

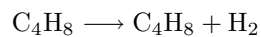
Übung Chemische Kinetik, Serie 3

Christoph Mahnke, 003200856

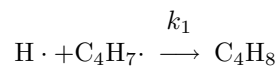
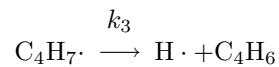
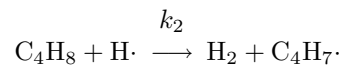
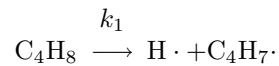
6. Dezember 2005

Aufgabe 1

Reaktion :



Dabei finden folgende Teilreaktionen statt :



kinetische Gleichungen :

$$-\frac{d[\text{C}_4\text{H}_8]}{dt} = k_1[\text{C}_4\text{H}_8] + k_2[\text{C}_4\text{H}_8][\text{H}\cdot] - k_4[\text{C}_4\text{H}_7\cdot][\text{H}\cdot]$$

$$-\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = -k_1[\text{C}_4\text{H}_8] + k_2[\text{C}_4\text{H}_8][\text{H}\cdot] - k_3[\text{C}_4\text{H}_7\cdot] + k_4[\text{C}_4\text{H}_7\cdot][\text{H}\cdot]$$

$$-\frac{d[\text{C}_4\text{H}_7\cdot]}{dt} = -k_1[\text{C}_4\text{H}_8] - k_2[\text{C}_4\text{H}_8][\text{H}\cdot] + k_3[\text{C}_4\text{H}_7\cdot] + k_4[\text{H}\cdot][\text{C}_4\text{H}_7\cdot]$$

$$-\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -k_2[\text{C}_4\text{H}_8][\text{H}\cdot]$$

$$-\frac{d[\text{C}_4\text{H}_6]}{dt} = -k_3[\text{C}_4\text{H}_7\cdot]$$

QS Prinzip :

$$-\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = 0 = -k_1[\text{C}_4\text{H}_8] + k_2[\text{C}_4\text{H}_8][\text{H}\cdot] - k_3[\text{C}_4\text{H}_7\cdot] + k_4[\text{C}_4\text{H}_8][\text{H}\cdot]$$

$$-\frac{d[\text{C}_4\text{H}_7\cdot]}{dt} = 0 = -k_1[\text{C}_4\text{H}_8] - k_2[\text{C}_4\text{H}_8][\text{H}\cdot] + k_3[\text{C}_4\text{H}_7\cdot] + k_4[\text{H}\cdot][\text{C}_4\text{H}_7\cdot]$$

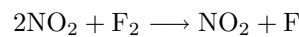
algebraische Umformungen liefern :

$$[\text{H}\cdot] = -\frac{[\text{C}_4\text{H}_8]}{[\text{C}_4\text{H}_7\cdot]} \cdot \frac{k_1}{k_4} \quad [\text{C}_4\text{H}_7\cdot] = -\frac{k_2}{k_3}[\text{C}_4\text{H}_8] \cdot \frac{k_1}{k_4} \frac{[\text{C}_4\text{H}_8]}{[\text{C}_4\text{H}_7\cdot]} = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}}[\text{C}_4\text{H}_8]$$

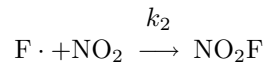
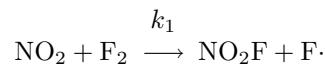
$$-\frac{d[\text{C}_4\text{H}_6]}{dt} = k_3[\text{C}_4\text{H}_7\cdot] = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}}[\text{C}_4\text{H}_8]$$

Aufgabe 2

Reaktion :



Teilreaktionen :



kinetische Gleichungen :

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = -k_1[\text{NO}_2][\text{F}_2] - k_2[\text{NO}_2][\text{F}\cdot]$$

$$\frac{d[\text{F}_2]}{dt} = -k_2[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

$$\frac{d[\text{F}\cdot]}{dt} = k_1[\text{NO}_2][\text{F}_2] - k_2[\text{F}\cdot][\text{NO}_2]$$

QS-Prinzip :

$$\frac{d[\text{F}\cdot]}{dt} = 0 = k_1[\text{NO}_2][\text{F}_2] - k_2[\text{F}\cdot][\text{NO}_2]$$

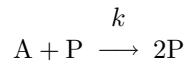
daraus :

$$[\text{F}\cdot] = \frac{k_1}{k_2}[\text{F}_2]$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -k_1[\text{NO}_2][\text{F}_2] - k_2[\text{NO}_2] \cdot \frac{k_1}{k_2}[\text{F}_2] = -2 \cdot k_1[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

Aufgabe 3

Autokatalyse :



a) Kinetische Gleichungen, Umsatzvariable

$$[A] = [A]_0 - \xi \quad [P] = [P]_0 + \xi$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = k[A][P] = k([A]_0 - \xi)([P]_0 + \xi)$$

b) Integration der Differentialgleichung

$$k \cdot ([A]_0 + [P]_0)(t - t_0) = \int_0^{\xi_2} \frac{d\xi}{[P]_0 + \xi} + \int_0^{\xi_2} \frac{d\xi}{[A]_0 - \xi} = \ln\left(\frac{[P]_0 + \xi}{[P]_0}\right) - \ln\left(\frac{[A]_0 - \xi}{[A]_0}\right) = \ln\left(\frac{[P][A]_0}{[A][P]_0}\right)$$

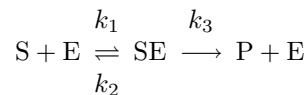
mit $[A] = [A]_0 - \xi = [A]_0 - [P] + [P]_0$ folgt :

$$\frac{[P][A]_0}{[P]_0[A]_0 - [P][P]_0 + [P]_0^2} = \exp(k \cdot ([A]_0 + [P]_0)(t - t_0))$$

$$[P]_t = \frac{[P]_0[A]_0 + [P]_0^2}{[P]_0 + [A]_0 \exp(-k \cdot ([A]_0 + [P]_0)(t - t_0))}$$

Aufgabe 4

Enzymreaktion :



Für die Reaktionsgeschwindigkeit v gilt :

$$v^{-1} = \frac{1}{-\frac{d[S]}{dt}} = \frac{k_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}}$$

Tabelle 1: Messwerte

$[S]_{t=0}/(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$	0,0292	0,0584	0,0876	0,117	0,146	0,175	0,234
$-\left(\frac{d[S]}{dt}\right)_{t=0}/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	0,182	0,265	0,311	0,330	0,349	0,372	0,371

Mit den Messwerten kann eine lineare Regression der Form $y = B * x + A$ durchgeführt werden. (Programm : Origin Pro)

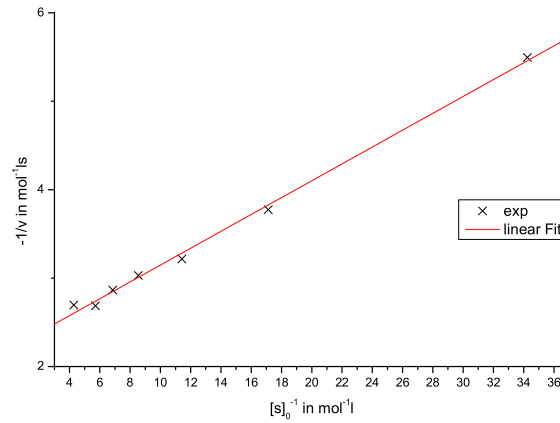


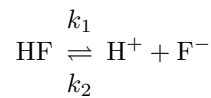
Abbildung 1: Regressionsgerade

Tabelle 2: Ergebnisse der Regression

B	$2,194 \frac{\text{ls}}{\text{mol}}$
A	$0,09531\text{s}$
$v_{\max} = \frac{1}{B}$	$10,5 \frac{\text{mol}}{\text{ls}}$
$k_M = v_{\max} \cdot A$	$23,0 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Aufgabe 5

Gleichgewichtsreaktion



Gleichgewichtskonstante, [HF], Relaxationszeit τ bei Sprungexperiment

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}, \quad [\text{HF}] = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}, \quad \tau = 0,7 \cdot 10^{-9} \text{s}$$

weiterhin bekannt :

$$[\text{H}^+] = [\text{F}^-]$$

ξ entspricht der Abweichung vom Gleichgewicht :

$$[\text{HF}] = [\text{HF}]_{\text{eq}} - \xi, \quad [\text{H}^+] = [\text{F}^-] = [\text{H}^+]_{\text{eq}} + \xi$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = k_1[\text{HF}] - k_2[\text{H}^+][\text{F}^-]$$

Dies wird unter Verwendung von ξ in eine Reihe bis zur 1. Ordnung entwickelt :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1([\text{HF}]_{\text{eq}} - \xi) - k_2([\text{H}^+]_{\text{eq}} + \xi)^2 = k_1[\text{HF}]_{\text{eq}} - k_2[\text{H}^+]_{\text{eq}}^2 - (k_1 + 2k_2[\text{H}^+]_{\text{eq}})\xi$$

Damit :

$$\xi = \exp(-(k_1 + 2k_2[\text{H}^+]_{\text{eq}}) \cdot t) = \xi_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

Koeffizientenvergleich :

$$\tau = \frac{1}{k_1 + \frac{k_1}{K} \cdot 2[\text{H}^+]_{\text{eq}}} \Rightarrow k_1 = \frac{1}{1 + \frac{2[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{K}} \cdot \frac{1}{\tau}$$

$[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ ergibt sich aus dem Gleichgewicht : $[\text{H}^+]_{\text{eq}} = \sqrt{K[\text{HF}]_{\text{eq}}}$

$$k_1 = \frac{1}{\tau \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot \sqrt{K[\text{HF}]}}{K}\right)} = 5,3 \cdot 10^7 \text{s}^{-1} \rightarrow k_2 = \frac{k_1}{K} = 8,9 \cdot 10^{10} \frac{\text{mol}}{\text{ls}}$$