Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Lösungsblatt 17 **19. 11. 2002**

Lösung zu Aufgabe 17.1

a)

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Br}_2]}{\mathrm{d}t} &= -k_1[\mathrm{Br}_2] + k_{-1}[\mathrm{Br}^\bullet]^2 - k_3[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{Br}_2] \\
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Br}^\bullet]}{\mathrm{d}t} &= 2k_1[\mathrm{Br}_2] - 2k_{-1}[\mathrm{Br}^\bullet]^2 - k_2[\mathrm{Br}^\bullet][\mathrm{H}_2] + k_3[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{Br}_2] + k_4[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{HBr}] \\
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HBr}]}{\mathrm{d}t} &= k_2[\mathrm{Br}^\bullet][\mathrm{H}_2] + k_3[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{Br}_2] - k_4[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{HBr}] \\
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H}_2]}{\mathrm{d}t} &= k_4[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{HBr}] - k_2[\mathrm{Br}^\bullet][\mathrm{H}_2] \\
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H}^\bullet]}{\mathrm{d}t} &= k_2[\mathrm{Br}^\bullet][\mathrm{H}_2] - k_3[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{Br}_2] - k_4[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{HBr}]
\end{aligned}$$

b) Quasistationarität für $\mathrm{H}^\bullet$:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H}^\bullet]}{\mathrm{d}t} = 0 \Rightarrow k_2[\mathrm{Br}^\bullet][\mathrm{H}_2] - k_3[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{Br}_2] - k_4[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{HBr}] = 0$$

Quasistationarität für $\mathrm{Br}^\bullet$:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Br}^\bullet]}{\mathrm{d}t} &= 0 \\
\Rightarrow k_1[\mathrm{Br}_2] &= k_{-1}[\mathrm{Br}^\bullet]^2 \\
[\mathrm{Br}^\bullet] &= \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[\mathrm{Br}_2]}
\end{aligned}$$

Einsetzen in die Quasistationaritätsbedingung für $\mathrm{H}^\bullet$ liefert

$$\begin{aligned}
0 &= k_2[\mathrm{H}_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[\mathrm{Br}_2]} - k_3[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{Br}_2] - k_4[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{HBr}] \\
[\mathrm{H}^\bullet]\left(k_3[\mathrm{Br}_2] + k_4[\mathrm{HBr}]\right) &= [\mathrm{H}_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[\mathrm{Br}_2]} \\
\Rightarrow [\mathrm{H}^\bullet] &= \frac{k_2[\mathrm{H}_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[\mathrm{Br}_2]}}{k_3[\mathrm{Br}_2] + k_4[\mathrm{HBr}]}
\end{aligned}$$

c)

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HBr}]}{\mathrm{d}t} &= k_2[\mathrm{H}_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[\mathrm{Br}_2]} + \left(k_3[\mathrm{Br}_2] - k_4[\mathrm{HBr}]\right) \cdot \frac{k_2[\mathrm{H}_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[\mathrm{Br}_2]}}{k_3[\mathrm{Br}_2] + k_4[\mathrm{HBr}]} \\
&= k_2[\mathrm{H}_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[\mathrm{Br}_2]} \cdot \left(1 + \frac{k_3[\mathrm{Br}_2] - k_4[\mathrm{HBr}]}{k_3[\mathrm{Br}_2] + k_4[\mathrm{HBr}]}\right) \\
&= \frac{2\frac{k_2 k_3}{k_4}\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[\mathrm{H}_2][\mathrm{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{\frac{k_3}{k_4} + \frac{[\mathrm{HBr}]}{[\mathrm{Br}_2]}}
\end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 17.2

a)

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

ergibt sofort die Lösung

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

Für B gilt dann

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}]_0 \mathrm{e}^{-k_1 t} - k_2[\mathrm{B}]$$

Dies ist eine inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung. Man löst zunächst die zugehörige homogene Differentialgleichung:

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

und erhält sofort:

$$[\mathrm{B}] = c \cdot \mathrm{e}^{-k_2 t}$$

Man setzt dann als Lösung für die inhomogene Differentialgleichung an:

$$\begin{aligned}
[\mathrm{B}] &= c(t)\mathrm{e}^{-k_2 t} \\
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} &= \mathrm{e}^{-k_2 t}\frac{\mathrm{d}c(t)}{\mathrm{d}t} - k_2 c(t)\mathrm{e}^{-k_2 t}
\end{aligned}$$

Setzt man dies in die inhomogene Differentialgleichung ein und vereinfacht, dann erhält man:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} &= k_1[\mathrm{A}]_0 \mathrm{e}^{-(k_1-k_2)t} \\
c &= -\frac{k_1}{k_1-k_2}[\mathrm{A}]_0 \mathrm{e}^{-(k_1-k_2)t} + \mathrm{const.}
\end{aligned}$$

Mit den Randbedingungen $c(t=0) = [\mathrm{B}] = 0$ für $t = 0$ erhält man

$$\mathrm{const.} = \frac{k_1}{k_1-k_2}[\mathrm{A}]_0$$

bzw.

$$c = \frac{k_1}{k_1-k_2}[\mathrm{A}]_0 \left[1 - \mathrm{e}^{-(k_1-k_2)t}\right]$$

Dies ergibt für die Konzentration [B]:

$$\underline{\underline{[\mathrm{B}] = \frac{k_1}{k_1-k_2}[\mathrm{A}]_0 \left[\mathrm{e}^{-k_2 t} - \mathrm{e}^{-k_1 t}\right]}}$$

Die Konzentration [C] des Endproduktes erhält man aus der Bilanz:

$$\begin{aligned}
[\mathrm{A}]_0 &= [\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] + [\mathrm{C}] \\
[\mathrm{C}] &= [\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] - [\mathrm{B}]
\end{aligned}$$

$$\underline{\underline{[\mathrm{C}] = [\mathrm{A}]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2-k_1}\mathrm{e}^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2-k_1}\mathrm{e}^{-k_2 t}\right)}}$$

b) A zerfällt mit

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

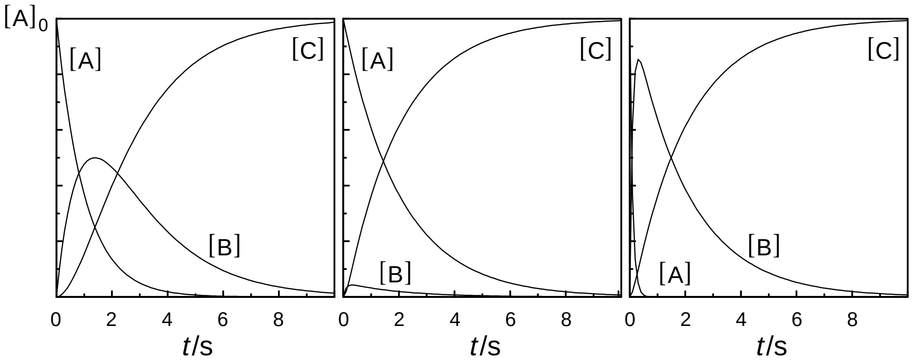
und wird nicht gebildet. B entsteht aus A mit $k_1[A]$ und zerfällt zu C mit $k_2[B]$:

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

C bildet sich bei dem unimolekularen Zerfall 1. Ordnung von B:

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

Die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen [A] des Ausgangsstoffes, [B] des Zwischenproduktes und [C] des Endproduktes für die zwei Folgereaktionen 1. Ordnung sind für die drei Fälle i) - iii) in der folgenden Abbildung wiedergegeben:



Dabei sind (von links nach rechts): (i) $k_1 = 1\ \mathrm{s}^{-1}$, $k_2 = 0{,}5\ \mathrm{s}^{-1}$; (ii) $k_1 = 0{,}5\ \mathrm{s}^{-1}$, $k_2 = 10\ \mathrm{s}^{-1}$; und (iii) $k_1 = 10\ \mathrm{s}^{-1}$, $k_2 = 0{,}5\ \mathrm{s}^{-1}$. Das Bodenstein-Stationaritätsprinzip kann auf den Fall (ii) angewandt werden. In diesem Fall wird B unmittelbar nach dessen Bildung zu C weiterreagieren; es bildet sich eine zeitlich konstante Konzentration an B aus. Das Bodenstein-Prinzip für diese Spezies lautet:

$$\frac{d[B]}{dt} = 0$$

bzw.

$$[B] = \underline{\text{const.}}$$

Dies gilt selbstverständlich nicht für Zeiten unmittelbar nach dem Reaktionsbeginn $(t \approx 0)$, da sich eine konstante Konzentration an B zunächst ausbilden muß, und auch nicht für lange Zeiten t, da die Konzentration an B dann wieder gegen Null geht.

c) Die Lösung der Differentialgleichung für A lautet:

$$[\mathrm{A}] = \underline{[\mathrm{A}]_0 \, \mathrm{e}^{-k_1 t}}$$

Wendet man die Quasistationaritätsbedingung auf das obige Problem an, so folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} &= k_1[\mathrm{A}] - k_2[\mathrm{B}] = 0 \\ [\mathrm{B}] &= \frac{k_1}{k_2} \cdot [\mathrm{A}] = \underline{\frac{k_1}{k_2} \cdot [\mathrm{A}]_0 \mathrm{e}^{-k_1 t}} \end{aligned}$$

Setzt man diesen Ausdruck ein, so erhält man

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}]$$

und damit

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}]_0 \, \mathrm{e}^{-k_1 t}$$

Die Integration ergibt zunächst

$$[\mathrm{C}] = -[\mathrm{A}]_0 \, \mathrm{e}^{-k_1 t} + \mathrm{const.}$$

und unter Berücksichtigung der Randbedingung $[\mathrm{C}] = 0$ für $t = 0$

$$[\mathrm{C}] = \underline{[\mathrm{A}]_0 \left(1 - \mathrm{e}^{-k_1 t}\right)}$$

Lösung zu Aufgabe 17.3

Anmerkung: Zwei einander ähnliche Lösungswege. Einmal wird mit x der Umsatz bezeichnet (Weg 1); in der Vorlesung wurde zur Vereinfachung der entstehenden Differentialgleichung die Variante verwendet, in der x nicht den Umsatz, sondern die Konzentration von B oder N bezeichnet. Im folgenden wird zuerst der Lösungsweg zur obigen Tabelle (Weg 1) und dann derjenige mit x = Konzentration von B (Weg 2) angegeben.

Weg 1:

Spezies	$t = 0$	$t > 0$
B	B_0	$B_0 + x$
N	N_0	$N_0 - x$

a)

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t} &= k \cdot N \cdot B \\
B = B_0 + x \quad \rightarrow \quad & \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \\
\rightarrow \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} &= k(N_0 - x)(B_0 + x) \\
&= -k(x - N_0)(x + B_0)
\end{aligned}$$

Die komplette Geschwindigkeitsgleichung, ausgedrückt durch x, N_0 und B_0 lautet also

$$\frac{\mathrm{d}x}{(x - N_0)(x + B_0)} = -k \cdot \mathrm{d}t\ .$$

Lösung durch Partialbruchzerlegung:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{(x - N_0)(x + B_0)} &= \frac{a}{x - N_0} + \frac{b}{x + B_0} = \frac{a(x + B_0) + b(x - N_0)}{(x - N_0)(x + B_0)} \\
&= \frac{x(a + b) + aB_0 - bN_0}{(x - N_0)(x + B_0)}
\end{aligned}$$

Durch Koeffizientenvergleich der Terme mit $x^n, n = 0, 1$ ergibt sich:

$$\begin{aligned}
a + b = 0 \quad &\rightarrow \quad b = -a \\
aB_0 - bN_0 = 1 \quad &\rightarrow \quad a(B_0 + N_0) = 1 \\
\rightarrow a = \frac{1}{N_0 + B_0} \quad &; \quad b = -\frac{1}{N_0 + B_0}
\end{aligned}$$

Lösung Schritt für Schritt (Achtung, Integrationsgrenzen!)

$$\begin{aligned}
& \int_0^{B-B_0} \left(\frac{a}{x - N_0} + \frac{b}{x + B_0} \right) \mathrm{d}x \\
= \; & \int_0^{B-B_0} \left(\frac{1}{N_0 + B_0} \frac{\mathrm{d}x}{x - N_0} - \frac{1}{N_0 + B_0} \frac{\mathrm{d}x}{x + B_0} \right) \\
= \; & \frac{1}{N_0 + B_0} \ln(x - N_0) \Big|_0^{B-B_0} - \frac{1}{N_0 + B_0} \ln(x + B_0) \Big|_0^{B-B_0} \\
= \; & \frac{1}{N_0 + B_0} \ln \frac{B - B_0 - N_0}{-N_0} - \frac{1}{N_0 + B_0} \ln \frac{B - B_0 + B_0}{B_0} \\
= \; & \frac{1}{N_0 + B_0} \ln \frac{B_0 + N_0 - B}{N_0} + \frac{1}{N_0 + B_0} \ln \frac{B_0}{B} \\
= \; & \frac{1}{N_0 + B_0} \ln \frac{B_0(B_0 + N_0 - B)}{BN_0} = -k \cdot t
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln \frac{B_0(B_0 + N_0 - B)}{BN_0} &= -k(N_0 + B_0)t \\
\frac{B_0(B_0 + N_0 - B)}{BN_0} &= \mathrm{e}^{-k(N_0 + B_0)t} \\
B_0(B_0 + N_0) - BB_0 &= BN_0 \mathrm{e}^{-k(N_0 + B_0)t} \\
B_0(B_0 + N_0) &= B \left[N_0 \mathrm{e}^{-k(N_0 + B_0)t} + B_0 \right]
\end{aligned}$$

$$\rightarrow B(t) = \underline{\underline{\frac{B_0 + N_0}{1 + \frac{N_0}{B_0} \mathrm{e}^{-k(N_0 + B_0)t}}}}$$

Weg 2:

Spezies	$t = 0$	$t > 0$
B	B_0	x
N	N_0	$N_0 + B_0 - x$

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t} &= k \cdot N \cdot B \\ B = x &\rightarrow \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \\ \rightarrow \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} &= kx(N_0 + B_0 - x) \\ &= -kx(x - N_0 - B_0) \end{aligned}$$

Die komplette Geschwindigkeitsgleichung, ausgedrückt durch x, N_0 und B_0 lautet jetzt

$$\frac{\mathrm{d}x}{x(x-(N_0+B_0))} = -k \cdot \mathrm{d}t\ .$$

Lösung durch Partialbruchzerlegung (diese ist jetzt ein bißchen einfacher, weil ein Term nur x enthält):

$$\begin{aligned} \frac{1}{x(x-(N_0+B_0))} &= \frac{a}{x} + \frac{b}{x-(N_0+B_0)} = \frac{a(x-(N_0+B_0))+bx}{x(x-(N_0+B_0))} \\ &= \frac{x(a+b) - a(N_0+B_0)}{(x-N_0)(x+B_0)} \end{aligned}$$

Durch Koeffizientenvergleich der Terme mit $x^n, n = 0, 1$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} a + b = 0 &\quad\rightarrow\quad b = -a \\ -a(N_0+B_0) = 1 &\quad\rightarrow\quad a(B_0+N_0) = -1 \\ \rightarrow a = -\frac{1}{N_0+B_0} &\quad ; \quad b = +\frac{1}{N_0+B_0} \end{aligned}$$

Lösung Schritt für Schritt (Achtung Integrationsgrenzen!):

$$\begin{aligned} &\int_{B_0}^{B} \left(\frac{a}{x} + \frac{b}{x-(N_0+B_0)}\right) \mathrm{d}x \\ &= \int_{B_0}^{B} \left(-\frac{1}{N_0+B_0}\frac{\mathrm{d}x}{x} + \frac{1}{N_0+B_0}\frac{\mathrm{d}x}{x-(N_0+B_0)}\right) \\ &= -\frac{1}{N_0+B_0}\ln x\Big|_{B_0}^{B} + \frac{1}{N_0+B_0}\ln\left(x-(N_0+B_0)\right)\Big|_{B_0}^{B} \\ &= -\frac{1}{N_0+B_0}\ln\frac{B}{B_0} + \frac{1}{N_0+B_0}\ln\frac{B-(N_0+B_0)}{-N_0} \\ &= \frac{1}{N_0+B_0}\ln\frac{B_0(B-(N_0+B_0))}{-BN_0} \\ &= \frac{1}{N_0+B_0}\ln\frac{B_0(B_0+N_0-B)}{BN_0} \end{aligned}$$

$\rightarrow$ weiter wie Weg 1 !

b) Grenzfälle:

$$t = 0 \Rightarrow B(0) = \frac{B_0 + N_0}{1 + \frac{N_0}{B_0}} = B_0$$

$$t \to \infty \Rightarrow B_\infty = B_0 + N_0$$

c)