Institut für Physikalische Chemie
M. Olzmann / J. Kiecherer

Lösungsvorschläge zu den Übungsaufgaben
der Wahlpflichtvorlesung Reaktionskinetik SS 2013
ohne Gewähr

Blatt 2

Aufgabe 5

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

$$\frac{1}{1-n} \cdot \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} \right]_{[A]_0}^{[A]} = -kt$$

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{\,n-1}} = kt \cdot (n-1)$$

Für t = $t_{½}$ gilt [A] = ½ $[A]_0$ →

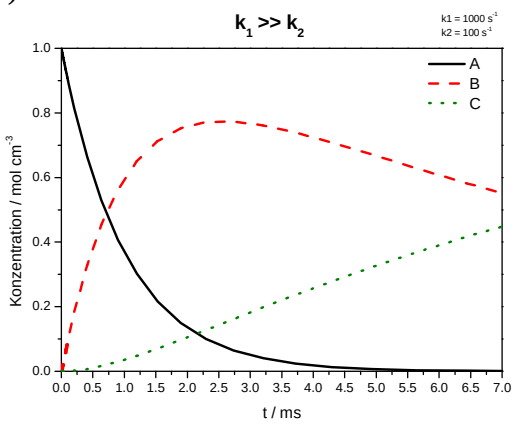
$$\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^{n-1} [A]_0^{\,n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{\,n-1}} = kt_{½} \cdot (n-1)$$

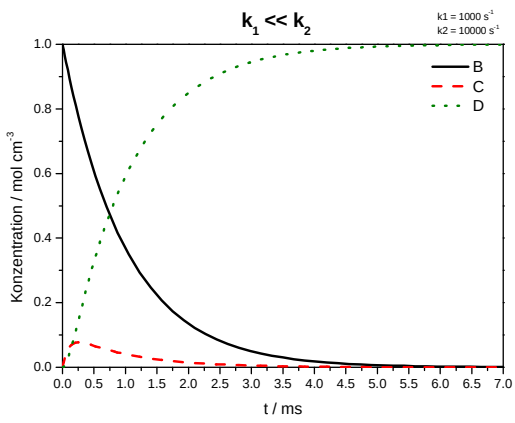
Umformen nach $t_{½}$:

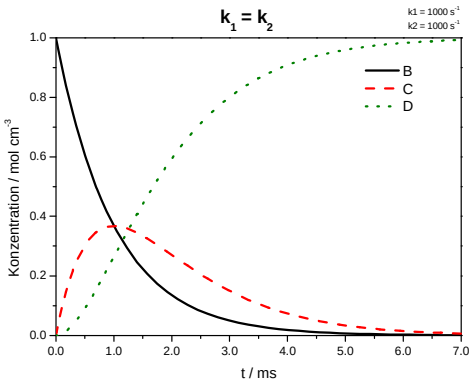
$$t_{½} = \frac{\left(2^{n-1} - 1\right)}{k \cdot (n-1) \cdot [A]_0^{n-1}}$$

Aufgabe 6

a)







Integrierte Zeitgesetze:

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

$$[B](t) = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1}\left[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\right]$$

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

Wendepunkt von [C](t):

$$\frac{d^2[C]}{dt^2} = \frac{d}{dt}\frac{d[C]}{dt} = \frac{d}{dt}\left(k_2[B]\right) = k_2\frac{d[B]}{dt} = 0$$

→ [C] hat beim Maximum von [B] einen Wendepunkt.

b)

Am Maximum von [B] gilt $\frac{d[B]}{dt} = 0$

$$\left.\frac{d[B]}{dt}\right|_{t\,\max} = k_1[A]_{\max} - k_2[B]_{\max} = 0$$

$$\Rightarrow [B]_{\max} = \frac{k_1[A]_{\max}}{k_2} = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 \cdot \exp\left(-k_1 t_{\max}\right) \quad (*)$$

Aus dem integrierten Zeitgesetz ergibt sich für $[B]_{max}$ außerdem:

$$[B]_{\max} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0 \cdot \left[\exp\left(-k_1 t_{\max}\right) - \exp\left(-k_2 t_{\max}\right)\right]$$

Gleichsetzen mit (*) und umformen →

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = (k_2 - k_1)\cdot t_{\max} \quad (**)$$

(*) und (**) bilden nichtlineares Gleichungssystem, Lösung z.B. durch Iteration.

$k_2 > k_1$, verwende als Startwert z.B. $r = k_2/k_1 = 5$
=> (**) ergibt $\Delta = k_2 - k_1 = 0{,}0293\ s^{-1}$
$k_1 = \Delta/(r-1) = 0{,}00732\ s^{-1}$

in (*) eingesetzt:

r' = 3,47

Setze r' wieder in (**) ein, Löse nach Δ' auf usw. bis Konvergenz erreicht ist (z.B. als Excel-Tabelle)

=> $k_2 = 0{,}03\ s^{-1}$, $k_1 = 0{,}01\ s^{-1}$

Aufgabe 7

$A \rightleftharpoons B$
$k_1 = 1{,}45 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$
$\Delta_R G^0 = 1{,}47\ kJ\ mol^{-1}$

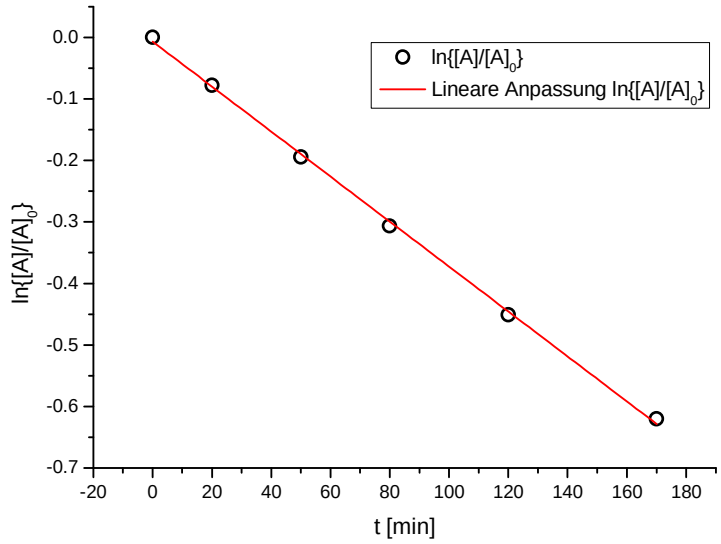
a) Es gilt $K = \exp(-\Delta_R G^0/(RT)) = 0{,}5525$
   $k_{-1} = k_1/K = 2{,}624 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$
b) $[A]_0 \neq 0$, $[B]_0 = 0$
   $[A](t_x) = 0{,}8 \cdot [A]_0$
   Integriertes Zeitgesetz:
   $[A] - [A]_\infty = ([A]_0 - [A]_\infty)\exp[-(k_1 + k_{-1})t]$
   Stoffbilanz und Gleichgewichtsbedingung:
   $[A]_\infty = \frac{[A]_0}{K+1} = 0.644[A]_0$
   Zeit t_x bis 80% A vorliegen:

$$t_x = -\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{[A] - [A]_\infty}{[A]_0 - [A]_\infty} = 2026\,s \approx 34\,\text{min}$$

Aufgabe 8

A ≙ cis-Stilben, B ≙ trans-Stilben

a) $\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \approx -k_1[A]$ zu Beginn
   $\Rightarrow \ln\frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t$
   Trage $\ln\{[A]/[A]_0\}$ gegen t auf, k_1 aus Steigung:



→ $k_1 = 3{,}65 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1} = 6{,}09 \cdot 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$

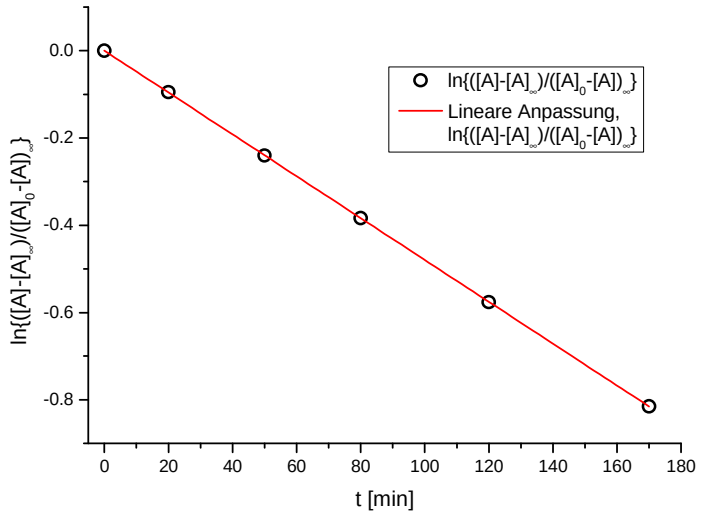
k_{-1} aus Gleichgewichtsbedingung: $k_{-1} = k_1/K$, mit $K = [B]_\infty/[A]_\infty = 82{,}9/17{,}1 = 4.848$
→ $k_{-1} = 7{,}54 \cdot 10^{-4}\ \text{min}^{-1} = 1{,}26 \cdot 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$

b) Integriertes Zeitgesetz für reversible Reaktion:

$$[A] - [A]_\infty = ([A]_0 - [A]_\infty)\exp[-(k_1 + k_{-1})t]$$

$$\ln\left(\frac{[A] - [A]_\infty}{[A]_0 - [A]_\infty}\right) = -(k_1 + k_{-1})t$$

Trage $\ln\{([A]-[A]_\infty)/([A]_0-[A]_\infty)\}$ gegen t auf, k_1+k_{-1} aus Steigung:

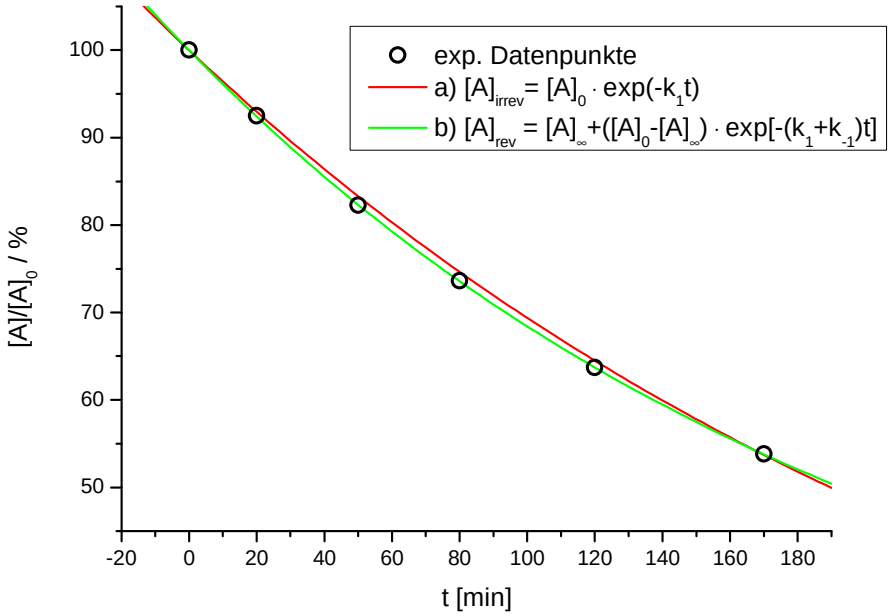


→ $k_1+k_{-1} = 4{,}80 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1} = 8{,}00 \cdot 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$

$k_1 = (k_1+k_{-1})/(1+K^{-1}) = 3{,}98 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1} = 6{,}63 \cdot 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$
$k_{-1} = 8{,}20 \cdot 10^{-4}\ \text{min}^{-1} = 1{,}37 \cdot 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$

Abweichung bei a) jeweils ca. 8%, Geschwindigkeitskonstanten werden leicht unterschätzt.

Vergleich der beiden Ansätze:



=> Näherung in a) relativ gut.