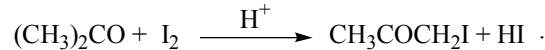


Jodierung von Aceton

Theorie

Folgende Bruttoreaktionsformel genügt der säurekatalysierten Jodierung von Aceton:



Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für eine konstante Temperatur T kann wie folgt formuliert werden:

$$r = -\frac{dc_{\text{I}_2}}{dt} = k \cdot c_{\text{A}}^a \cdot c_{\text{H}^+}^b \cdot c_{\text{I}_2}^c,$$

dabei ist r die Reaktionsgeschwindigkeit und k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Zur Bestimmung der Teilordnungen a , b und c kann die Methode der variierten Anfangskonzentrationen genutzt werden. Dabei wird jeweils für zwei verschiedene Reaktionsansätze die Anfangsgeschwindigkeit r_0 der Reaktion gemessen, wobei die Anfangskonzentration des Reaktanten variiert wird, dessen Teilordnung bestimmt werden soll, während die Anfangskonzentrationen aller übrigen Reaktionspartner konstant gehalten werden. Exemplarisch ergibt sich die Teilordnung a dann aus zwei Versuchen wie folgt:

$$r_0(1) = k \cdot c_{0\text{A}}^a(1) \cdot c_{0\text{H}^+}^b(1) \cdot c_{0\text{I}_2}^c(1), \quad r_0(2) = k \cdot c_{0\text{A}}^a(2) \cdot c_{0\text{H}^+}^b(2) \cdot c_{0\text{I}_2}^c(2)$$

$$\Rightarrow a = \frac{\lg\left(\frac{r_0(1)}{r_0(2)}\right)}{\lg\left(\frac{c_{0\text{A}}(1)}{c_{0\text{A}}(2)}\right)}.$$

Da das Jod bei der Wellenlänge $\lambda=460$ nm eine starke Absorptionsbande besitzt, alle anderen an der Reaktion beteiligten Substanzen jedoch in diesem Spektralbereich nicht absorbieren, kann die Abnahme der Jodkonzentration während der Reaktion photometrisch verfolgt werden. Der Zusammenhang zwischen der Jodkonzentration c und der gemessenen Extinktion $E_{i,\lambda}$ als Maß für die Lichtabsorption ist durch das Lambert-Beer'sche Gesetz $E_{i,\lambda} = \varepsilon_{i,\lambda} \cdot c \cdot d$ gegeben, wobei $\varepsilon_{i,\lambda}$ der von der Wellenlänge abhängige dekadische Extinktionskoeffizient und d die durchleuchtete Schichtdicke ist.

Nach einer 1889 von Svante Arrhenius (1859-1927) aufgestellten und nach ihm benannten Gleichung existiert für die Geschwindigkeitskonstante eine Temperaturabhängigkeit gemäß

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{\text{A}}}{R \cdot T}} \Rightarrow \ln \frac{k}{k^+} = -\frac{E_{\text{A}}}{R \cdot T} + \ln \frac{A}{A^+}.$$

Bei der eigentlich nur für Gasreaktionen gedachten Näherung für kleine Temperaturintervalle stellt E_{A} die Aktivierungsenergie und A den Frequenzfaktor dar; A^+ und k^+ sind Normierungsfaktoren für die gilt: $A^+ = k^+ = 1 \text{ min}^{-1}$. Es ist ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur steigt. Bei höherer Temperatur haben die Moleküle eine höhere kinetische Energie, so dass statistisch mehr Moleküle die zur Reaktion nötige Aktivierungsenergie aufbringen. Für $T \rightarrow \infty$ hätten alle Moleküle die nötige Aktivierungsenergie, jeder Stoß würde zur Reaktion führen und die Geschwindigkeitskonstante wäre gleich dem Frequenzfaktor (Stoßzahl), der beschreibt, wie oft Moleküle pro Zeit zusammenstoßen.

Versuch

Ziel des Versuches war die Bestimmung der Teilreaktionsordnungen und der Aktivierungsenergie für die Jodierung von Aceton. Alle relevanten Daten und Diagramme sind im Anhang festgehalten.

Zunächst wurde eine 1,36 molare wässrige Acetonlösung angesetzt, die anderen benötigten Lösungen waren gegeben. Für die Methode der variierten Anfangskonzentrationen wurden für drei verschiedene Temperaturen je sieben Versuche mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen durchgeführt. Dazu wurden die in der folgenden Tabelle angegebenen Volumina der auf die jeweilige Temperatur vortemperierten Stammlösungen in ein trockenes Gefäß gegeben und durchmischt. Die Reaktion wurde danach in einer Küvette mit jeweils 2 mL dieser Stammlösungsmischung, gegebenenfalls mit KI-Lösung versehen, durch Zugabe der Jodlösung gestartet:

Ansatz- nummer	vortemporierte Stammlösungen			Reaktionslösung		
	$V(\text{Aceton})/\text{mL}$	$V(\text{HCl})/\text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	$V(\text{Stlsg.})/\text{mL}$	$V(\text{KI})/\text{mL}$	$V(\text{I}_2)/\text{mL}$
1	20	20	–	2	0,5	0,5
2	10	20	10	2	0,5	0,5
3	10	20	10	2	–	1,0
4	10	10	20	2	–	1,0
5	20	10	10	2	0,5	0,5
6	20	10	10	2	–	1,0
7	10	10	20	2	0,5	0,5

Die Extinktionsmessung erfolgte mit einem vorher geeichten Photometer. Die Anfangsgeschwindigkeit r_0 , mit der hernach die Teilordnungen bestimmt wurden, wurde von einem Computer ermittelt. Gemäß dem Versuch ergibt sich folgende Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für die Jodierung von Aceton:

$$r = -\frac{dc_{\text{I}_2}}{dt} = k \cdot c_{\text{A}}^1 \cdot c_{\text{H}^+}^1 \cdot c_{\text{I}_2}^0$$

Für die einzelnen Temperaturen und Teilordnungen ergeben sich folgende Standardabweichungen:

Teilordnung	Temperatur / °C	Mittelwert	Standardabweichung / %
<i>a</i>	15	1,25	6,0
	20	1,17	2,0
	25	1,04	10,0
<i>b</i>	15	(1,14)	(0)
	20	1,06	4,1
	25	0,91	18,0
<i>c</i>	15	0,11	8,7
	20	0,10	4,7
	25	0,07	19,5

Es ist ersichtlich, dass die Bestimmung der Teilordnungen bei einer Versuchstemperatur von 20 °C die geringste Abweichung aufweist und somit bei dieser Temperatur am sinnvollsten erscheint.

Die Geschwindigkeitskonstante für die jeweilige Temperatur T ergibt sich gemäß

$$k(T) = \frac{r_0(T)}{c_{\text{A}} \cdot c_{\text{H}^+}}$$

Aus der Auftragung von $-\ln(k/k^+)$ gegen die reziproke Temperatur ergibt sich die Geradensteigung $m = E_{\text{A}}/R$, somit die Aktivierungsenergie zu $E_{\text{A}} = m \cdot R = 8274,05 \text{ K} \cdot 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{\underline{68,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$.