

Lösungen zum Übungsblatt 6

Aufgabe 1

Für die Bildung des Produktes $[K_2H^-]$ gilt folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[K_2H^-]}{dt} = k_2 [K^-][KH]$$

Da $[KH]$ hier das eingesetzte Edukt ist, ist dessen Konzentration sicherlich bekannt. Problematischer wird es bei der Konzentration des Zwischenproduktes $[K^-]$, das im ersten Reaktionsschritt gebildet und in einer Folgereaktion wieder abgebaut wird. Das Ziel ist demnach, diese Unbekannte durch (wahrscheinlich) bekannte Größen zu ersetzen.

Zunächst soll angenommen werden, dass sich die Konzentration von $[K^-]$ während des Verlaufes der Reaktion nicht verändert, sich also quasistationär verhält:

$$\frac{d[K^-]}{dt} = 0$$

Für $[K^-]$ gilt folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[K^-]}{dt} = k_1 [KH][B] - k_{-1} [BH^+][K^-] - k_2 [K^-][KH] = 0$$

Unter Berücksichtigung der Quasistationarität kann diese Gleichung nach $[K^-]$ umgestellt werden:

$$k_1 [KH][B] = k_{-1} [BH^+][K^-] + k_2 [K^-][KH]$$

$$k_1 [KH][B] = [K^-] (k_{-1} [BH^+] + k_2 [KH])$$

$$[K^-] = \frac{k_1 [KH][B]}{k_{-1} [BH^+] + k_2 [KH]}$$

Nun kann die Konzentration von $[K^-]$ in der Gleichung für die Produktbildungsgeschwindigkeit ersetzt werden:

$$\frac{d[K_2H^-]}{dt} = k_2[KH] \cdot \frac{k_1[KH][B]}{k_{-1}[BH^+] + k_2[KH]} = \frac{k_1 k_2 [KH]^2 [B]}{k_{-1}[BH^+] + k_2[KH]}$$

Aufgabe 2

Das Gleichgewicht der Autoprotolyse von Wasser wird folgendermaßen beschrieben:

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

Ein Temperatursprung verschiebt das Gleichgewicht, sodass sich die Konzentrationen aller auftretenden Spezies verändern. Dank der einfachen Stöchiometrie kann man leicht erkennen, dass, wenn sich die Wasserkonzentration um x ändert, sich die Konzentrationen von H^+ und OH^- ebenfalls um x mit entgegengesetztem Vorzeichen ändern müssen:

$$[H_2O] = [H_2O]_0 + x$$

$$[OH^-] = [OH^-]_0 - x$$

$$[H^+] = [H^+]_0 - x$$

Da x bereits die Konzentrationsänderung ist, kann formuliert werden:

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{d([H_2O]_0 + x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Damit gilt für das Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_1[H^+][OH^-] - k_{-1}[H_2O] = \frac{dx}{dt}$$

Die im Geschwindigkeitsgesetz auftretenden Konzentrationen können durch die zuvor gemachten Überlegungen ersetzt werden:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1([H^+]_0 - x)([OH^-]_0 - x) - k_{-1}([H_2O]_0 + x) \\ &= k_1 x^2 - x(k_1[H^+]_0 + k_1[OH^-]_0 + k_{-1}) + k_1[H^+]_0[OH^-]_0 - k_{-1}[H_2O]_0\end{aligned}$$

Mit dem Wissen, dass die Änderung x nur ein sehr kleiner Wert ist, kann angenommen werden, dass das Quadrat von x noch kleiner ist und näherungsweise als Null betrachtet werden kann. Damit kann der quadratische Summand in der letzten Gleichung weggelassen werden:

$$\frac{dx}{dt} = -x(k_1[H^+]_0 + k_1[OH^-]_0 + k_{-1}) + k_1[H^+]_0[OH^-]_0 - k_{-1}[H_2O]_0$$

Die letzten beiden Summanden stellen das Geschwindigkeitsgesetz von Wasser im Gleichgewicht dar. Im Gleichgewicht ändert sich diese nicht:

$$\frac{d[H_2O]_0}{dt} = k_1[H^+]_0[OH^-]_0 - k_{-1}[H_2O]_0 = 0$$

Somit vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\frac{dx}{dt} = -x(k_1[H^+]_0 + k_1[OH^-]_0 + k_{-1}) = -ax$$

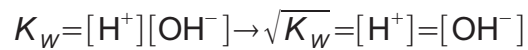
Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet unter Berücksichtigung des Hinweises:

$$x = x_0 \cdot \exp(-at) = x_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Für die Relaxationszeit τ gilt also:

$$\tau = \frac{1}{a} = \frac{1}{k_1[H^+]_0 + k_1[OH^-]_0 + k_{-1}} = \frac{1}{k_1([H^+]_0 + [OH^-]_0) + k_{-1}}$$

Die Konzentrationen von H^+ und OH^- können aus dem Ionenprodukt des Wasser berechnet werden, wenn angenommen wird, dass die Konzentrationen gleich sind:



Somit gilt für die Relaxationszeit:

$$\tau = \frac{1}{k_1(\sqrt{K_W} + \sqrt{K_W}) + k_{-1}} = \frac{1}{2k_1\sqrt{K_W} + k_{-1}}$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_{-1} kann über das chemische Gleichgewicht durch k_1 ausgedrückt werden:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} \rightarrow k_{-1} = k_1 \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Im Zähler steht nichts Anderes als das Ionenprodukt des Wassers. Die Wasserkonzentration im Nenner beträgt 55,6 mol/l (siehe Übung 5 Aufgabe 1). Somit ergibt sich für k_{-1} :

$$k_{-1} = k_1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Dies kann nun in die Gleichung für die Relaxationszeit eingesetzt werden. Durch Umstellen nach k_1 erhält man:

$$k_1 = \frac{1}{\tau (2\sqrt{K_W} + 1,8 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{l}})} = 1,282 \cdot 10^{11} \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Entsprechend beträgt k_{-1} :

$$k_{-1} = 2,31 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{s}}$$

Aufgabe 3

Für die auftretenden Spezies A, B und C gelten folgende Geschwindigkeitsgesetze:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

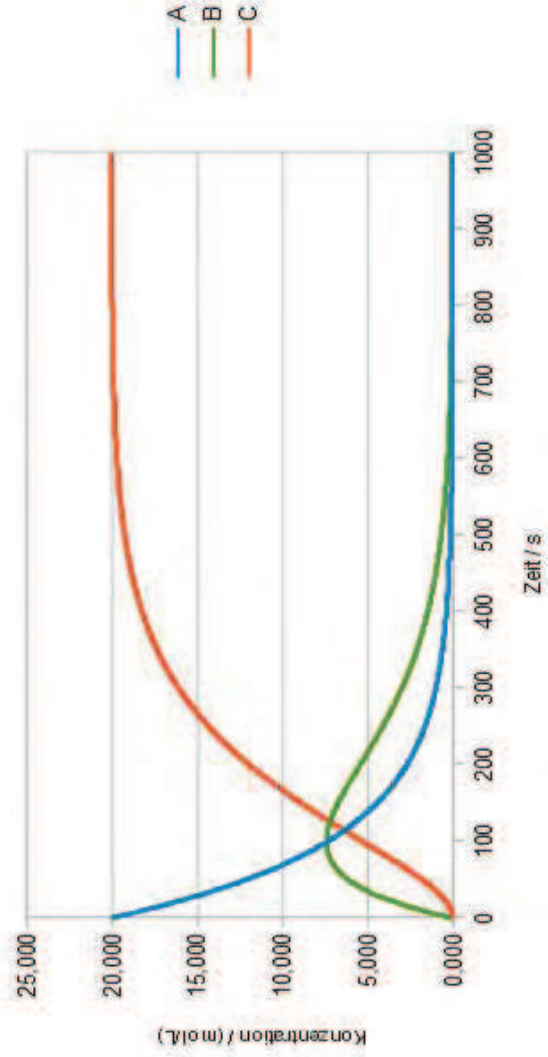
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

Mit diesem Wissen und der gegebenen Tabelle können die zeitlichen Konzentrationsverläufe berechnet werden, wie in der folgenden Abbildung dargestellt.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
1	i	t	ΔA	A	ΔB	B	ΔC	C										
2	0	0,000		20,000		0,000		0,000										
3	1	0,010	-0,200	19,800	0,200	0,000	0,000	0,000										
4	2	0,020	-0,198	19,602	0,196	0,396	0,002	0,002										
5	3	0,030	-0,196	19,406	0,192	0,588	0,004	0,006										
6	4	0,040	-0,194	19,212	0,188	0,776	0,006	0,012										
7	5	0,050	-0,192	19,020	0,184	0,961	0,008	0,020										
8	6	0,060	-0,190	18,830	0,181	1,141	0,010	0,029										
9	7	0,070	-0,188	18,641	0,177	1,318	0,011	0,041										
10	8	0,080	-0,186	18,455	0,173	1,491	0,013	0,054										
11	9	0,090	-0,185	18,270	0,170	1,661	0,015	0,069										
12	10	0,100	-0,183	18,088	0,166	1,827	0,017	0,085										
13	11	0,110	-0,181	17,907	0,163	1,990	0,018	0,104										
14	12	0,120	-0,179	17,728	0,159	2,149	0,020	0,123										
15	13	0,130	-0,177	17,550	0,156	2,305	0,021	0,145										
16	14	0,140	-0,176	17,375	0,152	2,457	0,023	0,168										
17	15	0,150	-0,174	17,201	0,149	2,606	0,025	0,193										
18	16	0,160	-0,172	17,029	0,146	2,752	0,026	0,219										
19	17	0,170	-0,170	16,859	0,143	2,895	0,028	0,246										
20	18	0,180	-0,169	16,690	0,140	3,035	0,029	0,275										
21	19	0,190	-0,167	16,523	0,137	3,171	0,030	0,305										
22	20	0,200	-0,165	16,358	0,134	3,305	0,032	0,337										
23	21	0,210	-0,164	16,195	0,131	3,435	0,033	0,370										
24	22	0,220	-0,162	16,033	0,128	3,563	0,034	0,405										
25	23	0,230	-0,160	15,872	0,125	3,688	0,036	0,440										
26	24	0,240	-0,159	15,714	0,122	3,809	0,037	0,477										

PC 2, WS 13/14

Übungsblatt 6 Aufgabe 1



A
B
C