

Übungsaufgaben III, von 05.11.2001

Musterlösungen

1. Zwischenprodukte sind NO und NO₃

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_4[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$$

Edukt: $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_4[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$

Produkte: $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + 3k_4[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$$

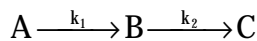
2.

Anfangsbedingungen:

$$[\text{A}(t=0)] = [\text{A}_0] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{B}(t=0)] = [\text{A}_0] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{C}(t=0)] = [\text{A}_0] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



Differentialgleichungen:

$$\frac{d[\text{A}(t)]}{dt} = -k_1[\text{A}(t)]; \quad \frac{d[\text{B}(t)]}{dt} = k_1[\text{A}(t)] - k_2[\text{B}(t)]; \quad \frac{d[\text{C}(t)]}{dt} = k_2[\text{B}(t)]$$

Deren Lösungen (aus der Vorlesung)

$$[\text{A}(t)] = [\text{A}_0] \cdot e^{-k_1 t} \quad [\text{B}(t)] = \frac{[\text{A}_0] \cdot k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[\text{C}(t)] = [\text{A}_0] - [\text{A}(t)] - [\text{B}(t)]$$

Da nur A und C beobachtet werden gilt für die untere Grenze von [B(t)]

$$\left. \begin{array}{l} [\text{B}(t)] \leq 100 [\text{A}(t)] \\ [\text{B}(t)] \leq 100 [\text{C}(t)] \end{array} \right\} k_1 \ll k_2$$

oder [B(t)] höchstens 1% von [A(t)] oder [C(t)]

$$0.01 \geq \frac{[\text{B}(t)]}{[\text{A}_0]}$$

$$0.01 \geq \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

da $k_2 \gg k_1$ ($k_2 - k_1 \approx k_2$) und

$$(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \approx e^{-k_1 t} \quad (\text{Annahmen !})$$

$$0.01 \geq \frac{k_1}{k_2} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$0.01 \geq \frac{k_1}{k_2} \cdot e^{-k_1 t}$$

$$\ln(0.01) \geq \ln \frac{k_1}{k_2} + (-k_1 t), \quad \text{und bei } t = 0 \quad (-k_1 t) = 0$$

$$\frac{k_1}{k_2} \leq 0.01; \quad k_2 \geq 100 \cdot k_1 \quad (\text{die untere Grenze}).$$

3.

Die Differentialgleichung ist gegeben als:

$$\frac{d[B(t)]}{dt} = k_1[A(t)] - k_2[B(t)] - k_3[B(t)] \quad (1)$$

Aus der Vorlesung ist A(t) bekannt

$$[A(t)] = A_0 e^{-k_1 t} \quad (2)$$

und einsetzen in (1) ergibt

$$\frac{d[B(t)]}{dt} = k_1 A_0 e^{-k_1 t} - (k_2 + k_3)[B(t)] \quad (3)$$

Umstellen von (3)

$$\frac{d[B(t)]}{dt} + (k_2 + k_3)[B(t)] = k_1 A_0 e^{-k_1 t} \quad (4)$$

Eine inhomogene Differentialgleichung !!!

$$\frac{d[B(t)]}{dt} + (k_2 + k_3)[B(t)] = 0 \quad (5)$$

Erst mal lösen wir Gleichung (5)

$$\frac{d[B(t)]}{dt} = -(k_2 + k_3)[B(t)] \quad \text{und in Analogie zu (2)}$$

$$[B(t)] = K(t)e^{-(k_2+k_3)t} \quad \text{nutze } (\varepsilon = k_2 + k_3)$$

$$\frac{d}{dt}[K(t)e^{-\varepsilon t}] = k_1 A_0 e^{-k_1 t} - \varepsilon K(t)e^{-\varepsilon t}$$

$$K'(t)e^{-\varepsilon t} - \varepsilon K(t)e^{-\varepsilon t} = k_1 A_0 e^{-k_1 t} - \varepsilon K(t)e^{-\varepsilon t}$$

$$K'(t) = k_1 A_0 e^{-k_1 t} \cdot e^{\varepsilon t} = k_1 A_0 e^{(\varepsilon - k_1)t}$$

$$K(t) = \frac{k_1 A_0}{\varepsilon - k_1} e^{(\varepsilon - k_1)t} + C \quad (6)$$

Anfangsbedingung bei $t=0$ $[B(0)]=0$

$$0 = [K(0)] = \frac{k_1 A_0}{(\varepsilon - k_1)} + C \quad C = \frac{k_1 A_0}{(k_1 - \varepsilon)}$$

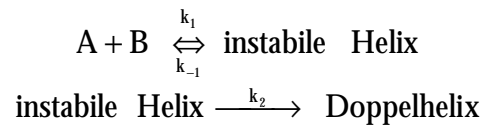
Substituiere C in (6)

$$K(t) = \frac{k_1 A_0}{k_1 - \varepsilon} [1 - e^{(\varepsilon - k_1)t}]$$

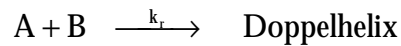
$$\text{und } [B(t)] = K(t)e^{-\varepsilon t} \quad [B(t)] = \frac{k_1 A_0}{\varepsilon - k_1} [(e^{-k_1 t} - e^{-\varepsilon t})] \quad \text{und da } \varepsilon = k_2 + k_3$$

$$[B(t)] = \frac{k_1 A_0}{(k_2 + k_3) - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-(k_2+k_3)t})$$

4. Gegeben sind:



Die Nettoreaktion ist:



$$v = \frac{d[\text{Doppelhelix}]}{dt} = k_2 [\text{instabile Helix}] \quad (1)$$

für die Gleichgewichtszustand gilt:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K_{\text{eq}} = \frac{[\text{instabile Helix}]}{[A][B]} \quad [\text{instabile Helix}] = K_{\text{eq}} [A][B]$$

Einsetzen in (1)

$$v = \frac{d[\text{Doppelhelix}]}{dt} = k_2 [\text{instabile Helix}] = k_2 K_{\text{eq}} [A][B] \quad (2)$$

Aber $v = k_r [A][B]$ $k_r = k_2 K$ und Gleichung (1) ist

$$v = \frac{d[\text{Doppelhelix}]}{dt} = k_2 [\text{instabile Helix}] = k_2 K_{\text{eq}} [A][B] = k_r [A][B]$$

Die Geschwindigkeitskonstante ist gegeben:

$$k_r = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} \quad \left(k_r = k_2 K_{\text{eq}} \quad \text{und} \quad \frac{k_1}{k_{-1}} = K_{\text{eq}} \right)$$