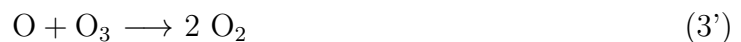


Lösungsvorschlag zu Übung 2

2.1 *Frage* (exemplarisch): Wann besitzt ein Geschwindigkeitsgesetz die einfache Form von Gl. (1.23) im Skript?

Antwort: Der Produktansatz Gl. (1.23) für das Geschwindigkeitsgesetz ist für beliebige Reaktionen nicht allgemein gültig. Oft verbirgt sich hinter einer stöchiometrischen Gleichung (“Bruttogleichung”) einer Reaktion ein Reaktionsmechanismus, der aus vielen Teilreaktionen besteht. Als Beispiel sei hier der Ozonabbau mit der Stöchiometrie $2 \text{O}_3 = 3 \text{O}_2$ angeführt. Für diese Reaktion wird folgender Mechanismus angenommen:



mit der Bruttoreaktion



und der Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

$$v_c = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \quad (6')$$

findet man empirisch das Geschwindigkeitsgesetz

$$v_c = k_{\text{eff}}[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}. \quad (7')$$

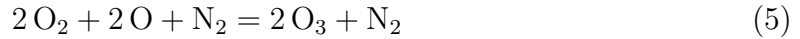
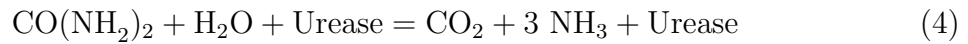
Man kann aus dem vorgeschlagenen Mechanismus tatsächlich auch ein Geschwindigkeitsgesetz der Form (7') herleiten (dies wird im weiteren Verlauf der Vorlesung noch behandelt, Kapitel 5 des Skriptes).

Geschwindigkeitsgesetze der Form (1.23) gelten unter bestimmten Voraussetzungen insbesondere für Elementarreaktionen. Elementarreaktionen verlaufen so, dass die durch die Reaktionsgleichung beschriebene Reaktion durch direkte Wechselwirkung der entsprechenden Moleküle stattfindet. Um sie von Bruttoreaktionen zu unterscheiden, wird in der Reaktionsgleichung das Symbol \longrightarrow verwendet. Die Teilschritte des Ozonabbaus stellen Elementarreaktionen dar.

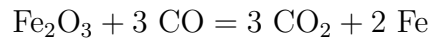
2.2 Exemplarische Stichwortliste mit Fragen:

Stöchiometrie	Wie ist die stöchiometrische Gleichung definiert?	S. 4/5
Reaktionsgeschwindigkeit	Welches sind mögliche allgemeine Definitionen der Reaktionsgeschwindigkeit?	S. 8 S. 10
Umsatzgeschwindigkeit	Was ist die konventionelle Definition von Reaktions- und Umsatzgeschwindigkeit?	S. 10
Reaktionsordnung	Wie ist die Reaktionsordnung definiert?	S. 14
Geschwindigkeitsgesetz	Was ist der Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Geschwindigkeitsgesetz?	S. 14
Geschwindigkeitskonstante	Was versteht man unter einer Geschwindigkeitskonstanten?	S. 14

2.3* Die zu diskutierenden Reaktionen sind



2.3.1* Die korrekte Stöchiometrie für Gleichungen (3) und (4) lautet:



2.3.2* Gleichung (1):

$$v_\xi^{(1)} = -\frac{1}{3} \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt} \quad (1a)$$

$$v_c^{(1)} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \quad (1b)$$

Gleichung (2):

$$v_\xi^{(2)} = -2 \frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt} \quad (2a)$$

$$v_c^{(2)} = -2 \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \quad (2b)$$

Gleichung (3):

$$v_\xi^{(3)} = -\frac{dn_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dn_{\text{CO}}}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{Fe}}}{dt} \quad (3a)$$

Unter normalen Bedingungen ist v_c nicht definiert.

Gleichung (4):

$$v_\xi^{(4)} = -\frac{dn_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{dt} = -\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt} \quad (4a)$$

v_c ist nur unter Annahme einer homogenen Reaktion definiert.

$$v_c^{(4)} = -\frac{d[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \quad (4b)$$

Gleichung (5):

$$v_\xi^{(5)} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{O}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{O}_3}}{dt} \quad (5a)$$

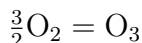
$$v_c^{(5)} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} \quad (5b)$$

2.3.3* Nein. Ohne Angabe von Mechanismen oder Elementarreaktionen kann man das Geschwindigkeitsgesetz nicht theoretisch angeben, sondern nur, wenn es unabhängig experimentell bestimmt wurde.

2.3.4* Reaktionen (1) und (2): Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch, Reaktion (3): Hochofenprozess.

2.3.5* Nur Reaktion (2) ist eine Bildungsreaktion: $\Delta_f H^\ominus$ (400 K) = -48.041 kJ mol⁻¹, $\Delta_f G^\ominus$ (400 K) = -5.941 kJ mol⁻¹. Daten aus: M.W. Chase et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, Part II, 1343 (1998).

Anmerkung: Reaktion (1) ist *keine* Bildungsreaktion, obwohl der chemische Inhalt gleich ist wie in Reaktion (2), denn in Reaktion (1) wird nicht genau 1 mol des Stoffes gebildet, was Teil der Definition einer Bildungsreaktion ist (siehe Skript Thermodynamik Kapitel 6.6). Reaktion (5) ist keine Bildungsreaktion von Ozon, denn hier wird Ozon nicht aus den Elementen im Standardzustand der stabilen Form gebildet, sondern aus Atom plus Molekül. Die richtige Bildungsreaktion von Ozon wäre



2.3.6* Gleichung (4): $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3$

Gleichung (5): $2 \text{O}_2 + 2 \text{O} = 2 \text{O}_3$. Man könnte z.B. auch schreiben $\text{O}_2 + \text{O} = \text{O}_3$, was aber die Definition der Reaktionsgeschwindigkeit ändert. Also im diesen Fall:

$$v_c^{(5)} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{O}_3]}{dt}$$

2.4*

2.4.1* Für die Reaktionsordnungen gilt:

Reaktion	Ordnung	Stoff	Gesamtordnung
(6)	1 0	H, F ₂ HF, F	2
(7)	nicht von der Form $k \prod_i c_i^{m_i}$. Deshalb wird keine Ordnung definiert.		
(8)	1 0	{Co(NH ₃) ₅ Cl} ²⁺ , Hg ²⁺ H ₂ O, {Co(NH ₃) ₅ H ₂ O} ³⁺ , Cl ⁻	2
(9)	1 0	H ₂ , I ₂ HI	2
(10)	nicht von der Form $k \prod_i c_i^{m_i}$. Deshalb wird keine Ordnung definiert.		
(11)	1.02 0.65 0	CH ₄ Ar CH ₃ , H	1.67
(12)	nicht von der Form $k \prod_i c_i^{m_i}$. Deshalb wird keine Ordnung definiert.		
(13)	1 0	Substrat, Enzym Produkt	2
(14)	1 0 -1	BrO ₃ ⁻ , Br ₂ , H ⁺ H ₂ O HOBr	2
(15)	1 0.5 0	C ₂ H ₄ Cl ₂ Cl ₂ C ₂ H ₃ Cl, HCl	1.5
(16)	nicht von der Form $k \prod_i c_i^{m_i}$. Deshalb wird keine Ordnung definiert.		
(17)	nicht von der Form $k \prod_i c_i^{m_i}$. Deshalb wird keine Ordnung definiert.		

2.4.2* Dimensionen und mögliche Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle angegeben:

Gleichung	Dimensionen	Mögliche Einheiten
(6), (8), (9), (13), (14)	$[k_i] = \text{Konzentration}^{-1} \text{Zeit}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
(7)	$[k_a] = \text{Konzentration}^{-1} \text{Zeit}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
	$[k_b] = \text{Konzentration}^{-2} \text{Zeit}^{-1}$	$\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$
(10)	$[k_a] = \text{Konzentration}^{-\frac{1}{2}} \text{Zeit}^{-1}$	$\text{cm}^{\frac{3}{2}} \text{mol}^{-\frac{1}{2}} \text{s}^{-1}$
	$[k_b] = 1$	1
(11)	$\text{Konzentration}^{-0.67} \text{Zeit}^{-1}$	$\text{cm}^{2.01} \text{mol}^{-0.67} \text{s}^{-1}$
(12)	$[k_a] = \text{Zeit}^{-1}$	s^{-1}
	$[k_b] = 1$	1
(15)	$\text{Konzentration}^{-\frac{1}{2}} \text{Zeit}^{-1}$	$\text{cm}^{\frac{3}{2}} \text{mol}^{-\frac{1}{2}} \text{s}^{-1}$
(16)	$[k_{\text{hin}}] = \text{Konzentration}^{-1.7} \text{Zeit}^{-1}$	$\text{cm}^{5.1} \text{mol}^{-1.7} \text{s}^{-1}$
	$[k_{\text{rueck}}] = \text{Konzentration}^{-0.7} \text{Zeit}^{-1}$	$\text{cm}^{2.1} \text{mol}^{-0.7} \text{s}^{-1}$
(17)	$[k_a] = \text{Konzentration}^{-1} \text{Zeit}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
	$[k_b] = [k_c] = 1$	1

Streng genommen gibt es bei (7), (10), (12), (16) und (17) keine "Geschwindigkeitskonstante" im eigentlichen Sinne, da v_c nicht von der Form $v_c = k \prod_i c_i^{m_i}$ ist.

Man kann aber für die einzelnen Koeffizienten k_i , die sich in einigen Fällen wie Geschwindigkeitenkonstanten interpretieren lassen, Einheiten und Dimensionen angeben. Diese sind aber nicht immer eindeutig festgelegt. Bei Reaktion (17) ist die Wahl der Einheiten für die Geschwindigkeitskonstanten nicht eindeutig festgelegt. Eine korrekte Einheit der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich beispielsweise auch mit $\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ für k_a und mit $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ für k_b und k_c .

2.4.3* Nein, da sich die Geschwindigkeitsgesetze auf zu Teilchenzahldichten proportionale Konzentrationen beziehen. Die andere Darstellung ist in der Regel falsch.

2.4.4* Es ist keine schlüssige Aussage möglich, weil allgemein vom empirischen Geschwindigkeitsgesetz nicht eindeutig auf die Molekularität geschlossen werden kann.

2.5 Exemplarische Frage: Wie wird die in der Tabelle 3 gegebene Anzahl verlorener Lebensjahre abgeschätzt ?

Antwort: Die Erzeugung elektrischer Energie erhöht die Konzentration der Schadstoffe in der Luft. Im Artikel von Krewitt *et al.* basiert die Abschätzung der Gesundheitsrisiken auf Modellen für Luftqualität und wird folgendermassen berechnet:

Im Fall der Energieerzeugung durch fossile Energieträger werden die Risiken auf Basis der Konzentrationen von SO_2 , NO_x und Ozon, abgeschätzt. Im Gegensatz dazu ergeben sich die Risiken der Kernkraft im wesentlichen aus der Strahlenbelastung durch die radioaktiven Isotope ^3H , ^{85}Kr und ^{14}C . Ihr Effekt auf die menschliche Gesundheit wird durch die Richtlinien der ICRP (International Commission on Radiological Protection) abgeschätzt. Bezogen auf die Kinetik ist bei diesem Vergleich Vorsicht geboten, da die entsprechenden Reaktionen auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden (vergleiche dazu auch Kapitel 3 des Skriptes Allgemeine Chemie sowie die kommenden Übungen).

Literatur: W. Krewitt, F. Hurley, A. Trukenmüller, R. Friedrich, *Risk Analysis*, **18**, 377-383 (1998). Für eine kritische Diskussion, siehe M. Quack, *Bunsenmagazin*, **13**, 138-143 (2011).

(18. September 2012)