

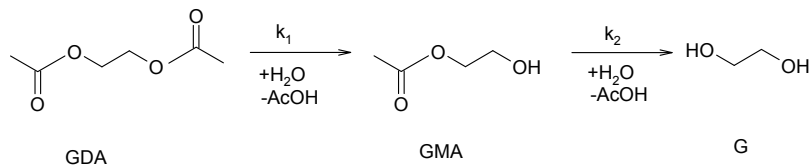
## Übungsblatt 3 (zu bearbeiten bis 03.05.2013)

### Aufgabe 10: Folgereaktionen

Das Zwischenprodukt einer Folgereaktion stellt mitunter den gewünschten Stoff dar, dessen weitere Reaktion vermieden werden soll. Man bricht in solchen Fällen die Reaktion ab, sobald die Konzentration des Zwischenprodukts ihr Maximum erreicht hat. Betrachten Sie eine Folgereaktion vom Typ  $A \rightarrow B \rightarrow C$  mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_1^*$ . Geben Sie einen Ausdruck für die Zeit  $t_{max}$  an, bei der die Konzentration von B maximal ist! Wie lautet dieser Ausdruck im Fall  $k_1 = k_1^*$ ?

### Aufgabe 11: Folgereaktionen pseudo-erster Ordnung

Die Kinetik der Hydrolyse von Glycoldiacetat (GDA) zu Glycol (G) in wässriger Lösung bei 291 K wurde durch spektroskopische Messung der Konzentrationen des Ausgangstoffes GDA und des Zwischenprodukts Glycolmonoacetat (GMA) untersucht. Die Halbwertszeit von GDA betrug  $0.843 \cdot 10^6$  s. Die maximale Konzentration an GMA trat nach  $1.686 \cdot 10^6$  s auf und betrug genau die Hälfte der Anfangskonzentration an GDA. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_1$  und  $k_2$ ! Skizzieren Sie schematisch die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von GDA, GMA und G! Hinweis: Eine Integration der Ratengleichung für GMA ist nicht erforderlich.



### Aufgabe 12: Lindemann-Mechanismus unimolekularer Reaktionen

Verläuft eine Reaktion nach dem Lindemann-Mechanismus, so gilt für die Rate der Produktbildung:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-2} [M] + k_1} [A] \equiv k_{uni} [A]$$

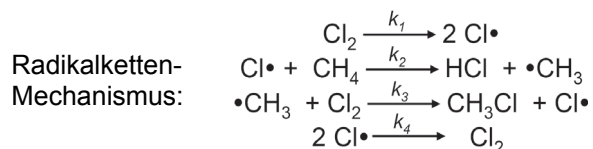
$p_{ges}$ (Torr)	110	210	390	760
$k_{uni}$ ( $s^{-1}$ )	9.58	10.3	10.8	11.1

Die tabellierten Werte für  $k_{uni}$  als Funktion des Gesamtdrucks  $p_{ges}$  wurden bei der unimolekularen Isomerisierung von Cyclobutan zu Buten gemessen. Bestimmen Sie  $k_2$  und den Quotienten  $k_2/k_1$ !

### Aufgabe 13: Radikalkettenreaktion

Betrachten Sie die Chlorierung von Methan zu Chlormethan:  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ . Experimentell wurde für diese Gasphasenreaktion das folgende Geschwindigkeitsgesetz gefunden:

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt} = k_{exp} \cdot [\text{CH}_4] \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2}$$



Zeigen Sie, dass der angegebene Reaktionsmechanismus mit diesem Geschwindigkeitsgesetz im Einklang ist und ermitteln Sie, wie  $k_{exp}$  von den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  abhängt.

### Aufgabe 14: Rice-Herzfeld-Mechanismus

Die Pyrolyse von Acetaldehyd nach der Bruttogleichung  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  (+ Nebenprodukte) verläuft nach dem nebenstehenden Rice-Herzfeld-Mechanismus:

Stellen Sie das zugehörige Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von  $\text{CH}_4$  auf und zeigen Sie damit, dass der Mechanismus mit der experimentellen Reaktionsordnung von  $n = 3/2$  (in Bezug auf den Ausgangsstoff Acetaldehyd) im Einklang ist!

