

12. Übungsblatt zur PC II, Statistik und Kinetik (WS 2006/07)

Prof. Brutschy

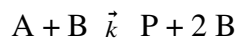
Ausgabe: 23.01.2007

Abgabe: 30.01.2007

Aufgabe 1 (Autokatalyse)

(4 Punkte)

Berechnen Sie den zeitlichen Verlauf von [P] für die autokatalytische Reaktion:



mit Hilfe der Differentialgleichung $dx/dt = k \cdot (a-x) \cdot (b+x)$, wobei $x = [P]$, $a = [A](t=0)$ und $b = [B](t=0)$ ist. Skizzieren Sie [P] gegen die Zeit mit den Bedingungen $a = 2$ $b = 2 \cdot 10^{16}$ Moleküle/cm³, $k = 10^{-10}$ cm³/(Moleküle·s) und $[P](t=0) = 0$. Wann erreicht die Geschwindigkeit ein Maximum und wie groß ist der Endwert von [P]?

Hinweis: Benutzen Sie den *Fundamentalsatz der Algebra*, um mittels *Partialbruchzerlegung* Integrale der folgenden Form zu lösen:

$$\int \frac{1}{q(x)r(x)} dx$$

Aufgabe 2 (Kettenreaktion)

(4 Punkte)

Berechnen Sie die Gesamtaktivierungsenergie der Bromwasserstoff-Reaktion: **a)** zu Beginn der Reaktionskette, **b)** in Gegenwart eines großen Bromwasserstoffüberschusses.

Zur Beschreibung der Reaktion werden die folgenden Elementarschritte (mit den Aktivierungsenergien E_i) herangezogen:

- | | |
|---|----------------------------|
| (1) $\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}$ | $E_1 = 193 \text{ kJ/mol}$ |
| (2) $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$ | $E_2 = 82 \text{ kJ/mol}$ |
| (3) $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$ | $E_3 = 4 \text{ kJ/mol}$ |
| (4) $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ | $E_4 = ?$ |
| (5) $\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$ | $E_5 = 0$ |

Weiterhin ist die Reaktionsenthalpie von Reaktion (2) mit $\Delta H_R = +69 \text{ kJ/mol}$ gegeben; die Reaktion (5) laufe ohne Aktivierungsbarriere ab.

Es gilt schließlich ([H] und [Br] seien quasistationär):

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2 k_2 (k_1 / k_5)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + (k_4 / k_3) [\text{HBr}]} \quad (\text{b.w.})$$

Hinweis : Gehen Sie von der „Definitionsgleichung“ der Aktivierungsenergie nach Arrhenius

$$\text{aus : } E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

Aufgabe 3 (Säure-Katalyse)

(2 Punkte)

Die Mutarotation von Glucose verläuft bez. der Glucosekonzentration nach 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante der säurekatalysierten Reaktion läßt sich in der Form:

$k = k_0 + k_1 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$ darstellen. Folgende Geschwindigkeitskonstanten wurden als Funktion der Konzentration der zugesetzten Perchlorsäure gemessen:

$k/10^{-4} \text{ min}^{-1}$	1.25	1.38	1.53	1.9	2.15	2.59
$[\text{HClO}_4](t=0)/10^{-3} \text{ M}$	1	4.8	9.9	19.2	30	40

Berechnen Sie k_0 und k_1 !

Hinweis: Perchlorsäure dissoziiert vollständig.