

Seminar zur Vorlesung Physikalische Chemie I

Sommersemester 2015

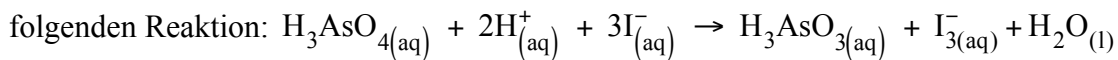
Prof. Dr. Timo Jacob, Institut für Elektrochemie

Übungsblatt 12, Aufgaben 80–86

Seminartermine: Dienstag 7. Juli, Freitag 10. Juli und Montag 13. Juli 2015

Aufgabe 80

a) Schreiben Sie je einen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{d\xi}{dt}$ für jede Komponente der



b) Das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{Br}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{HBr}_{(\text{g})}$ ist im Anfangsstadium

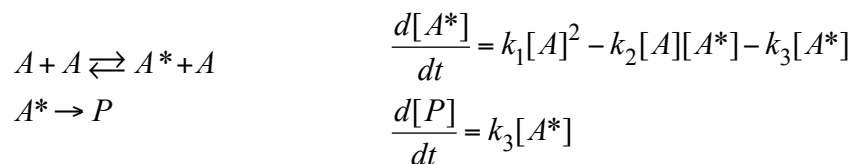
$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{0.5}$. Geben Sie die Reaktionsordnung bzgl. jedes Reaktanden sowie die Gesamtreaktionsordnung an.

c) Ist die Reaktion in (b) eine Elementarreaktion?

d) Die Isomerisierung $\text{CH}_3\text{NC}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}_{(\text{g})}$ ist bei hohem Druck 1. Ordnung und bei niedrigem Druck 2. Ordnung.

(i) Geben Sie die Geschwindigkeitsgesetze dafür an.

(ii) Erkundigen Sie sich nach dem Lindemann-Mechanismus und erklären Sie folgenden Formalismus. Wie lautet die Reaktionsgleichung für die Gesamtreaktion?



Quasistationarität: $\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A][A^*] - k_3[A^*] = 0$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3} \quad \text{und} \quad \frac{d[P]}{dt} = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{k_1k_3[A]^2}{k_2[A] + k_3}$$

(iii) Wie groß ist die Reaktionsordnung im Geschwindigkeitsgesetz $\frac{-d[A]}{dt} = \frac{k_1k_3[A]^2}{k_2[A] + k_3}$?

(iv) Welche Überlegungen führen von (iii) nach (i)?

Aufgabe 81

- a) Leiten Sie für die Reaktion $A \rightarrow B$ ein allgemeines integriertes Geschwindigkeitsgesetz mit der Ordnung n her.

Fallunterscheidung:

- b) Sei $\alpha = \frac{[A]}{[A]_0}$. Zeigen Sie, dass für die Zeit t_α gilt:

$$t_\alpha = \frac{\alpha^{1-n} - 1}{(n-1)[A]_0^{n-1}k} \quad \text{bzw.} \quad t_\alpha = \frac{-\ln \alpha}{k}$$

- c) Zeigen Sie, dass für die Halbwertszeit gilt $\log t_\alpha = \log \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} - (n-1) \log [A]_0$.

- d) Bestimmen mithilfe der folgenden Daten die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante für die Zersetzung von $N_2O_{(g)}$ bei 1030 K.

$t_{1/2} / \text{s}$	212	255	470	860
$p(N_2O)_0 / \text{Torr}$	360	290	139	52.5

Aufgabe 82

Berechnen Sie die mittlere Lebensdauer eines Reaktanden in einer Reaktion 1. Ordnung mit

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty [A] dt}{[A]_0}.$$

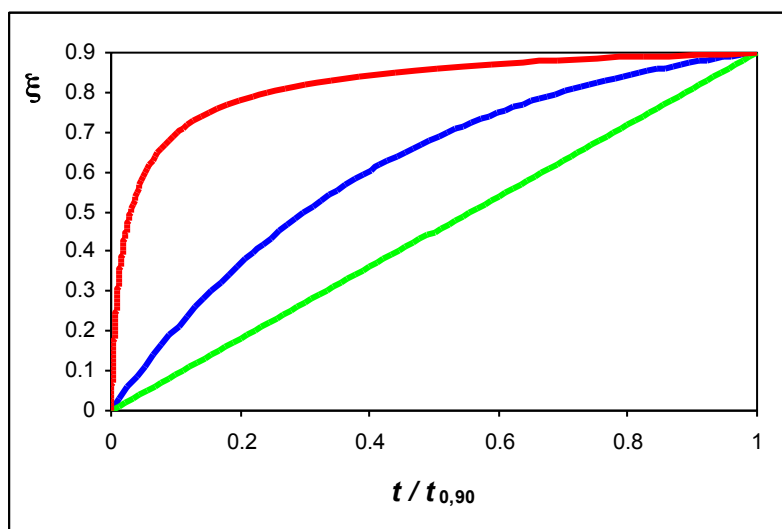
Aufgabe 83

Wir betrachten die Reaktion $A_{(g)} \rightarrow \nu_B B_{(g)}$, welche 1. Ordnung ist. Wie verändert sich der

Gesamtdruck des Systems mit der Zeit für $\nu_B = 1/2, 1$ und 2 ?

Aufgabe 84

Diskutieren Sie Graphik für die Reaktionsordnungen 0, 1 und 3.



Aufgabe 85

Die Aktivierungsenergie einer bestimmten Reaktion 1. Ordnung beträgt 80 kJ mol^{-1} . Der prä-exponentielle Faktor ist $3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Bei welcher Temperatur ist die Halbwertszeit 1 h?

Aufgabe 86

Die Reaktion $\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+} + \text{Tl}_{(\text{aq})}^{3+} \rightarrow 2 \text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Tl}_{(\text{aq})}^{+}$ besitzt das Geschwindigkeitsgesetz

$$v = k \frac{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Tl}^{3+}]}{[\text{Hg}^{2+}]}$$

- Wie groß ist die Reaktionsordnung bzgl. $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$?
- Welcher Mechanismus könnte dieses Gesetz erklären?
- Ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion unendlich groß, weil noch kein $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$ vorliegt?

Dr. Ludwig Kibler, 2. Juli 2015

ludwig.kibler@uni-ulm.de