

**Übungsblatt 2** (Aufgaben 5-7 bis 31.10.2016, Aufgaben 8 und 9 bis 07.11.2016)**Aufgabe 5: Reaktionen zweiter Ordnung und Partialbruchzerlegung**

Eine bimolekulare Reaktion verlaufe nach der Bruttogleichung  $A + B \rightarrow C + D$ . Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer seien mit den kleinen Buchstaben  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  gekennzeichnet. Da die Rückreaktion vernachlässigbar langsam ablaufen soll, gilt folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{da}{dt} = k \cdot a \cdot b$$

wobei  $k$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist.

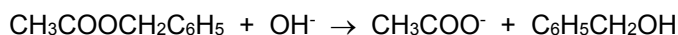
- Die Anfangskonzentrationen seien  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  und  $d_0$  mit den Randbedingungen  $a_0 \neq b_0$  und  $c_0 = d_0 = 0$ . Berechnen Sie mit Hilfe der Methode der Partialbruchzerlegung das integrierte Konzentrations-Zeitgesetz.
- Die oben angegebene Geschwindigkeitsgleichung soll für den Fall gleicher Anfangskonzentrationen ( $a_0 = b_0$ ) integriert werden (die Integration ist für diesen Fall leichter auszuführen). Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem von Aufgabenteil a) und zeigen Sie, dass für  $b_0 \rightarrow a_0$  beide Resultate identisch werden! Hinweis: Benutzen Sie die Regel von de l'Hospital.

**Aufgabe 6: Hydrolyse eines Esters**

Die Hydrolyse (Verseifung) von Essigsäureethylester mit Natronlauge verläuft nach einer Kinetik zweiter Ordnung. Bei 284 K beträgt die Geschwindigkeitskonstante  $k_2 = 2.38 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Nach welcher Zeit sind 40 % des Esters verseift, wenn 1 dm<sup>3</sup> einer Esterlösung (Konzentration 0.1 mol/dm<sup>3</sup>) mit 1 dm<sup>3</sup> NaOH (Konzentration von 0.1 mol/dm<sup>3</sup>) bei 284 K umgesetzt wird?

**Aufgabe 7: Arrhenius-Gleichung**

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  für die Hydrolyse von Essigsäurebenzylester nach der Gleichung



wurde bei verschiedenen Temperaturen ermittelt:

$T$ in K	263.0	273.0	285.1	313.1
$k_2$ in $10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	4.4	10.2	34.4	189.1

Bestimmen Sie die Aktivierungsenergie  $E_A$  und den Frequenzfaktor  $k_{2,0}$  und geben Sie den Wert der Geschwindigkeitskonstante bei 298 K an!

**Aufgabe 8: Relaxationsmethoden / Grundlagen**

Das Gleichgewicht einer reversiblen Reaktion der Art  $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$

mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  für die Hin- und  $k_{-1}$  für die Rückreaktion werde durch einen Temperatursprung  $\Delta T$  gestört. Zeigen Sie, dass für die Relaxationszeit  $\tau$ , mit der sich das neue Gleichgewicht einstellt, gilt:

$$\tau = \frac{1}{k_1([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}}) + k_{-1}}$$

**Aufgabe 9: Relaxationsmethoden / Anwendungen**

Wir diskutieren das Dissoziationsgleichgewicht von Wasser,  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{H}_2\text{O}$

mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  für die Hin- und  $k_{-1}$  für die Rückreaktion. Für dieses Gleichgewicht findet man mit Hilfe eines Temperatursprungexperimentes eine Relaxationszeit von  $\tau = 3.33 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ . Bestimmen Sie unter Ausnutzung des Ergebnisses von Aufgabe 8 die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_{-1}$ . Hinweis: Verwenden Sie die Gleichgewichtskonzentrationen  $[\text{H}^+]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$  sowie die Gleichgewichtskonstante  $K = k_1/k_{-1} = 55 \cdot 10^{14} \text{ dm}^3/\text{mol}$ .