Institut für Physikalische Chemie
M. Olzmann / J. Kiecherer

Übungsaufgaben zur Wahlpflichtvorlesung Reaktionskinetik SS 2013

Blatt 3

Aufgabe 9

Betrachtet wird die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen mit der Brutto-Reaktionsgleichung $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,HBr$. Bodenstein fand 1906 das folgende empirische Zeitgesetz:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad \text{für } \theta = 200...300°C$$

Folgender Mechanismus wurde von Christiansen, Herzfeld und Polanyi (1919/20) aufgestellt:

$$\begin{aligned}
Br_2 &\xrightarrow{k_1} 2\,Br \\
Br + H_2 &\xrightarrow{k_2} HBr + H \\
H + Br_2 &\xrightarrow{k_3} HBr + Br \\
H + HBr &\xrightarrow{k_{-2}} H_2 + Br \\
2\,Br &\xrightarrow{k_{-1}} Br_2
\end{aligned}$$

Leiten Sie unter der Annahme, dass für die Konzentrationen von H und Br das Quasistationaritätsprinzip gilt, das differentielle Zeitgesetz für die HBr-Bildung her. Zeigen Sie, dass es dem empirischen Zeitgesetz entspricht und geben Sie Ausdrücke für k und k' an.

Aufgabe 10

Ein Forschungsgegenstand, der in unserer Gruppe bearbeitet wurde, ist die Schwefelsäurebildung in der Atmosphäre (Stichwort: Keimbildung für Aerosole). Es zeigte sich, dass H_2SO_4 aus SO_3 nach folgendem Mechanismus gebildet wird:

$$SO_3 + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SO_3 \cdot H_2O \qquad (1)$$

$$SO_3 \cdot H_2O + H_2O \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} SO_3 \cdot (H_2O)_2 \qquad (2)$$

$$SO_3 \cdot (H_2O)_2 \xrightarrow{k_3} H_2SO_4 \cdot H_2O \qquad (3)$$

$$H_2SO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{k_4} H_2SO_4 + H_2O \qquad (4)$$

Es ist also ein zweites Wassermolekül für die Umwandlung erforderlich. Herausgefunden hat man das u.a. aus kinetischen Studien, die ergeben haben, dass die Schwefelsäurebildung nach folgendem Zeitgesetz verläuft:

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_{beob}[SO_3][H_2O]^2$$

- Bitte Rückseite beachten –

Unter Annahme von Quasistationarität für $[SO_3 \cdot (H_2O)_2]$ und $[H_2SO_4 \cdot H_2O]$ und eines ungestörten vorgelagerten Gleichgewichts (1)/(-1) lässt sich folgender Ausdruck für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante herleiten:

$$k_{beob} = \frac{k_3 \cdot k_2 \cdot k_1}{(k_{-2} + k_3) \cdot k_{-1}} \approx \frac{k_3 \cdot k_2 \cdot k_1}{k_{-2} \cdot k_{-1}} \quad (\text{da } k_{-2} >> k_3)$$

Die beobachtete Aktivierungsenergie beträgt $E_{a(beob)} = -13{,}5$ kcal mol^{-1}, für die Elementarreaktionen (3) und (-2) wurden die Aktivierungsenergien $E_{a(3)} = 7{,}6$ kcal mol^{-1} und $E_{a(-2)} = 9{,}0$ kcal mol^{-1} erhalten. Die Assoziationsenergie des $SO_3 \cdot H_2O$-Adduktes beträgt 8.3 kcal mol^{-1}. Berechnen Sie daraus die Aktivierungsenergie der Elementarreaktion (2).