Übungsaufgaben zur Vorlesung Physikalische Chemie I – Kinetik

1 Tutorium – Lindemann-Hinshelwood

Für die effektive Geschwindigkeitskonstante einer Gasreaktion, die nach dem Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus verläuft, wurde bei 150°C für einen Druck von 1,30 kPa der Wert $2{,}50{\cdot}10^{-4}$ s^{-1} und für 12 Pa der Wert $2{,}10{\cdot}10^{-5}$ s^{-1} gemessen. Bestimmen Sie den Geschwindigkeitskoeffizienten für den aktivierenden Schritt in diesem Mechanismus.

2 Tutorium – Enzymreaktion nach Michaelis-Menten

In der folgenden Tabelle sind die experimentell bestimmten Anfangsgeschwindigkeiten einer enzymatischen Sauerstoff-Entwicklung für verschiedene Anfangskonzentrationen des Substrats S angegeben. Welchen Zahlenwert hat die Michaelis-Menten Konstante für diese Reaktion?

$[S]_0$ / M	0,050	0,017	0,010	0,005	0,002
r / mm^3 min^{-1}	16,6	12,4	10,1	6,6	3,3

3 Übung – Reaktion in einem Badgas

Die thermische Isomerisierung von Cyclopropan (A) zu Propen (B) wird in einem statischen Reaktor bei 490°C untersucht und verläuft nach folgendem Mechanismus:

$$\mathrm{A} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_1} \mathrm{A}^* + \mathrm{M}$$
$$\mathrm{A}^* + \mathrm{M} \xrightarrow{k_2} \mathrm{A} + \mathrm{M}$$
$$\mathrm{A}^* \xrightarrow{k_3} \mathrm{B}$$

Als Badgas M dient Argon in großem Überschuss. Für die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k wird gefunden:

p / mbar	0.11	0.38	0.79	1.20	2.56
k / $10^{-4}s^{-1}$	0.372	0.98	1.44	1.98	2.41

wobei gilt: $-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[A]$

a) Wie groß sind die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_3, wenn $k_2 = 1.12 \cdot 10^7\ l \cdot mol^{-1}s^{-1}$?
(Hinweis: Betrachten Sie eine geeignete Linearisierung zwischen den beiden Messgrößen p und k.)

b) Berechnen Sie k im Grenzfall sehr hoher Drücke.

4 Übung – Adsorption nach Langmuir

Bei einem Druck von 3 bar sei eine Oberfläche zu drei Vierteln bedeckt. Angenommen es handele sich um eine Langmuir-Isotherme.

a) Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K?

b) In einem anderen von Langmuir durchgeführten Experiment wurde die Adsorption von Stickstoff auf einer Oberfläche bei 20°C und 1 bar gemessen:

Druck / bar	2,8	4,0	6,0	9,4	17,1	33,5
Menge an adsorbiertem Gas / mm^3	12,0	15,1	19,0	23,9	28,2	33,0

Wählen sie eine geeignete lineare Auftragung (Hinweis: Ähnlichkeit zu Michaelis-Menten Mechanismus) und bestimmen sie die Gleichgewichtskonstante K. Gehen sie dabei davon aus, dass der Bedeckungsgrad der Menge an adsorbiertem Gas proportional ist.

c) Ein Maximum von etwa 10^{15} Molekülen bedeckt normalerweise 1 cm^2 einer Oberfläche. Welche effektive Fläche war bei Langmuirs Experiment in b) vorhanden?

5 Übung – Mechanismus einer Kettenreaktion

Untersuchen Sie den folgenden Kettenmechanismus ($H^\bullet$ sei ein stabiles Radikal und daher für den Fortgang der Reaktion nicht von Bedeutung):

$$\begin{aligned} AH &\longrightarrow A^\bullet + H^\bullet \\ A^\bullet &\longrightarrow B^\bullet + C \\ AH + B^\bullet &\longrightarrow A^\bullet + D \\ A^\bullet + B^\bullet &\longrightarrow P \end{aligned}$$

Welche der Schritte sind jeweils Startreaktion, Wachstum bzw. Abbruch? Zeigen Sie, dass der Zerfall von AH erster Ordnung ist. Verwenden Sie hierzu die Näherung des quasistationären Zustandes für geeignete reaktive Zwischenprodukte.

6 Übung – Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nach Arrhenius

Die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten für die bimolekulare Elementarreaktion:

$$OH\ (g) + ClCH_2CH_2Cl\ (g) \xrightarrow{k} H_2O\ (g) + ClCHCH_2Cl\ (g)$$

bei verschiedenen Temperaturen sind:

T/K	292	296	321	333	343	363
k / 10^8 dm^3 mol^{-1} s^{-1}	1,24	1,32	1,81	2,08	2,29	2,75

Berechnen sie die Arrhenius-Aktivierungsenergie E_A und den präexponentiellen Faktor A für diese Reaktion.