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

Lösungsblatt 20 **2. 12. 2003**

Lösung zu Aufgabe 20.1

a)

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}[Br_2]}{\mathrm{d}t} &= -k_1[Br_2] + k_{-1}[Br^\bullet]^2 - k_3[H^\bullet][Br_2] \\
\frac{\mathrm{d}[Br^\bullet]}{\mathrm{d}t} &= 2k_1[Br_2] - 2k_{-1}[Br^\bullet]^2 - k_2[Br^\bullet][H_2] + k_3[H^\bullet][Br_2] + k_4[H^\bullet][HBr] \\
\frac{\mathrm{d}[HBr]}{\mathrm{d}t} &= k_2[Br^\bullet][H_2] + k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr] \\
\frac{\mathrm{d}[H_2]}{\mathrm{d}t} &= k_4[H^\bullet][HBr] - k_2[Br^\bullet][H_2] \\
\frac{\mathrm{d}[H^\bullet]}{\mathrm{d}t} &= k_2[Br^\bullet][H_2] - k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr]
\end{aligned}$$

b) Quasistationarität für $H^\bullet$:

$$\frac{\mathrm{d}[H^\bullet]}{\mathrm{d}t} = 0 \Rightarrow k_2[Br^\bullet][H_2] - k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr] = 0$$

Quasistationarität für $Br^\bullet$: 2. Gleichung oben gleich Null setzen und den Trick anwenden, daß die drei Terme aufgrund der Quasistationarität für $H^\bullet$ wegfallen! (Andernfalls muß man zunächst nach z.B. $[H^\bullet]$ auflösen und dann in die Gleichung für $[Br^\bullet]$ einsetzen.)

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}[Br^\bullet]}{\mathrm{d}t} &= 0 \\
\Rightarrow k_1[Br_2] &= k_{-1}[Br^\bullet]^2 \\
[Br^\bullet] &= \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]}
\end{aligned}$$

Einsetzen in die Quasistationaritätsbedingung für $H^\bullet$ liefert

$$\begin{aligned}
0 &= k_2[H_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]} - k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr] \\
[H^\bullet]\left(k_3[Br_2] + k_4[HBr]\right) &= [H_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]} \\
\Rightarrow [H^\bullet] &= \frac{k_2[H_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}
\end{aligned}$$

c)

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}[HBr]}{\mathrm{d}t} &= k_2[H_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]} + \left(k_3[Br_2] - k_4[HBr]\right) \cdot \frac{k_2[H_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \\
&= k_2[H_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]} \cdot \left(1 + \frac{k_3[Br_2] - k_4[HBr]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}\right) \\
&= \frac{2\frac{k_2 k_3}{k_4}\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{\frac{k_3}{k_4} + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}
\end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 20.2

Geschwindigkeitsgesetze

$$\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = k_B[\mathrm{A}] \qquad \frac{d[C]}{\mathrm{d}t} = k_C[\mathrm{A}] \qquad \rightarrow \qquad \frac{\mathrm{d[B]}/\mathrm{d}t}{\mathrm{d}[C]/\mathrm{d}t} = \frac{k_B}{k_C} = \frac{k_B^0 \mathrm{e}^{-E_B/RT}}{k_C^0 \mathrm{e}^{-E_C/RT}} = \frac{k_B}{k_C}\mathrm{e}^{-(E_B-E_C)/RT}$$

Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten

bei 325°C: $k_B = 0{,}011 \mathrm{min}^{-1}$, $k_C = 0{,}030 \mathrm{min}^{-1}$, Verhältnis k_B/k_C=0,37

bei 425°C: $k_B = 1{,}063 \mathrm{min}^{-1}$, $k_C = 1{,}668 \mathrm{min}^{-1}$, Verhältnis k_B/k_C=0,64

bei 525°C: $k_B = 33{,}64 \mathrm{min}^{-1}$, $k_C = 34{,}28 \mathrm{min}^{-1}$, Verhältnis k_B/k_C=0,98

Bei T$\rightarrow \infty$ geht $e^{-(E_B-E_C)/RT} \rightarrow 1$ wegen $E_B - E_C > 0$, damit geht das Verhältnis $k_B/k_C \rightarrow k_B^0/k_C^0 = 20$

Lösung zu Aufgabe 20.3

a)

$$\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = k \cdot [\mathrm{B}] \cdot [\mathrm{N}] - k' \cdot [\mathrm{B}]$$

b)

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} &= (k \cdot [\mathrm{N}]_0 - k') \cdot [\mathrm{B}] \\
\int_{[\mathrm{B}]_0}^{[\mathrm{B}]} \frac{\mathrm{d[B]}}{[\mathrm{B}]} &= (k \cdot [\mathrm{N}]_0 - k') \cdot \int_0^t \mathrm{d}t \\
\ln \frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{B}]_0} &= (k \cdot [\mathrm{N}]_0 - k') \cdot t
\end{aligned}$$

$$[\mathrm{B}](t) = [\mathrm{B}]_0 \mathrm{e}^{(k\cdot[\mathrm{N}]_0 - k')t}$$

c) $k_{\text{eff}} = k \cdot [\mathrm{N}]_0 - k'$ – drei Fälle zu unterscheiden:

$k_{\text{eff}} > 0 \quad \rightarrow \quad k \cdot [\mathrm{N}]_0 > k'$ Explosion

$k_{\text{eff}} = 0 \quad \rightarrow \quad k \cdot [\mathrm{N}]_0 = k'$ Stagnation

$k_{\text{eff}} < 0 \quad \rightarrow \quad k \cdot [\mathrm{N}]_0 < k'$ Abnahme

Lösung zu Aufgabe 20.4

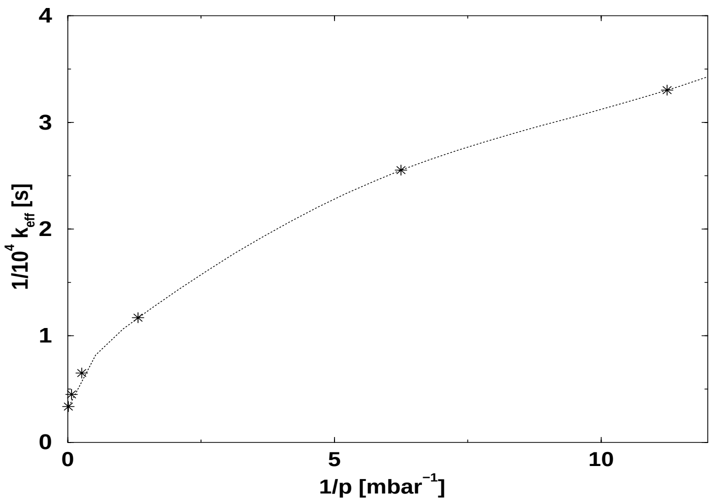
Beim Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus verläuft die Reaktion A $\rightarrow$ P über ein energetisch angeregtes Molekül A*, das in einem unimolekularen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zerfällt. Die Reaktionsgeschwindigkeit lautet

$$v = \frac{\mathrm{d[P]}}{\mathrm{d}t} = k_{\text{eff}} \cdot [\mathrm{A}]$$

mit

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{k_a[\mathrm{M}]} + k_a{}'/k_a k_b \quad .$$

In unserem Fall übernimmt p die Rolle der Konzentration des „Umgebungsgases“. Um die Gültigkeit dieses Mechanismus zu überprüfen, trage man also $1/k_{\text{eff}}$ gegen $1/p$ auf:



Offensichtlich ist vor allem für höhere Drücke die Linearitätsbeziehung verletzt.