

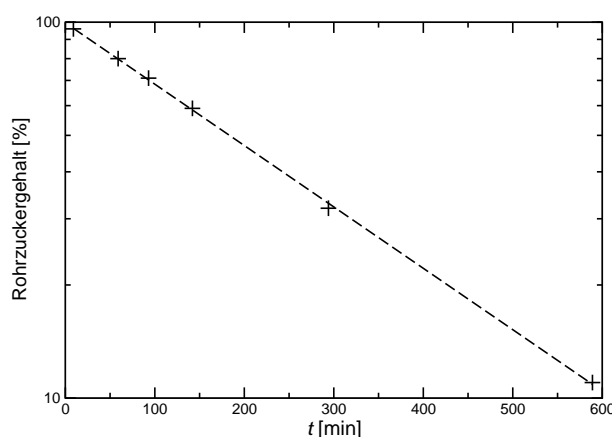
Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II

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

Lösungsblatt 19

13. 12. 2005

Lösung zu Aufgabe 19.1



Trägt man $\ln([A]/[A]_0)$ gegen t auf, so erhält man hier eine Gerade \rightarrow Reaktion 1. Ordnung:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt} \quad \rightarrow \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Die Steigung (hier: $-3,76 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) ist gleich $-k$.

Lösung zu Aufgabe 19.2

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^+ .

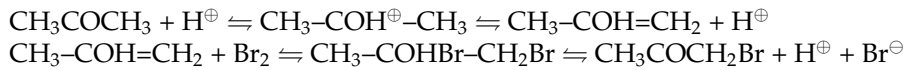
Für die Reaktionsordnung bezüglich Aceton benötigen wir eine explizite Rechnung:

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

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.

Ergänzttes 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 19.3

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 \cdot [\text{CH}_3^\bullet] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (I)$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 \cdot [\text{CH}_3^\bullet] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (II)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 \cdot [\text{CH}_3^\bullet] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 \cdot [\text{CH}_2^\bullet\text{CHO}] - 2k_4 \cdot [\text{CH}_3^\bullet]^2 \quad (III)$$

$$\frac{d[\text{CH}_2^\bullet\text{CHO}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{CH}_3^\bullet] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3 \cdot [\text{CH}_2^\bullet\text{CHO}] \quad (IV)$$

Im stationären Zustand kann man die rechte Seite von (IV) gleich Null setzen. Daraus folgt:

$$[\text{CH}_2^\bullet\text{CHO}]_{\text{stat}} = \frac{k_2}{k_3} \cdot [\text{CH}_3^\bullet] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

Analog erhält man aus (III)

$$k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 \cdot [\text{CH}_3^\bullet] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2 \cdot [\text{CH}_3^\bullet] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_4 \cdot [\text{CH}_3^\bullet]^2 = 0$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3^\bullet]_{\text{stat}} = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4} \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]}$$

Für Methan:

$$\Rightarrow \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Für Ethan:

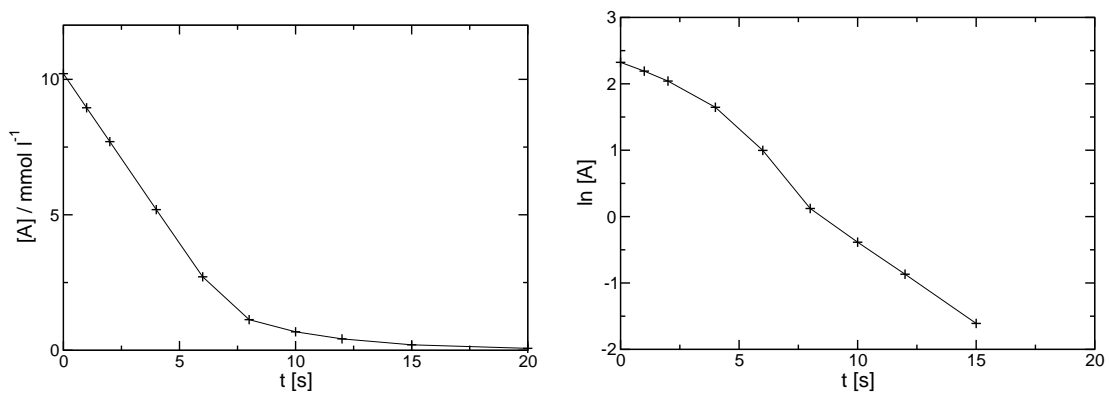
$$\Rightarrow \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_4 \cdot [\text{CH}_3^\bullet]^2 = \frac{k_1}{2} [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

Für Acetaldehyd:

$$\Rightarrow \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Lösung zu Aufgabe 19.4

a) Bilder:



b) Aus der vorigen Teilaufgabe geht hervor, daß die Reaktion bis zum 5. Datenpunkt ($t = 6$ s) nullter und danach 1. Ordnung ist.

Lineare Regression für 0. Ordnung liefert

$$\begin{aligned} [\text{A}] &= [\text{A}]_0 - k_0 \cdot t \\ &= 10,203 \text{ mmol/l} - 1,2503 \text{ mmol/(l} \cdot \text{s)} \cdot t \end{aligned}$$

Also ist

$$\underline{k_0 = 1,2503 \text{ mmol/(l} \cdot \text{s)}}$$

Zum Zeitpunkt

$$t_{\text{end}} = \frac{[\text{A}]_0}{k_0} = 8,16 \text{ s}$$

wäre alles A zerfallen.

c) Lineare Regression für 1. Ordnung (siehe auch a) liefert

$$\begin{aligned} \ln[\text{A}] &= \ln[\text{A}]_0 - k_0 \cdot t \\ &= 2,0911 - 0,24677 \text{ s}^{-1} \cdot t \end{aligned}$$