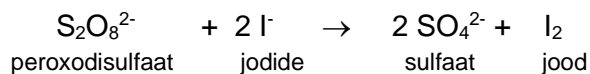


## Kennismaking met Fysicochemie – Kinetiek

Het doel van het experiment dat jullie zullen uitvoeren, is het **bepalen van de snelheidsconstante van onderstaande reactie**:



Deze reactie is eerder traag, zodat ze tijdens het experiment kan gevolgd worden.

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

$$v = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = - \frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} \quad (1)$$

hierbij is  $k$  = de snelheidsconstante

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

$t$  = de tijd

Vgl. (1) kan na integratie geschreven worden als:

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

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  $(-k)$ .**

De concentratie van het (kleurloze)  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  wordt gevolgd in functie van de tijd (met tussenpozen) via een elegante omweg. Bij het reagerend mengsel wordt een welgekende kleine hoeveelheid thiosulfaat ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) gevoegd. Dit thiosulfaat zal reageren met het jood dat ontstaat uit de bestudeerde reactie volgens volgende reactie:



Dit is een zéér snelle reactie.

Het 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 de bestudeerde reactie niet beïnvloeden.

Wanneer de kleine hoeveelheid toegevoegd thiosulfaat is opgebruikt, kan het jood dat in de bestudeerde reactie ontstaat 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 donkere kleur.

Omdat we weten hoeveel thiosulfaat we hadden toegevoegd, zullen we op het moment dat de donkere 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 weggereageerde, 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.

Wanneer ook dit nieuw toegevoegde thiosulfaat is opgebruikt, zal weer een kleuromslag worden waargenomen van kleurloos naar donker.

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.

## Veiligheid:

Stof	Formule	H & P-codes	GVS
kaliumjodide	KI	/	/
zetmeel	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	/	/
natriumthiosulfaat	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	/	/
natriumpersulfaat	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	H272: kan brand bevorderen; oxideren H302: schadelijk bij inslikken H315: veroorzaakt huidirritatie H317: Kan een allergische huidreactie veroorzaken H319: veroorzaakt ernstige oogirritatie H334: Kna bij inademing allergie- of astmasymptomen of ademhalingsmoeilijkheden veroorzaken H335: Kan irritatie van de luchtwegen veroorzaken P220: van kleding, brandbare stoffen verwijderd houden/bewaren P261 Inademing van stof vermijden P280 beschermende handschoenen dragen P305+351+338 Bij contact met de ogen: voorzichtig afspoelen met water gedurende een aantal minuten; contactlenzen verwijderen, indien mogelijk; blijven spoelen P342+311 Bij ademhalings symptomen: antigifcentrum of arts raadplegen	Xn:Schadelijk F: brandbaar O: oxiderend

## Achtergrondinformatie eerste orde reacties:

Eerste orde reacties zijn reacties waarbij slechts 1 concentratiefactor voorkomt in de snelheidsuitdrukking.

$$v = k [A] = - \frac{d[A]}{dt} \quad (4)$$

Wiskundig kan men dan volgend verband afleiden tussen de concentratie op een bepaald ogenblik [A] en de beginconcentratie [A]<sub>0</sub>.

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k t \quad (5)$$

Zetten we dus  $\ln [A]$  uit tegenover  $t$ , dan vinden we bij een eerste orde reactie een rechtlijnig verband. De richtingscoëfficiënt van de rechte =  $-k$ .

We kunnen eveneens afleiden dat volgende relatie geldt:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k t} \quad (6)$$

De concentratie van A daalt dus exponentieel in functie van de tijd. De snelheid waarmee [A] daalt, hangt af van de waarde van  $k$ . Na verloop van een zekere tijd, de halfwaardetijd of  $T_{1/2}$ , wordt de concentratie gelijk aan de helft van de beginconcentratie. Voor een eerste orde reactie is de relatie tussen  $k$  en  $T_{1/2}$ :

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (7)$$

Merk op dat de halfwaardetijd bij een eerste orde reactie onafhankelijk is van de beginconcentratie.

De snelheidsconstante is afhankelijk van de temperatuur. Svante August ARRHENIUS (1859-1927) leidde volgende relatie af:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (8)$$

hierbij is

- A = constante afhankelijk van de beschouwde reactie (de frequentiefactor)
- $E_a$  = de activeringsenergie van de reactie
- R = de molaire gasconstante
- T = de temperatuur

## Kennismaking met Fysicochemie – Kinetiek: uitbreiding

Bij de uitbreiding wordt de **invloed van de temperatuur op de reactiesnelheid** nagegaan, en wordt de **activeringsenergie berekend**.

Praktisch betekent dit dat bij verschillende temperaturen, maar bij dezelfde beginconcentratie, gemeten wordt hoelang het duurt alvorens eenzelfde hoeveelheid peroxodisulfaat ( $S_2O_8^{2-}$ ) is weggereageerd. Om te weten dat er juist een bepaalde hoeveelheid peroxodisulfaat ( $S_2O_8^{2-}$ ) is weggereageerd zal, zoals in het eerste deel, telkens eenzelfde welgekende hoeveelheid thiosulfaat ( $S_2O_3^{2-}$ ) aan het reactiemengsel worden toegevoegd. De plotse kleuromslag van kleurloos naar diep-blauw zal aangeven dat er exact een welbepaalde hoeveelheid peroxodisulfaat ( $S_2O_8^{2-}$ ) is weggereageerd.

Na logaritmeren kan vergelijking (8) geschreven worden als:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R T} \quad (9)$$

Anderzijds kan vergelijking (2) ook worden geschreven als:

$$k t = \ln \left( \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{[S_2O_8^{2-}]} \right) \quad (10)$$

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:

$$k t = B \quad (11)$$

Vergelijking (11) 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 (11) volgt:

$$\ln k = \ln B - \ln t \quad (12)$$

Substitutie van vergelijking (12) in vergelijking (9) geeft:

$$\ln B - \ln t = \ln A - \frac{E_a}{R T} \quad (13)$$

of

$$\ln t = (\ln B - \ln A) + \frac{E_a}{R T} \quad (14)$$

of

$$\ln t = \text{constante} + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (15)$$

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.

## Werkwijze experiment: uitbreiding

- 1) Breng in **erlenmeyer A** 25 mL KI oplossing (met maatcilinder afmeten)  
+  
5,00 mL  $S_2O_3^{2-}$  – oplossing (met pipet/peer afmeten)
- 2) Breng in **erlenmeyer B** enkele druppels zetmeeloplossing  
+  
25,00 mL  $S_2O_8^{2-}$  – oplossing (met pipet/peer afmeten)
- 3) Breng de twee erlenmeyers op de gewenste temperatuur. Maak hierbij indien nodig gebruik van de waterbaden.  
Indien mogelijk wordt de proef uitgevoerd bij kamertemperatuur, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C en 45°C.  
Vraag vooraf welke temperatuur gewenst wordt.
- 4) Wacht enkele minuten tot beide erlenmeyers zich bij dezelfde (gewenste) temperatuur bevinden.  
Lees de temperatuur af
- 5) Giet snel de inhoud van erlenmeyer A in erlenmeyer B (niet omgekeerd!) en start de chronometer.
- 6) Noteer de tijd tot het mengsel overgaat naar diep blauw / bruin.
- 7) Ruim alles op.
- 8) Breng alle gegevens in op het rekenblad (Excel) op één van de daartoe voorziene computers.
- 9) Noteer het voorschrift van de best passende rechte en  $R^2$ :  
voorschrift rechte: .....,  $R^2 = \dots\dots\dots$
- 10) Vul de waarde voor de richtingscoëfficiënt in op de voorziene plaats op het rekenblad.



De activeringsenergie bedraagt: ..... kJ/mol

