

# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

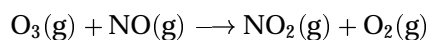
Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9-356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

## Übungsblatt 19

25. 11. 2003

### Aufgabe 19.1

Um die Reaktion



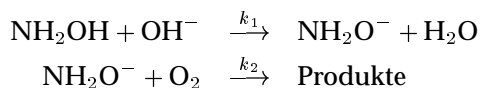
zu untersuchen, wurde für verschiedene Ausgangskonzentrationen der Edukte die jeweilige Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion ermittelt:

$[\text{O}_3]/10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$	$[\text{NO}]/10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$	$v_0/10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$
2,1	2,1	1,6
4,2	2,1	3,2
6,3	2,1	4,8
6,3	4,2	9,5
6,3	6,3	14,3

Wie lautet nach diesem Befund der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit?

### Aufgabe 19.2

Hydroxylamin zersetzt sich in wäßriger Lösung gemäß dem Mechanismus



- a) Zeigen Sie, daß das Geschwindigkeitsgesetz für die Abnahme der Gesamtkonzentration an undissoziiertem und dissoziiertem Hydroxylamin,  $[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{tot}} = [\text{NH}_2\text{OH}] + [\text{NH}_2\text{O}^-]$ , lautet:

$$\frac{d[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{tot}}}{dt} = k_{\text{eff}}[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{tot}}[\text{O}_2]$$

wobei für die effektive Geschwindigkeitskonstante gilt:

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

Hierbei ist  $f$  der Anteil von  $[\text{NH}_2\text{O}^-]$  an  $[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{tot}}$ .

- b) Zeigen Sie, daß die Auftragung von  $1/k_{\text{eff}}$  gegen  $[\text{H}^+]$  eine Gerade ergibt, und daß man die Dissoziationskonstante  $K_D$  von Hydroxylamin aus der Steigung ermitteln kann. Nehmen Sie hierzu Quasistationarität für  $\text{NH}_2\text{O}^-$  an.

### Aufgabe 19.3

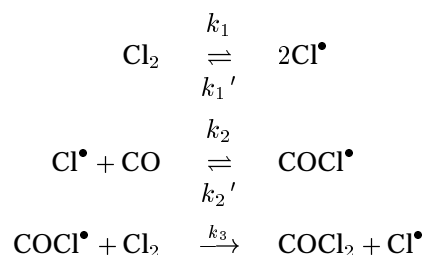
- a) Die Anfangsgeschwindigkeit der Bildungsreaktion von Phosgen  $\text{COCl}_2$  aus Chlor  $\text{Cl}_2$  und Kohlenmonoxid  $\text{CO}$  in der Gasphase wurde für verschiedene Ausgangspartialdrücke  $P_{i,0}$  der Reaktanden ermittelt:

$P(\text{CO})_0 [\text{bar}]$	$P(\text{Cl}_2)_0 [\text{bar}]$	$r_0 [\text{bar s}^{-1}]$
1,0	1,0	1250
0,5	1,0	623
1,0	0,5	443

Bestimmen Sie die Reaktionsordnung bezüglich der beiden Reaktanden.

bitte wenden

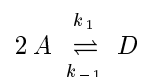
b) Zur Erklärung wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Leiten Sie unter Annahme der Quasistationarität der Radikalkonzentrationen einen Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeit des Phosgen in Abhängigkeit von den Eduktkonzentrationen her. Zeigen Sie, daß dieses Ergebnis unter bestimmten Voraussetzungen mit dem experimentellen Befund in Einklang ist. Nennen Sie diese.

#### Aufgabe 19.4

Betrachten Sie die Dimerisierungsreaktion, die nach dem Mechanismus



verläuft.

- Stellen Sie die Geschwindigkeitsgleichung für alle beteiligten Komponenten auf.
- Ausgehend von einem Gleichgewichtszustand, wird die Reaktionsmischung einem plötzlichen Temperatursprung unterworfen, so daß die Konzentrationen aller Stoffe auf ein neues Gleichgewicht hin relaxieren. Für die Konzentrationen gilt

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

Stellen Sie die Geschwindigkeitsgleichung für die Abweichung der Konzentration des Dimers vom Gleichgewicht auf.

- Zeigen Sie, daß, wenn Sie den Term  $\Delta[D]^2$  vernachlässigen,  $\Delta[D]$  nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung relaxiert, wobei gilt:

$$k_D = 4k_1[A]_\infty + k_{-1}.$$

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