

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

Physikalisch-chemisches Grundpraktikum

Wintersemester 2013/2014

Protokoll

Versuch 12

Kinetik der Oxidation von Iodid mit Peroxodisulfat

Betreuer: Dr. Klaus-Dieter Schulze

Praktikanten: Sebastian Blanke
Toshiki Ishii

Tag der Versuchsdurchführung: 07.11.2013

Tag der Protokollabgabe: 18.11.2013

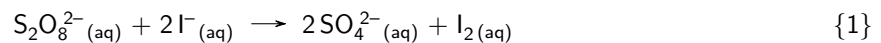
1 Einleitung

Peroxodisulfat ist ein starkes Oxidationsmittel ($E^\ominus = +2,01\text{ V}$ bei $p\text{H} = 0$ nach [1]). In Wasser ist es beständig, da seine Reduktion kinetisch gehemmt ist und nur stattfinden kann, wenn das Reduktionsmittel eine Reaktion durch einen speziellen Mechanismus erlaubt. Iodid ist ein Beispiel für ein solches Reduktionsmittel, das Peroxodisulfat in einem mehrstufigen Mechanismus zu reduzieren vermag. Die Reaktion weist dabei einige besondere Merkmale auf, die im vorliegenden Versuch untersucht werden sollen.

2 Theorie

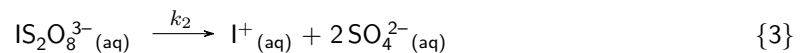
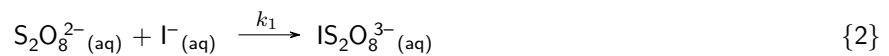
2.1 Bruttogleichung

Die untersuchte Reaktion verläuft nach der Bruttogleichung



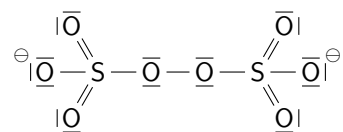
2.2 Reaktionsmechanismus

Der Mechanismus der Oxidation von I^- durch $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ verläuft nach folgenden Schritten:



2.2.1 Bildung des Addukts

Im ersten Schritt lagert sich I^- an ein S-Atom eines $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$



an. Die Anlagerung ist elektrostatisch ungünstig, da sich zwei negativ geladene Teilchen einander nähern müssen, damit die Reaktion stattfinden kann. Dies ist zwar durch Diffusion möglich, die für die Annäherung benötigte COULOMB-Energie stammt jedoch aus der initialen kinetischen Energie der Teilchen und macht sich deshalb in der Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger bemerkbar. ΔG^\ddagger lässt sich in einen chemischen Term ΔG_0^\ddagger und einen elektrostatischen Term ΔG_C^\ddagger unterteilen:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \Delta G_C^\ddagger \quad (1)$$

Dabei gilt für den elektrostatischen Term

$$\Delta G_C^\ddagger = \frac{q_{\text{I}^-} \cdot q_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{4\pi \cdot \epsilon} \cdot \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_0} \right) \cdot N_A \quad (2)$$

mit den Ladungen q_{Γ^-} und $q_{S_2O_8^{2-}}$ der reagierenden Teilchen, der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$, dem Abstand d , auf den sich die Teilchen nähern müssen, um reagieren zu können, und dem mittleren Abstand d_0 der Teilchen vor der Reaktion. Die AVOGADRO-Konstante N_A ist erforderlich, um die COULOMB-Energie, die auf Teilchen bezogen ist, in eine molare Größe umzurechnen. Nun lassen sich die Ladungen q als kleine ganzzahlige Vielfache der Elementarladung e ausdrücken. Außerdem kann man näherungsweise $d_0 = \infty$ annehmen. Damit ergibt sich:

$$\Delta G_C^\ddagger = \frac{N_A \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{z_{\Gamma^-} \cdot z_{S_2O_8^{2-}}}{d} \cdot \frac{1}{\varepsilon_r} \quad (3)$$

Der erste Faktor ist konstant und unabhängig von Reaktion und Lösungsmittel. Der zweite Faktor ist spezifisch für die Reaktion. Der dritte Faktor ist abhängig von der relativen Dielektrizitätskonstante ε_r des Lösungsmittels, die sich durch die Ionenstärke beeinflussen lässt. Die Dielektrizitätskonstante ist dabei umso höher, je polarer das Lösungsmittel (je höher die Ionenstärke) ist. Eine genauere Erklärung dieses Einflusses auf die Kinetik der Reaktion folgt nach der Diskussion des Zeitgesetzes.

2.2.2 Zerfall des Addukts

Ist das Intermediat erst einmal gebildet, zerfällt es nicht mehr in Umkehrung seiner Bildung, sondern unter Abspaltung eines I^+ zu SO_4^{2-} -Ionen. Die I^+ -Ionen synproportionieren dann schnell mit I^- zu I_2 . Das bedeutet, dass alle Reaktionsschritte irreversibel sind.

Im Überschuss von I^- kommt es darüber hinaus zur Ausbildung eines Gleichgewichts, in dem verschiedene Polyiodid-Spezies (hauptsächlich I_3^- und I_5^-) gebildet werden:



2.3 Zeitgesetz

Die differentiellen Zeitgesetze für die Edukte sind:

$$\frac{dc_{S_2O_8^{2-}}}{dt} = -k_1 \cdot c_{S_2O_8^{2-}} \cdot c_{I^-} \quad (4)$$

$$\frac{dc_{I^-}}{dt} = -k_1 \cdot c_{S_2O_8^{2-}} \cdot c_{I^-} - k_3 \cdot c_{I^-} \cdot c_{I^+} \quad (5)$$

Für die Intermediate $IS_2O_8^{3-}$ und I^+ kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass ihre Konzentrationen während der gesamten Reaktion so klein sind, dass sie sich praktisch nicht ändern (Quasistationaritätsprinzip von BODENSTEIN):

$$\frac{dc_{IS_2O_8^{3-}}}{dt} = k_1 \cdot c_{S_2O_8^{2-}} \cdot c_{I^-} - k_2 \cdot c_{IS_2O_8^{3-}} \approx 0 \quad (6)$$

$$\frac{dc_{I^+}}{dt} = k_2 \cdot c_{IS_2O_8^{3-}} - k_3 \cdot c_{I^-} \cdot c_{I^+} \approx 0 \quad (7)$$

Damit wird aus Gleichung 5

$$\frac{dc_{I^-}}{dt} = -2k_1 \cdot c_{S_2O_8^{2-}} \cdot c_{I^-} \quad (8)$$

Definiert man

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{dc_{S_2O_8^{2-}}}{dt}, \quad (9)$$

so ergibt sich aus dem Vergleich von Gleichung 4 und Gleichung 8:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc_{I^-}}{dt} \quad (10)$$

Aus 9 und 10 ergibt sich durch Integration mit den Anfangskonzentrationen $c_{S_2O_8^{2-},0}$ und $c_{I^-,0}$:

$$c_{S_2O_8^{2-}} = c_{S_2O_8^{2-},0} - \xi \quad (11)$$

$$c_{I^-} = c_{I^-,0} - 2\xi \quad (12)$$

Mithilfe dieser Gleichungen lässt sich in Gleichung 8 $c_{S_2O_8^{2-}}$ ersetzen:

$$\frac{dc_{I^-}}{dt} = -k_1 \cdot c_{I^-} \cdot (c_{I^-} - c_{I^-,0} + 2c_{S_2O_8^{2-},0}) \quad (13)$$

Trennung der Variablen liefert

$$\frac{dc_{I^-}}{c_{I^-} \cdot (c_{I^-} - c_{I^-,0} + 2c_{S_2O_8^{2-},0})} = -k_1 \cdot dt \quad (14)$$

Zur Verkürzung definieren wir $c = c_{I^-}$, $c_0 = c_{I^-,0}$ und $\delta = -c_{I^-,0} + 2c_{S_2O_8^{2-},0}$ und integrieren in sinnvollen Grenzen unter der Annahme, dass $t_0 = 0$:

$$\int_{c_0}^{c(t)} \frac{dc}{c \cdot (c + \delta)} = \int_0^t -k_1 \cdot dt \quad (15)$$

Das linke Integral von Gleichung 15 lässt sich mit Partialbruchzerlegung lösen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\delta} \cdot \int_{c_0}^{c(t)} \frac{1}{c} - \frac{1}{c + \delta} dc &= \int_0^t -k_1 \cdot dt \\ \frac{1}{\delta} \cdot \ln \frac{c}{c + \delta} \Big|_{c_0}^{c(t)} &= -k_1 \cdot t \\ c(t) &= \frac{\delta}{\left(1 + \frac{\delta}{c_0}\right) \cdot e^{\delta \cdot k \cdot t} - 1} \end{aligned} \quad (16)$$

Der Spezialfall äquivalenter Anfangskonzentrationen ist mit $\delta \rightarrow 0$ enthalten. TAYLOR-Reihenentwicklung oder Anwendung des Grenzwertsatzes von L'HÔPITAL führt zur Gleichung

$$\begin{aligned} c(t) &= \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\delta \cdot k \cdot t} \cdot k \cdot t + \frac{1}{c_0} \cdot e^{\delta \cdot k \cdot t} + \frac{\delta}{c_0} \cdot e^{\delta \cdot k \cdot t} \cdot k \cdot t} \\ &= \frac{1}{\frac{1}{c_0} + k \cdot t}, \end{aligned} \quad (17)$$

die besser als

$$\frac{1}{c(t)} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t$$

bekannt ist.

2.4 Ionenstärke

Verschiedene Größen beschreiben die Polarität eines Lösungsmittels. Die vor allem in der Physik gebräuchliche Dielektrizitätskoeffizient ϵ_r erlaubt eine Aussage über die Polarität eines Stoffes. Polare Stoffe schwächen elektrische Felder stärker ab und haben hohe Dielektrizitätskoeffizienten, weniger polare Stoffe schirmen sie weniger ab und haben niedrige Dielektrizitätskoeffizienten. Reines Wasser hat einen Dielektrizitätskoeffizienten von 81.[2]

Für wässrige Lösungen von ionischen Substanzen wird in der Chemie häufig die Ionenstärke verwendet. Diese wird (insbesondere in der physikalischen Chemie) als einheitenlose Größe

$$I = \frac{1}{2b^\ominus} \sum_i z_i^2 \cdot b_i \quad (18)$$

definiert. Dabei sind z_i die Ladungszahlen der ionischen Spezies in Lösung und b_i ihre Molalitäten (Stoffmenge der Spezies i pro Masse des Lösungsmittels). Außerdem ist $b^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$.

In anderen Bereichen der Chemie (etwa in der Analytik) wird die Ionenstärke häufig auf die Konzentration bezogen und in der Einheit mol L^{-1} angegeben, zur Unterscheidung wird diese Ionenstärke hier als I_c bezeichnet. Es gilt analog

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot c_i \quad (19)$$

Für kleine Ionenstärken gilt in guter Näherung

$$I = \frac{I_c}{c^\ominus} \quad (20)$$

mit $c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

2.5 Einfluss der Ionenstärke

Der Einfluss der Ionenstärke folgt aus der Theorie des Übergangszustandes für die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion {2}. Entsprechend dieser Gleichung gilt für die Bildung des Addukts (vergleiche auch Gleichung 6)

$$\frac{dc_{\text{S}_2\text{O}_8^{3-}}}{dt} = k_1 \cdot c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot c_{\text{I}^-} \quad (21)$$

Zerteilt man die Reaktion in die Bildung des Übergangszustandes und den subsequenten Zerfall des Übergangszustandes in das intermediäre Addukt, so ergibt sich:



Mithilfe der Gleichgewichtskonstante K^\ddagger und der Geschwindigkeitskonstante k^\ddagger , für die die Gleichungen

$$K^\ddagger = \frac{a_{[\text{S}_2\text{O}_8^{3-}]^\ddagger}}{a_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot a_{\text{I}^-}} \quad (22)$$

$$\frac{dc_{\text{S}_2\text{O}_8^{3-}}}{dt} = k^\ddagger \cdot c_{[\text{S}_2\text{O}_8^{3-}]^\ddagger} \quad (23)$$

mit den Aktivitäten $a_i = f_i \cdot c_i$ und den Aktivitätskoeffizienten f_i erfüllt sind, lässt sich die Bildungsgeschwindigkeit von $\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}$ ausdrücken als

$$\frac{dc_{\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}}}{dt} = k^\ddagger \cdot K^\ddagger \cdot c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot c_{\Gamma^-} \cdot \frac{f_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot f_{\Gamma^-}}{f_{[\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}]^\ddagger}} \quad (24)$$

Ein Vergleich mit Gleichung 21 liefert:

$$k_1 = k^\ddagger \cdot K^\ddagger \cdot \frac{f_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot f_{\Gamma^-}}{f_{[\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}]^\ddagger}} \quad (25)$$

Für die Aktivitätskoeffizienten gilt bei hinreichend niedrigen Konzentration ($c \lesssim 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) das DEBYE-HÜCKEL-Grenzgesetz:

$$\lg f_i = -A_f \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (26)$$

mit den Ladungszahlen z_i der beteiligten Ionen (in Elementarladungen) und dem Koeffizienten A_f , der nicht mit dem Stoßfaktor A aus der ARRHENIUS-Gleichung zu verwechseln ist. Dementsprechend sind für $I = 0$ alle $f_i = 1$. Zur Vereinfachung der Gleichung sei k_0 anhand von

$$k_0 = k^\ddagger \cdot K^\ddagger \quad (27)$$

definiert. Dann ist

$$k_1 = k_0 \cdot \frac{f_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot f_{\Gamma^-}}{f_{[\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}]^\ddagger}} \quad (28)$$

$$\lg k_1 = \lg k_0 + \lg f_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} + \lg f_{\Gamma^-} - \lg f_{[\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}]^\ddagger} \quad (29)$$

Einsetzen von Gleichung 26 ergibt

$$\lg k_1 = \lg k_0 + A_f \cdot \sqrt{I} \cdot \left(z_{[\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}]^\ddagger}^2 - z_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^2 - z_{\Gamma^-}^2 \right) \quad (30)$$

Wegen der Elektroneutralität gilt

$$z_{[\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}]^\ddagger} = z_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} + z_{\Gamma^-}, \quad (31)$$

was nach Einsetzen in Gleichung 30 und Anwendung der entsprechenden binomischen Gleichung zu

$$\lg k_1 = \lg k_0 + 2A_f \cdot \sqrt{I} \cdot \left(z_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot z_{\Gamma^-} \right) \quad (32)$$

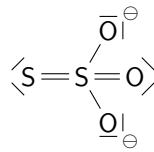
führt.

2.6 Indikation von Iod

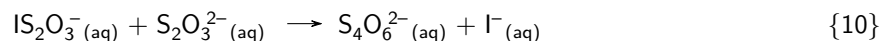
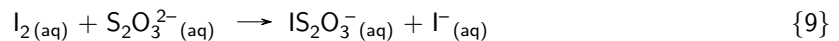
I_2 lässt sich mithilfe von Amylose (unverzweigte Stärke) nachweisen. Mit dieser bildet es einen Einlagerungskomplex, der aufgrund von *charge transfer*-Übergängen intensiv blau gefärbt ist.

2.7 Reduktion von Iod mit Thiosulfat

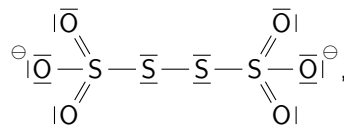
Die Reduktion von I_2 mit Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$



beruht auf einem speziellen Mechanismus, wonach zunächst das äußere S-Atom des $S_2O_3^{2-}$ an I_2 addiert, wobei ein I^- abgespalten wird. Ein weiteres I^- wird abgespalten, wenn ein weiteres $S_2O_3^{2-}$ mit dem Addukt reagiert: [1]

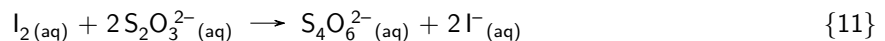


Bei der Reaktion entsteht das Tetrathionat



welches gegenüber I_2 wie auch $S_2O_8^{2-}$ thermodynamisch instabil ist. Da es jedoch keinen günstigen Mechanismus für die weitere Oxidation des $S_4O_6^{2-}$ gibt, bleibt die Reaktion an dieser Stelle stehen und kann für quantitative Umsätze (beispielsweise Titrationsen oder kinetische Messungen, siehe Abschnitt 2.8) genutzt werden.

Die Bruttogleichung lautet



2.8 Fixierung einer bestimmten Iodmenge

Werden einem Reaktionsgemisch, das I_2 freisetzt, Amylose und ein bekannter Unterschuss an $S_2O_3^{2-}$ beigefügt, so wird anfangs gebildetes I_2 rasch zu I^- reduziert bis das $S_2O_3^{2-}$ verbraucht ist. Bereits ein kleiner Überschuss an I_2 führt dann zu einem Farbumschlag. Auf diese Weise kann die Zeit bestimmt werden, die das Reaktionsgemisch benötigt, um die der zugegebenen Menge $S_2O_3^{2-}$ entsprechende Menge I_2 freizusetzen.

Besonders einfach ist die Auswertung, wenn das I_2 selbst aus I^- gebildet wird, welches im Reaktionsgemisch nur im Unterschuss vorhanden ist. Die Menge I^- ändert sich dann praktisch nicht, da gebildetes I_2 sofort wieder zurück zum I^- reduziert wird. Außerdem führt ein Überschuss an Oxidationsmittel dazu, dass die Veränderung seiner Konzentration ebenfalls vernachlässigbar ist. Aber auch im Unterschuss des Oxidationsmittels kann die Gleichung als gute Näherung verwendet werden, wenn eine entsprechend kleine Menge I_2 fixiert wird.

Wird als Oxidationsmittel $S_2O_8^{2-}$ gewählt, gilt im $S_2O_8^{2-}$ -Überschuss und bei geringer Anfangskonzentration an $S_2O_3^{2-}$ näherungsweise

$$\frac{\Delta c_{S_2O_3^{2-}}}{\Delta t} = -k \cdot c_{S_2O_8^{2-},0}^a \cdot c_{I^-,0}^b \quad (33)$$

Dabei gilt nach Reaktionen {1} und {11}

$$n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = n_{\text{I}_2} = 1/2 \cdot n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}, \quad (34)$$

sodass

$$\frac{c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2 \cdot \Delta t} = k \cdot c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-},0}^a \cdot c_{\Gamma,0}^b \quad (35)$$

$$\ln \Delta t = \ln \frac{c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2k} - a \cdot \ln c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} - b \cdot \ln c_{\Gamma} \quad (36)$$

2.9 Arrhenius-Parameter

Im Versuchsteil zur experimentellen Bestimmung der Aktivierungsparameter wird ein großer Überschuss an Γ eingesetzt. Es ist deshalb zweckmäßig, die Reaktion als pseudo-1. Ordnung zu betrachten. In Gleichung 4 lassen sich dann sehr leicht die Variablen separieren und integrieren:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} = \int_0^t -k_1 \cdot c_{\Gamma,0} dt \quad (37)$$

Dies liefert

$$\ln \frac{c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-},0}}{c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} = k_1 \cdot c_{\Gamma,0} \cdot t \quad (38)$$

Wird Volumenkonstanz angenommen, so lässt sich der Bruch mit dem Reaktionsvolumen erweitern, was die entsprechenden Stoffmengen ergibt:

$$\ln \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-},0}}{n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} = k_1 \cdot c_{\Gamma,0} \cdot t \quad (39)$$

Die Stoffmenge an $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ bei t lässt sich aus der Differenz der Anfangsstoffmenge und der umgesetzten Stoffmenge bestimmen, letztere ergibt sich nach Gleichung 34, sodass

$$\ln \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-},0}}{n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-},0} - \frac{1}{2} \cdot n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-},0}} = k_1 \cdot c_{\Gamma,0} \cdot t \quad (40)$$

und damit

$$k_1 = -\frac{1}{c_{\Gamma,0} \cdot t} \cdot \ln \left(1 - \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-},0}}{2n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-},0}} \right) \quad (41)$$

Ein Vergleich mit der ARRHENIUS-Gleichung

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}, \quad (42)$$

in der E_A die Aktivierungsenergie und R die ideale Gaskonstante sind, liefert

$$\ln t = \ln \left(-\frac{1}{A \cdot c_{\Gamma,0}} \cdot \ln \left(1 - \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-},0}}{2n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-},0}} \right) \right) + \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (43)$$

woraus grafisch die Aktivierungsenergie E_A und der Stoßfaktor A bestimmt werden können, wenn diese als temperaturunabhängig angenommen werden können.

2.10 Aktivierungsentropie

Aus der Theorie des Übergangszustandes folgt die EYRING-Gleichung

$$k_1 = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger, \quad (44)$$

die hier nicht hergeleitet werden soll. In dieser Gleichung ist k_B die BOLTZMANN-Konstante und h das PLANCKSche Wirkungsquantum. Einsetzen der VAN 'T HOFFSchen Gleichung und der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung liefert

$$k_1 = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{T \cdot \Delta S^\ddagger - \Delta H^\ddagger}{R \cdot T}} \quad (45)$$

Beim Vergleich dieser Gleichung mit der ARRHENIUS-Gleichung ergibt sich

$$A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{T \cdot \Delta S^\ddagger - \Delta H^\ddagger}{R \cdot T}} \quad (46)$$

Logarithmieren und Ableiten nach T ab ergibt dann

$$\frac{E_A}{R \cdot T^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T^2} \quad (47)$$

Einsetzen dieses Zusammenhangs in den Gleichung 46 liefert

$$A = \frac{e \cdot k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (48)$$

und damit

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \ln \frac{A \cdot h}{e \cdot k_B \cdot T} \quad (49)$$

2.11 RGT-Regel

Die Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel besagt, dass sich die Geschwindigkeit einer Reaktion bei Erhöhung der Temperatur um 10 K annähernd verdoppelt bis verdreifacht. Empirisch ist der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch die ARRHENIUS-Gleichung gegeben. Aufstellen der ARRHENIUS-Gleichung

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (50)$$

für zwei Temperaturen T_1 und T_2 und Vergleich der beiden Gleichungen liefert

$$E_A = R \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} \cdot \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} \quad (51)$$

Mithilfe dieser Gleichung lässt sich berechnen, dass die RGT-Regel im Bereich der Raumtemperatur ($T_1 \approx 295$ K, $T_2 \approx 305$ K) für Reaktionen mit Aktivierungsenergien zwischen 52 kJ mol^{-1} (Verdopplung) und 82 kJ mol^{-1} (Verdreifachung) gilt.

3 Geräte und Chemikalien

- 50 mL-Büretten
- Bechergläser, 50 mL
- Erlenmeyerkolben, 250 mL
- Stoppuhr
- Thermostat
- KI-Lösung, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- KI-Lösung, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$
- NaNO_3 -Lösung, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- K_2SO_4 -Lösung, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, $0,004 \text{ mol L}^{-1}$
- Stärke-Lösung, 0,2 %
- H_2O (demineralisiert)
- Chelaplex III (festes Dinatrium-EDTA-Dihydrat)

4 Durchführung

4.1 Bestimmung der Reaktionsordnung

Zur Herstellung der Reaktionsmischungen für Versuch 1...5 wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Volumina an $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KI, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaNO_3 und $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ K_2SO_4 sowie 10 mL einer $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung mithilfe von Büretten in 250 mL-Erlenmeyerkolben gegeben. Dann wurden 5 mL einer 0,2 %-Stärkelösung zugegeben. Zur Maskierung störender Schwermetallionen wurde eine Spatelspitze Chelaplex III hinzugegeben und gewartet bis diese sich gelöst hat. Danach wurde in einem Guss die in Tabelle 1 angegebene Menge $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung zugegeben, die Stoppuhr gestartet, kurz geschwenkt und der Erlenmeyerkolben auf eine weiße Unterlage gestellt. Bei Auftreten der ersten Blaufärbung wurde die Zeit gestoppt.

4.2 Ionenstärkeabhängigkeit

Für die Versuche 6...10 wurde wie bei den Versuchen 1...5 verfahren, nur dass statt NaNO_3 - und K_2SO_4 -Lösung die gleiche Menge destillierten Wassers zugegeben wurde. Die einzelnen Volumina sind noch einmal in Tabelle 2 zusammengefasst.

4.3 Temperaturabhängigkeit

In den Versuchen 11. . . 13 wurden 25 mL $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ KI, 10 mL $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 5 mL 0,2 %-Stärke-lösung in einen Erlenmeyerkolben gegeben und eine Spatelspitze Chelaplex III zugegeben. Die Lösungen wurden im Thermostaten jeweils auf die in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen temperiert. Nach 15 min wurden die Lösungen mit 25 mL einer ebenfalls temperierten $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung versetzt. Die Stoppuhr wurde gestartet, die Lösungen kurz geschwenkt und in den Thermostaten zurückgestellt. Bei Auftreten der ersten Blaufärbung wurde die Zeit gestoppt.

Nach Abschluss des Experiments wurden die Werte mit einer anderen Versuchsgruppe, die parallel experimentiert hatte (Hannah Melcher, Franziska Rosinsky), ausgetauscht.

5 Messwerte

Tabelle 1: Lösungen zur Bestimmung der Reaktionsordnung

Versuch	V_{KI} mL	V_{NaNO_3} mL	$V_{\text{K}_2\text{SO}_4}$ mL	$V_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}$ mL	t s
1	25,00	–	–	25,00	30,75
2	25,00	–	12,50	12,50	57,69
3	25,00	–	18,75	6,25	118,31
4	12,50	12,50	–	25,00	64,37
5	6,25	18,75	–	25,00	130,91

Tabelle 2: Messwerte zur Bestimmung des Einflusses der Ionenstärke

Versuch	V_{KI} mL	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ mL	$V_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}$ mL	t s
6	25,00	–	25,00	29,84
7	25,00	12,50	12,50	69,11
8	25,00	18,75	6,25	156,03
9	12,50	12,50	25,00	66,00
10	6,25	18,75	25,00	134,06

Tabelle 3: Messwerte zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit

Versuch	ϑ °C	t s
11	22,0	42,90
12	32,0	23,75
13	42,0	13,60

Tabelle 4: Messwerte der zweiten Versuchsgruppe

Versuch	ϑ °C	t s
11	27,5	30,63
12	38,0	16,78
13	48,5	8,68

6 Auswertung

6.1 Reaktionsordnungen

Gleichung 36

$$\ln \Delta t = \ln \frac{c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2k} - a \cdot \ln c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} - b \cdot \ln c_{\text{I}^-}$$

ermöglicht die Bestimmung der Reaktionsordnungen a und b durch lineare Regression:

Zur Bestimmung von a wird für die Versuche 1, 2, 3 und 6 $\ln \Delta t$ als Funktion von $\ln c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$ aufgetragen und mithilfe einer Gleichung der Form

$$\ln \Delta t = C_1 - a \cdot \ln c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$$

angepasst (gepunktete Linie in Abbildung 1).

Zur Bestimmung von b wird analog für die Versuche 1, 4, 5 und 6 $\ln \Delta t$ als Funktion von $\ln c_{\text{I}^-}$ aufgetragen und mithilfe einer Gleichung der Form

$$\ln \Delta t = C_2 - b \cdot \ln c_{\text{I}^-}$$

angepasst (gestrichelte Linie in Abbildung 1).

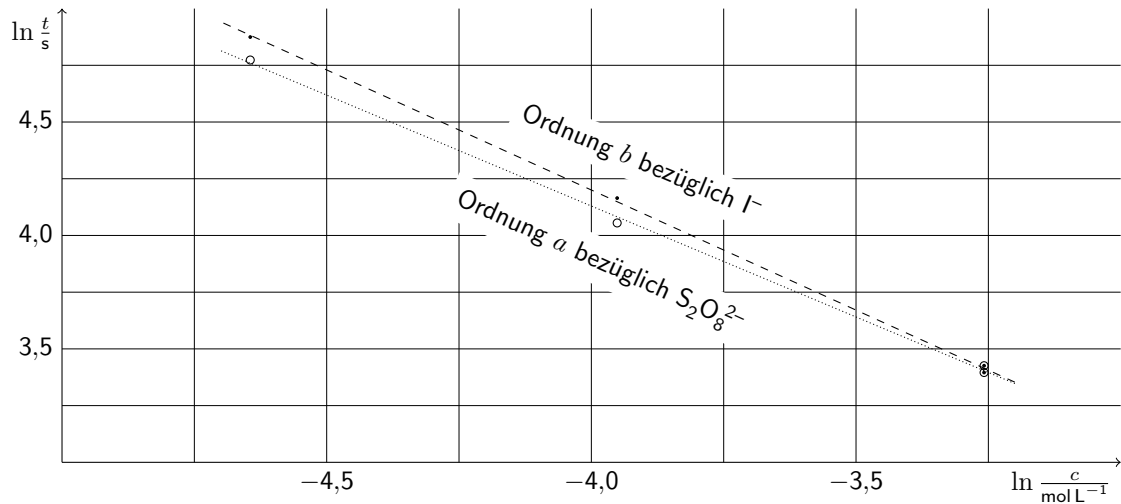


Abbildung 1: Fitkurven zur Bestimmung der Reaktionsordnungen

Tabelle 5: Fit-Parameter der Anpassung zur Bestimmung der Reaktionsordnungen

a	$0,978 \pm 0,024$
b	$1,058 \pm 0,018$
C_1	$0,22 \pm 0,09$
C_2	$-0,03 \pm 0,07$

6.2 Geschwindigkeitskonstanten

Eine Berechnung von k nach Gleichung 35 mit $a = b = 1$ und von I nach Gleichung 19 für die Versuche 1...10 liefert die in Tabelle 6 zusammengefassten Ergebnisse.

Tabelle 6: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten

Versuch	k	I_c
	$10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	mol L^{-1}
1	6,76	0,154
2	7,21	0,154
3	7,03	0,154
4	6,46	0,154
5	6,36	0,154
6	6,97	0,154
7	6,02	0,096
8	5,33	0,067
9	6,30	0,134
10	6,20	0,125

6.3 Geschwindigkeitskonstante der ersten Versuchsreihe

Die Versuche 1. . . 6 wurden alle bei derselben Ionenstärke durchgeführt. Die individuell berechneten Geschwindigkeitskonstanten können so zum Ergebnis

$$k_{I=0,154} = (6,80 \pm 0,33) \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

zusammengefasst werden.

6.4 Extrapolation auf Ionenstärke 0

An die Werte in Tabelle 6 kann (nach Umrechnung der Ionenstärke entsprechend Gleichung 20) eine Kurve nach Gleichung 32

$$\lg k_1 = \lg k_0 + 2A_f \cdot \sqrt{I} \cdot \left(z_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot z_{\Gamma^-} \right)$$

mit $A_f = 0,5065$ angepasst werden. Dies liefert die Fit-Parameter

Tabelle 7: Fit-Parameter der Extrapolation auf $I = 0$

k_0	$(3,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$z_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot z_{\Gamma^-}$	$0,75 \pm 0,14$

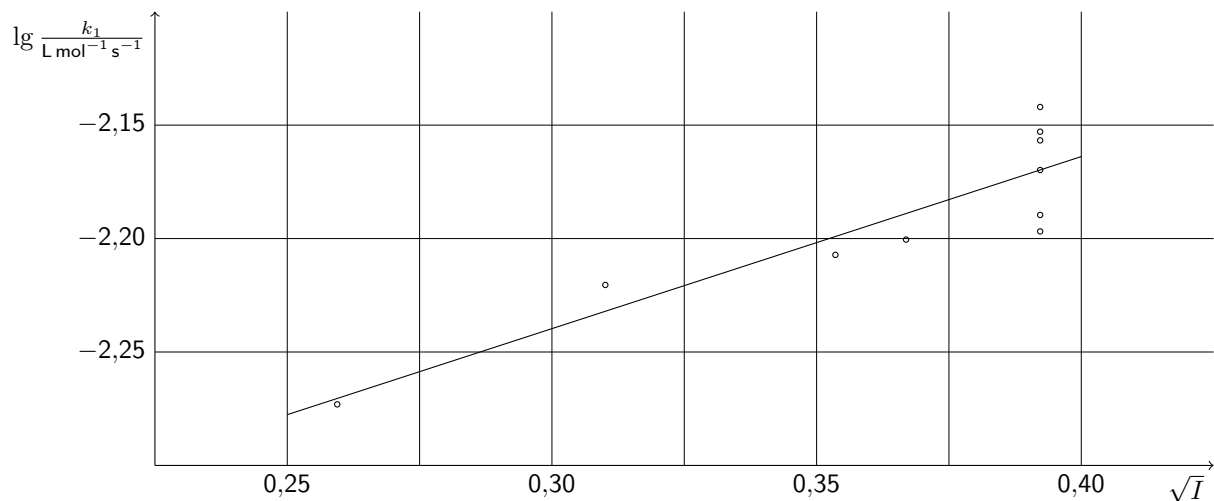


Abbildung 2: Lineare Regression für $\lg k_1$ in Abhängigkeit von \sqrt{I}

6.5 Arrhenius-Parameter

Die Werte der Versuche 11. . . 13 können entsprechend Gleichung 43

$$\ln t = \ln \left(-\frac{1}{A \cdot c_{\Gamma,0}} \cdot \ln \left(1 - \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-},0}}{2n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-},0}} \right) \right) + \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

linear angepasst werden. Dies liefert bei Verwendung der festen Parameter

$$c_{\Gamma,0} = 0,5 \text{ mol L}^{-1} \cdot \frac{25 \text{ mL}}{65 \text{ mL}}$$

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-},0} = 0,004 \text{ mol L}^{-1} \cdot 10 \text{ mL}$$

$$n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-},0} = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 25 \text{ mL}$$

$$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

die Parameter

Tabelle 8: Fit-Parameter der Anpassung an die ARRHENIUS-Gleichung

A	$(7,28 \pm 0,25) \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
E_A	$(44,38 \pm 0,09) \text{ kJ mol}^{-1}$

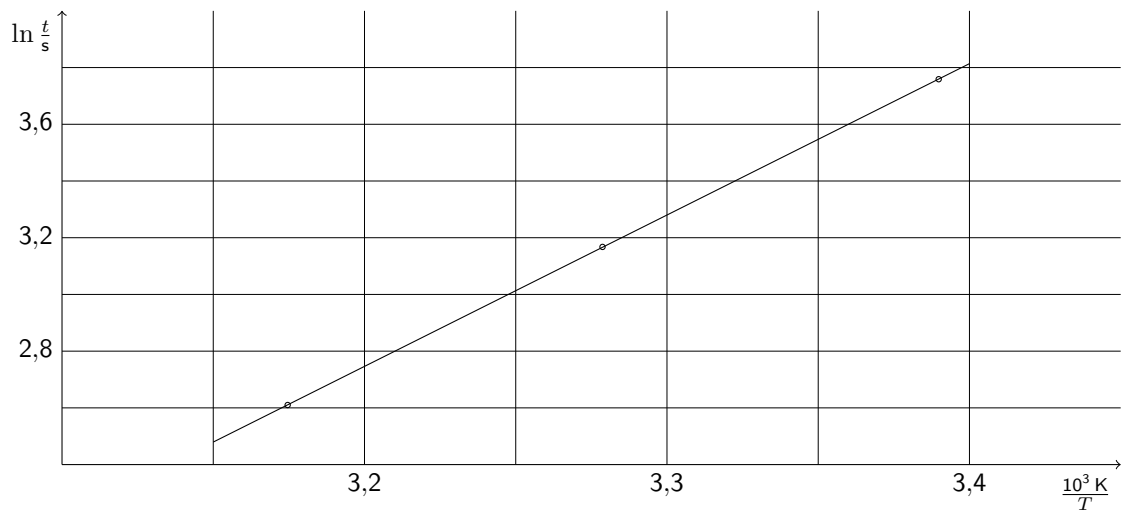


Abbildung 3: Anpassung der ARRHENIUS-Gleichung

6.6 Aktivierungsentropie

Die Aktivierungsentropie kann aus A mithilfe von Gleichung 49 bestimmt werden:

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \ln \frac{A \cdot h}{e \cdot k_B \cdot T}$$

$$= 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \ln \frac{(7,28 \pm 0,25) \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{2,71828 \cdot 1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot (305 \pm 10) \text{ K}}$$

$$= (-141,2 \pm 0,6) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

6.7 Arrhenius-Parameter und Aktivierungsentropie II

Unter Hinzunahme der von der anderen Versuchsgruppe gemessenen Werte ergibt sich folgendes Bild:

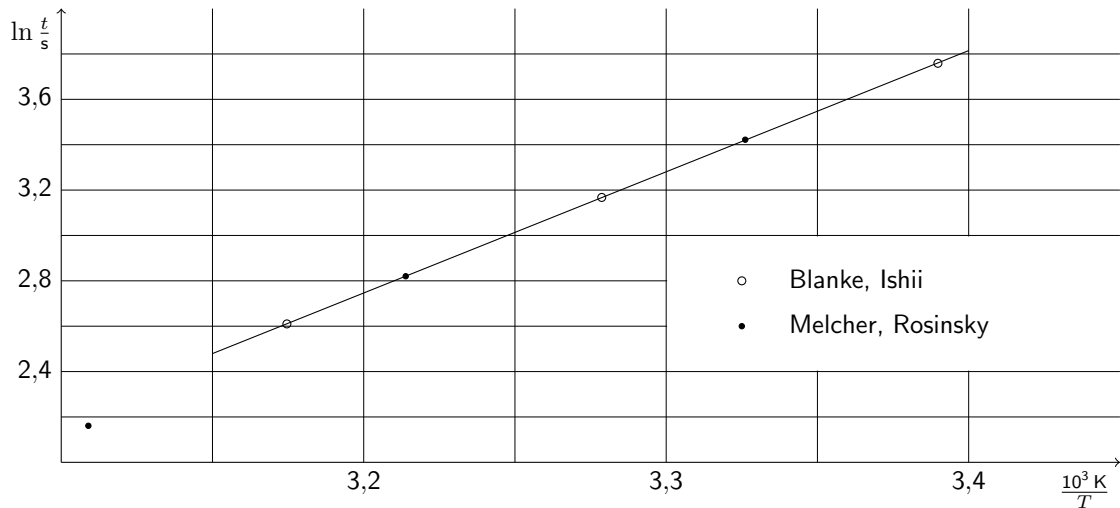


Abbildung 4: Anpassung der ARRHENIUS-Gleichung II

Der Wert für $48,5\text{ °C}$ ($\frac{10^3\text{ K}}{T} = 3,109$) ist offensichtlich ein Ausreißer. Unter Ausschluss dieses Wertes ergibt sich beim linearen Fit folgendes Ergebnis:

Tabelle 9: Fit-Parameter der Anpassung an die ARRHENIUS-Gleichung

A	$(7,39 \pm 0,22) \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
E_A	$(44,42 \pm 0,08) \text{ kJ mol}^{-1}$

Daraus folgt eine Aktivierungsentropie von

$$\Delta S^\ddagger = (-141,1 \pm 0,5) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

7 Fehler

7.1 Experimentelle Fehler

Folgende experimentelle Einflüsse haben zu Fehlern in den Messergebnissen geführt:

- Bei Verwendung der Stoppuhr traten Reaktionszeiten auf.
- Beim Zusammengießen der Lösungen blieb ein Teil der $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Lösung im Becherglas zurück.
- Der Mischungsvorgang lief nicht instantan ab. Dadurch war der Beginn der Reaktion nicht scharf definiert.
- Die verwendeten Büretten wiesen Volumenfehler von etwa $\pm 0,05 \text{ mL}$ auf.
- Das Mischen der Lösungen führte zu Temperaturfehlern.
- Die verwendeten Lösungen wurden nicht von den Praktikanten hergestellt. Die Ungenauigkeiten der Konzentrationen sind deshalb nicht genau bekannt.

- Die Volumenausdehnung der Lösungen bei der Temperierung wurde nicht berücksichtigt.
- Die Lösungen standen während des Versuchs an der Luft. Dadurch verdampfte einerseits Lösung, andererseits kam es zu Luftzutritt.
- Die verwendeten KI-Lösungen waren aufgrund von Reaktion mit O_2 aus der Luft I_2 -haltig.

Die schwerwiegendsten Fehler stellen die I_2 -Bildung durch Luft- O_2 und die Ungenauigkeit der Reaktionsdauer (Ungenauigkeit Zeitmessung, nicht scharf abgegrenzter Reaktionsbeginn) dar. Beide Fehler wurden hauptsächlich aus Zeitgründen hingenommen. Prinzipiell lassen sie sich jedoch unter Inkaufnahme eines größeren experimentellen Aufwandes verringern: Das aus der KI-Lösung stammende I_2 kann vor der Reaktion durch titrimetrische Reduktion mit $S_2O_3^{2-}$ bis zur Entfärbung des ohnehin verwendeten Stärkeindikators entfernt werden. Unterschiede in den Volumina der Lösungen können dann durch Auffüllen mit H_2O bis zu einem definierten Volumen ausgeglichen werden. Der Einfluss der bei der Zeitmessung dominierenden absoluten Fehler lässt sich durch Verringerung der eingesetzten Konzentrationen reduzieren. Zusätzlich wird bei geringerer Konzentration der Fehler der DEBYE-HÜCKEL-Näherung verringert.

7.2 Fehler aus mathematischen Näherungen

Folgende Näherungen wurden bei der Auswertung gemacht:

- Zur mathematischen Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten wurde das DEBYE-HÜCKEL-Grenzgesetz eingesetzt, welche nur bei Ionenstärken bis etwa 10^{-3} eine gute Beschreibung liefert.
- Die Konzentrationsveränderungen von $S_2O_8^{2-}$ und I^- im Verlaufe der Reaktion wurden vernachlässigt.
- Exzessvolumina, die beim Mischen aufgetreten sind, wurden vernachlässigt.

Der gravierendste Fehler ist die Annahme der Gültigkeit des DEBYE-HÜCKEL-Grenzgesetzes. In Ermangelung zusätzlicher Parameter (Aktivitätskoeffizienten unter den gegebenen Bedingungen, Ionenradien, ...) musste diese Näherung jedoch gemacht werden. Die Größenordnung des resultierenden Fehlers für die Aktivitätskoeffizienten liegt vermutlich im mittleren zweistelligen Prozentbereich.

7.3 Fehlerrechnung

Aufgrund der statistischen Auswertung der Ergebnisse kann die explizite Fehlerrechnung in Absprache mit dem Praktikumsbetreuer entfallen.

8 Zusammenfassung

Folgende Größen für die Kinetik der Oxidation von Kaliumiodid KI durch Kaliumperoxodisulfat $K_2S_2O_8$ wurden bei $22^\circ C$ (295 K) experimentell bestimmt:

Tabelle 10: Zusammenfassung der experimentell bestimmten Werte

Reaktionsordnung bezüglich $S_2O_8^{2-}$	a	$0,978 \pm 0,024$
Reaktionsordnung bezüglich I^-	b	$1,058 \pm 0,018$
Geschwindigkeitskonstante bei $I = 0,154$	k	$(6,80 \pm 0,33) \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Geschwindigkeitskonstante bei $I = 0$	k_0	$(3,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Koeffizient des Ionenstärkeinflusses	$z_{S_2O_8^{2-}} \cdot z_{I^-}$	$0,75 \pm 0,14$
Stoßfaktor	A	$(7,28 \pm 0,25) \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Aktivierungsenergie	E_A	$(44,38 \pm 0,09) \text{ kJ mol}^{-1}$
Aktivierungsentropie	ΔS^\ddagger	$(-141,2 \pm 0,6) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

9 Diskussion

9.1 Reaktionsordnungen

Die experimentellen Daten für die Reaktionsordnungen stehen im Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus. Bei der Reaktionsordnung b bezüglich I^- ist die Abweichung des experimentellen Wertes ($1,058 \pm 0,018$) vom theoretischen Wert (1) jedoch sehr hoch, was unberücksichtigte systematische Fehler nahelegt.

9.2 Geschwindigkeitskonstante

Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für die Experimente 1...6 fällt auf, dass die Werte für k in den Versuchen 2 und 3, in denen $K_2S_2O_8$ teilweise durch K_2SO_4 substituiert wurde, höher und in den Versuchen 4 und 5, in denen KI teilweise durch $NaNO_3$ ersetzt wurde, niedriger als in den Experimenten 1 und 6 sind. Angesichts der geringen Anzahl an durchgeführten Versuchen kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Unterschiede signifikant sind. Es lässt sich jedoch vermuten, dass entweder die Substitutionslösungen falsch konzentriert waren oder dass K_2SO_4 und $NaNO_3$ quantitativ einen anderen Einfluss auf die Aktivitätskoeffizienten von $S_2O_8^{2-}$ und I^- haben als die entsprechenden Salze selbst.

9.3 Einfluss der Ionenstärke

Bei der Auftragung von $\lg k$ gegen \sqrt{I} fällt auf, dass die Punkte nicht auf einer Geraden liegen. Insbesondere an den Werten der Versuche 1...6, die alle bei derselben Ionenstärke aufgenommen wurden, lässt sich die hohe Streuung erkennen. Entsprechend sind die berechnete Geschwindigkeitskonstante k_0 für $I = 0$ und der Anstieg der Kurve stark fehlerbehaftet. Aufgrund der geringen Anzahl an Messwerten kann außerdem keine sichere Aussage getroffen werden, ob es sich bei den Abweichungen um zufällige oder systematische Fehler handelt.

Trotzdem lässt sich feststellen, dass der Koeffizient $z_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot z_{\text{I}^-}$ aus Gleichung 32

$$\lg k_1 = \lg k_0 + 2A_f \cdot \sqrt{I} \cdot \left(z_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot z_{\text{I}^-} \right)$$

mit $0,75 \pm 0,14$ wesentlich niedriger ist als der theoretische Wert 2. Der theoretische Wert ist also stark überschätzt, was daran liegt, dass ihm die Annahme zugrunde liegt, bei den Teilchen handle es sich um nicht polarisierbare Punktladungen. Diese Annahme führt hauptsächlich aus den folgenden Gründen zu Fehlern:

1. Im $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ liegen die beiden negativen Ladungen auf den gegenüberliegenden Seiten des Ions. Das I^- greift im ersten Schritt auf einer Seite des $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ an; dabei wechselwirkt es hauptsächlich mit der negativen Ladung, die auf dieser Seite des $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ lokalisiert ist, jedoch nur schwach mit der auf der gegenüberliegenden Seite lokalisierten.
2. Beide negativen Ladungen sind keine Punktladungen. Die Wechselwirkung zwischen den Ladungen lässt sich deshalb nicht durch ein einfaches Produkt beschreiben. Sie müsste korrekterweise als Integral über die Wechselwirkung der Raumladungsdichten beschrieben werden.
3. Bei der Annäherung von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ und I^- kommt es durch Abstoßung der negativen Ladungen zu Influenz innerhalb der reagierenden Ionen. Die Elektronendichte in den sich annähernden Bereichen wird dadurch verringert, was auch die Wechselwirkung der Ladungen abschwächt.

9.4 Arrhenius-Parameter und Aktivierungsentropie

Für die Reaktion gilt die RGT-Regel mit einer knappen Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturerhöhung um 10 K, sodass nach Gleichung 51 eine Aktivierungsenergie von etwa 50 kJ mol^{-1} zu erwarten ist. Der berechnete Wert von $(44,38 \pm 0,09) \text{ kJ mol}^{-1}$ liegt in diesem Bereich.

Die Aktivierungsentropie der Reaktion ist negativ. Dies entspricht den Erwartungen und hängt damit zusammen, dass es im ersten Schritt zu einer Zusammenlagerung zweier Teilchen kommt, die Anzahl der Freiheitsgrade und damit der möglichen Mikrozustände also abnimmt. Die Tatsache, dass es sich bei den zusammenlagernden Teilchen um gleichnamig geladene Ionen handelt, verstärkt diesen Effekt zusätzlich.

9.5 Arrhenius-Parameter und Aktivierungsentropie II

Die Hinzunahme der Messwerte der anderen Versuchsgruppe verbessert die Fehlergrenzen geringfügig. Dies lässt vermuten, dass beide Versuchsgruppen unter vergleichbaren Bedingungen und mit vergleichbaren persönlichen Fehlern gearbeitet haben.

10 Literatur

- [1] A. F. HOLLEMAN, Egon und Nils WIBERG: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage 2007, de Gruyter, Berlin, EAN 978-3-11-017770-1
- [2] Formelsammlung bis zum Abitur. 1. Auflage 2003, Duden Paetec Schulbuchverlag, Berlin, EAN 978-3-89818-700-8.