Physikalische Chemie: Kinetik

Prof. Thiemann
SS 2002

Protokoll

Versuch 9

« Die Bestimmung der Reaktionsordnung einer komplexen Reaktion am Beispiel des Bromat-Zerfalls»

Inhalt:

1. Theorie

2. Zusatzfragen

Reaktionsmechanismus des Bromat-Zerfalls
Reaktionstyp des Bromat-Zerfalls
Sind H^+- Ionen essentiell für Reaktion?
Voraussetzungen
systematische und zufällige Fehler

3. Geräte und Reagenzien

4. Versuchsdurchführung

5. Aufgaben/ Auswertung

6. Fehlerbetrachtung

1. Theorie

Für eine ganz allgemeine Reaktion des Typs

$$\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C + ... \rightarrow \nu_L L + \nu_M M + \nu_N N + ... \tag{9.1}$$

ist die Reaktionsgeschwindigkeit definiert als

$$v = -\frac{1}{\nu_A}\frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B}\frac{dc_B}{dt} = -\frac{1}{\nu_C}\frac{dc_C}{dt} = ... = +\frac{1}{\nu_L}\frac{dc_L}{dt} = \frac{1}{\nu_M}\frac{dc_M}{dt} = ... \tag{9.2}$$

oder ganz allgemein unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Zahl

$\nu_i = -A,-B,-C,L,M,N,...$

$$v = \frac{1}{\nu_i}\frac{dc_i}{dt} \tag{9.3}$$

Empirisch wurde gefunden – vorausgesetzt die in der Bruttoformel bezeichnete Reaktion entspräche dem Reaktionsmechanismus, was allerdings nur selten so zutrifft! - , dass die Geschwindigkeit der Reaktion mit den Konzentrationen der Edukte wie folgt zusammenhängt:

$$v = \frac{1}{\nu_i}\cdot\frac{dc_i}{dt} = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot c_C^c ... \tag{9.4}$$

Daraus folgt, dass die Geschwindigkeit der Reaktion umso größer ist, je höher die Konzentration der Ausgangsstoffe ist. Voraussetzung hierfür ist, dass es sich um eine irreversible Reaktion „von links nach rechts“ handelt [es findet keine Rückreaktion statt].

Die Exponenten in (9.4) werden als „Teilordnungen“ der Reaktion bezeichnet, die Summe der Exponenten [a + b + c + …] wird als „Ordnung“ der Reaktion bezeichnet. Die Teilordnungen können ganze oder gebrochene Zahlen sein. Sie sind im allgemeinen nicht identisch mit den stöchiometrischen Zahlen ν_i. Hierin drückt sich die Tatsache aus, dass Bruttoreaktion und Reaktionsmechanismus nur selten identisch sind.

2. Zusatzfragen

Was lässt sich aus dem vorhergehenden Versuch zum Reaktionsmechanismus des Bromat-Zerfalls interpretieren?

Aus dem Geschwindigkeitsgesetz kann man folgern, dass der aktivierte Komplex, der die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt aus 2 H^+ -, BrO_3^- - und Br^- - Ionen besteht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist der Zerfall des BrO_3^- - Ions, weil es die kleinsten v_0-Werte hat.

Um welchen Reaktionstyp handelt es sich bei dem Bromat-Zerfall nach?

Es handelt sich hierbei um eine Komproportionierung.

Sind die H^+ - Ionen essentiell für die Reaktion?

Die Reaktion läuft nur im sauren Medium ab. Außerdem kommt auch die H^+ - Konzentration im Geschwindigkeitszeitgesetz der Reaktion vor, d.h. sie hat einen direkten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Welche Voraussetzungen werden stillschweigend gemacht, um die Einfachheit der Auswertung zu gewährleisten? Treffen diese alle so zu?

Um die Einfachheit der Auswertung zu gewährleisten, geht man davon aus, dass es sich um eine vollständig ablaufende Komproportionierung handelt, die ohne Parallel- und Zwischenreaktionen abläuft. Dieses trifft jedoch wahrscheinlich nicht ganz zu, da theoretisch alle Reaktionen Gleichgewichts-reaktionen sind. Es wird zumindest ein Teil des Bromats vorliegen. Eine weitere Vereinbarung besteht

darin, dass das Brom vollständig von der Arsenigen Säure [H_3AsO_3] reduziert wird. Auch dieses wird wahrscheinlich in Folge eines Gleichgewichtes nicht ganz der Fall sein.

Welche systematischen bzw. zufälligen Fehler bestimmen das Ergebnis? Müssen die Teilordnungen a, b und c zwangsläufig ganzzahlig sein? Wenn nicht, warum nicht?

Die Teilordnungen sind nicht zwangsläufig ganzzahlig. Je nach Reaktionsmechanismus treten häufig Teilordnungen der Größe $^1/_2$ (was einer Wurzel entspricht) auf. In dieser Auswertung sind die Teilordnungen aufgrund der Rechenoperationen nicht ganzzahlig.

3. Geräte und Reagenzien

Geräte

- Messpipetten [5 ml; 10 ml]
- Bechergläser 100 ml]
- Reagenzgläser
- Reagenzglasständer

Reagenzien

- Stammlösung KNO_3 in Wasser [1 mol/l]
- Stammlösung HNO_3 in Wasser [1 mol/l]
- Stammlösung KBr in Wasser [0,1 mol/l]
- Stammlösung H_3AsO_3 in Wasser [0,025 mol/l]
- Stammlösung $NaBrO_3$ in Wasser [0,2 mol/l]

Sicherheit

Kaliumnitrat KNO_3

O Brandfördernd
R 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
S 16-41 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen, Explosions- und Brandgase nicht einatmen

Salpetersäure HNO_3

O Brandfördernd
C Ätzend
R 8-35 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen, Verursacht schwere Verätzungen
S 23-26-36-45 Dampf nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

Kaliumbromid KBr

keine R- und S-Sätze

Natriumarsenit $NaAsO_2$ **für** H_3AsO_3

T Giftig
R 45-20/22-52/53 Kann Krebs erzeugen. Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken. Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
S 53-37-45-61 Exposition vermeiden - Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. Geeignete Schutzhandschuhe tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen , Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

Natriumbromat $NaBrO_3$

O Brandfördernd
Xi Reizend
R 9-36/38 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen. Reizt die Augen und die Haut.
S 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.

4. Versuchsdurchführung

Nimmt man erstens an, dass die Reaktion (9.4) vollständig nur von links nach rechts verläuft und zweitens, dass keine Zwischen- und Parallelreaktionen ablaufen, so lässt sich die Geschwindigkeit der Reaktion durch

$$v = k \cdot c_{H^+}^{a} \cdot c_{BrO_3^-}^{b} \cdot c_{Br^-}^{c} \tag{9.6}$$

und $$v = -\frac{dc_{BrO_3^-}}{dt} = -\frac{1}{5}\frac{dc_{Br^-}}{dt} = -\frac{1}{6}\frac{dc_{H^+}}{dt} = +\frac{1}{3}\frac{dc_{Br_2}}{dt} = +\frac{1}{3}\frac{dc_{H_2O}}{dt} \tag{9.7}$$

ausdrücken.

Zur Bestimmung der Teilordnungen der Reaktion a, b und c wird die Methode der variierten Anfangsgeschwindigkeiten angewendet.

Es werden die Anfangsgeschwindigkeiten v_0 bei verschiedenen Anfangskonzentrationen des Reaktanden gemessen, dessen Teilordnung bestimmt werden soll, während die Anfangskonzentration aller übrigen Reaktionspartner konstant gehalten werden müssen. Damit lässt sich die Teilordnung wie folgt ermitteln:

Fall der Teilordnung a:

Versuch 1: $$v_0(1) = k \cdot c_{H^+(1)}^{a} \cdot c_{BrO_3^-(konst.)}^{b} \cdot c_{Br^-(konst.)}^{c} \tag{9.7.1}$$

Versuch 2: $$v_0(2) = k \cdot c_{H^+(2)}^{a} \cdot c_{BrO_3^-(konst.)}^{b} \cdot c_{Br^-(konst.)}^{c} \tag{9.7.2}$$

Das Verhältnis beider Geschwindigkeiten wird dann:

$$\frac{v_0(1)}{v_0(2)} = \frac{c_{H^+(1)}^{a}}{c_{H^+(2)}^{a}} \tag{9.8}$$

und

$$\lg\left[\frac{v_o(1)}{v_0(2)}\right] = a \cdot \lg\left[\frac{c_{H^+(1)}}{c_{H^+(2)}}\right] \tag{9.9}$$

und

$$a = \frac{\lg\left[\frac{v_0(1)}{v_0(2)}\right]}{\lg\left[\frac{c_{H^+(1)}}{c_{H^+(2)}}\right]} \tag{9.10}$$

Analog wird für die Ermittlung der Teilordnung b und c verfahren.

Die Geschwindigkeit des Bromat-Zerfalls wird hier durch die zeitliche Änderung des Produktes Br_2 bestimmt.
Das jeweils entstehende Brom wird bequem durch eine einfache angekoppelte Reaktion empfindlich und genau gemessen, und zwar wie folgt:

Man gibt zu dem Reaktionsgemisch eine bestimmte Menge arsenige Säure H_3AsO_3 und etwas Methylrot als Indikator. Arsenige Säure reduziert Brom vollständig und schnell nach:

$$Br_2 + H_3AsO_3 + H_2O \rightarrow 2\,HBr + H_3AsO_4 \tag{9.11}$$

Sobald eine bestimmte vorgelegte Menge arsenige Säure durch Oxidation durch Brom vollständig verbraucht ist, entfernt das nun im Überschuss während der Reaktion (9.5) produzierte Brom das als Indikator vorgelegte Methylrot.

Die Reaktionsgeschwindigkeit v des Bromat-Zerfalls lässt sich dann aus folgender spezifischer Beziehung ermitteln:

$$v = \frac{1}{3}\frac{dc_{Br_2}}{dt} \tag{9.6}$$

Die angekoppelte Reaktionsgleichung (9.12) zeigt, dass zur Reduktion von 1 Mol Brom genau 1 Mol arsenige Säure benötigt wird.

$$+ dn_{Br_2} = -dn_{H_3AsO_3} \tag{9.12}$$

Dividiert man (9.13) durch das Reaktionsvolumen V und berücksichtigt, dass $\frac{dn}{V} = dc$ [V = konst.], so wird die Anfangsgeschwindigkeit des Bromat-Zerfalls:

$$v_0 = \left[\frac{1}{3}\frac{dc_{Br_2}}{dt}\right]_{t=0} = \left[\frac{-dn_{H_3AsO_3}}{3V \cdot dt}\right]_{t=0} \tag{9.13}$$

Ersetzt man für relativ kleine Zeitintervalle den Differentialquotienten durch den Differenzenquotienten, so folgt:

$$v_0 \approx \frac{n_{H_3AsO_3}}{3V \cdot \Delta t} \qquad [\text{da } \Delta n_{H_3AsO_3} = -n_{H_3AsO_3}] \tag{9.14}$$

Bei dieser Versuchsanordnung wird [bei konstantem Volumen V und konstanter Molmenge an arseniger Säure H_3AsO_3] das Zeitintervall Δt bis zum Verbrauch der arsenigen Säure [gleich dem Zeitintervall bis zum Farbumschlag des Methylindikators durch freiwerdendes elementares Brom] als Funktion der variierten Versuchsparameter in unabhängigen Versuchsansätzen gemessen.

Es werden nun 4 Versuche mit variierten Anfangskonzentrationen durchgeführt.
Dazu werden jeweils zwei Mischungen hergestellt.

<u>Die Mischung I enthält in ml:</u>

- KBr
- H_3AsO_3 [es wird das Natriumarsenit-Salz eingesetzt]
- einige Tropfen Methylrot
- KNO_3 [zur Erzielung einer einheitlichen Gesamtionenstärke durch Eliminierung von Konzentrationsabhängigkeiten = Beeinflussung der Ionen gegenseitig]

Nr.	**KNO_3** [1 mol/l]	**KBr** [0,1 mol/l]	**H_3AsO_3** [0,025 mol/l]
1	1,4 ml	4 ml	3,2 ml
2	1,2 ml	4 ml	3,2 ml
3	3,4 ml	4 ml	3,2 ml
4	1,6 ml	2 ml	3,2 ml

<u>Die Mischung II enthält in ml:</u>

- HNO_3
- $NaBrO_3$ [zum Starten der Reaktion]

Nr.	**HNO_3** [1 mol/l]	**$NaBrO_3$** [0,2 mol/l]	**H_2O**
1	4 ml	2 ml	5,4 ml
2	4 ml	4 ml	3,6 ml
3	2 ml	2 ml	5,4 ml
4	4 ml	2 ml	7,2 ml

Beide Mischungen I und II (jeweils in Versuchsreihe 1 bis 4) werden jeweils in einem Thermostaten auf die entsprechende Temperatur vortemperiert [mindestens 20 min.].
Dann wird Mischung II schnell unter gleichzeitigem Starten der Stoppuhr in Mischung I geschüttet und gerührt.

Man misst die Zeit bis zum Farbumschlag des Methylrots in jedem Versuchsansatz.

5. Aufgaben/ Auswertung

Nach (9.14) wird für jeden Versuch v_0 berechnet und aus den erhaltenen Werten werden die gesuchten Teilordnungen a, b und c wie oben beschrieben, ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstante **k** und die Aktivierungsenergie $\mathbf{E_A}$ werden ebenfalls wie angegeben aus den graphischen Auftragungen errechnet.

Auswertung

Messprotokoll:

Konzentrationsverhältnisse bei den 4 Versuchen:

	[BrO_3^-]	**[Br^-]**	**[H^+]**	
I_1+II_1	0,02 mol/l	0,02 mol/l	0,2 mol/l	c(1)
I_2+II_2	0,04 mol/l	konstant	konstant	c(2)
I_3+II_3	konstant	konstant	0,1 mol/l	c(2)
I_4+II_4	konstant	0,01 mol/l	konstant	c(2)

Zeitmessungen:

	Δt bei 25°C [298,15K]	**Δt bei 30°C** [303,15K]	**Δt bei 35°C** [308,15K]
I_1+II_1	34 s	23 s	18 s
I_2+II_2	20 s	12 s	10 s
I_3+II_3	182 s	100 s	80 s
I_4+II_4	49 s	45 s	32 s

$$v_0 \approx \frac{n_{H_3AsO_3}}{3V \cdot \Delta t} \qquad \text{mit } n_{H_3AsO_3} = 8 \cdot 10^{-5}\,mol \text{ und V = 0,020 l}$$

	bei 25°C	**bei 30°C**	**bei 35°C**	
I_1+II_1	$3{,}92 \cdot 10^{-5}\,mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	$5{,}80 \cdot 10^{-5}\,mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	$7{,}41 \cdot 10^{-5}\,mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	$v_0(1)$
I_2+II_2	$6{,}67 \cdot 10^{-5}\,mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	$1{,}11 \cdot 10^{-4}\,mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	$1{,}33 \cdot 10^{-4}\,mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	$v_0(2)$
I_3+II_3	$7{,}33 \cdot 10^{-6}\,mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	$1{,}33 \cdot 10^{-5}\,mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	$1{,}67 \cdot 10^{-5}\,mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	$v_0(2)$
I_4+II_4	$2{,}72 \cdot 10^{-5}\,mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	$2{,}96 \cdot 10^{-5}\,mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	$4{,}17 \cdot 10^{-5}\,mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	$v_0(2)$

Es wird der Logarithmus der zwei Anfangsgeschwindigkeiten ($v_0(1)$, $v_0(2)$) gegen den Logarithmus der zwei Anfangskonzentrationen (c(1), c(2)) für jeden der drei Reaktionspartner aufgetragen. Die Steigung der jeweils erhaltenen Geraden geben die Teilordnung bezüglich BrO_3^-, Br^- und H^+ an.

Bestimmung der Teilordnung von BrO_3^-:

	c_0	v_0	lg c_0	lg v_0
Reihe 25°C	0,02	$3{,}92 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−1,699	−4,407
	0,04	$6{,}67 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−1,398	−4,176
Reihe 30°C	0,02	$5{,}80 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−1,699	−4,237
	0,04	$1{,}11 \cdot 10^{-4}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−1,398	−3,954
Reihe 35°C	0,02	$7{,}41 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−1,699	−4,130
	0,04	$1{,}33 \cdot 10^{-4}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−1,398	−3,875

Der Mittelwert der drei graphisch ermittelten Steigungen beträgt: 0,8507
Daraus lässt schließen, dass die Reaktion bezüglich BrO_3^- 0,9. Teilordnung ist.

Bestimmung der Teilordnung von Br^-:

	c_0	v_0	lg c_0	lg v_0
Reihe 25°C	0,02	$3{,}92 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−1,699	−4,407
	0,01	$2{,}72 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−2,000	−4,565
Reihe 30°C	0,02	$5{,}80 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−1,699	−4,237
	0,01	$2{,}96 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−2,000	−4,528
Reihe 35°C	0,02	$7{,}41 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−1,699	−4,130
	0,01	$4{,}17 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−2,000	−4,380

Der Mittelwert der drei graphisch ermittelten Steigungen beträgt: 0,7752
Daraus lässt schließen, dass die Reaktion bezüglich Br^- 0,8. Teilordnung ist.

Bestimmung der Teilordnung von H^+:

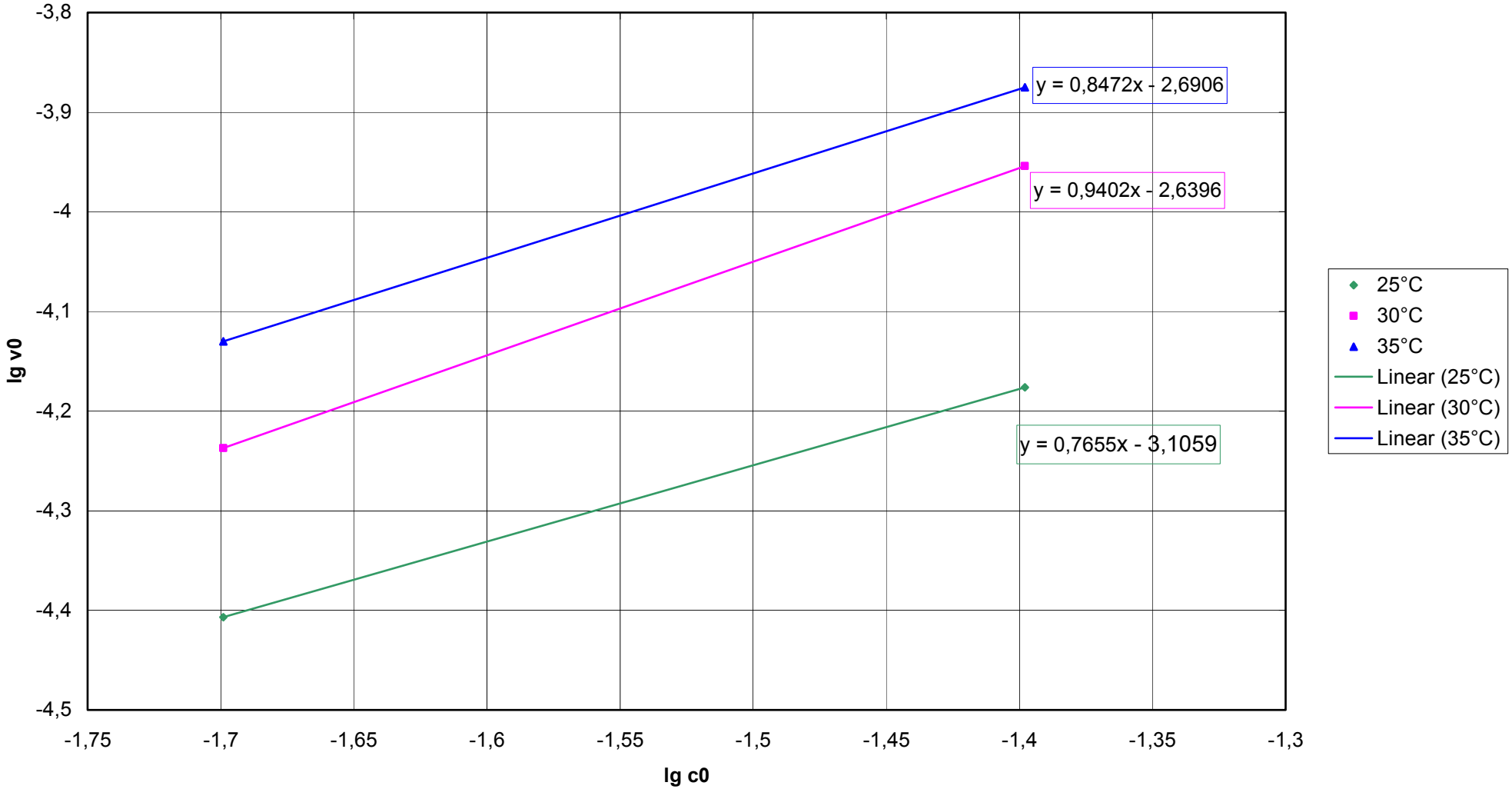
	c_0	v_0	lg c_0	lg v_0
Reihe 25°C	0,2	$3{,}92 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−0,699	−4,407
	0,1	$7{,}33 \cdot 10^{-6}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−1,000	−5,135
Reihe 30°C	0,2	$5{,}80 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−0,699	−4,237
	0,1	$1{,}33 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−1,000	−4,875
Reihe 35°C	0,2	$7{,}41 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−0,699	−4,130
	0,1	$1{,}67 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	−1,000	−4,778

Der Mittelwert der drei graphisch ermittelten Steigungen beträgt: 2,231
Daraus lässt schließen, dass die Reaktion bezüglich H^+ 2,2. Teilordnung ist.

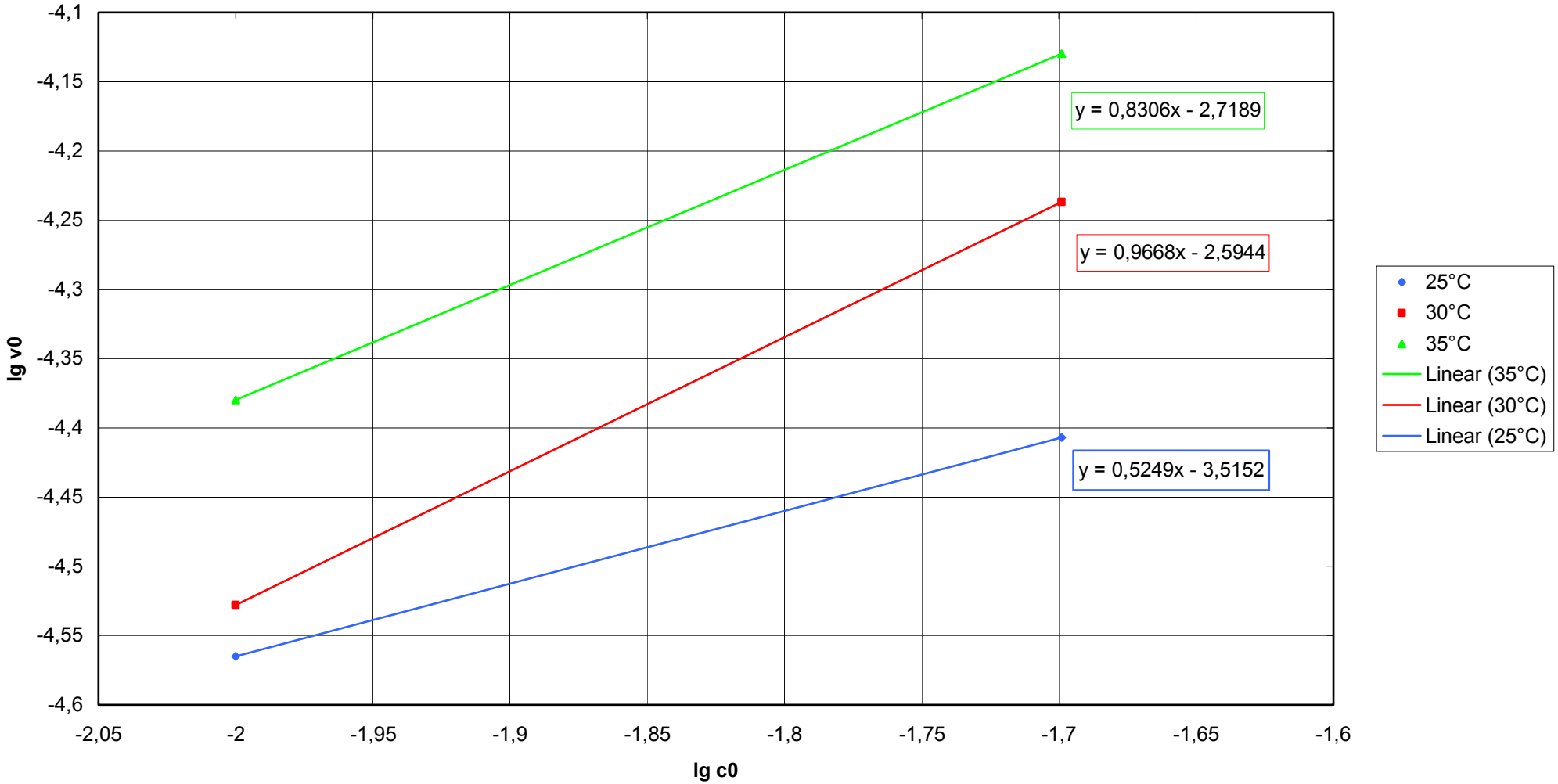
Das Geschwindigkeitsgesetz (für Anfangsgeschwindigkeiten) lautet somit:

$$v_0 = k \cdot \left[BrO_3^-\right]^{0,9} \cdot \left[Br^-\right]^{0,8} \cdot \left[H^+\right]^{2,2}$$

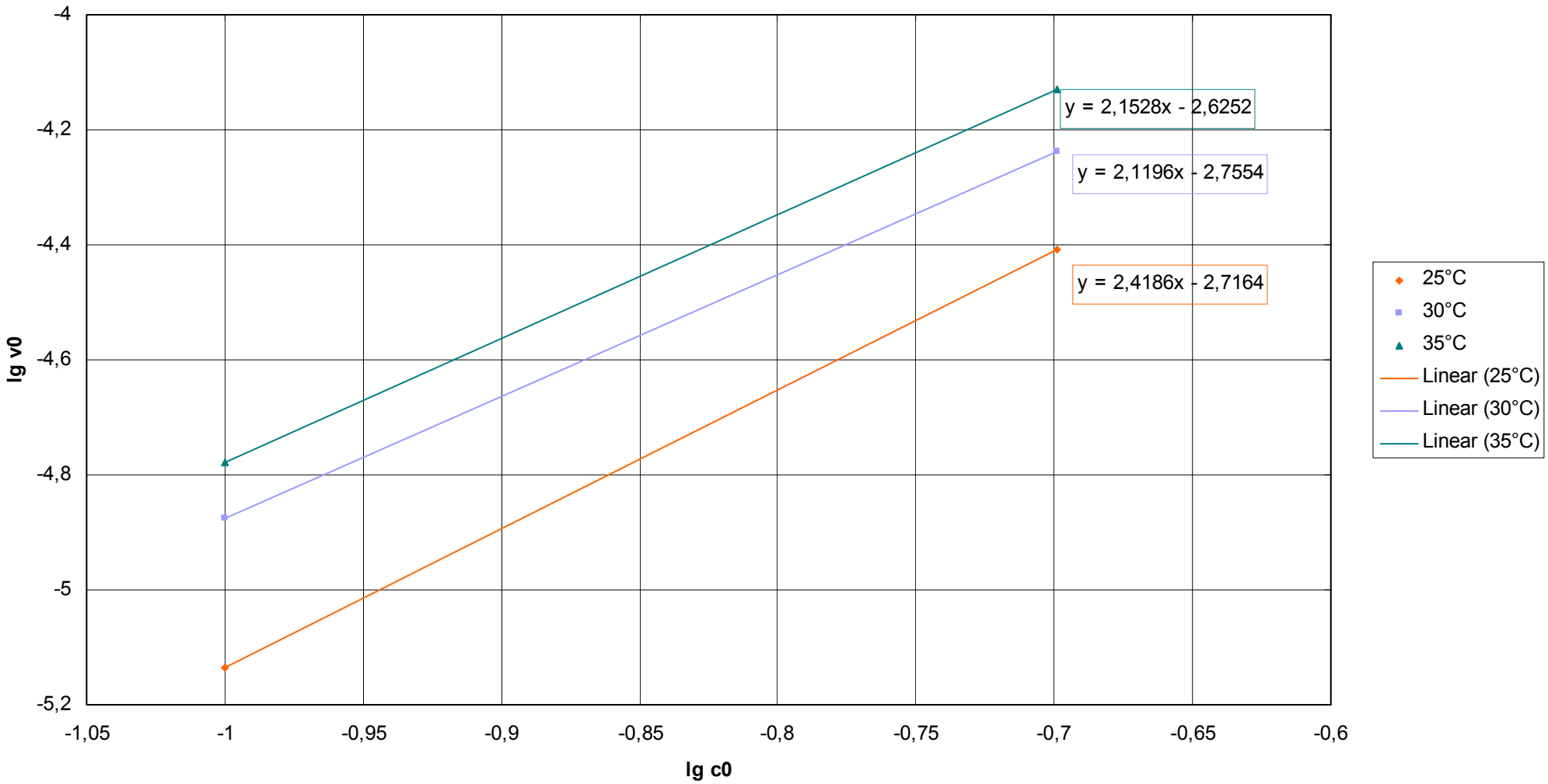
Bestimmung der Teilordnung von BrO3-



Bestimmung der Teilordnung von Br-



Bestimmung der Teilordnung für H+



Die **Geschwindigkeitskonstante k** bei den drei verschiedenen Temperaturen kann man folgender Gleichung errechnen:

$$k = \frac{v_0}{\left[BrO_3^-\right]^{0,9} \cdot \left[Br^-\right]^{0,8} \cdot \left[H^+\right]^{2,2}}$$

	k bei 25°C	**k bei 30°C**	**k bei 35°C**
1	1,046	1,546	1,975
2	0,953	1,588	1,905
3	0,898	1,634	2,042
4	1,263	1,376	1,935
$\overline{k}$	1,040	1,536	1,964

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vieler Reaktionen befolgen die Arrhenius-Gleichung:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

Wenn man ln k gegen 1/T aufträgt, bekommt man eine Gerade.

$\overline{k}$	$\ln \overline{k}$	$T[K]$	$\frac{1}{T}\left[\frac{1}{K}\right]$
1,040	0,0392	298,15	0,00335
1,536	0,4292	303,15	0,00330
1,964	0,6750	308,15	0,00325

Man kann die Arrhenius-Gleichung in folgende Form umstellen:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

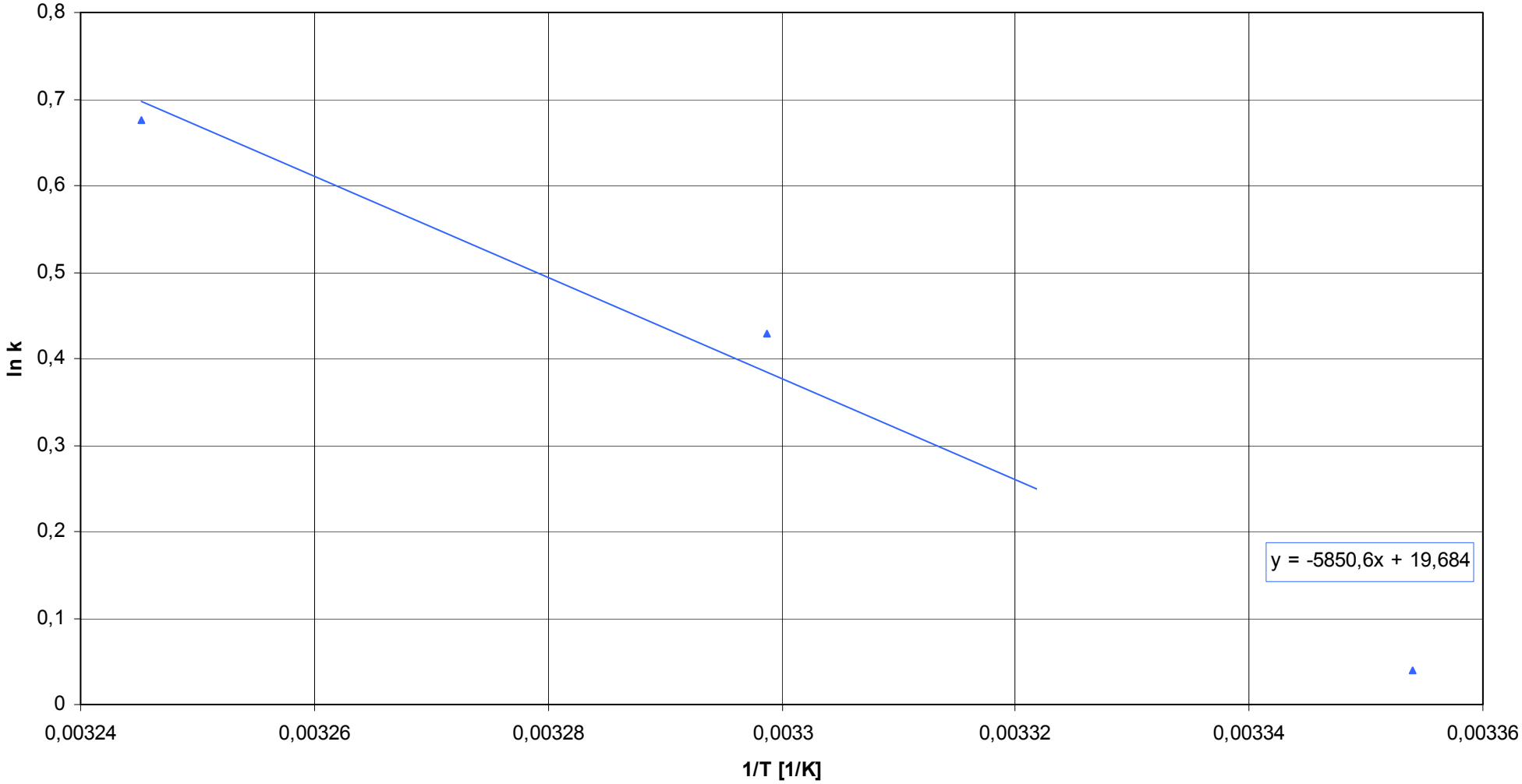
A = präexponentieller Faktor oder Frequenzfaktor
E_A = Aktivierungsenergie der Reaktion
A und E_A = Arrheniusparameter

Die Steigung der erhaltenen Geraden entspricht $-\frac{E_A}{R}$

$$m = -\frac{E_A}{R}$$
$$m = -5850,6K$$

$$E_A = -m \cdot R = -m \cdot 8,314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$
$$E_A = 5850,6K \cdot 8,314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$
$$E_A = 48641,89J \cdot mol^{-1} = \underline{\underline{48,64kJ \cdot mol^{-1}}}$$

Ermittlung der Aktivierungsenergie



6. Fehlerbetrachtung

Eine ausschlaggebende Fehlerquelle war wohl das gleichzeitige Einschalten der Uhr und dem Zusammenmischen der beiden Lösungen und das gleichzeitige Stoppen der Uhr mit dem Umschlagspunkt der Reaktion. Das war wohl auch ein Fehler durch den die unterschiedlichen Steigungen der Geraden zur Bestimmung der Teilordnungen zu stande kamen.

Einen systematischen Fehler findet man wohl in dem Temperieren der Reaktionsmischungen. Die Wasserbäder können nicht exakt auf die vorgegebene Temperatur eingestellt gewesen sein.

Als einen weiteren Fehler ziehen wir auch noch ungenaue Abmessung der Mischungen hinzu.