

Übungen in physikalischer Chemie für B.Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: W 02	Version 2019 (210819)
Kurzbezeichnung: Iodidoxidation	

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Iodidoxidation durch Peroxodisulfat mit der Anfangsgeschwindigkeitsmethode

Aufgabenstellung

Bestimmen Sie – einschließlich der Messunsicherheiten - die Aktivierungsparameter und die präexponentiellen Faktoren nach ARRHENIUS, EYRING und der Stoßtheorie für die Oxidation von Iodid mit Peroxodisulfat!

Grundlagen

Ionenreaktionen verlaufen meist mit großer Geschwindigkeit. Die Kinetik der Oxidation des Iodids durch das Peroxodisulfat



kann man aber problemlos durch Messung der Anfangsgeschwindigkeit verfolgen. Die Reaktion läuft in mehreren Schritten ab, von denen die Anlagerung des ersten Iodidions an das Peroxodisulfat geschwindigkeitsbestimmend ist, so dass ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung resultiert (r: Reaktionsgeschwindigkeit, x:Umsatzvariable):

$$r = \frac{dx}{dt} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-] \quad (2)$$

Man beachte, dass die Umsatzvariable der Reaktion (1) gleich der Konzentration des gebildeten Iods ist : x bzw. $\Delta x = [\text{I}_2]$.

Betrachtet man nur den Anfangsbereich der Reaktion, dann ist das differentielle Zeitgesetz mit Anfangskonzentrationen zu formulieren:

$$r_0 = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0[\text{I}^-]_0 = \left. \frac{dx}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} \approx \left. \frac{\Delta x}{\Delta t} \right|_{t \approx 0} \quad (2a)$$

Die Anfangsgeschwindigkeit dieser Umsetzung kann mit dem „Kunstgriff“ bestimmt werden, dass eine geringe Menge an Natriumthiosulfat zugesetzt wird ($[\text{S}_2\text{O}_3]_0^{2-} \ll [\text{S}_2\text{O}_8]_0^{2-}$).

Durch diesen Zusatz wird das bei der Oxidation gebildete Iod praktisch *sofort* in das Iodidanion zurückverwandelt:



Erst *nach vollständigem Verbrauch des Thiosulfats* kann sich freies Iod bilden, das dann die schlagartig einsetzende Iod-Stärke-Reaktion auslöst. Aus der Stöchiometrie dieser Reaktion (2 Thiosulfat-Ionen pro Iodmolekül), ergibt sich für Δx bis zum Zeitpunkt Δt der einsetzenden Iod-Stärke-Reaktion:

$$\Delta x \Big|_{t \rightarrow \Delta t} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{2}$$

Damit lässt sich mit (2a) die Anfangsgeschwindigkeit folgendermaßen abschätzen

$$r_0 = k[S_2O_8^{2-}]_0[I^-]_0 = \frac{dx}{dt} \Big|_{t \rightarrow 0} \approx \frac{\Delta x}{\Delta t} \Big|_{t \approx 0} = \frac{[S_2O_3^{2-}]_0}{2\Delta t}$$

und daraus schließlich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnen:

$$k = \frac{1}{2\Delta t} \frac{[S_2O_3^{2-}]_0}{[S_2O_8^{2-}]_0[I^-]_0} \quad (4)$$

Wiederholt man diese Untersuchung für mehrere Temperaturen, kann man die erhaltenen k,T-Messwertepaare zur Bestimmung der logarithmierten Parameter der präexponentiellen Faktoren (LPPF) und der Aktivierungsparameter in den Beziehungen nutzen, die die Temperaturabhängigkeit der RGK beschreiben:

ARRHENIUS-Gleichung:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (5a)$$

Gleichung der Stoßtheorie:

$$\ln \left(\frac{k}{\sqrt{T}} \right) = \ln(PB) - \frac{E_0}{R} \frac{1}{T} \quad (5b)$$

EYRING-Gleichung:

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = \ln \left(\frac{k_B}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} \quad (5c)$$

Alle diese Gleichungen sind in linearisierter Form gegeben und könnten folgendermaßen verallgemeinert ausgedrückt werden:

$$\ln \left(\frac{k}{T^m} \right) = \text{LPPF} - \frac{\text{Aktivierungsparameter}}{R} \frac{1}{T} \quad (5d)$$

LITERATUR: C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2009, Kap.7.4
 Peter W. Atkins und Julio de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag 2008
 M.C.C. Guzman, J. Rodriguez Velasco und F. Sanchez Burgos, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1984,80, 3429-3438

Vorbereitungsfragen

- Entwickeln Sie eine Berechnungsformel für die in Gl. 4 bzw. Gl. 5 verwendeten Ausgangskonzentrationen [...]₀ aus den Stammlösungskonzentrationen.
- Die Aktivierungsparameter E werden aus den Anstiegen der ln(k/Tᵐ) über 1/T – Geraden ermittelt: E= - Anstieg *R (vgl. Gl 5d). Formulieren Sie eine Beziehung für die Standardabweichung des Aktivierungsparameters s_E, wenn die Standardabweichung s_A des Anstieges bekannt ist.
- In welcher Größenordnung sollten Aktivierungsparameter liegen?
- Informieren Sie sich über die Iod-Stärke-Reaktion und deren Anwendungen.

Durchführung

Zunächst ist zu kontrollieren, ob der Thermostat auf 16 °C eingestellt ist. In zwei kleine Bechergläser werden jeweils 25 ml 0,1 M $K_2S_2O_8$ -Lösung pipettiert und die Gläser zur Temperierung in den Thermostaten gestellt. Danach werden mittels Pipetten 25 ml 0,1 M KI, 10 ml 0,01 M $Na_2S_2O_3$, 4 bis 5 Tropfen 0,2%ige Stärke- und 4 bis 5 Tropfen einer 0,1 M Komplexon-III-Lösung in das thermostatisierte Mantelgefäß eingemessen. Der Komplexon-III-Zusatz dient zur Maskierung möglicherweise vorhandener Schwermetallionen, die den zeitlichen Ablauf einer Reaktion sehr stark beeinflussen könnten.

Die Pipetten dürfen während des Versuches nicht miteinander vertauscht werden, um eine Verunreinigung der Stammlösungen zu vermeiden!

Anschließend wird der Messfühler des Thermometers im Mantelgefäß angebracht, der Magnetrührer eingelegt und das Magnetrührwerk in Betrieb gesetzt. Wenn das Thermometer im Mantelgefäß eine *konstante* Temperatur anzeigt (ca. **10 bis 15 Minuten nachdem der Thermostat die eingestellte Temperatur erreicht hat; die Temperatur im Mantelgefäß stimmt in der Regel nicht genau mit der Thermostattemperatur überein**), wird die $K_2S_2O_8$ -Lösung aus einem temperierten Becherglas in das Mantelgefäß gegossen und gleichzeitig eine Stoppuhr betätigt. Die Reaktionsdauer bis zum Auftreten *der ersten farblichen Veränderung* (meist bläulich-grün, später braun) ist zu bestimmen und gemeinsam mit der Temperatur des Reaktionsgefäßes zu notieren.

Die Untersuchung wird bei ca. 16, 21, 26, 31 und 36 °C (Richtwerte; die bei Versuchsbeginn im Mantelgefäß gemessene Temperatur muss um 4-5 °C höher sein als beim vorangegangenen Versuch) durchgeführt. **Als Versuchstemperatur gilt die unmittelbar nach Zeitnahme am Mantelgefäßthermometer abgelesene Temperatur!** Nach jedem Versuch wird das Mantelgefäß gereinigt und ausgetrocknet.

Gefahrstoffe und Gefahrenhinweise

Die ausreagierte Lösung wird zur Entsorgung gesammelt!
 Peroxodisulfat nicht ins Abwasser !
AUGENSCHUTZ !!Die Peroxodisulfatlösung und die Reaktionsmischung wirken ätzend!

Hinweise zur Versuchsauswertung

Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach Gl. (4) ist es zweckmäßig, einen Konzentrationsfaktor f_c zu bilden, da die eingesetzten Konzentrationen nicht variiert werden:

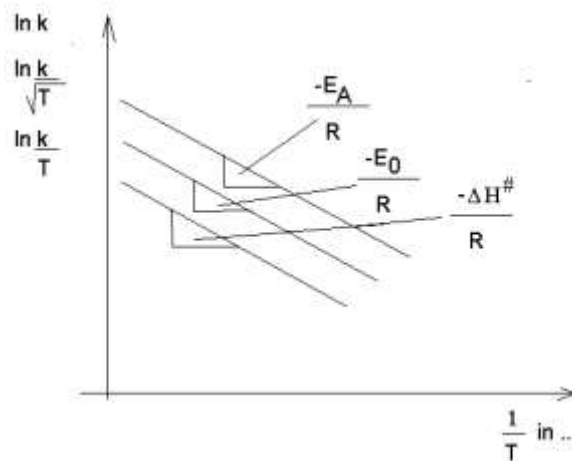
$$f_c = \frac{[S_2O_3^{2-}]_0}{[S_2O_8^{2-}]_0 [I^-]_0} \quad (5)$$

Bei der Berechnung von f_c ist jedoch zu beachten, **dass die Ausgangskonzentrationen $[..]_0$ nicht gleich den Stammlösungskonzentrationen sind, sondern dass eine Verdünnung erfolgt**, die sich aus den jeweils eingesetzten Volumina und dem Endvolumen im Mantelgefäß ergibt!

Damit erhält man die Berechnungsvorschrift:

$$k = \frac{fc}{2\Delta t} \quad (6)$$

Die Bestimmung der Aktivierungsparameter, der logarithmierten präexponentiellen Faktoren und der jeweils zugehörigen Standardabweichungen erfolgt durch lineare Regression:



Die Ordinatenabschnitte entsprechen also direkt den Daten der *logarithmierten Parameter in den präexponentiellen Faktoren* (hier als „LPPF“ abgekürzt):

$$LPPF = \text{Ordinatenabschnitt} \quad (7a)$$

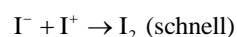
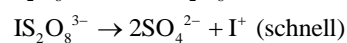
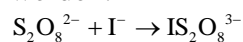
Für die Aktivierungsparameter gilt offensichtlich:

$$\text{Aktivierungsparameter} = -R \cdot \text{Anstieg} \quad (7b)$$

Auf die Beziehungen 7a und 7b ist zur Bestimmung der Standardabweichungen das Gauss'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz anzuwenden.

Nachbereitungsfragen

Für die vorliegende Reaktion kann folgender, stark vereinfachter Mechanismus angenommen werden:



Weisen Sie nach, dass daraus das in Gleichung (2) formulierte differentielle Zeitgesetz abgeleitet werden kann.

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung
x	Umsatzvariable
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
Δt	Zeitspanne bis zum Farbumschlag
f_c	Konzentrationsfaktor, vgl. Gl. 5
A	präexponentieller Faktor der Arrhenius-Gl.
E_A	Aktivierungsenergie der Arrhenius-Gl.
PB	Parameter des präexponentiellen Faktors der Stoßtheorie-Gl.
E_0	Schwellenenergie der Stoßtheorie-Gl.
$k_B/h \cdot \exp(\Delta S^\ddagger/R)$	Parameter des präexponentiellen Faktors der Eyring-Gl.
ΔH^\ddagger	Aktivierungsenthalpie, Aktivierungsparameter der Eyring-Gl.

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende

Datenblatt: **Iodidoxidation**

Gruppe:.....

Datum:.....

 Anmeldung nicht vergessen!

$$fc = \frac{[S_2O_3^{2-}]_0}{[S_2O_8^{2-}]_0 [I^-]_0} = \dots\dots\dots \text{(Einheit!)}$$

θ in °C	T in K	Δt in s	k=fc/(2Δt) in

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....

 Abmeldung nicht vergessen!