

Institut für Physikalische Chemie Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Lösungen zum 11. Übungsblatt zur Vorlesung Physikalische Chemie I SS 2013 Prof. Dr. Bartsch

11.1 L

- a) Die Bildungsgeschwindigkeit von C in der Reaktion $2 A + B \rightleftharpoons 2 C + 3 D$ beträgt $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wie groß sind die Reaktionsgeschwindigkeit und die Bildungs- und Verbrauchsgeschwindigkeiten der anderen Reaktionspartner?
- b) Das Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktion lautet $d[C]/dt = k[A][B][C]$. Drücken Sie die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe des Geschwindigkeitsgesetzes aus. Welche Dimension hat die Geschwindigkeitskonstante?

Lösung:

a) Definition der Reaktionsgeschwindigkeit v : $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[I]}{dt}$

Bildungsgeschwindigkeit von C: $v_c = \frac{d[C]}{dt} = \nu_c \cdot v = 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$\rightarrow v = \frac{v_c}{\nu_c} = \frac{1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{2} = 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Bildungsgeschwindigkeit von D: $v_D = \nu_D \cdot v = 3 \cdot 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Verbrauchsgeschwindigkeit von A: $v_A = \nu_A \cdot v = -2 \cdot 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = -1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Verbrauchsgeschwindigkeit von B: $v_B = \nu_B \cdot v = -1 \cdot 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = -0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

b) Es gilt: $v = \frac{1}{\nu_c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{2} k[A][B][C]$

Für die Einheit von k , also $[k]$, muss gelten: $(\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) = [k](\text{mol L}^{-1})(\text{mol L}^{-1})(\text{mol L}^{-1})$
 $\rightarrow [k] = \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

11.2 L

Die Dimerisierung von Iodatomen mit der Reaktionsgleichung $2 I \rightleftharpoons I_2$ verlaufe nach einer Reaktion 2. Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten $k = 3,50 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wie lange dauert es, bis die Konzentration der Iodatome von $0,260 \text{ mol L}^{-1}$ auf $0,011 \text{ mol L}^{-1}$ gefallen ist?

Lösung:

Es gilt: $v = \frac{1}{\nu_I} \frac{d[I]}{dt} = k[I]^2 \rightarrow \frac{d[I]}{dt} = -2k[I]^2$

$$\text{Integration: } \int_{[I]_0}^{[I]} [I]^{-2} d[I] = \int_0^t -2k dt \rightarrow \frac{1}{[I]} - \frac{1}{[I]_0} = 2kt \rightarrow t = \frac{1}{2k} \left(\frac{1}{[I]} - \frac{1}{[I]_0} \right)$$

$$\text{Einsetzen: } t = \frac{1}{2 \cdot 3.50 \cdot 10^{-4} \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}} \left(\frac{1}{0.01 \text{ molL}^{-1}} - \frac{1}{0.260 \text{ molL}^{-1}} \right) = 1.24 \cdot 10^5 \text{ s} \approx 34.5 \text{ h}$$

11.3 L

Die Pyrolyse von Dimethylquecksilber verläuft nach einer Reaktion 1. Ordnung. Man hielt eine Substratprobe eine bekannte Zeit bei konstanter Temperatur und bestimmte anschließend das Ausmaß der Zersetzung (in % der Anfangskonzentration $[A]_0$).

- Leiten Sie aus den folgenden Messwerten die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung bei jeder Temperatur ab.
- Bestimmen Sie die Aktivierungsenergie E_a für die Bereiche T_1 , T_2 und T_2 , T_3 .
- Was können Sie aus dem Vergleich der beiden Aktivierungsenergien schließen?

Zustand	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Zersetzung [%]
1	331.7	120	32.4
2	319.8	330	35.3
3	305.2	840	33.5

Lösung:

a) Reaktion erster Ordnung: $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$

$$\text{Integration: } \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} \cdot d[A] = \int_0^t -k \cdot dt \rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \rightarrow k = -\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[A]}{[A]_0}$$

Für Zustand 1 gilt: $T_1 = 604.85 \text{ K}$, $t_1 = 120 \text{ min}$ und $[A]_{\text{zerstzt},1} = 0.324 \cdot [A]_0$

Momentane Konzentration von A: $[A]_1 = [A]_0 - [A]_{\text{zerstzt},1} = (1 - 0.324) \cdot [A]_0 = 0.676 \cdot [A]_0$

$$\text{Einsetzen: } k_1 = -\frac{1}{120 \text{ min}} \cdot \ln \frac{0.676 \cdot [A]_0}{[A]_0} = 3.26 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \frac{\text{min}}{60 \text{ s}} = 5.44 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Für Zustand 2 gilt: $T_2 = 592.95 \text{ K}$, $t_2 = 330 \text{ min}$ und $[A]_{\text{zerstzt},2} = 0.353 \cdot [A]_0$

Es folgt: $[A]_2 = 0.647 \cdot [A]_0$ und $k_2 = 1.32 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 2.20 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Für Zustand 3 gilt: $T_3 = 578.35 \text{ K}$, $t_3 = 840 \text{ min}$ und $[A]_{\text{zerstzt},3} = 0.335 \cdot [A]_0$

Es folgt: $[A]_3 = 0.665 \cdot [A]_0$ und $k_3 = 4.86 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} = 8.09 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

b) Arrheniusgleichung: $k = k_0 \cdot \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right]$ oder $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$

Für zwei unterschiedliche Temperaturen T_x und T_y gilt:

$$(1) \ln k_x = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_x}$$

$$(2) \ln k_y = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_y}$$

$$(1) - (2): \ln \frac{k_x}{k_y} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_x} - \frac{1}{T_y} \right) \rightarrow E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{k_y}{k_x}}{\frac{1}{T_x} - \frac{1}{T_y}}$$

Einsetzen: (A) $T_1 = 604.85\text{K}$ und $k_1 = 5.44 \cdot 10^{-5}\text{s}^{-1}$,
 $T_2 = 592.95\text{K}$ und $k_2 = 2.20 \cdot 10^{-5}\text{s}^{-1}$

$$E_a = \frac{8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot \ln \frac{2.20 \cdot 10^{-5}\text{s}^{-1}}{5.44 \cdot 10^{-5}\text{s}^{-1}}}{\frac{1}{604.85\text{K}} - \frac{1}{592.95\text{K}}} = 227\text{kJmol}^{-1}$$

(B) $T_2 = 592.95\text{K}$ und $k_2 = 2.20 \cdot 10^{-5}\text{s}^{-1}$,
 $T_3 = 578.35\text{K}$ und $k_3 = 8.09 \cdot 10^{-6}\text{s}^{-1}$

$$E_a = \frac{8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot \ln \frac{8.09 \cdot 10^{-6}\text{s}^{-1}}{2.20 \cdot 10^{-5}\text{s}^{-1}}}{\frac{1}{592.95\text{K}} - \frac{1}{578.35\text{K}}} = 195\text{kJmol}^{-1}$$

c) Die Aktivierungsenergie ist nicht temperaturunabhängig, wie es zu erwarten wäre, wenn E_a als potentielle Energie (das heißt als Enthalpie) interpretiert würde. Die Temperaturabhängigkeit bedeutet, dass E_a als freie Enthalpie aufzufassen ist, wobei die starke Temperaturabhängigkeit auf einen signifikanten Entropiebeitrag zu E_a gemäß $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ hindeuten könnte.

11.4 L

Bei der vollständigen Reaktion $2A \rightarrow B$ in flüssiger Phase wurde die Zusammensetzung der Mischung spektroskopisch verfolgt; die folgende Tabelle enthält die Messwerte der Konzentration von B:

t/min.	0	10	20	30	40	∞
[B]/M	0	0.089	0.153	0.200	0.230	0.312

a) Wie groß ist die Ordnung der Reaktion?

b) Welche Zahlenwerte haben Geschwindigkeitskonstante und Halbwertszeit?

Lösung



Wir nehmen an, es handelt sich um eine Reaktion 2. Ordnung, d.h.:

$$\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \int \frac{d[A]}{[A]^2} = \int -2k dt \quad (1)$$

Integrieren und umformen ergibt:

$$-\frac{1}{A} \Big|_{A_0}^A = -kt \Big|_0^t = -\frac{1}{A} - \left(-\frac{1}{A_0} \right) = -2kt \quad (2)$$

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + 2kt \quad (3)$$

Hinweis: Manchmal wird der stöchiometrische Faktor 2 mit in die Geschwindigkeitskonstante einbezogen $k' = 2k$.

Da die Konzentration von B gemessen wurde, müssen wir daraus auf die Konzentration von A umrechnen. Für die Änderungen der Molzahlen gilt:

$$dn_A = \nu_A d\xi \quad \text{und} \quad dn_B = \nu_B d\xi \quad (4)$$

Wir lösen die erste Gleichung nach $d\xi$ auf und ersetzen damit ξ in der zweiten Gleichung

$$dn_B = \nu_B \frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{1}{-2} dn_A \quad (5)$$

Wir integrieren (Anfang: $n_B = 0$, $n_A = n_{A0}$)

$$\int_0^{n_B} dn_B = -\frac{1}{2} \int_{n_{A0}}^{n_A} dn_A, \quad n_B = -\frac{1}{2}(n_A - n_{A0}) \quad (6)$$

Wir dividieren durch V und erhalten damit die Konzentrationen:

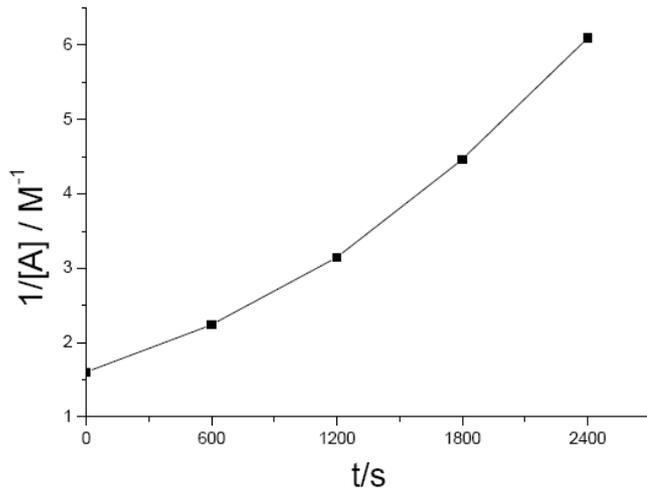
$$[B] = -\frac{1}{2}([A] - [A]_0) \quad \text{oder} \quad [A] = [A]_0 - 2[B] \quad (7)$$

$[A]_0$ bestimmen wir aus der Größe von B nach Ablauf der Reaktion. Dann ist die Konzentration von $[A] = 0$ und wir erhalten aus der Gleichung 7:

$$[A]_0 = 2[B] = 2 \cdot 0,312 \text{ M} = 0,624 \text{ M}$$

Damit können wir jetzt eine Wertetabelle für A und A^{-1} aufstellen:

t/s	0	600	1200	1800	2400	∞
[B]/M	0	0,089	0,153	0,200	0,230	0,312
[A]/M	0,624	0,446	0,318	0,224	0,164	0
$[A]^{-1}/M^{-1}$	1,602	2,242	3,145	4,464	6,098	∞



Es ergibt sich keine Gerade. Wir schließen daraus, dass es sich nicht um eine Reaktion 2. Ordnung handelt.

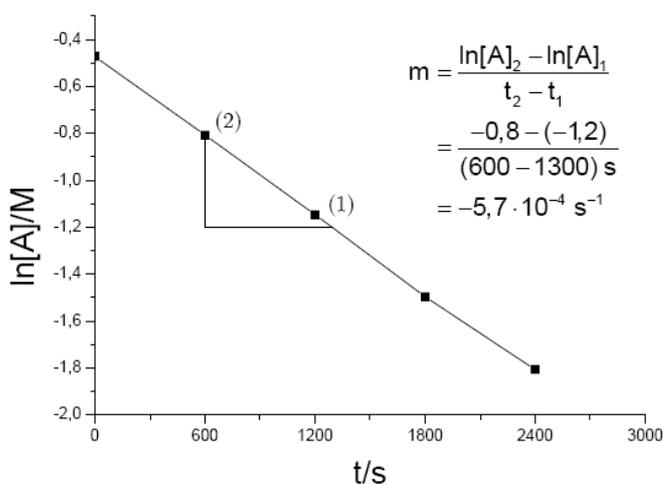
Wir versuchen als nächstes eine Reaktion 1. Ordnung:

$$-\frac{dA}{dt} = 2k[A]$$

Integration ergibt:

$$-\int_{A_0}^A \frac{dA}{[A]} = 2k \int_0^t dt \quad \ln A = \ln A_0 - 2kt$$

t/s	0	600	1200	1800	2400
ln[A]/M	-0,472	-0,807	-1,146	-1,496	-1,808



Die Auftragung ergibt eine Gerade, wir schließen daraus, dass es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt. Aus der Steigung bestimmen wir die Geschwindigkeitskonstante:

$$-m = 2k = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 2,85 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{2,85 \cdot 10^{-4}} \text{ s} = 2,43 \cdot 10^3 \text{ s} = 40,5 \text{ min}$$

11.5 M

Bei einer enzymkatalysierten Reaktion wurde die Reaktionsgeschwindigkeit v in Abhängigkeit von der Substratkonzentration $[S]$ bestimmt und es wurde folgendes Ergebnis erhalten:

$[S] / \text{mol L}^{-1}$	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
$v / 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	1.29	1.4	1.44	1.46	1.47	1.48	1.482

- Stellen Sie das Reaktionsschema für die Michaelis-Menten-Kinetik auf. Welchen Ansatz macht man, um aus dem Reaktionsschema das Geschwindigkeitsgesetz (= Michaelis-Menten-Gleichung) abzuleiten?
- Überprüfen Sie, ob die Reaktion der Michaelis-Menten-Kinetik folgt.
- Berechnen Sie ggfs. K_M und v_{\max} .
- Welche Einheit hat K_M und warum?

Lösung:

a) Die Michaelis-Menten-Kinetik folgt folgendem Reaktionsschema:



Für die Ableitung des Geschwindigkeitsgesetzes macht man einen „steady-state“-Ansatz; d.h. man nimmt an, dass die Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes $[ES]$ konstant bleibt:

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0.$$

b) Wenn eine Michaelis-Menten-Kinetik vorliegt, dann ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v von der Substratkonzentration $[S]$ durch die Michaelis-Menten-Kinetik gegeben:

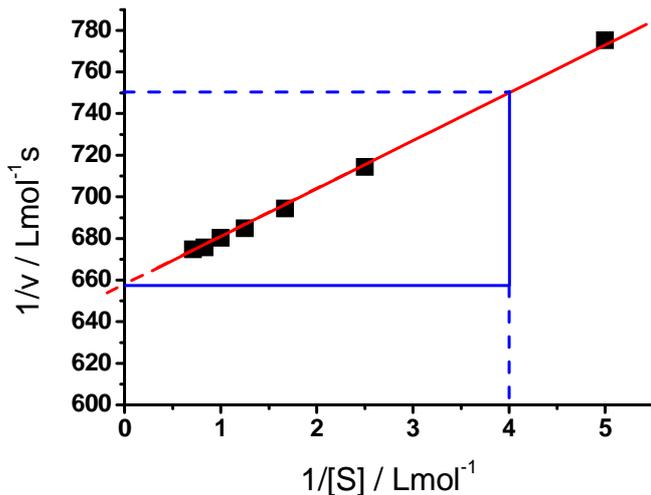
$$v = \frac{v_{\max} [S]}{K_M + [S]}.$$

Um zu überprüfen, ob die Reaktion einer Michaelis-Menten-Kinetik folgt, bringen wir die M&M-Gleichung in die Form einer Geradengleichung (Linearisierung):

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]}.$$

Trägt man $1/v$ gegen $1/[S]$ auf, so sollten die Daten auf einer Geraden liegen (Lineweaver-Burk-Plot).

$1/[S] / \text{mol}^{-1} \text{ L}$	5	2.5	1.67	1.25	1	0.83	0.71
$1/v / \text{mol}^{-1} \text{ L s}$	775.2	714.3	694.4	684.9	680.3	675.7	674.8



Wie man aus der Auftragung erkennen kann, ergibt sich innerhalb des experimentellen Fehlers ein linearer Zusammenhang. Die Enzymreaktion folgt somit der M&M-Kinetik.

c) Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit v_{\max} erhält man aus dem Ordinatenabschnitt (y-Achsenabschnitt):

$$\frac{1}{v_{\max}} = 658 \text{ mol}^{-1}\text{Ls} = 1.52 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

Die Steigung m ist gegeben durch:

$$m = \frac{K_M}{v_{\max}} = \frac{\Delta(1/v) \text{ mol}^{-1}\text{Ls}}{\Delta(1/[S]) \text{ mol}^{-1}\text{L}} \text{ s} = \frac{750 - 658}{4} = 23 \text{ s}.$$

Damit ergibt sich für die Michaelis-Menten Konstante:

$$K_M = m \cdot v_{\max} = 23 \text{ s} \cdot 1.52 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1} = 0.035 \text{ molL}^{-1}.$$

d) Die Michaelis-Menten-Konstante K_M hat die Einheit mol L^{-1} . Dies resultiert aus der Definition vom K_M :

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}.$$

Wie das Reaktionsschema unter a) nahelegt, folgt der Zerfall des Enzym-Substrat-Komplexes einer Kinetik erster Ordnung. Die Einheit von k_{-1} und k_2 ist somit $[\text{s}^{-1}]$. Die Bildungsreaktion des Komplexes folgt aber einer Reaktion zweiter Ordnung. Die Einheit von k_1 ist daher $[\text{mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}]$. Für die Einheit von K_M ergibt sich damit:

$$[K_M] = \frac{\text{s}^{-1}}{\text{mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}} = \text{molL}^{-1}.$$

11.6 M

Alle biosynthetisch erzeugten C-Verbindungen enthalten das radioaktive C-Isotop C-14. Der Massenanteil des C-14 am Gesamtkohlenstoff ist

$$\frac{m(\text{C-14})}{m(\text{C}_{\text{Ges}})} = 1,2 \cdot 10^{-12}$$

Ein Mensch von 70 kg enthält 2,1 kg C. Die Halbwertszeit von C-14 beträgt 5700 Jahre. Wie viele C-14-Atome zerfallen in einem Menschen an einem Tag?

Lösung:

$$\frac{m(\text{C}_{14})}{m(\text{C}_{\text{Ges}})} = 1,2 \cdot 10^{-12} \Leftrightarrow m(\text{C}_{14}) = 2,1 \text{ kg} \cdot 1,2 \cdot 10^{-12} = 2,52 \cdot 10^{-12} \text{ kg}$$

$$N(\text{C}_{14}) = \frac{m(\text{C}_{14})}{M(\text{C}_{14})} \cdot N_A = \frac{2,52 \cdot 10^{-12} \cdot 10^3 \text{ g} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{14 \text{ g mol}^{-1}} = 1,08 \cdot 10^{14}$$

Der radioaktive Zerfall ist eine Reaktion 1. Ordnung. Dafür gilt:

$$-\frac{dN}{dt} = kN$$

Wir ersetzen die Geschwindigkeitskonstante durch die Halbwertszeit. Bei einer Reaktion 1. Ordnung gilt:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau}$$

und wir erhalten:

$$-\int_{N_0}^N \frac{1}{N} dN = \frac{\ln 2}{\tau} \int_0^t dt \rightarrow \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -\frac{\ln 2}{\tau} \cdot t$$

$$\Delta N = N_0 - N = N_0 - N_0 \cdot \exp\left\{-\frac{\ln 2}{\tau} \cdot t\right\}$$

$$\Delta N = 1,08 \cdot 10^{14} - 1,08 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left\{-\frac{\ln 2}{5700 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s}} \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s}\right\} = 3,6 \cdot 10^7$$