

Übungsblatt 2 (Aufgaben 5-7 bis 28.10.2019, Aufgaben 8-9 bis 04.11.2019)**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.

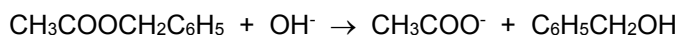
- Die Anfangskonzentrationen seien a_0 , b_0 , c_0 und d_0 mit den Randbedingungen $a_0 \neq b_0$ und $c_0 = d_0 = 0$. Berechnen Sie mit Hilfe der Methode der Partialbruchzerlegung das integrierte Konzentrations-Zeitgesetz.
- Die oben angegebene Geschwindigkeitsgleichung soll für den Fall gleicher Anfangskonzentrationen ($a_0 = b_0$) 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^3 einer Esterlösung (Konzentration 0.1 mol/dm^3) mit 1 dm^3 NaOH (Konzentration von 0.1 mol/dm^3) 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 ΔT gestört. Zeigen Sie, dass für die Relaxationszeit τ , 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 $K = k_1/k_{-1} = 55 \cdot 10^{14} \text{ dm}^3/\text{mol}$.