Besprechung am 17.05.2019

Übungsblatt 4

1) Quasistationarität

Die Reaktion

$2A \longrightarrow 4B + C$

Läuft über folgende Elementarreaktionen ab:

$$A \xrightarrow{k_1} B + D$$
$$B + D \xrightarrow{k_{-1}} A$$
$$B + D \xrightarrow{k_2} B + C + E$$
$$E + A \xrightarrow{k_3} 3\,B$$

Bestimmen Sie $\frac{d[\mathrm{A}]}{dt}$ unter der Annahme, dass D und E quasistationär vorliegen.

2) Matrixformulierung für kinetische Gleichungssysteme 1. Ordnung

Ein System von N gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_{11}c_1 + \cdots + k_{1N}c_N$$
$$\vdots$$
$$-\frac{dc_N}{dt} = k_{N1}c_1 + \cdots + k_{NN}c_N$$

kann äquivalent als Matrixgleichung formuliert werden:

$$\begin{pmatrix} \frac{dc_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dc_N}{dt} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -k_{11} & \cdots & -k_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ -k_{N1} & \cdots & -k_{NN} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$
$$\Rightarrow \frac{d\vec{c}}{dt} = \widehat{\boldsymbol{T}}\vec{c}$$

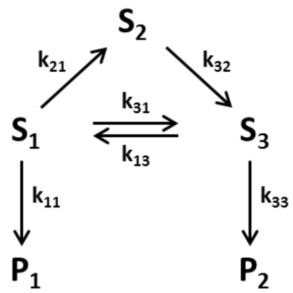
Die allgemeine Lösung des Differentialgleichungssystems lautet

$$\vec{c}(t) = \sum_{i=1}^{N} a_i \vec{f}_i(t) = \sum_{i=1}^{N} a_i\, e^{\lambda_i t}\, \vec{v}_i \quad .$$

Hier sind λ_i die Eigenwerte, $\vec{v}_i$ die Eigenvektoren der Matrix $\widehat{\boldsymbol{T}}$, und a_i Koeffizienten, die durch geeignete Wahl der Randbedingungen bestimmt werden können. Die Menge der Lösungen $\vec{f}_i(t) = e^{\lambda_i t}\, \vec{v}_i$ des Differentialgleichungssystems werden hierbei auch als Fundamentalsystem bezeichnet.

Besprechung am 17.05.2019

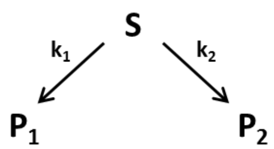
a) Stellen Sie für das folgende Reaktionsschema eine geeignete Übergangsmatrix $\hat{\boldsymbol{T}}$ für den Konzentrationsvektor $\overrightarrow{[S]} = \begin{pmatrix} [S_1] \\ [S_2] \\ [S_3] \end{pmatrix}$ auf.



b) Bestimmen Sie mit Hilfe eines Matrix Kalkulators (z.B. https://matrixcalc.org/de/vectors.html) die Eigenwerte λ_i und Eigenvektoren $\vec{v}_i$ der Matrix aus a). Verwenden Sie dazu folgende Geschwindigkeitskonstanten:

k_{11} = 1.0 s^{-1}
k_{21} = 2.0 s^{-1}
k_{31} = 3.0 s^{-1}
k_{13} = 4.0 s^{-1}
k_{32} = 5.0 s^{-1}
k_{33} = 6.0 s^{-1}

c) Bestimmen Sie für eine Parallelreaktion 1. Ordnung für das Edukt S, sowie für die Produkte P_1 und P_2 die Übergangsmatrix $\hat{\boldsymbol{T}}$, die Eigenwerte λ_i, die Eigenvektoren $\vec{v}_i$, und das zugehörige Fundamentalsystem $\vec{f}_i(t) = e^{\lambda_i t}\,\vec{v}_i$. Formulieren sie die allgemeine Lösung und bestimmen Sie unter Beachtung der Randbedingungen, die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen des Edukts und der Produkte.



Randbedingungen: $[S](t=0) = [S]_0$, $[S](t\to\infty) = 0$, $[P_1](t=0) = [P_2](t=0) = 0$

Besprechung am 17.05.2019

3) Arrhenius-Gleichung

a) Bei einer Temperaturerhöhung von 24 °C auf 49 °C verdreifacht sich die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion. Wie groß ist ihre Aktivierungsenergie?

b) Durch einen Katalysator konnte die Geschwindigkeit einer Reaktion bei 300 K um den Faktor 1000 erhöht werden. Welche Temperaturerhöhung wäre nötig, damit die unkatalysierte Reaktion (E_{A1} = 70 kJ/mol) genauso schnell abläuft wie die katalysierte Reaktion (E_{A2} = 52 kJ/mol)