A3b Reaktion 2. Ordnung

2 Typen: a) $A + A \longrightarrow C$ $\qquad v = -\frac{1}{2}\frac{dA}{dt} = kA^2$

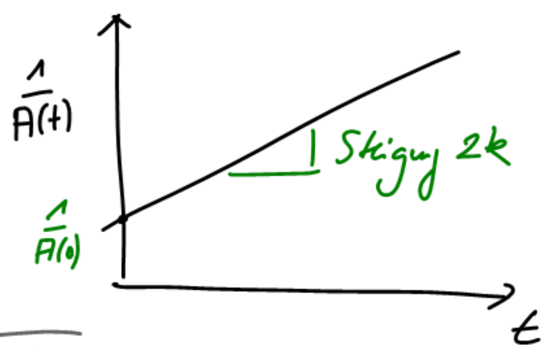
b) $A + B \longrightarrow C$ $\qquad v = -\frac{dA}{dt} = k A \cdot B$

a) $\frac{1}{A^2}\, dA = -2k\, dt$

$$\int_{A(0)}^{A(t_1)} \frac{1}{A^2}\, dA = -2k \int_0^{t_1} dt$$

$$-\frac{1}{A(t_1)} + \frac{1}{A(0)} = -2k t_1$$

$$\boxed{A(t) = \frac{A(0)}{1 + 2kt\, A(0)}}$$



$A(t_{1/2}) \overset{!}{=} \frac{1}{2} A(0)$

$\frac{1}{2} A(0) = A(t_{1/2}) = \frac{A(0)}{1 + 2kt_{1/2} \cdot A(0)}$

$1 + 2k t_{1/2} A(0) = 2 \quad \Rightarrow \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{2kA_0}}$

b) $A + B \longrightarrow C$

$$-\frac{dA}{dt} = v = k \cdot A \cdot B$$

gesucht: $A(t)$, $B(t)$, $C(t)$

diese Größen hängen durch Stöchiometrie der chem. Reaktion zusammen

$A(t) = A_0 - x \qquad \frac{dA}{dt} = -\frac{dx}{dt}$

$B(t) = B_0 - x \qquad \frac{dB}{dt} = -\frac{dx}{dt}$

$C(t) = C_0 + x \qquad \frac{dC}{dt} = \frac{dx}{dt}$

$(x = 0$ für $t = 0)$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k\,(A_0 - x)(B_0 - x)$$

Separation der Variablen:

$$\frac{1}{(A_0 - x)(B_0 - x)}\, dx = k\, dt$$

Integration:

$$\int_0^{x_1} \frac{1}{(A_0 - x)(B_0 - x)}\, dx = k \int_0^{t_1} dt = k t_1$$

Partialbruchzerlegung: A_0, B_0 Nullstellen d. Polynoms

$$\frac{1}{(A_0-x)(B_0-x)} = \frac{1}{(B_0-A_0)}\left[\frac{1}{A_0-x} - \frac{1}{B_0-x}\right]$$

$$\frac{1}{B_0-A_0}\left\{\int_0^{x_1}\frac{1}{A_0-x}\,dx - \int_0^{x_1}\frac{1}{B_0-x}\,dx\right\} = k t_1$$

Substituiere: $u = A_0 - x$, $w = B_0 - x$

$du = -dx$, $dw = -dx$

$$\frac{1}{B_0-A_0}\left\{-\int_{A_0}^{A_0-x_1}\frac{1}{u}\,du + \int_{B_0}^{B_0-x_1}\frac{1}{w}\,dw\right\} = k t_1$$

$$\frac{1}{B_0-A_0}\left\{\ln\left(\frac{A_0}{A_0-x_1}\right) + \ln\left(\frac{B_0-x_1}{B_0}\right)\right\} = k t_1$$

$$\frac{1}{B_0-A_0}\ln\frac{A_0\cdot(B_0-x_1)}{B_0(A_0-x_1)} = k t_1$$

$$\boxed{\ln\frac{B(t)}{A(t)} = (B_0-A_0)k t_1 + \ln\frac{B_0}{A_0}}$$

Beispiele für bimolekulare Reaktionen

$2\,NOBr \rightarrow 2\,NO + Br_2$ $\quad k = 0.8\,\frac{l}{mol\,s}$ (10°C)

$2\,I \rightarrow I_2$ $\quad k = 7\cdot 10^9\,\frac{l}{mol\,s}$ (23°C)

$2\,H \rightarrow H_2$ $\quad k = 10^{10}\,\frac{l}{mol\,s}$

Allgemeine Formel für Reaktion n-ter Ordnung:

$$v = \frac{1}{\nu_A}\frac{dA}{dt} = k\cdot A^n \qquad n \neq 1$$

$$\boxed{\frac{1}{A^{n-1}} - \frac{1}{A_0^{n-1}} = (n-1)\,k\cdot t}$$

$\rightarrow$ $n=0$ $\quad A(t) = A_0 - kt$

$n = 1/2$ $\quad A(t) = \frac{k^2}{4}t + A_0$

$n = 2$ $\quad A(t) = \frac{A_0}{1 + A_0 k t}$

$n = 3$ $\quad A(t) = \frac{A_0}{\sqrt{1 + 2ktA_0}}$

usw.

A4 Reaktion 1. Ordnung mit Rückreaktion

$$A \xrightarrow{k_+} B$$ Vorwärtsreaktion

$$V_+ = -\frac{dA}{dt} = k_+ A = +\frac{dB}{dt}$$

$$B \xrightarrow[k_-]{} A$$ Rückwärtsreaktion

$$V_- = -\frac{dB}{dt} = k_- B = +\frac{dA}{dt}$$

Gesamtreaktion $(V = V_+ + V_-)$

$$\frac{dA}{dt} = -k_+ A + k_- B$$

$$A(t) = A_0 - x \quad , \quad B(t) = B_0 + x ,$$

$$\hookrightarrow -\frac{dx}{dt} = -k_+(A_0 - x) + k_-(B_0 + x)$$

Bevor wir diese DG lösen, lohnt sich vergleich mit Wissen aus PC 1 (TD)

$$A \rightleftharpoons B$$

TD-Gleichgewicht

$$dG = 0 \, , \quad \frac{dA_{eq}}{dt} = 0 \, , \quad \frac{dB_{eq}}{dt} = 0 \, , \quad \frac{dx_{eq}}{dt} = 0$$

Gleichgewichtskonstante $K = \frac{B_{eq}}{A_{eq}}$

$$-\frac{dx_{eq}}{dt} = 0 = -k_+ A_{eq} + k_- B_{eq}$$

$$\frac{B_{eq}}{A_{eq}} = \boxed{\frac{k_+}{k_-} = K}$$

falls Geschwindigkeitskonstanten bekannt kann K berechnet werden!

Zurück zur DG für x:

$$-\frac{dx}{dt} = x\underbrace{(k_+ + k_-)}_{k} - \underbrace{(k_+ A_0 - k_- B_0)}_{c}$$

inhom. DG 1. Ordnung

Wähle neue Variable $u = x - \frac{c}{k}$

$$\frac{du}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$-\frac{du}{dt} = ku \quad , \quad \frac{du}{dt} = -ku$$

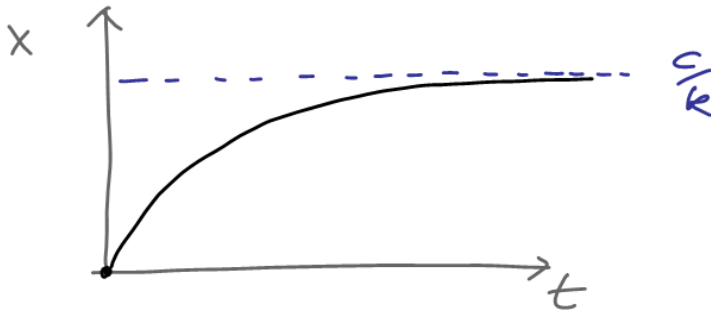
Lösung: $u(t) = u_0 \cdot e^{-kt}$

$$\hookrightarrow x(t) = u(t) + \frac{c}{k} = u_0 \cdot e^{-kt} + \frac{c}{k}$$

$$= \left(x_0 + \frac{c}{k}\right) e^{-kt} + \frac{c}{k} = \frac{c}{k}\left(e^{-kt} + 1\right)$$

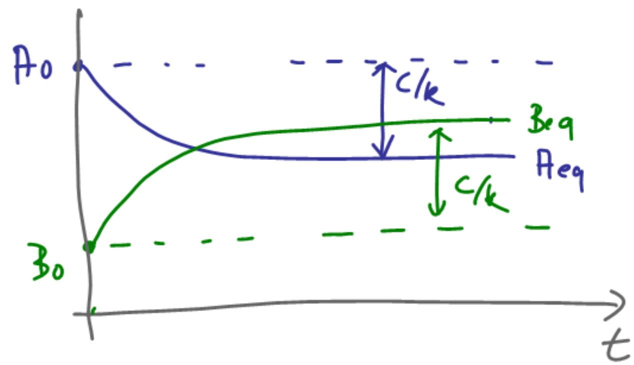
für $t = 0 \quad x(0) = 0$

für $t \to \infty \quad x(\infty) = \frac{c}{k}$



Daraus folgen die Lösungen für $A(t)$, $B(t)$

$$A(t) = A_0 - x(t) \qquad B(t) = B_0 + x(t)$$



$$A_{eq} = A_0 - \frac{c}{k} = A_0 - \frac{k_+ A_0 - k_- B_0}{k_+ + k_-}$$

$$= \frac{\cancel{k_+ A_0} + k_- A_0 - \cancel{k_+ A_0} + k_- B_0}{k_+ + k_-}$$

$$= \frac{k_-}{k_+ + k_-}(A_0 + B_0)$$

A 5 Parallelreaktion 1. Ordnung

$$A \xrightarrow{k_1} B \quad \Big\} \; -\frac{dA}{dt} = k_1 \cdot A$$

$$A \xrightarrow{k_2} C \quad \Big\} \; -\frac{dA}{dt} = k_2 A$$

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A + k_2 A = \underbrace{(k_1 + k_2)}_{k} A$$

$$\hookrightarrow \quad A(t) = A_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A = k_1 \cdot A_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\int_{B_0}^{B(t_1)} dB = k_1 \cdot A_0 \cdot \int_0^{t_1} e^{-kt} \, dt$$

$$B(t_1) - B(0) = -\frac{k_1 A_0}{k} \left(e^{-kt_1} - 1\right)$$

$$\boxed{B(t) = B(0) + \frac{k_1}{k} A_0 \left(1 - e^{-kt}\right)}$$

ebenso für $C(t)$

$$\boxed{C(t) = C(0) + \frac{k_2}{k} A_0 \left(1 - e^{-kt}\right)}$$