

EXPERIMENT 3

Kinetische studie van een reactie

DEEL 1

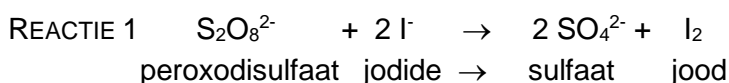
Bepaling van de snelheidsconstante bij kamertemperatuur

1.1 INLEIDING

De **reactiesnelheid** van een chemische reactie hangt onder meer af van de concentratie van de reagerende stoffen en van de temperatuur

(zie cursus alg. chemie: 'wet van de massawerking'. Voor een reactie $a A + b B + \dots \rightarrow$ die plaats vindt in homogeen, verdund midden en verloopt volgens een éénstapsmechanisme is $v = k [A]^a [B]^b \dots$ waarbij de reactieconstante of snelheidsconstante k o.a. afhankelijk is van T)

In deel 1 wordt bij kamertemperatuur de snelheidsconstante van de onderstaande reactie (REACTIE 1) bepaald. Hiertoe volgen we de concentraties van de reagerende stoffen in functie van de tijd:



Deze reactie is eerder traag, zodat het mogelijk is de verandering van de concentraties tijdens het experiment te volgen.

Door REACTIE 1 in een **overmaat jodide** (I^-) te laten verlopen, zal zijn snelheid enkel afhankelijk zijn van de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -concentratie. Hierdoor gedraagt de reactie zich als een eerste orde reactie; men noemt zo'n reactie dan ook een **pseudo-eerste orde reactie**. Bijgevolg geldt hier:

$$v = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = - \frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} \quad (3.1)$$

hierbij is k = de snelheidsconstante
 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ = de concentratie van het peroxodisulfaat op tijdstip t
 t = de tijd

Vgl. (3.1) kan na integratie geschreven worden als:

$$\ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - k t \quad (3.2)$$

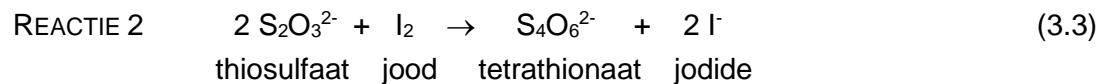
waarbij $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ = de beginconcentratie van het peroxodisulfaat

Als men $\ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ uitzet in functie van t , levert dit een dalende rechte op, met als richtingscoëfficiënt $(-k)$.

Om de snelheidsconstante k te bepalen, moet de concentratie van het $S_2O_8^{2-}$ gekend zijn in functie van de tijd. Omdat het kleurloze peroxodisulfaat niet zonder meer continu kan gemeten worden, wordt dit via een elegante omweg, met tussenpozen, bepaald.

Dit gaat als volgt:

Bij het reagerend mengsel van REACTIE 1 wordt een **welgekende kleine hoeveelheid thiosulfaat** ($S_2O_3^{2-}$) gevoegd. Dit thiosulfaat zal reageren met het jood dat ontstaat uit REACTIE 1:



Dit is een zéér snelle reactie.

Het in REACTIE 2 ontstane jodide zal zich voegen bij het reeds in overmaat in de oplossing aanwezige jodide. De jodide concentratie in het mengsel blijft dus echt constant: het zal de snelheid van REACTIE 1 niet beïnvloeden.

Wanneer de kleine hoeveelheid toegevoegd thiosulfaat via REACTIE 2 is opgebruikt wordt deze reactie onmogelijk: het jood dat nu nog via REACTIE 1 gevormd wordt, kan niet meer wegreageren.

Het ontstaan van jood in deze oplossing kunnen we op een klassieke manier heel duidelijk zichtbaar maken, namelijk door zetmeelindicator toe te voegen. Het jood krijgt dan een diep-blauwe kleur.

Omdat we weten hoeveel thiosulfaat we hadden toegevoegd, zullen we op het moment dat de diep-blauwe kleur verschijnt nauwkeurig weten hoeveel jood er tot dan werd gevormd, en daaruit hoeveel peroxodisulfaat er tot dan is weggereageerd.

We meten de **tijd** tussen het begin van de reactie en de plotse kleuromslag.

Nadat op deze manier werd gemeten na hoeveel tijd een eerste hoeveelheid peroxodisulfaat wegreageerde, wordt er een **nieuwe, welgekende hoeveelheid thiosulfaat** bij het reactiemengsel gevoegd. De oplossing zal terug ontkleuren omdat het tot dan gevormde jood weer zal wegreageren volgens REACTIE 2. Wanneer ook dit nieuw toegevoegde thiosulfaat is opgebruikt, zal weer een kleuromslag worden waargenomen van kleurloos naar diep-blauw.

We meten weer de **tijd** die nodig was tussen het **begin van de reactie** en deze **tweede plotse kleuromslag**.

Deze ganse procedure wordt steeds herhaald.

1.2 UITVOERING

Bereid volgende oplossingen (als er niet genoeg aanwezig is). De eerste twee oplossingen zijn gemeenschappelijk met proef 5. Na gebruik dek je de maatkolven af met parafilm.

- 500 mL ongeveer 10% KI-oplossing.

Omdat deze concentratie niet nauwkeurig gekend moet zijn, kan je ongeveer 50 g KI afwegen, rechtstreeks overbrengen in de donkerbruine fles (van 500 cm³) en aanvullen met gedeïoniseerd water.

Van deze oplossing heb je tijdens deze proef een kleine 200 cm³ nodig.

- zetmeeloplossing.

Deze oplossing heeft een beperkte houdbaarheid.

Breng in een beker ongeveer 100 mL gedeïoniseerd water aan de kook. Weeg ondertussen ongeveer 1 g zetmeel af. Breng het zetmeel in het kokende water, roer even en laat nog kort nakoken.

Na even wachten (om een beetje te laten afkoelen) giet je de oplossing in de speciale druppelfles.

- 500 mL 0,0500 M Na₂S₂O₈-oplossing of K₂S₂O₈-oplossing.

Deze concentratie moet nauwkeurig gekend zijn; werk dus met analytische balans en maatkolf. Vermeld naar goede gewoonte op de maatkolf de concentratie tot op 4 beduidende cijfers, alsook de bereidingsdatum en jullie namen (ev. initialen).

Van deze oplossing zal je tijdens de proef eveneens een kleine 200 cm³ verbruiken.

Vermeld in je verslag de concentratie van de gebruikte oplossing. Er is namelijk veel kans dat die niet exact 0,0500 M bedraagt.

- 250 mL 0,1000 M Na₂S₂O₃-oplossing, die **ook 5 % KI** bevat.

De thiosulfaatconcentratie moet nauwkeurig gekend zijn, de KI-concentratie benaderend. Vermeld ook hier de nodige gegevens op de maatkolf.

Vermits hier geen echt analytisch werk wordt verricht, mag de standaardisatie van de thiosulfaatoplossing achterwege gelaten worden.

Van deze oplossing zal je tijdens de proef hoogstens 100 cm³ verbruiken.

Vermeld in je verslag de concentratie van de gebruikte oplossing, die allicht lichtjes zal afwijken van 0,1000 M.

Let op: bij proef 5 is er ook een 0,1000 M Na₂S₂O₃-oplossing in gebruik, maar die bevat geen 5 % KI.

Vul de buret met thiosulfaatoplossing. Hoewel dat normaal niet hoeft, is het bij deze proef gemakkelijk als je de buret vult tot aan de nulstreep.

Breng in een (droge) erlenmeyer 25,00 cm³ van de Na₂S₂O₈-oplossing of K₂S₂O₈-oplossing en een vijftal druppels zetmeelindicator.

Breng een magnetisch vliedertje in de oplossing en zet de erlenmeyer op de magnetische roerder.

In de tabel hieronder staan een aantal toegevoegde volumes thiosulfaatoplossing vermeld. Dat zijn benaderende volumes, waar je je kan op richten. Je hoeft je hier niet strikt aan te houden: in de praktijk noteer je het volume dat je hebt toegevoegd in de voorziene kolom.

Voeg 25,00 cm³ van de KI-oplossing toe **EN** start de chronometer op het moment dat de KI-oplossing in de peroxodisulfaat-oplossing begint te vloeien. Ogenblikkelijk wordt de kleur van jood zichtbaar.

Voeg ongeveer 3,0 cm³ oplossing uit de buret toe aan de erlenmeyer. De oplossing wordt kleurloos. Na even wachten wordt de oplossing plots weer blauw-zwart.

Noteer de tijd van deze kleuromslag, **zonder de chronometer te stoppen**.

Voeg ongeveer $2,0 \text{ cm}^3$ toe uit de buret (dus tot een totaal volume van ongeveer $5,0 \text{ cm}^3$). Hierdoor wordt de oplossing kleurloos.

Noteer opnieuw de (totaal)tijd van kleuromslag naar diep-blauw.

Herhaal dit nog een aantal keer met de toegevoegde volumes uit de tabel.

totaal volume $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -opl. (mL)	tijdstip kleuromslag (s)
0,0	0
3,0	
5,0	
7,0	
9,0	
11,0	
12,0	
13,0	
14,0	
15,0	
15,5	
16,0	
16,5	
17,0	
17,5	
18,0	
18,5	
19,0	
19,5	
20,0	
20,5	
21,0	
21,5	
22,0	
22,5	
23,0	
23,5	
24,0	

1.3 RESULTATEN EN VERWERKING

Stel in Excel een tabel op met volgende kolommen:

- tot. vol. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -opl. (mL)
- tot. tijd (s)
- tot. aantal mmol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- aantal mmol $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ weg
- aantal mmol $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ over
- tot. vol. (mL)
- $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (mmol/mL)
- $\ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$

De eerste rij in deze tabel komt overeen met tijd 0.

Denk er aan dat op elk moment het totaal volume van de reactieoplossing gelijk is aan
 het volume $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -oplossing (nl. 25,00 cm³)
 + het volume KI-oplossing (nl. 25,00 cm³)
 + het **totaal** volume $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -oplossing (3,0 cm³; 5,0 cm³; 7,0 cm³; 9,0 cm³; ...).

De druppeltjes zetmeelindicatoroplossing kan je verwaarlozen.

Maak een grafiek van $\ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ in functie van de tijd.

Vermeld op de grafiek de vergelijking van de best passende rechte en de correlatiecoëfficiënt.

Bepaal hieruit de snelheidsconstante bij kamertemperatuur.

Noteer de kamertemperatuur.

1.4 ONZEKERHEIDSANALYSE

Let op het aantal beduidende cijfers (**ook en vooral in de Excel-tabellen**).

Voer bij de berekening van de best passende rechte ook een onzekerheidsanalyse uit. Dit stelt je in staat om een onzekerheid te schatten op de bekomen snelheidsconstante.

DEEL 2:

Verband tussen de snelheidsconstante en de temperatuur; berekening van de activeringsenergie

2.1 INLEIDING

In het tweede deel van het experiment wordt de invloed van de temperatuur op de reactiesnelheid nagegaan, waarbij ook de activeringsenergie wordt berekend.

Svante August ARRHENIUS (1859-1927) legde het verband tussen de snelheidsconstante en de temperatuur:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.4)$$

waar k = de snelheidsconstante
 A = een constante (de frequentiefactor)
 E_a = de activeringsenergie
 R = de gasconstante
 T = de temperatuur

Na logaritmeren kan vergelijking 3.4 geschreven worden als:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.5)$$

Anderzijds kan vergelijking 3.2 ook worden geschreven als:

$$k t = \ln \left(\frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{[S_2O_8^{2-}]} \right) \quad (3.6)$$

Als we in een aantal proeven de beginconcentratie peroxodisulfaat steeds gelijk nemen en telkens dezelfde fractie laten wegreageren, mogen we $\ln \left(\frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{[S_2O_8^{2-}]} \right)$ als een constante 'B' beschouwen. Bijgevolg geldt:

$$k t = B \quad (3.7)$$

Vergelijking 3.7 leert dat de tijd t die nodig is om een bepaalde fractie van de reactie te vervolledigen, wanneer de reactie (met dezelfde beginconcentratie) bij verschillende temperaturen opgaat, omgekeerd evenredig is met de snelheidsconstante. Uit vergelijking 3.7 volgt:

$$\ln k = \ln B - \ln t \quad (3.8)$$

Substitutie van vergelijking 3.8 in vergelijking 3.5 geeft:

$$\ln B - \ln t = \ln A - \frac{E_a}{R T} \quad (3.9)$$

of

$$\ln t = (\ln B - \ln A) + \frac{E_a}{R T} \quad (3.10)$$

of

$$\ln t = \text{constante} + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3.11)$$

Als men $\ln t$ uitzet in functie van $1/T$ levert dit een stijgende rechte op met als richtingscoëfficiënt E_a/R . Hieruit kan dan E_a worden bepaald.

Bij dit deel van de proef zal, bij verschillende temperaturen, maar bij dezelfde beginconcentratie, worden gemeten hoelang het duurt alvorens eenzelfde hoeveelheid peroxodisulfaat is weggereageerd. Om te weten dat er juist een bepaalde hoeveelheid peroxodisulfaat is weggereageerd zal, zoals in het eerste deel, telkens eenzelfde welgekende hoeveelheid thiosulfaat aan het reactiemengsel worden toegevoegd. De plotse kleuromslag van kleurloos naar diep-blauw zal aangeven dat er exact een welbepaalde hoeveelheid peroxodisulfaat is weggereageerd.

2.2 UITVOERING

Breng het thermostaatbad op ongeveer 25,0 °C.

Breng er twee erlenmeyers in aan door middel van statief en klem.

Breng in de eerste erlenmeyer

25,00 cm³ 10% KI-oplossing **EN**

5,00 cm³ 0,1000 M Na₂S₂O₃-oplossing (die ook 5 % KI bevat),

en in de tweede erlenmeyer

25,00 cm³ 0,0500 M Na₂S₂O₈-oplossing **EN**

wat zetmeelindicator (enkele druppels).

Wacht ongeveer tien minuten tot alles op temperatuur is.

Lees de juiste temperatuur in de eerste erlenmeyer af met een thermometer.

Giet snel de inhoud van de eerste erlenmeyer in de tweede (niet omgekeerd!) en start daarbij de chronometer.

Noteer de tijd tot het mengsel overgaat naar diep-blauw.

Herhaal dit alles bij temperaturen van ongeveer 30,0; 35,0; 40,0 en 45,0 °C en ook op kamertemperatuur (dus zonder thermostaatbad).

2.3 RESULTATEN EN VERWERKING

Stel in Excel een tabel op met volgende kolommen:

T (K)	1/T (K ⁻¹)	t (s)	ln t
-------	------------------------	-------	------

Zet (ln t) uit in functie van 1/T.

Vermeld de vergelijking van de best passende rechte en de correlatiecoëfficiënt.

Bereken hieruit de activeringsenergie.

2.4 ONZEKERHEIDSANALYSE

Let op het aantal beduidende cijfers (**ook en vooral in de Excel-tabellen**).

Voer bij de berekening van de best passende rechte ook een onzekerheidsanalyse uit. Dit stelt je in staat om een onzekerheid te schatten op de bekomen activeringsenergie.