Übungsaufgaben V, von 26.11.2001

Musterlösungen

1. Ein möglicher Ansatz:

$k_{min} = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}$ T_{mi}= 426-1= 425K und $k_{max} = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}$ T_{max}= 426+1=427 K

$$\frac{k_{min}}{k_{max}} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{425}-\frac{1}{427}\right)} = e^{-0.2203} = 0.802 \qquad k_{max} = 1.25k_{min}$$

Variation in $k_{obs.}$ $k = \bar{k} + \Delta k$ wobei $\bar{k} = \frac{k_{min} + k_{max}}{2}$ und $\Delta k = k_{max} - \bar{k} = \bar{k} - k_{min}$

$$\bar{k} = \frac{k_{min}(1+1.25)}{2} = 1.125k_{min}$$

z.B. bei 153 °C $k_{obs.} = 1.125k_{min} \pm 0.125k_{min}$ 11% Fehler $\left(\frac{\Delta k}{\bar{k}}\right)$

---

2. Aus der Vorlesung:

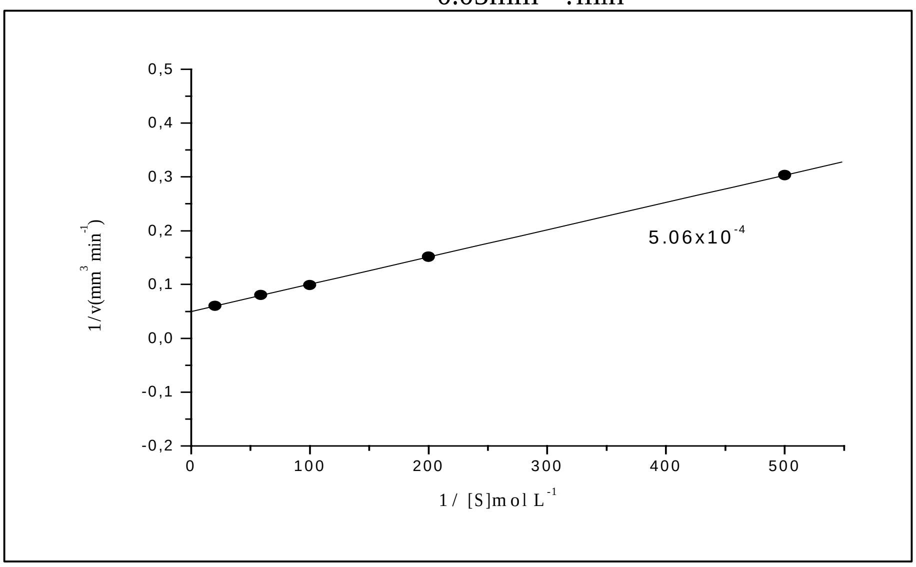
$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$; Nach umstellen: $\frac{1}{v} = \frac{1}{k_2[E]_0} + \frac{K_M}{k_2[E]_0}.\frac{1}{[S]}$ (!! y=a+bx)

$[S]$ / (mol.L^{-1})	0.050	0.017	0.010	0.005	0.002
$\frac{1}{[S]/ mol \cdot L^{-1}}$	20.0	58.8	100	200	500
v / ($mm^3 min^{-1}$)	16.6	12.4	10.1	6.6	3.3
$\frac{1}{v / mm^3 min^{-1}}$	0.0602	0.0806	0.0990	0.1515	0.3030

Man trägt auf $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$ und aus dem Schnittpunkt $\left(\frac{1}{[S]}\right)$=0 kann man $\frac{1}{k_2[E]_0}$ berechnen und aus der Steigung ein Wert für $\frac{K_M}{k_2[E]_0}$

$\frac{1}{k_2[E]_0} = 0.05 mm^{-3} min$; $\frac{K_M}{k_2[E]_0} = 5.06.10^{-4} mm^{-3} min.mol.L^{-1}$

Die Michaelis Konstante ist: $K_M = \frac{5.06.10^{-4} mm^{-3} min.mol.L^{-1}}{0.05mm^{-3}.min} = 0.01mol.L^{-1}$



3. a) Aus der Vorlesung für Quasi-stationarität

$$A \underset{k_b}{\overset{k_f}{\Leftrightarrow}} B \text{ ; mit } k_f = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}}, \quad k_b = \frac{k_{-2} k_{-1}}{k_2 + k_{-1}}$$

d.h.

$$[A] = \frac{[A_0]}{k_f + k_b}\left(k_b + k_f e^{-(k_f+k_b)t}\right)$$

$$[I] = \frac{k_1[A] + k_{-2}[B]}{(k_2 + k_{-1})}$$

$$[B] = \frac{[A_0]\cdot k_f}{(k_f + k_b)}.\left\{1 - e^{-(k_f+k_b)t}\right\}$$

Die Werte einsetzen und graphisch darstellen

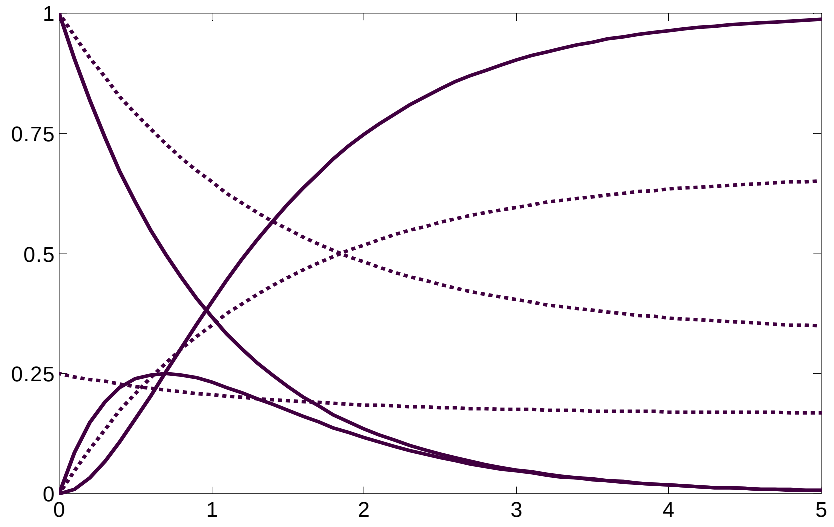
b) Ohne Rückreaktion Folgereaktion

Aus der Vorlesung

$$[A] = [A_0]e^{-k_1 t}; \quad [I] = \frac{[A_0]k_1}{(k_2 - k_1)}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}); \quad [B] = \frac{[A_0]}{(k_2 - k_1)}\left\{k_2(1 - e^{-k_1 t}) - k_1(1 - e^{-k_2 t})\right\}$$

Die Werte einsetzen und graphisch darstellen

$k_1 = 1 s^{-1}$, $k_2 = 2 s^{-1}$, $k_{-1} = 2 s^{-1}$, $k_{-2} = 0.5 s^{-1}$, $A_0 = 1$ mol/l, $I_0 = B_0 = 0$ mol/l.



.... quasistationary – without backreaction

a) Spiegelt besser die Realität bei späteren Zeitpunkten, da es die Anfangsbedingungen wiederspricht.

b) Spiegelt die Realität besser am Anfang!

4. Für [A]:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[I]$$

$$A(t_{i+1}) \approx A(t_i) + \Delta A(t_i);$$

$$\frac{\Delta A(t_i)}{\Delta t} \approx \frac{\partial A(t_i)}{\partial t};$$

$$A(t_{i+1}) \approx A(t_i) + \Delta t\{-k_1 A(t_i) + k_{-1} I(t_i)\}$$

Für [B]:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[I] - k_{-2}[B]$$

d.h.

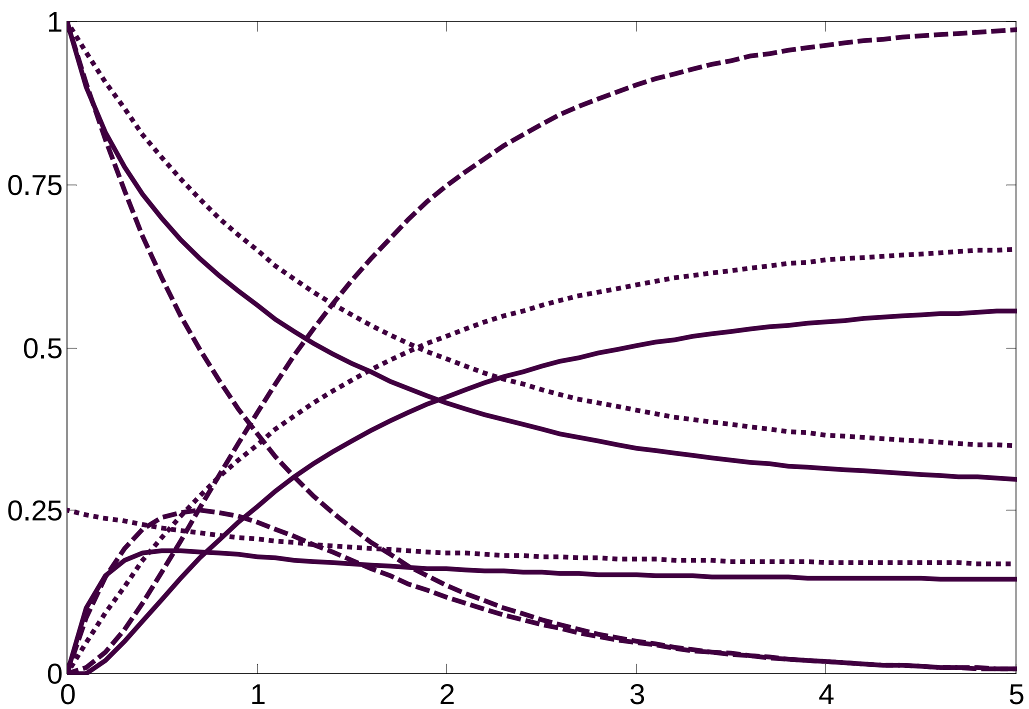
$$B(t_{i+1}) \approx B(t_i) + \Delta t\{k_2 I(t_i) - k_{-2} B(t_i)\}$$

Für [I]:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - (k_{-1} + k_2)[I] + k_{-2}[B]$$

d.h.

$$I(t_{i+1}) \approx I(t_i) + \Delta t\{k_1 A(t_i) - (k_{-1} + k_2) I(t_i) + k_{-2} B(t_i)\}$$



.... quasistationary --- without backreaction - numerical