1657$ und $r_F = 0,1846$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} b &= 0,635 \\ a &= 0,851 \end{aligned}$$

4.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Bei A, B, C gilt:

$$r = k_{eff}[Ac]^{1,2}[H^+]^{1,2}$$

Demnach gilt für die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{eff} = \frac{r}{[Ac]^{1,2}[H^+]^{1,2}}$$

Mit den obigen Werten ergibt sich:

$$k_{eff,A} = 0,679 \text{ s}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-1,4}$$

$$k_{eff,B} = 0,696 \text{ s}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-1,4}$$

$$k_{eff,C} = 0,620 \text{ s}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-1,4}$$

$$\bar{k}_{eff,I_2} = 0,665 \text{ s}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-1,4}$$

Bei D, E, F gilt:

$$r = k_{eff}[Ac]^{0,85}[H^+]^{0,64}$$

$$k_{eff} = \frac{r}{[Ac]^{0,85}[H^+]^{0,64}}$$

Mit den obigen Werten ergibt sich:

$$k_{eff,D} = 0,330 \text{ s}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-0,49}$$

$$k_{eff,E} = 0,332 \text{ s}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-0,49}$$

$$k_{eff,F} = 0,330 \text{ s}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-0,49}$$

$$\bar{k}_{eff,Br_2} = 0,331 \text{ s}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-0,49}$$

5 Fehlerbetrachtungen

Die Fehler der Messung rühren von vielen verschiedenen Faktoren her, wie zum Beispiel Ablesefehler der Volumina, Konzentrationsfehler der verwendeten Chemikalien, zu langsames Einbringen der Küvette in das Photometer, Ablesefehler der Messgerätsanzeige, usw. Die Fehler der Konzentrationen können nur

sehr schwer abgeschätzt werden, da die Lösungen nicht selber hergestellt wurden. Darum beschränkt sich die Fehlerabschätzung auf die Ermittlung von Ausgleichsgeraden. Eine kleine Änderung der Steigung zieht eine recht große Veränderung der Ergebnisse nach sich. Die eingetragenen Geraden besitzen folgende Steigungen:

$$\begin{aligned} r_{A,max} &= 0,1464; r_{A,min} = 0,1100 & r_{B,max} &= 0,0667; r_{B,min} = 0,0500 \\ r_{C,max} &= 0,0618; r_{C,min} = 0,0405 & r_{D,max} &= 0,3625; r_{D,min} = 0,2813 \\ r_{E,max} &= 0,1864; r_{E,min} = 0,1568 & r_{F,max} &= 0,2125; r_{F,min} = 0,1625 \end{aligned}$$

Mit

$$z = \frac{\log \frac{r_1}{r_2}}{\log 2}; \quad z = \frac{\log \frac{r_1}{r_2}}{\log 3}$$

ergibt sich:

$$\begin{aligned} y_{max} &= 1,55; y_{min} = 0,72; & x_{max} &= 1,85; x_{min} = 0,83; \\ b_{max} &= 0,76; b_{min} = 0,37; & a_{max} &= 1,16; a_{min} = 0,40; \end{aligned}$$

Aus

$$k_{eff} = \frac{r}{[Ac]^x [H^+]^y} \quad \text{bzw} \quad k_{eff} = \frac{r}{[Ac]^a [H^+]^b}$$

ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstanten:

$$\begin{aligned} k_{eff,A,max} &= 0,773; k_{eff,A,min} = 0,581; \\ k_{eff,B,max} &= 0,809; k_{eff,B,min} = 0,606; \\ k_{eff,C,max} &= 0,749; k_{eff,C,min} = 0,491; \\ \bar{k}_{eff,max,I_2} &= 0,777 \\ \bar{k}_{eff,min,I_2} &= 0,559 \end{aligned}$$

Alle Werte in $s^{-1}(\frac{mol}{l})^{-1,4}$

$$\begin{aligned} k_{eff,D,max} &= 0,360; k_{eff,D,min} = 0,279; \\ k_{eff,E,max} &= 0,373; k_{eff,E,min} = 0,314; \\ k_{eff,F,max} &= 0,380; k_{eff,F,min} = 0,290; \\ \bar{k}_{eff,max,Br_2} &= 0,372 \\ \bar{k}_{eff,min,Br_2} &= 0,294 \end{aligned}$$

Alle Werte in $s^{-1}(\frac{mol}{l})^{-0,49}$

6 Zusammenfassung

Bei der Iodierung von Aceton wurde folgendes Geschwindigkeitsgesetz gefunden:

$$r_{I_2} = 0,665 \text{ s}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{l} \right)^{-1,4} [\text{Ac}]^{1,2} [\text{H}^+]^{1,2}$$

Bei der Bromierung von Aceton wurde folgendes Geschwindigkeitsgesetz gefunden:

$$r_{Br_2} = 0,331 \text{ s}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{l} \right)^{-0,49} [\text{Ac}]^{0,85} [\text{H}^+]^{0,64}$$

Die Teilordnungen betragen:

$$\begin{aligned} x &= 1,2 \text{ (+0,65 | -0,37)} \\ y &= 1,2 \text{ (+0,35 | -0,48)} \\ a &= 0,85 \text{ (+0,31 | -0,45)} \\ b &= 0,64 \text{ (+0,12 | -0,27)} \end{aligned}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten betragen:

$$\begin{aligned} \bar{k}_{eff,I_2} &= 0,665 \text{ (+0,112 | -0,106)} \text{ s}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{l} \right)^{-1,4} \\ \bar{k}_{eff,Br_2} &= 0,331 \text{ (+0,041 | -0,037)} \text{ s}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{l} \right)^{-0,49} \end{aligned}$$