Übungen zur Physikalischen Chemie für Mikrosystemtechnik WS2007/2008

Übungsblatt 12 – Lösungen

A 12.1:

Bei 1280 K ist $\Delta_R G^\ominus = +33 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ und daher

$$\ln K_1(1280 \text{ K}) = -\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT} = -\frac{33 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot (1280 \text{ K})} = -3.1\overline{0}$$

$$K = \boxed{0.045}$$

$$\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta_B H^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad \text{(Gl. 9–13)}$$

Wir suchen die Temperatur T_2, für die gilt $\ln K_2 = \ln(1) = 0$. Dies ist die Temperatur beim Schnittpunkt der Kurven. Auflösen von Gl. 9–13 nach T_2 ergibt mit $\ln K_2 = 0$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{R \ln K_1}{\Delta_R H^\ominus} + \frac{1}{T_1} = \left(\frac{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot (-3.1\overline{0})}{224 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}\right) + \left(\frac{1}{1280 \text{ K}}\right) = 6.6\overline{6} \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = \boxed{15\overline{0}\overline{0} \text{ K}}$$

A 12.2:

Acetaldehyd $\xrightarrow{k}$ Produkte

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \neq f(c_0) \qquad 1.0.$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k c_0} \qquad 2.0.$$

$c_0 \hat{=} p_0$ $\qquad p_0 = 363$ Torr $\rightarrow t_{1/2} = 410\,s$

$\qquad\qquad p_0 = 169$ Torr $\rightarrow t_{1/2} = 880\,s$

$\rightsquigarrow$ $t_{1/2} = f(c_0)$ $\Rightarrow$ kein Rx 1.0.

b) 2.0.

$$\frac{t_{1/2}^{1}}{t_{1/2}^{2}} = \frac{c_0^{2}}{c_0^{1}}$$

$$\frac{363\text{ Torr}}{169\text{ Torr}} = \frac{880\,s}{410\,s}$$

$2.148 \approx 2.146 \Rightarrow$ Rx. 2.0.

A 12.3: $2\,N_2O_5(g) \rightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$

$k = 1.38 \cdot 10^{-5}$

$V = k\,[N_2O_5]$ $\qquad V = \frac{1}{2}\frac{d[N_2O_5]}{dt}$

$\Rightarrow \frac{d[N_2O_5]}{dt} = 2V = 2k\,[N_2O_5]$

$\Rightarrow [N_2O_5] = [N_2O_5]_0\, e^{-2kt}$

$t_{1/2}$: $[N_2O_5] = \frac{1}{2}[N_2O_5]_0$

$\Rightarrow \frac{1}{2}\cancel{[N_2O_5]_0} = \cancel{[N_2O_5]_0}\, e^{-2kt_{1/2}}$

$-\ln 2 = -2kt_{1/2}$

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k} = \frac{0.693}{2 \cdot 1.38 \cdot 10^{-5}}\,s = 25109\,s \approx 7h$

$p \propto [N_2O_5] \Rightarrow P_{N_2O_5} = P_{0,N_2O_5}\, e^{-2kt}$

a) $P_{N_2O_5} = 500\,\text{Torr} \cdot \underbrace{\exp[-2.76 \cdot 10^{-5} \cdot 100]}_{0{,}9972} = 499\,\text{Torr}$

b) $P_{N_2O_5} = 500\,\text{Torr}\, \underbrace{\exp[-2.76 \cdot 10^{-5} \cdot 6000]}_{0.847} = 424\,\text{Torr}$

A 12.4:

Wie in Beispiel 25.6 ausgeführt, gehorcht die Geschwindigkeitskonstante der Arrhenius-Gleichung (25–12 a), und eine Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ sollte eine Gerade ergeben, deren Steigung $-E_A/R$ ist. Weil aber nur Werte bei drei Temperaturen vorliegen, wenden wir die Zwei-Punkt-Methode an.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Daraus folgt $$E_A = \frac{-R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Für das Wertepaar bei $\theta_1 = 0\ °\mathrm{C}$ und bei $\theta_2 = 40\ °\mathrm{C}$ erhalten wir

$$E_A = \frac{-R \ln\left(\frac{576}{2.46}\right)}{\left(\frac{1}{313\ \mathrm{K}} - \frac{1}{273\ \mathrm{K}}\right)} = 9.69 \times 10^4\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$$

Für das Wertepaar bei $\theta_1 = 20\ °\mathrm{C}$ und bei $\theta_2 = 40\ °\mathrm{C}$ erhalten wir

$$E_A = \frac{-R \ln\left(\frac{576}{45.1}\right)}{\left(\frac{1}{313\ \mathrm{K}} - \frac{1}{293\ \mathrm{K}}\right)} = 9.71 \times 10^4\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$$

Die Übereinstimmung der Werte von E_A zeigt an, daß die Geschwindigkeitskonstante der Arrhenius-Gleichung folgt; damit ist die Aktivierungsenergie $\boxed{9.70 \times 10^4\ \mathrm{J\ mol^{-1}}}$.