

Knoch, Anastasiya

Datum der Durchführung:

Petri, Guido

19.01.2016

(Gruppe C11)

Praktikum „Physikalische Chemie“

II Reaktionskinetik

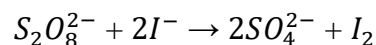
„Ioduhr – Oxidation von Iodid mit Peroxodisulfat“

## 1. Aufgabenstellung

Es soll für die Reaktion der Oxidation von Iodid mit Peroxodisulfat zu Iod und Sulfat die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante bei konstanter Ionenstärke und konstanter Temperatur bestimmt werden. Dabei wird die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten verwendet. Danach soll aus der ermittelten Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor A ausgerechnet werden. Schließlich soll der Einfluss der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden und die ermittelten Teilordnungen sollen geprüft werden.

## 2. Theoretische Grundlagen

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  ist ein Maß für die Änderung der Konzentration der reagierenden Ausgangsstoffe in einer bestimmten Zeit. In dem Versuch wird folgende Reaktion der Oxidation von Iodid mit Peroxodisulfat betrachtet:



### Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstante

Eine Gleichung, die die Geschwindigkeit einer Reaktion zu einem bestimmten Zeitpunkt als Funktion der Konzentrationen aller an der Reaktion beteiligten Spezies beschreibt, wird als Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion bezeichnet. Das Geschwindigkeitsgesetz für die Oxidation von Iodid mit Peroxodisulfat lautet:

$$r = k \cdot c_{I^-}^{n_{I^-}} \cdot c_{S_2O_8^{2-}}^{n_{S_2O_8^{2-}}} \quad (1)$$

Hier ist  $k$  – Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (hängt von der Temperatur ab), die Summe von Exponenten  $n_{I^-}$  und  $n_{S_2O_8^{2-}}$  ergibt die Reaktionsordnung.

Um die Reaktionsordnung zu bestimmen, wird die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten verwendet. Für die Bestimmung der Teilordnung von jedem Reaktant wird die Anfangskonzentration variiert, wobei die Konzentration von anderem Reaktionspartner konstant bleibt. Und die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion wird bei konstanter Temperatur und Ionenstärke gemessen. Da der Umsatz der Reaktanten im Vergleich zu vorgelegten Anfangskonzentrationen klein wird, können in der Gleichung 1 für  $c_{I^-}$  und  $c_{S_2O_8^{2-}}$  die Anfangskonzentrationen  $c_{I^-,0}$  und  $c_{S_2O_8^{2-},0}$  eingesetzt werden:

$$r_0 = k \cdot c_{I^-,0}^{n_{I^-}} \cdot c_{S_2O_8^{2-},0}^{n_{S_2O_8^{2-}}} \quad (2)$$

Wenn während der Versuche die Konzentration von Iodid-Lösung konstant angehalten wird, dann gilt es für  $r_0$ :

$$r_0 = \underbrace{k \cdot c_{I^-}^{n_{I^-}}}_{k'} \cdot c_{S_2O_8^{2-},0}^{n_{S_2O_8^{2-}}} = \underbrace{k'}_{\text{Steigung}} \cdot c_{S_2O_8^{2-},0}^{n_{S_2O_8^{2-}}} \quad (3)$$

Aus der Steigung  $k'$  kann die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ausgerechnet werden.

Durch Logarithmieren der Gleichung 3 wird erhalten:

$$r_0 = \ln k' + n_{S_2O_8^{2-}} \cdot c_{S_2O_8^{2-},0} \quad (4)$$

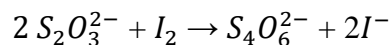
Wobei ist  $n_{S_2O_8^{2-}}$  - die Teilordnung der Peroxodisulfat-Ionen.

Für die konstant angehaltene Konzentration von Peroxodisulfat-Lösung wird die Teilordnung von Iodid-Ionen nach gleicher Weise (Gleichungen 3 - 4) bestimmt.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen, wird die Zeit des Reaktionsablaufes gemessen, bis ein definierter Umsatz ( $\Delta c_{I_2}$ ) erreicht wird. Bei einem kleinen Umsatz gilt es für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r = -\frac{dc_{S_2O_8^{2-}}}{dt} = \frac{dc_{I_2}}{dt} \cong \frac{\Delta c_{I_2}}{\Delta t} \quad (5)$$

Dem Reaktionsgemisch wird eine bestimmte Menge der Thiosulfat-Lösung zugegeben, wobei das gebildete Iod wieder zu Iodid reduziert und einen definierten Umsatz wird erhalten:



Nach dem Verbrauch von Thiosulfat wird die Lösung blau verfärbt, da die Reduktion des Iods viel schneller als die Oxidation von Iodid verläuft und es dabei eine Iod/Stärke Komplex gebildet wird.

### Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Arrheniussche Beziehung beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$ :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (6)$$

Hier ist  $E_A$  - Aktivierungsenergie, die Energiedifferenz zwischen dem Übergangs- und dem Ausgangszustand, J/mol;  $R$  - Gaskonstante ( $8,31447 \frac{J}{mol \cdot K}$ );  $A$  - der präexponentielle Faktor,

$$\frac{L}{mol \cdot s}$$

Nach dem Logarithmieren der Gleichung 6 wird erhalten:

$$\ln k = \underbrace{-\frac{E_A}{R}}_{\text{Steigung}} \cdot \frac{1}{T} + \underbrace{\ln A}_{\text{Achsenabschnitt}} \quad (7)$$

### Bestimmung der Ionenstärkeabhängigkeit der Reaktion

Wenn in einer Reaktion die Ionen beteiligt sind, hängt die Geschwindigkeitskonstante von der Ionenstärke  $I$  der Lösung ab (Brönstedt-Gleichung):

$$\lg k = \lg k^0 + \underbrace{2AZ_AZ_B}_{\text{Steigung}} \frac{\sqrt{\frac{I}{c^0}}}{1+B\sqrt{\frac{I}{c^0}}} \quad (8)$$

Hier ist  $I$  - Ionenstärke  $I$ , mol/l;  $c^0$  - Standardkonzentration von 1 mol/l;  $A$  und  $B$  – Konstanten ( $A = 0,509$  und  $B = 1$ );  $z_A z_B$  - Produkt der Ladungszahlen.

Die Ionenstärke kann nach der Gleichung 9 berechnet werden:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (9)$$

$z_i$  - Ladungszahl der Ionensorte  $i$ ;  $c_i$  - Konzentrationen aller Ionen (Neutralsalze werden berücksichtigt), mol/l.

In Abhängigkeit vom Vorzeichen der Ladungen der Reaktanten trägt der aktivierte Komplex eine höhere oder eine niedrigere Ladung als die einzelnen Reaktanten. Bei dem gleichen Vorzeichen der Ladungen wird der aktivierte Komplex mit zunehmender Ionenstärke energetisch stärker begünstigt als die Reaktanten, da er eine höhere Ladung und dichtere Gegenionenwolke hat. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in diesem Fall zu. Das Gegenteil wird wenn die Ladungen der Reaktanten unterschiedliche Vorzeichen haben, deswegen wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit Zunahme der Ionenstärke abnehmen.

### **3. Versuchsdurchführung**

Für den Versuch wird ein Thermometer, ein Thermostat, eine Stoppuhr, ein temperierbares Reaktionsgefäß mit Rührfisch, zwei Reaktionsgläser, 5 Messpipetten (10ml) und eine 20 ml Messpipette verwendet.

#### Experimentelle Bestimmung der Reaktionsordnung

Die in der Tabelle 1<sup>[2]</sup> angegebenen Volumina der Kaliumiodid- und Kaliumchlorid-Lösung werden ins Reagenzglas A pipettiert und im Wasserbad des Thermostaten auf 20°C temperiert. Außerdem wird 5 ml der Natriumthiosulfat-Lösung im Wasserbad in einem Reagenzglas B erwärmt. In Reaktionsgefäß B werden die benötigten Volumina von Kaliumsulfat und Kaliumperoxodisulfat (Tabelle 1<sup>[2]</sup>) mit 4 Tropfen der Stärkelösung mit Hilfe des Magnetfisches kontinuierlich gerührt und auf 20°C temperiert. Wenn die Temperatur erreicht wird, wird Natriumthiosulfat-Lösung in das Reaktionsgefäß hineingegeben. Dann wird schnell der Inhalt des Reaktionsglases A zugegeben und gleichzeitig wird die Stoppuhr gestartet. Die Zeit wird so lange gemessen bis die Lösung von farblos auf blau umschlägt.

### Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante

Der Versuch 2 wird mit den benötigten Volumina von Lösungen (Tabelle 1<sup>[2]</sup>) und 5 ml von Natriumthiosulfat-Lösung bei 15°C, 25°C, 30°C, 35°C wie oben beschrieben durchgeführt.

### Bestimmung der Ionenstärkeabhängigkeit

Das Experiment wird wie experimentelle Bestimmung der Reaktionsordnung durchgeführt. Aber die angegebenen Volumina werden aus der Tabelle 2<sup>[2]</sup> genommen und die Lösungen werden auf 25°C temperiert.

## **4. Auswertung der Messergebnisse**

### Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstante

Zunächst wird die Konzentration des gebildeten Iods ( $\Delta c_{I_2}$ ) aus der Anfangskonzentration des Thiosulfats ( $c_0(S_2O_3^{2-})$ ) berechnet.

Die Anfangskonzentration des Thiosulfat wird am Beispiel des ersten Versuches bestimmt.

Es wurden 5 ml einer  $4 \times 10^{-3}$  M Natriumthiosulfatlösung eingesetzt. Das Endvolumen beträgt 25 ml. Mit Hilfe der Verdünnungsgesetz ( $c_1 V_1 = c_2 V_2$ ) wird die Anfangskonzentration von Natriumthiosulfatlösung bestimmt:

$$c_2 = \frac{c_1 V_1}{V_2} = \frac{0,004 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,005 \text{ l}}{0,025 \text{ l}} = (8 \pm 0,08) \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\Delta c_2 = \frac{\Delta V_{\text{Pipette}}}{V_{\text{Natriumthiosulfat}}} \cdot c_2 = \frac{0,05 \text{ ml}}{5 \text{ ml}} \cdot 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} = 0,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Die umgesetzte Menge an  $I_2$  ( $\Delta c_{I_2}$ ) ist nach der Reaktionsgleichung der Reduktion von  $I_2$  gleich die Hälfte der umgesetzte Menge an der Natriumthiosulfatlösung:

$$\Delta c_{I_2} = 0,5 \cdot c_0(S_2O_3^{2-}) = 0,5 \cdot 0,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} = (4 \pm 0,04) \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\Delta(\Delta c_{I_2}) = \frac{\Delta V_{\text{Pipette}}}{V_{\text{Natriumthiosulfat}}} \cdot \Delta c_{I_2} = \frac{0,05 \text{ ml}}{5 \text{ ml}} \cdot 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} = 0,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Jetzt wird die Anfangsgeschwindigkeit berechnen:

$$r_0 = \frac{\Delta c_{I_2}}{\Delta t} = \frac{4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{70 \text{ s}} = (5,71 \pm 0,178) \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{ls}}$$

$$\Delta r_0 = \left( \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta(\Delta c_{I_2})}{\Delta c_{I_2}} \right) \cdot r_0 = \left( \frac{1 \text{ s}}{70 \text{ s}} + \frac{0,04 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}} \right) \cdot 5,71 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{ls}} = 0,139 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{ls}}$$

Die ermittelten Anfangsgeschwindigkeiten werden in der Tabelle 1 gesammelt.

Tabelle 1: Die erhaltene umgesetzte Menge an Iod und Anfangsgeschwindigkeiten für den Versuchen 1-5

Versuch	$\Delta c_{I_2}$ , mol/l	Zeit t, s	$r_0$ , $\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}}$	$\ln r_0$
1	$4 \cdot 10^{-4}$	70	$(5,71 \pm 0,139) \cdot 10^{-6}$	-12,07
2	$4 \cdot 10^{-4}$	144	$(2,78 \pm 0,047) \cdot 10^{-6}$	-12,79
3	$4 \cdot 10^{-4}$	296	$(1,35 \pm 0,018) \cdot 10^{-6}$	-13,51
4	$4 \cdot 10^{-4}$	100	$(4,00 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$	-12,43
5	$4 \cdot 10^{-4}$	74	$(5,41 \pm 0,127) \cdot 10^{-6}$	-12,13

Für die Bestimmung der Reaktionsordnung werden dann die Konzentrationen der Reaktanten ( $I^-$  und  $S_2O_8^{2-}$ ) mit der Verdünnungsberücksichtigung ausgerechnet und in die Tabelle 2 dargestellt.

Beispielrechnung für den ersten Versuch:

$$c_0(S_2O_8^{2-}) = \frac{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,005 \text{ l}}{0,025 \text{ l}} = (0,02 \pm 0,0004) \text{ mol/l}$$

$$\Delta(c_0(S_2O_8^{2-})) = \frac{\Delta V_{\text{Pipette}}}{V_{\text{Kaliumperoxodisulfat}}} \cdot c_0(S_2O_8^{2-}) = \frac{0,1 \text{ ml}}{5 \text{ ml}} \cdot 0,02 \text{ mol/l} = 0,0004 \text{ mol/l}$$

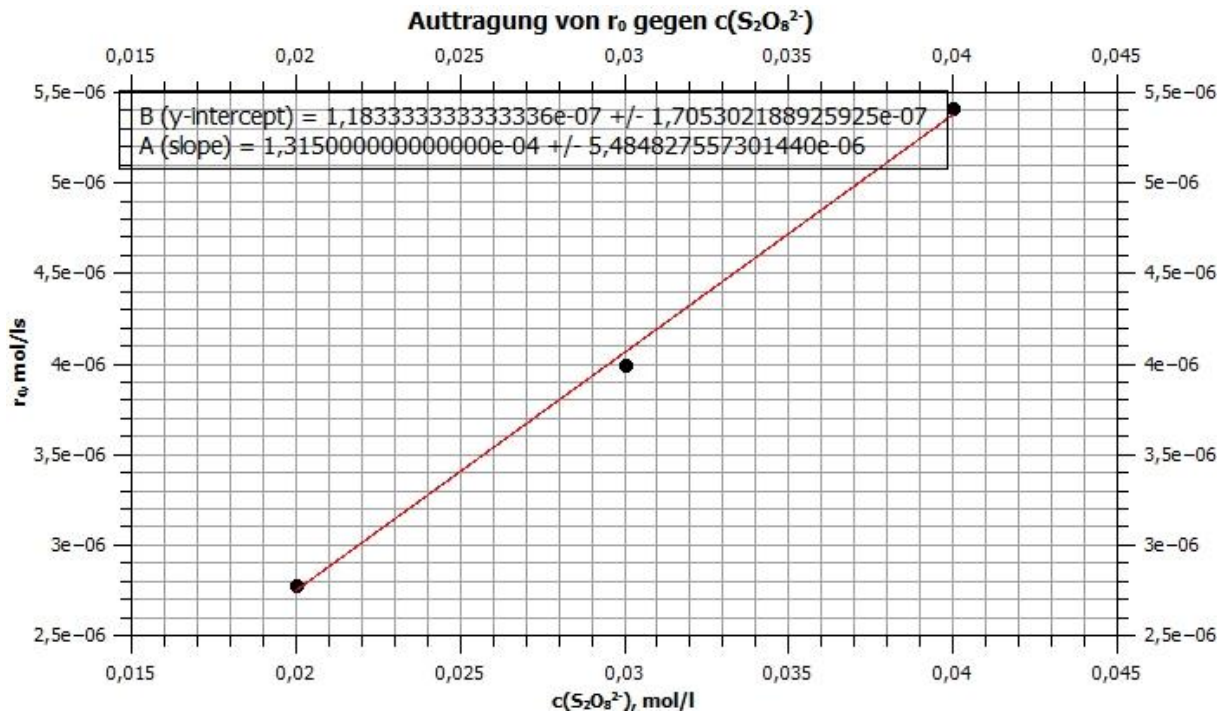
$$c_0(I^-) = \frac{0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,01 \text{ l}}{0,025 \text{ l}} = (0,08 \pm 0,0004) \text{ mol/l}$$

$$\Delta(c_0(I^-)) = \frac{\Delta V_{\text{Pipette}}}{V_{\text{Kaliumiodid}}} \cdot c_0(I^-) = \frac{0,05 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} \cdot 0,08 \text{ mol/l} = 0,0004 \text{ mol/l}$$

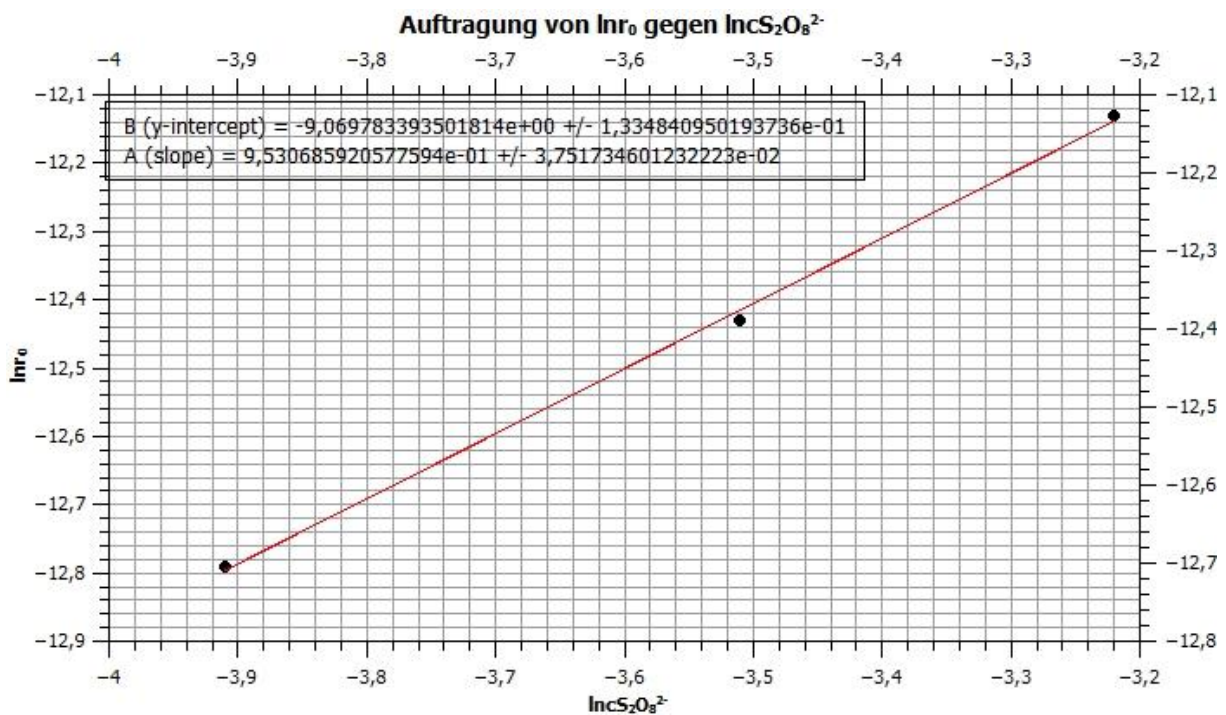
Tabelle 2: Konzentrationen der Reaktanten in den Versuchen 1-5

Versuch	$S_2O_8^{2-}$		$I^-$	
	$c_0$ in mol/l	$\ln c_0$	$c_0$ in mol/l	$\ln c_0$
1	$0,02 \pm 0,0004$	-3,91	$0,08 \pm 0,0004$	-2,53
2	$0,02 \pm 0,0004$	-3,91	$0,04 \pm 0,0004$	-3,22
3	$0,02 \pm 0,0004$	-3,91	$0,02 \pm 0,0004$	-3,91
4	$0,03 \pm 0,0004$	-3,51	$0,04 \pm 0,0004$	-3,22
5	$0,04 \pm 0,0004$	-3,22	$0,04 \pm 0,0004$	-3,22

Für den Versuchen 2, 4 und 5 wird in den Graphen 1-2 die Anfangsgeschwindigkeit  $r_0$  gegen die Peroxodisulfationenkonzentration  $c(S_2O_8^{2-})$  (sowie  $\ln r_0$  gegen  $\ln c_{S_2O_8^{2-}}$ ) aufgetragen.

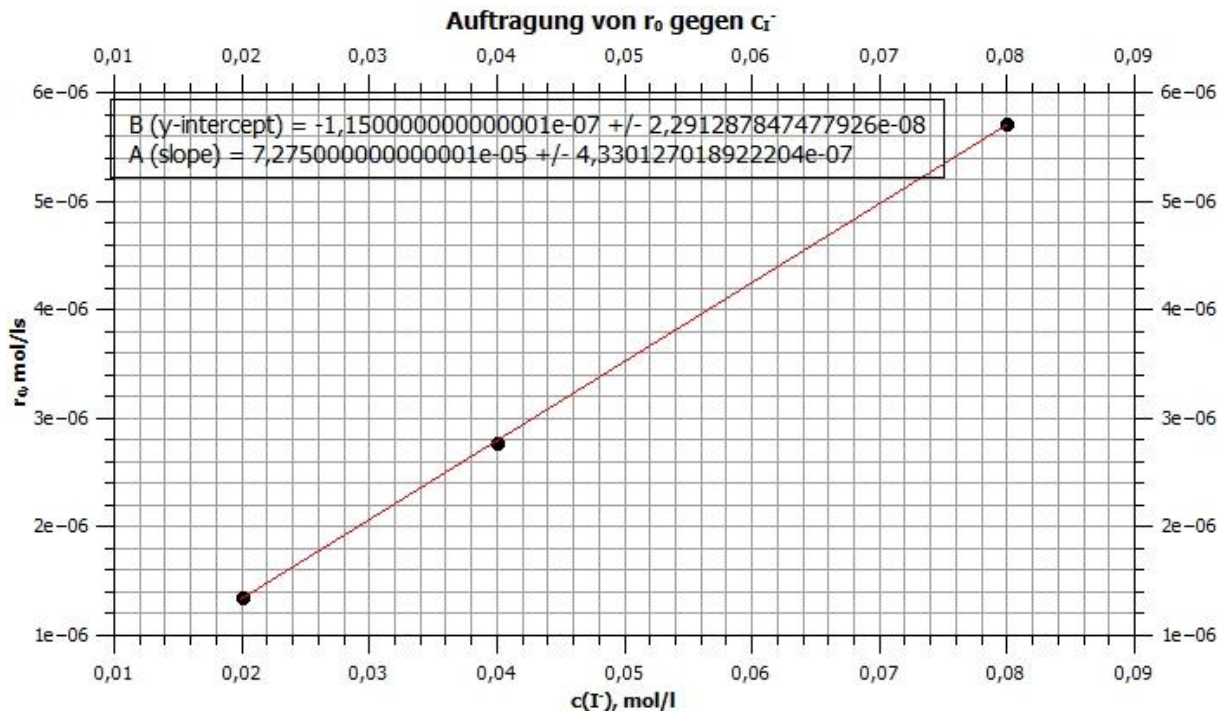


Graph 1: Graphische Auftragung von  $r_0$  gegen  $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$

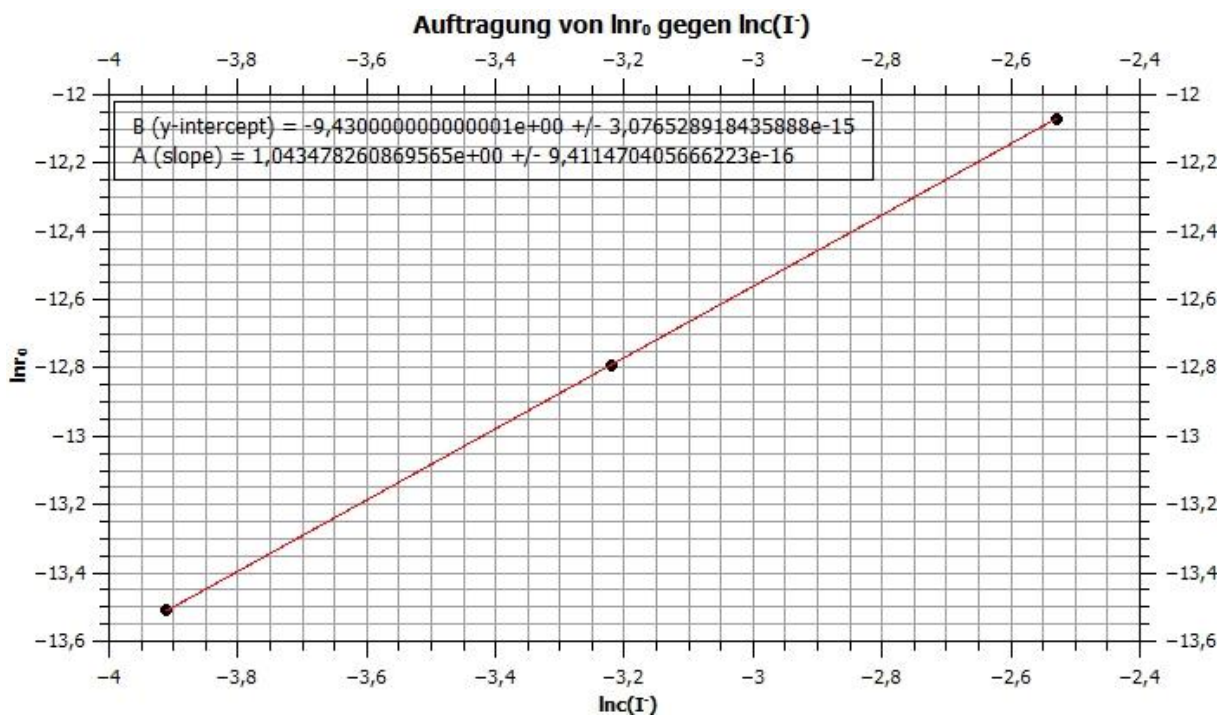


Graph 2: Graphische Auftragung von  $\ln r_0$  gegen  $\ln c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$

Für den Versuchen 1, 2 und 3 wird in Graphen 3-4 die Anfangsgeschwindigkeit  $r_0$  gegen die Iodidionenkonzentration  $c(\text{I}^-)$  (sowie  $\ln r_0$  gegen  $\ln c_{\text{I}^-}$ ) aufgetragen.



Graph 3: Graphische Auftragung von  $r_0$  gegen  $c(I)$



Graph 4: Graphische Auftragung von  $\ln r_0$  gegen  $\ln c(I)$

Aus der graphischen Auftragung von  $\ln r_0$  gegen  $\ln c$  aus der Steigung kann die Teilreaktionsordnung (Gl.4) abgelesen werden (Graphen 2 und 4):



$$n_{S_2O_8^{2-}} = 0,953 \pm 0,038$$

$$n_{I^-} = 1,043 \pm 9,41 \cdot 10^{-16}$$

Die beiden Werte können auf 1 gerundet werden. Somit beträgt die Gesamtreaktionsordnung 2.

Aus den Graphen 1 und 3 ergibt sich als Steigung  $k'$  (Gl.3). Daraus kann die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  und  $k_2$  ausgerechnet werden.

Aus dem Graphen 1:

$$k' = k_1 \cdot c_{I^-}^1 = (1,32 \pm 0,055) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_1 = \frac{1,32 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}{c_{I^-}} = \frac{1,32 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}{0,04 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = (0,0033 \pm 1,82 \cdot 10^{-8}) \frac{\text{l}}{\text{s} \cdot \text{mol}}$$

$$\Delta k = \Delta_{\text{Steigung}} \cdot k = 0,055 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0033 \frac{\text{l}}{\text{s} \cdot \text{mol}} = 1,82 \cdot 10^{-8} \frac{\text{l}}{\text{s} \cdot \text{mol}}$$

Aus dem Graphen 3:

$$k' = k_2 \cdot c_{S_2O_8^{2-}}^1 = (7,28 \pm 0,043) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{7,28 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{c_{S_2O_8^{2-}}} = \frac{7,28 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = (0,0036 \pm 0,15 \cdot 10^{-8}) \frac{\text{l}}{\text{s} \cdot \text{mol}}$$

$$\Delta k = \Delta_{\text{Steigung}} \cdot k = 0,043 \cdot 10^{-5} \cdot 0,0036 \frac{\text{l}}{\text{s} \cdot \text{mol}} = 0,15 \cdot 10^{-8} \frac{\text{l}}{\text{s} \cdot \text{mol}}$$

Dann wird aus  $k_1$  und  $k_2$  ein Mittelwert ausgerechnet:

$$\bar{k} = (0,00345 \pm 0,000212) \frac{\text{l}}{\text{s} \cdot \text{mol}}$$

$$\Delta \bar{k} = \sqrt{(0,0033 - 0,00345)^2 + (0,0036 - 0,00345)^2} = 0,000212$$

Die zugehörige Ionenstärke wird nach der Gleichung 9 berechnet:

Tabelle 3: Ionenkonzentrationen für den ersten Versuch

$c(K^+)$ , mol/l	$c(I^-)$ , mol/l	$c(K^+)$ , mol/l	$c(Cl^-)$ , mol/l	$c(K^+)$ , mol/l	$c(S_2O_8^{2-})$ , mol/l	$c(K^+)$ , mol/l	$c(SO_4^{2-})$ , mol/l	$c(Na^+)$ , mol/l	$c(S_2O_3^{2-})$ , mol/l
0,08	0,08	-	-	0,04	0,02	0,04	0,02	0,0004	0,0008

$$I = \frac{1}{2} \cdot [c(K^+) \cdot 1 + c(I^-) \cdot 1 + c(K^+) \cdot 1 + c(Cl^-) \cdot 1 + c(K^+) \cdot 1 + c(S_2O_8^{2-}) \cdot 4 + c(K^+) \cdot 1 + c(SO_4^{2-}) \cdot 4 + c(Na^+) \cdot 1 + c(S_2O_3^{2-}) \cdot 4] = 0,2018 \text{ mol/l}$$

## Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Zunächst wird für jede Temperatur die zugehörige Anfangsgeschwindigkeit bestimmt und dann die entsprechende Geschwindigkeitskonstante berechnet. Alle Ergebnisse werden in der Tabelle 4 gesammelt.

Beispielrechnung für 14° C (287,15 K):

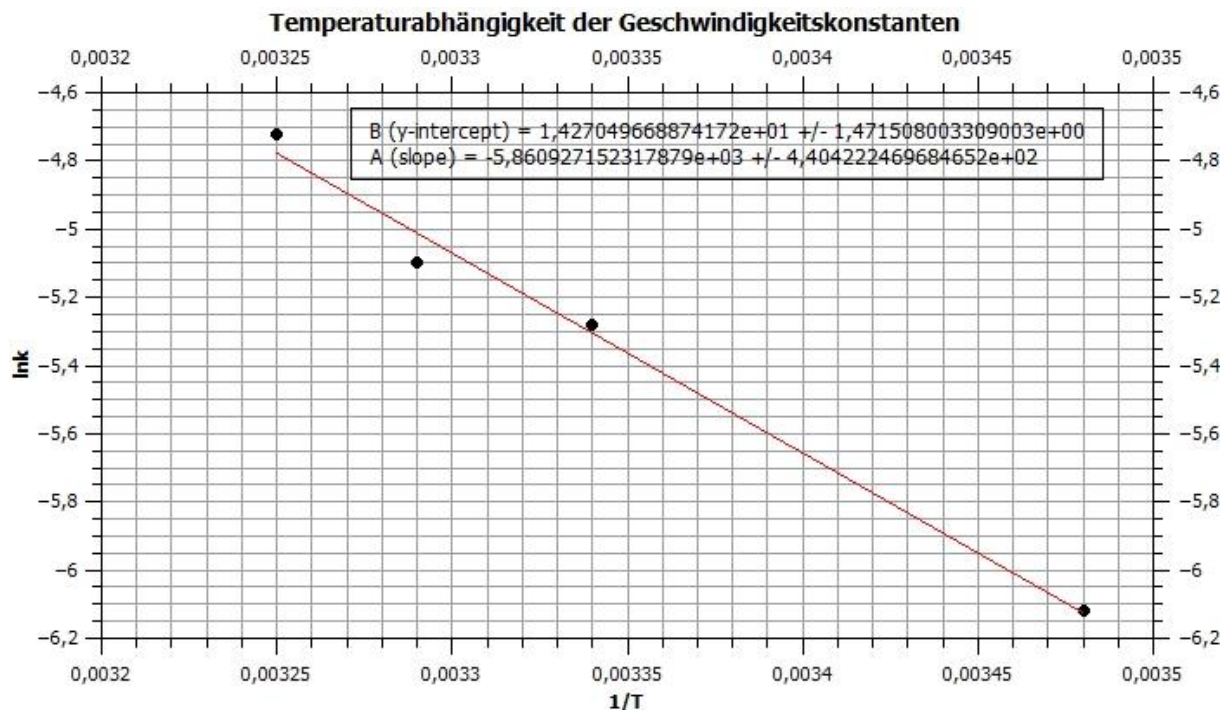
$$r_0 = \frac{\Delta c_{I_2}}{\Delta t} = \frac{4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{225 \text{ s}} = 1,78 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{ls}}$$

$$k = \frac{r_0}{c_0(I^-) \cdot c_0(S_2O_8^{2-})} = \frac{1,78 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l s}}{0,04 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,02 \text{ mol/l}} = 0,0022 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Tabelle 4: Messwerte und berechnete Werte zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit

T in K	1/T in 1/K	t in s	$r_0 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	$k \text{ in } \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	lnk
287,15	0,00348	225	$1,78 \cdot 10^{-6}$	0,0022	-6,12
299,25	0,00334	99	$4,04 \cdot 10^{-6}$	0,0051	-5,28
303,65	0,00329	82	$4,88 \cdot 10^{-6}$	0,0061	-5,10
308,15	0,00325	56	$7,14 \cdot 10^{-6}$	0,0089	-4,72

Danach wird lnk gegen 1/T graphisch dargestellt (Graph 5).



Graph 5: Graphische Auftragung von lnk gegen 1/T

Laut der Gleichung 7 entspricht die Steigung auf dem Graphen 5 den Term  $-\frac{E_A}{R}$ . Daraus kann die Aktivierungsenergie  $E_A$  ermittelt werden:

$$-\frac{E_A}{R} = -5,86 \cdot 10^3 \text{ K}$$

$$E_A = 48720,04 \text{ J/mol} = \mathbf{(48,72 \pm 3,66) \text{ kJ/mol}}$$

$$\Delta E_A = R \cdot \Delta_{\text{Steigung}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 440 \text{ K} = 3658,16 \text{ J/mol} = 3,66 \text{ kJ/mol}$$

Der präexponentielle Faktor A ist dann:

$$\ln(A) = 14,$$

$$A = e^{14,27} = \mathbf{1575368,86} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

$$A_{\text{max}} = e^{(14,27+1,47)} = \mathbf{6851649,61} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

$$A_{\text{min}} = e^{(14,27-1,47)} = \mathbf{362217,45} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

### Bestimmung der Ionenstärkeabhängigkeit der Reaktion

Da das Volumen der Mischlösung in den Versuchen 6-10 größer geworden ist (beträgt jetzt 45 ml), werden die Ionenkonzentrationen umgerechnet (Tabelle 5).

Tabelle 5: Ionenkonzentration für die Versuche 6-10

Versuch	$c(\text{K}^+)$ , mol/l	$c(\text{I}^-)$ , mol/l	$c(\text{K}^+)$ , mol/l	$c(\text{Cl}^-)$ , mol/l	$c(\text{K}^+)$ , mol/l	$c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ , mol/l	$c(\text{K}^+)$ , mol/l	$c(\text{SO}_4^{2-})$ , mol/l	$c(\text{Na}^+)$ , mol/l	$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ , mol/l
6	0,022	0,022	-	-	0,022	0,011	-	-	0,00088	0,00044
7	0,022	0,022	0,013	0,013	0,022	0,011	0,0134	0,0067	0,00088	0,00044
8	0,022	0,022	0,027	0,027	0,022	0,011	0,0312	0,0156	0,00088	0,00044
9	0,022	0,022	0,053	0,053	0,022	0,011	0,0444	0,0222	0,00088	0,00044
10	0,022	0,022	0,067	0,067	0,022	0,011	0,0666	0,0333	0,00088	0,00044

Dann werden die Anfangsgeschwindigkeiten und die Geschwindigkeitskonstanten berechnen und in der Tabelle 6 zusammengefasst.

Beispielrechnung für den 6. Versuch:

$$\Delta c_{\text{I}_2} = 0,5 \cdot c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,5 \cdot 4,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} = 2,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$r_0 = \frac{\Delta c_{I_2}}{\Delta t} = \frac{2,22 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{335 \text{ s}} = 6,63 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{ls}}$$

$$k = \frac{r_0}{c_0(I^-) \cdot c_0(S_2O_8^{2-})} = \frac{6,63 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l s}}{0,022 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,011 \text{ mol/l}} = 0,00274 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Jetzt werden die zugehörigen Ionenstärken bestimmt und in die Tabelle 6 eingetragen.

Beispielrechnung für den Versuch Nr. 6:

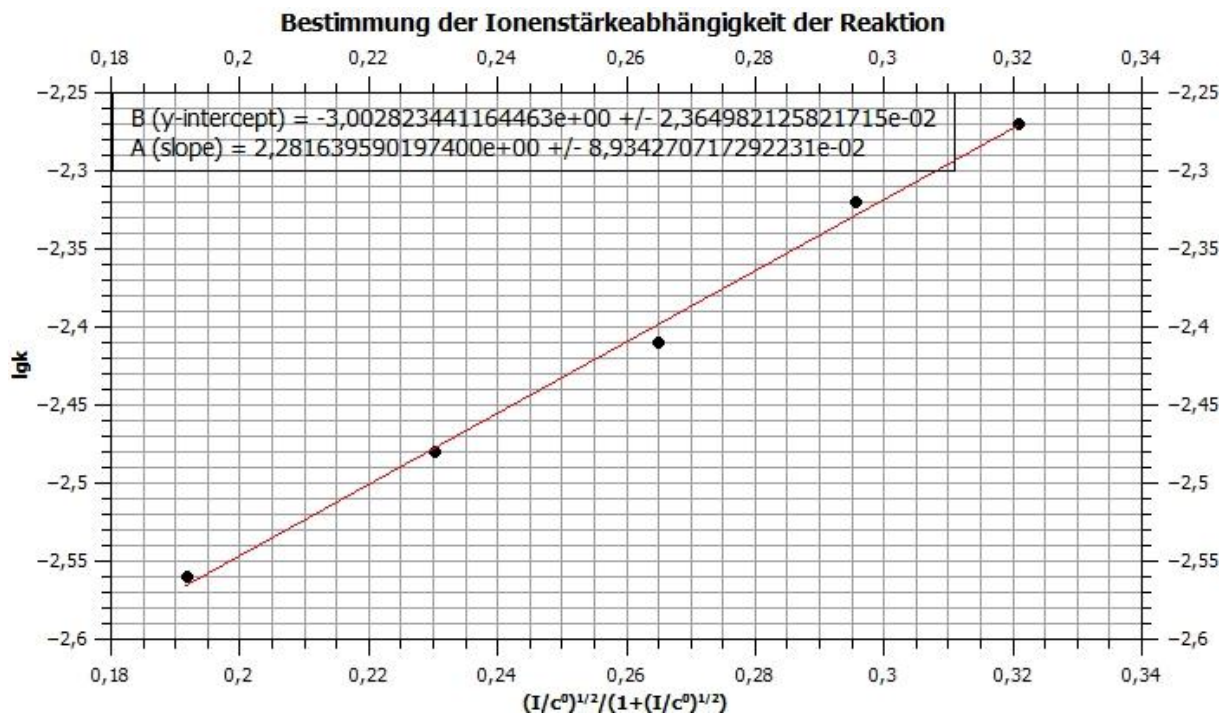
$$I = \frac{1}{2} \cdot [c(K^+) \cdot 1 + c(I^-) \cdot 1 + c(K^+) \cdot 1 + c(Cl^-) \cdot 1 + c(K^+) \cdot 1 + c(S_2O_8^{2-}) \cdot 4 + c(K^+) \cdot 1 + c(SO_4^{2-}) \cdot 4 + c(Na^+) \cdot 1 + c(S_2O_3^{2-}) \cdot 4] = \frac{1}{2} [0,022 + 0,022 + 0 + 0 + 0,022 + 4 \cdot 0,011 + 0 + 0 + 0,00088 + 4 \cdot 0,00044] = 0,0563 \text{ mol/l}$$

Tabelle 6: Messwerte und berechnete Werte zur Bestimmung der Ionenstärkeabhängigkeit

Versuch	$c_0(S_2O_8^{2-})$ in mol/l	$c_0(I^-)$ in mol/l	t in s	$r_0$ , mol/l s	k in $\frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	lgk	I in mol/l	$\frac{\sqrt{\frac{I}{c^0}}}{1 + \sqrt{\frac{I}{c^0}}}$
6	0,011	0,022	335	$6,63 \cdot 10^{-7}$	0,00274	-2,56	0,0563	0,1918
7	0,011	0,022	275	$8,07 \cdot 10^{-7}$	0,00333	-2,48	0,0894	0,2302
8	0,011	0,022	234	$9,49 \cdot 10^{-7}$	0,00392	-2,41	0,1301	0,2651
9	0,011	0,022	191	$11,62 \cdot 10^{-7}$	0,00480	-2,32	0,1759	0,2955
10	0,011	0,022	171	$12,98 \cdot 10^{-7}$	0,00536	-2,27	0,2232	0,3209

Schließlich werden die ausgerechneten Werte von lgk gegen

$\frac{\sqrt{\frac{I}{c^0}}}{1 + \sqrt{\frac{I}{c^0}}}$  graphisch dargestellt (Graph 6).



Graph 6: Graphische Auftragung von  $\lg k$  gegen  $\frac{\sqrt{\frac{I}{c^0}}}{1 + \sqrt{\frac{I}{c^0}}}$

Dann wird das Produkt der Ladungszahlen  $z_{AZB}$  sowie die Geschwindigkeitskonstante bei der unendlich verdünnten Lösungen  $k^0$  aus der Steigung bestimmt werden:

$$2A_{Z_{AZB}} = 2,28$$

$$z_{AZB} = \frac{2,28}{2A} = \frac{2,28}{2 \cdot 0,509} = (2,24 \pm 0,2)$$

$$\Delta z_{AZB} = z_{AZB} \cdot \Delta_{\text{Steigung}} = 2,24 \cdot 0,089 = 0,2$$

Das Produkt der Ladungszahlen muss gleich 2 sein, da in der Reaktion nur 2 Stoffe miteinander reagiert haben. Der praktisch ermittelte Wert stimmt mit dem theoretischen Wert im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

$k^0$  lässt sich aus dem Achsenabschnitt bestimmen:

$$\lg k^0 = -3,00$$

$$k^0 = 10^{-3,00} = 0,001 \frac{l}{s \cdot mol}$$

$$k_{max}^0 = 10^{-3,00+0,0236} = 1,056 \cdot 10^{-3} \frac{l}{s \cdot mol}$$

$$k_{min}^0 = 10^{-3,00-0,0236} = 0,947 \cdot 10^{-3} \frac{l}{s \cdot mol}$$

## Zusammenfassung

Die ermittelten Werte werden in der Tabelle 7 gesammelt.

Tabelle 7: Die praktisch ermittelten Werte

<u>Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstante</u>	
Die Teilreaktionsordnungen und die gesamtreaktionsordnung	$n_{S_2O_8^{2-}} = 0,953 \pm 0,038$ $n_{I^-} = 1,043 \pm 9,41 \cdot 10^{-16}$ $n_{gesamt} \cong 2$
Die Geschwindigkeitskonstante (k)	$k = (0,00345 \pm 0,000212) \frac{l}{s \cdot mol}$
<u>Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten</u>	
Die Aktivierungsenergie ( $E_A$ )	$E_A = (48,72 \pm 3,66) \text{ kJ/mol}$
Der präexponentielle Faktor A	$A = 1575368,86 \frac{L}{mol \cdot s}$ $A_{max} = 6851649,61 \frac{L}{mol \cdot s}$ $A_{min} = 362217,45 \frac{L}{mol \cdot s}$
<u>Bestimmung der Ionenstärkeabhängigkeit der Reaktion</u>	
Das Produkt der Ladungszahlen ( $z_{AZB}$ )	$z_{AZB} = (2,24 \pm 0,2)$
Die Geschwindigkeitskonstante bei der unendlich verdünnten Lösungen ( $k^0$ )	$k^0 = 0,001 \frac{l}{s \cdot mol}$ $k_{max}^0 = 1,056 \cdot 10^{-3} \frac{l}{s \cdot mol}$ $k_{min}^0 = 0,947 \cdot 10^{-3} \frac{l}{s \cdot mol}$

## Quellen

[1] P. W. Atkins: Physikalische Chemie. 4. Auflage, Wiley-VCH 1996. Kapitel 22 „Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen“, Abschnitte 2 und 3

[2] Praktikumsskript; Versuch Ioduhr – Oxidation von Iodid mit Peroxodisulfat; **WS 2015**; TU-Berlin, S. 1-8