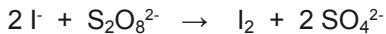


Übungsaufgaben: Kinetik der Oxidation von Iodid mit Peroxodisulfat

Peroxodisulfat-Ionen $S_2O_8^{2-}$ sind ein starkes Oxidationsmittel. Sie oxidieren z.B. Iodid zu Iod gemäß folgender summarischer Reaktionsgleichung:



Die Kinetik dieser Reaktion wurde bei 40°C untersucht, indem die Konzentrationen beider beteiligten Spezies, also Iodid und Peroxodisulfat, systematisch variiert wurden. Durch Zusatz einer konstanten Menge Thiosulfat wurde zu Anfang der Reaktion eine konstante Menge Iod abgefangen. Die Blaufärbung der zugesetzten Stärke durch freies Iod trat daher in jedem Versuchsdurchgang erst ein, nachdem eine Iod-Konzentration von $\Delta c(I_2) = 10^{-4} \text{ mol/l}$ durch Peroxodisulfat bereits produziert worden war.

Die folgende Tabelle gibt die Konzentrationswerte sowie die ermittelte Zeit Δt bis zum Einsetzen der Färbung wieder:

Nr.	$c(I^-)$ [mol/l]	$c(S_2O_8^{2-})$ [mol/l]	$\Delta c(I_2)$ [mol/l]	Δt [s]	v [mol/l·s]
1	0,001	0,003	0,0001	48	
2	0,002	0,003	0,0001	25	
3	0,003	0,003	0,0001	17	
4	0,004	0,003	0,0001	13	
5	0,005	0,003	0,0001	10	
6	0,003	0,001	0,0001	68	
7	0,003	0,002	0,0001	30	
8	0,003	0,003	0,0001	17	
9	0,003	0,004	0,0001	12	
10	0,003	0,005	0,0001	9	

a) Bestimmen Sie die Reaktionsgeschwindigkeiten v .

b) Tragen Sie die Reaktionsgeschwindigkeiten jeweils als Funktion der variierten Ionen-Konzentration in einem Diagramm auf und leiten Sie die Form des Geschwindigkeitsgesetzes der Reaktion daraus ab.

c) Folgender Mechanismus wird für die Reaktion vorgeschlagen:

- (1) $S_2O_8^{2-} \rightarrow 2 [SO_4^{\bullet-}]$ Peroxodisulfat zerfällt in zwei Radikal-Anionen
- (2) $[SO_4^{\bullet-}] + I^- \rightarrow I^{\bullet} + SO_4^{2-}$ Sulfat-Anionen und Iod-Radikale bilden sich
- (3) $2 I^{\bullet} \rightarrow I_2$ Iod-Radikale kombinieren zu Iod-Molekülen

Entscheiden Sie anhand der Daten, welcher der Teilschritte der geschwindigkeitsbestimmende (also der langsamste) Schritt ist.

d) Bei deutlich tieferen Temperaturen werden die folgenden Daten experimentell ermittelt:

Nr.	$c(I^-)$ [mol/l]	$c(S_2O_8^{2-})$ [mol/l]	$\Delta c(I_2)$ [mol/l]	Δt [s]	v [mol/l·s]
1	0,001	0,003	0,0001	242	
2	0,002	0,003	0,0001	251	
3	0,003	0,003	0,0001	232	
4	0,004	0,003	0,0001	247	
5	0,005	0,003	0,0001	263	
6	0,003	0,001	0,0001	709	
7	0,003	0,002	0,0001	349	
8	0,003	0,003	0,0001	232	
9	0,003	0,004	0,0001	181	
10	0,003	0,005	0,0001	147	

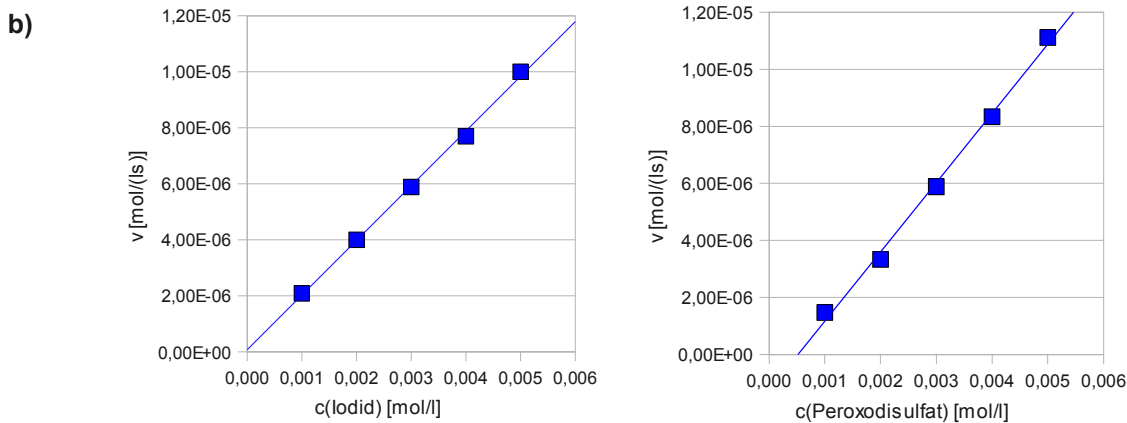
Welche Rückschlüsse lässt dies auf den Ablauf des in Teil (c) vorgeschlagenen Mechanismus zu?

Lösungen:

Kinetik der Oxidation von Iodid mit Peroxodisulfat

a)

Nr.	$c(I^-)$ [mol/l]	$c(S_2O_8^{2-})$ [mol/l]	$\Delta c(I_2)$ [mol/l]	Δt [s]	v [mol/l/s]
1	0,001	0,003	0,0001	48	2,08E-06
2	0,002	0,003	0,0001	25	4,00E-06
3	0,003	0,003	0,0001	17	5,88E-06
4	0,004	0,003	0,0001	13	7,69E-06
5	0,005	0,003	0,0001	10	1,00E-05
6	0,003	0,001	0,0001	68	1,47E-06
7	0,003	0,002	0,0001	30	3,33E-06
8	0,003	0,003	0,0001	17	5,88E-06
9	0,003	0,004	0,0001	12	8,33E-06
10	0,003	0,005	0,0001	9	1,11E-05



Beide Auftragungen zeigen eine lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der jeweiligen Konzentration. Daher sind die Exponenten beider Konzentrationen im Geschwindigkeitsgesetz gleich 1:

$$v = k \cdot c^1(S_2O_8^{2-}) \cdot c^1(I^-) = k \cdot c(S_2O_8^{2-}) \cdot c(I^-)$$

c) Schritt 2 ist der langsamste und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, weil in das Geschwindigkeitsgesetz die Konzentrationen von Iodid- und Peroxodisulfationen linear eingehen. Das bedeutet, dass im langsamsten Schritt ein Iodid-Ion und ein Peroxodisulfat-Ion miteinander reagieren müssen. Dies geschieht in Schritt 2, nachdem die Peroxodisulfat-Ionen in Schritt 1 schnell in Radikale zerfallen sind. An allen anderen Schritten ist jeweils nur eine Spezies, also Iodid oder Sulfat, beteiligt, nicht jedoch beide.

d)

Nr.	$c(I^-)$ [mol/l]	$c(S_2O_8^{2-})$ [mol/l]	$\Delta c(I_2)$ [mol/l]	Δt [s]	v [mol/l/s]
1	0,001	0,003	0,0001	242	4,13E-07
2	0,002	0,003	0,0001	251	3,98E-07
3	0,003	0,003	0,0001	232	4,31E-07
4	0,004	0,003	0,0001	247	4,05E-07
5	0,005	0,003	0,0001	263	3,80E-07
6	0,003	0,001	0,0001	709	1,41E-07
7	0,003	0,002	0,0001	349	2,87E-07
8	0,003	0,003	0,0001	232	4,31E-07
9	0,003	0,004	0,0001	181	5,52E-07
10	0,003	0,005	0,0001	147	6,80E-07

Bei tieferer Temperatur ist die Geschwindigkeit praktisch nicht mehr von der Iodid-Ionen-Konzentration abhängig, während sie nach wie vor linear von der Konzentration der Peroxodisulfat-Ionen abhängt. Das bedeutet, dass am langsamsten Schritt des Reaktionsmechanismus jetzt nur noch Peroxodisulfat-Ionen beteiligt sind, aber keine Iodid-Ionen mehr. Im Hinblick auf den vorgeschlagenen Mechanismus bedeutet dies, dass nun Schritt 1 der langsamste Schritt ist. Offensichtlich geschieht der thermisch induzierte Zerfall des Peroxodisulfats in zwei Radikale bei tieferen Temperaturen deutlich langsamer.