

Protokoll K5

Bestimmung der Teilreaktionsordnungen und des Einflusses der Ionenstärke auf die Oxidation von Iodid mit Peroxidsulfat

Till Biskup

Matrikelnummer: 155567

Gruppennummer: 23

03. August 1999

Einführung

Aufgabenstellung

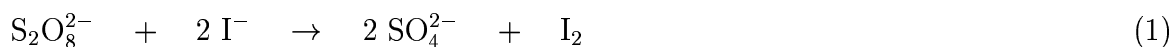
1. Bestimmen Sie die Teilreaktions- und Reaktionsordnung der Oxidation von Iodid mit Peroxidsulfat.
2. Bestimmen Sie den Einfluß der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit und bestimmen Sie k_∞

Grundlagen

Die chemische Kinetik beschäftigt sich mit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Neben der Möglichkeit, durch das Wissen über die Beeinflussung verschiedener äußerer Faktoren Reaktionen gezielt steuern zu können, eignen sich Untersuchungen der Reaktionsgeschwindigkeit auch, um den Mechanismus chemischer Reaktionen aufzuklären.

Definiert ist die Reaktionsgeschwindigkeit als zeitliche Änderung der Konzentrationen der beteiligten Spezies. Daraus folgt, daß sich normalerweise im Verlauf einer Reaktion, bei der Reaktanden verbraucht und Produkte gebildet werden, die Reaktionsgeschwindigkeit verändert. Die augenblickliche Reaktionsgeschwindigkeit ist als Steigung an der Auftragung der Konzentration eines beteiligten Stoffes gegen die Zeit ablesbar.

Für die bei diesem Versuch vorliegende Ionenreaktion



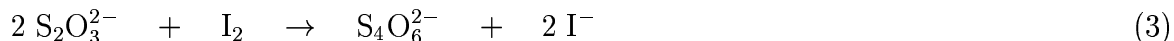
ist die Reaktionsgeschwindigkeit R definiert als

$$R = -\frac{dc_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{I}^-}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{SO}_4^{2-}}}{dt} = \frac{dc_{\text{I}_2}}{dt} = k \cdot c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^l \cdot c_{\text{I}^-}^m \quad (2)$$

l — Teilreaktionsordnung bezüglich Peroxodisulfat

m — Teilreaktionsordnung bezüglich Iodid

Durch Zusetzen einer definierten Menge an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsteht Iod (I_2), das sofort nach folgender Gleichung weiterreagiert:



Erst wenn alles Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) verbraucht ist, entsteht überschüssiges Iod, das durch die Reaktion mit Stärke zum intensiv dunkelblau bis schwarz gefärbten Iod–Stärke–Komplex nachgewiesen werden kann. Für eine hinreichend kleine Menge Thiosulfat kann man in erster (linearer) Näherung für die Reaktionsgeschwindigkeit folgende Gleichung ansetzen:

$$-\frac{\Delta c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{\Delta t} \approx k \cdot c_{0,\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^l \cdot c_{0,\text{I}^-}^m \quad (4)$$

wobei

$$2 \cdot \Delta c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \Delta c_{\text{I}^-} = c_{0,\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

Es kommt demzufolge die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten zur Untersuchung des Reaktionsablaufes zum Einsatz. Ebenso läßt sich diese Methode zur Bestimmung der Teilreaktionsordnungen l und m anwenden.

Für die Teilreaktionsordnung l des Peroxodisulfates ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) erhält man — experimentell durch Variation der Anfangskonzentrationen $c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$ und Festhalten der Ausgangskonzentration c_{I^-} des Iodids folgende Gleichung:

$$l = \frac{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{\ln\left(\frac{c_{01,\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{c_{02,\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}\right)} \quad \text{Teilreaktionsordnung } l \text{ des Peroxodisulfats} \quad (5)$$

t_1 — Reaktionszeit der Mischung mit der Ausgangskonzentration c_{01} an Peroxodisulfat

t_2 — Reaktionszeit der Mischung mit der Ausgangskonzentration c_{02} an Peroxodisulfat

$c_{01,\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$ — Ausgangskonzentration an Peroxodisulfat der Mischung 1

$c_{02,\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$ — Ausgangskonzentration an Peroxodisulfat der Mischung 2

Analog zu Gleichung (5) ergibt sich für Iodid die Teilreaktionsordnung m nach der Gleichung:

$$m = \frac{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{\ln\left(\frac{c_{01,\text{I}^-}}{c_{02,\text{I}^-}}\right)} \quad \text{Teilreaktionsordnung } m \text{ des Iodids} \quad (6)$$

c_{01,I^-} — Ausgangskonzentration an Iodid der Mischung 1

c_{02,I^-} — Ausgangskonzentration an Iodid der Mischung 2

Die Gesamtreaktionsordnung n errechnet sich aus der Summe der Teilreaktionsordnungen l und m . Sie bestimmt die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten k .

Als primärer Salzeffekt wird die Tatsache bezeichnet, daß die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen — nach der Theorie von BRØNSTED und BJERRUM — von der Ionenstärke I abhängt. Gemäß Gleichung (2) läßt sich dieser Einfluß am besten in der Geschwindigkeitskonstanten k wiedergeben. Es gilt:

$$\lg k = \lg k_{\infty} + 2 \cdot z_A \cdot z_B \cdot A \cdot \sqrt{I} \quad (7)$$

k_{∞} — Geschwindigkeitskonstante für $\sqrt{I} = 0$, d. h. bei unendlicher Verdünnung

z_A — Ladung des Ions A in der Reaktionsmischung, welches an der Ionenreaktion beteiligt ist

z_B — Ladung des Ions B in der Reaktionsmischung, welches an der Ionenreaktion beteiligt ist

A — Faktor, der nach der DEBYE-HÜCKEL-Theorie in wäßrigen Lösungen bei 298.15 K $0.509 (1 \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}$ ist

I — Gesamtstärke der Reaktionsmischung

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (c_i \cdot z_i^2) \quad (8)$$

c_i — Konzentration der Ionensorte i in der Reaktionsmischung

N — Zahl aller Ionensorten in der Reaktionsmischung

Versuchsdurchführung

Meßprinzip

Methode der Anfangsgeschwindigkeiten: Messung der Zeitspannen bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen von Peroxodisulfat bzw. Iodid, binnen denen eine definierte Menge an Thiosulfat umgesetzt wurde. Die Registrierung der Zeiten erfolgt durch Indikatorumschlag (Stärke).

Auswertung

Aufgaben

1. Stellen Sie für die Versuche 1–9 in einer Tabelle folgende Daten zusammen: $c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^0$, c_{KI} , $c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0$, I und k (siehe 4.)
2. Aus den Versuchen 1–5 werden die Exponenten l und m der Geschwindigkeitsgleichung (2) und damit die Reaktionsordnung bestimmt.
3. Von allen Versuchen 1–9 wird die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt.
4. k_{∞} wird aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Ionenstärke auf graphischem Wege bestimmt.

1. Tabelle

Nr.	$c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^0$ [mmol]	c_{KI} [mmol]	$c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0$ [mmol]	I [mmol]	k
1	0.03846	0.03846	0.00154	0.15846	0.11093
2	0.01923	0.03846	0.00154	0.15846	0.10893
3	0.00962	0.03846	0.00154	0.15849	0.10670
4	0.03846	0.01923	0.00154	0.15846	0.11154
5	0.03846	0.00962	0.00154	0.15847	0.11265
6	0.01923	0.03846	0.00154	0.09921	0.09171
7	0.00962	0.03846	0.00154	0.10079	0.07897
8	0.03077	0.01923	0.00154	0.12539	0.05061
9	0.03846	0.00962	0.00154	0.15847	0.02474

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (c_i \cdot z_i^2)$$

Formel für die Lösung 1

$$I_1 = \frac{1}{2} \cdot (2c_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} + 4c_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} + 2c_{\text{KI}} + 2c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + 4c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})$$

Formel für die Lösungen 2 und 3

$$I_1 = \frac{1}{2} \cdot (2c_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} + 4c_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} + 2c_{\text{KI}} + 2c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + 4c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + 2c_{\text{K}_2\text{SO}_4} + 4c_{\text{K}_2\text{SO}_4})$$

Formel für die Lösungen 4 und 5

$$I_1 = \frac{1}{2} \cdot (2c_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} + 4c_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} + 2c_{\text{KI}} + 2c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + 4c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + 2c_{\text{KNO}_3})$$

Formel für die Lösungen 6–9

$$I_1 = \frac{1}{2} \cdot (2c_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} + 4c_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} + 2c_{\text{KI}} + 2c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + 4c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + 2c_{\text{H}_2\text{O}})$$

2. Bestimmung der Reaktionsordnung für die Versuche 1–5

Teilreaktionsordnung l des Peroxodisulfats

$$l = \frac{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{\ln\left(\frac{c_{01,\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{c_{02,\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}\right)}$$

Versuch Nr.	t_1	t_2	$c_{01,\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$	$c_{02,\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$	l
1 und 2	117.2	238.7	0.03846	0.01923	1.02623
1 und 3	117.2	487.1	0.03846	0.00962	1.02801
2 und 3	238.7	487.1	0.01923	0.00962	1.02979
Mittelwert:					1.02801
Standardabweichung s :					0.00178
Vertrauensbereich \bar{s} :					0.00136

$$l = 1.02801 \approx 1.03$$

Teilreaktionsordnung m des Iodids

$$m = \frac{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{\ln\left(\frac{c_{01,\text{I}^-}}{c_{02,\text{I}^-}}\right)}$$

Versuch Nr.	t_1	t_2	c_{01,I^-}	c_{02,I^-}	m
1 und 4	117.2	233.1	0.03846	0.01923	0.99198
1 und 5	117.2	461.4	0.03846	0.00962	0.98889
4 und 5	233.1	461.4	0.01923	0.00962	0.98581
Mittelwert:					0.98889
Standardabweichung s :					0.00309
Vertrauensbereich \bar{s} :					0.00235

$$m = 0.98889 \approx 0.99$$

3. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k

$$-\frac{\Delta c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{\Delta t} \approx k \cdot c_{0,\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^l \cdot c_{0,\text{I}^-}^m$$

$$-\frac{\Delta c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{\Delta t \cdot c_{0,\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^l \cdot c_{0,\text{I}^-}^m} \approx k$$

$$\Delta c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = \frac{1}{2} \Delta c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

t_1 — Zeit zu Reaktionsbeginn (hier 0)

t_2 — Zeit zu Reaktionsende

Nr.	$c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^0$ [mmol]	c_{KI} [mmol]	t [s]	k
1	0.03846	0.03846	117.2	0.11093
2	0.01923	0.03846	238.7	0.10893
3	0.00962	0.03846	487.1	0.10670
4	0.03846	0.01923	233.1	0.11154
5	0.03846	0.00962	461.4	0.11265
6	0.01923	0.03846	283.5	0.09171
7	0.00962	0.03846	658.2	0.07897
8	0.03077	0.01923	256.9	0.05061
9	0.03846	0.00962	525.5	0.02474

4. Bestimmung von k_∞

lineare Regression

$$y = ax + b$$

allgemeine Geradengleichung

a — Anstieg der Geraden

u_a — Fehler des Anstieges

b — y-Achsen-Abschnitt

u_b — Fehler des y-Achsen-Abschnittes

Geradengleichung

$$\lg k = \underbrace{\lg k_\infty}_b + 2 \cdot z_A \cdot z_B \cdot A \cdot \sqrt{I}$$

$$z_A = -2$$

$$z_B = -1$$

$$A = 0.509 (1 \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}$$

$$k_\infty = 10^{\lg k_\infty}$$

Nr.	$\lg k$	\sqrt{I}
1	-0.95495	0.39807
2	-0.96289	0.39807
3	-0.97184	0.39810
4	-0.95257	0.39807
5	-0.94827	0.39808
6	-1.03758	0.31498
7	-1.10254	0.31747
8	-1.29576	0.36795
9	-1.60660	0.39808

Auftragung von \sqrt{I} gegen $\lg k$

$$k_{\infty} = 0.092$$

$$a = -0.0018310$$

$$u_a = 0.0012553$$

$$b = 0.8087325$$

$$u_b = 0.0616990$$

Fehlerbetrachtung und Diskussion

Die Werte für k_{∞} liegen für die ersten fünf Wertepaare relativ gut auf einer Geraden, der Fehler für den Schnittpunkt b mit der Ordinate liegt bei etwas mehr als 13%. Bei den Wertepaaren der Reaktionsmischungen 6–8 kann der Fehler m. E. nur durch falsche Zusammensetzung der Gemische zustande gekommen sein. Gegen einen grundlegenden Rechenfehler spricht, daß der letzte Wert für das 9. Gemisch wieder recht gut auf der durch die ersten fünf Wertepaare gebildeten Geraden liegt. Die Werte für die Teilreaktionsordnungen weisen einen außerordentlich geringen Fehler von deutlich unter 1% auf. Das deckt sich allerdings auch mit der Tatsache, daß hier nur die ersten fünf Reaktionsgemische in die Berechnung eingebracht wurden.

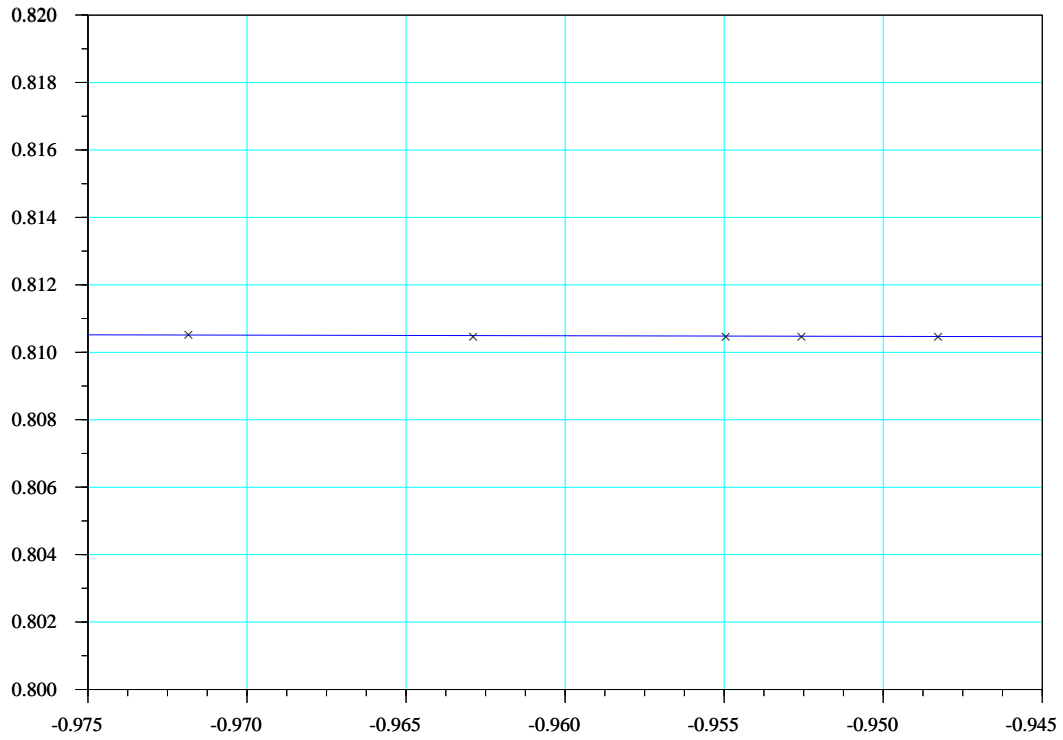


Abbildung 1: Auftragung von \sqrt{I} gegen $\lg k$ für die ersten fünf Wertepaare

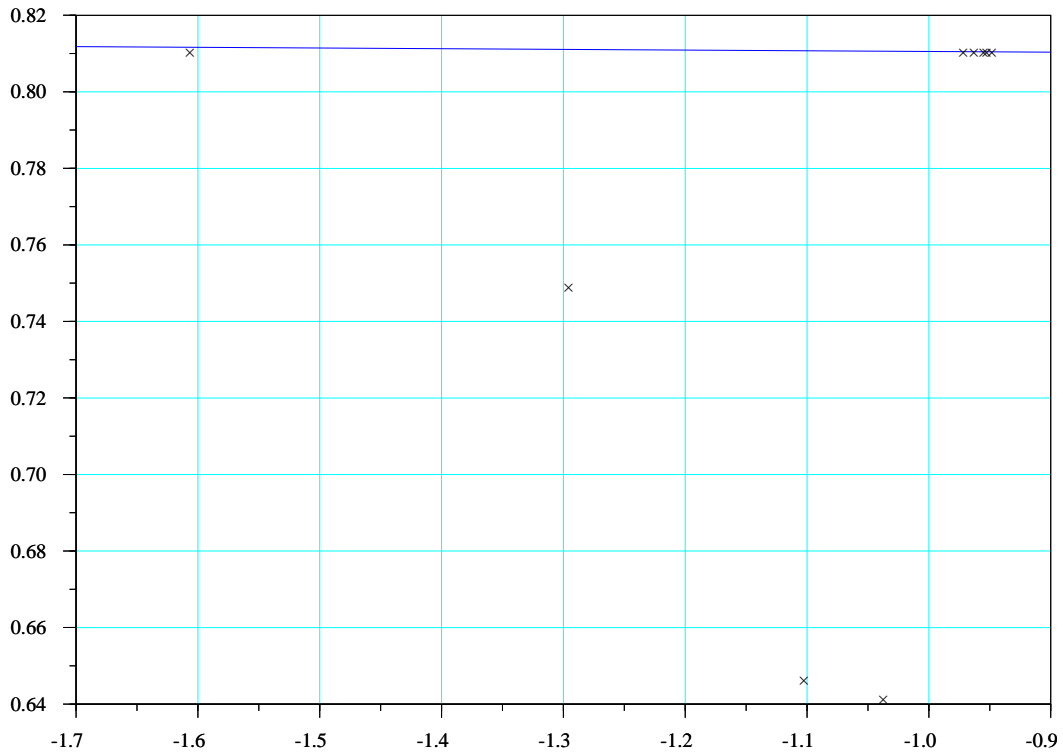


Abbildung 2: Auftragung von \sqrt{I} gegen $\lg k$ mit Geradenausgleich für die ersten fünf Wertepaare