

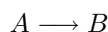
2.2.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie einer Reaktion

Andreas Döring

15. Februar 2009

1 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Distickstoffoxid NO – NO ist ein braunes Gas, das bei Verbrennungen im Automotor als Schadstoff entsteht. Das Gas ist u.a. für Smog und die Braunfärbung der Luft in Industrieregionen verantwortlich. Bei hohen Temperaturen zerfällt es zu Stickstoffmonoxid: $\text{N}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}$. Solche Reaktionen erster Ordnung sind häufig anzutreffen und folgen der allgemeinen Reaktionsgleichung



Im Diagramm in Abbildung 1 zerfällt ein Stoff mit einer Anfangskonzentration $c_0 = 1,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur abhängt.

Aufgaben:

1. Erklären Sie so knapp und präzise wie möglich, wie sich aus Diagramm 1 ableiten lässt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt.
2. Bestimmen Sie durch Anlegen von Tangenten die Anfangsgeschwindigkeiten $v = \frac{|\Delta c|}{\Delta t}$ der Reaktionen.
3. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstanten k durch Umstellen der Formel $v = k \cdot c$ und Einsetzen. Setzen Sie für die Konzentration c die Startkonzentration c_0 ein.
4. Ihre berechneten k -Werte sollten in der Größenordnung der in der Tabelle 1 auf Seite ii angegebenen Werte liegen. Erklären Sie an Hand dieser Werte die so genannte RGT-Regel, die besagt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Temperatur um 10K etwa verdoppelt.

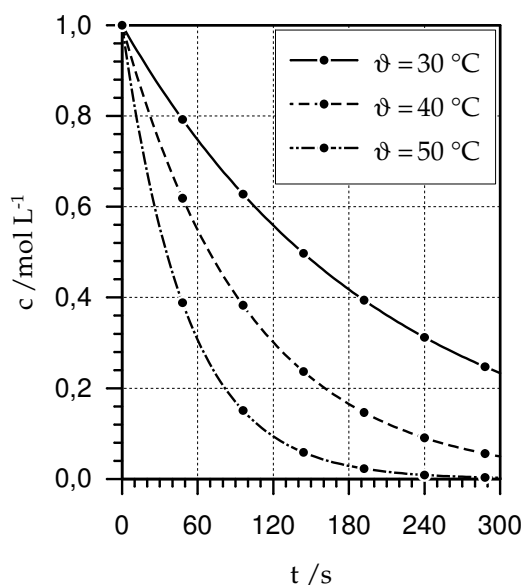


Abbildung 1: Konzentrationsabnahme eines Stoffes mit der Zeit in einer unimolekularen Reaktion. Die Reaktion verläuft mit steigender Temperatur immer schneller.

2 Definition der Aktivierungsenergie nach Arrhenius

Nach ARRHENIUS hängt die Geschwindigkeitskonstante k ab vom Verhältnis der Aktivierungsenergie E_A zur thermischen Energie der Teilchen $R \cdot T$. Die allgemeine Gaskonstante $R = 8,31451 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ ist so etwas wie ein Umrechnungsfaktor von Temperatur zu Energie. Wenn das Verhältnis $\frac{E_A}{R \cdot T}$ groß ist, dann ist die Aktivierungsenergie viel größer als die zur Verfügung stehende thermische Energie der Teilchen, und damit sollte die Reaktion nicht oder nur sehr langsam ablaufen. Ist hingegen $\frac{E_A}{R \cdot T}$ klein, so läuft sie schnell ab. Die ARRHENIUS-Gleichung drückt dieses durch eine Expo-

ponentialfunktion aus:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (1)$$

Aufgaben:

- Schätzen Sie die Größenordnung der thermischen Energie eines Mols an Teilchen ab für die Temperaturen $-273,15^\circ\text{C}$, 0°C , 20°C und 100°C .
- Eine typische Aktivierungsenergie E_A liegt in der Größenordnung von $100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, ein Frequenzfaktor betrage $k_0 = 32,5 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{s}}$. Berechnen Sie für die o.g. Temperaturen die Geschwindigkeitskonstanten k .

3 Graphische Bestimmung der Aktivierungsenergie

Aktivierungsenergien geben Chemikern viele Aussagen über chemische Prozesse und werden daher häufig bestimmt. Aus den k -Werten einer Reaktion, die für verschiedene Temperaturen bestimmt worden sind, lässt sich E_A durch ein graphisches Verfahren bestimmen.

Dazu wird von beiden Seiten der Gleichung 1 der Logarithmus gebildet und man erinnere sich, dass $\ln(a \cdot b) = \ln(a) + \ln(b)$. Dann erhält man eine Funktion, die einer Geradengleichung entspricht:

$$\underbrace{\ln(k)}_y = \underbrace{\ln(k_0)}_b - \underbrace{\frac{E_A}{R}}_{+} \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_{m \cdot x} \quad (2)$$

Für eine normale Gerade gilt: Wenn man die Werte für y gegen x aufträgt, erhält man eine Gerade mit der Steigung m und dem y -Achsenabschnitt b .

Für die seltsame, „angebliche“ Geradengleichung 2 bedeutet dies: Wenn man die (gemessenen) Werte für $\ln(k)$ gegen die (gemessenen) Werte von $\frac{1}{T}$ aufträgt, so erhält man eine Gerade mit der Steigung $-\frac{E_A}{R}$ und dem y -Achsenabschnitt $\ln(k_0)$. Aus dieser Steigung m lässt sich E_A berechnen:

$$E_A = -m \cdot R$$

Aufgaben:

- Berechnen Sie die in Tabelle 1 fehlenden Daten.
- Zeichnen Sie ein Diagramm, in dem Sie $\ln(k)$ gegen die Werte von $\frac{1}{T}$ auftragen.
- Berechnen Sie die Steigung der Gerade und bestimmen Sie die Aktivierungsenergie.

k	ϑ	T	$\frac{1}{T}$	$\ln(k)$
0,005 s ⁻¹	30 °C			
0,010 s ⁻¹	40 °C			
0,020 s ⁻¹	50 °C			

Tabelle 1: Daten

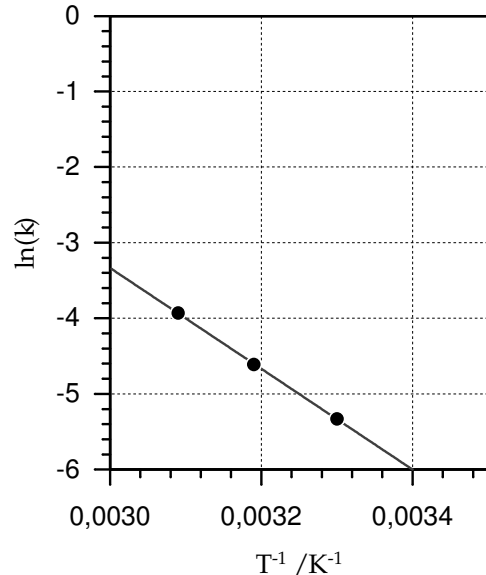


Abbildung 2: Auswertung einer Aktivierungsenergie nach ARRHENIUS (sog. ARRHENIUS-Plot)

4 Bestimmung einer Aktivierungsenergie

4.1 Versuchsdurchführung

Führen Sie den Versuch zu Thema 2.2.2 (Zeitliche Verfolgung einer chemischen Reaktion) dreimal durch. Variieren Sie dabei die Temperatur, indem Sie die Edukte einmal in Eiswasser kühlen, einmal die Reaktion bei Raumtemperatur durchführe und einem zuvor in warmem Wasser erwärmen. Die Reaktionstemperatur wird *nach* dem Versuch im Reaktionsgemisch bestimmt. Es sollten ungefähr Temperaturen von 0°C , 20°C und 40°C angestrebt werden.

4.2 Auswertung

Bestimmen Sie die Aktivierungsenergie der Reaktion zwischen Peroxodisulfationen und Iodidionen.