

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II

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

Lösungsblatt 18

26. 11. 2002

Lösung zu Aufgabe 18.1

- a) Allgemein gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit mit drei Reaktanden A, B und C und deren zugehörige Reaktionsordnungen a , b und c :

$$R = k \cdot \left([A]_0 - \frac{\nu_A}{V}\xi\right)^a \cdot \left([B]_0 - \frac{\nu_B}{V}\xi\right)^b \cdot \left([C]_0 - \frac{\nu_C}{V}\xi\right)^c$$

(Herleitung: Es gilt $dn_i = \nu_i d\xi$ mit n = Stoffmenge, ν = stöchiometrischem Faktor und ξ = Reaktionslaufzahl, ferner $c_i = \frac{n_i}{V}$.) Am Anfang der Reaktion, d.h. wenn ξ klein ist, gilt in guter Näherung:

$$R_0 \approx [A]_0^a \cdot [B]_0^b \cdot [C]_0^c$$

Vergleicht man Messungen, bei denen bis auf eine Anfangskonzentration alle anderen konstant gehalten werden, so läßt sich daraus die Reaktionsordnung bezüglich der entsprechenden Komponente bestimmen.

Im vorliegenden Fall: Aus dem Vergleich der Zahlen I mit II ergibt sich, daß R_0 unabhängig von $[\text{Br}_2]_0$ ist, d.h. die Reaktion ist nullter Ordnung bezüglich Brom.

Vergleich I mit III sowie IV mit V liefert: R_0 geht linear mit $[\text{H}^+]_0$, d.h. die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich H^+ .

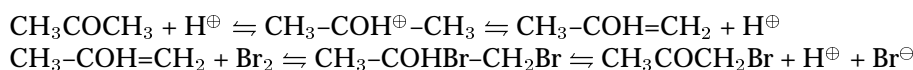
Für die Reaktionsordnung bezüglich Aceton benötigen wir eine explizite Rechnung:

$$\begin{aligned} R_0 &= k \cdot [\text{Aceton}]^n \cdot [\text{H}^+] \\ \frac{R_0^{(IV)}}{R_0^{(III)}} &= \left(\frac{[\text{Aceton}]_0^{(IV)}}{[\text{Aceton}]_0^{(III)}} \right)^n \cdot \frac{[\text{H}^+]_0^{(IV)}}{[\text{H}^+]_0^{(III)}} \\ \ln \frac{R_0^{(IV)} [\text{H}^+]_0^{(III)}}{R_0^{(III)} [\text{H}^+]_0^{(IV)}} &= n \cdot \ln \frac{[\text{Aceton}]_0^{(IV)}}{[\text{Aceton}]_0^{(III)}} \\ \Rightarrow \ln \frac{30,4 \cdot 0,1}{11,4 \cdot 0,2} &= n \cdot \ln \frac{0,4}{0,3} \\ n &= 1 \end{aligned}$$

Die Reaktion ist erster Ordnung in Aceton und damit insgesamt zweiter Ordnung.

- b) Am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt müssen nach a) Aceton und H^+ beteiligt sein. Dabei handelt es sich um die Enolisierung von Aceton, die der Addition von Brom und anschließenden Eliminierung von HBr vorausgeht.

Ergänztetes Reaktionsschema:



- c)

$$k = \frac{R_0}{[\text{Aceton}]_0 \cdot [\text{H}^+]_0}$$

Einsetzen z.B. der Zahlenwerte von I liefert:

$$\begin{aligned} \underline{k} &= \frac{5,7 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}}{0,3 \text{ M} \cdot 0,05 \text{ M}} \\ &= \underline{\underline{3,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}} \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 18.2

Im Ansatz für die Konzentrationen wird per def. angenommen, daß $\Delta[A]$ und $\Delta[D]$ verschiedenes Vorzeichen haben.

a)

$$\frac{d[D]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[D]$$

b)

$$[A] = [A]_{\infty} + \Delta[A] = [A]_{\infty} - 2\Delta[D]$$

$$[D] = [D]_{\infty} + \Delta[D] = [D]_{\infty} - \frac{1}{2}\Delta[A]$$

Alles durch $[D]$ und $\Delta[D]$ ausgedrückt:

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta[D]}{dt} &= \frac{d[D]}{dt} \\ \rightarrow \frac{d\Delta[D]}{dt} &= k_1([A]_{\infty} + \Delta[A])^2 - k_{-1}([D]_{\infty} + \Delta[D]) \\ &= k_1([A]_{\infty} - 2\Delta[D])^2 - k_{-1}([D]_{\infty} + \Delta[D]) \end{aligned}$$

c)

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta[D]}{dt} &= k_1[A]_{\infty}^2 - 4k_1[A]_{\infty}\Delta[D] + \underbrace{4k_1\Delta[D]^2}_{\approx 0} - k_{-1}[D]_{\infty} - k_{-1}\Delta[D] \\ &\approx -\Delta[D](4k_1[A]_{\infty} + k_{-1}) + \underbrace{k_1[A]_{\infty}^2 - k_{-1}[D]_{\infty}}_{=0} \end{aligned}$$

$$\rightarrow \Delta[D](t) = \Delta[D]_0 e^{-k_{\text{eff}} \cdot t}, \quad k_{\text{eff}} = 4k_1[A]_{\infty} + k_{-1} \quad \text{q.e.d.}$$

Lösung zu Aufgabe 18.3

$$\begin{aligned} k_1 &= A e^{-E_a/RT_1} \\ k_2 &= A e^{-E_a/RT_2} \\ \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} &= e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \\ \ln \frac{k_2}{k_1} &= -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \\ E_a &= \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} \end{aligned}$$

Einsetzen: $T_1 = 400 \text{ K}$, $T_2 = 600 \text{ K}$,

$$k_1 = 6,61 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}, \quad k_2 = 2,14 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{E_a = 172,54 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

$$\underline{\underline{A = 2,243 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}}$$

Lösung zu Aufgabe 18.4



Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{d[\text{B}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] + k_{-1} \cdot [\text{AB}]$$

$$\frac{d[\text{AB}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] - k_{-1} \cdot [\text{AB}] - k_2 \cdot [\text{AB}] \cdot [\text{C}]$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = -k_2 \cdot [\text{AB}] \cdot [\text{C}]$$

$$\frac{d[\text{D}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{AB}] \cdot [\text{C}]$$

- b) Wenn man den Term $k_2 \cdot [\text{AB}] \cdot [\text{C}]$ gegenüber den Termen mit k_1 bzw. k_{-1} vernachlässigen kann, gilt

$$\frac{d[\text{AB}]}{dt} \approx k_1 [\text{A}] \cdot [\text{B}] - k_{-1} \cdot [\text{AB}] \approx 0$$

Dann ist

$$[\text{AB}] \approx \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] = K \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{D}]}{dt} \approx k_2 \cdot K \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] \cdot [\text{C}]$$

also insgesamt die Reaktion 3. Ordnung.

- c) Betrachtet man K als Gleichgewichtskonstante, so gilt nach van't Hoff:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} > 0 \quad \text{für} \quad \Delta H < 0 \quad (\text{exotherm})$$

Temperaturerhöhung erniedrigt $\frac{1}{T}$ und damit auch K , also nimmt auch $k_{\text{eff}} = k_2 \cdot K$ ab und E_A der Gesamtreaktion wird negativ.