Lösungen zum Übungsblatt 5

Aufgabe 1

Die Gleichgewichtskonstante K ist gegeben zu

$$K=\frac{k_1}{k_{-1}}=\frac{[\mathrm{H_2O}]}{[\mathrm{H^+}]\cdot[\mathrm{OH^-}]}$$

Im Nenner des letzten Terms steht das Ionenprodukt K_W. Der dekadische Logarithmus von K_W beträgt laut Hinweis -14. Demnach beträgt:

$$K_W=[\mathrm{H^+}]\cdot[\mathrm{OH^-}]=10^{-14}\,\frac{\mathrm{mol}^2}{\mathrm{l}^2}$$

Über die Gleichungen

$$[\mathrm{H_2O}]=\frac{n}{V}\qquad n=\frac{m}{M}\qquad V=\frac{m}{\rho}$$

ergibt sich für die Stoffmengenkonzentration von reinem Wasser:

$$[\mathrm{H_2O}]=\frac{\rho}{M}=0{,}0556\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{cm}^3}=55{,}6\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{l}}$$

Nun kann die Geschwindigkeitskonstante k_1 berechnet werden:

$$k_1=k_{-1}\cdot\frac{[\mathrm{H_2O}]}{[\mathrm{H^+}]\cdot[\mathrm{OH^-}]}=1{,}5\cdot10^{11}\,\frac{\mathrm{l}}{\mathrm{mol\cdot s}}$$

Die Gibbs´sche Reaktionsenthalpie ergibt sich aus:

$$\Delta G=-RT\ln\left(K\cdot\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{l}}\right)=-RT\ln\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\cdot\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{l}}\right)=-89820\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}\approx-90\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Aufgabe 2

Für eine Reaktion erster Ordnung gilt folgendes integriertes Geschwindigkeitsgesetz:

$$c = c_0 \cdot \mathrm{e}^{-kt}$$

Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ gibt an, wann noch die Hälfte der ursprünglichen Eduktmenge vorhanden ist. Aus dieser Überlegung ergibt sich:

$$\frac{c_0}{2} = c_0 \cdot \mathrm{e}^{-kt_{1/2}} \rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

Mit diesem Zusammenhang können die Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden.

Der Frequenzfaktor A und die Aktivierungsenergie E_A ergeben sich aus der Arrhenius-Gleichung:

$$k = A \cdot \mathrm{e}^{-\frac{E_A}{RT}} \rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{RT}$$

Durch Logarithmierung der Arrhenius-Gleichung kann eine lineare Auftragung gewählt werden, indem ln(k) gegen $1/T$ aufgetragen wird (Abbildung 1).

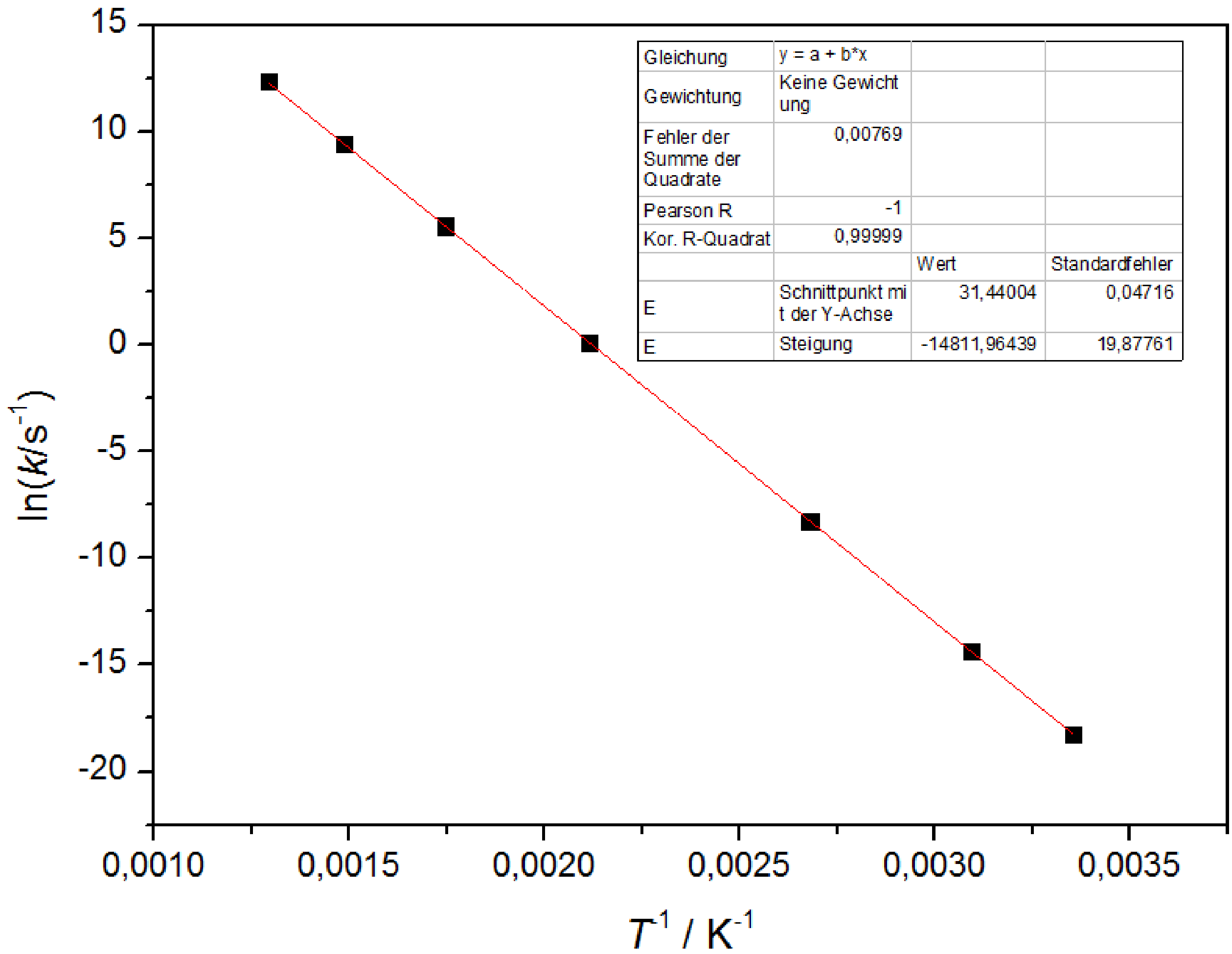

Abbildung 1: linearisierte Auftragung der Arrhenius-Gleichung, Aufg. 2

Der Schnittpunkt mit der y-Achse liefert den Frequenzfaktor *A*:

$$\ln(A) = 31{,}44 \;\rightarrow\; A = 4{,}51 \cdot 10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}$$

Aus dem Anstieg kann die Aktivierungsenergie berechnet werden:

$$\frac{E_A}{R} = 14811{,}96\,\mathrm{K} \;\rightarrow\; E_A = 123147\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}} = 123\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Aufgabe 3

Für eine bessere Übersicht sind die gegebenen Daten noch einmal tabellarisch zusammengefasst:

T / K	273,15	267,15	261,15	255,15
t / d	1	7	14	ca. 270

Durch die logarithmierte Arrhenius-Gleichung kann abgeschätzt werden, ob diese Werte dieser Gesetzmäßigkeit entsprechen (Abbildung 2).

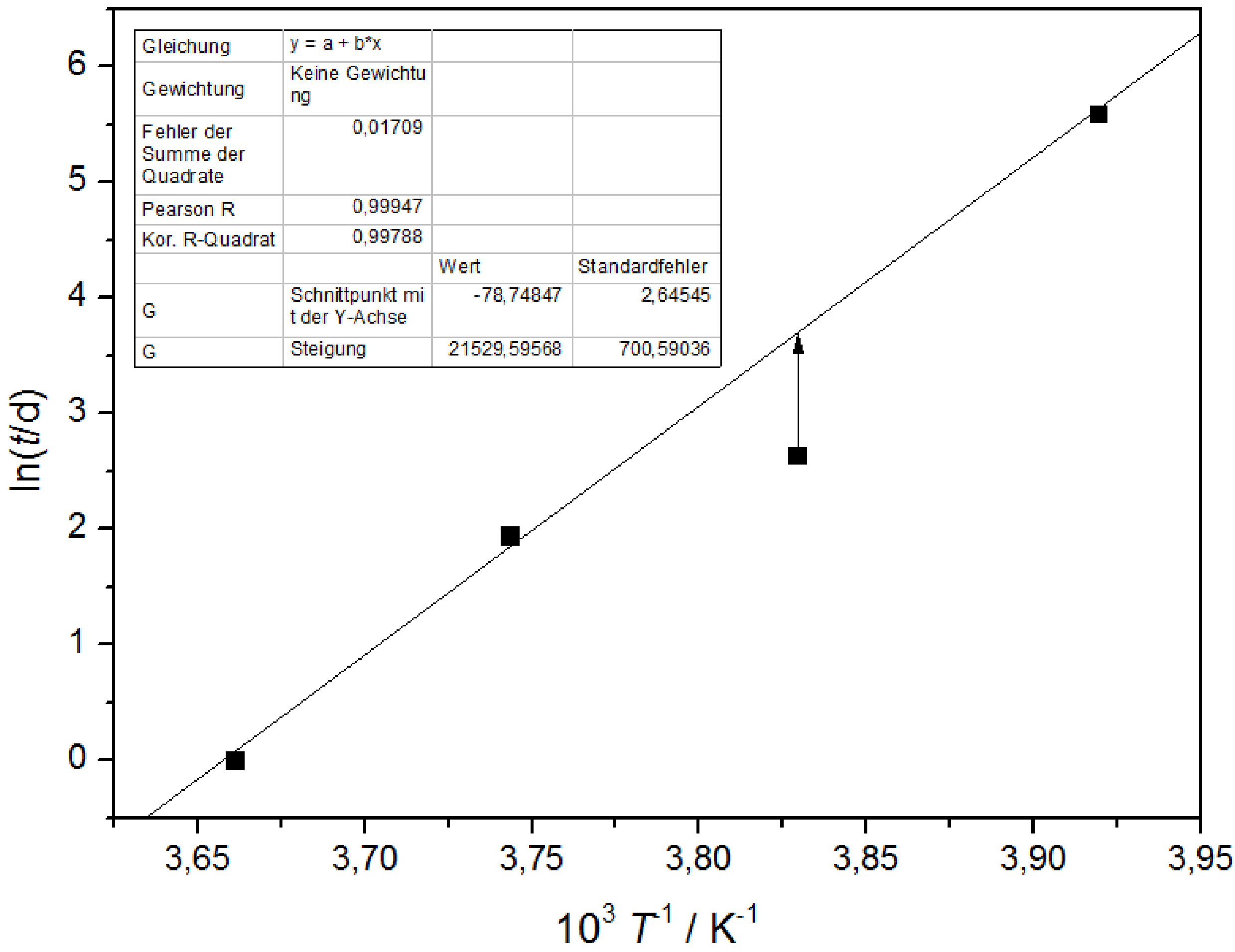

Abbildung 2: linearisierte Auftragung der Arrhenius-Gleichung, Aufg. 3

Die Angaben passen recht gut, wobei eine von denen stark abweicht, nämlich die für -12 °C. Um diese Angabe zu korrigieren, können die Werte aus der Regression genutzt werden, um die entsprechende Geradengleichung zu formulieren:

$$\ln(t) = -78{,}74847 + 21529{,}595668 \cdot \frac{1}{T}$$

Für die entsprechende Zeit bei der Temperatur von -12 °C ergibt sich korrekterweise:

$$\ln(t) \approx 3{,}71 \;\rightarrow\; t \approx 40{,}8\,\mathrm{d}$$

Damit sich die Pizza 4 Monate (ca. 120 d) lang hält, muss sie bei folgender Temperatur gelagert werden:

$$\frac{1}{T} = \frac{\ln(120) + 78{,}74847}{21529{,}59568} \approx 3{,}88 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{K}^{-1} \;\rightarrow\; T \approx 258\,\mathrm{K} = -15{,}4\,°\mathrm{C}$$

Aufgabe 4

Die angegebene Reaktion ist eine Reaktion zweiter Ordnung. Daher gilt:

$$\frac{-\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

Der Index 2 spiegelt die Reaktionsordnung wider.

Da die Konzentration von B deutlich größer ist als die von A, kann [B] als Konstante angenommen und mit der Geschwindigkeitskonstante zusammengezogen werden:

$$\frac{-\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} \approx k_1[\mathrm{A}] \quad \text{mit} \quad k_1 = k_2[\mathrm{B}]$$

Somit verhält sich die Reaktion, als ob sie die Ordnung Eins hätte. Damit ist dies eine Reaktion pseudo-erster Ordnung. Entsprechend ergibt sich nach der Lösung der Differenzialgleichung:

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \cdot \exp(-k_1 t)$$

Umgestellt nach der Geschwindigkeitskonstante ergibt sich:

$$k_1 = \ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) \cdot \frac{1}{t} = 7{,}63 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{s}^{-1}$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_2 beträgt somit:

$$k_2 = \frac{k_1}{[B]} = 7{,}63 \cdot 10^{-7}\,\frac{\mathrm{l}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{s}}$$