

## Übung 15 (Ferienübung)

*Wir wünschen allen Studierenden ein gesegnetes Weihnachtsfest 2012 und ein gutes Jahr 2013, Gesundheit sowie Freude und Erfolg im Studium.*

- Ausgabe: Freitag, 21.12.2012
- Rückgabe: bis Dienstag, 15.01.2013, 17:00 h im Sekretariat HCI E237  
(täglich ausser Mittwochs oder am Wochenende).  
Die Abgabe ist auch bei Dr. S. Albert im HCI E233 möglich.
- Verantwortlich: 1. Sieghard Albert  
2. Lubos Horny, Edouard Miloglyadov, Carine Manca Tanner, Peter Dietiker, Emilie Testori und weitere Assistenten für Teilaufgaben

*Die Übung 15 wird am Freitag, 18.01.2013 um 9:45 h im HCI J3 und G7 besprochen.  
Die Übung 16 (Präsenzübung, Probeklausur) wird mit der Ferienübung besprochen. Die Probeklausur findet am 16.1.2013 gemäss den genauen Angaben auf der website PC 2 statt.*

**15.1** Lesen Sie Kapitel 2, 5 und 6 des Skriptes soweit verteilt, und stellen Sie Fragen (schriftlich), wo Sie Verständnisprobleme haben oder Fehler vermuten. Schreiben Sie insbesondere auch Ihre Fragen zu den Teilen auf, die in der Vorlesung nicht ausführlich behandelt wurden. Die schriftlichen Fragen werden zusammengefasst und dann in einer Fragestunde gemeinsam beantwortet. Lesen Sie auch den verteilten Artikel „Time and Time Reversal Symmetry in Quantum Chemical Kinetics“ aus dem Jahr 2004, der sich mit Fragen der Irreversibilität und Zeitumkehrsymmetrie beschäftigt (auch fachübergreifend). Lesen Sie auch die Leitgedanken. Warum Physikalische Chemie? (wird nur als pdf auf der website zu PC 2 zur Verfügung gestellt ) Siehe auch Beilagen zu Übung 10 auf der website.

**15.2** In Kapitel 2.5.6 wurden für die Reaktion



neben der Möglichkeit einer trimolekularen Elementarreaktion auch die beiden nachfolgenden bimolekularen Mechanismen gefunden:

Bimolekular I:



Bimolekular II:



**15.2.1** Leiten Sie für diese beiden Mechanismen die Ausdrücke für ein effektives Geschwindigkeitsgesetz zu Gl. (1) her, sowohl

a) mit Hilfe der Quasistationaritätsannahme als auch

b) mit Hilfe der Annahme eines Vorgleichgewichts für die wenig stabilen Zwischenprodukte  $(\text{NO})_2$  und  $\text{NO}_3$ .

**15.2.2** Die Reaktion (4) ist eine bimolekulare Rekombinationsreaktion, die generell noch durch einen Stosspartner M (im Überschuss) beeinflusst wird (d.h.  $k_d = f([\text{M}])$ ). Diskutieren Sie mit Hilfe des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität die Funktion  $f([\text{M}])$ , wenn für die entsprechende unimolekulare Dissoziation von  $\text{NO}_3$  mit  $k_e$  der Lindemann-Mechanismus gilt und bei einem bestimmten Wert von  $[\text{M}]$  gefunden wurde, dass  $k_e = k'_e[\text{M}]^{m_M}$  (mit  $k'_e$  konstant und  $0 \leq m_M \leq 1$ ).

Was geschieht im Mechanismus bimolekular II aus Aufgabe 15.2.1, wenn man

a)  $[\text{M}] = [\text{NO}]$  im Überschuss und

b)  $[\text{M}] = [\text{O}_2]$  im Überschuss und

c)  $[\text{M}] = [\text{NO}_2]$  im Überschuss annimmt.

Reaktionsordnung in den verschiedenen Stoffen sowie  $k_{\text{eff}}$  angeben.

**15.3** (freiwillig) Aufgabe am Ende von Kap. 5.4.7 ( $S_{\text{Ni}}$  zu Gl. 5.97).

**15.4** Aufgabe am Ende von Kap. 5.7 (Mechanismen).

**15.5** (freiwillig) Aufgabe am Ende von Kap. 5.3 (Relaxationskinetik).

**15.6** In der Übersicht über die Elementarreaktionen in Kapitel 2 wurde vorläufig als experimentell, empirisch beobachteter Zusammenhang, die Druckabhängigkeit (oder  $[\text{M}]$ -Abhängigkeit) der effektiven Geschwindigkeitskonstante der unimolekularen Reaktion und die damit verbundene totale Reaktionsordnung, die ebenfalls von  $[\text{M}]$  abhängt, diskutiert. Die Behandlung des Lindemann-Mechanismus in Kapitel 5.2 gibt die theoretische Grundlage hierfür. Die folgenden Aufgaben sollen einer Vertiefung des Verständnisses dieser  $[\text{M}]$ -Abhängigkeit dienen.

**15.6.1** Die einfachste Form des Lindemann-Mechanismus für die Reaktion



ergibt das Geschwindigkeitsgesetz

$$-\frac{d[\text{X}]}{dt} = k_{\text{eff}}([\text{M}]) \cdot [\text{X}] \quad (7)$$

mit  $k_{\text{eff}}$  aus Gl. (5.62) im Skript

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_3 k_a}{k_d + k_3/[M]} \quad (5.62)$$

wobei dort die  $[M]$ -unabhängigen Konstanten  $k_a, k_d, k_3$  im Lindemann-Mechanismus definiert sind. Stellen Sie die aus dieser Gleichung folgende  $[M]$ -Abhängigkeit in dem gebräuchlichen Diagramm  $\ln k_{\text{eff}}$  als Funktion von  $\ln [M]$  dar. Berechnen Sie hierfür die Zahlenwerte mit einem einfachen Modell in welchem die unimolekulare Desaktivierungsgeschwindigkeit  $k_d$  mit einem Modell harter Kugeln berechnet wird

$$k_2 = k_d[M] \quad (5.34b).$$

Für das Molekül  $X^*$  sei der betreffende Kugelradius  $r_{X^*} = 0.3$  nm und für  $[M]$  der Kugelradius  $r_M = 0.2$  nm (z.B. ein Edelgas). Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante  $k_1 = k_a[M]$  mit Hilfe einer Gleichgewichtskonstante gemäss Kap. 4.4, Gl. 4.58

$$K^* = \frac{g^*}{g_z} \exp(-\Delta E/kT) \quad (4.58)$$

wobei Sie  $g_z = 1$  und  $g^* = 10^{10}$  einsetzen dürfen mit  $\Delta E = 100$  kJ mol $^{-1}$ . Für  $k_3$  nehmen Sie einen Wert von  $10^9$  s $^{-1}$  an. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstanten für die Temperaturen 300 K, 500 K, 1000 K, 2000 K und erstellen Sie das betreffende Diagramm  $\ln k_{\text{eff}} = f(\ln [M])$  für die Temperatur 1000 K und eine weitere von Ihnen gewählte Temperatur. Berechnen Sie  $k_{\text{eff}}$  für eine genügend grosse Konzentration von M (Druckbereich von 0.001 bis 100 bar), so dass sowohl der Bereich wo  $k_{\text{eff}}$  proportional zu  $[M]$  ist dargestellt wird, als auch der Bereich wo  $k_{\text{eff}}$  unabhängig von  $[M]$  ist. Für  $k_3$  nehmen Sie ein Wert von  $10^9$  s $^{-1}$  an.

### 15.6.2 Schreibt man formal

$$k_{\text{eff}} = a[M]^{m_M([M])} \quad (8)$$

mit einer Konstante  $a$ , so erhält man durch logarithmieren

$$\ln k_{\text{eff}} = \ln a + m_M([M]) \ln ([M]) \quad (9)$$

Versuchen Sie, einen Ausdruck für  $m_M([M])$  zu ermitteln, der sich aus dem einfachen Lindemann-Mechanismus ergibt. Diskutieren Sie, in welcher Näherung man  $m_M([M])$  direkt als Steigung im Diagramm  $\ln k_{\text{eff}} = f(\ln [M])$  ablesen kann.

**15.6.3** In einer allgemeinen Theorie unimolekularer Reaktionen ersetzt man den Molekülzustand  $X_z$ , der nicht reagieren kann durch  $L$  Zustände unterhalb der Schwellenenergie  $E_0$  für die Reaktion und den angeregten Zustand  $X^*$  durch  $M$  Zustände, die alle mit einer eigenen spezifischen Geschwindigkeitskonstante  $k_j$  zu Produkten reagieren können ( $1 \leq j \leq M$ ). Stellen Sie das entsprechende Differentialgleichungssystem einer verallgemeinerten Kinetik erster Ordnung auf und diskutieren Sie das Ergebnis.

### 15.7 $^{238}\text{U}$ Zerfallsreihe

In Bild 3.13 des verteilten Kapitels 3 Allgemeine Chemie ist die  $^{238}\text{U}$  Zerfallsreihe graphisch dargestellt.

**15.7.1** Stellen Sie die betreffende kinetische Geschwindigkeitskoeffizienten-Matrix der verallgemeinerten Kinetik erster Ordnung auf und formulieren Sie die allgemeine Lösung (Lösungsweg explizit darstellen).

**15.7.2** Suchen Sie im Handbook of Chemistry und Physics die benötigten Geschwindigkeitskonstanten. (Diese können aus den Halbwertszeiten berechnet werden.)

**15.7.3** Versuchen Sie eine geeignete explizite Lösung für einen quasi-stationären Zustand anzugeben.

**15.7.4** Berechnen Sie die relativen Konzentrationen aller Spezies bezogen auf  $[U]_t$  nach langer Zeit.

**15.7.5** Für einen natürlichen Granit wird angegeben, dass er  $4 \mu\text{g}$  Uran /g Granit enthält. Berechnen Sie die Aktivität für den stationären Zustand.

**15.8** Kinetik der Absorptionsübergänge bei Strahlungsanregung mit Licht

**15.8.1** Formulieren Sie die Kinetik der bimolekularen Reaktion von Photonen mit Molekülen bei einem Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  analog zu 3.11 (Molekülstrahlkinetik). Was muss man beachten?

**15.8.2** Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante scheinbar erster Ordnung für Absorption von Licht mit  $\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ Wcm}^{-2}$  und  $100 \text{ MWcm}^{-2}$  mit  $\sigma = 10^{-20} \text{ cm}^2$  (allgemeine Formel und Zahlenwerte angeben).

Bearbeiten Sie freiwillig nach Ihrer Wahl die Aufgaben im Anhang zur Übung 15, die mit 15.9 bis 15.19 nummeriert sind. Die vorhandenen Aufgaben dienen der Prüfungsvorbereitung.