# Übeaufgabe zur ersten Klausur Chemie Sina: Reaktionskinetik

Füllen Sie die freien Felder bei den Formeln aus, zeichnen Sie auch alle nichtbindenden Elektronenpaare ein, verwenden Sie ggf. mesomere Grenzstrukturen!

Nur LK: Füllen Sie die Tabelle zur Dissoziationskonstante vollständig aus.

1. Stellen Sie das Reaktionsschema für den Zerfall von Distickstofftetroxid zu Stickstoffdioxid auf und berechnen Sie die Reaktionsenthalpie der Reaktion. Erläutern Sie, was eine Reaktionsenthalpie ist und wie sie sich grundsätzlich messen lässt.
2. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Zerfallsreaktion bei 21,5 °C in der Gasphase. Erläutern Sie anschaulich, was eine Gleichgewichtsreaktion ist!
3. Deuten Sie ausführlich die beiden beschriebenen Versuche: Erläutern Sie jeweils anschaulich, ggf. auch unter Zuhilfenahme geeigneter Skizzen und wenn möglich mathematisiert (GK: nur die Druckabhängigkeit, LK mit Hilfe der Tabelle zur Dissoziationskonstante an zwei Beispielen auch die Temperaturabhängigkeit).
4. Stellen Sie das Reaktionsschema der Reaktion von Hydrazin mit Distickstofftetroxid auf, begründen Sie, ob es sich hierbei um eine Redoxreaktion handelt und erklären Sie unter Beachtung reaktionskinetischer Überlegungen, warum diese Reaktion für den angegebenen Zweck besonders geeignet ist!

Nur LK

1. Berechnen Sie die Entropie der Dissoziation von Distoickstofftetroxid bei 21.5 °C, stellen Sie die Gibbs-Gleichung auf und begründen Sie ausführlich, unter welchen Bedingungen die Reaktion exergonisch ist. Berechnen Sie ggf. eine Grenztemperatur oder zeigen Sie, dass es bei dieser Reaktion keine Gremztemperatur gibt.

# Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxid

**Eigenschaften**

Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxid lassen sich im gut zugänglichen Temperaturbereich zwischen -10 und +140 °C nicht getrennt voneinander untersuchen, da sie in einem Gleichgewicht miteinander vorliegen. Der Feststoff (m = -11,2 °C) besteht ausschließlich aus N2O4-Molekülen, die Flüssigkeit bei gleicher Temperatur enthält schon 0,01 % NO2. Am Siedepunkt (b = 21,5 °C) enthält die Flüssigkeit 0,1% NO2, in der Gasphase sind bereits 19,5% NO2 enthalten.

**Verwendung**

Distickstofftetroxid wird unter dem [Trivialnamen](http://de.wikipedia.org/wiki/Trivialname) Stickstofftetroxid seit den [1950er](http://de.wikipedia.org/wiki/1950er) Jahren in vielen [Raketen](http://de.wikipedia.org/wiki/Rakete) trotz seiner Reaktivität und Giftigkeit verwendet, da es ohne Kühlung problemlos lagerfähig ist. Zusammen mit [Dimethylhydrazin](http://de.wikipedia.org/wiki/Hydrazin) bildet es die einzige hypergole bei [Träger](http://de.wikipedia.org/wiki/Tr%C3%A4gerrakete)- und [Interkontinentalraketen](http://de.wikipedia.org/wiki/Interkontinentalrakete) verwendete Treibstoffmischung. Als Hypergol bezeichnet man die Eigenschaft, dass zwei Substanzen bei Kontakt miteinander spontan reagieren.

**Versuche zum Stickstoffdioxid-Distickstofftetroxid-Gleichgewicht**

Auf Youtube finden sich Videos zur Beeinflussung der Lage des chemischen Gleichgewicht, die zwei Versuche zeigen:

1. die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts <http://www.youtube.com/watch?v=tlGrBcgANSY&feature=player_detailpage>
*Beobachtung: die Farbe des Gasgemischs hellt sich beim Abkühlen auf und vertieft sich beim Erhitzen.*
2. die Druckabhängigkeit des Gleichgewichts
<http://www.youtube.com/watch?v=5CgJAHi1ouQ&feature=player_detailpage>
*Beobachtung: bei der Kompression vertieft sich die Farbe, nach einigen Sekunden kommt es zur Aufhellung. Bei der Dekrompession hellt sich das Gasgemisch auf, nach einigen Sekunden dunkelt es wieder nach.*

**Formeln**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
| Stickstoffdioxid | Distickstofftetroxid | 1,1-Dimethylhydrazin | Hydrazin |
| NO2 | N2O4 | NH2N(CH3)2 | N2H4 |

**Dissoziationskonstante von Distickstofftetroxid in Abhängigkeit von der Temperatur**

Die Einheit Atmosphäre atm ist die alte Einheit für den Druck, 1 atm = 1,013 bar

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| T in °C | 0 | 8,7 | 25 | 35 | 45 | 50 | 86,5 | 101,5 | 130,8 |
| Kd in atm | 0,0177 | 0,0374 | 0,174 | 0,302 | 0,628 | 0,863 | 7,499 | 16,18 | 59,43 |
| Kd in bar |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

**Molare Standardgrößen**

25°C (298 K) und 101,3 kPa (1,013 bar)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Name | Formel | Aggregat-zustand | fH0m in kJ·mol-1  | fG0m in kJ·mol-1 | S0m in J·K-1·mol-1 |
| Stickstoff | N2 | g | 0 | 0 | 191,6 |
| Ammoniak | NH3 | g | -45,6 | -16,3 | 192,5 |
| Hydrazin | N2H4 | g | 95 | 159 | 238,5 |
| Hydrazin | N2H4 | l  | 50,6 | 149,4 | 121,2 |
| Stickstoffmonooxid | NO | g | 90,4 | 86,6 | 210,5 |
| Stickstoffdioxid | NO2 | g | 33,9 | 51,9 | 239,7 |
| Distckstoffmonooxid | N2O | g | 81,6 | 103,8 | 220,1 |
| Distickstofftetroxid | N2O4 | g | 9,6 | 98,3 | 304,2 |
| Distickstofftetroxid | N2O4 | l  | -28,5 |  |  |
| Sauerstoff | O2 | g | 0 | 0 | 205 |
| Sauerstoff (Ozon) | O3 | g | 142,3 | 163,6 | 237,7 |
| Wasser | H2O | g | -241,8 | -228,4 | 188,7 |
| Wasser | H2O | l | -285,8 | -237,2 | 69,9 |
| Kohlenstoff (Graphit) | C | s | 0 | 0 | 5,9 |
| Kohlenstoff (Diamant) | C | s | 2,1 | 2,9 | 2,5 |
| Kohlenstoffmonooxid | CO | g | -110,5 | -137,2 | 197,9 |
| Kohlenstoffdioxid | CO2 | g | -393,3 | -394,6 | 213,8 |

# Lösung

1.

N2O4 ⇌ 2 NO2

Die Enthalpie gibt die Wärmetönung einer Reaktion an, also den Wärmeumsatz bei der Reaktion. Diese Reaktion ist endotherm, sie nimmt aus der Umgebung Wärme auf, wenn sie abläuft.

Enthalpien sind grundsätzlich zugänglich, indem man eine Reaktion unter bekannten Bedingungen z.B. in einem Kalorimeter ablaufen lässt und die Wärmetönung misst. Dazu ist es erforderlich, dass die Reaktion quantitativ und freiwillig abläuft. Insofern ist die Enthalpie dieser Reaktion nicht direkt messbar. Allerdings sind nach dem Satz von Hess, das Reaktionsenthalpien vom Weg unabhängig sind die Enthalpie über andere Reaktionen oder auch die Rückreaktion messbar.

2.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | N2O4 | ⇌ | 2 NO2  |  |
|  | 80,5% |  | 19,5% |  |
| p(GGW) | 0,8155 bar |  | 0,1975 bar |  |
|  |  |  |  |  |

Lt. dem Informationstext sind bei 21,5 °C in der Gasphase 19,5% des Distickstofftetraoxids dissoziiert. mit p=1,013 bar ergeben sich obige Werte für die Partialdrücke. Hieraus lässt sich gemäß die Gleichgewichtskonstante in der Gasphase berechnen:

(Da hier die Dissoziation betrachtet wird sind die Gleichgewichtskonstante und die Dissoziationskonstante identisch!)

Jede chemische Reaktion ist im Grundsatz eine Gleichgewichtsreaktion. Dies gilt insbesondere dann, wenn alle Reaktanden in einer Phase vorliegen (ansonsten sind manche als eine Entfernung aus dem GGW zu betrachten). Ein chemisches GGW ist dann erreicht, wenn keine Konzentrationsänderungen mehr messbar sind. Da aber immer noch weiter Reaktionen ablaufen gilt hier, dass die Hin- und die Rückreaktionsgeschwindigkeit identisch sind.

3.

Eine Druckerhöhung ist bei Gasen gleichbedeutend mit einer Konzentrationsänderung, da gilt pV = nRT, also pV = konst. resp. p ~ 1/V.

Eine Halbierung des Volumens entspricht einer Verdopplung des Drucks. Die Teilchenzahl bleibt konstant, es gilt c = n/V, somit wird die Konzentration verdoppelt:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | N2O4 | ⇌ | 2 NO2  |  |
| p(GGW, 1,013 bar) | 0,8155 bar |  | 0,1975 bar |  |
| **p(Start, 2,026 bar)** | **1,631 bar** |  | **0,395 bar** |  |

Das Reaktionsgemisch ist mit nicht im Gleichgewicht.

Um den Wert von 4,78 wieder zu erreichen muss der Term kleiner werden, also der Zähler kleiner und/oder der Nenner größer. Nenner und Zähler sind in der chemischen Reaktion miteinander verknüpft, so das gilt:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | N2O4 | ⇌ | 2 NO2  |  |
| p(Start, 2,026 bar) | 1,631 bar |  | 0,395 bar |  |
| **p(GGW, 2,026 bar)** | **(1,631+x) bar** |  | **(0,395-2x) bar** |  |

X1 = 0,351; X2 = 0,0555

Da x kleiner sein muss als 0,1975 ist x2 die richtige Lösung

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | N2O4 | ⇌ | 2 NO2  |  |
| p(Start, 2,026 bar) | 1,631 bar |  | 0,395 bar |  |
| **p(GGW, 2,026 bar)** | **(1,631+x) bar** |  | **(0,395-2x) bar** |  |
| **p(GGW, 2,026 bar)** | **1,6865 bar** |  | **0,284 bar** |  |

=>

q.e.d.

*3. LK-Version*

*anschaulich: es handelt sich um eine endotherme Reaktion, insofern wird Energie bei der Dissoziation auf der Eduktseite „hinzugefügt“*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *N2O4 + Energie* | *⇌* | *2 NO2* |  |

*bei Temperaturerhöhung wird so quasi ein Produkt hinzugefügt, die Erhöhung einer Eduktkonzentration muss, damit sich das Gleichgewicht wieder einstellt, zu einer Erhöhung der Produktkonzentration führen, damit wieder K erreicht wird:*

*oder: Prinzip von Le Chatelier: Wird auf ein System ein äußerer Zwang ausgeübt, so reagiert das System so, dass es dem Zwang ausweicht/den Zwang verringert: Die Temperaturerhöhung wird dadurch kompensiert, dass die Reaktion in die Richtung abläuft, in der sie Energie aus der Umgebung aufnimmt, also zu den Produkten hin.*

*mathematisch:*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *N2O4* | *⇌* | *2 NO2* |  |
| ***p(GGW 0°C)*** | ***a - x*** |  | ***2x*** |  |

*und da der Gesamtdruck 1,013 bar sein muss gilt (a-x) + 2x = 1,013 bar*

*nach a = 1,013 bar – x auflösen, einsetzen, umformen, mit p/q-Formel auflösen ergibt x = 0,621 bar*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *N2O4* | *⇌* | *2 NO2* |  |
| *p(GGW 0°C)* | *1,013 bar-x* |  | *2x* |  |
|  | ***0,889 bar*** |  | ***0,124 bar*** |  |

*Identische Rechnung fürT = 101,5°C mit Kd = 15,97 bar ergibt:*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *N2O4* | *⇌* | *2 NO2* |  |
| *p(0°C)* | *0,780 bar* |  | *0,233 bar* |  |
| *p(21,5°C)* | *0,8155 bar* |  | *0,1975 bar* |  |
| *P(101,5°C)* | ***0,057 bar*** |  | ***0,956 bar*** |  |

*Es lässt sich so mathematisch zeigen, dass bei steigender Temperatur die Dissoziation fortschreitet resp. aus der Dissoziationskonstante das Verhältnis N2O4/NO2 berechnen. Über 100°C ist die Dissoziation schon fast vollständig.*

4.

Eine sinnvolle Reaktion mit vollständiger Umsetzung der Edukte ergibt sich, wenn zwei Teile Hydrazin mit einem Teil Distickstofftetroxid reagieren. Es entstehen dann nur Stickstoff und (gasförmiges) Wasser als Produkte.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | -II +I |  | +IV -II |  | ±0 |  | +I -II |
|  | 2 N2H4(l) | + | N2O4(l) | ⇌ | 3 N2(g) | + | 2 H2O(g) |
| fH0m in kJ/mol | 50,6 |  | -28,5 |  | 0 |  | -241,8 |

RH = 4 mol ∙-241,8 kJ/mol – (2 mol∙50,6 kJ/mol + 1 mol ∙ -28,6 kJ/mol) = -1067,9 kJ

Die Reaktion ist stark exotherm.

Aus zwei Flüssigkeiten entstehen zwei Gase. Zum einen hat die Reaktion somit eine starke Entropiezunahme, die die Reaktion noch stärker exergonisch macht, zum zweiten nehmen die Produkte einen sehr viel größeren Raum ein als die Edukte, somit kann bei einer Kanalisierung der Ausstoßrichtung der Produkte (Raketendüse) ein starker Rückstoß erreicht werden, die Reaktion ist für ein Raketentriebwerk geeignet. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Produkte trotz der Giftigkeit der Edukte völlig unbedenklich sind, wenn es gelingt, eine quantitative Umsetzung zu erreichen.

*LK:*

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 2 N2H4(g) | + | N2O4(g) | ⇌ | 3 N2(g) | + | 2 H2O(g) |
| S0m in *J∙mol-1∙K-1* | 238,5 |  | 304,2 |  | 239,7 |  | 188,7 |

*Berechnung der Entropieänderung aus den tabellierten Wertender Gase ergibt RS = 548,4 J/K
Der tatsächliche Wert muss beträchtlich höher sein, da hier nur die Gase betrachtet werden!*

*Mit Flüssigkeiten kann man abschätzen, dass die Entropie von gasigem Distickstofftetroxid mindestens 100 J∙mol-1∙K-1höher sein muss als die von flüssigem. Man kann somit als Wert für S°m(N2O4(l)) = 200 J∙mol-1∙K-1 annehmen.*

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 2 N2H4(l) | + | N2O4(l) | ⇌ | 3 N2(g) | + | 2 H2O(g) |
| S0m in *J∙mol-1∙K-1* | 121,2 |  | ca. 200 |  | 239,7 |  | 188,7 |

*Damit ergibt sich RS = 654,1 J/K*

*5. LK-Aufgabe*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *N2O4* | *⇌* | *2 NO2* |  |
| *S0m in J∙mol-1∙K-1* | *304,2* |  | *239,7* |  |

*Die Reaktionsentropie beträgt RS =175,2 J/K*

*Die Reaktion ist also endotherm bei positiver Entropie.*

*Die freie Energie der Reaktion bei 21,5°C beträgt*

*G(21,5°C) = H - TS = 58,2 kJ – 295,65 K ∙175,2 J/K = 6,6 kJ*

*Bei 21,5°C ist die Reaktion endergonisch, läuft also nicht freiwillig ab (das Gleichgewicht liegt auf Seiten der Edukte)*

*Der Entropie-Term wird mit steigender Temperatur größer und überkompensiert den Enthalpie-Term. Die Grenztemperatur lässt sich somit berechnen:*

*G(Grenztemperatur) = 0 = H - TS*

*<=> H = TS*

*=>*

*Die Grenztemperatur liegt bei 59 °C, oberhalb dieser Temperatur wird die Reaktion exergonisch, läuft also freiwillig ab.*