Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Kinetik

Musterlösung	**Blatt 2**	WS 2012/13

1.)

A37 $Sn / SnSO_4 // CuSO_4 / Cu$

a) $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$ $\quad E_{li}^{\ominus} = -0{,}14\,V$

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ $\quad E_{re}^{\ominus} = 0{,}34\,V$

b) $E^{\ominus} = E_{re}^{\ominus} - E_{li}^{\ominus} = 0{,}34 + 0{,}14 = \underline{\underline{0{,}48\,V}}$

$\Rightarrow \quad Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^- \qquad E_{li}^{\ominus} = 0{,}14\,V$

$+ \quad Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E_{re}^{\ominus} = 0{,}34\,V$

$Cu^{2+} + Sn \rightarrow Sn^{2+} + Cu \qquad E^{\ominus} = 0{,}48\,V$

$E^{\ominus} > 0 \Rightarrow$ Rkt. läuft in dieser Richtung freiwillig

Nernst: $EMK = E = E^{\ominus} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \qquad Q = \frac{a(Sn^{2+})\, a(Cu)}{a(Cu^{2+})\, a(Sn)}$, $a(Cu) \rightarrow 1$, $a(Sn) \rightarrow 1$

$= 0{,}48\,V - \frac{R \cdot 298\,K \ln 0{,}1}{2 \cdot F} \qquad Q = \frac{0{,}1}{1} = 0{,}1$

$\underline{\underline{EMK = 0{,}493\,V}}$

$K = e^{\frac{\nu F E}{RT}} = e^{38{,}38} \approx \underline{\underline{4{,}67 \cdot 10^{16}}}$ GG liegt ganz auf rechter Seite

2.)

$$CH_3COOH \xrightarrow{k_1} CH_4 + CO_2$$
$$CH_3COOH \xrightarrow{k_2} CH_2CO + H_2O$$

a) Zur Berechnung der [HOAc] integriertes Zeitgesetz nötig

$$\frac{d[HOAc]}{dt} = -k_1[HOAc] - k_2[HOAc]$$

$$= -(k_1 + k_2)[HOAc]$$

Integrieren führt auf

$$\int_{[HOAc]_0}^{[HOAc]} \frac{d[HOAc]}{[HOAc]} = -\int_0^t (k_1 + k_2)dt$$

$$\ln\frac{[HOAc]}{[HOAc]_0} = -(k_1 + k_2)t$$

$$[HOAc] = [HOAc]_0 \cdot \exp(-(k_1 + k_2)t)$$

99 % der Essigsäure verbraucht, d. h. $[HOAc] = \frac{1}{100}[HOAc]_0$

$$[HOAc] = \frac{1}{100}[HOAc]_0 = [HOAc]_0 \cdot \exp(-(k_1 + k_2)t)$$

$$\ln\frac{1}{100} = -(k_1 + k_2)t$$

$$t = -\frac{\ln\frac{1}{100}}{k_1 + k_2} = -\frac{\ln\frac{1}{100}}{3{,}74\,s^{-1} + 4{,}65\,s^{-1}} = 0{,}55\,s$$

b) das Verhältnis [CH_2CO]:[CH_4] ergibt sich aus

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_1[HOAc] = k_1[HOAc]_0 \cdot \exp(-(k_1 + k_2)t)$$

$$[CH_4] = k_1[HOAc]_0 \int_0^t \exp(-(k_1 + k_2)t)dt$$

$$= \frac{k_1}{k_1 + k_2}[HOAc]_0(1 - \exp(-(k_1 + k_2)t))$$

und

$$\frac{d[CH_2CO]}{dt} = k_2[HOAc] = k_2[HOAc]_0 \cdot \exp(-(k_1 + k_2)t)$$

$$[CH_2CO] = \frac{k_2}{k_1 + k_2}[HOAc]_0(1 - \exp(-(k_1 + k_2)t))$$

zu

$$\frac{[CH_2CO]}{[CH_4]} = \frac{\frac{k_2}{k_1 + k_2}[HOAc]_0(1 - \exp(-(k_1 + k_2)t))}{\frac{k_1}{k_1 + k_2}[HOAc]_0(1 - \exp(-(k_1 + k_2)t))} = \frac{k_2}{k_1} = 1{,}24$$

c) maximale Ausbeute an CH_2CO bei 1189 K: aus b)

$$[CH_2CO] = \frac{k_2}{k_1 + k_2}[HOAc]_0(1 - \exp(-(k_1 + k_2)t))$$

maximale Ausbeute ergibt sich mit t → ∞

$$\text{d.h. } [CH_2CO] = \frac{k_2}{k_1+k_2}[HOAc]_0(1-0)$$

$$= \frac{k_2}{k_1+k_2}[HOAc]_0$$

$$= \frac{4{,}65\,s^{-1}}{3{,}74\,s^{-1}+4{,}65\,s^{-1}}[HOAc]_0$$

$$= 0{,}554\cdot[HOAc]_0$$

d. h. die maximale Ausbeute beträgt 55,4 %.

3.)

a) Ratengleichung

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

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{dA}{[A]^n} = \int_0^t k\,dt$$

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{[A]^{n-1}}\right]_{[A]_0}^{[A]} = kt$$

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0{}^{n-1}}\right) = kt$$

mit $t_{1/2}$ folgt:

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{\left(\frac{[A]_0}{2}\right)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0{}^{n-1}}\right) = kt_{1/2}$$

$$\frac{1}{n-1}\left(\left(\frac{2}{[A]_0}\right)^{n-1} - \left(\frac{1}{[A]_0}\right)^{n-1}\right) = kt_{1/2} \qquad \text{q.e.d.}$$

b) für $t_{3/4}$ gilt:

$$[A] = \frac{3}{4}[A]_0$$

und damit

$$\frac{1}{n-1}\left(\left(\frac{4}{3[A]_0}\right)^{n-1}-\left(\frac{1}{[A]_0}\right)^{n-1}\right)=kt_{1/2}$$

daraus ergibt sich für das Verhältnis

$$\frac{t_{1/2}}{t_{3/4}}=\frac{\left(\frac{2}{[A]_0}\right)^{n-1}-\left(\frac{1}{[A]_0}\right)^{n-1}}{\left(\frac{4}{3[A]_0}\right)^{n-1}-\left(\frac{1}{[A]_0}\right)^{n-1}}=\frac{\left(\frac{1}{[A]_0}\right)^{n-1}\left(2^{n-1}-1\right)}{\left(\frac{1}{[A]_0}\right)^{n-1}\left(\left(\frac{4}{3}\right)^{n-1}-1\right)}=\frac{2^{n-1}-1}{\left(\frac{4}{3}\right)^{n-1}-1}$$

4.)

$$C_2H_5NH_2 \longrightarrow C_2H_4 + NH_3$$

$$p_{\exp} = p(C_2H_5NH_2) + p(C_2H_4) + p(NH_3)$$

mit

$$p(C_2H_4) = p(NH_3)$$

sowie, da Partialdruck direkt proportional der Konzentration

$$p(C_2H_5NH_2,t) = p^0(C_2H_5NH_2) - p(C_2H_4,t)$$

daraus ergibt sich

$$p_{\exp} = p(C_2H_5NH_2) + p^0(C_2H_5NH_2) - p(C_2H_5NH_2) + p^0(C_2H_5NH_2) - p(C_2H_5NH_2)$$

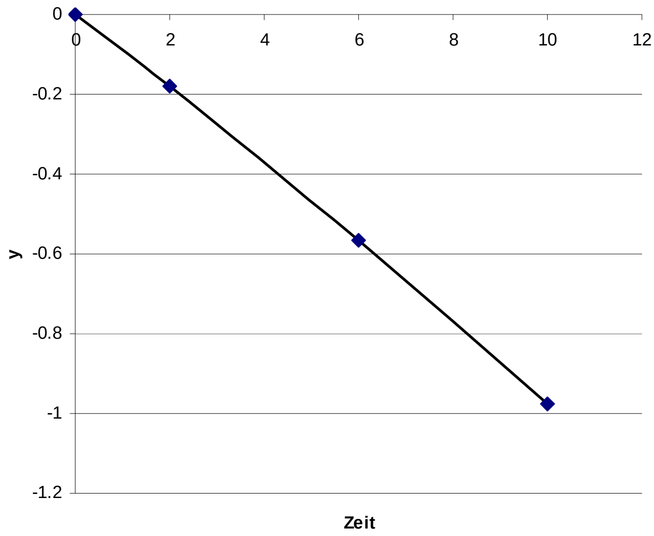
$$p(C_2H_5NH_2) = 2p^0(C_2H_5NH_2) - p_{\exp}$$

Vermutung: Reaktion verläuft 1. Ordnung

d.h. Auftragung von *ln* gegen *t* liefert eine Gerade mit Steigung –k, da

$$\ln\frac{p(C_2H_5NH_2)}{p^0} = -kt$$

t / min	0	2.0	6.0	10.0
p_{exp} / kN m^{-2}	7.33	8.53	10.5	11.9
$p(C_2H_5NH_2)$	7,33	6,13	4,16	2,76
ln	0	-0,178	-0,566	-0,976



d. h. Reaktion ist tatsächlich 1. Ordnung mit

$$k = -\frac{(-0{,}178 - 0)}{2\,\mathrm{min} - 0\,\mathrm{min}} = 1{,}6 \cdot 10^{-3}\, s^{-1}$$

5.)

a:

$$2A + B \rightarrow P$$

$$\Rightarrow r_v = -\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A]^2[B]$$

richtiges stöchiometrisches Verhältnis: $[A]_0 = 2[B]_0$, $[P]_0 = 0$
Auch während der Reaktion muss gelten $[A] = 2[B] \quad \forall t$
Damit ergibt sich

$$-\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B] = k[A]^2\frac{1}{2}[A]$$

nach Integration: $-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2}\right) = -kt$
Auflösen nach $[A]$: $[A] = \frac{1}{\sqrt{2kt+\frac{1}{[A]_0^2}}}$
damit gilt:

$$[B] = \frac{1}{2\sqrt{2kt + \frac{1}{[A]_0^2}}}$$

$$[P] = \frac{1}{2}\left([A]_0 - [A]\right) = [B]_0 - [B]$$

b:

Halbwertszeit $t_{1/2}$: $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$
Einsetzen in integriertes Geschw.Gesetz (Aufgabenteil a:)

$$\frac{4}{[A]_0^2} = 2kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0^2}$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k[A]_0^2}$$

Analog auch für $[B]$ möglich.

c:

$$[A] = [A]_0 - 2x$$

$$[B] = [B]_0 - x$$

x: Umsatzvariable
damit wird

$$-\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B] \quad \Rightarrow \quad \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - 2x)^2([B]_0 - x)$$

$$\Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - 2x)^2([B]_0 - x)} = \int_0^t k dt$$

Partialbruchzerlegung bei doppelter Nullstelle:

$$\frac{1}{([A]_0 - 2x)^2([B]_0 - x)} \stackrel{!}{=} \frac{a}{[A]_0 - 2x} + \frac{b}{([A]_0 - 2x)^2} + \frac{c}{[B]_0 - x}$$

Lösen wie bei Blatt 1 /Aufgabe 2d: mit Hauptnenner multiplizieren und die Terme in Ordnungen von x sortieren. Die Faktoren vor x und x^2 müssen 0 ergeben, die Terme auf der rechten Seite ohne x ergeben zusammen 1.

Es ergibt sich

$$a = -\frac{2}{([A]_0 - 2[B]_0)^2}$$

$$b = -\frac{2}{([A]_0 - 2[B]_0)}$$

$$c = \frac{1}{([A]_0 - 2[B]_0)^2}$$

$$\Rightarrow \int_0^x \left(-\frac{2}{([A]_0 - 2[B]_0)^2([A]_0 - 2x)} - \frac{2}{([A]_0 - 2[B]_0)([A]_0 - 2x)^2} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{([A]_0 - 2[B]_0)^2([B]_0 - x)} dx = kt \right.$$

Integration liefert dann

$$\frac{1}{[A]_0 - 2[B]_0}\left(\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0 - 2x}\right) + \frac{1}{([A]_0 - 2[B]_0)^2} ln\left(\frac{([A]_0 - 2x)[B]_0}{[A]_0([B]_0 - x)}\right) = kt$$