Philipps Universität Marburg

Chemische Kinetik und Reaktionsdynamik (PC 3)

Prof. Dr. Michael Gottfried
Benedikt Klein, Simon Werner, Nicolai Bieniek

Wintersemester 2016/17

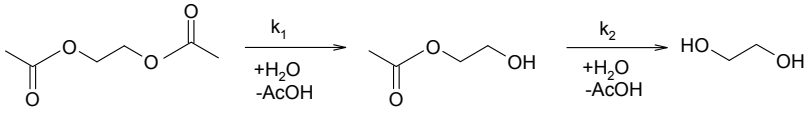
Übungsblatt 3 (Aufgabe 10 bis 07.11.2016, Aufgaben 11-14 bis 14.11.2016)

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 → B → 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.



GDA GMA G

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: $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$. Experimentell wurde für diese Gasphasenreaktion das folgende Geschwindigkeitsgesetz gefunden:

$$\frac{d[CH_3Cl]}{dt} = k_{exp} \cdot [CH_4] \cdot [Cl_2]^{1/2}$$

Radikalketten-Mechanismus:

$$Cl_2 \xrightarrow{k_1} 2\ Cl\bullet$$
$$Cl\bullet + CH_4 \xrightarrow{k_2} HCl + \bullet CH_3$$
$$\bullet CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{k_3} CH_3Cl + Cl\bullet$$
$$2\ Cl\bullet \xrightarrow{k_4} Cl_2$$

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 $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ (+ Nebenprodukte) verläuft nach dem nebenstehenden Rice-Herzfeld-Mechanismus:

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} \bullet CH_3 + \bullet CHO$$
$$CH_3CHO + \bullet CH_3 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \bullet CH_2CHO$$
$$\bullet CH_2CHO \xrightarrow{k_3} \bullet CH_3 + CO$$
$$2 \bullet CH_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_6$$

Stellen Sie das zugehörige Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von 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!