

Physikalische Chemie II, 2.Vordiplom, Herbst 2003

Chemische Reaktionskinetik (Hippler/Quack)

Montag, 6. Oktober 2003

Die Jod-Wasserstoffreaktion

Die Bildung von Jodwasserstoff HI aus Wasserstoff H₂ und Jod I₂ gehört zu den am längsten und besten untersuchten Reaktionen in der Gasphase. Sie folgt der Stöchiometrie



1894 fand Bodenstein dafür aus seinen Experimenten das effektive Geschwindigkeitsgesetz

$$v_{\text{eff}} = \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_{\text{eff}} [\text{H}_2][\text{I}_2] \quad (2)$$

Ein möglicher Mechanismus (Mechanismus A), der zu diesem Geschwindigkeitsgesetz passt, besteht natürlich aus der bimolekularen Reaktion (3),



In der Tat galt die Jod-Wasserstoffreaktion lange als ein Lehrbuchbeispiel für eine typische bimolekulare Reaktion. Heute werden aber eher andere Mechanismen diskutiert, bei denen Jodatome eine wichtige Rolle spielen, die aus dem thermischen Zerfall von I₂ folgen,



wobei (4) die Hin- und (-4) die Rückreaktion bezeichne. In einem vorgeschlagenen Mechanismus B folgt auf (4)/(-4) die Elementarreaktion (5),



Im Mechanismus C dagegen folgen nach (4)/(-4) die Reaktionen



Im Vergleich zu den jeweils folgenden Reaktionen sind (4)/(-4) und (6)/(-6) schnell; man kann daher annehmen, dass sich für sie ein schnelles Vorgleichgewicht ausbildet.

Bei hohen Temperaturen (ca. > 800 K) dominiert dagegen eine Kettenreaktion, bei der nach (4)/(-4) noch folgende Hin- und Rückreaktionen wichtig sind:



Bearbeiten Sie die folgenden Fragen bevorzugt in der angegebenen Reihenfolge (das ist aber nicht zwingend). Es müssen nicht alle Aufgaben korrekt gelöst werden, um eine 6 zu erzielen (Punktzahlen in Klammern).

1. Die Dissoziationsenergie von I_2 beträgt 151 kJ mol^{-1} . In der Reaktion (4) wird die Dissoziation von I_2 durch thermische Stösse bewirkt. Nennen Sie weitere Möglichkeiten, wie man I_2 die Dissoziationsenergie zuführen und es zu Jodatomen dissoziieren könnte.
(2 Punkte)
2. Schreiben Sie die Geschwindigkeitsgesetze der Reaktionen (3), (4), (-4), (6) und (-6) nieder (d.h. die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v_c).
(4 Punkte)
3. Was ist die Molekularität der Reaktionen (1), (4), (-4) und (5)? (Vorsicht!)
(3 Punkte)
4. Was ist die Reaktionsordnung der Reaktionen (1), (3), (4), (-4) und (5) bezüglich aller in den jeweiligen Gleichungen vorkommenden Stoffe sowie total?
(4 Punkte)
5. Geben Sie Dimensionen und mögliche Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten k_3 , k_5 , und k_7 der Reaktionen (3), (5) und (7) an.
(3 Punkte)
6. Die Reaktionen (6) und (-6) sind jeweils Abkürzungen für einen „elementaren“ Reaktionsmechanismus mit mehreren Schritten. Schreiben Sie einen detaillierten Mechanismus der Hin- und Rückreaktion nieder und äussern Sie sich zu der Rolle von M in den Einzelschritten. Geben Sie für jeweils die Hinreaktion (6) und Rückreaktion (-6) die Molekularität und die Reaktionsordnung bezüglich aller dort vorkommenden Stoffe und insgesamt an!
(6 Punkte)
7. Zeigen Sie, dass sowohl Mechanismus A als auch B und C mit dem effektiven Geschwindigkeitsgesetz (2) vereinbar sind (nehmen Sie dazu ein schnelles Vergleichsgewicht der Reaktionen (4)/(-4) und (6)/(-6) an), und geben Sie k_{eff} explizit für diese 3 Mechanismen an.
(6 Punkte)

8. Schlagen Sie ein Experiment vor, mit dem man entscheiden kann, ob Mechanismus A, B, oder C relevant ist. Diskutieren Sie auch theoretisch die relative Plausibilität der Mechanismen B und C.

(4 Punkte)

9. Benennen Sie die Einzelschritte der Kettenreaktion (4), (-4), (8), (-8), (9) und (-9) (jeweils Hin- und Rückreaktion) bezüglich ihrer Funktion innerhalb der Kettenreaktion (z.B. Einleitung, Hemmung, Abbruch, etc.).

(3 Punkte)

10. In einer Veröffentlichung wurde die Temperaturabhängigkeit von gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Elementarschritte der Kettenreaktion an die Gleichung

$$k(T) = A' T^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right) \quad (10)$$

angepasst und die effektiven, temperaturunabhängigen Parameter A' und E' angegeben. Was ist der Zusammenhang der effektiven Parameter A' und E' mit den temperaturabhängigen Arrheniusparametern A und E nach ihrer strengen Definition (allgemeine Formeln für diese Beziehungen angeben)?

(3 Punkte)

11. In dieser Veröffentlichung wurde für die Reaktion (8) ($I + H_2 \rightarrow HI + H$) die Parameter $E' = 139.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $A' = 9.4 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1/2}$ angegeben und für die Reaktion (9) ($H + I_2 \rightarrow HI + I$) die Parameter $E' = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $A' = 1.7 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1/2}$. Gleichung (10) lässt sich mit dem „Stossmodell mit Aktivierungsenergie und langsam wachsenden $\sigma_R(E)$ “ in Beziehung setzen,

$$k(T) = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (11)$$

wenn man zusätzlich annimmt, dass nicht jeder Stoss zu einer Reaktion führt, weil die Stosspartner in einer ungünstigen Geometrie zusammentreffen. $k(T)$ aus (11) wird also mit dem Faktor s multipliziert und somit effektiv reduziert, um auf (10) zu gelangen (s nennt man auch den „sterischen Faktor“). Berechnen Sie s für die Reaktionen (8) und (9) mit den angegebenen A' . Schätzen Sie dazu σ_0 ab, indem Sie die Reaktionspartner als harte Kugeln annähern mit Durchmesser $d_H = 1 \text{ Å}$ für H, $d_{H_2} = 2.97 \text{ Å}$ für H_2 , $d_I = 4.05 \text{ Å}$ für I und $d_{I_2} = 4.98 \text{ Å}$ für I_2 .

(Sie dürfen näherungsweise setzen: Boltzmannkonstante $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, Masse $m_I = 127 \text{ u}$, $1 \text{ u} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$)

(4 Punkte)

12. Skizzieren Sie qualitativ den Reaktionsquerschnitt σ_R als Funktion der Stossenergie E_t für die Reaktionen (8) und (9) gemäss den Angaben für E' aus Aufgabe 11.

(2 Punkte)

13. Geben Sie für die Kettenreaktion einen Ausdruck für das Geschwindigkeitsgesetz der Bildung von HI (d.h. $v_{\text{eff}} = \frac{d[\text{HI}]}{dt} = ?$) an, und vereinfachen Sie es unter der Annahme

der Bodensteinschen Quasistationarität für [H] und [I] (Hinweis: zuerst die Gleichungen für H und I aufstellen. Die Gleichung für H in die Gleichung von I eingesetzt führt dann zu einer Vereinfachung der Berechnung von $[\text{I}]_{\text{QS}}$). Gibt es eine effektive Reaktionsordnung nach dieser Hypothese?

(6 Punkte)