

## Lösungen zum Übungsblatt 13

### Aufgabe 1

a) Im Folgenden wird die Eduktkonzentration mit  $[A]$  bezeichnet. Zuerst erfolgt die Trennung der Variablen:

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

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

Anschließend werden beide Seiten integriert: links von  $[A]_0$  nach  $[A]$  und rechts von 0 bis  $t$

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

$$[\ln[A]]_{[A]_0}^{[A]} = -kt$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt}$$

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

b) Die Acetonitrilkonzentration wird hier mit  $[B]$  bezeichnet und ergibt sich zu:

$$[B] = [A]_0 - [A] = [A]_0 - [A]_0 \cdot e^{-kt} = [A]_0 (1 - e^{-kt})$$

Die Anfangskonzentration  $[A]_0$  beträgt:

$$[A]_0 = \frac{n}{V} = \frac{45 \text{ mol}}{1 \text{ m}^3} = 45 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

Mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $k = 0,03 \text{ min}^{-1}$  und einer Zeit von 3 h (180 min) ergibt sich:

$$[B] = 44,797 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

c) Zur Berechnung der Zeit muss die in a) hergeleitete Formel entsprechend umgestellt werden:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

Mit  $[A] = 5 \text{ mol}$  ergibt sich eine Zeit von:

$$t = 73,241 \text{ min} = 1 \text{ h } 13,241 \text{ min} = 1 \text{ h } 13 \text{ min } 14 \text{ s}$$

d)

$$\text{I: } t = \frac{\ln 2}{k} = 23,105 \text{ min}$$

$$\text{II: } t = \frac{\ln 4}{k} = 46,210 \text{ min}$$

$$\text{III: } t = \frac{\ln 8}{k} = 69,315 \text{ min}$$

$$\text{IV: } t = \frac{\ln 16}{k} = 92,420 \text{ min}$$

$$\text{V: } t = \frac{\ln 64}{k} = 138,629 \text{ min}$$

e) Die auf einen Reaktanden bezogene Reaktionsordnung gibt an, mit welcher Potenz dessen Konzentration ins Geschwindigkeitsgesetz eingeht.

## Aufgabe 2

a)

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_1}} \quad \text{und} \quad k_2 = 10 \cdot k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_2}}$$

Der Index 1 steht für die Reaktion bei der geringeren Temperatur, 2 entsprechend für die bei der höheren. Beide Gleichungen können entsprechend gleichgesetzt und nach  $E_A$  umgestellt werden.

$$A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_1}} = \frac{1}{10} \cdot A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_2}}$$

$$-\frac{E_A}{RT_1} = -\ln 10 - \frac{E_A}{RT_2}$$

$$E_A = \frac{R \cdot \ln 10}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Beim Einsetzen der Temperaturen in die Gleichung muss darauf geachtet werden, dass sie zuvor in Kelvin umgerechnet wurden. Somit ergibt sich eine Aktivierungsenergie von:

$$E_A = 146246 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \approx 146 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

b)

$$A = k \cdot e^{\frac{E_A}{RT}} = 199752 \text{ s}^{-1}$$

### Aufgabe 3

a)

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{187700 \text{ m}^{-1}} = 5,328 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 5,328 \mu\text{m}$$

$$\nu = c \cdot \tilde{\nu} = 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 187700 \frac{1}{\text{m}} = 5,631 \cdot 10^{13} \text{ Hz} = 56,31 \text{ THz}$$

b)

$$\mu = \frac{M(\text{N}) \cdot M(\text{O})}{M(\text{N}) + M(\text{O})} \cdot \frac{1}{N_A} = \frac{14 \cdot 16}{30} \cdot \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,240 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 1,240 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$k = (2\pi c \tilde{\nu}) \mu = (2 \cdot \pi \cdot 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 187700 \text{ m}^{-1}) \cdot 1,240 \cdot 10^{-26} \text{ kg} = 1552,61 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

c) Der in b) berechnete Wert liegt zwischen den Werten von Sauerstoff und Stickstoff. Dementsprechend muss die Bindungsordnung auch zwischen Sauerstoff und Stickstoff liegen, also zwischen 2 und 3.

d)

$$\mu = \frac{k}{(2\pi c \tilde{\nu})^2} = \frac{k \lambda^2}{(2\pi c)^2}$$

Nun werden die reduzierten Massen für die beiden Grenzfälle (400 nm und 800 nm) berechnet.

$$\text{für } 400 \text{ nm: } \mu = 6,992 \cdot 10^{-29} \text{ kg}$$

$$\text{für } 800 \text{ nm: } \mu = 2,797 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$$

Das Molekül sollte dementsprechend eine reduzierte Masse haben, die zwischen diesen beiden Werten liegt.

e) Für die reduzierte Masse eines zweiatomigen, homonuklearen Moleküls gilt:

$$\mu = \frac{m \cdot m}{m + m} = \frac{m^2}{2m} = \frac{m}{2}$$

Demnach ergeben sich aus den in d) berechneten reduzierten Massen die Einzelatommassen:

$$\text{für } 400 \text{ nm: } m = 1,398 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$$

$$\text{für } 800 \text{ nm: } m = 5,593 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$$

Die Atommasse beträgt  $1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ . Damit können die atomaren Massen vom Sauerstoff- und Stickstoffatom berechnet werden:

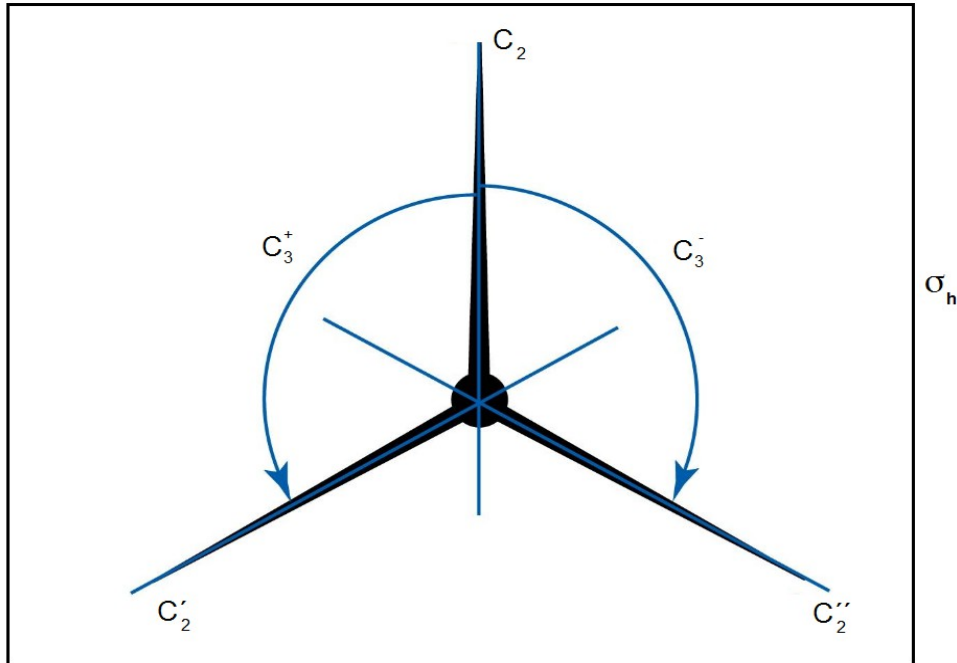
$$m(^{16}\text{O}) = 2,656 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$m(^{14}\text{N}) = 2,324 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

Damit sind die Massen von Sauerstoff und Stickstoff gut 100 Mal größer.

## Aufgabe 4

a)



b) 3 Translationen, 3 Rotationen,  $3 \cdot 4 - 6 = 6$  Schwingungen

c) Die genaue Vorgehensweise wurde in Übung 12 ausführlich behandelt.

$D_{3h}$	E	$2C_3(z)$	$3C_2'$	$\sigma_h(xy)$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h=12$ , lin. Fkt., Rot.	Quadr. Fkt.
$A_1'$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	$x^2+y^2, z^2$
$A_2'$	+1	+1	-1	+1	+1	-1	$R_z$	-
$E'$	+2	-1	0	+2	-1	0	(x, y)	$(x^2-y^2, xy)$
$A_1''$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-	-
$A_2''$	+1	+1	-1	-1	-1	+1	z	-
$E''$	+2	-1	0	-2	+1	0	$(R_x, R_y)$	(xz, yz)
$\Gamma_{x,y,z}$	3	0	-1	1	-2	1		
N	4	1	2	4	1	2		
$\Gamma_{Total}$	12	0	-2	4	-2	2		

$$a_{A_1'} = 1$$

$$a_{A_2'} = 1$$

$$a_E = 3$$

$$a_{A_1''} = 0$$

$$a_{A_2''} = 2$$

$$a_{E''} = 1$$

Die reduzierbare Darstellung lautet somit:

$$\Gamma = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E''$$

Davon abzuziehen sind:

$$\Gamma_{\text{Trans}} = E' + A_2''$$

$$\Gamma_{\text{Rot}} = A_2' + E''$$

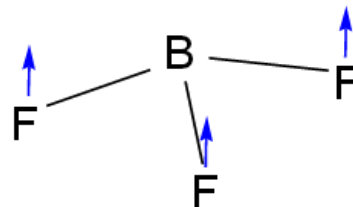
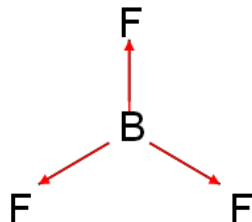
Somit ergibt sich für die Schwingungen:

$$\Gamma = A_1' + 2E' + A_2'' \quad (3n-6=6)$$

d)  $E'$  und  $A_2''$  sind IR-aktiv.

$A_1'$  und  $E'$  sind Raman-aktiv.

e) Bei einer Valenzschwingung ändert sich der Bindungsabstand zwischen den schwingenden Atomen. Bei einer Deformationsschwingung ändert sich der Bindungswinkel.



Links: eine Valenzschwingung

Rechts: eine Deformationsschwingung