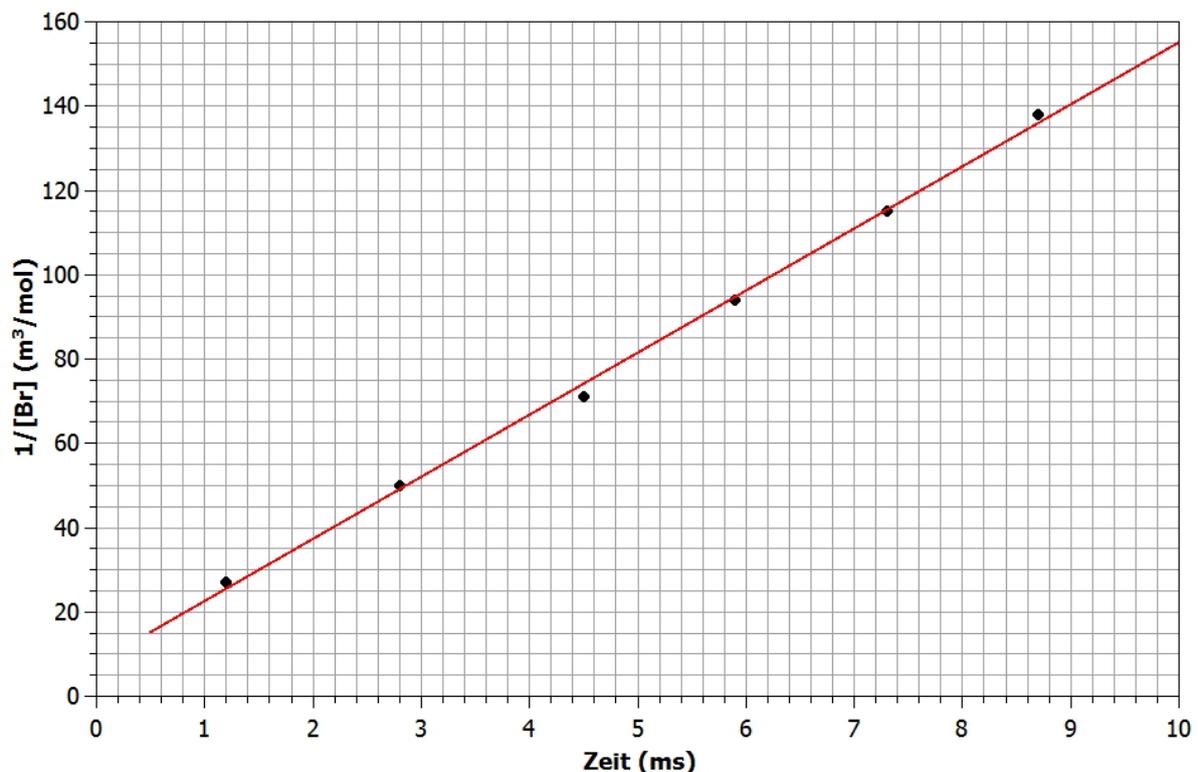


**Übungsblatt 3** (Aufgabe 10 bis 05.11.2018, Aufgaben 11-16 bis 12.11.2018)**Aufgabe 10: Photolyse von Brom und Rekombination**

Eine gasförmige Mischung von Brom ( $\text{Br}_2$ ) und Argon (Ar) mit  $[\text{Br}_2]/[\text{Ar}] = 0.025$  wird mit einem Lichtblitz photolysiert, wobei atomares Brom gebildet wird. Nach dem Blitz wird die Konzentration  $[\text{Br}]$  der erzeugten Bromatome gemessen. Die erhaltenen Werte werden als  $1/[\text{Br}]$  über der Zeit  $t$  aufgetragen.

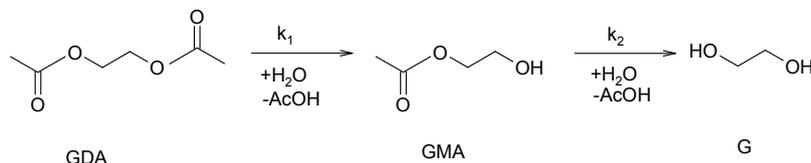
- (a) Geben Sie die vollständigen Reaktionsgleichungen für den Gesamtprozess an und diskutieren Sie, welchen Einfluss Ar auf die Teilreaktionen hat.
- (b) Bestimmen Sie mit Hilfe der Abbildung die empirische Reaktionsordnung. Begründen Sie Ihre Antwort.
- (c) Bestimmen Sie anhand der Abbildung die scheinbare (Pseudo)-Geschwindigkeitskonstante der Reaktion sowie die Anfangskonzentration an Bromatomen zum Zeitpunkt  $t = 0$ . Ermitteln Sie außerdem die wahre Geschwindigkeitskonstante für  $p = 1$  bar und  $T = 273$  K unter der Annahme von idealem Verhalten der Gasmischung.

**Aufgabe 11: 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 12: 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 13: 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

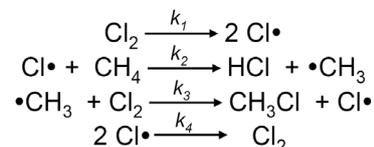
Die tabellierten Werte für  $k_{uni}$  als Funktion des Gesamtdrucks  $p_{ges}$  wurden bei der unimolekularen Isomerisierung von Cyclobutan zu Buten gemessen. Bestimmen Sie  $k_2$  und den Quotienten  $k_{-2}/k_1$ !

### Aufgabe 14: 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:

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

Radikalketten-Mechanismus:

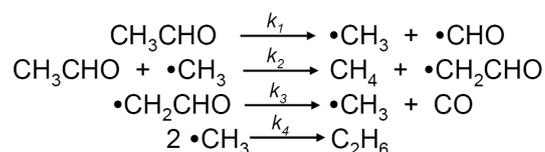


Zeigen Sie, dass der angegebene Reaktionsmechanismus mit diesem Geschwindigkeitsgesetz im Einklang ist und ermitteln Sie, wie  $k_{exp}$  von den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  abhängt.

### Aufgabe 15: Rice-Herzfeld-Mechanismus

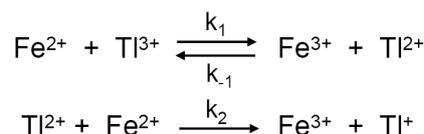
Die Pyrolyse von Acetaldehyd nach der Bruttogleichung  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  (+ Nebenprodukte) verläuft nach dem nebenstehenden Rice-Herzfeld-Mechanismus:

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!



### Aufgabe 16: Quasistationarität

Die Redoxreaktion  $2 \text{Fe}^{2+} + \text{Tl}^{3+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + \text{Tl}^+$  verläuft nach dem Mechanismus:



$\text{Tl}^{2+}$  ist ein kurzlebige Intermediat, auf das das Quasistationaritätsprinzip angewendet werden kann. Leiten Sie unter dieser Voraussetzung das Geschwindigkeitsgesetz für die Konzentration von  $\text{Fe}^{3+}$  her! Unter welchen Bedingungen verläuft die Reaktion nach 1. Ordnung bezüglich  $[\text{Fe}^{2+}]$ ?