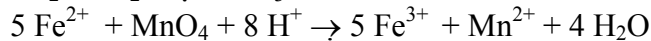
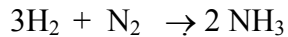
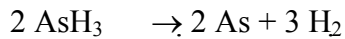


Nachfolgend sind eine Reihe von Rechenaufgaben gegeben. Versuchen Sie die Aufgaben selbstständig zu lösen. Überprüfen Sie damit, ob Sie den Inhalt der Vorlesung verstanden haben.

Bei Fragen zu den Aufgaben wenden Sie sich bitte an den Vorlesenden.

### Aufgabenkomplex 1 (Einfache Reaktionen + Arrhenius-Gleichung)

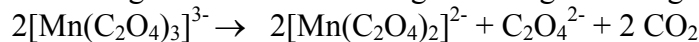
1. Schreiben Sie für folgende Reaktionen die verschiedenen Möglichkeiten für die Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit auf !



(beachten Sie, daß die letzte Reaktion in wäßrig-saurem Medium abläuft !)

2. Für eine Reaktion 1.Ordnung sind gegeben:  $c_{A0} = 0.8 \text{ mol/l}$  und die Geschwindigkeitskonstante  $k = 1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Berechnet werden sollen die Halbwertszeit, die Geschwindigkeit nach 30 min und die Konzentration  $c_A$  nach 30 min.

3. Kaliumtrioxalatomanganat zerfällt in wäßriger Lösung nach folgender Brutto-Gleichung :



in einen farblosen 2-wertigen Mangan-Komplex. Die Abnahme des Ausgangsstoffes, dessen Farbe dunkelrot ist, wurde UV-VIS-spektroskopisch verfolgt und durch Auswertung der Extinktion die folgende Konzentrations/Zeit-Tabelle ermittelt.

c(M)	0,1	0,092	0,082	0,075	0,069	0,063	0,059	0,053	0,049	0,044	0,041
t(s)	0	60	120	180	240	300	360	420	480	540	600

Finden Sie heraus, ob der Zerfall nach einem Mechanismus 1. oder 2. Ordnung abläuft. Überlegen Sie sich dazu geeignete Darstellungen der Messwerte, die eine lineare Abhängigkeit von der Zeit ergeben. Führen Sie den Test zur Reaktionsordnung (lineare Regression) mit EXCEL oder ORIGIN durch! Geben Sie neben der Reaktionsordnung auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  des Zerfallsprozesses an.

4. Die mittlere Lebensdauer  $\tau$  ( $\tau=1/k$ ) der ozonabbauenden Verbindung  $\text{CF}_3\text{Cl}$  beträgt in der Atmosphäre ca. 100 Jahre. Berechnen Sie unter der Annahme, daß ab sofort keine weitere Freisetzung dieser Verbindung mehr stattfindet, die Abreaktion nach 1. Ordnung erfolgt und von homogenen Konzentrationsverhältnissen in der Atmosphäre ausgegangen werden kann, die Abnahme dieses Stoffes (in %) nach 5 und nach 50 Jahren.

5. Für den thermischen Zerfall des Azoisopropanes in der Gasphase wurden bei zwei Temperaturen die folgenden  $k$ -Werte bestimmt:

t (°C)	k (s <sup>-1</sup> )
218	$3,30 \cdot 10^{-5}$
258	$7,96 \cdot 10^{-4}$

a.) Welche Ordnung hat die Reaktion?

b.) Berechnen Sie die Aktivierungsenergie  $E_A$  und den Arrheniusparameter  $A$  !

c.) Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Reaktion bei 298 °C ?

## Aufgabenkomplex 2 (Komplexe Reaktionen)

1. Auf welchen Reaktionstyp beziehen sich die folgenden Angaben ?

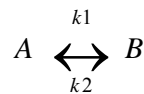
- a)  $dc_B/dt = k_1 c_A - k_2 c_B$     b)  $dx/dt = k_1 (c_{A0} - x)(c_{B0} + x)$     c)  $-dc_A/dt = k_1 c_A c_B + k_2 c_A$   
 d)  $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) / (\alpha_t - \alpha_\infty) = (k_1 + k_2)t$  ( $\alpha$ ... Drehwinkel)    e)  $dc_c/dt = K k_3 c_A$   
 f)  $c_p = k_1 c_{A0} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) / (k_1 + k_2)$

Bitte geben Sie auch die dazu gehörenden Reaktionsgleichungen an !

2. Für eine Parallelreaktion  $A \begin{cases} \nearrow P \\ \searrow Q \end{cases}$  wurden bei  $c_{A0} = 0.4 \text{ mol/l}$  nach 30 min. noch

0.1 mol/l an A gefunden. Die Konzentration  $c_p$  war 0.05 mol/l. Berechnen Sie  $k_1$  und  $k_2$  !

3. Der zeitliche Ablauf einer reversiblen Reaktion:



wurde durch Messung der Produktkonzentration (B) verfolgt. Es ergaben sich die folgenden Messwerte:

T [d]	0	5	10	15	20	30	45	60	80	120	150	300	$\infty$
$c_B$	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,12	0,17	0,21	0,27	0,36	0,41	0,57	0,67

Die Ausgangskonzentration an Stoff A war genau 1 Mol/l. Es sind die Gleichgewichtskonstante K sowie die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  zu berechnen!

**Hinweis:** Ermitteln Sie die Summe der beiden Geschwindigkeitskonstanten durch lineare Ausgleichsrechnung. Aus dieser Summe und mit  $K = k_1/k_2$  lassen sich dann die Einzel-k-Werte  $k_1$  und  $k_2$  bestimmen. Verwenden Sie für die Auswertung möglichst ORIGIN oder EXCEL !

4. Aus schnellen kinetischen Untersuchungen ergab sich für die reversible Wasserreaktion:  $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$  bei 25°C eine Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion von  $k_1 \approx 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der Rückreaktion (Wasserdissoziation), wenn das Ionenprodukt des Wassers rund  $10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$  beträgt ? Es soll weiterhin die Halbwertszeit für die Neutralisation einer  $10^{-3} \text{ M}$  starken Säure mit einer  $10^{-3} \text{ M}$  starken Base berechnet werden ! **Hinweis:** Gehen Sie zur Ermittlung der Halbwertszeit von einem irreversiblen Prozeß 2. Ordnung aus!

5. Stellen Sie unter Annahme langer Ketten für den thermischen Zerfall von Acetaldehyd ein Zeitgesetz für die Abreaktion des Acetaldehyds auf ! Folgender Kettenmechanismus sei vorgegeben!



# Lösungen der Übungsaufgaben

## I. Einfache Zeitgesetze und Arrhenius-Gleichung

- $r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{AsH}_3]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{As}]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$   
 $r = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$   
 $r = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = -\frac{d[\text{MnO}_4]}{dt} = \frac{1}{5} \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = \frac{d[\text{Mn}^{2+}]}{dt}$ ; praktisch keine Änderung der Protonen- und der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration (Überschuß) !!
- $t_{1/2} = 69 \text{ min.}$  ;  $r_{30 \text{ min.}} = 5,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol/(l}\cdot\text{min)}$  ;  $c_{\text{A}, 30 \text{ min.}} = 0,593 \text{ mol/l}$
- Reaktion ist 1. Ordnung;  $k = 0,0015 \text{ s}^{-1}$
- $k = 1/\tau = 10^{-2} \text{ a}^{-1}$  ;  $\Delta c(5 \text{ Jahre}) = 0,049$  oder  $4,9 \%$  ;  $\Delta c(50 \text{ Jahre}) = 0,39$  oder  $39 \%$
- Reaktion 1. Ordnung ;  $E_{\text{A}} = 171,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $A = 6,5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ;  $k(298^\circ\text{C}) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

## II. Komplexe Reaktionen

- a) Rev. Reaktion 1. Ordnung:  $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$  oder Folgereaktion  $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$  ; b)  $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{B} + \text{P}$  (Autokatalyse); c) Zwei simultan ablaufende Reaktionen:  $\text{A} \rightarrow$  und  $\text{A} + \text{B} \rightarrow$  ; d) Rev. Reaktion 1. Ordnung:  $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ ; e)  $\text{A} \leftrightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$  : Folgereaktion mit vorgelagerten Gleichgewicht; f) Parallelreaktion
- $k_1(\text{A} \rightarrow \text{P}) = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ;  $k_2(\text{A} \rightarrow \text{Q}) = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
- $K = k_1/k_2 = c_{\text{B},\infty} / c_{\text{A},\infty} = 2$ ;  $k_1 + k_2 = 0,0066 \text{ d}^{-1}$  (aus Anstieg der Ausgleichsgeraden);  
 $k_1 = 0,0044 \text{ d}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,0022 \text{ d}^{-1}$
- $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} = [\text{H}_2\text{O}]/K$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 55,55 \text{ mol/l}$ ;  $K = k_1/k_2$ ;  $k_2 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ;  
 $t_{1/2} = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ s}$  (nach der Formel:  $t_{1/2} = 1/(2 \cdot k_1 \cdot c_{\text{A},0})$  für Reaktion 2. Ordnung mit äquivalenten Ausgangskonzentration !)
- Zeitgesetz für die Kettenreaktion:  $d[\text{CH}_3\text{CHO}]/dt \approx -k_2 \cdot \sqrt{k_1/2k_4} \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$   
(Umsatz im 1. Schritt kann vernachlässigt werden wegen Annahme „langer“ Ketten !)