

Praktikum Physikalische Chemie I

Ketonhalogenierung

Datum: 22.06.2009
Gruppe: 117
Christian Niedermeier, Felix Jörg
Betreuer: Johanna Spörl

1 Aufgabenstellung

In diesem Versuch soll die Reaktionsordnung bezüglich Aceton, H_3O^+ und I_2 bzw. Br_2 bei der Halogenierung von Aceton bestimmt werden. Damit soll ein experimentelles Geschwindigkeitsgesetz bestimmt und mit dem theoretischen verglichen werden. Außerdem sollen die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen Bromierung und Halogenierung ermittelt werden.

2 Theorie

Für die Ketohalogenierung wurde der in Abbildung 1 beschriebene Mechanismus bewiesen. Dafür ergibt sich das theoretische Geschwindigkeitsgesetz

$$r = \frac{-d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_3 k_5 [\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ke}][\text{Hal}]}{k_2 k_4 [\text{H}_3\text{O}^+] + (k_2 k_5 + k_3 k_5)[\text{Hal}]} \quad (1)$$

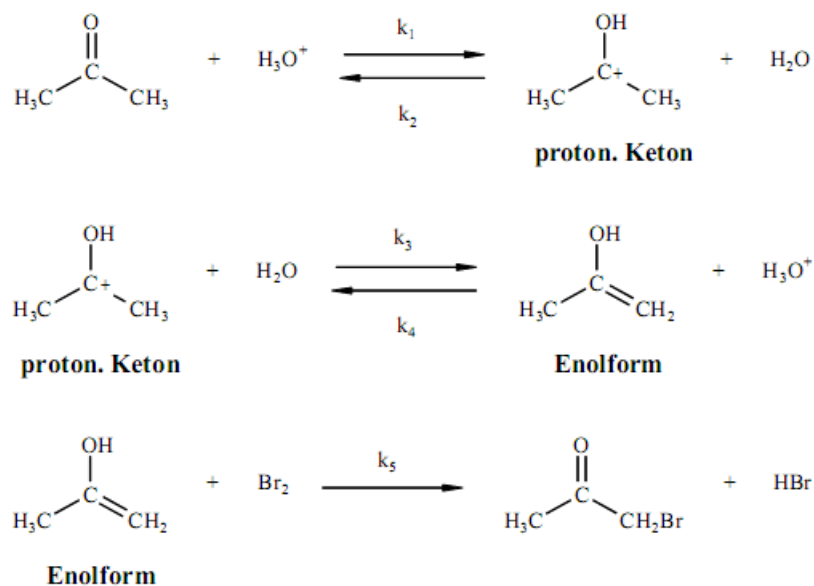


Abbildung 1: Mechanismus der Ketohalogenierung.

Experimentell soll nach Vorgabe jedoch ein Geschwindigkeitsgesetz der Form

$$r = k_{\text{exp}} [H_3O^+]^x [Ke]^y [Hal]^z \quad (2)$$

ermittelt werden. Dazu müssen zunächst die Reaktionsordnungen bezüglich der einzelnen beteiligten Teilchen gefunden werden. Experimentell kann man dies machen, indem man den Konzentrationsverlauf (bzw. eine Funktion der Konzentration c) gegenüber der Zeit aufträgt. Je nach der Ordnung einer Reaktion hat, ergibt sich für eine bestimmte Auftragung eine Gerade, woraus man auch die Geschwindigkeitskonstante ermitteln kann. Auf die Formen der Geschwindigkeitsgesetze der Reaktion der Ordnung soll hier nicht weiter eingegangen werden. In Tabelle 1 wird lediglich aufgelistet, für welche Auftragung man eine Gerade erhält und welcher Ordnung n dies entspricht.

Tabelle 1: Auftrag zur Bestimmung der Reaktionsordnung n :

Reaktionsordnung n	Funktion der Konzentration c
0	c
1	$\ln(c)$
2	$1/c$
3	$1/c^2$

In diesem Versuch kann der Konzentrationsverlauf des Halogens recht einfach verfolgt werden, da Jod bzw. Brom die einzigen Stoffe sind, deren Absorptionsspektren im Bereich des sichtbaren Lichts liegen. Dazu verwendet man einen sogenannten Spektralphotometer. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Probenflüssigkeit befindet sich in der lichtdurchlässigen Küvette. Es wird Licht einer vordefinierten Wellenlänge λ mit der Intensität I_0 eingestrahlt. Die Intensität I des Lichtes, das die Küvette wieder verlässt, wird gemessen. Dadurch lässt sich die Transmission T als Verhältnis von I zu I_0 ermitteln. Der Logarithmus von $1/T$ ist die Extinktion $E(\lambda)$. Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung 3) ist diese proportional zur Konzentration c und der Dicke d der Küvette. Die Proportionalitätskonstante $\varepsilon(\lambda)$ wird dekadischer molarer Extinktionskoeffizient genannt.

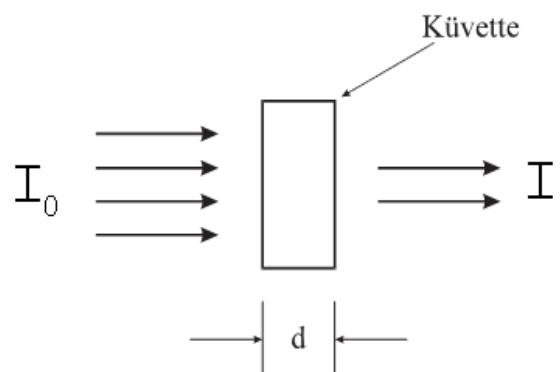


Abbildung 2: Spektralphotometer.

$$E(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \varepsilon(\lambda) \cdot d \cdot c \quad (3)$$

Die Extinktion hängt also bei konstanter Konzentration und Dicke der Küvette nur von der Wellenlänge ab. Dies kann man in einem Diagramm, wie in Abbildung 3, darstellen. Für eine bekannte Konzentration sowie Küvettendicke lässt sich also $\varepsilon(\lambda)$ für die Wellenlänge, mit der man misst, ablesen.

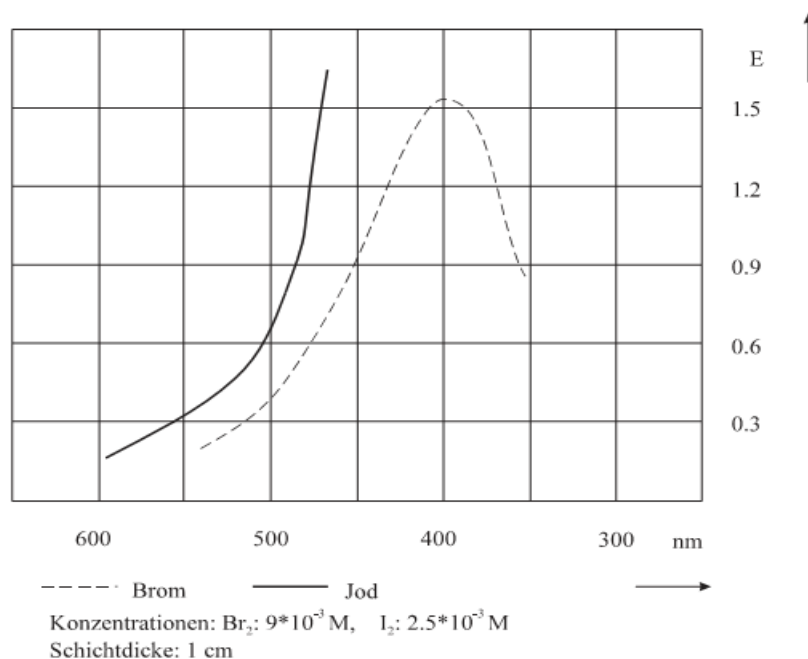


Abbildung 3: Absorptionsspektren von Brom und Iod.

3 Versuchsdurchführung

Da in diesem Versuch das Lösungsmittel für die Reaktion Wasser ist, wird zunächst das Spektralphotometer geeicht, indem die Transmission von reinem Wasser gemessen wird und der Wert als 0 definiert wird.

Dann wird die tatsächliche Konzentration der Bromlösung bestimmt, da die Konzentration beim Ansetzen der Lösung durch Verdampfen des Broms ständig abnimmt. Dazu werden 2 ml Bromlösung mit 18 ml Wasser verdünnt und die Transmission gemessen.

Für die Halogenierung mit Jod bzw. Brom werden je drei Konzentrationsketten hergestellt. Die Proben werden so berechnet, dass das Gesamtvolumen jeweils 20 ml beträgt. Die zur Verfügung stehenden Chemikalien sind:

- Acetonlösung der Konzentration 12,5 mol/l
- 1 n Schwefelsäure
- Iodlösung der Konzentration 0,05 mol/l
- Bromlösung der Konzentration 0,1 mol/l (beim Ansetzen)

Die Zusammensetzung bzw. die tatsächlichen Mengen in ml finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Lösungen:

	Probe A	Probe B	Probe C	Probe D	Probe E	Probe F
c(Aceton) [mol/l]	2,5	2,5	1,25	2,5	2,5	1,25
Acetonlösung [ml]	4	4	2	4	4	2
c (H_3O^+) [mol/l]	0,1	0,05	0,1	0,3	0,1	0,3
Säure [ml]	2	1	2	6	2	6

c(I ₂) [mol/l]	0,0025	0,0025	0,0025	-	-	-
Jodlösung [ml]	1	1	1	-	-	-
c(Br ₂)	-	-	-	0,005	0,005	0,005
Bromlösung [ml]	-	-	-	1	1	1

Beim Anmischen wird zuletzt das Halogen zugegeben und ab dann die Zeit gestoppt. Dann wird zügig die Küvette (Breite 1 cm) befüllt und in das Messgerät gestellt. Die Translation wird dann in Zeitintervallen von 30 Sekunden für die Jodproben abgelesen, für die Bromproben im Intervall von 10 Sekunden.

4 Ergebnisse

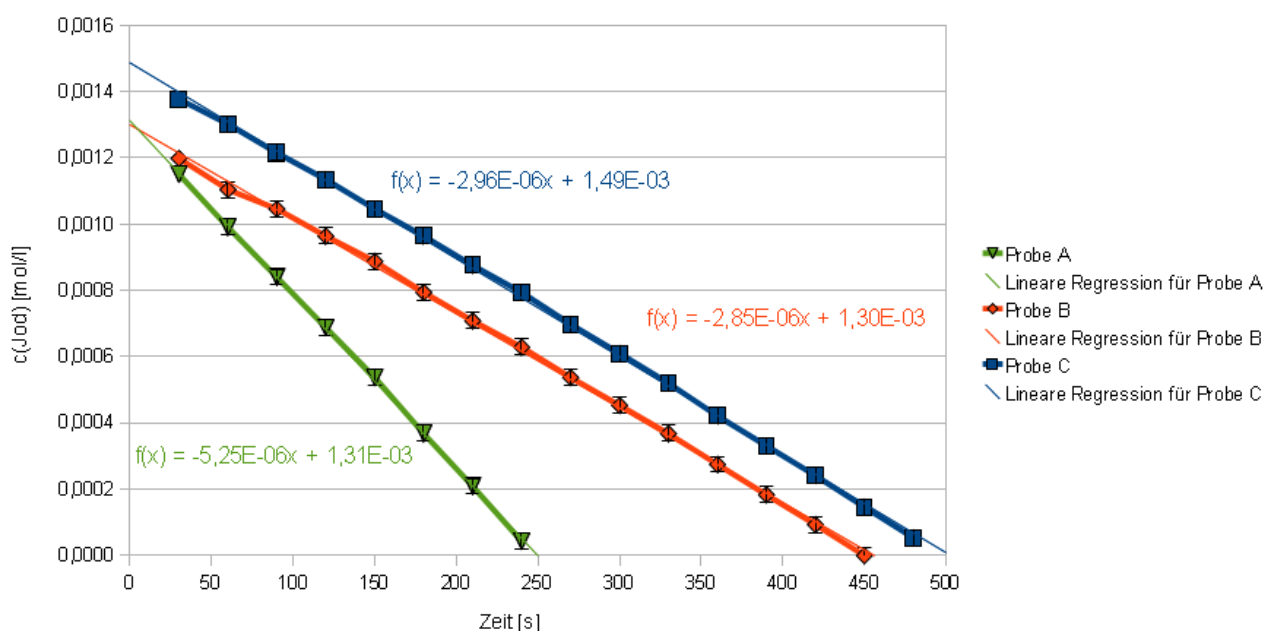


Abbildung 4: Konzentrations-Zeit-Diagramm der Jodproben.

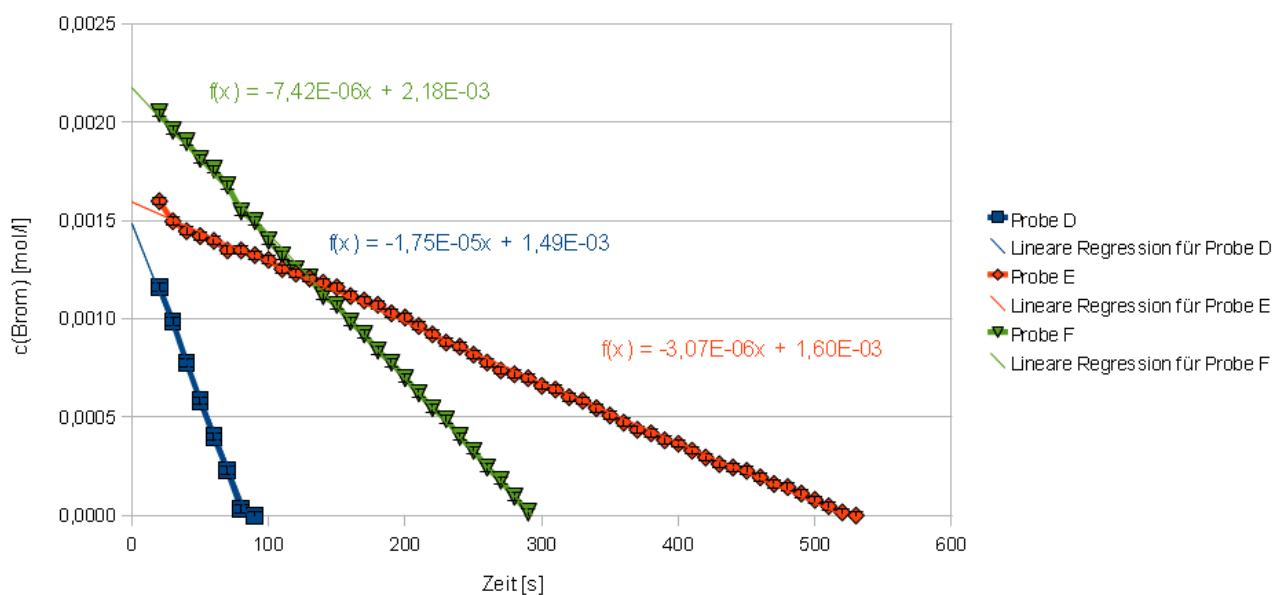


Abbildung 5: Konzentrations-Zeit-Diagramm der Bromprobe.

Tabelle 3: Messdaten.

Probe A			Probe B		Probe C		Probe D			Probe E		Probe F	
Zeit	T [%]	c [mol/l]	T [%]	c [mol/l]	T [%]	c [mol/l]	Zeit	T [%]	c [mol/l]	T [%]	c [mol/l]	T [%]	c [mol/l]
0	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-
30	33,5	0,0012	32	0,00120	27	0,0014	10	-	-	-	-	-	-
60	39	0,0010	35	0,00110	29	0,0013	20	69	0,001	60	0,00160	52	0,0020
90	45	0,0008	37	0,00105	31,5	0,0012	30	73	0,001	62	0,00150	53,5	0,0020
120	52	0,0007	40	0,00096	34	0,0011	40	78	0,001	63	0,00145	54,5	0,0019
150	60	0,0005	43	0,00089	37	0,0010	50	83	0,001	63,5	0,00142	56	0,0018
180	70,5	0,0004	47	0,00079	40	0,0010	60	88	0,000	64	0,00140	57	0,0018
210	82	0,0002	51	0,00071	43,5	0,0009	70	93	0,000	65	0,00135	58,5	0,0017
240	96	0,0000	55	0,00063	47	0,0008	80	99	0,000	65	0,00135	61	0,0015
270			60	0,00054	51,5	0,0007	90	100	0,000	65,5	0,00133	62	0,0015
300			65	0,00045	56	0,0006	100			66	0,00130	64	0,0014
330			70,5	0,00037	61	0,0005	110			67	0,00125	65,5	0,0013
360			77	0,00027	67	0,0004	120			67,5	0,00123	67	0,0013
390			84	0,00018	73	0,0003	130			68	0,00121	68	0,0012
420			91,5	0,00009	79,5	0,0002	140			68,5	0,00118	70	0,0011
450			100	0,00000	87	0,0001	150			69	0,00116	71	0,0011
480					95	0,0001	160			70	0,00112	73	0,0010
							170			70,5	0,00109	74,5	0,0009
							180			71	0,00107	76,5	0,0008
							190			72	0,00103	78	0,0008
							200			72,5	0,00101	80	0,0007
							210			73,5	0,00096	82	0,0006
							220			74,5	0,00092	84	0,0005
							230			75,5	0,00088	85,5	0,0005
							240			76	0,00086	88	0,0004
							250			77	0,00082	90	0,0003
							260			78	0,00078	92,5	0,0002
							270			79	0,00074	94,5	0,0002
							280			79,5	0,00072	97	0,0001
							290			80	0,00070	99,5	0,0000
							300			81	0,00066		
							310			81,5	0,00064		
							320			82,5	0,00060		
							330			83	0,00058		
							340			84	0,00055		
							350			85	0,00051		
							360			86	0,00047		
							370			87	0,00044		
							380			87,5	0,00042		
							390			88,5	0,00038		
							400			89	0,00036		
							410			90	0,00033		
							420			91	0,00030		
							430			92	0,00026		
							440			92,5	0,00024		
							450			93	0,00023		
							460			94	0,00019		
							470			95	0,00016		
							480			95,5	0,00014		
							490			96,5	0,00011		
							500			97,5	0,00008		
							510			98,5	0,00005		
							520			99,5	0,00002		
							530			100	0,00000		

3.1 Konzentration der Bromlösung

Die Gemessene Transmission war $T = 24,5 \%$. Mit Gl. 3 erhält man eine Bromkonzentration von

$$c = \frac{\log \frac{1}{T}}{d \cdot \varepsilon(\lambda)} = \frac{\log \left(\frac{100\%}{24,5\%} \right)}{1 \text{ cm} \cdot 138,67 \text{ l} / (\text{mol} \cdot \text{cm})} \approx 0,0044 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad \text{in der 20 ml Messlösung.}$$

Daraus erhält man die Konzentration der Bromlösung mit

$$0,0044 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 10 = 0,044 \frac{\text{mol}}{\text{l}}, \quad \text{da zum Messen ja 1:9 verdünnt wurde.}$$

3.2 Experimentelles Geschwindigkeitsgesetz

Aus Schaubild 3 kann man wie im Theorieteil beschrieben die entsprechenden Extinktionskoeffizienten bestimmen. Für die Jodproben wurde eine Strahlung der Wellenlänge 480nm verwendet, für Brom 430nm. Folglich ergeben sich nach Gleichung 3

$$\varepsilon(480\text{nm}) = 412,08 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \quad \text{und} \quad \varepsilon(430\text{nm}) = 138,67 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}.$$

Die Konzentrationen können nun nach Gl. (3) berechnet werden. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 3 aufgelistet. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung wird die Konzentration gegenüber der Zeit aufgetragen (Abbildung 4 und Abbildung 5). Da diese Auftragung Geraden ergibt, handelt es sich bei der Reaktionsordnung bezüglich Brom bzw. Jod jeweils um Reaktionen 0. Ordnung.

Der Betrag der Steigung der Geraden ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des jeweiligen Ansatzes.

$$\begin{aligned} k_A &= 5,25 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}; & k_B &= 2,85 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}; & k_C &= 2,96 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \\ k_D &= 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}; & k_E &= 3,07 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}; & k_F &= 7,42 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \end{aligned}$$

Zur Bestimmung der experimentellen Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion gilt nach Gleichung (2) $r = k_{\text{exp}} [H_3O^+]^x [Ke]^y [Hal]^z$. Da die Konzentrationen von H_3O^+ und Aceton sehr hoch sind im Vergleich zur Halogenkonzentration, lässt sich die Isoliermethode anwenden. Gleichung (2) wird zu

$$r = k_{\text{exp}} [H_3O^+]^x [Ke]^y [Hal]^z = k' [Hal]^z; \quad \text{mit } k' = k_{\text{exp}} [H_3O^+]^x [Ke]^y \quad (4)$$

wegen $z = 0$ gilt dann

$$r = k' = k_{\text{exp}} [H_3O^+]^x [Ke]^y \quad (5)$$

Setzt man k_A bzw. k_B für k' mit den zum entsprechenden Ansatz gehörenden Konzentrationen in Gl. (5) ein, und berechnet r_A/r_B , so erhält man

$$\frac{k_A}{k_C} = \frac{5,25 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} = k_{\text{exp}} \left(0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^x \left(2,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^y}{2,85 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} = k_{\text{exp}} \left(0,05 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^x \left(2,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^y}$$

$$1,84 = 2^x$$

$$\frac{\log 1,842}{\log 2} = x \approx 0,88 \rightarrow \text{Reaktionsordnung bezüglich } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ bei der Jodierung.}$$

Analog bestimmt man die anderen Reaktionsordnungen:

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{5,25 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} = k_{\text{exp}} \left(0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^x \left(2,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^y}{2,96 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} = k_{\text{exp}} \left(0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^x \left(1,25 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^y}$$

$$1,77 = 2^y$$

$$\frac{\log 1,77}{\log 2} = y \approx 0,82 \rightarrow \text{Reaktionsordnung bezüglich Aceton bei der Jodierung.}$$

$$\frac{k_D}{k_E} = 5,70 = 3^x$$

$$\frac{\log 0,57}{\log 3} = x \approx 1,58 \rightarrow \text{Reaktionsordnung bezüglich } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ bei der Bromierung.}$$

$$\frac{k_D}{k_F} = 2,35 = 2^x$$

$$\frac{\log 2,36}{\log 2} = x \approx 1,24 \rightarrow \text{Reaktionsordnung bezüglich Aceton bei der Bromierung.}$$

Bei den Daten, die über die Jodierung erhalten wurden, lässt sich klar sagen, dass sowohl die Reaktionsordnung bezüglich H_3O^+ als auch bezüglich Aceton gleich 1 sein muss. Bei der Bromierung sind die Werte allerdings zu hoch. Die Reaktionsordnung muss aber natürlich die gleiche sein. Hier sind die Messwerte ungenau. Wahrscheinlich trat hier bei der Messung von Probe E ein Fehler auf, da die Gerade eine viel geringere Steigung hat und die Berechnung von k_D/k_E bzw. der Reaktionsordnung daraus, am meisten vom Wert abweicht.

Dennoch lässt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz angeben:

$$r = k_{\text{exp}} [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{Ke}] \quad . \quad (6)$$

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist folglich die Protonierung von Aceton. Wegen Gl. (5) lässt sich die Geschwindigkeitskonstante k_{exp} berechnen als

$$k_{\text{exp}} = \frac{r'}{[H_3O^+][Ke]} \quad (7)$$

In Tabelle 4 ist k_{exp} für jede Messreihe berechnet. Wert E wurde bei der Berechnung des Durchschnittes nicht bewertet, da er wesentlich niedriger als die anderen beiden ist. Dies verstärkt den Verdacht, dass die Messung E fehlerhaft ist.

Tabelle 4: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante:

Messung	A	B	C	D	E	F
k_{exp} [mol/(l s)]	$2,10 \cdot 10^{-5}$	$2,28 \cdot 10^{-5}$	$2,37 \cdot 10^{-5}$	$2,33 \cdot 10^{-5}$	$(1,22 \cdot 10^{-5})$	$1,99 \cdot 10^{-5}$
Ø	$2,25 \cdot 10^{-5}$			$2,16 \cdot 10^{-5}$		

3.3 Theoretisches Geschwindigkeitsgesetz

Im Folgenden soll nun das theoretische Geschwindigkeitsgesetz wie in Gl. (1) hergeleitet werden. Dazu wird zunächst angenommen, dass die Zwischenprodukte protoniertes Keton und Enol (siehe Abbildung 1) so schnell weiterreagieren, dass ihre Konzentration nahezu 0 bleibt → Bodensteinsches Stationaritätsprinzip. Desweiteren gilt nach Abbildung 1:

$$\begin{aligned} \frac{d[Ke^+]}{dt} = 0 &= k_1[Ke][H_3O^+] - k_2[Ke^+][H_2O] - k_3[Ke^+][H_2O] + k_4[En][H_3O^+] \\ &= -(k_2 + k_3)[Ke^+][H_2O] + k_4[En][H_3O^+] + k_1[Ke][H_3O^+] \end{aligned} \quad (8a)$$

$$\frac{d[Ke]}{dt} = 0 = -k_5[En][Hal] + k_3[H_2O][Ke^+] - k_4[En][H_3O^+] \quad (8b)$$

$$\frac{d[Hal]}{dt} = -k_5[Hal][En] \quad (8c)$$

$$\text{aus (8b): } [Ke^+] = \frac{k_5[En][Hal] + k_4[En][H_3O^+]}{k_3[H_2O]} \quad (8d)$$

(8d) in (8a):

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{-(k_2 + k_3)k_4}{k_3}[En][H_3O^+] - \frac{(k_2 + k_3)k_5}{k_3}[En][Hal] + k_1[Ke][H_3O^+] + k_4[En][H_3O^+] \\ &= \frac{-(k_2 + k_3)k_4}{k_3}[En][H_3O^+] - k_4[En][H_3O^+] - \frac{(k_2 + k_3)k_5}{k_3}[En][Hal] + k_1[Ke][H_3O^+] + k_4[En][H_3O^+] \end{aligned}$$

$$[En] = \frac{k_1 k_3 [Ke][H_3O^+]}{k_2 k_4 [H_3O^+] + (k_2 k_5 + k_3 k_5)[Hal]} \quad (8e)$$

(8e) in (8c) führt schließlich zu

$$\frac{-d[Hal]}{dt} = \frac{k_1 k_3 k_5 [H_3 O^+][Ke][Hal]}{k_2 k_4 [H_3 O^+] + (k_2 k_5 + k_3 k_5)[Hal]} = r \quad \square \quad (8f)$$

Durch ausklammern kann erhält man den Zusammenhang zwischen dem theoretischen und experimentellen Geschwindigkeitsgesetz. Aus (8f):

$$r = \frac{k_1 k_3 k_5 [Hal]}{k_2 k_4 [H_3 O^+] + (k_2 k_5 + k_3 k_5)[Hal]} [H_3 O^+][Ke] = k_{\text{exp}} [H_3 O^+][Ke]$$

Folglich hängt k_{exp} von der $H_3 O^+$ - und der Halogenkonzentration ab.

4 Fehlerbetrachtung

Wie oben beschrieben, sind die Messungen bei der Bromierung stark Fehlerbelastet. Eine Erklärung ist ein systematischer Fehler: Da die Messung möglichst schnell begonnen werden soll muss das Reaktionsgemisch möglichst schnell vom Becherglas, in dem es angemischt wird, in die Küvette umgefüllt werden. Da nicht umgerührt wurde, kann es im Becherglas zu lokalen Konzentrationsschwankungen gekommen sein, was das Messergebnis verfälscht hat. Die Bromlösungen wurden zuerst gemessen, der Fehler wurde bei den Iodlösungen erkannt und bei diesen somit umgerührt. Trotzdem startet die Reaktion beim Zugeben der Halogenlösung stellenweise früher – eben dort, wo die ersten Tropfen in die Lösung gelangen. Zusammen mit der Reaktionszeit des anderen Praktikumpartners, der die Stoppuhr bedient, führt dies auf einen Fehler in der Zeitmessung von geschätzt 2 Sekunden.

Ein allgemeiner Fehler ist die Ablesegenauigkeit an den Pipetten. Für die einzelnen Lösungen stehen verschiedene Pipetten zu Verfügung. Je kleiner (dünner) die Pipette, desto genauer kann der Wert abgelesen werden. Es standen Pipetten von 25 ml bis 5 ml zur Verfügung. Damit werden die Messfehler für die Volumina auf $\Delta V = 0,05$ bis $0,25$ ml geschätzt.

Da die Konzentration der Bromlösung sich durch verdampftes Brom geändert hat, stimmen die berechneten Konzentrationen nicht.

Für den Fehler der berechneten Konzentration aus Gl. (3) gilt die Fehlerfortpflanzung. Die Ablesegenauigkeit von T bzw. E wird auf 0,01 geschätzt. Je langsamer die Reaktion verläuft umso genauer kann T abgelesen werden, denn bei sehr schnellen Reaktionen überstreicht der analoge Zeiger des Messgerätes in kurzer Zeit zu viele Skalenanteile, als dass präzise auf die Sekunde genau abgelesen werden könnte. Für die Genauigkeit der Bestimmung von ε aus dem Diagramm wird ein Fehler von $0,1 \text{ l}/(\text{mol cm})$ angenommen. Für die Dicke der Küvette wird angenommen, dass der Fehler nicht relevant ist und die Herstellerangaben sehr genau sind.

$$c = \frac{E}{\varepsilon \cdot d}$$

$$\Delta c = \left| \frac{\partial \frac{E}{\varepsilon \cdot d}}{\partial E} \right| \cdot \Delta E + \left| \frac{\partial \frac{E}{\varepsilon \cdot d}}{\partial \varepsilon} \right| \cdot \Delta \varepsilon = \frac{1}{\varepsilon \cdot d} \cdot 0,005 + \frac{E}{d \cdot \varepsilon^2} \cdot 0,01 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

Die Entsprechenden Fehlerbalken sind in den Abbildungen 4 und 5 bereits eingezeichnet.

5 Zusammenfassung

Die tatsächliche Konzentration der Bormlösung konnte mit 0,044 mol/l bestimmt werden.

Die Reaktionsordnungen bezüglich der Halogene sind jeweils 0, die bezüglich Aceton und H_3O^+ 1.

Die Gesamtreaktion ist also 2. Ordnung und folgt dem Gesetz $r = k_{\text{exp}}[H_3O^+][Ke]$.

Die Geschwindigkeitskonstante konnte mit $k_{\text{exp}}(\text{Jod}) = 2,25 \cdot 10^{-5}$ bezüglich Jod beziehungsweise $k_{\text{exp}}(\text{Brom}) = 2,16 \cdot 10^{-5}$ bezüglich Brom ermittelt werden.