

Übungsaufgaben zur Vorlesung Physikalische Chemie I – Kinetik

1.)

- Reaktionslaufzahl ξ , $[\xi] = mol$

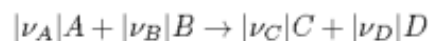
Für jede Reaktion gilt: $0 \leq \xi \leq 1$

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

dn_i = Änderung der Stoffmenge von Stoff i

ν_i = stöchiometrischer Faktor

- stöchiometrischer Faktor ν , $[\nu] = \text{keine Einheit}$



ν_i der Edukte < 0 , ν_i der Produkte > 0

$$\Rightarrow \nu_C C + \nu_D D + \nu_A A + \nu_B B = 0$$

- Reaktionsgeschwindigkeit: Hier: $V = const$

$$r_V = \frac{1}{V} \dot{\xi} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt}$$

- Geschwindigkeitskonstante: Proportionalitätskonstante zwischen $[i]$ und r_V , konzentrationsunabhängig
- Reaktionsordnung: Exponent im Geschwindigkeitsgesetz
- Elementarreaktion: Reaktionsablauf wie in der Reaktionsgleichung. Geschwindigkeitsgesetze lassen sich sofort angeben. Bei komplexen Reaktionen gilt es, die Elementarreaktionen herauszufinden.
- Molekularität: Wieviele Teilchen nehmen an einer Elementarreaktion teil
Monomolekular: keine (radioaktiver Zerfall)
Bimolekular: 2
Trimolekular: 3 (sehr selten)
- Halbwertszeit $t_{1/2}$: Zeit, nach der die Konzentration von i auf die Hälfte gesunken ist: $[i]_{1/2} = \frac{1}{2}[i]_0$
- Einheit der Geschwindigkeitskonstanten
Gesamtordnung 1: $[k] = s^{-1}$
Gesamtordnung 2: $[k] = l \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
Gesamtordnung 3: $[k] = l^2 \text{ mol}^{-2} s^{-1}$

2.)

Trennung der Variablen: Alle Ausdrücke mit x auf die eine, alle mit t auf die andere Seite, dann integrieren:

$$\frac{dx}{dt} = f(x) \cdot g(t)$$

$$\frac{dx}{f(x)} = g(t)dt$$

a) $\frac{dx}{dt} = k$
 $dx = kdt$
 $x - x_0 = k(t - t_0)$

b) $\frac{dx}{dt} = t(x - 1)$
 $\frac{dx}{x-1} = tdt$
 $\ln\left(\frac{x-1}{x_0-1}\right) = t^2 - t_0^2$

c) $\frac{dx}{dt} = h \frac{x^2-1}{x}$
 $\frac{x}{x^2-1} dx = hdt$
 $\frac{1}{2} \ln\left(\frac{x^2-1}{x_0^2-1}\right) = h(t - t_0)$

d) $\frac{dx}{dt} = (a-x)(b-x)$
 $\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = dt$

Partialbruchzerlegung: $\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right)$

$$\frac{1}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right) dx = dt$$

$$\frac{1}{a-b} \left(\ln\left(\frac{(a-x)(b-x_0)}{(b-x)(a-x_0)}\right) \right) = t - t_0$$

e) $\frac{dx}{dt} = nx^2$
 $\frac{dx}{x^2} = ndt$
 $\frac{1}{x_0} - \frac{1}{x} = n(t - t_0)$

3.)



$$\frac{dn_A}{dt} = -k \cdot n_A$$

$$\frac{dn_A}{n_A} = -k \cdot dt$$

$$\int_{n_A^0}^{n_A} \frac{dn_A}{n_A} = - \int_0^t k \, dt$$

n_A^0 : ~~Wahl~~ Anzahl im Beginn ($t=0$)

n_A : Anzahl zur Zeit t

$$\ln \frac{n_A}{n_A^0} = -k t$$

$$n_A = n_A^0 \cdot e^{-k t}$$

Bestimme k aus Halbwertszeit $t_{1/2}$

$$t_{1/2}: n_A(t_{1/2}) = \frac{1}{2} n_A^0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-k t_{1/2}}$$

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$\Rightarrow n_A = n_A^0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot t}$$

b: $t_{1/2} = 10,6 \text{ a}$; 99% zerfallen: $n_A = 0,01 n_A^0$

$$\Rightarrow 0,01 = e^{-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot t_{99\%}}$$

$$t_{99\%} = -\frac{\ln 0,01}{\ln 2} \cdot t_{1/2} = 70,4 \text{ a}$$

c: $t_{1/2} = 2,03 \cdot 10^6 \text{ d}$; 81% übrig: $n_A = 0,81 n_A^0$

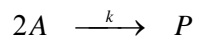
$$\Rightarrow 0,81 = e^{-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot t_{19\%}}$$

$$t_{19\%} = -\frac{\ln 0,81}{\ln 2} \cdot t_{1/2} \approx 635829 \text{ d}$$

$$\approx 1740 \text{ a} \quad (1 \text{ a} \approx 365,25 \text{ d})$$

\Rightarrow Saarg ist nicht alt genug

4.)



$$k = 2.62 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$[A]_0 = 1.7 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{Es gilt: } -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\text{daraus folgt mit } \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -2 \int_0^t k dt \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt$$

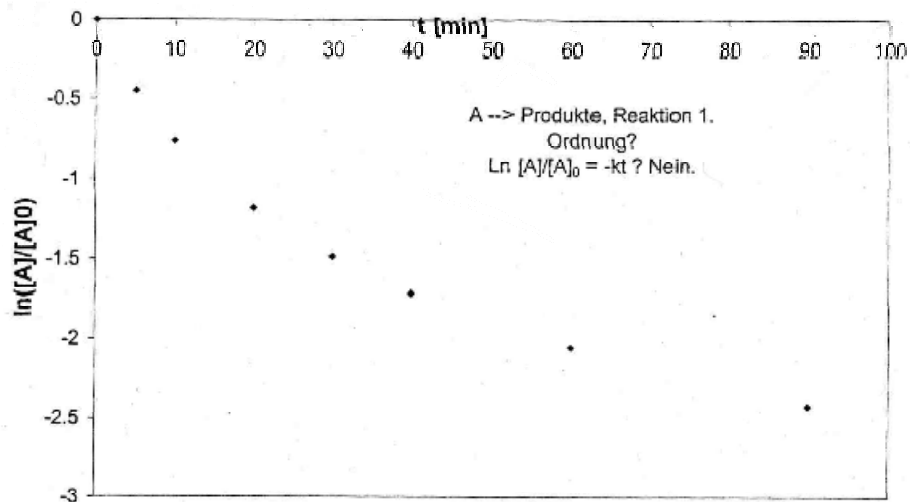
$$\text{bei } t = t_{1/2} \text{ gilt: } [A] = 1/2 [A]_0$$

$$\text{d. h. } \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt_{1/2}$$

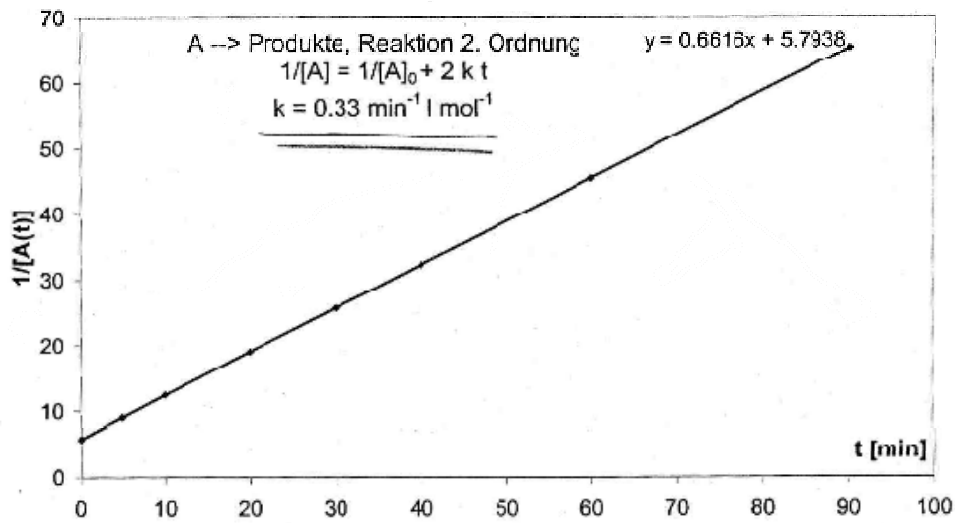
$$\text{und damit } t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0} = \frac{1 \text{ s mol dm}^3}{2 \cdot 1,7 \cdot 2,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^3} = 112,26 \text{ s}$$

5.)

Überprüfen 1. Ordnung:



Überprüfen 2. Ordnung:



6.)



a) Es gilt:

$$[A]_{\infty} + [B]_{\infty} = [A]_0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$$

und

$$K_{eq} = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{2}$$

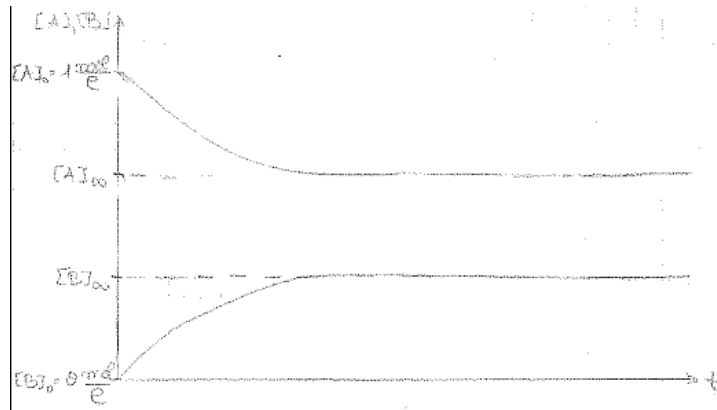
daraus ergeben sich die Grenzwerte der zu skizzierenden Kurven zu

$$[B]_{\infty} = \frac{1}{2} [A]_{\infty}$$

$$\frac{3}{2} [A]_{\infty} = [A]_0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$$

$$[A]_{\infty} = \frac{2}{3} \text{ mol l}^{-1}$$

$$[B]_{\infty} = \frac{1}{3} \text{ mol l}^{-1}$$



b) Die Konzentrationen von A und B ergeben sich aus den Gleichungen

$$[A] = ([A]_0 - [A]_\infty) \cdot \exp(-(k_1 + k_2)t) + [A]_\infty$$

$$[B] = [B]_\infty - ([B]_\infty - [B]_0) \cdot \exp(-(k_1 + k_2)t)$$

t = 0,1 s:

$$[A] = \left(1 \text{ mol l}^{-1} - \frac{2}{3} \text{ mol l}^{-1}\right) \cdot \exp(-0,3 \text{ s}^{-1} \cdot 0,1 \text{ s}) + \frac{2}{3} \text{ mol l}^{-1} = 0,99 \text{ mol l}^{-1}$$

$$[B] = \frac{1}{3} \text{ mol l}^{-1} - \left(\frac{1}{3} \text{ mol l}^{-1} - 0 \text{ mol l}^{-1}\right) \cdot \exp(-0,3 \text{ s}^{-1} \cdot 0,1 \text{ s}) = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

t = 0,5 s:

$$[A] = 0,95 \text{ mol l}^{-1}$$

$$[B] = 0,05 \text{ mol l}^{-1}$$

t = 1 s:

$$[A] = 0,91 \text{ mol l}^{-1}$$

$$[B] = 0,09 \text{ mol l}^{-1}$$

t = 2 s:

$$[A] = 0,85 \text{ mol l}^{-1}$$

$$[B] = 0,15 \text{ mol l}^{-1}$$

t = 10 s:

$$[A] = 0,68 \text{ mol l}^{-1}$$

$$[B] = 0,32 \text{ mol l}^{-1}$$

t → ∞:

$$[A] = \frac{2}{3} \text{ mol l}^{-1}$$

$$[B] = \frac{1}{3} \text{ mol l}^{-1}$$