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

Lösungsblatt 19 **23. 11. 2004**

Lösung zu Aufgabe 19.1

a)

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2[B] \tag{1}$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist $[P] = 0$; zum Zeitpunkt t setzt man $[P] = x$. Dann wird $[A] = [A]_0 - 2x$ und $[B] = [B]_0 - x$ und damit

$$\frac{d[A]}{dt} = -2\frac{dx}{dt} = -k\left([A]_0 - 2x\right)^2\left([B]_0 - x\right) \tag{2}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{2}\left([A]_0 - 2x\right)^2\left([B]_0 - x\right) \tag{3}$$

Im vorgegebenen Fall ist:

$$[B]_0 : [A]_0 = 1 : 2 \qquad [B]_0 = \frac{1}{2}[A]_0 \tag{4}$$

(4) in (3) eingesetzt ergibt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{2}\left([A]_0 - 2x\right)^2\left(\frac{1}{2}[A]_0 - x\right) = \frac{k}{4}\left([A]_0 - 2x\right)^3 \tag{5}$$

$$\int_0^t \frac{k}{4}dt = \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - 2x)^3} \tag{6}$$

$$\frac{1}{4}kt = \left.\frac{1}{4\left([A]_0 - 2x\right)^2}\right|_0^x = \frac{1}{4}\left[\left(\frac{1}{[A]_0 - 2x}\right)^2 - \left(\frac{1}{[A]_0}\right)^2\right] \tag{7}$$

$$kt = \underline{\underline{\frac{4x([A]_0 - x)}{[A]_0^2([A]_0 - 2x)^2}}} \tag{8}$$

Alternative (einfachere) Lösung, bei der außerdem nach der Konzentration aufgelöst wird:
Man beachte, daß zu jeder Zeit gilt: $[A] = 2[B]$. Dann kann man schreiben:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{k}{2}[A]^3$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^3} = -\frac{k}{2}\int_0^t dt$$

$$-\left.\frac{1}{2[A]^2}\right|_{[A]_0}^{[A]} = -\frac{kt}{2}$$

$$-\frac{1}{2[A]^2} + \frac{1}{2[A]_0^2} = -\frac{kt}{2}$$

$$[A](t) = \frac{[A]_0}{\sqrt{1 + [A]_0^2\,kt}}$$

Anmerkung: Mathematisch ist es nicht ganz sauber, die Integrationsvariable und die Integrationsgrenze beide mit [A] zu bezeichnen. Genaugenommen sollte man eine davon z.B. mit einem ' versehen. Das Gleiche gilt für die Zeit t.

b)

$$[\mathrm{B}]_0 = [\mathrm{A}]_0 \tag{9}$$

(9) in (3) eingesetzt:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{k}{2}([\mathrm{A}]_0 - 2x)^2([\mathrm{A}]_0 - x) \tag{10}$$

$$\frac{1}{2}kt = \int\limits_0^x \frac{\mathrm{d}x}{([\mathrm{A}]_0 - 2x)^2([\mathrm{A}]_0 - x)} \tag{11}$$

Dieses Integral läßt sich berechnen, wenn man die Methode der *Partialbruchzerlegung* auf den Integranden anwendet:

$$\frac{1}{([\mathrm{A}]_0 - 2x)^2([\mathrm{A}]_0 - x)} = \frac{\alpha}{([\mathrm{A}]_0 - 2x)^2} + \frac{\beta}{[\mathrm{A}]_0 - 2x} + \frac{\gamma}{[\mathrm{A}]_0 - x} \tag{12}$$

Aus (12) folgt:

$$\begin{aligned} \alpha([\mathrm{A}]_0 - x) + \beta([\mathrm{A}]_0 - 2x)([\mathrm{A}]_0 - x) + \gamma([\mathrm{A}]_0 - 2x)^2 &= 1 \quad (13)\\ ([\mathrm{A}]_0\alpha + [\mathrm{A}]_0^2\beta + [\mathrm{A}]_0^2\gamma) - (\alpha + 3[\mathrm{A}]_0\beta + 4[\mathrm{A}]_0\gamma)x + (2\beta + 4\gamma)x^2 &= 1 \quad (14) \end{aligned}$$

Dies gilt nur dann für alle x, wenn die drei Gleichungen

$$\begin{aligned} [\mathrm{A}]_0\alpha + [\mathrm{A}]_0^2\beta + [\mathrm{A}]_0^2\gamma &= 1 \quad (15)\\ \alpha + 3[\mathrm{A}]_0\beta + 4[\mathrm{A}]_0\gamma &= 0 \quad (16)\\ 2\beta + 4\gamma &= 0 \quad (17) \end{aligned}$$

erfüllt sind. Das ist der Fall für

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{2}{[\mathrm{A}]_0} \quad (18)\\ \beta &= -\frac{2}{[\mathrm{A}]_0^2} \quad (19)\\ \gamma &= \frac{1}{[\mathrm{A}]_0^2} \quad (20) \end{aligned}$$

Mit den Gleichungen (18) bis (20) folgt aus (12) bzw. (11):

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}kt &= \frac{2}{[\mathrm{A}]_0}\int\limits_0^x \frac{\mathrm{d}x}{([\mathrm{A}]_0 - 2x)^2} - \frac{2}{[\mathrm{A}]_0^2}\int\limits_0^x \frac{\mathrm{d}x}{[\mathrm{A}]_0 - 2x} + \frac{1}{[\mathrm{A}]_0^2}\int\limits_0^x \frac{\mathrm{d}x}{[\mathrm{A}]_0 - x} \quad (21)\\ &= \frac{1}{[\mathrm{A}]_0}\cdot\frac{1}{[\mathrm{A}]_0 - 2x}\Bigg|_0^x + \frac{1}{[\mathrm{A}]_0^2}\ln([\mathrm{A}]_0 - 2x)\Bigg|_0^x - \frac{1}{[\mathrm{A}]_0^2}\ln([\mathrm{A}]_0 - x)\Bigg|_0^x \quad (22)\\ &= \underline{\underline{\frac{2x}{[\mathrm{A}]_0^2([\mathrm{A}]_0 - 2x)} + \frac{1}{[\mathrm{A}]_0^2}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]_0 - 2x}{[\mathrm{A}]_0 - x}\right)}} \quad (23) \end{aligned}$$

Diese Gleichung läßt sich nicht nach x auflösen. In der Praxis erfolgt dies numerisch.

Lösung zu Aufgabe 19.2

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 $H^\bullet$:

$$\frac{d[H^\bullet]}{dt} = 0 \Rightarrow k_2[Br^\bullet][H_2] - k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr] = 0$$

Quasistationarität für $Br^\bullet$:

$$\begin{aligned} \frac{d[Br^\bullet]}{dt} &= 0 \\ \Rightarrow k_1[Br_2] &= k_{-1}[Br^\bullet]^2 \\ [Br^\bullet] &= \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]} \end{aligned}$$

Einsetzen in die Quasistationaritätsbedingung für $H^\bullet$ liefert

$$\begin{aligned} 0 &= k_2[H_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]} - k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr] \\ [H^\bullet](k_3[Br_2] + k_4[HBr]) &= [H_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]} \\ \Rightarrow [H^\bullet] &= \frac{k_2[H_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \end{aligned}$$

c)

$$\begin{aligned} \frac{d[HBr]}{dt} &= k_2[H_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]} + (k_3[Br_2] - k_4[HBr]) \cdot \frac{k_2[H_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \\ &= k_2[H_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]} \cdot \left(1 + \frac{k_3[Br_2] - k_4[HBr]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}\right) \\ &= \frac{2\frac{k_2 k_3}{k_4}\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{\frac{k_3}{k_4} + \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 19.3

a) Geschwindigkeitsgesetz für die intermediäre, angeregte Spezies A^*:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = +k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] \overset{!}{=} 0$$

Auflösen nach $[A^*]$ liefert

$$[A^*]_{\text{stat}} = \frac{k_1[A][M]}{k_2 + k_{-1}[M]}$$

Geschwindigkeitsgesetz für A:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A][M] + k_{-1}[A^*][M] \\ &\approx -k_1[A][M] + k_{-1} + \frac{k_1 k_{-1}[A][M]^2}{k_2 + k_{-1}[M]} = \frac{-k_1 k_2[A][M] - k_1 k_{-1}[A][M]^2 + k_1 k_{-1}[A][M]^2}{k_2 + k_{-1}[M]} \\ &\approx \frac{-k_1 k_2[A][M]}{k_2 + k_{-1}[M]} = -\frac{k_1 k_2}{\frac{k_2}{[M]} + k_{-1}}[A] = \frac{k_1 k_2/k_{-1}}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}[M]}}[A] \\ &\approx -k_{1,\text{eff}}[A] \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

b) Für den Kehrwert der effektiven Geschwindigkeitskonstanten gilt

$$\frac{1}{k_{1,\mathrm{eff}}} = \frac{\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}[\mathrm{M}]}} = \frac{1}{k_1}\frac{1}{[\mathrm{M}]} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2}$$

Wir nehmen nun an, daß $[\mathrm{A}] = [\mathrm{M}] = p$. Aus der Steigung bzw. aus der Zwei-Punkte-Form der Geradengleichung läßt sich dann für zwei Wertepaare $p, k_{1,\mathrm{eff}}$ der Wert für k_1 ermitteln. Es gilt also:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{k_{1,\mathrm{eff}}} - \frac{1}{k_{1,\mathrm{eff}}{}'} &= \frac{1}{k_1}\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p'}\right) \\
k_1 &= \frac{\frac{1}{p} - \frac{1}{p'}}{\frac{1}{k_{1,\mathrm{eff}}} - \frac{1}{k'_{1,\mathrm{eff}}}}
\end{aligned}$$

Mit p = 12 Pa und p' = 1,30·10^3 Pa ergibt sich

$$\underline{\underline{k_1 = 1,893 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{Pa}^{-1}\mathrm{s}^{-1}}}$$

Lösung zu Aufgabe 19.4

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:

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

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

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

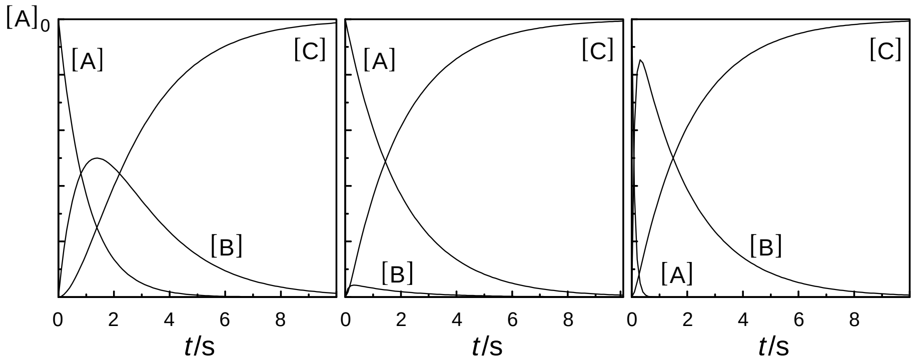
und wird nicht gebildet. B entsteht aus A mit k_1[A] und zerfällt zu C mit k_2[B]:

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

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

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

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:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = 0$$

bzw.

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

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:

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

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

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

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 $t = 0$

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