

Übungen zu

Elektrochemie & Reaktionskinetik



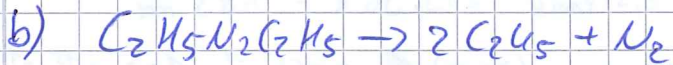
Karlsruher Institut für Technologie
Institut Physikalische Chemie

Praktikum: S2
testiert am: 08.03.17
Betreuer: AMU

1) Einleitung

a) Um die Ordnung einer Reaktion allgemein zu bestimmen, kann man das Van't Hoff-Verfahren nehmen.
Dazu trägt man $\ln\left(-\frac{d[A]}{dt}\right)$ gegen $\ln[A]$ auf.

Die Steigung der Geraden liefert die Reaktionsordnung.



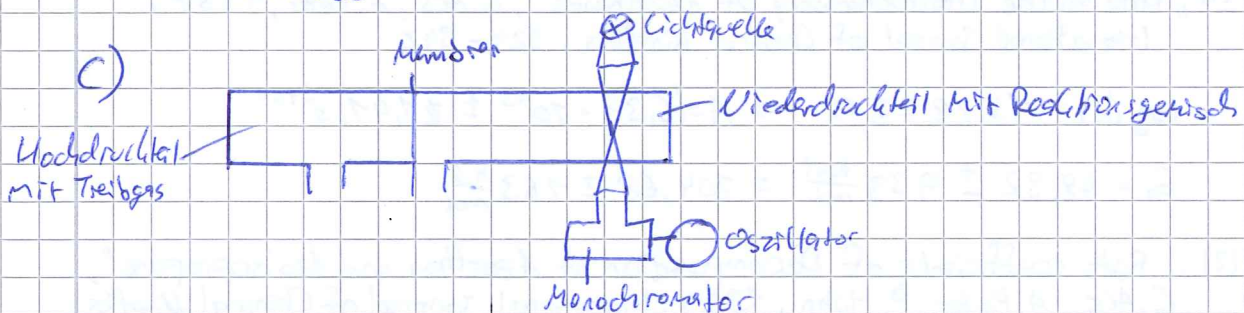
$$\frac{d[C_2H_5N_2C_2H_5]}{dt} = -k [C_2H_5N_2C_2H_5]$$

$$\frac{d(C_2H_5N_2C_2H_5)}{[C_2H_5N_2C_2H_5]} = -k dt$$

$$\int_{[C_2H_5N_2C_2H_5]_0}^{[C_2H_5N_2C_2H_5]} \frac{d[C_2H_5N_2C_2H_5]}{[C_2H_5N_2C_2H_5]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln\left(\frac{[C_2H_5N_2C_2H_5]}{[C_2H_5N_2C_2H_5]_0}\right) = -kt$$

$$\frac{[C_2H_5N_2C_2H_5]}{[C_2H_5N_2C_2H_5]_0} = \exp(-kt) \Rightarrow [C_2H_5N_2C_2H_5] = [C_2H_5N_2C_2H_5]_0 \cdot \exp(-kt)$$



Der Hochdruckteil & Niederdruckteil werden durch eine leicht zerstörbare Membran getrennt.

Wird diese zerstört, so läuft eine Stopwelle des Treibgases mit einer hohen Geschwindigkeit in den Niederdruckbereich. Das Reaktionsgemisch wird dadurch stark komprimiert & es kommt zu einer starken Erwärmung.

Auf diese Weise können Elementarreaktionen auch bei hohen Temperaturen spektrometrisch untersucht werden. ~~stark dass die Reaktionen ablaufen~~

- Quellen:
- Skript ^{PP} ~~PP~~ Unterein
 - Atkins, Physikalische Chemie, 5. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim 2013 *Seite?*
 - Wedler/Frend, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 5. Aufl., WILEY-VCH Weinheim 2004 *Seite?*

3) Auswertung

b) Parameter bestimmen über $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$ als Geradengleichung.

$$\Rightarrow E_a = -m \cdot R = 24476,22 \text{ K} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 203,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow A = \exp(y_0) = \exp(36,17) \text{ s}^{-1} = 5,13 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

mit m als Steigung und y_0 als y -Achsenabschnitt aus der Regressionsgeraden

Fehlerrechnung über Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\Delta E_a = \frac{\partial E_a}{\partial m} \cdot \Delta m = R \cdot \Delta m = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 219,96 \text{ K} = 1,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta A = \frac{\partial A}{\partial y_0} \cdot \Delta y_0 = \exp(y_0) \cdot \Delta y_0 = \exp(36,17) \cdot 0,364 \text{ s}^{-1} = 1,87 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$\Rightarrow E_a = (203,5 \pm 1,83) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{und} \quad A = (5,13 \pm 1,87) \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

c) Halbwertszeit für Kinetik 1. Ordnung: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

$$t_{1/2}(T=627\text{K}) = \frac{\ln(2)}{0,045 \text{ s}^{-1}} = 17,33 \text{ s}$$

$$t_{1/2}(T=522\text{K}) = \frac{\ln(2)}{2,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 33007,01 \text{ s}$$

4) Diskussion

Literaturwerte über SciFinder:

(1) „Data on the Thermochemistry of Azoalkanes“, G. Ács, A. Péter, 1987, International Journal of Chemical Kinetics, 329-342

$$\log(A) = 15,78 \pm 0,15 \Rightarrow A = (6,03 \cdot 10^{15} \pm 2,48 \cdot 10^{15}) \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 49,92 \pm 0,39 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 204,68 \pm 1,63 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

(2) „Rate coefficients of Decomposition of Azethan und Azoisopropan“, G. Ács, A. Péter, P. Huhn, 1980, International Journal of Chemical Kinetics, 333-339

$$\log(A) = 15,8 \Rightarrow A = 6,31 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 205,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Der experimentell herausgefundene Wert für E_a liegt noch im Unsicherheitsintervall der ersten Literaturquelle. Da es bei (2) kein Fehlerintervall gibt, ist es schwierig einen Grund für die Abweichung anzuführen. Gleiches gilt für die Werte für A .

Da bei diesem Versuch auch keine Unsicherheit anzugeben war, hätte man den Versuch öfter durchführen können. Da die Werte für A und E_a aber noch relativ nah ~~bei~~ an den Literaturwerten liegen, war die einmalige Durchführung eine recht genaue Messung. meter?

Literaturquellen: - Vorlesungsfolien von PD Unterwiesing zu Elektrochemie
*- Aufgabenblatt zum Thema Elektrochemie & Reaktionskinetik

