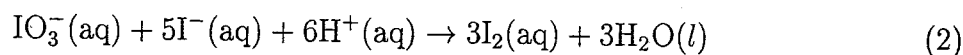


Opgave III (20 %)

Reaktionen



indgår i en velkendt metode til kvantitativ bestemmelse af iodat i vandig opløsning, hvor stofmængden af det reducerede iod findes ved thiosulfattitrering.

Følgende elementarreaktioner har været foreslået som hastighedsbestemmende for brutoreaktionen (2):



10) Opskriv et udtryk for $d[\text{I}_2\text{O}_3^{2-}]/dt$ og anvend steady-state (stationaritets-) princippet på den ustabile ion $\text{I}_2\text{O}_3^{2-}$ til at finde et udtryk for $[\text{I}_2\text{O}_3^{2-}]$.

$$\frac{d[\text{I}_2\text{O}_3^{2-}]}{dt} = k_1[\text{IO}_3^-][\text{I}^-] - (k_{-1} + k_2 + k_3[\text{I}^-])[\text{I}_2\text{O}_3^{2-}] \approx 0$$

$$\Rightarrow [\text{I}_2\text{O}_3^{2-}] = \frac{k_1[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]}{k_{-1} + k_2 + k_3[\text{I}^-]}$$

Vi definerer reaktionshastigheden for (2) som $v = -d[\text{IO}_3^-]/dt$. Ved anvendelse af stationaritetsprincippet er v givet ved følgende udtryk

$$v = \frac{k_1(k_2 + k_3[\text{I}^-])}{k_{-1} + k_2 + k_3[\text{I}^-]}[\text{I}^-][\text{IO}_3^-] \quad (6)$$

11) Udled udtrykket (6) for reaktionshastigheden v .

$$v = k_1[\text{IO}_3^-][\text{I}^-] - k_{-1}[\text{I}_2\text{O}_3^{2-}]; \quad [\text{I}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{st}} \text{ indsæt giver}$$

$$v = \frac{k_1(k_2 + k_3[\text{I}^-])[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]}{k_{-1} + k_2 + k_3[\text{I}^-]}$$

Eksperimentelt finder man følgende hastighedsudtryk:

$$v = k'[\text{IO}_3^-][\text{I}^-] \quad \text{ved lave værdier af } [\text{I}^-]$$

$$v = k''[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^2 \quad \text{ved høje værdier af } [\text{I}^-]$$

12) Hvilke betingelser skal hastighedskonstanterne k_{-1} , k_2 og k_3 opfylde for at forklare, at bruttoreaktionen for små $[\text{I}^-]$ bliver af første orden med hensyn til $[\text{I}^-]$? (Betingelserne bør formuleres som uligheder af typen \gg eller \ll). Angiv tillige et udtryk for k' .

For (meget) små konc. af $[\text{I}^-]$: $\left. \begin{array}{l} (k_1 \gg k_3[\text{I}^-]) \\ (k_2 \gg k_3[\text{I}^-]) \end{array} \right\} \Rightarrow$

$$v \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{IO}_3^-][\text{I}^-] = k'[\text{IO}_3^-][\text{I}^-] \quad \text{med } k' = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

Betingelse: $k_2 \gg k_3[\text{I}^-]$

13) Hvilke betingelser skal hastighedskonstanterne k_{-1} , k_2 og k_3 tilfredsstille for at forklare, at bruttoreaktionen for høje $[\text{I}^-]$ bliver af anden orden med hensyn til $[\text{I}^-]$? Angiv tillige et udtryk for k'' .

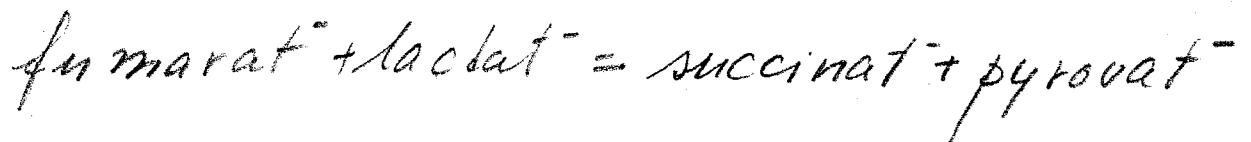
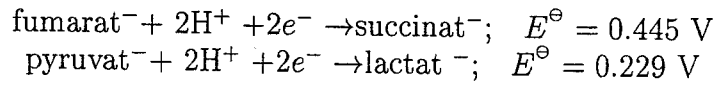
Hvis $k_{-1} \gg k_3[\text{I}^-] \gg k_2$ \Rightarrow

$$v \approx \frac{k_1 k_3 [\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^2}{k_{-1}} \quad \text{med } k'' = \frac{k_1 k_3}{k_{-1}}$$

Maj 2002

Opgave II (25 %)

8a) Opskriv cellereaktionen for fumarationens reaktion med lactat ved 25°C, ud fra reduktions elektrodeprocesserne



8b) Beregn $\Delta_r G^\ominus$ for reaktionen

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= -n_e F E^\ominus = -2 \cdot 96485 \cdot 0.216 \\ &= \underline{\underline{-41.68 \text{ kJ mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

Den elektromotoriske kraft, E , for en celle med cellereaktionen fra spm. 8a varierer med temperaturen, idet dE^\ominus/dT ved 25°C for cellen er $dE^\ominus/dT = 2.18 \times 10^{-5} \text{ V K}^{-1}$.

9) Beregn $\Delta_r H^\ominus$ for cellereaktionen 25°C .

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= -\gamma F \left(E^\ominus - T \frac{dE^\ominus}{dT} \right) \\ &= \underline{\underline{-40.427 \text{ kJ mol}^{-1}}}\end{aligned}$$

Ved en (biokemisk) proces ved 25°C og 1 bar, givet ved cellereaktionen fra spm. 8a udførtes et nyttearbejde (på omgivelserne) på 10 kJ mol^{-1} .

10) Beregn den varme som afgives til omgivelserne ved en saadan proces ved en omsætning af et mol (extent).

$$\begin{aligned}q_p &= \Delta H - w_e \\ &= [-40.427 - (-10)] = -30.427\end{aligned}$$

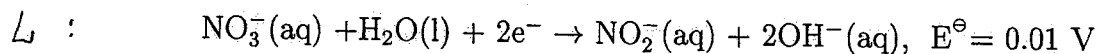
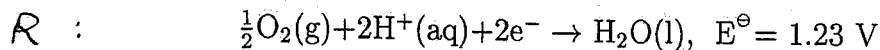
Varmeafgivelsen $Q_p = -q_p = \underline{\underline{30.427 \text{ kJ mol}^{-1}}}$

↑
ekstern

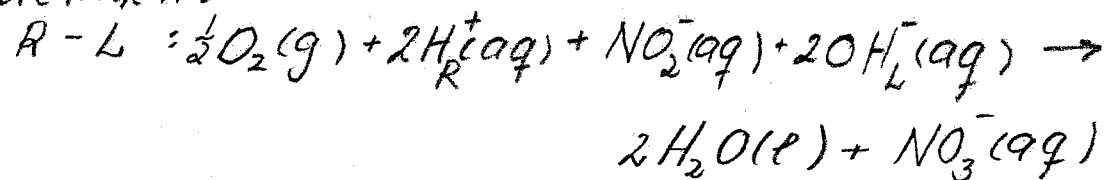
Januar 2003

Opgave II

6) Opskriv celleprocessen for oxidation af nitritionen, $\text{NO}_2^- (\text{aq})$, til nitrationen, $\text{NO}_3^- (\text{aq})$, i en vandig opløsning ud fra elektrodeprocesserne:



cellereaktion:



7) Opskriv Nernst's ligning for EMK for celleprocessen udtrykt ved standard elektrodepotentialerne og aktiviteterne af komponenterne i celleprocessen når aktivitetskoefficienterne for vand og $\text{O}_2(\text{g})$ kan sættes til 1.

$$E = E_R^\ominus - E_L^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot a_{\text{NO}_3^-}}{\sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}} (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-})^2 a_{\text{NO}_2^-}} \right)$$

Elektrolytopløsningen indeholder andre ioner end dem der indgår i celleprocessen. Aktivitetskoefficienten, γ , for en ion med ladningen z i en elektrolytopløsning med ionstyrken I er i følge Debye-Hückels grænselov givet ved:

$$\log \gamma = -z^2 A \sqrt{I} \quad (3)$$

hvor $A=0.509$ for $H_2O(l)$.

8) Hvorledes påvirkes cellens elektromotoriske kraft, E , ved tilsætning af $NaCl(s)$ til elektrolytopløsningen, når ionstyrken er så lille at man kan anvende Debye-Hückels grænselov? (Svaret skal begrundes.)

Påvirkes ikke (da $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_w$ der kun afh. T og de to aktivitetskoefficienter for NO_3^- og NO_2^- er ens i D-H grænsen.)

Bakterien *Nitrobacter agilis* kan oxidere NO_2^- til NO_3^- med O_2 . Vi ønsker at bestemme under hvilke omstændigheder denne proces (som beskrevet ved celleprocessen fra spm. 6) er spontan. pH i bakterien antages at være 7 og vands ionprodukt kan sættes til 10^{-14} ved $25^\circ C$. Aktiviteten af vand i bakterien sættes til 1, og oxygens partialtryk til 0.2095 bar.

9) Bestem for hvilke forhold, $b(NO_3^-)/b(NO_2^-)$, af de molale koncentrationer af nitrat og nitrit i bakterien processen er spontan ved $25^\circ C$.

spontan når $E > 0$ dvs

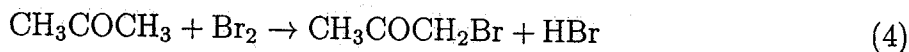
$$0 < E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln 10 \left[\log \left(\frac{1}{\sqrt{P_{O_2}/P^\circ} \cdot K_w^2} \right) + \log \frac{b_{NO_3^-}}{b_{NO_2^-}} \right] \Rightarrow$$

$$\log \left(\frac{b_{NO_3^-}}{b_{NO_2^-}} \right) < \frac{1.22}{0.02958} - 28.3394 = 12.904 \Rightarrow$$

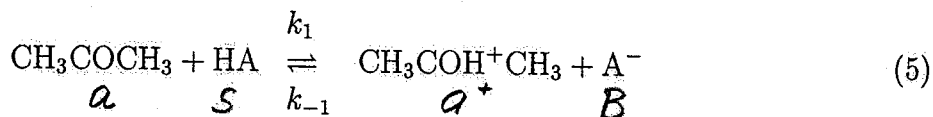
$\frac{b_{NO_3^-}}{b_{NO_2^-}} < 8 \cdot 10^{+12}$ dvs NO_2^- er "føde" for bakterien for alle relevante konc.

Januar 2003

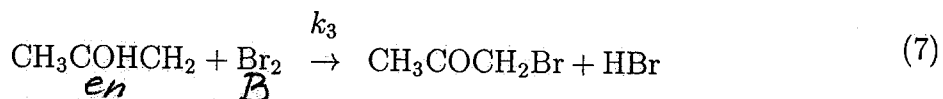
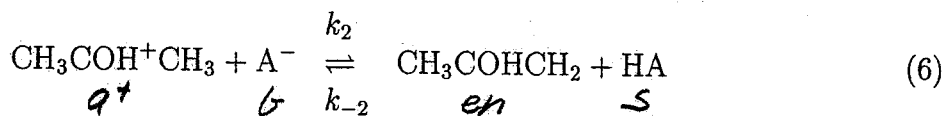
Opgave III

Bromeringen af acetone, CH_3COCH_3 :

foregår i vandig opløsning ved tilsætning af en stærk syre, HA. Følgende elementarreaktioner har været foreslået som hastighedsbestemmende for bruttoreaktionen (4):



Forkortet til:



10) Opskriv et udtryk for reaktionshastigheden af bruttoprocessen (4), udtrykt som dannelseshastigheden af $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$, samt udtryk for steady-state betingelserne for de to mellemprodukter.

$$\text{hastigh: } v = k_3 [\text{en}][\text{B}]$$

$$\text{steady-state: } \text{I: } \frac{d[\text{en}]}{dt} = 0 = k_2 [\text{a}^+][\text{b}] - k_{-2} [\text{en}][\text{s}] - k_3 [\text{en}][\text{B}]$$

$$\text{II: } \frac{d[\text{a}^+]}{dt} = 0 = k_1 [\text{a}][\text{s}] + k_{-2} [\text{en}][\text{s}] - k_{-1} [\text{a}^+][\text{b}] - k_2 [\text{a}^+][\text{b}]$$

11) Vis, ved anvendelse af steady-state (stationaritets-) princippet for mellemprodukterne, at reaktionshastigheden, v , kan udtrykkes ved:

$$v = \frac{k_1 k_2 k_3 [\text{HA}] [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{Br}_2]}{k_{-1} k_{-2} [\text{HA}] + (k_{-1} + k_2) k_3 [\text{Br}_2]} \quad (8)$$

Fra II: $[a^*][b] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [a][s] + \frac{k_{-2}}{k_{-1} + k_2} [en][s]$

indsat i I:

$$0 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [a][s] + \frac{k_2 k_{-2}}{k_{-1} + k_2} [en][s] - k_{-2} [s][en] - k_3 [B][en]$$

$$\Rightarrow [en] = \frac{k_1 k_2 [a][s]}{k_{-1} k_{-2} [s] + (k_{-1} + k_2) k_3 [B]}$$

indsat i udtrykket for v giver

$$v = \frac{k_1 k_2 k_3 [\text{HA}] [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{Br}_2]}{k_{-1} k_{-2} [\text{HA}] + (k_{-1} + k_2) k_3 [\text{Br}_2]} \quad (\text{qed})$$

12) Eksperimentelt finder man at reaktionen er syrekatalyseret og første orden med hensyn til koncentrationen af acetone, og med en reaktionshastighed der er uafhængig af bromkoncentrationen. For hvilken forudsætning er disse tre observationer gyldige? (Svaret skal begrundes for alle tre observationer).

Hvis $\underline{k_{-1} k_{-2} [\text{HA}] \ll (k_{-1} + k_2) k_3 [\text{Br}_2]} \Rightarrow$

$$v \approx \frac{k_1 k_2 [\text{HA}]}{k_{-1} + k_2} [\text{CH}_3\text{COCH}_3]$$

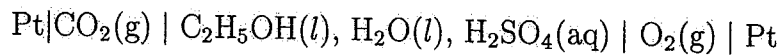
dvs uafhængig af $[\text{Br}_2]$. $v \propto [\text{HA}]$ der er konstant
dvs en katalysator

og da $[\text{HA}]_{\text{steady state}}$ konstant \Rightarrow

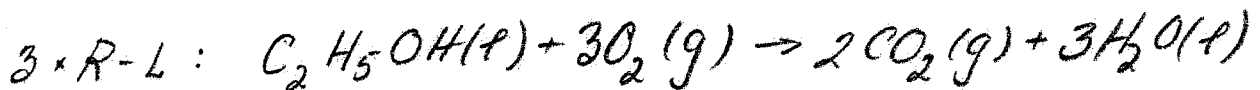
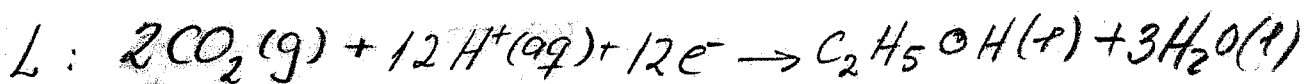
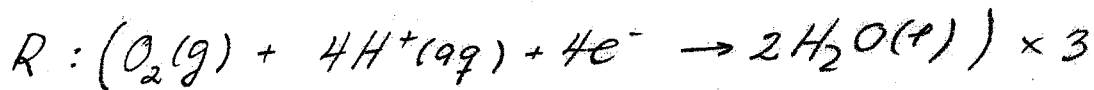
$$v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3] \text{ dvs. første orden mht. } [\text{CH}_3\text{COCH}_3$$

324
Maj 2003

Ethanol benyttes som brændstof, til erstatning for benzin. Det kan enten tilsættes direkte til benzin eller forbrændes i en brændselscelle. En brændselscelle til forbrænding af ethanol kan bestå af to platinelektroder i en svovlsur 96% (vægtprocent) ethanol blanding: $C_2H_5OH(l)$, $H_2O(l)$



7) Opskriv elektrodeprocesserne for cellen, således at den tilsvarende cellereaktion netop bliver forbrændingsreaktionen for ethanol.



8) Opskriv et udtryk for cellens elektromotoriske kraft E som funktion af komponenternes partialtryk og aktiviteterne i den svovlsure 96% ethanolopløsningen, og beregn værdien af E ved 25 °C når $P_{O_2} = 20$ kPa og $P_{CO_2} = 10$ kPa når aktivitetskoefficienterne for ethanol og vand kan sættes til 1. (Bemærk det er aktivitetskoefficienterne der sættes til 1)

$$E = E^\circ - \frac{RT}{12F} \ln 10 \cdot \log \frac{(P_{CO_2}/P^\circ)^2 \cdot x_{H_2O}^3}{(P_{O_2}/P^\circ)^3 \cdot x_E}$$

$$\Delta_r G^\circ = -1325.33 \text{ kJ mol} \text{ og } E^\circ = -\Delta_r G^\circ / 12F \Rightarrow$$

$$E = 1.145 \text{ V} - \frac{0.05916}{12} \log \frac{0.1^2 \cdot 0.963^3}{0.2^3 \cdot 0.9037^2} =$$

$$1.145 + 0.0141 = \underline{\underline{1.159 \text{ V}}}$$

En traditionel bilmotors arbejdsydelse, $-w$, opgives oftest i forhold til forbrændingsvarmen, $-q_p$, af brændstoffet og forholdet mellem disse to størrelser er typisk 10%. For forbrændingen i bilmotoren kan $\Delta_c H \approx \Delta_c H^\ominus$. En brændselscelle med ethanol, koblet til en elmotor omsætter 50% af processens Gibbs energi til mekanisk energi.

9) Beregn $-w$ ved 25 °C ved forbrænding af et mol ethanol.

a) I en traditionel bilmotor:

$$\Delta_c H \approx \Delta_c H^\ominus = -1366.82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$-w = 0.1 \cdot 1366.82 = \underline{\underline{137 \text{ kJ mol}_E^{-1}}}$$

b) For en elbil med brændselscelle som beskrevet i spm. 8:

$$\begin{aligned} -w &= 0.5 \cdot \Delta_r G = 0.5 \cdot 12FE = 0.5 \cdot 12 \cdot 96485 \cdot 1.159 \\ &= \underline{\underline{671 \text{ kJ mol}_E^{-1}}} \end{aligned}$$

c) Diskuter (kort) relevansen af at angive ydelsen i spm. a) som % af forbrændingsvarmen.

J lighed med energien af fødevarer angives $\Delta_r H^\ominus$ ved forbrænding af benzin i stedet for $\Delta_r G$ (dvs Gibbs energien ved de aktiviteter hvor reaktionen foreløber), hvor man har $-w_{\max} = -\Delta_r G$

Maj 2003

Opgave II

Hastighedskonstanten, k_1 for reaktionen

er $1.57 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ved 1000 K. $\Delta_f G^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6(g)) = 109.55 \text{ kJ mol}^{-1}$ og $\Delta_f G^\ominus(\text{CH}_3(g)) = 159.74 \text{ kJ mol}^{-1}$.

10) Beregn K_c for reaktionen.

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{P^\ominus}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) \\ &= \frac{10^5 \text{ Pa}}{8.31451 \cdot 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}} \exp(-25.2486) \\ &= 12.03 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot 1.083 \cdot 10^{-11} = \underline{\underline{1.302 \cdot 10^{-13} \text{ mol l}^{-1}}} \end{aligned}$$

11) Beregn k_{-1} .

$$\begin{aligned} k_{-1} &= \frac{k_1}{K_c} = \frac{1.57 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{1.302 \cdot 10^{-13} \text{ mol l}^{-1}} \\ &= \underline{\underline{1.205 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}} \end{aligned}$$

327

Januar 2004

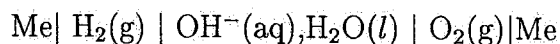
Opgave I

Tabel 1: Termodynamiske data ved 25 °C.

Kemisk forbindelse	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$C_{p,m}^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{g})$	0	0	130.68	28.82
$\text{O}_2(\text{g})$	0	0	205.14	29.36
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.83	-237.13	69.91	75.29

Molmassen af H_2O : $18.015 \text{ g mol}^{-1}$. Molmassen af KOH : 56.11 g mol^{-1} .

Hydrogen/oxygen cellen



benyttedes i Apollo måneprojektet som strømkilde. Elektrolytten var konc. KOH ved $200 \text{ }^\circ\text{C}$ og et tryk på 20-40 atm, og elektroderne (Me) var porøst Ni. Celleprocessen er



1) Beregn cellens standard elektromotoriske kraft, E^\ominus , ved $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ved anvendelse af data fra Tabel 1.

$$\Delta_r G^\ominus = -474.26 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E^\ominus = - \frac{\Delta_r G^\ominus}{n_e F} = \underline{\underline{1.2288 \text{ V}}}$$

2) Opskriv et udtryk for cellens elektromotoriske kraft, E , når alle aktivitetskoefficienterne kan sættes til 1.

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\gamma_e F} \ln \left(\frac{\chi_{H_2O}^2 \cdot P^{\ominus 3}}{P_{H_2}^2 P_{O_2}} \right)$$

3) Beregn cellens elektromotoriske kraft, E , ved 25 °C for $p_{H_2} = p_{O_2} = 40$ bar, og $[KOH] = 10$ M. Massefylden af elektrolytopløsningen kan sættes til 1.3 kg/l.

En liter indeholder 10 mol KOH og:

$$\frac{1300 - 561.1}{18.02} \text{ mol } H_2O \Rightarrow \chi_{H_2O} = 0.6722$$

$$E = 1.2288 - \frac{8.31457 \cdot 298.15}{4.96485} \ln \left(\frac{0.6722^2}{40^3} \right)$$

$$= \underline{\underline{1.3050 \text{ V}}}$$

4) Beregn E^\ominus ved $200\text{ }^\circ\text{C}$ ved hjælp af alle termodynamiske data i Tabel 1, når varmekapaciteterne kan regnes konstant i temperaturintervallet $[25\text{ }^\circ\text{C}, 200\text{ }^\circ\text{C}]$.

$$\Delta_r C_p^\ominus = 63.58 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; \quad \Delta_r S^\ominus(T_1) = -326.68 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \Delta T = -560.53 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus(T_2) = \Delta_r S^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \ln \frac{T_2}{T_1} = -297.32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus(T_2) = -419.85 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\underline{\underline{E^\ominus = 1.0879 \text{ V}}}$$

334

Maj 2004

Opgave I

Tabel 1: Termodynamiske data ved $T_1 = 500$ K.

Kemisk forbindelse	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$C_{p,m}^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
I(g)	75.990	191.533	20.786
I ₂ (g)	0	279.920	37.464

$C_{p,m}^\ominus$ for I(g) og I₂(g) kan regnes konstant i temperaturintervallet $[T_1, T_2] = [500\text{K}, 550\text{K}]$. Vi betragter dissociationen af iodmolekyler til iodatomer i gasfasen:



1) Opskriv udtryk for reaktionsenthalpien, $\Delta_r H^\ominus$, og reaktionsentropien, $\Delta_r S^\ominus$, som funktion af temperaturen, og beregn $\Delta_r H^\ominus$ og $\Delta_r S^\ominus$ ved $T_2 = 550$ K ved hjælp af data fra Tabel 1.

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus(T_2) &= \Delta_r H^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus (T_2 - T_1) \\ &= 152.185 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus(T_2) &= \Delta_r S^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \\ &= 103.538 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

2) Beregn værdien af ligevægtskonstanten, K , for (1) ved 550 K.

$$K(T_2) = \exp\left[-\Delta_r G^\circ / RT_2\right]$$

$$= 9.02 \times 10^{-10}$$

De gasfaser, der optræder i opgaven, kan betragtes som *ideale*. Med anvendelse af koncentrationer kan massevirkningsloven for reaktion (1) omskrives til:

$$\frac{[I(g)]^2}{[I_2(g)]} = K_c \quad (2)$$

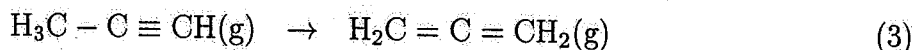
3) Udled sammenhængen mellem K_c og K og beregn værdien af K_c .

$$K = \left(\frac{P_I}{P^\circ}\right)^2 / \left(\frac{P_{I_2}}{P^\circ}\right), \text{ hvor } P_i = [i] \times RT \Rightarrow$$

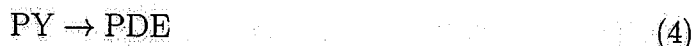
$$K = K_c \times \frac{RT}{P^\circ} \quad \text{og}$$

$$K_c = 1.972 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$$

I_2 katalyserer omlejringen af propyn ved gasfasereaktionen:



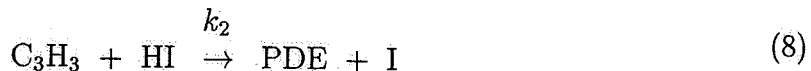
som vi her forkorter til



Ved målinger (Trans. Far. Soc. 1971, 67, 2085) af hastigheden, $v(t)$, for omlejringen (3) fandt man:

$$v = k[PY][I] \quad (5)$$

Ligning (5) blev forklaret ved følgende reaktionsmekanisme:



4) Vis, ved anvendelse af stationaritetsprincippet (steady-state approximationen), at mekanismen (6)-(8) medfører hastighedsudtrykket (5) og angiv et udtryk for k .

$$\frac{d[C_3H_3]}{dt} = 0 = k_1 [PY][I] - (k_2 + k_{-1}) [C_3H_3][HI]$$

$$\Rightarrow [C_3H_3]_{stat} = \frac{k_1 [PY][I]}{k_{-1} + k_2} \quad (a)$$

$$- \frac{d[PY]}{dt} = \frac{d[PDE]}{dt} = k_2 [C_3H_3][HI] \quad (b)$$

$$(a+b): \quad = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [PY][I]$$

$$og: \quad k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

5) Angiv reaktionsordenen for bruttoreaktionen (3), samt vis at man ud fra kendskab til koncentrationen $[I_2(g)]$ af iod og værdien af halveringstiden, $t_{1/2}$, for reaktionen kan bestemme værdien af k i (5).

Reaktionen (3) er af 1. orden i $[PY]$
(af 2. orden i $[PY]$ og $[I]$, men $[I]$ er konstant)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k[I]} = \frac{\ln 2}{k\sqrt{K_c}[I_2]}$$

k kan beregnes ved måling af $t_{1/2}$ og kendt $[I_2(g)]$ samt K_c

Eksperimentelt fandt man at værdien af hastighedskonstanten, k , i reaktionen (5) i temperaturintervallet $[550K, 600K]$, kunne angives som:

$$\log_{10}(k/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 10.99 - 5296/(T/K) \quad (9)$$

6) Beregn aktiveringsenergien, E_a , og den præeksponentielle faktor, A , for reaktionen (5).

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$\log_{10} k = \log_{10} A - R \ln(10) \cdot E_a/T$$

$$A = 10^{10.99} = 9.77 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$E_a = 101.39 \text{ kJ/mol}$$

Vi vender til sidst tilbage til ligning (2), dvs. til den termodynamiske beskrivelse med anvendelse af koncentrationer af ioddissociationen i ligevægt.

7) Vis at for denne gasfasereaktion mellem ideale gasser gælder at

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r U}{RT^2} \quad (10)$$

hvor $\Delta_r U$ betegner ændringen af den indre energi, U , for reaktionen (2)

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \frac{d \ln \left\{ K_c \cdot \frac{RT}{P^\circ} \right\}}{dT}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} - \frac{1}{T}$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta_r(PV) = \Delta_r U^\circ + \Delta_r n_g RT \text{ mdsat}$$

giver

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r U}{RT^2} \quad \text{Q. E. D.}$$