

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

Lösungsblatt 19

25. 11. 2003

Lösung zu Aufgabe 19.1

Verdoppelt oder verdreifacht man eine der Anfangskonzentrationen, so verdoppelt oder verdreifacht sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit für kleine Zeiten. Die Anfangsgeschwindigkeit ist von Änderungen der Konzentration beider Reaktanden also linear abhängig. Die Reaktion folgt daher einem Zeitgesetz zweiter Ordnung:

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k[(\text{O}_3)][\text{NO}]$$

$$k = 3,63 \cdot 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Lösung zu Aufgabe 19.2

a) Für die erste Reaktion gilt das Zeitgesetz:

$$\frac{d[\text{NH}_2\text{OH}]}{dt} = -k_1[\text{NH}_2\text{OH}][\text{OH}^-]$$

Für die zweite Reaktion gilt:

$$\frac{d[\text{NH}_2\text{O}^-]}{dt} = +k_1[\text{NH}_2\text{OH}][\text{OH}^-] - k_2[\text{NH}_2\text{O}^-][\text{O}_2]$$

Mit den Beziehungen

$$[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{tot}} = [\text{NH}_2\text{OH}] + [\text{NH}_2\text{O}^-]$$

und

$$f = \frac{[\text{NH}_2\text{O}^-]}{[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{tot}}}$$

gilt

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{tot}}}{dt} &= \frac{d[\text{NH}_2\text{OH}]}{dt} + \frac{d[\text{NH}_2\text{O}^-]}{dt} \\ &= -k_2[\text{NH}_2\text{O}^-][\text{O}_2] \\ &= -k_2 \cdot f \cdot [\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{tot}} \cdot [\text{O}_2] \end{aligned}$$

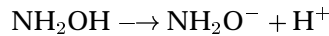
Mit der Definition

$$k_{\text{eff}} = k_2 \cdot f$$

gilt dann

$$\frac{d[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{tot}}}{dt} = -k_{\text{eff}} \cdot [\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{tot}} \cdot [\text{O}_2] \quad \text{q.e.d.}$$

b) Für die Dissoziation gilt



mit der Dissoziationskonstanten

$$K_D = \frac{[\text{NH}_2\text{O}^-][\text{H}^+]}{[\text{NH}_2\text{OH}]}$$

Gesucht: ein Ausdruck für $1/k_{\text{eff}}$. Also nehme man die Definition von $k_{\text{eff}} = k_2 \cdot f$, dann die von f und ersetze schließlich $[\text{NH}_2\text{O}^-]$, so daß nur noch K_D übrigbleibt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_{\text{eff}}} &= \frac{1}{k_2} \cdot \frac{1}{f} = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{[\text{NH}_2\text{O}^-] + [\text{NH}_2\text{OH}]}{[\text{NH}_2\text{O}^-]} \\ [\text{NH}_2\text{O}^-] &= \frac{K_D \cdot [\text{NH}_2\text{OH}]}{[\text{H}^+]} \\ \rightarrow \frac{1}{k_{\text{eff}}} &= \frac{1}{k_2} \cdot \frac{\frac{K_D \cdot [\text{NH}_2\text{OH}]}{[\text{H}^+]} + [\text{NH}_2\text{OH}]}{\frac{K_D \cdot [\text{NH}_2\text{OH}]}{[\text{H}^+]}} = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{\frac{K_D}{[\text{H}^+]} + 1}{\frac{K_D}{[\text{H}^+]}} = \frac{1}{k_2} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_D} \right) \end{aligned}$$

$1/k_{\text{eff}}$ geht also linear mit $[\text{H}^+]$, und die Steigung liefert $1/(k_2 \cdot K_D)$. Zusammen mit dem Achsenabschnitt $1/k_2$ erhält man damit K_D durch lineare Regression.

Lösung zu Aufgabe 19.3

a) Methode der Anfangsgeschwindigkeiten:

$$r_0 = k \cdot [\text{CO}]^a \cdot [\text{Cl}_2]^b$$

Hierbei ist $[\text{CO}]$ nicht die Konzentration, sondern der Druck von CO. Vergleich I-II:

$$\frac{r_0^{(I)}}{r_0^{(II)}} = 2 = \frac{[\text{CO}]^{(I)}}{[\text{CO}]^{(II)}} = 2^a$$

Der Chlordruck wurde hier konstant gehalten. Vergleich I-III:

$$\frac{r_0^{(I)}}{r_0^{(III)}} = 2,8216 = \frac{[\text{Cl}_2]^{(I)}}{[\text{Cl}_2]^{(III)}} = 2^b$$

Hier war der CO-Druck konstant.

Logarithmieren ergibt

$$\underline{\underline{a=1}} \quad \text{und} \quad \underline{\underline{b=1,5}}$$

Das Geschwindigkeitsgesetz lautet also

$$r = k \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]^{3/2}$$

- b) Der Ansatz nach Bodenstein geht so: Geschwindigkeitsgleichungen der Zwischenstufen (hier Cl^\bullet und COCl^\bullet) aufstellen, Änderungen von deren Konzentrationen/Drücken gleich Null setzen. Also:

$$\boxed{\text{I}} \quad \frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} = 2k_1[\text{Cl}_2] - 2k'_1[\text{Cl}^\bullet]^2 - k_2[\text{Cl}^\bullet][\text{CO}] + k'_2[\text{COCl}^\bullet] + k_3[\text{COCl}^\bullet][\text{Cl}_2]$$

$$\boxed{\text{II}} \quad \frac{d[\text{COCl}^\bullet]}{dt} = k_2[\text{Cl}^\bullet][\text{CO}] - k'_2[\text{COCl}^\bullet] - k_3[\text{COCl}^\bullet][\text{Cl}_2]$$

Anwenden des Quasistationaritätsprinzips für $\boxed{\text{II}}$:

$$\begin{aligned} 0 &= k_2[\text{Cl}^\bullet][\text{CO}] - k'_2[\text{COCl}^\bullet] - k_3[\text{COCl}^\bullet][\text{Cl}_2] \\ &\rightarrow k_2[\text{Cl}^\bullet][\text{CO}] = [\text{COCl}^\bullet](k'_2 + k_3[\text{Cl}_2]) \\ &\rightarrow [\text{Cl}^\bullet]_{\text{stat}} = \frac{[\text{COCl}^\bullet]}{k_2[\text{CO}]}(k'_2 + k_3[\text{Cl}_2]) \end{aligned}$$

Anwenden des Quasistationaritätsprinzips für $\boxed{\text{I}}$ und Einsetzen des Ausdrucks für $[\text{Cl}^\bullet]$ ergibt:

$$0 = 2k_1[\text{Cl}_2] - 2k'_1 \left\{ \frac{[\text{COCl}^\bullet]}{k_2[\text{CO}]}(k'_2 + k_3[\text{Cl}_2]) \right\}^2$$

Alle anderen Terme sind Null, siehe $\boxed{\text{II}}$!

$$\begin{aligned} &\rightarrow \sqrt{\frac{k_1}{k'_1}}[\text{Cl}_2] = \frac{[\text{COCl}^\bullet]_{\text{stat}}}{k_2[\text{CO}]}(k'_2 + k_3[\text{Cl}_2]) \\ &\rightarrow [\text{COCl}^\bullet]_{\text{stat}} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k'_1}} \cdot \frac{[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{CO}]}{k'_2 + k_3[\text{Cl}_2]} \end{aligned}$$

Mit den Beziehungen für $[\text{Cl}^\bullet]_{\text{stat}}$ und $[\text{COCl}^\bullet]_{\text{stat}}$ erhalten wir für die gesuchte Änderung der Phosgenkonzentration mit der Zeit:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} &= k_3[\text{Cl}_2][\text{COCl}^\bullet]_{\text{stat}} \\ &= k_2 k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k'_1}} \frac{[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]}{k'_2 + k_3[\text{Cl}_2]} \end{aligned}$$

Das in Aufgabenteil a) gefundene Geschwindigkeitsgesetz erhält man, wenn gilt:

$$k'_2 \gg k_3[\text{Cl}_2]$$

Dann ist nämlich der Nenner unabhängig von $[\text{Cl}_2]$ und

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_2 k_3}{k'_2} \sqrt{\frac{k_1}{k'_1}}.$$

Mit Worten ausgedrückt, die Abreaktion zum Phosgen darf nicht schnell sein gegenüber der Rückreaktion von COCl^\bullet .

Lösung zu Aufgabe 19.4

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

a)

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

b)

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

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)

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta[D]}{dt} &= k_1[A]_{\infty}^2 - 4k_1[A]_{\infty}\Delta[D] + \underbrace{4k_1\Delta[D]^2}_{\approx 0} - k_{-1}[D]_{\infty} - k_{-1}\Delta[D] \\ &\approx -\Delta[D](4k_1[A]_{\infty} + k_{-1}) + \underbrace{k_1[A]_{\infty}^2 - k_{-1}[D]_{\infty}}_{=0} \\ &\rightarrow \Delta[D](t) = \Delta[D]_0 e^{-k_{\text{eff}} \cdot t}, \quad k_{\text{eff}} = 4k_1[A]_{\infty} + k_{-1} \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$