

## Übungsaufgaben PC: Kinetik

- 1) Für die Umlagerung von cis- in trans-Dichlorethylen wurde die Halbwertszeit 245 min gefunden; die Reaktion gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Wie viel g trans-Verbindung bilden sich in 100 min aus 100 g cis-Verbindung? (Das Volumen ändert sich nicht bei dieser Reaktion.)
- 1)  $c(t) = c(0) e^{-kt}$ ;  $k = \ln(2) / t_{1/2} = 2,8292 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .  
 $c(100) = 100 \exp(-0,2892) = 75,358 = m(\text{cis}, 100)$ .  
Es kann direkt die Masse benutzt werden (formale Definition durch konstantes Volumen).  
cis- und trans-Verbindung haben dieselbe Molekülmasse; daher liefert 1 g cis-Verbindung 1 g trans-Verbindung.  
 **$m(\text{trans}, 100) = 100 - m(\text{cis}, 100) = 24,642 \text{ g}$**
- 2) Eine chemische Reaktion  $A \rightarrow \text{Produkte}$  gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung. Die Anfangskonzentration ist  $c_A(0) = 2 \text{ mol/l}$ . Die Halbwertszeit ist  $t_{1/2} = 0,25 \text{ min}$ . Zu welcher Zeit ist ein 80% Umsatz erreicht?
- 2) Nullte Ordnung:  $dc/dt = k c$ ; integriert:  $c(0) - c(t) = kt$ .  
Halbwertszeit:  $c(0) - c(t_{1/2}) = c(0) - c(0)/2 = c(0)/2 = k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = c(0) / (2 k)$ .  
 $k = c_A(0) / (2 t_{1/2}) = 2 / 0,5 = 4 \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$   
80% Umsatz entspricht "noch 20% vorhanden".  
 **$t = [c(0) - c(t)] / k = [c(0) - 0,2 c(0)] / k = 0,8 \cdot 2 / 4 = 0,4 \text{ min}$** .
- 3) Eine chemische Reaktion erster Ordnung ist in 10 Minuten zu 75,2% abgelaufen. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante?
- 3) 75,2% haben reagiert  $\Rightarrow$  24,8% sind noch vorhanden.  
 $c(t) / c(0) = 0,248 = \exp(-k t)$ ;  **$k = \ln(0,248) / 10 = 0,139 \text{ min}^{-1}$** .
- 4) Bestimmen Sie das Verhältnis der Zeiten, zu denen eine chemische Reaktion zu 50% und zu 75% reagiert hat,  $t_{1/2} / t_{1/4}$ , für eine Reaktion a) erster bzw. b) nullter Ordnung.
- 4) a) Ohne Rechnung: Bei der 1. Ordnung ist die Halbwertszeit konstant, d.h. unabhängig von der Anfangskonzentration und unabhängig von Startzeitpunkt.  $1/4$  Konzentration ist die Hälfte von  $1/2$ ; dieses Zeitintervall ist  $t_{1/2}$ ; vom Startzeitpunkt ist also die Zeit  $2 t_{1/2}$  verstrichen. Damit  **$t_{1/2} / t_{1/4} = t_{1/2} / (2 t_{1/2}) = 1/2$** . Formal:  $t_{1/2} = - (1/k) \ln[c(0)/2 c(0)]$ ;  
 $t_{1/4} = - (1/k) \ln[c(0)/4 c(0)]$ ;  $t_{1/2}/t_{1/4} = \ln(1/2) / \ln(1/4) = \ln(1/2) / [2 \cdot \ln(1/2)] = 1/2$ .  
b)  $c(0) - c(t) = k t$ ;  
 $t_{1/2} = (1/k) [c(0) - c(0)/2] = (1/k) c(0)/2$ ;  
 $t_{1/4} = (1/k) [c(0) - c(0)/4] = (1/k) 3 c(0) / 4$ ;  
Verhältnis  **$t_{1/2} / t_{1/4} = 1/2 \cdot 4/3 = 2/3$** .
- 5) Eine chemische Reaktion  $A \rightarrow 2 B$  gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Halbwertszeit ist 10 Minuten. Zu Beginn liegt reines A mit einer Konzentration 3 mol/l vor. Nach welcher Reaktionszeit findet man die Produktkonzentration  $c_B(t) = 4 \text{ mol/l}$ ?
- 5) 1. Ordnung:  $c_A(t) = c_A(0) \exp(-k t)$ ;  $k = \ln(2) / t_{1/2} = 0,069315 \text{ min}^{-1}$ .  
1 A liefert 2 B; 4 mol A sind aus 2 mol B entstanden; zur Zeit t ist noch 1 mol A vorhanden.  
 **$t = -(1/k) \ln[c_A(t) / c_A(0)] = -(1/k) \ln(1/3) = 15,85 \text{ min}$** .

- 6) Betrachten Sie eine chemische Reaktion  $A \rightarrow \text{Produkte}$ . Ausgehend von reinem A ist die Anfangskonzentration  $c_A(0) = 1 \text{ mol/l}$ . Geben Sie für ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit  $k = 1 \text{ min}^{-1}$  bzw. nullter Ordnung mit  $k = 1 \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$  an:
- Kann ein vollständiger Umsatz erreicht werden? Wenn "ja", in welcher Zeit?
  - In welcher Zeit ist ein 90% Umsatz erreicht?
- 6) a) 1. Ordnung:  $c_A(t) = c_A(0) \exp(-k t)$ ;  $c_A(t) = 0$  für  $t \rightarrow \infty$ , also "**nein**".  
 0. Ordnung:  $t = (1/k) [c_A(0) - c_A(t)] = (1/1) (1-0) = \mathbf{1 \text{ min}}$ .
- b) 1.Ordnung:  $t = -(1/k) \ln[c_A(t) / c_A(0)] = -(1/k) \ln[0,1 c_A(0) / c_A(0)] = \mathbf{2,303 \text{ min}}$   
 0. Ordnung:  $t = (1/k) [c_A(0) - c_A(t)] = (1/1) [c_A(0) - 0,1 c_A(0)] = \mathbf{0,9 \text{ min}}$ .
- 7) In welcher Zeit ist eine Reaktion erster Ordnung zu 99,9% abgelaufen, wenn nach 30 s die Hälfte des Ausgangsstoffs reagiert hat?
- 7) "Die Hälfte hat reagiert":  $t_{1/2} = 30 \text{ s}$ ; "99,9% reagiert":  $c_A(t) = 0,001 c_A(0)$ .  
 $k = \ln(2) / 30 = 0,02310 \text{ s}^{-1}$ ;  $t = -(1/k) \ln[c_A(t) / c_A(0)] = 298,97 \approx \mathbf{300 \text{ s}}$ .
- 8) Azomethan zerfällt in einer Reaktion erster Ordnung in Stickstoff und Ethan,  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$ . Die Geschwindigkeitskonstante ist  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Geben Sie die Partialdrücke der drei Stoffe und den Gesamtdruck nach 30 Minuten an, wenn von reinem Azomethan mit einem Druck 200 hPa ausgegangen wird.
- 9)  $p \sim c$ ; also:  $p(t) = p(0) \exp(-k t)$  für den Ausgangsstoff.  
 $30 \text{ min} = 1800 \text{ s}$ ;  $p(1800) = \mathbf{127,52 \text{ hPa}}$  (Azomethan)  
 1 mol Ausgangsstoff liefert je 1 mol Produkt;  $c(\text{Produkte}, t) = c(0) - c(t) = \mathbf{72,47 \text{ hPa}}$ .  
 Gesamtdruck = Summe der Partialdrücke =  $\mathbf{272,47 \text{ hPa}}$ .
- 10) Eine chemische Reaktion erster Ordnung  $A \rightarrow B$  hat die Halbwertszeit 47 s. Ausgehend von reinem A ist nach 59 s die Produktkonzentration  $c_B(59) = 2,3 \text{ mol/l}$  gefunden worden. Wie groß war die Anfangskonzentration  $c_A(0)$ ?
- 10)  $k = \ln(2) / 547 = 0,014748 \text{ s}^{-1}$ ;  
 $c_B(t) = c_A(0) - c_A(t) = c_A(0) \cdot [1 - \exp(-k t)]$   
 $c_A(0) = 2,3 / [1 - \exp(-k \cdot 59)] = 3,958 \approx \mathbf{4 \text{ mol/l}}$ .
- 11) Gegeben ist eine chemische Reaktion zweiter Ordnung,  $A \rightarrow \text{Produkte}$ ; das differentielle Geschwindigkeitsgesetz ist  $-dc_A/dt = k c_A^2$ .  $k = 0,02 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Nach welcher Reaktionszeit sind ausgehend von reinem A mit  $c_A(0) = 3 \text{ mol/l}$  noch 0,3 mol/l vorhanden?
- 11)  $-dc/c^2 = k dt$ ; integriert:  $1/c = kt + \text{Int.Konstante}$ ; mit der Anfangsbedingung  $t = 0$ :  $c = c(0) \Rightarrow 1/c(t) - 1/c(0) = k t$ ;  $1/(0,1 \cdot 3) - 1/3 = 3 = 0,02 t$ ;  $t = \mathbf{150 \text{ s}}$ .
- 12) Für eine chemische Reaktion erster Ordnung  $A \rightarrow B$  wurden ausgehend von reinem A mit  $c_A(0) = 1 \text{ mol/l}$  folgende Produktkonzentration gefunden:
- |                       |       |       |       |       |       |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t [min]               | 4     | 8     | 12    | 16    | 20    |
| $c_B \text{ (mol/l)}$ | 0,242 | 0,425 | 0,564 | 0,670 | 0,750 |
- Ermitteln Sie die Geschwindigkeitskonstante. (Es ist die Annahme erlaubt, dass es sich um eine sehr gute Messung handelt.)

|                |       |       |       |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 12) t          | 4     | 8     | 12    | 16    | 20    |
| c <sub>B</sub> | 0,242 | 0,425 | 0,564 | 0,670 | 0,750 |
| c <sub>A</sub> | 0,758 | 0,575 | 0,436 | 0,330 | 0,250 |

a) Weil es "sich um eine sehr gute Messung handelt": Bei 20 min liegt noch 1/4 der Ausgangsmenge vor, damit sind 20 min  $2 \cdot t_{1/2}$ !  $k = \ln(2) / 10 = \mathbf{0,0693 \text{ min}^{-1}}$ .

b) Umständlicher ist die Berechnung für jedes Datenpaar,  $k = -(1/t) \ln[c_A(t)/1]$ , und Mittelwertbildung.  $k = \{0,06927; 0,06917; 0,06918; 0,06929; 0,06931\}$ ; Mittelwert =  $0,06924 \approx 0,0692 \text{ min}^{-1}$ .

c) Ohne die Annahme "sehr gute Messung" ist eine grafische Ermittlung sinnvoll.

$\ln[c(t)] = -k t + \ln[c(0)]$ . {Tabellenkalkulation; lineare Trendlinie}

Die Regressionsgerade der Grafik  $\ln[c_A(t)]$  vs. t hat die Steigung  $-k = -0,069343$ ; {Eventuell Kontrolle: Der Achsenabschnitt ist 0,001011; dies liefert die "richtige" Anfangskonzentration  $c_A(0) = \exp(\dots) \approx 1 \text{ mol/l}$ .}

13) Ausgehend von reinem A mit einer Konzentration  $c_A(0) = 2 \text{ mol/l}$  wurden für die Reaktion  $A \rightarrow B$  folgende Konzentrationen als Funktion der Reaktionszeit gemessen:

|                                   |      |      |      |      |
|-----------------------------------|------|------|------|------|
| t[ $\text{min}$ ]                 | 10   | 20   | 30   | 40   |
| c <sub>B</sub> [ $\text{mol/l}$ ] | 1,00 | 1,50 | 1,75 | 1,88 |

Zeigen Sie - möglichst einfach - dass ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gilt.

13) 1 A liefert 1 B;  $c_A(t) = c_A(0) - c_B(t)$ .

|                |      |      |      |      |
|----------------|------|------|------|------|
| t              | 10   | 20   | 30   | 40   |
| c <sub>B</sub> | 1,00 | 1,50 | 1,75 | 1,88 |
| c <sub>A</sub> | 1,00 | 0,50 | 0,25 | 0,12 |

Innerhalb der jeweils gleichen Zeitspanne 10 min halbiert sich die vorhandene Anfangsmenge des Ausgangsstoff. Diese konstante Halbwertszeit ist typisch für eine Reaktion erster Ordnung.

14) Gasförmiger Arsenwasserstoff zersetzt sich in festes Arsen und Wasserstoff



Die Reaktion gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Es wurde zu Beginn der Gesamtdruck 1046 hPa und nach 3 Stunden der Gesamtdruck 1170 hPa gemessen. Setzen Sie ideales Verhalten der Gase voraus, das Gefäßvolumen ist konstant, das Volumen des gebildeten festen Arsens ist vernachlässigbar, die Temperatur wird konstant gehalten. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante.

14) Nach  $p V = n R T$  ist  $p \sim n$ . Wir benötigen nur Verhältnisse  $c(t) / c(0)$ ; bei konstantem Volumen kann man dafür  $n(t) / n(0)$  und bei konstanter Temperatur auch  $p(t) / p(0)$  verwenden.

Bilanz (1 AsH<sub>3</sub> bildet 3/2 H<sub>2</sub>)

Zu Beginn:  $n(\text{gesamt}) = n(\text{AsH}_3) = n_0$

nach 3 h:  $n(\text{gesamt}) = n(\text{AsH}_3) + n(\text{H}_2) = n_0 - x + 3/2 x = n_0 + 1/2 x$

Verknüpfung mit dem Druck

$n_0 = p(0) \cdot \gamma$  ( $\gamma = V/RT$ );  $n_0 + 1/2 x = p(t) \cdot \gamma$

daraus:  $x = 2 \cdot [p(t) - p(0)] \cdot \gamma = 2 (1170 - 1046) \gamma = 248 \gamma$

Wir benötigen noch die Menge von AsH<sub>3</sub> zur Zeit t:  $n_0 - x = 1046 \gamma - 248 \gamma = 798 \gamma$ .

Kinetik:  $c(t) / c(0) = 798 \gamma / 1046 \gamma = 0,763 = \exp(-k t)$

$k = -\ln(0,763) / 3 = \mathbf{0,090 \text{ h}^{-1}}$ .

15) Geben Sie einen Ausdruck für die Halbwertszeit einer Reaktion n-ter Ordnung an, n ganzzahlig  $\geq 0$ . Das differentielle Geschwindigkeitsgesetz lautet

$$-\frac{dc}{dt} = k c^n$$

Betrachten Sie getrennt die Fälle  $n = 0$ ,  $n = 1$ ,  $n \geq 2$ .

(Zusatz: Gelingt es auch, die Fälle  $n = 0, 1$  aus dem Fall  $n \geq 2$  herzuleiten?)

15)  $c$  ist jeweils die Konzentration des Ausgangsstoffs A der Reaktion  $A \rightarrow$  Produkte. Für die Verknüpfung mit Reaktionsgleichungen gilt, dass stets für diesen Stoff A der stöchiometrische Koeffizient 1 sein soll.

Zur Integration: Es kann

a) unbestimmt integriert werden; die Integrationskonstante wird dann durch die Anfangsbedingung  $c(0) = c_0$  berechnet.

b) bestimmt integriert werden; die entsprechenden Grenzen sind dann 0 und  $t$  bzw.  $c_0$  und  $c$ .

In beiden Fällen erhält man das integrierte Gesetz  $c = c(t)$  als Funktion von  $t$  mit den beiden Konstanten  $c_0$  und  $k$ .

Die Halbwertszeit wird jeweils durch  $c(t + t_{1/2}) = c(t) / 2$  definiert. Außer für die erste Ordnung gilt dabei der Anfangszeitpunkt  $t = 0$ . {Bei der ersten Ordnung ist der Anfangszeitpunkt des Intervalls irrelevant.}

{Im Folgenden stets  $c(0) = c_0$  und  $c(t) = c$ . Integrationen:  $\int_0^t \dots dt$  und  $\int_{c_0}^c \dots dc$ }

### 0. Ordnung

$-dc/dt = k c^0 = k$ ; Separation der Variablen  $-dc = -k dt$

Bestimmte Integration:  $-(c - c_0) = k t$  bzw.  $(c_0 - c) = kt$

$$t_{1/2} = (1/k) (c_0 - c_0/2) = c_0 / (2k)$$

### 1. Ordnung

$-dc/dt = k c$ ;  $-dc/c = k dt$

Bestimmte Integration:  $-\ln(c) - \ln(c_0) = k t$  oder  $\ln(c_0/c) = kt$

$$t_{1/2} = (1/k) \ln[c(0) \cdot 2/c(0)] = \ln(2) / k$$

{Hier kommt  $c_0$  nicht mehr vor!  $t_{1/2}$  ist also unabhängig von der Anfangskonzentration.}

### n. Ordnung

$-dc/dt = k c^n$ ;  $-dc/c^n = k dt$

Bestimmte Integration:  $-(c^{-n+1} - c_0^{-n+1}) / (-n+1) = kt$

$$t_{1/2} = -(1/k) \cdot [1/(1-n)] \cdot [(c_0/2)^{1-n} - c_0^{1-n}] = (1/k) \cdot [1/(1-n)] \cdot c_0^{1-n} \cdot [1 - 2^{n-1}]$$

$$\text{z.B. 2. Ordnung: } t_{1/2} = (1/k) \cdot [1/(-1)] \cdot c_0^{-1} \cdot [1 - 2] = (1/k) \cdot (1/c_0)$$

### n = 0 aus allgemeiner Formel n $\geq 2$

$$kt = [c_0^{1-0} - c^{1-0}] / (1 - 0) = (c_0 - c)$$

$$t_{1/2} = (1/k) \cdot [1/(1-0)] \cdot c_0^{1-0} \cdot [1 - 2^{0-1}] = (1/k) \cdot 1 \cdot c_0 \cdot (1/2) = c_0 / (2k)$$

{Der Fall  $n = 0$  ist auch in der allgemeinen Formel enthalten.}

### n = 1 aus allgemeiner Formel

Direktes Einsetzen von  $n=1$  ist nicht möglich, weil  $[c^{-n+1} - c_0^{-n+1}] / (1-n)$  bzw.

$[1 - 2^{n-1}] / (1-n)$  einen Ausdruck "0/0" liefern. Evtl. anders argumentiert:  $\int \frac{dc}{c}$  kann nicht

mit der "allgemeinen" Formel  $\int \frac{dc}{c^n}$  berechnet werden.

Als "formale Übung" Anwendung der Regel von l'Hospital:

$\lim[g(x) / h(x)] = \lim[g'(x) / h'(x)] = \lim[g'(x)] / \lim[h'(x)]$  - falls die entsprechenden Ableitungen und Grenzwerte existieren. {Wir bilden Grenzwerte  $n \rightarrow 1$ .}

*Geschwindigkeitsgesetz:*  $\{- [c^{-n+1} - c_0^{-n+1}] / (-n+1) = kt\}$

$$g(n) = c^{-n+1} - c_0^{-n+1}; h(n) = (1 - n);$$

mit  $\frac{d}{dx}(a^{1-x}) = -a^{1-x} \ln(a)$  erhalten wir

$$\frac{d}{dn}(c^{1-n} - c_0^{1-n}) = -c^{1-n} \ln(c) + c_0^{1-n} \ln(c_0); \lim_{n \rightarrow 1}(\dots) = -\ln(c) + \ln(c_0) = \ln(c_0/c);$$

$$\frac{d}{dn}(1-n) = -1 \text{ und } \lim_{n \rightarrow 1}(-1) = -1$$

Damit wird das Geschwindigkeitsgesetz  $kt = -\ln(c_0/c) / (-1) = \ln(c_0/c)$

{direkt erzeugte Formel für  $n=1$  reproduziert}

*Halbwertszeit:*  $\{(1/k) \cdot [1/(1-n)] \cdot c_0^{1-n} \cdot [1 - 2^{n-1}]\}$

$c_0^{1-1} = c_0^0 = 1$  kann (ohne Grenzwertbildung) gebildet werden;

$$g(n) = 1 - 2^{n-1}; h(n) = 1 - n; \frac{d}{dx}(a^{x-1}) = a^{x-1} \ln(a)$$

$$\frac{d}{dn}(1 - 2^{n-1}) = -2^{n-1} \ln(2); \lim_{n \rightarrow 1}(\dots) = -\ln(2)$$

$$\frac{d}{dn}(1-n) = -1 \text{ und } \lim_{n \rightarrow 1}(-1) = -1$$

Damit  $t_{1/2} = (1/k) \cdot -1 \cdot 1 \cdot -\ln(2) = \ln(2) / k$ .

{direkt erzeugte Formel für  $n=1$  reproduziert}