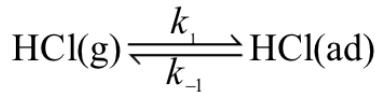


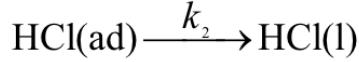
Aufgabe 1: Kinetik des Massentransfers zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase
(Max. Punktzahl: 16)

Der Transfer von HCl Molekülen von der Gasphase HCl(g) in die flüssige Phase als gelöstes HCl(l) kann durch drei Teilprozesse beschrieben werden. Der erste Teilprozess (R₁) ist die Adsorption der HCl Moleküle aus der Gasphase an der Flüssigkeitsoberfläche HCl(ad). Der zweite Teilprozess ist die Desorption (R₋₁) von der Oberfläche zurück in die Gasphase. Der dritte Teilprozess ist die Solvatisierung der adsorbierten Moleküle in der flüssigen Phase (R₂).

(R₁), (R₋₁)



(R₂)



Extra Comments
zum Erklären

Für diesen Gesamtprozess lässt sich der sogenannte Massenakkommotionskoeffizient α definieren. α beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein HCl(g) Molekül, das auf die Oberfläche trifft, am Ende in der flüssigen Phase solvatisiert wird (HCl(l)). Vereinfachend wird angenommen, dass die Rate, mit der HCl(g) Moleküle auf die Oberfläche treffen, gleich der Rate der Adsorption (R₁) ist. Damit ist α durch das Verhältnis der Rate der Solvatisierung (R₂) zur Rate der Adsorption (R₁) gegeben:

$$\alpha = \frac{\text{Rate der Solvatisierung (R}_2\text{)}}{\text{Rate der Adsorption (R}_1\text{)}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Behandeln Sie die Teilprozesse (R₁), (R₋₁) und (R₂) wie Elementarreaktionen.

- a) Geben Sie die zugehörigen Geschwindigkeitsgesetze an, also $\frac{dC_{\text{HCl(g)}}}{dt}$, $\frac{dC_{\text{HCl(ad)}}}{dt}$ und $\frac{dC_{\text{HCl(l)}}}{dt}$ als Funktion der Konzentrationen der drei Spezies C_{HCl(g)}, C_{HCl(ad)} und C_{HCl(l)} und der Geschwindigkeitskonstanten k₁, k₋₁, und k₂. t ist die Zeit.

3 P

$$\frac{dC_{\text{HCl(g)}}}{dt} = -k_1[\text{HCl(g)}] + k_{-1}[\text{HCl(ad)}] \quad (1P)$$

Wie ich denke
werden Pkt. verteilt

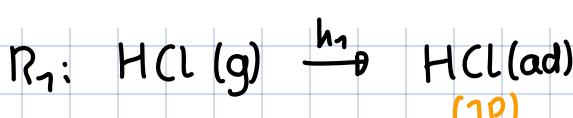
korrigiert 10.01.

$$\frac{dC_{\text{HCl(ad)}}}{dt} = k_1[\text{HCl(g)}] - (k_2 + k_{-1})[\text{HCl(ad)}] \quad (1P)$$

$$\frac{dC_{\text{HCl(l)}}}{dt} = k_2[\text{HCl(ad)}] \quad (1P)$$

- b) Bestimmen Sie für die Teilreaktion (R₁) die Gesamtreaktionsordnung, die Reaktionsordnung bezüglich HCl(g), HCl(ad) und HCl(l) und die Molekularität.

5 P



1. Ordnung bzgl. HCl(g), 0. Ordnung bzgl. HCl(ad), HCl(l), unimolekular. (1P)

(1P) (1P)

Für eine adsorption sollte kein Stosspartner benötigt werden, womit Ges. Ordnung 1. (1P)

Optional (hier)

c) Zeigen Sie, dass für α der folgende Ausdruck gilt:

$$\alpha = \frac{k_2 \cdot C_{\text{HCl(ad)}}}{k_1 \cdot C_{\text{HCl(g)}}} \quad (\text{Gl. 2}) \quad 2 \text{ P}$$

$$\alpha \stackrel{\text{Def.}}{=} \frac{\text{Rate}(R_2)}{\text{Rate}(R_1)} \stackrel{\text{a)}}{=} \frac{k_2 C_{\text{HCl(ad)}}}{k_1 C_{\text{HCl(g)}}} \quad (2 \text{ P})$$

Was ist mit dem Vorzeichen passiert?

↪ Rate ist ja $\frac{1}{V_i} \frac{dC_i}{dt}$ ⇒ Da in $R_1 \nu_{\text{HCl(g)}} = -1$

$$\text{Folgt } \nu_{R_1} = - \frac{dC_{\text{HCl(g)}}}{dt} = k_1 [HCl(g)]$$

d) Formulieren Sie Quasistationarität für HCl(ad) , und bestimmen Sie daraus einen Ausdruck für HCl(g) . 2 P

$$\frac{d[HCl(\text{ad})]}{dt} \stackrel{\text{a)}}{=} k_1 [HCl(\text{g})] - (k_2 + k_{-1}) [HCl(\text{ad})] \stackrel{\text{QS}}{=} 0 \quad (1 \text{ P})$$

$$\Leftrightarrow [HCl(\text{g})] = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} [HCl(\text{ad})] \quad (1 \text{ P})$$

e) Benutzen Sie Gl.(2) und das Ergebnis der Quasistationarität aus Aufgabe 1d um α als Funktion von k_2 und k_{-1} zu formulieren. Zeigen Sie, dass sich so der folgende Ausdruck ergibt: 4 P

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{k_2}{k_{-1}} \quad (\text{Gl. 3})$$

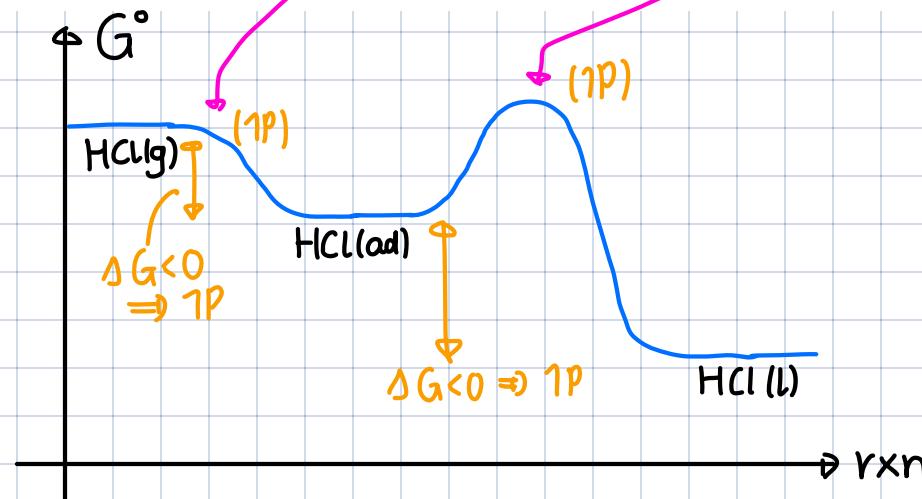
$$\alpha = \frac{k_2 [HCl(\text{ad})]}{k_1 [HCl(\text{g})]} \stackrel{\text{d)}}{=} \frac{k_2 [HCl(\text{ad})]}{k_1 \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} [HCl(\text{ad})]} = \frac{k_2}{k_2 + k_{-1}} \quad (1 \text{ P})$$

$$\Rightarrow \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{\frac{k_2}{k_2 + k_{-1}}}{1 - \frac{k_2}{k_2 + k_{-1}}} = \frac{k_2}{k_2 + k_{-1} - k_2} = \frac{k_2}{k_{-1}} \quad (2 \text{ P})$$

Aufgabe 2: Temperaturabhängigkeit der Kinetik des Massentransfers (Max. Punktzahl: 18)

Wir betrachten wieder die Teilprozesse (R_1) bis (R_2) aus Aufgabe 1. Sowohl Adsorption (R_1) als auch Solvation (R_2) sind exergon, d.h. die Gibbsenergie nimmt in beiden Teilprozessen ab ($\Delta G < 0$). Die Adsorption hat keine Barriere in der Gibbsenergie. Die Solvation hat eine ausgeprägte Barriere in der Gibbsenergie.

- a) Skizzieren Sie qualitativ den Verlauf der Gibbsenergie als Funktion einer verallgemeinerten Reaktionskoordinate, welche den Massentransferprozess von der Gasphase ($HCl(g)$) in die flüssige Phase ($HCl(l)$) beschreibt.



- 1P für fehlende oder falsche Achsenbeschr.

- b) Benutzen Sie Gl.(3) aus Aufgabe 1e und leiten Sie daraus den folgenden Ausdruck her:

4 P

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 4})$$

Benutzen Sie dazu die Eyringgleichung für unimolekulare Reaktionen. ΔG^\ddagger kann als effektive Aktivierungsgibbsenergie für den Gesamtprozess betrachtet werden. T ist die Temperatur.

$$\text{Eyring: } k_{\text{uni}} = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_{\text{ad}}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (1P)$$

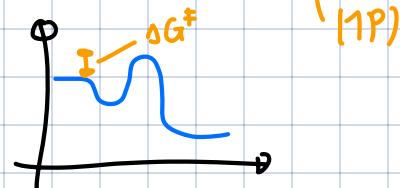
$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{\frac{k_B T}{h} \frac{q_2^\ddagger}{q_{\text{ad}}} \exp\left(-\frac{E_{0,2}}{RT}\right)}{\frac{k_B T}{h} \frac{q_1^\ddagger}{q_{\text{ad}}} \exp\left(-\frac{E_{0,1}}{RT}\right)} = \frac{q_2^\ddagger}{q_1^\ddagger} \exp\left(-\frac{E_{0,2} - E_{0,1}}{RT}\right)$$

Edukt bei beiden Rxn $HCl(\text{ad})$

Ich denke nicht, dass wir die streichen dürfen, aber sonst seh ich keinen weg das zu lösen...

Üz von R_{-1} wäre das Produkt $[HCl(g)]$

$$= \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad \Delta G^\ddagger = E_{0,2} - E_{0,1} \quad (1P)$$



- c) Tabelle 1 enthält Messwerte von α für den Massentransport von HCl(g) von der Gasphase in flüssiges Ethylenglykol (HCl(l)) als Funktion der Temperatur T . Bestimmen Sie ΔG^\ddagger jeweils für $T = 258$ K und $T = 301$ K.

Tabelle 1: Messwerte von α für den Massentransport von HCl(g) in flüssiges Ethylenglykol (HCl(l)) als Funktion der Temperatur T

T / K	258	263	273	289	293	301
α	0.80	0.73	0.59	0.45	0.38	0.40

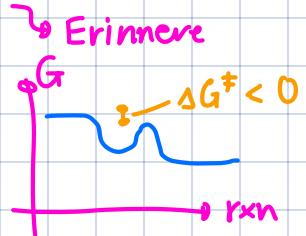
$$(4) \Rightarrow \ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = -\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$$

$$\Rightarrow \Delta G^\ddagger(T) = -RT \ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (1P)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \Delta G^\ddagger(258\text{ K}) \approx -3.0 \frac{h\ddagger}{\text{mol}} \\ \Delta G^\ddagger(301\text{ K}) \approx 1.0 \frac{h\ddagger}{\text{mol}} \end{cases} \quad (1P)$$

Wieso kann ΔG^\ddagger hier < 0 sein?

(1P)



Ergibt das Sinn, dass $\Delta G^\ddagger \downarrow$ für $T \uparrow$?

$$\Rightarrow \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

Da $\Delta S^\ddagger < 0$ (Gas \rightarrow Flüssigkeit) ist $-T \Delta S^\ddagger > 0 \Rightarrow \Delta G^\ddagger$ f. $T \uparrow$ ✓

- d) Bestimmen Sie aus einer geeigneten linearen Auftragung aller Daten aus Tabelle 1 die effektive Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und die effektive Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger . Die graphische Auftragung ist verlangt. Die quantitative Auswertung von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger kann graphisch oder durch lineare Regression erfolgen.

Wir linearisieren (4):

$$(4) \Rightarrow \ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = -\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (1P)$$

$$\text{Lin. Regression } y = mx + b \Rightarrow m = 3398 \text{ K} \quad (1P)$$

$$b = -11.9$$

$$\Rightarrow \Delta H^\ddagger = -m \cdot R \approx -28 \frac{h\ddagger}{\text{mol}} \quad (1P)$$

$$\Delta S^\ddagger = b \cdot R \approx -99 \frac{J}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (1P)$$

- e) Ist der Massentransfer enthalpisch begünstigt oder behindert? Geben Sie eine qualitative physikalische Erklärung dafür.

Physikalisch:

$\Delta H^\ddagger < 0 \Rightarrow$ Enthalpisch begünstigt (1P)

Qualitativ:

In H-Cl haben wir aufgrund der untersch. Elektronegativitäten einen starken Dipol $\text{H}^+ - \text{Cl}^-$. In der flüssigen Phase sind die Moleküle viel dichter beisammen als in der gasf. Phase
 \Rightarrow Es wird Enthalpie frei bei der Reaktion (1P)

↑
Sehr ausf., hätte wahrsch. auch gereicht zu sagen, dass beim Phasenüberg. $g \rightarrow f \Rightarrow \Delta H < 0$

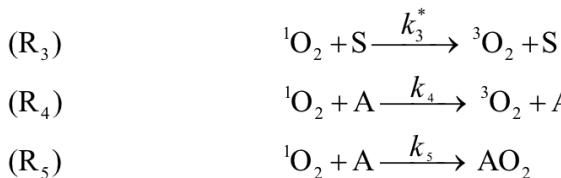
f) Ist der Massentransfer entropisch begünstigt oder behindert? Geben Sie eine qualitative physikalische Erklärung dafür. 2 P

Physikalisch: $\Delta S^\ddagger > 0 \Rightarrow$ Entropisch behindert (1P)

Qualitativ: Gase haben eine höhere Entropie als Flüssigkeiten
 \Rightarrow Entropisch beh. (1P)

Aufgabe 3: Einfang- und Löschungsreaktion von Singulett-Sauerstoff (Max. Punktzahl: 20)

Molekularer Sauerstoff liegt im Grundzustand als Triplet vor (${}^3\text{O}_2$). Eine hochreaktive, angeregte Form des Sauerstoffs im Singulett-Zustand (${}^1\text{O}_2$) spielt in verschiedenen Oxidationsreaktionen eine Rolle. Um die Konzentration von ${}^1\text{O}_2$ zu bestimmen, verwendet man sogenannte Singuletsauerstofffänger A. Diese Einfangreaktion (R_5) konkurriert mit sogenannten Löschungsreaktionen ("Quenching"), die ${}^1\text{O}_2$ wieder in den wenig reaktiven ${}^3\text{O}_2$ umwandelt. Diese Lösung erfolgt durch nichtreaktive Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel S (Teilschritt R_3) oder dem Fängermolekül A (Teilschritt R_4).



Behandeln Sie die Teilschritte (R_3), (R_4) und (R_5) als Elementarreaktionen, wobei S in grossem Überschuss vorliegt. Für S = H_2O und A = Anthracen-9,10-bis(Ethansulfonat) wurden für die drei

Teilschritte die folgenden Geschwindigkeitskonstanten bestimmt $k_3 = 2.5 \cdot 10^4 \frac{1}{\text{s}} = k_3^* \cdot c_S$ (c_S ist die

Konzentration von S), $k_4 = 1.6 \cdot 10^7 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$ und $k_5 = 4.7 \cdot 10^7 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$. Nehmen Sie an, dass die

Anfangskonzentrationen von ${}^1\text{O}_2$ und A gleich sind und den folgenden Wert haben:

$$c_{{}^1\text{O}_2}(t=0) = c_A(t=0) = 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}.$$

- a) Betrachten Sie zuerst eine Lösung, die nur ${}^1\text{O}_2$, jedoch kein A enthält (also **nur** den Teilschritt (R_3)). Formulieren Sie das **differenzielle Zeitgesetz** für $c_{{}^1\text{O}_2}(t)$. Geben Sie das **integrierte Zeitgesetz** für $c_{{}^1\text{O}_2}(t)$ an. Berechnen Sie die **Halbwertszeit** von ${}^1\text{O}_2$ (Zahlenwert angeben).

4 P

eigentlich wäre $c_S = 1 \dots$

$$R_3: -\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_3[{}^1\text{O}_2][S] = k_3[{}^1\text{O}_2] \quad (1\text{P})$$

$$\Rightarrow [{}^1\text{O}_2](t) = [{}^1\text{O}_2]_0 \cdot e^{-k_3 t} \quad (1\text{P})$$

$$\Rightarrow t_{1/2}({}^1\text{O}_2) = \frac{\ln(2)}{k_3} \approx 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ s} \quad (1\text{P})$$

- b) Betrachten Sie **nur** den Teilschritt (R₄) unter Vernachlässigung von (R₃) und (R₅). Formulieren Sie das differenzielle Zeitgesetz für $c_{{}^1\text{O}_2}(t)$. Geben Sie das integrierte Zeitgesetz für $c_{{}^1\text{O}_2}(t)$ an. Berechnen Sie die Halbwertszeit von ${}^1\text{O}_2$ (Zahlenwert angeben). 4 P

$$R_4: -\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_4[{}^1\text{O}_2][A] = k_4[{}^1\text{O}_2][A]_0 = k_{\text{eff}}[{}^1\text{O}_2], k_{\text{eff}} = k_4[{}^1\text{O}_2] \quad (1\text{P})$$

A wird nicht verbraucht, steht auf beiden Seiten der Rxn. gl.

$$\Rightarrow [{}^1\text{O}_2](t) = [{}^1\text{O}_2]_0 \cdot e^{-k_{\text{eff}} \cdot t} \quad (1\text{P})$$

$$\Rightarrow t_{1/2}({}^1\text{O}_2) = \frac{\ln(2)}{k_{\text{eff}}} \approx 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ s} \quad (1\text{P})$$

- c) Betrachten Sie **nur** den Teilschritt (R₅) unter Vernachlässigung von (R₃) und (R₄). Formulieren Sie das differenzielle Zeitgesetz für $c_{{}^1\text{O}_2}(t)$. Geben Sie das integrierte Zeitgesetz für $c_{{}^1\text{O}_2}(t)$ an. Berechnen Sie die Halbwertszeit von ${}^1\text{O}_2$ (Zahlenwert angeben). 4 P

$$-\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_5[{}^1\text{O}_2][A] \stackrel{\text{Anfangs}}{\text{höchst}} \text{ gleich} = k_5[{}^1\text{O}_2]^2 \quad (1\text{P}) \quad \frac{z^{m-1} - 1}{c_0^{m-1} k (m-1)}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[{}^1\text{O}_2]} = \frac{1}{[{}^1\text{O}_2]_0} + k_5 t \quad (1\text{P}) \quad , \quad \underline{\underline{t_{1/2}({}^1\text{O}_2) = \frac{z^{z-1} - 1}{[{}^1\text{O}_2]_0 k_5 (z-1)} = \frac{1}{[{}^1\text{O}_2]_0 k_5} \approx 2.13 \cdot 10^{-4} \text{ s}}} \quad (1\text{P})$$

- d) Betrachten Sie jetzt alle drei Teilschritte (R₃), (R₄) und (R₅) gemeinsam. Stellen Sie das differenzielle Zeitgesetz für $c_{{}^1\text{O}_2}(t)$ und für $c_A(t)$ auf. 4 P

$$-\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_3[{}^1\text{O}_2] + k_4[{}^1\text{O}_2][A] + k_5[{}^1\text{O}_2][A] \quad (2\text{P})$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_5[{}^1\text{O}_2][A] \quad (2\text{P})$$

↓ 1 Pro Summand

13 P

oder

1 P

- e) Die Effizienz E der Einfangreaktion (R_5) ist durch den Anteil der Reaktion (R_5) am Gesamtabbau von ${}^1\text{O}_2$ in allen drei Teilschritten gegeben.

$$E = \frac{c_A(t=\infty) - c_A(t=0)}{c_{{}^1\text{O}_2}(t=\infty) - c_{{}^1\text{O}_2}(t=0)} = \frac{\int\limits_{c_{{}^1\text{O}_2}(t=0)}^{c_A(t=\infty)} dc_A}{\int\limits_{c_{{}^1\text{O}_2}(t=0)}^{c_{{}^1\text{O}_2}(t=\infty)} dc_{{}^1\text{O}_2}} \quad (\text{Gl. 5})$$

Leiten Sie daraus den folgenden Ausdruck für E her:

$$\frac{1}{E} = \frac{k_4 + k_5}{k_5} + \frac{k_3^*}{k_5} \cdot \frac{\ln \left[\frac{c_A(t=\infty)}{c_A(t=0)} \right]}{c_A(t=\infty) - c_A(t=0)} = \frac{\int\limits_{c_A(t=0)}^{c_A(t=\infty)} \frac{1}{c_A} dc_A}{c_A(t=0)} \quad (\text{Gl. 6})$$

Hinweis: Benutzen Sie die differenziellen Zeitgesetze für $c_A(t)$ und $c_{{}^1\text{O}_2}(t)$ aus Aufgabe 3d, um dt zu eliminieren.

$$\begin{aligned} 3d) \Rightarrow \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{d[A]} &= \left(-\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} \right) \left(-\frac{d[A]}{dt} \right)^{-1} = \frac{k_3^*[{}^1\text{O}_2] + k_4[{}^1\text{O}_2][A] + k_5[{}^1\text{O}_2][A]}{k_5[{}^1\text{O}_2][A]} \\ &= \frac{k_3^*}{k_5[A]} + \frac{k_4 + k_5}{k_5} \quad (\text{2P}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{E} = \frac{\int\limits_{[{}^1\text{O}_2]_0}^{[{}^1\text{O}_2]_\infty} d[{}^1\text{O}_2]}{\int\limits_{[A]_0}^{[A]_\infty} d[A]} = \frac{\int\limits_{[A]_0}^{[A]_\infty} \frac{k_3^*}{k_5[A]} + \frac{k_4 + k_5}{k_5} d[A]}{[A]_\infty - [A]_0} = \frac{\frac{k_4 + k_5}{k_5} + \frac{k_3^*}{k_5} \ln \left(\frac{[A]_\infty}{[A]_0} \right)}{[A]_\infty - [A]_0} \quad (\text{2P})$$

Aufgabe 4: Verallgemeinerte Kinetik 1. Ordnung (Max. Punktzahl: 6)

- a) Für die unimolekularen Gasphasenaktionen (R_6) und (R_{-6}):



4 P

haben Messungen eine Gleichgewichtskonstante $K_c = 0.75$ und eine Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion von $k_6 = 3 \cdot 10^2 \frac{1}{\text{s}}$ ergeben. Die Lösung der Matrixdifferentialgleichung für dieses System ergibt zwei Eigenwerte λ_1 und λ_2 . Berechnen Sie die Werte λ_1 und λ_2 (Zahlenwert angeben). Erklären Sie die physikalische Bedeutung dieser beiden Eigenwerte.

$\lambda_1 = 0$, entspricht der Einstellung des Ggw's (1P) nach

$$0 = \frac{d\vec{c}_{\text{eq}}}{dt} = -K \cdot \vec{c}_{\text{eq}} \Rightarrow K \cdot \vec{c}_{\text{eq}} = 0 \quad (1P)$$

Aus $K_c = \frac{k_6}{k_{-6}}$ erhalten wir $k_{-6} = \frac{k_6}{K_c} = 4 \cdot 10^2 \frac{1}{\text{s}}$, womit für

die Auslenkung aus dem Ggw Δ gilt:

$$\Delta(t) = \Delta_{t=0} \cdot \exp(-k_{\text{eff}} \cdot t), \quad k_{\text{eff}} = k_6 + k_{-6} = 7 \cdot 10^2 \frac{1}{\text{s}} = \lambda_2 \quad (1P)$$

λ_2 entspricht also der effektiven Geschwindigkeitskonstante für die Relaxation einer Auslenkung aus dem Ggw. (1P)

- b) Bestimmen Sie k_{-6} aus den in Tabelle 2 für die Rückreaktion (R_{-6}) gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten v_c . Am Anfang der Reaktion war jeweils kein A vorhanden, also $c_A(t=0) = 0$.

2 P

Tabelle 2: Anfangsgeschwindigkeit v_c als Funktion der Anfangskonzentration $c_B(t=0)$ von B.

$c_B(t=0) / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	4.9	9.1	15.0
$v_c / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}}$	1960	3640	6000

Situation: $B \xrightarrow{k_6} A \Rightarrow v_c^0 = k_{-6} [B]_0$ (1P)

\Rightarrow Regression liefert $k_{-6} = 4 \cdot 10^2 \frac{1}{\text{s}}$ aus der Steigung der Geraden (1P) wie in a) :