

Bsp. 1: Kinetik einer Reaktion erster Ordnung

Für eine Reaktion erster Ordnung ($A \longrightarrow \text{Prod.}$) wurden bei zwei Temperaturen die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt:

$$T_1 = 40 \text{ °C: } k_{40} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$T_2 = 60 \text{ °C: } k_{60} = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

- Berechnen Sie die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor dieser Reaktion.
- Ermitteln Sie die Halbwertszeit dieser Reaktion bei 50 °C.

ad a)

in guter Näherung kann man in kleinen Temperaturintervallen annehmen, dass k_0 ist im beobachteten T-Intervall temperaturunabhängig ist: $k_{40}^0 = k_{60}^0 = k^0$

→ damit lautet die Arrhenius-Gleichung für beide Temperaturen:

$$k_{40} = k^0 \cdot e^{\frac{E_A}{RT_1}} \quad \text{und} \quad k_{60} = k^0 \cdot e^{\frac{E_A}{RT_2}}$$

auf k_0 umformen; gleichsetzen:

$$k_{40} \cdot e^{\frac{E_A}{RT_1}} = k_{60} \cdot e^{\frac{E_A}{RT_2}} \quad \rightarrow \quad \frac{k_{40}}{k_{60}} = e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$E_A = \frac{R \cdot \ln \left(\frac{k_{40}}{k_{60}} \right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = \frac{8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot \ln \left(\frac{3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{5,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}} \right)}{\left(\frac{1}{(60 + 273,15)} - \frac{1}{(40 + 273,15)} \right) \text{K}^{-1}} = 122871 \text{ Jmol}^{-1} \approx \underline{\underline{122,9 \text{ kJ/mol}}}$$

Für $k^0 \rightarrow$ in Arrhenius-Gleichung bei einer Temp. einsetzen

$$k^0 = k_{40} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_1}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{122871 \text{ Jmol}^{-1}}{8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 313,15 \text{ K}}} = \underline{\underline{9,4 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}}}$$

ad b) Halbwertszeit:

$$t_{1/2}(50^\circ\text{C}) = \frac{\ln(2)}{k_{50}}$$

k_{50} berechnen \rightarrow in Arrhenius Gleichung einsetzen:

$$k = k^0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$k_{50} = 9,4 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{122871 \text{ Jmol}^{-1}}{8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 323,15\text{K}}} = 1,29 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Damit ist die HWZ bei 50 °C:

$$t_{1/2}(50^\circ\text{C}) = \frac{\ln(2)}{1,29 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = \underline{53,6 \text{ s}}$$