

Lösungen 10 (Kinetik)

Aufgabe 1 Verschiedenes

1.1 Als Reaktionsgeschwindigkeit v_c wird die Ableitung der Konzentration eines Reaktanden A nach der Zeit t , dividiert durch dessen stöchiometrischen Koeffizienten ν_A , bestimmt: $v_c = (dc_A/dt)/\nu_A$. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist meist von der Konzentration eines oder mehreren Reaktanden (oder weiteren Substanzen) abhängig. Da diese Konzentrationen zeitlich ändern, ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit eine zeitlich sich ändernde Grösse.

Lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit v_c als Produkt der zu den partiellen Ordnungen potenzierten Konzentrationen angeben, $v_c = k \prod_i c_i^{m_i}$, entspricht die Proportionalitätskonstante der Geschwindigkeitskonstanten k . Sie ist zeit- und konzentrationsunabhängig.

1.2 Das Geschwindigkeitsgesetz ist eine Differentialgleichung, die die quantitative Beziehung herstellt zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit, der Geschwindigkeitskonstanten und den Substanzkonzentrationen. Aus der Stöchiometrie einer Reaktion kann im Allgemeinen *nicht* auf das Geschwindigkeitsgesetz geschlossen werden (ausser bei *Elementarreaktionen*).

1.3 Gemessene Konzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner.

1.4 Eine Reaktionsbarriere besteht, wenn auf dem Reaktionspfad eine Energieschwelle durch Aktivierung überwunden werden muss.

Aufgabe 2 Geschwindigkeitskonstanten

2.1	Rkt.	part. Reaktionsordnungen	Gesamt-R.O.	Einheit für k
	(i)	$m_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1$	$m = 1$	$[k_1] = \text{s}^{-1}$
	(ii)	$m_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1, m_{\text{H}_2} = 1$	$m = 2$	$[k_2] = \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
	(iii)	$m_{\text{NO}} = 2, m_{\text{H}_2} = 1$	$m = 3$	$[k_3] = \text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$

2.2 Mit dem idealen Gasgesetz $p_i V = n_i RT$ folgt $c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT}$ und nach Einsetzen in die gegebenen Geschwindigkeitsgesetze:

$$\begin{aligned}
 \text{(i)} \quad & -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_4] & \rightarrow & -\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_4}}{dt} = k_1 p_{\text{N}_2\text{O}_4} \\
 \text{(ii)} \quad & -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_2[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2] & \rightarrow & -\frac{dp_{\text{C}_2\text{H}_4}}{dt} = -\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{k_2}{RT} p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2} \\
 \text{(iii)} \quad & -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_3[\text{NO}]^2[\text{H}_2] & \rightarrow & -\frac{1}{2} \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{k_3}{(RT)^2} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}
 \end{aligned}$$

In allen Fällen ergeben sich dieselben Formen für die Geschwindigkeitsgesetze, da Partialdruck p_i und Stoffmengenkonzentration p_i proportional zueinander sind. Ausser im Fall der Kinetik erster Ordnung (i) ändern sich allerdings die Geschwindigkeitskonstanten! Bei (ii) und (iii) sind die neuen Geschwindigkeitskonstanten $k'_2 = k_2/RT$ und $k'_3 = k_3/(RT)^2$.

Aufgabe 3 Komplexe Reaktionskinetik

3.1 Mit der hier gegebenen Annahme $m_i = |\nu_i|$ folgen die Geschwindigkeitsgesetze

$$\dot{c}_A(t) = \dot{c}_{H_2}(t) = -k_1 c_A(t) c_{H_2}(t) + k_{-1} c_B(t) \quad (3.1)$$

$$\dot{c}_B(t) = k_1 c_A(t) c_{H_2}(t) - (k_{-1} + k_2) c_B(t) + k_{-2} c_C(t) \quad (3.2)$$

$$\dot{c}_C(t) = k_2 c_B(t) - k_{-2} c_C(t) \quad (3.3)$$

Diese Gleichungen bilden ein System von gekoppelten linearen Differentialgleichungen. Auf den Versuch einer analytischen Integration verzichten wir hier lieber! Mit wenig Aufwand allerdings (z.B. mit dem nachfolgend aufgelisteten *Mathematica*-Skript) kann dieses Gleichungssystem heutzutage für gegebene Anfangsbedingungen numerisch gelöst werden. `k1` und `kr1` beispielsweise sind darin die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} und `a'[t]` die Ableitung der Konzentration von A nach der Zeit, also $\dot{c}_A(t)$. Das kleine Skript stellt die Konzentrationsverläufe von A, B und C für beliebige Anfangsbedingung dar. Ausprobieren!

```
k1 = 1;
kr1 = 0;
k2 = 1;
kr2 = 0;

NDSolve[{
  a'[t] == -k1*a[t]*h[t] + kr1*b[t],
  h'[t] == -k1*a[t]*h[t] + kr1*b[t],
  b'[t] == k1*a[t]*h[t] - (kr1 + k2)*b[t] + kr2*c[t],
  c'[t] == k2*b[t] - kr2*c[t],
  a[0] == 1,
  h[0] == 1,
  b[0] == 0,
  c[0] == 0},
  {a, h, b, c}, {t, 0, 10}]

Plot[{Evaluate[a[t] /. %],
      Evaluate[b[t] /. %],
      Evaluate[c[t] /. %]},
  {t, 0, 10},
  PlotRange -> {0, 1}]
```

3.2 Der Reaktionsquotient Q und die Gleichgewichtskonstante K für die Reaktion $B = C$ ist

$$Q(t) = \frac{c_C(t)}{c_B(t)} \quad \text{und} \quad K = \frac{c_C^{\text{eq}}}{c_B^{\text{eq}}} = \frac{c_C(\infty)}{c_B(\infty)} \quad (3.4)$$

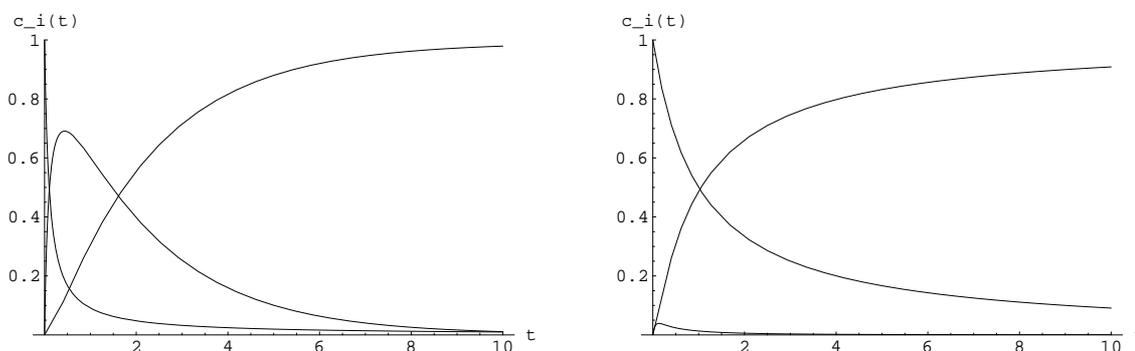
Im Gleichgewicht sind die Konzentrationen der Stoffe konstant, d.h. die Ableitungen der Konzentrationen nach der Zeit verschwinden. Für C ergibt sich damit

$$\dot{c}_C = 0 = k_2 c_B^{\text{eq}} - k_{-2} c_C^{\text{eq}} \quad \rightarrow \quad \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{c_C^{\text{eq}}}{c_B^{\text{eq}}} = K \quad (3.5)$$

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und der Rückreaktion ist gerade gleich der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion. Aus der Fig. 7.1 im Skript liest man ab: $c_B^{\text{eq}} \approx 0.12 \text{ mM}$ und $c_C^{\text{eq}} \approx 0.60 \text{ mM}$. Somit ist $K = k_2/k_{-2} \approx 5$.

- 3.3** (a) Falls die erste Reaktion viel schneller abläuft als die zweite, ist letztere geschwindigkeitsbestimmend für die Bildung des Endprodukts (bildet also sozusagen einen „Flaschenhals“), und der rasch aus A gebildete Stoff B kann nur langsam abgebaut werden. Dadurch bildet sich vorübergehend eine hohe Konzentration des Zwischenprodukts B. (Vgl. auch die Abbildung unten links.)
- (b) Falls die erste Reaktion viel langsamer abläuft als die zweite, wird der langsam aus A gebildete Stoff B sofort weiter zu C umgesetzt. Dadurch kann sich nur eine sehr geringe Konzentration des Zwischenprodukts B bilden. (Vgl. auch die Abbildung unten rechts.)

Bei Vernachlässigung der Rückreaktionen wird letztlich alles A vollständig zu C umgesetzt. Zwei Beispiele mögen diesen Sachverhalt illustrieren:



- 3.4** Bei hoher Wasserstoff-Konzentration ist der Term $k_1 c_A(t) c_{\text{H}_2}(t)$ gross und gemäss der vorhergehenden Aufgabe wird A rasch zu B umgesetzt. Je nach Grösse von k_2 kann sich in diesem Fall vorübergehend eine hohe Konzentration an Zwischenprodukt ausbilden. Umgekehrt kann mit einer tiefen Wasserstoff-Konzentration eine hohe Zwischenprodukt-Konzentration vermieden werden.

Aufgabe 4 Thermische Zersetzung von Diphosgen

4.1 Der Gesamtdruck setzt sich aus den Partialdrücken von Diphosgen (D) und Phosgen (P) zusammen: $p_{\text{tot}}(t) = p_{\text{D}}(t) + p_{\text{P}}(t)$. Aus der Stöchiometrie der Reaktion folgt mit der Reaktionslaufzahl ξ und der idealen Gasgleichung

$$\text{D} = 2 \text{P} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} n_{\text{D}} = n_{\text{D}}(0) - \xi & \rightarrow p_{\text{D}}(t) = p_{\text{D}}(0) - \zeta \\ n_{\text{P}} = 2\xi & \rightarrow p_{\text{P}}(t) = 2\zeta \end{cases} \quad (4.1)$$

Daraus folgt durch Elimination der Variablen ζ

$$p_{\text{D}}(t) = 2p_{\text{D}}(0) - p_{\text{tot}} \quad (4.2)$$

$$p_{\text{P}}(t) = 2(p_{\text{tot}} - p_{\text{D}}(0)) \quad (4.3)$$

Durch Einsetzen in die beiden kinetischen Ansätze erhält man für den zeitabhängigen Partialdruck von Diphosgen:

1. Ordnung bezüglich c_{D} :

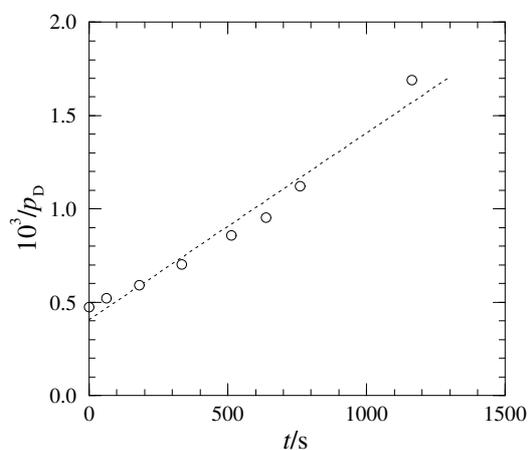
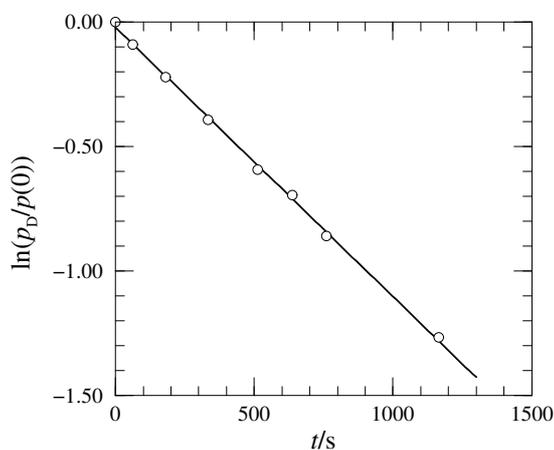
$$-\frac{dc_{\text{D}}(t)}{dt} = k_1 c_{\text{D}}(t) \quad \xrightarrow{\text{Integration}} \quad \begin{cases} p_{\text{D}}(t) = p_{\text{D}}(0) \exp(-k_1 t) \\ \ln \left(\frac{p_{\text{D}}(t)}{p_{\text{D}}(0)} \right) = -k_1 t \end{cases} \quad (4.4)$$

2. Ordnung bezüglich c_{D} :

$$-\frac{dc_{\text{D}}(t)}{dt} = k_2 c_{\text{D}}(t)^2 \quad \xrightarrow{\text{Integration}} \quad \frac{1}{p_{\text{D}}(t)} = \frac{1}{p_{\text{D}}(0)} + \frac{k_2}{RT} t \quad (4.5)$$

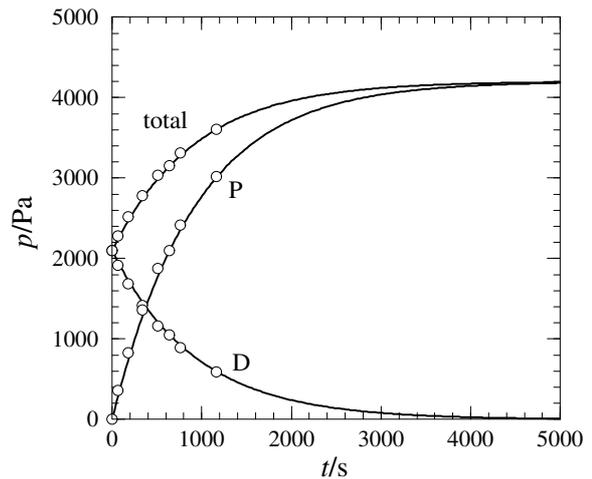
Die entsprechenden Daten sind:

t / s	0	63	181	334	513	637	760	1164
$p_{\text{tot}} / \text{Pa}$	2101	2282	2517	2782	3038	3152	3311	3610
$p_{\text{D}}(t) / \text{Pa}$	2101	1920	1685	1420	1164	1050	891	592
$\ln(p_{\text{D}}(t)/p_{\text{D}}(0))$	0.000	-0.090	-0.221	-0.392	-0.591	-0.694	-0.858	-1.267
$10^3 \text{Pa}/p_{\text{D}}(t)$	0.476	0.521	0.593	0.704	0.859	0.952	1.12	1.69



4.2 Die den beiden Modellen entsprechenden Auftragungen ergeben eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit einer Geraden für die Kinetik erster Ordnung, jedoch eine systematische starke Abweichung von einer Geraden für die Kinetik zweiter Ordnung.

4.3 Wie man an der linearisierten Form des integrierten Geschwindigkeitsgesetzes (Gleichung (??) rechts) erkennt, ist die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Kinetik erster Ordnung gleich der negativen Steigung der Ausgleichsgeraden durch die experimentellen Punkte: $k_1 = 1.08 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
Damit lassen sich alle in der nebenstehenden Figur abgebildeten Kurvenverläufe berechnen.

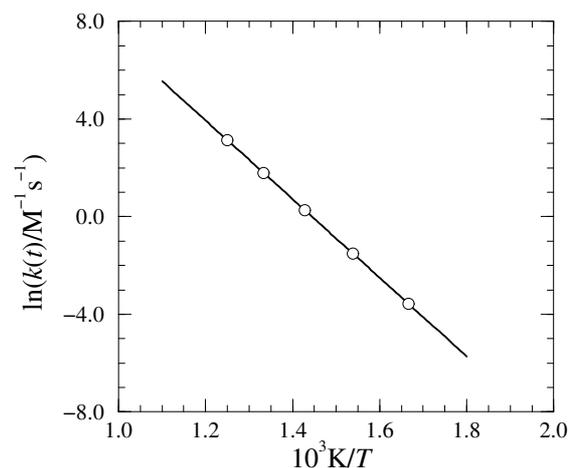
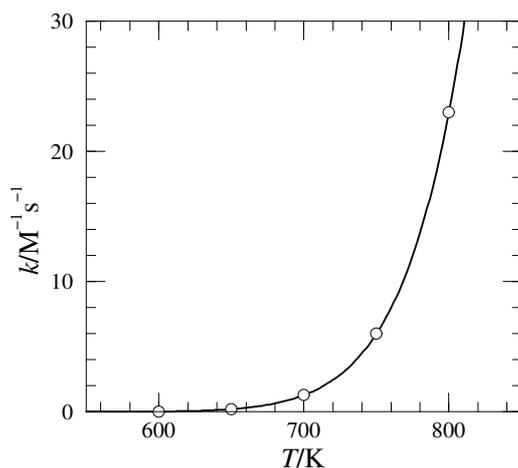


Aufgabe 5 Arrhenius-Aktivierungsenergie

- 5.1** Falls für die Geschwindigkeitskonstante k die Arrhenius'sche Temperaturabhängigkeit gilt, müssen die logarithmierten Werte von k , aufgetragen gegen die reziproke absolute Temperatur T , entlang einer Geraden liegen:

$$\ln\left(\frac{k}{\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}}\right) = \ln\left(\frac{A}{\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (5.1)$$

$\theta / ^\circ\text{C}$	327	377	427	477	527
$k / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	0.028	0.22	1.3	6.0	23
$10^3 \text{ K}/T$	1.667	1.538	1.429	1.333	1.250
$\ln(k/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	-3.58	-1.51	0.26	1.79	3.14



Die experimentellen Daten zeigen keine systematische Abweichung von einer Geraden (Figur rechts), sodass das Arrhenius-Modell die Temperaturabhängigkeit von k gut beschreibt.

- 5.2** Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden im Arrhenius-Plot erhält man gemäss Gl.(??) nach Multiplizieren mit $-R$ die Aktivierungsenergie $E_a = 134 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Der präexponentielle Faktor A ist gleich dem Achsenabschnitt auf der Ordinate (bei $1/T = 0$). Es ergibt sich $A = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Die RGT-Regel kann hier nicht angewendet werden, da die Temperatur nicht in dem Bereich liegt, für den die Regel ihre Aussage macht (nämlich bei Raumtemperatur).