Folgereaktionen 21.7

$A \xrightarrow{k_1^a} I \xrightarrow{k_2^b} P$

z.B. $2O_3 \rightarrow 3O_2$

Mech. $O_3 \xrightarrow{k_1^a} O + O_2$ } Elementar-
$O + O_3 \xrightarrow{k_2^b} 2O_2$ } reaktionen

$\frac{d[O]}{dt} = k_1^a[O_3] - k_1^b[O][O_3] \simeq 0$ Q.S

$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1^a[O_3] + k_1^b[O][O_3]$
$= 2k_1^a[O_3]$

Diskussion Folgerxn: $k_1^a \ll k_1^b$
$k_1^a \gg k_1^b$ } Folie
$k_1^a \approx k_1^b$

Beeinfluss ? FCKW
NO

$CF_2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CF_2Cl + Cl$
$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$
$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$

$O + O_3 \rightarrow 2O_2$ (Cl wird nicht verbraucht)

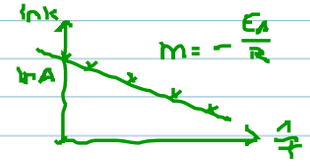
14.4 Temp abh. der Rxn.geschw.

$k = A \cdot e^{-E_A/RT}$ Arrheniusgl.

Geschw. konst. — Arrhenius-faktor — Aktivierungs-energie — $\left[\frac{J}{mol}\right]$

Best. Aktivierungsenergie

exp: $k(T)$
$\ln(k) = \ln A - \frac{E_A}{RT}$



$E_A \neq E_A(T)$

Folgereaktionen

$A \xrightarrow{k_1^a} I \xrightarrow{k_1^b} P$

z B. $2O_3 \longrightarrow 3O_2$

Mech. $O_3 \xrightarrow{k_1^a} O + O_2$ } Elementar-
$O + O_3 \xrightarrow{k_1^b} 2O_2$ } reaktionen

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1^a[O_3] - k_1^b[O][O_3] \simeq 0 \quad \text{QS}$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1^a[O_3] + k_1^b[O][O_3]$$
$$= 2k_1^a[O_3]$$

Diskussion Folgerxn: $k_1^a \ll k_1^b$
$k_1^a \gg k_1^b$ } Folie
$k_1^a \approx k_1^b$

Beeinfluss.? FCKW

NO
$CF_2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CF_2Cl + Cl$
$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$
$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$

$O + O_3 \rightarrow 2O_2$ (Cl wird nicht verbraucht)

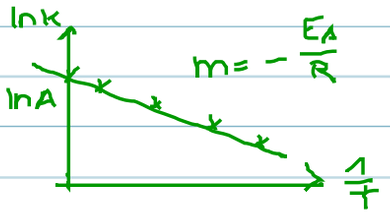
14.4. Temp. abh. der Rxn geschw.

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT}$$ Arrheniusgl.

k: Geschw. konst. — A: Arrenius-faktor — E_A: Aktivierungs-energie — $\left[\frac{J}{mol}\right]$

Best Aktivierungsenergie

exp: $k(T)$
$\ln(k) = \ln A - \frac{E_A}{RT}$



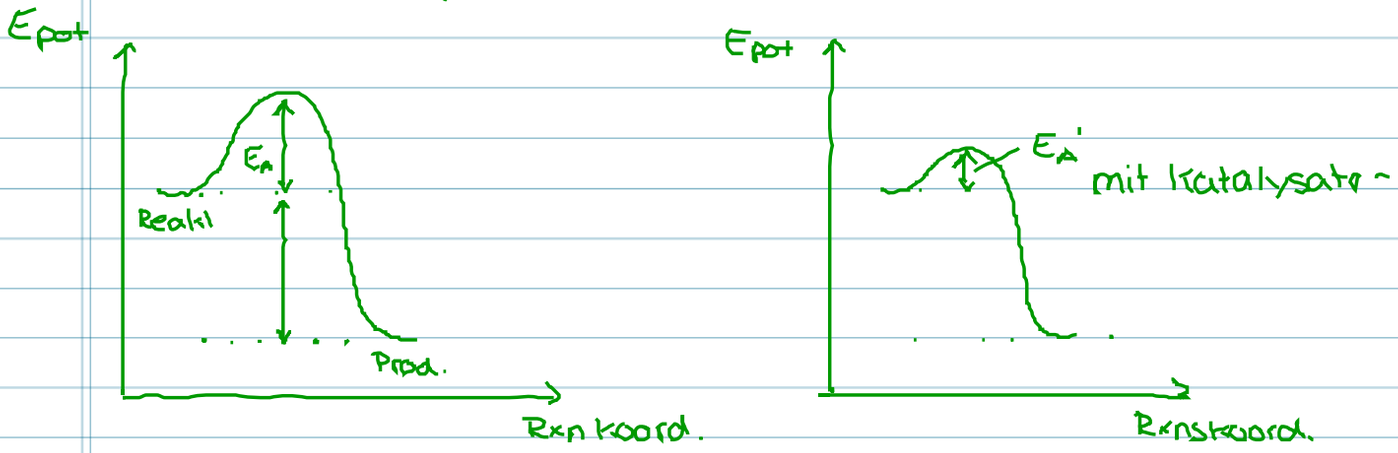
$E_A \pm E_A(T)$

Deutung Arrheniusgl

$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$

Häufigkeitsfaktor = Anzahl Stöße pro Zeit × Anteil Stöße mit Rxn (E_A = Mindesten. für Rxn)

Aktivierungsfaktor



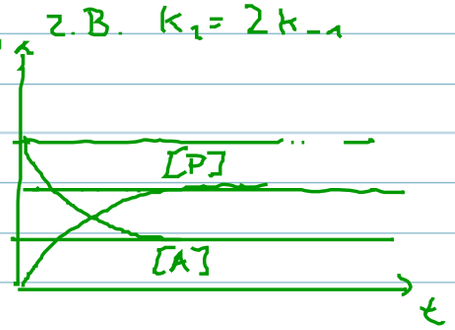
Gleichgewicht: Rxn 1. Ordnung

$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} P$

$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[P] \overset{!}{=} 0$

$\boxed{\frac{[P]_{gl}}{[A]_{gl}} = \frac{k_1}{k_{-1}}}$ MWG

z.B. $k_1 = 2k_{-1}$



Kin:

1) $2A \rightarrow A_2$ (M = Inertgas, [M] = const.)

Mech: $2A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2^*$ k

$A_2^* + M \xrightarrow{k_2} A_2$

Geschw.gesetz 2. Ordn in [A]?

d.h. $\frac{d[A_2]}{dt} = k_2'[A]^2$

$\frac{d[A_2]}{dt} = k_2[A_2^*][M]$

$k = \frac{[A_2^*]}{[A]^2} \rightarrow [A_2^*] = k[A]^2$

$\hookrightarrow \frac{d[A_2]}{dt} = \underbrace{k_2[M]}_{k_2'} k[A]^2$

2) Faustformel in Org-Lehrbuch: RG x 2

$E_A = ?$ 300K → 310K

$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$

$2 = \frac{k_{310}}{k_{300}} = \frac{e^{-E_A/R \cdot 310K}}{e^{-E_A/R\,300K}}$ ⌒ $E_A = 54 \frac{kJ}{mol}$

EC.

Galvanische Zelle (25°C), Lsg ideal

$Pt | 0,1M\ FeCl_2; 0,2M\ FeCl_3 \,||\, 0,1M\ AgNO_3 | Ag$

Red: $Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$

Ox: $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$

$Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$

Zellsp?

$E^\ominus(Ag^+, Ag) = 0,8V$; $E^\ominus(Fe^{2+}, Fe^{3+}) = 0,77V$, $E^\ominus(Fe^{2+}, Fe) = -0,44V$

$E^\ominus = E^\ominus(\text{rechts}) - E^\ominus(\text{links})$

$= 0,80V - 0,77V = 0,03V$

Nernst, $E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln Q = 0,03V - \underbrace{\frac{RT}{F}}_{e\,N_A} \ln \frac{a(Ag)\,a(Fe^{3+})}{a(Ag^+)\,a(Fe^{2+})}$

$a(Fe^{3+}) = \frac{c(Fe^{3+})}{c^\ominus} = 0,2$

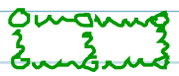
$\Rightarrow E = 0,03V - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{0,2}{0,1 \cdot 0,1}\right) = -0,047V$

TD

Kirchhoff. $\Delta_R H(T_2) = \Delta_R H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m}\, dT$

$\Delta C_{p,m} = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}$

Wärmekap: Atome? $C_{v,m} = \frac{3}{2} R$



Festkörper schwingt

Schwingung $\frac{1}{2}RT$

$$E = E_{pot} + E_{kin} = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}mv^2$$