

# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9-356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

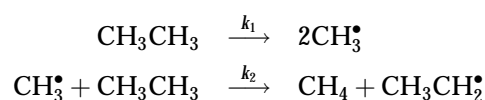
Lösungsblatt 20

30. 11. 2004

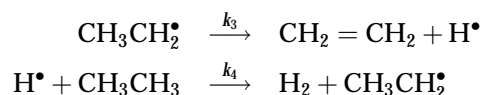
## Lösung zu Aufgabe 20.1

Reaktion mit Radikal-Kettenmechanismus

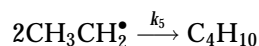
Startreaktionen:



Kettenreaktionen:



Abbruchreaktion:



Geschwindigkeitsgesetze: Bodenstein-Prinzip für die Radikale:

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = 2k_1[\text{CH}_3\text{CH}_3] - k_2[\text{CH}_3^\bullet][\text{CH}_3\text{CH}_3] \stackrel{!}{=} 0 \rightarrow [\text{CH}_3^\bullet]_{\text{stat}} = \frac{2k_1}{k_2}$$

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = k_3[\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet] - k_4[\text{H}^\bullet][\text{CH}_3\text{CH}_3] \stackrel{!}{=} 0 \rightarrow [\text{H}^\bullet]_{\text{stat}} = \frac{k_3[\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet]}{k_4[\text{CH}_3\text{CH}_3]}$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet]}{dt} = k_2[\text{CH}_3^\bullet][\text{CH}_3\text{CH}_3] - k_3[\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet] + k_4[\text{H}^\bullet][\text{CH}_3\text{CH}_3] - 2k_5[\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet]^2$$

Hier können wir uns zunutze machen, daß die Summe der mittleren beiden Terme (siehe Gleichung für das H-Radikal!) gleich Null ist, und außerdem die Beziehung für das Methyl-Radikal dazu verwenden, um dessen Konzentration aus der Gleichung zu eliminieren:

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet]}{dt} = 2k_1[\text{CH}_3\text{CH}_3] - 2k_5[\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet]^2 \stackrel{!}{=} 0 \rightarrow [\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet]_{\text{stat}} = \sqrt{\frac{k_1[\text{CH}_3\text{CH}_3]}{k_5}}$$

Damit erhalten wir für die Bildungsgeschwindigkeit des Hauptprodukts Ethen:

$$\frac{d[\text{CH}_2 = \text{CH}_2]}{dt} = k_3[\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet] = k_3 \sqrt{\frac{k_1[\text{CH}_3\text{CH}_3]}{k_5}}$$

## Lösung zu Aufgabe 20.2

a) Stationaritätsprinzip für den Enzym-Substrat-Komplex liefert (genau wie ohne Inhibition):

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_a[E][S] - k'_a[ES] - k_b[ES] \stackrel{!}{=} 0 \rightarrow [ES]_{\text{stat}} = \frac{k_a}{k'_a + k_b} [E][S]$$

Für die Substratkonzentration können wir annehmen, daß diese während der Reaktion in etwa konstant bleibt, da das Substrat gegenüber dem Enzym im Überschuß vorliegt, also  $[S] \approx [S]_0$ . Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann

$$v = k_b[ES] \approx k_b \cdot \frac{k_a}{k'_a + k_b} [S]_0 [E]$$

Für die Enzymkonzentration gilt

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [EI] \quad .$$

Mit dem Inhibitor-Gleichgewicht zusammen ergibt dies nach  $[E]$  aufgelöst

$$[E] = [E]_0 - \frac{k_a}{k'_a + k_b} [E][S]_0 - \frac{1}{K_I} [E][I] \rightarrow [E] \left( 1 + \frac{k_a}{k'_a + k_b} [S]_0 + \frac{1}{K_I} [I] \right) = [E]_0$$

Damit erhalten wir für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\begin{aligned} v &= k_b \frac{k_a}{k'_a + k_b} [S]_0 \frac{[E]_0}{1 + \frac{[I]}{K_I} + \frac{k_a}{k'_a + k_b} [S]_0} \\ &= \frac{k_b [E]_0 [S]_0}{\frac{k'_a + k_b}{k_a} \left( 1 + \frac{[I]}{K_I} \right) + [S]_0} \\ &= \frac{k_b [E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]_0} \left( 1 + \frac{[I]}{K_I} \right)} \end{aligned}$$

b) Lineweaver-Burk:

$$\frac{1}{v} = \frac{1 + \frac{K_M}{[S]_0} \left( 1 + \frac{[I]}{K_I} \right)}{k_b [E]_0} = \frac{1}{v_{\max}} \left[ 1 + K_M \left( 1 + \frac{[I]}{K_I} \right) \frac{1}{[S]_0} \right]$$

Der Achsenabschnitt ist ohne und mit Inhibition gleich  $1/v_{\max}$ , während die Steigung zunimmt. D.h. mit zunehmendem  $1/[S]_0$  bzw. abnehmender Substratkonzentration zum Zeitpunkt Null wird der Effekt der Inhibition immer stärker.

## Lösung zu Aufgabe 20.3

Zwei gleichwertige Wege: 1. Berechnen der Parameter aus jeweils zwei Wertepaaren und anschließende Mittelung, 2. lineare Regression.

Hier folgt Weg 1:

$$E_A = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$A = k_e \frac{E_A}{RT}$$

Wertepaar 1/2:  $E_a = 51,54 \text{ kJ mol}^{-1}$

Wertepaar 1/3:  $E_a = 50,13 \text{ kJ mol}^{-1}$

Wertepaar 2/3:  $E_a = 54,30 \text{ kJ mol}^{-1}$

Mittelung:  $E_A = 52 \text{ kJ mol}^{-1}$

Alternative: Lineare Regression. Ergebnis hier:  $E_A = 50,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

$A_1 = 1,568 \cdot 10^{10} \text{ Hz}; \quad A_2 = 1,582 \cdot 10^{10} \text{ Hz}; \quad A_3 = 1,531 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$

Mittelung:  $A = 1,56 \cdot 10^{10} \text{Hz}$

Aus linearer Regression:  $A = 6,99 \cdot 10^9 \text{Hz}$  (Grund: wenn die Logarithmen nur wenig voneinander abweichen, führt dies über die e-Funktion zu einer großen Abweichung – sind z.B. Daten im Praktikum nicht auf fünf Stellen und mehr genau, kann der Fehler im Endergebnis bei einer kleinen Anzahl von Datenpunkten 10 % und mehr betragen!)

#### Lösung zu Aufgabe 20.4

- a) Eine „Elementarreaktion“ ist 1. Ordnung, die andere 2. Ordnung. Daraus folgt die Geschwindigkeitsgleichung für A:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 \cdot A - 2k_2 \cdot A^2 + 3k_2 \cdot A^2 = -k_1 \cdot A + k_2 \cdot A^2$$

Merke allgemein: die Vorfaktoren im Geschwindigkeitsgesetz kommen von den stöchiometrischen Koeffizienten bei Produkten *und* Edukten, die Reaktionsordnung wird durch die Edukte bestimmt.

- b) Trennung der Variablen und Verwendung des mathematischen Hinweises (alternativ kann man auch Partialbruchzerlegung machen):

$$\begin{aligned}\frac{dA}{k_2 A^2 - k_1 A} &= dt \\ \frac{dA}{k_2 A \left( A - \frac{k_1}{k_2} \right)} &= dt \\ \int_{A_0}^A \frac{dA}{A \left( A - \frac{k_1}{k_2} \right)} &= k_2 \int_0^t dt \\ \frac{k_2}{k_1} \cdot \ln \left( 1 - \frac{k_1}{k_2 A} \right) \Big|_{A_0}^A &= k_2 \cdot t \\ \ln \left( \frac{1 - \frac{k_1}{k_2 A}}{1 - \frac{k_1}{k_2 A_0}} \right) &= k_1 \cdot t \\ 1 - \frac{k_1}{k_2 A(t)} &= \left( 1 - \frac{k_1}{k_2 A_0} \right) e^{k_1 t} \\ \frac{k_1}{k_2 A(t)} &= 1 - \left( 1 - \frac{k_1}{k_2 A_0} \right) e^{k_1 t} \\ \underline{\underline{A(t)}} &= \underline{\underline{\frac{k_1}{k_2 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{k_1}{k_2 A_0} \right) e^{k_1 t} \right]}}}\end{aligned}$$

- c) Wenn  $A(t)$  konstant wird, müssen alle zeitabhängigen Terme gleich Null sein. Dies ist im vorliegenden Fall der Exponentialterm mit davor stehender Klammer. Also muß die Klammer gleich Null sein:

$$1 - \frac{k_1}{k_2 A_0} = 0 \quad \rightarrow \quad \underline{\underline{k_{2,\text{opt}} = \frac{k_1}{A_0}}}$$

- d) Bevölkerungsexplosion tritt ein, wenn der Nenner für  $t = t_\infty$  gegen Null geht. Die Bedingung dafür ist

$$\begin{aligned}\left(1 - \frac{k_1}{k_2 A_0}\right) e^{k_1 t_\infty} &= 1 \\ 1 - \frac{k_1}{k_2 A_0} &= e^{-k_1 t_\infty} \\ -k_1 t_\infty &= \ln\left(1 - \frac{k_1}{k_2 A_0}\right)\end{aligned}$$

Da der Logarithmus für Argumente  $\leq 0$  nicht definiert ist, hat diese Gleichung nur dann einen Sinn, wenn folgende Ungleichung gilt:

$$1 - \frac{k_1}{k_2 A_0} > 0 \quad \rightarrow \quad 1 > \frac{k_1}{k_2 A_0} \quad \rightarrow \quad k_2 > \frac{k_1}{A_0} = k_{2,\text{opt}}$$

Wenig überraschend ist der optimale Wert für  $k_2$  auch gleichzeitig derjenige, bei dem die Population gerade noch nicht explodiert. Auflösen nach  $t_\infty$  ergibt

$$\underline{\underline{t_\infty = -\frac{1}{k_1} \ln\left(1 - \frac{k_1}{k_2 A_0}\right)}}$$

Konkretes Zahlenbeispiel:  $A_0 = 2$ ,  $k_1 = 0,01 \text{ a}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,025 \text{ a}^{-1}$  (Lebensdauer 100 Jahre, Reproduktionszeit 40 Jahre):

$$\underline{\underline{t_\infty = 22,3 \text{ a}}}$$

- e) Für  $t \rightarrow \infty$  geht  $A(t)$  gegen Null – die Population stirbt aus.