

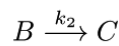
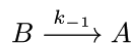
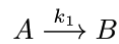
# Übungsaufgaben zur Vorlesung Physikalische Chemie I – Kinetik

Musterlösung

Blatt 4

WS 2012/13

1.)



a:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] \stackrel{!}{=} 0 \quad (\text{Quasistationarität})$$

$$\Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2}[A]$$

b:

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1([A]_0 - [B] - [C]) - k_{-1}[B] - k_2[B]$$

$$\Rightarrow [B] = \frac{k_1[A]_0 - k_1[C]}{k_1 + k_{-1} + k_2}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A]_0 - k_2 k_1 [C]}{k_1 + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2 k_1}{k_1 + k_{-1} + k_2} \underbrace{([A]_0 - [C])}_{= [A] + [B]}$$

$$\Rightarrow \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_1 + k_{-1} + k_2}[A] + \frac{k_2 k_1}{k_1 + k_{-1} + k_2}[B]$$

Aus der Quasistationarität von  $B$  folgt, dass  $[B]$  klein ist und damit  $k_{-1} + k_2 \gg k_1$ . Damit gleiches Ergebnis wie in Teil a.

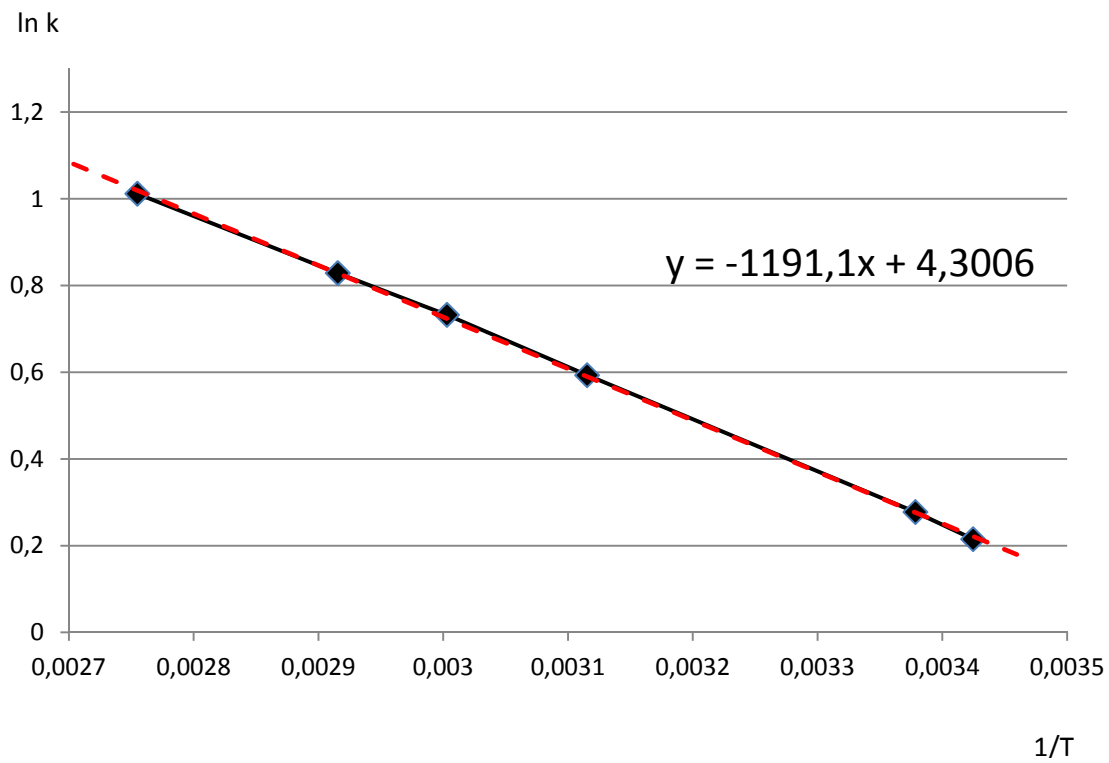
2.)

Arrhenius-Gesetz:  $k = Ae^{-E_A/RT}$

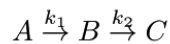
$$\Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Geradenform:  $y = c + m \cdot x$

$\ln k$  gegen  $\frac{1}{T}$  auftragen,  $A \approx 7,37 \cdot 10^9 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}}$  und  $E_A \approx 9904 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$  ablesen bzw. berechnen.



3.)



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad \Rightarrow \quad [A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} \quad \text{DGL wurde in Vorlesung gelöst}$$

$$\Rightarrow [B] = \frac{k_1[A]}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

a:

Maximale Konzentration an B:  $\frac{d[B]}{dt} \stackrel{!}{=} 0$

Gilt nur an *einem* Punkt, deshalb nicht das QS-Prinzip anwenden!

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{k_1^2[A]}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_2 k_1[A]}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \stackrel{!}{=} 0$$

$$-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t} = 0$$

$$-k_1 + k_2 e^{(k_1 - k_2)t} = 0$$

$$e^{(k_1 - k_2)t} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$t_{max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \left( \frac{k_1}{k_2} \right)$$

b:

Gesucht:  $t_{1/2}(Bi) = \frac{\ln 2}{k_2}$

Gegeben:  $\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B]$

mit  $A \hat{=} Pb, B \hat{=} Bi$

Bei  $t = t_{max}$  und  $[B] = [B]_{max}$  ist  $\frac{d[B]}{dt} = 0$

$$\Rightarrow 0 = k_1[A]_0 e^{-k_1 t_{max}} - k_2[B]_{max}$$

$$k_2 = \frac{k_1[A]_0 e^{-k_1 t_{max}}}{[B]_{max}}$$

mit  $t_{max} = 33 \text{min}$ ,  $\frac{[A]_0}{[B]_{max}} = \frac{1}{0,313}$  und  $k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$  mit  $t_{1/2} = 26,8 \text{min}$

$$\Rightarrow k_2 = 0,03519 \text{min}^{-1} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = 19,7 \text{min}$$

4.)

1: vorgelagertes Gleichgewicht

Es gilt:  $k_1, k_{-1} \gg k_2$ , GGW zwischen Edukten und  $NO_3$ :  $\frac{[NO_3]}{[NO][O_2]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$

$$\frac{d[NO]}{dt} = -k_1[NO][O_2] - k_2[NO_3][NO] + k_{-1}[NO_3]$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[NO][O_2] - k_2[NO_3][NO] - k_{-1}[NO_3]$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = 2k_2[NO_3][NO]$$

mit  $[NO_3] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO][O_2]$

$$\Rightarrow \frac{d[NO_2]}{dt} = 2 \underbrace{\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}}_{\text{eff. Rktkonst.}} [O_2][NO]^2$$

2: Quasistationarität

Es gilt:  $\frac{d[N_2O_2]}{dt} \approx 0$

$$\frac{d[NO]}{dt} = -2k_1[NO]^2 + k_{-1}[N_2O_2]$$

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = k_1[NO]^2 - k_2[N_2O_2][O_2] - k_{-1}[N_2O_2] \approx 0$$

$$\Rightarrow [N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[O_2]}$$

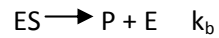
$$\frac{d[NO_2]}{dt} = 2k_2[N_2O_2][O_2]$$

$$\Rightarrow \frac{d[NO_2]}{dt} = 2 \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2[O_2]} [O_2][NO]^2$$

Mit der Näherung  $k_2[O_2] \approx 0$ , die sich durch die Quasistationarität ergibt, erhält man das selbe Ergebnis wie für Teil 1.

5.)

Michaelis-Menten:



Aus

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_a[E][S] - k_a'[ES] - k_b[ES] = 0 \quad \text{Quasistationaritat}$$

folgt

$$[ES] = \frac{k_a}{k_b + k_a'} [E][S] = K_M^{-1} [E][S]$$

die Massenbilanz liefert zudem

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

und damit

$$[ES] = \frac{k_a([E]_0 - [ES])[S]}{k_b + k_a'} = \frac{[E]_0}{K_M + [S]} [S]$$

fur die Reaktionsgeschwindigkeit folgt daraus

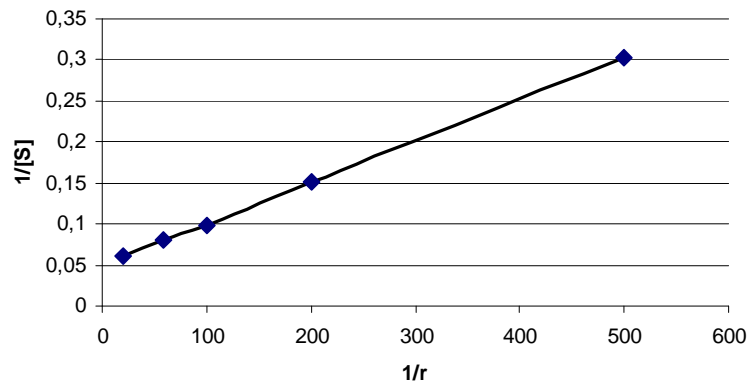
$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_b [ES] = \frac{k_b [E]_0}{K_M + [S]} [S]$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_b [E]_0} + \frac{K_M}{k_b [E]_0 [S]}$$

d. h. die Auftragung  $1/r$  gegen  $1/[S]$  liefert eine Gerade mit:

Achsenabschnitt  $\frac{1}{k_b [E]_0}$  und Steigung  $\frac{K_M}{k_b [E]_0}$

[S]/mol/l	0,050	0,017	0,010	0,005	0,002
1/[S] / l/mol	20	58,8	100	200	500
r/mm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	16,6	12,4	10,1	6,6	3,3
1/r / mm <sup>-3</sup> min	0,0602	0,0806	0,099	0,152	0,303



Achsenabschnitt  $0,05 \text{ min mm}^{-3}$

Steigung:  $5,06 \cdot 10^{-4} \text{ min mol mm}^{-3} \text{ l}^{-1}$  (aus Tabelle)

$$\text{d.h. } \frac{K_M}{k_b [E]_0} = 5,06 \cdot 10^{-4} \frac{\text{min mol}}{\text{mm}^3 \text{ l}}$$

und damit ergibt sich

$$K_M = 5,06 \cdot 10^{-4} \frac{\text{min mol}}{\text{mm}^3 \text{ l}} k_b [E]_0 = \frac{5,06 \cdot 10^{-4} \text{ min mol mm}^3 \text{ l}^{-1}}{0,05 \text{ min mm}^{-3}} = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$$