

# Lösung 10

Musterlösung zum Übungsblatt 10 vom 7.5.2018

## 1 Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten

1. Wir fertigen einen sog. "Arrhenius-Plot" an. Dabei trägt man  $\ln\left(\frac{k}{\text{s}^{-1}}\right)$  gegen  $T^{-1}$  (wobei  $[T]=\text{K}$ ) auf. Man erhält eine lineare Kurve. Das Fitten einer Geradengleichung  $y = mx + q$  liefert den prä-exponentiellen Faktor  $A$  der Arrheniusgleichung (über den  $y$ -Achsenabschnitt  $q$ ) und die Aktivierungsenergie  $E_a$  (über die Steigung  $m$ ), denn die Arrheniusgleichung lautet

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}},$$

also

$$\ln\left(\frac{k}{\text{s}^{-1}}\right) = \ln\left(\frac{A}{\text{s}^{-1}}\right) - \frac{E_a}{RT}.$$

Wir sehen, dass in dem oben erwähnten Plot die Steigung  $m$  dem Quotienten  $-\frac{E_a}{R}$  und der  $y$ -Achsenabschnitt  $q$   $\ln A$  entspricht. Unter Verwendung der gegebenen Daten erhält man  $m = -5997.8 \text{ K}$  und  $q = 21.08$ . Damit ist  $E_a = -mR = 49.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $A = e^q \text{s}^{-1} = 1.425 \cdot 10^9 \text{s}^{-1}$ .

2. Nach der Übergangszustandstheorie ist die Geschwindigkeitskonstante  $k$  gegeben durch

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}. \quad (1)$$

In das Argument der Exponentialfunktion gehen (neben der Temperatur) die Freie Enthalpie der Aktivierung  $\Delta G^\ddagger$  bzw. die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  und Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  ein.

3. Vergleicht man die Arrhenius-Gleichung ( $E_a$  ist die Aktivierungsenergie)

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

mit Gl. (1), so erhält man für den präexponentiellen Faktor

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (3)$$

unter der Annahme  $\Delta H^\ddagger \approx E_a$ . Nach Gl. (3) ist der präexponentielle Faktor  $A$  offensichtlich temperaturabhängig. Diese lineare Temperaturabhängigkeit ist allerdings viel geringer als die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur über die Exponentialfunktion und kann deshalb gewöhnlich vernachlässigt werden.

## 2 Gekoppelte Reaktionen

1. Das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von **P** lautet

$$\frac{d[\mathbf{P}]}{dt} = k_2[\mathbf{EC}], \quad (4)$$

da keine Rückreaktion erfolgen soll.

Ein Ausdruck für die Konzentration des Begegnungskomplexes **EC** kann aus dem entsprechenden Geschwindigkeitsgesetz abgeleitet werden. Die Bildung von **EC** erfolgt mit

$$k_1[\mathbf{E}][\mathbf{C}],$$

wobei  $[\mathbf{E}]$  die Konzentration des Enzymmodellkomplexes  $[(\text{im})_n\text{ZnOH}]^+$  ist. Für den Verbrauch von **EC** gilt hingegen

$$k_{-1}[\mathbf{EC}] + k_2[\mathbf{EC}].$$

Zusammengefasst ergibt sich somit folgendes Zeitgesetz

$$\frac{d[\mathbf{EC}]}{dt} = -k_2[\mathbf{EC}] - k_{-1}[\mathbf{EC}] + k_1[\mathbf{E}][\mathbf{C}].$$

Die Konzentration des Begegnungskomplexes ist über den gesamten Reaktionsverlauf sehr gering, da er leicht wieder in die Edukte zerfallen oder zum Produkt weiterreagieren kann. Nach einer (vernachlässigbar) kurzen Einstellphase wird sich also seine Konzentration nicht mehr ändern (Stationaritätsprinzip), und insgesamt ergibt sich somit

$$0 = \frac{d[\mathbf{EC}]}{dt} = -k_2[\mathbf{EC}] - k_{-1}[\mathbf{EC}] + k_1[\mathbf{E}][\mathbf{C}].$$

Für die stationäre Konzentration des Begegnungskomplexes erhält man

$$[\mathbf{EC}] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[\mathbf{E}][\mathbf{C}].$$

Einsetzen in Gl.(4) führt zu

$$\frac{d[\mathbf{P}]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2}[\mathbf{E}][\mathbf{C}] = k_{\text{eff}}[\mathbf{E}][\mathbf{C}] \quad \text{mit} \quad k_{\text{eff}} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2}.$$

Unter der Annahme, dass  $k_2 \ll k_{-1}$  ist, ergibt sich

$$k_{\text{eff}} \approx k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} = k_2 \cdot K_1,$$

wobei die Definition der Gleichgewichtskonstante  $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$  verwendet wurde.

2. Die Gleichgewichtskonstante kann mit  $\Delta G = -RT \ln K$ , also

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

berechnet werden. Mit  $T = 400$  K ergeben sich somit folgende Werte:

$n$	1	2	3
$\Delta G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	60.7	79.3	86.4
$K$	$1.18 \cdot 10^{-8}$	$4.41 \cdot 10^{-11}$	$5.22 \cdot 10^{-12}$

3. Die Geschwindigkeitskonstanten können mit Gl.(3) des Aufgabenblattes berechnet werden

$$k = k^{\text{TST}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}. \quad (5)$$

Mit  $k_{\text{B}} = 1.38066 \cdot 10^{-23}$  JK<sup>-1</sup>,  $h = 6.62608 \cdot 10^{-34}$  Js und  $T = 400$  K ergeben sich die folgenden Werte:

$n$	1	2	3
$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	50.0	18.0	23.9
$k$ [s <sup>-1</sup> ]	$2.46 \cdot 10^6$	$3.72 \cdot 10^{10}$	$6.31 \cdot 10^9$

4. Die effektiven Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{eff}}$  können mittels  $k_{\text{eff}} = k \cdot K$  berechnet werden. Mit den Werten aus den beiden vorangegangenen Tabellen ergibt sich:

$n$	1	2	3
$k_{\text{eff}}$ [s <sup>-1</sup> ]	$2.90 \cdot 10^{-2}$	$1.64 \cdot 10^0$	$3.29 \cdot 10^{-2}$

Für den Komplex mit zwei Imidazol-liganden  $[(\text{im})_2\text{Zn}(\text{HCO}_3)]^+$  ergibt sich die grösste effektive Geschwindigkeitskonstante, d.h. die höchste Reaktivität. Für eine hohe Reaktivität muss einerseits der Begegnungskomplex in ausreichendem Masse gebildet werden ( $K$ ) und andererseits muss die sich anschliessende Reaktion schnell genug erfolgen ( $k$ ).

Bei den Komplexen mit einem Imidazolliganden wird der Begegnungskomplex im Vergleich zwar relativ einfach gebildet, jedoch erfolgt die anschliessende Reaktion nur langsam, da eine hohe Barriere überwunden werden muss. Für die beiden anderen Komplexe wird der Begegnungskomplex wesentlich schwerer gebildet. Beim  $[(\text{im})_2\text{Zn}(\text{HCO}_3)]^+$ -Komplex ist die Folgereaktion aber so schnell, dass dieser Nachteil mehr als aufgewogen wird und sich somit die höchste Reaktivität ergibt.