

Versuch K3 - Kinetische Analyse

Aufgabe:

1. Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich I^- , H_2O_2 und H^+ sowie der Geschwindigkeitskonstante k für die Oxidation von I^- mit H_2O_2 .

Stichworte zur Vorbereitung:

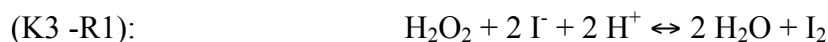
- Geschwindigkeitsgleichung
- Reaktionen erster Ordnung
- Reaktionen zweiter Ordnung
- Analyse kinetischer Ergebnisse

Literaturhinweise:

- Wedler : Kap. 1.5
- Atkins : Kap. 25

Grundlagen:

In diesem Versuch soll die Reaktionsordnung der in saurer Lösung (pH: 1-6) nach der Reaktionsgleichung (K3 -R1) ablaufenden Oxidation von Iodid mit Wasserstoffperoxid untersucht werden.



Für die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in schwach saurer Lösung wurde gefunden:

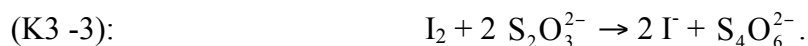
$$(K3 -1): \quad \frac{d[I_2]}{d[t]} = k \cdot [I^-] \cdot [H_2O_2].$$

Man lässt die Reaktion ablaufen, bis ein definierter Umsatz $\Delta[I_2]$ erreicht ist, und misst die dazu notwendige Zeit Δt .

Für die Reaktionsgeschwindigkeit kann in guter Näherung angesetzt werden:

$$(K3 -2): \quad \frac{d[I_2]}{d[t]} \approx \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}.$$

Um einen definierten Umsatz zu erhalten, wird zur Lösung eine bekannte Menge $Na_2S_2O_3$ gegeben, welche das gebildete Iod wieder zum Iodid reduziert:



Die Reduktion der Iods durch Thiosulfat verläuft sehr viel schneller als die Oxidation von I^- durch Wasserstoffperoxid und ohne dass Nebenreaktionen, wie z.B. die direkte Oxidation von $S_2O_3^{2-}$ durch H_2O_2 , störend wirken. Die Oxidation von $S_2O_3^{2-}$ durch H_2O_2 erfolgt also ausschließlich indirekt, d.h. über I^- als Katalysator (schönes Beispiel einer Katalysatorwirkung!). Ist die vorgegebene Menge $Na_2S_2O_3$ verbraucht, so ergibt im Überschuss gebildetes Iod mit zugesetzter Stärke eine Blaufärbung der Lösung. Diese Farbreaktion ist so empfindlich, dass der dafür notwendige Iodüberschuß vernachlässigbar klein ist. Der bis zur Zeit der Blaufärbung Δt erzielte Umsatz ist nach Gleichung (K 6-3):

$$(K3 -4): \quad \Delta[I_2] = 0.5 [S_2O_3^{2-}]_0 \quad \text{Index 0: Anfangskonzentration (t = 0)}$$

Durch den Zusatz des Thiosulfates bleibt $[I^-]$ konstant; denn verbrauchtes I^- wird praktisch sofort zurückgebildet. $[H^+]$ bleibt durch Pufferung konstant; H_2O_2 wird im Überschuß zugegeben, so dass auch seine Konzentration annähernd konstant bleibt. Statt der Konzentrationen können also in Gleichung (K 6-1) die Anfangskonzentrationen eingesetzt werden, und man erhält:

$$(K3 -5): \quad k = \frac{0.5 \cdot [S_2O_3^{2-}]_0}{[I^-]_0 \cdot [H_2O_2]_0 \cdot \Delta t}$$

Bestimmung der Reaktionsordnung

Für die Geschwindigkeitsgleichung wird angesetzt:

$$(K3 -6): \quad \frac{d[I_2]}{dt} \equiv v = k \cdot [H_2O_2]^{n_{H_2O_2}} \cdot [I^-]^{n_{I^-}} \cdot [H^+]^{n_{H^+}}$$

Hält man innerhalb einer Versuchsreihe die Konzentration zweier Reaktanden von Versuch zu Versuch konstant und variiert die des dritten, so ergeben sich aus Gleichung (K3 -6) drei Gleichungen zur Ermittlung der gesuchten Reaktionsordnungen (die Indizes 1, 2 und 3 sind die Nummern der drei Versuchsreihen):

$$(K3 -7): \quad v = k \cdot [I^-]_1^{n_{I^-}} \cdot [H^+]_1^{n_{H^+}} \cdot [H_2O_2]_1^{n_{H_2O_2}} \equiv k_1 \cdot [H_2O_2]_1^{n_{H_2O_2}}$$

$$(K3 -8): \quad v = k \cdot [H_2O_2]_2^{n_{H_2O_2}} \cdot [H^+]_2^{n_{H^+}} \cdot [I^-]_2^{n_{I^-}} \equiv k_2 \cdot [I^-]_2^{n_{I^-}}$$

$$(K3 -9): \quad v = k \cdot [H_2O_2]_3^{n_{H_2O_2}} \cdot [I^-]_3^{n_{I^-}} \cdot [H^+]_3^{n_{H^+}} \equiv k_3 \cdot [H^+]_3^{n_{H^+}}$$

Statt der Konzentrationen können in den Gleichungen (K3 -7) bis (K3 -9) die Anfangskonzentrationen eingesetzt werden (vgl. Grundlagen). Logarithmiert man noch, ergibt sich für die reinen Zahlenwerte der Größen in zueinander passenden Einheiten:

$$(K3 -10): \quad \lg[v] = n_{H_2O_2} \cdot \lg[[H_2O_2]_0] + \lg[k_1]$$

$$(K3 -11): \quad \lg[v] = n_{I^-} \cdot \lg[[I^-]_0] + \lg[k_2]$$

$$(K3 -12): \quad \lg[v] = n_{H^+} \cdot \lg[[H^+]_0] + \lg[k_3]$$

Versuchsaufbau und -durchführung:

Die Apparatur besteht aus einem an einen Thermostaten angeschlossenen doppelwandigen Gefäß und einem Magnetrührer.

1. Thermostaten einschalten, Versuchstemperatur (25°C) am Kontaktthermometer einstellen.
2. Folgende Lösungen werden benötigt:
Lösung 1: 50ml 0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 50ml 0.4M KI + 20ml 1%-ige Stärkelösung auf 500ml auffüllen
Lösung 2: 20ml 1M H_2O_2 + 100ml Pufferlösung pH = 4.45 auf 200ml auffüllen
Lösung 3a: 5ml 1M H_2O_2 + 50ml Pufferlösung pH = 4.45
Lösung 3b: 10ml 1M H_2O_2 + 50ml Pufferlösung pH = 4.45
Lösung 3c: 20ml 1M H_2O_2 + 50ml Pufferlösung pH = 4.45 jeweils auf 100ml auffüllen
Lösung 4a: 10ml 0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 5ml 0.4M KI
Lösung 4b: 10ml 0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 10ml 0.4M KI
Lösung 4c: 10ml 0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 20ml 0.4M KI jeweils + 5ml 1%-ige Stärkelösung und auf 100ml auffüllen
Lösung 5a: 50ml Pufferlösung pH = 3.72 + 10ml 1M H_2O_2
Lösung 5b: 50ml Pufferlösung pH = 4.45 + 10ml 1M H_2O_2
Lösung 5c: 50ml Pufferlösung pH = 4.80 + 10ml 1M H_2O_2 jeweils auf 100ml auffüllen

3.

Versuchsreihe	vorlegen	zugeben	Variation
1	1	3a 3b 3c	$[\text{H}_2\text{O}_2]$
2	2	4a 4b 4c	$[\text{I}^-]$
3	1	5a 5b 5c	$[\text{H}^+]$

Jeweils 50ml der Lösungen 1 bzw. 2 werden in das auf 25°C temperierte Reaktionsgefäß pipettiert. Jeweils 50ml der Lösungen 3a bis 5c werden in ein trockenes Becherglas gegeben (Pipette!) und im Bad des Thermostaten temperiert. Wenn beide Lösungen die gleiche Temperatur haben, wird der Inhalt des Becherglases in das Reaktionsgefäß gegeben. Wenn die Hälfte der Lösung eingeflossen ist, wird eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Anschließend wird die Zeit bis zur Blaufärbung der Lösung bestimmt.

Hinweise zur Auswertung:

1. Die Konzentrationen der Reaktanden während der Teilversuche werden vor Versuchsbeginn berechnet und in das Meßblatt eingetragen.
2. Da H_2O_2 -Lösungen nur mäßig haltbar sind, kann der Gehalt des $1\text{m H}_2\text{O}_2$ variieren. Der Faktor der Lösung ist ggf. am Versuchsplatz angegeben und wird bei der Auswertung berücksichtigt.
3. Für jede der drei Versuchsreihen wird in einem Diagramm $\lg[v]$ gegen $\lg[c]$ aufgetragen. Die aus dem Anstieg der Geraden erhaltenen Reaktionsordnungen werden auf ganze Zahlen gerundet. k wird aus k_1 , k_2 und k_3 berechnet.

Literaturwerte:

- French J.Phys. Chem. 32,408 (1928)
- Bray, Z.für PC 54 (1906) S485