

## Übung 5

<b>Ausgabe:</b>	Freitag, 12.10.2012
<b>Rückgabe:</b>	Freitag, 19.10.2012 vor der Vorlesung
<b>Besprechung:</b>	Mi./Fr./Mo., 24.10./26.10./29.10.2012 in den Übungsgruppen
<b>Verantwortlich:</b>	1. Andres Tehlar / 2. Ľuboš Horný

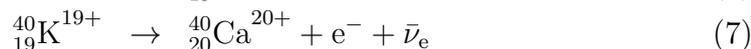
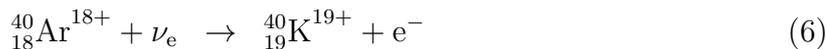
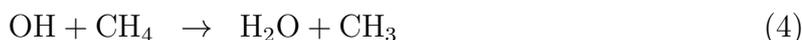
**5.1** Lesen Sie Kapitel 2 soweit verteilt und stellen Sie schriftlich Fragen, wo Sie Verständnisprobleme haben oder Fehler vermuten. Stellen Sie alle einfachen Reaktionsmechanismen aus ein oder zwei Elementarreaktionen und die Geschwindigkeitsgesetze von Kapitel 2 zusammen und ergänzen Sie die Tabelle am Ende dieser Übung. Als Beispiel ist die unimolekulare Reaktion vorgegeben. Ergänzen Sie auch Beispiele, die nicht explizit im Skript stehen.

**5.2** Im Handbook of Chemistry and Physics wird für das häufigste Isotop  $^{115}_{49}\text{In}$  von Indium eine Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 4.4 \cdot 10^{14}$  a ( $\beta^-$ -Emission) angegeben.

- Bestimmen Sie die radioaktive Aktivität von einem Kilogramm  $^{115}_{49}\text{In}$  in SI-Einheiten.
- Wieviel Prozent des bei der Entstehung der Erde vorliegenden  $^{115}_{49}\text{In}$  ist bis heute zerfallen? Welches Element entsteht hierbei?
- Überlegen Sie, ob die Angabe über die Halbwertszeit plausibel ist.

**5.3** Das Element Bi kommt in der Erdkruste als Reinelement vor (Isotop  $^{209}_{83}\text{Bi}$ ), das als stabil gilt. Äussern Sie sich zur thermodynamischen und kinetischen Stabilität.

**5.4** Betrachten Sie die Reaktionen (Stosspartner jeweils im Überschuss angenommen)



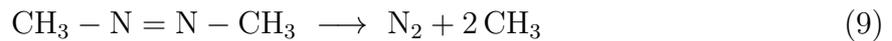
Machen Sie zu jeder Reaktion die folgenden Angaben, wo sinnvoll und nötig mit Begründung:

- Molekularität (evtl. genauere Angaben zum Reaktionstyp).
- Geschwindigkeitsgesetz bzw. die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

- c) Reaktionsordnung bezüglich aller in der Reaktionsgleichung vorkommenden Stoffe.  
d) Dimension und mögliche Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten.

### 5.5\* Rekombinations – Dissoziationskinetik für das Methylradikal

Glänzer *et al.* (Symp. on Comb. 1976) haben in Stosswellen die Rekombination von Methylradikalen, erzeugt durch den Zerfall von Azomethan, bei hohen Temperaturen in der Gasphase untersucht:



In der Aufgabe sollen einige Aspekte dieses Reaktionssystems betrachtet werden, wobei davon ausgegangen wird, dass die Reaktion (9) sehr schnell abläuft. Wichtig sind also nur die Elementarreaktionen (10) und (11).

**5.5.1 Detailliertes Gleichgewicht:** Obwohl auf längeren Zeitskalen ein komplizierter pyrolytischer Abbau erfolgt, lässt sich auf kurzen Zeitskalen die Einstellung des *detaillierten Gleichgewichtes* (Reaktionen (10) und (11)) verfolgen. Die folgenden Werte für  $K_c = [\text{CH}_3]_{\text{eq}}^2 / [\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{eq}}$  sind bestimmt worden:

$T / \text{K}$	$K_c / (\text{mol cm}^{-3})$	$T / \text{K}$	$K_c / (\text{mol cm}^{-3})$
1200	$2.17 \cdot 10^{-13}$	1500	$3.37 \cdot 10^{-10}$
1300	$3.72 \cdot 10^{-12}$	1600	$2.13 \cdot 10^{-9}$
1400	$4.21 \cdot 10^{-11}$	1700	$0.99 \cdot 10^{-8}$

Wählen Sie eine geschickte graphische und numerische Darstellung, damit Sie zwischen diesen Werten interpolieren können. Führen Sie eine geeignete lineare Regression durch, so dass Sie mit den so bestimmten Parametern eine numerische Auswertung vornehmen können (vgl. Thermodynamik-Vorlesung). Die Reaktandenkonzentrationen  $[\text{CH}_3]_0$  haben Werte zwischen  $2 \cdot 10^{-9}$  und  $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$  (hochverdünnt in  $[\text{Ar}] \approx 2 \cdot 10^{-6}$  bis  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ ). Ab welchen Temperaturen muss man ausgehend von  $\text{CH}_3$  (Reaktion (10)) die Rückreaktion (11) berücksichtigen? Bei welcher Temperatur gilt

$$\frac{[\text{CH}_3]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3]_0} = \frac{1}{2}, \quad \text{mit } [\text{CH}_3]_0 = 3 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3}.$$

Berechnen Sie aus den angegebenen Daten die Dissoziationsenergie  $\Delta_d U^\ominus(T)$ , und die Dissoziationsenthalpie  $\Delta_d H^\ominus(T)$ , die in diesem Temperaturbereich als etwa konstant angenommen werden darf.

**5.5.2** Berechnen Sie die Halbwertszeiten der Methylradikalrekombination mit den Anfangsbedingungen  $[\text{CH}_3]_0 = 1 \cdot 10^{-9}$ ,  $5 \cdot 10^{-9}$  und  $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$  aus Aufgabe 5.5.1 und einer praktisch temperaturunabhängigen Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten mit vollständiger Rekombination im Temperaturbereich 200-1000 K und dem Wert  $k =$

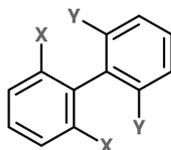
$2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  aus Gl. (2.55). (Die Geschwindigkeit ist im Gas praktisch nahezu durch die Stosshäufigkeit begrenzt.)

**5.5.3** (freiwillig) Berechnen Sie den Verlauf der Konzentration über einen geeigneten Zeitbereich von mehreren Halbwertszeiten mit der Anfangsbedingung  $3 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3}$  für die beiden Temperaturen  $T = 1200 \text{ K}$  und  $T = 1620 \text{ K}$ , und fertigen Sie eine geeignete Computergraphik für  $[\text{CH}_3](t)$  und  $[\text{C}_2\text{H}_6](t)$  sowie  $(1/[\text{CH}_3])(t)$  an (ebenfalls mit einem konstanten Wert für  $k$  aus 5.5.2).

**5.6\*** (freiwillig) Rechnen Sie Gl. (2.80) bis (2.84) im Skript Schritt für Schritt nach. Diskutieren Sie die Bedeutung von  $x_e$ ,  $y_e$  und  $K$ . Was sind die betreffenden Zahlenwerte mit den Ergebnissen aus Aufgabe 5.5.1?

## 5.7 Razemisierungsreaktion mit Rückreaktion

Für ein substituiertes Biphenyl vom Typ



welches aufgrund sterischer Effekte chiral ist und bei Zimmertemperatur in der Form stabiler Enantiomere M und P (S und R) vorliegt, wurde die Razemisierung bei hohen Temperaturen in der Gasphase bestimmt. In Tabelle 1 ist der durch Messung der zeitabhängigen optischen Aktivität ermittelte Molenbruch  $x_M$  ausgehend von reinem M bei verschiedenen Temperaturen und Drücken gegeben.

$T/\text{K}$	$p/\text{mbar}$	$t/\text{min}$	$x_M$
660.0	66.7	122.0	0.8158
661.0	66.7	129.0	0.7719
661.0	66.7	202.5	0.7632
659.1	66.7	298.5	0.6228
629.0	66.7	163.0	0.9563
626.6	66.7	316.0	0.9386
628.2	66.7	937.0	0.7632
615.0	66.7	701.0	0.9123
615.8	66.7	995.0	0.8684
661.0	200	119.5	0.7941
660.5	200	126.5	0.8000
661.0	200	182.0	0.7371

Tabelle 1: Molenbruch  $x_M$  nach verschiedenen Zeiten  $t$ .

**5.7.1** Begründen Sie (**gut!**), warum das gezeigte substituierte Biphenylmolekül in einer nicht planaren (um die zentrale C-C Bindung etwas verdrehten) Gleichgewichtsstruktur chiral ist.

**5.7.2** Berechnen Sie für alle gemessenen Werte von  $x_M(t, T)$  die Relaxationszeiten  $\tau_R$  und die Geschwindigkeitskonstanten  $k$ . Begründen Sie, warum man annehmen darf, dass die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktionen bei gegebenen  $p$  und  $T$  jeweils gleich sind.

**5.7.3** Berechnen Sie einen allgemeinen Ausdruck und Zahlenwerte der Entropie als Funktion der Zeit in einem konstanten Reaktionsvolumen bei 660 K für eine racemisierende Reaktionsmischung unter Annahme eines idealen Gases. Was fällt Ihnen auf?

### 5.8 Informationsentropie in e

Von Wolfgang Pauli wurde 1927 (in Zürich) eine statistische Formel für die Entropie angegeben, die analog später von Shannon für die sogenannte Informationsentropie verwendet wurde. Berechnen Sie die Informationsentropie in Einheiten von  $k$  als Funktion der Zahl  $N$  Ziffern in e mit der Formel

$$S/k = - \sum_{i=0}^9 p_i \ln p_i, \quad (12)$$

wobei  $p_i = n_i/m$  der Häufigkeit und  $n_i$  der Anzahl der Ziffer  $i \in (0, 1, \dots, 9)$  in den ersten  $m$  Ziffern von e entspricht. Berechnen Sie Werte von  $S$  in Schritten  $\Delta m = 10$  bis  $m = 100$  (siehe auch Aufgabe 3.7.5).

Kap.	Mechanismus aus ein oder zwei Elementarreaktionen	Stöchiometrie	Differentialgleichung	integriertes Zeitgesetz	lin. Darstellung $y = a \cdot x + b$	Dimension [k]
2.1	<i>Unimolekular</i> A → Produkte	A = Produkte	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$c_A = c_A^0 \exp[-k(t - t_0)]$	$y = \ln(c_A/c_A^0), x = t - t_0,$ $a = -k, b = 0$	[s <sup>-1</sup> ]

Kap.	Mechanismus aus ein oder zwei Elementarreaktionen	Stöchiometrie	Differentialgleichung	integriertes Zeitgesetz	lin. Darstellung $y = a \cdot x + b$	Dimension [ $k$ ]

### Rezept für die lineare Regression bei gleicher Gewichtung der Messdaten

Wir betrachten einen linearen Zusammenhang zwischen  $y$  und  $x$ , also  $y = ax + b$ . Bestimmen Sie die folgenden Basisgrößen, wobei  $n$  die Anzahl der  $(x, y)$ -Wertepaare bezeichnet. Die Summation geht jeweils von  $i = 1$  bis  $i = n$  (wir schreiben einfach  $\sum$ ):

$$\sum x, \sum y, \sum x^2, \sum y^2, \text{ und } \sum x \cdot y \quad (13)$$

Berechnen Sie hieraus die Hilfsgrößen:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum x \quad (14a)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \cdot \sum y \quad (14b)$$

$$Q_x = \sum x^2 - \frac{1}{n} \cdot \left(\sum x\right)^2 \quad (15a)$$

$$Q_y = \sum y^2 - \frac{1}{n} \cdot \left(\sum y\right)^2 \quad (15b)$$

$$Q_{xy} = \sum x \cdot y - \frac{1}{n} \cdot \left(\sum x\right) \cdot \left(\sum y\right) \quad (16a)$$

$$Q_{yx} = Q_y - a \cdot Q_{xy}, \quad (16b)$$

$$s_{yx} = \sqrt{\frac{Q_{yx}}{n-2}} \quad (16c)$$

Jetzt lassen sich die Steigung  $a$  und der Achsenabschnitt  $b$ , sowie der Korrelationskoeffizient  $r$  bestimmen:

$$a = \frac{Q_{xy}}{Q_x} \quad (17a)$$

$$b = \bar{y} - a \cdot \bar{x} \quad (17b)$$

$$r = \frac{Q_{xy}}{(Q_x \cdot Q_y)^{\frac{1}{2}}} \quad (17c)$$

Standardabweichungen der Steigung  $s_a$  und des Achsenabschnitts  $s_b$ :

$$s_a = \frac{s_{yx}}{\sqrt{Q_x}} \quad (18a)$$

$$s_b = s_{yx} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (18b)$$

Für die Auswertungen verwenden wir hier vereinfachend in allen Darstellungen immer nur ungewichtete Daten. Prinzipiell müsste für jeden Datenpunkt eine geeignete Gewichtung ermittelt werden.

Version vom 23. Oktober 2012