

REAKTIONSKINETIK: OXIDATION VON SCHWEFLIGER SÄURE (H_2SO_3) ZU SCHWEFELSÄURE (H_2SO_4)

HINTERGRUND: ENTSTEHUNG VON SAUREM REGEN
ASSISTENTEN: KATHARINA SODNIKAR (KATHARINA.SODNIKAR@USYS.ETHZ.CH)
TAYLOR NELSON (TAYLOR.NELSON@USYS.ETHZ.CH)
MARKUS SCHMITT (MARKUS.SCHMITT@USYS.ETHZ.CH)

INHALT

1. EINLEITUNG	0
2. REAKTIONSKINETIK	2
3. VERSUCHSANLEITUNG	3
4. AUSWERTUNG	5
5. TESTATBEDINGUNGEN	6
6. ANHANG	6
7. LITERATUR	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

1. Einleitung

1.1. Ziele des Versuchs

Die Theorie der Reaktionskinetik wird auf ein konkretes Beispiel angewendet. Dabei soll erlernt werden, wie Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten und Aktivierungsenergien bestimmt werden.

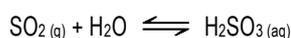
Innerhalb des Theorieteils wird auch auf die Umweltproblematik des „sauren Regens“ eingegangen. Insbesondere werden Entstehung des sauren Regens und Auswirkung auf das System Umwelt besprochen.

1.2. Saurer Regen

Der natürliche pH-Wert von Regen beträgt ungefähr 5.7. Durch industrielle Emissionen kann dieser pH-Wert gesenkt werden. Man spricht von „saurem Regen“. Bei der Entstehung von „saurem Regen“ spielt die Chemie des Schwefels eine Schlüsselrolle:

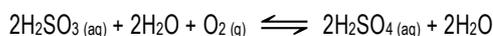
In fossilen Brennstoffen (Erdöl, Erdgas, Kohle etc.) sind immer auch kleine Mengen Schwefel enthalten. Bei ihrer Verbrennung entsteht Schwefeldioxid (SO_2), welches in die Atmosphäre entweicht. Dort führen zwei Folgereaktionen zur Säurebildung.

- 1) Schwefeldioxid aus der Luft reagiert mit Wasser, wobei schweflige Säure (H_2SO_3) gebildet wird:



Dieser Vorgang findet vor allem dort statt, wo die Grenzfläche zwischen Luft und Wasser besonders gross ist – in den Wassertropfen von Wolken und Nebel.

- 2) S(IV) (wie in SO_2 , H_2SO_3) wird dann in den Wassertropfen zu S(VI) (wie in Schwefelsäure, H_2SO_4) durch verschiedene Oxidantien wie O_2 , H_2O_2 , O_3 und Hydroxylradikale ($\cdot\text{OH}$) oxidiert.



Da schweflige Säure (H_2SO_3) eine relativ schwache Säure ist ($\text{pK}_a(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1.9$; $\text{pK}_a(\text{HSO}_3^-) = 7.2$), Schwefelsäure (H_2SO_4) dagegen eine starke, wird der pH-Wert dabei nochmals abgesenkt.

Wie schnell diese Oxidationsreaktion stattfindet, hängt entscheidend davon ab, ob Katalysatoren vorhanden sind, die sie beschleunigen. In der Realität läuft diese Reaktion mit einer komplizierten Kinetik ab, da es in der Atmosphäre viele Nebenreaktionen gibt.

In diesem Versuch wird die Reaktion derart modifiziert, dass sie mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung beschrieben werden kann.

2. Reaktionskinetik

Eine Reaktion findet statt, wenn zwei Reaktanden in der richtigen Orientierung und mit einer bestimmten kinetischen Energie kollidieren. Die kinetische Energie der Teilchen ist eine Funktion der Temperatur. Wenn die kinetische Energie der Teilchen ausreicht, um die Aktivierungsenergie für die Reaktion aufzubringen, kann diese ablaufen. Die Aktivierungsenergie ist für eine Reaktion konstant und somit unabhängig von der Temperatur und der Konzentration.

Die zentrale Größe in der Kinetik ist die Geschwindigkeit, die den Stoffumsatz pro Zeiteinheit ausdrückt. Unter gewissen Konzentrationsbedingungen ist die Sulfitoxidation bei pH 3 eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der S(IV)-Konzentration $[S(IV)]$. Daher gilt die Gleichung:

$$-\frac{\partial[S(IV)]}{\partial t} = [S(IV)] \cdot k$$

Dabei ist k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in s^{-1} . Nach Integration erhält man folgendes Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz, mit $[S(IV)]_t$ als Sulfitkonzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt t und $[S(IV)]_0$ als Ausgangskonzentration an Sulfid vor Reaktionsbeginn:

$$[S(IV)]_t = [S(IV)]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Durch Logarithmieren erhält man die Gleichung einer linearen Funktion, aus welcher die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ermittelt werden kann.

$$\ln \frac{[S(IV)]_t}{[S(IV)]_0} = -k \cdot t$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gilt für eine bestimmte Reaktion bei einer bestimmten Temperatur. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante lässt sich mit der Arrheniusgleichung ausdrücken:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{T \cdot R}}$$

Wobei E_a die Aktivierungsenergie in $J \cdot mol^{-1}$, R die universelle Gaskonstante ($R=8.31441 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) und A die reaktionsspezifische Arrheniuskonstante ist.

Mittels der logarithmierten Form kann die Aktivierungsenergie einer Reaktion bestimmt werden:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

Hierbei müssen die natürlichen Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten $\ln(k)$ bei verschiedenen Temperaturen gegen die Kehrwerte der Temperaturen T^{-1} aufgetragen werden. Die Steigung beträgt dann $-E_a/R$, der Achsenabschnitt $\ln A$.

Durchführung

Es stehen vier Arbeitsplätze zur Verfügung; einen Arbeitsplatz teilen sich zwei oder drei Personen. An jedem dieser Arbeitsplätze wird das Kinetikexperiment bei einer bestimmten, und von den anderen Gruppen verschiedenen, Temperatur durchgeführt (Absprache unter den Gruppen, für Temperaturbeispiele siehe 3e).

Zu Beginn des Versuchs wird die pH-Elektrode mit zwei verschiedenen Pufferlösungen kalibriert.

1) Versuch aufbauen

200mℓ Reinstwasser werden mit einem Messzylinder abgemessen und in ein Becherglas mit Rührfisch gegeben. Das Becherglas wird auf dem Magnetrührer platziert. Magnetrührer einschalten. Heizung einschalten und Solltemperatur am Thermostat eingeben. Der Pressluftschlauch mit Fritte und die geeichte pH-Elektrode (vorher abspülen) werden in das Becherglas getaucht und mit Hilfe von Stativklammern und Stativ im Becherglas fixiert (pH-Elektrode nicht zu tief in die Lösung eintauchen). Abwarten, bis sich die gewünschte Temperatur im Becherglas eingestellt hat und stabil ist. Dies ist wichtig, da die Reaktion stark temperaturabhängig ist (ca. 10 min.).

2) Vorbereitung der Reagenzgläser

In sieben beschriftete Reagenzgläser ($t_0 - t_6$) werden je 1mℓ DTNB-Reagenz und 3mℓ Acetatpuffer pipettiert.

3) Durchführung der Oxidationsreaktion

Der Oxidationsversuch sollte erst begonnen werden, wenn die gewünschte Temperatur im Becherglas stabil ist. Die Oxidation von schwefliger Säure findet auch an der Luft statt, weshalb die nächsten Schritte **zügig hintereinander** ausgeführt werden sollten.

a) 2mℓ 0.025M Natriumsulfitlösung (Na_2SO_3) werden in das Becherglas pipettiert.

b) Mit einer Pasteurpipette langsam 0.1M HCl zutropfen, bis sich pH 3 (3.02 – 3.00) einstellt. Bei diesem pH liegt Na_2SO_3 hauptsächlich als HSO_3^- vor.

c) Aus dem Becherglas wird eine erste Probe von 3mℓ entnommen und in Reagenzglas t_0 pipettiert. Diese Probe enthält die Anfangskonzentration an Sulfit, c_0 .

Das Reagenzglas verschliessen und den Inhalt kurz auf dem Reagenzglasschüttler durchmischen.

d) Dann wird die Pressluft vorsichtig aufgedreht, 0.2mℓ 10^{-3}M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung (Katalysator) in das Becherglas zugegeben, und simultan die Zeitmessung gestartet.

e) Nach dem unten angegebenen Zeitintervall wird die nächste Probe von 3mℓ aus dem Becherglas entnommen und in das Reagenzglas t_1 transferiert. Dieser Vorgang wiederholt sich bis nacheinander in alle sieben Reagenzgläser Proben transferiert wurden.

Zeitintervalle: 27°C ~ 250 s; 30°C ~ 160 s; 34°C ~ 100 s; 38°C ~ 60 s.

Wichtig: Für jede Probe die genaue Zeit und Temperatur im Laborjournal notieren!

Der pH-Wert muss konstant gehalten werden, eventuell mit 0.01M NaOH nachkorrigieren (nach jedem Tropfen abwarten, bis sich der pH-Wert eingestellt hat).

Reagenzgläser schütteln! Durch das Schütteln und die Reaktion mit DTNB wird die Oxidation von schwefliger Säure gestoppt.

f) Entwicklungszeit des Farbreagenz von 15 Minuten abwarten, dann die Absorption der Lösung in den Reagenzgläsern ($t_0 - t_6$) am Spektrophotometer bestimmen.

4. Auswertung

a) Erstellung einer Eichgeraden:

Die Eichgerade wird erstellt, indem die Konzentrationen von fünf Sulfitstandards und einer Hintergrundmessung ohne Sulfit gegen die Absorption aufgetragen wird. Die spektrophotometrische Messung der Sulfitstandards wurde bereits im Voraus durchgeführt.

Danach wird eine Regressionsgerade durch die erhaltenen Punkte gelegt. Mit Hilfe der Geradengleichung können aus den gemessenen Absorptionen der sieben Proben (t_0 – t_6) die Sulfitkonzentrationen bestimmt werden.

b) Diagramm: Sulfitkonzentrationen gegen Zeit

Nach Berechnung der Sulfitkonzentrationen der sieben Proben (t_0 – t_6) werden diese gegen die Zeit in Sekunden aufgetragen und eine Exponentialfunktion angepasst.

c) Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Der natürliche Logarithmus der Sulfitkonzentration über der Sulfitanfängerkonzentration ($\ln(c_t/c_0)$) wird graphisch als Funktion der Zeit aufgetragen. Nach linearer Regression kann aus der Steigung die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bestimmt werden.

d) Berechnung von $t_{1/2}$ und $t_{95\%}$

Die Zeiten, bis die Hälfte bzw. 95 % der anfänglichen Sulfit-Konzentration zu Sulfat oxidiert ist.

e) Berechnung der Aktivierungsenergie

Die Reaktionskinetik wurde von vier Gruppen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie muss die jeweilige Durchschnittstemperatur in Kelvin gegen den natürlichen Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten [1/sec] aufgetragen werden.

Durch lineare Regression kann die Steigung $-E_a/R$ bestimmt werden. Durch multiplizieren mit der universellen Gaskonstante ($R = 8.31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) erhält man die Aktivierungsenergie E_a .

5. Testatbedingungen

Bitte beachten: Die schriftliche Beantwortung folgender vier Aufgaben im Laborjournal vor Versuchsbeginn ist eine Testatbedingung.

1. Kurze Versuchsbeschreibung. (Warum?, Wie?, Versuchsprinzip)
2. Warum ist die Oxidation von schwefliger Säure in der Atmosphäre ein Problem? (maximal 3 Sätze)
3. Warum braucht man Eisen(III) für dieses Experiment?
4. Zeichnung des experimentellen Aufbaus für den kinetischen Versuch.

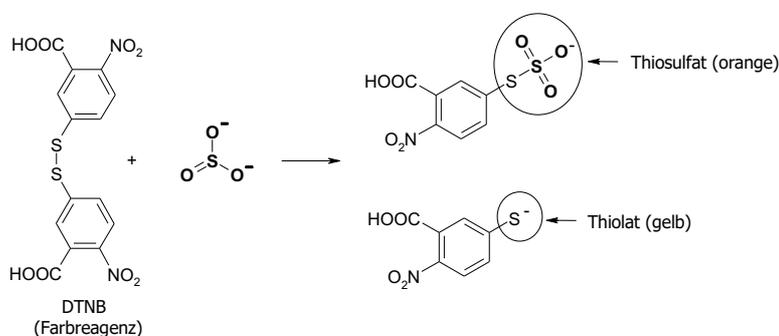
Ideen für Kurzvorträge

- Bedeutung der Kinetik von Wirkstoffen für die Wirksamkeit von Arzneimitteln
- Einfluss von Enzymen auf die Geschwindigkeit von Reaktionen
- Verwendung von kinetischen Informationen zur Identifizierung von wichtigen Abbauwegen von Schadstoffen in der Umwelt (photochemisch, mikrobiologisch ...)
- Rauchgasentschwefelung
- Saurer Regen (Politik, Geschichte, Auswirkung auf Umweltkompartimente)
- Hintergründe der Kinetik (Molekularbewegung, Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung)

6. Anhang

Spektrophotometrische Sulfitmessung

Die S(IV)-Konzentration wird mit einer Farbreaktion bestimmt. Das Sulfiton (SO_3^{2-}) reagiert mit organischem Disulfid (DTNB) zu Thiosulfat und Thiolat:



Thiosulfat und Thiolat sind farbig und absorbieren Licht im Bereich von 412 nm. Durch Messung der Absorbanz bei 412 nm mittels eines Spektrophotometers kann deren Gesamtkonzentration berechnet werden. Generell gilt:

$$A_\lambda = \log(I_\lambda^0 / I_\lambda)$$

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (\text{Lambert-Beer'sches Gesetz})$$

I_λ^0 ist die eintretende Lichtintensität, I_λ die austretende Lichtintensität, A_λ die Absorbanz (dimensionslos), ϵ_λ der molare Extinktionskoeffizient ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), c die Konzentration einer Substanz ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und d die Schichtdicke (cm). Ist ϵ_λ bekannt, kann die

Konzentration theoretisch direkt aus der Absorbanz berechnet werden. Normalerweise wird jedoch eine Eichkurve mit Standardlösungen bekannter Konzentrationen erstellt. Da ϵ_{412} nicht bekannt ist, muss eine Eichkurve erstellt werden.

7. Literatur

SIGG, L. UND W. STUMM (1996). Aquatische Chemie, Verlag der Fachvereine, Zürich, Kap. 4.2, 4.3, 8.7.

GREENWOOD, N. N. UND A. EARNSHAW (1988). Chemie der Elemente, S. 913-917. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim.

HUMPHREY, R. E., M. H. WARD AND W. HINZE (1970). Spectrophotometric Determination of Sulfite with 4,4- Dithiodipyridine and 5,5- Dithiobis-1(2-Nitrobenzoic Acid). Anal. Chem. **42**, 698.

KOTRONAROU, A. AND L. SIGG (1993). SO₂ Oxidation in Atmospheric Water: Role of Fe(II) and Effect of Ligands. Environ. Sci. Technol. **27**

