

Übung 9

Ausgabe: Freitag, 09.11.2012
Rückgabe: Freitag, 16.11.2012, vor der Vorlesung um 7:45 Uhr
Besprechung: Mittwoch/Freitag/Montag, 21./23./26.11.2012 (in den Übungsgruppen)
Verantwortlich: 1. Peter Kraus 2. Andres Tehlar
(7. November 2012)

- 9.1** Lesen Sie Kapitel 3 des Kinetik-Skriptes (soweit verteilt), und stellen Sie *schriftlich* Fragen, wo Sie Verständnisprobleme haben oder Fehler vermuten. Erarbeiten Sie sich insbesondere auch Kapitel, die nicht explizit in der Vorlesung behandelt wurden. Ihre schriftlich gestellten Fragen hierzu werden in einer speziellen Übungsstunde besprochen werden.
- 9.2*** (freiwillig) Rohrzucker werde in wässriger, saurer Lösung (0.099 M HCl als Katalysator) bei 308 K nach der folgenden stöchiometrischen Gleichung umgesetzt:



oder



Der Anfangsmolenbruch von Rohrzucker sei $x_0 = 0.170$. Die folgenden Werte von $x(t)/x_0$ seien in einer Messreihe gefunden worden:

t/s	590	3576	5591	8574	17688	22800	35364
$x(t)/x_0$	0.965	0.803	0.710	0.591	0.328	0.311	0.111

Prüfen Sie, ob die Reaktion eher erster oder zweiter Ordnung bezüglich des Rohrzuckers ist. Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante für das bessere Zeitgesetz. *Hinweis:* Graphische und numerische Auswertung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, geschickte Auftragungen wählen!
Vermuten Sie, dass es sich um eine Elementarreaktion handelt? Begründen Sie Ihre Antwort.

9.3 In einem bekannten Lehrbuch der Biochemie (Voet + Voet) wird die allgemeine Elementarreaktion



formuliert und festgestellt “Bei einer Elementarreaktion entspricht die Ordnung der Molekularität. [...] Die Elementarreaktion $A \rightarrow P$ ist also ein Beispiel für eine Reaktion erster Ordnung oder eine unimolekulare Reaktion” (usw.). Äussern Sie sich kritisch in Ihren eigenen Worten zu dieser Aussage.

9.4* Relaxationskinetik der Neutralisationsreaktion in Wasser

Von Eigen und Mitarbeitern wurde erstmals mit der Relaxationsmethode die Geschwindigkeit der Ionenrekombination in Wasser gemessen:



Gemessen wurde die Relaxationszeit $\tau_R = 3.7 \cdot 10^{-5}$ s bei 296 K in reinem Wasser. Ermitteln Sie k_a mit Hilfe der Ihnen zugänglichen Werte des Ionenproduktes in Wasser. Zeigen Sie, dass es für die Auswertung hier gleichgültig ist, ob man (2) oder (3) verwendet.

9.5* (Nachholen von Aufgabe 7.7 aus Übung 7) Für die Umsetzung von $c_0 = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$ Acetylcystein mit 1 mmol dm^{-3} Iodacetamid (Inhibitor) werden folgende Konzentrationen als Funktion der Zeit gemessen:

$c / (\text{mmol dm}^{-3})$	0.65	0.47	0.36	0.31	0.23	0.18	0.15	0.13
t / s	15	30	45	60	90	120	150	180

Es handelt sich hierbei um eine Grundreaktion analog einer irreversiblen Enzymhemmung. Informieren Sie sich über die Struktur und die Funktion der Reaktanden.

9.5.1 Bestimmen Sie die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante:

- (a) mittels Integrationsmethode
- (b) mittels Halbwertszeitmethode
- (c) mittels der Methode des Differenzenquotienten

9.5.2 Vergleichen Sie die Resultate der drei Methoden in 9.5.1, sowie den Arbeitsaufwand und die Genauigkeit der Resultate.

9.6* (freiwillig) Rechnen Sie das in Kapitel 3.2.6 vorgerechnete Beispiel zum Zerfall von N_2O_5 im Detail nach. Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse soweit nötig.

9.7* (freiwillig) In Kapitel 3.4.1 wurde die Kinetik der Reaktion $A + B \rightleftharpoons P$ unter Bedingungen der Relaxation von Δx nach einer kleinen äusseren Störung (mit der Annahme $\Delta x^2 \ll \Delta x$) behandelt. Lösen Sie die exakte Differentialgleichung (3.53c) unter Einbezug von Δx^2 . Machen Sie anschliessend in der Lösung der Differentialgleichung die entsprechende Näherung eines kleinen Wertes von Δx (und vernachlässigbaren Δx^2). Diskutieren Sie die beiden Lösungswege. Vergleichen Sie Ihre neue Näherungslösung mit der Lösung aus Kap. 3.4. Vergleichen Sie auch die exakte Lösung mit Kap. 2.4 (was ändert sich?).

9.8* Aufgaben zur Stosswellenkinetik

9.8.1 Das Prinzip der Stosswellenkinetik beruht auf einer Stosswelle, die sich in einem langen Rohr (z.B. mehrere Meter) mit der messbaren (z.B. durch schnelle Druckaufnehmer) Geschwindigkeit u_1 ausbreitet. Die Temperatur T_2 hinter der einfallenden Stosswelle ist

$$T_2 = T_1 \left[\left(\frac{Mu_1^2}{RT_1} - \frac{1}{3} \right) \left(\frac{Mu_1^2}{5RT_1} + 1 \right) \right] \left[\frac{16Mu_1^2}{15RT_1} \right]^{-1} \quad (4)$$

wenn T_1 die Temperatur des einatomigen Lösungsmittelgases (Molmasse M) vor der einfallenden Stosswelle ist. Berechnen Sie u_1 für eine Temperaturerhöhung in Kr von 300 K auf 1400 K. Wie genau muss man die Ankunftszeit der Stosswelle an zwei 1 m entfernten Messpunkten bestimmen, wenn man aus dem gemessenen u_1 die Temperatur $T_2 = 1400$ K auf 5 K genau bestimmen will? (Absolutwert der Zeit und maximalen Fehler angeben).

Hinweis: Sie können eine geeignete Variablentransformation verwenden, um Gl. (4) zu vereinfachen.

9.8.2 (freiwillig) Berechnen Sie die Stosswellengeschwindigkeit u_1 für Argon und Xenon (anstatt Krypton) unter den Bedingungen der Aufgabe 9.8.1.

9.8.3 Was ist die Schallgeschwindigkeit in Argon, Krypton und Xenon (bei 300 K und 1400 K)?

9.8.4 (freiwillig) Überlegen Sie sich eine leicht zugängliche Substanz, aus der man Difluormethylen (CF_2) in einem Stosswellenexperiment für weitere Reaktionen (z.B. bei 1400 K) erzeugen könnte. Formulieren Sie die Reaktionen, die Sie für CF_2 bei 1400 K erwarten und begründen Sie Ihre Erwartung.

9.9 (freiwillig) Dr. S.C.H. Lau hat folgende Idee: Primzahlen haben ungefähr die mittlere Dichte $\langle \rho_P(N) \rangle = 1/\ln N$, Primzahlpaare ungefähr $\langle \rho_{PP}(N) \rangle = (1/\ln N)^2$, also gilt für die Dichte von „Primzahlrillingen“ (drei benachbarte ungerade Zahlen, die Primzahlen sind) mit einem ähnlichen Wahrscheinlichkeitsargument, dass ungefähr $\langle \rho_{PPP}(N) \rangle = (1/\ln N)^3$ gilt. Äussern Sie sich zu dieser Vermutung.