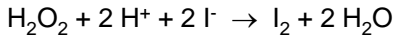


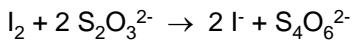
Übungsaufgaben Kinetik & Energetik chemischer Reaktionen

1. Die Kinetik der Oxidation von Iodid zu Iod mit Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid oxidiert Iodid-Ionen zu Iod in wässriger Lösung gemäß folgender Reaktion:



Zur Untersuchung der Reaktionskinetik werden Wasserstoffperoxid- und Iodid-Lösung zusammen mit Thiosulfatlösung gemischt. Das Thiosulfat fängt entstehendes Iod so lange ab, bis das Thiosulfat verbraucht ist:



Danach zeigt Stärkelösung durch Blaufärbung das gebildete Iod an. Die Lösungen werden mit folgenden Ausgangskonzentrationen c_0 eingesetzt:

$$c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1 \text{ mol/l}, \quad c_0(\text{I}^-) = 0,1 \text{ mol/l}, \quad c_0(\text{H}^+) = 0,1 \text{ mol/l}, \quad c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,005 \text{ mol/l}$$

Folgende Reaktionsmischungen werden bei 20°C angesetzt und die Zeit bis zur Blaufärbung gemessen:

Nr.	V(I ⁻) [ml]	V(H ₂ O ₂) [ml]	V(H ⁺) [ml]	V(S ₂ O ₃ ²⁻) [ml]	V(H ₂ O) [ml]	c(I ⁻) [mol/l]	c(H ₂ O ₂) [mol/l]	c(H ⁺) [mol/l]	c(S ₂ O ₃ ²⁻) [mol/l]	Zeit t [s]
1	50	2	20	20	8					58
2	50	4	20	20	6					32
3	50	6	20	20	4					21
4	50	8	20	20	2					16
5	50	10	20	20	0					12
6	40	10	20	20	10					15
7	30	10	20	20	20					21
8	20	10	20	20	30					34
9	10	10	20	20	40					66
10	30	10	10	20	30					20,5
11	30	10	30	20	10					20
12	30	10	40	20	0					19,5

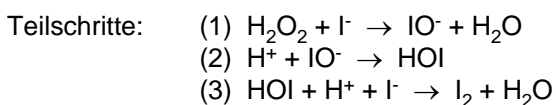
In der Tabelle zeigt die farbliche Hinterlegung an, welche Komponente systematisch verändert wird: Wasserstoffperoxid (gelb), Iodid (orange) oder Säure (rot).

a) Vervollständigen Sie die Tabelle, indem Sie die effektiven Konzentrationen der einzelnen Komponenten berechnen.

b) Verwenden Sie den Kehrwert der Zeit t als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit und tragen Sie die Messpunkte für die drei variierten Komponenten jeweils in einem v - c -Diagramm ein.

c) Leiten Sie aus Ihren Daten ein Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion her.

d) Für die Reaktion wird der folgende Mechanismus vorgeschlagen. Ist dieser mit Ihren Daten vereinbar? Welcher wäre ggf. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Begründen Sie.



Übungsaufgaben Kinetik & Energetik chemischer Reaktionen

2. Die Energetik der Oxidation von Iodid zu Iod mit Wasserstoffperoxid

Betrachtet sei weiterhin die folgende Reaktion: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

a) Aus temperaturabhängigen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt man eine Aktivierungsenergie von $E_A = 31 \text{ kJ/mol}$ für die Reaktion.

Wie ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Geschwindigkeit v_0 bei 20°C , wenn man die Reaktion bei 5°C , 10°C , 40°C und 80°C durchführt?

b) Ermitteln Sie aus den tabellierten Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H$ die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ der Reaktion für die molare Umsetzung unter Standardbedingungen.

c) Für die experimentelle Bestimmung der Reaktionsenthalpie soll die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Iodid in Gegenwart von Säure in einem Kalorimeter durchgeführt werden. Skizzieren Sie einen möglichen Versuchsaufbau für ein hierfür geeignetes Kalorimeter.

d) Die Experimente werden nun am Kalorimeter durchgeführt. Die Ausgangstemperatur (für Apparatur und Reaktionsgemisch) ist stets 20°C . Bei der Kalibrierung werden 100 ml Wasser mit 60°C verwendet und eine Temperaturänderung auf $T = 24,9^\circ\text{C}$ gemessen.

Anschließend wird folgendes Reaktionsgemisch untersucht: 25 ml 2 M H_2O_2 -Lösung, 25 ml 2 M H_2SO_4 und 50 ml 2 M KI -Lösung. Man findet eine Endtemperatur von $23,1^\circ\text{C}$.

Bestimmen Sie daraus den experimentellen Wert für die molare Reaktionsenthalpie. Verwenden Sie dazu nur C_{App} aus der Kalibrierung.

e) Bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie in Aufgabenteil (d) finden Sie eine Abweichung zum theoretischen Wert. Der Hauptgrund dafür ist, dass ein Teil der Reaktionswärme dazu geführt hat, dass sich das Reaktionsgemisch ebenfalls von 20°C auf $23,1^\circ\text{C}$ erwärmt hat. Dies ist aber in der Wärmekapazität der Apparatur C_{App} aus der Kalibrierung nicht enthalten.

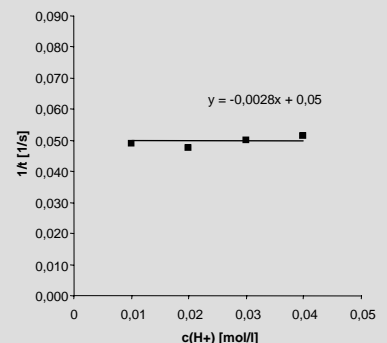
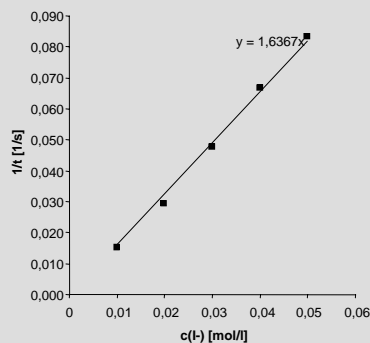
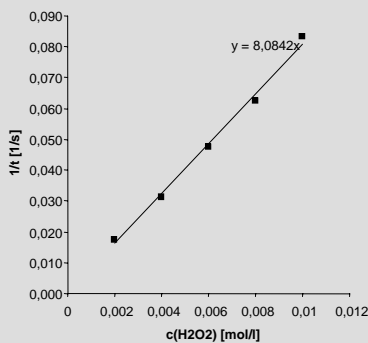
Welchen Wert erhalten Sie für die Reaktionsenthalpie, wenn Sie das Reaktionsgemisch in der Berechnung berücksichtigen?

1. Die Kinetik der Oxidation von Iodid zu Iod mit Wasserstoffperoxid

a) Vervollständigen Sie die Tabelle, indem Sie die effektiven Konzentrationen der einzelnen Komponenten berechnen.

Nr.	V(I-) [ml]	V(H ₂ O ₂) [ml]	V(H ⁺) [ml]	V(S ₂ O ₃ ²⁻) [ml]	V(H ₂ O) [ml]	V _{ges} [ml]	c(I-) [mol/l]	c(H ₂ O ₂) [mol/l]	c(H ⁺) [mol/l]	c(S ₂ O ₃ ²⁻) [mol/l]	Zeit t [s]	1/t [1/s]
1	50	2	20	20	8	100	0,05	0,002	0,02	0,001	58	0,017
2	50	4	20	20	6	100	0,05	0,004	0,02	0,001	32	0,031
3	50	6	20	20	4	100	0,05	0,006	0,02	0,001	21	0,048
4	50	8	20	20	2	100	0,05	0,008	0,02	0,001	16	0,063
5	50	10	20	20	0	100	0,05	0,01	0,02	0,001	12	0,083
6	40	10	20	20	10	100	0,04	0,01	0,02	0,001	15	0,067
7	30	10	20	20	20	100	0,03	0,01	0,02	0,001	21	0,048
8	20	10	20	20	30	100	0,02	0,01	0,02	0,001	34	0,029
9	10	10	20	20	40	100	0,01	0,01	0,02	0,001	66	0,015
10	30	10	10	20	30	100	0,03	0,01	0,01	0,001	20,5	0,049
11	30	10	30	20	10	100	0,03	0,01	0,03	0,001	20	0,050
12	30	10	40	20	0	100	0,03	0,01	0,04	0,001	19,5	0,051

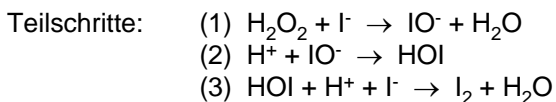
b) Verwenden Sie den Kehrwert der Zeit t als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit und tragen Sie die Messpunkte für die drei variierten Komponenten jeweils in einem v-c-Diagramm ein.



c) Leiten Sie aus Ihren Daten ein Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion her.

$v \sim c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{I}^-)$. Von $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ und $c(\text{I}^-)$ ist die Geschwindigkeit jeweils linear abhängig, d.h. sie treten mit dem Exponenten 1 im Geschwindigkeitsgesetz auf. Von $c(\text{H}^+)$ hängt die Geschwindigkeit nicht ab, der Exponent ist hier also 0.

d) Für die Reaktion wird der folgende Mechanismus vorgeschlagen. Ist dieser mit Ihren Daten vereinbar? Welcher wäre ggf. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Begründen Sie.



Der Reaktionsmechanismus ist mit den experimentellen Daten vereinbar, wenn man annimmt, dass Schritt (1) der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Denn hier treten die beiden Komponenten, von denen die Reaktionsgeschwindigkeit abhängt (s.o.) mit den entsprechenden Vorfaktoren (nämlich jeweils 1) auf. Die Schritte 2 und 3, an denen die Säure beteiligt ist, dürfen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflussen, weil die Säurekonzentration im Geschwindigkeitsgesetz nicht auftritt. Diese Schritte müssen also im Vergleich zu (1) wesentlich schneller ablaufen.

2. Die Energetik der Oxidation von Iodid zu Iod mit Wasserstoffperoxid

a) Aus temperaturabhängigen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt man eine Aktivierungsenergie von $E_A = 31 \text{ kJ/mol}$ für die Reaktion. Wie ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Geschwindigkeit v_0 bei 20°C , wenn man die Reaktion bei 5°C , 10°C , 40°C und 80°C durchführt?

T [°C]	T [K]	exp(-EA/RT)	v
5	278,15	1,51E-06	0,50 · v ₀
10	283,15	1,91E-06	0,64 · v ₀
20	293,15	2,99E-06	1,00 · v ₀
40	313,15	6,74E-06	2,25 · v ₀
80	353,15	2,60E-05	8,68 · v ₀

Aus dem „Temperaturfaktor“ $e^{-E_A/RT}$, in den die Aktivierungsenergie eingeht, lässt sich die Veränderung von v mit der Temperatur berechnen. Zur Beantwortung der Frage bildet man also das Verhältnis dieses Faktors bei höherer bzw. niedrigerer Temperatur zum Faktor bei 20°C . Dieses Verhältnis gibt an, wie sich v verändert. Die Tabelle oben zeigt, dass die Reaktion bei 80°C etwa 8,68mal so schnell abläuft wie bei 20°C und dass sie bei 5°C gerade noch halb so schnell abläuft.

b) Ermitteln Sie aus den tabellierten Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H$ die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ der Reaktion für die molare Umsetzung unter Standardbedingungen.

Iodid (aq)	-55 kJ/mol
H ₂ O ₂ (aq)	-188 kJ/mol
H ⁺ (aq)	0 kJ/mol
H ₂ O	-286 kJ/mol
<u>Iod (aq)</u>	<u>62 kJ/mol</u>
$\Delta_R H$	-212 kJ/mol

c) Für die experimentelle Bestimmung der Reaktionsenthalpie soll die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Iodid in Gegenwart von Säure in einem Kalorimeter durchgeführt werden. Skizzieren Sie einen möglichen Versuchsaufbau für ein hierfür geeignetes Kalorimeter.

Siehe Aufbau Ihres Experiments zur Bestimmung der Neutralisationsenthalpie.

d) Die Experimente werden nun am Kalorimeter durchgeführt. Die Ausgangstemperatur (für Apparatur und Reaktionsgemisch) ist stets 20°C . Bei der Kalibrierung werden 100 ml Wasser mit 60°C verwendet und eine Temperaturänderung auf $T = 24,9^\circ\text{C}$ gemessen. Anschließend wird folgendes Reaktionsgemisch untersucht: 25 ml 2 M H₂O₂-Lösung, 25 ml 2 M H₂SO₄ und 50 ml 2 M KI-Lösung. Man findet eine Endtemperatur von $23,1^\circ\text{C}$. Bestimmen Sie daraus den experimentellen Wert für die molare Reaktionsenthalpie. Verwenden Sie dazu nur C_{App} aus der Kalibrierung.

Kalibrierung		Messung, nur C _{App} berücksichtigt		exp. Umsatz	
T1	20 °C	T1	20 °C		
V2	100 ml	T2	20 °C		0,05 molar
T2	60 °C	T _{mix}	23,1 °C	<u>molare Enthalpie</u>	
T _{mix}	24,9 °C	$\Delta_R H$	-9293 J	$\Delta_R H$	-186 kJ/mol
C _{app}	2998 J/K				

e) Bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie in Aufgabenteil (d) finden Sie eine Abweichung zum theoretischen Wert. Der Hauptgrund dafür ist, dass ein Teil der Reaktionswärme dazu geführt hat, dass sich das Reaktionsgemisch ebenfalls von 20°C auf $23,1^\circ\text{C}$ erwärmt hat. Dies ist aber in der Wärmekapazität der Apparatur C_{App} aus der Kalibrierung nicht enthalten. Welchen Wert erhalten Sie für die Reaktionsenthalpie, wenn Sie das Reaktionsgemisch in der Berechnung berücksichtigen?

Messung, Reaktionsgemisch berücksichtigt				<u>molare Enthalpie</u>	
T1	20 °C				
T2	20 °C				
T _{mix}	23,1 °C				
V1	100 ml	Reaktionsvolumen (Wasser)			
Q1	-1297 J	durch Reaktionsgemisch aufgenommene Wärme			
<u>Q2</u>	<u>-9293 J</u>	durch Apparatur aufgenommene Wärme (-> C _{app})		$\Delta_R H$	-212 kJ/mol
$\Delta_R H$	-10591 J	Summe aufgenommene Wärme			