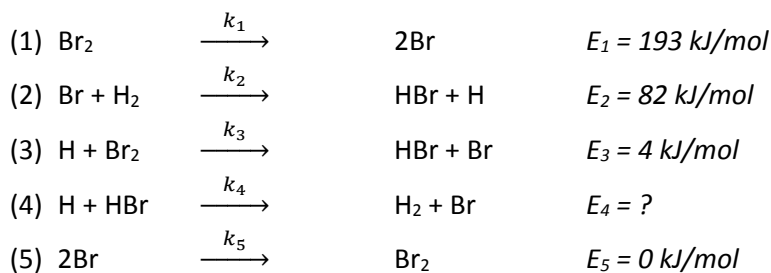


Besprechung am 07.06.2019

Übungsblatt 6

1) Bromwasserstoffreaktion

Im folgenden Reaktionssystem sind die Elementarschritte und die dazugehörigen Aktivierungsenergien E_i der Bromwasserstoffreaktion dargestellt. Teilschritt (5) stellt eine Reaktion 2. Ordnung bezüglich Br dar, alle anderen Reaktionsschritte folgen bezüglich der einzelnen Reaktanden Geschwindigkeitsgesetzen 1. Ordnung.



a) Zeigen Sie die Gültigkeit des folgenden Geschwindigkeitsgesetzes unter der Annahme quasistationärer Konzentrationen von H und Br.

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

b) Die Reaktionsenthalpie der Elementarreaktion (2) beträgt $\Delta H_R = 69 \text{ kJ/mol}$. Die Elementarreaktion (5) laufe ohne Aktivierungsbarriere ab. Berechnen Sie die Gesamtaktivierungsenergie der Bromwasserstoff-Reaktion

i) zu Beginn der Reaktionskette,

ii) in Gegenwart eines großen Bromwasserstoffüberschusses.

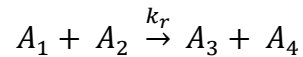
Hinweis: Verwenden Sie die allgemeine Definition der Arrhenius-Gleichung

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

Besprechung am 07.06.2019

2) Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Das folgende formale Reaktionsschema symbolisiert die irreversible Reaktion zweier Edukte A_1 und A_2 nach Adsorption an einer Oberfläche zu den Produkten A_3 und A_4 :



Wie lautet der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz, wenn Sie annehmen, dass die Reaktion nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft? Stellen Sie hierfür die kinetischen Gleichungen für die einzelnen Teilschritte auf. Dabei kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt als irreversibel angenommen werden. Ferner gilt das Quasistationaritätsprinzip nach Bodenstein, da sich die Gleichgewichte sehr schnell einstellen.

3) Säure-Base-Katalyse

Die Mutarotation von Glucose verläuft bezüglich der Glucosekonzentration nach 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante der säurekatalysierten Reaktion lässt sich in der Form $k = k_0 + k_1[\text{H}_3\text{O}^+]$ darstellen. Folgende Geschwindigkeitskonstanten wurden als Funktion der Konzentration der zugesetzten Perchlorsäure gemessen:

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

Stellen Sie die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Säurekonzentration grafisch dar und berechnen Sie k_0 und k_1 . Warum eignet sich Perchlorsäure als Katalysator besonders gut?