Übungsaufgaben IV, von 12.11.2001

Musterlösungen

1. Gegeben sei $v = \frac{1}{2}\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$

$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$

Aus Musterlösung III (1)

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_1[N_2O_5] + k_2[NO_2][NO_3] - k_4[NO][N_2O_5] \qquad (1)$$

Quasi-stationarität für Zwischenprodukte:

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d[NO]}{dt} = 0$$

Aus Musterlösung III (1)

$$k_3[NO_2][NO_3] - k_4[NO][N_2O_5] = 0 \text{ und}$$
$$k_1[N_2O_5] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO_2][NO_3] = 0$$

Umstellen ergibt

$$k_4[NO][N_2O_5] = k_3[NO_2][NO_3] \qquad (2)$$
$$k_2[NO_2][NO_3] = k_1[N_2O_5] - k_3[NO_2][NO_3] \qquad (3)$$

Einsetzen in (1):

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_1[N_2O_5] + k_1[N_2O_5] - k_3[NO_2][NO_3] - k_3[NO_2][NO_3]$$
$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -2k_3[NO_2][NO_3] \qquad (4)$$

Aus (3) $\quad k_3[NO_2][NO_3] + k_2[NO_2][NO_3] = k_1[N_2O_5]$

$$(k_2 + k_3)[NO_2][NO_3] = k_1[N_2O_5] \qquad [NO_2][NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5]}{(k_2 + k_3)}$$

Einsetzen in (1) ergibt:

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -\frac{2k_1k_3[N_2O_5]}{k_2 + k_3}$$

Gegeben sei aber

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

Deshalb $\quad k = -\frac{2k_1k_3}{k_2 + k_3}$

$$v = \frac{1}{v_i}\frac{di}{dt} \qquad v = \frac{1}{-2}k[N_2O_5] \quad (\text{da } \nu\ (N_2O)_5 = -2)$$

$$v = \frac{k_1k_3}{k_2 + k_3}[N_2O_5]$$

2. Durch Arrenhius sind:

$$k_1 = A_1 e^{-\frac{\Delta G_{AB}}{RT}} \qquad k_2 = A_2 e^{-\frac{\Delta G_{AC}}{RT}}$$

Annahme: k_1 und k_2 sind Reaktionen 1. Ordnung mit $A_1=7.5\text{x}10^{10}\ s^{-1}$, $A_2=6.5\text{x}10^{13}\ s^{-1}$

$$k_1 = k_2 \qquad A_1 e^{-\frac{\Delta G_{AB}}{RT}} = A_2 e^{-\frac{\Delta G_{AC}}{RT}} \qquad \frac{A_1}{A_2} = \frac{e^{-\frac{\Delta G_{AC}}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta G_{AB}}{RT}}}$$

$$\frac{A_1}{A_2} = e^{-\frac{1}{RT}}(\Delta\Delta_{AC} - \Delta G_{AB}) = e^{\frac{(\Delta\Delta_{AB} - \Delta G_{AC})}{RT}}$$

$$\ln\frac{A_1}{A_2} = \frac{(\Delta\Delta_{AB} - \Delta G_{AC})}{RT} \qquad T = \frac{(\Delta\Delta_{AB} - \Delta G_{AC})}{R.\ln\frac{A_1}{A_2}}$$

$$T = \frac{(-231.73.10^3 + 163.2.10^3)}{8.314.\ln\frac{7.5.10^{10}}{6.5.10^{13}}} = 1218K$$

---

3. $$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[H_2O]}{[H^+]\cdot[OH^-]} \qquad k_{-1} = k_1\frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]} = 3\cdot 10^{-5}\ s^{-1}$$ 1.Ordnung Reaktion

---

4.1.

$$A + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{k_1} B + HCl$$
$$B + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{k_2} C + HCl$$

Nettoreaktion: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

Aus der Vorlesung: $[B(t)] = \frac{A_0 k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$

Wir definieren $\varepsilon = k_2 - k_1$. Da $k_1=k_2$ $\quad \varepsilon \longrightarrow 0$

$$[B(t)] = \frac{A_0 k_1}{\varepsilon} e^{-k_1 t}(1 - e^{-\overbrace{(k_2-k_1)}^{\varepsilon}t}) = A_0 k_1 e^{-k_1 t}\cdot t \qquad \text{mit } e^{-\varepsilon t} \approx 1 - \varepsilon t$$

$$\frac{d[B(t)]}{dt} = A_0 k_1[-k_1 e^{-k_1 t}.t + e^{-k_1 t}] = A_0 k_1 e^{-k_1 t}[1 - k_1 t]$$

Für $[B_{max}]$ $\quad \frac{dB}{dt} = 0 \qquad 1 - k_1 t_{max} = 0 \qquad t_{max} = 1/k_1$

$$[B_{max}] = A_0 k_1 e^{-k_1.1/k_1}.1/k_1 = A_0 e^{-1}$$

$$[B_{max}] = \frac{A_0}{2.718} = 0.37 A_0 \qquad [B_{max}] = 37\% \cdot A_0$$

4.2 Aus der Nettoreaktion:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \qquad [A] = [A_0].e^{-k_1 t}$$

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

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A_0].e^{-kt} - k[B] \qquad \text{mit } k_1 = k_2 = k$$

Löse die inhomogene Differentialgleichung

$$[B(t)] = k.[A_0].t.e^{-kt}$$

Lösung wie oben.