

# Aufgaben zur Anfertigung eines Protokolls: Elektrochemie und Reaktion - Azoethan-Zerfall in der Gasphase bei hohen Temperaturen

Gruppe:

06.03.2024

In diesem Versuch wird der Zerfall von Azoethan in der Gasphase kinetisch betrachtet. Es werden die Geschwindigkeitskonstante, der Arrhenius-Faktor und die Halbwertszeit ermittelt und mit Literatur-Werten verglichen.

# Einleitung

a)

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung kann das van't Hoff Verfahren angewendet werden. Bei diesem wird ein allgemeines Reaktionsgesetz aufgestellt und logarithmiert.

$$-\frac{dc_x}{dt} = nk_n c_x^n \quad (1)$$

$$\rightarrow \ln\left(\frac{-dc_x}{dt}\right) = \ln(n) + \ln(k_n) + n \cdot \ln(c_x)$$

Nun können die gemessenen Werte eingetragen werden und  $\ln(c_x)$  gegen  $\ln(-\frac{dc_x}{dt})$  aufgetragen werden. Die Steigung der Geraden entspricht der gesuchten Reaktionsordnung.

b)

$$\frac{[C_2H_5N_2C_2H_5]}{dt} = -k[C_2H_5N_2C_2H_5]_0$$

$$\frac{1}{[C_2H_5N_2C_2H_5]_0} d[C_2H_5N_2C_2H_5] = -k dt$$

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

$$[C_2H_5N_2C_2H_5] = [C_2H_5N_2C_2H_5]_0 e^{-kt}$$

c)

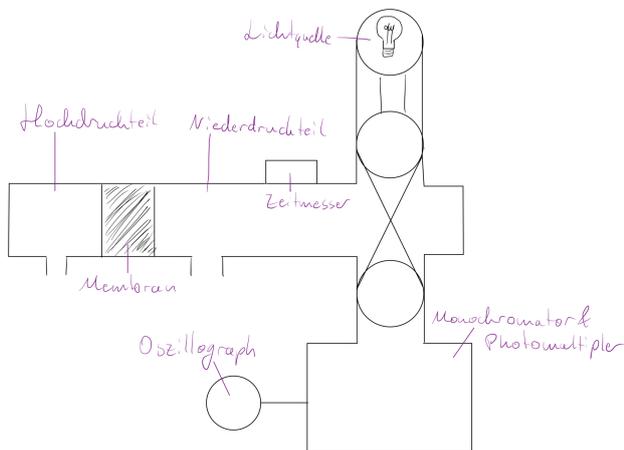


Abbildung 1: Caption

Ein Stoßwellenrohr besteht wie oben gezeigt aus zwei Rohren - dem Niederdruckteil (mit etwa  $10^{-2} \text{ bar}$ ) und dem Hochdruckteil (etwa 10bar). Zwischen den Rohren befindet sich eine Membran und am Ende des Niederdruckteils die spektroskopische Messtechnik. Im Hochdruckteil wird ein Treibgas eingeleitet, das beim Reißen der Membran eine Stoßwelle in den mit dem Reaktionsgemisch gefüllten Niederdruckteil schießt. Das Gemisch wird komprimiert, wodurch die Temperatur in

$10^{-6} \text{ s}$  auf tausende Kelvin steigt. Die Reaktion wird spektroskopisch gemessen.

# Datenerfassung und -auswertung

a) und b)

Für die in Abb. 1 dargestellte lineare Regression gilt eine Steigung von  $m = -24476 \frac{1}{s}$  und ein y-Achsenabschnitt von  $36,17 \frac{1}{s}$ , daraus folgt die Geradengleichung

$$f(x) = 36,17 - 24476 \cdot x. \quad (2)$$

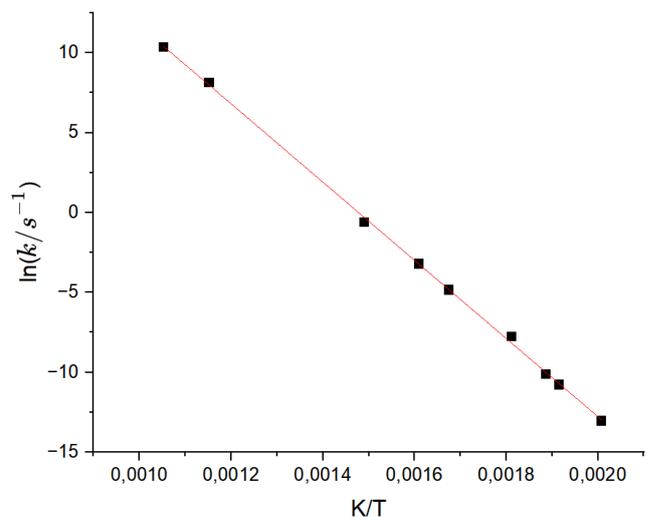


Abbildung 2: Auftragung der Messergebnisse und lineare Regression

Tabelle 1: Kinetische Daten zum thermischen Zerfall von Azoethan.

T/K	$k/s^{-1}$
950	$3,16 \cdot 10^4$
868	$3,40 \cdot 10^3$
671	0,550
621	0,040
597	0,0079
552	$4,30 \cdot 10^{-4}$
530	$4,01 \cdot 10^{-5}$
522	$2,10 \cdot 10^{-5}$
498	$2,18 \cdot 10^{-6}$

c)

Zur Bestimmung des Arrhenius-Faktors A und der Aktivierungsenergie  $E_A$  reicht die in b) aufgestellte Geradengleichung (2).  $\ln(A)$  ist der y-Achsenabschnitt, also gilt

$$A = e^{36,17} = 5,11 \cdot 10^{15} \frac{1}{s}. \quad (3)$$

$-\frac{E_A}{R}$  ist die Steigung der Geraden, umgestellt nach  $E_A$  erhalten wir:

$$E_A = -24476 \cdot (-R) = 203,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \quad (4)$$

Zur Berechnung von Halbwertszeiten bei Reaktionen 1. Ordnung wird folgende Formel benutzt:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}. \quad (5)$$

Um auf den Wert für  $k$  zukommen, wird die Arrhenius-Gleichung

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (6)$$

verwendet:

$$k = 5,11 \cdot 10^{15} \cdot e^{-\frac{203500 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{R \cdot 545}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{s}}$$

$$k = 5,11 \cdot 10^{15} \cdot e^{-\frac{203500 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{R \cdot 585}} = 3,45 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}$$

Diese Werte werden in die Gleichung (5) eingesetzt:

$$\tau_{1/2}(545\text{K}) = \frac{\ln(2)}{1,6 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{s}}} = 4332 \text{ s}$$

$$\tau_{1/2}(585\text{K}) = \frac{\ln(2)}{3,45 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}} = 201 \text{ s}$$

## Diskussion der Ergebnisse

Der Fehler der Aktivierungsenergie wird aus dem Fehler der Steigung ( $\pm 210 \frac{1}{\text{s}}$ ) berechnet, vorgegangen wird wie in Gleichung (4) mit der Aktivierungsenergie:

$$\delta E_A = \pm 210 \frac{1}{\text{s}} \cdot (-R) = \pm 1,74 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \quad (7)$$

Die im Journal gefundenen Aktivierungsenergien  $E_A$  liegt bei „ $207,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ “ [1] und  $196,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ : „The activation energy for the initiation reaction  $C_2H_5N_2C_2H_5 \rightarrow N_2 + 2C_2H_5$  has been found to be  $47.0 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ “ [2]. Die hier errechnete Aktivierungsenergie liegt bei  $203,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Die Abweichung ist akzeptabel, da sie mit dem in Gleichung (7) errechneten Fehler wie auch leicht unterschiedlichen experimentellen Bedingungen (z. B. unterschiedliche Messgeräte) erklärt werden können.

Der Fehler im Arrheniusfaktor wird aus dem y-Achsenabschnitt des geplotteten Graphens in Abbildung 2 errechnet. Dafür wird Gleichung (3) auf den

Fehler ( $\pm 0,36 \frac{1}{\text{s}}$ ) angewendet:

$$\delta A = e^{0,36} = 1,4 \frac{1}{\text{s}}. \quad (8)$$

Die in der Literatur gefundenen Arrhenius-Faktoren betragen „ $1,3 \cdot 10^{15} \frac{1}{\text{s}}$ “ [2] und „ $6,31 \cdot 10^{15} \frac{1}{\text{s}}$ “ [3]. Der hier errechnete Wert liegt bei  $5,11 \cdot 10^{15} \frac{1}{\text{s}}$ , somit sind alle drei Werte im selben Größenbereich, haben aber Abweichungen. Da die Aktivierungsenergien schon leichte Abweichungen hatten, war dies auch zu erwarten. Hier gelten die selben Fehlerquellen wie für die Aktivierungsenergien, so wie der errechnete Fehler  $\delta A$ .

## Gute wissenschaftliche Praxis

Wissenschaftliche Integrität ist die Basis für das Vertrauen der Öffentlichkeit in die Forschung. Am KIT verpflichtet die Satzung zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis alle Mitglieder zur Einhaltung der Grundprinzipien guter wissenschaftlicher Praxis. Hierzu zählt die Angabe aller verwendeten Hilfsmittel. Für die Erstellung dieses Protokolls wurden neben den im Literaturverzeichnis genannten Quellen folgende Hilfsmittel verwendet (Bitte ankreuzen, sofern verwendet.):

- Keine Verwendung weiterer Hilfsmittel
- Chatgpt oder äquivalente Programme:
- Altprotokolle: Gruppe 16 WS22/23, Jemina Enkelmann und Kevin Hafermann
- (Vorlesungs-)Skripte: Praktikum im Plenum WS23/24 Elektrochemie und Reaktionskinetik, Dr. Andreas-Neil Unterreiner
- Nicht wissenschaftlich zitierfähige Internetquellen, z. B. Wikipedia:
- Korrektur- und sonstige Hilfen:

## Literatur

- (1) A. Péter G. Ács, P. H. *International Journal of Chemical Kinetics, Volume 16, Issue 6* **1984**, S. 765.
- (2) Sandhu, H. S. *The Journal of Physical Chemistry, Volume 72, Issue 6* **1967**, S. 1857.
- (3) A. Péter G. Ács, P. H. *International Journal of Chemical Kinetics, Volume 12, Issue 12* **1980**, S. 995.