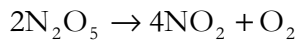


Übungsaufgaben IV, von 12.11.2001

Musterlösungen

1. Gegeben sei $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$



Aus Musterlösung III (1)

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_4[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \quad (1)$$

Quasi-stationarität für Zwischenprodukte:

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d[\text{NO}]}{dt} = 0$$

Aus Musterlösung III (1)

$$k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_4[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] = 0 \quad \text{und} \\ k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = 0$$

Umstellen ergibt

$$k_4[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] = k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad (2)$$

$$k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad (3)$$

Einsetzen in (1):

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \\ \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -2k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad (4)$$

$$\text{Aus (3)} \quad k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$(k_2 + k_3)[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] \quad [\text{NO}_2][\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_2 + k_3)}$$

Einsetzen in (1) ergibt:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -\frac{2k_1k_3[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_2 + k_3}$$

Gegeben sei aber

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

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

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{di}{dt} \quad v = \frac{1}{-2} k[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (\text{da } v(\text{N}_2\text{O}_5) = -2)$$

$$v = \frac{k_1k_3}{k_2 + k_3} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

2. Durch Arrhenius sind:

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

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

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

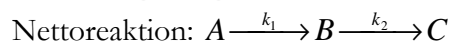
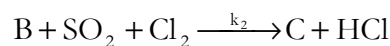
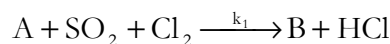
$$\frac{A_1}{A_2} = e^{-\frac{1}{RT}(\Delta G_{AC} - \Delta G_{AB})} = e^{\frac{(\Delta G_{AB} - \Delta G_{AC})}{RT}}$$

$$\ln \frac{A_1}{A_2} = \frac{(\Delta G_{AB} - \Delta G_{AC})}{RT} \quad T = \frac{(\Delta G_{AB} - \Delta G_{AC})}{R \cdot \ln \frac{A_1}{A_2}}$$

$$T = \frac{(-231.73 \cdot 10^3 + 163.2 \cdot 10^3)}{8.314 \cdot \ln \frac{7.5 \cdot 10^{10}}{6.5 \cdot 10^{13}}} = 1218 \text{ K}$$

3. $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]} \quad k_{-1} = k_1 \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad \text{1. Ordnung Reaktion}$

4.1.



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

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

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

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

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

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

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

4.2 Aus der Nettoreaktion:

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

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

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

Löse die inhomogene Differentialgleichung

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

Lösung wie oben.