

# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9-356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

## Übungsblatt 18

26. 11. 2002

### Aufgabe 18.1

Die Bromierung von Aceton in wäßriger Lösung



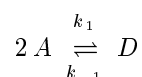
kann kinetisch leicht untersucht werden durch Beobachtung der optischen Absorption von  $\text{Br}_2$  bei 450 nm. Zur Untersuchung des Mechanismus wurde die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit  $R_0$  für das Verschwinden von  $\text{Br}_2$  bei unterschiedlichen Eduktkonzentrationen und bei verschiedenen pH-Werten gemessen:

	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0/\text{M}$	$[\text{Br}_2]_0/\text{M}$	$[\text{H}^+]_0/\text{M}$	$R_0/10^{-5} \text{ M s}^{-1}$
I	0,30	0,05	0,05	5,7
II	0,30	0,10	0,05	5,7
III	0,30	0,05	0,10	11,4
IV	0,40	0,05	0,20	30,4
V	0,40	0,05	0,05	7,6

- Bestimmen Sie die Ordnung der Reaktion bezüglich Aceton-, Brom- und  $\text{H}^+$ -Konzentration. Welcher Ordnung ist die Gesamtreaktion?
- Welche Spezies sind am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt? Welche Rolle spielt  $\text{H}^+$ ? Ergänzen Sie obiges Reaktionsschema.
- Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.

### Aufgabe 18.2

Betrachten Sie die Dimerisierungsreaktion, die nach dem Mechanismus



verläuft.

- Stellen Sie die Geschwindigkeitsgleichung für alle beteiligten Komponenten auf.
- Ausgehend von einem Gleichgewichtszustand, wird die Reaktionsmischung einem plötzlichen Temperatursprung unterworfen, so daß die Konzentrationen aller Stoffe auf ein neues Gleichgewicht hin relaxieren. Für die Konzentrationen gilt

$$\begin{aligned} [\text{A}] &= [\text{A}]_\infty + \Delta[\text{A}] \\ [\text{D}] &= [\text{D}]_\infty + \Delta[\text{D}] \end{aligned}$$

Stellen Sie die Geschwindigkeitsgleichung für die Abweichung der Konzentration des Dimers vom Gleichgewicht auf.

- Zeigen Sie, daß, wenn Sie den Term  $\Delta[\text{D}]^2$  vernachlässigen,  $\Delta[\text{D}]$  nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung relaxiert, wobei gilt:

$$k_D = 4k_1[\text{A}]_\infty + k_{-1}.$$

### Aufgabe 18.3

Für die Reaktion



wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten gemessen:

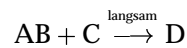
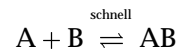
bitte wenden

$$\begin{aligned} 400 \text{ K} : \quad k_1 &= 6,61 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ 600 \text{ K} : \quad k_2 &= 2,14 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Berechnen Sie mit Hilfe der *Arrhenius-Gleichung* die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor.

#### Aufgabe 18.4

Gegeben sei eine zweistufige Reaktion



- Stellen Sie die Geschwindigkeitsgleichung für alle beteiligten Komponenten auf.
- Unter der Annahme, daß aus dem vorgelagerten Gleichgewicht nur sehr wenig AB abreagiert, nimmt das Gesetz für die Bildung des Produkts D eine einfache Form an, in der die „Gleichgewichtskonstante“  $K$  für die Bildung von AB eingeht. Welche?
- Zeigen Sie, daß die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion negative Werte annehmen kann, wenn das vorgelagerte Gleichgewicht exotherm ist. *Hinweis:* Verwenden Sie die van't Hoffsche Reaktionsisotherme.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter <http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html> .