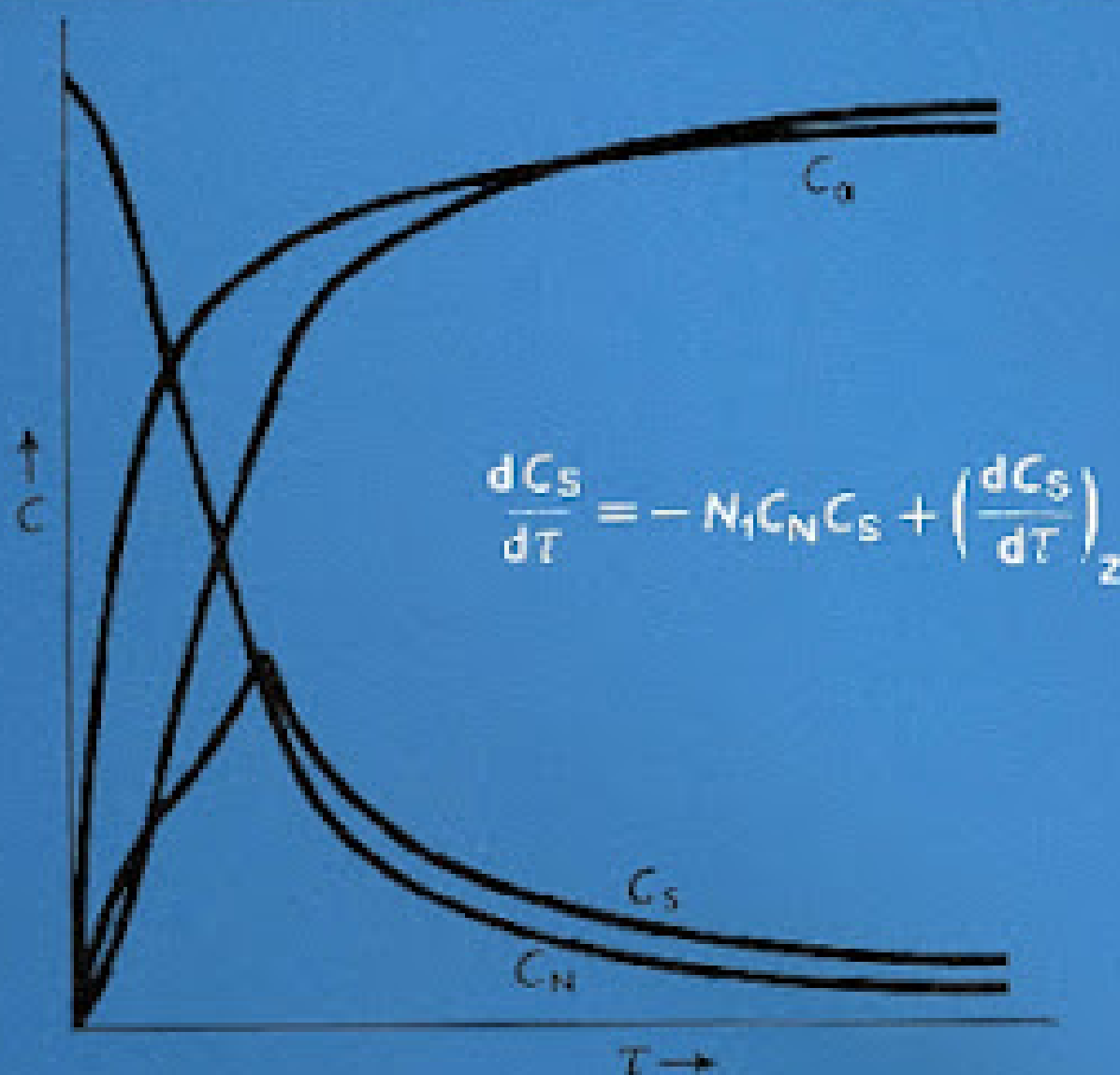


Methoden chemisch-kinetischer Berechnungen



Methoden chemisch-kinetischer Berechnungen

Von Prof. Dr. Dr. Wiss. e. h. Hans-Joachim Bittrich,
Prof. Dr. sc. nat. Detlef Haberland
und Dozent Dr. rer. nat. Gerhard Just

Unter Mitarbeit von Dozent Dr. rer. nat. H. Anderson,
Dr. sc. nat. M. Gutmann, Dr. rer. nat. S. Höring,
Dr. rer. nat. W. Treischler und Dr. rer. nat. U. Viehweger



VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE
LEIPZIG

Annotation

Für die wissenschaftliche Durchdringung chemisch-technologischer Prozesse und des Ablaufs chemischer Reaktionen werden auch mehr kinetische Aussagen benötigt. Das vorliegende Buch behandelt Methoden und Probleme der Auswertung kinetischer Messungen von chemischen Reaktionen. Bei einfachen irreversiblen Reaktionen werden besonders das Arbeiten mit dimensionslosen und der Umgang mit konzentrationsanalogen Größen vorgestellt. Bei den Grundlagen komplexer Reaktionen stehen Verfahren im Vordergrund, die z. B. mit Taschenrechnern gut zu bewältigen sind. In den weiteren Abschnitten werden teils moderne Methoden zur Auswertung komplexer Reaktionen (Matrizenrechnung, Integralgleichungen, Graphentheorie), teils das dazu notwendige Werkzeug (Analogrechen-technik, Digitalrechen-technik, Nomographie) und schließlich die Auswertung von Messungen, bei denen die Temperatur als Indikator genutzt wird, behandelt. Zahlreiche Beispiele sichern das Nachvollziehen des Stoffes, und 124 Aufgaben mit Lösungen ermöglichen das Üben.

1. Auflage

© VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979

VLN 152-915/45/79

LSV 1214

Printed in the German Democratic Republic

Gesamtherstellung: Fachbuchdruck Naumburg

Redaktionsschluß: 20. 5. 1978

Bestell-Nr.: 541 499 5

DDR 25,- M

Vorwort

Dieses Buch ist als Übungsbuch für Studenten und alle die gedacht, die sich im Rahmen wissenschaftlicher Arbeiten mit chemischer Kinetik beschäftigen. Gegenwärtig werden die Untersuchung und die Erklärung dynamischen Verhaltens auch von chemischen Systemen immer wichtiger. Das schließt eine Zunahme der Anwendung kinetischer Methoden ein. Die Analytik erlaubt eine schärfere Erfassung von Meßdaten. Die elektronische Rechentechnik hat neue Auswertungsmethoden – auch von komplexen Reaktionen – ermöglicht, während andererseits der Zugang zu Taschenrechnern oder die Anwendung der Nomographie bei Verwendung reduzierter Größen eine relativ einfache und doch genaue Auswertung am Arbeitsplatz zuläßt. Demzufolge werden vornehmlich Methoden vorgestellt und geübt. Im Zusammenhang mit der Analogrechentechnik und der Anwendung thermischer Messungen hielten wir einige Bemerkungen zum Apparativen für notwendig.

Das Anliegen des Buches ist es, den Leser in kinetische Berechnungen einzuführen bzw. bei dieser Arbeit zu unterstützen. Die Beispiele dienen dem Nachvollziehen, die 124 Aufgaben mit Lösungen dem Üben und Vertiefen. Wichtig ist die Schulung kritischen Denkens, bis zu den angegebenen Lösungen. In älteren Arbeiten findet man häufig Aussagen, die mit einer genauen Auswertemethode als falsch erkannt werden. In der neueren Literatur werden bei kinetischen Arbeiten die Originaldaten meist gar nicht mehr angegeben. Das verhindert nicht nur die Kontrolle, sondern führt auch dazu, daß Meßdaten für neue Aufgaben nicht einfach zu beschaffen sind. Alle Aufgaben in den ersten 3 Abschnitten und die meisten anderen entsprechen konkreten chemischen Reaktionen. In den weiteren Kapiteln sind naturgemäß auch simulierte Aufgaben enthalten. Das resultiert z. T. aus dem Bestreben, einen im Rahmen des Hochschulstudiums vertretbaren Schwierigkeitsgrad einzuhalten.

Die Aufgaben wurden zum großen Teil in Übungen benutzt und schon von Studenten gerechnet. Natürlich konnten nicht alle Methoden behandelt werden, so fehlen z. B. bei komplexen Reaktionen das Verfahren von *Wei* und *Prater* [74], die für Reaktionssysteme aus Schritten 1. Ordnung eine Methode zur Bestimmung der Eigenvektoren (s. Abschn. 4.) aus experimentellen Daten und der Eigenwerte aus dem Zeitverlauf angeben, das Verfahren von *Rodigin* und *Rodigina* [10], die *Laplace-Transformationen* anwenden, und das Verfahren von *Adams* und *Sheppard* [75], die die Konzentrationen in einer *Taylor-Reihe* als $F_u(t)$ entwickeln und die Ableitungen mit den Zeitgesetzen vergleichen. Weiterhin ist bei einfachen Reaktionen ein Teil der in [1] behandelten Auswerteverfahren nicht wiederholt, ebenso bei konkurrierenden Folgereaktionen, die in »Aufgaben zur technischen Chemie« [25] enthalten sind. Selbstverständlich sind die meisten Aufgaben nach althergebrachter Weise unter Ausnutzung des gesamten Wertevorrates graphisch oder rechne-

risch auswertbar. Von Umfang und Art der Behandlung gibt es eine Abgrenzung zum Arbeitsbuch 6 des Lehrwerkes Chemie. Heterogen-katalytische Reaktionen sind in den »Aufgaben zur technischen Chemie« behandelt. Die Kinetik heterogener Reaktionen und Vorgänge ist – wenn nicht Zeitgesetze erster Ordnung erhalten werden – im allgemeinen von den experimentellen Bedingungen abhängig. Ein entsprechendes Kapitel hätte den Charakter des Buches gesprengt.

Im Buch werden SI-Einheiten benutzt. Eine berechtigte Ausnahme ist bei der Angabe der Drehwinkel gemacht worden. Die Schreibweise von Größengleichungen und Maßeinheiten ist bewußt nicht einheitlich gewählt worden, weil es für eine Festlegung weder eine Begründung gibt noch in der Literatur ein einheitlicher Gebrauch anzutreffen ist. Der Leser möge sich klarmachen, daß

$$\frac{10^{-4}}{R} / \Omega^{-1} = \frac{10^{-4} R^{-1}}{\Omega^{-1}} = \frac{\Omega}{10^4 R} = 10^{-4} R^{-1} \Omega = (R^{-1} \Omega) 10^4$$

$$10^{-3} c_i / \text{mol/dm}^3 = (c_i / \text{mol dm}^{-3}) \cdot 10^3$$

$$k / 10^{-3} \text{ s}^{-1} = 10^3 k / \text{s}^{-1} = 10^3 k \text{ s} = (\text{Zahl})$$

$$k = (\text{Zahl}) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

jeweils identische Aussagen sind. Ein Schema kann nie das Nachdenken ersetzen.

Die Abschnitte 5., 7., 8. und 10. sind in Greifswald erarbeitet worden, die übrigen in Merseburg. Unser Dank für Beratungen und Diskussionen gilt den Herren *W. Pritzkow*, *K. Scherzer* und *J. Ulbricht*. Herr *Pritzkow* hat freundlicherweise in beträchtlichem Umfang experimentelle Daten zur Verfügung gestellt.

Die Autoren danken den im Titel Genannten und allen anderen, die zur Fertigstellung des Buches beigetragen haben.

H.-J. Bittrich, Merseburg

D. Haberland, Greifswald

G. Just, Merseburg

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Formelzeichen und Indizes

1.	Anwendung reduzierter Größen bei einfachen Reaktionen	11
1.1.	Dimensionslose Beziehungen in der chemischen Kinetik	11
1.2.	Einführung wichtiger Beziehungen und Definitionen	11
1.3.	Auswertung kinetischer Messungen mit reduzierten Größen aus dem Zeitverhältnis	14
	<i>Beispiele</i>	14
	<i>Aufgaben</i>	26
2.	Anwendung konzentrationsanaloger Größen	39
2.1.	Konzentrationsanaloge Größen bei irreversiblen Reaktionen	39
	<i>Beispiele</i>	41
	<i>Aufgaben</i>	45
2.2.	Konzentrationsanaloge Größen bei reversiblen Reaktionen.	50
	<i>Beispiele</i>	50
	<i>Aufgaben</i>	52
2.3.	Konzentrationsanaloge Größen bei Parallelreaktionen.	53
	<i>Beispiel.</i>	55
	<i>Aufgabe.</i>	56
3.	Anwendung reduzierter Größen bei der Berechnung komplexer Reaktionen	57
3.1.	Grundlagen	57
3.2.	Methode der Zeitverhältnisse von <i>Frost</i> und <i>Schwemer</i>	62
	<i>Beispiele</i>	64
3.3.	Einige Bemerkungen zu Parallelreaktionen zweiter und gemischter Ordnung	67

	<i>Beispiele</i>	69
	<i>Aufgaben, Folgereaktionen</i>	73
	<i>Aufgaben, Parallelreaktionen.</i>	77
	<i>Aufgaben, reversible Reaktionen</i>	80
3.4.	Polymerisationsreaktionen.	84
	<i>Beispiel.</i>	86
	<i>Aufgaben</i>	87
4.	Anwendung der Eigenwertmethode	90
	<i>Beispiel.</i>	93
	<i>Aufgaben</i>	96
5.	Auswertung kinetischer Meßdaten mittels Integralgleichungen	98
	<i>Beispiele</i>	99
	<i>Aufgaben</i>	106
6.	Anwendung der Analogrechentechnik	108
6.1.	Prinzipien der Analogrechentechnik	108
6.1.1.	Allgemeine Grundlagen	108
6.1.2.	Aufstellen von Koppelplänen	110
	<i>Beispiel</i>	111
	<i>Aufgaben</i>	112
6.1.3.	Maßstabsprobleme	113
	<i>Beispiel.</i>	114
	<i>Aufgaben</i>	115
6.1.4.	Anwendung bei einfachen Reaktionen.	116
	<i>Beispiel.</i>	117
	<i>Aufgaben</i>	119
6.2.	Anwendung bei komplexen Reaktionen	120
6.2.1.	Komplexe Reaktionen bei diskontinuierlicher und bei isothermer Reaktionsführung.	120
	<i>Beispiel</i>	120
	<i>Aufgaben</i>	127
6.2.2.	Halbkontinuierlicher Reaktor	128
	<i>Beispiel.</i>	128
	<i>Aufgabe</i>	130

6.2.3.	Nichtisotherme Reaktoren	130
	<i>Beispiel.</i>	130
	<i>Aufgabe.</i>	132
7.	Nomographische Auswertung kinetischer Meßdaten	134
7.1.	Theorie und Aufbau der Nomogramme	134
7.1.1.	Maßstabseinteilung im Parallelerdiagramm	137
7.1.2.	Maßstabseinteilung im Schrägnomogramm.	137
7.2.	Nomographische Auswertung reaktionskinetischer Messungen	138
	<i>Aufgaben</i>	139
8.	Graphentheoretische Behandlung komplexer chemischer Reaktionen	147
	<i>Beispiele</i>	149
	<i>Aufgaben</i>	160
9.	Anwendung der Digitalrechentchnik	162
	<i>Beispiele</i>	162
	<i>Aufgaben</i>	172
10.	Kinetische Auswertung thermischer Messungen	174
10.1.	Thermokinetik.	174
	<i>Beispiele</i>	176
	<i>Aufgaben</i>	179
10.2.	Differentialthermoanalyse	180
	<i>Beispiel.</i>	183
	<i>Aufgaben</i>	187
11.	Lösungen der Aufgaben	189
	Anhang	202
	Wichtige SI-Einheiten und Umrechnungsfaktoren	202
	Statistische Grundbegriffe und Formeln	203
	Graphische Darstellungen	206
	$\tau_{\max} = Fu(\kappa); c_{2(\text{red})\max} = Fu(\kappa); c_{1(\text{red})} = Fu(c_{2(\text{red})}, \kappa_2); c_{3(\text{red})\max} = Fu(\kappa_3, \kappa_2)$	
	Literatur	212
	Sachwörterverzeichnis	212

Verzeichnis der Formelzeichen und Indizes

A, B, C	Konstanten	R	Widerstand
a, b, c	Konstanten	S	Entropie
A_i	Allgemeine Bezeichnung für Komponente	T	absolute Temperatur
c_i	Konzentration	t	Zeit
C_i	Umrechnungsfaktor in Maschineneinheiten	U	Umsatz
E_A	Aktivierungsenergie	V	Volumen
F_u	Funktion von	v (Index)	Reaktionsgeschwindigkeit bei Polymerisation
FU	Formelumsatz	x	Umsatzvariable
H	Enthalpie	α	Drehwinkel
i	Bezeichnung für Komponente	α, β	Konstanten
j	Bezeichnung für Reaktionsschritt	γ	Verhältnis der Anfangs- konzentration
K	Gleichgewichtskonstante	δ	Gesamtumsatz
k	Reaktionsgeschwindig- keitskonstante	κ /Größen- einheit	spezifische Leitfähigkeit
l	Länge	κ	Verhältnis der Geschwin- digkeitskonstanten
l	kinetische Kettenlänge	λ	Meßgröße
M_i	Molmasse	ν	stöchiometrischer Koeffizient
n_i	Molmenge	ε	Extinktion
n	Reaktionsordnung	Indizes	
N, N_0	Teilchenzahlen	LM	Lösungsmittel
P	Koeffizient der quadratischen Gleichung	M	Monomeres
P_n	Polymerisationsgrad	R	Reaktion
p	Druck	Ü	Übertragung
Q	Koeffizient der quadratischen Gleichung	0	Anfangswert
Q (Index)	Wärme	∞	Wert bei unendlicher Zeit Gleichgewicht
		\neq	Aktivierungsfunktion

Andere Zeichen und anderer Gebrauch als hier angegeben folgen aus dem Text. •

1. Anwendung reduzierter Größen bei einfachen Reaktionen

1.1. Dimensionslose Beziehungen in der chemischen Kinetik

Die Verwendung von Gleichungen, die aufgrund einer zweckmäßigen Normierung nur Beziehungen zwischen Zahlen bzw. Zahlenwert besitzenden Größen enthalten, gehört aus vielerlei Gründen auch zur Arbeitsmethode in den Gebieten der physikalischen und theoretischen Chemie, der chemischen Verfahrenstechnik und der chemischen Technologie. In den Ingenieurwissenschaften und in der Physik entstanden, erweist sich das Arbeiten mit reduzierten Größen in der chemischen Kinetik als notwendig

- bei der Auswertung komplexer Reaktionen
- bei der Anwendung der Analogrechenstechnik.

Einfache irreversible Reaktionen lassen sich natürlich nach altherkömmlicher Weise auswerten, das Arbeitsprinzip läßt sich aber bei einfachen Reaktionen besser verstehen und beherrschen lernen. Es hat außerdem Vorteile wie

- Vergleichbarkeit von Konzentrations-Zeit-Diagrammen unterschiedlicher Ordnungen
- leichtere und systematischere Auswertbarkeit, vor allem bei der Verwendung von konzentrationsproportionalen Meßgrößen
- eindeutige Zusammenhänge zwischen konzentrationsproportionalen und konzentrationsanalogen Größen.

Nicht zuletzt sind reduzierte Größen vom Gebrauch alter oder neuer Einheitensysteme unabhängig. Resultate lassen sich am Ende der Aufgabe einfach in gültige SI-Einheiten umrechnen.

1.2. Einführung wichtiger Beziehungen und Definitionen

Reduzierte Konzentrationen

Konzentrationen werden durch Division durch die Anfangskonzentration des ersten Reaktanten¹⁾ dimensionslos gemacht (reduzierte Konzentration $c_{i(\text{red})}$ ²⁾).

¹⁾ Die Festlegung ist willkürlich, aber zweckmäßig, weil ein Reaktant immer vorhanden sein muß. Bei konkurrierenden Folgereaktionen, Rührkesselkaskaden und heterogenen Reaktionen können auch andere Festlegungen zweckmäßig sein.

²⁾ Reduzierte Konzentrationen werden oft, besonders, wenn die Konzentrationen selbst mit a, b, c, \dots bezeichnet werden, mit $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ abgekürzt. Wir wählen die schreibtechnisch aufwendigere Bezeichnung, da sie didaktisch-methodisch eindeutig ist.

Beispiel: $A_1 + 2A_2 \rightarrow 2A_3$

Bilanzgleichungen:

$$c_1 = c_{1(0)} - x \quad (1.1 \text{ a})$$

$$c_2 = c_{2(0)} - 2x \quad (1.2 \text{ a})$$

$$c_3 = 2x \quad (1.3 \text{ a})$$

Bilanzgleichungen mit reduzierten Konzentrationen:

$$\frac{c_1}{c_{1(0)}} = c_{1(\text{red})} = 1 - \frac{x}{c_{1(0)}} \quad (1.1 \text{ b})$$

$$\frac{c_2}{c_{1(0)}} = c_{2(\text{red})} = \frac{c_{2(0)}}{c_{1(0)}} - 2 \frac{x}{c_{1(0)}} = \gamma - 2 \frac{x}{c_{1(0)}} \quad (1.2 \text{ b})$$

$$\frac{c_3}{c_{1(0)}} = c_{3(\text{red})} = 2 \frac{x}{c_{1(0)}} \quad (1.3 \text{ b})$$

Zur Bedeutung von $x/c_{1(0)}$:

$$x = \text{Umsatzvariable} = (c_{1(0)} - c_1)/\nu_1$$

d. h. gleich der umgesetzten Menge der Komponente 1, $c_{1(0)}$ ist die eingesetzte Menge, also gilt allgemein

$$\frac{\nu_i x}{c_{1(0)}} = U \quad (\text{Umsatz der Komponente } i)$$

Damit wird

$$\begin{aligned} \text{aus Gl. (1.1 b): } c_{1(\text{red})} &= 1 - U & (1.1 \text{ c}) \\ U &= 1 - c_{1(\text{red})} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{aus Gl. (1.2 b): } c_{2(\text{red})} &= \gamma - 2U & (1.2 \text{ c}) \\ U &= \frac{\gamma - c_{2(\text{red})}}{2} \end{aligned}$$

$$\text{aus Gl. (1.3 b): } c_{3(\text{red})} = 2U \quad (1.3 \text{ c})$$

Reduzierte Zeit

Die reduzierte Zeit¹⁾ folgt zwangsläufig, wenn man in ein beliebiges Zeitgesetz reduzierte Konzentrationen einführt.²⁾

$$-\dot{c} = k \cdot c_i^n \quad (1.4)$$

$$\frac{\dot{c}}{c_{1(0)}^n} = - \frac{dc_{(\text{red})}}{c_{1(0)}^n dt} = k \cdot \frac{c_i^n}{c_{1(0)}^n} = k \cdot c_{(\text{red})}^n$$

1) Im Prinzip dürfte man eine Zahl nicht durch eine physikalische Größe, noch dazu mit dem Charakter einer Dimension, bezeichnen. Es soll aber hier das von der Thermodynamik her übliche Verfahren (T_{red} als reduzierte Temperatur) beibehalten werden.

2) Ableitungen nach der Zeit werden immer mit einem Punkt (bzw. mehreren Punkten bei höheren Ableitungen) über der abgeleiteten Größe bezeichnet.

ergibt

$$d\tau \equiv c_{1(0)}^{n-1} \cdot dt \quad (1.5a)$$

$$\tau \equiv c_{1(0)}^{n-1} k \cdot t \quad (1.5b)$$

d. h., $\tau = 0$, wenn $t = 0$ ist.

Dimensionslose Schreibweise der Zeitgesetze

Tabelle 1.1 enthält die Zeitgesetze, die integrierten Formen der Zeitgesetze und ihre Auflösung nach $c_{i(\text{red})}$ für ganzzahlige Reaktionsordnungen.

Tabelle 1.1

Zeitgesetze in reduzierter Schreibweise

$n =$	$- \dot{c}_{1(\text{red})} =$	$\tau =$	$c_{1(\text{red})} =$
0	+1	$1 - c_{1(\text{red})}$	$1 - \tau$
1	$c_{1(\text{red})}$	$-\ln c_{1(\text{red})}$	$\exp(-\tau)$
2	$c_{1(\text{red})}^2$	$(1 - c_{1(\text{red})})/c_{1(\text{red})}$	$1/(1 + \tau)$
3	$c_{1(\text{red})}^3$	$\frac{1}{2} (1 - c_{1(\text{red})}^2)/c_{1(\text{red})}^2$	$1/\sqrt{1+2\tau}$
n	$c_{1(\text{red})}^n$	$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1 - c_{1(\text{red})}^{n-1}}{c_{1(\text{red})}^{n-1}} \right]$	$1/\sqrt[n-1]{1 + (n-1)\tau}$

Quantitative Beziehungen zwischen reduzierten Größen

Aus Tabelle 1.2 folgt, daß zu jedem Wert von

$$c_{i(\text{red})} = p/q \quad (p < q, \text{ da } 0 \leq c_{i(\text{red})} \leq 1)$$

in Abhängigkeit von der Reaktionsordnung ein bestimmter Wert von τ gehört.¹⁾

Tabelle 1.2

Werte von τ für verschiedene reduzierte Konzentrationen als $Fu(n)$

$c_{i(\text{red})}$	4/5	3/4	2/3	1/2	1/3	1/4	1/5	1/10
n								
0	0,2	0,25	0,33	0,5	0,667	0,75	0,8	0,9
0,5	0,211	0,268	0,367	0,586	0,846	1,0	1,1	1,378
1	0,223	0,287	0,406	0,693	1,10	1,386	1,6	2,30
1,5	0,236	0,308	0,45	0,828	1,464	2,0	2,47	4,324
2	0,25	0,33	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	9,0
3	0,281	0,39	0,625	1,5	4,0	7,50	12,0	49,5
4	0,317	0,457	0,791	2,33	8,667	21,0	41,33	333,0
5	0,36	0,540	1,02	3,75	20,0	69,75	208,33	$2,5 \cdot 10^3$

¹⁾ Die Zeiten, zu denen $c_{i(\text{red})}$ den Wert p/q erreicht, werden mit diesem Wert gekennzeichnet, z. B. ($p = 1, q = 2$) ist gleich der Halbwertszeit usw. $\tau_{1/2}$ ist dann als »reduzierte Halbwertszeit« zu bezeichnen, $\tau_{1/4}$ als »reduzierte Viertelwertszeit« usw. Man sieht, daß die Halbwertszeit keine besondere Zeit ist.

1.3. Auswertung kinetischer Messungen mit reduzierten Größen aus dem Zeitverhältnis

Bestimmung der Reaktionsordnung

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung n kann die Methode der Zeitverhältnisse eingeführt werden. Zu einem bestimmten Verhältnis reduzierter Konzentrationen wird das Verhältnis der dazugehörigen Zeiten gebildet. Der Wert ist für eine bestimmte Reaktionsordnung charakteristisch.

Die Formel für $\tau_{p/q}$ lautet für beliebige Reaktionsordnungen außer $n = 1$

$$\tau_{p/q} = \frac{1}{n-1} \left[\left(\frac{q}{p} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (1.6)$$

und für $n = 1$

$$\tau_{p/q} = -\ln(p/q) \quad (1.7)$$

Für $c_{i(\text{red})} = (r/s)$ gilt

$$\tau_{r/s} = \frac{1}{n-1} \left[\left(\frac{s}{r} \right)^{n-1} - 1 \right] \text{ bzw. } -\ln(r/s) \quad (1.8)$$

und das Verhältnis von Gl. (1.7) zu Gl. (1.8) ergibt

$$\frac{\tau_{p/q}}{\tau_{r/s}} = \frac{(q/p)^{n-1} - 1}{(s/r)^{n-1} - 1} = \frac{q^{n-1} - p^{n-1}}{s^{n-1} - r^{n-1}} (r/p)^{n-1} \quad (1.9)$$

$$\text{bzw. } \frac{\ln(p/q)}{\ln(r/s)} \quad \text{für } n \neq 1$$

Die Gl. (1.9) gibt für jede Reaktionsordnung für jedes Verhältnis reduzierter Konzentrationen einen charakteristischen Wert.

Beispiele

B 1.1

Wie groß ist das Verhältnis der Halbwertszeit zur Drittelwertszeit einer Reaktion 2. Ordnung?

$$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}} = \frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}} \quad \begin{array}{ll} p = 1 & q = 2 \\ r = 1 & s = 3 \\ n-1 = 1 & \end{array}$$

eingesetzt in Gl. (1.9) ergibt sich

$$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}} = \frac{2-1}{3-1} = \frac{1}{2}$$

B 1.2

Wie groß ist das Verhältnis aus der Halbwertszeit zur Drittelwertszeit bei einer Reaktion 1. Ordnung?

$$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}} = \frac{\ln 0,5}{\ln 0,333} = \frac{-0,6931}{-1,0986} = 0,63$$

Tabelle 1.3 enthält eine Auswahl von charakteristischen Verhältnissen für verschiedene Reaktionsordnungen.

Tabelle 1.3

Werte der Zeitverhältnisse als $Fu(n)$

p	q	r	s	$n = 0$	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
4	5	1	2	0,4	0,371	0,321	0,285	0,25	0,187
4	5	1	3	0,333	0,249	0,20	0,161 2	0,125	0,07
3	4	1	2	0,5	0,488	0,415	0,372	0,333	0,259
3	4	1	4	0,333	0,268	0,207	0,154	0,111	0,052
3	4	1	10	0,278	0,208	0,125	0,071	0,037	$8 \cdot 10^{-3}$
2	3	1	2	0,667	0,646	0,586	0,543	0,5	0,417
1	2	1	3	0,75	0,693	0,63	0,566	0,5	0,375
1	2	1	4	0,667	0,568	0,50	0,414	0,333	0,20
1	2	1	5	0,625	0,532	0,43	0,335	0,25	0,125
1	2	1	10	0,555	0,424	0,301	0,192	0,111	0,03
1	4	1	10	0,833	0,726	0,603	0,462 5	0,333	0,15

Bei der Anwendung von Tabelle 1.3 muß berücksichtigt werden:

- das Zeitverhältnis ist so zu wählen, daß die Differenzen benachbarter Werte in Tabelle 1.3 größer sind als die experimentellen Fehler¹⁾;
- oftmals ist es günstiger, mit den reziproken Werten zu arbeiten.

Nichtstöchiometrische Anfangskonzentrationen

Hier ist die Bestimmung der Reaktionsordnung ~~im allgemeinen eindeutig~~ aus der Gleichung für ($n = 2$)

$$\tau = \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{c_{1(\text{red})} - 1 + \gamma}{c_{1(\text{red})} \cdot \gamma}$$

folgt, daß das Verhältnis von zwei τ -Werten ~~eine eindeutige Funktion von γ ist~~. Bild 1.1 zeigt die Änderung von $\tau_{3/4}/\tau_{1/2}$ und $\tau_{1/2}/\tau_{1/4}$ mit γ . Aus dem Zeitverhältnis läßt sich demnach das Verhältnis der Anfangskonzentrationen ~~ermitteln~~. Die Kurven enden bei den Werten für $n = 1$ (pseudo-erste Ordnung).

Bestimmung der Reaktionsordnung über das Verhältnis der Anfangskonzentrationen

Bei der vorher behandelten Methode werden zu einer Anfangskonzentration verschiedene p/q -Werte gewählt. Umgekehrt können zu verschiedenen Anfangskonzentrationen die Werte vorgegebener $\tau_{p/q}$ bzw. $t_{p/q}$ bestimmt werden.

Aus

$$(n - 1) \tau = c_{\text{red},(1)}^{1-n} - 1 \quad (1.10)$$

folgt für gleiche reduzierte Konzentrationen, die auf unterschiedlichen Anfangskonzentrationen beruhen,

¹⁾ Die Auswertungen kinetischer Messungen können nicht genauer sein als die experimentellen Messungen, von denen sie ausgehen. Gegebenenfalls muß die Auswertung mit einem Rechner unter Minimierung der Fehler, Anwendung des Prinzips der maximalen Wahrscheinlichkeit (maximum likelihood) usw. erfolgen.

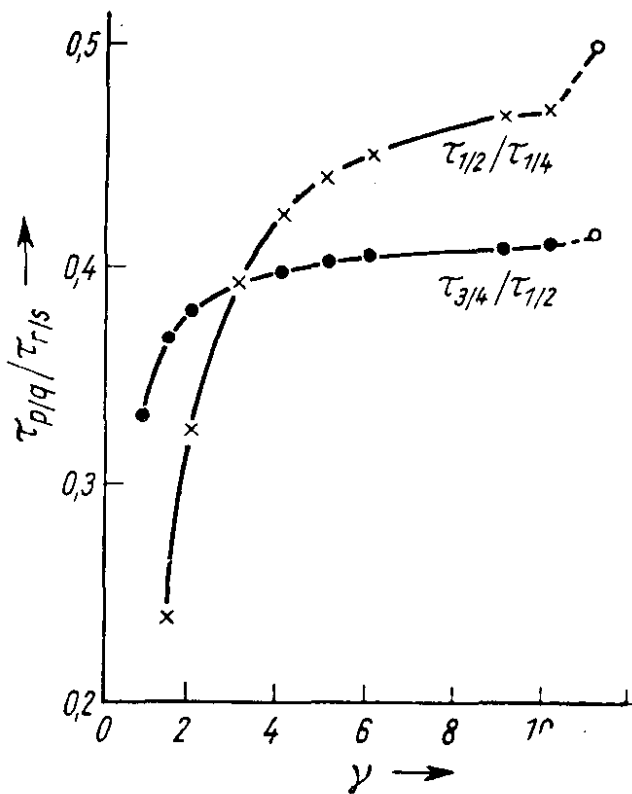


Bild 1.1 Verhältnis von τ bei verschiedenen c_{red} als Funktion des Verhältnisses der Anfangskonzentrationen (γ) ($n = 2$)

$$(n-1)k \cdot c_0^{n-1} \cdot t_{p/q} = (p/q)^{1-n} - 1 \quad (1.11)$$

$$(n-1)k \cdot (c'_0)^{n-1} \cdot t'_{p/q} = (p/q)^{1-n} - 1 \quad (1.12)$$

Division von Gl. (1.11) durch Gl. (1.12) ergibt

$$(c_0/c'_0)^{n-1} \cdot (t_{p/q}/t'_{p/q}) = 1 \quad (1.13)$$

Nach Logarithmieren folgt aus der Auflösung nach n

$$n = 1 + \frac{\lg(t'_{p/q}/t_{p/q})}{\lg(c_0/c'_0)} \quad (1.14)$$

Auf die Halbwertszeit angewandt, entspricht das der Methode von *Noyes* und *Ostwald*. Bei einer Reaktion erster Ordnung folgt aus Gl. (1.13), daß die Werte für $t_{p/q}$ nicht von c_0 abhängen.

Bestimmung der Reaktionsordnung für beliebige Zeitverhältnisse

Oft ist es nicht einfach, die in Tabelle 1.2 angegebenen p/q -Werte aus experimentellen Daten zu gewinnen. Dann kann ein beliebiges, möglichst großes Zeitverhältnis Z gewählt und aus den dazugehörigen reduzierten Konzentrationen die Reaktionsordnung ermittelt werden.

Aus Gl. (1.10) folgt für zwei beliebige τ -Werte

$$\frac{\tau}{\tau'} = \frac{t}{t'} = \frac{c_{\text{red}}^{1-n} - 1}{c_{\text{red}'}^{1-n} - 1} = Z \quad (1.15)$$

oder

$$c_{\text{red}}^{1-n} - Z c_{\text{red}'}^{1-n} = 1 - Z \quad (1.16)$$

Daraus kann man für die einzelnen Reaktionsordnungen typische Gleichungen erhalten, z. B. mit $Z = 4$

$$n = 0 \quad c_{\text{red}} - 4 c_{\text{red}'} = -3 \quad (1.17)$$

$$n = 1 \quad \ln c_{\text{red}} = 4 \ln c_{\text{red}'} \quad (1.18)$$

$$n = 2 \quad (1/c_{\text{red}}) - (4/c_{\text{red}'}) = -3 \quad (1.19)$$

$$n = 3 \quad (1/c_{\text{red}}^2) - (4/c_{\text{red}'}) = -3 \quad (1.20)$$

usw.

Beispiele

B 1.3

Aus Tabelle 1.2 folgen für $n = 0$

$$\tau = 0,8 \quad c_{\text{red}} = 1/5$$

$$\tau' = 0,2 \quad c_{\text{red}'} = 4/5$$

$$Z = 4, \text{ und mit Gl. (1.17): } 1/5 - 4 \cdot 4/5 = -3$$

Dagegen erhält man bei $n = 2$

– für die gleichen reduzierten Konzentrationen einen Wert für $Z = 16$;

– für $Z = 4$ als zugehöriges Konzentrationsverhältnis z. B. $c_{\text{red}} = 1/5$ und $c_{\text{red}'} = 1/2$;

d. h., damit ergibt Gl. (1.19) den geforderten Wert $5 - 4 \cdot 2 = -3$.

Die Z -Werte sollten also die Reaktionsordnungen eindeutig unterscheiden können. Diese Methode erfordert relativ genaue Meßwerte. Das ist allerdings bei den allgemein üblichen Verfahren der graphischen Auftragung oder der rechnerischen auch der Fall. Hier sind oftmals Vergleiche der Standardabweichungen erforderlich (z. B. bei einer Unterscheidung zwischen $n = 1$ und $n = 1,5$, so z. B. Beispiel 1.6).

B 1.4

Aufgabenstellung

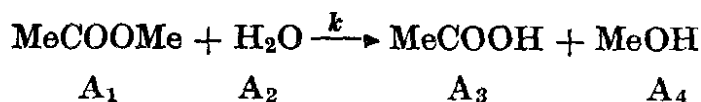
Methylacetat (MeCOOMe) wurde in wäßriger HCl -haltiger Lösung hydrolysiert. Proben von je 2 cm^3 wurden mit $0,05 \text{ m NaOH}$ titriert. Die Reaktion läuft irreversibel ab.

Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante sind zu ermitteln.

Daten

t/min	0	30	60	90	120	∞
$V_{\text{NaOH}}/\text{cm}^3$	12,70	13,81	14,73	15,52	16,31	20,22

Grundlagen der Auswertung



Bilanzgleichungen:

$$\hat{c}_1 = c_{1(0)} - x \quad (1.21) \quad c_3 = x$$

$$c_2 = c_{2(0)} - x \quad c_4 = x$$

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}} + c_{\text{MeCOOH}}$$

$$c_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}(0)}$$

$$c_{\text{MeCOOH}} = c_{\text{NaOH}} - c_{\text{NaOH}(0)} = x \quad (1.22)$$

Berechnung der reduzierten Konzentrationen:

Aus Gl. (1.21) folgt für die im Unterschuß vorhandene Komponente 1 bei vollständigem Ablauf der Reaktion ($t = \infty$)

$$c_{1(0)} - x_\infty = c_{1\infty} = 0 \quad ; \quad x_\infty = c_{1(0)} \quad (1.23)$$

Mit Gl. (1.22) wird

$$c_{1(0)} = c_{\text{NaOH}(\infty)} - c_{\text{NaOH}(0)}$$

und aus Gl. (1.21) und Gl. (1.22) folgt

$$c_1 = c_{\text{NaOH}(\infty)} - c_{\text{NaOH}(t)}$$

Damit wird

$$c_{1(\text{red})} = \frac{c_{\text{NaOH}(\infty)} - c_{\text{NaOH}(t)}}{c_{\text{NaOH}(\infty)} - c_{\text{NaOH}(0)}} \quad (1.24)$$

c_{NaOH} erhält man durch $A \cdot V_{\text{NaOH}} \text{ cm}^3$, wobei die Konstante A für alle Konzentrationen gleich ist. Damit wird aus Gl. (1.24)¹⁾

$$c_{1(\text{red})} = \frac{V_{\text{NaOH}(\infty)} - V_{\text{NaOH}(0)}}{V_{\text{NaOH}(\infty)} - V_{\text{NaOH}(t)}} \quad (1.25)$$

Berechnung von n :

Mit Gl. (1.25) erhält man folgende reduzierte Konzentrationen:

t/min	0	30	50	90	120	150	∞
$c_{1(\text{red})}$	1	0,855	0,728	0,623	0,525	0,44	0

Durch graphisches Auftragen oder Interpolation erhält man

$$t_{3/4} = 52 \text{ min} \quad t_{1/2} = 129 \text{ min}$$

Damit wird

$$\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} = \frac{k c_0^n t_{3/4}}{k c_0^n t_{1/2}} = \frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 0,404$$

¹⁾ siehe auch Abschn. 2

Aus Tabelle 1.3 folgt $n = 1$. Der genaue Wert des Verhältnisses wäre 0,414; die Unterschiede zu den anderen Reaktionen sind eindeutig. Allerdings ist die Reaktion pseudo-erster Ordnung, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante enthält also die (konstante) Konzentration des Wassers.

Berechnung von k :

Aus Tabelle 1.2 folgt

$$\tau_{0,5} = 0,693 \quad k = \frac{\tau_{1/2}}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{129 \text{ min}} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\tau_{0,75} = 0,287 \quad k = \frac{\tau_{3/4}}{t_{3/4}} = \frac{0,278}{52 \text{ min}} = 5,52 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Bemerkungen:

Das Beispiel ist in [1], Seite 42/43, nach verschiedenen anderen Methoden berechnet. Die Ergebnisse stimmen mit den dort in Tabelle 6 berechneten Werten überein. An gleicher Stelle ist die Ermittlung der wahren Geschwindigkeitskonstante unter Berücksichtigung der Wasserstoffionenkonzentration behandelt.¹⁾

Mit $k' = k \cdot c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}$

ergibt sich schließlich

$$k = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ (dm}^3/\text{mol)}^2 \text{ min}^{-1}$$

B 1.5

Aufgabenstellung

Die Chlorierung von *m*-Xylen, $m\text{-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Me}_2$, in Benzen mit Zinntetrachlorid als Katalysator wird durch Titration der entstehenden HCl verfolgt. Die Anfangskonzentrationen sind gleich. Zu bestimmen sind:

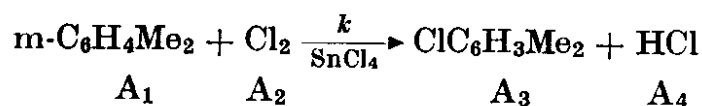
- Reaktionsordnung
- Geschwindigkeitskonstante
- die Zeit, bei der 35 % des *m*-Xylols umgesetzt sind.

Daten

t/min	0	1	2	5	7	10	20	40
$10^2 c_{\text{Cl}_2}/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	7,8	6,25	5,30	3,44	2,82	2,2	1,25	0,69

Grundlagen der Auswertung

Reaktionsgleichung:



¹⁾ Die Hydrolyse von Estern ist oft untersucht, nicht aber umfassend aufgeklärt worden. Demzufolge kommen bei der sauren Esterhydrolyse beide Zeitgesetze $\dot{x} \approx c_{\text{E}} \cdot c_{\text{H}^+}$ und $\dot{x} \approx c_{\text{E}} \cdot c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}$ in Frage. Die Kinetik allein kann zwischen beiden nicht unterscheiden

Bilanzgleichungen:

$$c_1 = c_{1(0)} - x \quad (1.26) \quad c_3 = x$$

$$c_2 = c_{2(0)} - x \quad (1.27) \quad c_4 = x$$

$$c_{1(0)} = c_{2(0)}; \quad c_1 = c_2 \quad (1.28)$$

Auswertung

Aus den Gln. (1.27) und (1.28) folgt

$$c_{1(\text{red})} = c_{2(\text{red})} = \frac{c_2}{c_{1(0)}}$$

$$c_{1(\text{red})} = 1 \quad 0,8 \quad 0,67 \quad 0,44 \quad 0,36 \quad 0,282 \quad 0,159 \quad 0,087$$

Graphisch oder durch Interpolation erhält man

$$t_{3/4} = 1,4 \text{ min} \quad t_{1/4} = 12 \text{ min}$$

$$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = \frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} = 0,116 .$$

Die Reaktionsordnung folgt aus Tabelle 1.3 zu $n = 2$.

Für $n = 2$ folgt aus Tabelle 1.2

$$\tau_{3/4} = 0,33 \quad k = \frac{\tau_{3/4}}{c_{1(0)} \cdot t_{3/4}} = \frac{0,33}{0,078 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1,4 \text{ min}} = 3,0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\tau_{1/4} = 3,0 \quad k = \frac{3,0}{0,078 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 12 \text{ min}} = 3,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Bemerkungen:

Selbstverständlich ist es auf diese Weise nicht möglich, experimentelle Schwankungen auszugleichen. Als Mittelwert kann

$$k = 3,1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

angegeben werden.

Berechnung der Zeit für $U = 35\%$:

$$U = 1 - c_{1(\text{red})} = 0,35$$

$$c_{1(\text{red})} = 0,65$$

Aus Tabelle 1.1 folgt für

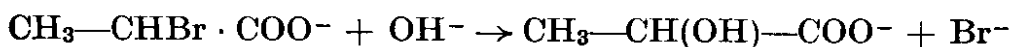
$$\tau = \frac{1 - c_{1(\text{red})}}{c_{1(\text{red})}} = \frac{0,35}{0,65} = 0,54$$

$$t_{0,54} = \frac{0,54}{k \cdot c_0} = \frac{0,54}{3,1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \cdot 0,078 \text{ mol dm}^{-3}} = 2,24 \text{ min} .$$

B 1.6

Aufgabenstellung

Die alkalische Hydrolyse von α -Brompropionsäure (BPS)



wurde bei 337,15 K in wäßriger NaOH-Lösung durchgeführt und die Bromidionenkonzentration titrimetrisch verfolgt [2]. Aus den Daten ist zu ermitteln, nach welcher Zeit 90 % der α -Brompropionsäure umgesetzt sind, wenn die Konzentration an NaOH gegenüber dem angegebenen Wert verdoppelt wird.

Daten

t/min	1,65	3,27	6,17	10,4	15,7	31,9	55,2	92,4
$c_{\text{Br}^-}/\text{mol dm}^{-3}$	0,012	0,020	0,040	0,062	0,083	0,133	0,168	0,191
$c_{\text{NaOH}(0)} = 1,07 \text{ mol/dm}^3$	$\gamma = \frac{c_{2(0)}}{c_{1(0)}} = 5,35$							
$c_{\text{BPS}(0)} = 0,2 \text{ mol/dm}^3$								

Grundlagen der Auswertung

Reaktionsgleichung (analog zur Aufgabenstellung)



Bilanzgleichungen:

$$c_1 = c_{1(0)} - x \quad c_3 = x$$

$$c_2 = c_{2(0)} - x \quad c_4 = x$$

Berechnung von $c_{i(\text{red})}$:

$$c_{1(\text{red})} = 1 - \frac{x}{c_{1(0)}} = 1 - U = 1 - \frac{c_{\text{Br}^-}}{c_{1(0)}}$$

$$c_{2(\text{red})} = \gamma - \frac{x}{c_{1(0)}} = \gamma - U = \gamma - \frac{c_{\text{Br}^-}}{c_{1(0)}}$$

$c_{1(\text{red})}$	0,94	0,90	0,8	0,69	0,585	0,335	0,16	0,045
$c_{2(\text{red})}$	5,29	5,25	5,15	5,04	4,935	4,685	4,51	4,395

Es handelt sich hier offensichtlich um eine bimolekulare Reaktion, bei der unterschiedliche Anfangskonzentrationen der Reaktanten vorliegen. Damit ist $n = 2$ zu erwarten. Aus den Daten folgt, daß der Fall »pseudoerste Ordnung« ausscheidet. In diesem Fall kann die Methode der Zeitverhältnisse für Komponente 1 analog Gl. (1.9) in Abhängigkeit von der Änderung von $c_{2(\text{red})}$ bei $\gamma = 5,35$ einen Wert von etwas mehr als 0,4 geben und sich damit nach Bild 1.1 nicht wesentlich von $n = 1$ unterscheiden, während für die zweite Komponente wegen der geringen Änderungen nichts Auswertbares erhalten wird. Zur Auswertung sind deshalb die integrierten Formen der Zeitgesetze mit ungleichen Anfangskonzentrationen zu verwenden und, falls erforderlich, analog zum bei Gl. (1.15) angewandten Verfahren zu prüfen. Für $n = 1$ folgen z. B.

$$Z = \frac{92,4 \text{ min}}{1,65 \text{ min}} = 56 \quad \text{und}$$

$$\frac{\ln 0,045}{\ln 0,94} = 50,12 .$$

Für $n = 2$ folgt

$$Z = \frac{t}{t'} = \frac{\ln c_{2(\text{red})} - \ln \gamma - \ln c_{1(\text{red})}}{\ln c'_{2(\text{red})} - \ln \gamma - \ln c'_{1(\text{red})}} = 57,2.$$

Für das Zeitgesetz einer Reaktion mit $n = 1,5$ und ungleichen Anfangskonzentrationen folgt z. B.

$$- \dot{c}_{(\text{red})} = c_{1(\text{red})} \cdot c_{2(\text{red})}^{0,5} = c_{1(\text{red})} (\gamma - 1 + c_{1(\text{red})})^{0,5}$$

Integration ergibt

$$\tau = (\gamma - 1)^{-0,5} \ln \frac{(\gamma - 1 + c_{1(\text{red})})^{0,5} - (\gamma - 1)^{0,5}}{(\gamma - 1 + c_{1(\text{red})})^{0,5} + (\gamma - 1)^{0,5}}$$

Damit wird $Z = 1,98$. Auf diese Weise dürfte die Reaktionsordnung 2 gesichert sein.

Lösung

Berechnung von k :

Aus [1] folgt für die reduzierten Formen des integrierten Zeitgesetzes für Reaktionen zweiter Ordnung

$$\tau = \frac{1}{(\gamma - 1)} \ln \frac{c_{2(\text{red})}}{\gamma \cdot c_{1(\text{red})}} \quad (1.30)$$

oder

$$\tau = \frac{1}{(\gamma - 1)} \ln \frac{c_{1(\text{red})} + \gamma - 1}{\gamma \cdot c_{1(\text{red})}}; \quad (1.31)$$

mit $\tau = ktc_{1(0)}$

wird

$$k = \frac{\text{dm}^3/\text{mol min}}{0,2 \cdot 4,35 \cdot 10,4} \ln \frac{5,04}{5,35 \cdot 0,69} = 3,44 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{mol min}.$$

Berechnung der Zeit für $U = 0,9$:

Mit den Größen

$$U = 1 - c_{1(\text{red})} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{2,14 \text{ mol/l}}{0,2 \text{ mol/l}} = 10,7$$

folgt aus Gl. (1.31)

$$\begin{aligned} t_{0,1} &= \frac{1}{(10,7 - 1) c_{1(0)} k} \ln \frac{0,1 + 10,7 - 1}{10,7 \cdot 0,1} \\ &= \frac{\text{min}}{9,7 \cdot 0,2 \cdot 3,45 \cdot 10^{-2}} \ln \frac{9,8}{1,07} \\ &= \frac{\text{min}}{0,0667} \cdot 2,2147 = 33,2 \text{ min}. \end{aligned}$$

Bei einem Verhältnis der Anfangskonzentrationen von 5,35 wäre diese Zeit

$$t_{0,1} = \frac{\text{min}}{4,35 \cdot 0,2 \cdot 3,45 \cdot 10^{-2}} \ln \frac{4,45}{0,535}$$

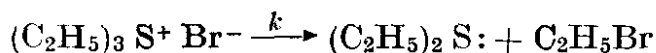
$$= \frac{\text{min}}{0,0335} \cdot 2,1183 = 63,2 \text{ min.}$$

Das bedeutet, daß der entscheidende Einfluß von dem Glied $(\gamma - 1)$ bzw. $(c_{2(0)} - c_{1(0)})$ herrührt.

B 1.7

Aufgabenstellung

Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Triethylsulfoniumbromid wurde bei 343,4 K in n-Pentanol verfolgt.



Die verbleibende Bromid-Konzentration wurde titrimetrisch nach *Volhard* mit 0,01 m AgNO_3 -Lösung (V) bestimmt. Aus den Meßwerten soll eine sichere Aussage über die Reaktionsordnung gewonnen und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bestimmt werden.

Daten

t/min	0	60	120	180	300	430	540	1380
V/cm^3	7,16	6,80	6,42	6,15	5,55	4,86	4,42	2,04

Lösung

Bestimmung der Reaktionsordnung:

Nach der Methode der Zeitverhältnisse ist zuerst die reduzierte Konzentration zu berechnen.

c_{red}	1,0	0,95	0,897	0,859	0,775	0,679	0,617	0,285
------------------	-----	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Grobschätzung:

$$t_{3/4} \approx 300 + \frac{430 - 300}{4} = 332 \text{ min}$$

$$t_{1/2} \approx 540 + 2(540 - 430) = 760 \text{ min}$$

$$t_{1/4} \approx 1380 + \frac{1380 - 540}{10} = 1420 \text{ min}$$

Dabei sind lineare Inter- bzw. Extrapolationen angenommen, was sicher bei dem Schritt von $c_{\text{red}} = 0,285$ nach $c_{\text{red}} = 0,25$ unkorrekt ist, so daß $t_{1/4}$ etwa bei 1500 — 1520 min liegt.

$$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} \approx 0,437 \quad (n \approx 1); \quad \frac{t_{3/4}}{t_{1/4}} \approx 0,22 \quad (n \approx 1);$$

$$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} \approx 0,5 \quad (n = 1)$$

Das bedeutet, daß die Sicherheit der Aussage mit steigendem Umsatz zunimmt (s. a. [1], Bild 1, S. 25).

Feinschätzung:

Die graphische Auswertung, Bild 1.2, bestätigt die Aussage $n = 1$.

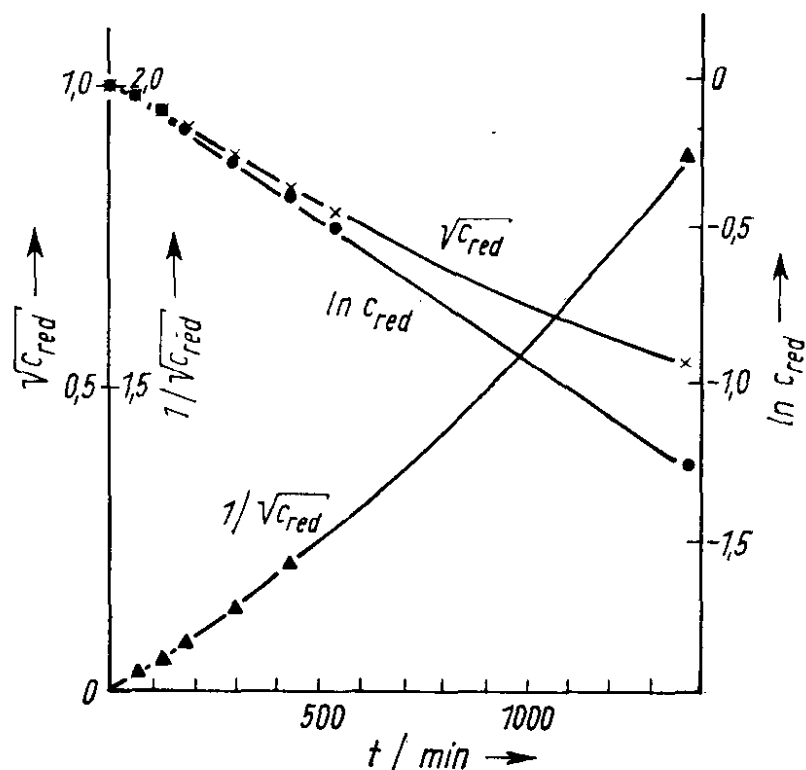


Bild 1.2 Vergleich der Auswertung des Zerfalls von Triethylsulfoniumbromid nach verschiedenen Ordnungen

-x- $n = 0,5$; -●- $n = 1,0$;
-▲- $n = 1,5$

Methode der beliebigen Zeitverhältnisse:

Es ist nicht zweckmäßig, diese Methode bei kleinem Umsatz anzuwenden.¹⁾ Deshalb soll

$$\frac{t}{t'} = Z = \frac{1380 \text{ min}}{300 \text{ min}} = 4,6$$

gewählt werden. Damit erhält man die Werte der Tabelle 1.4. Daraus folgt, daß $n = 1$ und $n = 1,5$ gleich wahrscheinlich sind, am ehesten aber $n = 0,5$ sein sollte.

Tabelle 1.4

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung beim Zerfall von Triethylsulfoniumbromid nach der Methode der beliebigen Zeitverhältnisse

n	$Fu(c_{red})$	Sollwert	% Abweichung
0	-3,28	-3,6	8,9
0,5	-3,52	-3,6	2,3
1	4,92	4,6	6,96
1,5	+3,352	-3,6	6,94
2	-2,43	-3,6	33,3

¹⁾ Prüfen Sie dies nach, indem Sie $t = 60 \text{ min}$ und $t = 1380 \text{ min}$ wählen.

Rechnerische Auswertung:

Um eine begründete Aussage zu erhalten, ist eine Ausgleichsrechnung mit Fehlerangabe erforderlich. Dabei erhält man

Reaktionsordnung	Korrelationskoeffizient	Standardabweichung
0,5	0,99654	3,4 %
1,0	0,99987	0,66 %
1,5	0,99547	8,4 %
2,0	0,98564	15,8 %

Damit wird

$$k = (9,12 \pm 0,06) \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

Bemerkungen:

An diesem Beispiel wird gezeigt, daß für eine exakte Auswertung exakte Meßergebnisse über einen größeren Umsatzbereich vorhanden sein müssen. Die Methode der Zeitverhältnisse ausgehend von bestimmten reduzierten Konzentrationen ist offensichtlich die bequemste und relativ sicherste Methode zur Ermittlung der Reaktionsordnung. Bei kleinem Umsatz ist bestenfalls eine differentielle Methode mit Überschuß anderer Komponenten als Bestimmungsmethode für die Reaktionsordnung verwendbar. Die Messungen müssen entsprechend angelegt werden.

B 1.8

Aufgabenstellung

Bei einer Reaktion 2. Ordnung wird ein Umsatz von 75 % in 78 min erreicht, wenn die Anfangskonzentrationen der Reaktanten $0,36 \text{ mol dm}^{-3}$ betragen.

Wie lange dauert es, bis die Konzentration noch $0,24 \text{ mol dm}^{-3}$ beträgt?

Wie ändert sich diese Zeit, wenn die Anfangskonzentration einer Komponente verdoppelt wird?

Lösung

Berechnung von τ aus Tabelle 1.1:

$$U = 0,75 = 1 - c_{\text{red}} \quad c_{\text{red}} = 0,25$$

$$\tau = \frac{1 - c_{\text{red}}}{c_{\text{red}}} = \frac{U}{1 - U} = \frac{0,75}{0,25} = 3$$

Berechnung von k :

$$k = \frac{\tau}{c_{1(0)} \cdot t} = \frac{3}{0,36 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 78 \text{ min}} = 0,107 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Berechnung der Zeit:

$$c_{\text{red}} = \frac{0,24 \text{ mol dm}^{-3}}{0,36 \text{ mol dm}^{-3}} = \frac{2}{3}$$

$$\tau = \frac{1}{\frac{2}{3}} = \frac{3}{2}$$

$$t = \frac{1}{2k c_{1(0)}} = 13 \text{ min}$$

Verdopplung einer Anfangskonzentration ($c_{2(0)} = 0,72 \text{ mol dm}^{-3}$):

$$\gamma = \frac{c_{2(0)}}{c_{1(0)}} = 2$$

$$\tau = \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{c_{1(\text{red})} + \gamma - 1}{\gamma \cdot c_{1(\text{red})}} = \ln \frac{5/3}{2 \cdot 2/3} = \ln \frac{5}{4} = 0,223$$

Berechnung der Zeit:

(Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bleibt unverändert)

$$t = \frac{\tau}{k \cdot c_{1(0)}} = \frac{0,223}{0,107} \frac{\text{mol min}}{\text{dm}^3} \frac{1}{0,36} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} = 5,8 \text{ min}$$

Aufgaben

A 1.1

Die Hydrolyse von Methylacetat wurde bei 298,15 K in einer wäßrigen Lösung mit 0,1 m HCl als Katalysator untersucht (*Griffith, Lewis*). Die Anfangskonzentration des Esters betrug 0,7013 mol/dm³, die des Wassers 52,19 mol/dm³.

Daten

t/min	200	280	445	620	1 515	1 705
x_{Ester}	0,084 55	0,117 1	0,172 7	0,231 1	0,429 9	0,458 8

Zu berechnen sind

- die reduzierten Konzentrationen des Esters
- die Reaktionsordnung
- die Geschwindigkeitskonstante
- der Umsatz des Esters nach einer Stunde bei Verdopplung der Anfangskonzentration des Esters.

Die Rückreaktion kann vernachlässigt werden, ebenso die Änderung der Konzentration des Wassers.

A 1.2

Die Hydrolyse von Methylacetat wurde bei 298 K in Aceton als Lösungsmittel untersucht (*Friedman, Elmore*).

Wasser wurde in Form von 8,4 m H₂SO₄ zugegeben. Die Anfangskonzentrationen betragen

$$c_{\text{Ester}(0)} = 2,511 \text{ mol/dm}^3; \quad c_{\text{H}_2\text{O}(0)} = 0,993 \text{ mol/dm}^3.$$

Daten

<i>t/h</i>	1	2	3	4
Ester	0,1379	0,2611	0,3589	0,4177

Zu berechnen sind

- die reduzierten Konzentrationen beider Komponenten unter Vertauschung der Indizierung
- die Teilordnungen
- die Gesamtordnung
- die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
- der Umsatz nach 8 Stunden, wenn beide Anfangskonzentrationen 1 mol/dm^3 betragen.

A 1.3

Die Zersetzung von Phenyldiazoniumchlorid wurde bei 323,15 K durch die Messung des Volumens des entstehenden Stickstoffs gemessen (*Crosley, Kienle, Benbrook, 1940*).

Die Volumina sind auf einen äußeren Druck von 101,325 kPa bezogen.

Daten

<i>t/min</i>	6	8	12	16	20	26	30	∞
$\text{cm}^3 \text{ N}_2$	19	24	32,4	38,5	43	48,5	50,5	58,4

Zu bestimmen sind

- die Reaktionsordnung
- die Geschwindigkeitskonstante
- die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion.

A 1.4

Eine Reaktion 1. Ordnung wurde thermokinetisch verfolgt. Die auftretende Wärme wurde durch elektrische Kühlung kompensiert. Der Kühlstrom wurde in Form von Impulsen zugeführt. Diese sind der Reaktionsenthalpie und damit der Konzentration proportional.

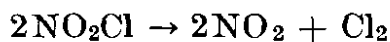
Wie groß ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante?

Daten

Zeitintervall/s	0—20	20—40	40—60	60—80	80—100	100— ∞
Impulszahl	181	149	121	100	81	368

A 1.5

Die thermische Zersetzung von Nitrylchlorid, NO_2Cl , verläuft nach der stöchiometrischen Gleichung



Die Reaktion kann durch Messung des Druckanstieges in einem geschlossenen Gefäß oder durch Messung der Lichtmenge, die durch NO_2 absorbiert wird, verfolgt werden. Bei 443,15 K wurde die Konzentration von NO_2 als Funktion der Zeit gemessen.

Bestimmen Sie Reaktionsordnung und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante!

Überlegen Sie, ob die Ergebnisse mit der Theorie monomolekularer Reaktionen übereinstimmen!

Daten

t/s	0	150	300	450	600	750	900
$c_{\text{NO}_2}/10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	0	0,189	0,360	0,519	0,661	0,780	0,899

$$c_{\text{NO}_2\text{Cl}(0)} = 1,99 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

A 1.6

Die Zersetzung von Distickstoffpentoxid, N_2O_5 , wurde von *Daniels* und *Johnston* (1921) bei 308,15 K kontinuierlich durch Messung des Partialdrucks von N_2O_5 verfolgt. Aus den Meßdaten sind die reduzierten Konzentrationen zu berechnen, die Dreiviertelwertszeit, die Halbwertszeit und daraus die Reaktionsordnung.

Ermitteln Sie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei jedem Meßwert, bilden Sie den Mittelwert und vergleichen Sie ihn mit dem bei $t_{1/2}$ und $t_{3/4}$ berechneten Wert!

Daten

t/min	0	20	40	60	80	100	120	140
$p_{\text{N}_2\text{O}_5}/10^5 \text{ Pa}$	0,381	0,324	0,2766	0,235	0,2027	0,1723	0,148	0,1256

A 1.7

In einer Pechblende wurden 51,16 % Uran und 2,492 % Blei gefunden. Eine Bestimmung der Atommasse des Bleis ergab, daß 93 % des Bleis als ^{206}Pb vorlagen und aus dem Zerfall des Urans stammten. Die Zerfallskonstante des Urans beträgt $4,89 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1}$.

In wieviel Jahren konnte sich dieser Bleigehalt bilden?

A 1.8

Bei der Zersetzung von H_2O_2 in alkalischer Lösung wurden bei 313,15 K durch Titration mit einer Kaliumpermanganatlösung folgende Werte gefunden [3]:

Daten

t/s	0	3000	4500	6000	7500	9000	12000
$c_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{mol dm}^{-3}$	0,157	0,12	0,108	0,098	0,0875	0,08	0,066

Berechnen Sie

- die Zeiten für $U = 0,25$ und $U = 0,5$
- die Reaktionsordnung
- die Geschwindigkeitskonstante.

A 1.9

Die gleiche Reaktion wurde bei 303,15 K in einer H₂O/EtOH-Lösung durch acidimetrische Titration verfolgt (Smith, Levenson, 1939). Die Anfangskonzentrationen waren gleich.

Daten

t/min	0	20	40	60	80
$c_{\text{OH}^-}/\text{mol dm}^{-3}$	0,05	0,03	0,022	0,0167	0,0135

Zu berechnen sind die Halbwertszeit, die Viertelwertszeit (in s) und die Geschwindigkeitskonstante.

A 1.10

Bei einer irreversiblen Reaktion eines Säurechlorids (A₁) mit einem Alkohol (A₂) wurde der Konzentrationsverlauf der Reaktanten gaschromatographisch verfolgt. Grundlage für die Auswertung sind die Peakflächenverhältnisse (Fläche₁:Fläche₂) = Y in Abhängigkeit von der Zeit.

Daten

Y	2,0	2,102	2,210	2,323	2,443	2,568	3,297
t/min	0	1	2	3	4	5	10

Die eingesetzten Mengen waren 2 mol A₁ und 1 mol A₂, die Molvolumina betragen $V_{01} = 71 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $V_{02} = 58 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Die Reaktion ist 2. Ordnung. Zu bestimmen ist die Geschwindigkeitskonstante!

A 1.11

Nitrobenzoesäureethylester wurde bei 288,35 K in einer wäßrigen Acetonlösung ($x_{\text{Ac}} = 0,14$) mit NaOH verseift. Dazu wurden 5,0 cm³ einer 0,1 m NaOH-Lösung in einem dünnwandigen Glasgefäß eingeschmolzen und in ein Gefäß mit 5,0 cm³ einer 0,1 m p-Nitrobenzoesäureethylester-Lösung gebracht. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichtes wurde das innere Gefäß zerbrochen, schnell gerührt, und nach der Reaktionszeit der Inhalt des größeren Gefäßes in 10 cm³ einer 0,1 m HCl-Lösung gebracht, die mit 0,1 m NaOH-Lösung zurücktitriert wurde [23].

Daten

t/s	0	120	180	240	330	530	600
cm ³ NaOH	5	6,65	7,09	7,44	7,91	8,45	8,52

Zu bestimmen sind

- die Reaktionsordnung
- die Geschwindigkeitskonstante
- die Halbwertszeit und die Zeit für $U = 0,1$.

Warum wird dieses relativ umständliche experimentelle Verfahren gewählt?

A 1.12

Die Reaktion von n-Pentylfluorid (n-PF) mit Natriumethanolat (NaEt)



wurde bei 397,15 K in 99,9 % Ethanol (Siedetemperatur 351,15 K) im Bombenrohr gemessen [4]. Sie verläuft nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung.

Die Reaktion wurde durch Zufügen von 0,37 m HCl-Lösung und Zurücktitrieren mit NaOH verfolgt. In jedem Gefäß befanden sich bei 293 K 4,07 cm³ Reaktionsmischung. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf den Verbrauch (in cm³) von 0,37 m HCl pro 4,07 cm³ Reaktionsmischung. Die Anfangskonzentrationen wurden gesondert bestimmt:

$$c_{n\text{-PF}(0)} = 0,539 \text{ mol/dm}^3; \quad c_{\text{NaEt}(0)} = 0,432 \text{ mol/dm}^3$$

Daten

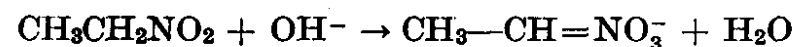
$t/10^4 \text{ s}$	0	1,59	3,30	5,14	8,16	10,25	13,04	17,33
cm ³ NaEt	5,93	5,47	5,07	4,68	4,17	3,88	3,63	3,26

Zu bestimmen sind

- die für die Auswertung benötigten Angaben über n-Pentylfluorid
- die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ohne Berücksichtigung der Ausdehnung des Lösungsmittels
- die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Berücksichtigung der Ausdehnung des Lösungsmittels, wenn der Ausdehnungskoeffizient von Ethanol $140 \cdot 10^5 \text{ K}^{-1}$ beträgt.

A 1.13

Die Deprotonierung von Nitroethan



verläuft irreversibel nach 2. Ordnung. Von 0,004 mol/dm³ Nitroethan ist die Hälfte nach 10938 s umgesetzt, wenn die Hydroxidionenkonzentration 0,005 mol/dm³ beträgt.

Wie groß ist bei dieser Zeit die Hydroxidionenkonzentration? Nach welcher Zeit beträgt sie $25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$?

Berechnen Sie als erstes die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante!

A 1.14

Die Umsetzung von Na-Dichlorphenolat (1) mit Na-Chloracetat (2) in wässriger

Lösung verläuft als Reaktion 2. Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt bei 373,15 K

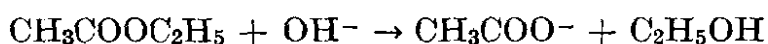
$$k = 0,0208 \text{ dm}^3/\text{mol min.}$$

Welche Reaktionszeit vergeht, bis in einer Lösung mit $2,2 \text{ mol/dm}^3$ Na-Dichlorphenolat und $2,4 \text{ mol/dm}^3$ Na-Chloracetat 98 % des Dichlorphenols umgesetzt sind?

Wie ändert sich diese Zeit, wenn die Anfangskonzentration des Na-Chloracetats verdoppelt wird?

A 1.15

Die alkalische Hydrolyse von Ethylacetat



wurde bei 25°C oszilometrisch verfolgt. Aus dem Vergleich von Eich- und Meßkurven ergaben sich bei gleichen Anfangskonzentrationen von $0,025 \text{ mol/dm}^3$ folgende

Daten

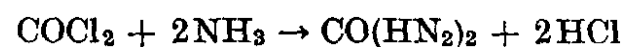
t/min	0,9	1,9	2,1	2,9	4,3	5,9	7,8	10,1	13,0	14
$10^2 c_{\text{MeCOOEt}}/\text{mol dm}^{-3}$	2,2	2,0	1,9	1,7	1,5	1,3	1,2	1,0	0,9	0,8

Zu bestimmen sind die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante, bezogen auf die Zeiteinheit Sekunde.

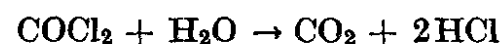
Nach welcher Zeit ist das Acetat völlig umgesetzt ($U = 0,999$), wenn die Anfangskonzentration der Hydroxid-Ionen auf das Fünffache erhöht wird?

A 1.16

Eine mit Phosgen (COCl_2) vergiftete Atmosphäre kann in Gegenwart von Wasserdampf durch Ammoniak entgiftet werden



Mit Wasser reagiert Phosgen wesentlich langsamer nach



Berechnen Sie an Hand der in Tabelle 1.5 enthaltenen Meßwerte die Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten.

Hinweise: 1. Die Umrechnung von ppm kann mit Hilfe der Idealgasgleichung erfolgen ($1 \text{ ppm} = 10^{-4} \text{ Vol.-%}$).

2. Die Meßwerte werden erst bei längeren Reaktionszeiten signifikant.

3. Berücksichtigen Sie, daß die Aufgabe nicht unter »Parallelreaktionen« aufgeführt ist.

A 1.17

Ammoniumrhodanid, NH_4CNS (1), wandelt sich in wäßriger Lösung in Thioharnstoff ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (2) um, wobei sich nach längerer Zeit ein Gleichgewicht einstellt.

Tabelle 1.5

Prozentualer Anteil von Phosgen gegenüber der Ausgangskonzentration

$c_{\text{Phosgen}}/\text{ppm}$	12,5	12,5	12,5	
$c_{\text{NH}_3}/\text{ppm}$	—	100	100	
$c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{V})/\text{ppm}$	20 000	7000	20 000	t/h
	100	100	100	0
	94	94	90	0,5
	80	88	82	1
		80	72	2
	70	63	56	4
		53	46	6
	56	40	34	10
	48	29	24	16
	42	22	18	22

Beide Reaktionsschritte sind 1. Ordnung. Die Umwandlung ergibt nach einer Minute von (1) ausgehend 0,34 % Thioharnstoff, von (2) ausgehend 1,22 % Ammoniumrhodanid.

Wie groß sind die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionsschritte?

Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante?

Nach welcher Zeit werden die Gleichgewichtskonzentrationen bis auf $\Delta c_{i(\text{red})} = 0,001$ erreicht?

A 1.18

Das Isomerisierungsgleichgewicht von cis-trans-Deuteroethen ($\text{CHD}=\text{CHD}$) hat eine Gleichgewichtsumsatzvariable $x = 1/2c_0$.

Bei 794,15 K wurde die prozentuale Umsetzung der cis-Verbindung verfolgt. Bestimmen Sie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in s als Zeiteinheit!

Daten

t/min	7,0	9,0	11,0	13,0	16,0	20,0
% cis $\text{CHD}=\text{CHD}$	6,1	8,0	9,3	11,4	13,3	15,7

A 1.19

Die Acetolyse von 4-Octyltosylat (A_1) wurde bei 3 Temperaturen durch analytische Bestimmung von A_1 verfolgt [12]. Aus den Meßwerten sind zu ermitteln:

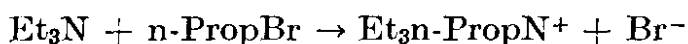
- die Reaktionsordnung
- die Geschwindigkeitskonstanten
- die Aktivierungsenergie
- die Aktivierungsenthalpie
- die Aktivierungsentropie.

Daten

	t/min		
c_{red}	338,15 K	343,15 K	348,15 K
0,316	318,3	197,4	108,7
0,178	473,9	295,7	159,1

A 1.20

Die Reaktion vom *Menschutkin*-Typ



wurde bei 412,55 K von *Hinshelwood* und *Ma* [27] nach der Ampullenmethode untersucht. Eingeschmolzen wurden gleiche Volumina 0,2 m Lösungen jeder Komponente in Benzol. Die Bromidionenkonzentration wurde titrimetrisch bestimmt.

Zu bestimmen sind

- die Reaktionsordnung
- die Geschwindigkeitskonstante.

Nach welcher Zeit ist die Hälfte des Triethylamins (Et_3N) umgesetzt?

Daten

t/min	13	34	59	120
$c_{\text{Br}^-}/\text{mol dm}^{-3}$	0,011 2	0,025 7	0,036 7	0,055 2

A 1.21

Beim Zerfall von Azoethan wurde die Abnahme der Azoethankonzentration kontinuierlich gaschromatographisch verfolgt, wobei zwischen Konzentration und Peakhöhe h ein linearer Zusammenhang

$$c \sim h$$

besteht. h ändert sich dabei sowohl durch die Reaktion als auch durch die jeweilige Probenahme. Dieser zweite Effekt wird über

$$\ln h_{j+1} - 2j \ln(1-f) = \ln h_{j+1(\text{eff.})}$$

korrigiert, wobei f ein Korrekturfaktor und h_{eff} der reale Wert ist. Der Gesamtdruck wird konstant bei 6 665 Pa gehalten.

Zu berechnen sind

- die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
- die Aktivierungsenergie.

Daten

$T = 518,15 \text{ K}$	$f = 0,0464$						
t/min	20	40	60	100	140	160	220
h_{AE}/cm	29,46	36,3	23,35	18,6	15,18	13,65	9,95
j	1	2	3	5	7	8	11
$T = 528,15 \text{ K}$	$f = 0,0473$						
t/min	20	40	80	150			
h_{AE}/cm	14,58	12,91	9,9	6,51			
j	1	2	4	7			

$$T = 538,15 \text{ K} \quad f = 0,0481$$

t/min	12	24	36	42	54
h_{AE}/cm	28,13	22,2	17,52	14,04	11,16
j	1	3	5	7	9

$$T = 548,15 \text{ K} \quad f = 0,049$$

t/min	5	10	20	25	30
h_{AE}/cm	29,78	26,08	19,86	16,98	14,9
j	1	2	4	5	6

A 1.22

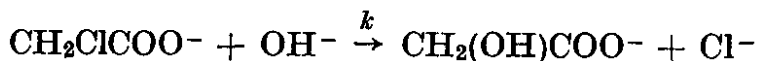
Der in Aufgabe 1.21 behandelte Zerfall von Azoethan wurde bei 535,15 K in Abhängigkeit vom Druck gemessen. Aus den Daten ist gemäß der Theorie monomolekularer Reaktionen [1] von *Lindemann-Hinshelwood* die Geschwindigkeitskonstante im Hochdruckbereich k_{∞} zu bestimmen.

Daten

p/Pa	2666	5332	6665	9331	9997,5
$10^{-5} k/\text{s}^{-1}$	2,46	3,595	4,645	4,784	5,562

A 1.23

Die Hydrolyse von Monochloracetationen (A_2) wurde in alkalischer Lösung untersucht.



Lösungen von je $0,2 \text{ mol/dm}^3 A_2$ und $0,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ (A_1) wurden in aliquoten Teilen gemischt und je $2 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$ von der Reaktionsmischung in Ampullen sofort auf Reaktionstemperatur von 353,15 K gebracht. Nach entsprechender Zeit wurde die Reaktion durch Einfrieren unterbrochen, die geöffneten Ampullen in 25 ml bidestilliertes Wasser gegeben, die Hydroxidionen mit 0,1 m HNO_3 und die Chloridionen argentometrisch nach *Mohr* mit 0,1 m AgNO_3 -Lösung gegen Phenolphthalein titriert. Die genaue Bestimmung der Anfangskonzentrationen ergab für $c_{2(0)} = 0,0940 \text{ mol/dm}^3$. Außerdem verbraucht das unreaktierte Gemisch bei der Analyse $3 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3$ 0,1 m AgNO_3 -Lösung. Nebenreaktionen finden nicht statt. Aus den Meßwerten (Mittelwerte) sind zu bestimmen:

- $t_{3/4}$ und $t_{1/2}$
- die Reaktionsordnung
- die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Daten

t/min	20	50	95	145	190	265	325	420
10^{-3} dm^3 0,1 m HNO_3	1,79	1,69	1,55	1,39	1,30	1,15	1,06	0,93
10^{-3} dm^3 0,1 m AgNO_3	0,11	0,24	0,38	0,53	0,64	0,79	0,87	0,99

A 1.24

A 1.24/1

Die Addition von 2,4-Dinitrobenzolsulfonylchlorid (A_1) an Hexen-(1) (A_2) wurde bei 303,15 K titrimetrisch verfolgt [14]. Dabei wird die nicht verbrauchte Menge an A_1 nach Umsetzung mit NaI über das dabei freigesetzte Iod zurücktitriert. Die Bestimmungen erfolgen in jeweils 10^{-3} dm^3 der Reaktionslösung. Die Anfangskonzentrationen waren gleich und betragen $0,0891 \text{ mol/dm}^3$.

Bestimmen Sie aus den angegebenen Daten

- die Reaktionsordnung
- die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Daten

t/min	20	40	50	80	100	120	140	160	180
10^{-3} dm^3 0,1m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.	8,25	7,40	6,65	5,90	5,45	5,0	4,6	4,3	3,95

A 1.24/2

Die gleiche Reaktion wurde bei einem Verhältnis der Anfangskonzentrationen $\gamma = 2,0$, wobei $c_{1(0)} = 0,0594 \text{ mol/dm}^3$ beträgt, untersucht [14].

Wie ändern sich dadurch Reaktionsordnung, Dreiviertel- und Halbwertszeit und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gegenüber dem Fall gleicher Anfangskonzentrationen?

Daten

t/min	10	20	40	50	70	80	130
10^{-3} dm^3 0,1m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.	5,65	5,25	4,40	4,10	3,45	3,10	2,20

A 1.25

Die *Diels-Alder*-Reaktion von Cyclopentadien (A_1) mit Acrolein (A_2) wurde bei 308,15 K in Dioxan untersucht [13]. Durch einen Überschuß an Acrolein — allgemein an A_2 — und eine nicht zu große Anfangskonzentration an Cyclopentadien kann dessen Homodimerisierung unterdrückt werden. Die Konzentrationsänderungen wurden gaschromatographisch verfolgt. Die Konzentration ergibt sich aus den Peakflächen F_i in willkürlichen Einheiten, Flächenfaktoren f_i und aus einem Proportionalitätsfaktor, der u. a. die Einwaage an Standardsubstanz enthält.

$$c_i = f_i^{\text{ST}} \cdot \frac{F_i}{F_{\text{ST}}} \cdot \alpha_i$$

Standardsubstanzen waren für A_1 n-Nonan, für A_2 n-Decan. Aus den angegebenen Daten ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Sekunden zu bestimmen.

Daten

t/min	5	12	20	40	60	90	105
F_1	351	288	223	151	65	30	22
F_2	1070	1080	1004	1232	972	1034	1088
$F_n C_9$	207	212	214	288	238	276	371
$F_n C_{10}$	368	390	394	515	432	478	478

$$f_1 = 1,006 \quad f_2 = 1,119 \quad \alpha_1 = 0,407 \quad \alpha_2 = 1,036$$

$$c_{1(0)} = 0,935 \text{ mol dm}^{-3} \quad c_{2(0)} = 3,252 \text{ mol dm}^{-3}$$

A 1.26

A 1.26/1

Die Oxydation von β -Chlorethylpropylsulfid (A_1) mit N_2O_4 (A_2) wurde bei 263,15 K in Chloroform gemessen [15]. Bei einem Anfangsmolverhältnis $A_1:A_2$ von 1:3 wurden die nachfolgenden Daten gefunden. Bestimmen Sie daraus die Reaktionsordnung und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Daten

t/min	0	10	20	30	40	50
$c_1/\text{mol dm}^{-3}$	0,05	0,034	0,025	0,018	0,014	0,0097

Bei anderen Anfangsmolverhältnissen wurden folgende Ergebnisse gefunden:

$$c_{1(0)}:c_{2(0)} = 1:3,5 \quad t_{1/2(1)} = 864 \text{ s}; \quad U = 0,9 \quad t_{0,1} = 2871 \text{ s}$$

$$= 1:5 \quad = 432,2 \text{ s}; \quad = 1439 \text{ s}$$

Welche Schlußfolgerungen ergeben sich daraus für die Reaktionsordnung und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante?

A 1.26/2

Für β -Chlorethyl-tert.-butylsulfid (A_1) wurden bei 273,15 K und einem Anfangsmolverhältnis von 1:3,5 folgende Angaben gefunden [15]:

Daten

t/min	0	10	20	30	40	50
$c_1/\text{mol dm}^{-3}$	0,5	0,0375	0,0282	0,0228	0,0157	0,0125

Für andere Molverhältnisse ergeben sich folgende Werte:

$$c_{1(0)}:c_{2(0)} = 1:2,5; \quad t_{1/2(1)} = 2950 \text{ s}; \quad U = 0,9; \quad t_{0,1} = 163,3 \text{ min}$$

$$= 1:5 \quad = 816 \text{ s} \quad = 45,15 \text{ min}$$

Behandeln Sie die Angaben wie in A 1.26/1!

A 1.27

Die Oxydation von β -Chlorethylpropylsulfid (A_1) mit N_2O_4 wurde bei 293,15 K bei aquimolaren Anfangskonzentrationen untersucht [15].

Ermitteln Sie aus den Meßwerten

- $t_{1/2}$ und $t_{1/4}$
- aus dem Verhältnis beider die Reaktionsordnung
- die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Daten

t/min	0	5	10	15	20	25	30
$c_1/\text{mol dm}^{-3}$	0,1	0,0484	0,0356	0,030	0,0273	0,0245	0,0211

A 1.28

Die Hydrolyse von Methylchlorid in Wasser wurde bei 313,26 K in zugeschmolzenen Glasampullen ohne Dampfraum mit anschließender Titration der Wasserstoff- und Chloridionen mit elektrometrischer Indikation verfolgt [24]. Aus den Meßdaten sind zu bestimmen:

- Reaktionsordnung
- Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit Standardabweichung
- Dreiviertel- und Halbwertszeit.

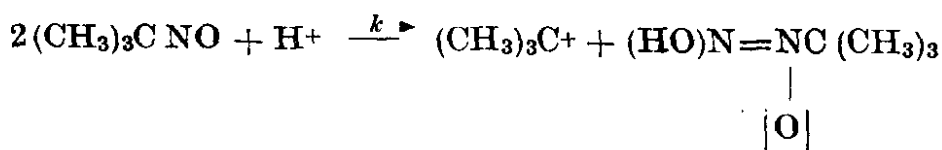
Daten

$t/10^3 \text{ min}$	6,8	12,62	19,75	24,1	31,3	41,34	47,10	54,21
$c_{H^+}/10^3 \text{ mol dm}^{-3}$	4,22	7,02	10,40	12,44	15,46	19,44	21,64	23,40
$c_{Cl^-}/10^3 \text{ mol dm}^{-3}$	4,42	7,30	10,96	12,74	15,67	19,50	21,38	23,44

Die Konzentrationen bei $t = \infty$ betragen $0,04292 \text{ mol dm}^{-3}$.

A 1.29

Die Zersetzung von tert.-Nitrosobutan wird durch Säure katalysiert



Die Reaktion wurde bei 293,15 K spektrophotometrisch in $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ verfolgt. Die Schichtdicke betrug 1 cm. Der molare Extinktionskoeffizient des tert.-Nitrosobutans ist $\bar{\epsilon} = 13,4 \text{ dm}^3/\text{mol cm}$.

Aus den Daten sind zu bestimmen:

- Reaktionsordnung und Pseudogeschwindigkeitskonstanten bei den einzelnen Säurekonzentrationen
- die wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

– die Zeit, nach der bei $c_{\text{H}^+} = 0,81 \text{ mol/dm}^3$ 75 % des tert.-Nitrosobutans zersetzt sind.

Daten

$$c_{\text{H}^+} = 0,81 \text{ mol/dm}^3$$

t/min	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
$1/E$	0,68	0,84	1,02	1,2	1,34	1,5	1,7	1,82	2,02	2,14	2,16

$$c_{\text{H}^+} = 0,636 \text{ mol/dm}^3$$

$1/E$	0,6	0,76	0,9	1,0	1,14	1,24	1,44	1,58	1,64	1,78	1,9
-------	-----	------	-----	-----	------	------	------	------	------	------	-----

$$c_{\text{H}^+} = 0,446 \text{ mol/dm}^3$$

$1/E$	0,5	0,62	0,68	0,78	0,84	0,94	1,0	1,08	1,18	1,32	1,38
-------	-----	------	------	------	------	------	-----	------	------	------	------

A 1.30

Die Hydrolyse von Ethylidendiacetat (A_1) wurde bei 298,15 K durch Titration der entstehenden Essigsäure (A_2) verfolgt. Die Anfangskonzentration des Esters beträgt $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Aus den Daten ist die Reaktionsordnung aus dem Verhältnis der Dreiviertel- und Halbwertszeit zu bestimmen, daraus die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Vergleichen Sie bei den angegebenen Zeiten die zur Diskussion stehende Reaktionsordnung an Hand der Standardabweichung des Mittelwertes.

Daten

t/min	0	40	120	240	420	660	1400	3400
$10^3 c_2/\text{mol dm}^{-3}$	31,6	34,76	39,4	45,7	54,35	64,95	93,95	144,75

2. Anwendung konzentrationsanaloger Größen

2.1. Konzentrationsanaloge Größen bei irreversiblen Reaktionen

Während das Zeitgesetz immer für die Konzentrationen einzelner Komponenten gilt, lassen sich oftmals physikalisch-chemische Größen des Systems experimentell viel einfacher messen als die Konzentrationen der einzelnen Komponenten. Das gilt vor allem für Größen wie Volumen (Dilatometrie), Druck, Leitfähigkeit (Konduktometrie, Oszillometrie), Brechungsindex und andere Größen λ_i , für die ein linearer Zusammenhang zu den Konzentrationen c_i besteht (Bild 2.1). Dann gilt für jede Komponente

$$\lambda_i = f_i c_i \quad (2.1)$$

und für das gesamte System mit einem Grundwert des Lösungsmittels λ_M

$$\lambda = \lambda_M + \sum_1^i f_i c_i. \quad (2.2)$$

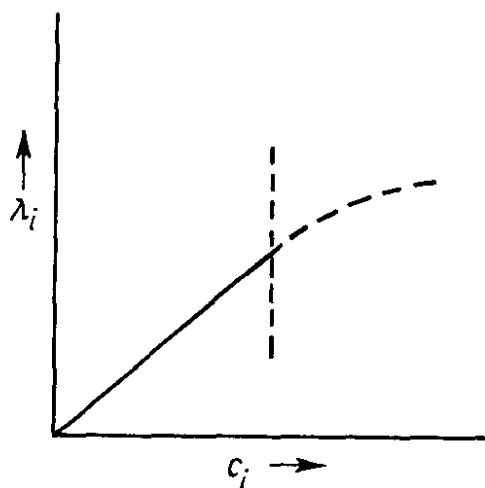


Bild 2.1 Abhängigkeit der Meßgröße λ_i von der Konzentration c_i ($\lambda_i = 0$, wenn $c_i = 0$) --- Grenze der Anwendbarkeit von Gl. (2.1)

Für die Konzentration kann die Umsatzvariable eingeführt werden

$$c_i = c_{i(0)} + \nu_i x. \quad (2.3)$$

Damit lassen sich drei charakteristische Gleichungen aus Gl. (2.2) gewinnen:

a) für $t = 0, x = 0$

$$\lambda_0 = \lambda_M + \sum_1^i f_i c_{i(0)} \quad (2.4)$$

b) für t und x_i

$$\lambda_t = \lambda_M + \sum_1^i f_i (c_{i(0)} + \nu_i x) \quad (2.5)$$

c) für $t \rightarrow \infty$, wenn Reaktant 1 vollständig reagiert, mit

$$c_{1(\infty)} = 0 = c_{1(0)} + \nu_1 x_\infty \quad (2.6)$$

und

$$x_\infty = -\frac{c_{1(0)}}{\nu_1}$$

$$\lambda_\infty = \lambda_M + \sum_1^i f_i c_{i(0)} + \sum_1^i f_i \left(-\nu_i \cdot \frac{c_{1(0)}}{\nu_1} \right) \quad (2.7)$$

Durch Bildung der drei möglichen Differenzen ergeben sich

$$\lambda_t - \lambda_0 = \left(\sum_1^i f_i \nu_i \right) x \quad (2.8)$$

$$\lambda_\infty - \lambda_0 = \left(\sum_1^i f_i \nu_i \right) \left(-\frac{c_{1(0)}}{\nu_1} \right) \quad (2.9)$$

$$\lambda_t - \lambda_\infty = \left(\sum_1^i f_i \nu_i \right) \left(x + \frac{c_{1(0)}}{\nu_1} \right) \quad (2.10)$$

Bildet man die Quotienten aus allen 3 Gleichungen, erhält man Beziehungen, die keine stoffspezifischen Größen mehr enthalten

$$\frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} = -\frac{\nu_1 x}{c_{1(0)}} = \frac{c_{1(0)} - c_1}{c_{1(0)}} = 1 - c_{1(\text{red})} = U \quad (2.11)$$

$$\frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_t - \lambda_\infty} = \frac{\nu_1 x}{\nu_1 x + c_{1(0)}} = \frac{c_1 - c_{1(0)}}{c_1} = 1 - \frac{1}{c_{1(\text{red})}} = \frac{-U}{c_{1(\text{red})}} \quad (2.12)$$

$$\frac{\lambda_t - \lambda_\infty}{\lambda_\infty - \lambda_0} = -\frac{c_1}{c_{1(0)}} = -c_{1(\text{red})} \quad (2.13)$$

oder

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda_t}{\lambda_\infty - \lambda_0} = \frac{\lambda_t - \lambda_\infty}{\lambda_0 - \lambda_\infty} = c_{1(\text{red})} \quad (2.14)$$

Bei Gl. (2.14) ist zu beachten:

1. Sie ist aus Stoffbilanzen abgeleitet und enthält den Zusammenhang zwischen Meßgröße und Konzentration der ersten Komponente.
2. Sie gilt nur, wenn $c_{1(0)} < c_{i(0)}$ ist und die erste Komponente vollständig reagiert.
3. Sie ist vom stöchiometrischen Koeffizienten der Komponente 1 unabhängig.

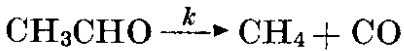
Zur weiteren Anwendung ist Gl. (2.14) in der entsprechenden Form der Zeitgesetze zu verwenden.

Beispiele

B 2.1

Aufgabenstellung

Der thermische Zerfall von Acetaldehyd verläuft als Bruttoreaktion nach



Dem Mechanismus nach handelt es sich um eine Kettenreaktion (Inhibierung durch z. B. C_3H_6). Als Nebenprodukte entstehen C_2H_6 und H_2 . Die Reaktion läßt sich trotzdem als irreversible Reaktion behandeln. Es wurde die Änderung des Gesamtdrucks als Funktion der Zeit gemessen (*Hinshelwood, 1926*).

Zu ermitteln sind die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante.

Daten

$$\vartheta = 477^\circ\text{C}$$

$$T = 750,15 \text{ K}$$

t/min	0	4	8,6	13,6	19,3	26,5	39,9
p/Torr	212	223,1	233,7	244,4	255	265,6	276,3
t/min	42,8	53,4					
p/Torr	286,9	297,5					

Grundlagen der Auswertung

Benötigt werden:

- der Wert von p bei $t \rightarrow \infty$
- $c_{1(\text{red})}$

Den Druck nach Ablauf der Reaktion muß man stöchiometrisch ermitteln, d. h.

$$p_\infty = 2p_0 = 424 \text{ Torr.}$$

Dann ist $p_\infty - p_0 = 212 \text{ Torr.}$

Damit kann man $c_{1(\text{red})}$ nach Gl. (2.14) berechnen.

t/min	0	4	8,6	13,6	19,3	26,5
$(p_\infty - p_t)/\text{Torr}$	212	209,9	190,3	179,6	169	158,4
$c_{1(\text{red})}$	1	0,99	0,898	0,847	0,797	0,747
t/min	39,9	42,8	53,4			
$(p_\infty - p_t)/\text{Torr}$	147,7	137,1	126,5			
$c_{1(\text{red})}$	0,697	0,647	0,597			

Auswertung

1. Bestimmung der Reaktionsordnung nach Gl. (1.9) und Tabelle 1.3.

Da $c_{1(\text{red})}$ nur bis $\approx 0,6$ gemessen ist, wählt man am besten das Verhältnis von zwei in diesem Bereich liegenden Zeiten, z. B. $t_{5/6}$ und $t_{2/3}$.

Aus Gl. (1.9) folgt

$$\frac{\tau_{5/6}}{\tau_{2/3}} = \frac{6^{n-1} - 5^{n-1}}{3^{n-1} - 2^{n-1}} \cdot \frac{2^{n-1}}{5^{n-1}} = 0,4 \text{ für } n = 2$$

Die Reaktionsordnung 2 ist wahrscheinlich, wenn kein Kettenmechanismus dominiert, anderenfalls sollte $n \approx 1,5$ sein, dann ist $\tau_{5/6}/\tau_{2/3} = 0,423$.

Aus den Meßwerten folgt

$$\frac{t_{5/6}}{t_{2/3}} = \frac{15,2 \text{ min}}{41,6 \text{ min}} = 0,365,$$

d. h., $n = 2$ ist als sicher anzunehmen.¹⁾

2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Für $n = 2$ ist $\tau_{2/3} = 0,5$. Damit wird

$$k = \frac{\tau_{2/3}}{c_0 t_{2/3}}$$

$c_{1(0)}$ erhält man aus p_0 mit Hilfe der Zustandsgleichung idealer Gase.

$$\begin{aligned} c_{1(0)} &= \frac{p_0}{RT} = \frac{212 \text{ Torr}}{0,08206 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 760 \text{ Torr} \cdot 750,15 \text{ K}} \\ &= \frac{212 \text{ mol}}{46749,3 \text{ dm}^3} = 0,0045 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

Damit wird

$$\begin{aligned} k &= \frac{0,5}{0,0045 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 41,6 \text{ min}} = 2,64 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \\ &= 0,0445 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Der Wert ist wegen der Vernachlässigung jeglichen Anteils an Kettenreaktionen etwas zu hoch. Die Aktivierungsenergie, die mit dem Wert von Aufgabe A 2.6 erhalten wird, liegt etwa bei 134 kJ/(mol FU), der experimentelle Wert beträgt 192,5 kJ/(mol FU).

Sieht man sich den Umsatz

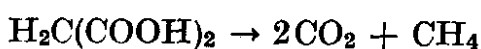
$$1 - c_{1(\text{red})} = U = \frac{x}{c_{1(0)}}$$

als Funktion der Zeit genau an, ist erkennbar, daß der Reaktionsbeginn offensichtlich über eine Induktionsperiode führt ([1], S. 167).

B 2.2

Aufgabenstellung

Bei der Zersetzung von Malonsäuredampf



¹⁾ Die beiden Zeiten liegen in dem Bereich, in dem die Reaktionsordnungen noch nicht deutlich unterscheidbar sind. Zur Sicherheit kann man weitere Verhältnisse bilden bzw. auch, um Interpolationen zu vermeiden, mit den reduzierten Konzentrationen selbst rechnen

wurde die Zunahme des Gesamtdrucks manometrisch verfolgt. Zu bestimmen sind die Reaktionsordnung, die Geschwindigkeitskonstante und die Zeit, in der 90 % der Malonsäure umgesetzt werden.

Daten

t/s	600	1 200	2 100	3 360	∞
$\Delta p/\text{Torr}$	37,0	67,0	108,0	155,0	302

Grundlagen der Auswertung

Hier ist p_0 , der Anfangsdruck, nicht gegeben, ist aber in den Druckdifferenzen enthalten.

$$\Delta p = p_t - p_0; \Delta p_\infty = p_\infty - p_0$$

Daraus folgt

$$p_\infty - p_t = \Delta p_\infty - \Delta p_t$$

und damit erhält man aus Gl. (2.14)

$(p_\infty - p_t)/\text{Torr}$	265	235	195	147
$c_{I(\text{red})}$	0,877	0,778	0,642	0,487

Daraus folgen:

$$t_{1/2} = 3156 \text{ s}; \quad t_{3/4} = 1385 \text{ s}; \quad \frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} = 0,438, \quad \text{d. h.} \quad n = 1 \text{ (nach Tabelle 3)}$$

und

$$k = \frac{0,693}{3156 \text{ s}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Wenn 90 % Malonsäure umgesetzt sind, beträgt

$$c_{I(\text{red})} = 1 - U = 0,1$$

und

$$t_{1/10} = - \frac{2,3026 \cdot (-1)}{2,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 1,05 \cdot 10^4 \text{ s} = 2,9 \text{ h.}$$

Die graphische Lösung unter Berücksichtigung aller Werte gibt für

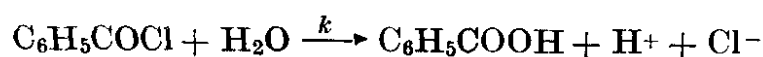
$$k = 2,18 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1},$$

d. h. den gleichen Wert.

B 2.3

Aufgabenstellung

Die Hydrolyse von Benzoylchlorid wurde in Aceton-Wasser-Gemischen kinetisch durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Anhand der Meßwerte ist zu prüfen, inwieweit



als Reaktion pseudo-erster Ordnung abläuft, und wie groß die scheinbare Geschwindigkeitskonstante ist. Die Geschwindigkeitskonstante unter Berücksichtigung des Wassers als Reaktionspartner kann man aus Aufgabe A 2.10 erhalten.

Daten

5 Vol.-% H ₂ O	298,15 K				
t/min	50	100	200	250	∞
1/R · 10 ⁴ Ω ⁻¹	0,95	1,75	3,02	3,54	6,50

Auswertung

Nach der Reaktionsgleichung



(B = Benzoylchlorid, W = Wasser)

wird das Zeitgesetz

$$- \dot{c}_1 = k c_B \cdot c_W^n$$

und da die Konzentration des Wassers sich kaum ändert

$$- \dot{c}_1 = k' c_B$$

mit $k' = k \cdot c_W^n$.

Hier ist für die Auswertung sofort 1/R zu nehmen, da R nicht der Konzentration, sondern ihrem Kehrwert proportional ist. Das ist generell zu beachten.

Den Anfangswert überlegt man sich aus der Leitfähigkeit von Benzoylchlorid in Wasser, wobei

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}}^{(291,15\text{K})} = 4,41 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

und $\kappa_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}} \sim 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 1)

sind, d. h. $\lambda_0 = 0$, bzw. $R_0 \rightarrow \infty$

Das gleiche Ergebnis erhält man aus der graphischen Extrapolation der Werte²⁾ (Bild 2.2).

Mit $\lambda_0 = 0$ erhält man für

$$c_{1(\text{red})} = \frac{(1/R)_t - (1/R)_\infty}{- (1/R)_\infty}$$

t/min	0	50	100	200	250
c _{1(red)}	1	0,85	0,73	0,535	0,45

Ohne rechnerische Interpolation ist ersichtlich, daß

$$t_{3/4} \approx 92 \text{ min}; t_{1/2} \approx 220 \text{ min}$$

1) Die spezifische Leitfähigkeit von Acetylchlorid CH₃COCl beträgt z. B. $4 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 293,15 K.

2) Auf diese Weise kann man auch Anfangswert und Reaktionsordnung erhalten, wenn man $\lg(\lambda_\infty - \lambda_t)$, $(\lambda_\infty - \lambda_t)^{-1}$ usw. gegen die Zeit aufträgt.

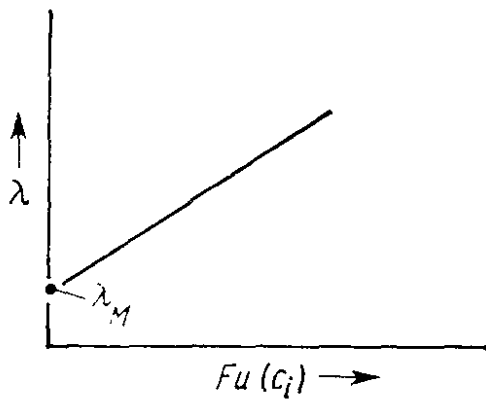


Bild 2.2 Abhängigkeit der effektiven Meßgröße λ von der Gesamtkonzentration ($\lambda_M = \lambda$ des Mediums)

sind. Damit wird

$$\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} = \frac{92}{220} = 0,418, \quad \text{d.h.} \quad n = 1 \quad (\text{Tabelle 1.3}).$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erhält man

$$k = \frac{\tau_{1/2}}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{221 \text{ min}} = 3,13 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 5,23 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$= \frac{\tau_{3/4}}{t_{3/4}} = \frac{0,287}{91,7 \text{ min}} = 3,13 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 5,22 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten muß die genaue Halbwertszeit usw. benutzt werden.

Aufgaben

A 2.1

Der Zerfall von Di-t-butylperoxid wurde bei 443 K manometrisch verfolgt. Der Enddruck (vollständiger Zerfall) ist nicht gegeben.

Daten

t/min	0	10	20	30	40
p/k Pa	23,93	28,06	36,44	34,94	37,98

Wie groß sind Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante? (Der Enddruck ist stöchiometrisch zu ermitteln.) Aus anderen Untersuchungen folgt, daß nur 96 % des stöchiometrischen Enddrucks erreicht werden.

Wie ändert sich dadurch die Geschwindigkeitskonstante? Nach welcher Zeit ist unter den zuletzt genannten Bedingungen Di-t-butylperoxid vollständig zerfallen? ($1 - U = 10^{-5}$)

A 2.2

Rohrzucker hydrolysiert in wäßriger Lösung in Gegenwart von Wasserstoffionen zu Glucose und Fructose. Die Reaktion ist pseudo-erster Ordnung, da sowohl die Konzentration des Wassers als auch die der Wasserstoffionen während der Reaktion konstant bleiben.

Die Reaktion kann durch den Drehwinkel der Ebene des polarisierten Lichtes [Rohrzucker dreht nach rechts (+), das Gemisch der Monosen nach links (—)] bequem verfolgt werden.

Aus den angegebenen Daten sind zu berechnen:

- die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
- die Zeiten, nach denen sich das Reaktionsmedium optisch inaktiv verhält
- Halbwertszeiten und dazugehörige Drehwinkel

Daten

A 2.2/1

$T = 298,14 \text{ K}$	0,5 n HCl		
t/min	0	176	∞
α/Grad	+25,16	+5,46	–8,38

A 2.2/2

$T = 288,15 \text{ K}$	1 n HNO ₃				
t/min	0	90	330	630	∞
α/Grad	+46,75	+30,75	+2,75	–10,0	–18,75

A 2.3

Die Cope-Umlagerung von 2-endo-Vinyl-2-methylbicyclohepten (5) (A₁)



verläuft als Reaktion erster Ordnung. Sie wurde gaschromatographisch verfolgt. Als innerer Standard (A₂) diente n-Undecan. Bei 418,15 K ergaben sich folgende Werte für das Peakflächenverhältnis:

Fläche (1):Fläche (2) = y

Daten

t/min	0	60	120	180	240	300
$y(1. \text{ Messung})$	1,91	1,66	1,46	1,20	1,06	0,83
$y(2. \text{ Messung})$	1,86	1,64	1,32	1,16		

Zu berechnen sind:

- die Geschwindigkeitskonstante in s⁻¹
- die Standardabweichung und der Korrelationskoeffizient für k'
- der mittlere quadratische Fehler
- der Umsatz nach 6 Stunden.

A 2.4

Die Zersetzung von 2-Methyl-2-oxypentan-4) wurde von *Murphy* (1931) dilato-

metrisch bei 298,15 K mit K_2CO_3 als Katalysator verfolgt. Die Anfangskonzentration betrug $c_{1(0)} = 0,17 \text{ mol/dm}^3$.

Zu berechnen sind die Reaktionsordnung und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

(l = Stand im Dilatometerrohr)

Daten

t/s	0	200	400	600	800	1000	∞
l/cm	0	6,43	11,51	15,36	18,57	20,71	28,7

A 2.5

Dimethylether zerfällt thermisch nach



Folgende Drücke wurden gemessen:

t/h	0	0,5	0,7	1,0
p/kPa	59,995	106,124	119,19	134,655

Gesucht sind:

- die Reaktionsordnung
- die Geschwindigkeitskonstante
- die Halbwertszeit

A 2.6

Beim Zerfall von Acetaldehyd werden bei 791 K folgende Gesamtdampfdrücke gemessen (*Hinshelwood, 1926*):

t/s	0	100	245	490	750	1460
p/kPa	48,263	58,128	65,994	73,994	80,793	85,459

Berechnen Sie die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante.

Der Wert für p_∞ ist stöchiometrisch zu ermitteln.

A 2.7

Die Reaktion von Dichloroxid mit Nitrosylchlorid wurde bei 263,15 K spektrophotometrisch gemessen [19]. Aus den gemessenen Extinktionen ergibt sich folgende Abhängigkeit:

$\frac{E_0 - E_t}{E_t - E_\infty}$	0	0,275	0,575	0,864	1,15	1,725	2,325
t/min	0	10	20	30	40	60	80

Die Anfangskonzentrationen der Reaktanten betragen $6,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

Bestimmen Sie die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante.

A 2.8

Die Reaktion von Triethylamin mit Alkylhalogenid (*Menschutkin*-Reaktion) wird durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit verfolgt. Die Reaktion verläuft quantitativ. Die Anfangskonzentrationen beider Reaktanten betragen $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Bestimmen Sie

- die Reaktionsordnung
- die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
- die Halbwertszeit.

Daten

t/min	0	3,40	18,25	41,67	∞
$\kappa/\mu\text{S cm}^{-1}$	0	0,01	0,05	0,10	0,5

A 2.9

Die Dimerisierung von Cyclopentadien wurde bei $313,15 \text{ K}$ dilatometrisch verfolgt [13]. Das Molvolumen des Cyclopentadiens beträgt bei dieser Temperatur $78,125 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Berechnen Sie

- die Anfangskonzentration
- die reduzierten Konzentrationen
- die Reaktionsordnung
- die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Daten

t/min	50	100	250	500	1000	1368	1500	∞
$\Delta l/\text{mm}$	5,0	9,3	18,2	28,6	36,6	38,9	39,3	50,0

A 2.10

Bei der Hydrolyse von Benzoylchlorid in Wasser-Aceton-Gemischen (s. Beispiel 11) bei $289,15 \text{ K}$ wurden folgende Daten gefunden:

Daten

A 2.10/1	10 Vol.-% H_2O						
t/min	5	10	25	30	50	100	∞
$\frac{10^{-4}}{R} \Omega^{-1}$	0,35	0,70	1,64	1,90	2,90	4,57	6,80
A 2.10/2	20 Vol.-% H_2O						
t/min	5	10	30	60	80	∞	
$\frac{10^{-4}}{R} \Omega^{-1}$	0,95	1,80	4,10	5,80	6,31	7,00	

A 2.10/3	30 Vol.-% H ₂ O				
t/min	5	10	20	30	∞
$\frac{10^{-4}}{R} / \Omega^{-1}$	1,80	3,10	4,90	5,90	7,20

Zu berechnen sind bei den verschiedenen Lösungsmittelzusammensetzungen die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstanten.

A 2.11

Die Reaktion von Chlorpropionitril CICH₂CH₂CN (A₁) mit Piperidin (A₂) wurde bei 298,15 K durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit verfolgt. Die Anfangskonzentrationen betragen

$$c_{1(0)} = 0,05 \text{ mol/dm}^3; c_{2(0)} = 0,5 \text{ mol/dm}^3.$$

Bestimmen Sie Reaktionsordnung und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Daten

t/min	0	1	2	3	4	5	10	20	∞
$\kappa/10^{-3} \text{ S/m}$	2,5	2,924	3,29	3,58	3,76	3,9	4,39	4,63	4,67

A 2.12

Die in Aufgabe A 1.25 behandelte Reaktion von Cyclopentadien (A₁) mit Acrolein (A₂) wurde bei 318,15 K dilatometrisch in Dioxan als Lösungsmittel verfolgt [13]. Die Anfangskonzentrationen betragen

$$c_{1(0)} = c_{2(0)} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Homodimerisierung des Cyclopentadiens spielt noch keine Rolle. Die ersten Meßwerte (bis 20 min) wurden zur Bestimmung von l_0 benutzt.

Zu bestimmen sind Reaktionsordnung und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Nach welcher Zeit ist die Hälfte des Cyclopentadiens umgesetzt, wenn die Anfangskonzentration des Acroleins verdreifacht wird?

Daten

t/min	5	10	15	20	40	60	85	120	160	240	310	340
l/cm	6,1	6,6	7,1	7,6	9,0	10,0	11,0	12,0	12,7	13,7	14,2	14,3
t/min	395	475	525	600								
l/cm	14,5	15,0	15,1	15,1								

A 2.13

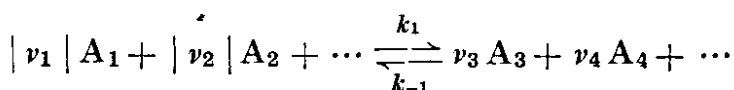
Die Quaternisierung von Dimethylformamid (DMFA) mit Ethyliodid (*Menschutkin-Reaktion*) wurde bei 303,15 K durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit verfolgt. DMFA wurde dabei in großem Überschuß zugegeben, so daß die Menge des Ethyliodids vernachlässigt werden konnte. Das Molvolumen des DMFA beträgt bei der angegebenen Temperatur 77,1 cm³/mol. Bei einer Grundleitfähigkeit von

8,2 $\mu\text{S/cm}$ und einer spezifischen Leitfähigkeit nach genügend langer Zeit von 1 600 $\mu\text{S/cm}$ wurden nach 54,4 h 804 $\mu\text{S/cm}$ gefunden.

Berechnen Sie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in s!

2.2. Konzentrationsanaloge Größen bei reversiblen Reaktionen

Für eine Reaktion



ändert sich bei den Gleichungen (2.1) bis (2.6) nur eine Bedingung, die bei der Zeit $t = \infty$

$$c_{1(\infty)} = c_{1(0)} + v_1 x_\infty \quad (2.15)$$

wobei $c_{1(\infty)}$ die Gleichgewichtskonzentration von c_1 ist.

Damit wird aus Gl. (2.7)

$$\lambda_\infty = \lambda_M + \sum_1^i f_i c_{i(0)} + \left(\sum_1^i f_i v_i \right) x_\infty \quad (2.16)$$

und für die Differenzen erhält man

$$\lambda_\infty - \lambda_0 = \left(\sum_1^i f_i v_i \right) x_\infty$$

$$\lambda_t - \lambda_\infty = \left(\sum_1^i f_i v_i \right) (x - x_\infty)$$

und schließlich für die Verhältnisse der Differenzen

$$\frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} = \frac{x}{x_\infty} \quad (2.17)$$

$$\frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_t - \lambda_\infty} = \frac{x}{x - x_\infty} \quad (2.18)$$

$$\frac{\lambda_t - \lambda_\infty}{\lambda_\infty - \lambda_0} = \frac{x - x_\infty}{x_\infty} \quad (2.19)$$

Damit können ausgewertet werden (siehe [1] Kap. 4):

- reversible Reaktionen 1. Ordnung bei Kenntnis von $c(t)$ und x_∞ oder der Gleichgewichtskonstanten
- reversible Reaktionen gemischter oder 2. Ordnung bei Kenntnis von $c(t)$, $c_{i(0)}$ und x_∞ oder der Gleichgewichtskonstanten.

Beispiel

B 2.4

Die Dimerisierung von Cyclohexen wurde bei 323,15 K thermokinetisch verfolgt. Die entstehende Reaktionswärme wurde mit Hilfe elektrischer Kühlimpulse (I)

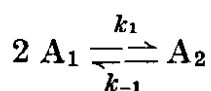
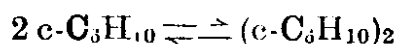
kompensiert. Die Zahl der Kühlimpulse ist der Reaktionswärme und damit dem Umsatz proportional. Das Volumen der Meßzelle betrug 59 cm^3 , die Einwaage an Cyclohexen $8,2 \text{ g}$. Die unabhängig gemessene Gleichgewichtskonstante der Reaktion beträgt $K_c = 1,235 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

Zu berechnen sind die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion.

Daten

t/h	0	0,5	1	∞
I	0	1160	1439	1600

Grundlagen der Auswertung



Bilanzgleichung:

$$c_1 = c_{1(0)} - 2x$$

$$c_2 = x$$

Zeitgesetz:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= k_1 (c_{1(0)} - 2x)^2 - k_{-1} x \\ &= 4k_1 [x^2 - (c_{1(0)} + 0,25K_c^{-1})x + 0,25c_{1(0)}^2] \end{aligned}$$

integrierte Form [1]:

$$\ln \frac{x_u - x}{x_\infty - x} = \ln \frac{x_u}{x_\infty} + (x_u - x_\infty) 4k_1 t$$

Lösung

Berechnung der Anfangskonzentration:

$$c_{1(0)} = \frac{m_{1(0)}}{M_1 \cdot V} = \frac{8,2 \text{ g}}{82 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,05 \text{ dm}^3} = 2 \text{ mol dm}^{-3}$$

Berechnung von x_∞ und x_u :

Aus dem Zeitgesetz folgt für das Gleichgewicht

$$x_\infty^2 - (c_{1(0)} + 0,25 K_c^{-1}) x_\infty + 0,25 c_{1(0)}^2 = 0$$

$$x_\infty^2 - 2,2024 x_\infty + 1 = 0$$

$$x_{\infty,u} = 1,1012 \pm (1,1012^2 - 1)^{0,5}$$

$$x_\infty = 0,64 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$x_u = 1,65 \text{ mol dm}^{-3}$$

Die Festlegung von x_u folgt aus den Bilanzgleichungen, nach denen $x_\infty/c_{1(0)}$ nicht größer als 1 werden kann.

Berechnung von x :

Aus Gl. (2.17) folgt

$$x = x_{\infty} \frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_0}$$

$$x/\text{mol dm}^{-3} \quad 0 \quad 0,464 \quad 0,576 \quad 0,64$$

Auswertung der integrierten Form des Zeitgesetzes:

$$\ln \frac{1,56 - x}{0,64 - x} - 0,891 = 3,68 k_1 t$$

$$k_1/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1} \quad - \quad 0,51 \quad 0,50 \quad -$$

$$k_1 = 0,505 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Berechnung von k_{-1} :

$$k_{-1} = k_1/K_c = 0,409 \text{ h}^{-1} = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Aufgaben

A 2.14

Die Mutarotation von α ,D-Glucose kann polarimetrisch verfolgt werden. Bei 288 K wurde ausgehend von reiner α ,D-Glucose der Drehwinkel in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Die Gleichgewichtskonstante wurde unabhängig bestimmt. Sie beträgt $K_c = 0,542$.

Zu berechnen sind die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion! (Zeiteinheit: Sekunden)

Daten

t/min	0	1	20	30	40	∞
α/Grad	+6,15	+5,843	+0,434	-1,52	-3,048	-8,45

A 2.15

Die gleiche Reaktion wurde bei 278,26 K und einer Anfangskonzentration von 0,3193 mol/dm³ untersucht. Bei dieser Temperatur beträgt $1/\kappa = 0,575$.

Wie groß sind die Geschwindigkeitskonstanten, ihre Summe (als erste Größe der Auswertung) und die Gleichgewichtskonstante?

Berechnen Sie mit den Werten der Aufgabe A 2.14 die Aktivierungsenergie, den Meßfehler und die Reaktionsenthalpie der Mutarotation von α ,D-Glucose.

Daten

t/min	0	60	125	180	240	300	480	
α/Grad	+5,73	+3,56	1,54	+0,21	-1,06	-3,00	-4,34	-7,28

A 2.16

Die Dimerisierung von Cyclopentadien (A_1) wurde bei 443,15 K und konstantem

Volumen durch Gesamtdruckmessung verfolgt. Aus den Meßgrößen sind die Gleichgewichtskonstante und die beiden Geschwindigkeitskonstanten, auch in dm^3/mol , zu berechnen.

Daten

t/min	0	300	∞
p/kPa	101,325	81,06	86,795

A 2.17

Die Addition von Methanol (A_2) an Mesityloxid (A_1) zu 4-Methoxy-4-methylpentanon (2) wurde bei 303,15 K dilatometrisch verfolgt. Methanol war in einem großen Überschuß vorhanden und diente gleichzeitig als Lösungsmittel. Als Katalysator wurde Natriummethylat zugesetzt (0,3 m). Die Gleichgewichtskonzentration von Mesitylenoxid betrug $0,1361 \text{ mol}/\text{dm}^3$, seine Anfangskonzentration $0,6 \text{ mol}/\text{dm}^3$. Das Molvolumen von Methanol bei 303,15 K beträgt $0,0412 \text{ dm}^3/\text{mol}$. Zu berechnen sind die wahren Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion und die Gleichgewichtskonstante!

Daten

t/min	0	5	10	15	20	25	30	40	50	∞
$\Delta l/\text{cm}$	0	0,8	1,6	2,3	3,0	3,2	3,6	4,0	4,4	5,3

A 2.18

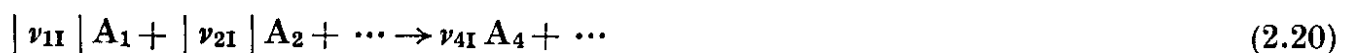
Die in A 2.17 behandelte Reaktion wurde mit anderen Katalysatorkonzentrationen untersucht. Aus den Daten sind die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu ermitteln und zusammen mit dem Ergebnis aus A 2.17 über die lineare Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration die wahren Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen. Das Ergebnis ist kritisch zu diskutieren.

Daten

t/min	5	10	15	20	25	30	40	50	∞
$c_{\text{Kat.}} = 0,2 \text{ mol}/\text{dm}^3$									
$\Delta l/\text{cm}$	0,5	0,9	1,3	1,7	2,0	2,4	3,0	3,7	5,3
$c_{\text{Kat.}} = 0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$									
$\Delta l/\text{cm}$	0,3	0,6	0,8	0,9	1,0	1,3	1,8	2,1	5,3

2.3. Konzentrationsanaloge Größen bei Parallelreaktionen

Treten allgemein mehrere Umsatzvariablen auf, z. B. bei Parallelreaktionen



(1, 2, ..., i = Index der Komponente;

I, II, ..., j = Index der Umsatzvariablen), sind die Komponenten danach zu unterscheiden, ob sie in einem oder in mehreren Schritten auftreten. Für das Reaktionssystem Gl. (2.25) gilt dann:

für die parallel reagierenden Komponenten¹⁾

$$\sum c_i = \sum (c_{i(0)} + \sum v_{ij} x_j) = \sum c_{i(0)} + \sum v_{iI} x_I + \sum v_{iII} x_{II} \quad (2.22)$$

für die Komponenten, die in einem Schritt reagieren:

$$\sum c_k = \sum (c_{k(0)} + \sum v_{kI} x_I) \quad (2.23)$$

$$\sum c_l = \sum (c_{l(0)} + \sum v_{lII} x_{II}) \quad (2.24)$$

Analog zu den Gleichungen (2.4) bis (2.6) erhält man für eine physikalisch-chemische Meßgröße mit der Abkürzung:

$$c_0 = \sum c_{i(0)} + \sum c_{k(0)} + \sum c_{l(0)} \quad (2.25)$$

$$\lambda_0 = \lambda_M + c_0 \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \lambda_t &= \lambda_M + c_0 + \sum v_{iI} x_I + \sum v_{iII} x_{II} + \sum v_{kI} x_I + \sum v_{lII} x_{II} \\ &= \lambda_M + c_0 + \sum v_I x_I + \sum v_{II} x_{II} \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\text{mit } \sum v_I = \sum v_{iI} + \sum v_{kI}$$

$$\text{und } \sum v_{II} = \sum v_{iII} + \sum v_{lII}$$

$$\lambda_\infty = \lambda_M + c_0 + \sum v_I x_{I\infty} + \sum v_{II} x_{II\infty} \quad (2.28)$$

Für $t \rightarrow \infty$ gilt, wenn ein Reaktant – am zweckmäßigsten A_1 – vollständig reagiert hat,

$$c_1 = c_{1(0)} + v_{1I} x_{I\infty} + v_{1II} x_{II\infty} = 0 \quad (2.29)$$

Für die weitere Berechnung wird als Abkürzung²⁾

$$\alpha = \frac{v_{1II} x_{II}}{v_{1I} x_I} \quad (2.30)$$

eingeführt. Aus Gl. (2.29) und Gl. (2.30) folgt für die beiden Umsatzvariablen³⁾ bei $t = \infty$

$$x_{I\infty} = - \frac{c_{1(0)}}{v_{1I}(1 + \alpha)} \quad (2.31);$$

$$x_{II\infty} = - \frac{c_{1(0)}}{v_{1II}(1 + \alpha)}; \quad (2.32)$$

Damit wird aus Gl. (2.28)

$$\begin{aligned} \lambda_\infty &= \lambda_M + c_0 - \sum v_I \frac{c_{1(0)}}{v_{1I}(1 + \alpha)} - \sum v_{II} \frac{c_{1(0)}\alpha}{v_{1II}(1 + \alpha)} \\ &= \lambda_M + c_0 - \frac{c_{1(0)}}{(1 + \alpha)} \left(\frac{\sum v_I}{v_{1I}} + \frac{\sum v_{II}}{v_{1II}} \alpha \right). \end{aligned} \quad (2.33)$$

1) Die Summen sind entsprechend den Reaktionsgleichungen zu bilden. Von einer Indizierung wurde Abstand genommen, um die Übersichtlichkeit nicht einzuschränken.

2) Ein solches Verfahren ist bei komplizierteren Parallelreaktionen öfters zweckmäßig.

3) Bei mehr als 2 Umsatzvariablen müssen weitere Verhältnisse so gebildet werden, daß in den Gleichungen (2.27) und (2.28) $c_{1(0)}$ bzw. $v_{1I} x_I$ ausgeklammert werden können.

In Gl. (2.27) kann x_{II} durch Gl. (2.32) ersetzt werden;

$$\lambda_t = \lambda_M + c_0 + \left(\frac{\sum v_I}{v_{II}} + \frac{\sum v_{II}}{v_{II}} \alpha \right) x_I v_{II} \quad (2.34)$$

Bei der Bildung der Differenzen fallen die Glieder λ_M und c_0 , bei der Bildung der Verhältnisse die Klammerausdrücke in den Gleichungen (2.33) und (2.34) weg.

$$\frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} = \frac{v_{II} x_I (1 + \alpha)}{c_{1(0)}} = \frac{v_{II} x_I + v_{II} x_{II}}{c_{1(0)}} = \frac{c_1(0) - c_1}{c_{1(0)}} = 1 - c_{1(\text{red})} \quad (2.35)$$

$$\frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_t - \lambda_\infty} = \frac{v_{II} x_I (1 + \alpha)}{v_{II} x_I (1 + \alpha) + c_{1(0)}} = \frac{v_{II} x_I + v_{II} x_{II}}{c_1} = \frac{c_1 - c_{1(0)}}{c_1} = 1 - \frac{1}{c_{1(\text{red})}} \quad (2.36)$$

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda_t}{\lambda_\infty - \lambda_0} = \frac{v_{II} x_I (1 + \alpha) + c_{1(0)}}{c_{1(0)}} = 1 + \frac{c_1}{c_{1(0)}} = c_{1(\text{red})} \quad (2.37)$$

Die Ergebnisse stimmen mit denen der Gleichungen (2.11) bis (2.14) überein. Gl. (2.14) erlaubt eine generelle Rückführung von reduzierten Konzentrationen auf konzentrationsanaloge Größen, wenn eine Komponente vollständig umgesetzt wird.

Beispiel

B 2.5

Aufgabenstellung

Die Umsetzung eines Gemisches aus einem Mol Dimethylformamid (DMFA) (A_3) und einem Mol Dimethylanilin (DMA) (A_2) mit Ethyliodid (A_1) (*Menschutkin-Reaktion*) wurde bei 303,15 K durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit verfolgt. Die spezifische Leitfähigkeit dieses Gemisches beträgt vor der Reaktion 11 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die Molvolumina der Stickstoffverbindungen sind

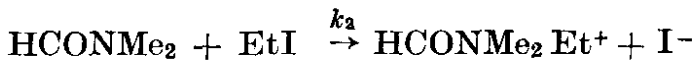
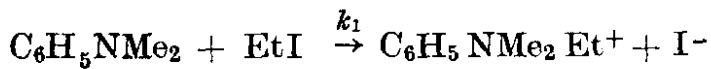
$$V_{0,\text{DMFA}} = 77,1 \text{ cm}^3/\text{mol}; \quad V_{0,\text{DMA}} = 126,7 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Die Reaktion mit reinem DMFA wurde getrennt verfolgt, $k_2 = 1,54 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3/\text{mol min}$. Die in der Reaktion umgesetzte Menge des Ethyliodids ist gegenüber A_2 und A_3 zu vernachlässigen. Wegen des geringen Umsatzes von A_2 und A_3 können auch keine Folgeschritte auftreten. Berechnen Sie die Pseudogeschwindigkeitskonstante und die Einzelgeschwindigkeitskonstanten der parallelen Schritte!

Daten

t/min	20	72	125	180	334	∞
$\kappa/\mu\text{S cm}^{-1}$	166	555	887	1117	1680	2380

Grundlagen der Auswertung



$$c_1 = c_{1(0)} - x_{\text{I}} - x_{\text{II}} \quad c_2 = c_{2(0)} \quad c_3 = c_{3(0)}$$

$$- \dot{c}_1 = k_1 c_1 c_2 + k_2 c_1 c_3$$

$$- \dot{c}_2 = k_1 c_1 c_2$$

$$- \dot{c}_3 = k_2 c_1 c_3$$

Aus den Bilanzgleichungen folgt

$$- \dot{c}_1 = (k_1 c_{2(0)} + k_2 c_{3(0)}) (c_{1(0)} - x_{\text{I}} - x_{\text{II}})$$

$$- \dot{c}_{1(\text{red})} = k' c_{1(\text{red})}$$

Die Anwendung von Gl. (2.37) ergibt

$$c_{1(\text{red})} \quad 0,935 \quad 0,770 \quad 0,630 \quad 0,533 \quad 0,295$$

$t_{1/2} \approx 200$ min und $t_{1/4} \approx 380$ min deutet auf die Teilordnung 1 für c_1 . Damit ergeben sich für die gemessenen Konzentrationen folgende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

$$10^3 k'/\text{min}^{-1} \quad 3,3 \quad 3,6 \quad 3,7 \quad 3,5 \quad 3,65$$

Der Durchschnittswert beträgt $3,55 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Mit $c_{2(0)} = c_{3(0)} = 1 \text{ mol/dm}^3$ wird

$$k' = (k_1 + k_2) \cdot \text{mol dm}^{-3}$$

oder

$$\begin{aligned} k_1 &= (3,55 \cdot 10^{-3} - 1,54 \cdot 10^{-3}) \text{ dm}^3/\text{mol min} \\ &= 2 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol min.} \end{aligned}$$

Aufgabe

A 2.19

Die *Menschutkin*-Reaktion einer Mischung von Dimethylformamid (DMFA, A_1) und Pyridin (A_2) mit Ethyliodid, das im beträchtlichen Unterschub zugegeben wurde, wurde bei 303,15 K durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit verfolgt. Der Molenbruch des DMFA betrug $x_1 = 0,796$. Das Molvolumen des Pyridin V_{02} ist $81,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$, das des DMFA ist dem Übungsbeispiel zu entnehmen. Aus den Daten ist mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von DMFA mit Ethyliodid, aus Aufgabe 2.13 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Pyridin mit Ethyliodid zu berechnen. Mediumeffekte werden dabei nicht berücksichtigt.

Daten

t/min	0	40	80	120	∞
$\kappa/\mu\text{S/cm}$	6,4	510	850	1075	1540

3. Anwendung reduzierter Größen bei der Berechnung komplexer Reaktionen

3.1. Grundlagen

Bei komplexen Reaktionen sind reduzierte Größen in verschiedener Weise anwendbar:

- als Voraussetzung für bestimmte Auswerteverfahren (Methode von *Powell*, Methode von *Frost-Schwemer* u. a. [1])
- als Voraussetzung für die Eigenwertmethode
- als Voraussetzung für die Analogrechentechnik
- in der Digitalrechentechnik.

Deshalb lassen sich in den folgenden Abschnitten die Typen der komplexen Reaktionen nicht geschlossen abhandeln, sondern werden methodisch unter verschiedenen Aspekten betrachtet.

Allerdings gibt es im allgemeinen beim Übergang zu Reaktionsordnungen >1 eine rasche Zunahme der Schwierigkeiten für geschlossene Lösungen, so daß in diesen und komplizierteren Fällen die Anwendung der Rechentechnik notwendig wird. Möglichkeiten zur Lösung solcher Aufgaben werden – primär unter methodischen Gesichtspunkten – in den Abschnitten 5., 6., 7. und 8. behandelt.

Die meisten Zusammenhänge, die für dieses Kapitel notwendig sind, werden in [1] dargestellt. Die wichtigsten, z. T. neuen Definitionen und Größen sind:

- die Verhältnisse von Geschwindigkeitskonstanten

$$\frac{k_i}{k_1} = \kappa_i, \quad (3.1)$$

wobei immer auf die Konstante der ersten Reaktion bezogen wird; Indizes werden verwendet, wenn mehrere Verhältnisse betrachtet werden;

- die Verhältnisse der Anfangskonzentrationen

$$\frac{c_{i(0)}}{c_{1(0)}} = \gamma_i \quad (3.2)$$

(Bemerkungen wie oben)

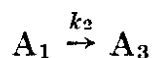
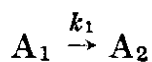
An dieser Stelle muß aber noch einmal ausdrücklich betont werden:

Es handelt sich um zweckmäßige, aber willkürliche Definitionen. Es können auch andere Festlegungen erforderlich werden, z. B. bei konkurrierenden Folgereaktionen, bei Reaktionen in der Rührkesselkaskade usw.

$$c_{3(\text{red})} = 1 - \frac{\kappa + 1}{\kappa} \exp(-\tau) \quad (3.10)$$

Reaktionen in zwei parallelen Schritten

a) der Reaktanten 1. Ordnung



integrierte Zeitgesetze:

$$c_{1(\text{red})} = \exp[-(1 + \kappa)\tau] \quad (3.11)$$

$$c_{2(\text{red})} = \frac{1}{1 + \kappa} [1 - \exp\{- (1 + \kappa)\tau\}] \quad (3.12)$$

$$c_{3(\text{red})} = \frac{\kappa}{1 + \kappa} [1 - \exp\{- (1 + \kappa)\tau\}] \quad (3.13)$$

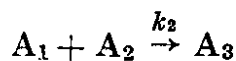
Halbwertsfunktion:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{1 + \kappa} \quad (3.14)$$

Anwendung des Wegscheiderschen Prinzips

$$\kappa = \frac{c_{3(\text{red})}}{c_{2(\text{red})}} \quad c_{2(0)} = c_{3(0)} = 0 \quad (3.15)$$

b) der Reaktanten 2. Ordnung



integrierte Zeitgesetze ($c_{1(0)} \neq c_{2(0)}$):

$$c_{1(\text{red})} = \frac{(1 - \gamma) \exp[-(1 - \gamma)(1 + \kappa)\tau]}{\gamma - \exp[(1 - \gamma)(1 + \kappa)\tau]} \quad (3.16)$$

$$c_{2(\text{red})} = \frac{\gamma(1 - \gamma)}{\gamma - \exp[(1 - \gamma)(1 + \kappa)\tau]} \quad (3.17)$$

integriertes Zeitgesetz ($c_{1(0)} = c_{2(0)}$):

$$c_{\text{red}}^{-1} = 1 + (1 + \kappa)\tau \quad (3.18)$$

Halbwertsfunktionen ($c_{1(0)} \neq c_{2(0)}$):

$$\tau_{1/2(1)} = \frac{\ln[\gamma/(2\gamma - 1)]}{(1 - \gamma)(1 + \kappa)} \quad (3.19)$$

$$\tau_{1/2(2)} = \frac{\ln \gamma (3 - 2\gamma)}{(1 - \gamma)(1 + \kappa)} \quad (3.20)$$

Halbwertsfunktion ($c_{1(0)} = c_{2(0)}$):

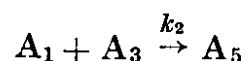
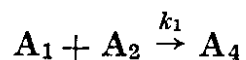
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{1 + \kappa} \quad (3.21)$$

Anwendung des Wegscheiderschen Prinzips

$$\kappa = \frac{c_{4(\text{red})}}{c_{3(\text{red})}} \quad (c_{3(0)} = c_{4(0)} = 0) \quad (3.22)$$

Beim Reaktionstyp 2 $A_1 \xrightarrow{k} \text{RP}$ tritt vor $(1 + \kappa)$ in den Gleichungen (3.18) und (3.21) der Faktor 2.

c) der Reaktanten 2. Ordnung¹⁾

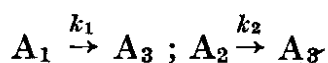


Die Zeitgesetze lassen sich nicht geschlossen integrieren.

Anwendung des Wegscheiderschen Prinzips:

$$\kappa = \frac{\ln(c_{3(\text{red})}/\gamma_3)}{\ln(c_{2(\text{red})}/\gamma_2)} \quad (3.23)$$

d) zum Reaktionsprodukt 1. Ordnung²⁾



integrierte Zeitgesetze:

$$c_{1(\text{red})} = \exp(-\tau) \quad (3.24)$$

$$c_{2(\text{red})} = \gamma \exp(-\kappa\tau) \quad (3.25)$$

$$c_{3(\text{red})} = (1 + \gamma) - [\exp(-\tau) + \gamma \exp(-\kappa\tau)]$$

Halbwertsfunktionen:

$$\tau_{1/2(1)} = \ln 2 ; \tau_{1/2(2)} = \frac{\ln 2}{\kappa} \quad (3.26)/(3.27)$$

Anwendung des Wegscheiderschen Prinzips:

$$\kappa = \frac{\ln c_{2(\text{red})}}{\ln c_{1(\text{red})}} \quad (3.28)$$

e) der Reaktanten gemischter Ordnung³⁾



Zeitgesetze:

$$\dot{c}_1 = -k_1 c_1 c_2 - k_2 c_1 \quad (3.29)$$

¹⁾ im Unterschied zum Fall b) ist ein Reaktant in beiden Schritten verschieden. Hier liegt also eine »Konkurrenz« um einen Partner vor (dtsh. Konkurrenzreaktion, engl. concurrent reaction, franz. réactions concurrentes), während bei b) ein »Wettbewerb« zwischen 2 Reaktionsschritten erfolgt (Parallelreaktion, engl. competitive reaction, franz. réactions jumelles). Parallelreaktion (russ. параллельная реакция) ist der Oberbegriff.

²⁾ Parallelreaktionen dieser Art sind offensichtlich selten.

³⁾ »gemischt« bedeutet, daß beide oder mehrere Schritte verschiedene Ordnungen haben

$$\dot{c}_2 = -k_1 c_1 c_2 \quad (3.30)$$

nur numerisch integrierbar¹⁾

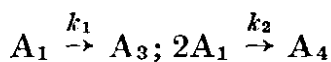
Anwendung des Wegscheiderschen Prinzips:

$$\frac{dc_1}{dc_2} = 1 + \frac{\kappa}{c_2} \quad (3.31)$$

integrierte Form von Gl. (3.31)

$$c_{1(\text{red})} = 1 - \gamma + c_{2(\text{red})} + \frac{\kappa}{C_{1(0)}} \ln \frac{c_{2(\text{red})}}{\gamma} \quad (3.32)$$

f) der Reaktanten gemischter Ordnung



Zeitgesetz:

$$-\dot{c}_1 = k_1 c_1 + k_2 c_1^2 \quad (3.33)$$

Integration des Zeitgesetzes ($c_{1(0)} = c_{2(0)}$)

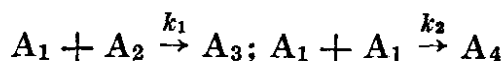
$$\tau = \ln \frac{1 + 2\kappa c_1}{(1 + 2\kappa c_{1(0)}) c_{1(\text{red})}} \quad (3.34)$$

Halbwertsfunktion:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 \frac{(1 + \kappa c_{1(0)})}{(1 + 2\kappa c_{1(0)})} \quad (3.35)$$

Das Wegscheidersche Prinzip ist nicht anwendbar.

g) der Reaktanten 2. Ordnung



Die Zeitgesetze lassen sich nicht geschlossen integrieren.

Anwendung des Wegscheiderschen Prinzips:

$$c_{1(\text{red})} = \frac{1}{1 - \kappa} \left[c_{2(\text{red})} + \kappa \left(\frac{c_{2(\text{red})}}{\gamma} \right)^\kappa \right] \quad (3.36)$$

Bei der Auswertung von Parallelreaktionen treten mit steigender Ordnung schnell Schwierigkeiten auf, zu deren Überwindung die Anwendung der Digital- oder Analogrechentechnik gebraucht wird. In manchen Fällen, z. B. bei der Dimerisierung eines Reaktanten (g), läßt sich eine Reaktion getrennt untersuchen. Dann kann über das Wegscheidersche Prinzip die zweite Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ermittelt werden. Einige spezielle Probleme werden im Abschnitt 3.3. behandelt.

Folgereaktionen höherer Ordnung sind in der Auswertung zu kompliziert, um in diesem Rahmen behandelt zu werden (siehe [5], [10], [11], [43]).

Konkurrierende Folgereaktionen

Konkurrierende Folgereaktionen werden in [1] und [25] ausführlich behandelt. Diagramme zur Auswertung sind im Anhang zusammengestellt (Bilder A 2 und A 3).

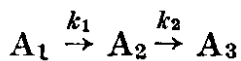
¹⁾ Siehe auch Abschn. 5. Aus dem Vergleich der integrierten Formen von Gl. (3.29), (3.30)

und (3.32) folgt z. B. $k_1 = [\ln c_{2(\text{red})}/\gamma] / \int_{t=0}^t c_1 dt$

3.2. Methode der Zeitverhältnisse von Frost und Schwemer

Für 2 Reaktionsschritte ergibt sich der Gesamtumsatz als die Summe der Umsatzvariablen der einzelnen Schritte, bezogen auf die eingesetzte Menge.

Folgereaktion 1. Ordnung, zweistufig



$$c_1 = c_{1(0)} - x_I \quad (3.37)$$

$$c_2 = x_I - x_{II} \quad (3.38)$$

$$c_3 = x_{II} \quad (3.39)$$

Der Gesamtumsatz ist

$$\delta = \frac{x_I + x_{II}}{c_{1(0)}} = \frac{x_I}{c_{1(0)}} + \frac{x_{II}}{c_{1(0)}} \quad (3.40)$$

Mit

$$\text{Gl. (3.37)} \quad \frac{x_I}{c_{1(0)}} = 1 - c_{1(\text{red})}$$

$$\text{Gl. (3.39)} \quad \frac{x_{II}}{c_{1(0)}} = c_{3(\text{red})}$$

und

$$\text{Gl. (3.38)} \quad \frac{x_I - x_{II}}{c_{1(0)}} = c_{2(\text{red})}$$

wird aus Gl. (3.40)

$$\delta = \frac{x_I - x_{II}}{c_{1(0)}} + \frac{2x_{II}}{c_{1(0)}} = c_{2(\text{red})} + 2 c_{3(\text{red})}. \quad (3.41)$$

Mit den integrierten Formen der Zeitgesetze in reduzierter Schreibweise, Gl. (3.3), (3.4) und (3.5) folgt

$$\delta = 2 + \frac{1 - 2\kappa}{\kappa - 1} \exp(-\tau) + \frac{\exp(-\kappa\tau)}{\kappa - 1} : \quad (3.42)$$

50 δ ist dann der Gesamtumsatz in Prozent.

Schema des Vorgehens bei der Methode der Zeitverhältnisse

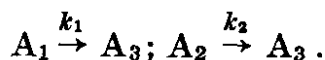
Schritt	Operation	Ergebnis
1.	Messung von $c_{1(0)}$, t_A , x_{IA} , x_{IIA} , t_B , x_{IB} , x_{IIB} oder entsprechender Kombinationen	t_A , t_B , τ_B/τ_A
2.	Berechnung von δ_A , δ_B nach Gl. (3.41)	δ_A , δ_B , δ_B/δ_A
3.	Vorgabe von τ'_A , Berechnung von $\delta_A = Fu(\kappa)$	$\delta_A(\kappa)$
4.	Berechnung von $\tau'_B = \tau'_A \cdot \frac{t_B}{t_A}$	τ_B

Schritt	Operation	Ergebnis
.	Berechnung von $\delta_B = Fu(\kappa)$	$\delta_B(\kappa)$
5.	Bildung von δ_B/δ_A als $Fu(\kappa)$ Ablesen von κ beim Wert des 2. Schrittes	κ
6.	Einsetzen von κ und δ_A bzw. δ_B in Gl. (3.42) Berechnung von τ_A bzw. τ_B	τ_A, τ_B
7.	Berechnung von $k_i = \frac{\tau_i}{t_i}$	k_i
8.	Berechnung der 2. Geschwindigkeitskonstante aus κ	k_2

Wenn x_1 bzw. c_1 gemessen wird, erhält man natürlich sofort k_1 und aus dem 5. Schritt k_2 .

Wird $c_{2(\text{red})}$ gemessen, sind alle 8 Schritte erforderlich (Beispiel 3.1).

Das Verfahren läßt sich auch auf Parallelreaktionen anwenden, allerdings muß die Anwendbarkeit für jeden Fall einzeln untersucht und das Gleichungssystem besonders formuliert werden. Als eine Möglichkeit soll folgender Fall behandelt werden:



Die Bilanzgleichungen lauten:

$$c_1 = c_{1(0)} - x_I \quad c_{1(\text{red})} = 1 - \frac{x_I}{c_{1(0)}}$$

$$c_2 = c_{2(0)} - x_{II} \quad c_{2(\text{red})} = \gamma - \frac{x_{II}}{c_{1(0)}}$$

$$c_3 = x_I + x_{II} \quad c_{3(\text{red})} = \frac{x_I + x_{II}}{c_{1(0)}}$$

Der Gesamtumsatz ist

$$\delta = \frac{x_I + x_{II}}{c_{1(0)}} = \frac{x_I}{c_{1(0)}} + \frac{x_{II}}{c_{1(0)}} = 1 - c_{1(\text{red})} + \gamma - c_{2(\text{red})} \quad (3.43)$$

Mit den Zeitgesetzen Gl. (3.24) und Gl. (3.25) wird aus Gl. (3.42)

$$\delta = (1 + \gamma) - \exp(-\tau) - \gamma \exp(-\kappa\tau)$$

und für $\gamma = 1,0$

$$\delta = 2 - \exp(-\tau) - \exp(-\kappa\tau). \quad (3.44)$$

Von Gl. (3.44) sind in Bild 3.1 $\delta(\tau = 0,5)$, $\delta(\tau = 1,0)$ und das Verhältnis der beiden δ -Werte dargestellt. Das Verfahren läuft nach dem vorhergegebenen Schema ab (siehe Beispiel 3.2).

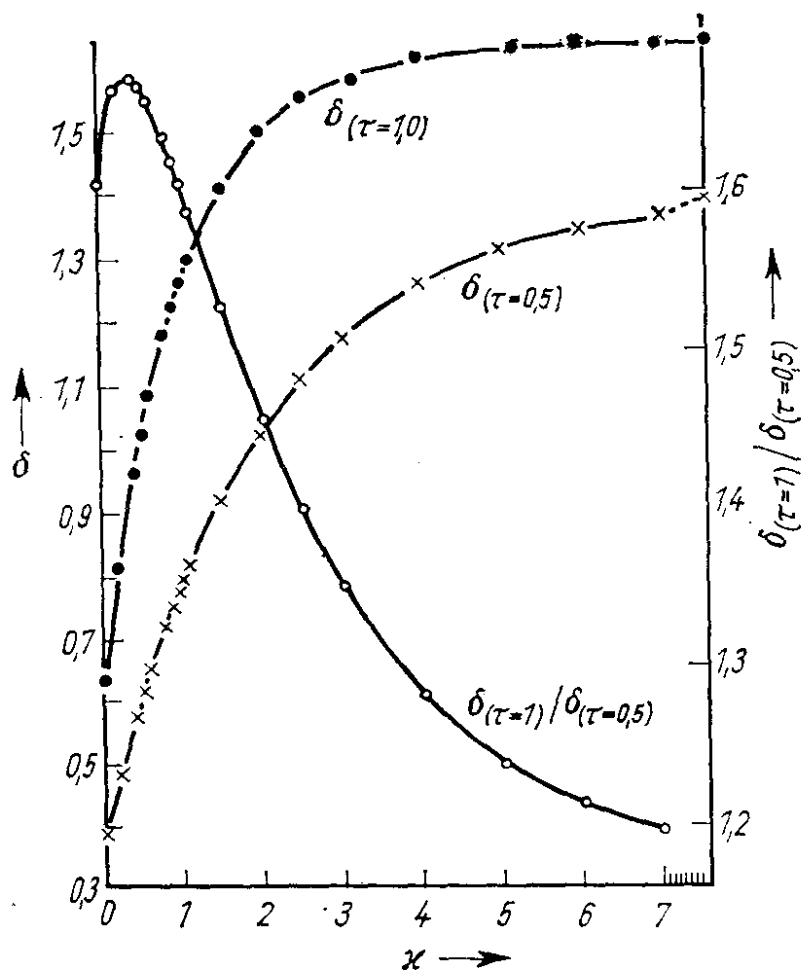


Bild 3.1 Graphische Auswertung von Gl. (3.44) (Parallelreaktion) $\delta = Fu(x)$ für $\delta(\tau = 0,5)$; $\delta(\tau = 1,0)$; $\delta(\tau = 1,0)/\delta(\tau = 0,5)$

Beispiele

B 3.1

Aufgabenstellung

Bei einer zweistufigen Folgereaktion erster Ordnung wurden die reduzierten Konzentrationen bei 10 min und 20 min bestimmt.

t/min	10	20
$c_1(\text{red})$	0,48	0,23
$c_3(\text{red})$	0,13	0,43
$c_3(\text{red})$	0,25	0,35

Aus den gegebenen Werten ist nach der Methode der Zeitverhältnisse x zu berechnen. Die Geschwindigkeitskonstante des ersten Schrittes ist über x und aus den direkten Werten zu berechnen. Beide Ergebnisse sind zu vergleichen. Wie groß ist $c_2(\text{red})$ im Maximum?

Lösung

1. Aus den angegebenen Werten folgt zunächst:

$$\delta_A = 1 - c_1(\text{red}) + c_3(\text{red}) = 0,65 \quad \delta_B = 1,20$$

$$\tau'_A; \quad \tau'_B = 2 \tau'_A$$

$$\delta_B/\delta_A = 1,846$$

2. Aus Tabelle 3.1 sind Wertepaare für δ_i bei τ -Werten zu entnehmen, die dem angegebenen Verhältnis 2:1 entsprechen, z. B. $\tau = 1,0$ und $\tau = 0,5$, und daraus die δ_B/δ_A -Werte zu bilden.¹⁾

Tabelle 3.1

δ für zweistufige Folgereaktionen 1. Ordnung nach Gl. (3.42) als $Fu(\kappa, \tau)$

κ \ τ	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0
0	0,221 2	0,393 5	0,527 6	0,632	0,776 9	0,864 7
0,1	0,224 0	0,403 9	0,549 3	0,667 6	0,845 3	0,970 0
0,2	0,226 9	0,414 0	0,569 8	0,700 7	0,906 6	1,060 5
0,4	0,232 3	0,433 3	0,607 8	0,760 0	1,010 9	1,206 0
0,5	0,235 0	0,442 4	0,625 4	0,787 0	1,055 2	1,264 2
0,6	0,237 6	0,451 2	0,642 0	0,812 0	1,095 0	1,314 6
0,75	0,241 5	0,463 4	0,665 6	0,846 5	1,147 7	1,378 1
0,8	0,242 7	0,468 0	0,673 0	0,857 0	1,163 4	1,396 5
0,9	0,245 2	0,476 0	0,687 3	0,877 3	1,192 6	1,429 6
0,95	0,246 5	0,579 9	0,694 2	0,887 0	1,206 1	1,444 6
1,0	0,277 7	0,483 7	0,701 0	0,896 4	1,219 0	1,458 8
1,1	0,250 1	0,491 1	0,714 0	0,914 1	1,242 9	1,484 0
1,2	0,252 5	0,498 1	0,726 2	0,930 8	1,264 5	1,605 2
1,5	0,259 4	0,518 6	0,759 8	0,974 7	1,318 2	1,558 2
1,75	0,264 9	0,534 0	0,784 3	1,005 4	1,352 8	1,589 1
2,0	0,270 1	0,548 3	0,806 0	1,031 6	1,380 3	1,612 3
2,5	0,280 0	0,573 6	0,832 5	1,073 7	1,420 6	1,643 5
3,0	0,289 2	0,595 2	0,871 7	1,105 1	1,447 7	1,662 9
4,0	0,305 4	0,629 9	0,914 5	1,147 7	1,480 1	1,684 3

3. Diese Werte werden als $Fu(\kappa)$ aufgetragen (Bild 3.2), und beim experimentellen Wert für δ_B/δ_A wird κ abgelesen. Aus Bild 3.2 folgt $\kappa = 0,9$.

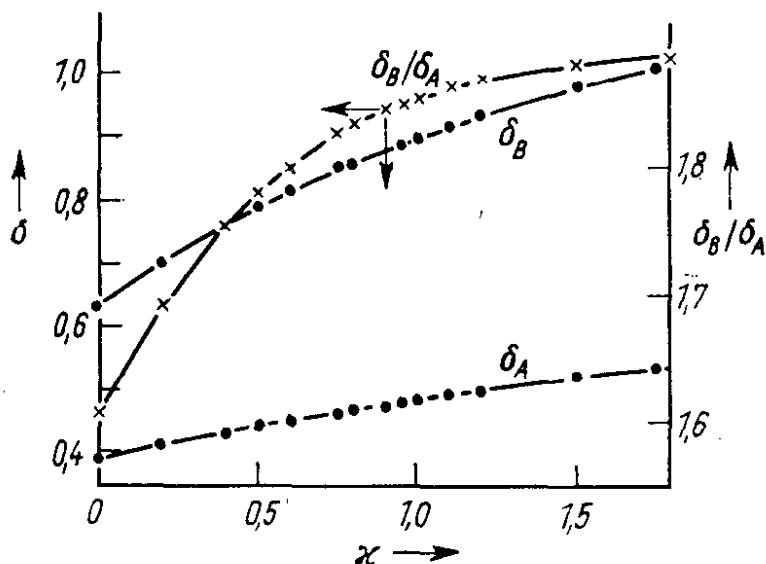


Bild 3.2 Graphische Auswertung von Gl. (3.42) (Folgereaktion) $\delta = Fu(\kappa)$ für $\delta_A(\tau = 0,5)$; $\delta_B(\tau = 1,0)$; $-x-$ δ_B/δ_A

¹⁾ Die Größe dieses Verhältnisses ändert sich mit den Absolutwerten von τ , d. h. dem Umsatz bis zu diesen Punkten, und muß gegebenenfalls an dem experimentellen Wert δ_2/δ_1 adjustiert werden.

4. Aus

$$\ln c_{1(\text{red})} = \exp(-\tau) = -k_1 t_A$$

folgt

$$k_1 = -\ln c_{1(\text{red})}/t_A = 0,0734 \text{ min}^{-1}$$

5. $c_{1(\text{red})}$ ist im Prinzip immer aus den Bilanzgleichungen erhältlich. Man kann auch κ in Gl. (3.42) einsetzen, erhält z. B.

$$\delta_B = 2 + 8 \exp(-\tau) - 10 \exp(-0,9\tau) = 1,2$$

und muß die Gleichung durch Iteration lösen.

$$\text{Ergebnis: } \tau_B = 1,51$$

Daraus folgt

$$k_1 = \tau_B/t_B = 1,51/20 \text{ min} = 0,075 \text{ min}^{-1}$$

6. Mit $\kappa = 0,9$ folgt für k_2

$$\text{mit } k_1 = 0,0734 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,0661 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{mit } k_1 = 0,075 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,0675 \text{ min}^{-1}$$

7. Mit $\kappa = 0,9$ wird

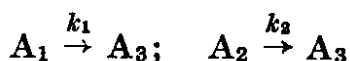
$$c_{2(\text{red}) \text{ max}} = 0,9^9 = 0,387$$

Aus dem Kurvenverlauf, dem die Werte entnommen wurden, ergibt sich 0,38.

B 3.2

Aufgabenstellung

Für eine Parallelreaktion zum Reaktionsprodukt



werden bei äquimolaren Anfangskonzentrationen folgende Werte gefunden:

$c_{3(\text{red})}$	0,25	0,35
t/min	10	20

Daraus sind die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Teilschritte zu berechnen.

Grundlagen der Lösung

Gl. (3.43) und das Schema des Verfahrens von *Frost* und *Schwemer*

$$c_{3(\text{red})} = \frac{x_I + x_{II}}{c_{1(0)}} = \delta$$

Lösung

Aus den gegebenen Daten folgen

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = 2; \quad \frac{\delta(\tau = 1,0)}{\delta(\tau = 0,5)} = 1,4$$

Aus Bild 3.1 erhalten Sie den dazugehörigen Wert $\kappa = 2,5$. Damit wird aus Gl. (3.43) für $\delta = 0,25$

$$\exp(-\tau) + \exp(-2,5\tau) = 1,75 \tag{3.45}$$

τ muß ziemlich klein sein, der Wert ist aus Tabellen von e-Funktionen leicht einzukreisen.

Für $\tau = 0,077$ wird die rechte Seite von Gl. (3.45) 1,7508, d. h., der Wert kann als Lösung akzeptiert werden. Daraus ergeben sich:

$$k_1 = \tau/t = 0,0077 \text{ min}^{-1} = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 0,462 \text{ h}^{-1}$$

und mit $\kappa = 2,5$

$$k_2 = \kappa \cdot k_1 = 0,01925 \text{ min}^{-1} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 1,16 \text{ h}^{-1}$$

Die Werte (h^{-1}) sind für einen Vergleich mit der Hydrolyse von Diethyl-t-butylmethylchlorid (s. [1], S. 75) angegeben. Die Konstanten stimmen relativ gut mit den dortigen Werten überein (s. a. Beispiel 5.1). Das Verhältnis der Umsätze bei 2 h und 1 h ist 1,4. Allerdings ist dieses Verhältnis nicht konstant und liegt bei 4,1. Das könnten durchaus Hinweise dafür sein, daß das Zeitgesetz nicht so eindeutig ist, wie in der Literatur angenommen.

3.3. Einige Bemerkungen zu Parallelreaktionen zweiter und gemischter Ordnung

Bei Parallelreaktionen treten prinzipiell verschiedene Umsatzvariable in den einzelnen Schritten auf. Daß dabei in der Literatur oft Fehler gemacht werden, wurde bereits in [1] betont. Deshalb sollen Fälle, in denen eine Integration der Zeitgesetze oder eine andere Auswertung möglich ist, hier diskutiert werden.

Fall 1: gleiche Umsatzvariable

Beim Reaktionstyp



ist noch eine Integration der Zeitgesetze möglich.

Die Bilanzgleichung lautet:

$$\dot{c}_1 = c_{1(0)} - x_{\text{I}} - 2x_{\text{II}} = c_{1(0)} - y$$

$$\text{mit } y = x_{\text{I}} + 2x_{\text{II}}$$

Für das Zeitgesetz folgt mit

$$\dot{x}_{\text{I}} = k_1 c_1^2 \quad \text{und} \quad \dot{x}_{\text{II}} = k_2 c_1^2$$

$$\dot{y} = k_1 c_1 + 2 k_2 c_1^2 = k_1 (c_{1(0)} - y) + 2 k_2 (c_{1(0)} - y)^2 \quad (3.46)$$

Die rechte Seite von Gl. (3.46) wird als quadratische Gleichung in y formuliert,

$$\dot{y} = 2 k_2 \left[y^2 - \frac{4 k_2 c_{1(0)} + k_1}{2 k_2} y + \frac{2 k_2 c_{1(0)}^2 - k_1 c_{1(0)}}{2 k_1} \right]$$

der Vietasche Wurzelsatz angewendet,

$$\dot{y} = 2 k_2 (c_{1(0)} - y) \left(\frac{k_1}{2 k_2} + c_{1(0)} - y \right) \quad (3.47)$$

zweckmäßig $\frac{c_{1(0)}}{\alpha} = \frac{k_1}{2k_2} + c_{1(0)}$ substituiert,

$$\text{wobei } \alpha = \frac{2 k_2 c_{1(0)}}{k_1 + 2 k_2 c_{1(0)}} \quad (3.48)$$

wird, und Gl. (3.47) nach Partialbruchzerlegung integriert

$$\begin{aligned} 2 k_2 t &= \frac{1}{\frac{c_{1(0)}}{\alpha} - c_{1(0)}} \ln \frac{c_{1(0)} \left(\frac{c_{1(0)}}{\alpha} - y \right)}{\frac{c_{1(0)}}{\alpha} (c_{1(0)} - y)} = \\ &= \frac{\alpha}{c_{1(0)}(1 - \alpha)} \ln \frac{c_{1(0)} - \alpha y}{c_{1(0)} - y}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Aus der Gleichung für α (3.48) erhält man

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = 2 \frac{k_2 c_{1(0)}}{k_1}$$

und damit

$$k_1 t = \ln \frac{c_{1(0)} - \alpha y}{c_{1(0)} - y}. \quad (3.50)$$

Resubstitution von α und y führt schließlich zu Gl. (3.34)¹⁾. Entlogarithmieren ergibt²⁾ Gl. (3.50)

$$\frac{y}{c_{1(0)}} = \frac{1 - \exp(k_1 t)}{\alpha - \exp(k_1 t)} = U \quad (3.51)$$

und für den halben Umsatz folgt

$$k_1 t_{1/2} = \ln(2 - \alpha)$$

Moelwyn-Hughes [8] behandelt auf die gleiche Weise das Zeitgesetz

$$\dot{y} = k_1(c_{1(0)} - y) + k_2(c_{1(0)} - y)(c_{2(0)} - y) \quad (3.52)$$

und erhält mit

$$\alpha = \frac{k_2 c_{1(0)}}{k_1 + k_2 c_{1(0)}} \quad \text{und} \quad \beta = k_1 + k_2 (c_{2(0)} + c_{1(0)})$$

$$\beta t = \ln \frac{c_{1(0)} - \alpha y}{c_{1(0)} - y} \quad (3.53)$$

oder entlogarithmiert

$$\frac{y}{c_{1(0)}} = \frac{1 - \exp(\beta t)}{\alpha - \exp(\beta t)}. \quad (3.54)$$

Mathematisch läßt sich dagegen nichts einwenden, aber es handelt sich eindeutig um zwei verschiedene Umsatzvariable. Das folgende Beispiel ist an der gleichen Stelle [8] angegeben.

¹⁾ Diese Gleichung erhält *Benson* [7], indem er als weitere Parallelreaktion $A_1 + A_2 \xrightarrow{k_3} RP$ einführt, das ganze System mit einer Umsatzvariablen integriert und dann $k_3 = 0$ setzt.

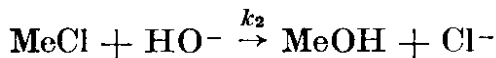
²⁾ U ist nicht der definierte Umsatz, der sich aus $\Sigma x / \Sigma c_{1(0)}$ ergeben würde, sondern der Umsatz der Komponente 1.

Beispiele

B 3.3

Aufgabenstellung

Methylchlorid reagiert in wäßriger OH⁻-Lösung nach



Zu ermitteln sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Bei 330,05 K wurden folgende Daten gefunden:

Daten

$c_{\text{MeCl}}/\text{mol dm}^{-3}$	0,0353	0,0351	0,032	0,0294	0,0255	0,0189
$c_{\text{OH}^-}/\text{mol dm}^{-3}$	0,1025	0,1023	0,0992	0,0966	0,0927	0,0861
U	0	0,006	0,093	0,167	0,277	0,465

$c_{\text{MeCl}}/\text{mol dm}^{-3}$	1160	∞
$c_{\text{OH}^-}/\text{mol dm}^{-3}$	0,0021	0
U	0,0693	0,0672
	0,94	1,0

Lösung

Der Umsatz ergibt sich aus¹⁾

$$c_1 = c_{1(0)} - y \quad \text{oder} \quad U = 1 - c_{1(\text{red})} = \frac{y}{c_{1(0)}}$$

Aus Gl. (3.53) folgt

$$\beta = \frac{\ln(2 - \alpha)}{t_{1/2}}$$

Einsetzen in Gl. (3.53) führt zu

$$\frac{t}{t_{1/2}} = \frac{1}{\ln(2 - \alpha)} \ln \frac{1 - \alpha U}{1 - U}$$

Auftragen von $(t/t_{1/2})$ gegen $\ln(1 - U)$ ergibt aus der Steigung $\alpha = 0,330$ und mit $t_{1/2} = 244,2 \text{ min}$

$$\beta = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Schließlich folgen aus

$$0,33 = \frac{k_2 \cdot 0,0353 \text{ mol/dm}^3}{k_1 + k_2 \cdot 0,0353 \text{ mol/dm}^3}$$

und

$$0,0021 = k_1 + k_2 \cdot 0,0672 \text{ mol/dm}^3$$

¹⁾ siehe Fußnote ²⁾ auf Seite 68

die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

$$k_1 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 2,93 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{mol min.}$$

Eine Rückrechnung des Umsatzes ergibt z. B. bei 109 min 0,277 und bei 214 min 0,458, d. h., die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist gut.

Die Ursache für die Übereinstimmung liegt darin, daß bei dem Überschuß an OH⁻-Ionen der erste Reaktionsschritt sofort von



gefolgt wird und damit auch in diesem Schritt OH⁻-Ionen verbraucht werden, d. h., offensichtlich haben beide Schritte die gleichen Umsatzvariablen.

Die Annahme, daß die Daten deshalb als einfache irreversible Reaktion 2. Ordnung ausgewertet werden könnten, ist, wie durch Nachrechnung feststellbar, falsch, es ist keine Konstante zu erhalten.

Fall 2: ungleiche Umsatzvariable

Tang und Glessmann [18] geben eine Lösungsmöglichkeit für Gl. (3.30) unter Verwendung von Gl. (3.32), die mit der Umsatzvariablen des 1. Schrittes (d. h. nur für Komponente 2) x

$$c_{1(\text{red})} = 1 - \frac{x}{c_{1(0)}} + \frac{\kappa}{c_{1(0)}} \ln \left(1 - \frac{x}{c_{2(0)}} \right) \quad (3.55)$$

lautet. Für einen großen Überschuß an Komponente 2 oder am Beginn der Reaktion kann der Logarithmus durch Reihenentwicklung und Abbruch nach dem ersten Glied ersetzt werden

$$\ln \left(1 - \frac{x}{c_{2(0)}} \right) \approx - \frac{x}{c_{2(0)}}, \quad (3.56)$$

wobei die Fehler bei $x/c_{2(0)} = 0,1$ etwa 5 %, bei 0,2 etwa 12 % werden.

Dann wird aus Gl. (3.32)

$$c_{1(\text{red})} = 1 - \frac{x}{c_{1(0)}} \left(1 + \frac{\kappa}{c_{2(0)}} \right)$$

und mit

$$\left(1 + \frac{\kappa}{c_{2(0)}} \right) = \frac{k_1 c_{2(0)} + k_2}{k_1 c_{2(0)}} = \alpha^{-1} \quad (1)$$

wird aus Gl. (3.30)

$$\dot{x} = \alpha^{-1} k_1 (c_{2(0)} - x) (\alpha c_{1(0)} - x)$$

und nach Integration

$$k_1 = \frac{1}{(\alpha^{-1} c_{1(0)} - c_{1(0)}) t} \ln \frac{\alpha c_{1(0)} (c_{2(0)} - x)}{c_{2(0)} (\alpha c_{1(0)} - x)} \quad (3.57)$$

¹⁾ Die Indizierung hängt vom Ansatz ab. α ist hier nicht gleich dem in Gl. (3.48), aber von derselben Struktur und Größeneinheit. Deshalb wird hier auch kein anderes Symbol verwendet.

Hier bringt die Einführung der Halbwertszeit keinen Nutzen, die Gleichung muß iterativ gelöst werden.

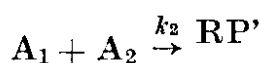
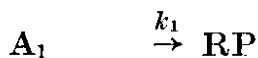
Wenn

$ac_{1(0)} = c_{2(0)}$ wird, erhält man statt Gl. (3.57)

$$k_1 = \frac{x}{a^{-1} c_{2(0)} (c_{2(0)} - x) t}$$

Fall 3: Überschuß einer Komponente

Wenn eine Reaktion gleichzeitig nach einem S_{N1} - und S_{N2} -Mechanismus abläuft,



wird das Zeitgesetz

$$-\dot{c}_1 = k_1 c_1 + k_2 c_1 c_2 = (k_1 + k_2 c_2) c_1. \quad (3.58)$$

Wenn die Komponente 2 in genügend großem Überschuß vorliegt, bleibt $c_2 \approx c_{2(0)}$ und Gl. (3.58) wird zu

$$-\dot{c}_1 = k' c_1 \quad (3.59)$$

mit $k' = k_1 + k_2 c_2$

Gl. (3.59) kann als Reaktion 1. Ordnung ausgewertet werden und liefert k' .

Fall 4: Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit

Gl. (3.58) kann schließlich auch über die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit ausgewertet werden. Dann wird

$$k' = k_1 + k_2 c_{2(0)} \quad (3.60)$$

und über die Messung von k' als Funktion von $c_{2(0)}$ können die Einzelreaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Der Fall ist mit 2 A_1 statt $A_1 + A_2$ am Beispiel des Zerfalls des Benzoylperoxids in [1] (Übungsbeispiel 7, S. 71) behandelt.

B 3.4

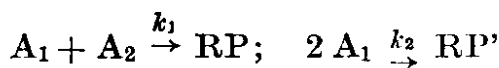
Aufgabenstellung

Die Reaktion von Butadien (A_1) mit Acrolein (A_2) zu 1,2,3,6-Tetrahydrobenzaldehyd wird von der langsamen Dimerisierung des Butadiens zu Cyclooctadien überlagert. Nach [6] werden bei 603,15 K, 101,325 kPa und äquimolaren Anfangskonzentrationen nach 40 min ein Umsatz $U_1 = 0,787$ und $U_2 = 0,649$ gefunden. Welche Schlußfolgerungen lassen sich daraus für die kinetische Auswertung ziehen? Für die Butadiendimerisierung ist der Literatur

$$k_2/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 4,7 \cdot 10^{10} \exp - \frac{12740,7 \text{ K}}{T}$$

zu entnehmen.

Grundlagen der Lösung



Bilanzgleichungen:

$$c_1 = c_{1(0)} - x_I - 2x_{II}; \quad c_2 = c_{2(0)} - x_I$$

Während in [6] die Zeitgesetze als

$$\dot{x} = k_1(c_{1(0)} - x)(c_{2(0)} - x)$$

$$\dot{x} = k_2(c_{2(0)} - x)^2$$

formuliert werden, gilt natürlich der Fall g) mit

$$-\dot{c}_1 = k_1(c_{1(0)} - x_I - 2x_{II})(c_{2(0)} - x_I) + k_2(c_{1(0)} - x_I - 2x_{II})^2$$

d. h., nur wenn $x_{II} = 0$ wird oder vernachlässigt werden kann, könnte bei $c_{1(0)} = c_{2(0)}$

$$-\dot{c}_1 = (k_1 + k_2)(c_{1(0)} - x_I)^2 \quad (3.61)$$

$$-\dot{c}_2 = k_2(c_{1(0)} - x_I)^2 \quad (3.62)$$

formuliert werden.

In [8] werden aus den Gleichungen (3.61) und (3.62) in Anwendung des Wegscheider-schen Prinzips

$$\frac{x_I}{x_{II}} = \frac{k_1 + k_2}{k_1} = 1 + \kappa$$

und als Zeitgesetz

$$(1 + \kappa) \tau = \frac{1 - c_{1(\text{red})}}{c_{1(\text{red})}}$$

abgeleitet und daraus $(1 + \kappa)\tau = (k_1 + k_2)t$

$$k_1 = 0,15 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,032 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

berechnet. Daraus ergibt sich $\kappa = 0,213$. Das sollte wegen der Gleichsetzung der beiden Umsatzvariablen nicht korrekt sein.

Korrekte Lösung:

Aus Gl. (3.36) läßt sich κ mit dem angegebenen $c_{i(\text{red})}$ berechnen. Einsetzen in Gl. (3.34) ergibt mit

$$c_{1(\text{red})} = 1 - U_1 = 0,213$$

$$c_{2(\text{red})} = 1 - U_2 = 0,351 \quad (\gamma = 1)$$

$$0,213 = \frac{1}{1 - \kappa} [0,351 - \kappa 0,351^\kappa] \quad (3.63)$$

Für die rechte Seite von Gl. (3.63) erhält man bei

$\kappa = 0$	0,351	$\kappa = 0,2$	0,236
$\kappa = 0,5$	0,1095	$\kappa = 0,25$	0,21143
		$\kappa = 0,24$	0,21622

und aus den letzten beiden Werten mit linearer Interpolation $\kappa = 0,24672$. Damit wird bei 603,15 K

$$k_1 = 0,13 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0,157 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Die Originaldaten von *Kistiakowsky* [21] ergeben bei 603,15 K

$$k_1 = 0,098 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0,119 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,024 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0,029 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

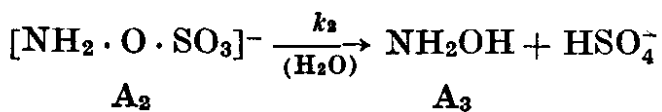
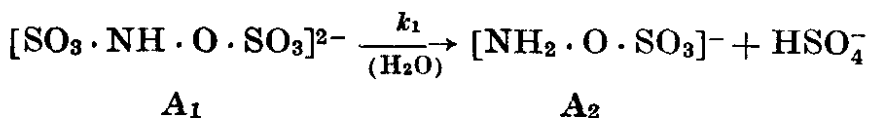
$$\kappa = 0,2439$$

wobei k_2 nach einer etwas geänderten Beziehung berechnet wurde. Die Übereinstimmung der κ -Werte ist besser als mit den in [8] gegebenen. Die Fehler in [8] sind deshalb nicht so drastisch, weil z. B. nach 40 min der Umsatz bei der Dimerisierung etwa nur ein Viertel des Umsatzes der Reaktion mit Acrolein beträgt.

Aufgaben, Folgereaktionen

A 3.1

Die Hydrolyse von Hydroxylamin-(N, O)-disulfonat in wäßriger Lösung läuft als zweistufige Folgereaktion 1. Ordnung ab.



In 0,2 m Perchlorsäure wurden bei 338,15 K die Konzentrationen von A_1 und A_3 bestimmt.

Bestimmen Sie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die maximale reduzierte Konzentration von A_2 und die Zeit, in der sie erreicht wird!

Daten

t/min	120	240
$c_1(\text{red})$	0,388	1,153
$c_3(\text{red})$	0,188	0,433

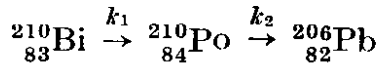
A 3.2

In natürlichen Uranmineralien hat sich im Lauf der Jahrtausende ein stationärer Zustand für das Verhältnis Uran:Radium eingestellt.¹⁾ Das Verhältnis beträgt

$2,768 \cdot 10^6$. Die Halbwertszeit des Urans ergibt sich aus der Zerfallskonstante (s. Aufgabe A. 7) zu $4,89 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1}$. Welche Halbwertszeit (in Jahren) ergibt sich für Radium?

A 3.3

Der radioaktive Zerfall des Wismuts



verläuft als einfache Folgereaktion mit

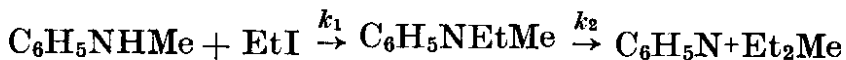
$$k_1 = 0,144 \text{ d}^{-1}; k_2 = 5,102 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}.$$

Für eine Anfangskonzentration des ${}_{83}^{210}\text{Bi}$ gleich 1 g, (bezogen auf ein beliebiges, aber konstantes System), sind zu berechnen:

- die maximale Konzentration des ${}_{84}^{210}\text{Po}$
- die Zeit, in der diese Konzentration erreicht ist
- der Anteil der 3 Substanzen nach 10 Tagen.

A 3.4

Die Alkylierung von N-Methylanilin (A_1) durch Ethyliodid im Überschuß läuft unter pseudo-erster Ordnung ab.



Die Halbwertszeit von A_1 beträgt 52,6 min, $\kappa = 0,483$. Zu welcher Zeit liegt N,N-Methyl-ethylanilin mit maximaler Menge vor?

Wie groß sind die reduzierten Konzentrationen der anderen beiden Komponenten?

Die Anfangskonzentration des Ethyliodids beträgt $6,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

A 3.5

Cyclopentadien (A_1) reagiert mit Butadien (A_2) nach 2. Ordnung zu Vinylbicyclohepten (A_3), das sich nach 1. Ordnung zu Tetrahydroinden umlagert. Bei den Anfangskonzentrationen

$$c_{1(0)} = 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ und } c_{2(0)} = 11 \text{ mol dm}^{-3}$$

hat sich nach 2,3 h die Hälfte des eingesetzten Cyclopentadiens umgesetzt. Die Konzentration von A_3 wurde mit der Zeit verfolgt und ergab einen Maximalwert von $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$.

Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionen!

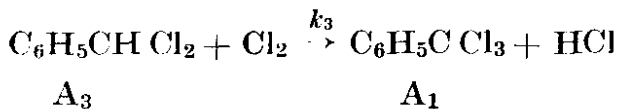
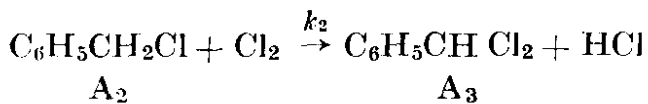
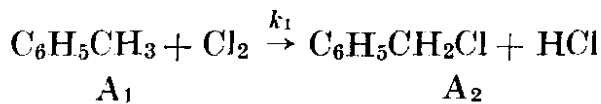
Nach welcher Zeit wird der Maximalwert von A_1 erreicht? Wie groß ist dann $c_{1(\text{red})}$?

Die Dimerisierung des Butadiens kann vernachlässigt werden.

1) Früher bezeichnete man diesen Zustand als »radioaktives Gleichgewicht«. Die kinetischen Gleichungen ergeben aber eindeutig eine Folgereaktion, denn Radium verwandelt sich nicht in Uran zurück.

A 3.6

Die Fotochlorierung von Toluol



wurde bei 288,15 K und einer Anfangskonzentration von 2 mol/dm⁻³ Toluol verfolgt. Um Nebenreaktionen zu unterdrücken, wurde die Konzentration des Chlors (bzw. die eingestrahlte Lichtmenge) stets klein gehalten und kontinuierlich zugegeben. Nach 9 Stunden beginnt sich Benzotrichlorid zu bilden.

A 3.6/1

Bestimmen Sie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der ersten beiden Schritte aus folgenden Daten:

<i>t</i> /min	180	360
<i>c</i> _{1(red)}	0,53	0,26
<i>c</i> _{2(red)}	0,46	0,7

A 3.6/2

Prüfen Sie die Übereinstimmung von α_2 mit $c_{2(\text{red})\text{max}} = 0,82$.

A 3.6/3

Wie groß ist k_3 bei $c_{3(\text{red})\text{max}} = 0,8$, wenn zu dieser Zeit $c_{2(\text{red})} = 0,045$ beträgt?

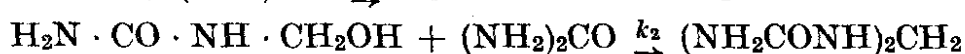
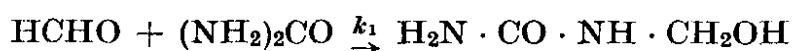
A 3.7

Bei der katalytischen Chlorierung von Cyclohexan wird im ersten Schritt Monochlorcyclohexan, im zweiten Schritt werden die Dichlorcyclohexane gebildet. Die maximale reduzierte Konzentration von Monochlorcyclohexan von 0,52 wird bei einer Restkonzentration des Cyclohexans von 0,235 erreicht.

Wie groß sind α , τ_{max} und die reduzierten Konzentrationen von Cyclohexan, Monochlorcyclohexan und die Summe der Dichlorhexane bei $\tau = 2$?

A 3.8

Formaldehyd (A₁) reagiert in wäßriger Lösung mit Harnstoff (A₂) zu Harnstoffmethylol (A₃) und dieses wiederum mit Harnstoff zu Diharnstoffmethylen (A₄).



Die Reaktion wurde bei 308,15 K in einem Harnstoffüberschuß von $c_{2(0)} = 2$ mol/dm³ durchgeführt. Die Konzentration des Katalysators HCl betrug $c_{\text{Kat}} = 0,0008$ mol/dm³

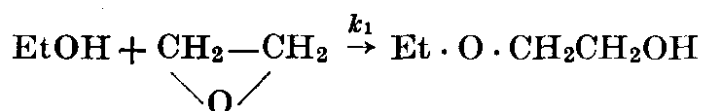
Die Anfangskonzentration des Formaldehyds entsprach einer 0,1 m Lösung. Aus den Daten sind die Geschwindigkeitskonstanten der Teilschritte und die Zeit, bei welcher $c_1 \rightarrow 10^{-5}$ wird, zu berechnen.

Daten

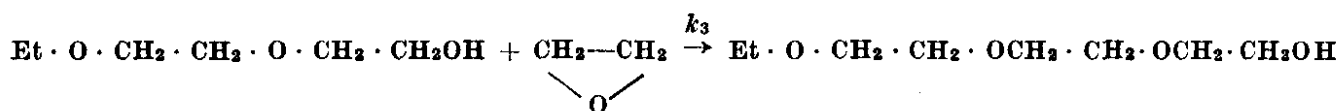
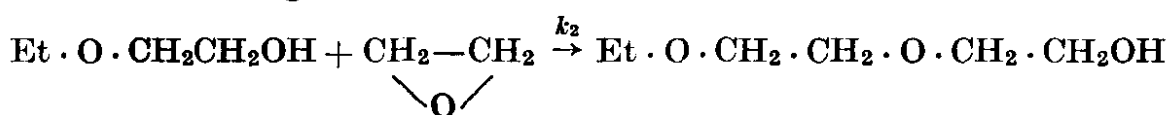
t/min	1	15	28	42	57	75
$c_1/\text{mol dm}^{-3}$	0,0985	0,0805	0,0667	0,0550	0,0450	0,0355
$c_2/\text{mol dm}^{-3}$	0,0020	0,0150	0,0142	0,0190	0,0185	0,0170
t/min	100	130	210			
$c_1/\text{mol dm}^{-3}$	0,0260	0,0170	0,0060			
$c_2/\text{mol dm}^{-3}$	0,0140	0,0105	0,0070			

A 3.9

Bei der Herstellung von Ethylcellosolve (Mono-ethylether des 1,2 Ethandiols) (A_3) durch Umsetzung von Ethylenoxid (A) und Ethanol (A_1) in Gegenwart von Natriethylat



kommt es zu Folgereaktionen



Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante beträgt bei 273 K [26]

$$k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 2,1 : 2,3$$

Berechnen Sie die maximale Ausbeute an Ethylcellosolve für die Einsatzverhältnisse $c_A : c_{A_1}$ von 0,1 und 0,5 bei vollständigem Umsatz des Ethylenoxids.

Grundlagen: [1], [25].

A 3.10

Die Hydrolyse von Glykoldiacetat (A_1) wurde bei 291,15 K in 0,01 m HCl-Lösung untersucht. Sie läuft als Folgereaktion ab, beide Schritte sind pseudo-erster Ordnung. Die freigesetzte Essigsäure wurde mit 0,1 m $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung titriert, der Verbrauch ist pro 10 cm^3 Reaktionslösung angegeben (B). Zur Auswertung der Messungen wurde Glykolmonoacetat (A_2) in gleicher Weise getrennt bestimmt. Aus den Daten sind die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Teilschritte zu bestimmen. Dabei sind zu benutzen: reduzierte Konzentrationen, konzentrationsanaloge Größen, Bilanzgleichungen und die Zeitgesetze.

Wie groß ist die maximale reduzierte Konzentration des Monoesters und wann wird sie erreicht?

Daten

t/h	0	47	96	192	288	∞
B_1/cm^3	1,18	1,92	2,67	3,92	5,02	12,28
B_2/cm^3	1,21	2,42	3,54	5,50	7,39	18,86

(47,5)

Aufgaben, Parallelreaktionen

A 3.11

Bei der Nitrierung von Nitrobenzol (1) entstehen nebeneinander m-Dinitrobenzol und wenig o-Dinitrobenzol. Beide Reaktionen sind 2. Ordnung. Die Halbwertszeit des Nitrobenzols beträgt 20 min, wenn pro Mol Nitrobenzol 3 Mol HNO_3 (2) reagieren. Dabei entstehen 93 % m-Dinitrobenzol.

Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Parallelschritte. Die Molvolumina betragen bei 293,15 K

$$V_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = 76,5 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad V_{\text{HNO}_3} = 42,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

A 3.12

Methylbromid (A_1) reagiert in wässriger alkalischer Lösung mit Wasser zu Methanol. In einem Parallelschritt läuft die Reaktion mit den Hydroxylionen (A_2) ab. Die nachfolgenden Daten wurden bei 297,62 K durch Titration gefunden. Aus ihnen sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der beiden Schritte zu bestimmen.

Daten

$c_1/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	57,2	48,4	38,5	29,0	21,1	15,2	8,9	0
$c_2/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	105,0	96,2	96,3	76,8	78,9	63,0	56,7	47,8
t/min	0	200	500	900	1400	2000	3000	∞

A 3.13

Bei der Solvolyse von Ethyliodid in wässriger alkalischer Lösung wurden bei 342,80 K

$$k_1 = 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ und } k_2 = 8,55 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

gefunden. Die Anfangskonzentrationen betragen

$$c_{\text{EtI}(0)} = 0,01176 \text{ mol dm}^{-3} \text{ und } c_{\text{OH}^-(0)} = 0,1036 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Berechnen Sie die Halbwertszeit bezogen auf Ethyliodid und die Umsatzvariable nach 37,5 min.

A 3.14

Die *Diels-Alder*-Reaktion von Cyclopentadien (A_1) mit Crotonaldehyd (A_2) wurde

bei 333,15 K in Dioxan dilatometrisch verfolgt. Die Anfangskonzentration von Cyclopentadien betrug $0,2 \text{ mol/dm}^3$, die von Crotonaldehyd $1,4 \text{ mol/dm}^3$. Unter diesen Bedingungen kann die Reaktion nach pseudo-erster Ordnung ausgewertet werden. Aus den Daten ist die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu ermitteln. Die Geschwindigkeitskonstante steigt auf das 1,28fache, wenn $c_{2(0)} = 2,0 \text{ mol/dm}^3$, und auf das 1,7fache, wenn $c_{2(0)} = 3,0 \text{ mol/dm}^3$ betragen. Aus den Angaben sind die wahre Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und die Geschwindigkeitskonstante der Homodimerisierung des Cyclopentadiens zu ermitteln.

Daten

<i>t/min</i>	0	22	72	368	1312	1462	1782	2922	4187	5002	∞
<i>l/cm</i>	4,25	4,30	4,30	4,70	5,70	5,80	6,00	6,70	7,35	7,50	7,70

A 3.15

Die Oligomerisierung von Butadien (A_1) wurde bei 373,15 K mit Ni(CO)_4 /Dimethylsulfoxid als Katalysator untersucht [16]. Die Anfangskonzentration des Butadiens betrug das Hundertfache der Anfangskonzentration des Katalysators. Die Zusammensetzung des Produktgemisches betrug nach Beendigung der Reaktion 65 % Vinylcyclohexan, 32 % Cyclooctadien und 3 % Cyclododecatrien.

Berechnen Sie aus dem Umsatz des Butadiens als Funktion der Zeit die Reaktionsordnung (zur Kontrolle) und die 3 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Daten

<i>t/min</i>	15	45	60	90	150	210	270	300
$U_1/\%$	15	48,5	57,5	70,5	84,5	93,0	95,5	97,5

A 3.16

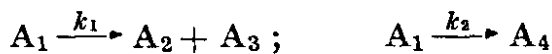
Die Dimerisierung von Butadien (A_1) wurde bei 373,15 K mit Bis(acrylnitril)-nickel(0) und Triphenylphosphit als Katalysator untersucht [16]. Die Anfangsmenge des Butadiens im verschlossenen Reaktionsgefäß betrug 0,1 mol, die Katalysatormenge lag bei 10^{-4} mol. Der Reaktion wurde zur Vermeidung einer langen Induktionsperiode 1 cm^3 Cyclooctadien ($\rho = 0,8811 \text{ g/cm}^3$ bei der Temperatur, bei welcher das Produktgemisch analysiert wurde) zugesetzt. Das Reaktorvolumen wurde aus dem Produktgemisch mit der Dichte des Cyclooctadiens berechnet, d. h. $\rho_{\text{COD}} \cong \rho_{\text{VCH}}$ gesetzt. Das Produktgemisch bestand nach vollständigem Umsatz des Butadiens aus 67 % Cyclooctadien (Rest Vinylcyclohexen). Aus den Daten sind $t_{1/2}$ und $t_{1/10}$, daraus die Reaktionsordnung und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Sekunden als Zeiteinheit zu bestimmen.

Daten

<i>t/min</i>	20	40	60	80	100	120	140	160
$U_1/\%$	8	22	38,5	55	75,5	80,5	96	100

A 3.17

Bei der Spaltung eines Mischdimeren von C₅-Dienen verbunden mit gleichzeitiger Cope-Umlagerung



wurden bei 455,15 K $k_1 = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ gefunden. Welcher Gesamtdruck und welche Produktzusammensetzung stellen sich nach einer Stunde und nach sehr langer Zeit ein, wenn der Anfangsdruck $p_{1(0)} = 20265 \text{ kPa}$ beträgt? (Zustandsgleichung des idealen Gases)

A 3.18

Die katalytische Chlorierung von Toluol wurde bei 297,15 K untersucht [9]. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch bestimmt. Das Verhältnis von ortho- zu para-Chlortoluol betrug 1,7. Die Katalysatorkonzentration war 0,07 mol/dm³. Aus den Daten sind $t_{3/4}$, $t_{1/2}$, $t_{1/4}$ und $t_{1/10}$ zu bestimmen, daraus die Reaktionsordnung und aus den Mittelwerten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Daten

<i>t</i> /min	0	8,5	20	32	46	62	90
c_{Cl_2} /mol dm ⁻³	0,1765	0,141	0,101	0,0724	0,0465	0,0278	0,0148

A 3.19

Bei der Bromierung von Anilin und m-Aminobenzoesäure bei 298 K zu den Tribromderivaten wurde Brom in den angegebenen Konzentrationen zu einer Lösung von je 1 mol/dm³ Anilin und Aminobenzoesäure gegeben. c_4 und c_5 sind die Konzentrationen der entstandenen Tribromderivate in mol/dm³.

Ermitteln Sie das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 !

Wie groß sind die Standardabweichungen der Einzelmessungen und des Mittelwertes?

Daten

c_{Br_2} /mol dm ⁻³	0,92	1,09	1,20	2,00	2,71	3,00	3,63
c_4 /mol dm ⁻³	0,173	0,214	0,220	0,337	0,468	0,512	0,641
c_5 /mol dm ⁻³	0,133	0,150	0,180	0,329	0,436	0,488	0,569
c_{Br_2} /mold m ⁻³	4,07	4,57					
c_4 /mol dm ⁻³	0,716	0,783					
c_5 /mol dm ⁻³	0,642	0,721					

A 3.20

Die Acylierung von Mesitylen und Pseudocumol wurde bei 333,15 K gaschromatographisch durch Bestimmung der nicht umgesetzten Aromaten verfolgt [8]. Die

Anfangskonzentrationen betragen für CH_3COCl : $c_{1(0)} = 0,4 \text{ mol/dm}^3$, Mesitylen $c_{2(0)} = 0,0765 \text{ mol/dm}^3$ und Pseudocumol: $c_{3(0)} = 0,1165 \text{ mol/dm}^3$.

Als Katalysator diene Zinntetrachlorid ($0,2 \text{ mol/dm}^3$).

Aus den Daten sind zu bestimmen:

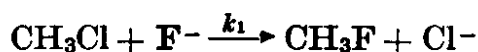
- die Pseudo-Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Mesitylen als Mittelwert mit Standardabweichung
- die wahre Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion
- das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
- die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Pseudocumols.

Daten

t/min	21	40	63	80	100	125	155
$c_{2(0)}/c_2$	1,34	1,71	2,63	2,93	3,74	5,20	7,60
$c_{3(0)}/c_3$	1,067	1,120	1,218	1,278	1,330	1,455	1,582

A 3.21

Bei der Reaktion von Methylchlorid mit Fluoridionen kann Methylchlorid mit Wasser eine Parallelreaktion eingehen. Für die Reaktion



wurde bei $298,15 \text{ K}$ $k_1 = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ dm}^3/\text{mol s}$ gefunden. Berechnen Sie mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus Aufgabe A 1.28 und $E_{A(2)}/\text{J}(\text{mol FU})^{-1} = 175973,4 - 208,83 (T/\text{K})$

die Aktivierungsenergie des zweiten Schrittes,
die Geschwindigkeitskonstante k_2 bei $298,15 \text{ K}$,

die reduzierte Konzentration von CH_3Cl bei der reduzierten Fluoridionenkonzentration von $0,4$, wenn bei Reaktionsbeginn doppelt soviel Methylchlorid wie Cyanidionen vorhanden ist.

Aufgaben, reversible Reaktionen

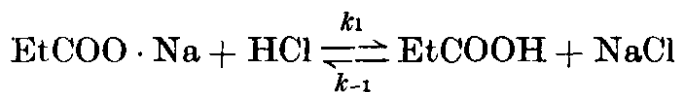
A 3.22

Bei der Veresterung von Essigsäure mit Ethanol wurde gefunden, daß bei äquimolaren Anfangsmengen im Gleichgewicht zwei Drittel der Ethanolmenge und nach 64 Tagen ein Drittel der Ethanolmenge umgesetzt worden sind. Wieviel Tage sind für den halben Umsatz erforderlich? Wie ändert sich diese Zeit, wenn die Anfangsmenge eines, wie, wenn die Anfangsmengen beider Reaktanten verdoppelt werden?

Für alle Aussagen gelten gleiche Bedingungen, Produkt ist am Reaktionsbeginn nicht vorhanden.

A 3.23

Propionsäure kann aus ihrem Natriumsalz durch Umsetzung mit HCl erhalten werden.



(Ansäuern einer wäßrigen Lösung des Na-Salzes)

Die zeitliche Änderung wurde durch Titration der nicht umgesetzten HCl, die im Unterschied zur Propionsäure vollständig dissoziiert ist, mit 0,515 m NaOH-Lösung verfolgt. Zu bestimmen sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Gleichgewichtskonstante.

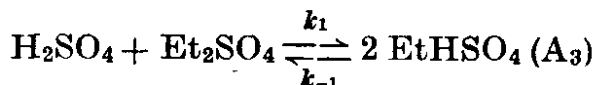
Wie groß ist der maximale Umsatz des Na-propionats? Nach welcher Zeit sind 50 %, nach welcher 75 % umgesetzt, wenn die Reaktion unter stationären Bedingungen abläuft?

Daten

t/min	0	10	20	30	50	∞
cm ³ Verbrauch NaOH/dm ³	52,5	32,1	23,5	18,9	14,4	10,5

A 3.24

Die Reaktion von Schwefelsäure (A₁) mit Diethylsulfat (A₂)



wurde bei 296,05 K durch analytische Bestimmung des Reaktionsproduktes verfolgt [20]. Die Anfangskonzentrationen betragen $c_{1(0)} = 8,7 \text{ mol dm}^{-3}$ und $c_{2(0)} = 4,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

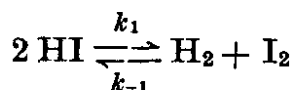
Aus den Meßwerten sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Gleichgewichtskonstante zu berechnen.

Daten

t/min	7	13	23	33	44	66	81	4d	16d
$c_3/\text{mol dm}^{-3}$	1,38	2,21	3,37	4,17	4,60	5,25	5,60	5,85	5,87

A 3.25

Bei den Untersuchungen *Bodensteins* über das Gleichgewicht



wurden bei 716 K die folgenden Daten für den Zerfall bzw. für die Bildung des Iodwasserstoffs gefunden. Die Angaben sind die Molenbrüche des HI im Gasgemisch. Realgaseinflüsse sollen keine Rolle spielen.

Überlegen Sie, wie aus den Molenbrüchen die reduzierten Konzentrationen gewonnen werden können.

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante und die beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Wie groß war $c_{\text{HI}(0)}$, wenn die Originalwerte für k_1 zu einer Größeneinheit von ($10^{-4} \text{ dm}^3/\text{mol min}$) führen?

Daten

t/min	0	20	40	60	80	120
x_{HI}	1	0,91	0,85	0,815	0,795	0,784
x_{HI}	0	0,6	0,73	0,773	0,780	0,784

A 3.26

Das Hydrolysegleichgewicht von 4,4-Dimethyl-1,3-dioxan (A_1) in 1,18 m H_2SO_4 -Lösung zu Formaldehyd (A_3) und 2-Methylbutan-2,4-diol (A_4) wurde bei 333,15 K von beiden Seiten untersucht [9]. Die Anfangskonzentrationen betragen jeweils $0,418 \text{ mol/dm}^3$. Aus den Daten sind zu berechnen (Reihenfolge beachten!) oder zu ermitteln:

- die Konzentration des Wassers (A_2),
- die Umsatzvariable im Gleichgewicht,
- die Gleichgewichtskonstante,
- die Parameter der quadratischen Gleichung,
- die zweite Lösung (x_u),
- die Geschwindigkeitskonstanten bei der gegebenen Konzentration des Katalysators,
- die wahren Geschwindigkeitskonstanten.

Beachten Sie die Richtung, in der die Reaktion formuliert wird.

Daten

t/min	3	6	12	15	20	30	50	70
$c_3/\text{mol dm}^{-3}$	0,025	0,052	0,092	0,11	0,133	0,177	0,195	0,208
$c_3/\text{mol dm}^{-3}$	0,378	0,346	0,304	0,29	0,265	0,242	0,218	0,214
t/min	120	150						
$c_3/\text{mol dm}^{-3}$	0,210	0,211						
$c_3/\text{mol dm}^{-3}$	0,212	0,211						

A 3.27

Bei der Hydrolyse von N-Isopropylacetimin (A_1) zu Isopropylamin (A_3) und Aceton (A_4) in Ethanol wurde bei 302,15 K bei gleichen Anfangskonzentrationen ($c_{1(0)} = c_{\text{H}_2\text{O}(0)} = 0,743 \text{ mol/dm}^3$) eine Dreiviertelwertzeit von 34 min gefunden. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion beträgt 0,424. Zu berechnen sind:

- die Umsatzvariable im Gleichgewicht,
- die Konzentration bei $t_{3/4}$,
- die Werte für Q und x_u
- die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion.

Bei der umgekehrten Reaktion (d. h. bei der Bildung des Enamins) wird nach 70 min bei gleichen Anfangskonzentrationen $c_{3(0)} = c_{4(0)} = 0,812 \text{ mol/dm}^3$ ein Umsatz von 0,421 erreicht. Berechnen Sie wie oben die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion!

A 3.28

Die Reaktion von Di-isopropylamin (A_1) mit N-Methyl-N,N'-diphenylharnstoff (A_2) wurde bei 392,75 K in Nitrobenzol gemessen [9]. Die Anfangskonzentrationen betragen $c_{1(0)} = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ und $c_{2(0)} = 0,4 \text{ mol/dm}^3$.

Im Gleichgewicht wurde für $c_{2(\infty)} = 0,268 \text{ mol/dm}^3$ gefunden. Aus den Daten sind die Gleichgewichts- und die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Schritte zu berechnen, außerdem Mittelwert und Standardabweichung des Mittelwertes aus den brauchbar scheinenden Punkten.

Daten

t/min	3	14,5	42,5	60	85	147	287
$c_1/\text{mol dm}^{-3}$	0,1962	0,1784	0,1458	0,1309	0,1148	0,0905	0,0749

A 3.29

Die S_N2 -Reaktion



wurde bei 313,15 K in Aceton untersucht. Die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion beträgt $k_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol s}$. Bei einer Anfangskonzentration des Methylchlorids von $0,01775 \text{ mol/dm}^3$ wird nach 2832 s eine Umsatzvariable von $x = 0,00119 \text{ mol/dm}^3$ gefunden.

Wie groß sind k_{-1} und K_c , wenn die Anfangskonzentrationen aequimolar sind?

Wie ändern sich diese Werte bei einer Anfangskonzentration der Iodidionen von $0,01450 \text{ mol dm}^{-3}$?

Anmerkung: Wegen der Löslichkeit und des Dissoziationsgrades des eingesetzten LiI sind k_1 größer und K_c kleiner als hier berechnet. Das Zeitgesetz lautet dann [8]

$$\dot{x} = k_1 \alpha_D \left[(c_{1(0)} - x)(c_{2(0)} - x) - \frac{k_{-1}}{k_1} \cdot \frac{K_{\text{Diss}}}{\alpha_D^2} \frac{x^2}{(c_{2(0)} - x)} \right]$$

($\alpha_D = \text{Dissoziationsgrad}$)

A 3.30

Die Bildung des γ -Butyrolactons (A_2) aus Oxybuttersäure (A_1) wurde bei 298,15 K und einer Anfangskonzentration von $0,1823 \text{ mol/dm}^3$ gemessen [2]. Aus den Daten sind die Gleichgewichtskonstante und die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion zu bestimmen.

Daten

t/min	21	50	80	100	120	160	220	∞
$c_2/\text{mol dm}^{-3}$	0,0241	0,0499	0,0708	0,081	0,0900	0,1035	0,1155	0,1328

3.4. Polymerisationsreaktionen

Die Grundtypen der komplexen Reaktionen (Folge-, Parallel- und reversible Reaktionen) sind in einem Umfang zu komplizierteren Reaktionssystemen kombinierbar, der weder abgeschätzt noch systematisiert werden kann. Im allgemeinen können solche Gleichungssysteme bei ausschließlich linearen Schritten mit der Eigenwertmethode (Abschn. 4.), sonst mit numerischen Methoden (Abschn. 5.) behandelt werden. Steigt die Zahl der Komponenten und Reaktionsschritte weiter, sind Methoden der Modellierung unter Verwendung größerer Rechner erforderlich.

Andererseits sind einige Reaktionstypen ähnlich wie hier zu behandeln. In diese Gruppe gehören neben den konkurrierenden Folgereaktionen

- Autokatalysen, die in den einfacheren Fällen dem Typ $n = 2$, $c_{1(0)} \neq c_{2(0)}$ entsprechen
- Säure-Base-Katalysen, die sich entweder durch $k = f(a_{H^+}, a_{OH^-} \dots)$ bestimmen lassen oder gebrochene Reaktionsordnungen haben
- heterogen-katalytische Reaktionen, bei denen Konstanten durch Ausgleichsrechnung aus Meßdaten ermittelt werden (außer in einfachen Fällen)
- homogene Katalysen, Reaktionen mit vorgelagerten reversiblen Schritten u. ä., die unter Verwendung des Prinzips des quasistationären Zustandes [1] behandelt werden können
- Kettenreaktionen der verschiedenen Typen.

Als Beispiel für die zuletzt genannte Gruppe sollen wegen der großen Bedeutung des Gebietes Polymerisationsreaktionen (radikalische Polymerisation) behandelt werden, die bei geringen Umsätzen einfache kinetische Berechnungen erlauben. Die Grundlagen sind in [1], Abschn. 6. ausführlich dargestellt. Hier werden die wichtigsten Beziehungen und Bedingungen zusammengefaßt.

Auf dem Gebiet der Polymerisationskinetik werden Symbole und Formelzeichen verwendet, die von den sonst üblichen abweichen. In Tabelle 3.2 sind deshalb die aus Gründen der Einheitlichkeit hier benutzten und die sonst in der Polymerisationskinetik verwendeten Symbole gegenübergestellt.

Tabelle 3.2

Abweichungen von Formelzeichen vom sonst üblichen Gebrauch in der Polymerisationskinetik

	in diesem Buch	sonst
Konzentration	c	[R]
kinetische Kettenlänge	l	ν
relative Übertragungskonstante	α_{Index}	C_{Index}
Konstante des Initiatorzerfalls	k_I	k_d

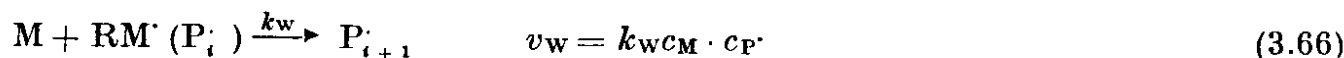
1. Schritt: Zerfall des Initiators (I) in Radikale (R_I)



2. Schritt: Kettenstart, ausgelöst durch die Reaktion eines Radikals mit einem Monomeren (M)



Wachstumsschritte: Bildung von Polymeren ($P\cdot$) steigenden Polymerisationsgrades (\bar{P}_n)



Abbruchschritte: Kettenabbruch kann durch Rekombination

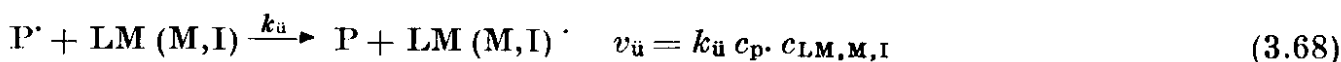


oder Disproportionierung



erfolgen.

Übertragungsschritte: Übergang der reaktiven Funktion auf Lösungsmittel LM, Monomeres oder Initiator



Mit den Annahmen

- quasistationärer Zustände für $P\cdot$
- $\bar{P}_n \gg 1$, d. h. Verbrauch des Monomeren ausschließlich in der Wachstumsreaktion ($v_w = v_{Br}$)
- Unabhängigkeit der Reaktivität der Radikale von ihrer Größe ($k_{w1} = k_{w2} = \dots k_w$; $k_{A1} = k_{A2} = \dots k_A$)
- Radikalausbeute f

erhält man für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit

$$v_{Br} = k_w \left(\frac{f k_I c_I}{k_A} \right)^{1/2} c_M \quad (3.69)$$

und für die kinetische Kettenlänge \bar{l}

$$\bar{l} = \frac{v_w}{v_A} = \frac{k_w c_P \cdot c_M}{2 k_A c_P^2} = \frac{k_w c_M}{2(f k_A k_I c_I)^{1/2}} \quad (3.70)$$

$$\frac{1}{\bar{l}} = \frac{y k_A v_{Br}}{[k_w c_M]^2} \quad (3.71)$$

Bei Rekombinationsabbruch wird der Polymerisationsgrad \bar{P}_n doppelt so groß wie die kinetische Kettenlänge, d. h. $y = 1$, bei Disproportion wird $y = 2$.

Bei Übertragungsreaktionen gilt für den Polymerisationsgrad

$$\bar{P}_n = \frac{v_w}{v_A + \sum v_{\bar{u}}} \quad (3.72)$$

und mit Gl. (3.68)

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{y k_A v_{Br}}{k_w^2 c_M^2} + \kappa_M + \kappa_{LM} \frac{c_{LM}}{c_M} + \kappa_I \frac{c_I}{c_M} \quad (3.76)$$

(bei konstantem erstem Glied der rechten Seite: *Mayo-Beziehung*) mit

$$\kappa_M = \frac{k_{\bar{u}(M)}}{k_w} \quad \kappa_{LM} = \frac{k_{\bar{u}(LM)}}{k_w} \quad \kappa_I = \frac{k_{\bar{u}(I)}}{k_w}$$

Beispiel

B 3.5

Aufgabenstellung

Die Polymerisation von Styren (M) in Brombenzen (LM) bei 333,15 K mit Azoisobutyronitril als Initiator (I) wurde bei verschiedenen Konzentrationen c_I und c_M durchgeführt. Aus den Daten

- ist die Gültigkeit der in Gl. (3.69) angegebenen Reaktionsordnungen zu prüfen,
- ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Abbruch- und Wachstumsreaktion (k_a/k_w^2) unter der Annahme von Rekombinationsabbruch der Polymerradikale zu bestimmen,
- sind die Konstanten der Monomer- und Lösungsmittelübertragung zu ermitteln, ist die Radikalausbeute der Reaktion zu berechnen.

Die Zerfallskonstante von I beträgt in Mischungen aus Styren und Brombenzen $k_I = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Daten

$$c_M = 5,6 \text{ mol/dm}^3$$

U/h	0,00392	0,00842	0,01434	0,02983
$100 c_I/\text{mol dm}^{-3}$	0,12	0,61	1,83	8,0
$(1/\bar{P}_n) \cdot 10^4$	3,78	6,66	10,33	19,93
$c_I = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$				
$10^6 v_{Br}/\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	2,0	4,05	6,10	8,36
$c_M/\text{mol dm}^{-3}$	1,87	3,74	5,60	8,47
$(1/\bar{P}_n) \cdot 10^3$	1,363	0,633	0,378	0,208
c_{LM}/c_M	3,86	1,38	0,56	0

Lösung

Grundlagen der Lösung sind die Gleichungen (3.69) und (3.73).

Berechnung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit aus dem Umsatz pro Stunde:

$$v_{Br} = -\dot{c}_M \simeq \frac{c_{M(0)} - c_M}{t} = \frac{(1 - c_{M(\text{red})}) c_{M(0)}}{t}$$

$$U = 1 - c_{M(\text{red})}$$

$$U/h = (1 - c_{M(\text{red})})/t$$

$$v_{Br} = c_{M(0)} \cdot U/h$$

$10^6 v_{Br}/\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	6,1	13,1	22,3	46,4
---	-----	------	------	------

Berechnung der Teilordnung der Initiatorkonzentration:

$$\lg v_{Br} \sim n \lg c_I \quad (c_M = \text{const.})$$

$$n = \frac{\lg v_{\text{Br}(1)} - \lg v_{\text{Br}(2)}}{\lg c_{\text{I}(1)} - \lg c_{\text{I}(2)}}$$

$$= 0,48 \quad n_{\text{I}} = 0,5$$

(oder graphische Auftragung)

Berechnung der Teilordnung der Monomerenkonzentration:

$$\lg v_{\text{Br}} \sim n \lg c_{\text{M}}$$

$$n = \frac{\lg v_{\text{Br}(1)} - \lg v_{\text{Br}(2)}}{\lg c_{\text{M}(1)} - \lg c_{\text{M}(2)}}$$

$$= 0,95 \quad n = 1$$

(Das Ergebnis ist auch direkt aus den Zahlen der zweiten Meßreihe zu erkennen.)

Berechnung des Verhältnisses $k_{\text{A}}/k_{\text{w}}^2$:

In Gl. (3.73) ist bei Rekombinationsabbruch $\gamma = 1$.

In der ersten Meßreihe sind $\kappa_{\text{LM}}c_{\text{LM}}/c_{\text{M}}$ und κ_{M} konstant, zum Initiator erfolgt keine Übertragung. Dann ist

$$\frac{k_{\text{A}}}{k_{\text{w}}^2} = \frac{\bar{P}_{n(1)}^{-1} - \bar{P}_{n(2)}^{-1}}{v_{\text{Br}(1)} - v_{\text{Br}(2)}} \cdot c_{\text{M}}^2$$

$$= 1257 \text{ s} \quad (\text{graphisch } 1250 \text{ s})$$

Berechnung von κ_{M} und κ_{LM}

Aus Gl. (3.73) wird durch Umstellung

$$\bar{P}_n^{-1} - (k_{\text{A}} v_{\text{Br}}/k_{\text{w}}^2 c_{\text{M}}^2) = Z = \kappa_{\text{M}} + \kappa_{\text{LM}} (c_{\text{LM}}/c_{\text{M}})$$

Aus Meßreihe 2 folgt

$$10^4 Z \quad 6,44 \quad 2,89 \quad 1,33 \quad 0,615$$

Graphische Auftragung von Z gegen $c_{\text{LM}}/c_{\text{M}}$ oder Ausgleichsrechnung gibt

$$\kappa_{\text{LM}} = 1,5 \cdot 10^{-4}; \quad \kappa_{\text{M}} = 6,1 \cdot 10^{-5}.$$

Berechnung der Radikalausbeute f

Aus Gl. (3.69) mit den Daten der ersten Meßreihe folgt mit dem Wert für k_{I} durch Auftragung gegen $c_{\text{I}}^{1/2}$ oder durch Berechnung

$$f = 0,64.$$

Aufgaben

A 3.31

Bei der Substanzpolymerisation von Methylmethacrylat (M) mit Dibenzoylperoxid(I) findet bei 323,15 K Abbruch sowohl durch Rekombination als auch durch Disproportionierung statt. Dabei gilt

$$v_{\text{A}} (\text{Disprop.}):v_{\text{A}} (\text{Rekomb.}) = 0,63.$$

Überprüfen Sie an Hand der Abhängigkeit der zeitlichen Änderung der Konzentration M von c_1 die Gültigkeit der mit Gl. (3.69) gemachten Annahmen.

Wie groß ist die Übertragungskonstante des Initiators? Schätzen Sie die Übertragungskonstante des Monomeren! ($k_A/k_w^2 = 71,5$)

Daten

$10^5 v_{Br}/\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	9,11	12,24	16,60	23,24
$10^2 c/\text{mol dm}^{-3}$	1,03	2,07	4,13	8,26
$(1/\bar{P}_n) 10^4$	1,27	1,72	2,44	3,55

A 3.32

Die thermisch ausgelöste Polymerisation von Styren (M) in Ethylbenzen (LM) bei 333,15 K verläuft homogen und bei kleinen Umsätzen mit konstanter Polymerisationsgeschwindigkeit.

Auf wieviel Wachstumsschritte entfällt ein Übergangsschritt zum Lösungsmittel bzw. zum Monomeren?

($k_A/k_w^2 = 7550$, Rekombinationsabbruch)

Daten

$10^7 v_{Br}/\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	6,85	2,50	1,85	1,34
$c_1/\text{mol dm}^{-3}$	4,80	2,68	2,31	1,85
c_{LM}/c_M	0,70	1,99	2,47	3,32
$\bar{M}_n/\text{g mol}^{-1}$	641 980	363 640	319 020	254 280

A 3.33

Bei der thermischen Substanzpolymerisation von Styren (M), $c_M = 8,12 \text{ mol dm}^{-3}$, bei 363,15 K wurde eine zahlenmittlere Molmasse des Polystyrens von 433 000 erhalten. Die Polymerisation verlief homogen ohne Inhibitionsperiode und mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0,01 U/h. Wie groß ist die Monomerenübertragungskonstante κ_M , wenn (k_A/k_w^2) = 180 ist und der Abbruch durch Rekombination zweier Polymerradikale erfolgt?

A 3.34

Die Substanzpolymerisation von Styren (M) mit Azodiisobutyronitril (I) als Initiator wurde bei 333,15 K in Gegenwart von p-Benzochinon als Inhibitor (A_2) untersucht. Die Zerfallskonstante des Initiators ist $k_I = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, für die Monomerenübertragung gilt

$$\lg \kappa_M = -0,87 - (1075/T); k_A/k_w^2 = 740.$$

Abbruch erfolgt durch Rekombination.

Zu berechnen sind

- die Startgeschwindigkeit v_{St} und die Radikalausbeute unter der Annahme, daß der Inhibitor mit $\nu_2 = 1$ umgesetzt wird
- die mittlere Molmasse des Polystyrens.

Daten

$$c_I = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3; c_M = 8,37 \text{ mol/dm}^3; v_{Br} = 3,64 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$t_{\text{Inhibition}}/\text{min}$	150	240	400	505
$c_2/\text{mol dm}^{-3}$	5,0	6,9	11,9	14,5

Die Umsatzgeschwindigkeit wurde bei Anwesenheit von Chinon nach der Inhibitionszeit gemessen.

A 3.35

Die Substanzpolymerisation von Styren (M) mit Mercaptanen (A₂) als Regler wurde bei 333,15 K gemessen. Aus den Ergebnissen sind die Übertragungskonstanten nach der Mayo-Beziehung und unter Berücksichtigung des Verbrauchs an Mercaptan zu berechnen.

(Ausgangsgleichungen: Beziehungen für $-\dot{c}_M$ und \dot{c}_2)

Daten

$$U = 0,05$$

tert.-Butylmercaptan					3-Ethoxypropylmercaptan			
$10^5 c_M/c_2$	7,6	14,0	19,5	38,1	2,1	4,4	10,4	
\bar{P}_n	2560	1630	1268	665	2560	1367	623	
U_M, U_2 bei gleichen Zeiten								
tert.-Butylmercaptan					3-Ethoxypropylmercaptan			
$10^2 U_M$	4,5	7,0	10,8	16,8	1,2	4,5	9,9	13,6
$10^2 U_2$	8,8	22,4	34,0	48,8	20,6	61,1	88,3	95,0

A 3.36

Bei der Polymerisation von Allylacetat (M) mit Dibenzoylperoxid (I) als Initiator wurde bei 353,15 K und einer Anfangskonzentration von $c_{M(0)} = 9,05 \text{ mol/dm}^3$ gefunden, daß in Anwesenheit von Lösungsmittel die Bruttogeschwindigkeit unabhängig von der Monomerkonzentration ist.

Bestimmen Sie aus den Daten die Reaktionsordnung des Initiators.

Was folgt daraus für die Abbruchreaktion?

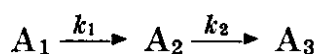
Daten

$10^4 v_{Br}/\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	3,90	2,39	0,87
$c_I/\text{mol dm}^{-3}$	0,373	0,224	0,080
\bar{P}_n	13,6	14,1	13,5

4. Anwendung der Eigenwertmethode

Komplexe Reaktionen lassen sich mit Methoden der linearen Algebra behandeln, wenn das zugrunde liegende Differentialgleichungssystem linear ist. Das heißt, daß zwar das Reaktionssystem beliebig groß sein kann, aber alle Teilschritte erster Ordnung sein müssen. Die zweckmäßigste Formulierung erfolgt auch hier wieder mit reduzierten Größen. Das Vorgehen soll am Beispiel einer zweistufigen Folge-reaktion abgehandelt werden.

Reaktionsgleichung:



Differentialgleichungssystem:

$$\dot{c}_1 = -k_1 c_1$$

$$\dot{c}_2 = k_1 c_1 - k_2 c_2$$

$$\dot{c}_3 = k_2 c_2$$

reduzierte Schreibweise:

$$\dot{c}_{1(\text{red})} = -c_{1(\text{red})} \quad (4.1)$$

$$\dot{c}_{2(\text{red})} = c_{1(\text{red})} - \kappa_2 c_{2(\text{red})} \quad (4.2)$$

$$\dot{c}_{3(\text{red})} = \kappa_2 c_{2(\text{red})} \quad (4.3)$$

Das Differentialgleichungssystem kann in Form einer Koeffizientenmatrix, deren Glieder die reduzierten Geschwindigkeitskonstanten sind, geschrieben werden.

$$\dot{c}_{1(\text{red})} = -1 c_{1(\text{red})} + 0 c_{2(\text{red})} + 0 c_{3(\text{red})} \quad (4.4)$$

$$\dot{c}_{2(\text{red})} = 1 c_{1(\text{red})} - \kappa_2 c_{2(\text{red})} + 0 c_{3(\text{red})} \quad (4.5)$$

$$\dot{c}_{3(\text{red})} = 0 c_{1(\text{red})} + \kappa_2 c_{2(\text{red})} + 0 c_{3(\text{red})} \quad (4.6)$$

Die linke Seite dieses Gleichungssystems stellt einen Vektor dar, während die rechte Seite das Produkt aus der κ -Matrix und einem anderen Vektor ist.

$$\begin{bmatrix} \dot{c}_{1(\text{red})} \\ \dot{c}_{2(\text{red})} \\ \dot{c}_{3(\text{red})} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 1 & -\kappa_2 & 0 \\ 0 & \kappa_2 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} c_{1(\text{red})} \\ c_{2(\text{red})} \\ c_{3(\text{red})} \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

Dafür läßt sich auch allgemein

$$\dot{\vec{c}}_{(\text{red})} = \mathbf{K} \vec{c}_{(\text{red})} \quad (4.8)$$

schreiben. Gl. (4.8) gilt für jedes beliebige lineare Reaktionssystem. Die Lösung ist ein Ansatz der Struktur

$$\vec{c}_{(\text{red})} = \vec{B}_k \exp(\lambda_k \tau). \quad (4.9)$$

Damit wird der Konzentrationsvektor in einen zeitunabhängigen Vektor \vec{B}_k und eine Exponentialfunktion zerlegt. Ableitung von Gl. (4.9) nach der Zeit ergibt

$$\dot{\vec{c}}_{(\text{red})} = \lambda_k \vec{B}_k \exp(\lambda_k \tau). \quad (4.10)$$

Einsetzen von Gl. (4.9) und Gl. (4.10) in Gl. (4.8) führt nach Kürzen des Exponentialtermes zu

$$\mathbf{K} \vec{B}_k = \lambda_k \vec{B}_k \quad (4.11)$$

einer speziellen Formulierung des Eigenwertproblems der linearen Algebra. Mit der Einheitsmatrix \mathbf{E} kann Gl. (4.11) zu

$$(\mathbf{K} - \lambda_k \mathbf{E}) \vec{B}_k = \vec{0} \quad (4.12)$$

umgestellt werden. Gl. (4.12) ist ein lineares homogenes Gleichungssystem, für das eine Lösung $\neq 0$ dann existiert, wenn

$$\det |\mathbf{K} - \lambda_k \mathbf{E}| = 0. \quad (4.13)$$

Gl. (4.13) wird als Säkulargleichung bezeichnet, die darin enthaltene Determinante als Säkulardeterminante. Bei ihrer Auflösung erhält man eine Gleichung n -ten Grades, wobei n die Ordnung der \mathbf{K} -Matrix ist und der Anzahl der am Reaktionssystem beteiligten Stoffe entspricht.

Aus den Gleichungen (4.7), (4.8) und (4.13) ergibt sich als Säkulardeterminante

$$\begin{vmatrix} -1 - \lambda_k & 0 & 0 \\ 1 & -\kappa - \lambda_k & 0 \\ 0 & \kappa & -\lambda_k \end{vmatrix} = 0$$

aus der durch Auflösung die charakteristische Gleichung

$$\lambda_k^3 + (1 + \kappa) \lambda_k^2 + \kappa \lambda_k = 0$$

entsteht.

Diese Gleichung ist, da sie kein Absolutglied enthält, einfach zu lösen.

$$\lambda_1 = 0; \lambda_2 = -1; \lambda_3 = -\kappa$$

In anderen Fällen müssen solche Gleichungen bei Kenntnis der Koeffizienten mit Hilfe der Rechentechnik iterativ gelöst werden.

Als nächster Schritt ist mit den vorliegenden Ergebnissen Gl. (4.9) für die beteiligten Komponenten ausführlich zu schreiben, wobei der \vec{B}_k -Vektor die Koeffizienten für die Komponenten » i «, und zwar für jeden λ -Wert » k « liefert.

$$c_{1(\text{red})} = B_{11} + B_{12} \exp(-\tau) + B_{13} \exp(-\kappa \tau) \quad (4.14)$$

$$c_{2(\text{red})} = B_{21} + B_{22} \exp(-\tau) + B_{23} \exp(-\kappa \tau) \quad (4.15)$$

$$c_{3(\text{red})} = B_{31} + B_{32} \exp(-\tau) + B_{33} \exp(-\kappa \tau) \quad (4.16)$$

Der letzte Schritt des Verfahrens besteht darin, die physikalischen Ausdrücke für die B_{ik} -Konstanten zu finden. Sie werden aus den Randbedingungen des Gleichungssystems erhalten.

Anfangsbedingungen: $\tau \rightarrow 0$

$$c_{1(\text{red})0} = 1; \quad c_{2(\text{red})0} = \gamma_2; \quad c_{3(\text{red})0} = \gamma_3$$

Mit den Gleichungen (4.14) bis (4.16) folgen daraus

$$\begin{aligned} 1 &= B_{11} + B_{12} + B_{13} \\ \gamma_2 &= B_{21} + B_{22} + B_{23} \\ \gamma_3 &= B_{31} + B_{32} + B_{33} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Endbedingungen: $\tau \rightarrow \infty \quad \exp(\lambda_k \tau) \rightarrow 0$

$$c_{1(\text{red})\infty} = 0; \quad c_{2(\text{red})\infty} = 0; \quad c_{3(\text{red})\infty} = 1 + \gamma_2 + \gamma_3$$

Mit den Gleichungen (4.14) bis (4.16) folgen daraus

$$B_{11} = 0; \quad B_{21} = 0; \quad B_{31} = 1 + \gamma_2 + \gamma_3$$

Lösung des Gleichungssystems Gl. (4.12):

Die Säkular determinante wird für jedes λ_k mit dem entsprechenden Satz der B_{ik} -Werte multipliziert, d. h. für λ_1 mit B_{i1} usw. Dabei entsteht ein System aus 9 Gleichungen. Aus der ersten Zeile der Säkular determinante folgen 3 Gleichungen

$$(-1 - \lambda_k) B_{1k} = 0,$$

die für $k = 1$ ($\lambda_1 = 0$) und $k = 3$ ($\lambda_3 = -\kappa$) zu $B_{11} = B_{13} = 0$ führen,¹⁾ aus der zweiten Zeile der Säkular determinante entstehen die Gleichungen

$$B_{1k} + (-\kappa - \lambda_k) B_{2k} = 0,$$

aus denen die Beziehungen

$$B_{21} = 0 \text{ und } B_{12} = (\kappa - 1) B_{22}$$

folgen, und aus der dritten Zeile der Säkular determinante kann aus

$$\kappa B_{2k} + (-\lambda_k) B_{3k} = 0$$

schließlich

$$B_{32} = -\kappa B_{22} \text{ und } B_{23} = -B_{33} \text{ abgeleitet werden.}^2)$$

Zusammen mit den Anfangs- und Endbedingungen ergeben sich daraus folgende Gleichungen für die B_{ik}

1) Für $k = 2$ ergibt sich $0 = 0$

2) Rechnen Sie die Randbedingungen am besten selbst nach

$$B_{11} = 0 \quad B_{12} = 1 \quad B_{13} = 0$$

$$B_{21} = 0 \quad B_{22} = (\kappa - 1)^{-1} \quad B_{23} = \gamma_2 + (1 - \kappa)^{-1}$$

$$B_{31} = 1 + \gamma_2 + \gamma_3 \quad B_{32} = \kappa (1 - \kappa)^{-1} \quad B_{33} = -\gamma_2 + (\kappa - 1)^{-1}$$

Damit erhält man für die reduzierten Konzentrationen der 3 Komponenten folgende Beziehungen:

$$c_{1(\text{red})} = \exp(-\tau)$$

$$c_{2(\text{red})} = (\kappa - 1)^{-1} [\exp(-\tau) - \exp(-\kappa\tau) + \gamma_2 \exp(-\kappa\tau)]$$

$$c_{3(\text{red})} = \gamma_3 + 1 + [1/(1 - \kappa)] [\kappa \exp(-\tau) - \exp(-\kappa\tau)] + \gamma_2 [1 - \exp(\kappa_2\tau)]$$

Wenn $c_{2(0)}$ und $c_{3(0)}$ null gesetzt werden, entsprechen diese Gleichungen den Gleichungen (3.3) bis (3.5).

Der Vorteil der Eigenwertmethode ist in diesem einfachen Beispiel noch nicht sehr deutlich. Es läßt sich aber daraus ein allgemeines Verfahren für die Behandlung eines linearen Systems komplexer Reaktionen gewinnen:

- Aufstellen der Reaktionsgleichungen
- Formulieren der Zeitgesetze
- Aufstellung der κ -Matrix
- Berechnung der Säkular determinante
- Lösung der charakteristischen Gleichung und Berechnung der λ_k -Werte (Eigenwerte)
- Formulierung der Eigenvektoren B_{ik}
- Berechnung der Eigenvektoren
- Formulierung der Gleichungen $c_{i(\text{red})} = Fu(t)$

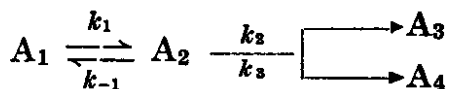
Die Methode ist am besten nutzbar, wenn die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Teilschritte bekannt sind. Anderenfalls sind Schätzung und Iteration notwendig.

Beispiel

B 4.1

Aufgabenstellung

Eine Reaktion verläuft nach folgendem Reaktionsmechanismus:



Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der einzelnen Schritte sollen folgende Werte gelten:

$$k_1 = 3,28 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-1} = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 6,56 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = 3,28 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Am Beginn der Reaktion liegen nur die Komponenten A₁ und A₂ in einem Verhältnis 2:1 vor.

Wie groß ist der Umsatz für die einzelnen Komponenten nach 100 s?

Lösung

Zeitgesetze:

$$\dot{c}_{1(\text{red})} = -c_{1(\text{red})} + \kappa_{-1} c_{2(\text{red})}$$

$$\dot{c}_{2(\text{red})} = -c_{1(\text{red})} - (\kappa_{-1} + \kappa_2 + \kappa_3) c_{2(\text{red})}$$

$$\dot{c}_{3(\text{red})} = \kappa_2 c_{2(\text{red})}$$

$$\dot{c}_{4(\text{red})} = \kappa_3 c_{2(\text{red})}$$

κ -Matrix

$$K = \begin{pmatrix} -1 & \kappa_{-1} & 0 & 0 \\ 1 & -(\kappa_{-1} + \kappa_2 + \kappa_3) & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_2 & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_3 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Säkular determinante:

$$\begin{vmatrix} -1 - \lambda_k & \kappa_{-1} & 0 & 0 \\ 1 - (\kappa_{-1} + \kappa_2 + \kappa_3) - \lambda_k & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_2 & -\lambda_k & 0 \\ 0 & \kappa_3 & 0 & -\lambda_k \end{vmatrix} = 0$$

Charakteristische Gleichung:

Die Säkular determinante wird auf eine Determinante zweiter Ordnung zurückgeführt

$$\lambda_k^2 \begin{vmatrix} -1 - \lambda_k & \kappa_{-1} \\ 1 - (\kappa_{-1} + \kappa_2 + \kappa_3) - \lambda_k \end{vmatrix} = 0$$

Die daraus entstehende charakteristische Gleichung vierten Grades

$$\lambda_k^2 [(1 + \lambda_k) (\sum \kappa + \lambda_k) - \kappa_{-1}] = 0$$

führt zunächst zu den Lösungen $\lambda_1 = 0$; $\lambda_2 = 0$, und die verbleibende quadratische Gleichung

$$\lambda_k^2 + (1 + \sum \kappa) \lambda_k + (\sum \kappa - \kappa_{-1}) = 0$$

$$(\sum \kappa = \kappa_{-1} + \kappa_2 + \kappa_3 = 0,5 + 2,0 + 1,0 = 3,5)$$

ergibt schließlich $\lambda_3 = -3,69$; $\lambda_4 = -0,71$.

Eigenvektor:

Mit diesen 4 Lösungen können unter Berücksichtigung, daß $\exp(-0\tau) = 1$ ist, die integrierten Beziehungen für die reduzierten Konzentrationen formuliert werden

$$c_{i(\text{red})} = B_{i1} + B_{i2} + B_{i3} \exp(-3,69 \tau) + B_{i4} \exp(-0,71 \tau) \quad (4.18)$$

($i = 1, \dots, 4$). Die ersten beiden Konstanten der 4 Gleichungen können für die weiteren Überlegungen zu B_{i0} zusammengefaßt werden. Die Koeffizienten sind aus den folgenden Beziehungen zu erhalten:

$$c_{1(\text{red})0} = 1 = B_{10} + B_{13} + B_{14} \quad (4.19)$$

$$c_{2(\text{red})0} = 0,5 = B_{20} + B_{23} + B_{24} \quad (4.20)$$

$$c_{3(\text{red})0} = 0 = B_{30} + B_{33} + B_{34} \quad (4.21)$$

$$c_{4(\text{red})0} = 0 = B_{40} + B_{43} + B_{44} \quad (4.22)$$

– aus den Gleichungen (4.18) bei $\tau \rightarrow \infty$, $\exp(-\tau) \rightarrow 0$

$$c_{1(\text{red})\infty} = 0 = B_{10} \quad (4.23)$$

$$c_{2(\text{red})\infty} = 0 = B_{20} \quad (4.24)$$

$$c_{3(\text{red})\infty} = 1,0 = B_{30} \quad (4.25)$$

$$c_{4(\text{red})\infty} = 0,5 = B_{40} \quad (4.26)$$

Gl. (4.25) und Gl. (4.26) folgen aus der Anwendung des *Wegscheiderschen* Prinzips und der Stoffbilanzen

$$\frac{c_{3(\text{red})\infty}}{c_{4(\text{red})\infty}} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1} = 2$$

$$\sum c_{i(\text{red})} = 1 + \gamma \quad \sum c_{i(\text{red})\infty} = c_{3(\text{red})} + c_{4(\text{red})}$$

$$c_{3(\text{red})\infty} = 1,0; \quad c_{4(\text{red})\infty} = 0,5$$

– aus dem Gleichungssystem, das sich aus der Gl. (4.12) nach Ausführung der Berechnungsvorschrift ergibt; alle B_{i1} und B_{i2} werden null oder unbestimmt, wobei B_{30} und B_{40} schon durch die Gleichungen (4.25) und (4.26) festgelegt sind; für die Glieder B_{i3} und B_{i4} erhält man

$$2,69 B_{13} + 0,5 B_{23} = 0 \quad -0,29 B_{14} + 0,5 B_{24} = 0$$

$$B_{13} + 0,19 B_{23} = 0 \quad B_{14} + 2,79 B_{24} = 0$$

$$0,5 B_{23} + 3,69 B_{33} = 0 \quad 2 B_{24} + 0,71 B_{34} = 0$$

$$B_{23} + 3,69 B_{34} = 0 \quad B_{24} + 0,71 B_{44} = 0$$

Da jeweils 2 Gleichungen zu identischen Aussagen führen, sind das 4 unabhängige Gleichungen für 8 Unbekannte, die restlichen 4 Gleichungen ergeben sich aus den Gleichungen (4.19) bis (4.22) nach Substitution der Konstanten aus den Gleichungen (4.23) bis (4.26).

Berechnung des Umsatzes nach 10 s:

Nach Ausrechnung der einzelnen Koeffizienten des Eigenvektors erhält man folgende Beziehungen für die reduzierten Konzentrationen

$$c_{1(\text{red})} = -0,23 \exp(-3,69 \tau) + 1,23 \exp(-0,71 \tau)$$

$$\begin{aligned}
c_2(\text{red}) &= 1,23 \exp(-3,69 \tau) - 0,73 \exp(-0,71 \tau) \\
c_3(\text{red}) &= 1 - 0,667 \exp(-3,69 \tau) - 0,333 \exp(-0,71 \tau) \\
c_4(\text{red}) &= 0,5 - 0,333 \exp(-3,69 \tau) - 0,167 \exp(-0,71 \tau)
\end{aligned}$$

Mit $\tau = k_1 t = 3,28 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot 10 \text{ s} = 0,0328$ ergibt sich für die Produktverteilung

$$\begin{aligned}
c_1(\text{red}) &= -0,2 + 0,97 = 0,77 \\
c_2(\text{red}) &= 1,09 - 0,58 = 0,51 \\
c_3(\text{red}) &= 1 - 0,69 - 0,26 = 0,15 \\
c_4(\text{red}) &= 0,5 - 0,3 - 0,13 = 0,07 \\
&\quad \quad \quad \underline{1,50}
\end{aligned}$$

Der Umsatz beträgt 23 %, wovon 22 % in die Produkte und 1 % in das Zwischenprodukt gegangen sind.

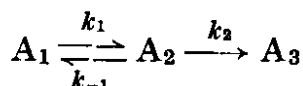
Aufgaben

A 4.1

Leiten Sie die Zeitfunktionen der reduzierten Konzentrationen für eine reversible Reaktion erster Ordnung mit Hilfe der Eigenwertmethode ab ($c_{2(0)} \neq 0$)!

A 4.2

Für eine Reaktion mit vorgelagerten reversiblen Schritten



ist die Konzentrationsverteilung nach 10 min bei folgenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu berechnen:

$$\begin{aligned}
k_1 &= 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} & k_{-1} &= 5,833 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\
k_2 &= 0,0075 \text{ s}^{-1}
\end{aligned}$$

Die Anfangskonzentration beträgt $c_{1(0)} = 1,5 \text{ mol/dm}^3$.

A 4.3

Das gleiche Reaktionssystem wie im Übungsbeispiel Ü 4.1 ist mit folgenden Geschwindigkeitskonstanten

$$\begin{aligned}
k_1 &= 0,0333 \text{ s}^{-1} & k_{-1} &= 0,01667 \text{ s}^{-1} \\
k_2 &= 0,025 \text{ s}^{-1} & k_3 &= 0,833 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}
\end{aligned}$$

bei einer Anfangskonzentration von $c_{1(0)} = 1 \text{ mol/dm}^3$ zu berechnen. Die Produktverteilung soll nach 2 min ermittelt werden.

A 4.4

Mit den Angaben des Übungsbeispiels Ü 4.1 ist zu berechnen, nach welcher Zeit die Konzentration der Komponente 2 null wird.

Wie ist die Produktverteilung nach 27,3 min?

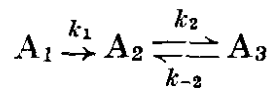
Erläutern Sie die Ergebnisse!

A 4.5

Vergleichen Sie die Ergebnisse der Aufgaben A 4.2 und A 4.4 mit denen, die Sie bei Anwendung des Prinzips des quasistationären Zustandes erhalten!

A 4.6

Ein Reaktionssystem mit nachgelagerten reversiblen Schritten



hat folgende Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

$$k_1 = 0,032 \text{ s}^{-1}; k_2 = 0,016 \text{ s}^{-1}; k_{-2} = 0,048 \text{ s}^{-1}$$

Welche Produktverteilung ergibt sich nach 8 s?

5. Auswertung kinetischer Meßdaten mittels Integralgleichungen

Die mathematische Modellierung komplexer chemischer Reaktionen in ihrem zeitlichen Ablauf basiert auf simultanen Differentialgleichungssystemen erster Ordnung verschiedenen Grades.

Für einfache chemische Reaktionen sind die Differentialgleichungen im allgemeinen geschlossen lösbar und gut umformbar, und dadurch lassen sich die kinetischen Meßdaten meist schnell, übersichtlich und anschaulich durch geschickte Koordinatenwahl grafisch auswerten (vgl. Abschn. 1.2.); man erhält gleichzeitig Aussagen über den Gültigkeitsbereich des kinetischen Ansatzes.

Die Differentialgleichungssysteme komplexer chemischer Reaktionen sind für Reaktionen nullter und erster Ordnung zwar noch geschlossen lösbar, aber meist gelingt eine analytische Auflösung zur Gewinnung der kinetischen Parameter nur noch in Sonderfällen (vgl. Abschn. 3.4.). In der Mehrzahl der praktisch interessanten Fälle treten in den Reaktionssystemen Reaktionen höherer als erster Ordnung auf. Hier führen im Prinzip 2 Wege zum Ziel, die beide auf numerischen Näherungsberechnungen der analytischen Infinitesimalausdrücke beruhen. Im ersten Fall werden die Differentialquotienten numerisch berechnet und damit das Differentialgleichungssystem in ein algebraisches Gleichungssystem überführt, das sich leicht auflösen läßt. Hierbei verderben oft stark fehlerbehaftete Meßdaten das Ergebnis, bzw. man muß auf recht umfangreiche und aufwendige Glättungsverfahren zurückgreifen. Im zweiten Fall erfolgt eine formale Integration der Differentialgleichungssysteme [11], [35—42]. Das so erhaltene Integralgleichungssystem vom *Volterra*-Typ kann sowohl als Grundlage für analytische Näherungsrechnungen mit Hilfe der sukzessiven Approximation dienen als auch leicht durch numerische Integration nach einem geeigneten Verfahren [37, 38] ebenfalls in ein algebraisches System überführt werden.

Die kinetischen Zeitgesetze gehen aus von

$$\dot{x}_j = k_j \prod_{i=1}^{N_j} c_i^{n_{ij}}, \quad (5.1)$$

und die formale Integration liefert

$$x_j = k_j \int_0^t \prod_{i=1}^{N_j} c_i^{n_{ij}} dt \quad (5.2)$$

bzw.

$$x_j = k_j \varphi_j(t) \quad (5.3)$$

mit

$$\varphi_j(t) = \int_0^t \prod_i c_i(t)^{n_{ij}} dt,$$

oder unter Berücksichtigung des Zusammenhangs

$$c_i = c_{i(0)} + \sum_{j=1}^R \nu_{ij} x_j \quad (5.4)$$

(vgl. [1], S. 18) ergibt sich für die kinetischen Zeitgesetze in üblicher Schreibweise

$$\dot{c}_i = \sum_{j=1}^R \nu_{ij} k_j \prod_i c_i^{n_{ij}} \quad (5.5)$$

und nach Integration

$$c_i = c_{i(0)} + \sum_j \nu_{ij} k_j \varphi_j(t). \quad (5.6)$$

Die ursprünglichen Zeitgesetze (5.5) können oft noch vor der Integration geeignet umgeformt werden (vgl. Beispiel 5.3). Die Ergebnisse der verschiedenen Auswertevarianten müssen weitestgehend übereinstimmen, und für die k_j sind nur kleine Standardabweichungen zugelassen ([11], S. 275). Trägt man die x_j bzw. geeignete Linearkombinationen von c_i gegen $\varphi_j(t)$ (vgl. Beispiel 5.2) oder analytisch gut beherrschbare Funktionen von c_i gegen die entsprechenden Integrale auf (vgl. Beispiel 5.3), so ergeben sich bei richtig gewähltem Mechanismus mit den richtigen Reaktionsordnungen lineare Abhängigkeiten in den Diagrammen. [Falsch gewählte Reaktionsordnung liefert in dem entsprechenden Teildiagramm signifikante Abweichungen vom linearen Verlauf (vgl. A 5.2).] Die Anstiege liefern die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Die c_i müssen alle zu gleichen Zeiten gemessen worden sein; anderenfalls führt Interpolation zum Ziel.

Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist die Auflösbarkeit von Gl. (5.4) nach allen x_j , d. h., man muß analytisch die Konzentrationen der Stoffe zeitlich verfolgen, für die der Rang der stöchiometrischen Matrix $(\nu_{ij}) = R$ ist. Greifen N Substanzen in das Reaktionsgeschehen in R linear unabhängigen chemischen Reaktionen ein, so haben wir $\binom{N}{R}$ Möglichkeiten, solche Konzentrations- R -tupel auszuwählen, die der genannten Überprüfung unterworfen werden müssen. Diese mathematische Forderung trägt entscheidend zur Versuchsplanung bei der Verfolgung komplexer chemischer Reaktionen bei.

Zur Illustration dient Beispiel 5.1.

Beispiele

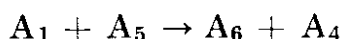
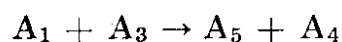
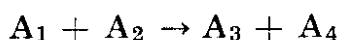
B 5.1

Aufgabenstellung

Es sollen die Konzentrationskombinationen bestimmt werden, die bei der Seitenkettenschlorierung von Toluol geeignet sind, die kinetische Analyse für alle 3 Teilschritte durchzuführen, wenn beide Zwischenprodukte analytisch nicht bestimmt werden können!

Lösung

Mit den Abkürzungen A_1 : Cl_2 , A_2 : Toluol, A_3 : Benzylchlorid, A_4 : HCl , A_5 : Benzalchlorid, A_6 : Benzotrichlorid ergibt sich für das Reaktionssystem



mit der stöchiometrischen Matrix

$$\nu^T = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

Der Rang ν beträgt 3, d. h., die angegebenen Reaktionen sind linear unabhängig. Um eine kinetische Analyse im geforderten Sinne zu ermöglichen, müssen also 3 Stoffe gleichzeitig analytisch bestimmt werden. Es gibt genau $\binom{6}{3} = 20$ Kombinationen ohne Wiederholung. Nun müssen alle möglichen 20 Determinanten von ν bestimmt werden, die nicht verschwinden, um die mathematisch erlaubten Konzentrationstriplet zu bestimmen:

z. B. Kombination (c_1, c_2, c_3)

$$\det \nu' = \begin{vmatrix} -1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{vmatrix} = -1 \neq 0$$

d. h., diese Kombination ist mathematisch erlaubt;

Kombination (c_1, c_2, c_4)

$$\det \nu'' = \begin{vmatrix} -1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0,$$

d. h., diese Kombination ist mathematisch nicht erlaubt; die Fortsetzung dieser Prozedur liefert folgendes Ergebnis:

Mathematisch erlaubte Kombinationen:

(c_1, c_2, c_3) (c_1, c_2, c_5) (c_1, c_2, c_6) (c_1, c_3, c_5)

(c_1, c_3, c_6) (c_1, c_5, c_6) (c_2, c_3, c_4) (c_2, c_3, c_5)

(c_2, c_3, c_6) (c_2, c_4, c_5) (c_2, c_4, c_6) (c_2, c_5, c_6)

(c_3, c_4, c_5) (c_3, c_4, c_6) (c_3, c_5, c_6) (c_4, c_5, c_6)

Mathematisch verbotene Kombinationen:

(c_1, c_2, c_4) (c_1, c_3, c_4) (c_1, c_4, c_5) (c_1, c_4, c_6)

Die mathematisch erlaubten Kombinationen gestatten also die Auflösung von (5.4) nach allen x_j ($j = 1, 2, 3$). Auf Grund der Aufgabenstellung müssen alle Kombinationen, in denen die Konzentrationen der Zwischenprodukte auftreten, aus chemisch-analytischen Gründen gestrichen werden (c_3, c_5). Damit ergibt sich:

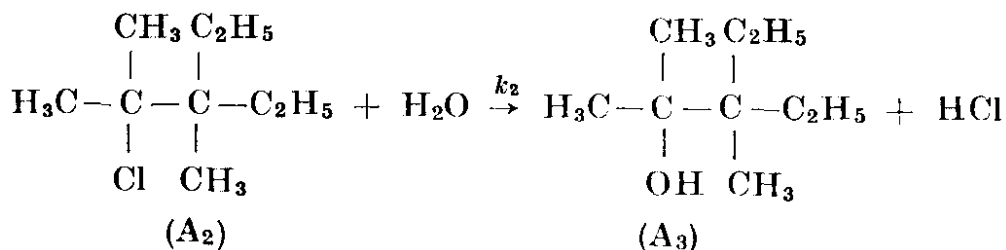
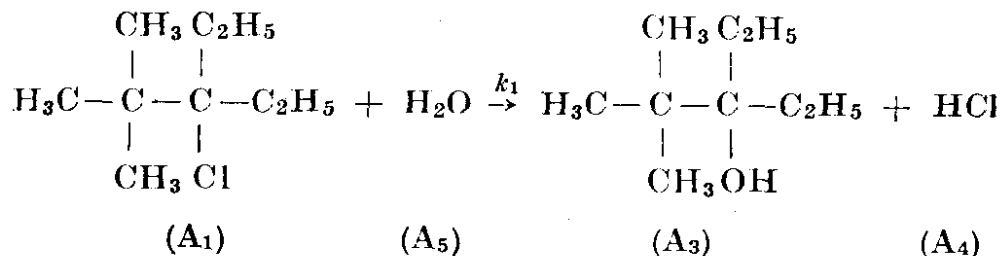
A_2 und A_6 müssen auf jeden Fall einer Messung zugänglich gemacht werden, zwischen A_1 und A_4 kann man wählen und die analytisch günstigste Variante nutzen. Die Anwendung der Integralgleichungsmethode werde zunächst an einem sehr einfachen Beispiel demonstriert, das auch nach den anderen bewährten Methoden zu lösen wäre:

B 5.2

Aufgabenstellung

Man berechne die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für folgende Hydrolyse und bestätige das angegebene Reaktionsgeschwindigkeitssystem!

Die Konzentrations-Zeit-Daten sind aus [27] (siehe [1], S. 75).



Daten

t/h	0,0	0,25	0,50	1,0	1,50	2,0
$c_1/\text{mol dm}^{-3}$	4,68	4,25	3,86	3,18	2,63	2,17
$c_2/\text{mol dm}^{-3}$	2,56	1,67	1,14	0,52	0,24	0,11

Lösung

Mit H_2O im Überschuß können beide Reaktionen als Reaktionen erster Ordnung angesehen werden:

$$\dot{c}_1 = -k_1 c_1$$

$$\dot{c}_2 = -k_2 c_2$$

Die Überführung in das entsprechende Integralgleichungssystem liefert

$$c_1 = c_{1(0)} - k_1 \int_0^t c_1 dt$$

$$c_2 = c_{2(0)} - k_2 \int_0^t c_2 dt$$

Damit folgen aus den Meßwerten

$c_{1(0)} - c_1$	0,0	0,43	0,82	1,50	2,05	2,51
$c_{2(0)} - c_2$	0,0	0,89	1,42	2,04	2,32	2,45
$\int_0^t c_1 dt$	0,0	1,1652	2,1384	3,8984	5,3509	6,5509
$\int_0^t c_2 dt$	0,0	0,5588	0,8960	1,3110	1,5010	1,5855

Die Werte in den beiden letzten Zeilen wurden durch numerische Integration der Konzentrations-Zeit-Daten erhalten. In den Bildern 5.1 und 5.2 sind $c_{1(0)} - c_1$ bzw. $c_{2(0)} - c_2$ gegen die entsprechenden Integrale aufgetragen. Die Linearität in beiden Fällen bestätigt die jeweilige Reaktionsordnung.

Eine Ausgleichsrechnung im *Gauss*schen Sinne liefert für die Steigungen und damit für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

$$k_1 = 0,38 \text{ h}^{-1}, k_2 = 1,55 \text{ h}^{-1}.$$

Diese Werte stimmen gut mit den in [27] angegebenen Werten überein (s. a. Beispiel 3.2).

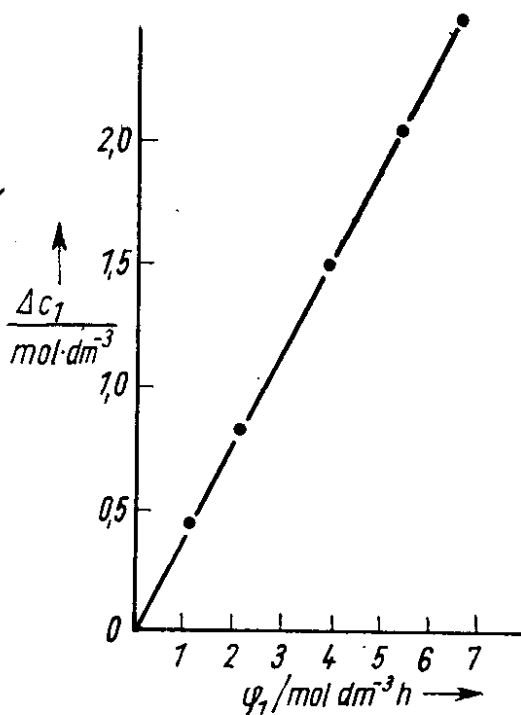


Bild 5.1 Hydrolyse zu t-Butylpentanol; Auswertung mit Integralmethode

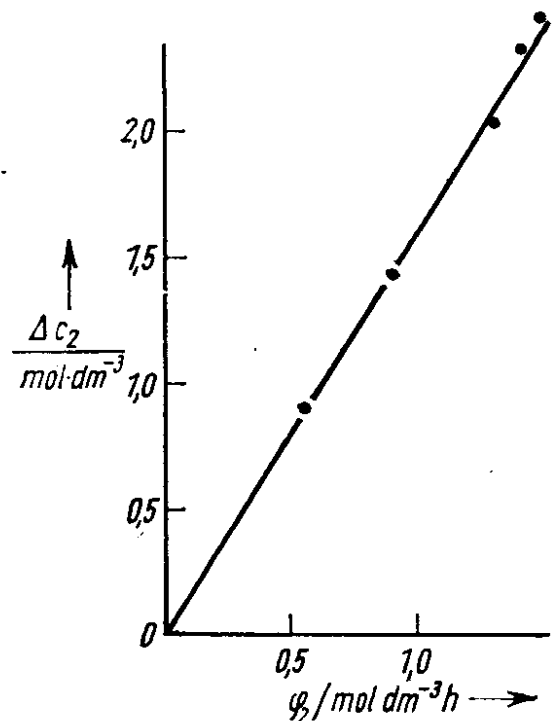
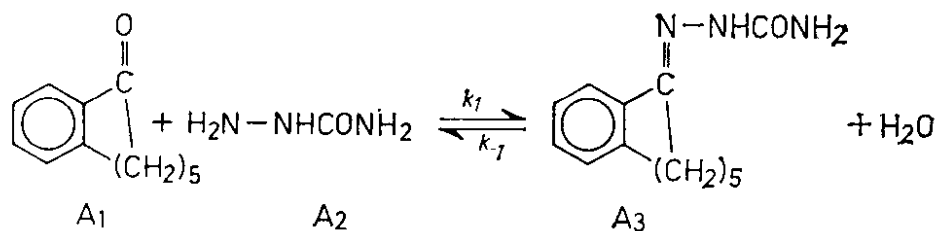


Bild 5.2 Hydrolyse zu t-Butylpentanol; Auswertung mit Integralmethode

B 5.3

Aufgabenstellung

Man bestimme die kinetischen Konstanten der Umsetzung von Benzocyclooctenon mit Semicarbazid!



Daten [59]

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$c_{1(0)} = 0,10045 \text{ mol dm}^{-3}$$

t/min	0	101	201	298	370	452	∞
$10^2 c_2/\text{mol dm}^{-3}$	4,78	3,94	3,39	2,98	2,69	2,50	0,875

Lösung

Das kinetische Zeitgesetz lautet (reversible Reaktion):

$$\dot{c}_2 = k_{-1}c_3 - k_1c_1c_2$$

Drückt man die Konzentrationen c_1 und c_3 mit Hilfe Gl. (5.4) durch c_2 aus und setzt $c_{1(0)} - c_{2(0)} = c_0$, so folgt

$$-\dot{c}_2 = k_1(c_0 + c_2)c_2 - k_{-1}(c_{2(0)} - c_2).$$

Division durch $(c_{2(0)} - c_2)$ und anschließende Integration in den Grenzen $t_1 \neq 0$ bis zum laufenden t liefert sofort folgende Integralgleichung, die zur kinetischen Auswertung herangezogen wird.

$$\frac{\ln \frac{[c_{2(0)} - c_2(t)]}{[c_{2(0)} - c_2(t_1)]}}{t - t_1} = k_1 \frac{\int_{t_1}^t \frac{(c_0 + c_2)c_2}{(c_{2(0)} - c_2)} dt}{t - t_1} - k_{-1}.$$

Y
=
 $k_1 \cdot X$
-
 k_{-1}

$10^3 \cdot Y/\text{min}^{-1}$	—	—	4,99	3,87	3,39	2,84
$X/\text{mol dm}^{-3}$	—	—	0,3039	0,2387	0,2066	0,1791

Die numerische Integration erfolgte nach der Formel von *Bessel* unter Zuhilfenahme der *Lagrange*-Polynome (vgl. [38])

$$c_1(0) - c_2(0) = c_0 = 5,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}.$$

In Bild 5.3 ist Y gegen X aufgetragen. Die gute Linearität bestätigt das angenommene Modell. Aus dem Anstieg wird k_1 und aus dem Abschnitt k_{-1} erhalten. Nach einer Ausgleichsrechnung (*Gauss*sche Methode der Quadratsummenminimierung) ergibt sich

$$k_1 = 2,83 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; k_{-1} = 2,68 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}.$$

(Der Wert für k_{-1} ist bei dieser Auswertevariante sehr unsicher. Kleine Differenz sehr großer Zahlen!)

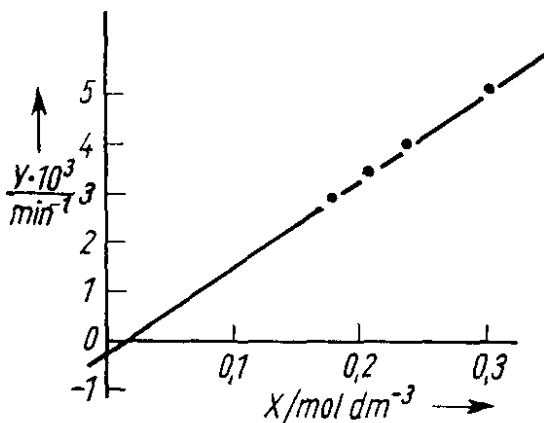


Bild 5.3 Auswertung der reversiblen Reaktion von Benzocyclooctenon mit Semicarbazid nach der Integralmethode. Zur Bezeichnung der Koordinaten siehe Beispiel 5.3

B 5.4

Aufgabenstellung

Man bestimme die kinetischen Parameter der alkalischen Verseifung (NaOH) von Adipinsäurediethylester [22]:

Daten

t min	$c_1 \cdot 10^3$ mo dm^{-3}	$c_2 \cdot 10^3$ mol dm^{-3}	$c_3 \cdot 10^3$ mol dm^{-3}
0	9,02	4,51	0
2,667	8,49	4,004	0,482
12,667	7,04	2,696	1,648
22,667	6,04	1,930	2,18
32,667	5,31	1,444	2,426
42,667	4,75	1,116	2,581
52,667	4,31	0,885	2,54
62,667	3,95	0,716	2,518
72,667	3,65	0,590	2,47

Lösung

Mit $A_1 = \text{NaOH}$, $A_2 = \text{Adipinsäurediethylester}$, $A_3 = \text{Monoester der Adipinsäure}$, $A_4 = \text{Ethanol}$, $A_5 = \text{Adipinsäure}$ ergeben sich die kinetischen Zeitgesetze (konkurrierende Folgereaktionen)

$$\dot{c}_1 = -k_1 c_1 c_2 - k_2 c_1 c_3$$

$$\dot{c}_2 = -k_1 c_1 c_2$$

$$\dot{c}_3 = k_1 c_1 c_2 - k_2 c_1 c_3$$

$$\dot{c}_4 = k_1 c_1 c_2 + k_2 c_1 c_3$$

$$\dot{c}_5 = k_2 c_1 c_3$$

Die ersten beiden Zeitgesetze liefern nach Integration von $t = 0$ bis zum laufenden t

$$\Delta c_1 = c_{1(0)} - c_1 = k_1 \int_0^t c_1 c_2 dt + k_2 \int_0^t c_1 c_3 dt$$

$$\Delta c_2 = c_{2(0)} - c_2 = k_1 \int_0^t c_1 c_2 dt$$

und daraus

$$\Delta c_1 - \Delta c_2 = k_2 \int_0^t c_1 c_3 dt.$$

Für die Integrale erhält man

$\int_0^t c_1 c_2 dt \cdot 10^4$ (mol dm ⁻³) ² min	$\int_0^t c_1 c_3 dt \cdot 10^4$ (mol dm ⁻³) ² min
0	0
1,012	0,0523
3,579	0,9045
5,06	2,195
5,966	3,527
6,57	4,769
7,01	5,943
7,345	6,98
7,578	7,947

Die numerische Bestimmung der 2 Integrale erfolgte in diesem Fall durch Wägung; hierbei wurden jeweils die Produkte $c_1 c_2$ und $c_1 c_3$ gegen t aufgetragen und das Millimeterpapier streifenweise der Wägung zugeführt. Nach entsprechender Eichung und Umrechnung ergaben sich obige Werte.

In den Bildern 5.4 und 5.5 sind $x_1 = \Delta c_2$ und $x_2 = \Delta c_1 - \Delta c_2$ gegen diese Integrale aufgetragen. Die Linearität bestätigt wiederum den angenommenen Mechanismus einschließlich vorgelegter Ordnung. Aus dem Anstieg folgen für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

$$k_1 = 5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}; k_2 = 1,8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

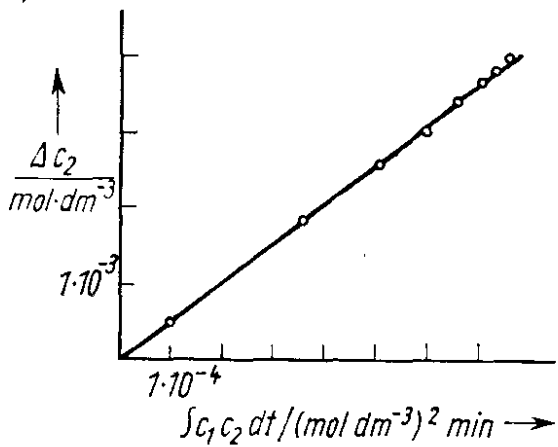


Bild 5.4 Alkalische Hydrolyse von Adipinsäurediethylester; Auswertung nach der Integralmethode; Erläuterungen zur Auftragung im Text; aus dem Anstieg folgt $k_1 = 5 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-1} \text{ min}^{-1}$

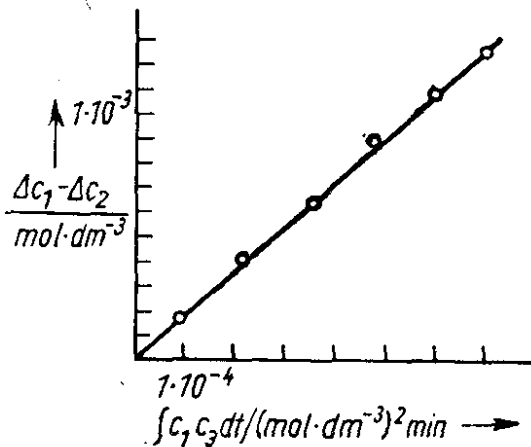


Bild 5.5 Alkalische Hydrolyse von Adipinsäurediethylester; Auswertung nach der Integralmethode; aus dem Anstieg folgt $k_2 = 1,8 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-1} \text{ min}^{-1}$

in sehr guter Übereinstimmung mit den in [22] angegebenen Werten ($k_1 = 5,088 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 1,848 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Aufgaben

A 5.1

Es sollen die kinetischen Parameter der alkalischen Verseifung von Bernsteinsäurediethylester mittels der Methode der Integralgleichungen bestimmt werden [44].

Daten:

$$C_{\text{OH}^-}(0) = 0,007814 \text{ mol dm}^{-3} = c_{1(0)}$$

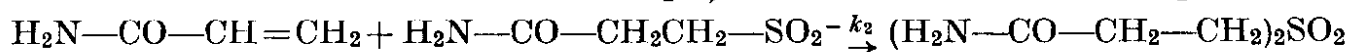
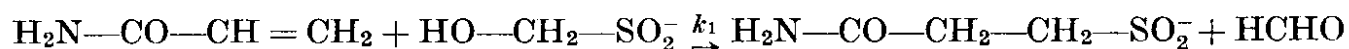
$$T = 295,85 \text{ K}$$

$$C_{\text{E}(0)} = 0,002331 \text{ mol dm}^{-3} = c_{2(0)}$$

t/min	8	12	14	16	20	29	39	47
$10^3 c_1/\text{mol dm}^{-3}$	6,545	6,227	6,064	5,748	5,910	5,466	5,183	4,968
$10^4 c_2/\text{mol dm}^{-3}$			6,449	5,484	3,985	2,012	0,981	0,571
$10^3 x_1/\text{mol dm}^{-3}$	1,269	1,587	1,750	1,904	2,066	2,348	2,631	2,846
t/min	64	100	150	186	375	486	535	∞
$10^3 c_1/\text{mol dm}^{-3}$	4,763	4,394	4,057	3,914	3,435	3,329	3,256	3,151
$10^3 c_2/\text{mol dm}^{-3}$	0,188	0,021	0,001	0,0002				
$10^4 x_1/\text{mol dm}^{-3}$	3,050	3,420	3,757	3,90	4,379	4,485	4,558	4,662

A 5.2

Für die Umsetzung



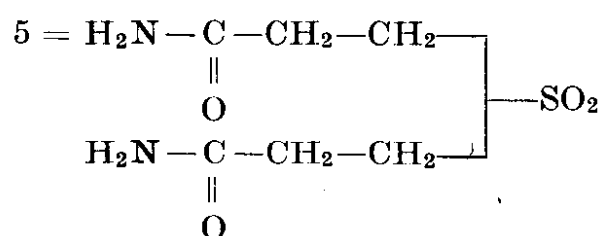
sind die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 nach der hier behandelten Methode zu ermitteln. Die experimentellen Werte sind in [43] angegeben. Zur Demonstration der Leistungsfähigkeit der Integralgleichungsmethode werte der Leser die Teilreaktionen nach Ansätzen 2. und 3. Ordnung aus!

Daten

$$T/\text{K} = 323,15 \quad \text{pH} = 5,05 \quad c_{1(0)} = 0,0995 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{2(0)} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$$

1 = Oxymethansulfinat



t/min	10	25	55	86	123	165	203
U_1	0,034	0,090	0,169	0,254	0,339	0,414	0,474
$c_{5(\text{red})}$	0	0,005	0,003	0,033	0,068	0,108	0,142
t/min	280	368	480	605	684		
U_1	0,572	0,659	0,738	0,801	0,829		
$c_{5(\text{red})}$	0,230	0,317	0,421	0,520	0,573		

6. Anwendung der Analogrechentchnik

6.1. Prinzipien der Analogrechentchnik

6.1.1. Allgemeine Grundlagen

Am elektronischen Analogrechner wird ein gegebener mathematischer Zusammenhang in Form von Rechenspannungen als Funktion der Zeit realisiert. Die Zeit ist die einzige unabhängige Variable. Die Anzahl von abhängigen Funktionen, die als analoge Rechenspannungen dargestellt werden, kann prinzipiell beliebig groß sein. Aufbau und Wirkungsweise von Analogrechnern, Vor- und Nachteile siehe [30, 31, 32, 33, 34]. In Bild 6.1 sind die grundlegenden Elemente des Analogrechners zusammengestellt und ihre Funktion kurz erläutert. Durch geeignete Kombination dieser Elemente lassen sich alle hier gestellten Aufgaben lösen.

Elemente, deren Symbole nach rechts in einer Spitze auslaufen, enthalten einen Operationsverstärker und werden als aktive Elemente bezeichnet. Lineare Elemente, die mit hoher Genauigkeit arbeiten, sind Summatoren, Invertoren und Integratoren. Bei ihnen muß generell beachtet werden, daß das Vorzeichen umgekehrt wird. Die Genauigkeit der Multiplikatoren und Funktionsgeneratoren ist geringer, da ihre Wirkungsweise auf Näherungsverfahren beruht. Das Vorzeichen ist bei diesen Elementen durch entsprechende Polung der Eingangsgrößen frei wählbar. Die Konstantenpotentiometer wirken als Spannungsteiler und können demgemäß die Eingangsgrößen mit einem Faktor $0 < \alpha < 1$ multiplizieren. Diese Einschränkung kann über die Wahl geeigneter Maßstäbe (s. Abschn. 6.1.3.) umgangen werden. Die Einstellung der Potentiometer erfolgt im allgemeinen mit Hilfe einer Kompensationsschaltung, in welcher alle Potentiometer gegen ein Präzisionspotentiometer abgeglichen werden. Dieser Abgleich sollte erst nach dem vollständigen Aufbau der Rechenschaltung erfolgen, da dann Ungenauigkeiten durch gewisse Belastungen der Potentiometer korrigiert werden können.

Während alle übrigen Elemente zu jeder Zeit entsprechend ihren Eingangsgrößen eine definierte Ausgangsgröße »berechnen«, müssen beim Integrator 3 verschiedene Steuerzustände unterschieden werden:

1. Im Zustand »Vorbereitung« liegt am Integratorausgang der (negative!) Anfangswert an, die unabhängige Variable Zeit bleibt bei $t = 0$.
2. Im Zustand »Rechnen« beginnt die Zeit zu laufen, d. h., alle am Integratoreingang anliegenden Spannungen werden über die Zeit integriert. Bei der Integration der eingegebenen Spannungen tritt ein Übertragungsfaktor

$$f_{\dot{u}} = 1/RC$$

Als Maßeinheit für die analogen Rechenspannungen geht man generell von 1 Maschineneinheit = ME aus, die der maximalen Rechenspannung des jeweiligen Rechners entspricht. Damit sind Schwierigkeiten beim Übergang zwischen Rechnern mit verschiedenen Maximalspannungen ausgeschlossen.

6.1.2. Aufstellen von Koppelplänen

Nach der Aufstellung des Gleichungssystems, welches den Verlauf der zu untersuchenden Prozesse beschreibt, folgt die Entwicklung des Koppelplans.

- a) Man zeichnet so viele Integratoren untereinander, wie Differentialgleichungen vorhanden sind.
- b) Am Ausgang jedes Integrators wird das Integral der entsprechenden Differentialgleichung abgegriffen – hier meist die den Stoffkonzentrationen analogen Spannungen.
- c) Diese Integratorausgänge, die gegebenenfalls noch invertiert (Invertor siehe Bild 6.1) werden können, werden entsprechend den »rechten Seiten« der Modellgleichungen verarbeitet.

Sie können

direkt als Integratoreinganggröße dienen,
mit einer Konstanten multipliziert werden (Potentiometer),
mit einer weiteren variablen Größe multipliziert werden (Multiplikator),
zu anderen Größen addiert werden (Summator),
über einen Funktionsgenerator in eine aus Diodenstrecken beliebig konstruierbare Funktion verwandelt werden,
als Zielgröße ausgegeben werden.

Beachte:

- Die aktiven Rechenelemente besitzen stets mehrere parallele niederohmige Ausgänge, die belastet werden können.
 - Die Multiplikation mit einer Konstanten wird durch Spannungsteilung am Potentiometer realisiert. Das Produkt kann am Schleifer nur dann erhalten werden, wenn über ihn nur ein vernachlässigbar kleiner Strom fließt, d. h., es kann nur als Eingangsgröße in ein hochohmiges Element (Integrator, Summator, Invertor) dienen.¹⁾
 - In den Multiplikator und den Funktionsgenerator müssen die Eingangsgrößen mit beiden Vorzeichen eingegeben, d. h. gegebenenfalls invertiert werden. Durch Vertauschen der Polung einer Größe kann sofort das negative Ergebnis am Ausgang erhalten werden.
- d) Die Verbindung aller notwendigen Rechenelemente führt zu den Termen der »rechten Seiten«, die als Eingänge in die Integratoren dienen. In jeden Integrator können die Summanden des Integranden parallel eingeführt werden, da Summation und Integration gleichzeitig ausgeführt werden.

¹⁾ Allerdings kann bei vielen Rechnern das am Potentiometerabgriff anliegende Ergebnis über eine Verteilerleiste auch als Eingang für mehrere hochohmige Elemente verwendet werden. Die mit dem ansteigenden Stromfluß verbundenen Ungenauigkeiten werden durch Kompensationsabgleich der Potentiometer korrigiert.

- e) Um ein zu großes Gewirr von Verbindungslinien zu vermeiden, ist es statthhaft, mit kleinen Konnektoren an den Aus- bzw. Eingängen zu arbeiten, die dann aber sorgfältig beschriftet sein müssen.
- f) Die Anfangswerte für die Integratoren, die als Integrationskonstanten dienen (s. Bild 6.1), müssen in den Koppelplan eingezeichnet werden. Ohne sie ist eine Berechnung von bestimmten Integralen nicht möglich.¹⁾ Im allgemeinen gibt es für die Konstruktion eines Koppelplanes zum gegebenen Gleichungssystem mehrere Möglichkeiten. Man wählt davon die einfachste aus. Bei der Ausgabe der Analoggrößen auf einen Oszillograph oder x,y -Schreiber kann es sich erforderlich machen, daß die Zeit als x -Ablenkung benötigt wird.

Sie wird dort aber nicht als Zeit im eigentlichen Sinne, sondern als eine der Zeit proportionale Spannung gebraucht. Diese Umformung der Zeit in eine analoge Zeitspannung geschieht durch Integration einer konstanten Spannung:

$$U_t = 1 \text{ s}^{-1} \int_0^t U_{\text{const}} dt = 1 \text{ s}^{-1} \cdot U_{\text{const}} \cdot t$$

U_{const} wird zweckmäßigerweise so gewählt, daß der maximal notwendigen Rechenzeit t die maximal zulässige Spannung U_t entspricht, also

$$U_{\text{const}} = 0,1 \text{ ME}, \text{ wenn } t_{\text{max}} = 10 \text{ s} \\ \text{betragen soll.}$$

Die Realisierung des Koppelplanes geschieht, indem anstelle der Verbindungslinien auf dem Papier Steckkabel in die entsprechenden Ein- und Ausgangsbuchsen gesteckt werden.

Beispiel

B 6.1

Aufgabenstellung

Gegeben sei ein Differentialgleichungssystem der Art:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -x^2 & x(0) &= 1 \\ \dot{y} &= k_1x - k_2y & y(0) &= 0 \end{aligned}$$

Es soll der dazugehörige Koppelplan aufgestellt werden.

Lösung

- Für jede der beiden Differentialgleichungen benötigt man einen Integrator mit Bezeichnung der Anfangsbedingung (oben) und der Ausgangsgröße (Bild 6.2).

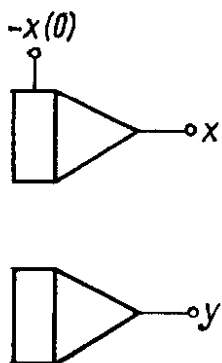


Bild 6.2 Aufstellung des Koppelplans zu Beispiel 6.1, 1. Phase

¹⁾ Bei einem Anfangswert = 0 kann die Bezeichnung wegfallen.

- Als Eingangsgrößen in die Integratoren berechnet man die Terme der rechten Seiten (mit umgekehrten Vorzeichen!) (Bild 6.3).
- Diese Größen werden entsprechend den Differentialgleichungen in die Integratoren zurückgeführt. Ergebnis s. Bild 6.4.
- Bei Benötigung einer »Zeitspannung« für Ausgabegeräte wird der Koppelplan um den entsprechenden Integrator ergänzt (Bild 6.5).

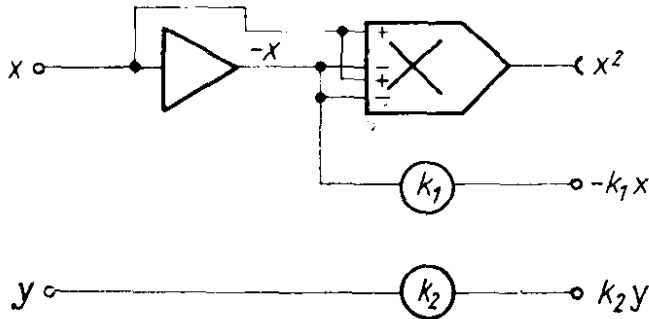


Bild 6.3 Aufstellung des Koppelplans zu Beispiel 6.1, 2. Phase

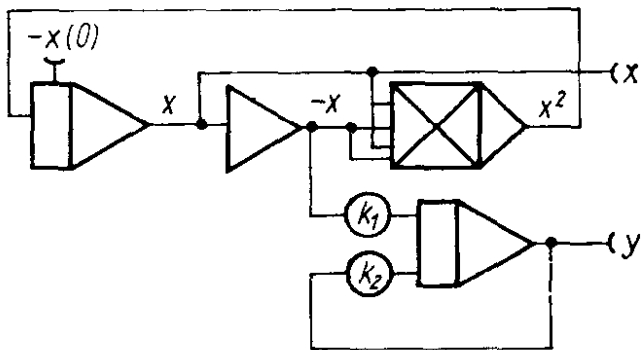


Bild 6.4 Aufstellung des Koppelplans zu Beispiel 6.1, 3. Phase

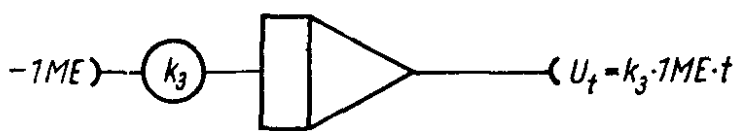


Bild 6.5 Aufstellung des Koppelplans zu Beispiel 6.1, »Zeitspannung«

Bemerkungen:

Dieser Koppelplan enthält 2 Integratoren, einen Invertor, einen Multiplikator und 2 Potentiometer. Er ist damit die einfachste Lösungsvariante. Eine weitere Lösungsmöglichkeit bei gleichem Aufwand wäre z. B. Bild 6.6.

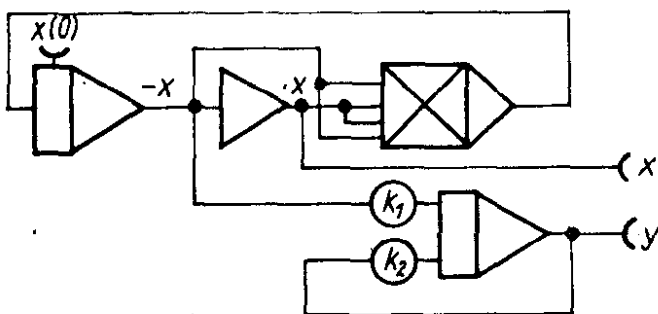


Bild 6.6 Aufstellung des Koppelplans zu Beispiel 6.1, 2. Variante

Aufgaben

A 6.1

Stellen Sie den Koppelplan zur Ermittlung der exponentiellen Wachstumsfunktion $y = \exp(kt)$ auf!

A 6.2

Stellen Sie den Koppelplan zur Ermittlung der exponentiellen Zerfallsfunktion $y = \exp(-kt)$ auf!

A 6.3

Gegeben ist das Differentialgleichungssystem

$$\dot{x} = -ky \quad x(0) = 1$$

$$\dot{y} = kx \quad y(0) = 0$$

- Stellen Sie den Koppelplan dazu auf!
- Welche Funktionen stellen die Lösungen des Differentialgleichungssystems dar?
- Welche geometrische Figur ergibt sich, wenn man x gegen y aufträgt?

A 6.4

Geben Sie Differentialgleichung und Koppelplan zur Darstellung einer quadratischen Funktion

$$y = at^2 + bt + c \text{ an!}$$

6.1.3. Maßstabsprobleme

Der begrenzte Bereich der zur Verfügung stehenden Rechenspannung (»Wertevorrat«) erscheint als Nachteil des Analogrechners. Für Aufgaben der chemischen Kinetik ist diese Begrenzung unerheblich, da man fast immer maximal mögliche Stoffkonzentrationen¹⁾ abschätzen kann. Die Angleichung des zu modellierenden Konzentrationsbereiches

$$0 < c < c_{\max}$$

an den zur Verfügung stehenden »Wertevorrat« des Rechners

$$-1 \text{ Me} < C < 1 \text{ Me}$$

erfolgt mit Hilfe eines Maßstabfaktors

$$M_c = \frac{C}{c}, \text{ (Großbuchstaben stehen für die analoge Maschinengröße),}$$

der zweckmäßigerweise für alle auftretenden Konzentrationen entsprechend

$$M_{c_i} = \frac{1 \text{ ME}}{c_{i \max}}$$

festgelegt wird.

Wird für alle Konzentrationen c_i ein einheitlicher Maßstab

$$M_{c_1} = M_{c_2} = \dots M_{c_n}$$

festgelegt, so ergibt sich

$$C_i = \frac{c_i}{c_{\max}}$$

Das ist gerade die Transformation in eine reduzierte Konzentration, so daß der

1) Eine Ausnahme bilden explosionsartig verlaufende Prozesse.

Zahlenwert der »Maschinen«-Konzentration C_i in den entsprechenden Fällen gleich der reduzierten Konzentration $c_{i(\text{red})}$ ist und bei Anwendung reduzierter Größen Maßstabstransformationen überflüssig werden. Für die meisten kinetischen Aufgaben ist eine Transformation der Zeit erforderlich.¹⁾ Die Transformation der Zeit erfolgt mit einem Maßstabsfaktor

$$Mt = \frac{\tau}{t} \quad (\tau \text{ Maschinenzeit})$$

Wenn man die maximal interessierende Zeit t_{max} und die gewünschte Rechenzeit τ_{max} kennt, wird

$$M_t = \frac{\tau_{\text{max}}}{t_{\text{max}}}$$

festgelegt.

Bei komplizierten Differentialgleichungssystemen kann man mitunter keine Aussage über den maximal interessierenden Zeitbereich treffen. In solchen Fällen ist der Zeitmaßstab so zu wählen, daß als Übertragungskoeffizienten N (das sind die über die Maßstabsfaktoren modifizierten Geschwindigkeitskonstanten) Werte ermittelt werden, die im Realisierungsbereich des Analogrechners liegen.

Wurden die kinetischen Differentialgleichungen mit relativen Geschwindigkeitskonstanten (κ) formuliert, macht sich eine Zeittransformation i. allg. nicht erforderlich. Alle Konstanten sind dann auf einen maximalen Wert von 1 bzw. 1 s^{-1} normiert.

Dieser Übertragungsfaktor läßt sich vorteilhaft am Rechner realisieren und garantiert meist einen praktisch vollständigen Umsatz bei einer Rechenzeit von etwa $t = 10 \text{ s}$. (Diese Zeit ist für die Ausgabe auf den x, y -Schreiber günstig. Bei iterativer Rechenweise, z. B. am Hybridrechner, können auch wesentlich kürzere Rechenzeiten günstig sein.)

Beispiel

B 6.2

Aufgabenstellung

Gegeben ist ein Differentialgleichungssystem

$$\begin{aligned} \dot{c}_1 &= -k_1 c_1 c_2 & c_{1(0)} &= 0,1 \text{ m} & k_1 &= 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ \dot{c}_2 &= -k_1 c_1 c_2 + k_2 & c_{2(0)} &= 0,02 \text{ m} & k_2 &= 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Gesucht ist das transformierte »Maschinen«-Gleichungssystem mit Übertragungsfaktoren N_i und Anfangsbedingungen $C_i(0)$.

Lösung

– Zuerst führt man die Maßstabsfaktoren allgemein in das Gleichungssystem ein.

¹⁾ Dadurch kann der analoge Verlauf langsamer Prozesse beschleunigt werden und umgekehrt können sehr schnelle Prozesse durch eine Zeitdehnung anschaulicher gemacht werden.

$$M_{c_1} = \frac{C_1}{c_1} \qquad M_{c_2} = \frac{C_2}{c_2}$$

$$c_1 = \frac{C_1}{M_{c_1}} \qquad c_2 = \frac{C_2}{M_{c_2}}$$

$$Mt = \frac{\tau}{t} \qquad t = \frac{\tau}{M_t}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{d\tau} &= - \frac{k_1 M_{c_1}}{M_{c_1} M_{c_2} M_t} C_1 C_2 \\ &= - N_1 C_1 C_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_2}{d\tau} &= - \frac{k_1 M_{c_2}}{M_{c_1} M_{c_2} M_t} C_1 C_2 + \frac{k_2 M_{c_2}}{M_t} \\ &= - N_2 C_1 C_2 + N_3 \end{aligned}$$

- Die maximal möglichen Konzentrationen werden abgeschätzt:

$$c_{1\max} = 0,1 \text{ m } (c_{1(0)} = c_{1\max})$$

c_2 wird für $t \rightarrow \infty$ stetig ansteigen, doch dürfte der Bereich $c_2 > 0,1 \text{ m}$ uninteressant sein. Man wähle deshalb $M_{c_1} = M_{c_2} = 10 \text{ ME dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

- Ein günstiger Zeitmaßstab »beschleunigt« die an sich sehr langsame Reaktion am Analogrechner. Mit den bisherigen Angaben erhält man für die Übertragungskoeffizienten

$$N_1 = N_2 = \frac{10^{-5}}{10 M_t} (\text{ME s})^{-1} = \frac{10^{-4}}{M_t} (\text{ME s})^{-1}$$

$$N_3 = \frac{10^{-5}}{M_t} \text{ME s}^{-1}$$

Wählt man z. B. $M_t = 10^{-4}$, ergeben sich die Übertragungskoeffizienten

$$N_1 = N_2 = 1 (\text{ME s})^{-1}; N_3 = 0,1 \text{ ME s}^{-1}.$$

- Aus den Anfangsbedingungen und dem Konzentrationsmaßstab erhält man die Analog-Anfangswerte:

$$C_1(0) = M_c \cdot c_1(0) = 10 \cdot 0,1 \text{ ME} = 1 \text{ ME}$$

$$C_2(0) = M_c \cdot c_2(0) = 10 \cdot 0,02 \text{ ME} = 0,2 \text{ ME}$$

Bemerkung:

Wenn verschiedene Stoffe in Konzentrationsbereichen auftreten, die sich um Größenordnungen unterscheiden, empfiehlt es sich, verschiedene Konzentrationsmaßstäbe anzuwenden, um genauere Ergebnisse zu erzielen. Sollte sich herausstellen, daß mit den gewählten Maßstäben eine Überlastung des Rechners auftritt, muß ein kleinerer Maßstab gewählt werden. Soll der zeitliche Verlauf beschleunigt oder verzögert werden, müssen die Übertragungskoeffizienten mit kleineren bzw. größeren Zeitmaßstäben neu berechnet werden.

Aufgaben

A 6.5

Für die Modellierung des Konzentrations-Zeit-Verlaufs eines chemischen Zwischen-

produkts am Analogrechner wurde folgende Differentialgleichung zugrunde gelegt:

$$\frac{dC_3}{d\tau} = N_1 C_1 C_2 - N_2 C_3.$$

Die Parameter der die Meßpunkte am besten wiedergebenden Kurve sind:

$$N_1 = 0,17 \text{ (ME s)}^{-1}; N_2 = 0,03 \text{ s}^{-1}.$$

Wie groß sind die kinetischen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 , wenn die über 6 h gemessenen Werte in 10 s Rechenzeit simuliert wurden und mit Konzentrationsmaßstäben von 100 Me mol dm³ gearbeitet wurde?

A 6.6

Bei der Reaktion eines Stoffes A₁ zum Stoff A₃ tritt ein sehr reaktives Zwischenprodukt A₂ auf. Die beiden Geschwindigkeitskonstanten sind aus der Literatur zu $k_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 32 \text{ s}^{-1}$ bekannt. Welche Konzentrations- und Zeitmaßstäbe würden Sie wählen, wenn die Konzentrationen aller Reaktionsteilnehmer deutlich auf dem Schreiber sichtbar gemacht werden sollen?

Welche Übertragungskoeffizienten müßten Sie dann einstellen?

Die Anfangskonzentration betrage 1 mol⁻¹ dm⁻³.

Hinweis: $c_{2(\max)} < 10^{-2} c_{1(0)}$

A 6.7

Welche Maßstabsfaktoren sind für folgendes kinetisches Gleichungssystem zu empfehlen? (Begründung)

$$\frac{dc_{\text{red } 1}}{d\tau} = -c_{\text{red } 1}$$

$$\frac{dc_{\text{red } 2}}{d\tau} = c_{\text{red } 1} - \kappa_1 c_{\text{red } 2}$$

$$\frac{dc_{\text{red } 3}}{d\tau} = \kappa_1 c_{\text{red } 2} - \kappa_2 c_{\text{red } 3}$$

6.1.4. Anwendung bei einfachen Reaktionen

Jede Aufgabe sollte nach folgendem Schema abgearbeitet werden:

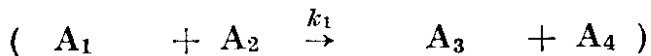
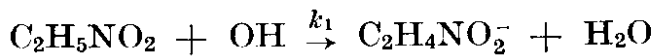
1. Aufstellen des Gleichungssystems,
2. Einführung von Maßstabskoeffizienten,
3. Berechnung der Übertragungskoeffizienten,
4. Berechnung der Analog-Anfangsbedingungen,
5. Aufstellen eines exakten Koppelplans (die Elemente sollten nach Möglichkeit entsprechend den Bauelementen des Rechners numeriert werden, um den Überblick zu erleichtern),
6. Realisierung des Koppelplans und Lösen der Aufgabe am Rechner,
7. Eliminierung der Maßstabsfaktoren und Berechnung der gesuchten Originalwerte.

Beispiel

B 6.3

Aufgabenstellung

Die Reaktion 2. Ordnung



soll am Analogrechner bis zu praktisch vollständigem Umsatz verfolgt werden.

Wie muß der Rechner programmiert werden, wenn $c_{1(0)} = 0,004 \text{ mol dm}^{-3}$ und $c_{2(0)} = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ betragen und nach 180 min 50 % des Nitroethans umgesetzt sind?

Nach welcher Zeit ergibt sich ein 90 %iger Umsatz?

Wie groß sind dort die Konzentrationen der anderen Stoffe?

Wie ändert sich diese Zeit, wenn $c_{2(0)}$ auf $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ erhöht wird?

Grundlagen für die Auswertung

$$\dot{c}_1 = \dot{c}_2 = -kc_1c_2 \quad c_{1(0)} = 0,004 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{2(0)} = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\dot{c}_3 = \dot{c}_4 = kc_1c_2 \quad c_{3(0)} = c_{4(0)} = 0$$

Lösung

Maßstabtransformation:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = \frac{dC_2}{d\tau} = - \frac{k}{M_t M_c} C_1 C_2$$
$$= - N C_1 C_2$$

$$M_1 = M_2 = M_3 = M_4 = M_c = \frac{C_t}{c_t} = \frac{1 \text{ ME}}{c_{i \max}} = 200 \text{ ME dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{bzw. } M'_c = 100 \text{ ME dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$M_t = \frac{\tau}{t}$$

M_t kann aus der angegebenen Halbwertszeit abgeschätzt werden:

$$t_{1/2} = 180 \text{ min}$$

Für äquimolare Ausgangskonzentrationen würde für 90 % Umsatz

$$t_{1/10} = 9 \cdot t_{1/2} \text{ folgen.}$$

Als maximal zu verfolgende Reaktionszeit wählen wir damit

$$t_{\max} = 10 \cdot 180 = 1800 \text{ min.}$$

Damit folgt:

$$M_t = \frac{10}{1800 \cdot 60} = \frac{1}{10800}$$

Übertragungskoeffizienten:

Der Übertragungskoeffizient ist hier gesucht!

Er wird durch systematische Veränderung des entsprechenden Potentiometers derart festgestellt, daß die Konzentrations-Zeit-Kurve für A_1 den Anfangspunkt und den 50 %-Punkt trifft.

Anfangsbedingungen:

$$C_{1(0)} = M_c \cdot c_{1(0)} = 200 \cdot 0,004 = 0,8 \text{ ME bzw. } 0,4 \text{ ME}$$

$$C_{2(0)} = M_c \cdot c_{2(0)} = 200 \cdot 0,005 = 1 \text{ ME}$$

$$C_{3(0)} = C_{4(0)} = 0$$

Koppelplan:

Durch Berechnen des negativen Produktes am Multiplikator spart man sich einen Invertor für $C_3 = C_4$ ein.

C_1 und C_2 müssen mit beiden Vorzeichen berechnet werden (Bild 6.7).

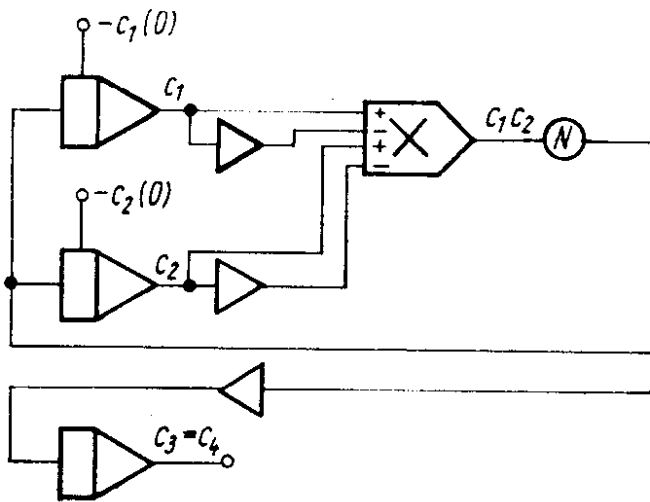


Bild 6.7 Koppelplan zu Beispiel 6.3

Ermittlung von τ :

Die transformierten Größen $C_{i(0)}$ und C_1 (50 % Umsatz) werden in ein C, τ -Diagramm auf Millimeterpapier aufgetragen, wobei einem $\tau = 10 \text{ s}$ die Echtzeit $t = 1800 \text{ min}$ —entspricht.

N wird so lange verändert, bis die Kurve $C_1 = F_u(\tau)$ den gegebenen Punkt trifft:

$$N = 0,860 \text{ ME}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Nunmehr kann die Zeit τ für $C_1 = 0,1 C_{1(0)} = 0,08$ abgelesen werden:

$$\tau'_{0,1} = 6 \text{ s}.$$

Für $c_{2(0)} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ändert sich M_c , und damit muß auch der Übertragungskoeffizient geändert werden:

$$N' = \frac{N \cdot M_c}{M'_c} = 2N = 1,72 \text{ ME}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$\tau_{0,1}$ wird hier bei $C_{1(0)} = 0,04 \text{ ME}$ abgelesen:

$$\tau'_{0,1} = 2 \text{ s}.$$

Rückrechnung auf Originalgrößen:

$$k = N \cdot M_t \cdot M_c = \frac{200}{10800} N = 1,592 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{mol s}$$

$$t_{0,1} = \frac{\tau'_{0,1}}{M_t} = 1080 \text{ min}; \quad t'_{0,1} = \frac{\tau'_{0,1}}{M_t} = 360 \text{ min}$$

Bemerkung:

Die Aufgabe kann auch mit einer einzigen Differentialgleichung, die die Umsatzvariable oder die Konzentration der Schlüsselkomponente enthält, gelöst werden. Dabei ergäbe sich z. B.

$$\frac{dC_1}{d\tau} = -NC_1 C_2$$

$$C_2 = C_1 - C_{1(0)} + C_{2(0)}; \quad C_3 = C_4 = C_{1(0)} - C_1$$

Koppelplan:

Dieser Koppelplan enthält ebenso viele lineare Elemente wie der erste, bringt also keine Erhöhung der Rechengenauigkeit, es wird im Gegenteil durch die Eingabe von $+C_{1(0)}$ und $-C_{1(0)}$ als Summand eine zusätzliche Fehlerquelle entstehen (Bild 6.8).

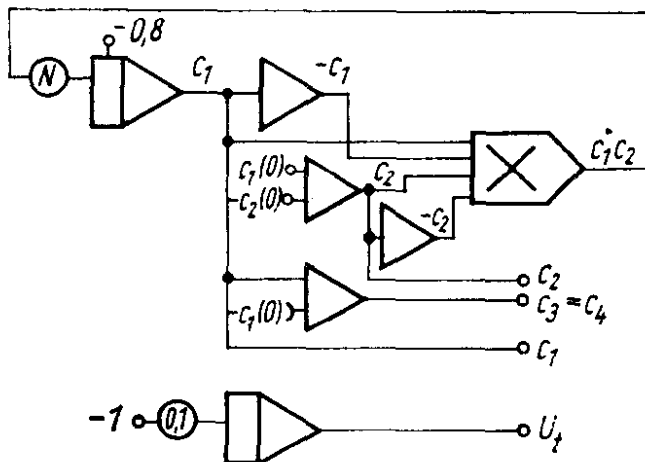
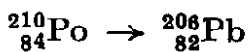


Bild 6.8 Koppelplan zu Beispiel 6.3, 2. Variante

Aufgaben

A 6.8

Polonium zerfällt unter α -Strahlung zu Blei



Die Zerfallskonstante beträgt

$$k = 2,31 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}$$

Modellieren Sie diesen Zerfall am Analogrechner, wenn 1 g Po vorhanden sein soll.

Welcher Zeitmaßstab müßte gewählt werden, um einen 99,9%igen Zerfall verfolgen zu können?

A 6.9

Die Zerfallsreaktion von N_2O zu Stickstoff und Sauerstoff verläuft bei 986 K mit einer Geschwindigkeitskonstanten von

$$k = 6,72 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Am Analogrechner ist die Zeit, bei der in einem geschlossenen Gefäß ein Drittel des N_2O zerfallen ist, zu berechnen. Zu Beginn der Reaktion herrscht Normaldruck.

A 6.10

Die Reaktion $\text{A}_1 + 2\text{A}_2 \rightarrow \text{A}_3$ verläuft bei 373 K mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Nehmen Sie mit Hilfe des Analogrechners die Konzentrations-Zeit-Kurven auf!

Nach welcher Zeit sind A_1 bzw. A_2 zu 90 % umgesteert, wenn von $c_1 = c_2 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ ausgegangen wird?

6.2. Anwendung bei komplexen Reaktionen

6.2.1. Komplexe Reaktionen bei diskontinuierlicher und bei isothermer Reaktionsführung

Bei der Modellierung komplexer Reaktionen am Analogrechner wird für jede Geschwindigkeit wie bei einfachen Reaktionen ein Integrator benötigt. Ein Unterschied besteht in Anzahl und Vorzeichen der Summanden auf der »rechten Seite« der einzelnen Differentialgleichungen. Das ist für den Analogrechner von untergeordneter Bedeutung. Die Lösung der Übungsaufgaben in diesem Abschnitt erfolgt also prinzipiell ähnlich wie die Behandlung einfacher Reaktionen in Abschnitt 6.1.

Beispiele

Aufgabenstellung

Naphthalinsulfonsäuren (NSS), Ausgangsprodukte für Naphthole und Naphthylamine, werden durch die Umsetzung von α -Naphthalin (N) mit SO_3 (Oleum) (S) in einem diskontinuierlichen Rührkessel gewonnen. Dabei entstehen α -Naphthalinsulfonsäure (α) und in geringer Menge β -Naphthalinsulfonsäure (β). Die Reaktanten werden mit einer Anfangskonzentration von jeweils $0,04 \text{ mol/dm}^3$ in einem inerten Lösungsmittel gelöst. Die Reaktion wird bei 273,15 K in kühlbaren, 50 dm^3 fassenden Rührkesseln durchgeführt.

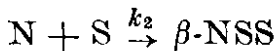
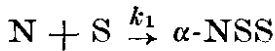
a) Wieviele Rührkessel sind erforderlich, wenn bei 95 %igem Umsatz eine 8-Stunden-Produktion von 10 kg erreicht werden soll?

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt bei 273,15 K $10,8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, zum Füllen und Entleeren der Behälter müssen jeweils 10 min einkalkuliert werden.

b) Welcher Ausbeuteverlust tritt durch die Nebenreaktion zur β -Naphthalinsulfonsäure (β) auf, wenn dafür die Geschwindigkeitskonstante $1,48 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ beträgt?

- c) Welche Produktionssteigerung ist erreichbar, wenn die SO_3 -Anfangskonzentration verdoppelt wird?
- d) Wie lang müßte ein ideales Strömungsrohr bei 1 m/s Strömungsgeschwindigkeit und gleichem Produktionsvolumen sein, wenn mit doppelter SO_3 -Ausgangskonzentration gearbeitet wird?

Grundlagen der Auswertung



$$c_{\text{N}(0)} = c_{\text{S}(0)} = 0,04 \text{ mol/dm}^3; \quad c_{\text{N}(\infty)} = 0,05 c_{\text{N}(0)}$$

$$k_1 = 10,8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}; \quad k_2 = 1,48 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\dot{c}_{\text{N}} = \dot{c}_{\text{S}} = -k_1 c_{\text{N}} c_{\text{S}} = -k_1 c_{\text{N}}^2 \text{ bzw.} \quad (6.1)$$

$$\dot{c}_{\text{N}} = \dot{c}_{\text{S}} = -(k_1 + k_2) c_{\text{N}} c_{\text{S}} = -(k_1 + k_2) c_{\text{N}}^3 \quad (6.2)$$

$$\dot{c} = k_1 c_{\text{N}}^2 \quad (6.3)$$

Auswertung

Maßstabstransformation:

$$M_c = \frac{C}{c} = \frac{1 \text{ ME}}{c_{\text{max}}} = \frac{1}{0,04} \text{ ME dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 25 \text{ ME dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$M_t = \frac{\tau}{t}$$

Die transformierte Differentialgleichung lautet:

$$\frac{dC_{\text{N}}}{d\tau} = - \frac{k_1}{M_t \cdot M_c} C_{\text{N}}^2 = - N_1 C_{\text{N}}^2$$

Wählt man M_t gleich dem Zahlenwert von k_1/M_c , so erhält man mit $N_1 = 1$

$$M_t = \frac{10,8}{60 \cdot 25} = 0,0072.$$

Es ergeben sich damit folgende Maschinengrößen:

$$N_1 = 1; \quad C_{\text{N}(0)} = 1 \text{ ME}$$

Koppelplan:

Der Koppelplan für diese Aufgabe ist wegen der gleichen Anfangskonzentrationen von Naphthalin und SO_3 besonders einfach (Bild 6.9).

Realisierung am Analogrechner:

Die zur Lösung der Aufgabe vom Schreiber ausgegebene Kurve ist in Bild 6.10 (Kurve 1) dargestellt. Ein 95 %iger Umsatz ergibt sich danach bei $\tau = 14 \text{ s}$, wobei hier ein Fehler von $\pm 2 \text{ s}$ möglich ist, da die Kurve sehr flach verläuft.

Die Rücktransformation liefert:

$$t_v (95 \%) = \tau (95 \%) / M_t = 1950 \text{ s} = 32,5 \text{ min.}$$

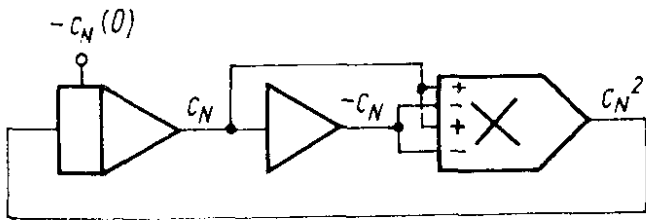


Bild 6.9 Koppelplan zu Beispiel 6.4, Teil a

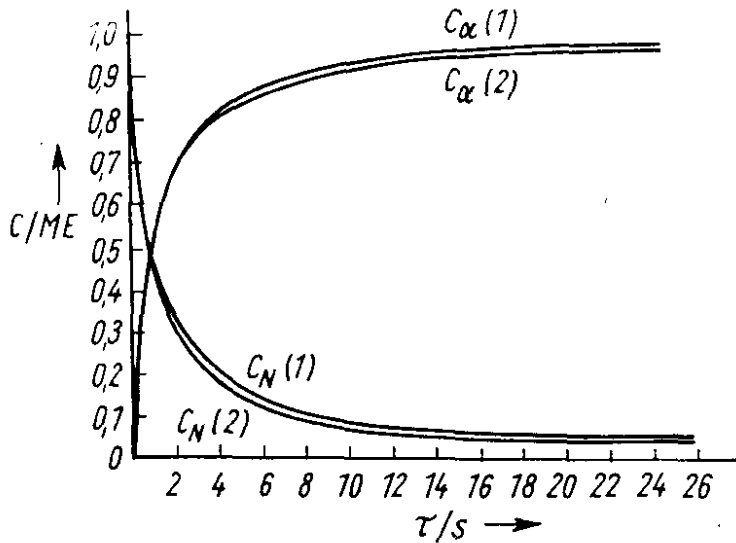


Bild 6.10. Schreiberkurven zu Beispiel 6.4

(1) zum Aufgabenteil a, (2) zum Aufgabenteil b

Berücksichtigt man noch den Fehler, so müsste die Verweilzeit mit

$$t_v = (32,5 \pm 4) \text{ min angegeben werden.}$$

Dieser Fehler wiegt in Anbetracht der nie exakt anzugebenden Füll- und Entleerungszeiten nicht allzu schwer. Unter Berücksichtigung der letzteren ergibt sich ein Gesamtzeitbedarf pro Charge von

$$t_{\text{ges.}} = 52,5 \text{ min}$$

Demnach können in 8 Stunden maximal 9 Chargen in einem Kessel »gefahren« werden. Die maximale Menge an Zielprodukt pro Charge beträgt: $V = 50 \text{ dm}^3$

$$c_{\alpha(\infty)} = 0,04 \cdot 0,95 \text{ mol/dm}^3 \quad M = 208 \text{ g/mol}$$

$$m_{\alpha} = 0,04 \cdot 0,95 \cdot 50 \cdot 208 \text{ g} = 395 \text{ g}$$

Pro Schicht ergeben sich also ca. 3,5 kg Produkt. Mit 3 Rührkesseln kann eine Produktion von 10 kg pro Schicht abgesichert werden.

a) Berechnung der Zahl der Rührkessel Gl. (6.1):

b) Berechnung der Parallelreaktionen Gl. (6.1) und (6.2)

c) Verdopplung der SO_3 -Konzentration:

$$c_{\text{N}(0)} = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}; c_{\text{S}(0)} = 0,08 \text{ mol dm}^{-3}$$

andere Daten unverändert.

Maßstabstransformation:

$$\frac{dC_{\text{N}}}{d\tau} = -N_1 C_{\text{N}}^2 - N_2 C_{\text{N}}^2$$

$$C_{\text{N}(0)} = 1 \text{ ME}$$

$$\frac{dC}{d\tau} = N_1 C_N^2 \quad C_{(0)} = 0$$

$$\text{mit } N_1 = \frac{k_1}{M_t \cdot M_c} = 1 \text{ und } N_2 = \frac{k_2}{M_t \cdot M_c} = 0,137$$

Koppelplan:

Der Koppelplan zur Berechnung der Parallelreaktion wird in Bild 6.11 dargestellt:

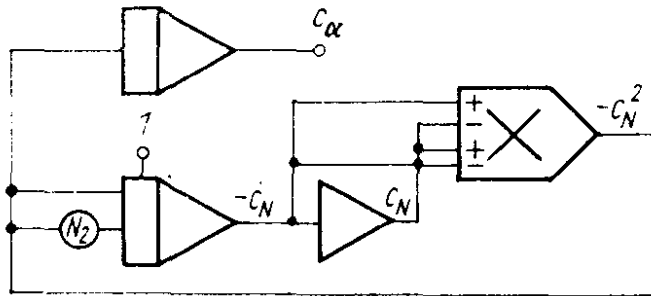


Bild 6.11 Koppelplan zu Beispiel 6.4, Teil b

Realisierung am Analogrechner:

Die am Schreiber erhaltenen Kurven werden in Bild 6.10 (Kurven 2) dargestellt. Bei 95 % Umsatz ($C_N = 0,05$ ME) wurde erst $C_r = 0,845$ ME gebildet. Das bedeutet einen Ausbeuteverlust von 10,5 % durch Nebenreaktion. Damit kann mit 3 Rührkesseln eine 10-kg-Produktion pro Schicht nicht gewährleistet werden. Die Produktmenge pro Charge beträgt:

$$m = \frac{3,555 \cdot 84,5}{95} = 3,16 \text{ kg.}$$

Der Aufgabe liegt das gleiche Differentialgleichungssystem wie bei b) zugrunde.

Maßstabtransformation:

Als einheitlicher Konzentrationsmaßstab wird

$$M_c = \frac{1 \text{ ME}}{C_{\max}} 12,5 \text{ ME dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ verwendet.}$$

Es ergibt sich damit folgendes »Maschinen«-Gleichungssystem:

$$\frac{dC_N}{d\tau} = -N_1 C_N C_S - N_2 C_N C_S \quad C_{N(0)} = 0,5 \text{ Me}$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = -N_1 C_N C_S - N_2 C_N C_S \quad C_{S(0)} = 1 \text{ ME}$$

$$\frac{dC}{d\tau} = N_1 C_N C_S \quad C_{(0)} = 0$$

Mit einem Zeitmaßstab $M_t = 0,0144$ ergeben sich

$$N_1 = \frac{k_1}{M_t \cdot M_c} = 1 \text{ und } N_2 = \frac{k_2}{M_t \cdot M_c} = 0,137.$$

Die Potentiometereinstellungen bleiben wie beim vorhergehenden Schritt.

Koppelplan:

Der Koppelplan ist durch die unterschiedlichen Anfangskonzentrationen komplizierter. Er könnte z. B. wie in Bild 6.12 aussehen.

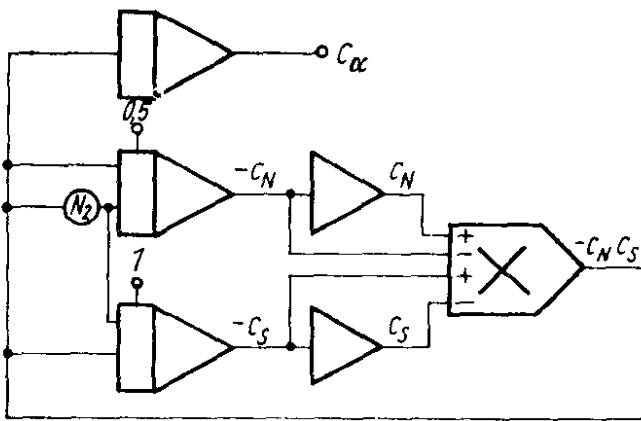


Bild 6.12 Koppelplan zu Beispiel 6.4, Teil c

Realisierung am Analogrechner:

Der Kurvenverlauf von C_N und C_S über τ ist in Bild 6.13 dargestellt. Ein 95%iger Umsatz entspricht hierbei einem $C_N = 0,025$. Dieser Wert wird nach $\tau = 5,25$ s, das entspricht $t_v(95\%) = 364$ s, erreicht. Einschließlich Füll- und Entleerungszeit ergibt sich ein Gesamtzeitbedarf pro Charge von $t_{ges.} = 26$ min.

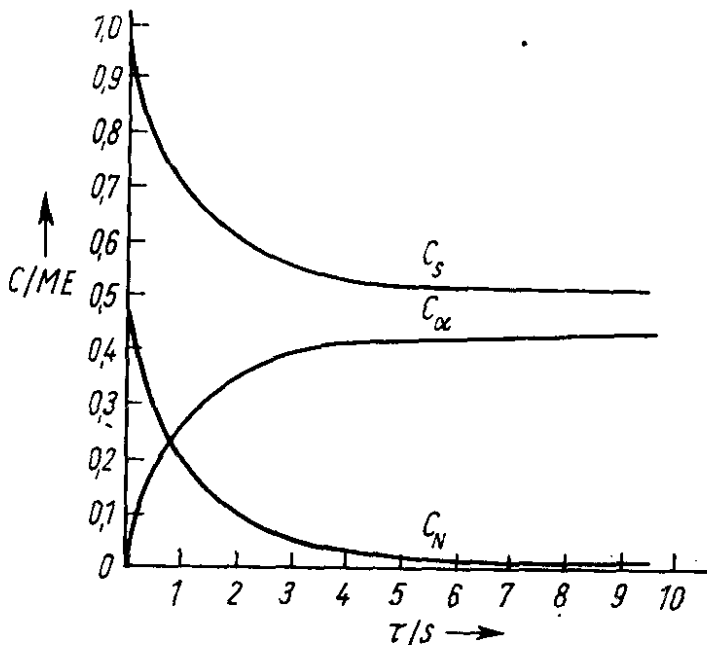


Bild 6.13 Schreiberkurve zu Beispiel 6.4, Teil c

Gegenüber dem vorhergehenden Schritt ergibt sich eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute von $100 \cdot 53/26 \approx 200\%$. Die diskontinuierliche Fahrweise eignet sich bei solchen schnellen Umsätzen nicht mehr. Neben dem hohen Arbeitsaufwand beim Füllen und Entleeren der Reaktoren läßt sich auch das isotherme Regime nicht mehr realisieren.

d) Berechnung des Strömungsrohres

Mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $\dot{V} = 1$ m/s ergibt sich mit $t_v(95\%) = 6$ min eine Länge von $l = 360$ m.

Bei einer Produktion von 10 kg Naphthalinsulfonsäure in 480 min müssen in 6 min 125 g produziert werden.

125 g 100 %ige Naphthalinsulfonsäure ist in

$$V = \frac{125 \cdot l}{208 \cdot 0,04 \cdot 0,95} = 15,8 \text{ dm}^3$$

Reaktionsgemisch enthalten.

Bei einer Länge $l = 360 \text{ m}$ ist ein Rohrdurchmesser von

$$d_R = \left(\frac{15,8 \text{ dm}^3 \cdot 4}{3600 \text{ dm} \cdot \pi} \right)^{1/2} = 0,075 \text{ dm} = 7,5 \text{ mm}$$

erforderlich, um ein Reaktorvolumen von 15,8 l zu gewährleisten.

Für dieses Produktionsvolumen ist das Strömungsrohr nicht zu empfehlen. Bei einem Durchmesser von 7,5 mm ist auf 360 m kaum die erforderliche Strömungsgeschwindigkeit zu realisieren.

B 6.4

Aufgabenstellung

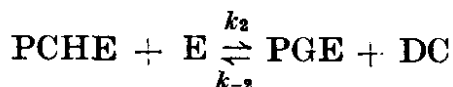
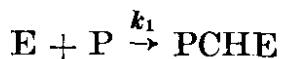
Zur Herstellung von Phenylglycidether (PGE) wird Epichlorhydrin (E) bei 353,15 K mit Phenol (P) im Molverhältnis 1:10 umgesetzt. Die Reaktion verläuft in 2 Stufen, wobei in der ersten Stufe ($k_1 = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) der 1,3-Phenylchlorhydrinether (PCHE) entsteht, aus dem in einer Gleichgewichtsreaktion durch Umeetherung das Zielprodukt sowie 1,3-Dichlorhydrin (DC) gebildet werden ($k_2 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$; $k_{-2} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

- Welche Reaktionszeit ist erforderlich, um eine optimale Ausbeute an Phenylglycidether zu erhalten? Die Dichte des Ausgangsgemisches beträgt $1,168 \text{ kg dm}^{-3}$.
- Welche optimale Verweilzeit ist zu wählen, wenn der gebildete Ether in einem weiteren Folgeschritt mit dem überschüssigen Phenol zum Diphenylglycidether (DPGE) reagiert ($k_3 = 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)? Wie groß ist dort die Ausbeute an Zielprodukt?

Grundlagen der Auswertung

- Für die Stoffkonzentrationen wird folgende Indizierung gewählt:

$$c_E = c_1; \quad c_{PCHE} = c_2; \quad c_{PGE} = c_3; \quad c_{DC} = c_4$$



$$\dot{c}_1 = -k_1 c_1 - k_2 c_1 c_2 + k_{-2} c_3 c_4$$

$$\dot{c}_2 = k_1 c_1 - k_2 c_1 c_2 + k_{-2} c_3 c_4$$

$$\dot{c}_3 = \dot{c}_4 = k_2 c_2 c_1 - k_{-2} c_3 c_4$$

Maßstabstransformation:

$$c_1(0) = 1,13 \text{ mol dm}^{-3}; \quad M_c = \frac{c}{c} = 0,885 \text{ ME dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Mit $M_t = \frac{\tau}{t}$; $N_2 = \frac{k_2}{M_t M_c}$ und $N_{-2} = \frac{k_{-2}}{M_t M_c}$ folgt:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = -N_1 C_1 - N_2 C_1 C_2 + N_{-2} C_3 C_4$$

$$\frac{dC_2}{d\tau} = N_1 C_1 - N_2 C_1 C_2 + N_{-2} C_3 C_4$$

$$\frac{dC_3}{d\tau} = \frac{dC_4}{d\tau} = N_2 C_1 C_2 - N_{-2} C_3 C_4$$

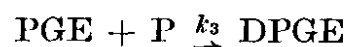
Unter den gegebenen Bedingungen wird für N_{-2} der größte Zahlenwert erhalten. Man wählt deshalb günstigerweise $N_{-2} = 1 \text{ s}^{-1} \text{ ME}^{-1}$, woraus sich der Zeitmaßstab

$$M_t = \frac{k_{-2} \cdot s \cdot \text{ME}}{M_c} = 0,02035 \text{ s min}^{-1}$$

ergibt. Mit den angegebenen Maßstäben ergibt sich:

$$C_1(0) = 1 \text{ ME}; N_1 = 0,640 \text{ s}^{-1}; N_2 = 0,667 \text{ s}^{-1} \text{ ME}^{-1}; N_{-2} = 1 \text{ s}^{-1} \text{ ME}^{-1}$$

b) Dem Reaktionsgleichungssystem zu a) ist die Gleichung



hinzuzufügen. Mit $c_{\text{DPGE}} = c_5$ gilt dann mit den unter 6.5.1. angegebenen Maßstabsfaktoren mit gleichbleibenden N_1, N_2, N_{-2} und mit $N_3 = \frac{k_3}{M_t} = 0,442 \text{ s}^{-1}$ folgendes »Maschinengleichungssystem«:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = -N_1 C_1 - N_2 C_1 C_2 + N_{-2} C_3 C_4$$

$$\frac{dC_2}{d\tau} = N_1 C_1 + N_{-2} C_3 C_4 - N_2 C_1 C_2$$

$$\frac{dC_3}{d\tau} = N_2 C_1 C_2 - N_{-2} C_3 C_4 - N_3 C_3$$

$$\frac{dC_4}{d\tau} = N_2 C_1 C_2 - N_{-2} C_3 C_4$$

$$\frac{dC_5}{d\tau} = N_3 C_3$$

Koppelplan:

Der Koppelplan zum Beispiel 6.5 ist in Bild 6.14 wiedergegeben. Der Teil 6.5.1 wird dabei ohne, der Teil 6.5.2 mit Einbeziehung des (gestrichelt gezeichneten) Potentiometers N_3 realisiert.

Realisierung am Analogrechner:

Für beide Aufgabenteile werden am Schreiber die C_3, τ -Kurven aufgezeichnet und die Koordinaten des jeweiligen Maximums abgelesen. Nach Rücktransformation der »Maschinen«-Größen in Konzentrations- bzw. Echtzeiteinheiten erhält man das gesuchte Ergebnis (siehe Lösungsverzeichnis).

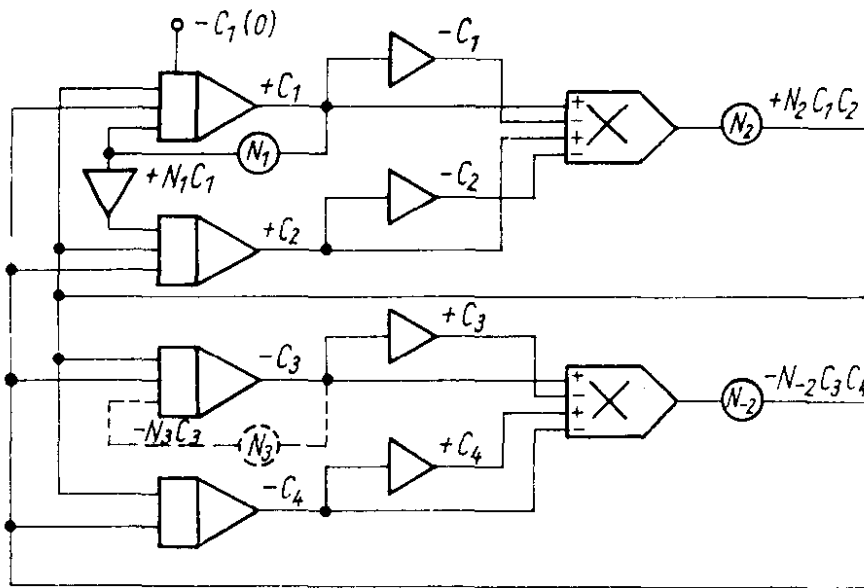


Bild 6.14 Koppelplan zu Beispiel 6.5

Aufgaben

A 6.11

Zur Herstellung von Benzylchlorid wird Toluol bei 373,15 K unter Lichteinwirkung chloriert. Das gebildete Benzylchlorid reagiert in Folgereaktionen weiter zum Benzotrichlorid. Die Geschwindigkeitskonstanten verhalten sich wie 6:1:0,175. Zu 500 kg vorgelegtem Toluol wird unter intensiver Durchmischung ein konstanter Chlorstrom von 142 kg/h zugeführt. Die Chlorierungsreaktion verläuft so schnell, daß während der ersten 4 Stunden die Konzentration an freiem Cl_2 vernachlässigbar ist. Trotz des Kettenmechanismus kann vereinfacht ein Zeitgesetz 2. Ordnung zugrunde gelegt werden. Hinweis: Durch geeignete Transformation des Gleichungssystems kann dieses wie 1. Ordnung gelöst werden.

- Nach welcher Zeit liegt eine maximale Benzylchloridkonzentration vor? Wieviel kg kann man maximal erhalten?
- Um wieviel erhöht sich die Benzylchloridausbeute am Maximum bei Vernachlässigung des 2. Folgeschrittes?

A 6.12

Gehen Sie von der in Beispiel 6.4 gegebenen Aufgabenstellung aus und beachten Sie, daß weitere Folgeschritte möglich sind:

- Berechnen Sie die Dimensionen eines isotherm bei 273,15 K arbeitenden Strömungsrohres, in welchem Naphthalin ($0,04 \text{ mol/dm}^3$) mit SO_3 der 10fachen Konzentration umgesetzt wird, wenn eine maximale Ausbeute an α -Naphthalinsulfonsäure erzielt werden soll! Neben den in Beispiel 6.4 gegebenen Daten ist bekannt, daß α -NSS mit $k = 2,77 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ zu Dinaphthalinsulfonsäure (DNSS) weiter reagiert. Der Reaktor soll eine Tagesproduktion von 100 kg ermöglichen.
- Wie müßte der Reaktor verändert werden, wenn auf die Produktion von DNSS umgestellt werden soll?

Für die Reaktion von β -NSS zu DNSS gilt

$$k = 16,6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Die Verunreinigung mit Monosäuren soll bei gleicher Produktionsmenge höchstens 2 ‰ betragen.

6.2.2. Halbkontinuierlicher Reaktor

Bei den kinetischen Berechnungen im diskontinuierlichen Reaktor wird vorausgesetzt, daß das reagierende Stoffgemisch unendlich schnell hergestellt werden kann und die Reaktion bei $t = 0$ beginnt. In der Praxis dagegen beginnt die Reaktion bereits während der oft beträchtlichen Füllzeit großer Reaktoren (halbkontinuierliche Reaktoren). Der Umsatz-Zeit-Verlauf dafür läßt sich anschaulich am Analogrechner modellieren, wenn man das reaktionsbezogene Differentialgleichungssystem um den Term der während der Reaktion zugeführten Stoffkonzentration ergänzt. Bei konstanter Zulaufgeschwindigkeit und vernachlässigbarer Gesamtvolumenänderung entspricht dies einer Reaktion 0. Ordnung.

Beispiel

B 6.6

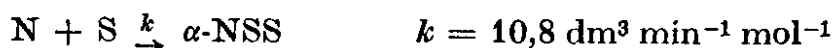
Aufgabenstellung

In einem Rührreaktor soll Naphthalin mit SO_3 (Oleum) bei 273,15 K zu α -Naphthalinsulfonsäure umgesetzt werden (vgl. Beispiel 6.4). Dabei wird zu 50 dm^3 einer 0,04 m Naphthalinlösung, die sich bereits im Reaktor befindet, 10 Minuten lang Oleum mit konstanter Zulaufgeschwindigkeit zugeführt, so daß insgesamt 2 mol SO_3 für die Reaktion verfügbar sind. Nach welcher Zeit vom Beginn der Oleumzuführung an wird ein 90 ‰iger Umsatz des Naphthalins erreicht?

Vernachlässigen Sie dabei mögliche Nebenreaktionen und die Volumenänderung!

Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $k = 10,8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Grundlagen der Auswertung



$$C_{\text{N}(0)} = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V = 50 \text{ dm}^3$$

Konzentrationsänderung durch Zulauf:

$$(\dot{c}_{\text{N}})_{\text{Z}} = 0$$

$$(\dot{c}_{\text{S}})_{\text{Z}} = \frac{2 \text{ mol}}{01 \text{ min} \cdot 50 \text{ dm}^3} = 0,004 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Differentialgleichungssystem:

$$\dot{c}_{\text{x}} = k c_{\text{N}} c_{\text{S}} \quad c_{\text{x}(0)} = 0$$

$$\dot{c}_{\text{N}} = -k c_{\text{N}} c_{\text{S}} \quad c_{\text{N}(0)} = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\dot{c}_{\text{S}} = -k c_{\text{N}} c_{\text{S}} + (\dot{c}_{\text{S}})_{\text{Z}} \quad c_{\text{S}(0)} = 0$$

Maßstabstransformation:

$$M_c = 25 \text{ ME dm}^3 \text{ mol}^{-1}; M_t = 0,0072 \text{ (vgl. Beispiel 6.4)}$$

Das transformierte Gleichungssystem lautet:

$$\frac{dC_\alpha}{d\tau} = N_1 C_N C_S \quad C_{\alpha(0)} = 0$$

$$\frac{dC_N}{d\tau} = -N_1 C_N C_S \quad C_{N(0)} = 1 \text{ ME}$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = -N_1 C_N C_S + \left(\frac{dC_S}{d\tau}\right)_z \quad C_{S(0)} = 0$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = \dot{c}_s \frac{M_c}{M_t} = N_2 \cdot 1 \text{ ME} \quad N_1 = 1 \text{ s}^{-1}$$

$$N_2 = 0,232 \text{ s}^{-1}$$

Koppelplan:

Der Koppelplan ist in Bild 6.15 dargestellt.

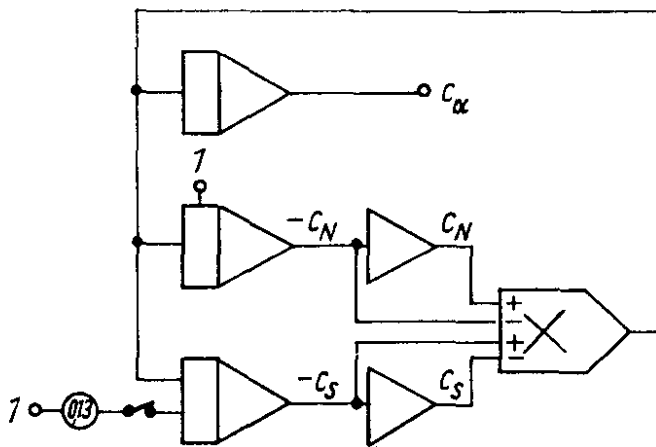


Bild 6.15 Koppelplan zu Beispiel 6.6

Realisierung am Analogrechner:

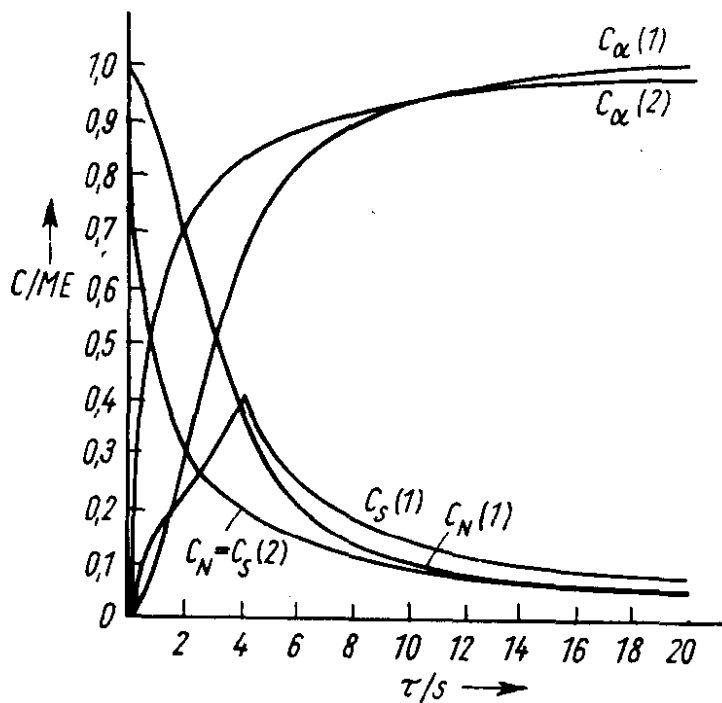


Bild 6.16 Schreiberkurven zu Beispiel 6.6

Da der Zulauf des Oleums nur 10 min lang erfolgt, muß der Schalter S nach $\tau = 600 \cdot 0,0072 = 4,35\text{s}$ geöffnet werden. Für eine exakte Einhaltung dieser Zeit läßt sich anstelle des Handschalters am Analogrechner auch leicht ein Zeitrelais realisieren.

Wie aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf (Bild 6.16) hervorgeht, ist nach $\tau = 9,3\text{ s}$ ein Umsatz von 90 % erreicht, das entspricht einer Verweilzeit von $t = 1290\text{ s}$ vom Beginn der Oleumzugabe an.

Aufgabe

A 6.13

- Wie ändert sich bei Übungsbeispiel 6.6 die Reaktionszeit für 90 %igen Umsatz, wenn das gesamte Oleum sofort zugegeben wird?
- Wie wirkt sich die langsame Zugabe des Oleums auf die Bildung der Disulfonsäure aus? (vgl. A 6.11)

6.2.3. Nichtisotherme Reaktoren

Bei nicht isotherm verlaufenden Reaktionen müssen die Geschwindigkeitskonstanten als Temperaturfunktionen modelliert werden. Das kann nicht durch Integration der Arrhenius-Gleichung erfolgen, weil am Analogrechner bereits die Zeit als unabhängige Variable fungiert. Zur Modellierung von $k(T)$ verwendet man deshalb Funktionsgeneratoren. Diese geben entsprechend einer vorliegenden Wertetabelle einen durch Streckenzüge mehr oder weniger gut angenäherten Funktionsverlauf wieder.

Beispiel

B 6.7

Aufgabenstellung

Zur Phenol (A_3)- und Aceton (A_2)-Herstellung soll in einem adiabatischen, idealen Strömungsrohr Cumolhydroperoxid (A_1) mit 0,02 m H_2SO_4 (A_4) zersetzt werden. Die Anfangstemperatur des in Phenol-Aceton-Gemisch gelösten CHP beträgt 313,15 K. Bei welcher Anfangskonzentration von CHP wird bei 98 %igem Umsatz eine Temperaturerhöhung von 15 K erreicht?

Nach welcher Zeit wird dieser Umsatz erreicht?

Die Geschwindigkeitskonstanten betragen bei der interessierenden Temperaturen:

313,15 K $220\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$

318,15 K $360\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$

322,15 K $550\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$

325,15 K $710\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$

328,15 K $910\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$

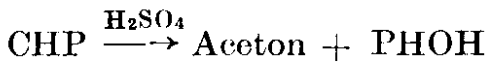
Die Reaktionsenthalpie ist gleich

$$\Delta R H = -222,31\text{ kJ/mol}$$

Für das Reaktionsgemisch gilt weiterhin:

$$c_p = 1,67 \text{ kJ/kg K}; \rho = 1 \text{ kg dm}^{-3}$$

Grundlagen der Auswertung



$$A_1 \quad A_2 \quad + \quad A_3$$

$$-\dot{c}_1 = k c_H \cdot c_1' = k c_1 \quad k' = k \cdot c_4$$

$$(\delta T) = -k' c_1 \cdot \Delta^R H / \rho \cdot c_p$$

$$\delta T + T = T_0; \quad k' = f(\delta T) \quad (\text{Funktionsgenerator})$$

Maßstabstransformation:

Für die optimale Auslastung der Integratoren und des Funktionsgenerators empfiehlt sich folgendes Vorgehen:

$$T_{\max} = 328,15 \text{ K} \quad T_0 = 313,15 \text{ K} \quad (\delta T)_{\max} = 15 \text{ K}$$

$$M_T = \frac{\Delta T}{\delta T} = \frac{1}{15} \text{ ME K}^{-1} \quad \begin{array}{l} \delta T \text{ Originalgröße} \\ \Delta T \text{ Maschinengröße} \end{array}$$

Für die Konzentration ist nicht ohne weiteres ein »günstiger« Maßstab abzuleiten, da die Anfangskonzentration erst ermittelt wird. Nach Probieren wird man etwa $M_c = 5 \text{ ME dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ als guten Maßstab wählen.

Das transformierte Gleichungssystem lautet somit:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = -\frac{k'}{M_t} \cdot C_1 \quad C_{1(0)} = ?$$

$$\frac{d\Delta T}{d\tau} = \frac{k'}{M_t} \cdot \frac{\Delta^R H M_T}{c_p \rho M_c} \cdot C_1$$

$$\Delta T(0) = 0, \quad N_1 = \frac{k' \cdot s}{M_t}, \quad N_2 = \frac{\Delta^R H M_T s^{-1}}{c_p \rho M_c}$$

Bei der Wahl von M_t ist zu berücksichtigen, daß k' nicht durch ein Koeffizientenpotentiometer, sondern durch den Funktionsgenerator realisiert wird, also als Spannung erscheint. Trotzdem kann es durch ein geeignetes M_t so transformiert werden, daß der Funktionsgenerator voll angesteuert wird.

Für $N_{1 \max} = 1$ wählt man

$$M_t = k'_{\max} \cdot 1 \text{ s} = k_{\max} \cdot c_4 \cdot 1 \text{ s} = 18,2$$

$$N_2 = 1,31 \text{ s}^{-1}$$

Koppelplan:

Der Koppelplan ist in Bild 6.17 dargestellt.

Bevor die Aufgabe am Analogrechner gelöst werden kann, müssen die Öffnungsspannungen und die Anstiege der Diodenstrecken des Funktionsgenerators anhand folgender Wertetabelle eingestellt werden:

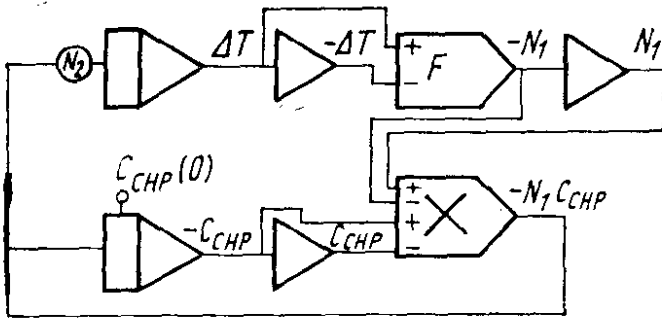


Bild 6.17 Koppelplan zu Beispiel 6.7

T/K	$\delta T/K$	T/ME	k'/s^{-1}	N_1
313,15	0	0	4,4	0,242
318,15	5	0,333	7,2	0,395
322,15	9	0,600	11,0	0,605
325,15	12	0,800	14,2	0,780
328,15	15	1,000	18,2	1,000

Den am Eingang anliegenden ΔT -Werten müssen bei richtiger Einstellung jeweils die zugehörigen N_1 -Werte am Generatorausgang entsprechen.

Realisierung am Analogrechner:

Bei repetierender Arbeitsweise am Analogrechner ändert man $C_{1(0)}$ so lange, bis der Maximalwert von $\Delta T = 1 ME$ bei 98 %igem Umsatz (d. i. praktisch die Asymptote der ΔT -Kurve) erreicht ist.

Wie aus Bild 6.18 ersichtlich, ist dies bei

$$C_{1(0)} = 0,77 ME = c_{1(0)} = 0,154 \text{ mol dm}^{-3}$$

der Fall.

Der 98 %ige Umsatz wird nach $\tau = 5,5 \text{ s}$ aus dem Bild ermittelt, das entspricht einer Reaktionszeit von $t = 0,302 \text{ s}$.

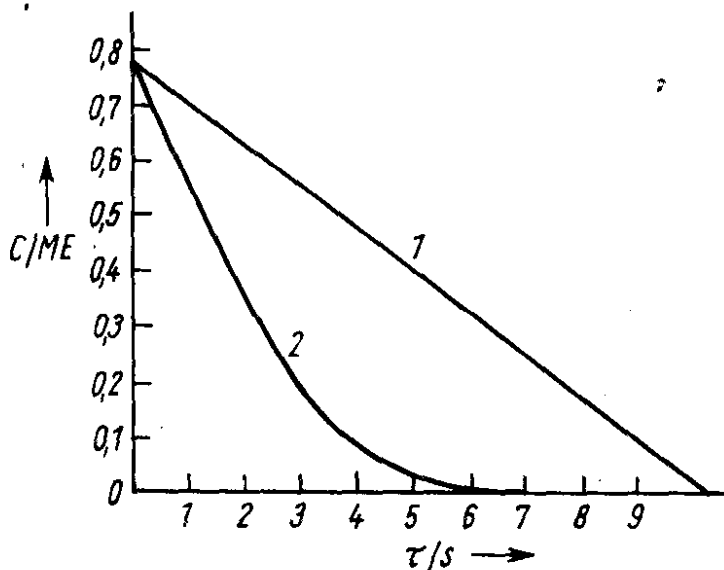


Bild 6.18 Schreiberkurven zu Beispiel 6.7
 1 $C_{CHP} = Fu(\Delta T)$; 2 $C_{CHP} = Fu(\tau)$

Aufgabe

A 6.14

Die Umsetzung von Cyclopentadien (A_1) mit Acrolein (A_2) zu Formylnorbornen

wird in einem wassergekühlten Strömungsrohr mit einem Durchmesser von 10 cm durchgeführt. Da kein zusätzliches Reaktionsmedium verwendet wird, kann die Konzentration des im Überschuß befindlichen Acroleins als konstant betrachtet werden. Seine Dichte beträgt $0,84 \text{ kg dm}^{-3}$. Die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung hängt folgendermaßen von der Temperatur ab:

T/K	$k/\text{dm}^3/\text{mol s}$
308,15	$2,7 \cdot 10^{-4}$
313,15	$3,9 \cdot 10^{-4}$
318,15	$5,5 \cdot 10^{-4}$
323,15	$7,4 \cdot 10^{-4}$
328,15	$9,9 \cdot 10^{-4}$

Die Kühlwassertemperatur soll als konstant mit 308,15 K angenommen werden. Die spezifische Wärmekapazität des Reaktionsgemischs beträgt $c_p = 2,1 \text{ kJ/kg K}$, die Wärmeübergangskonstante $k_w = 837,4 \text{ kJ/K m h}$ und die Strömungsgeschwindigkeit 1 m/s.

- a) Wie hoch wird bei einer Eintrittstemperatur von 308,15 K und einer Konzentration $c_1 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ die maximale Temperatur?
 Wie lang muß das Reaktionsrohr sein, wenn 95 %iger Umsatz erreicht werden soll?
 Wie hoch ist dann die Temperatur am Rohrende?
- b) Wie hoch darf die Eintrittstemperatur des Reaktionsgemisches sein, damit dessen Temperatur nicht über den Siedepunkt des Acroleins (325,65 K) steigt?
 Um wieviel verkürzt sich dabei die Reaktionszeit?

7. Nomographische Auswertung kinetischer Meßdaten

Die Nomographie nimmt als Teil der angewandten Mathematik zwischen der graphischen Darstellung von Meßergebnissen und ihrer rein numerischen Auswertung eine gewisse Zwischenstellung ein. *Pentkowsky* [45] definierte das Nomogramm als »geometrische Darstellung funktioneller Abhängigkeiten«. Auch komplizierte funktionelle Zusammenhänge werden in den Nomogrammen zeichnerisch so dargestellt, daß im allgemeinen die Gewinnung der gesuchten Größen durch Ziehen von Geraden längs eines Lineals und Ablesung der Schnittpunkte mit den bezifferten Nomogrammskalen erfolgt.

Während die Berechnungsmethoden auf die Gewinnung einer abhängigen aus den entsprechend gegebenen unabhängigen Variablen gerichtet sind, gestatten die Nomogramme eine allseitig orientierte Auswertung unter beliebiger Vertauschung der Begriffe »abhängig« und »unabhängig«. Im Vergleich zur graphischen Darstellung ist die nomographische Auswertung durch die Anwendung multivalenter bezifferter Skalen bei linearer Ablesung weitgehend vereinfacht. Dabei bleibt der Vorteil der graphischen Darstellung erhalten, daß Ausreißer und systematische Abweichungen in den Meßwerten schnell und leicht erkannt und berücksichtigt werden können, eine notwendige Maßnahme, die bei der numerischen Auswertung oft umständliche Rechenoperationen erfordert. Die Anwendung von reduzierten Größen (z. B. c_{red}) oder Skalenerweiterungen (z. B. $t \cdot 10^n$) in den Nomogrammen ermöglicht eine vielseitige Benutzung.

7.1. Theorie und Aufbau der Nomogramme

Eine einwandfreie Auswertung von Meßergebnissen ist auch ohne Kenntnis der Konstruktionsprinzipien des entsprechenden Nomogramms möglich. Es genügt, den Ableseschematismus exakt anzuwenden, wobei die Ergebnisse direkt ablesbar sind.

Für das eingehendere Studium der Nomographie stehen Lehrbücher und Monographien zur Verfügung [45, 46, 47, 48]. Darüber hinaus gibt es Sammlungen von Nomogrammen [49, 50]. In der chemischen Kinetik fanden bisher vorwiegend Nomogramme aus Funktionsleitern (Fluchtlinientafeln) Anwendung. Zu ihrem Verständnis seien zunächst der Aufbau und die Konstruktion derartiger Nomogramme erläutert.

Fluchtlinientafeln sind dadurch charakterisiert, daß 3 zusammengehörende Werte einer funktionellen Beziehung zwischen 3 Variablen auf einer Geraden, der

Fluchtgeraden, liegen, wobei man zur Ablesung der gesuchten Größe ein Lineal benutzt. Für die funktionelle Beziehung muß gelten

$$F(u,v,w) = 0. \quad (7.1)$$

Die durch die Gleichung gegebene funktionelle Abhängigkeit zwischen den Variablen geht auf dem Nomogramm in die geometrische Abhängigkeit seiner Skalen über. Punkte der Skalen, die als Werte der Variablen der Gleichung genügen, liegen immer auf einer Geraden

$$ax + by + c = 0. \quad (7.2)$$

Ordnet man der Abszisse x die Werte x_1, x_2 und x_3 zu, so kann man die entsprechenden Punkte der Ordinate y_1, y_2 und y_3 ermitteln und konstruieren. Die Geradengleichung lautet dann

$$\frac{y_3 - y_2}{x_3 - x_2} = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \quad (7.3)$$

Entsprechend Gl. (7.1) ist das Nomogramm festgelegt, wenn die Gleichungen der Skalen

$$\begin{aligned} u: \quad x_1 &= \varphi_1(u); \quad y_1 = \psi_1(u) \\ v: \quad x_2 &= \varphi_2(v); \quad y_2 = \psi_2(v) \\ w: \quad x_3 &= \varphi_3(w); \quad y_3 = \psi_3(w) \end{aligned} \quad (7.4)$$

bekannt sind (Bild 7.1).

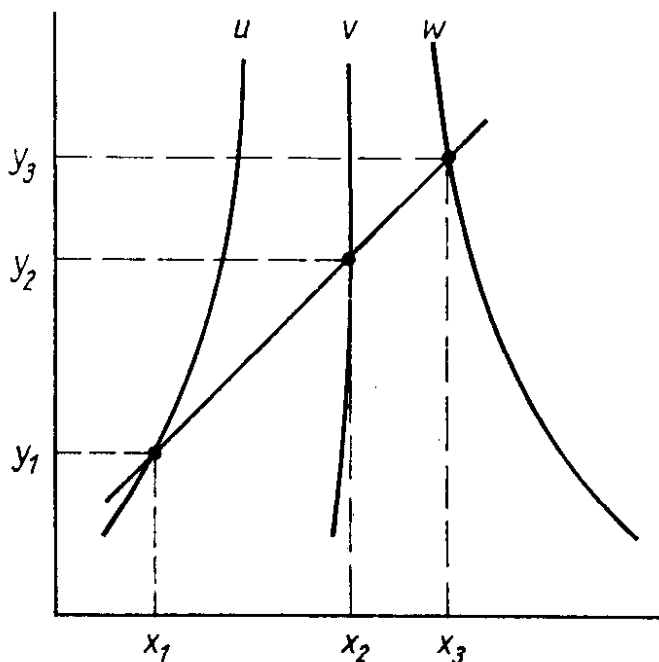


Bild 7.1 Erläuterungen imText

Die durch Gleichungen (7.1) und (7.3) festgelegte lineare Abhängigkeit wird durch die Determinante

$$\begin{vmatrix} 1 & x_1 & y_1 \\ 1 & x_2 & y_2 \\ 1 & x_3 & y_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (7.5)$$

zum Ausdruck gebracht. Setzt man aus Gl. (7.4) ein, so ergibt sich mit

$$\begin{vmatrix} 1 & \varphi_1(u) & \psi_1(u) \\ 1 & \varphi_2(v) & \psi_2(v) \\ 1 & \varphi_3(w) & \psi_3(w) \end{vmatrix} = 0 \quad (7.6)$$

die *Soreausche* Gleichung. Sie bildet die Grundlage für die Konstruktion eines Nomogramms, indem die Werte der Funktionen der 2. Spalte der Determinate die Abszissen und die der 3. Spalte die Ordinaten der Punkte der Skalen des Nomogramms liefern. Eine Gleichung ist nomographierbar, wenn man für sie eine *Soreausche* Gleichung aufstellen kann. In ihr ergibt die Anzahl der unterschiedlichen Funktionen die Ordnung des Nomogramms, während die Anzahl der krummlinigen Skalen die Gattung bestimmt.

In der chemischen Kinetik werden überwiegend Nomogramme vom Additionstyp, vom Divisionstyp sowie aus beiden zusammengesetzte, sogenannte gekoppelte Nomogramme verwendet, die jeweils durch bestimmte Grundformen einer Gleichung 3. nomographischer Ordnung als Schlüsselgleichung charakterisiert sind (Bild 7.2).

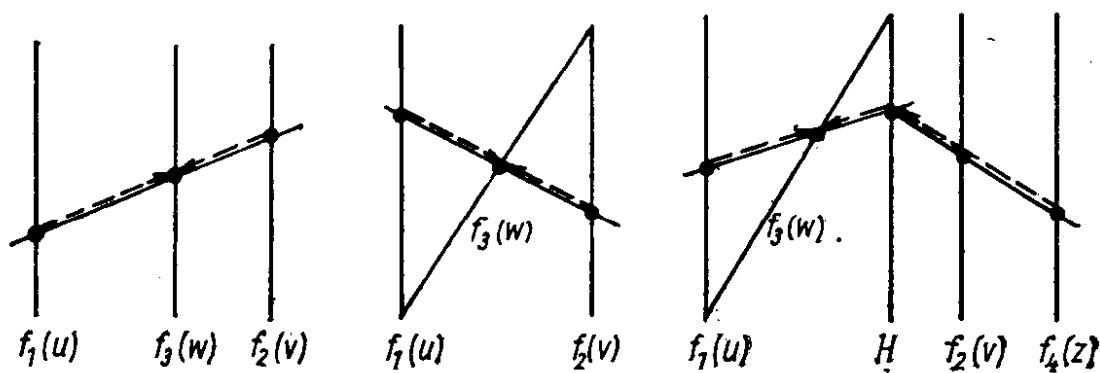


Bild 7.2

links: Paralleleiternomogramm (Additionstyp)

$$f_3(w) = f_1(u) + f_2(v) \quad (7.7)$$

Mitte: Schrägnomogramm (Divisionstyp)

$$f_3(w) = f_1(u)/f_2(v) \quad (7.8)$$

rechts: Gekoppeltes Nomogramm

$$f_3(w) = f_1(u)/[f_2(v) + f_4(z)] \quad (7.9)$$

Bei den gekoppelten Nomogrammen wird die Skala, auf der die Nebenrechnung erfolgt, z. B. die Summenbildung des Nenners in dem skizzierten Beispiel, nicht verziffert. Sie dient als Hilfsskala und wird als Zapfenlinie (*H*) bezeichnet. So ist es möglich, auch Gleichungen mit mehr als 3 Variablen in einem Nomogramm darzustellen.

Besondere Bedeutung beim Aufbau eines Nomogramms kommt der Maßstabeinteilung zu. Aus ihr ergeben sich die konstruktiven Parameter, sie ist für die Genauigkeit des Nomogramms verantwortlich. Im folgenden soll die Konstruktion der Nomogramme vom Additions- und Divisionstyp so erläutert werden, daß es bei Bedarf möglich ist, sich selbst ein Nomogramm zu konstruieren. Dabei muß hervorgehoben werden, daß für höhere Genauigkeitsansprüche maßstabbeständiger Zeichenkarton mit Aluminiumeinlage als Unterlage und ein Koordinatograph zur Anfertigung der Skalen Anwendung finden.

7.1.1. Maßstabeinteilung im Paralleleleiternomogramm

Für das in Bild 7.3 skizzierte Nomogramm seien Höhe y und Breite x_2 gegeben, gesucht sind die Lage der Lösungsskala x_3 und die Maßeinheiten l_i der Skalen. Nach dem Strahlensatz gilt

$$\overline{OA}/\overline{OP} = \overline{AB}/\overline{PQ} \quad \text{mit} \quad \overline{OA} = x_3; \quad \overline{OP} = x_2$$

$$\overline{AB} = l_3 f_3 - l_1 f_1 \quad (7.10)$$

$$\overline{PQ} = l_2 f_2 - l_1 f_1.$$

Damit ergibt sich

$$x_3/x_2 = (l_3 f_3 - l_1 f_1)/(l_2 f_2 - l_1 f_1). \quad (7.11)$$

$$x_2 l_3 f_3 = x_3 l_2 f_2 + (x_2 - x_3) l_1 f_1. \quad (7.12)$$

Aus dem Vergleich mit Schlüsselgleichung (7.7) folgt

$$x_2 l_3 = x_3 l_2 = (x_2 - x_3) l_1$$

$$x_3 = x_2 l_1 / (l_1 + l_2) \quad \text{und} \quad l_3 = l_1 l_2 / (l_1 + l_2). \quad (7.13)$$

Die Maßeinheiten l_1 und l_2 erhält man aus der Höhe des Nomogramms y und des Wertes der Funktion

$$l_1 = y/f_1(u) \quad l_2 = y/f_2(v). \quad (7.14)$$

Die Punkte der y -Werte von f_1 , f_2 und f_3 berechnet man nach

$$y_1 = l_1 f_1(u); \quad y_2 = l_2 f_2(v); \quad y_3 = l_3 f_3(w) \quad (7.15)$$

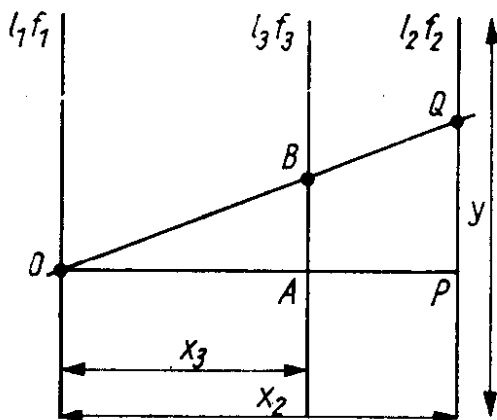


Bild 7.3 Erläuterungen im Text

7.1.2. Maßstabeinteilung im Schrägnomogramm

Zur Konstruktion des in Bild 7.4 dargestellten Nomogramms sind die Höhe y , die Länge der Lösungsskala $d = (x_2^2 + y^2)^{1/2}$ und die Maßeinheiten der Skalen gegeben.

Nach dem Strahlensatz gilt

$$\overline{OC}/\overline{QB} = \overline{OP}/\overline{PB}, \text{ d.h. } l_1 f_2 / l_2 f_2 = z / (d - z). \quad (7.16)$$

Setzt man $z/(d - z) = l_3 f_3$ in Gl. (7.16) ein, so erhält man

$$l_3 f_3 = l_1 f_2 / l_2 f_2 \quad \text{und mit Gl. (7.8)} \quad l_3 = l_1 / l_2.$$

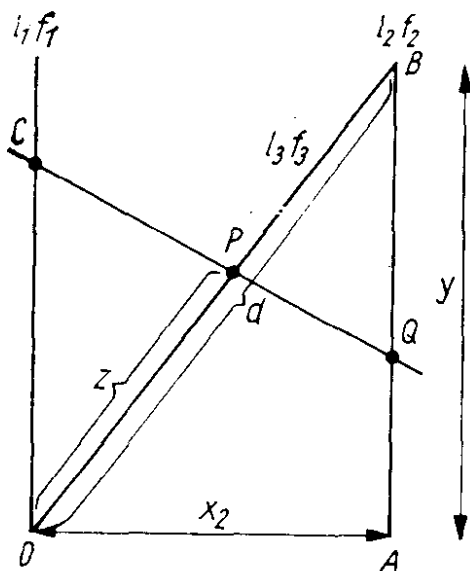


Bild 7.4 Erläuterungen im Text

Zur Berechnung von l_1 und l_2 wird die Gl. (7.14) herangezogen und man erhält für die y -Werte der Skalen

$$y_1 = l_1 f_1; \quad y_2 = l_2 f_2; \quad y_3 = d \cdot l_3 f_3 / (1 + l_3 f_3). \quad (7.17)$$

7.2. Nomographische Auswertung reaktionskinetischer Messungen

Die Möglichkeit einer schnellen Verarbeitung auch umfangreicher experimenteller Ergebnisse bei einfacher Handhabung führt in zunehmendem Maße zur Anwendung von Nomogrammen auch in der Reaktionskinetik. *Vinogradov* und *Krasilščikov* [51] veröffentlichten 1940 ca. 200 Nomogramme von sehr guter Qualität, erstmalig darunter auch einige zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten irreversibler Reaktionen 1. und 2. Ordnung sowie der Aktivierungsenergie nach *Arrhenius*. Eine Ergänzung erfolgte besonders in den letzten Jahren durch Nomogramme zur Be-

Tabelle 7.1

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k

der Reaktion	ausgehend von	in den Grenzen	Literatur
0. Ordnung	$c_0, c/t$	$1,0 \geq c/c_0 \geq 0,3$	[52, 53]
1. Ordnung	$c_0, c/t$	$1,0 \geq c/c_0 \geq 0,1$	[51]
		$1,0 \geq c/c_0 \geq 0,3$	[52, 53]
2. Ordnung	$c_0, c/t$	$0,9 \geq c/c_0 \geq 0,11$	[54]
		$1,0 \geq c/c_0 \geq 0,2$	[51]
		$1,0 \geq c/c_0 \geq 0,3$	[52, 53]
2. Ordnung	$c_{i0}, c_i/t$	$0,9 \geq c/c_0 \geq 0,3$	[54]
		$1,0 \geq c_i/c_{i(0)} \geq 0,3$	[52, 53]
3. Ordnung	$c_0, c/t$	$0,95 \geq c_i/c_{i(0)} \geq 0,1$	[54]
		$1,0 \geq c/c_0 \geq 0,3$	[52, 53]
1. Ordnung reversibel	$c_0, c_{i\infty}, c/t$	$0,95 \geq c/c_0 \geq 0,42$	[54]
		$0,88 \geq x/\bar{x}_\infty \geq 0,10$	[54, 57]
2. Ordnung reversibel	$c_{i0}, c_{i\infty}, c_i/t$	$0,88 \geq x/\bar{x}_\infty \geq 0,10$	[54, 57]
		$0,78 \geq z \geq 0,10$	

stimmung der Reaktionsordnung, der Geschwindigkeitskonstanten reversibler Reaktionen und der Aktivierungsparameter nach *Arrhenius* E_A und A sowie nach *Eyring* ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger , so daß gegenwärtig verstreut in Lehrbüchern und Einzeldarstellungen die in den Tabellen 7.1 bis 7.3 angegebenen und charakterisierten Nomogramme zur Verfügung stehen.

Tabelle 7.2

Bestimmung der Aktivierungsparameter

	ausgehend von	in den Grenzen	Literatur	
E_A und A	k/T	$1\,000 \geq T \geq 400$ in K	[51]	
		$1\,000 \geq k \geq 1$		
		$250 \geq E_A \geq 6,3$ in kJ/mol		
		$770 \geq T \geq 270$ in K		
		$250 \geq k \geq 1$		
		$250 \geq E_A \geq 38$ in kJ/mol		
		$10^{14} \geq A \geq 10^5$		[9b, 87]
		$2\,500 \geq T \geq 220$ in K		
		$10^{19} \geq k \geq 10^{-12}$		
		$335 \geq E_A \geq 4,2$ in kJ/mol		[54]
ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger	k/T	$10^{31} \geq A \geq 1$	[54, 57]	
		$2\,000 \geq T \geq 220$ in K		
		$10^9 \geq k \geq 10^{-10}$		
		$250 \geq \Delta H^\ddagger \geq 2,1$ in kJ/mol		
		$167 \geq \Delta S^\ddagger \geq -92$ in J/K mol		

Tabelle 7.3

Bestimmung von Ordnung n und Geschwindigkeitskonstante k

	ausgehend von	in den Grenzen	Literatur
nach <i>Ostwald</i>	$c_0, c/t_{1/m}$	$5,0 \geq n \geq 1,0$	[51]
nach <i>Wilkinson</i>	$c_0, c/t$	$5,0 \geq n \geq 0,2$	[52, 53]
		$0,9 \geq c/c_0 \geq 0,3$	
		$4,0 \geq n \geq 0,5$	[54]
		$0,9 \geq c/c_0 \geq 0,1$	
$n_{\text{Brutto}}, n_{\text{Teil}}$	$c_{i0}, c_{i\infty}, c_i/t$	$3,0 \geq n \geq 0$	[56]
		$5,0 \geq t/t_{1/2} \geq 0$	

Aufgaben

A 7.1

Es ist für die irreversible Reaktion 1. Ordnung $A_1 \rightarrow A_2$ ein Nomogramm zur Auswertung kinetischer Meßdaten zu zeichnen. Überführen Sie das kinetische Zeitgesetz in die Schlüsselgleichung

$$k/2,03 = -\lg c_{\text{red}}/t.$$

Konstruieren Sie das Nomogramm unter Beachtung der Gleichungen (7.8), (7.14),

(7.19) und (7.20) und z. B. folgender Größenangaben (DIN A 4):

$$c_{\text{red}} = 0,1 \dots 1,0 \quad y_1 = -250 \lg c_{\text{red}} \quad \text{in mm}$$

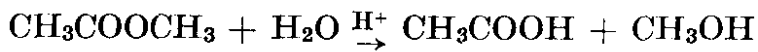
$$t = 0 \dots 10 \quad y_2 = 25 t \quad \text{in mm}$$

$$x_2 = 110 \text{ mm}$$

$$y = 250 \text{ mm} \quad y_3 = \frac{273,1 \cdot 10 k}{2,303 + 10 k} \quad \text{in mm}$$

A 7.2

Für die saure Hydrolyse von Essigsäuremethylester in verdünnter wäßriger Lösung



wurden für unterschiedliche Temperaturen folgende Konzentrations-Zeit-Daten erhalten:

$T = 296,15 \text{ K}$

t/min	$c_{\text{Ester}}/\text{mol dm}^{-3}$
0	0,2010
30	0,1983
65	0,1890
90	0,1832
120	0,1760
150	0,1681
180	0,1590
210	0,1540
285	0,1375
330	0,1342

$T = 299,15 \text{ K}$

t/min	$c_{\text{Ester}}/\text{mol dm}^{-3}$
0	0,1831
30	0,1765
60	0,1622
100	0,1505
130	0,1392
160	0,1307
190	0,1251
220	0,1171
280	0,1109
340	0,1062

$T = 303,15 \text{ K}$

t/min	$c_{\text{Ester}}/\text{mol dm}^{-3}$
0	0,1762
30	0,1572
60	0,1430
90	0,1294
120	0,1207
180	0,1060
240	0,0877
300	0,0734
360	0,0622

$T = 306,15 \text{ K}$

t/min	$c_{\text{Ester}}/\text{mol dm}^{-3}$
0	0,1821
30	0,1633
70	0,1458
90	0,1326
120	0,1201
150	0,1081
180	0,0996
240	0,0789
300	0,0694
360	0,0562

$T = 309,15 \text{ K}$

t/min	$c_{\text{Ester}}/\text{mol dm}^{-3}$
0	0,1777
30	0,1528
60	0,1251
90	0,1108
120	0,0958
150	0,0843
180	0,0700

$T = 313,15 \text{ K}$

t/min	$c_{\text{Ester}}/\text{mol dm}^{-3}$
0	0,1706
20	0,1475
40	0,1306
60	0,1185
80	0,0987
100	0,0912
120	0,0802

t/min	$c_{\text{Ester}}/\text{mol dm}^{-3}$
240	0,0578
300	0,0451
360	0,0291

t/min	$c_{\text{Ester}}/\text{mol dm}^{-3}$
140	0,0702
160	0,0601
180	0,0511

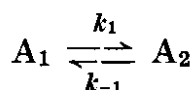
$$T = 316,15 \text{ K}$$

t/min	$c_{\text{Ester}}/\text{mol dm}^{-3}$
0	0,1793
20	0,1562
40	0,1327
60	0,1122
80	0,0927
100	0,0832
120	0,0689
140	0,0625
160	0,0564

Bestimmen Sie für die 7 Temperaturen mit dem in A 7.1 gezeichneten oder in Bild 7.5 angegebenen Nomogramm die Geschwindigkeitskonstanten.

A 7.3

Ausgehend von der Reaktionsgleichung



ergibt sich für die reversible Reaktion 1. Ordnung aus dem kinetischen Zeitgesetz Gl. (7.18) die integrierte Form Gl. (7.19) und daraus die dem Nomogramm (Bild 7.6) zugrunde liegende Schlüsselgleichung Gl. (7.20) ($c_{2(0)} = 0$):

$$\dot{x} = k_1 (c_{1(0)} - x) - k_{-1} x \quad (7.18)$$

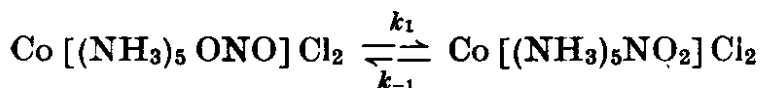
$$-\frac{k_1 + k_{-1}}{2,303} t = \lg(x_\infty - x) - \lg x_\infty \quad (7.19)$$

$$-\frac{\Sigma k}{2,303} = \frac{\lg(1 - x/x_\infty)}{t} \quad (7.20)$$

Mit den durch Messung erhaltenen c, t -Daten werden zunächst die x, x_∞ -Werte berechnet. Die nomographische Auswertung führt zu $(k_1 + k_{-1})$.

Erläutern Sie die Ableitung der Schlüsselgleichung.

Bestimmen Sie für die Isomerisierungsreaktion



aus Meßdaten [58] bei 333,15 K und 353,15 K nomographisch Σk und daraus mit Hilfe von K_c die Werte k_1 und k_{-1} . Die folgenden Meßdaten entstammen der infrarotspektroskopischen Verfolgung der Abnahme der isolierten Valenzschwingung der Nitritogruppe des festen Nitritopentammincobalt(III)-chlorids bei 1060 cm^{-1} (Bild 7.7).

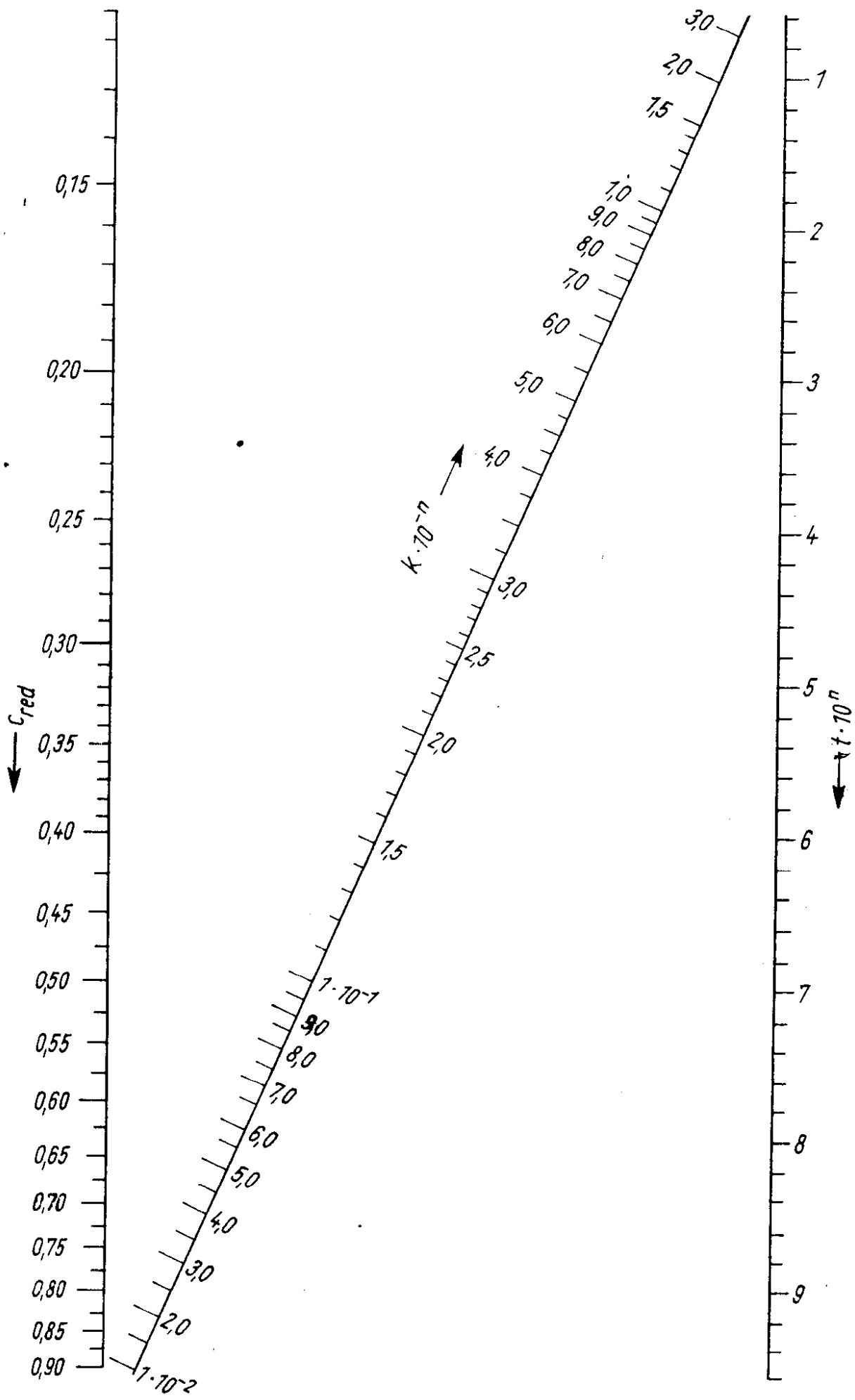


Bild 7.5 Nomogramm irreversible Reaktion 1. Ordnung

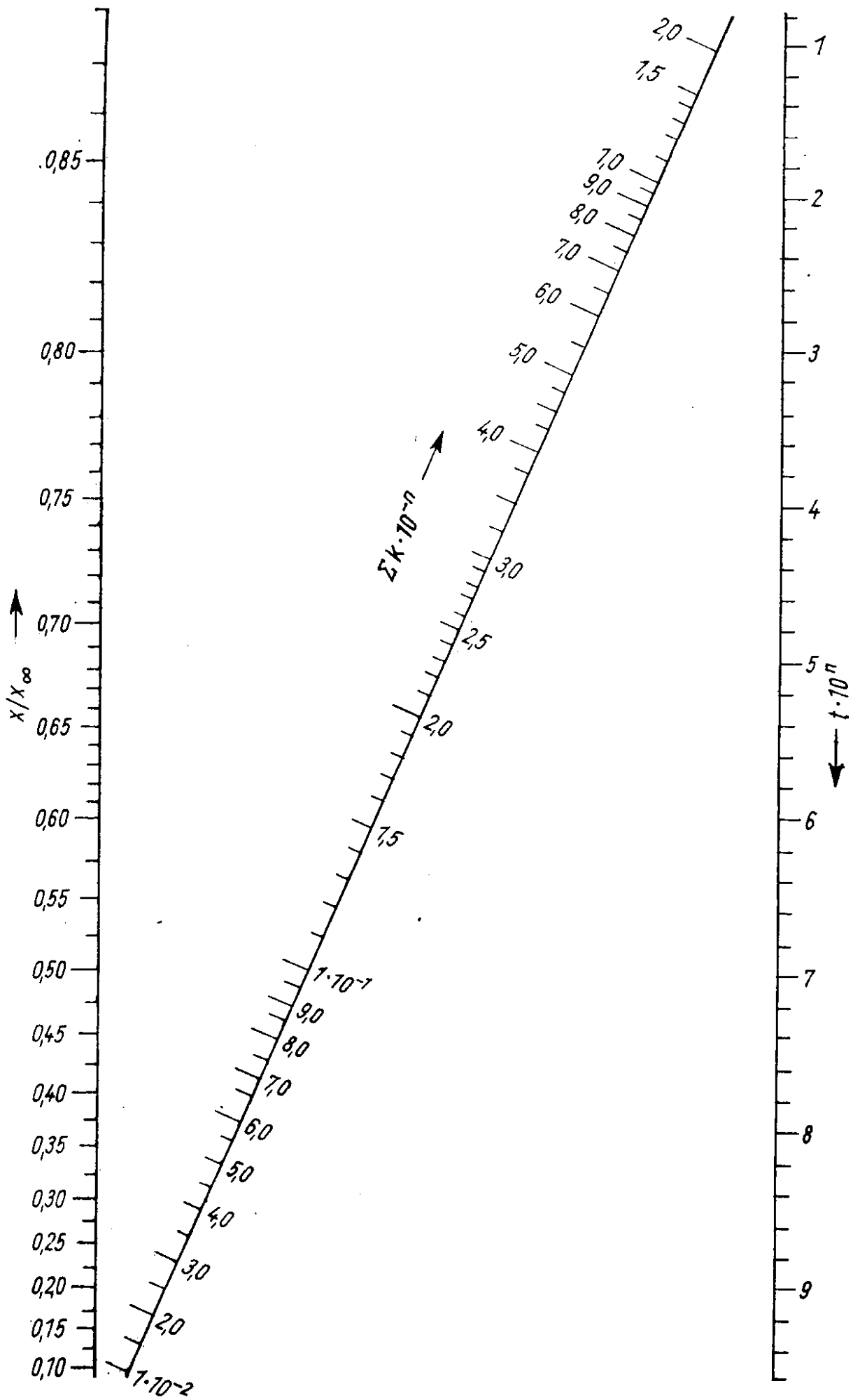


Bild 7.6 Nomogramm reversible Reaktion 1. Ordnung

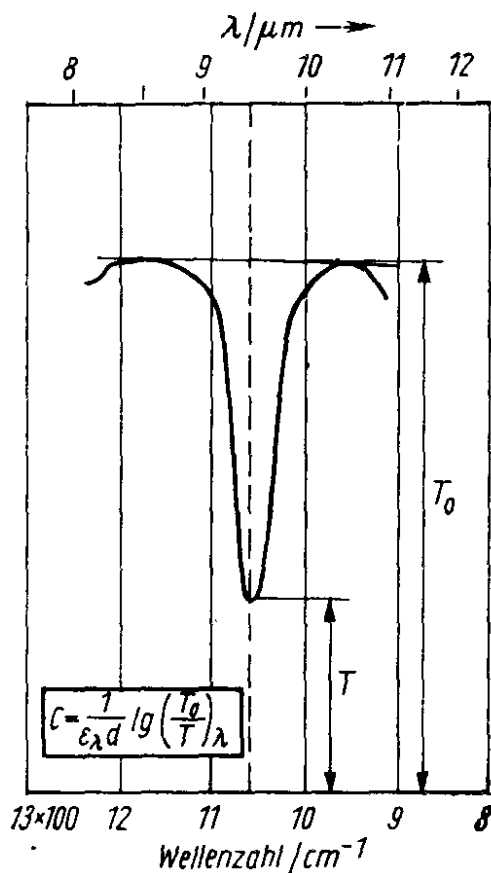


Bild 7.7 Erläuterungen im Text

$$T = 333,15 \text{ K}$$

t/min	0	23	28	33	38	43	63
$g(T_0/T)_\lambda$	0,671	0,534	0,507	0,480	0,441	0,419	0,349
t/min	93	113	153	∞			
$\lg(T_0/T)_\lambda$	0,273	0,245	0,201	0,121			

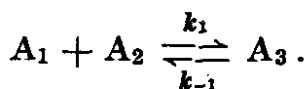
$$T = 353,15 \text{ K}$$

t/min	0	15	20	23	26	29	32
$\lg(T_0/T)_\lambda$	0,605	0,268	0,206	0,178	0,159	0,142	0,130
t/min	35	45	55	∞			
$\lg(T_0/T)_\lambda$	0,120	0,103	0,092	0,083			

Zeigen Sie, daß die ersten Meßwerte auch als irreversible Reaktion 1. Ordnung nomographisch auswertbar sind und vergleichen Sie die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten.

A 7.4

Die Konstruktion eines Nomogramms für die reversible Reaktion 2. Ordnung ist komplizierter und beschränkt sich bisher auf die Reaktion



Aus dem kinetischen Zeitgesetz Gl. (7.21) folgt die integrierte Form Gl. (7.22) und daraus die dem gekoppelten Nomogramm (Bild 7.8) zugrunde liegende Schlüsselgleichung (7.23):

$$\dot{x} = k_1 (c_{1(0)} - x) (c_{2(0)} - x) - k_{-1} x \quad (7.21)$$

$$k_1 t = \frac{1}{x_\infty - c_{1(0)} c_{2(0)}/x} \ln \frac{(c_{1(0)} c_{2(0)} x - x_\infty)}{x_\infty^2 (x - c_{1(0)} c_{2(0)}/x_\infty)} \quad (7.22)$$

$$\alpha' = \frac{\lg(1 - x/x_\infty) - \lg(1 - z)}{t} \quad (7.23)$$

Es ist $\alpha' = k_1 (x_\infty - c_{1(0)} c_{2(0)}/x_\infty)$ und $z = x/c_{1(0)} c_{2(0)}/x_\infty$.

Mit den gemessenen c, t -Daten müssen unter Einbeziehung der Ausgangs- und Gleichgewichtskonzentrationen zunächst die benötigten x/x_∞ - und z -Werte berechnet werden. Miteinander im Nomogramm verbunden ergeben sie einen Schnittpunkt auf der nichtunterteilten Hilfsskala. Eine Gerade durch diesen Punkt und die entsprechende Zeit führt auf der schrägen Skala zu dem gesuchten α' -Wert und damit zu k_1 sowie über die Gleichgewichtskonstante auch zu k_{-1} .

Erläutern Sie die Ableitung der Schlüsselgleichung.

Berechnen Sie für das Beispiel 5.3 mit Hilfe des Nomogramms die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} sowie die Gleichgewichtskonstante K .

Das Beispiel soll gleichzeitig zeigen, daß für komplexe Reaktionen der nomographischen Auswertung Grenzen gesetzt sind. Die Berechnung der Skalen wird so kompliziert, daß die numerische Auswertung vorteilhafter ist.

A 7.5

Für die in A 7.4 angegebene Semicarbazonbildung wurden mit Acetophenon bei 298,15 K die Geschwindigkeitskonstanten zu $k_1 = 9,02 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ und $k_{-1} = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ bestimmt [60].

Ermitteln Sie nomographisch (Bild 7.8), nach welchen Zeiten ($t_{1/4}, t_{1/3}, t_{1/2}$) ein Viertel, ein Drittel und die Hälfte des eingesetzten Semicarbazids ($c_{2(0)} = 0,0500 \text{ mol/dm}^3$) bei einer Ketonanfangskonzentration von $c_{1(0)} = 0,100 \text{ mol/dm}^3$ reagiert hat.

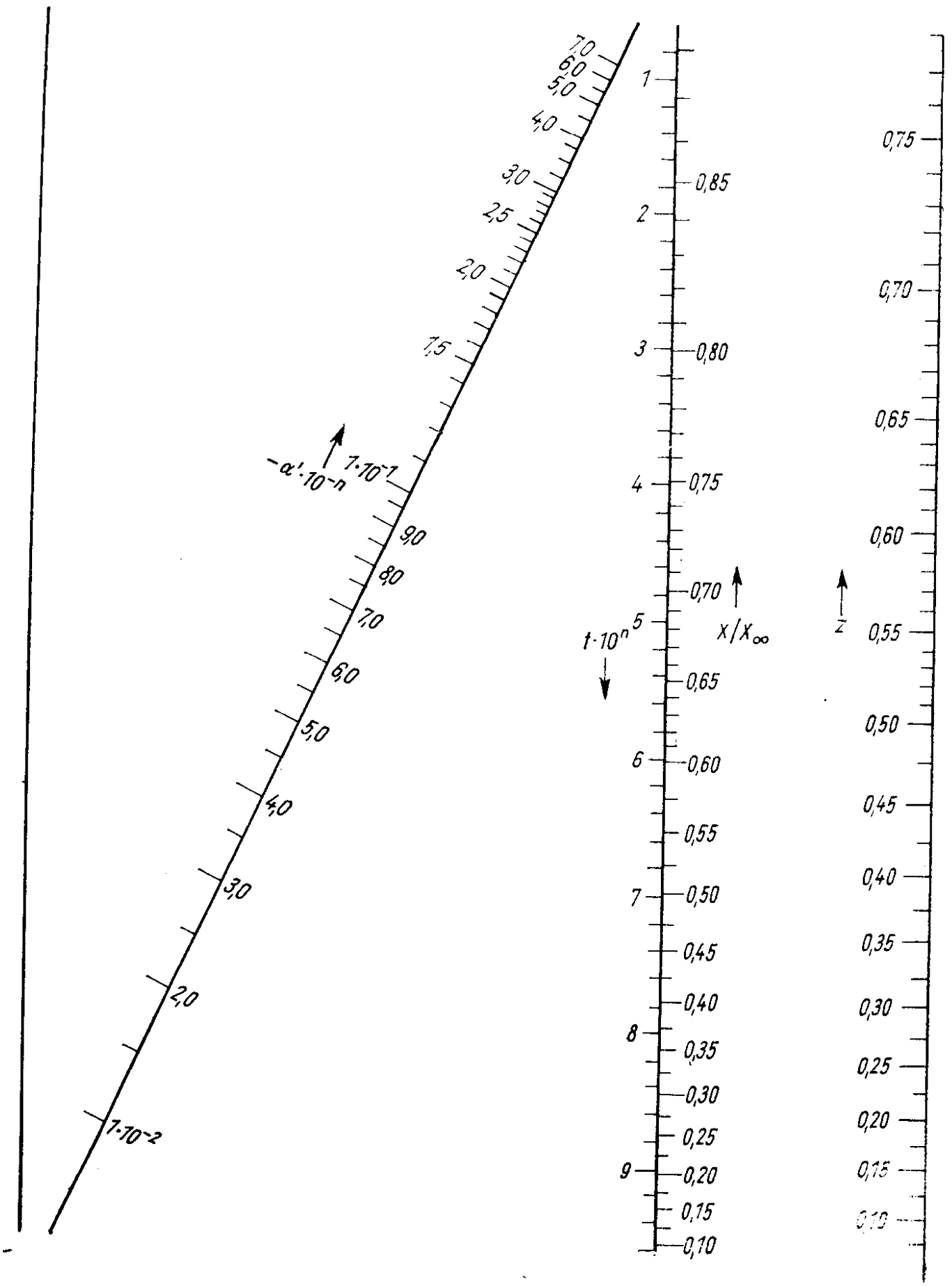


Bild 7.8 Nomogramm reversible Reaktion 2. Ordnung

8. Graphentheoretische Behandlung komplexer chemischer Reaktionen

Der Mechanismus eines chemischen Reaktionsablaufs trägt Systemcharakter. Dieses System besteht aus der Menge der chemisch reagierenden Spezies und der Menge der Geschwindigkeiten der einzelnen Elementarschritte, durch die diese Spezies ineinander überführt werden. Ein wertvolles mathematisches Hilfsmittel zur übersichtlichen, insbesondere auch geometrischen Darstellung und Behandlung solcher Systemstrukturen wird durch die Graphentheorie [76] bereitgestellt, die in den zurückliegenden 10 Jahren zur erfolgreichen Behandlung chemischer Fragestellungen zunehmend Bedeutung erlangt hat [77—81].

Ein Graph G besteht aus einer Menge X (deren Elemente Knotenpunkte genannt werden) und einer Menge U , wobei jedem Element $u \in U$ in eindeutiger Weise ein geordnetes oder ungeordnetes Paar von (nicht notwendig verschiedenen) Knotenpunkten $x, y \in X$ zugeordnet ist.

Ist jedem $u \in U$ ein geordnetes Paar von Knotenpunkten zugeordnet, so heißt der Graph gerichtet, und wir schreiben $G = (X, U)$. Die Elemente von U werden in diesem Fall als Bögen bezeichnet.

Ist jedem $u \in U$ ein ungeordnetes Paar von Knotenpunkten zugeordnet, so heißt der Graph ungerichtet, und wir schreiben $G = [X, U]$. Die Elemente von U bezeichnen wir dann als Kanten [(76), *Biess*, S. 9].

Zur Lösung kinetischer Aufgaben [78—81] betrachtet man die verschiedenen Verbindungen oder Formen eines geeignet gewählten chemischen Grundkörpers als Knotenpunkte eines Graphen, die Bögen stellen die Geschwindigkeiten der einzelnen Elementarschritte in Betrag und Richtung dar, und besondere Regeln und Kombinationsvorschriften erlauben dann, die kinetischen Beziehungen unter Nutzung allgemeingültiger Gesetzmäßigkeiten aus der Graphentheorie elegant und vorteilhaft herzuleiten.

Die folgenden Ausführungen sind bewußt elementar gehalten, sollen einführenden Charakter tragen und an ausgewählten, sehr durchsichtigen kinetischen Problemen die Anwendung und die Wirksamkeit der Graphenmethode zur Untersuchung katalytischer Reaktionen, die als Beispiele gewählt worden sind, demonstrieren. Dabei wird sowohl das Reaktionsgeschehen unter der Annahme stationären Verhaltens der Katalysatorzwischenformen als auch das Anfangsreaktionsverhalten solcher Systeme behandelt. So läßt sich das Prinzipielle der Methode gut verstehen, und der Zugang zur Originalliteratur und zur eigenen schöpferischen Anwendung ist erleichtert. Virtuosität erlangt der Leser erst durch fleißiges Üben; dann ist diese Methode jedoch sehr rationell zu verwenden.

Die Anwendung der Graphenmethode zur Untersuchung der Kinetik nichtkata-

lytischer Prozesse wird durch die Einführung eines Nullknotenpunktes, in dem alle Ausgangs- und Endprodukte untergebracht werden, möglich und ist in [78] und [80] am Beispiel eines Ligandenaustausches beschrieben worden.

Auch Simultangleichgewichte sind nach [78] zugänglich.

Möglichkeiten zur Ausdehnung der Methode auf Transportphänomene durch geschickte Konstruktion eines erweiterten Graphen mit Rückkehrbögen werden in [76] (*Biess*, S. 28 ff.) angegeben.

In der Reaktionskinetik wurde die Graphenmethode zuerst von *Wolkenstein* und *Goldstein* [79—81] zur Lösung von Problemen beim Ablauf von Fermentreaktionen erfolgreich angewendet. Hierbei werden die verschiedenen Formen und Verbindungen des Katalysators in den Knotenpunkten untergebracht. Die Richtungen der Bögen geben die Reaktionswege und ihre Bewertungen die entsprechenden Geschwindigkeiten an. Die folgenden Regeln ([78, 79]) erlauben, die kinetischen Gleichungen schnell und übersichtlich aufzuschreiben.

Regel 1: Treten Bögen parallel auf, so ist der Bogen des gesamten Weges gleich der Summe dieser Bögen.

Regel 2: Folgen Bögen über Knotenpunkte einander, so ist der Bogen des gesamten Weges gleich dem Produkt aus den einzelnen Bögen.

Regel 3: Für jeden Knotenpunkt l existiert eine Determinante D_l , deren Wert gleich dem Produkt der Bögen ist, die von allen anderen Knotenpunkten zu dem genannten führen.

Lassen sich mehrere solcher Wege finden, so bildet man die Summe aus den jeweiligen Produkten.

Regel 4: Liegen die in den Knotenpunkten angegebenen Substanzen in so kleinen Konzentrationen während des Reaktionsverlaufs vor, daß für sie die Annahme eines *quasistationären Zustandes* zulässig ist, dann ergibt sich für die Bildungsgeschwindigkeit eines Reaktionsproduktes P_i

$$\dot{c}_{P_i} = r_i = \frac{\sum r_{il} D_l}{\sum D_l} c_0$$

r_{il} partielle Bildungsgeschwindigkeit des Produktes P_i auf dem Reaktionsweg, der vom l -ten Knotenpunkt ausgeht;

c_0 Katalysatoralkonzentration;

D_l Determinante des l -ten Knotenpunktes gemäß Regel 3.

Die in Regel 4 angegebene Bilanzgleichung wurde ursprünglich für die Graphen elektrischer Netzwerke von *Mason* [76] entwickelt und läßt sich auch auf andere physikalisch-chemische Eigenschaften (Lichtabsorption, elektrische Leitfähigkeit, katalytische Aktivität usw.) anwenden, solange diese Größen additiv kombiniert werden dürfen. In ihr ist die *Cramersche Regel* [85] für die Auflösung algebraischer Gleichungssysteme zu erkennen. Der interessierte Leser findet dazu weitere Gesichtspunkte bei *Sučilin* [76].

Im Beispiel 8.2 werden diese Regeln dadurch plausibel, daß auch der sonst übliche Weg ausführlich zum Vergleich dargestellt wird.

Zu Beginn der Reaktion ändern sich die Konzentrationen der Reaktanden nur unwesentlich im Vergleich zu den Konzentrationen der reaktiven Zwischenprodukte, für die später ein quasistationärer Zustand angenommen werden kann. Diese Ver-

hältnisse lassen auch für die geschilderte Anfangsphase durch einen Kunstgriff [79] den Einsatz der Graphenmethode zu.

Regel 5: Es werden von jedem Knotenpunkt des für stationäres Verhalten konstruierten Graphen Zusatzbögen mit der Bewertung p in Richtung auf den Anfangsknotenpunkt gezeichnet.

Die *Mason*-Gleichung wird aufgestellt (Regel 4) und liefert für sehr große p – zunächst als *Laplace*-Transformierte – die Anfangsbildungsgeschwindigkeit für die Reaktionsprodukte. Für $p \rightarrow 0$ wird stationäres Verhalten erreicht.

Die Rücktransformation in den Originalraum erfolgt problemlos mittels Tabelle [82]. p hat die Bedeutung einer reziproken Zeit ($p \approx 1/t$) [78].

Diesen sehr eleganten Zugang zu dem Anfangsverhalten komplexer chemischer Reaktionssysteme eröffnete *Wolkenstein* [79] durch die Anwendung der *Laplace*-Transformation [82] auf das System der kinetischen Differentialgleichungen, das dadurch in ein System algebraischer Gleichungen überführt wird und nach geeignetem Ordnen formal dem System für stationäres Verhalten entspricht. Hierbei werden nur die Konzentrationen der reaktiven Zwischenprodukte dieser Transformation unterworfen, die Konzentrationen der übrigen Reaktionsteilnehmer werden als konstant angesehen.

Die Anwendung eines Satzes über das asymptotische Verhalten der *Laplace*-Transformation ([82], S. 42) rechtfertigt obiges Vorgehen.

Satz:

Wenn $\lim_{t \rightarrow +0} f(t) = a$ existiert, so ist $\lim_{t \rightarrow \infty} pF(p) = a$;

wenn $\lim_{t \rightarrow \infty} +0f(t) = b$ existiert, so ist $\lim_{t \rightarrow +0} pF(p) = b$.

$$\varrho(r_i) = R_i = \frac{\sum r_u D_i}{\sum D_i} c_0 \frac{1}{p}$$

bzw.

$$p R_i(p) = \frac{\sum r_u D_i}{\sum D_i} c_0.$$

Die Anwendung des Satzes liefert

$$\lim_{p \rightarrow \infty} p R_i(p) = \lim_{t \rightarrow 0} r_i = c_{P_i}(t \rightarrow 0) = \frac{\sum r_u D_i}{\sum D_i} c_0$$

und damit die angegebene Vorschrift.

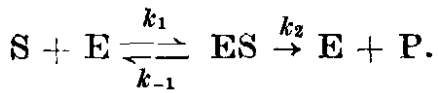
Zur Erläuterung und »Rechtfertigung« dient Beispiel 8.6.

Beispiele

B 8.1

Aufgabenstellung

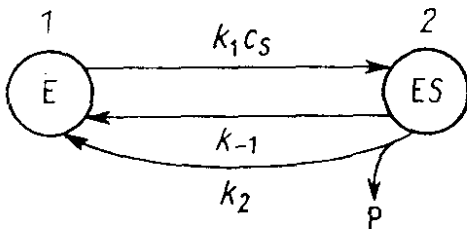
Für die enzymkatalysierte Umsetzung eines Substrats S zu einem Produkt P gilt der Mechanismus [83]



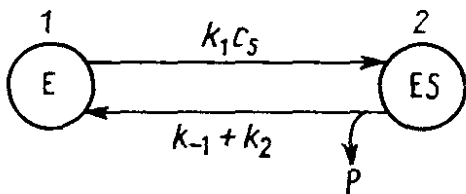
Man bestimme die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes auf graphentheoretischem Wege unter der Annahme eines quasistationären Zustandes!

Lösung

Zunächst wird für den Reaktionsmechanismus der entsprechende Graph aufgeschrieben



Dafür läßt sich schreiben



Nach Regel 3 lassen sich folgende Determinanten angeben

$$D_1 = k_{-1} + k_2; \quad D_2 = k_1 c_S.$$

Die Produktbildungsgeschwindigkeit erhält man über Regel 4 aus der *Mason-Gleichung*

$$r_1 = 0 \text{ (auf diesem Reaktionsweg wird kein P gebildet)}$$

$$r_2 = k_2$$

$$c_0 = c_E + c_{ES} \text{ (Enzymgesamtkonzentration)}$$

$$\dot{c}_P = r = \frac{\sum r_i D_i}{\sum D_i} c_0 = \frac{k_2 D_2}{D_1 + D_2} c_0$$

$$\dot{c}_P = \frac{k_1 k_2 c_S c_0}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S}.$$

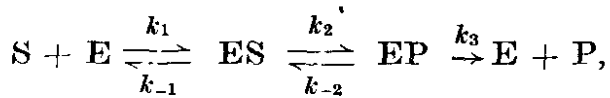
Das ist die aus der Enzymkinetik bekannte *Briggs-Haldane-Gleichung* [83], die für $k_{-1} \gg k_2$ in die *Michaelis-Menten-Beziehung* übergeht

$$\dot{c}_P = \frac{k_2 c_S c_0}{K + c_S} \text{ mit } K = k_{-1}/k_1.$$

B 8.2

Aufgabenstellung

Für die enzymatische Umsetzung des Substrats S zum Produkt P gelte der Mechanismus

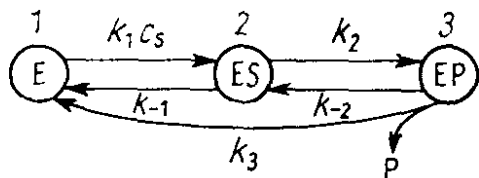


d. h., die Reaktion verlaufe über mehrere Zwischenschritte [83]. Es soll die Produktbildungsgeschwindigkeit auf graphentheoretischem Wege unter Annahme von quasistationärem Verhalten beider Zwischenkomplexe ermittelt werden!

Zum besseren Verständnis für die Graphenmethode wurde auch der Weg über die Bestimmung der Konzentrationen der enzymatischen Komplexe nach der *Cramer*-schen Regel besprochen!

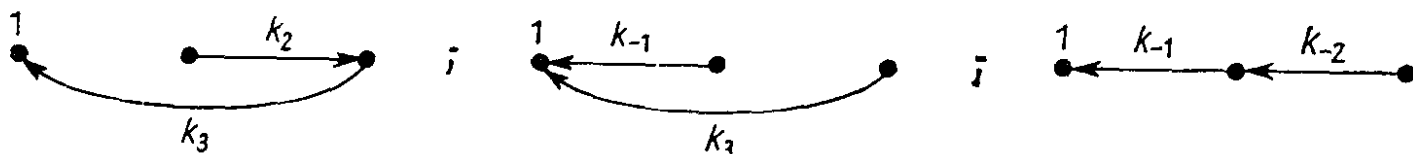
Lösung

Aufstellung des Graphen:

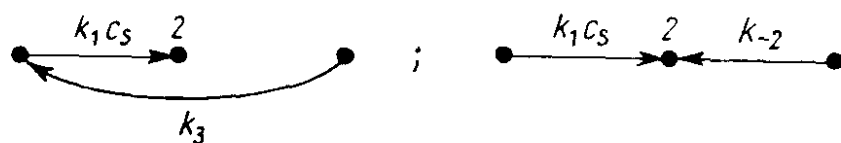


Bestimmung der Determinanten:

Beim Vorliegen mehrerer Wege für einzelne Knotenpunkte im Sinne von Regel 3 empfiehlt sich die skizzenhafte geometrische Darstellung der entsprechenden Untergraphen.



$$D_1 = k_2 k_3 + k_{-1} k_3 + k_{-1} k_{-2}$$



$$D_2 = k_1 c_s k_3 + k_1 c_s k_{-2} = (k_{-2} + k_3) k_1 c_s$$



$$D_3 = k_1 k_2 c_s.$$

Angabe der *Mason*-Gleichung:

(Regel 4)

$$r_1 = r_2 = 0 \text{ (keine Produktbildung)}, r_3 = k_3$$

$$c_0 = c_E + c_{ES} + c_{EP} \text{ (Enzymgesamtkonzentration)}$$

$$\dot{c}_P = r = \frac{k_3 D_3 c_0}{D_1 + D_2 + D_3}$$

$$\dot{c}_P = \frac{k_1 k_2 k_3 c_S c_0}{k_2 k_3 + k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 + k_1 c_S (k_2 + k_3 + k_{-2})}$$

Damit ist die Aufgabenstellung gelöst.

Es soll nun der Weg beschriftet werden, obiges Ergebnis mit Hilfe der *Cramer-Regel* zu erhalten.

Aus dem angegebenen Reaktionsmechanismus folgt

$$\dot{c}_P = k_3 c_{EP}.$$

Die Bilanzgleichung für die Enzymformen und die kinetischen Zeitgesetze für die quasistationären Zwischenprodukte ergeben

$$\begin{aligned} c_E + c_{ES} + c_{EP} &= c_0 \\ -\dot{c}_{ES} &= -k_1 c_S c_E + (k_{-1} + k_2) c_{ES} - k_{-2} c_{EP} = 0 \\ -\dot{c}_{EP} &= 0 \cdot c_E - k_2 c_{ES} + (k_{-2} + k_3) c_{EP} = 0 \end{aligned}$$

Nach der *Cramerschen* Regel gilt für $c_{EP} = D_{EP}/D$ mit

$$D = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -k_1 c_S & (k_{-1} + k_2) & -k_{-2} \\ 0 & -k_2 & (k_{-2} + k_3) \end{vmatrix}$$

und

$$D_{EP} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -k_1 c_S & (k_{-1} + k_2) & 0 \\ 0 & -k_2 & 0 \end{vmatrix}$$

Nach der Auflösung dieser Determinanten wird erhalten

$$D = k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 + k_2 k_3 + k_1 c_S (k_2 + k_3 + k_{-2})$$

und

$$D_{EP} = k_1 k_2 c_S c_0.$$

Setzt man nun den Wert für c_{EP} aus den Determinanten in das Geschwindigkeitsgesetz ein, so erhält man dieselbe Beziehung, wie sie auf graphentheoretischem Wege – allerdings wesentlich schneller – bereits erhalten wurde.

Beachte! Die *Cramersche* Koeffizientendeterminante D ist identisch mit der Summe aus den Knotendeterminanten der Graphenbehandlung; (warum?) $D_{EP} = c_0 D_3$, die übrigen *Cramerschen* Zählerdeterminanten sind ebenfalls das Produkt aus c_0 und der jeweiligen Knotendeterminante.

B 8.3

Aufgabenstellung

Für ein Ferment mit 2 aktiven Zentren werde die Bildungsgeschwindigkeit des Reaktionsproduktes graphentheoretisch ermittelt, wenn dem Ablauf folgender Reaktionsmechanismus zugrunde liegt

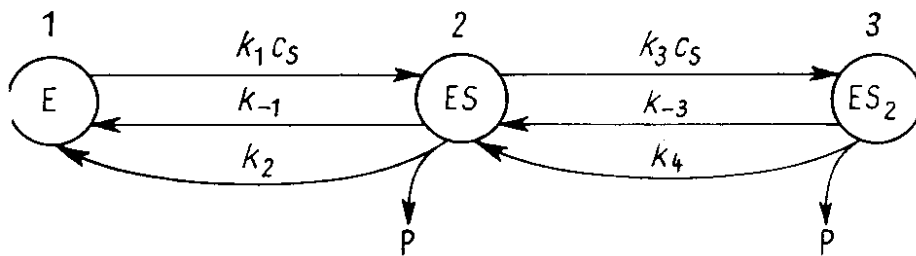




Für die Zwischenprodukte darf der quasistationäre Zustand angenommen werden.

Lösung

Aufstellung des Graphen:



Bestimmung der Determinanten:

(Regel 1 bis Regel 3)

$$\begin{array}{c} 1 \quad \leftarrow k_{-1} + k_2 \quad \leftarrow k_{-3} + k_4 \\ \bullet \quad \leftarrow \quad \bullet \quad \leftarrow \quad \bullet \end{array} \quad D_1 = (k_{-1} + k_2)(k_{-3} + k_4)$$

$$\begin{array}{c} \quad \quad k_1 c_S \quad \quad 2 \quad \quad k_{-3} + k_4 \\ \bullet \quad \rightarrow \quad \bullet \quad \leftarrow \quad \bullet \end{array} \quad D_2 = k_1 c_S (k_{-3} + k_4)$$

$$\begin{array}{c} \quad \quad k_1 c_S \quad \quad \quad \quad k_3 c_S \quad \quad 3 \\ \bullet \quad \rightarrow \quad \bullet \quad \rightarrow \quad \bullet \end{array} \quad D_3 = k_1 k_3 c_S^2$$

Angabe der Mason-Gleichung:

(Regel 4)

$$r_1 = 0 \text{ (keine Produktbildung)}, \quad r_2 = k_2, \quad r_3 = k_4$$

$$c_0 = c_E + c_{ES} + c_{ES_2}$$

$$\dot{c}_P = \frac{k_2 D_2 + k_4 D_3}{D_1 + D_2 + D_3} c_0$$

$$\dot{c}_P = \frac{k_1 k_2 (k_{-3} + k_4) c_S + k_1 k_3 k_4 c_S^2}{(k_{-1} + k_2 + k_1 c_S)(k_{-3} + k_4) + k_1 k_3 c_S^2} c_0$$

oder

$$\dot{c}_P = \frac{k_2 K' c_S + k_4 c_S^2}{(K + c_S) K' + c_S^2} c_0$$

mit

$$K = (k_{-1} + k_2)/k_1 \text{ und } K' = (k_{-3} + k_4)/k_3.$$

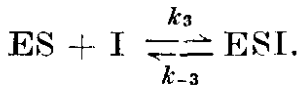
B 8.4

Aufgabenstellung

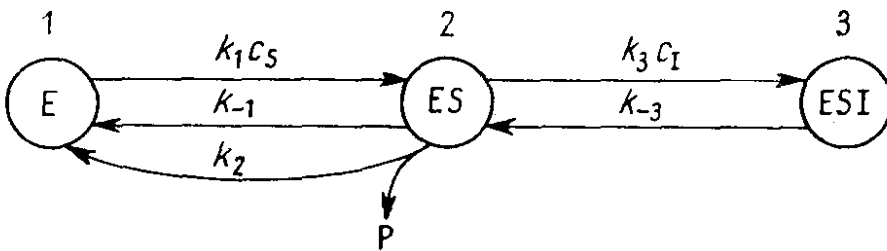
Die Zugabe eines Inhibitors zur Umsetzung gemäß Beispiel 8.1 führe zu einer nicht-kompetitiven Hemmung. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolge graphentheoretisch!

Lösung

Der im Beispiel 8.1 angegebene Mechanismus wird durch das Inhibitorgleichgewicht ergänzt



Aufstellung des Graphen:



Bestimmung der Determinanten:

(Regeln 1 bis 3)

$$\begin{array}{c} 1 \\ \bullet \leftarrow \xrightarrow{k_{-1}+k_2} \bullet \leftarrow \xrightarrow{k_{-3}} \bullet \end{array} \quad D_1 = k_{-3}(k_{-1} + k_2)$$

$$\begin{array}{c} \bullet \xrightarrow{k_1 c_S} \bullet \xrightarrow{k_{-3}} \bullet \\ 2 \end{array} \quad D_2 = k_1 k_{-3} c_S$$

$$\begin{array}{c} \bullet \xrightarrow{k_1 c_S} \bullet \xrightarrow{k_3 c_I} \bullet \\ 3 \end{array} \quad D_3 = k_1 k_3 c_S c_I$$

Angabe der *Mason*-Gleichung:

(Regel 4)

$$r_1 = r_3 = 0 \text{ (keine Produktbildung)}, r_2 = k_2$$

$$c_0 = c_E + c_{ES} + c_{ESI}$$

$$\dot{c}_P = \frac{k_2 D_2 c_0}{D_1 + D_2 + D_3}$$

$$\dot{c}_P = \frac{k_1 k_2 k_{-3} c_S c_0}{k_{-3} (k_{-1} + k_2) + k_1 c_S (k_{-3} + k_3 c_I)}$$

oder

$$\dot{c}_P = \frac{k_2 c_S c_0}{K + c_S (1 + K_3 c_1)}$$

mit

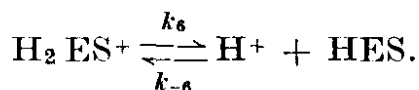
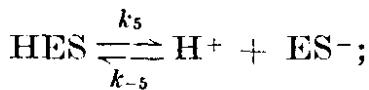
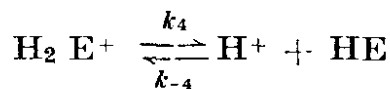
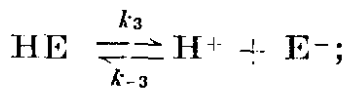
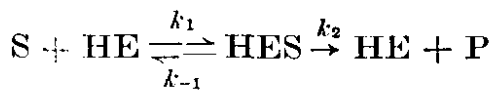
$$K = (k_{-1} + k_2)/k_1 \text{ und } K_3 = k_3/k_{-3}$$

Anmerkung: Für $k_3 \rightarrow 0$ erfolgt die Aufhebung der Hemmung, und damit ergibt sich wieder das Ergebnis vom Beispiel 8.1.

B 8.5

Aufgabenstellung

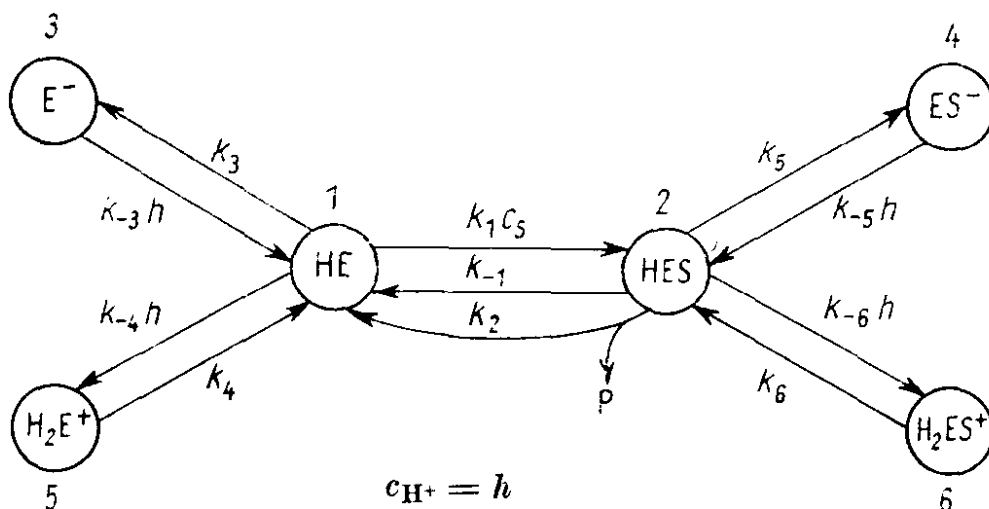
- ✓ Für den Einfluß des pH-Wertes auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Enzymreaktionen wird in [84] folgender Mechanismus angegeben



Man bestimme auf graphentheoretischem Wege die Bildungsgeschwindigkeit von P! Für alle das Enzym enthaltenden Zwischenprodukte gelte das Quasistationaritätsprinzip!

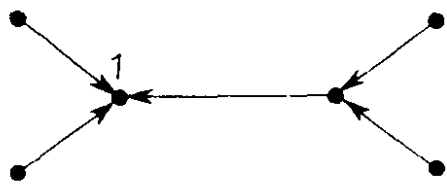
Lösung

Aufstellung des Graphen:

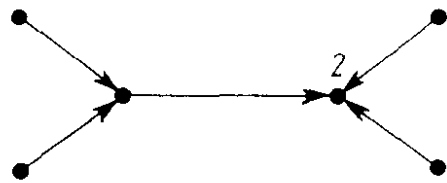


Bestimmung der Determinanten:

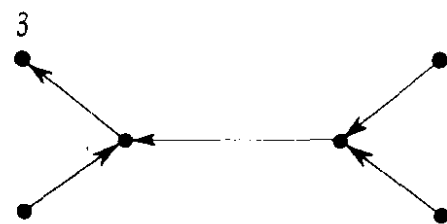
(Regeln 1 bis 3)



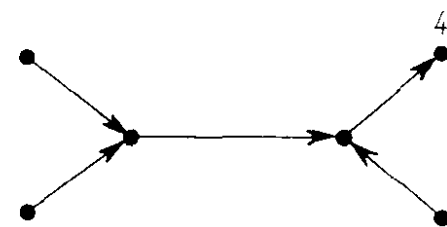
$$D_1 = k_{-3}hk_4k_{-5}hk_6(k_{-1} + k_2)$$



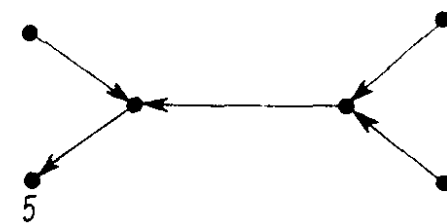
$$D_2 = k_{-3}hk_4k_1c_5k_{-5}hk_6$$



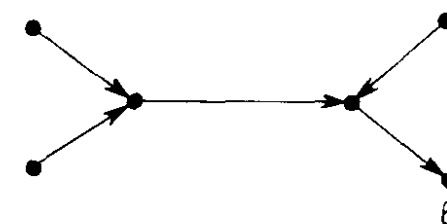
$$D_3 = k_3k_1k_{-5}hk_6(k_{-1} + k_2)$$



$$D_4 = k_{-3}hk_4k_1c_5k_5k_6$$



$$D_5 = k_{-3}hk_{-4}h(k_{-1} + k_2)k_{-5}hk_6$$



$$D_6 = k_{-3}hk_4k_1c_5k_{-5}hk_{-6}h$$

Angabe der Mason-Gleichung:

(Regel 4)

alle $r_j = 0$, außer für $j = 2$: $r_2 = k_2$

$$c_0 = c_{HE} + c_{HES} + c_{E-} + c_{ES-} + c_{H_2E} + c_{H_2ES+}$$

$$\dot{c}_P = \frac{k_2 D_2 c_0}{D_1 + D_2 + D_3 + D_4 + D_5 + D_6}$$

$$\dot{c}_P = \frac{k_1 k_2 k_{-3} k_4 k_{-5} k_6 c_S c_0 h}{k_{-5} k_6 (k_{-1} + k_2) (k_3 k_4 + k_{-3} k_4 h + k_{-3} k_{-4} h^2) + k_{-3} k_4 k_1 c_S (k_5 k_6 + k_{-5} k_6 h + k_{-5} k_{-6} h^2)}$$

oder

$$\dot{c}_P = \frac{k_2 c_S c_0}{K_m (K_3/h + 1 + h/K_4) + c_S (K_5/h + 1 + h/K_6)}$$

mit

$$K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1, K_3 = k_3/k_{-3}, K_4 = k_4/k_{-4}, K_5 = k_5/k_{-5}, K_6 = k_6/k_{-6}.$$

Anmerkung:

Dieses Beispiel ist sehr gut geeignet, die Effektivität der Graphenmethode zu demonstrieren. Zu diesem Zweck rechne der interessierte Leser obiges Beispiel elementar mittels der *Cramer*-Regel nach!

B 8.6

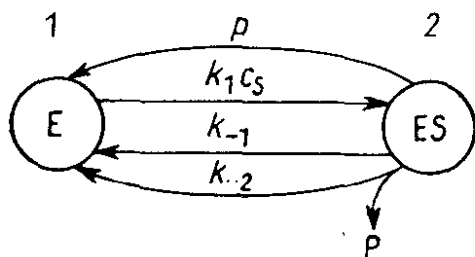
Aufgabenstellung

Es werde die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit für die Produktbildung für Beispiel 8.1 bestimmt!

Lösung

Aufstellung des Graphen:

Gemäß Regel 5 wird der im Beispiel 8.1 für das stationäre Verhalten erhaltene Graph erweitert



Bestimmung der Determinanten:

(Regeln 1 und 3)

$$\begin{array}{c} 1 \\ \bullet \longleftarrow \xrightarrow{k_{-1} + k_2 + p} \bullet \\ D_1 = k_{-1} + k_2 + p \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \bullet \xrightarrow{k_1 c_S} \bullet \\ 2 \\ D_2 = k_1 c_S \end{array}$$

Aufstellung der *Mason*-Gleichung:

$$p R(p) = \frac{k_2 D_2}{D_1 + D_2} c_0 = \frac{k_1 k_2 c_S c_0}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S + p}$$

Für sehr große p , d. h. sehr kleine Zeiten (Reaktionsbeginn!), erhält man

$$p R(p) \approx \frac{k_1 k_2 c_S c_0}{p}$$

$$\text{bzw.} \quad R(p) \approx k_1 k_2 c_S c_0 \frac{1}{p^2}$$

und daraus durch Rücktransformation [82]

$$\mathcal{L}^{-1}(R) = r \approx k_1 k_2 c_S c_0 t,$$

d. h., die Reaktionsgeschwindigkeit steigt zunächst linear mit der Zeit; aus der Anfangsneigung ist $k_1 k_2$ erhältlich.

Integration liefert für die Abhängigkeit der Konzentration von P von der Zeit zu Reaktionsbeginn

$$c_P \approx \frac{1}{2} k_1 k_2 c_S c_0 t^2.$$

Zur Illustration wird auch der Weg über die *Cramersche* Regel angedeutet.

Das Reaktionsschema im Beispiel 8.1 liefert folgende kinetischen Zeitgesetze:

$$\dot{c}_P = k_2 c_{ES}; \quad -\dot{c}_{ES} = -k_1 c_S c_E + (k_{-1} + k_2) c_{ES}$$

und die Erhaltungsgleichung für die Enzymkonzentration

$$c_0 = c_E + c_{ES}.$$

Daraus läßt sich für den quasistationären Zustand ($\dot{c}_{ES} = 0$) folgendes Gleichungssystem zur Bestimmung von c_E und c_{ES} angeben:

$$c_E + c_{ES} = c_0; \quad -k_1 c_S c_E + (k_{-1} + k_2) c_{ES} = 0,$$

aus welchem nach der *Cramerschen* Regel die Determinanten, die den Knotenpunktdeterminanten entsprechen, erhältlich sind (vgl. auch Beispiel 8.2!).

Geht man nun zu den *Laplace-Transformierten* über: $L(c_i) = C_i(p)$, so ergibt sich aus dem Zeitgesetz und aus der Erhaltungsgleichung

$$C_E + C_{ES} = c_0/p; \quad -k_1 c_S C_E + (k_{-1} + k_2) C_{ES} = -p C_{ES} + c_{ES}(0)$$

bzw. nach dem Ordnen

$$C_E + C_{ES} = c_0/p; \quad -k_1 c_S C_E + (k_{-1} + k_2 + p) C_{ES} = 0.$$

Anmerkungen:

$$c_0 = \text{const.};$$

c_S wird für die relativ kurze Anfangsphase ebenfalls als konstant angesehen; die Ausgangskonzentration des Enzymsubstratkomplexes $c_{ES}(0) = 0$.

Das so erhaltene Gleichungssystem ist dem für quasistationäres Verhalten formal gleich, und damit ergeben sich auch die entsprechenden Knotenpunktdeterminanten bei zusätzlicher Berücksichtigung von Regel 5. Die Berechnung von C_{ES} nach der *Cramer-Regel* und Einsetzen in das ebenfalls transformierte Bildungsgesetz für P liefert die *Mason-Gleichung*, die in der bereits gezeigten Form weiter bearbeitet werden kann.

B 8.7

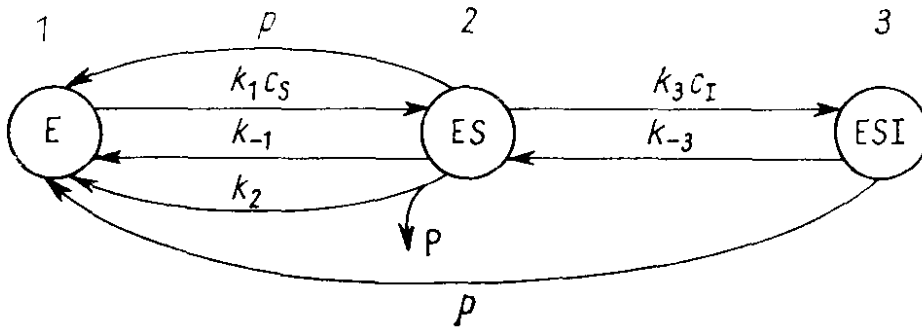
Aufgabenstellung

Man bestimme das Anfangsreaktionsverhalten für die nichtkompetitive Hemmung, deren Mechanismus im Beispiel 8.4 angegeben ist!

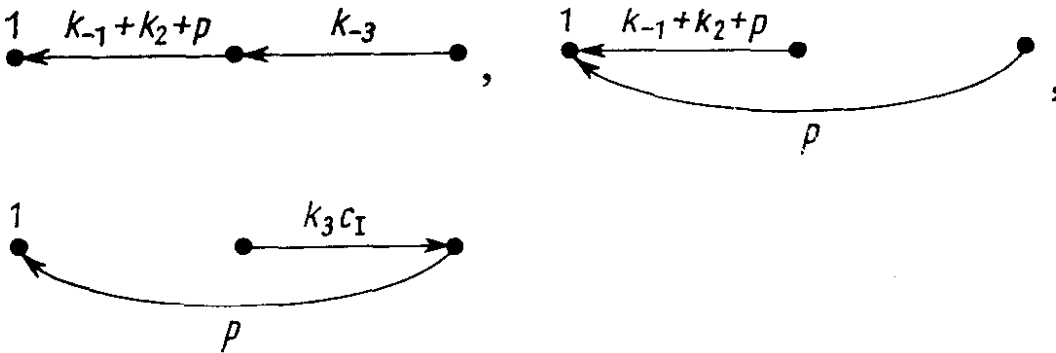
Lösung

Aufstellung des Graphen:

Nach Regel 5 wird der quasistationäre Graph erweitert



Bestimmung der Determinanten:



$$D_1 = k_{-3}(k_{-1} + k_2 + p) + p(k_{-1} + k_2 + p) + k_3c_I p$$



$$D_2 = pk_1c_s + k_1c_s k_{-3}$$



$$D_3 = k_1c_s k_3c_I$$

Angabe der Mason-Gleichung:

$$p R(p) = \frac{k_2 D_2 c_0}{D_1 + D_2 + D_3} = \frac{C(k_{-3} + p)}{B + Ap + p^2}$$

mit

$$A = k_1 c_S + k_3 c_I + k_{-1} + k_2 + k_{-3}$$

$$B = k_{-3}(k_{-1} + k_2) + k_1 c_S(k_{-3} + k_3 c_I)$$

$$C = k_1 k_2 c_S c_0$$

1. Für $p \rightarrow 0$, d. h. $t \rightarrow \infty$ ergibt sich die Beziehung für quasistationäres Verhalten (vgl. Beispiel 8.4!)

$$\lim_{p \rightarrow 0} p R(p) = \lim_{t \rightarrow \infty} r(t) = \frac{C}{B} k_{-3}$$

2. Für sehr große p folgt

$$p R(p) \approx \frac{Cp}{Ap + p^2} \quad \text{bzw.} \quad R(p) \approx \frac{C}{p(A + p)}$$

und nach Rücktransformation

$$\dot{c}_p(t \rightarrow 0) = \frac{C}{A} (1 - e^{-At})$$

als Beziehung für das Zeitverhalten am Anfang der Reaktion.

(Aufgrund der erfolgten Näherung ist diese Gleichung nicht geeignet, für $t \rightarrow \infty$ den quasistationären Zustand zu liefern.) Eine Rücktransformation des vollständigen Ausdrucks gibt *Wolkenstein* [79].

Der interessierte Leser führe diese Lösung durch und vergleiche mit der Originalliteratur!

Aufgaben

A 8.1

Für eine homogen katalysierte Redoxreaktion (z. B. die Umsetzung von Halogenat mit Iodid in Gegenwart von V^{IV}/V^V) gilt folgender Mechanismus [78]:



Man stelle den Graphen auf und bestimme die Knotenpunktdeterminanten!

Geben Sie die Bildungsgeschwindigkeit für X und Y an, wenn für die Katalysatorzwischenprodukte der quasistationäre Zustand gilt!

A 8.2

Die Oxydation von $S_2O_3^{2-}$ mit H_2O_2 in Gegenwart von MoO_4^{2-} verläuft nach folgendem Schema [86] (Aktivierung durch Komplexbildung [78]):

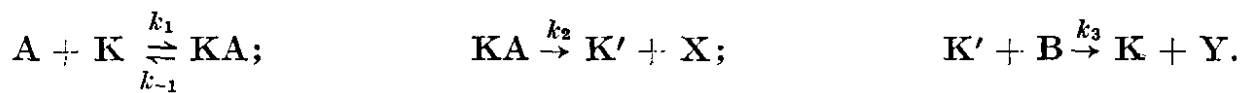


Bestimmen Sie die Bildungsgeschwindigkeit für X, Y graphentheoretisch! (quasistationärer Zustand)

A 8.3

Für eine Redoxreaktion mit vorgelagerter Komplexbildung (entspricht einer Kom-

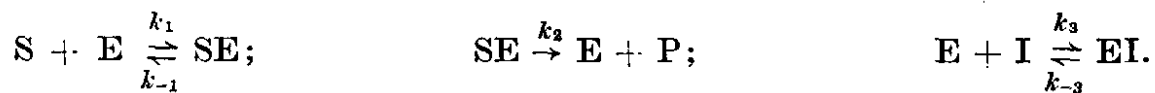
bination der Mechanismen von A 8.1 und A 8.2) läßt sich folgender Reaktionsablauf annehmen [78]



Berechnen Sie die Bildungsgeschwindigkeit von X und Y unter quasistationärem Verhalten sowie zu Beginn der Reaktion (Anfangsreaktionsgeschwindigkeit) mit der Graphenmethode!

A 8.4

Das Einschalten einer kompetitiven Hemmung in die enzymatische Reaktion von Beispiel 8.1 (analog Beispiel 8.4 bzw. 8.7) kann folgendermaßen dargestellt werden [79]



Unter Annahme der Quasistationarität für die Enzymkomplexe soll die Bildungsgeschwindigkeit für das Reaktionsprodukt mit graphentheoretischen Hilfsmitteln angegeben werden!

Wie hängt die Produktkonzentration zu Beginn der Reaktion von der Zeit ab?

9. Anwendung der Digitalrechentechnik

Seitdem in allen größeren Betrieben und wissenschaftlichen Institutionen leistungsfähige EDV-Anlagen zur Verfügung stehen, ist die digitale Rechentechnik auch zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel zur Auswertung physikalisch-chemischer Meßergebnisse geworden. Manche scheuen allerdings die Anwendung dieser Methoden, weil sie mit den Details der Programmierung nicht vertraut sind. In den meisten Fällen ist es jedoch nicht notwendig, ein vollständiges Programm zu erarbeiten. So existieren z. B. für das im gesamten RGW-Bereich eingeführte »Einheitliche System der elektronischen Rechentechnik« (ESER) sogenannte »Verfahrensorientierte Programmpakete« (VOPP), z. B. das VOPP Numerik und das VOPP Statistik, in denen man Programme für die wichtigsten Methoden findet. Über Details ihrer Anwendung erhält man in jedem Rechenzentrum Auskunft; es fehlt aber meist an Kapazität für fachspezifische Konsultationen. Deshalb soll in diesem Abschnitt das Arbeiten mit dem Digitalrechner anhand einiger typischer Beispiele gezeigt werden. Es gibt heute zahlreiche Programmiersprachen (ALGOL, FORTRAN, PL/1 usw.), von denen FORTRAN am weitesten verbreitet ist. Es wird deshalb hier verwendet. Grundkenntnisse im Umfang der heute für naturwissenschaftliche Fachrichtungen üblichen Hochschulausbildung sind dafür ausreichend. Zur Einführung kann z. B. [29] benutzt werden.

Bei kinetischen Anwendungen geht es meistens um folgende Grundaufgaben:

- Parameterschätzung nach der Methode der kleinsten Quadrate
- Integration von Differentialgleichungssystemen
- Auflösung linearer und nichtlinearer Gleichungssysteme

Beispiele

B 9.1

Aufgabenstellung

Für eine Reaktion erster Ordnung $A_1 \rightarrow A_2$ sei eine Meßreihe $[t, c_{1(\text{red})}(t)]$ gegeben. Es ist ein FORTRAN-Programm zur Ermittlung von k nach der Methode der kleinsten Quadrate aufzustellen.

Lösung

Theoretisch müßten die Werte von $\ln c_{1(\text{red})}$ gegen t auf einer Geraden mit der Steigung $-k$ liegen:

$$y = \ln c_{1(\text{red})} = 1 - kt.$$

Die Meßwerte sind aber mit Zufallsfehlern behaftet. Man erhält deshalb die »beste« Gerade durch Minimierung der Fehlerquadratsumme¹⁾

$$FQS = \sum_{i=1}^{n_{ex}} (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min \quad (9.1)$$

mit dem Ansatz

$$\hat{y}_i = a + bt.$$

Das führt auf die bekannten *Gaußschen* Normalgleichungen:

$$\begin{aligned} a n_{ex} + b \sum t_i &= \sum y_i \\ a \sum t_i + b \sum t_i^2 &= \sum t_i y_i \end{aligned} \quad (9.2)$$

Dieses Gleichungssystem ist zu lösen, wobei $b = -k$ ist. Das dafür erforderliche Programm könnte im einfachsten Fall wie folgt aussehen (Programm 9.1):

```

C   AUSWERTUNG EINER REAKTION ERSTER ORDNUNG
C
C   NEX   ANZAHL DER EXPERIMENTELLEN PUNKTE
C   C0    ANFANGSKONZENTRATION DES AUSGANGSSTOFFES
C   T     ZEIT IN SEKUNDEN
C   CRED  REDUZIERTER KONZENTRATION DES AUSGANGSSTOFFES
C
      DIMENSION A(2,2), B(2)
      REAL K
      EPS = 1.E-6
      DO 1 I = 1,2
        B(I) = 0.
      DO 1 J = 1,2
        A(I,J) = 0.
      READ(1,101) NR, NEX, C0
      DO 2 I = 1,NEX
        READ(1,102) T, CRED
        Y = ALOG(CRED)
1     A(1,1) = A(1,1) + 1.
        A(1,2) = A(1,2) + T
        A(2,1) = A(1,2)
        A(2,2) = A(2,2) + T * T
        B(1) = B(1) + Y
        B(2) = B(2) + Y * T
      CALL GELG(B,A,2,1,EPS,IER)
      K = - B(2)
      WRITE(3,201) NR,K
      STOP
101  FORMAT(2I4, F8.4)
102  FORMAT(2F8.4)
201  FORMAT(15H MESSREIHE NR. ,I4/
      *27H GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE ,E12.5,3H /S)
      END

```

¹⁾ „n_{ex}“ bedeutet die Anzahl der experimentellen Punkte.

Die Meßwerte sind dazu in folgender Form abzulochen:

1. Lochkarte Spalte 1— 4 NR
Spalte 5— 8 NEX
Spalte 9—16 $c_{1(0)}$

für jeden Meßpunkt eine weitere Lochkarte:

Spalte 1— 8 t
Spalte 9—16 $c_{1(\text{red})}$

Das Programm liest zunächst die Meßwerte ein und summiert sie zu den Elementen der Koeffizientenmatrix (A) und der rechten Seite (B) des Normalgleichungssystems, das anschließend gelöst wird. Es wird vorausgesetzt, daß hierzu ein Unterprogramm (hier mit der Bezeichnung GELG) vorhanden ist.¹⁾ Diese Version ist der ESER-Programmbibliothek entnommen. Für den Aufruf von GELG ist dort folgende Form vorgeschrieben:

CALL GELG (R,A,M,N,EPS,IER)

Darin bedeuten

R die Matrix der rechten Seiten ($M \times N$)
A die Koeffizientenmatrix,
M die Anzahl der Gleichungen,
N die Anzahl der rechten Seiten,
EPS eine Genauigkeitsschranke,
IER einen Fehlerindikator.

Die ersten 5 Parameter sind Eingabeparameter, IER ist ein Ergebnisparameter und wird hier nicht ausgewertet, er darf aber trotzdem nicht weggelassen werden. Für R ist in diesem Beispiel B einzusetzen, M und N sind durch die Aufgabenstellung gegeben.

Das Feld R (hier B) enthält nach Abarbeitung des Unterprogramms den gesuchten Lösungsvektor. Das Element B (1) ist das Absolutglied, B (2) die Steigung der Geraden.

Bemerkungen:

Beispiel 9.1 soll die Benutzung vorhandener Unterprogramme demonstrieren. In der Praxis wird man bei linearen Ausgleichsrechnungen meist auf fertige Regressionsprogramme zurückgreifen können, die verschiedene statistische Kennzahlen, wie Reststreuung, Bestimmtheitsmaß, Vertrauensintervall der Geschwindigkeitskonstanten usw. mitberechnen. Allerdings werden solche Programme mit steigender Universalität häufig schwerfälliger handhabbar. Im Beispiel 9.1 genügt die Lösung der Gleichung

$$b = \frac{\sum t_i \sum y_i - \text{nex} \sum t_i y_i}{(\sum t_i)^2 - \text{nex} \sum t_i^2}$$

die am Tisch- oder Taschenrechner mit weniger Zeitaufwand erhalten werden kann, zumal diese Rechner in zunehmendem Maße fertige Ausgleichsprogramme enthalten.

¹⁾ Informieren Sie sich im jeweiligen Rechenzentrum

Wesentlich anders ist die Situation bei *nichtlinearen* Ausgleichsprogrammen. Hierfür gibt es eine Vielzahl von iterativen Algorithmen, wie direkte Suchverfahren, Gradientenverfahren u. a., die nur am programmgesteuerten Rechenautomaten mit vertretbarem Zeitaufwand anwendbar sind.

In den folgenden 2 Beispielen werden ein eindimensionales und ein mehrdimensionales nichtlineares Minimierungsverfahren angewendet und dabei wieder vorausgesetzt, daß dafür fertige Programme vorliegen.

B 9.2

Aufgabenstellung

Eine Reaktion wurde mit einer physikalischen Methode (Dilatometrie, Konduktometrie, Thermokinetik usw.) verfolgt, aber Anfangs- und Endwert der konzentrationsanalogen Größe [vgl. Gl. (2.14)] konnten nicht mit der erforderlichen Genauigkeit gemessen werden. Gesucht sind Reaktionsordnung (1 oder 2) und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Lösung

Die Linearisierung des Zeitgesetzes erfordert die Differenzbildung $\lambda(t) - \lambda_\infty$. Wenn λ_∞ nicht genau bekannt ist, können erhebliche Fehler, einschließlich von Fehlausagen über die Reaktionsordnung, entstehen. Deshalb ist ein Ausgleichsverfahren ohne jede Transformation der gemessenen λ -Werte günstiger.

Nach Gl. (2.14) gilt, wie auch Bild 9.1 zu entnehmen ist,

$$\frac{\lambda(t) - \lambda_\infty}{\lambda_0 - \lambda_\infty} = \frac{c_1(\text{red})}{1}$$

oder

$$\lambda = \lambda_\infty + (\lambda_0 - \lambda_\infty) c_1(\text{red}) \quad (9.3)$$

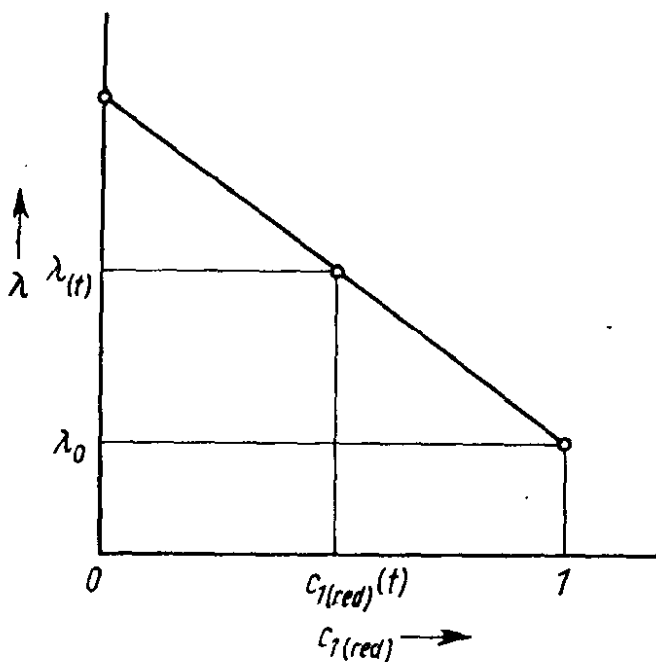


Bild 9.1 Schematische Darstellung der Extrapolation konzentrationsanaloger Größen bei fehlender Kenntnis von λ_∞

Das ist eine Geradengleichung

$$\lambda = A + B Fu(k, t), \quad (9.4)$$

wobei $Fu(k,t)$ das Abklingen von $c_{1(\text{red})}$ von 1 auf 0 darstellt. Die Gestalt der Funktion $Fu(k,t)$ hängt von der Reaktionsordnung n ab, z. B.:

$$\begin{aligned} n = 1 \quad Fu(k,t) &= \exp(-k^{(1)}t) \\ n = 2 \quad Fu(k,t) &= 1/(1 + k^{(2)}c_{1(0)}t) \end{aligned}$$

In Gl. (9.4) sind λ und t Meßwerte, A, B, k unbekannte Parameter, wobei k in einer nichtlinearen Form eingeht.

Wird für k ein Wert vorgegeben, so ist damit auch $Fu(k,t)$ gegeben, so daß A und B analog zu Beispiel 9.1 ermittelt werden können.

Zur Lösung dieses Problems kann man so vorgehen, daß man z. B. aus der Anfangssteigung der Kurve $\lambda = \lambda(t)$ einen Näherungswert bzw. eine obere Schranke k_{max} für k berechnet und dann mit einem geeigneten Suchverfahren im Intervall von 0 bis k_{max} den Wert von k sucht, der die kleinste Fehlerquadratsumme ergibt. In dem folgenden Programm wird das *Fibonacci*-Verfahren verwendet. In jedem Suchschritt sind A und B durch Auflösung der Normalgleichungen zu ermitteln (Programm 9.2)

C PARTIELL-LINEARE AUSGLEICHSCHEUNUNG

C FUER REAKTIONEN 1. UND 2. ORDNUNG

C

COMMON / PAR / PARAM(2),OPTPAR(2)

COMMON / WERTE / T(100),LAM(100),SL

COMMON / REAKT / ORD

INTEGER ORD

EXTERNAL FQS

REAL LAM,K1,KOB

KOB = 0.

Q = 0.

READ(1,101) NR,NEX,ORD

READ(1,102) ((T(I),LAM(I)),I=1,NEX)

WRITE(3,201) NR,ORD

WRITE(3,202) ((T(I),LAM(I)),I=1,NEX)

SL = LAM(1)

DO 10 I = 2,NEX

SL = SL + LAM(I)

DT = T(I) - T(1)

IF(DT .GT. 1.E-10) Q = (LAM(I) - LAM(1))/DT

IF(ABS(Q) .GT. ABS(KOB)) KOB = Q

10 CONTINUE

KOB = 2. * KOB / (LAM(NEX) - LAM(1))

CALL FIBO(0.,KOB,300,FQS,PARAM,2,OPTPAR,KOPT,FQSMIN)

ANFLAM = OPTPAR(1) - OPTPAR(2)

WRITE(3,203) ANFLAM,OPTPAR(1),KOPT,FQSMIN

STOP

101 FORMAT(3I4)

102 FORMAT(10F8.4)

201 FORMAT(11X/,PARTIELL-LINEARER AUSGLEICH//

*11X/,MESSREIHE NR./, I4/

```

*11X,'REAKTION',I2,'.ORDNUNG',//
*11X,'T',11X,'LAMBDA'/)
202 FORMAT(11X,2F12.4)
203 FORMAT(//11X,'LAMBDA0',5X,'LAMUNENDL. KOPT',8X,'FQSMIN'//
*11X,4F12.4//)
END
FUNCTION FQS(K1)
COMMON / PAR / PARAM(2),OPTPAR(2)
COMMON / WERTE / T(100),LAM(100),SL
COMMON /REAKT/ ORD
REAL LAM,K1
INTEGER ORD
SF = 0.
SFF = 0.
SFL = 0.
FQS = 0.
DO 10 I = 1,NEX
IF(ORD .EQ. 1) GOTO 1
IF(ORD .EQ. 2) GOTO 2
WRITE(3,99)
99 FORMAT(11X,'FALSCHER REAKTIONSORDNUNG'//)
STOP
1 PHI(I) = EXP(-K1*T(I))
GOTO 9
2 PHI(I) = 1. / ( 1. + K1 * T(I) )
9 SF = SF + PHI(I)
SFF = SFF + PHI(I) * PHI(I)
SFL = SFL + PHI(I) * LAM(I)
10 CONTINUE
D = NEX * SFF - SF * SF
PARAM(1) = (SFF*SL - SFL*SF) / D
PARAM(2) = (NEX*SFL - SF*SL) / D
DO 20 I = 1,NEX
20 FQS = FQS + ( LAM(I) - PARAM(1) - PARAM(2) * PHI(I) ) ** 2
RETURN
END

```

SUBROUTINE FIBO(XUNT,XOB,NINT,FKT,PARAM,LPAR,OPTPAR,
XOPT,ZMIN)

C EINDIMENSIONALE MINIMUMSUCHE MIT FIBONACCI-ZAHLEN

C	XUNT,XOB	UNTERE BZW. OBERE GRENZE DES SUCH- INTERVALLS
C	NINT	MINDESTANZAHL DER TEILINTERVALLE
C	FKT(X,PARAM)	FUNCTION-UP FUER ZIELFUNKTION
C	PARAM	FELD DER LINEAREN PARAMETER
C	LPAR	ANZAHL DER LINEAREN PARAMETER
C	OPTPAR	OPTIMALE WERTE DER LINEAREN PARAMETER
C	XOPT	OPTIMALER WERT DES SUCHPARAMETERS X
C	ZMIN	MINIMALER WERT DER ZIELFUNKTION

DIMENSION PARAM(1),OPTPAR(1)
INTEGER F1,F2,S,R

```

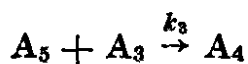
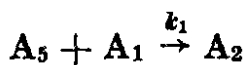
ZMIN = 1.E20
M1 = 0
S = 1
F1 = 1
F2 = 1
1  R = F1
   F1 = F2 + R
   IF(F2-NINT) 1,2,2
2  M0 = F2
   H = (XOB-XUNT) / M0
3  R = F1
   F1 = F2 - R
   F2 = R
   IF(F1) 4,5,6
4  RETURN
5  IF(M1 .EQ. 1 .OR. M1 .EQ. M0-1) GOTO 3
6  M = M1 + S * F1
   X = XUNT + M * H
   Z = FKT(X,PARAM)
   IF(Z-ZMIN) 7,10,10
7  M1 = M
   XMIN = X
   ZMIN = Z
   IF(LPAR)3,3,8
8  DO 9 I = 1,LPAR
9  OPTPAR(I) = PARAM(I)
   GOTO 3
10 S = -S
    GOTO 3
    END

```

B 9.3

Aufgabenstellung

Für eine 3stufige konkurrierende Folgereaktion zweiter Ordnung



liegt eine Meßreihe $c_5 = F_u(t)$ vor. Gesucht sind die Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_2, k_3 .

Lösung

Das Zeitgesetz lautet in reduzierter Schreibweise, wenn c_{red} auf $c_{1(0)}$ bezogen wird

$$\dot{c}_1(red) = -k_1' c_5(red) c_1(red) \quad (9.5)$$

$$\dot{c}_2(red) = k_1' c_5(red) c_1(red) - k_2' c_5(red) c_2(red)$$

$$\dot{c}_3(\text{red}) = k'_2 c_5(\text{red}) c_2(\text{red}) - k'_3 c_5(\text{red}) c_3(\text{red})$$

mit $k'_1 = k_1 c_{1(0)}$, $k'_2 = k_2 c_{1(0)}$, $k'_3 = k_3 c_{1(0)}$.

Für $c_{5(\text{red})}$ folgt aus der Stoffbilanz

$$c_5(\text{red}) = c_{5(\text{red})(0)} - 3 + 3 c_1(\text{red}) + 2 c_2(\text{red}) + c_3(\text{red}) .$$

Dieses Differentialgleichungssystem ist nicht geschlossen lösbar. Die Lösung mit Hilfe einer *French*-Transformation [1] wäre möglich, bedeutet aber im vorliegenden Fall einen Umweg, da die Meßwerte unmittelbar als Funktion der Zeit (und nicht einer Hilfsvariablen τ') vorliegen. Der direkte Lösungsweg umfaßt folgende Schritte:

1. Vorgabe von Ausgangsnäherungen für k'_1, k'_2, k'_3 ,
2. numerische Integration des Zeitgesetzes,
3. Berechnung der Fehlerquadratsumme für c_5 :

$$\text{FQS} = \sum (c_5(\text{red}) - \hat{c}_5(\text{red}))^2 ,$$

4. Systematische Veränderung von k'_1, k'_2, k'_3 nach einer Optimierungsstrategie bis zum Erreichen eines Minimums von FQS.

Schritt 4 wird durch ein nichtlineares Optimierungsprogramm realisiert. Innerhalb dieses Programms wird für jeden neuen Parametersatz (k'_1, k'_2, k'_3) das Unterprogramm FQS für Schritt 3 aufgerufen. Dieses wiederum erfordert die Berechnung des Modellwertes $\hat{c}_5(\text{red})$ durch numerische Integration des Zeitgesetzes und ruft das entsprechende Unterprogramm (RUKUS) auf. Schließlich wird in jedem Integrationsschritt das Unterprogramm DGL aufgerufen, das die Berechnung der Ableitungen $\dot{c}_i(\text{red})$ nach dem jeweiligen konkreten Zeitgesetz [hier Gl. 9.5] realisiert. Trotz dieser komplizierten Struktur des Lösungsalgorithmus braucht der Anwender nur 2 – nicht umfangreiche – Unterprogramme (FQS und DGL) sowie ein Rahmenprogramm zur Eingabe der Meßwerte und Startparameter und zum Druck der Ergebnisse zu schreiben.

Folgende Unterprogramme sollen vorliegen:

1. Ein ableitungsfreies Minimierungsverfahren, z. B. nach *Powell*:

SUBROUTINE MINI

Zur Parameterübermittlung sei in diesem Programm ein COMMON-Bereich folgender Form definiert:

```
COMMON /PARAM/ NPAR, ANFPAR (10), AKTPAR (10), OPTPAR (10), AKTF, OPTF
```

Die gewählten Bezeichnungen deuten auf die Parameteranzahl, die Anfangs-, aktuellen und optimalen Werte der Parameter bzw. der Zielfunktion hin.

Die Zielfunktion wurde im Programm MINI durch die Anweisung CALL FUN aufgerufen, ist also als SUBROUTINE-Unterprogramm ohne Parameterliste zu programmieren.

2. *Runge-Kutta*-Integration eines Systems von NDGL Differentialgleichungen im Intervall von XANF bis XEND mit vorgegebenem Anfangswert YANF:

```
SUBROUTINE RUKUS(XANF,XEND,YANF,YEND,FKT,EPS,NDGL)
```

Die Genauigkeitsschranke EPS steuert die Schrittweite. Für FKT ist als aktueller Parameter in unserem Fall DGL einzusetzen.

```
C  RAHMENPROGRAMM ZUR NICHTLINEAREN PARAMETER-
   SCHAETZUNG
COMMON /MESS/ NEX,T(100),C5EXP(100)
COMMON /PARAM/ NPAR,RGKANF(10),RGK(10),RGKOPT(10),FQS,
FQSMIN
READ(1,011) NR,NEX,NPAR
READ(1,102) ((T(I),C5EXP(I)),I=1,NEX)
READ(1,102) (RGKANF(I),I=1,NPAR)
WRITE(3,201) NR
WRITE(3,202) ((T(I),C5EXP(I)),I=1,NEX)
WRITE(3,203) (RGKANF(I),I=1,NPAR)
CALL MINI
WRITE(3,204) (RGKOPT(I),I=1,NPAR)
WRITE(3,205) FQSMIN
STOP
101  FORMAT(3I8)
102  FORMAT(10F8.4)
201  FORMAT(//11X,'NICHTLINEARE PARAMETERSCHAETZUNG'/
*11X,'MESSREIHE NR.',I8//
*11X,'T',11X,'C5EXP'/)
202  FORMAT(11X,2F12.4)
203  FORMAT(//11X,'PARAMETERANFANGSWERTE'//11X,10F10.4)
204  FORMAT(//11X,'OPTIMALE PARAMETER'//11X,10F10.4)
205  FORMAT(/11X,'FQSMIN = ',E12.4)
END

SUBROUTINE FUN
COMMON /PARAM/ P(31),FQS,FQSOPT
COMMON /MESS/ NEX,T(100),C5EXP(100)
DIMENSION YANF(3),Y(3)
EPS = 1.E-5
FQS = 0.
Y(1) = 1.
Y(2) = 0.
Y(3) = 0.
DO 10 IEX = 2,NEX
DO 1 IY = 1,3
YANF(IY) = Y(IY)
1  CONTINUE
CALL RUKUS(T(IEX-1),T(IEX),YANF,Y,DGL,EPS,3)
C5 = C5EXP(1) -3. + 3.*Y(1) + 2.*Y(2) + Y(3)
FQS = FQS + (C5-C5EXP(IEX))**2
10  CONTINUE
RETURN
END

SUBROUTINE DGL(X,Y,YSTR)
COMMON /PARAM/ P(11),RGK(10),REST(12)
COMMON /MESS/ TT(101),C50,REST(99)
DIMENSION Y(1),YSTR(1)
C5 = C50 -3. + 3.*Y(1) + 2.*Y(2) + Y(3)
```

```

YSTR(1) = -RGK(1) * C5 * Y(1)
YSTR(2) = RGK(1) * C5 * Y(1) - RGK(2) * C5 * Y(2)
YSTR(3) = RGK(2) * C5 * Y(2) - RGK(3) * C5 * Y(3)
RETURN
END

```

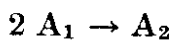
Beispiel 9.3 sollte gleichzeitig verschiedene Möglichkeiten der Parameterübermittlung zwischen den einzelnen Teilprogrammen zeigen. Erfahrungsgemäß entstehen die meisten Mißerfolge bei der Anwendung von Bibliotheksprogrammen durch ungenügende Beachtung der im jeweiligen Programm dazu getroffenen Festlegungen. Es ist deshalb dringend zu empfehlen, die Programmdokumentation sehr gründlich zu studieren und in allen Zweifelsfällen den zuständigen Fachmann im Rechenzentrum zu Rate zu ziehen.

Nicht alle kinetischen Problemstellungen führen auf Differentialgleichungssysteme. Häufig sind algebraische Gleichungen komplizierter Struktur zu lösen. Im folgenden Beispiel soll gezeigt werden, wie Polynomgleichungen relativ hohen Grades unter Umständen durch Rekursionsformeln rationell behandelt werden können.

B 9.4.

Aufgabenstellung

Eine Reaktion zweiter Ordnung



soll in einer Kaskade aus gleich großen Rührkesseln durchgeführt werden. Als Vorstufe zu einer optimalen Auslegung der Reaktoren ist der Zusammenhang zwischen Anzahl der Rührkessel, mittlerer Verweilzeit und erzieltm Umsatz untersucht worden.

Lösung

Die Bilanzgleichung für den idealen Rückvermischungsreaktor [1] führt auf die Beziehung

$$\frac{c_1^{(i-1)} - c_1^{(i)}}{(c_1^{(i)})^2} = 2 k t_V / N, \quad i = 1, \dots, n \quad (9.6)$$

wobei mit $c_1^{(i)}$ die Konzentration von A_1 im i -ten Kessel bezeichnet ist, und N die Anzahl der Rührkessel ist. Für die letzten 2 Stufen einer Kaskade folgt aus Gl. (9.6)

$$\frac{c_1^{(N-2)} - c_1^{(N-1)}}{[c_1^{(N-1)}]^2} = \frac{c_1^{(N-1)} - c_1^{(N)}}{[c_1^{(N)}]^2} \quad (9.7)$$

oder

$$[c_1^{(N)}]^2 [c_1^{(N-2)} - c_1^{(N-1)}] = [c_1^{(N-1)}]^2 [c_1^{(N-1)} - c_1^{(N)}], \quad (9.8)$$

d. h. eine kubische Gleichung für $c_1^{(N-1)}$, wenn $c_1^{(N-2)}$ und $c_1^{(N)}$ gegeben sind (Zweierkaskade).

Erweitert man die Betrachtung auf Kaskaden von 3, 4 usw. Kesseln, so ergeben sich für die gesuchten Zwischenkonzentrationen algebraische Gleichungen vom Grad 7, 31, ..., die sehr schnell unübersichtlich werden. In diesem Fall kommt man mit einem rekursiven Vorgehen einfacher zum Ziel.

Hier ist es zweckmäßig, reduzierte Konzentrationen anders als bisher einzuführen, nämlich sie auf die Endkonzentration $c_1^{(N)}$, d. h. auf die im letzten Kessel, zu beziehen [1]

$$c_{1(\text{red})}^{(i)} = \frac{c_1^{(i)}}{c_1^{(N)}} \quad (9.9)$$

Gl. (9.8) nimmt damit die einfache Form

$$c_{1(\text{red})}^{(N-2)} = c_{1(\text{red})}^{(N-1)} + [c_{1(\text{red})}^{(N-1)}]^2 [c_{1(\text{red})}^{(N-1)} - 1] \quad (9.10)$$

an und ebenso ergibt sich für jeden Kessel i ($i \leq N - 1$)

$$c_{1(\text{red})}^{(i-1)} = c_{1(\text{red})}^{(i)} + [c_{1(\text{red})}^{(i)}]^2 [c_{1(\text{red})}^{(N-1)} - 1] \quad (9.11)$$

Der letzte Klammerausdruck in Gl. (9.11) ist ein Maß für den Restumsatz im letzten Rührkessel. Variiert man diesen Wert schrittweise, so kann jeweils dazu die ganze Kaskade rückwärts berechnet werden. Das folgende Programm 9.4 erzeugt eine solche Tabelle, aus der dann alle Zwischenkonzentrationen abgelesen werden können.

```

C   RUEHRKESSELKASKADE MIT REAKTION 2. ORDNUNG
    DIMENSION X(10)
    READ(1,101) N,DELTAZ,ZMAX
    WRITE(3,201) (I,I=1,N1)
    WRITE(3,202)
    Z = 0.
    N1 = N - 1
1   Z = Z + DELTAZ
    X(N1) = Z + 1.
    DO 2 J = 2,N1
    I = N - J
2   X(I) = X(I+1) * ( 1. + X(I+1) * Z )
    WRITE(3,203) (X(I),I=1,N1)
    IF(Z-ZMAX) 1,3,3
3   STOP
101  FORMAT(I8,2F8.4)
201  FORMAT(11X,'
    KASKADE MIT REAKTION 2. ORDNUNG'//
    *11X,'KESSEL NR.'//6X,10I12)
202  FORMAT(//11X,'REDUZIERTE KONZENTRATIONEN C(I) / C(N)')
203  FORMAT(//11X,10E12.4)
    END

```

Aufgaben

A 9.1

Stellen Sie analog zum Beispiel 9.1 ein Programm für eine Reaktion zweiter Ordnung mit gleichen Anfangskonzentrationen auf!

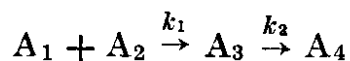
A 9.2

Erweitern Sie das Programm aus Beispiel 9.2 so, daß bei zweiter Ordnung die

Anfangskonzentrationen beider Reaktanten eingegeben werden und dabei automatisch die Auswahl des richtigen Ausdrucks für $Fu(k,t)$, auch bei $c_1(0) < c_2(0)$ erfolgt sowie die gefundene Konstante KOPT (formal erster Ordnung) in die wirkliche Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung umgerechnet wird!

A 9.3

Stellen Sie analog zum Beispiel 9.3 ein Programm zur Ermittlung von k_1 und k_2 für das Reaktionssystem



auf. Gegeben sei eine Meßreihe von $c_3 = Fu(t)$.

A 9.4

In welcher Form sind die Daten für die Programme aus den Beispielen 9.2 und 9.3 bereitzustellen?

10. Kinetische Auswertung thermischer Messungen

Thermische Messungen sind geeignet, den Ablauf von Reaktionen zu verfolgen, vorausgesetzt, daß sich während der Reaktion die Enthalpie genügend ändert. Die 2 wesentlichen Arbeitstechniken zur Bestimmung kinetischer Reaktionsparameter aus thermischen Untersuchungen sind

- thermokinetische Methoden, bei denen der zeitliche Effekt der während der Reaktion ausgetauschten Wärme gegenüber einem thermostatisierten Regime zu einer sich ebenfalls mit der Zeit ändernden Temperaturdifferenz führt, die als Meßgröße dient;
- die quantitative Differentialthermoanalyse, die mit einer programmierten Temperatursteigerung von 10 bis zu mehreren hundert Kelvin arbeitet und bei der sich das Meßsignal als Abweichung der Temperatur im Reaktionsgefäß von der Programmtemperatur ergibt.

10.1. Thermokinetik

Die Grundlage aller thermokinetischen Meßverfahren ist die Proportionalität zwischen der kinetischen Umsatz-Zeit-Funktion $x_j(t)$ und der kinetischen Reaktionswärme-Zeit-Funktion $Q^R(t)$ bei homogenen chemischen Reaktionen.

Die zugrunde liegenden kalorimetrischen Arbeitsweisen ergeben die Einteilung in isotherme, adiabatische und polytrope thermokinetische Methoden [61].

Die Tatsache, daß ein Teil des durch die chemische Reaktion gebildeten Wärmeeffektes [$Q^R(t)$] bei exothermer Reaktionswärme in der Meßzelle verbleibt [$Q^H(t)$], während ein anderer Teil über den Wärmeaustausch mit der Umgebung abfließt [$Q^F(t)$], bildet den gemeinsamen Ausgangspunkt für die Beschreibung aller Methoden:

$$Q^R(t) = Q^H(t) + Q^F(t) \quad (10.1)$$

Bei der adiabatischen Methode stellt die in der Meßzelle verbleibende Wärmemenge $Q^H(t)$ die eigentliche Meßgröße der thermokinetischen Untersuchungsmethode dar, in dem Falle der isothermen und polytropen bzw. Wärmeflußmethode ist die abfließende Wärmemenge von der Meßzelle zur thermostatisierten Umgebung $Q^F(t)$ die primäre Meßgröße. Das grundlegende Meßprinzip der Thermokinetik besteht damit in der quantitativen Bestimmung der Temperatur in der Meßzelle als Funktion der Reaktionszeit. Da bei allen thermokinetischen Verfahren nur der Bruttoeffekt über alle auftretenden Wärmeeffekte gemessen werden kann, müssen alle

nicht durch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit bedingten Effekte experimentell ausgeschaltet bzw. gesondert erfaßt werden, d. h., die gesamte Temperatur-Zeit-Funktion kann sich aus Reaktionswärmeeffekten und Mischungs- bzw. Verdünnungseffekten zusammensetzen:

$$Q_{\text{ges}}(t) = Q^{\text{R}}(t) + Q^{\text{M}}(t) \quad (10.2)$$

Zur kinetischen Auswertung der mit einer polytropen Methode bestimmten Temperatur-Zeit-Funktion einer homogenen chemischen Reaktion geht man von der Tianschen Wärmeleichung aus:

$$\frac{dQ^{\text{R}}}{dt} = \underbrace{C \frac{d\Delta T}{dt}}_{Q^{\text{H}}(t)} + \underbrace{K\Delta T}_{Q^{\text{F}}(t)} \quad (10.3)$$

wobei $C/\text{J K}^{-1}$ = Wärmekapazität des Reaktionssystems
 $K/\text{J K}^{-1} \text{ s}^{-1}$ = Wärmeflußkoeffizient
 $\Delta T/\text{K}$ = Temperaturdifferenz zwischen dem Reaktions- und dem Umgebungssystem

sind.

Durch die Einführung der Proportionalität zwischen der Reaktionswärme Q^{R} und der Konzentration der Reaktanten c_i

$$c_{i(0)} = - \frac{Q^{\text{R}}}{\text{R}V \cdot \Delta^{\text{RH}}} \quad (10.4)$$

bzw. der Umsatzvariablen x

$$x = - \frac{Q^{\text{R}}(t)}{\text{R}V \cdot \Delta^{\text{RH}}} \quad (10.5)$$

erhält man für einen exothermen Reaktionswärmeeffekt nach Integration die Reaktionsumsatzvariable x_j als eine Funktion kalorimetrischer Parameter der thermokinetischen Messung:

$$x = \frac{\frac{C}{K} (T - T_0) + \int_0^t (T - T_0) dt}{\int_0^{\infty} (T - T_0) dt} c_0, \quad (10.6)$$

wobei $Q^{\text{R}}(t)/\text{J}$ = Reaktionswärme zur Zeit t

ist.

Der Konstantenquotient C/K entspricht der Abkühlungskonstanten des thermokinetischen Systems und muß geeicht und auf seine Konstanz in dem verwendeten Temperaturbereich geprüft werden. Um für eine polytrope Methode einen isothermen kinetischen Ansatz verwenden zu können, müssen die durch die Reaktion auftretenden Temperaturdifferenzen in der Meßzelle kleiner als 0,5 K gehalten werden. Ist es experimentell nicht möglich, den Mischungseffekt der Reaktanten gesondert

kalorimetrisch zu erfassen, erscheint in Gl. (10.6) im Nenner ein Korrekturglied für den gesamten Wärmeeffekt der Reaktion [62].

Es ist somit möglich, nach einer thermischen Eichung des thermokinetischen Meßsystems aus der experimentell bestimmten Temperatur-Zeit-Funktion einer homogenen chemischen Reaktion die Umsatzvariable als Funktion der Reaktionszeit zu berechnen und entsprechend dem kinetischen Zeitgesetz für eine irreversible einfache chemische Reaktion die kinetische Auswertung zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vorzunehmen [63].

Beispiele

B 10.1

Aufgabenstellung

Die Hydrolyse von Acetanhydrid wurde in wäßrigem Medium bei 298,15 K mit einer polytropen thermokinetischen Untersuchungsmethode verfolgt. Die Abkühlungskonstante $\tau_{1/2}$ hatte einen Wert von 49 s, und die Ausgangskonzentration des Acetanhydrids betrug 0,122 mol dm⁻³. Die Zeitmessung erfolgte über die Zählung von konstant eingestellten Taktzeiten Δt , deren Intervall 21,8 s groß war. Der Reaktionswärmeeffekt wurde in Skalenteilen SKT gemessen, deren Umrechnungsfaktor f_T durch Eichung zu 0,148 K SKT⁻¹ bestimmt wurde.

Durch die Verwendung dieser dimensionslosen Größen für die Reaktionszeit Δt und für den Enthalpieeffekt der Reaktion SKT ist eine Vereinfachung und Verallgemeinerung der Auswertung thermokinetischer Meßdaten möglich.

Daten

<i>n</i>	<i>t/s</i>	SKT	<i>n</i>	<i>t/s</i>	SKT
1	21,8	0,91	13	283,4	1,14
2	43,6	1,16	16	348,8	0,95
3	65,4	1,32	20	436,0	0,73
5	109,0	1,46	25	545,0	0,52
7	152,6	1,46	32	697,6	0,31
9	196,2	1,37	41	893,8	0,21
11	239,8	1,26	∞	∞	—

Lösung

Die Auswertung erfolgt nach Gl. (10.6). Aus den Meßwerten erhält man

$\Delta T/K$	$\int_{t_0}^{t_n} (T - T_0) dt$	$x/\text{mol dm}^{-3}$	$\ln c_{red}$
0,135	1,798	0,0128	0,111
0,172	5,236	0,0197	0,176
0,195	9,257	0,0262	0,241
0,216	18,288	0,0381	0,373
0,216	27,807	0,0488	0,511
0,203	36,928	0,0581	0,646
0,186	45,422	0,0665	0,786

$\Delta T/K$	$\int_{t_0}^{t_n} (T - T_0) dt$	$x/\text{mol dm}^{-3}$	$\ln c_{\text{red}}$
0,169	53,189	0,0738	0,928
0,141	63,267	0,0830	1,139
0,108	74,110	0,0927	1,423
0,077	84,107	0,1015	1,781
0,046	93,327	0,1095	2,270
0,031	100,778	0,1168	3,127
—	107,72	—	—

Die grafische Darstellung der Meßwerte ist in Bild 10.1 enthalten. Aus Dreiviertelwertszeit und Halbwertszeit folgt ein Zeitgesetz pseudoerster Ordnung. Die Pseudogeschwindigkeitskonstante ist $k' = 0,003\,255\text{ s}^{-1}$.

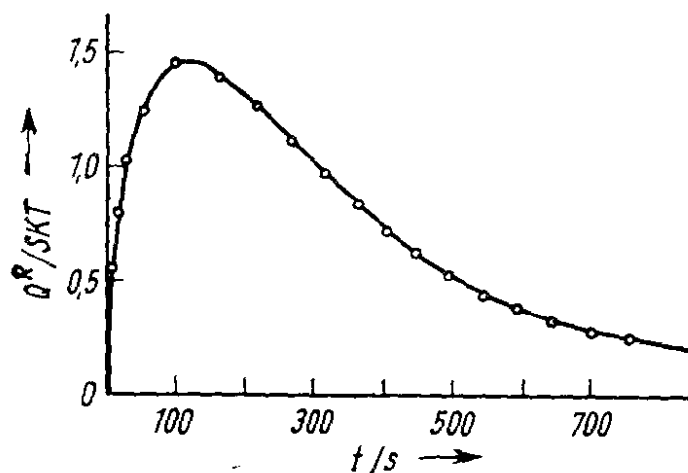


Bild 10.1 Graphische Darstellung der thermokineticen Meßkurve Q^R gegen die Zeit

Einen anderen Weg der Auswertung thermokineticischer Messungen kann man gehen, wenn keine Trennung der kalorimetrischen Primärdaten von den kinetischen Konzentrationsdaten erfolgen kann oder soll, z. B. wenn eine thermische Eichung des thermokineticen Meßsystems umgangen werden soll und damit die Eichfaktoren, wie Abkühlungskonstante, Wärmeflußfaktor und Wärmekapazität, nicht ermittelt werden können. Die Konstanz dieser Faktoren ist jedoch wieder notwendige Voraussetzung.

Dazu geht man wieder von der Proportionalität zwischen der thermokinetic gemessenen Temperatur-Zeit-Funktion und der Konzentration-Zeit-Funktion aus:

$$\frac{dc_1}{dt} \sim Q(t) = \xi Q(t) \quad (10.7)$$

wobei c_1 = Konzentration der Ausgangsstoffe
und ξ = Proportionalitätskonstante sind.

Durch Einsetzen in das allgemeine kinetische Zeitgesetz für irreversible einfache Reaktionen erhält man

$$\frac{dc_1}{dt} = k (c_{1(0)} - c_1)^n = \xi Q(t) \quad (10.8)$$

bzw. durch Verwendung der Substitution $\alpha = \xi/k$ ergibt sich

$$Q(t) \frac{1-n}{n} = \frac{(n-1) k t}{\alpha \frac{1-n}{n}} + \frac{c_{1(0)}}{\alpha \frac{1-n}{n}} \quad (10.9)$$

Trägt man die Temperatur-Zeit-Variable $\left[Q(t)\right]^{\frac{1-n}{n}}$ gegen die Reaktionszeit t auf, so erhält man eine Gerade mit dem Anstieg

$$A = \frac{(n-1) k}{\alpha \frac{1-n}{n}} \quad (10.10)$$

und dem Ordinatenabschnitt

$$B = \frac{c_{1(0)}^{1-n}}{\alpha \frac{1-n}{n}} \quad (10.11)$$

Der Quotient von Anstieg durch Abschnitt ergibt die gesuchte Geschwindigkeitskonstante k für beliebige Reaktionsordnungen n und beliebige Stöchiometrie:

$$k = \frac{A (c_{i(0)} / |\nu_i|)^{1-n}}{B (n-1) \prod_{i=1}^N |\nu_i|^{\alpha_i}} \quad (10.12)$$

Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k ist weder die Kenntnis der Proportionalitätskonstanten ξ noch die des Temperaturwertes nach vollständigem Umsatz erforderlich.

Erfüllen die Primärdaten der thermokinetischen Messung das gewählte kinetische Modell, so erhält man bei der grafischen Auswertung eine Gerade.

Für $n = 1$ ergibt sich aus Gl. (10.10) ein unbestimmter Ausdruck. Zur Lösung führt man den Grenzübergang nach *Bernoulli* und *L'Hospital* durch und erhält:

$$\ln Q(t) = -k |\nu_i| t + \ln c_{i(0)} k / \xi \quad (10.13)$$

Tabelle 10.1 enthält die thermokinetische Variable in Abhängigkeit von der Reaktionsordnung als Lösung von Gl. (10.9) [64].

Tabelle 10.1

Die thermokinetische Variable in Abhängigkeit von der Reaktionsordnung
[Lösung der Gl. (10.9)]

Thermokinetische Variable	Reaktionsordnung
$Q(t)^{\frac{1-n}{n}}$	n
$\ln Q(t)$	1
$Q(t)^{-1/2}$	2
$Q(t)^{-2/3}$	3

B 10.2

Aufgabenstellung

Bei einer thermokinetischen Messung der alkalischen Hydrolyse von Glykolmono-

methyletheracetat bei 298,15 K und aequimolaren Anfangskonzentrationen von 0,0452 mol/dm³ wurden folgende Daten erhalten, aus denen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu berechnen ist.

Daten

<i>t/s</i>	100	150	200	250	300	350
SKT	2100	620	435	310	240	170
10 ² SKT ^{-1/2}	2,18	4,02	4,79	5,68	6,45	7,60

Lösung

Unter Annahme einer Reaktionsordnung $n = 2$ muß SKT^{-1/2} eine Gerade gegen t entsprechend Gl. (10.9) geben (Bild 10.2). Der Quotient aus Anstieg und Ordinatenabschnitt A/B ist 0,0197 s⁻¹, und nach Gl. (10.12) wird die Geschwindigkeitskonstante $k = 0,242$ dm³/mol s.

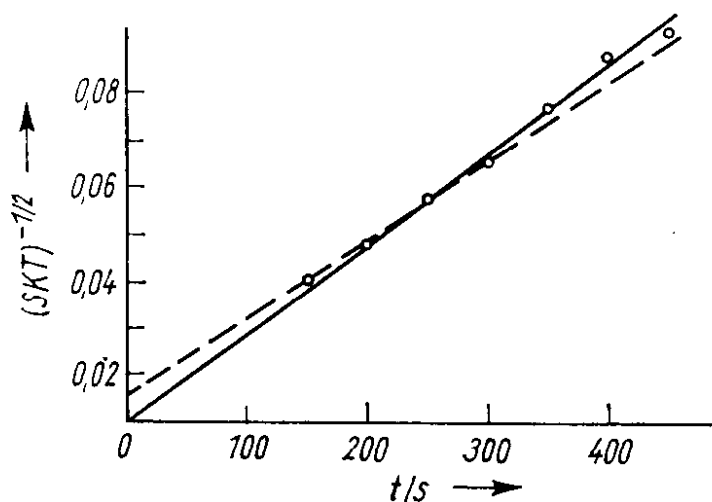


Bild 10.2 Graphische Darstellung des ausgewerteten kinetischen Zeitgesetzes 2. Ordnung (SKT)^{-1/2} gegen die Zeit t ; Anstieg = $A = 0,000197$, Abschnitt = $B = 0,01$

Aufgaben

A 10.1

Die alkalische Hydrolyse von Essigsäureethylester wurde thermokinetisch bestimmt. Die Versuchsbedingungen waren: $T = 303,15$ K, $\Delta t = 16,12$ s, $\tau_{1/2} = 69$ s, $f_T = 0,16$ K SKT⁻¹.

Die Ausgangskonzentration der NaOH und des CH₃COOC₂H₅ betrug jeweils 0,099 mol dm⁻³.

Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion unter der Voraussetzung einer Reaktion 2. Ordnung.

Daten

<i>n</i>	<i>t/s</i>	SKT	<i>n</i>	<i>t/s</i>	SKT
1	16,12	0,64	13	209,56	1,29
2	32,34	1,43	15	274,04	0,90
3	48,36	1,84	20	322,40	0,68
5	80,60	2,09	30	483,60	0,30
7	112,84	2,00	40	644,80	0,15
11	177,32	1,52	50	806,00	0,08

A 10.2

Die thermokinetische Untersuchung der alkalischen Verseifung von Essigsäureethylester bei 296,15 K und stöchiometrischen Ausgangskonzentrationen von $0,085 \text{ mol dm}^{-3}$ ergab folgende Daten.

Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion unter der Voraussetzung einer Reaktion 2. Ordnung.

Daten

t/s	40	100	120	160	220	340	380
SKT	1975	907	707	460	280	134	110

10.2. Differentialthermoanalyse

Eine quantitative kinetische Auswertung von DTA-Kurven ist bisher selten. Sie wird hier nur auf Reaktionen in homogenen flüssigen Systemen angewandt. Apparative und experimentelle Einzelheiten sind der Literatur zu entnehmen [65—67]. Bild 10.3 zeigt schematisch eine DTA-Kurve für eine exotherme Reaktion mit Angabe der für die Auswertung benötigten Größen. Grundlage der Auswertung sind die Ansätze von *Borchardt* und *Daniels* [68] sowie *Redfern* und *Coats* [69], andere Methoden können der Literatur entnommen werden [67, 70, 71].

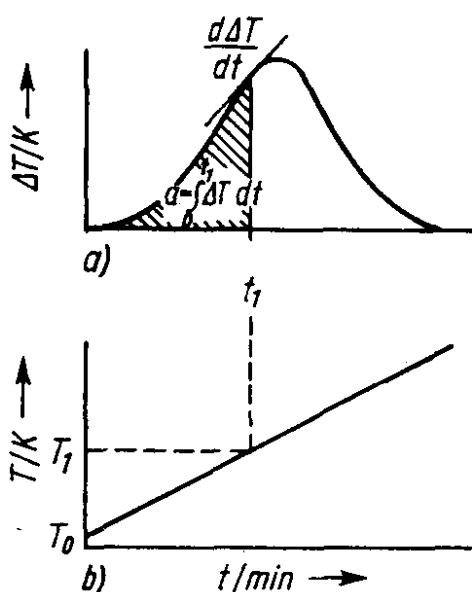


Bild 10.3 Charakteristische DTA-Kurve für eine exotherme Reaktion bei linearer Aufheizung

Aus der Wärmebilanz der Meßzellen einer in Bild 10.4 schematisch dargestellten Meßanordnung ergibt sich

$$C_1 dT_1 = -d\Delta H + K_1(T_3 - T_1) dt \quad (10.14)$$

$$C_2 dT_2 = K_2(T_3 - T_2) dt \quad (10.15)$$

Durch geeignete Wahl der Vergleichsprobe erreicht man bei völlig symmetrischer Bauweise

$$K_1 = K_2 = K \text{ und } C_1 = C_2 = C \quad (10.16)$$

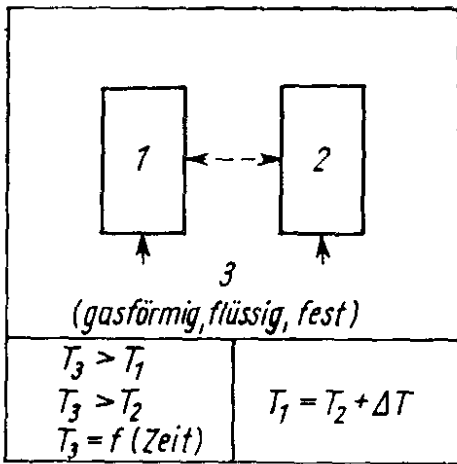


Bild 10.4 Schematische Anordnung zur Differentialthermoanalyse

Nun gilt mit $\Delta T = T_1 - T_2$ (10.17)

$$-d\Delta H = C d\Delta T + K \Delta T.$$

Durch Integration unter der Bedingung $\Delta T_0 = \Delta T_\infty = 0$ erhält man

$$-\Delta H = K \int_0^\infty \Delta T dt = KA, \quad (10.18)$$

wobei A die Fläche unter der DTA-Kurve ist. Bei Proportionalität zwischen der Enthalpieänderung und dem Umsatz kann man Gl. (10.19)

$$-dN = -N_0 d\Delta H/\Delta H = N_0 d\Delta H/KA \quad (10.19)$$

in Gl. (10.17) einsetzen und erhält für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\dot{c} = \frac{c_0}{KA} [C\Delta\dot{T} + K\Delta T] \quad (10.20)$$

Mit $-\dot{c} = \dot{x}$ führt die Integration bis zum unvollständigen Umsatz x zur Zeit t zu

$$\begin{aligned} x &= \frac{c_0}{KA} [C \cdot \Delta T + K \int_0^t \Delta T dt] \\ &= (c_0/KA) (C\Delta T + Ka). \end{aligned} \quad (10.21)$$

Damit können die Beziehungen

$$\dot{x} = k(c_0 - x)^n \quad (10.22)$$

und

$$k = k_0 \exp(-E_A/RT) \quad (10.23)$$

in der üblichen Weise ausgewertet werden.

Bei dem beschriebenen Verfahren ist die Reaktionsordnung nach einer der früher behandelten Methoden zu bestimmen.

Nach einem Vorschlag von *Anderson, Haberland* und *Witte* [72] ist die Bestimmung der Reaktionsordnung über den sog. Formfaktor S möglich. Legt man die beiden Wendetangenten in den ansteigenden und abfallenden Teil der Kurve \dot{x} gegen t , dann liefert das Verhältnis ihrer Neigungen einen charakteristischen Wert, der im

wesentlichen nur von der Reaktionsordnung abhängt. Die Kurve \dot{x} gegen t wird zweckmäßigerweise mit Hilfe von Gl. (10.20) ermittelt.

$$S = \frac{\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_1}{\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_2} = -1,322n^{1/2} + 0,742 \quad (10.24)$$

Gl. (10.24) wurde aus einer Vielzahl von digital gewonnenen DTA-Modellkurven im Bereich $0,5 \leq n \leq 3$ abgeleitet und gilt exakt für $k_0 = 10^{12}$.

Die Abweichungen im Gebiet $10^5 \leq k_0 \leq 10^{20}$ sind relativ gering. Eine Anwendung der Formfaktoranalyse auf DTA-Kurven selbst, d. h. $\left(\frac{d\Delta T}{dt}\right)_1 / \left(\frac{d\Delta T}{dt}\right)_2$ ist noch nicht in befriedigender Einfachheit möglich. Von *Kissinger* [67] wurde empirisch aus experimentellen DTA-Kurven eine Beziehung gewonnen, wonach der Formfaktor S proportional dem Quadrat der Reaktionsordnung sein soll. Die Erprobung dieser Beziehung zeigte nur eine geringe Genauigkeit bei der Anwendung für Reaktionsordnungen über 1.

Im Gegensatz zum soeben beschriebenen Auswerteverfahren arbeiten *Coats* und *Redfern* [69] nach einer Integralmethode. Ausgehend von den Gln. (10.22) und (10.23), entstehen die Beziehungen (10.25) und (10.26).

$$\frac{dx}{(c_0 - x)^n} = k_0 \exp(-E_A/RT) dt \quad (10.25)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_0 - x)^n} = g(x) = k_0 \int_0^t \exp(-E_A/RT) dt \quad (10.26)$$

$$= k_0/q \int_0^T \exp(-E_A/RT) dt. \quad (10.27)$$

Der wesentliche Schritt besteht nunmehr in der Behandlung des Exponentialintegrals in Gl. (10.27) durch eine geeignete Näherung. Die Autoren entwickelten eine asymptotische Reihe für dieses Integral, die nach dem zweiten Glied abgebrochen wurde.

$$g(x) = \exp(-E_A/RT) \cdot \frac{k_0 R}{q E_A} T^2 [1 - 2 RT/E_A + \dots] \quad (10.28)$$

Eine Ermittlung der Größe $g(x)$ ist für ganzzahlige Reaktionsordnungen in geschlossener Integration möglich, wobei die einzusetzenden Umsatzwerte x über Gl. (10.21) aus der DTA-Kurve zu gewinnen sind.

$$\lg \frac{g(x)}{T^2} = -E_A/2,3RT + \lg \frac{k_0 R}{q E_A} [1 - 2 RT/E_A]. \quad (10.29)$$

Trägt man die linke Gleichungsseite gegen die reziproke Temperatur auf, dann entstehen bei richtig vorgewählter Reaktionsordnung relativ befriedigende Geraden, da der Ausdruck $[1 - 2 RT/E_A]$ praktisch wenig von 1 verschieden ist. Steigung und Ordinatenabschnitt liefern die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor.

Ein exaktes Verfahren, ausgehend von Gl. (10.26), ist von *Anderson, Besch* und

Haberland [71] vorgeschlagen worden. Diese Methode der vollständigen Exponentialintegrale erfordert nicht viel zusätzlichen Aufwand.

Beispiel

B 10.3

Aufgabenstellung

Bei der Reaktion zwischen p-Chloranilin und Benzolsulfochlorid bildet sich ein Sulfamid schon weit unter Raumtemperatur. Führt man diese Umsetzung in einem Lösungsmittelgemisch aus Dimethylformamid und Aceton bei linearer Aufheizung unter folgenden Bedingungen durch

$$q = 3,5 \text{ K min}^{-1}$$

$$K = 7,8253 \text{ J K}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$T_0 = 198 \text{ K}$$

$$C = 12,407 \text{ J K}^{-1}$$

$$c_0 = 0,7839 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V = 0,005 \text{ dm}^3,$$

erhält man eine DTA-Kurve, die bei ungefähr 203 K beginnt und bei 240 K ein Maximum zeigt (Bild 10.5). Als Meßdaten sind die ΔT -Werte für eine zeitliche Schrittweite Δt von einer Minute in Tabelle 10.2 zusammengestellt [73].

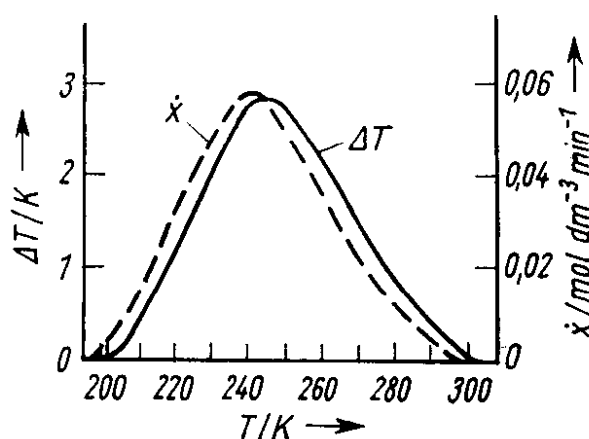


Bild 10.5 Experimentelle ΔT -Kurve für die Reaktion des p-Chloranilins mit Benzolsulfochlorid sowie die nach Gl. (10.20) errechnete Kurve für die Umsatzgeschwindigkeit \dot{x} als Funktion der Momentantemperatur

Lösung

Sofern nicht ausgearbeitete Rechnerprogramme für eine sinnvolle Bildung der ersten Ableitung $d\Delta T/dt$ bzw. der Teilintegrale $a = \int_0^t \Delta T dt$ vorliegen, ist zu empfehlen, die Ableitung als Zentralableitung für jeweils 3 äquidistante Stützstellen zu ermitteln

$$\left(\frac{d\Delta T}{dt}\right)_{t_2} = \frac{\Delta T_3 - \Delta T_1}{t_3 - t_1} \quad (10.30)$$

und das Integral a durch eine Trapezformel schrittweise aufzubauen:

$$\int_1^{t_2} \Delta T dt = \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{2} \Delta t. \quad (10.31)$$

Tabelle 10.2

DTA-Kurvenauswertung für die Umsetzung von p-Chloranilin mit Benzolsulfochlorid für $T_0 = 198 \text{ K}$; $q = 3,5 \text{ K min}^{-1}$; $K = 7,8253 \text{ J K}^{-1} \text{ min}^{-1}$; $C = 12,407 \text{ J K}^{-1}$; $V = 0,005 \text{ dm}^3$; $c_0 = 0,7839 \text{ mol dm}^{-3}$; $\Delta t = 1 \text{ min}$

t/min	T/K	$\Delta T/\text{K}$	$a/\text{K min}$	$\frac{d\Delta T}{dt}/\text{K min}^{-1}$
0	198	0	0	
1	201,5	0,0500	0,025 0	0,072 70
2	205	0,145 4	0,122 7	0,126 50
3	208,4	0,303 0	0,346 9	0,187 90
4	212	0,521 2	0,759 0	0,236 75
5	215,5	0,776 5	1,407 9	0,274 70
6	219	1,070 6	2,331 4	0,305 90
7	222,5	1,388 3	3,560 9	0,317 65
8	226	1,705 9	5,108 0	0,292 25
9	229,5	1,972 8	6,947 3	0,278 60
10	233	2,263 1	9,065 3	0,263 50
11	236,5	2,499 8	11,446 7	0,235 00
12	240	2,733 1	14,063 2	0,172 20
13	243,5	2,844 2	16,851 8	0,028 60
14	247	2,790 3	19,669 1	−0,064 80
15	250,5	2,714 6	22,421 5	−0,142 65
16	254	2,505 0	25,031 3	−0,189 00
17	257,5	2,336 6	27,452 1	−0,189 45
18	261	2,126 1	29,683 5	−0,210 50
19	264,5	1,915 6	31,704 3	−0,237 50
20	268	1,651 1	33,487 7	−0,250 20
21	271,5	1,415 2	35,020 8	−0,240 55
22	275	1,170 0	36,313 4	−0,227 60
23	278,5	0,960 0	37,378 4	−0,195 00
24	282	0,780 0	38,248 4	−0,180 00
25	285,5	0,600 0	38,938 4	−0,170 00
26	289	0,440 0	39,458 4	−0,153 50
27	292,5	0,293 0	39,824 9	−0,132 00
28	296	0,176 0	40,059 4	−0,107 50
29	299,5	0,078 0	40,186 4	−0,073 50
30	303	0,029 0	40,239 9	−0,039 00
31	306,5	0	40,254 4	

Wegen der experimentellen Fehlereinflüsse wird die DTA-Kurve bezüglich des Reaktionsumsatzes x und der Umsatzgeschwindigkeit dx/dt nur im Bereich von etwa 20—80 % der Ausgangskonzentration ausgewertet. Die Spalten 6—9 in der Tabelle 10.2 für die Auswertung nach *Borchardt* und *Daniels* gewinnt man durch Anwendung der Gleichungen (10.20) bis (10.22). In Bild 10.5 ist der Verlauf der Umsatzgeschwindigkeit gestrichelt eingezeichnet. Will man die Aktivierungsparameter nicht durch Variation der Reaktionsordnung in der grafischen Darstellung $\lg k$ gegen $1/T$ nach Gl. (10.23) bestimmen, ist die Formfaktoranalyse heranzuziehen. Aus den Wendetangenten in Bild 10.5 bzw. aus der numerischen Ableitung der Spalte 5 in Tabelle 10.2 ergibt sich ein Formfaktor S zu $-1,23$ und aus Gl. (10.24)

$$S = -1,322 n^{1/2} + 0,742 = -1,23$$

$$n = (1,972/1,322)^2 = 2,2 \approx 2,0.$$

$\frac{dx}{dt}/\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	$(c - x)/\text{mol dm}^{-3}$	$k/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$\lg k$	$T^{-1}/\text{K}^{-1} 10^{-3}$
---	------------------------------	---	---------	--------------------------------

0,047 02	0,5877	0,136 1	—0,866	3,457
0,052 21	0,5375	0,180 7	—0,743	4,292
0,055 94	0,4838	0,239 0	—0,622	4,228
0,058 54	0,4257	0,323 0	—0,491	4,167
0,056 27	0,3679	0,415 7	—0,381	4,107
0,052 34	0,3147	0,528 4	—0,277	4,049
0,048 46	0,2635	0,697 9	—0,156	3,992
0,042 95	0,2191	0,894 6	—0,048	3,937

Die für $n = 2$ erhaltenen k -Werte sind in der Spalte 8 eingetragen.
 Aus Bild 10.6 bzw. nach einer Regression erhält man die Werte

$$k_0 = 2,3 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}, E_A = 36,83 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Aus dem vollständigen Integral von Null bis Unendlich ergibt sich nach Multiplikation mit den Wärmeübertragungskoeffizienten K und Division durch die eingesetzte Molmenge die molare Reaktionsenthalpie: $\Delta^R H = -80,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Bemerkungen:

Beim Verfahren von *Coats* und *Redfern* ermittelt man die Reaktionsordnung über den Formfaktor S oder legt sie versuchsweise fest. Dann bildet man unter Verwendung der Spalte 7 in Tabelle 10.2 die Integrale bis zum aktuellen Umsatz x .

$$\text{Für } n = 1 \quad g(x) = \int_0^x \frac{dx}{c_0 - x} = -\ln(c_0 - x)/c_0 \quad (10.32)$$

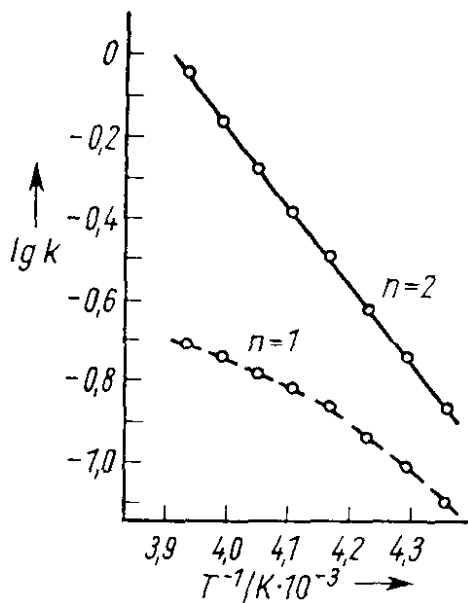


Bild 10.6 Ergebnisse der kinetischen Auswertung der DTA-Kurve für die Reaktion des p-Chloranilins mit Benzolsulfochlorid nach *Borchardt* und *Daniels* unter Annahme von verschiedenen Reaktionsordnungen

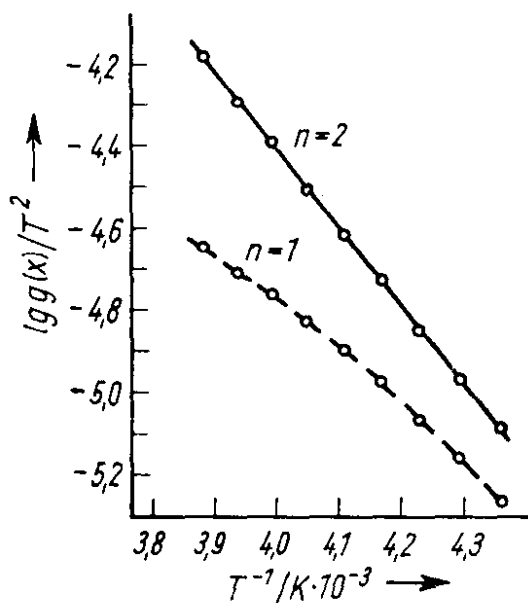


Bild 10.7 Ergebnisse der kinetischen Auswertung nach *Coats* und *Redfern* für die Reaktion des p-Chloranilins mit Benzolsulfochlorid

$$n \neq 1 \quad g(x) = \int_0^x \frac{dx}{(c_0 - x)^n} = -(1-n)^{-1} [(c_0 - x)^{1-n} - c_0^{1-n}] \quad (10.33).$$

Entsprechend der jeweiligen Integration bis zur Temperatur T können aus der grafischen Auftragung $\lg g(x)/T^2$ gegen $1/T$ nach Bild 10.7 zuerst die Aktivierungsenergie und danach der Frequenzfaktor ermittelt werden:

$$E_A = 36,53 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad k_0 = 2,9 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Die Reaktionsenthalpie ist wie vorher aus dem vollständigen Umsatz x nach Gl. (10.18) mit Hilfe der Spalte 4 in der Tabelle 10.2 abzuleiten. Die Tabelle 10.3 enthält die zu beachtenden Zwischenergebnisse. Gegenüber einer falsch gewählten Reaktionsordnung ist das Verfahren ausreichend empfindlich. Für beide Auswertungsverfahren kann die Reaktionsordnung $n = 1$ ausgeschlossen werden.

Tabelle 10.3

DTA-Kurvenauswertung nach *Coats* und *Redfern* für die Umsetzung von p-Chloranilin mit Benzolsulfochlorid für $T_0 = 198 \text{ K}$; $q = 3,5 \text{ K min}^{-1}$; $K = 7,8253 \text{ J/K min}$; $C = 12,407 \text{ J/K}$; $V = 0,005 \text{ dm}^3$; $c_0 = 0,7839 \text{ mol dm}^{-3}$; $\Delta t = 1 \text{ min}$

Die Spalten 3, 4 und 7 aus Tabelle 10.2 sind sinngemäß mitverwendet worden

t/min	T/K	für $n = 1$		für $n = 2$		$T^{-1}/\text{K}^{-1} \cdot 10^{-3}$
		$g(x)$	$\lg \frac{g(x)}{T^2}$	$g(x)$	$\lg \frac{g(x)}{T^2}$	
9	229,5	0,2881	-5,262	0,4259	-5,092	4,357
10	233	0,3774	-5,158	0,5848	-4,968	4,292
11	236,5	0,4826	-5,064	0,7913	-4,849	4,228
12	240	0,6105	-4,975	1,0734	-4,730	4,167
13	243,5	0,7565	-4,894	1,4425	-4,614	4,107
14	247	0,9127	-4,825	1,9020	-4,506	4,049
15	250,5	1,0902	-4,760	2,5194	-4,396	3,992
16	254	1,2748	-4,704	3,2885	-4,293	3,937
17	257,5	1,4870	-4,649	4,3677	-4,181	3,883

Aufgaben

A 10.3

Für die Reaktion zwischen m-Chloranilin und Benzolsulfochlorid in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel erhält man bei einer Schrittweite von $\Delta t = 1 \text{ min}$ folgende Daten [73]

$$K = 10,642 \text{ J K}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$C = 14,436 \text{ J K}^{-1}$$

$$q = 3,58 \text{ K min}^{-1}$$

$$T_0 = 212 \text{ K}$$

$$V = 0,005 \text{ dm}^3$$

$$c_0 = 0,7839 \text{ mol dm}^{-3}$$

Daten

Die Reihe der ΔT -Werte in Kelvin lautet:

0,0	0,540	1,540	2,305	1,340	0,458	0,063
0,060	0,708	1,785	2,205	1,120	0,343	0,0
0,144	0,897	1,979	2,052	0,920	0,248	
0,254	1,094	2,147	1,887	0,722	0,162	
0,381	1,300	2,252	1,641	0,585	0,105	

Frage: Wie groß sind die Werte von $\Delta^{\text{R}}H$, S , n , k_0 , E_A , wenn für die Reaktion eine ganzzahlige Ordnung erwartet wird?

A 10.4

Für die Zersetzung von Benzoldiazoniumchlorid in Anwesenheit von HCl erhält man bei einer Schrittweite Δt von 1,5 min folgende Daten [65]:

$$K = 14,06 \text{ J K}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$C = 52,47 \text{ J K}^{-1}$$

$$q = 0,95 \text{ K min}^{-1}$$

$$T_0 = 305,5 \text{ K}$$

$$V = 0,01 \text{ dm}^3$$

$$c_0 = 0,27 \text{ mol dm}^{-3}$$

Daten

Die Reihe der ΔT -Werte in Kelvin lautet:

0,0	0,171	0,629	1,228	1,448	0,811	0,178	0,0
0,004	0,271	0,781	1,362	1,406	0,636	0,091	
0,034	0,366	0,945	1,460	1,250	0,455	0,036	
0,095	0,495	1,097	1,507	1,027	0,327	0,012	

Frage: Wie groß sind die Werte von $\Delta^R H$, S , n , k_0 , E_A , wenn für die Reaktion eine ganzzahlige Ordnung erwartet wird?

11. Lösungen der Aufgaben

Abschnitt 1.

A 1.1 c_{red} 0,879 0,833 0,754 0,670 0,387 0,346

$n = 1$ (pseudoerster Ordnung)

$k' = 6,375 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

$k = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3/\text{mol min}$

$x_1 = 0,053, U_1 = 0,038$

A 1.2 $c_{\text{red,E}}$ 0,945 0,896 0,857 0,834

$c_{\text{red,W}}$ 0,340 0,291 0,252 0,229

$n_E = 1, n_W = 1, n_{\text{ges.}} = 2$

$k = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol min}$

$U_{\text{sh}} = 0,337$

A 1.3 $n = 1, k = 0,0011 \text{ s}^{-1}$

$n_{\text{Na}(0)} = 0,0022 \text{ mol}, (\dot{n})_0 = 2,42 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$

A 1.4 $k = 0,01 \text{ s}^{-1}$

A 1.5 $n = 1, k = 3,325 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

$p \approx 3,9 \text{ Pa} \approx 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$

Im Niederdruckbereich sollte die wahre Reaktionsordnung gleich 2 sein.

A 1.6 c_{red} 0,851 0,726 0,617 0,532 0,452 0,388 0,329

$k/10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 8,06 8,005 8,05 7,89 7,34 7,89 7,94

$n = 1, k = 7,968 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

$t_{1/2} = 88 \text{ min}, t_{3/4} = 36,16 \text{ min}$

$k = 7,877 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}, k = 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

A 1.7 $3,31 \cdot 10^8 \text{ a}$

A 1.8 $t_{0,75} = 3500 \text{ s}^{-1}, t_{0,5} = 9300 \text{ s}^{-1}, n = 1,5$

$k = 2,25 \cdot 10^{-4} (\text{dm}^3/\text{mol}^{1/2} \text{ s}^{-1})$

A 1.9 $t_{1/2} = 1800 \text{ s}, t_{1/4} = 5200 \text{ s}, n = 2 \quad k = 0,011 \text{ dm}^3/\text{mol s}$

A 1.10 $k = 0,01 \text{ dm}^3/\text{mol min}$

A 1.11 $n = 2, k = 0,082 \text{ dm}^3/\text{mol s}, t_{1/2} = 242,7 \text{ s}, t_{9/10} = 27 \text{ s}$

A 1.12 $k_{\text{unkorr.}} = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3/\text{mol s}$

$k_{\text{korr.}} = 1,44 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3/\text{mol s}$

A 1.13 $k = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{mol s}$

$c_{\text{OH}^-}(t_{\text{NE}(1/2)}) = 0,003 \text{ mol/dm}^3$

$$t_{\text{OH}^-(1/2)} = 17900 \text{ s}$$

A 1.14 $t_{0,02} = 391 \text{ min}$, $t'_{0,02} = 61,3 \text{ min}$

A 1.15 $n = 2$, $k = (9,07 \pm 0,13) \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{mol s}$
 $t_{0,001} = 610 \text{ s}$

A 1.16 $n = 2$ (pseudo-3.-Ordnung), $t_{1/2} = 14,5 \text{ h}$; $6,8 \text{ h}$; $5,2 \text{ h}$
 $k_1 = 2,9 \cdot 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol}^2 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1,6 \cdot 10^7 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

A 1.17 $K_c = 0,276$, $k_1 = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_{-1} = 1,22 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
 $t_{\infty (0,001)} = 349 \text{ min}$

A 1.18 $k_1 = k_{-1} = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

A 1.19 $n = 1$, $k/\text{s}^{-1} = 3,63 \cdot 10^{-3}$; $5,83 \cdot 10^{-3}$; $10,7 \cdot 10^{-3}$
 $E_A = 185,8 \text{ kJ/mol FU}$
 $\Delta H^\ddagger = 102,95 \text{ kJ/mol FU}$
 $\Delta S^\ddagger = 19 \text{ J/(mol FU) K}$

A 1.20 $n = 2$, $k = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol min}$, $t_{1/2} = 98 \text{ min}$

A 1.21

T/K	518,15	528,15	538,15	548,15
$k/10^{-5} \text{ s}^{-1}$	1,39	2,87	5,42	12,8

 $E_A = (105 \pm 5) \text{ kJ/mol FU}$
 $\Delta H^\ddagger = 167,7 \text{ kJ/mol FU}$
 $\Delta S^\ddagger = 93 \text{ J/(mol FU) K}$

A 1.22 $k = 8,74 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

A 1.23 $t_{3/4}/t_{1/2} = 142 \text{ min}/413 \text{ min} = 0,344$ $n = 2$
 $k = 0,0234 \text{ dm}^3/\text{mol min}$

A 1.24 1. $n = 2$, $t_{1/2} = 150 \text{ min}$, $t_{3/4} = 57,3 \text{ min}$
 $k = 0,083 \text{ dm}^3/\text{mol min}$
 2. $n = 2$, $t_{1/2} = 87,2 \text{ min}$, $t_{3/4} = 38,9 \text{ min}$
 $k = 0,087 \text{ dm}^3/\text{mol min}$

A 1.25 $k = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3/\text{mol s}$

A 1.26 1. 1:3,0 $k' = 5,75 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
 1:3,5 $k' = 8,02 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
 1:5,0 $k' = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
 $n = 3$, $k = 0,025 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
 2. 1:2,5 $k' = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
 1:3,5 $k' = 4,84 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
 1:5,0 $k' = 2,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
 $n = 3$, $k = 0,0124 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

A 1.27 $t_{1/2}/t_{1/4} = 4,8 \text{ min}/24 \text{ min} = 0,2$, $n = 3$
 $k = 0,533 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

A 1.28 $t_{3/4}/t_{1/2} = 19850 \text{ min}/46960 \text{ min} = 0,423$, $n = 1$
 $k = (1,445 \pm 0,037) \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1} = 2,41 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

A 1.29 $c_{\text{H}^+}/\text{mol dm}^{-3}$ 0,81 0,636 0,446

$k/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 0,214 0,20 0,15
 $k = 0,336 \text{ dm}^6/\text{mol}^2 \text{ min}$, $t_{0,25} = 150 \text{ min}$

- A 1.30** $t_{3/4}/t_{1/2} = 1060 \text{ min}/2700 \text{ min} = 0,3926$, $n = 1,5$
 $k = 0,64 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3/2 \text{ mol}^{-1/2} \text{ min}^{-1}$
für $n = 1:k = 3,02 \cdot 10^{-4} (\pm 16 \%) \text{ min}^{-1}$

Abschnitt 2.

- A 2.1** $n = 1$, $k = 0,0094 \text{ min}^{-1}$, $k' = 0,0088 \text{ min}^{-1}$, $t = 1309 \text{ min}$

A 2.2	A 2.2/1	A 2.2/2
$10^3 k/\text{min}^{-1}$	5,03	3,16
$t_{\alpha=0^\circ}/\text{min}$	276	390
$t_{1/2}/\text{min}$	138	215
$\alpha_{1/2}/\text{grad}$	+8,37	+14,0

$$1 \text{ grad} = 17,45 \text{ mrad}$$

- A 2.3** $k = (4,44 \pm 0,21) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $r_k = 0,9955$
 $U_{\text{th}} = 0,617$

- A 2.4** $n = 1$, $k = 0,0013 \text{ s}^{-1}$

- A 2.5** $n = 1$, $k = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $t_{1/2} = 0,714 \text{ h}$

- A 2.6** $n = 1,5$ $k = 0,02 (\text{dm}^3/\text{mol})^{1/2} \text{ s}^{-1}$

- A 2.7** $n = 2$, $k = 0,49 \text{ dm}^3/\text{mol min}$

- A 2.8** $n = 2$, $k = 6,09 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{mol min}$, $t_{1/2} = 165 \text{ min}$

- A 2.9** $n = 2$, $k = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3/\text{mol s}$

$$c_0 = 12,8 \text{ mol/dm}^3$$

c_{red}	0,898	0,81	0,64	0,428	0,268	0,222	0,214
------------------	-------	------	------	-------	-------	-------	-------

- A 2.10** $n = 1$ 10 Vol.-% H_2O : $k = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
20 Vol.-% H_2O : $k = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
30 Vol.-% H_2O : $k = 5,77 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

- A 2.11** $n = 2$, $k = 7 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol s}$

- A 2.12** $n = 2$, $k = 3,88 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3/\text{mol s}$, $t_{1/2} = 86 \text{ min}$

- A 2.13** $k' = 3,54 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k = 2,73 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

- A 2.14** $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_{-1} = 9,77 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

- A 2.15** $k_1 + k_{-1} = 5,13 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $K_c = 0,575$
 $k_1 = 1,873 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_{-1} = 3,26 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

- A 2.16** $K_p = 9,87 \cdot 10^{-4} \text{ kPa}^{-1}$, $K_c = 363,6 \text{ dm}^3/\text{mol}$
 $k_1 = 6,91 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3/\text{mol s}$, $k_{-1} = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

- A 2.17** $k_1 = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol min}$, $k_{-1} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
 $K_c = 0,14 \text{ dm}^3/\text{mol}$

- A 2.18** $c_{\text{Kat}} = 0,2 \text{ mol/dm}^3$, $k_1 = 6,65 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3/\text{mol min}$, $k_{-1} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
 $c_{\text{Kat}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $k_1 = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3/\text{mol min}$, $k_{-1} = 2,13 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
für $n = 3:k_1 = (0,43 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ dm}^6/\text{mol}^2 \text{ min}$
 $k_{-1} = (3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{mol min}$
Linearität fraglich!

A 2.19 $k_2 = 6,23 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3/\text{mol s}$

Abschnitt 3.

A 3.1 $k_1 = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $\kappa = 0,7375$
 $c_{2(\text{red})\text{max}} = 0,422$, $t_{\text{max}} = 145 \text{ min}$, $\tau_{\text{max}} = 1,16$

A 3.2 1622 a

A 3.3 $c_{2(\text{red})\text{max}} = 0,8845$, $\tau_{\text{max}} = 3,463$, $t_{\text{max}} = 24,05 \text{ d}$
 $t = 10 \text{ d}$, $c_{1(\text{red})} = 0,237$, $c_{2(\text{red})} = 0,688$ $c_{3(\text{red})} = 0,075$

A 3.4 $\tau_{\text{max}} = 1,41$, $t_{\text{max}} = 108,5 \text{ min}$, $c_{2(\text{red})\text{max}} = 0,507$
 $c_{1(\text{red})} = 0,244$, $c_{3(\text{red})} = 0,269$

A 3.5 $k_1' = 0,3 \text{ h}$, $k_1 = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3/\text{mol s}$
 $c_{3(\text{red})\text{max}} = 0,0806$, $t_{\text{max}} = 9,13 \text{ h}$
 $c_{1(\text{red})}, t_{\text{max}} = 0,065$, $k_2 = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

A 3.6 $k_1 = 3,65 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $\kappa' = 0,092$
 $\kappa_2 = 0,103$, $\kappa_3 = 0,0058$

A 3.7 $\tau_{\text{max}} = 1,45$, $\kappa = 0,45$, $c_{1(\text{red})} = 0,135$, $c_{2(\text{red})} = 0,493$

A 3.8 $k_1' = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $k_1 = 7 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol min}$
 $k_2 = 0,021 \text{ dm}^3/\text{mol min}$, $t_{0,00001} = 658 \text{ min}$

A 3.9 0,424 0,516

A 3.10 $k_1 c_{\text{H}_2\text{O}} = 2,96 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, $k_2 c_{\text{H}_2\text{O}} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$
 $c_{2(\text{red})\text{max}} = 0,5$, $t_{\text{max}} = 468,3 \text{ h}$

A 3.11 $V = 0,2025 \text{ dm}^3$, $c_{1(0)} = 4,94 \text{ mol/dm}^3$, $c_{2(0)} = 14,81 \text{ mol/dm}^3$
 $\gamma = 3$, $\kappa = 0,075$, $k_1 = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{mol min}$
 $k_2 = 9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3/\text{mol min}$

A 3.12 $k_1 = 3,21 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1,373 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
 $\alpha = 0,433$, $\beta = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

A 3.13 $t_{1/2} = 785,4 \text{ s}$, $x_{37,5 \text{ min}} = 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

A 3.14 $k' = 5,88 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
 $k_{\text{R}} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3/\text{mol s}$, $k_{\text{Hd}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3/\text{mol s}$

A 3.15 $t_{1/2}/t_{1/10} = 0,292$, $n = 1$
 $k_1 = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

A 3.16 $t_{1/2}/t_{1/10} = 74,1 \text{ min}/132 \text{ min} = 0,561$, $n = 0$
 $c_{1(0)} = 14,03 \text{ mol/dm}^3$
 $k_1 = 11,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ s}$
 $k_2 = 5,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ s}$

A 3.17 1 h: 25,043 kPa, ∞ : 36,072 kPa

A 3.18 $t_{3/4} = 11 \text{ min}$, $t_{1/2} = 27,1 \text{ min}$, $t_{1/4} = 48 \text{ min}$, $t_{1/10} = 76,8 \text{ min}$
 $k_{\text{ortho}} = 0,0154 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{para}} = 0,0102 \text{ min}^{-1}$

A 3.19 $\kappa = 1,207$, $s_0 = 0,147$, $s(\bar{x}) = 0,1378$

- A 3.20** $k'_M = (1,33 + 0,0155) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
 $k_M = 5,332 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol min}$, $\kappa = 0,223$
 $k_{Pe} = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol min}$
- A 3.21** $E_{A,2} = 113708 \text{ J/mol FU}$ $k_2 = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}$
 $c_{1(\text{red})} = 0,9856$
- A 3.22** 202 d 79 d 69,5 d
- A 3.23** $k_1 = 0,02375 \text{ dm}^3/\text{mol min}$
 $k_{-1} = 0,001485 \text{ dm}^3/\text{mol min}$, $K_c = 16$
 $U_{\text{max}} = U_{\infty} = 0,8$, $t_{0,5} = 40$, min, $t_{0,75} = 60,6$ min
- A 3.24** $k_1 = 0,00293 \text{ dm}^3/\text{mol min}$, $k_{-1} = 0,00574 \text{ dm}^3/\text{mol min}$
 $K_c = 5,1$
- A 3.25** $x_i/x_{i(0)} = c_i/c_{i(0)}$, $K_c = 0,0193$
 $k_1 = 0,0027 \text{ min}^{-1}$, $k_{-1} = 0,14 \text{ min}^{-1}$, $c_{1(0)} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$
- A 3.26** $c_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \text{ mol/dm}^3$, $x_{\infty} = 0,211$, $K_c = 0,00432$
 $P = 0,219$, $Q = -0,211$, $x_u = -0,430$
 $k_1' = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3/\text{mol min}$, $k_1 = 3,66 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^6/\text{mol}^2 \text{ min}$
 $k'_{-1} = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{mol min}$, $k_{-1} = 8,39 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^6/\text{mol}^2 \text{ min}$
- A 3.27**
- | | 1. | 2. |
|--|--------|---------|
| x_{∞} | 0,320 | 0,493 |
| $ct_{3/4}/\text{mol dm}^{-3}$ | 0,56 | |
| Q | -0,406 | 1,14415 |
| $x_u/\text{mol dm}^{-3}$ | -1,27 | 2,396 |
| $k_1/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | 0,0089 | 0,0235 |
| $k_{-1}/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | 0,021 | 0,00995 |
- A 3.28** $K_c = 0,95$, $k_1 = (1,93 \pm 0,038) \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{mol min}$
 $k_{-1} = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{mol min}$
Der erste Punkt ist offensichtlich ungenau, die Standardabweichungen unterscheiden sich nicht.
- A 3.29** $k_{-1} = 0,074 \text{ dm}^3/\text{mol s}$, $K_c = 0,0676$
- A 3.30** $K'_c = 2,68$, $k_1 = 0,0938 \text{ min}^{-1}$, $k'_{-1} = 0,035 \text{ min}^{-1}$
- A 3.31** Initiatorexponent 0,5 (Idealkinetik)
 $\kappa_I = 0,0075$, $\kappa_M = 1 \cdot 10^{-5}$
- A 3.32** $\kappa_{LM} = 9 \cdot 10^{-4}$, $\kappa_M = 8 \cdot 10^{-5}$
d. h. auf 1100 Wachstumsschritte ein Übertragungsschritt zum Lösungsmittel, auf 12500 Wachstumsschritte ein Übertragungsschritt zum Monomeren.
- A 3.33** $\kappa_M = 1,8 \cdot 10^{-4}$
- A 3.34** $v_{\text{start}} = 4,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3 \text{ s}$, $f = 0,63$, $M_n = 224000 \text{ g/mol}$
- A 3.35** 1. $\kappa_{\ddot{U},t}$ - Butylmercaptan = 3,6, $\kappa_{\ddot{U},3}$ - Etoxyprop. merc. = 14,5
2. $\kappa_{\ddot{U},t}$ - BMC = 3,6, $\kappa_{\ddot{U},3}$ - EtOPMC = 21,0
- A 3.36** $n_I = 1$, Abbruch nicht bimolekular

Abschnitt 4.

A 4.1 $c_{1(\text{red})} = c_{1(\text{red})\infty} + (1 - c_{1(\text{red})\infty}) \exp(-1 - \kappa_{-1})$

$c_{2(\text{red})} = c_{2(\text{red})\infty} + (\gamma - c_{2(\text{red})\infty}) \exp(-1 - \kappa_{-1})$

A 4.2 $c_{1(\text{red})} = 0,2575$ $c_1 = 0,3813 \text{ mol/dm}^3$

$c_{2(\text{red})} = 0,0736$ $c_2 = 0,1104 \text{ mol/dm}^3$

$c_{3(\text{red})} = 0,6689$ $c_3 = 1,0083 \text{ mol/dm}^3$

A 4.3 $c_{1(\text{red})} = 0,09$ $c_{3(\text{red})} = 0,615$

$c_{2(\text{red})} = 0,09$ $c_{4(\text{red})} = 0,205$

A 4.4 $c_{2(\text{red})}$ wird nach 53,4 s null. Das Prinzip des quasistationären Zustands ergibt für diese Zeit $t_{2(\text{red})} = 0,246$.

$t = 27,3 \text{ min}$, $c_{1(\text{red})} = 0,027$ $c_{3(\text{red})} = 0,993$

$c_{2(\text{red})} = -0,016$ $c_{4(\text{red})} = 0,496$

Die Konzentrations-Zeit-Kurve der Komponente 2 besitzt bei 53,4 s einen Nulldurchgang und nähert sich asymptotisch an die t -Achse. Physikalisch muß aber ein Knickpunkt auftreten.

A 4.5 A 4.2 $c_{1(\text{red})} = 0,325$ $c_{2(\text{red})} = 0,081$

A 4.4 $c_{1(\text{red})} = 0,01$ $c_{2(\text{red})} = 0,0028$

A 4.6 $c_{1(\text{red})} = 0,774$, $c_{2(\text{red})} = 0,038$, $c_{2(\text{red})} = 0,188$

Abschnitt 5.

A 5.1 $k_1 = 13,05 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 1,51 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

In [44] werden

$k_1 = 13,78 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 1,462 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

angegeben, die hier über eine sehr spezielle Auswertung erhalten wurden.

A 5.2 $k_1 = 0,19 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $k_2 = 0,203 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Die Reaktionen sind jeweils 2. Ordnung.

Beim Versuch, die Meßdaten nach der 3. Ordnung auszuwerten, werden deutliche Abweichungen vom linearen Verlauf erhalten.

Ergebnisse in [43]: $k_1 = 0,2184 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$,

$k_2 = 0,2514 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Abschnitt 6.

A 6.1 Der Funktion $y = \exp(kt)$ entspricht die Differentialgleichung $\dot{y} = ky$ mit $y(0) = y_0$ (Bild 6.19).

A 6.2 Der Funktion $y = \exp(-kt)$ entspricht die Differentialgleichung $\dot{y} = -ky$ mit $y(0) = y_0$ (Bild 6.20).

A 6.3 a) Koppelplan Bild 6.21

b) $x = \cos(kt)$, $y = \sin(kt)$

c) Es erscheint ein Einheitskreis, der mit einer Umlaufzeit von $2\pi/k$ entsteht.

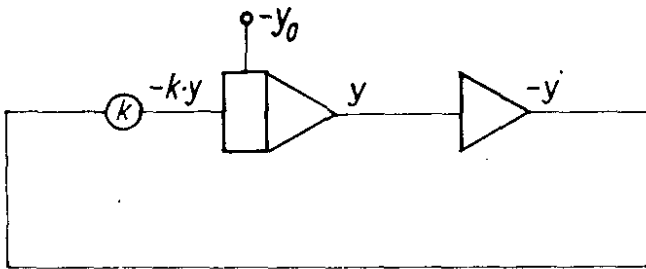


Bild 6.19 Koppelplan zu A 6.1

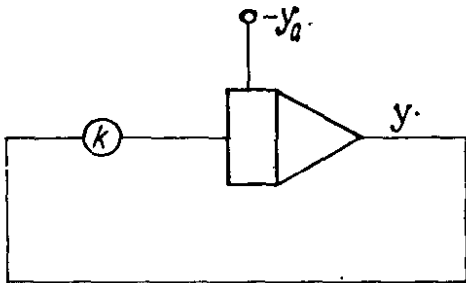


Bild 6.20 Koppelplan zu A 6.2

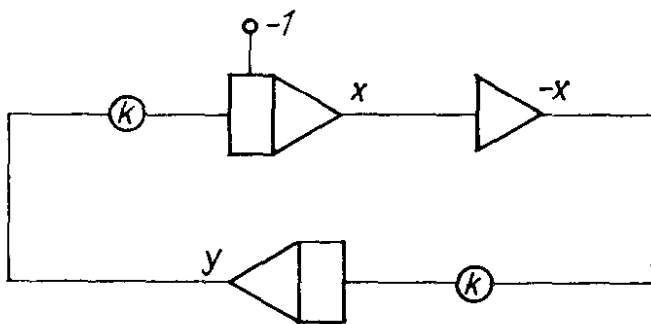


Bild 6.21 Koppelplan zu A 6.3

A 6.4 Zweimalige Differentiation ergibt $\ddot{y} = 2a$. Mit den Anfangsbedingungen $[y''(0) = b; y'(0) = c]$ erhält man nach zweimaliger Integration die gesuchte Funktion, Koppelplan Bild 6.22.

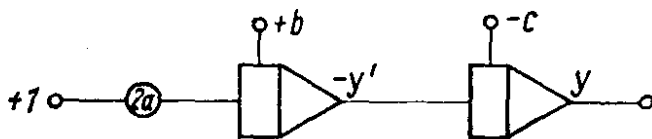


Bild 6.22 Koppelplan zu A 6.4

A 6.5 $M_t = 1/360$, $M = 100 \text{ ME dm}^3/\text{mol}$
 $k_1 = N_1 M_t M_c = 47 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol s}$
 $k_2 = N_2 M_t = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

A 6.6 $M_1 = C_A/c_A = 1 \text{ ME dm}^3/\text{mol}$
 $M_2 = C_B/c_B = 100 \text{ ME dm}^3/\text{mol}$
 $M_t = 3,2$, $N_1 = 1,56 \text{ s}^{-1}$, $N_2 = 10 \text{ s}^{-1}$

A 6.7 $M_c = 1 \text{ ME dm}^3/\text{mol}$, $M_t = 1$
 Normierung schon durch reduzierte Größen

A 6.8 $t_{\max} = 10$, $t_{1/2} = 3000 \text{ d}$
 $M_t = 3,8 \cdot 10^{-8} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ s/d}$, $N = 0,699 \text{ s}^{-1}$
 Koppelplan Bild 6.23

A 6.9 $t_{3/4} = 100 \text{ min}$; Koppelplan Bild 6.24

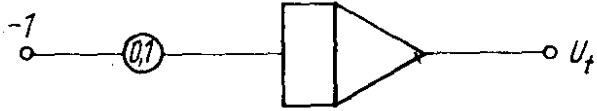
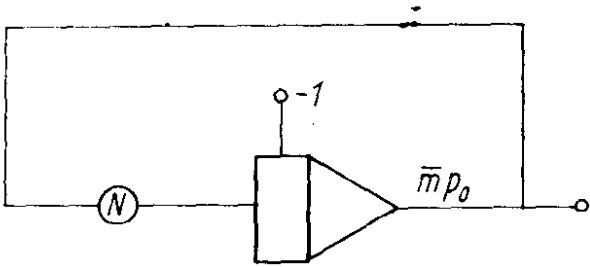


Bild 6.23 Koppelplan zu A 6.8

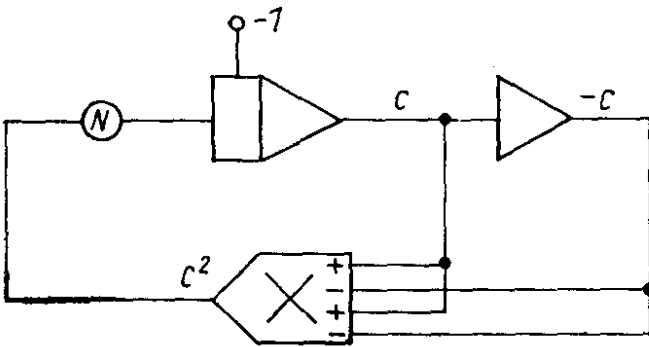


Bild 6.24 Koppelplan zu A 6.9

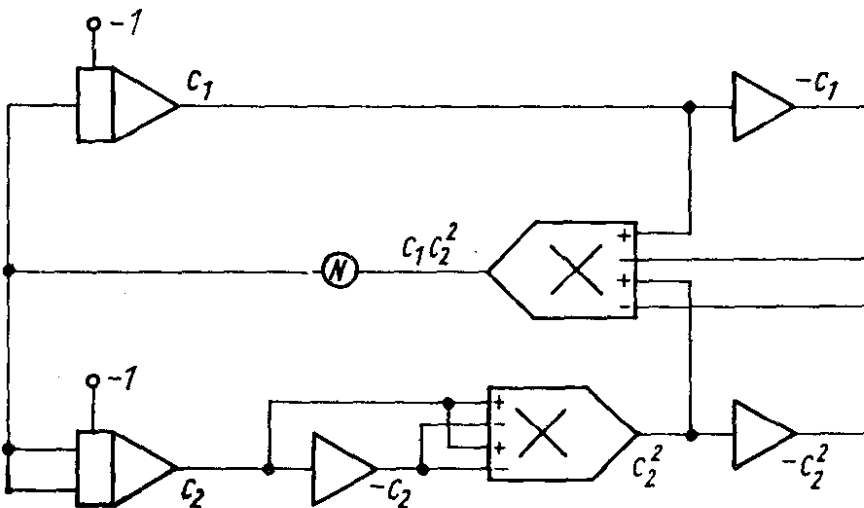


Bild 6.25
Koppelplan zu A 6.10

- A 6.10** A_1 kann sich nicht zu 90 % umsetzen
 $t_{2(0,1)} = 4083,3 \text{ min}$; Koppelplan Bild 6.25
- A 6.11** $t_{\max} = 163 \text{ min}$, $m_{\max} = 480 \text{ kg}$ Benzylchlorid,
 um etwa 1 %
- A 6.12** $t_{\alpha(\max)} = 22,3 \text{ s}$, $c_{\alpha(\max)} = 0,023 \text{ mol/dm}^3$
 $l_R = 22,2 \text{ m}$, $d_R = 1,77 \text{ cm}$
 $t_{98\%} = 185 \text{ s}$, $l_R = 185 \text{ m}$, $d_R = 1,15 \text{ cm}$
- A 6.13** a) Schalter öffnen, Anfangswert aufgeben!
 $t_{0,1} = 1150 \text{ s} = 19,2 \text{ min}$
 Verkürzung um $140 \text{ s} = 11 \%$

b) Die Bildung des Folgeproduktes wird zurückgedrängt, da die SO_3 -Konzentration am Reaktionsbeginn wesentlich niedriger ist.

- A 6.14** a) $T_{\max} = 321,15 \text{ K}$, $T_{(95\%)} = 317,15 \text{ K}$, $l = 266 \text{ m}$
 b) $T_0 = 313,45 \text{ K}$, $t_V = 183 \text{ s}$ (Verkürzung um 31 %)

Beispiel 6.5 a) $\tau = 3,6 \text{ s}$, $MI = \frac{\tau}{t} = 0,02035 \text{ s/min}$, $t = 177 \text{ min}$

b) $C_{3 \max} = 0,11 \text{ ME}$, $\tau = 2,25 \text{ s}$
 $c_{3 \max} = 0,124 \text{ mol dm}^{-3}$, $t = 110,6 \text{ min}$

Abschnitt 7.

A 7.1 Es entsteht das in Bild 7.5 verkleinert angegebene Nomogramm.

A 7.2 T/K	296,15	299,15	303,15	306,15	309,15	313,15	316,15
$k \cdot 10^3/\text{min}$	1,32	1,76	2,81	3,26	4,76	6,51	7,50

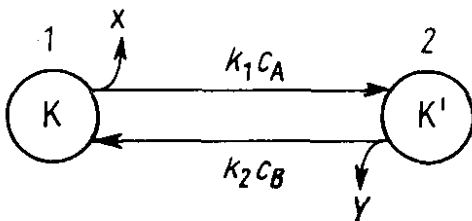
A 7.3 $T/\text{K} = 333,15$, $K_c = 4,03$, $k_1 = 7,69 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
 $k_{-1} = 1,91 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
 $T/\text{K} = 353,15$, $K_c = 6,28$, $k_1 = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
 $k_{-1} = 1,69 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

A 7.4 $k_1 = 2,84 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $k_{-1} = 2,53 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$,
 $K = 72,7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

A 7.5 $t_{1/4} = 34 \text{ min}$, $t_{1/3} = 50 \text{ min}$, $t_{1/2} = 96 \text{ min}$

Abschnitt 8.

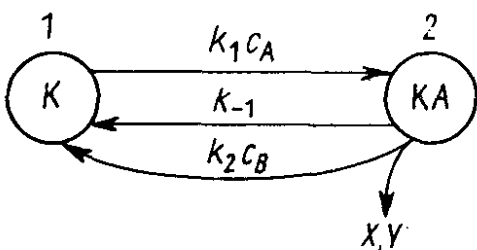
A 8.1



$$D_1 = k_2 c_B; D_2 = k_1 c_A$$

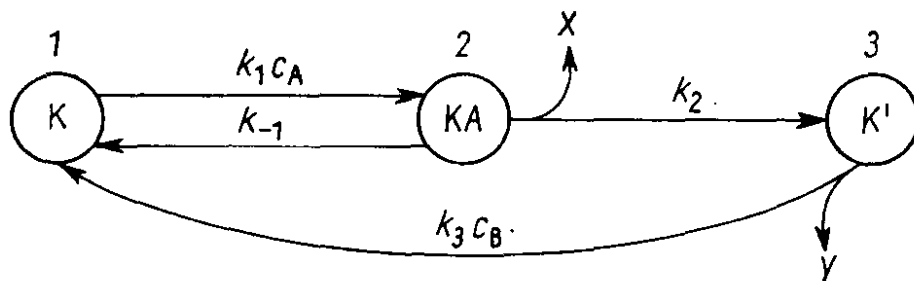
$$\dot{c}_X = \dot{c}_Y = \frac{k_1 k_2 c_A c_B c_0}{k_1 c_A + k_2 c_B}, \text{ mit } c_0 = c_K + c_{K'}$$

A 8.2



$$\dot{c}_{X, Y} = \frac{k_1 k_2 c_A c_B c_0}{k_{-1} + k_1 c_A + k_2 c_B}, \text{ mit } c_0 = c_K + c_{KA}.$$

A 8.3



1. Quasistationäres Verhalten:

$$\dot{c}_x = \dot{c}_y = \frac{k_1 k_2 k_3 c_A c_B c_0}{(k_{-1} + k_2 + k_1 c_A) k_3 c_B + k_1 k_2 c_A}$$

2. Anfangsreaktionsgeschwindigkeit:

Gemäß Regel 5 wird zum Bogen k_{-1} und zum Bogen $k_3 c_B$ jeweils ein Zusatzbogen mit der Bewertung p in Richtung auf den Knoten 1 gezogen. Aus den Knotenpunktdeterminanten ergeben sich nun für die transformierten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten folgende *Mason*-Gleichungen

$$p R(p)_X = \frac{k_1 k_2 c_A c_0 (k_3 c_B + p)}{(k_{-1} + k_2 + k_1 c_A) k_3 c_B + k_1 k_2 c_A + (k_{-1} + k_2 + k_1 c_A + k_3 c_B) p + p^2}$$

$$p R(p)_Y = \frac{k_1 k_2 k_3 c_A c_B c_0}{(k_{-1} + k_2 + k_1 c_A) k_3 c_B + k_1 k_2 c_A + (k_{-1} + k_2 + k_1 c_A + k_3 c_B) p + p^2}$$

mit $c_0 = c_K + c_{KA} + c_{K'}$, und für sehr große p erhält man sofort

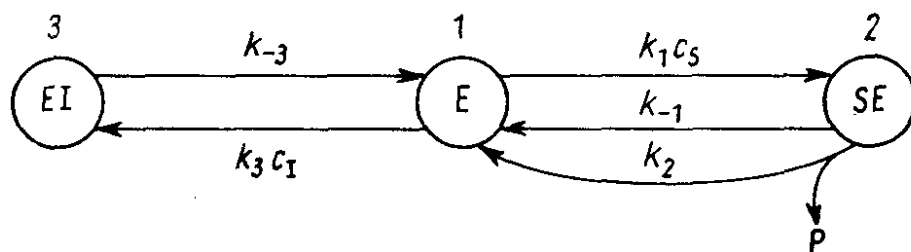
$$R(p)_X \approx k_1 k_2 c_A c_0 \cdot \frac{1}{p^2} \text{ bzw. } R(p)_Y \approx k_1 k_2 k_3 c_A c_B c_0 \cdot \frac{1}{p^3}$$

und nach Rücktransformation

$$\dot{c}_X(t) \approx k_1 k_2 c_A c_0 t \text{ (für sehr kleine } t)$$

$$\text{bzw. } \dot{c}_Y(t) \approx \frac{1}{2} k_1 k_2 k_3 c_A c_B c_0 t^2 \text{ (für sehr kleine } t).$$

A 8.4



1. Quasistationäres Verhalten:

$$\dot{c}_P = \frac{k_1 k_2 k_{-3} c_S c_0}{(k_{-1} + k_2) (k_{-3} + k_3 c_I) + k_1 k_{-3} c_S}$$

mit $c_0 = c_E + c_{SE} + c_{EI}$

2. Anfangsreaktionsverhalten:

$$c_P(t) \approx k_1 k_2 c_S c_0 t \text{ (für sehr kleine } t)$$

und daraus durch direkte Integration

$$c_P(t) \approx \frac{1}{2} k_1 k_2 c_S c_0 t^2 \text{ (für sehr kleine } t).$$

Abschnitt 9.

A 9.1

Die Anweisungen

```
Y = ALOG(CRED)
```

```
K = — B(2)
```

```
201 FORMAT(... 3H /S)
```

sind zu ersetzen durch

```
Y = 1. / CRED
```

```
K = — B(2) / CO
```

```
201 FORMAT(... 14H DM**3/(MOL*S))
```

A 9.2 In einen der COMMON-Blöcke noch EPS aufnehmen.

Im Hauptprogramm nach READ(1,101) ... einfügen:

```
READ(3,102) C10,C20
```

```
EPS = C20 / C10 — 1.
```

Nach CALL FIBO ... einfügen:

```
IF(ORD .EQ. 1) GOTO 12
```

```
IF(EPS .EQ. 0.) GOTO 11
```

```
KOPT = KOPT / (C20—C10)
```

```
GOTO 12
```

```
11 KOPT = KOPT / C10
```

```
12 CONTINUE
```

Im UP FQS die Anweisung mit Marke 2 ersetzen durch:

```
2 IF(EPS .EQ. 0.) GOTO 3
```

```
E = EXP(—K1*T(I))
```

```
PHI(I) = EPS * E / (1. + EPS — E)
```

```
GOTO 9
```

```
3 PHI(I) = 1. / (1. + K1 * T(I))
```

Die WRITE-Anweisungen und zugehörigen Formate können entsprechend dem gewünschten Druckbild abgeändert werden; für die Arbeitsweise des Programms sind sie nicht wesentlich.

A 9.3

C5EXP überall ersetzen durch C3EXP

(Bemerkung: Das geschieht nur, um das Programm verständlicher zu machen. An sich kann hier jede beliebige Bezeichnung stehen.)

Commonblock der Meßwerte erweitern:

```
COMMON /MESS/ NEX,T(100),C3EXP(100),C10,C20
```

Nach READ(1,101) ... Eingabe der Anfangskonzentrationen einfügen:

```
READ(1,102) C10,C20
```

Im UP FUN die Anweisungen C5 = ... und FQS = ... ersetzen durch:

```
FQS = FQS + (Y(3)-C3EXP(I)) ** 2
```

Anfangszuweisungen für Y(1) und Y(2) ersetzen durch:

```
Y(1) = C10
```

```
Y(2) = C20
```

Das UP DGL nimmt die Form an:

```
SUBROUTINE DGL(X,Y,YSTR)
COMMON /PARAM/ P(11),RGK(10),REST(12)
COMMON /MESS/ TT(201),C10,C20
DIMENSION Y(1),YSTR(1)
YSTR(1) = - RGK(1) * Y(1) * Y(2)
YSTR(2) = YSTR(1)
YSTR(3) = - YSTR(1) - RGK(2) * Y(3)
RETURN
END
```

A 9.4

Daten zu Beispiel 9.2

1. Lochkarte: Spalte 1 — 4 NR
Spalte 5 — 8 NEX
Spalte 9 — 12 ORD

(ohne Dezimalpunkt, jeweils rechtsbündig im Datenfeld)

2. und folgende Karten:

Wertepaare (t,λ) jeweils in 8 Spalten, d. h. 5 Paare je Karte.

Von der letzten Karte bleibt evtl. ein Teil leer.

Jede Zahl mit Dezimalpunkt lochen, Position innerhalb des Datenfeldes beliebig.

Bei Programmerweiterung nach A 9.2 ist nach der 1. Lochkarte noch eine Karte mit c1(0) und C2(0) einzufügen (je 8 Spalten, mit Dezimalpunkt).

Daten zu Beispiel 9.3:

1. Lochkarte: Spalte 1 — 8 NR

Spalte 9 — 16 NEX

Spalte 17 — 24 NPAR (= 3)

(ohne Dezimalpunkt, rechtsbündig).

2. und folgende Karten:

Wertepaare ($t, c5exp$) wie zu Beispiel 9.2

Letzte Karte:

Anfangsnäherungen für k_1, k_2, k_3 (im gleichen Format).

Beim Programm nach A 9.3 kommen wieder die Anfangskonzentrationen hinzu (siehe oben), NPAR ist hier 2.

Abschnitt 10.

A 10.1 $\int_{t_0}^{t_\infty} (T - T_0) dt = 102,21; k = 0,123 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

A 10.2 $A = 0,000225, B = 0,01, A/B = 0,0225, k = 0,265 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

A 10.3 (m-Chloranilin)

$\Delta^{\text{R}}H = -84,85 \text{ kJ/mol FU}, S = 1,01, n = 1,75 \text{ (d. h. = 2)},$

$E_{\text{A}} = 48,1 \text{ kJ/mol FU}, k_0 = 1,9 \cdot 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol min}$

A 10.4 Benzoldiazoniumchlorid

$\Delta^{\text{R}}H = -141,8 \text{ kJ/mol FU}, S = 0,52, n = 0,975 \text{ (d. h. = 1)},$

$E_{\text{A}} = 145,7 \text{ kJ/mol FU}, k_0 = 3 \cdot 10^{22} \text{ min}^{-1}$

Anhang

Wichtige SI-Einheiten und Umrechnungsfaktoren

1. Alle Grundgrößenarten der Chemie und Physik lassen sich auf folgende 7 unabhängige Grundgrößenarten zurückführen:

Physikalische Größe		SI-Einheit	
Name	Symbol	Name	Symbol
Länge	l	Meter	m
Masse	m	Kilogramm	kg
Zeit	t	Sekunde	s
Thermodynamische Temperatur	T	Kelvin	K
Elektrische Stromstärke	I	Ampere	A
Lichtstärke	I_v	Candela	cd
Stoffmenge	n	Mol	mol

2. Aus diesen Grundgrößenarten leiten sich folgende gebräuchliche Größen ab:

Physikalische Größe	Name der SI-Einheit	Definition
Name	Symbol	
Kraft	F	Newton (N) $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$
Druck	p	Pascal (Pa) $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Energie	E	Joule (J) $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$
Leistung	N	Watt (W) $1 \text{ W} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-3}$

3. Bis auf wenige Ausnahmen sind nur solche Maßeinheiten zulässig, die SI-Einheiten oder durch Gebrauch von Vorsätzen Zehnerpotenzen davon sind.

4. Umrechnungen:

- 4.1. Druck $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} = 101,325 \text{ kPa} = 0,101\,325 \text{ MPa}$
 $1 \text{ Torr} = 133,322 \text{ Pa}$
 $1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$
 $1 \text{ kPa} = 7,50062 \text{ Torr} = 1,01972 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$
 $1 \text{ MPa} = 9,86923 \text{ atm} = 10 \text{ bar}$

$$\begin{array}{llll}
 4.2. \text{ Energie} & 1 \text{ cal} & = 4,1868 \text{ J} & 1 \text{ J} = 0,23885 \text{ cal} \\
 & 1 \text{ erg} & = 10^{-7} \text{ J} & 1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg}
 \end{array}$$

$$4.3. \text{ Allgemeine Gaskonstante } R = 8,31433 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Statistische Grundbegriffe und Formeln

Alle Meßgrößen sind im Sinne der mathematischen Statistik als Zufallsvariablen aufzufassen. Das Ergebnis x einer Messung stellt eine Realisierung der Zufallsvariablen X dar. Ihr Wert läßt sich für den Einzelfall nicht voraussagen. Die Gesamtheit aller möglichen Messungen der betreffenden Größe (Grundgesamtheit) ist durch eine Verteilungsfunktion charakterisiert. Sie kann in integraler Form

$$F(x) = P(X < x)$$

oder differentiell

$$f(x) = dF/dx$$

angegeben werden.

$F(x)$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Zufallsvariable einen Wert kleiner als x annimmt, $f(x)$ stellt den Grenzwert der relativen Häufigkeit der Meßwerte in einem Intervall Δx dar (Wahrscheinlichkeitsdichte) und wird deshalb als Dichtefunktion bezeichnet.

Häufig liegt zumindest angenähert eine *Gauss'sche* Normalverteilung vor. Ihre Dichtefunktion ist gegeben durch

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

und stellt eine Glockenkurve mit dem Maximum bei $x = \mu$ und Wendepunkten bei $x = \mu \pm \sigma$ dar.

Die integrale Verteilungsfunktion

$$\Phi(x) = \int_{-\infty}^x \varphi(x) dx$$

ist unter der Bezeichnung *Gauss'sches Fehlerintegral* in einschlägigen Tabellenwerken zu finden.

Der Parameter μ wird als Erwartungswert, σ als Standardabweichung, σ^2 als Varianz oder Dispersion bezeichnet. Auch für nicht normalverteilte Zufallsvariablen ist stets ein Erwartungswert $E(X)$ und eine Varianz (Dispersion) $D^2(X) = E[X - E(X)]^2$ definiert. Letztere stellt den Erwartungswert des Abweichungsquadrats der Zufallsgröße von ihrem Erwartungswert dar und ist somit ein Maß für die Breite der Verteilungsfunktion.

Bei der statistischen Auswertung von Versuchsergebnissen geht es um 2 Grundaufgaben:

1. Aus einer Stichprobe (endliche Anzahl von Messungen) sind Schätzwerte für die Parameter der Grundgesamtheit zu ermitteln.

Beispiel: Der Mittelwert \bar{x} aus n Meßwerten ist ein Schätzwert für den Erwartungswert μ einer normalverteilten Grundgesamtheit.

2. Auf der Grundlage solcher Schätzungen sind gewisse Annahmen (Hypothesen) zu prüfen.

Beispiel: Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion an 2 Katalysatoren wurde gemessen. Es ist zu prüfen, ob deren Aktivitäten sich signifikant unterscheiden oder der gefundene Unterschied nur auf der zufälligen Streuung beruht.

Wie die unmittelbaren Meßwerte selbst, so sind auch alle daraus berechneten Größen (»Statistiken«) Zufallsvariablen, und alle daraus abgeleiteten Aussagen tragen Wahrscheinlichkeitscharakter. Das Ergebnis eines statistischen Tests der unter 2. genannten Hypothese kann also z. B. lauten: »Mit 95 % Wahrscheinlichkeit sind beide Katalysatoren gleich aktiv«.

Als Grundlage der Parameterschätzung wird oft das »Maximum-Likelihood«-Prinzip verwendet. Es beruht auf der Maximierung der sog. *Likelihood*-Funktion

$$L = \prod_{i=1}^{nex} f(y_i - \hat{y}_i) \stackrel{!}{=} \text{Max},$$

wobei $y = y(x, a)$ die jeweilige Modellgleichung mit dem Parametervektor a ist.

Liegt eine Normalverteilung vor, so ergibt sich als Sonderfall daraus die schon von Gauss entwickelte Methode der kleinsten Quadrate (MKQ):

$$\text{FQS} = \sum_{i=1}^{nex} (y_i - \hat{y}_i)^2 \stackrel{!}{=} \text{min}.$$

Für den einfachsten Fall, die n -malige direkte Messung einer Größe x , liefert die MKQ als »beste« Schätzung für den Erwartungswert μ das arithmetische Mittel

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i/n.$$

Als Schätzwert für die Standardabweichung der Einzelwerte ergibt sich

$$s_0 = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}$$

und für die Standardabweichung des Mittelwertes

$$s(\bar{x}) = s_0 / \sqrt{n}$$

Mit $n \rightarrow \infty$ konvergiert s_0 gegen σ und $s(\bar{x})$ gegen 0. Diese Schätzwerte werden meist einfach als Stichprobenstandardabweichungen bezeichnet.

Korrelation und Regression

Der Korrelationskoeffizient r drückt aus, inwieweit zwischen 2 Zufallsvariablen X und Y ein linearer Zusammenhang besteht.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

Liegen die Werte (x,y) exakt auf einer Geraden, so ist $r = \pm 1$, besteht keinerlei linearer Zusammenhang, dann ist $r = 0$.

Die Kennzahl

$$B = r^2$$

wird als Bestimmtheitsmaß bezeichnet.

Von Regression spricht man, wenn die Abhängigkeit einer Zufallsgröße von einer nicht als Zufallsgröße betrachteten Variablen untersucht wird.

Die Anwendung der MKQ ist statistisch nur sinnvoll, wenn folgende 3 Voraussetzungen erfüllt sind:

1. Der Zufallsfehler der Abszissenwerte ist vernachlässigbar gegenüber dem Ordinatenfehler,
2. Die gemessenen Ordinaten sind normalverteilt,
3. Die Varianz dieser Normalverteilung ist über den gesamten Bereich von gleicher Größenordnung.

Besonders die letztgenannte Voraussetzung ist in vielen Anwendungsfällen nicht erfüllt, vor allem dann, wenn die Meßwerte zur Linearisierung transformiert wurden (z. B. $1/c$ gegen t bei einer Reaktion 2. Ordnung).

Die Parameter einer Regressionsgeraden

$$y = a_0 + a_1x$$

erhält man durch Auflösung des Normalgleichungssystems

$$a_0 \cdot n + a_1 \cdot \sum x_i = \sum y_i$$

$$a_0 \cdot \sum x_i + a_1 \cdot \sum x_i^2 = \sum x_i y_i$$

oder explizit nach den Formeln

$$a_0 = \frac{\sum y_i \cdot \sum x_i^2 - \sum x_i y_i \cdot \sum x_i}{n \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$a_1 = \frac{n \cdot \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

Für die Standardabweichungen der Parameter a_0 und a_1 gelten folgende Schätzungen:

$$s(a_0) = s_0 \cdot \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}}$$

$$s(a_1) = s_0 \cdot \sqrt{\frac{1}{n \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}}$$

Signifikanztest (t -Test) und Vertrauensintervalle

Sind a und $s(a)$ die aus einer Stichprobe geschätzten Werte eines Parameters und seiner Standardabweichung, so stellt der Quotient

$$t = (a - a^*)/s(a)$$

ein Maß für die Abweichung zwischen a und einem vorgegebenen Wert a^* dar.

t ist wiederum eine Zufallsvariable und gehorcht der sog. *Student-Verteilung*. Diese hängt von der Anzahl der Freiheitsgrade $FG = N_{\text{ex}} - N_{\text{par}}$ ab und geht für $FG \rightarrow \infty$ in die Normalverteilung über.

Zu jeder vorgegebenen Wahrscheinlichkeit P (»Signifikanzniveau«, meist 0,95 oder 0,99 benutzt) läßt sich ein »kritischer« Wert, t_{krit} angeben. Ist $t < t_{\text{krit}}$, so kann mit der vorgegebenen Wahrscheinlichkeit die Hypothese angenommen werden, daß kein signifikanter Unterschied zwischen a und a^* besteht.

Logisch gleichwertig ist eine andere Schreibweise:

Mit der vorgegebenen Wahrscheinlichkeit ist zu erwarten, daß für den Parameter ein Wert im Intervall $a \pm t_{\text{krit}} \cdot s(a)$ gilt. Dieses bezeichnet man als *Vertrauensintervall*. Überstreicht dieses Intervall den Wert a^* , so ist a als nicht signifikant verschieden von a^* zu betrachten.

Beispielsweise kann der Ordinatenabschnitt einer Geraden, der zu $a_0 = 2,5 \pm 4$ ($P = 0,95, FG = 10$) gefunden wird, als nichtsignifikant betrachtet werden. Etwaige Schlüsse aus dem Vorhandensein eines solchen Abschnitts auf den Reaktionsmechanismus o. dgl. wären rein spekulativ.

Graphische Darstellungen

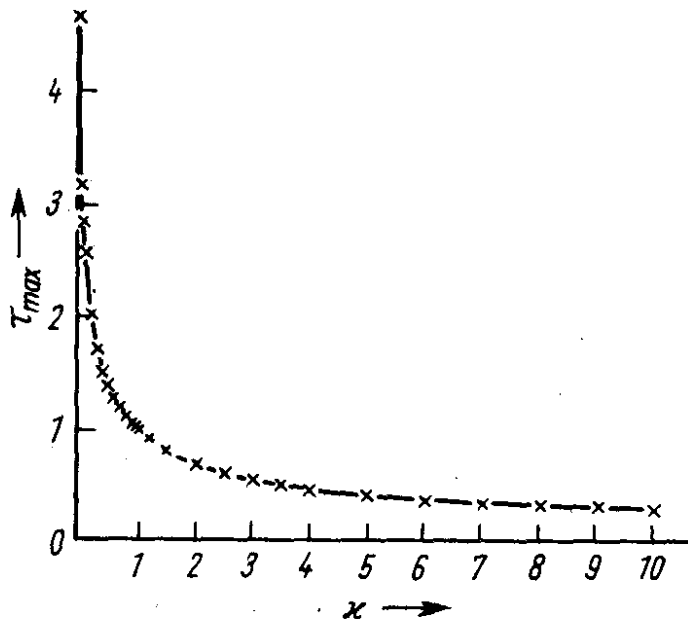


Bild A 1 τ_{max} als $Fu(\kappa)$ zur Auswertung von $\tau_{\text{max}} = (\kappa - 1)^{-1} \ln \kappa$ (Folgereaktion)

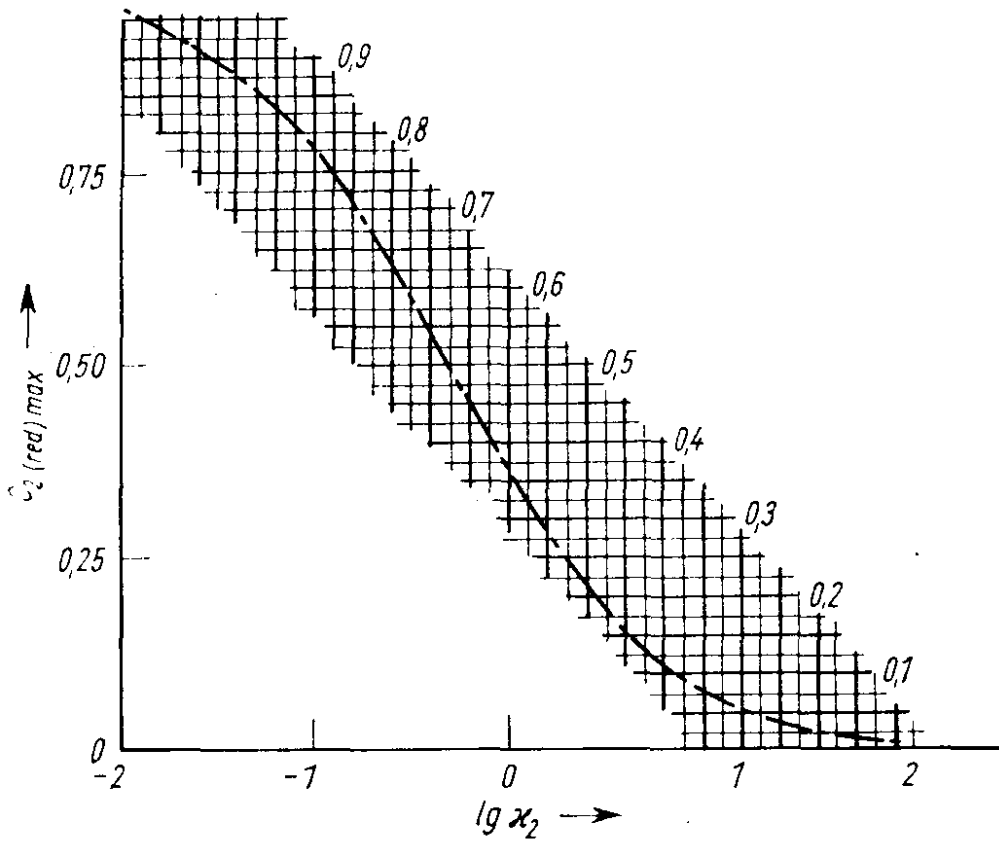


Bild A 2 $c_2(\text{red})_{\text{max}}$ als $Fu(\lg x_2)$ zur Auswertung von $c_2(\text{red})_{\text{max}} = x_2^{1-\frac{x}{\dots}}$

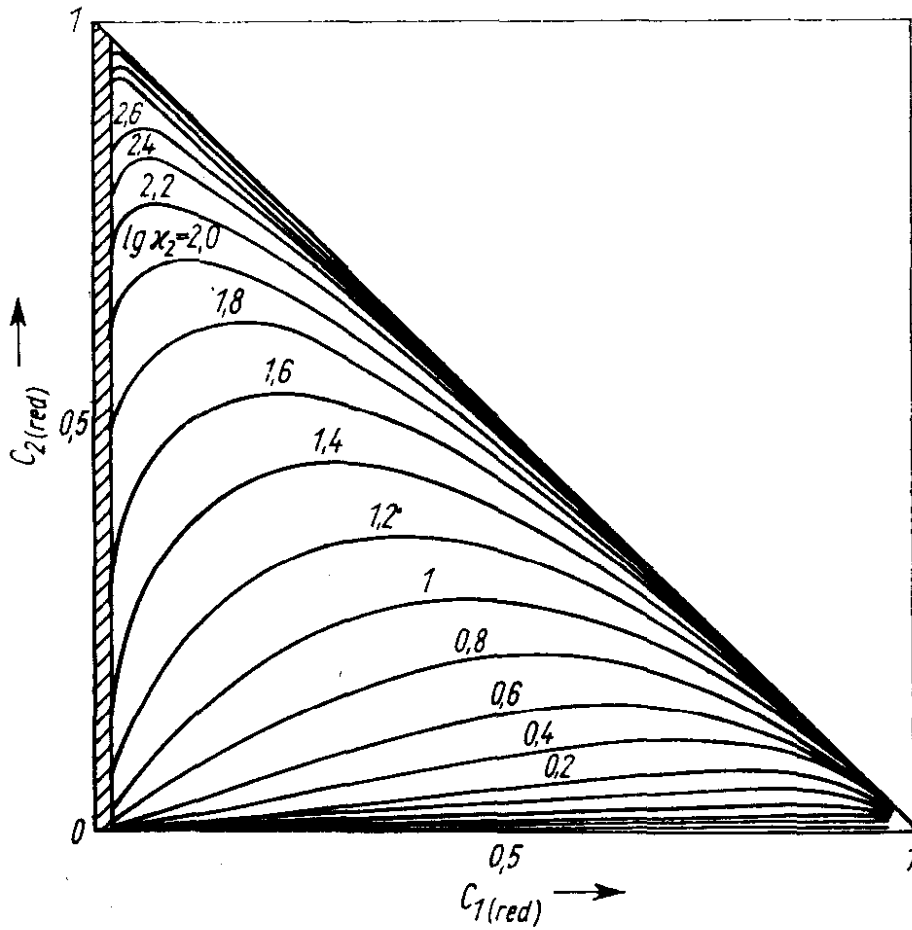


Bild A 3 $c_2(\text{red})$ als $Fu(c_1(\text{red}))$ mit x_2 als Parameter zur Auswertung von Folgereaktionen und konkurrierenden Folgereaktionen. Der schraffierte Bereich ist in Bild A 4 dargestellt

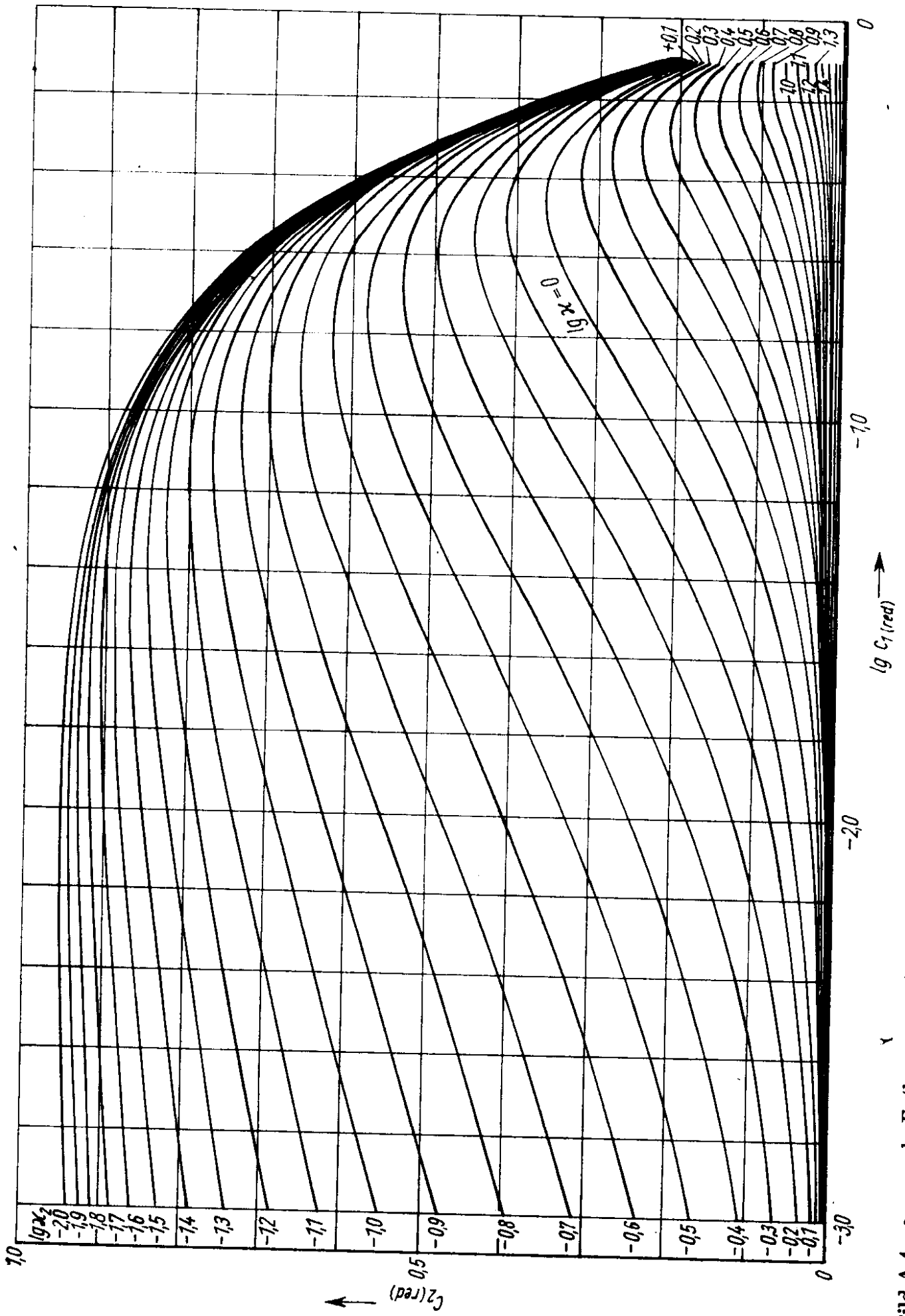


Bild A 4 $c_2(\text{red})$ als $F_{22}(\lg c_1(\text{red}))$ mit $\lg x_2$ als Parameter (siehe Bild A 3)

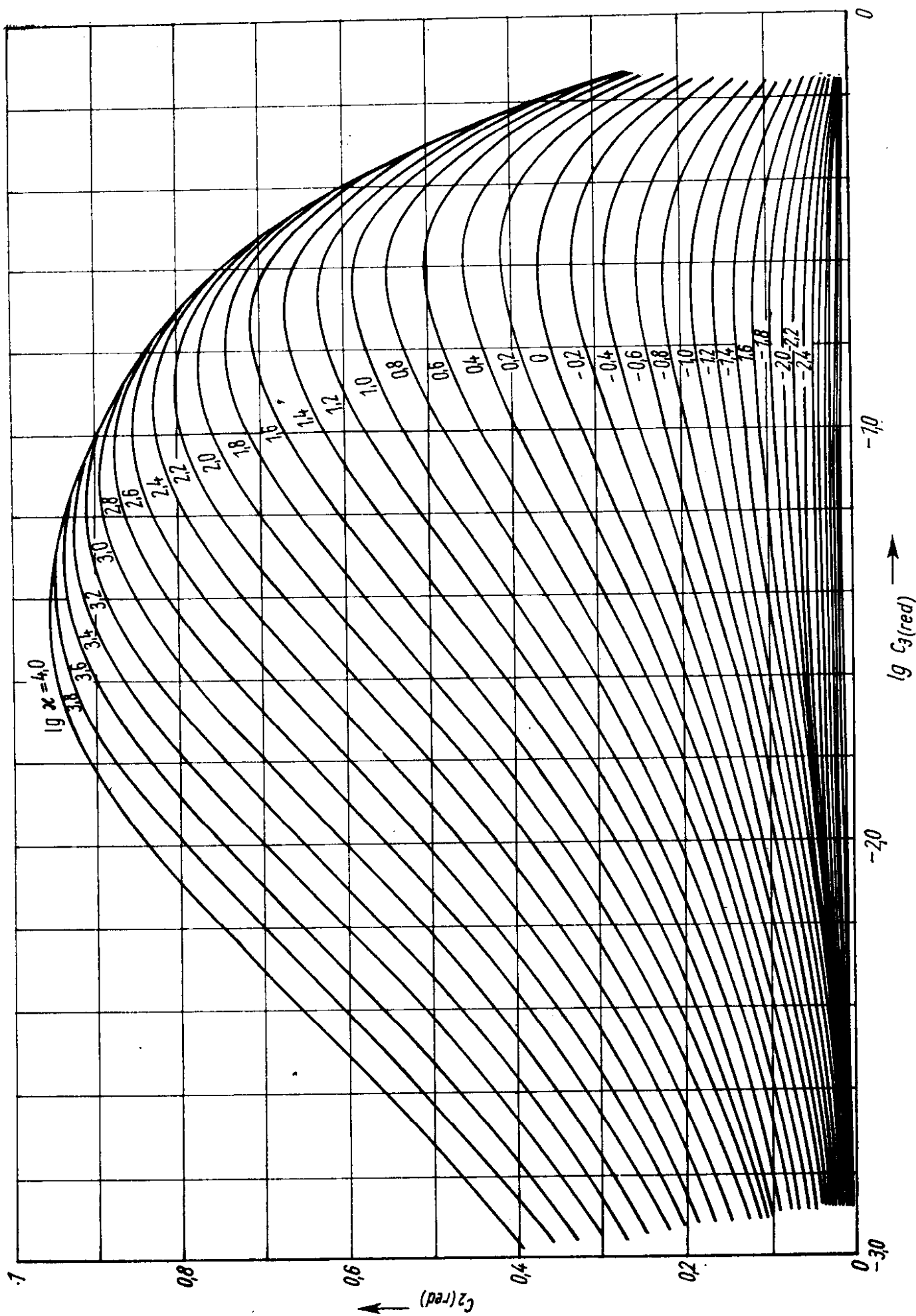


Bild A 5 $c_2(\text{red})$ als $F'(\lg c_3(\text{red}))$ als auswertbare Darstellung des Bereiches ($c_1(\text{red}) \sim c_2(\text{red})$) in Bild A 3

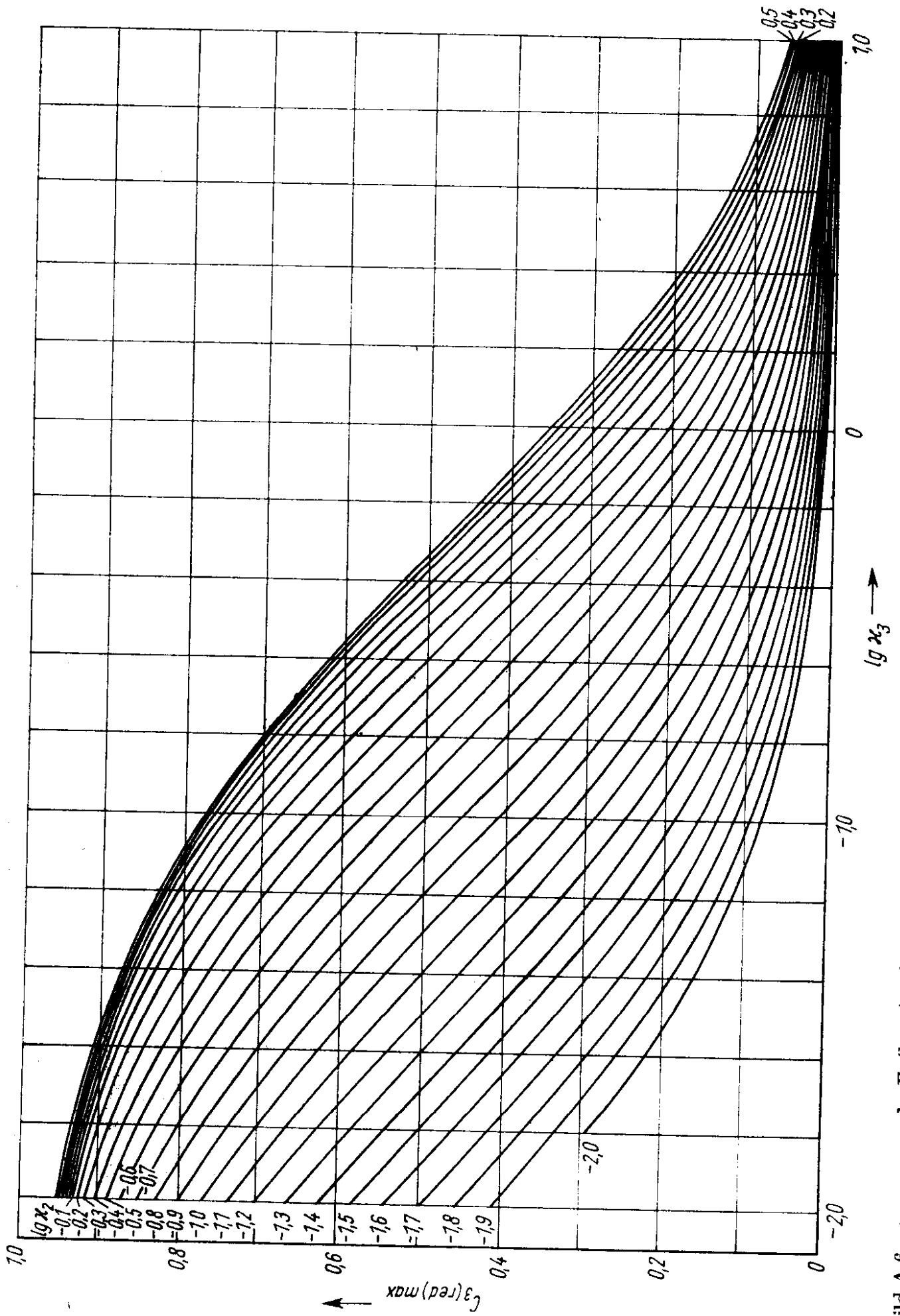


Bild A 6 $c_3(\text{red})_{\text{max}}$ als $F_u(\lg \kappa_2)$ mit $\lg \kappa_2$ als Parameter zur Auswertung mehrstufiger Folgereaktionen oder mehrstufiger konkurrierender Folgereaktionen

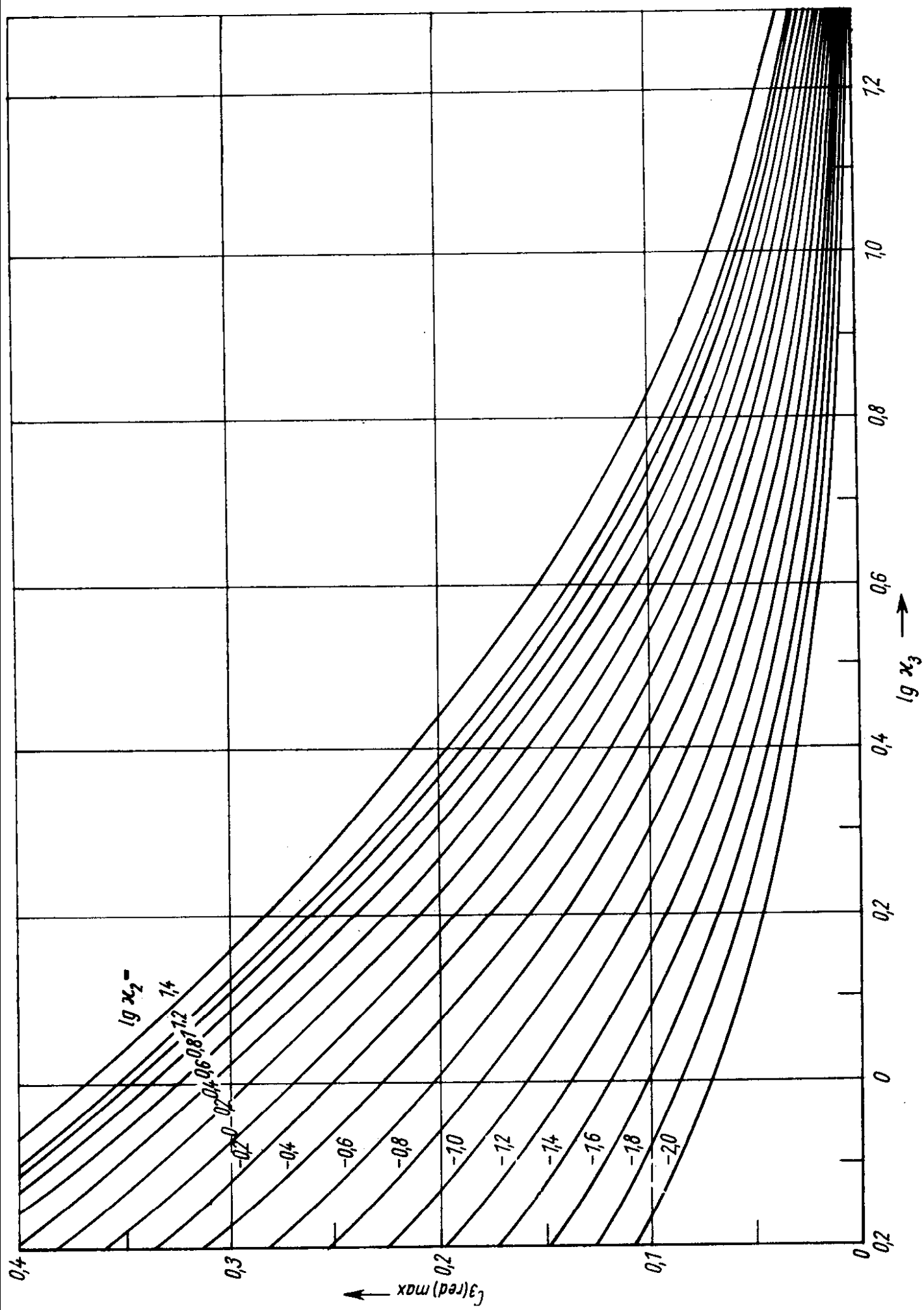


Bild A 7 $c_3(\text{red})_{\max}$ als $F_u(\lg \kappa_3)$ mit $\lg \kappa_2$ als Parameter, Ausschnitt aus Bild A 6 $c_3(\text{red})_{\max} < 0,4$; $\lg \kappa_3 = 0,2$ bis $1,0$

Literatur

- [1] *Bittrich, H.-J.; Haberland, D.; Just, G.*: Leitfaden der chemischen Kinetik. Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1973
- [2] *Emanuel, N. M.; Knorre, D. G.*: Kurs chimiceskoj kinetiki (Kurs der chemischen Kinetik). II. Aufl. Moskau: Izdat. Vysšaja Škola 1969
- [3] *Stevens, P.*: Chemical Kinetics. London: Chapman and Hall, 1961
- [4] *Latham, J. L.*: Elementary Reaction Kinetics. London: Butterworths 1962
- [5] *Frost, A. A., Pearson, R. G.*: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie 1964
- [6] *Pannetier, G.; Souchay, P.*: Chemical Kinetics. Amsterdam, London, New York: Elsevier Publ. Co., Ltd. 1967
- [7] *Benson, S. W.*: Foundations of Chemical Kinetics. New York, Toronto, London: Mc Graw-Hill Book Comp. 1960
- [8] *Moelwyn-Hughes, E. A.*: Chemical Statistics and Kinetics of Solutions. London, New York: Academic Press 1971
- [9a] *Jungers, J. C.; Sajus, L.*: L'analyse cinétique de la transformation chimique. Paris: Société des Éditions Technique 1967
- [9b] *Jungers, J. C., u. a.*: Cinétique chimique appliquée. Paris: Société des Éditions Technique 1958
- [10] *Rodigin, N. M.; Rodigina, E. N.*: Chemische Folgereaktionen. Moskau: Izdat. Akad. Nauk SSSR 1960
- [11] *Mauser, H.*: Formale Kinetik. Düsseldorf 1974
- [12] *Schöppler, G.*: Merseburg, Techn. Hochschule, Dissertation 1961
- [13] *Schnurpfeil, D.*: Merseburg, Techn. Hochschule, Dissertation 1972
- [14] *Dietrich, P. J.*: Merseburg, Techn. Hochschule, Dissertation 1967
- [15] *Onderka, H.*: Merseburg, Techn. Hochschule, Dissertation 1970
- [16] *Schmidt, H.*: Merseburg, Techn. Hochschule, Dissertation 1970
- [17] *Nogliki, P.*: Merseburg, Techn. Hochschule, Dissertation 1966
- [18] *Tang, L. K. J.; Glessmann, M. C.*; J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 583, 592.
- [19] *Martin, H., u. a.*: Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **77** (1972) 227
- [20] *Hellin, M.; Jungers, J. C.*: Bull Soc. Chim. France (1957) 386
- [21] *Kistiakowsky, G. B.; Lacher, J. R.*: J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 123
Kistiakowsky, G. B.; Ransom, W. W.: J. chem. Physics **7** (1939) 725
- [22] *Frost, A. A.; Schwemer, W. C.*: J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 4541; J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 1268
- [23] *Newling, W. B. S.; Hinshelwood, C. N.*: J. chem. Soc. **1936** 1358

- [24] *Moelwyn-Hughes, E. A.*: Proc. Royal Soc., A **220** (1953) 386
- [25] *Kripylo, P.; Landschulz, G.; Pritzkow, W.*: Aufgaben zur technischen Chemie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1976
- [26] *Krause, G.*: Merseburg, Techn. Hochschule, Diplomarbeit 1967
- [27] *Brown, H. C.; Fletscher, R. S.*: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 1845
- [28] *Winkler, C. A.; Hinshelwood, C. N.*: J. chem. Soc. [London] **1935** 1147
- [29] Autorenkollektiv: Programmierung und Nutzung von Rechenanlagen, Teil 3: FORTRAN, Berlin: Verlag Die Wirtschaft 1972
- [30] *Schwarz, W.*: Analogprogrammierung (Theorie und Praxis des Programmierens für Analogrechner). Leipzig: VEB Fachbuchverlag 1971
- [31] *Adler, H.*: Elektronische Analogrechner. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1970
- [32] *Knorre, W. A.*: Analogcomputer in Biologie und Medizin. Jena: VEB Gustav Fischer Verlag 1971
- [33] Autorenkollektiv: Programmierung und Nutzung von Rechenanlagen, Teil 6. *Bormann, J.*, u. a.: Elektronische Analogrechner und Prozeßrechnereinsatz. Berlin: Verlag Die Wirtschaft 1974
- [34] *Erfurth, H.; Just, G.*: Modellierung und Optimierung chemischer Prozesse. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1973
- [35] *Gay, I. D.*: J. physic. Chem. **75** (1971) 1610
- [36] *Cremer, H.; Knoche, K. F.; Rörtgen, H.*: ZAMM, **53** (1973) 299
- [37] *Himmelblau, D. M.; Jones, C. R.; Bischoff, K. B.*: Ind. Engng. Chem. Fundam. **6** (1967) 539
- [38] *Buhrow, J., Haberland, D.*: Wiss. Z. Univ. Greifswald, Math.-Nat. Reihe **22** (1973) 149; *Buhrow, J.; Haberland, D.*: Wiss. Z. Univ. Greifswald, Math.-Nat. Reihe **23** (1974) 39
- [39] *Gutmann, M.; Haberland, D.*: Mittbl. Chem. Ges. DDR **21** (1974) 92
- [40] *Buhrow, J.; Haberland, D.; Witte, E.*: Z. physik. Chem. [Leipzig] **258** (1977) 65
- [41] *Draeger, C.; Graubaum, S.; Tiepelt, E.*: Greifswald, Universität, Diplomarbeit 1972
- [42] *Evers, G.; Päch, M.*: Greifswald, Universität, Diplomarbeit 1972
- [43] *Kerber, H.; Gestrich, W.*: Chemie-Ing.-Techn. **38** (1966) 536
- [44] *Knoblauch, O.*: Z. physik. Chem. **26** (1898) 96
- [45] *Pentowski, M. W.*: Lehrbuch der Nomographie. Berlin: Akademie-Verlag 1953
- [46] *Schröder, K.*: Mathematik für die Praxis. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1965
- [47] *Newski, B. A.*: Praktikum der Nomogramm-Konstruktionen. Berlin: Akademie-Verlag 1955
- [48] *Bliefert, C.; Dehms, G.; Morawietz, G.*: Praktische Nomographie, Weinheim, New York: Verlag Chemie 1977
- [49] *Schwarz, E.*: Nomogramme und andere Rechenhilfsmittel für den Ingenieur, Lieferung 1. Berlin: VEB Verlag Technik 1960
- [50] *Stammberger, A.*: Nomogramme und andere Hilfsmittel für den Ingenieur, Lieferung 2. Berlin: VEB Verlag Technik 1966
- [51] *Vinogradov, G. V.; Krasilščikov, A. I.*: Atlas von Nomogrammen der physikalischen Chemie. Moskau 1940

- [52] *Frölich, P.*: J. prakt. Chem. **314** (1972) 655
- [53] *Haberland, D.*; *Treichler, W.*; *Van Hin, N.*: Mittbl. Chem. Ges. DDR **20** (1973) 65
- [54] *Van Hin, N.*: Greifswald, Universität, Diplomarbeit 1972
- [55] *Nord, M.*: Chem. Ind. **64** (1949) 280
- [56] *Ulrich, H.*; *Dietze, M.*: Chemie-Ing.-Techn. **36** (1964) 717
- [57] *Haberland, D.*; *Treichler, W.*: Wiss. Z. Univ. Greifswald **25** (1977) 107
- [58] *Haberland, D.*; *Treichler, W.*: Mittbl. Chem. Ges. DDR **24** 1/2 (1977) 44
- [59] *Huisgen, R.*; *Rapp, W.*; *Ugi, I.*; *Walz, H.*; *Mergenthaler, E.*: Ann. Chem. **586** (1954) 1—29
- [60] *Baddeley, G.*; *Chadwick, J.*: J. chem. Soc. **1951** 373
- [61] *Becker, F.*: Chemie-Ing.-Techn. **40** (1968) 933
- [62] *Becker, F.*; *Walisch, W.*: Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **46** (1965) 268 und 281
- [63] *Gutmann, M.*; *Schober, I.*; *Haberland, D.*: Z. physik. Chem. [Leipzig] **259** (1978) 27
- [64] *Gutmann, M.*; *Haberland, D.*; *Just, G.*: Wiss. Z. Univ. Greifswald, Math.-Nat. Reihe (1973) 147
- [65] *Besch, W.*: Greifswald, Universität, Dissertation 1975
- [66] *Steinführ, P.*: Greifswald, Universität, Diplomarbeit 1973
- [67] *Kissinger, H. E.*: Analytic. Chem. **29** (1957) 1702
- [68] *Borchardt, H. J.*; *Daniels, F.*: J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 41
- [69] *Coats, A. W.*; *Redfern, J. P.*: Nature **201** (1964) 68
- [70] *Freeman, E. S.*; *Carroll, B.*: J. physic. Chem. **62** (1958) 394
- [71] *Anderson, H.*; *Besch, W.*; *Haberland, D.*: Thermal Analysis, Proceedings of the IV. ICTA, Budapest 1974, p. 215
- [72] *Anderson, H.*; *Haberland, D.*; *Witte, E.*: Z. Chem. **18** (1978) 153
- [73] *Hoffmann, U.*: Greifswald, Universität, Diplomarbeit 1975
- [74] *Wei, J.*; *Prater, Ch. D.*: Advances Catalysis related Subjects **13** (1963) 203
- [75] *Adams, P. P.*; *Sheppard, J. G.*: J. chem. Soc., Faraday Trans. I **1974** 130
- [76] *Mason, S. J.*; *Zimmermann, H. J.*: Electronic Circuits, Signals and Systems. New York, London: John Wiley & Sons, Inc. 1960
Elektronnye cepi, signaly i sistemy (Elektronische Schaltkreise, Signale und Systeme). Moskau: Izd. Inostrannoi Literatury 1963
Sučilin, A. M.: Primenenie napravlennykh grafov k zadačam elektrotehniki (Anwendung gerichteter Graphen auf Probleme der Elektrotechnik). Moskau: Izd. Energija 1971
Sedláček, J.: Einführung in die Graphentheorie. Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1968
Beiträge zur Graphentheorie (Vorträge auf dem internationalen Kolloquium in Manebach, DDR, vom 9.—12. 5. 1967). Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig 1968
Biess, G.: Graphentheorie, Reihe MINÖL, Bd. 21/2. Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1976
Maxwell, L. M.; *Reed, M. B.*: Theory of Graphs — A Basis for Network Theory. New York: Pergamon Press 1971
- [77] *Balaban, A. T.*: Chemical Applications of Graph Theory. London, New York, San Francisco: Academic Press 1976

- Forsman, W. C.*: J. chem. Physics. **65** (1976) 4111
- Fugmann, R.; Nickelsen, H.; Nickelsen, I.; Winter, J. H.*- Angew. Chem. **82** (1970) 611
- Rouvray, D. H.*: Chemistry in Britain **10** (1974) 11
- Ugi, I.; Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gokel, G.; Gillespie, P.*: Angew. Chem. **82** (1970) 741
- [78] *Jacimirskij, K. B.*: Z. Chem. **13** (1973) 201
- [79] *Wolkenstein, M. W.*: Fizika fermentov (Die Physik der Fermente). Moskau: Izd. Nauka 1967
- [80] *Jacimirskij, K. B.*: Ber. Akad. Wiss. UdSSR **197** (1971) 639
- [81] *Wolkenstein, M. W.; Goldstein, B. N.*: Ber. Akad. Wiss. UdSSR **170** (1966) 963
- [82] *Stopp, F.*: Operatorenrechnung, Reihe MINÖL, Bd. 10. Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig 1976
- [83] *Hofmann, E.*: Enzyme und energieliefernde Stoffwechselreaktionen, Dynamische Biochemie II, WTB, Bd. 37. Berlin: Akademie-Verlag 1970
- [84] *Waley, S. G.*: Biochim. Biophys. Acta **10** (1953) 27
- [85] *Manteuffel, X.; Seiffart, E.; Velters, K.*: Lineare Algebra, Reihe MINÖL, Bd. 13, Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1975
- [86] *Gerassimov, Ya., u. a.*: Curso de Quimica Fisica, Tomo II, S. 289, Moskau: Editorial Mir 1971
- [87] Autorenkollektiv (Federführung *Adolphi, G.*): Lehrbuch der chemischen Verfahrenstechnik. 3.Auflage, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1973

Sachwörterverzeichnis

- Abbruchschritte 85
Acetaldehyd, Zerfall 41
Acetolyse 32
Acylierung 71
Analogrechner 108
Anfangskonzentrationen 15, 111
—, Verhältnis der – 57
Anfangsgeschwindigkeit 71
Anfangsreaktionsverhalten 149
Ausgleichsrechnung 164
Azoethan, Zerfall 33
- Bestimmtheitsmaß 205
Bilanzgleichung 12
Bogen eines Graphen 147
Briggs-Haldane-Gleichung 150
Bromierung 79
Butadien, Dimerisierung 78
—, Oligomerisierung 78
—, Reaktion mit Acrolein 71
Butyrolacton, Bildung 83
- Chlorierung von Cyclohexan 75
—, von Toluol 75, 79, 99, 127
Chlorpropionitril, Reaktion mit Piperidin 49
Cope-Umlagerung 46, 79
Cyclohexan, Dimerisierung 50
Cyclopentadien, Dimerisierung 48, 52
—, Reaktion mit Acrolein 35, 49
—, — — Butadien 74
—, — — Crotonaldehyd 77
- Diels-Alder*-Reaktion 35, 77
Diethylsulfat, Bildung 81
Differentialthermoanalyse 180
Disproportionierung 85
Distickstoffpentoxid, Zersetzung 28
- Eigenvektor 91, 93
Eigenwertmethode 90
Einheitsmatrix 91
Enzymreaktion 149ff.
Erwartungswert 203
Ethylcellosolve, Herstellung 76
Ethyliodid, Solvolyse 77
- Fibonacci*-Verfahren 166
Fluchtlinientafeln 134
Folgereaktionen 52, 127
FORTRAN 162
Frost, Methode von – und *Schwemer* 62
Funktionsgenerator 108, 130
- Geschwindigkeitskonstante 12
—, Verhältnis der 57
Gleichgewichtskonzentration 50
Gradientenverfahren 165
Graphen, Bogen eines – 147
—, Definition von – 147
—, Kante eines – 147
—, Nullknotenpunkt eines – 148
—, Regeln für das Arbeiten mit – 149ff.
—, Rückkehrbogen eines – 148
- Halbwertszeit 13
—, reduzierte 13
Hemmung, kompetitive 161
—, nichtkompetitive 154
Hydrolyse von Acetanhydrid 176
— — Adipinsäurediethylester 104
— — Benzoylchlorid 43, 48
— — Bernsteinsäurediethylester 106
— — α -Brompropionsäure 20
— — Diethyl-*t*-butylmethylchlorid 67, 101
— — 4,4-Dimethyl-1,3-dioxan 82
— — Estern 19
— — Ethylacetat 31, 179, 180
— — Ethylidendiacetat 38
— — Ethyliodid 77
— — Glykoldiacetat 76
— — Glykolmonomethyletheracetat 179
— — Hydroxylamin-*N,O*-disulfat 73
— — *N*-Isopropylacetanimid 82
— — Methylacetat 17, 26, 140
— — Methylbromid 77
— — Methylchlorid 37, 69
— — Monochloracetationen 34
— — Rohrzucker 45
- Initiatorzerfall 84
Integralgleichungen 98

- Integrator 108
 Invertor 108
 Iodwasserstoffgleichgewicht 81
 Isomerisierung von Ammoniumrhodamid 31
 — — Deuteroethen 32
 — — Nitritopentammincobalt(III)-chlorid 141

 Kante eines Graphen 147
 Kettenstart 84
 kinetische Kettenlänge 84, 85
 Knoten eines Graphen 147
 Knotenpunktdeterminante 148
 Koeffizientenmatrix 90
 konzentrationsanaloge Größe 39, 165
 Konzentrationsvektor 91
 Koppelplan 110
 Korrelationskoeffizient 204

Laplace-Transformation 149
 Linearisierung 165

 Maßstabsfaktor 113
 Malonsäure, Zersetzung 42
 Maschineneinheit 110
Mason-Gleichung 148
Mayo-Beziehung 85
Menschutkin-Reaktion 33, 48, 49, 55, 56, 74
 Mesitylenoxid 53
 Methode der kleinsten Quadrate 162
Michaelis-Menten-Gleichung 150
 Multiplikator 108
 Mutarotation 52

 Nitrierung von Nitrobenzen 77
 Nitrosylchlorid, Reaktion mit Dichloroxid 47
 Nitrylchlorid, Zersetzung 27
 Nomographie 134 ff.
 Normalgleichung 163, 166, 205
Noyes, Methode von — und *Ostwald* 16
 Nullknotenpunkt eines Graphen 148

 Operationsverstärker 108
Ostwald, Methode von *Noyes* und — 16

 Paralleleiternomogramm 136
 Parallelreaktionen 53, 59, 67
 Parameterschätzung 162, 204, 53, 59
 Phenyl diazoniumchlorid, Zersetzung 27
 Polymerisationsgrad 85
 Polymerisationsreaktionen 84
 polytrophe Methode 175
 Potentiometer 108, 110
 Programmbibliothek 162, 171
 radioaktives Gleichgewicht 74
 Reaktionsordnung, Bestimmung 14
 Reaktor, halbkontinuierlicher 128
 Reaktor, nichtisothermer 130
 reduzierte Halbwertszeit 13
 reduzierte Konzentration 11
 reduzierte Zeit 12
 Regression 204
 Rekombinationsabbruch 85
 reversible Reaktionen 50, 80
 Rückkehrbogen eines Graphen 148
 Rührkessel, diskontinuierlicher 120 ff.
 —, Kaskade 171
Runge-Kutta-Verfahren 169

 Säkulardeterminante 91, 92
 Säkulargleichung 91
 Schrägnomogramm 136
 Standardabweichung 203
 Stichprobe 203
 Strömungsrohr 121
 Substanzpolymerisation 87, 88, 89
 Suchverfahren 165
 Summator 108

 Thermokinetik 174
 Triethylsulfoniumbromid, Zersetzung 23

 Überschuß einer Komponente 71
 Übertragungsfaktor 114
 Übertragungskonstante, relative 84, 85
 Übertragungsschritte 85
 Umsatz 12
 Umsatzvariable 12
 Unterprogramm 164

 Varianz 203
 Veresterung von Essigsäure 80
 Verteilungsfunktion 203
 Vertrauensintervall 206
 Verweilzeit, mittlere 171

 Wachstumsschritte 85
 Wahrscheinlichkeit 203
 Wahrscheinlichkeitsdichte 203
Wegscheidersches Prinzip 59

 Zeitgesetz 13
 Zeitverhältnisse, Methode der — 14, 62
 Zerfall von Acetaldehyd 41, 47
 — — Azoethan 33
 — — Bismut (radioaktiv) 74
 — — Dimethylether 47
 — — Di-tert.butylperoxid 45
 Zersetzung von Benzoldiazoniumchlorid 187
 — — Distickstoffpentoxid 28
 — — Malonsäuredampf 42
 — — 2-Methyl-2-oxypentanone(4) 46
 — — tert.-Nitrosobutan 37
 — — Nitrylchlorid 27
 — — Phenyl diazoniumchlorid 27
 — — Wasserstoffperoxid 28, 29
 Zufallsvariable 203