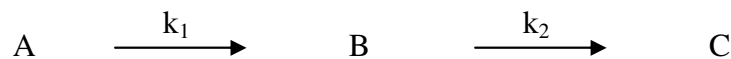


X, Y und Z sind die Zwischenprodukte, X ist HBrO_2 , Y ist Br^- , Z ist 2Fe^{3+} oder 2Ce^{4+} .
A und B sind Ausgangsstoffe, P und Q die Produkte.

Stellen Sie für X und Y die differentiellen Zeitgesetze auf. Kennzeichnen Sie Kopplungen und Autokatalysen. Erklären Sie Autokatalyse!

Lösen Sie das Differentialgleichungssystem numerisch und stellen Sie die Konzentration von X, Y und Z über der Zeit sowie Y über X, Z über X und Z über Y dar. Falls möglich, stellen Sie X, Y und Z dreidimensional dar. A und B werden wiederum konstant gehalten.
Startparameter: A: 2 ; B: 1 ; k_I : 0,1 ; k_{II} : 0,5 ; k_{III} : 9 ; k_{IV} : 0,8 ; k_V : 0,4 ; X, Y, Z, f: 1
Variieren Sie die Startwerte von X, Y und Z und diskutieren Sie die Beobachtungen!
Variieren Sie die Geschwindigkeitskonstanten und diskutieren Sie die Beobachtungen!

3. Gegeben ist eine einfache Folgereaktion:



Leiten Sie aus den entsprechenden differentiellen Zeitgesetzen die Ausdrücke für die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen A, B und C ab.

Skizzieren Sie die Konzentrationsverläufe von A, B und C für den Fall $k_1 \approx k_2$.

Wie lässt sich der Zeitpunkt der maximalen Konzentration von B berechnen?

Berechnen Sie die maximale Konzentration von B, wenn $A_0 = 1 \text{ mol/l}$ und $k_1 = k_2$.

Zu welchem Zeitpunkt erreichen die Reaktionen 1 und 2 ihre größten Geschwindigkeiten?

4. Gehen Sie von der unter 3 gegebenen Reaktion aus und stellen Sie die

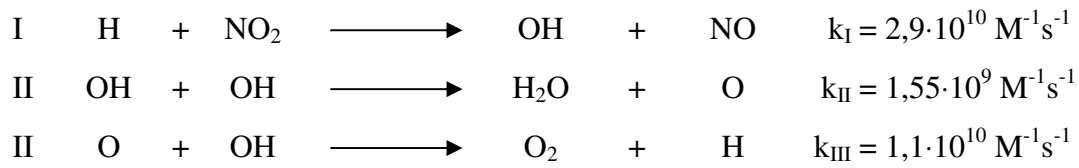
Konzentrationsverläufe von A, B und C im Zeitraum von 0 bis 100 s grafisch dar.

Unterscheiden Sie dabei die drei Fälle $k_1 = k_2 = 0,1 \text{ s}^{-1}$; $k_1 = 10k_2 = 0,4 \text{ s}^{-1}$ und $k_1 = 0,1k_2 = 0,02 \text{ s}^{-1}$.

Für die Konzentration des Stoffes C in Abhängigkeit von der Zeit wird ein recht komplexer Ausdruck erhalten. Für den Fall, dass $k_2 \gg k_1$ ist, lässt sich dieser Ausdruck vereinfachen. Führen Sie diese Vereinfachung durch! Durch Anwendung des Bodensteinschen Stationaritätsprinzips lässt sich ebenfalls ein Ausdruck für die Konzentration C ableiten. Vergleichen Sie beide Ergebnisse.

Vergleichen Sie grafisch die Ergebnisse der Näherungen mit der exakten Lösung für den Fall: $k_1 = 0,1k_2 = 0,02 \text{ s}^{-1}$.

5. Für die Reaktion von Wasserstoffatomen mit Stickstoffdioxid wurde folgender Mechanismus mit den dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten ermittelt:



$$[\text{H}]_0 = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3} \quad [\text{NO}_2]_0 = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$$

Berechnen und zeichnen Sie die Kurven für die Abhängigkeit der Konzentrationen von O, O₂ und OH von der Zeit im Bereich zwischen 0 und 10 ms.

Das erhaltene Differentialgleichungssystem ist numerisch zu lösen.

Aufgabe 1: BSP. für oszillierende Reaktionen!

$$v_1 = k_1 \cdot A \quad v_2 = k_2 \cdot B \cdot X \quad v_3 = k_3 \cdot X^2 \cdot Y \quad v_4 = k_4 \cdot X$$

$$\frac{dX}{dt} \hat{=} \frac{\Delta X}{\Delta t} = v_1 - v_2 + (-2+3)v_3 - v_4$$

$$= k_1 A - k_2 B X + k_3 X^2 Y - k_4 X$$

$$\frac{dY}{dt} = \frac{\Delta Y}{\Delta t} = v_2 - v_3 = k_2 \cdot B X - k_3 X^2 Y$$

$$1) \quad \frac{\Delta X}{\Delta t} = 1 \cdot 1 - 1 \cdot 3 \cdot 1 + 1 \cdot 1^2 \cdot 1 - 1 \cdot 1 = -2 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$$

$$2) \quad \frac{\Delta Y}{\Delta t} = 1 \cdot 3 \cdot 1 - 1 \cdot 1^2 \cdot 1 = 2 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$$

} nur für ersten Zeitschritt.

$$[A]_{t+\Delta t} = [A]_t + k \Delta t [A]_t$$

$$x_0 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} ; y_0 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$3) \cdot [X]_{t+\Delta t} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} + \left(-2 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \cdot 0,01 \text{s}\right) = \underline{\underline{0,98 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}} \quad t = 10 \text{ms}$$

$$4) \cdot [Y]_{t+\Delta t} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} + \left(2 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \cdot 0,01 \text{s}\right) = \underline{\underline{1,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}} \quad t = 10 \text{ms}$$

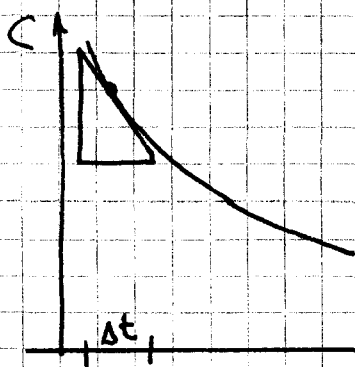
→ die neuen Konzentrationen müssen wieder in Gleichungen 1) u. 2) eingesetzt werden.

→ man erhält neue Änderungen nach der Zeit, die wiederum in 3) und 4) eingesetzt werden können.

→ neue Konzentration nach neuer Zeitwahl
~~usw.~~ usw.

• numerische Verfahren:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A$$



bei sehr kleinem Δt

$$\frac{dC}{dt} \Rightarrow \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$\rightarrow \Delta C_A = C_{A,t+\Delta t} - C_{A,t}$$

$$\underline{C_{A,t+\Delta t} = C_{A,t} - k \cdot C_{A,t} \cdot \Delta t}$$

→ gilt nur für Reaktionen 1. Ordnung

- Die Konzentration der Edukte und Produkte kann nicht oszillieren, da sich ein Gleichgewicht einstellen würde.

Aufgabe 2:

analog zu Aufgabe 1

Aufgabe 3:



$$(1) \frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A \quad (2) \frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \quad (3) \frac{dC_C}{dt} = k_2 \cdot C_B$$

$$(1) \frac{dC_A}{C_A} = -k_1 dt \Rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = - \int_{t_0=0}^t k_1 dt$$

$$\ln C_A - \ln C_{A0} = \ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k_1 \cdot t$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1 \cdot t} \Rightarrow \underline{\underline{C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t}}} \quad (4)$$

$$(2) \frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$
$$\Rightarrow e^{k_2 t} \frac{dC_B}{dt} + k_2 \cdot e^{k_2 t} \cdot C_B = k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{(k_2 - k_1)t}$$

$$\frac{d(C_B \cdot e^{k_2 t})}{dt} = k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{(k_2 - k_1)t}$$

$$\int_{C_{B0} \cdot e^{k_2 t}}^{C_B \cdot e^{k_2 t}} d(C_B \cdot e^{k_2 t}) = k_1 \cdot C_{A0} \cdot \int_{t_0}^t e^{(k_2 - k_1)t}$$

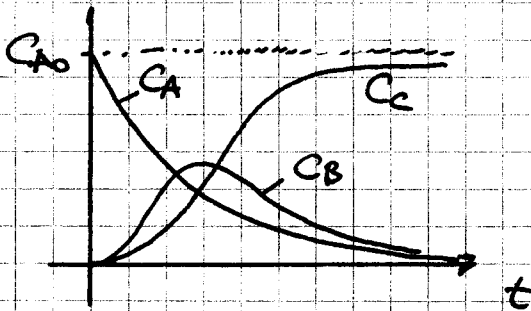
$$\Rightarrow [C_B \cdot e^{k_2 t}]_{C_{B0} \cdot e^{k_2 t}}^{C_B \cdot e^{k_2 t}} = k_1 \cdot C_{A0} \left[\frac{1}{k_2 - k_1} \cdot e^{(k_2 - k_1)t} \right]_0^t$$

$$C_B \cdot e^{k_2 t} = (k_2 - k_1)^{-1} \cdot C_{A0} (e^{(k_2 - k_1)t} - 1) \Rightarrow \underline{\underline{C_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot C_{A0} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}}$$

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C$$

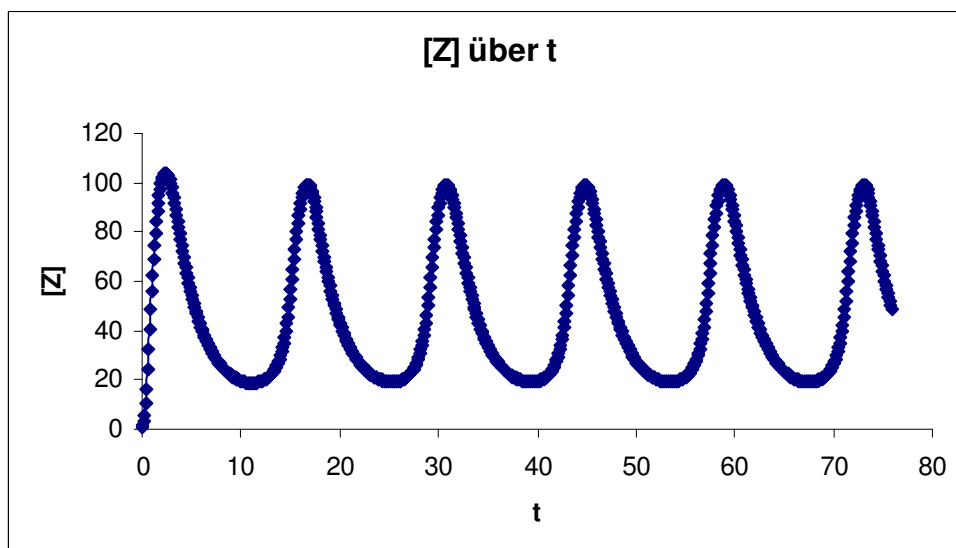
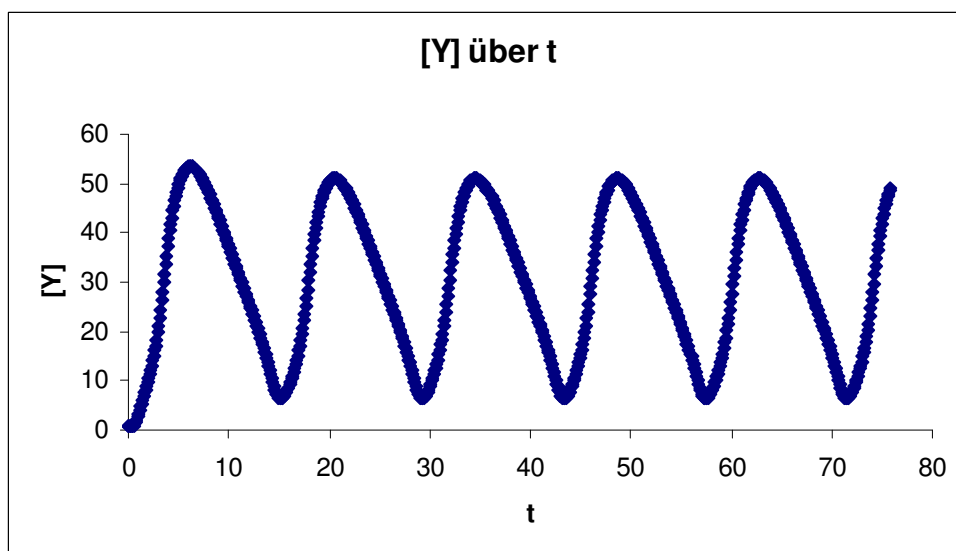
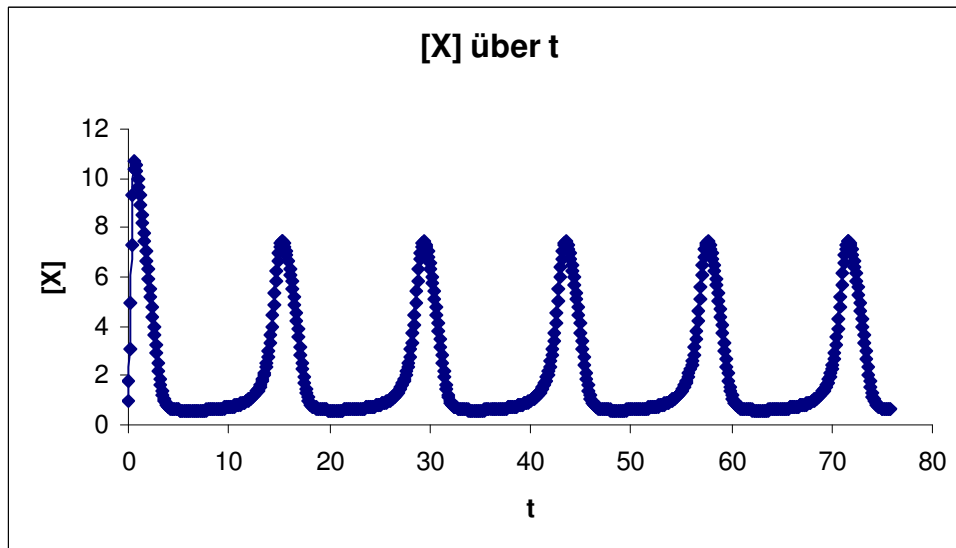
$$C_C = \left(1 + \frac{k_1 \cdot e^{-k_2 t} - k_2 \cdot e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

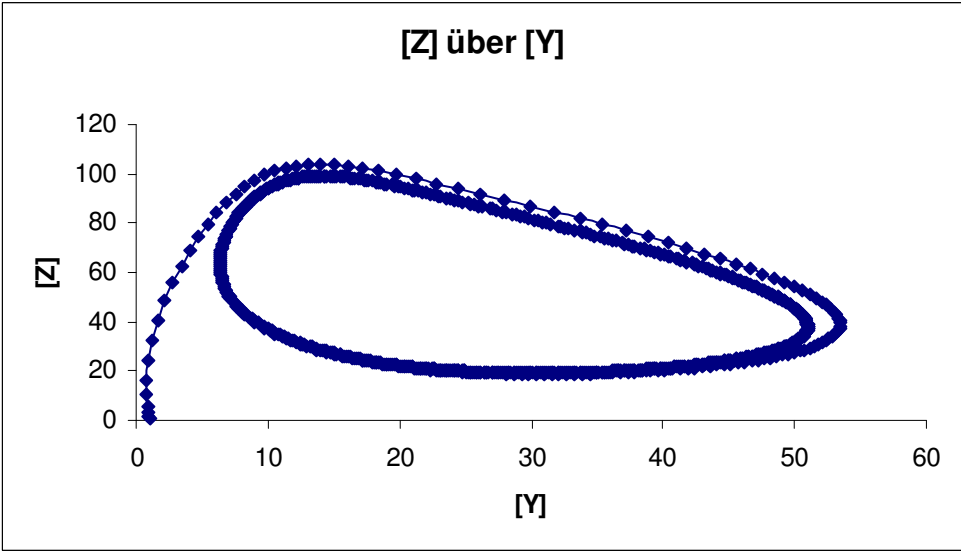
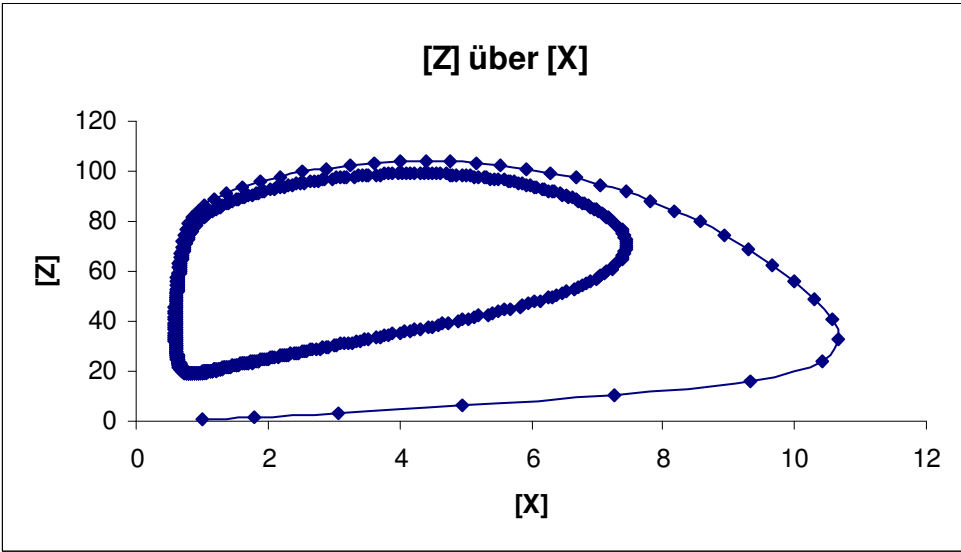
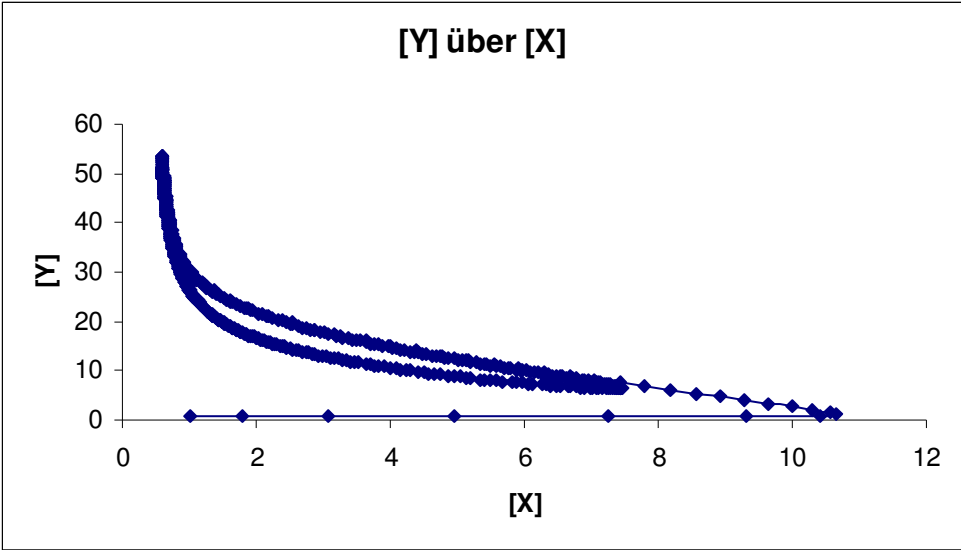
Für den Fall $k_1 \approx k_2$



zu Aufgabe 1: Brüsselator: <http://de.wikipedia.org/wiki/Br%C3%BCsselator>
<http://www.tu-chemnitz.de/chemie/physchem/files/vorlesungen/Kinetik/Br%C3%BCsselator.xls>

zu Aufgabe 2: <http://de.wikipedia.org/wiki/Oregonator>
Darstellungen zum Oregonator-Modell mit den gegebenen Startwerten:





Aufgabe 3

differentielle Zeitgesetze:

$$\frac{dc_A}{dt} = -z_1 \cdot c_A \quad (1)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = z_1 \cdot c_A - z_2 \cdot c_B \quad (2)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = z_2 \cdot c_B \quad (3)$$

Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von A, B und C \rightarrow Herleitung:
 \hookrightarrow integrale Zeitgesetze:

(A) $\frac{dc_A}{dt} = -z_1 \cdot c_A \Rightarrow \frac{dc_A}{c_A} = -z_1 dt$

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = - \int_{t_0}^t z_1 dt$$

$$\ln c_A - \ln c_{A0} = \ln \frac{c_A}{c_{A0}} = -z_1 t$$

$$\underline{c_A = c_{A0} \cdot e^{-z_1 t}} \quad (4)$$

(B) (4) in (2)

$$\frac{dc_B}{dt} = z_1 \cdot c_{A0} \cdot e^{-z_1 t} - z_2 \cdot c_B \quad | + z_2 \cdot c_B$$

$$\frac{dc_B}{dt} + z_2 c_B = z_1 \cdot c_{A0} \cdot e^{-z_1 t} \quad | \cdot e^{z_2 t}$$

$$e^{z_2 t} \frac{dc_B}{dt} + z_2 \cdot e^{z_2 t} c_B = z_1 \cdot c_{A0} \cdot e^{(z_2 - z_1)t}$$

$$\frac{d(c_B \cdot e^{z_2 t})}{dt} = z_1 \cdot c_{A0} \cdot e^{(z_2 - z_1)t}$$

$$\int_{c_{B0} \cdot e^{z_2 t}}^{c_B \cdot e^{z_2 t}} d(c_B \cdot e^{z_2 t}) = z_1 \cdot c_{A0} \int_{t_0}^t e^{(z_2 - z_1)t} dt$$

$$\left[\frac{c_B \cdot e^{z_2 t}}{c_{B0} \cdot e^{z_2 t}} \right]_{c_{B0} \cdot e^{z_2 t} = 0} = z_1 \cdot c_{A0} \left[\frac{1}{z_2 - z_1} e^{(z_2 - z_1)t} \right]_0^t$$

$$c_B \cdot e^{\lambda_2 t} = (\lambda_2 - \lambda_1)^{-1} \cdot c_{A_0} (e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t} - 1)$$

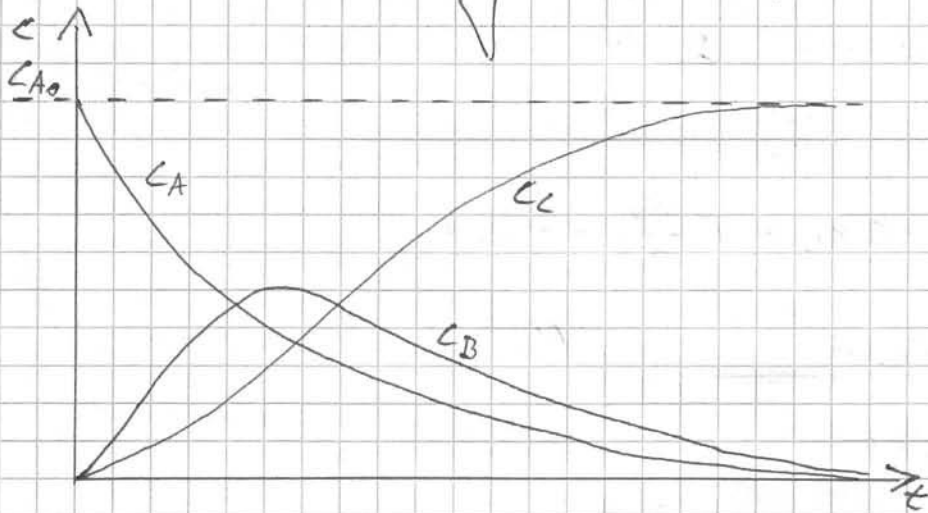
$$\underline{\underline{c_B = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot c_{A_0} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})}} \quad (5)$$

③ $c_{A_0} = c_A + c_B + c_C$

Dabei:

$$\underline{\underline{c_C = \left(1 + \frac{\lambda_1 e^{-\lambda_2 t} - \lambda_2 e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right) \cdot c_{A_0}}}$$

Skizziert Konzentrationsverlauf von A, B und C, wenn $\lambda_1 \approx \lambda_2$:



Zeitpunkt der maximalen Konzentration von B: siehe ATKINS (3. Auflage), S. 835

Aus (5) $\frac{dc_B}{dt}$ berechnen und null setzen.

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{-\lambda_1 c_{A_0} (\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 e^{-\lambda_2 t})}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

$$\text{d.h.: } \lambda_1 e^{-\lambda_1 t} = \lambda_2 e^{-\lambda_2 t}$$

$$\underline{\underline{t = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}}$$

Berechnung der max. Konz. von B, wenn $C_{A_0} = 1 \text{ mol/l}$

- 3 -

$$C_{B_{\max}} = \left(\frac{z_2}{z_1} \right)^{\frac{z_2}{z_1 - z_2}} \cdot C_{A_0}$$

$$z_1 = 0,1 \text{ min}^{-1} \approx 0,001667 \text{ s}^{-1}$$

$$z_2 = 0,1 \text{ min}^{-1} \approx 0,001667 \text{ s}^{-1}$$

$$C_{A_0} = 1 \text{ mol/l}$$

$$C_{B_{\max}} = \underline{\underline{0,368 \text{ mol/l}}}$$

Zu welchem t ist v_1 und v_2 am schnellsten?

(Vc)

→ Bildungsgeschwindigkeit ist zur Konzentration von B proportional

$$z_2 \cdot C_{B_{\max}} = v_c$$

$$0,001667 \text{ s}^{-1} \cdot 0,368 \text{ mol/l} = 0,0006133456 \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

$$v_c = \frac{dc}{dt} = C_{A_0} \cdot \frac{1}{z_2 - z_1} \cdot (-z_1 z_2 e^{-z_2 t} + z_1 z_2 e^{-z_1 t})$$

$$\frac{dc}{dt} = C_{A_0} \cdot \frac{z_1 z_2}{z_2 - z_1} \cdot (-e^{-z_2 t} + e^{-z_1 t})$$

$$\frac{v_c \cdot (z_2 - z_1)}{C_{A_0} \cdot z_1 \cdot z_2} = -e^{-z_2 t} + e^{-z_1 t} \quad | \cdot (-1)$$

$$\ln \left(-\frac{v_c \cdot (z_2 - z_1)}{C_{A_0} \cdot z_1 \cdot z_2} \right) \approx -z_1 t$$

$$t \approx \underline{\underline{4391,02 \text{ s} \approx 73,18 \text{ min}}}$$

(VA)

v_A ist zu Beginn der Reaktion ($t = 1 \cdot 10^{-9} \text{ s}$) am größten.



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

$$k_1 = k_2 = k$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k[B] = k[A]$$

$$d = d_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k[B] = k[A]_0 \cdot e^{-kt}$$

$$/ \cdot e^{kt}$$

$$\frac{d[B]}{dt} e^{kt} + k[B] e^{kt} = k[A]_0 \cdot \frac{1}{1}$$

$$\frac{d(u \cdot v)}{dt} = \frac{du}{dt} v + \frac{dv}{dt} u \quad u = [B]$$

$$v = e^{kt}$$

$$\frac{d([B] \cdot e^{kt})}{dt} = \frac{d[B]}{dt} e^{kt} + k \cdot e^{kt} \cdot [B]$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d e^{kt}}{dt} = k \cdot e$$

$$\int d([B] \cdot e^{kt}) = k \cdot [A]_0 \int dt$$

$$[B] \cdot e^{kt} = k[A]_0 t$$

$$[B] = k t [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

Übungsblatt VI

Aufgabe 4:

Gehen Sie von der unter 3 gegebenen Reaktion aus und stellen Sie die Konzentrationsverläufe von A, B, und C im Zeitraum von 0 bis 100s grafisch dar.

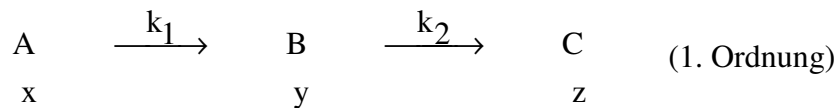
Unterscheiden Sie dabei die drei Fälle $k_1 = k_2 = 0,1s^{-1}$; $k_1 = 10k_2 = 0,4s^{-1}$ und $k_1 = 0,1k_2 = 0,02s^{-1}$.

Für die Konzentration des Stoffes C in Abhängigkeit von der Zeit wird ein recht komplexer Ausdruck erhalten. Für den Fall, dass $k_2 \gg k_1$ ist, lässt sich der Ausdruck vereinfachen.

Führen Sie diese Vereinfachung durch! Durch Anwendung des Bodensteinchen

Stationaritätsprinzip lässt sich ebenfalls ein Ausdruck für die Konzentration C ableiten.

Vergleichen Sie beide Ergebnisse. Vergleichen Sie grafisch die Ergebnisse der Näherungen mit der exakten Lösung für den Fall: $k_1 = 0,1k_2 = 0,02s^{-1}$.



- ♦ differentielle Geschwindigkeiten sind:

$$(1) \quad -\frac{dx}{dt} = k_1 x; \quad (2) \quad -\frac{dy}{dt} = -k_1 x + k_2 y; \quad (3) \quad \frac{dz}{dt} = k_2 y$$

- ♦ Gleichung (1) integrieren:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 x \rightarrow -\frac{dx}{x} = k_1 dt \rightarrow -\int \frac{1}{x} dx = k_1 \int dt \rightarrow -\ln x = k_1 t \quad (\text{für } t = 0 \text{ ist } x = a)$$

$$(4) \quad \boxed{\Rightarrow x = a e^{-k_1 t}} \quad a = \text{Konzentration}$$

- ♦ Mit Gleichung (4) in (2):

$$(5) \quad \frac{dy}{dt} = -k_2 y + k_1 a e^{-k_1 t} \quad \text{lösen der diff. Gleichung:}$$

$$(6) \quad \boxed{y = e^{-k_2 t} \left[\frac{k_1 a e^{(k_2 - k_1)t}}{k_2 - k_1} \right]} \quad (\text{für } t = 0 \text{ ist } y = 0)$$

- ♦ Wegen $x + y + z = a$ folgt :

$$(7) \quad \boxed{z = a \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right)}$$

Fall 1)

Zeitraum 0 bis 100s

Geg.: $k_1 = 0,1s^{-1}$

$k_2 = 0,1s^{-1}$

$a = 1$ (100%)

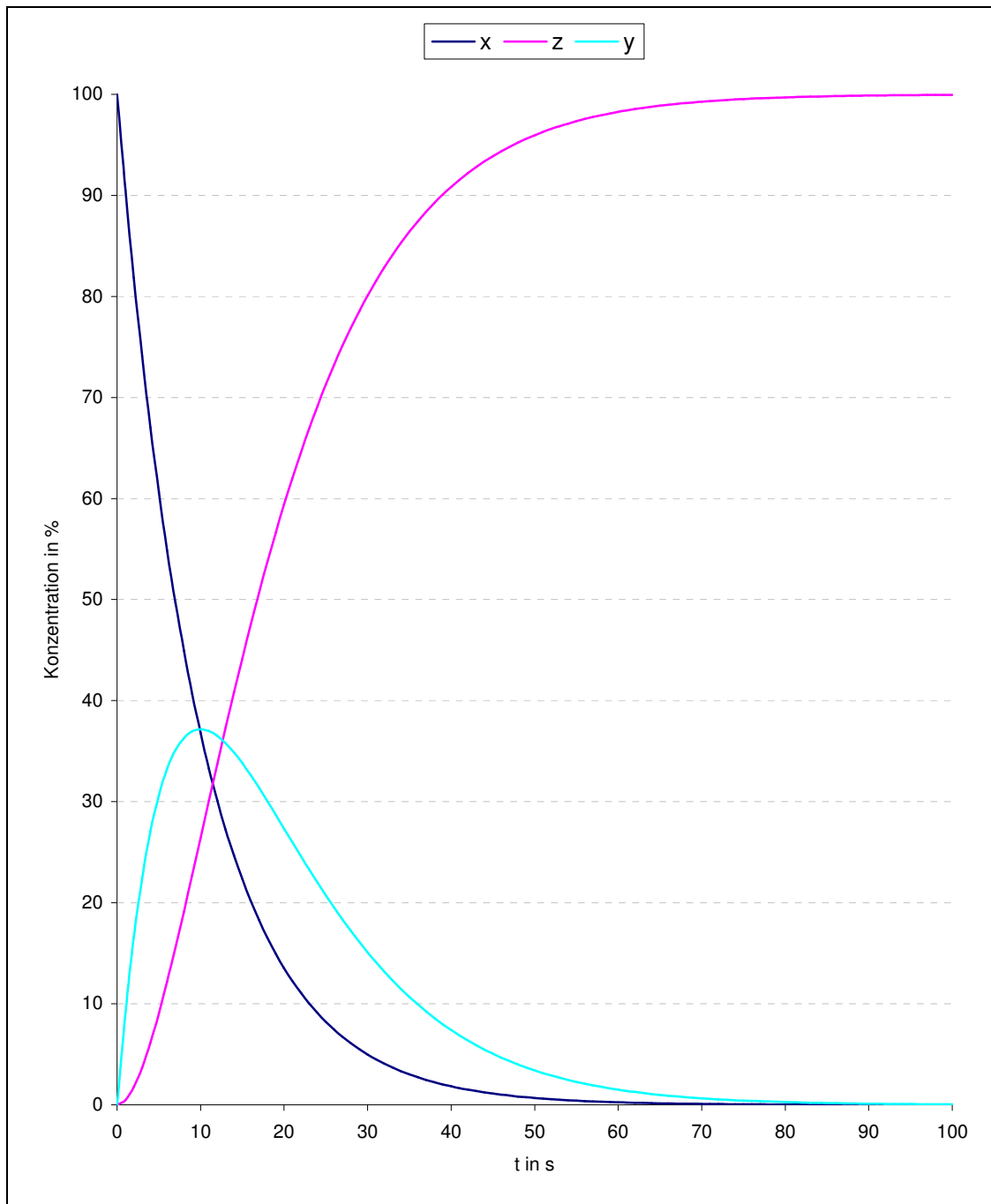
Lsg.: wegen $k_1 = k_2$ gilt:

$$x = ae^{-0,1t}$$

$$y = 0$$

$$z = 100 - x$$

ges.: a über t



(Lösung für [B] analytisch nicht mit dieser Formel möglich)

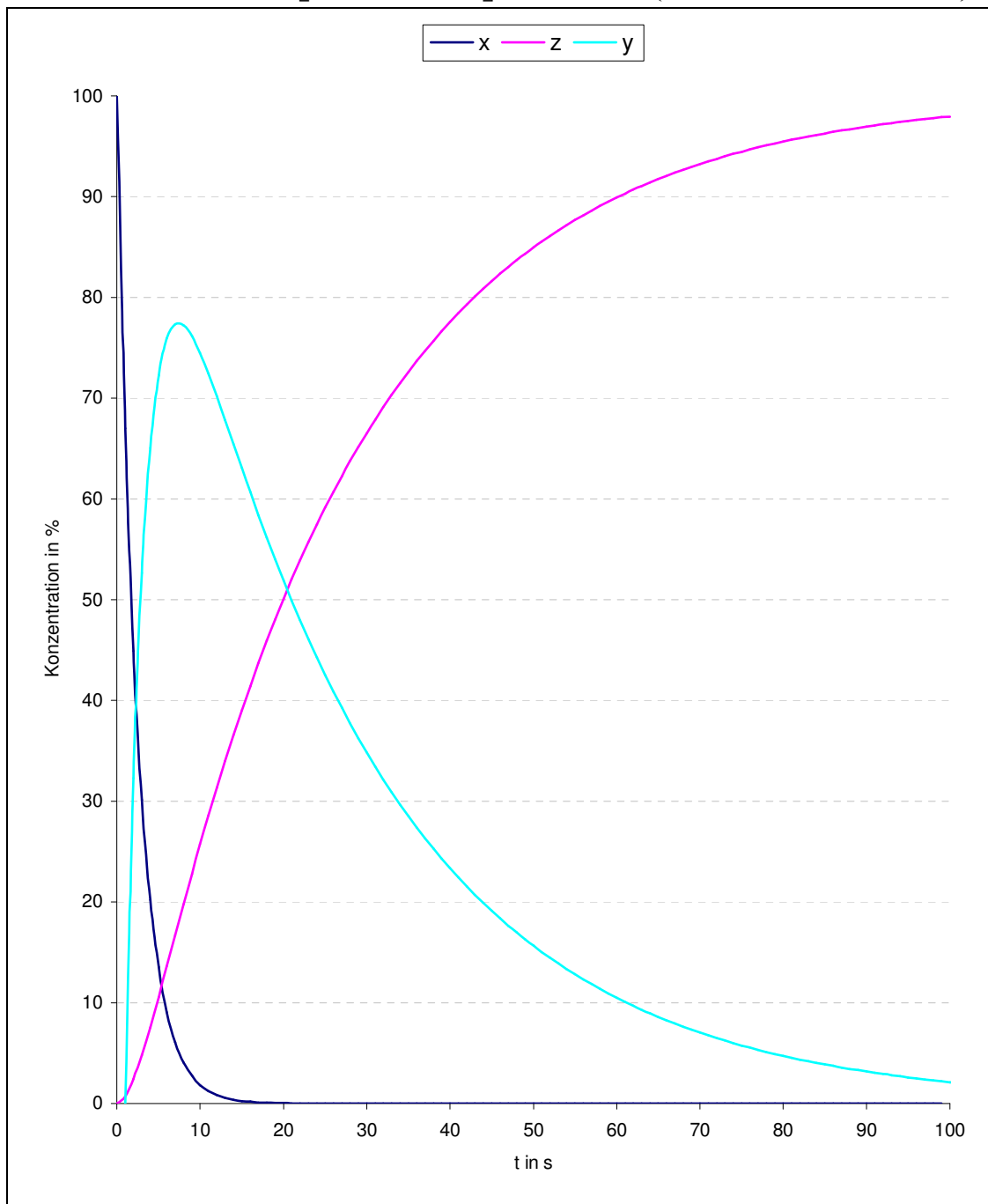
Fall 2)

Zeitraum 0 bis 100s

Geg.: $k_1 = 0,4s^{-1}$
 $k_2 = 0,04s^{-1}$
 $a = 100\%$

ges.: a über t

$$x = ae^{-0,4t} \quad y = e^{-0,04t} \left[\frac{0,4ae^{(0,04-0,4)t}}{0,04-0,4} \right] \quad z = a \left(1 - \frac{0,04e^{-0,4t}}{0,04-0,4} + \frac{0,4e^{-0,04t}}{0,04-0,4} \right)$$



Fall 3)

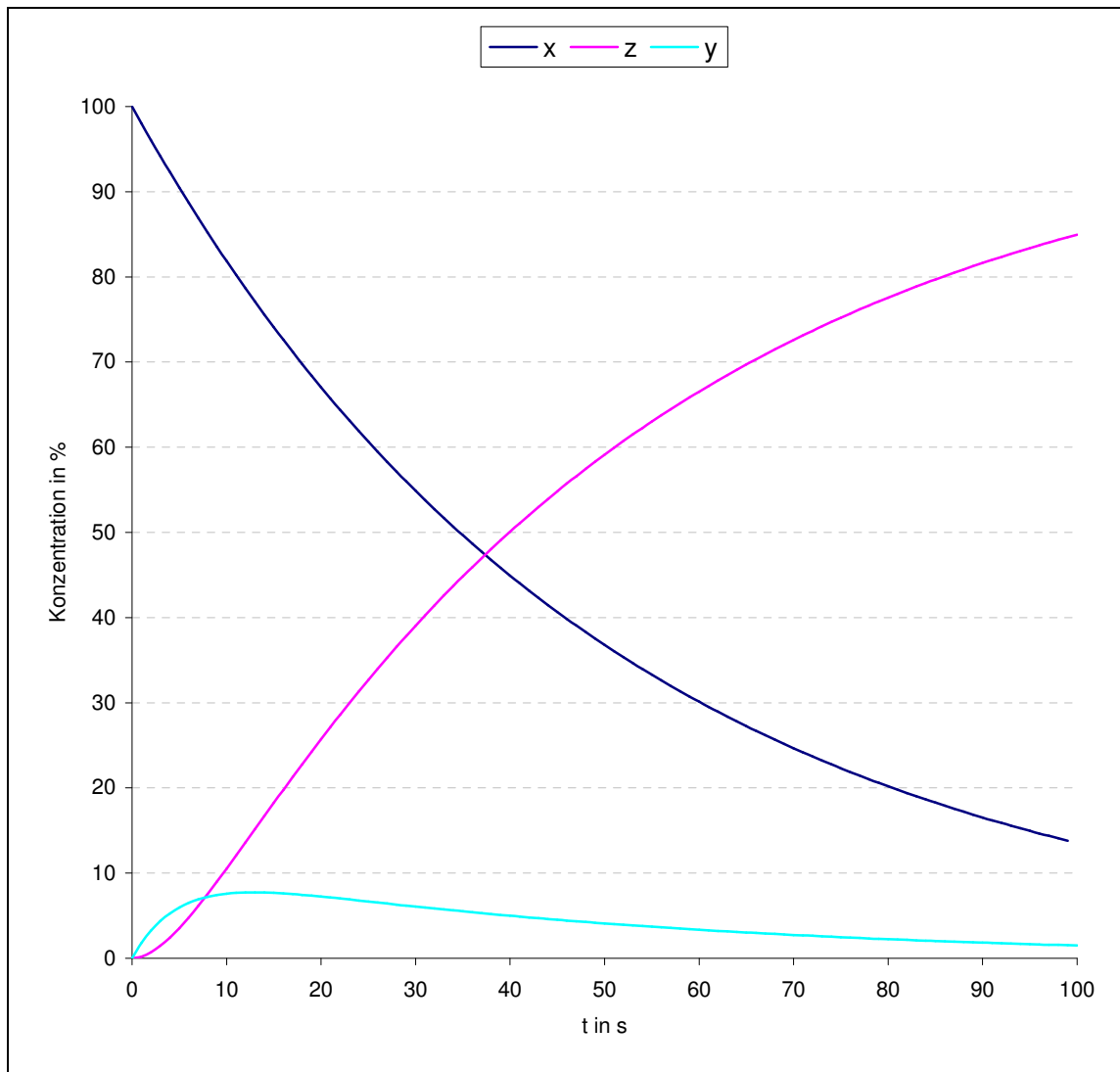
Zeitraum 0 bis 100s

Geg.: $k_1 = 0,02s^{-1}$
 $k_2 = 0,2s^{-1}$
 $a = 100\%$

ges.: a über t

$$x = ae^{-0,02t} \quad y = e^{-0,2t} \left[\frac{0,02ae^{(0,2-0,02)t}}{0,2-0,02} \right]$$

$$z = a \left(1 - \frac{0,2e^{-0,02t}}{0,2-0,02} + \frac{0,02e^{-0,2t}}{0,2-0,02} \right)$$



- ♦ Vereinfachung der Gleichung (7) wenn $k_2 \gg k_1$:

$$(7) \quad z = [a]_0 \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

$$(8) \quad z = [a]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

$\downarrow \qquad \qquad \downarrow$
 $1 \qquad \qquad \qquad 0$

(wenn $k_2 \gg k_1$ gehen die Brüche gegen 1

und 0)

Vereinfachte Form ist: (9) $z = a_0 (1 - e^{-k_1 t})$

- ♦ Bodensteinschen Quasistationaritätsbedingung:

Wenn $k_2 \gg k_1$ so kann man die Reaktionszeit $d[B]/dt$ gegenüber den anderen Umsetzungsgeschwindigkeiten vernachlässigen.

$$(10) \quad \frac{d[y]}{dt} \approx 0 \rightarrow \frac{d[y]}{dt} = k_1[x] - k_2[y] \approx 0 \quad (a = x)$$

$$(11) \quad [y] = \frac{k_1}{k_2} [a]$$

Gleichung (11) in Gleichung (3)

$$(12) \quad \frac{d[z]}{dt} = k_1 [a] = k_1 [a]_0 e^{-k_1 t}$$

Integrieren der Gleichung (12):

$$(13) \quad [z] = -[a]_0 e^{-k_1 t} + c \quad \text{weil } [z] = 0 \text{ für } t = 0 \text{ folgt:}$$

$$(14) \quad \boxed{[z] = [a]_0 (1 - e^{-k_1 t})}$$

Die Bodensteinschen Quasistationaritätsbedingung und die Näherung haben die gleichen Ergebnisse.

- ◆ Vergleich der Näherung mit der exakten Lösung: $k_1 = 0,1$, $k_2 = 0,02\text{s}^{-1}$

