

Übung 17 (Probeklausur)

Ausgabe: Dienstag, 02.07.2013, 10:00
Rückgabe: Dienstag, 02.07.2013, 11:30
Besprechung: 09.07.2013, 9:45 HCI J4, J7
Verantwortlich: 1. Ľuboř Horný 2. Edouard Miloglyadov

Mechanismen der Bildung und des Zerfalls des HO₃-Radikals

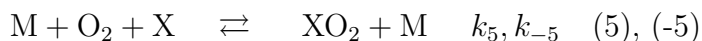
Das OH-Radikal spielt eine wichtige Rolle in der Chemie der Atmosphäre und kann prinzipiell mit dem O₂-Molekül zum HO₃-Radikal rekombinieren, das dann als "Reservoir" für OH-Radikale dienen könnte. In neuerer Zeit wurden die Eigenschaften und Reaktionen dieses Radikals untersucht. Die Aufgaben sollen einige Aspekte der Kinetik in diesem System behandeln.

Die Bildung von HO₃ kann nach zwei Mechanismen ablaufen:

Mechanismus 1:



Mechanismus 2:



X ist ein Molekül, das leicht Komplexe mit OH und O₂ bildet. M ist ein inerte Stosspartner.

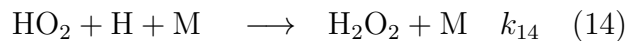
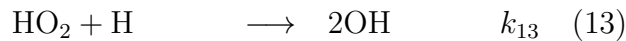
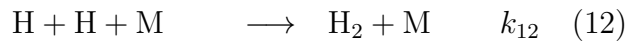
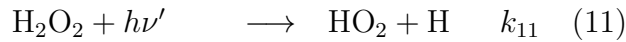
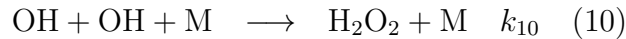
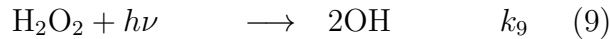
Weiterhin ist auch die Dissoziation von HO₃ von Bedeutung.

Mechanismus 3:



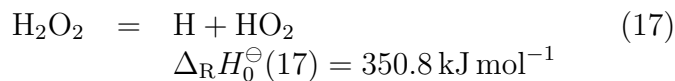
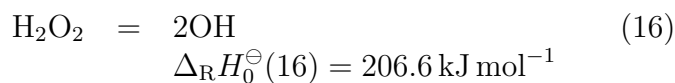
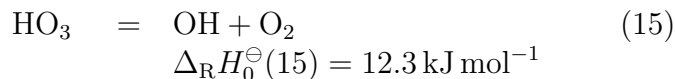
Schliesslich sollen noch die Reaktionen, die zur Bildung von OH-Radikalen verwendet werden, untersucht werden.

Mechanismus 4:



Sie dürfen bei den folgenden Aufgaben annehmen, dass die Stosspartner N_2 und M sowie der Komplexbildner X jeweils im Überschuss in der Reaktionsmischung vorliegen (bei dem betreffenden Mechanismus).

Folgende Reaktionsenthalpien wurden bestimmt:



Aufgaben

Behandeln Sie die folgenden Fragen bevorzugt in der angegebenen Reihenfolge (das ist aber nicht zwingend). Die Punktzahlen der einzelnen Aufgaben sind in Klammern angegeben. Es müssen nicht alle Aufgaben korrekt gelöst werden, um eine 6 zu erhalten.

1. Skizzieren Sie mögliche Strukturen für Gleichgewichtsgeometrien von Isomeren sowie Übergangszustände für das Wasserstoffperoxidmolekül H_2O_2 und das HO_3 -Radikal und äussern Sie sich zu Chiralität der möglichen Strukturen sowie besonders der Gleichgewichtsgeometrie von H_2O_2 und plausiblen Gleichgewichtsgeometrien für HO_3 .
(4 Punkte)
2. Schreiben Sie die Geschwindigkeitsgesetze für die Elementarreaktionen (1), (2), (3), (4), (6), (8), (9), (10), (12), (13), nieder.
(5 Punkte)
3. Was ist die Molekularität der Reaktionen (1), (2), (3), (4), (6), (8), (9), (10), (12), (13)?
(Bei Bedarf Begründung angeben und den Reaktionstypus genauer charakterisieren)
(4 Punkte)

4. Was ist die Reaktionsordnung der Reaktionen (1), (2), (3), (4), (6), (8), (9), (10), (12) bezüglich aller an der Reaktionsgleichung beteiligten Partner und total?
(4 Punkte)
5. Geben Sie die Dimensionen und mögliche Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 , k_3 , k_{12} an.
(3 Punkte)
6. Für welche der Reaktionen (1), (2), (3), (4), (10), (12), (13), (14) weicht die scheinbare Reaktionsordnung von der wahren Reaktionsordnung ab (unter den genannten Voraussetzungen)? Geben Sie jeweils die wahre und scheinbare Reaktionsordnung an, sowie den Ausdruck für die scheinbare Geschwindigkeitskonstante.
(3 Punkte)
7. Welche Frequenz ν (in Hz) muss die Strahlung in Gl. (9) mindestens haben, um die Dissoziation zu ermöglichen? Geben Sie auch die dazu gehörende Wellenlänge λ (in nm), die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) und den Namen des Spektralbereichs an.
(2 Punkte)
8. Auch das Radikal HO_3 lässt sich durch Strahlungsanregung dissoziieren (nach Gl. (15)). Berechnen Sie jeweils den hierfür minimal benötigten Wert für ν (in Hz), $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) und geben Sie auch hier den dazu gehörenden Spektralbereich an.
(2 Punkte)
9. Im Infrarotspektrum von HO_3 sei bei 3500 cm^{-1} eine Linienverbreiterung $\Delta\tilde{\nu}_P(\text{FWHM}) = 0.3 \text{ cm}^{-1}$ gefunden worden, die einer Prädissoziation des schwingungsangeregten HO_3^* (nach Gl.(2)) zugeordnet wird.
Berechnen Sie die Lebensdauer τ und die Geschwindigkeitskonstante k für die Prädissoziation, sowie auch die Halbwertszeit $t_{1/2}$.
Berechnen Sie auch die Dopplerlinienbreite ($\Delta\tilde{\nu}_D$ in cm^{-1} , volle Halbwertsbreite, FWHM) bei 300 K für die entsprechende Spektrallinie. Diskutieren und vergleichen Sie die Ergebnisse.
(4 Punkte)
10. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k_3 der Stossdesaktivierung von HO_3^* nach Gl. (3) bei 300 K mit einem Modell harter Kugeln vom Radius $r_{\text{HO}_3} = 0.3 \text{ nm}$ und $r_{\text{N}_2} = 0.15 \text{ nm}$.
Berechnen Sie auch die dazu gehörende Linienverbreiterung $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Stoss}}$ (FWHM in cm^{-1}) durch Stöße ("Druckverbreiterung") bei 0.1 bar N_2 und 300 K (N_2 im Überschuss, in Idealgasnäherung), sowie die mittlere Zahl der Stöße, die ein HO_3^* -Molekül unter diesen Bedingungen pro Sekunde erleidet.
(4 Punkte)
11. Ermitteln Sie die stöchiometrischen Gleichungen der Bruttoreaktionen jeweils für Mechanismus 1, Mechanismus 2, und Mechanismus 3. Was fällt Ihnen auf? (Kommentar!)
(3 Punkte)
12. Skizzieren Sie ein experimentelles Verfahren, mit dem die Geschwindigkeitskonstanten der Bruttoreaktionen nach Mechanismus 1, 2 und 3 ermittelt werden können.
Diskutieren Sie das Verfahren, auch unter dem Aspekt des Wertes für $\Delta_{\text{R}}H_0^\ominus$ (15). Was muss man berücksichtigen?
(5 Punkte)

13. Prüfen Sie, ob die folgenden Mechanismen Kettenreaktionen sind:
 Mechanismus 2?
 Mechanismus 4?
 (Antwort: Kettenreaktion Ja oder Nein mit kurzer Begründung)
 (2 Punkte)
14. Diskutieren sie die Mechanismen 1, 2 und 3. Um was für eine Art von Mechanismus handelt es sich hierbei jeweils (Diskussion, Analogien)?
 (3 Punkte)
15. Machen Sie in dem betreffenden Mechanismus jeweils eine geeignete Quasistationaritätsannahme nach Bodenstein-Chapman und ermitteln Sie hiermit den Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit und die effektive Geschwindigkeitskonstante der Bruttoreaktion:
- (a) Mechanismus 1
 (3 Punkte)
- (b) Mechanismus 2
 (3 Punkte)
- (c) Mechanismus 3
 (3 Punkte)
- (Aufgabe 15 total 9 Punkte)
16. Führen Sie die zu Aufgabe 15 analoge Analyse für Mechanismus 2 aus mit der vereinfachenden Annahme, dass die Reaktionen (4) und (-4) sowie (5) und (-5) jeweils ein schnelles Vorgleichgewicht bilden.
 (3 Punkte).
17. Diskutieren Sie den Mechanismus 1 unter Bedingungen, wo sowohl N_2 in grossem Überschuss vorliegt als auch gilt
 $[O_2] \gg [OH]$ und $[O_2] \gg [HO_3^*]$,
 $[O_2] \gg [HO_3]$
 (das heisst auch Überschuss von O_2 , aber $[O_2] \ll [N_2]$, ungefähr die Bedingungen in Luft).
 Um was für einen Typus von Reaktionssystem handelt es sich unter diesen Bedingungen?
 Geben Sie den Lösungsweg für eine exakte Behandlung sowie die exakte Lösung der Differentialgleichungen für diesen Mechanismus (unter diesen Bedingungen) an.
 Diskutieren Sie den quasistationären Grenzfall für die exakte Lösung und vergleichen Sie die effektive Geschwindigkeitskonstante mit der Näherungslösung nach Bodenstein-Chapman (aus Aufgabe 15).
 (6 Punkte, evtl. mehr, je nach Diskussion).

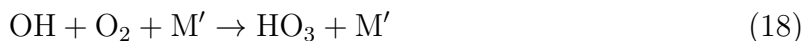
Wenn Ihnen Zeit verbleibt, behandeln Sie noch die folgenden Aufgaben:

18. Behandeln Sie den Mechanismus aus der Kombination der Mechanismen 1 und 3 (also mit den Reaktionen (1), (2), (3) und (8)) für den Grenzfall hoher $[O_2]$ -Konzentration und noch höherer $[N_2]$ -Konzentration analog zu Aufgabe (17).
 Diskutieren Sie den Lösungsweg und geben Sie die allgemeine exakte Lösung für diesen Grenzfall.

Diskutieren Sie auch eine Lösung mit der Bodenstein-Chapmanschen Quasistationaritätsannahme für geeignete Teilchen und vergleichen Sie die Ergebnisse mit der exakten Lösung.

(8 Punkte, evtl. mehr, je nach Diskussion und Ergebnis)

19. In einer Untersuchung bei tiefen Temperaturen und Drücken (“Niederdruckbereich”) wurde für die Reaktion (18) effektiv eine Reaktionsordnung 3 gefunden.



Die Geschwindigkeitskonstanten unter diesen Bedingungen sind in der folgenden Tabelle gegeben ($[\text{M}']$ ist effektiv die Summe der Konzentrationen aller Stosspartner bei diesen Bedingungen).

- (a) Ermitteln Sie die Arrheniusparameter A und E_A unter der Annahme, dass diese im genannten Temperaturbereich konstant sind.
Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse.

T/K	55.9	58.6	60.7	63.7	65.1	68.2	70.5	74.2	76.9	79.2
$\frac{k_{18}}{10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}}$	1.44	1.28	1.11	0.91	0.87	0.73	0.58	0.57	0.50	0.44

Machen Sie weiterhin eine Auswertung dieser Daten mit folgender Gleichung

$$k'_{18}(T) = A' \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^b \exp(-E_a/RT)$$

wobei sie Varianten untersuchen.

- (b) $E_a = 0$ und A' und b jeweils temperaturunabhängig.
(c) $E_a \neq 0$, alle drei Parameter temperaturunabhängig (nehmen Sie für die numerische Auswertung zur Vereinfachung $b = -2$ an).

Geben sie für die Fälle b) und c) jeweils auch eine Formel für die dazu gehörenden temperaturabhängigen Arrheniusparameter $A(T)$ und $E_A(T)$ an und berechnen Sie jeweils Werte aus diesen Formeln für A (55K), E_A (55 K) und A (80 K), E_A (80 K).

Vergleichen Sie mit den Ergebnissen aus a) und diskutieren Sie Ihre Ergebnisse.

Äussern Sie sich auch zur Möglichkeit der Verwendung der Theorie des Übergangszustandes für eine solche Reaktion.

(6 Punkte, evtl. mehr, je nach Diskussion.)

20. Für das Molekül HOOOH wurde eine chirale Gleichgewichtsgeometrie mit C_2 -Symmetrie gefunden und eine Tunnelaufspaltung zwischen den Enantiomeren in Grundzustand von 10^{-7} cm^{-1} vermutet. Berechnen Sie die Tunnelperiode τ sowie die Umwandlungszeit $t_{\text{R,S}}$ für die Stereomutation vom R- zum S-Enantiomeren.

(3 Punkte)

24. Juni 2013