

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

Übungsblatt 19

23. 11. 2004

Aufgabe 19.1

Leiten Sie eine integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes dritter Ordnung

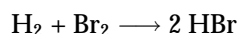
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B]$$

für die Reaktion $2A + B \longrightarrow P$ her und setzen Sie dabei voraus, daß

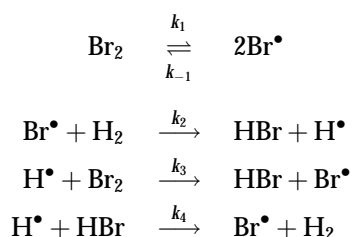
- a) die Ausgangssubstanzen zu Beginn im stöchiometrischen Mengenverhältnis vorhanden sind,
- b) die Anfangsmenge von B verdoppelt wird.

Aufgabe 19.2

Die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen



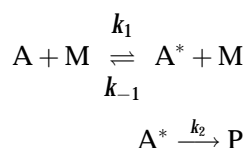
hat einen extrem komplexen Mechanismus, obwohl die einfache Stöchiometrie der Reaktion dies nicht vermuten läßt. Es handelt sich um eine radikalische Reaktion mit den Teilschritten



- a) Stellen Sie für jede Komponente die Geschwindigkeitsgleichung auf.
- b) Wenden Sie das Stationaritätsprinzip nach Bodenstein auf die radikalischen Zwischenstufen H^\bullet und Br^\bullet an, und finden Sie für die Konzentration jeder dieser Komponenten einen Ausdruck, der nur die Konzentrationen der nicht radikalischen Komponenten H_2 , Br_2 und HBr enthält.
- c) Leiten Sie mit diesem Ergebnis einen Ausdruck für die Bildung von HBr her, in dem nur noch die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten und die Konzentrationen der neutralen Spezies auftauchen.

Aufgabe 19.3

Sogenannte unimolekulare Reaktionen sind in Wirklichkeit oft komplex und verlaufen nach dem sogenannten Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus



Hierbei wird das Eduktmolekül zunächst durch einen Stoß mit einer chemisch inerten Spezies aktiviert und reagiert dann zum Produkt weiter.

bitte wenden !!!

- a) Zeigen Sie unter Zuhilfenahme des Stationaritätsprinzips, daß das Geschwindigkeitsgesetz für den Verbrauch von A folgendermaßen geschrieben werden kann:

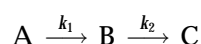
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{1,\text{eff}}[A] \quad \text{mit} \quad k_{1,\text{eff}} = \frac{\frac{k_1}{k_{-1}}k_2}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}[M]}}$$

- b) Eine unimolekulare Reaktion, die nach einem Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus verläuft, hat eine effektive Geschwindigkeitskonstante von $2,50 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei 1,30 kPa und $2,10 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 12 Pa. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante k_1 des Aktivierungsschrittes der Reaktion?

Hinweis: Setzen Sie für die Konzentrationen Drücke ein, außer A seien keine anderen Spezies im System vorhanden, d.h. $[A] = [M]$ (bzw. $p_A = p_M$), und bilden Sie den Kehrwert von $k_{1,\text{eff}}$.

Aufgabe 19.4

Gegeben ist die Reaktionsfolge zweier irreversibler Prozesse 1. Ordnung:



- a) Leiten Sie zunächst die allgemeinen Ausdrücke für die Konzentrationen von A, B und C als Funktionen der Zeit her. Beginnen Sie dazu mit $[A](t)$. Lösen Sie dann die zur Geschwindigkeitsgleichung von $[B](t)$ gehörige homogene Differentialgleichung, die man aus der Geschwindigkeitsgleichung durch Weglassen des Terms erhält, der $[B]$ nicht enthält. Lösen Sie anschließend die gesamte Geschwindigkeitsgleichung (die inhomogene Differentialgleichung) durch Variation der Konstanten, d.h. indem Sie den Vorfaktor in der „homogenen“ Lösung für $[B]$ als zeitabhängig ansetzen. Beachten Sie für die Berechnung von $[C](t)$ die Gesamtstoffbilanz.
- b) Skizzieren Sie qualitativ in einem Konzentrations-/Zeit-Diagramm die zeitlichen Entwicklungen der Konzentrationen von A, B und C für die Fälle:
 i) $k_1 \approx k_2$, ii) $k_1 \ll k_2$, iii) $k_1 \gg k_2$
 In welchem Fall und für welche Spezies kann das Bodenstein-Prinzip angewandt werden? Formulieren Sie das Bodenstein-Prinzip für diese Spezies und nennen Sie die Bedingungen für dessen Gültigkeit.
- c) Wenden Sie das Bodenstein-Prinzip (Quasistationaritätsprinzip) auf die o. g. Reaktionsfolge an und leiten Sie damit Ausdrücke für die Konzentrationen von A, B und C als Funktionen der Zeit her.

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