

Roland Pichler

roland.pichler@htl-kapfenberg.ac.at

Reaktionskinetik - eine Einführung



- **Mathematische / Fachliche Inhalte in Stichworten:**
Differenzialgleichungen, Integrale, Partialbruchzerlegung, chemische Reaktionen
- **Kurzzusammenfassung**
In diesem Beitrag wird versucht, die mathematischen Hintergründe der Reaktionskinetik (zeitlicher Ablauf chemischer Reaktionen) aufzuzeigen und zu beschreiben. Dabei werden nur homogene Reaktionen bis zur zweiten Ordnung (2. Ordnung) betrachtet. Die Differenzialgleichungen werden mit Hilfe elementarer Verfahren (Trennung der Variablen, Partialbruchzerlegung) gelöst. Anhand frei gewählter Zahlenwerte werden die einzelnen Ordnungen grafisch dargestellt. Als Abschluss werden zwei konkrete Beispiele besprochen (radioaktiver Zerfall, Verseifung von Essigsäure mit Natronlauge)
- **Didaktische Überlegungen / Zeitaufwand**
Im Mathematikunterricht kann man die Reaktionskinetik im Rahmen der Lösungsverfahren für Differenzialgleichungen besprechen. Dabei ist in erster Linie die Anwendung aus einem Bereich der Chemie interessant. Ich habe die Inhalte auch im Rahmen der schriftlichen Reifeprüfung "Angewandte Mathematik und Fachtheorie" in Mathematik in Kombination mit Polymer- und Umweltchemie (PYUC) besprochen und angewendet.
- **Lehrplanbezug (bzw. Gegenstand / Abteilung / Jahrgang):**
Angewandte Mathematik, 4. Jahrgang, alle Abteilungen (reine mathematische Inhalte) Fachtheoretische Gegenstände der Abteilung Kunststoff- und Umwelttechnik (5. Jhg.)
- **Mathcad-Version:**
Mathcad 11
- **Literaturangaben:**
Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure, Karl Heinz Näser, VEB Leipzig
Webseite zu einer Einführung in die Reaktionskinetik:
<http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/rk/>
- **Anmerkungen bzw. Sonstiges:**
Zu den Literaturangaben: In *Physikalische Chemie* von Neuser findet man eine allgemeine Einführung zum Thema.
Die Webseite bringt einen breiten und sehr schulrelevanten Überblick über die Reaktionskinetik.



Inhaltsübersicht

1) Einführung

2) Reaktion nullter Ordnung

3) Reaktion erster Ordnung

4) Reaktion zweiter Ordnung

5) radioaktiver Zerfall

6) Verseifung von Essigsäure

Reaktionskinetik

Bei der Beobachtung einer chemischen Reaktion interessieren zunächst die Ausgangs- und Endstoffe. Dabei unterscheidet man zwischen homogenen und heterogenen Reaktionen. Weiters ist der Energieumsatz, der mit den stofflichen Veränderungen verbunden ist interessant. Daraus kann man bei homogenen Reaktionen die Gleichgewichtskonstante und damit die Molausbeute berechnen. Sehr wichtig ist auch der zeitliche Ablauf der Reaktion. Es lässt sich nämlich mit einer Reaktion wenig anfangen, wenn zwar die Molausbeute sehr gut ist, die Reaktion aber so langsam erfolgt, dass in einer sinnvollen Zeiteinheit kein nennenswerter Umsatz erfolgt. Die Zeitausbeute und ihre Erhöhung sind daher auch ein ökonomisches Problem. Die Rentabilität eines chemischen Verfahrens ist stets abhängig von der Zeitausbeute.

In der **Reaktionskinetik** wird daher nicht nur der **zeitliche Ablauf chemischer Reaktionen** untersucht, sondern auch nach Möglichkeiten gesucht, diese zu verändern.

In diesem Beitrag werden ausschließlich homogene Reaktionen behandelt; dabei werden nur Reaktionen bis zur 2. Ordnung beschrieben. Reaktionen höherer Ordnung kommen eher selten vor, können aber mit den gleichen mathematischen Mitteln behandelt werden.

Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung homogener Reaktionen

Als Maß für den zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion dient die **Reaktionsgeschwindigkeit** v , die gleich der Konzentrationsänderung in der Zeiteinheit ist. Betrachtet man die allgemeine Reaktion



so werden die Konzentration der beiden Stoffe A und B im Verlauf der Reaktion immer kleiner, während die Konzentrationen von C und D zunehmen. Die Zunahme der Endprodukte ist aber gleich der Abnahme der Ausgangsstoffe. Es ist also gleichgültig, ob man die Abnahme von Stoff A oder B oder die Zunahme von C oder D betrachtet (allgemein wird man immer den Stoff wählen, dessen Konzentration sich am einfachsten messen lässt). Da sich die Konzentration in jedem Augenblick ändert führt die mathematische Formulierung auf Differenzialgleichungen verschiedener Typen (je nach Art der Reaktion)

Betrachtet man eine Reaktion, bei der man aus dem Ausgangsstoff A das Endprodukt C erhält ($A \rightleftharpoons C$), so kann man diese Reaktion so beschreiben:

$$v = -\frac{d}{dt}c_A = \frac{d}{dt}c_C$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass die Abnahme der Konzentration des Stoffes A ($-dc_A$), gleich der Zunahme der Konzentration des Stoffes C (dc_C) ist.

Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit misst man die Konzentrationsänderung eines der beteiligten Stoffe oder eine physikalische Größe (Leitfähigkeit, Druck usw.), die davon abhängt. Dabei stellt man fest, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht konstant ist, sondern von der Konzentration, der Temperatur und von Fremdstoffen (Katalysatoren) abhängig ist.

Die Art der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration ist ein Kennzeichen für die betreffende Reaktion. Nach dieser Abhängigkeit kann man alle Reaktionen in Gruppen einteilen, die man **Reaktionsordnungen** nennt. Alle Reaktionen, die die gleiche Reaktionsordnung besitzen, genügen dem gleichen Geschwindigkeitsgesetz.

Die kinetischen Konstanten

Die Geschwindigkeitskonstante k

Die Geschwindigkeitskonstante k ist ein Maß für den Abbau bzw. Bildung der angesprochenen Stoffe. Je größer der Wert von k ist, desto rascher verläuft die Reaktion.

Wichtig: Je nach Reaktionsordnung hat die Geschwindigkeitskonstante eine spezielle Dimension.

Zur Bestimmung von k sind im Allgemeinen die Ausgangskonzentration(en) und die Konzentration(en) zum Zeitpunkt t zu bestimmen.

Die Halbwertszeit t

Die Zeit, nach der die Hälfte des Edukts abgebaut ist, heißt Halbwertszeit τ . Sie ist den meisten im Zusammenhang mit dem radioaktiven Zerfall bekannt. (Die Halbwertszeit von Plutonium beträgt zum Beispiel 24 400 Jahre.) Die von Formaldehyd in der Atmosphäre ist etwa ein halber Tag, die von Dioxin (hier vom Sevesogift TCDD) im Boden dagegen 160 Jahre.

Die logische Zeit der Kinetik t_R

Das ist die Zeit, in der die Anfangskonzentration c_0 eines Edukts auf c_0/e , also auf etwa ein Drittel abgenommen hat. (Zur Erinnerung: Die Eulersche Zahl e ist 2,718)

Die Zeit, bei der $c = c_0/e$ ist, wird (für Laien verwirrend) unter Reaktionskinetikern auch **Relaxationszeit** genannt.

Bemerkung: In den folgenden Beispielen wird immer die Abnahme der Konzentration des Ausgangsstoffes betrachtet

[zurück zur Inhaltsangabe](#)

Reaktion nullter Ordnung:

Bei einer Reaktion nullter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit konstant:
(hängt also nicht von der Konzentration ab)

$$v = k_0$$

Differentialgleichung für die Reaktion nullter Ordnung:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_0$$

Die Trennung der Variablen liefert folgendes Ergebnis:

$$dc_A = -k_0 \cdot dt$$

1. Variante: $\int 1 dc_A = -k_0 \cdot \int 1 dt$ vereinfachen $\rightarrow c_A = -k_0 \cdot t$

2. Variante: $\int 1 dc_A = -k_0 \cdot \int 1 dt \rightarrow c_A = -k_0 \cdot t$

Integration liefert folgendes Ergebnis:

$$c_A(t) = -k_0 \cdot t + \text{konst}$$

Anfangsbedingung liefert folgende Gleichung:

$$c_A(0) = c_0$$

Anfangsbedingung

$$c_A(0) = -k_0 \cdot 0 + \text{konst auflösen, konst} \rightarrow c_A(0)$$

$$c_A(t) = -k_0 \cdot t + c_0$$

Allgemeine der Lösung der
Differentialgleichung

Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k_0 :

$$c_A(t) = -k_0 \cdot t + c_0 \text{ auflösen, } k_0 \rightarrow \frac{-c_A(t) + c_0}{t}$$

Berechnung der Halbwertszeit τ :

$$\frac{c_0}{2} = -k_0 \cdot \tau + c_0 \text{ auflösen, } \tau \rightarrow \frac{1}{2} \cdot \frac{c_0}{k_0}$$

Berechnung der Relaxationszeit τ_R :

$$\frac{c_0}{e} = -k_0 \cdot \tau_R + c_0 \text{ auflösen, } \tau_R \rightarrow c_0 \cdot \frac{-1 + \exp(1)}{k_0 \cdot \exp(1)}$$

grafische Darstellung der Konzentrationverlaufes:

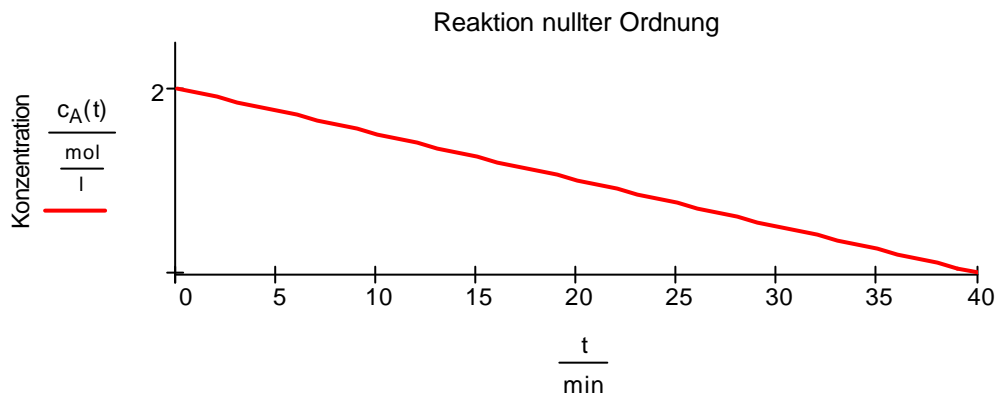
Der Ausgangstoff habe eine Konzentration $c_0 = 2 \text{ mol/l}$. Nach 30 Minuten ist die Konzentration auf 0.5 mol/l abgesunken.

$$t := 30 \cdot \text{min} \quad c_0 := 2 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad c_A(t) := 0.5 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$k_0 := \frac{-(c_A(t) - c_0)}{t} \quad k_0 = 0.833 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \quad \text{umgerechnet auf mol/(l*min)} \quad k_0 = 0.05 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

$$t := 0 \cdot \text{min}, 1 \cdot \text{min}.. 40 \cdot \text{min} \quad k_0 := 0.05 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

$$c_A(t) := -k_0 \cdot t + c_0$$



[zurück zur Inhaltsangabe](#)

Reaktion erster Ordnung:

Bei einer Reaktion 1. Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration des reagierenden Stoffes. Ausgehend von der allgemeinen Reaktion



erhält man folgende Differenzialgleichung: $\frac{dc_A}{dt} = -k_1 \cdot c_A$

lineare Differenzialgleichung 1. Ordnung:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 \cdot c_A$$

Die Trennung der Variablen liefert folgendes Ergebnis:

$$\frac{dc_A}{c_A} = -k_1 \cdot dt$$

$$\int \frac{1}{c_A} dc_A = -k_1 \cdot \int 1 dt \rightarrow \ln(c_A) = -k_1 \cdot t$$

Integration liefert folgendes Ergebnis:

$$\ln(c_A) = -k_1 \cdot t + \text{konst}$$

nach c_A aufgelöst, erhält man: $\ln(c_A) = -k_1 \cdot t + \text{konst}$ auflösen, $c_A \rightarrow \exp(-k_1 \cdot t + \text{konst})$

Anfangsbedingung liefert folgende Gleichung:

$$c_A(0) = c_0$$

Anfangsbedingung

$$c_0 = \exp(-k_1 \cdot 0 + \text{konst}) \text{ auflösen, konst} \rightarrow \ln(c_0)$$

$$c_A = \exp(-k_1 \cdot t + \ln(c_0)) \text{ vereinfachen} \rightarrow c_A = \exp(-k_1 \cdot t) \cdot c_0$$

$$c_A(t) = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

Allgemeine der Lösung der Differentialgleichung

Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k_1 :

$$c_A(t) = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \text{ auflösen, } k_1 \rightarrow \frac{-\ln\left(\frac{c_A(t)}{c_0}\right)}{t}$$

Berechnung der Halbwertszeit:

$$\frac{c_0}{2} = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \text{ auflösen, } \tau \rightarrow \frac{\ln(2)}{k_1}$$

Berechnung der Relaxationszeit:

$$\frac{c_0}{e} = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau_R} \text{ auflösen, } \tau_R \rightarrow \frac{1}{k_1}$$

Betrachtet man bei einer Reaktion 1. Ordnung die Zunahme der Konzentration von B, so beträgt dessen Konzentration zu jedem Zeitpunkt $c_B(t) = c_0 - c_A(t)$.

$$c_A(t) = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad \left| \begin{array}{l} \text{ersetzen, } c_A(t) = c_0 - c_B(t) \\ \text{auflösen, } c_B(t) \end{array} \right. \rightarrow c_0 - c_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$$

Das heißt: $c_B(t) = c_0 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$

Dieses Ergebnis erhält man auch, wenn man die Differenzialgleichung $\frac{dc_B}{dt} = -k_1 \cdot (c_0 - c_B(t))$ löst.

(Der Lösungsweg ist unten kurz skizziert)

$$\int \frac{1}{(c_0 - c_B)} dc_B = \int -k_1 dt \rightarrow -\ln(c_0 - c_B) = -k_1 \cdot t$$

$$-\ln(c_0 - c_B) = -k_1 \cdot t + \ln(K) \quad \text{auflösen, } c_B \rightarrow \frac{-(\exp(k_1 \cdot t) - c_0 \cdot K)}{K}$$

$$0 = \frac{-\exp(k_1 \cdot t) + c_0 \cdot K}{K} \quad \left| \begin{array}{l} \text{ersetzen, } t = 0 \\ \text{auflösen, } K \end{array} \right. \rightarrow \frac{1}{c_0}$$

$$c_B = \frac{-\exp(k_1 \cdot t) + c_0 \cdot K}{K} \quad \text{ersetzen, } K = \frac{1}{c_0} \rightarrow c_B = (-\exp(k_1 \cdot t) + 1) \cdot c_0$$

Bemerkung: Die Lösung der Reaktionsgleichung 1. Ordnung ist strukturell gleich wie die Beschreibung des radioaktiven Zerfalls, der Ein- und Ausschaltvorgänge in der Elektrotechnik und auch der Bewegungen unter Reibungseinfluss (proportional der Geschwindigkeit).

grafische Darstellung der Konzentrationverlaufes:

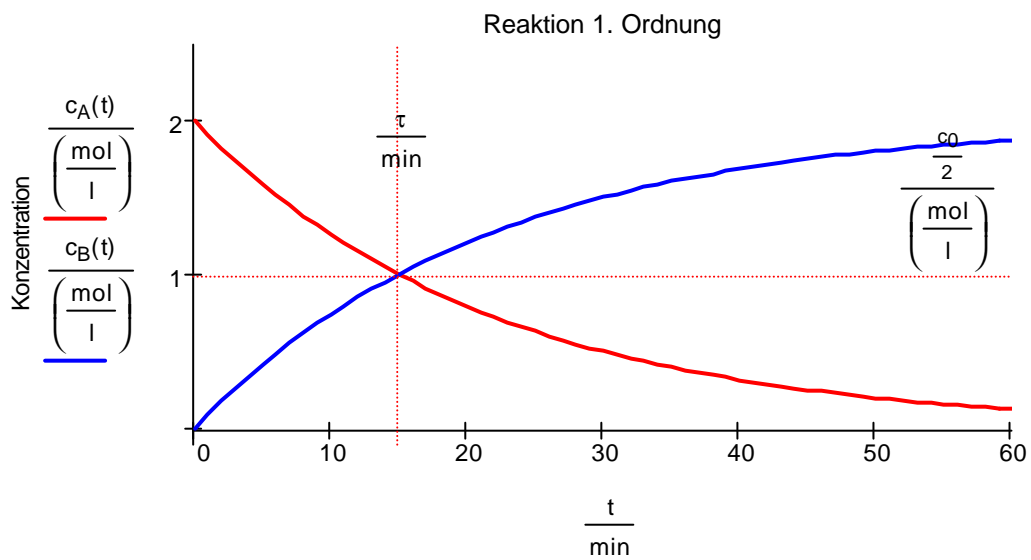
Der Ausgangsstoff habe eine Konzentration $c_0 = 2 \text{ mol/l}$. Nach 30 Minuten ist die Konzentration auf 0.5 mol/l abgesunken.

$$t := 30 \cdot \text{min} \quad c_0 := 2 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad c_A(t) := 0.5 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$k_1 := \frac{-\ln\left(\frac{c_A(t)}{c_0}\right)}{t} \quad k_1 = 0.00077 \frac{1}{\text{s}} \quad \text{Beachten Sie: Die Einheit von } k \text{ ist für jeden Reaktionstyp unterschiedlich}$$

$$t := 0 \cdot \text{min}, 1 \cdot \text{min}.. 60 \cdot \text{min}$$

$$c_A(t) := c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad c_B(t) := c_0 \cdot \left(1 - e^{-k_1 \cdot t}\right) \quad \tau := \frac{\ln(2)}{k_1} \quad \tau = 15 \text{ min}$$



[zurück zur Inhaltsangabe](#)

Reaktion zweiter Ordnung:

Zur Ableitung der Gesetzmäßigkeiten betrachtet man eine Gasreaktion zwischen den beiden Stoffen A und B
 $A + B \Rightarrow C + D$

Eine Reaktion ist nur möglich, wenn die regellos durcheinanderfliegenden Moleküle der beiden Stoffe zusammenstoßen. Je mehr Moleküle reagieren können (wird durch die Stoßzahl angegeben), umso größer ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Stoßzahl ist direkt proportional zur Konzentration. Für zwei und mehr Stoffe ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig vom Produkt der Konzentrationen - nicht die Summe (dahinter stecken wahrscheinlichkeitstheoretische Überlegungen, Genaueres siehe: <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/rk/>)

Die Reaktionsgeschwindigkeit der oigen Reaktion ergibt sich zu: $\frac{d}{dt}c_A(t) = k_2 \cdot c_A(t) \cdot c_B(t)$

1. Fall

Sind die Ausgangskonzentrationen der beiden Stoffe A und B gleich groß oder gilt der Reaktionstyp $2A \Rightarrow B + C$, so wird aus der obigen Differenzialgleichung folgende einfachere Beziehung: $\frac{d}{dt}c_A(t) = k_2 \cdot c_A(t)^2$.

Das heißt, die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional dem Produkt der Konzentration des Ausgangsstoffes (der Ausgangsstoffe)

Differentialgleichung für die Reaktion zweiter Ordnung:

$$\frac{dc_A(t)}{dt} = -k_2 \cdot c_A(t)^2$$

Die Trennung der Variablen liefert folgendes Ergebnis:

$$\frac{dc_A}{c_A^2} = -k_2 \cdot dt$$

$$\int \frac{1}{c_A^2} dc_A = -k_2 \cdot \int 1 dt \rightarrow \frac{-1}{c_A} = -k_2 \cdot t$$

Integration liefert folgendes Ergebnis:

$$\frac{-1}{c_A} = -k_2 \cdot t + \text{konst}$$

$$\frac{-1}{c_A} = -k_2 \cdot t + \text{konst auflösen, } c_A \rightarrow \frac{1}{k_2 \cdot t - \text{konst}}$$

Anfangsbedingung liefert folgende Gleichung:

$$c(0) = c_0$$

$$c_0 = \left[\frac{1}{(k_2 \cdot 0 + \text{konst})} \right] \text{ auflösen, konst} \rightarrow \frac{1}{c_0} \quad \text{Anfangsbedingung}$$

$$c_A = \frac{1}{(k_2 \cdot t + \text{konst})} \quad \left. \begin{array}{l} \text{vereinfachen} \\ \text{ersetzen, konst} = \frac{1}{c_0} \end{array} \right\} \rightarrow c_A = \frac{1}{k_2 \cdot t + \frac{1}{c_0}} \quad \text{vereinfachen} \rightarrow c_A = \frac{c_0}{k_2 \cdot t \cdot c_0 + 1}$$

$$c_A(t) = \frac{c_0}{(k_2 \cdot t \cdot c_0 + 1)}$$

Gleichung zur Bestimmung von $c_A(t)$

Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k_2 :

$$c_A(t) = \frac{c_0}{(k_2 \cdot t \cdot c_0 + 1)} \text{ auflösen, } k_2 \rightarrow \frac{-c_A(t) + c_0}{c_A(t) \cdot t \cdot c_0}$$

Berechnung der Halbwertszeit:

$$\frac{c_0}{2} = \frac{c_0}{(k_2 \cdot \tau \cdot c_0 + 1)} \text{ auflösen, } \tau \rightarrow \frac{1}{k_2 \cdot c_0}$$

Berechnung der Relaxationszeit:

$$\frac{c_0}{e} = \frac{c_0}{(k_2 \cdot \tau_R \cdot c_0 + 1)} \text{ auflösen, } \tau_R \rightarrow \frac{-1 + \exp(1)}{k_2 \cdot c_0}$$

grafische Darstellung der Konzentrationverlaufes:

Der Ausgangsstoff habe eine Konzentration $c_0 = 2 \text{ mol/l}$. Nach 30 Minuten ist die Konzentration auf 0.5 mol/l abgesunken.

$$t := 30 \cdot \text{min} \quad c_0 := 2 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad c_A(t) := 0.5 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

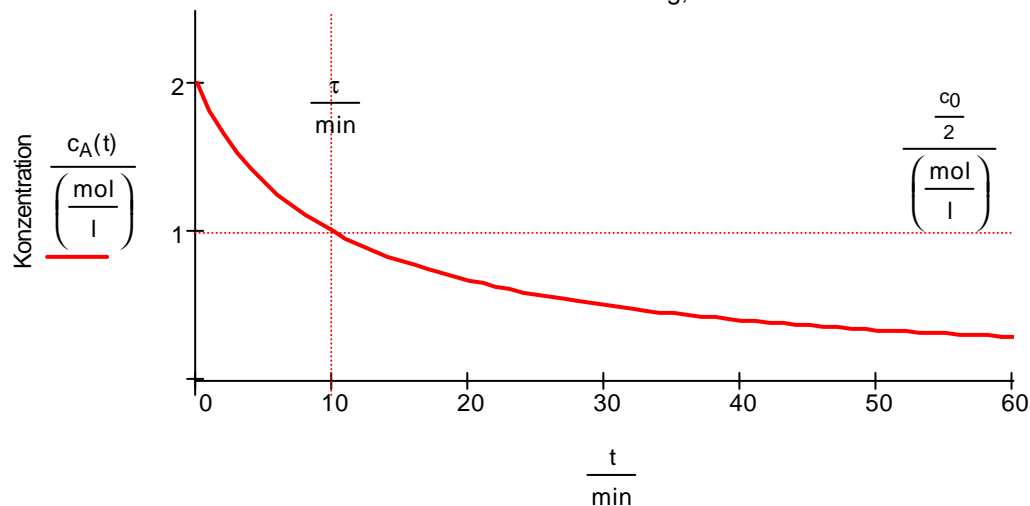
$$k_2 := \frac{-(c_A(t) - c_0)}{c_A(t) \cdot t \cdot c_0} \quad k_2 = 0.000833 \frac{\text{l}}{\text{s} \cdot \text{mol}}$$

Beachten Sie: Die Einheit von k ist für jeden Reaktionstyp unterschiedlich

$$t := 0 \cdot \text{min}, 1 \cdot \text{min} \dots 60 \cdot \text{min}$$

$$c_A(t) := \frac{c_0}{(k_2 \cdot t \cdot c_0 + 1)} \quad \tau := \frac{1}{k_2 \cdot c_0} \quad \tau = 600 \text{ s}$$

Reaktion 2. Ordnung, 1. Fall



2. Fall

Sind die Ausgangskonzentrationen der beiden Stoffe A und B nicht gleich groß Differentialgleichung :

$$\frac{d}{dt}c_A(t) = k_2 \cdot c_A(t) \cdot c_B(t) \text{ mit } c_{A0} \neq c_{B0}$$

Setzt man die Ausgangskonzentrationen von A und B mit c_{A0} und c_{B0} an, und bezeichnet den Stoffumsatz zur Zeit t mit x , so gilt: $c_A(t) = c_{A0} - x$ und $c_B(t) = c_{B0} - x$. Differenzieren nach t liefert $dc_A(t) = -dx$

Differentialgleichung für die Reaktion zweiter Ordnung:

$$\frac{dc_A(t)}{dt} = -k_2 \cdot (c_{A0} - x) \cdot (c_{B0} - x)$$

Mit der Substitution $dc_A(t) = -dx$ erhält man:

$$\frac{-dx}{dt} = -k_2 \cdot (c_{A0} - x) \cdot (c_{B0} - x)$$

Die Trennung der Variablen liefert folgendes Ergebnis:

$$\frac{dc}{(c_{A0} - x) \cdot (c_{B0} - x)} = -k_2 \cdot dt$$

Mit Hilfe der Technik der Partialbruchzerlegung lässt sich diese Differentialgleichung lösen

Symbolik -> Variable -> Partialbruchzerlegung

$$\frac{1}{(c_{A0} - x) \cdot (c_{B0} - x)} \text{ in Partialbrüche zerlegt, ergibt } \frac{-1}{(-c_{A0} + c_{B0}) \cdot (-c_{A0} + x)} + \frac{1}{(-c_{A0} + c_{B0}) \cdot (-c_{B0} + x)}$$

Bemerkung: Beim symbolischen Auswerten der Integrale erfolgt dies automatisch

$$\int \frac{1}{(c_{A0} - x) \cdot (c_{B0} - x)} dx = \int k_2 dt \text{ vereinfachen } \rightarrow \frac{\ln(c_{A0} - x) - \ln(-c_{B0} + x)}{c_{A0} - c_{B0}} = k_2 \cdot t$$

Bestimmung der Integrationskonstanten:

für $t=0$ gilt $x=0$

$$\frac{(\ln(-c_{A0} + x) - \ln(-c_{B0} + x))}{(c_{A0} - c_{B0})} = k_2 \cdot t + \text{konst} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{ersetzen, } t = 0 \\ \text{ersetzen, } x = 0 \\ \text{auflösen, konst} \end{array} \right. \rightarrow \frac{-(-\ln(-c_{A0}) + \ln(-c_{B0}))}{c_{A0} - c_{B0}}$$

$$\text{konst} = \frac{-(-\ln(-c_{A0}) + \ln(-c_{B0}))}{(c_{A0} - c_{B0})}$$

$$\frac{(\ln(-c_{A0} + x) - \ln(-c_{B0} + x))}{(-c_{B0} + c_{A0})} = k_2 \cdot t + \frac{(\ln(-c_{A0}) - \ln(-c_{B0}))}{(-c_{B0} + c_{A0})} \text{ auflösen, } x \rightarrow c_{B0} \cdot c_{A0} \cdot \frac{\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) - 1}{\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) \cdot c_{A0} + c_{B0}}$$

$$x(t) = -c_{A0} \cdot c_{B0} \cdot \frac{\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) - 1}{-\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) \cdot c_{A0} + c_{B0}}$$

Man erhält somit für $c_A(t)$ und $c_B(t)$:

$$c_A(t) = c_{A0} - x \text{ ersetzen, } x = -c_{A0} \cdot c_{B0} \cdot \frac{\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) - 1}{-\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) \cdot c_{A0} + c_{B0}} \rightarrow c_A(t) = c_{A0} + c_{B0} \cdot$$

$$c_B(t) = c_{B0} - x \text{ ersetzen, } x = -c_{A0} \cdot c_{B0} \cdot \frac{\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) - 1}{-\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) \cdot c_{A0} + c_{B0}} \rightarrow c_B(t) = c_{B0} + c_{B0} \cdot$$

$$c_A(t) = c_{A0} + c_{A0} \cdot c_{B0} \cdot \frac{\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) - 1}{-\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) \cdot c_{A0} + c_{B0}}$$

Die Lösungen für $c_A(t)$ und $c_B(t)$

$$c_B(t) = c_{B0} + c_{A0} \cdot c_{B0} \cdot \frac{\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) - 1}{-\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) \cdot c_{A0} + c_{B0}}$$

Bemerkung: Führt man den Grenzübergang c_{B0} gegen c_{A0} durch, muss das Ergebnis dem für Fall 1 entsprechen:

$$\lim_{c_{B0} \rightarrow c_{A0}} c_{A0} + c_{A0} \cdot c_{B0} \cdot \frac{\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) - 1}{-\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) \cdot c_{A0} + c_{B0}} \rightarrow \frac{c_{A0}}{k_2 \cdot t \cdot c_{A0} + 1}$$

$$\frac{c_{A0}}{k_2 \cdot t \cdot c_{A0} + 1} \text{ ersetzen, } c_{A0} = c_0 \rightarrow \frac{c_0}{k_2 \cdot t \cdot c_0 + 1} \text{ liefert } c_A(t) = \frac{c_0}{(k_2 \cdot t \cdot c_0 + 1)}$$

Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 :

$$\frac{(\ln(-c_{A0} + x) - \ln(-c_{B0} + x))}{(c_{A0} - c_{B0})} = k_2 \cdot t + \text{konst ersetzen, konst} = \frac{(\ln(-c_{A0}) - \ln(-c_{B0}))}{(c_{A0} - c_{B0})}$$

Auswertung liefert:
$$\frac{(\ln(-c_{A0} + x) - \ln(-c_{B0} + x))}{(-c_{B0} + c_{A0})} = k_2 \cdot t + \frac{(\ln(-c_{A0}) - \ln(-c_{B0}))}{(-c_{B0} + c_{A0})}$$

$$\frac{(\ln(-c_{A0} + x) - \ln(-c_{B0} + x))}{(-c_{B0} + c_{A0})} = k_2 \cdot t + \frac{(\ln(-c_{A0}) - \ln(-c_{B0}))}{(-c_{B0} + c_{A0})} \text{ auflösen, } k_2 \rightarrow \frac{-(-\ln(-c_{A0} + x) + \ln(-c_{B0} + x))}{t \cdot (c_{A0} - c_{B0})}$$

$$k_2 = \frac{(-\ln(-c_{A0} + x) + \ln(-c_{B0} + x) + \ln(-c_{A0}) - \ln(-c_{B0}))}{[t \cdot (c_{B0} - c_{A0})]}$$

$$k_2 = \frac{1}{t \cdot (c_{B0} - c_{A0})} \cdot \ln\left(\frac{x - c_{B0}}{x - c_{A0}} \cdot \frac{c_{A0}}{c_{B0}}\right)$$

Berechnung der Halbwertszeit τ_A :

$$\frac{c_{A0}}{2} = c_{A0} + c_{A0} \cdot c_{B0} \cdot \frac{\exp(k_2 \cdot \tau_A \cdot c_{A0} - k_2 \cdot \tau_A \cdot c_{B0}) - 1}{-\exp(k_2 \cdot \tau_A \cdot c_{A0} - k_2 \cdot \tau_A \cdot c_{B0}) \cdot c_{A0} + c_{B0}} \text{ auflösen, } \tau_A \rightarrow \frac{\ln\left(\frac{-c_{B0}}{c_{A0} - 2 \cdot c_{B0}}\right)}{k_2 \cdot (c_{A0} - c_{B0})}$$

Berechnung der Halbwertszeit τ_B :

$$\frac{c_{B0}}{2} = c_{B0} + c_{A0} \cdot c_{B0} \cdot \frac{\exp(k_2 \cdot \tau_B \cdot c_{A0} - k_2 \cdot \tau_B \cdot c_{B0}) - 1}{-\exp(k_2 \cdot \tau_B \cdot c_{A0} - k_2 \cdot \tau_B \cdot c_{B0}) \cdot c_{A0} + c_{B0}} \quad \text{auflösen, } \tau_B \rightarrow \frac{\ln\left(\frac{-c_{B0} + 2 \cdot c_{A0}}{c_{A0}}\right)}{k_2 \cdot (c_{A0} - c_{B0})}$$

Die Relaxationszeit wird wie oben berechnet.

grafische Darstellung der Konzentrationverlaufes:

Die Ausgangsstoffe haben Konzentrationen von $c_{A0} = 2 \text{ mol/l}$ und $c_{B0} = 3 \text{ mol/l}$. Der Stoffumsatz x sei 0.5 mol/l in 30 Minuten

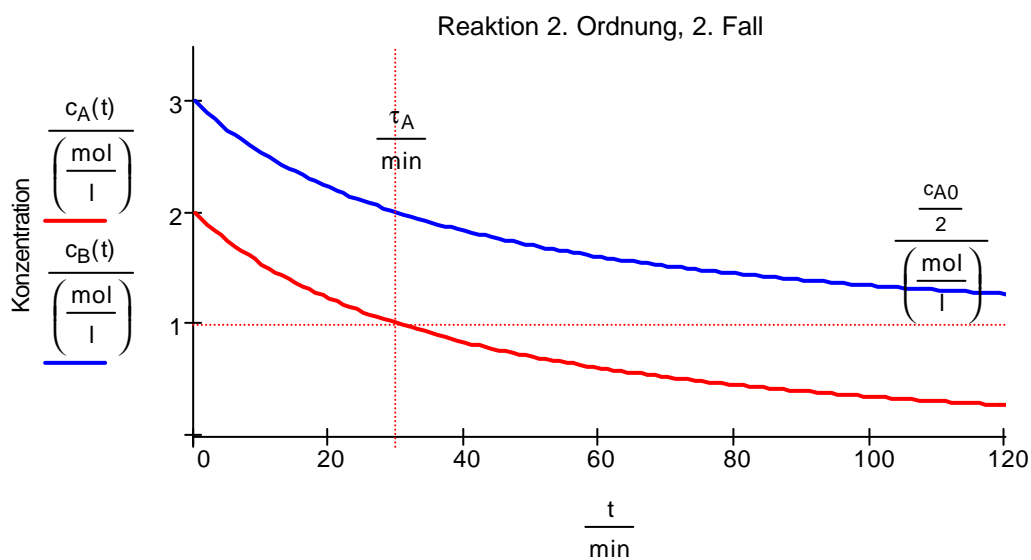
$$t := 30 \cdot \text{min} \quad c_{A0} := 2 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad c_{B0} := 3 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad x := 1 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$k_2 := \frac{1}{t \cdot (c_{B0} - c_{A0})} \cdot \ln\left(\frac{x - c_{B0}}{x - c_{A0}} \cdot \frac{c_{A0}}{c_{B0}}\right) \quad k_2 = 0.00015982 \frac{\text{l}}{\text{s} \cdot \text{mol}}$$

$$t := 0 \cdot \text{min}, 1 \cdot \text{min} \dots 120 \cdot \text{min}$$

$$x(t) := -c_{A0} \cdot c_{B0} \cdot \frac{\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) - 1}{-\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) \cdot c_{A0} + c_{B0}} \quad c_A(t) := c_{A0} - x(t) \quad c_B(t) := c_{B0} - x(t)$$

$$\tau_A := \frac{-\ln\left(\frac{c_{B0}}{-c_{A0} + 2 \cdot c_{B0}}\right)}{k_2 \cdot (-c_{A0} + c_{B0})} \quad \tau_A = 30 \text{ min} \quad \tau_B := \frac{-\ln\left(\frac{-(c_{B0} - 2 \cdot c_{A0})}{c_{A0}}\right)}{k_2 \cdot (-c_{A0} + c_{B0})} \quad \tau_B = 72.283 \text{ min}$$



[zurück zur Inhaltsangabe](#)

Beispiel für 1. Ordnung: Radioaktiver Zerfall

$$c(t) = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

Berechnen Sie die Zerfallskonstante und die Halbwertszeit des Thorium 231/90, wenn nach 81h 45min nur noch 10% der Ausgangsmenge vorhanden ist.

$$t := 81.75 \cdot \text{h}$$

$$k_1 := \frac{-\ln\left(\frac{c_A}{c_0}\right)}{t} \quad \left| \begin{array}{l} \text{ersetzen, } c_A = c_0 \cdot 0.1 \\ \text{gleit, 3} \end{array} \right. \rightarrow \frac{2.82 \cdot 10^{-2}}{\text{h}}$$

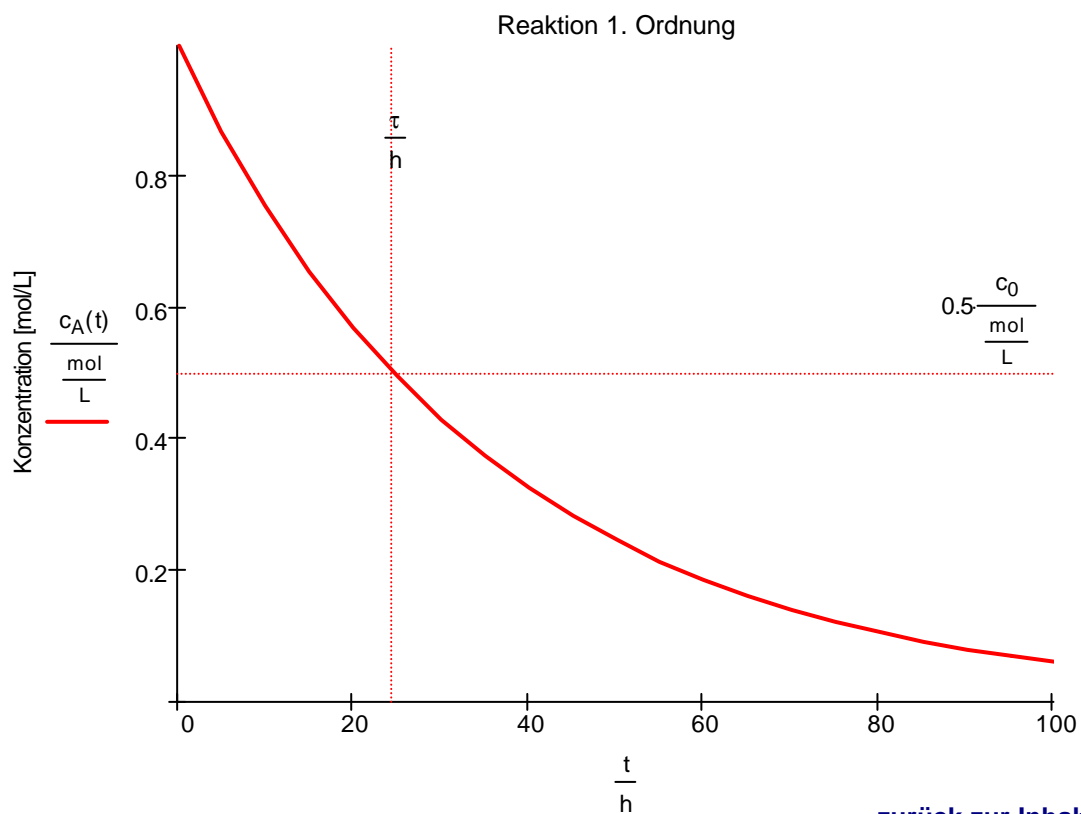
$$k_1 := \frac{(2.82 \cdot 10^{-2})}{\text{h}}$$

$$c = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad c_0 := 1 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\tau := \frac{\ln(2)}{k_1} \quad \tau = 24.58 \text{ h}$$

Graph:

$$t := 0 \cdot \text{h}, 5 \cdot \text{h}.. 100 \cdot \text{h} \quad c_A(t) := c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$



Beispiel für 2. Ordnung: Verseifung von Essigsäure

$$c(t) = \frac{c_0}{(k_2 \cdot t \cdot c_0 + 1)}$$

Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante und die Halbwertszeit der Verseifung von Essigsäure mit Natronlauge, wenn man je 2 mol/L ausgeht und nach 30 min noch 1,408 mol Ester vorhanden sind.

$$t := 0.5 \cdot h$$

$$c_0 := 2 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c_A := 1.408 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$k_2 := \frac{-(c_A - c_0)}{(c_A \cdot t \cdot c_0)}$$

$$k_2 = 0.42 \frac{1}{\text{mol h}}$$

....Geschwindigkeitskonstante

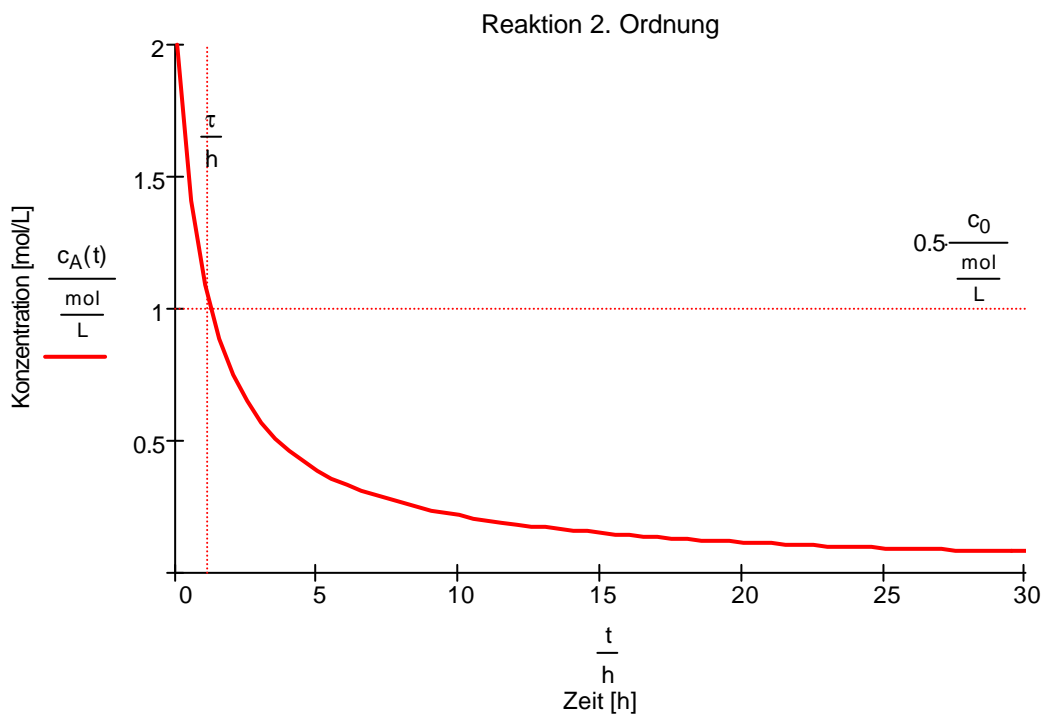
$$\tau := \frac{1}{(k_2 \cdot c_0)}$$

$$\tau = 1.189 h$$

....Halbwertszeit

$$t := 0 \cdot h, 0.5 \cdot h.. 30 \cdot h$$

$$c_A(t) := \frac{c_0}{(k_2 \cdot t \cdot c_0 + 1)}$$



[zurück zur Inhaltsangabe](#)

$c_A := c_A$ $t := t$ $c_0 := c_0$

Rücksetzen der weiter oben belegten Variablen,
damit kein Konflikt im symbolischen Rechnen auftritt

$c_A := c_A$ $t := t$ $c_0 := c_0$ $c_B := c_B$ $\tau := \tau$

Rücksetzen der weiter oben belegten Variablen,
damit kein Konflikt im symbolischen Rechnen auftritt

$$c_A := c_A \quad t := t \quad c_0 := c_0 \quad c_B := c_B \quad k_2 := k_2$$

Rücksetzen der weiter oben belegten Variablen,
damit kein Konflikt im symbolischen Rechnen auftritt

$$\frac{-k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) - 1}{\cdot t \cdot c_{B0}) \cdot c_{A0} - c_{B0}}$$

$$c_{A0} \cdot \frac{\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) - 1}{-\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) \cdot c_{A0} + c_{B0}}$$

$$c_{A0} \cdot \frac{\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) - 1}{-\exp(k_2 \cdot t \cdot c_{A0} - k_2 \cdot t \cdot c_{B0}) \cdot c_{A0} + c_{B0}}$$

$$\frac{x) + \ln(-c_{A0}) - \ln(-c_{B0})}{-c_{B0}}$$

$c_A := c_A$ $t := t$ $c_0 := c_0$ $c_B := c_B$ $k_2 := k_2$

Rücksetzen der weiter oben belegten Variablen,
damit kein Konflikt im symbolischen Rechnen auftritt