

ÜS 7 - Kinetik II

Repetition

v_A A → Produkt(e)

Ordnung	Geschwindigkeitsgesetz		Einheit von k	Halbwertszeit
	differentielle Form	integrierte Form		
0.	$v = \frac{1}{v_A} \cdot \frac{dc_A(t)}{dt} = k$	$c_A(t) = c_A(0) + v_A \cdot k \cdot t$	$[k] = \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$t_{1/2} = -\frac{c_A(0)}{2 \cdot v_A \cdot k}$
1.	$v = \frac{1}{v_A} \cdot \frac{dc_A(t)}{dt} = k \cdot c_A(t)$	$\ln c_A(t) = \ln c_A(0) + v_A \cdot k \cdot t$	$[k] = \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} = -\frac{\ln 2}{v_A \cdot k}$
2.	$v = \frac{1}{v_A} \cdot \frac{dc_A(t)}{dt} = k \cdot (c_A(t))^2$	$\frac{1}{c_A(t)} = -v_A \cdot k \cdot t + \frac{1}{c_A(0)}$	$[k] = \text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$	$t_{1/2} = -\frac{1}{v_A \cdot k \cdot c_A(0)}$

Zusammenhang zwischen der Reaktionsordnung und der graphischen Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit:

Ordnung	0.	1.	2.
lineare Beziehung	$c_A(t)$ gegen t	$\ln(c_A(t)/\text{mol dm}^{-3})$ gegen t	$1/c_A(t)$ gegen t
Steigung der Gerade	$v_A \cdot k$	$v_A \cdot k$	$-v_A \cdot k$

8. Bei der Zersetzung von in Wasser gelöstem Ozon wurden bei verschiedenen Ozon-Anfangskonzentrationen folgende Halbwertszeiten gemessen:

$c_0(\text{O}_3) / \text{mg L}^{-1}$	50	25	10
$t_{1/2} / \text{min}$	14.8	29.7	74.1

- a) Warum sind diese Daten inkompatibel mit einer Reaktionskinetik 1. Ordnung?
 b) Man zeige, dass diese Daten kompatibel sind mit einer Reaktionskinetik 2. Ordnung bezüglich der O_3 -Konzentration.
 c) Inwiefern kann man daraus schliessen, dass die Ozonersetzung gemäss dem Mechanismus $2 \text{ O}_3 \rightarrow \text{Produkte}$ abläuft?

a) Wir sehen, dass die Halbwertszeit nicht unabhängig von der Anfangskonzentration ist, was sie bei einer Kinetik 1. Ordnung wäre.

b) Wir gehen von 2. Ordnung bzgl. O_3 aus:

$$t_{1/2} = -\frac{1}{k c_0 \cdot \ln 2} \Leftrightarrow k = \frac{1}{t_{1/2} \cdot c_0 \cdot \ln 2}$$

Wenn diese Reaktion einer Kinetik 2. Ordnung folgt, bleibt die Geschwindigkeitskonstante k aus obiger Formel gleich.

$$k = \frac{1}{14.8 \text{ min} \cdot 50 \text{ mg L}^{-1}} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1} \checkmark$$

$$k = \frac{1}{29.7 \text{ min} \cdot 25 \text{ mg L}^{-1}} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1} \checkmark$$

$$k = \frac{1}{74.1 \text{ min} \cdot 10 \text{ mg L}^{-1}} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1} \checkmark$$

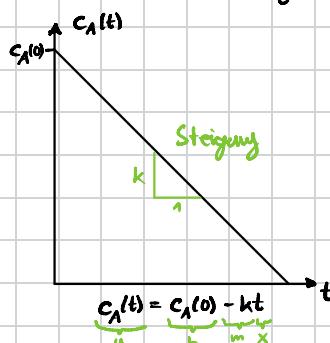
c) Ordnung ist ein empirischer Begriff und nicht gleichzusetzen mit der Molekularität. ⇒ Kann sein, muss aber nicht nach dem Mechanismus ablaufen.

Molekularität ≠ Ordnung

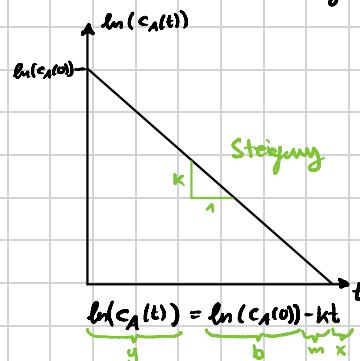
Linearisierung

Wenn wir kinetische Untersuchungen machen, messen wir zumeist die Konzentration einer Spezies über die Zeit, welche wir dann grafisch auftragen. Um dann zu ermitteln, welcher Ordnung die Kinetik folgt, linearisieren wir die Daten, denn eine lineare Regression ist stets einfacher als höhere Regressionen.

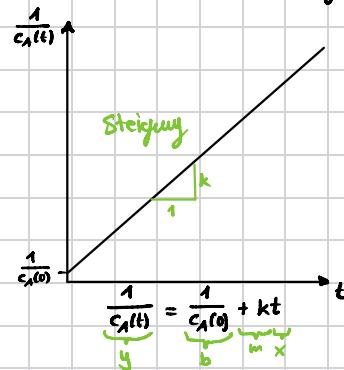
$A \rightarrow B$ 0. Ordnung



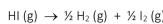
$A \rightarrow B$ 1. Ordnung



$A \rightarrow B$ 2. Ordnung



6. Bei folgender Reaktion wurde die Konzentration von HI als Funktion der Zeit bei 410 °C gemessen:



Die graphische Auftragung von $1/c(\text{HI})$ gegen die Zeit ergab eine Gerade mit einer Steigung von $5.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$.

- Wie gross ist der Wert der Geschwindigkeitskonstante k bei dieser Temperatur?
- Geben Sie die Reaktionsordnung an. Schreiben Sie dazu das Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktion auf.
- Berechnen Sie die Halbwertszeit der Reaktion bei einer Anfangskonzentration $c_0(\text{HI})$ von 0.36 M.
- Berechnen Sie die Konzentration $c(\text{HI})$ nach 12 min bei $c_0(\text{HI}) = 0.36 \text{ M}$.

a) Lineare Auftragung von t gegen $\frac{1}{[\text{HI}]}$

↳ Kinetik 2. Ordnung

↳ Steigung $\hat{=} \text{Geschw. konst. } k = 5.1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$

b) Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung:

$$-\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{HI}]^2$$

c) 2. Ordnung: $t_{1/2} = -\frac{1}{2k} \ln 2 = \frac{1}{2 \cdot 5.1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}} = 5447 \text{ s}$

d) Lösung für 2. Ordnung:

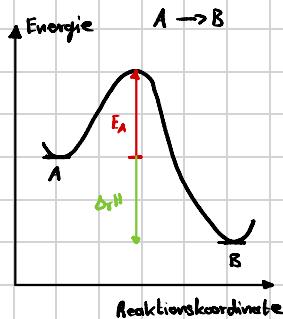
$$\frac{1}{[\text{HI}]} = kt + \frac{1}{[\text{HI}]_0} = 5.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1} \cdot 720 \text{ s} + \frac{1}{0.36 \text{ M}}$$

$$= 3.15 \text{ M}^{-1} \Rightarrow [\text{HI}]_{(12 \text{ min})} = 0.32 \text{ M}$$

Temperaturangabe hier unmöglich
↳ nur zur Verwirrung

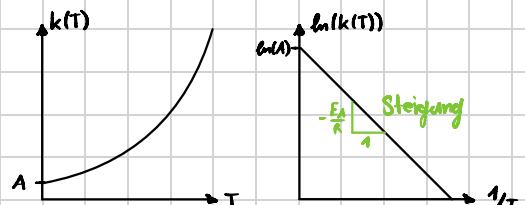
Arrheniusgleichung

Die Geschwindigkeitskonstante ist zumeist stark temperaturabhängig und in den allermeisten Fällen sind Reaktionen bei hohen Temperaturen schneller, jedoch beobachtet man auch, dass Reaktionen erst ab einer bestimmten Temperatur ablaufen. Man interpretiert dies als die sog. Aktivierungsenergie E_A , welcher überwunden werden muss, damit die Reaktion ablaufen kann.



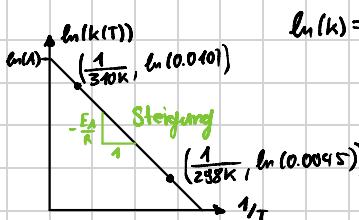
Arrhenius:

$$k(T) = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \Leftrightarrow \ln(k(T)) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$



E_A ist hier die Arrhenius-Aktivierungsenergie

- Bei der Reaktion $A \rightarrow B + C$ wurde die Konzentration von A als Funktion der Zeit bei 298 K gemessen. Die graphische Auftragung von $\ln([A]/[A]_0)$ gegen die Zeit ergab eine Gerade mit einer Steigung von -0.0045 s^{-1} .
 - Wie gross ist der Wert der Geschwindigkeitskonstante k bei dieser Temperatur?
 - Schreiben Sie das Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktion auf.
 - Berechnen Sie die Halbwertszeit der Reaktion.
 - Berechnen Sie die Konzentration von A nach 225 s, wenn die Anfangskonzentration $[A]_0 = 0.250 \text{ M}$ beträgt.
 - Bei 310 K ist der Wert der Geschwindigkeitskonstante $k = 0.010 \text{ s}^{-1}$. Berechnen Sie die Arrhenius-Aktivierungsenergie der Reaktion.



$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

a) Grafische Auftragung von $\ln[A]$ gegen $t \Rightarrow 1. \text{ Ordnung}$

\hookrightarrow Steigung $\hat{=} \text{Geschw. konst. } k = 0.0045 \text{ s}^{-1}$

b) Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

c) Halbwertszeit 1. Ordnung: $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = 154 \text{ s}$

d) Lösung des Geschwindigkeitsgesetzes:

$$[A](t) = [A]_0 e^{-kt} \Rightarrow [A](t=225) = 0.091 \text{ mol L}^{-1}$$

e) Uns sind zwei Datenpunkte mit k und T gegeben, womit wir eine Gerade in die lineariserte Arrheniusgleichung zeichnen können.

$$T(\ln(k) - \ln(A)) = -\frac{E_A}{R} = \text{kunst.}$$

$$T_1 \ln(k_1) - T_1 \ln(A) = T_2 \ln(k_2) - T_2 \ln(A)$$

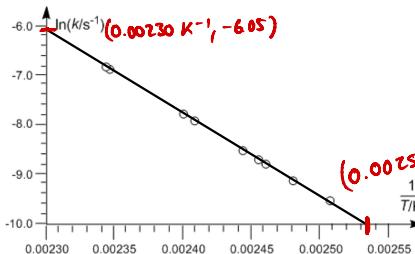
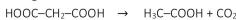
$$\Rightarrow T_1 \ln(k_1) - T_2 \ln(k_2) = T_1 \ln(A) - T_2 \ln(A)$$

$$\Rightarrow \ln(A) = \frac{T_1 \ln(k_1) - T_2 \ln(k_2)}{T_1 - T_2}$$

$$-\frac{E_A}{R} = T_1 (\ln(k_1) - \ln(A)) = T_1 \ln(k_1) - T_1 \frac{T_1 \ln(k_1) - T_2 \ln(k_2)}{T_1 - T_2}$$

$$E_A = -R \cdot \left(T_1 \ln(k_1) - T_1 \frac{T_1 \ln(k_1) - T_2 \ln(k_2)}{T_1 - T_2} \right) = 51.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3. Die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung von Malonsäure zu Essigsäure wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen:



- a) Wie gross ist die Reaktionsordnung?
 b) Wie gross ist die Arrhenius-Aktivierungsenergie dieser Reaktion?
 c) Wie gross ist die Geschwindigkeitskonstante der Malonsäurezersetzung im Grenzfall sehr hoher Temperatur?

a) Die Einheit der Geschwindigkeitskonstante charakterisiert die Ordnung.
 $\hookrightarrow [k] = \text{s}^{-1} \Rightarrow 1. \text{ Ordnung}$

b) Uns ist bereits ein Arrheniusplot geg.

$$\frac{\ln(k)}{y} = \frac{\ln(A)}{b} - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \cdot x$$

Die Arrheniusaktivierungsenergie liest sich aus der Steigung der Geraden ab. Man wähle zwei weit auseinander liegende Punkte.

$$\text{Steigung: } \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-10.0 - (-6.05)}{0.00254 \text{ K}^{-1} - 0.00230 \text{ K}^{-1}} = -1640 \text{ K}^{-1}$$

$$m = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = -Rm = 136 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c) Betrachten wir den Grenzfall $T \rightarrow \infty$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} k = A e^{-\frac{E_a}{R \infty}} = A e^0 = A$$

Bei hohen Temperaturen konvergiert k gegen A , welcher aus dem y -Achsenabschnitt der Geraden ablesbar ist, oder durch Einsetzen eines Punktes ($T = 927 \text{ K}$, $\ln(k/\text{s}^{-1}) = -6.8$)

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

$$= 4.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Pseudo - Erster Ordnung

Häufig führt man kinetische Messungen für Areaktionen der Form $A + B \rightarrow \text{so}$ durch, dass ein Reaktant im grossen Überschuss in Vergleich zum anderen vorliegt. Dadurch bleibt die Konzentration des Überschussreaktanten näherungsweise konstant und wir können die Kinetik bezüglich des anderen Reaktanten untersuchen.

$$A + B \rightarrow C \quad -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad [A] \gg [B] \Rightarrow \frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = k_{\text{pseu}}[B] \quad \text{pseu 1. Ordnung}$$

Auch wenn die Lineardisierung aussieht wie eine Reaktion 1. Ordnung, muss man dennoch vorsichtig mit den Einheiten hier sein.

4. Durch Photolyse von Stickoxiden und Salpetersäure in der Atmosphäre bildet sich das Nitrat-Radikal NO_3^{\cdot} in sehr geringer Konzentration. Die Reaktion von NO_3^{\cdot} mit flüchtigen organischen Verbindungen (u.a. Alkene, Terpene, Aldehyde) führt zu Produkten mit häufig umwelttoxischem Potential.

In einer Arbeit² über die Reaktion von NO_3^{\cdot} mit (E)-But-2-en (C_4H_6) wurde postuliert, dass die Reaktionskinetik durch das folgende Geschwindigkeitsgesetz beschrieben wird:

$$-\frac{d[\text{NO}_3^{\cdot}]}{dt} = k \cdot [\text{C}_4\text{H}_6] \cdot [\text{NO}_3^{\cdot}] \quad \Rightarrow \text{2. Ord.}$$

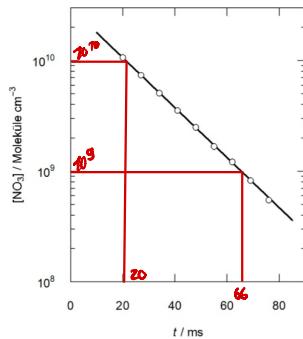
1. Ord. 1. Ord.

- a) Wie gross sind die partiellen Reaktionsordnungen $m(\text{NO}_3^{\cdot})$ und $m(\text{C}_4\text{H}_6)$ sowie die Gesamtreaktionsordnung m ?

- b) In der Atmosphärenchemie wird Konzentration sehr oft in der Einheit Moleküle $\cdot \text{cm}^{-3}$ angegeben. Wie lautet damit die Einheit $[k]$ für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante?

- c) Die Konzentration von NO_3^{\cdot} in der Luft beträgt typischerweise nur $5 \cdot 10^8$ Moleküle $\cdot \text{cm}^{-3}$. Welchem Partialdruck bei 25°C entspricht dies?

Die untenstehende Figur zeigt linearisiert die Konzentrationsabnahme von NO_3^{\cdot} in einer Messzelle während der Reaktion mit C_4H_6 bei $T = 297\text{ K}$. Bei $[\text{C}_4\text{H}_6] = 13.7 \cdot 10^{13}$ Moleküle $\cdot \text{cm}^{-3}$



verläuft die Reaktion nach einer Kinetik pseudo-1. Ordnung bezüglich NO_3^{\cdot} mit der Geschwindigkeitskonstante k_{obs} .

- d) Bestimmen Sie aus den Daten numerische Werte für die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} (mit korrekter Einheit) und die Geschwindigkeitskonstante k (mit korrekter Einheit).

- e) Für die Reaktion von Acetaldehyd (CH_3CHO) mit NO_3^{\cdot} geben die Autoren die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k mit

$$\frac{k(T)}{\text{cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}} = 1.44 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-\frac{1860 \text{ K}}{T}}$$

an. Wie gross ist die Arrhenius-Aktivierungsenergie dieser Reaktion?

a) Bei gegebenem Geschwindigkeitsgesetz kann man die Ordnungen aus den Exponenten ablesen.

$$-\frac{d[\text{NO}_3^{\cdot}]}{dt} = k \cdot [\text{C}_4\text{H}_6]^1 \cdot [\text{NO}_3^{\cdot}]^1$$

$m_{\text{C}_4\text{H}_6} = 1$
 $m_{\text{NO}_3^{\cdot}} = 1$
 $M_{\text{ges}} = 2$

b) Moleküle pro cm^3 ist auch eine Konzentration.

$$\hookrightarrow \text{2. Ordnung: } [k] = \text{cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1}$$

c) Partialdruck über ideales Gas:

$$pV = \frac{N}{N_A} RT \Rightarrow p_{\text{NO}_3^{\cdot}} = \frac{N_{\text{NO}_3^{\cdot}} RT}{N_A V} = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$$

d) Es liegt eine Kinetik pseudo 1. Ordnung

bzgl. NO_3^{\cdot} vor. $\Rightarrow [\text{C}_4\text{H}_6]_0 \gg [\text{NO}_3^{\cdot}]_0$

$$-\frac{d[\text{NO}_3^{\cdot}]}{dt} = k [\text{C}_4\text{H}_6] [\text{NO}_3^{\cdot}] = k_{\text{obs}} [\text{NO}_3^{\cdot}]$$

k_{obs} kommt

$$[\text{NO}_3^{\cdot}] = [\text{NO}_3^{\cdot}]_0 e^{-k_{\text{obs}} t} \Leftrightarrow \ln([\text{NO}_3^{\cdot}]) = \ln([\text{NO}_3^{\cdot}]_0) - k_{\text{obs}} t$$

Jetzt kann aus zwei Punkten auf der Geraden die Steigung berechnet werden.

$$m = -k_{\text{obs}} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\ln(10^9) - \ln(10^8)}{(66 - 20) \cdot 10^{-3} \text{ s}} = -50 \text{ s}^{-1}$$

$$k = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{C}_4\text{H}_6]} = 3.6 \times 10^{-13} \text{ Moleküle}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

e) Arrhenius: $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

$$\frac{E_a}{AT} = \frac{1860 \text{ K}}{T} \Leftrightarrow E_a = 1860 \text{ K} \cdot R$$

$$E_a = 15.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$