

## Anhang Übung 15 (Ferienübung)

### 15.9\* Silvesteraufgabe (freiwillig)

Versuchen Sie, die folgende Aufgabe zu lösen (eventuell im Selbstversuch):

Betrachten Sie folgenden vereinfachten Mechanismus des Alkoholabbaus im menschlichen Körper:



A ist der konsumierte Alkohol. Dieser wird über eine Reaktion 1. Ordnung vom Körper zunächst absorbiert (1). Der absorbierte Alkohol B schliesslich wird in der Leber in einer Reaktion 0. Ordnung mit Hilfe der LADH ("Liver Alcohol Dehydrogenase") zu C (hauptsächlich Acetaldehyd) oxidiert (2).

Da die betrachteten Reaktionen heterogen verlaufen, verwendet man in der kinetischen Beschreibung Stoffmengen  $n$  (Anzahl Mole im Körper), und nicht Konzentrationen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsatzgeschwindigkeiten hängen natürlich sehr vom Individuum ab; typische Werte sind  $k_1 = 2.89 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und  $k_2 = 4.44 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$ .

- Schreiben Sie das differentielle Zeitgesetz für  $n_A$ ,  $n_B$  und  $n_C$  nieder, d.h.

$$\frac{dn_A}{dt} = \dots, \quad \frac{dn_B}{dt} = \dots \text{ und } \frac{dn_C}{dt} = \dots$$

- Geben Sie das integrierte Zeitgesetz für  $n_C$  an, d.h.  $n_C(t) = \dots$ . Machen Sie damit eine Abschätzung, wann  $n_A(0) = 1 \text{ mol}$  gänzlich zu C abgebaut ist.
- Wieviel Bier, Wein oder Schnaps müsste man konsumieren, um eine Anfangsmenge von 1 mol Alkohol zu erhalten?
- Sofern Sie den Mut dazu haben: Geben Sie auch das integrierte Zeitgesetz für  $n_A$  und  $n_B$  an (Vorgehen: Trennen der Variablen im differentiellen Zeitgesetz, bestimmte Integration auf beiden Seiten). Fertigen Sie eine Grafik an, die die Stoffmengen  $n_A$ ,  $n_B$  und  $n_C$  als Funktion der Zeit von 0 bis 8 Stunden zeigt. Die Anfangsmenge an Alkohol sei dabei  $n_A(0) = 1 \text{ mol}$ .

Zusatzinformationen:

Die Blutalkoholkonzentration wird in der Regel in Promille, Masse Ethanol zu Volumen Blut angegeben (w/vol). Seltener wird Promille, Masse Ethanol zu Masse Blut verwendet (w/w, z.B. in einigen Bundesstaaten der USA). Beide Betrachtungen sind über das spezifische Gewicht von Blut verknüpft,  $\rho_{\text{Blut}} = 1.055 \text{ g/cm}^3$  (Mittelwert). Der "Promillewert"  $P$  wird näherungsweise mit getrunkenen Alkoholmenge  $A$  (in g) durch Körpergewicht  $p$  (in kg) mal dem Reduktionsfaktor  $r$  berechnet,  $P \approx A/(p \cdot r)$ . Der Reduktionsfaktor richtet sich nach dem Geschlecht,  $r \approx 0.68$  für Männer und  $r \approx 0.55$  für Frauen. Alkohol wird vom Körper kaum ausgeschieden. Er wird über die Leber allmählich abgebaut (höchstens 0.15 Promille pro Stunde). Diese Abbaugeschwindigkeit kann normalerweise nicht beschleunigt werden, auch nicht durch Kaffee oder Aufputschmittel. Wenn der Alkohol vom Blut durch den ganzen Körper transportiert wird, gelangt er auch zur Lunge. Je nachdem wie hoch der Alkoholgehalt des Blutes ist, wird dort ein bestimmter Teil zusammen mit der Atemluft ausgeschieden, was durch Alkoholtests nachgewiesen werden kann.

**15.10\*** Chronogramme (*freiwillig für die Lateiner unter Ihnen*):

**15.10.1** Das Chronogramm 2005 lautete :

NOLITE PERPETUO EXQUIRERE

QUO MODO CIVITAS VOS SUBLEVARE POSSIT

REQUIRETE EX CONTRARIO

QUA RATIONE VOS SUBVENIRE POSSITIS CIVITATI VESTRAE

Übersetzen Sie das Chronogramm ins Deutsche und ins Englische und versuchen Sie, den Autor zu identifizieren (er ist ziemlich berühmt).

**15.10.2** Versuchen Sie zu zeigen, dass die Zahl 2005 herauskommt, wenn man alle Buchstaben, die gleichzeitig römische Zahlen sind, herausucht und geeignet aufaddiert.

Hilfestellung: Bedenken Sie, dass der Buchstabe W im Englischen als double U bezeichnet wird! Warum wohl?

**15.10.3** Vergleichen Sie die Aussage des Chronogramms mit den Inhalten der Neujahrsrede der Präsidentin und Bundesrätin Micheline Calmy-Rey (2007).

**15.10.4** Versuchen Sie ein Chronogramm für 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 und 2013 zu formulieren (oder auf dem Internet zu finden).

**15.11\*** Berechnen Sie die Stosszahl nach dem Modell harter Kugeln für Stöße eines Teilchens  $A$  mit Molekülen  $B$  (bei 1 bar  $B$  und 273 K), wobei der Stossquerschnitt  $\sigma_{AB} = 0.1 \text{ nm}^2$  ist. Berechnen Sie die Stosszahl bei derselben, konstanten Dichte und 800 K. Für die Massen gelten  $m_A = m_{\text{DF}}$  und  $m_B = m_{\text{HF}}$ . Nehmen Sie an, dass DF (=  $A$ ) verdünnt in einem Überschuss von HF (=  $B$ ) vorliegt. Berechnen Sie auch die entsprechende bimolekulare Geschwindigkeitskonstante. Berechnen Sie des Weiteren die Stossverbreiterung (Gl 3.127)

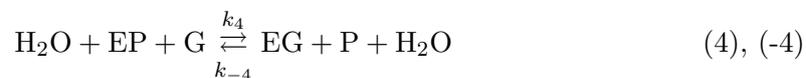
einer Spektrallinie des Teilchens  $A$  (DF) unter diesen Bedingungen (also für  $T = 273$  K und  $T = 800$  K), wenn die natürliche Linienbreite (z.B. im Infraroten) vernachlässigbar klein ist.

**15.12** Wiederholen Sie die Lektüre des gesamten Skriptes und erstellen Sie für sich ein umfassendes Stichwortverzeichnis mit dazu gehörenden Fragen sowie Angaben, auf welcher Seite Sie die Antworten finden. Erstellen Sie weiterhin anhand der Herleitungen und Formeln im Skript ein mathematisches Formelkompendium zum Skript (z.B. Reihenentwicklung, Differentiale, Integrale, Formeln der linearen Algebra etc. soweit im Skript benötigt oder erläutert).

**15.13\*** Typische Vordiplomaufgabe (früher 1 Stunde nach altem Reglement)

**Untersuchung eines hypothetischen Mechanismus der Enzymkinetik**

Wir beobachten einen hypothetischen Mechanismus der Enzymkinetik unter Einfluss eines "Katalysatorgiftes". E steht für Enzym, S für Substrat, P für Produkt, G für Gift. Der Mechanismus aus Elementarreaktionen lautet:



Anmerkung: Es handelt sich nicht um Routinefragen zur Enzymkinetik. Sie können die Ergebnisse nicht aus Lehrbüchern abschreiben. Es geht vielmehr um einige prinzipielle kinetische Fragen in einem solchen Mechanismus. Vernachlässigen Sie zunächst Reaktion (-3) und (-5) in allen Teilaufgaben ausser 13.

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

**15.13.1** Schreiben Sie die Geschwindigkeitsgesetze der Reaktionen (1), (-1), (2), (-2), (3), (4) und (-4) nieder (d.h. die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $v_c$ ).  
(4 Punkte)

**15.13.2** a) Geben Sie die Dimensionen und mögliche Einheiten von  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$ ,  $k_{-2}$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  und  $k_{-4}$  an.  
(3 Punkte)

b) Was ist die Molekularität der Reaktionen (1), (-1), (2), (-2), (3), (4), (-4) und (5)?  
(4 Punkte)

**15.13.3** Äussern Sie sich zur Reaktionsordnung und zur scheinbaren Reaktionsordnung von Reaktion (4) und (-4) in verdünnter Lösung im Lösungsmittel  $H_2O$ . Begründen Sie Ihre Antwort.  
(3 Punkte)

- 15.13.4** Was ist die Bruttoreaktion in diesem Mechanismus? Begründen Sie Ihre Antwort.  
(3 Punkte)
- 15.13.5** Berechnen Sie die Geschwindigkeit der Produktbildung unter der Annahme der Quasistationarität nach Bodenstein Chapman für ausgewählte Moleküle (Begründung!). Diskutieren Sie geeignete Grenzfälle, in denen sich der Geschwindigkeitsausdruck vereinfachen lässt.  
(9 Punkte)
- 15.13.6** Warum kann man das Enzym E in diesem Mechanismus als Katalysator bezeichnen?  
(2 Punkte)
- 15.13.7** Man kann die Zwischenstufe ES spektroskopisch durch eine Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 9000 \text{ cm}^{-1}$  charakterisieren, wo die andern Substanzen in der Reaktionsmischung nicht wesentlich absorbieren. Der Absorptionsquerschnitt sei  $\sigma = 0.16 \text{ pm}^2$  und die Absorptionslänge der Küvette 10 cm. Welche Konzentration von ES kann man gerade noch nachweisen, wenn die kleinste über dem Rauschen nachweisbare Absorption  $10^{-4}$  beträgt?  
(3 Punkte)
- 15.13.8** Im Studium von  $\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  untersucht man den Wasserstoffbrückenkomplex  $\text{S} \cdots ({}^1\text{H}-\text{O}-{}^2\text{H})$ . Dieser zeigt eine Tunnelaufspaltung im Spektrum, die auf einer Vertauschung des  $({}^1\text{H})$  mit dem  $({}^2\text{H})$  beruht. Die gemessene Tunnelaufspaltung ist  $\Delta\tilde{\nu} = 5 \text{ cm}^{-1}$ , wie gross ist dann die Tunnelperiode  $\tau$ ?  
(2 Punkte)
- 15.13.9** a) Das Enzym sei ein Ion der Masse 15 kDa (geladenes Protein), das durch eine geeignete Technik in die Gasphase und in einen Molekülstrahl (Ionenstrahl) gebracht werden kann. Nach Beschleunigung auf  $500 \text{ m s}^{-1}$  werden die Ionen in eine Absorptionskammer der Länge 5 mm mit dem gasförmigen kleinen Molekül S (Druck 0.1 Pa, 300 K,  $m = 120 \text{ Da}$ ) geschossen. Dort kommt es zur Absorption von E durch Bildung des langlebigen Komplexes ES. Die Abschwächung des Strahls von E sei 10%. Was ist der Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  und die spezifische Geschwindigkeitskonstante  $k(E_t)$  der molekularen Reaktion  $\text{E} + \text{S} \rightarrow \text{ES}$  unter der Annahme, dass der Absorptionsquerschnitt gleich dem Reaktionsquerschnitt ist. (Sie dürfen die thermische Bewegung von S vernachlässigen).  
(5 Punkte)
- b) Das einfachste Modell, neben dem Modell harter Kugeln, zur Stosstheorie bimolekularer Reaktionen ist eines, mit einer Energieschwelle  $E_0$ , die überschritten werden muss, damit eine Reaktion überhaupt erst abläuft.

$$\begin{aligned}\sigma(E_t) &= 0 \quad \text{für } E_t < E_0 \\ \sigma(E_t) &= \sigma_0 \cdot \left(1 - \frac{E_0}{E_t}\right) \quad \text{für } E_t \geq E_0\end{aligned}$$

Geben Sie das  $k(E_t)$  für dieses Modell an (Formel) und bestimmen Sie dann  $A$

und  $E_A$  nach Arrhenius. Benutzen Sie  $\sigma_0 = 1.1 \text{ nm}^2$  und  $E_0 = 0.69 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  für die Berechnung von Zahlenwerten von  $A$  und  $E_A$  bei 300 K.

Vergleichen Sie weiterhin das  $k(E_t)$  dieses Modelles mit dem  $k(E_t)$  aus 9 a) und diskutieren Sie Ihr Ergebnis.

(6 Punkte)

- c) Berechnen Sie die Dopplerverschiebung des Maximums der Absorption im Proteinspektrum des ES Komplexes bei  $\tilde{\nu} = 9000 \text{ cm}^{-1}$ , wenn der Komplex mit 500 m/s direkt auf die Lichtquelle zufliegt.

(2 Punkte)

- 15.13.10** In der Tabelle 1 sind gemessene  $k_{\text{eff}}(T)$  für den Mechanismus gemäss Aufgabe 4 und entsprechende Daten für  $k_5$  (Reaktion (5)) angegeben. Bestimmen Sie  $A$  und  $E_A$  (nach Arrhenius) sowie  $\Delta^\ddagger H^\ominus$  und  $\Delta^\ddagger S^\ominus$  jeweils für beide Datensätze. Vergleichen und diskutieren Sie Ihre Ergebnisse für die erhaltenen Werte für  $E_A$  und  $A$ , sowie die Bedeutung von  $\Delta^\ddagger H^\ominus$  und  $\Delta^\ddagger S^\ominus$ .

Table 1:  $k_{\text{eff}}$  und  $k_5$  als Funktion von  $T$ .

$T/\text{K}$	343	353	363	373	383
$k_{\text{eff}}/10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	0.829	1.402	2.304	3.685	5.75
$k_5/10^{-25} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	0.01	0.08	0.645	4.57	29.20

(10 Punkte, je nach Diskussion)

- 15.13.11** Betrachten Sie den Grenzfall mit den folgenden Annahmen: sowohl S als auch G liegen im grossen Überschuss im Vergleich zu E (und ES, EP) vor,  $\text{H}_2\text{O}$  als Lösungsmittel (auch im Überschuss) und vernachlässigbar langsamen Reaktionen (-4) und (5). Zeigen Sie, dass sich das Reaktionssystem als verallgemeinerte Kinetik erster Ordnung darstellen lässt. Schreiben Sie die Matrix der Geschwindigkeitskoeffizienten auf. Diskutieren Sie den Lösungsweg und die Struktur der Lösungen für das System von Differentialgleichungen.

(9 Punkte)

- 15.13.12** Nehmen Sie den Mechanismus aus Aufgabe 11, nun aber mit dem zusätzlichen Grenzfall, dass  $k_{-2}$  vernachlässigbar ist. (Achtung: Was ist dann die Ordnung der relevanten Matrix?) Geben Sie in diesem Fall die exakte Lösung für die relevanten Eigenwerte an und vergleichen Sie diese mit der Lösung aus Aufgabe 5 (Quasistationaritätsannahme nach Bodenstein).

(7 Punkte)

- 15.13.13** Wenn Ihnen Zeit verbleibt, diskutieren Sie den Mechanismus unter Einbezug der Reaktionen (-3) und (-5) aber ansonsten analog zu Aufgabe 5. Versuchen Sie, geeignete effektive Geschwindigkeitsgesetze zu formulieren und geeignete Lösungen anzugeben.

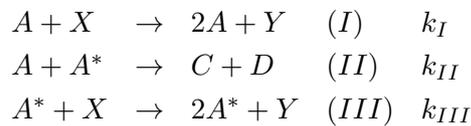
(9 Punkte oder mehr, je nach Diskussion)

15.14\* **Typische Vordiplomaufgabe** (früher 1 Stunde nach altem Reglement)

**Kinetik der Evolution der biochemischen Homochiralität**

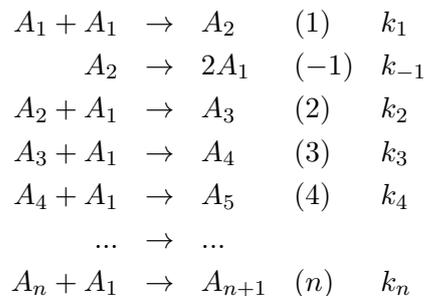
Der Mechanismus der Evolution der biochemischen Homochiralität, also der praktisch vollständigen Dominanz von L-Aminosäuren in Proteinen und D-Monosacchariden (D-Ribose) im Aufbau der RNA und DNA, gehört zu den grossen ungelösten Fragen der Biochemie. Hierfür werden in der Literatur verschiedene prinzipielle kinetische Mechanismen vorgeschlagen. Ziel der vorliegenden Aufgaben ist es, zwei dieser Mechanismen etwas genauer zu untersuchen. Sie können die folgenden Reaktionen als Elementarreaktionen auffassen, obwohl dies für die Analyse der resultierenden reaktionskinetischen Gleichungen nicht unbedingt erforderlich ist. Prinzipiell wären solche abstrakten Elementarreaktionen aber denkbar. Wir verwenden das Symbol  $A^*$  für das Enantiomer eines chiralen Moleküls  $A$ .

**Mechanismus (i)**



Es soll angenommen werden, dass der achirale "Nährstoff  $X$  der Evolutionssuppe" in grossem Überschuss vorliegt und deshalb eine konstante Konzentration besitzt. Dieser erste Mechanismus läuft auf eine Konkurrenz der Vermehrung von  $A$  und  $A^*$  unter Verwendung des gleichen Nährstoffs  $X$  hinaus. Die Begegnung der Enantiomere  $A$  und  $A^*$  führt zu ihrer Zerstörung.

**Mechanismus (ii)**



Zu Beginn gibt es nur das Monomer  $A_1$ . Hierbei handelt es sich schematisch um die Bildung eines Biopolymeren  $A_n$  (formal aus gleichen chiralen Bausteinen  $A_1$ ). Eine völlig analoge Reaktionsfolge gibt es für die Enantiomere  $A_1^*, A_2^*, \dots, A_{n+1}^*$ , mit den Reaktionen  $(1^*) \dots (n^*)$  und den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1^*, \dots, k_n^*$ .

Die beiden Mechanismen (i) und (ii) sollen als völlig voneinander unabhängig auftretende Alternativen aufgefasst werden. Für die Zwecke der Aufgaben spielt die Möglichkeit eines gleichzeitigen Ablaufs beider Mechanismen in Konkurrenz keine Rolle. Es sollen vielmehr unabhängige Charakteristika der beiden Mechanismen herausgearbeitet werden.

Die Aufgaben sollen bevorzugt in der angegebenen Reihenfolge bearbeitet werden (das ist aber nicht zwingend). Es müssen nicht alle Aufgaben korrekt gelöst werden, um eine 6 zu erzielen. Die Punktzahl der einzelnen Aufgaben ist in Klammern angegeben.

- 15.14.1** Geben Sie die nach Molekulargewicht leichteste “natürliche” chirale Aminosäure an (Namen benennen und Strukturformel zeichnen).  
(2 Punkte)
- 15.14.2** Schreiben Sie die Geschwindigkeitsgesetze der Elementarreaktionen (*I*), (*II*), (*III*) sowie (1), (−1), (2) und (*n*) nieder (d.h. die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $v_c$ , auch stöchiometrische Gleichungen angeben und beachten!)  
(4 Punkte)
- 15.14.3** Was ist die Molekularität der Reaktionen (*I*), (*II*), (*III*), (1), (−1) und (*n*)?  
(2 Punkte)
- 15.14.4** Was ist die Reaktionsordnung der Reaktionen (*I*), (*II*), (*III*) sowie (1), (−1) und (*n*) bezüglich aller in den jeweiligen Gleichungen vorkommenden Stoffe sowie insgesamt?  
(3 Punkte)
- 15.14.5** Was ist die scheinbare Reaktionsordnung der Reaktionen (*I*) und (*III*) mit der Annahme  $[X] = \text{const}$  (im Überschuss)? Geben Sie Ausdrücke für die Konzentrationsabhängigkeit der Konstanten  $k_I^{\text{eff}}$  und  $k_{III}^{\text{eff}}$  an.  
(2 Punkte)
- 15.14.6** Geben Sie Dimensionen und mögliche Einheiten von  $k_I$ ,  $k_I^{\text{eff}}$ ,  $k_1$  und  $k_{-1}$  an (also  $[k_1] = ?$ , etc.).  
(2 Punkte)
- 15.14.7** Was ist die scheinbare Reaktionsordnung der Reaktionen (1), (2) und (*n*), wenn das Monomer  $A_1$  im Überschuss gegenüber allen anderen  $A_k$  vorliegt und für den betrachteten Zeitraum  $[A_1] = \text{const}$  gesetzt werden darf (Vorsicht!)?  
(3 Punkte)
- 15.14.8** Begründen Sie knapp, warum man normalerweise annehmen darf, dass in sehr guter Näherung  $k_1 = k_1^*$  und  $k_n = k_n^*$  gilt (allgemeines Argument oder Theorie des Übergangszustandes verwenden).  
(3 Punkte)
- 15.14.9** Unter Berücksichtigung der paritätsverletzenden schwachen Wechselwirkung können sich die Schwellenenergien  $E_{0(m)}$  für die Reaktionen (*m*) und  $E_{0(m)}^*$  für die Reaktionen (*m*<sup>\*</sup>) unterscheiden. Wir schreiben  $E_{0(m)} + \Delta_{\text{PV}} E_0^* = E_{0(m)}^*$ . Der Betrag von  $\Delta_{\text{PV}} E_0^*$  sei sehr klein und für alle  $m = 0, 1, 2, \dots, n$  gleich.
- Geben Sie die allgemeinen Ausdrücke für  $k_m$  und  $k_m^*$  nach der statistisch-thermodynamischen Formulierung der Theorie des Übergangszustandes an.
  - Geben Sie einen Ausdruck für das Verhältnis  $k_m/k_m^*$  unter der Annahme an, dass alle entsprechenden Zustandssummen gleich sind ( $q = q^*$ ) und nur der

Unterschied  $\Delta_{\text{PV}}E_{0(m)}^*$  gemäss den obigen Angaben eine Rolle spielt.

- c) Geben Sie eine Näherungsformel für  $k_m/k_m^*$  für den Fall  $\Delta_{\text{PV}}E_0^* \ll RT$  an sowie den Zahlenwert  $k_m/k_m^*$  für realistische Werte  $\Delta_{\text{PV}}E_0^* = 10^{-12} \text{ Jmol}^{-1}$  und  $T = 300 \text{ K}$ . (Reihenentwicklung der Exponentialfunktion verwenden, mit der Gaskonstante  $R$ )

(6 Punkte)

- 15.14.10** Berechnen Sie das Verhältnis  $[A_m^*]/[A_m]$  mit der Annahme, dass alle  $k_m/k_m^* = p$  gleich gross sind ( $m = 1, 2, \dots, n$ ;  $p$  wie in 9 c) berechnet). Nehmen Sie  $[A_1^*] = [A_1]$  als effektiv konstant an ( $A_1$  und  $A_1^*$  liegen im Überschuss vor, effektive Geschwindigkeitsgesetze und -konstanten verwenden). Nehmen Sie weiter an, dass alle  $[A_m]$  und  $[A_m^*]$  (mit  $m > 1$ ) klein und quasistationär sind. Berechnen Sie explizit die Ausdrücke für  $[A_n]$ ,  $[A_n^*]$  und  $[A_n^*]/[A_n]$  im quasistationären Fall (Bodensteinsche Hypothese). Berechnen Sie den Zahlenwert für das Verhältnis  $[A_n^*]/[A_n]$  mit dem Ergebnis aus 9 c). Kann diese Annahme eine merkliche Selektion eines Enantiomeren erklären?

(5 Punkte)

- 15.14.11** In der Literatur werden statt der Annahme der quasistationären Geschwindigkeiten und Konzentrationen die *Anfangsgeschwindigkeiten* verwendet.

Dabei wird angenommen, dass zu Beginn die  $[A_2], [A_3], \dots, [A_n]$  sehr klein sind und  $k_1[A_1]^2 \gg k_2[A_1][A_2]$  (wegen  $[A_2] \ll [A_1]$  und  $k_1 \cong k_2$ ). Weiterhin wird angenommen, dass für alle anderen  $k_m[A_m][A_1] \gg k_{m+1}[A_{m+1}][A_1]$  (wiederum wegen  $[A_{m+1}] \ll [A_m]$ ). Analoge Annahmen gelten für  $k_m^*$ . Ausserdem soll  $[A_1] = [A_1^*]$  und  $k_m/k_m^* = p$  sowie  $\Delta_{\text{PV}}E_0^* = \Delta_{\text{PV}}E_0^*$  unabhängig von  $m$  sein.

- a) Zeigen Sie, dass man mit diesen Annahmen tatsächlich auch für kleine  $\Delta_{\text{PV}}E_0^*$  eine merkliche Selektion eines bevorzugten Enantiomers erklären kann, wenn  $n \cdot \Delta_{\text{PV}}E_{0(m)}^* > RT$  wird. (In der Literatur wurde  $n = 10^8$  bis  $10^9$  für die Kettenlänge einer Modell-DNA und ein, allerdings unrealistischer, Zahlenwert  $\Delta_{\text{PV}}E_0^* = 10^{-6}RT$  bei 300 K angenommen).
- b) Äussern Sie sich kritisch zu diesem Literaturvorschlag eines Selektionsmechanismus. (Entdecken Sie einen Denkfehler - unabhängig von den Zahlen?)

(6 Punkte)

- 15.14.12** Statt der Annahme  $k_m/k_m^* = p \neq 1$  mit  $[A_1] = [A_1^*]$  kann man in Aufgabe 11 auch  $k_m/k_m^* = 1$  und  $[A_1] \neq [A_1^*]$  annehmen. Dann wird auch  $k_m^{\text{eff}}/k_m^{*\text{eff}} \neq 1$ .

- a) Berechnen Sie die Gleichgewichtsverhältnis  $[A_1]/[A_1^*]$  bei  $T = 300 \text{ K}$  sowie den Wert von  $k_m^{\text{eff}}/k_m^{*\text{eff}}$  mit diesem Verhältnis, wenn der Energieunterschied  $\Delta_{\text{PV}}E_0^*$  einem realistischen Wert von  $\Delta_{\text{R}}H_0^\ominus = 10^{-12} \text{ Jmol}^{-1}$  für die Reaktion  $A_1 = A_1^*$  entspricht.
- b) Voraussetzung für die Rechnung unter a) ist, dass die Tunnelaufspaltung  $\Delta E_{\text{T}}$  in einem entsprechenden symmetrischen Potential für die Stereomutation  $A_1 \rightarrow A_1^*$  klein gegen  $\Delta_{\text{PV}}E_0^*$  ist. Berechnen Sie die hypothetische

Tunnelzeit  $\tau_T$  für den Prozess  $A_1 \rightarrow A_1^*$ , wenn  $\Delta E_T/(N_A h c) = 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Äussern Sie sich zu dem Ergebnis auch in Bezug auf die Möglichkeit einer Gleichgewichtseinstellung  $A_1 = A_1^*$  im Reaktionssystem unter den getroffenen Voraussetzungen.

(4 Punkte)

- 15.14.13** Berechnen Sie die Geschwindigkeiten der Bildung von  $A_{n+1}$  und  $A_{n+1}^*$  mit der Annahme eines schnellen Vorgleichgewichtes in allen Reaktionen



ausser für die letzte Reaktion  $n$  (allgemeine Formeln als Funktion von  $K_{eq}^{(1)} \dots K_{eq}^{(m)}$  und mit  $[A_1]$  im Überschuss angeben, alles analog für die Enantiomeren  $A_m^*$ ). Äussern Sie sich zu der Möglichkeit einer Enantiomere Selektion mit diesen mechanistischen Annahmen (auch im Vergleich zu Aufgabe 11).

(4 Punkte)

Versuchen Sie, auch die folgenden Aufgaben zu lösen, aber nur, wenn Ihnen nach Bearbeitung der vorhergehenden Aufgaben noch Zeit verbleibt (relativ schwierig, nicht am Anfang lösen).

- 15.14.14** Mit einer geschickten Umformung der Geschwindigkeitsgleichungen für  $dc_A/dt$  und  $dc_A^*/dt$  im Mechanismus (i) können Sie mit  $k_I = k_{III}$  eine einfache Lösung für das Verhältnis  $c_A(t)/c_A^*(t)$  angeben. (Hinweis: Zunächst einen passenden Ausdruck für  $d(c_A/c_A^*)$  oder für  $dc_A/dc_A^*$  suchen). Diskutieren Sie Ihr Ergebnis für das Verhältnis  $c_A(t)/c_A^*(t)$  für lange Zeiten ( $t \rightarrow \infty$ ) als Funktion des Anfangswertes  $(c_A/c_A^*)_{t=0}$  als mögliche Grundlage für eine ausschliessliche Selektion von  $A$  oder  $A^*$ .

(6 Punkte)

- 15.14.15** Der Mechanismus (ii) lässt sich mit  $[A_1] = \text{const}$  und auch mit der Annahme  $[A_1] = f(t) \neq \text{const}$  als verallgemeinerte Kinetik 1. Ordnung behandeln, wenn man eine geschickte Variablentransformation und eine zeitabhängige Geschwindigkeitskonstanten-Matrix zulässt. Zeigen Sie dies, und schreiben Sie allgemeine Lösungen für  $c_m(t) = [A_m]_t$  in Matrixform nieder (allgemeine Gleichungen angeben).

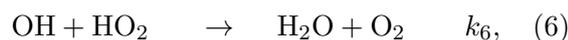
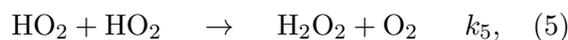
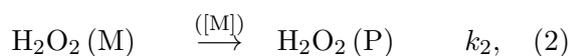
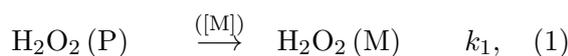
(6 Punkte)

## 15.15\* Typische Vordiplomaufgabe

### Reaktionen des Wasserstoffperoxids

Wasserstoffperoxid  $\text{H}_2\text{O}_2$  spielt eine Rolle in der Chemie der Atmosphäre, aber auch als Oxidationsmittel in biochemischen Systemen. Es kann auch als Oxidationsmittel in Raketentreibstoffen genutzt werden. Die folgenden Aufgaben dienen der Untersuchung von Reaktionen in diesem System.

Hierbei betrachten wir die folgenden Elementarreaktionen in vereinfachten Mechanismen.



Anmerkung:  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{M})$  und  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{P})$  in den Reaktionen (1) und (2) stehen hier für das M- und das P-Enantiomere (bisweilen schreibt man auch R- und S-Enantiomere). Wir verwenden wie üblich das Symbol M auch für einen Stosspartner. Man kann vereinfachend annehmen, dass als einziger inerte Stosspartner M Stickstoff ( $\text{M} = \text{N}_2$ ) berücksichtigt werden muss.

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

**15.15.1** Die Gleichgewichtsgeometrie von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist chiral, skizzieren Sie die beiden betreffenden Enantiomere und begründen Sie, warum es sich um chirale Strukturen handelt.

(2 Punkte)

**15.15.2** Die Reaktionen (1) und (2) können streng monomolekular als Tunnelreaktionen ohne Stosspartner stattfinden. Im Grundzustand ist die Tunnelaufspaltung  $\Delta\tilde{\nu}_\text{T} = 11 \text{ cm}^{-1}$ . In einem bestimmten, angeregten Schwingungszustand wurde spektroskopisch eine Tunnelaufspaltung von  $\Delta\tilde{\nu}_\text{T} = 8.2 \text{ cm}^{-1}$  gefunden, die zur Stereomutation ( $\text{M} \rightleftharpoons \text{P}$ ) gehört. Berechnen Sie die zu diesen beiden Werten von  $\Delta\tilde{\nu}_\text{T}$  gehörenden Tunnelperioden  $\tau$  und Stereomutationszeiten ( $t_{\text{stereo}} = \tau/2$ ).

(4 Punkte)

- 15.15.3** Schreiben Sie die Geschwindigkeitsgesetze der Reaktionen (3), (4), (5), (6), (7), (8) nieder, d.h. die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $v_c$  (Vorsicht!)  
(5 Punkte)
- 15.15.4** Was ist die Molekularität der Reaktionen (3), (4), (5), (6), (7), (8)? (Vorsicht!)  
(3 Punkte)
- 15.15.5** Was ist die Reaktionsordnung der Reaktionen (3), (4), (5), (6), (7), (8) bezüglich aller in den jeweiligen Gleichungen vorkommenden Stoffe sowie total?  
(4 Punkte)
- 15.15.6** Geben Sie die Dimensionen und mögliche Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten  $k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8$  an.  
(4 Punkte)
- 15.15.7** Geben Sie eine mögliche experimentelle Technik an, die sich zur Untersuchung des Zerfalls von Wasserstoffperoxid bei hohen Temperaturen (um 1000 K) eignet. Skizzieren Sie ein solches mögliches Experiment in einer einfachen Prinzipskizze.  
(3 Punkte)
- 15.15.8** Die folgenden Absorptionsquerschnitte wurden spektroskopisch bei typischen experimentellen Bedingungen bestimmt:
- |  |            |                                   |
|--|------------|-----------------------------------|
| $\text{H}_2\text{O}_2$ (Kontinuum bei 290 nm)  | $\sigma =$ | 889 pm <sup>2</sup>               |
| $\text{HO}_2$ (Kontinuum bei 230 nm)           | $\sigma =$ | 9290 pm <sup>2</sup>              |
| $\text{OH}$ (Absorptionslinie bei 308.3278 nm) | $\sigma =$ | $7.90 \cdot 10^5$ pm <sup>2</sup> |
- (a) Welche Konzentrationen  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ,  $C_{\text{HO}_2}$  und  $C_{\text{OH}}$  führen mit einem Absorptionsweg von  $l = 10$  cm zu einer Absorbanz  $\ln(I_0/I) = 0.1$ . Solch eine Absorbanz lässt sich experimentell leicht bestimmen. (Angabe des allgemeinen Absorptionsgesetzes und der drei Konzentrationen  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ,  $C_{\text{HO}_2}$  und  $C_{\text{OH}}$  für die Absorbanz = 0.1. Angabe der Konzentration in cm<sup>-3</sup>)  
(2 Punkte)
- (b) Für welches der drei Moleküle muss man eventuell mit einer starken Druckabhängigkeit des Absorptionsquerschnittes rechnen und mit Hilfe welcher Gesetzmässigkeit kann man das bei der Auswertung berücksichtigen. Begründen Sie Ihre Antwort und geben Sie das geeignet modifizierte Absorptionsgesetz an.  
(2 Punkte)
- (Total 4 Punkte für Aufgabe 8)
- 15.15.9** Berücksichtigen Sie zunächst einen vereinfachten Mechanismus aus den Reaktionen (3), (4) und (5) und bestimmen Sie
- (a) die Bruttoreaktion für den Mechanismus,  
(2 Punkte)
- (b) die quasistationären Konzentrationen  $[\text{OH}]_{\text{QS}}$  und  $[\text{HO}_2]_{\text{QS}}$  (allgemeine Ausdrücke mit Hilfe der Bodensteinschen Quasistationaritätsannahme herleiten),

(3 Punkte)

(c) die effektive Geschwindigkeit des  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ -Zerfalls im quasistationären Zustand.

(3 Punkte)

(d) Ist der aus (3), (4), (5) bestehende Mechanismus eine Kettenreaktion?

(1 Punkt)

(Total 9 Punkte für Aufgabe 9)

**15.15.10** Berechnen Sie  $k_5$  für die Reaktion (5) aus dem Ausdruck

$$k_5 = [4.2 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-6030 \text{ K} / T) + 1.3 \cdot 10^{11} \cdot \exp(820 \text{ K} / T)] \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

(a) die Werte von  $k_5(T)$  bei für  $T = 300 \text{ K}$  und  $1000 \text{ K}$

(2 Punkte)

(b) Berechnen Sie den effektiven mittleren molekularen thermischen Reaktionsquerschnitt  $\langle \sigma(T) \rangle$  bei  $T = 300 \text{ K}$  und  $1000 \text{ K}$  aus den Werten von  $k_5(T)$  in (a) und äussern Sie sich zur Grösse der erhaltenen Werte.

(3 Punkte)

(c) Berechnen Sie die effektive Arrhenius-Aktivierungsenergie  $E_{A,5}(T)$  bei  $300 \text{ K}$  und  $1000 \text{ K}$  und diskutieren Sie Ihr Ergebnis.

(3 Punkte)

(Total 8 Punkte für Aufgabe 10)

**15.15.11** Man könnte die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für eine hypothetische thermische Stereomutation (Reaktion (1)) im Hochdruckbereich mit einem Stosspartner ( $M = \text{N}_2$ ) mit der Theorie des Übergangszustandes berechnen. Hierfür gibt es zwei mögliche Übergangszustände mit einer planaren cis-Geometrie (Energiebarriere  $31.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und einer planaren trans-Geometrie (Energiebarriere  $4.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Berechnen Sie die entsprechenden hypothetischen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{cis}}^\ddagger$  und  $k_{\text{trans}}^\ddagger$  mit jeweils einem dieser Übergangszustände sowie die Summe beider ( $k_1 = k_{\text{cis}}^\ddagger + k_{\text{trans}}^\ddagger$ ) für die Temperaturen  $T = 100 \text{ K}$  und  $T = 300 \text{ K}$  sowie die hierzu gehörenden Relaxationszeiten  $\tau_R(T)$  für die Einstellung des Gleichgewichtes in einem hypothetischen  $T$ -Sprungexperiment bei  $100 \text{ K}$  und  $300 \text{ K}$  und vergleichen Sie die erhaltenen Werte mit den berechneten Tunnelperioden aus Aufgabe 2. Diskutieren Sie Ihr Ergebnis. Anmerkung: Nehmen Sie vereinfachend an, dass die Rotationskonstanten für alle Geometrien gleich sind und ebenso die Grundschiebungsfrequenzen, bis auf die Torsionsschwingung ( $\tilde{\nu}_{\text{Torsion}} = 260 \text{ cm}^{-1}$ ), die für die Übergangszustände entfällt, da die Reaktionskoordinate der Torsionsbewegung entspricht.

(8 Punkte)

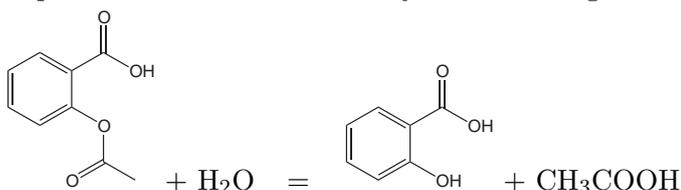
Lösen Sie die folgenden Aufgaben erst, wenn Sie die vorhergehenden bearbeitet haben und Ihnen noch Zeit verbleibt.

- 15.15.12** Behandeln Sie den Mechanismus aus den Reaktionen (3), (4), (5), (6). Bestimmen Sie die Bruttoreaktion. Berechnen Sie die Geschwindigkeit des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls sowie Ausdrücke für die quasistationären Konzentrationen  $[\text{HO}_2]_{\text{QS}}$  und  $[\text{OH}]_{\text{QS}}$  mit der Annahme der Quasistationarität für die Radikale, analog zu Aufgabe 9. (9 Punkte)
- 15.15.13** Die Reaktion (7) kann bei hohen Temperaturen bedeutsam werden. Versuchen Sie, einen Kettenreaktionsmechanismus (mit eventuell auch zusätzlichen Reaktionen) zu formulieren, der dann zu einer Beschleunigung des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls führt. Formulieren Sie die Bruttoreaktion und versuchen Sie diesen Mechanismus quantitativ mit Hilfe der Quasistationaritätsannahme für alle auftretenden Radikale auszuwerten und die Geschwindigkeit des resultierenden  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Abbaus zu berechnen.  
(Total 10 Punkte, je nach Ergebnissen und Diskussion. )

## 15.16\* (freiwillig) Typisches Vordiplom

### Hydrolyse von Aspirin

Acetylsalicylsäure ist unter dem Trivialnamen Aspirin ein wohlbekanntes Medikament. Aspirin wird im menschlichen Körper und in wässriger Lösung hydrolysiert. Die Hydrolyse von Aspirin und seinen Derivaten (mit Substituenten am Benzolring) wurde ausführlich untersucht und in der älteren Literatur schon vor 1970 beschrieben. Die Hydrolyse verläuft nach folgender Bruttoreaktion (0)



Abgekürzte Schreibweise:



Das Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung wird für die Reaktion (0) angegeben

$$-\frac{d[\text{AH}]}{dt} = k_0[\text{AH}] \quad (1)$$

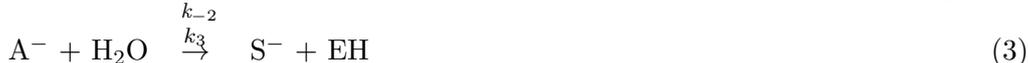
Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  werden "Eyring Parameter"  $\Delta^\ddagger H^\ominus$  und  $\Delta^\ddagger S^\ominus$  angegeben, als ob es eine unimolekulare Reaktion wäre

$$\Delta^\ddagger H^\ominus = 18.36 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta^\ddagger S^\ominus = -22.5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

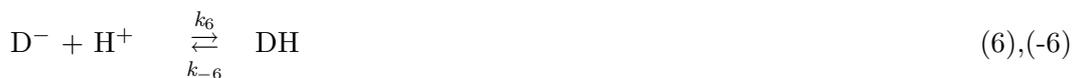
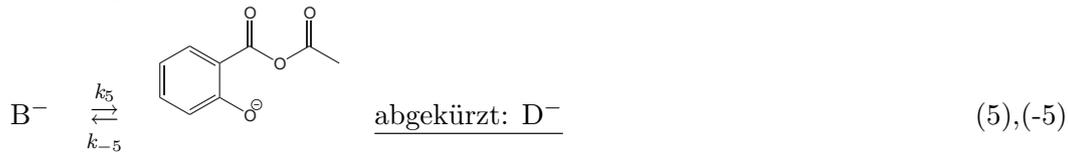
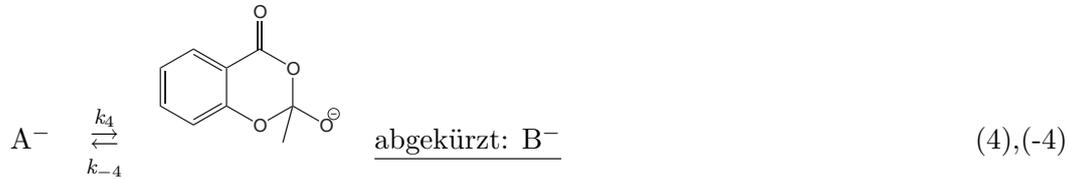
Diese beiden Parameter wurden aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_0(T)$  zwischen etwa 30°C und 100°C gewonnen und als effektiv temperaturunabhängig angegeben. Des Weiteren werden folgende Mechanismen für die Hydrolyse diskutiert (abgekürzte Schreibweise):

Mechanismus (I)



( $\text{A}^-$  und  $\text{S}^-$  sind jeweils die an der R-COOH Gruppe deprotonierten Säureanionen  $\text{R-COO}^-$ ).

Mechanismus (II) (abgekürzte Schreibweise):



Mechanismus (III)



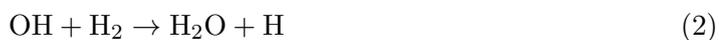
- 15.16.1** Könnte die Reaktion (0) mit dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung in Gl. (1) eine bimolekulare Reaktion sein? Ist sie zwingend eine bimolekulare Reaktion? (Begründen Sie Ihre Antworten).  
(2 Punkte)
- 15.16.2** Zu welcher allgemeinen Klasse von Reaktionen gehört Reaktion (0) (chemischer Reaktionstyp)?  
(1 Punkt)
- 15.16.3** Schreiben Sie die Eyring-Gleichung formal nieder für  $k_0$  und äussern Sie sich knapp, kritisch zur obigen Angabe von  $\Delta^\ddagger H^\ominus$  und  $\Delta^\ddagger S^\ominus$  hierfür (gemäss Literatur). Was ist die Bedeutung der Parameter in der Eyring-Gleichung?  
(3 Punkte)
- 15.16.4** Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstanten  $k_0(T)$  und die Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  von AH in wässriger Lösung, sowohl für 37°C als auch für 80°C  
(3 Punkte)
- 15.16.5** Berechnen Sie aus den in der Einführung angegebenen temperaturunabhängig angenommenen Werten  $\Delta^\ddagger H^\ominus$  und  $\Delta^\ddagger S^\ominus$  die Arrheniusparameter  $A_0$  und  $E_{A0}$  für die Hydrolysereaktion (0). Geben Sie einen allgemeinen Ausdruck für  $E_{A0}(T)$  und Zahlenwerte für  $A_0$  und  $E_{A0}$  bei 37°C und 80°C (Angaben in SI-kompatiblen Einheiten, d.h.  $E_{A0}$  in  $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
(4 Punkte)

- 15.16.6** Die Angabe der Geschwindigkeitsparameter in der Literatur gilt für eine Ionenstärke von Wasser  $I = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ .
- Wieviel g Kochsalz (NaCl) muss man pro kg Lösungsmittel ( $\text{H}_2\text{O}$ ) auflösen, damit man diese Ionenstärke erhält?
  - Für welchen Mechanismus (I), (II), und (III) können Sie einen grossen Einfluss der Ionenstärke auf die Geschwindigkeitskonstanten *a priori* ausschliessen? (Begründung!)  
(2 Punkte)
- 15.16.7** a) Schreiben Sie die Geschwindigkeitsgesetze für die Elementarreaktionen (2), (-2), (3), (4) und (7) nieder (d.h. die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $v_c$ ).
- Geben Sie die Molekularität und die Reaktionsordnung für diese fünf Reaktionen an (eventuell scheinbare Reaktionsordnung beachten). Geben Sie auch die Reaktionsordnungen bezüglich der einzelnen beteiligten Spezies an.
  - Geben Sie die Dimension und mögliche Einheiten der Konstanten  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_7$  an.  
(4 Punkte)
- 15.16.8** Berechnen Sie die Reaktionsgeschwindigkeit nach Mechanismus (I) mit Hilfe der Quasistationaritätsannahme für  $\text{A}^-$  (effektives Geschwindigkeitsgesetz, effektive Geschwindigkeitskonstante  $k_0$ ,  $E_{\text{A,eff}}$ ,  $A_{\text{eff}}$  und Reaktionsordnung). Äussern Sie sich zur pH-Abhängigkeit von  $k_0$  nach diesem Mechanismus (im Experiment findet man keine pH-Abhängigkeit zwischen  $\text{pH} = 4$  und  $8$ ).
- (4 Punkte)
- 15.16.9** a) Berechnen Sie das effektive Geschwindigkeitsgesetz und einen Ausdruck für  $k_0$  nach Mechanismus (II) mit der Annahme, dass die Reaktionen (2), (4), (5) und (6) jeweils schnelle Vorgleichgewichte bilden.
- Deuten Sie die pH-Unabhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit (experimentell im Bereich  $\text{pH} = 4$  und  $8$  bestätigt).
  - Geben Sie  $E_{\text{A}0}$  und  $A_0$  als Funktion von thermodynamischen und kinetischen Parametern im Reaktionssystem des Mechanismus (II) an.  
(4 Punkte)
- 15.16.10** Berechnen Sie für eine Reaktion gemäss Mechanismus (III) die Geschwindigkeitskonstante in der Gasphase, wobei Sie annehmen dürfen, dass der Komplexbildungsquerschnitt  $\sigma_8 \cong 0.5 \text{ nm}^2$  (konstant) ist und jeder gebildete Komplex in Produkte zerfällt ( $350 \text{ K}$ , nach Reaktion (9)). Was ist dann  $E_{\text{A}0}$ ? Äussern Sie sich zu Ihrem Ergebnis.  
(2 Punkte)
- 15.16.11** Schlagen Sie experimentelle Verfahren vor, mit denen die Mechanismen (I) und (II) im Detail untersucht und die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Elementarreaktionen soweit bedeutsam gemessen werden könnten  
(4 Punkte, bei besonders guten Vorschlägen auch mehr).

## 15.17\* (freiwillig) Typisches Vordiplom

### Vereinfachter Mechanismus der Knallgasreaktion

Die Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff (Knallgasreaktion) ist von grundlegender Bedeutung für das Verständnis von Explosionen und hat auch praktische Anwendungen (z.B. beim Raketenantrieb oder neuerdings für die Entwicklung von mit Wasserstoff betriebenen Verbrennungsmotoren für Autos). Hier soll ein vereinfachter Mechanismus dieser Reaktion untersucht werden.



M ist ein Stosspartner im Überschuss (z.B.  $\text{N}_2$ ). Statt der homogenen Reaktion (5) ist in Wahrheit noch eine heterogene Wandrekombination von H wichtig, die hier vernachlässigt wird.

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$  der Reaktionen (1) - (7) werden in der Form

$$k_i(T) = A'_i \left( \frac{T}{\text{K}} \right)^{b_i} \exp \left( -E'_{ai}/RT \right) \quad (8)$$

angegeben, mit temperaturunabhängigen  $A'_i$ ,  $b_i$  und  $E'_{ai}$ .  $T$  ist die absolute Temperatur und  $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ist die Gaskonstante.

Tabelle der Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$  (Gl.(8)).

Reaktion	$A'_i/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$b_i$	$E'_{ai}/(\text{kJ mol}^{-1})$
(1)	$1.7 \times 10^{15}$	0	201
(2)	$1.2 \times 10^9$	1.3	15.2
(3)	$2.2 \times 10^{14}$	0	70.4
(4)	$1.8 \times 10^{10}$	1	37.3
(7)	$1.3 \times 10^{21}$	-0.7	214
	$A'_i/(\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1})$		
(5)	$9 \times 10^{16}$	-0.6	0
(6)	$2.3 \times 10^{18}$	-0.8	0

Bearbeiten Sie die folgenden Aufgaben möglichst in der angegebenen Reihenfolge (dies ist aber nicht zwingend). Es müssen nicht alle Aufgaben vollständig gelöst werden, um eine 6 zu erhalten (Punktzahl der einzelnen Aufgaben in Klammern).

- 15.17.1** Skizzieren Sie in kurzen Worten, warum man diesen Mechanismus als Radikalkettenreaktion bezeichnen kann, und weisen Sie auf die Besonderheit hin, die im vorliegenden Fall die Explosion möglich macht. Benennen Sie die Reaktionen (1) - (6) mit dem allgemeinen Namen des Reaktionstypus im Rahmen einer Radikalkettenreaktion (also z.B. (1) = Einleitungsreaktion).  
(3 Punkte)
- 15.17.2** Schlagen Sie ein experimentelles Verfahren vor, mit dem man die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (3) und (6) bestimmen könnte.  
(4 Punkte)
- 15.17.3** Geben Sie die Molekularität der Reaktionen (1) - (7) an (uni-, bi-, trimolekular? Vorsicht!)  
(2 Punkte)
- 15.17.4** In der Tabelle sind die Geschwindigkeitskonstanten in einer modifizierten "Arrheniusform" angegeben. Berechnen Sie daraus für die Reaktionen (2) und (6) bei 1000 K die temperaturabhängigen Arrhenius-Parameter  $A(T)$  und  $E_A(T)$  gemäss der üblichen Definition. Diskutieren Sie Ihr Ergebnis.  
(4 Punkte)
- 15.17.5** Nehmen Sie für Reaktion (2) ein einfaches Stossmodell mit einem Reaktionsquer-

schnitt  $\sigma(E)$  an.  $E$  ist die Stossenergie.

$$\sigma(E > E_0) = \sigma_0 (1 - E_0/E)$$

$$\sigma(E \leq E_0) = 0$$

Die Schwellenenergie sei  $E_0 = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\sigma_0 = 3 \text{ \AA}^2$ . Berechnen Sie  $k_2(T)$ , und vergleichen Sie mit dem Ergebnis für  $k_2$  in der Tabelle.

(4 Punkte)

**15.17.6** Was ist die Reaktionsordnung für die Reaktionen (1) bis (7), die zu den angegebenen Einheiten passt?

(2 Punkte)

**15.17.7** Erstellen Sie eine Bruttoreaktion unter geschickter Verwendung wichtiger Teilreaktionen, aus der sich die Hauptverbrennungsreaktion ergibt. Welche Annahme über einen Beitrag zum Reaktionsfluss ist hier eventuell unrealistisch?

(4 Punkte)

**15.17.8** Erstellen Sie eine Bruttoreaktion aus der Anfangsphase der Explosionsreaktion, aus der Sie das Anwachsen der Radikalkettenträger erkennen können. Welche Beiträge zum Reaktionsfluss dominieren und warum?

(4 Punkte)

**15.17.9** Schreiben Sie die Geschwindigkeitsgesetze (Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit) der Elementarreaktionen (1) - (7) nieder.

(2 Punkte)

**15.17.10** Schreiben Sie die Gesamtgeschwindigkeit für die Bildung von Kettenträgern in diesem Mechanismus nieder, also

$$v_{\text{H}} = \frac{d[\text{H}]}{dt} = ?$$

$$v_{\text{OH}} = \frac{d[\text{OH}]}{dt} = ?$$

$$v_{\text{O}} = \frac{d[\text{O}]}{dt} = ?$$

(2 Punkte)

**15.17.11** Die "Konzentration ungepaarter reaktiver Valenzelektronen"  $[n]$  in der Reaktionsmischung ist

$$[n] = [\text{H}] + [\text{OH}] + 2[\text{O}]$$

Berechnen Sie den Ausdruck

$$\frac{d[n]}{dt} = ?$$

der aus Ihren Ergebnissen in 15.17.10 resultiert.

(2 Punkte)

- 15.17.12**  $[n]$  in Aufgabe 15.17.11 spielt die Rolle der Konzentration "relevanter Kettenträger" in der Reaktionskette. Machen Sie in dem Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung, die Sie unter 15.17.11 erhielten, die Näherung  $[n] = [H]$ . Sie sollten dann einen Ausdruck der folgenden Form erhalten

$$\frac{d[n]}{dt} = 2k_1 [H_2] [O_2] + (a - b) [n] \quad (9)$$

wobei  $a$  und  $b$  noch von  $[O_2]$  und  $[M]$  abhängen. Welche Terme müssen Sie dazu vernachlässigen und warum? Integrieren Sie die Differentialgleichung (9) für die Anfangsphase der Reaktion, in der  $a$ ,  $b$ ,  $[H_2]$  und  $[O_2]$  näherungsweise konstant gesetzt werden können (im Vergleich zur schnellen Änderung von  $[n]$ ).

Diskutieren Sie das zeitliche Verhalten von  $[n]$  im Sinne einer Stabilitätsanalyse.  
(6 Punkte)

- 15.17.13** Versuchen Sie, den Mechanismus mit Hilfe einer Quasistationaritätsannahme für  $[H]$ ,  $[OH]$  und  $[O]$  zu behandeln, und diskutieren Sie Ihr Ergebnis.  
(6 Punkte)

#### 15.18\* (freiwillig) Typisches Vordiplom

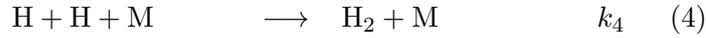
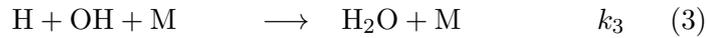
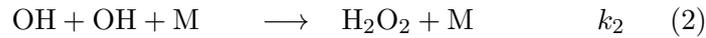
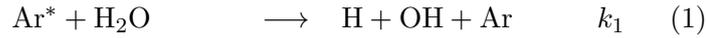
### Reaktionen von OH-Radikalen mit Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) und intramolekulare Kinetik

Die technisch früher sehr wichtigen Fluorchlorkohlenstoffverbindungen (FCK) wie  $CFCl_3$  und  $CF_2Cl_2$  haben eine grosse Stabilität in der Erdatmosphäre, was zu ihrer Anreicherung und zum Transport in die Stratosphäre führt, wo sie über die photolytische Erzeugung von Chloratomen wesentlich zum anthropogenen katalytischen Abbau von Ozon beitragen ("Ozonloch").

Nach ihrem Verbot wurden als Ersatzstoffe FCKW vorgeschlagen, die wegen ihrer CH-Bindungen durch die OH-Radikale in der Erdatmosphäre schneller abgebaut werden. Die Aufgabe betrifft die Untersuchung von solchen Abbaureaktionen bei für die Erdatmosphäre relevanten Temperaturen.

In einem typischen Experiment wurden OH-Radikale pulsradiolytisch sehr schnell erzeugt (durch schnelle primäre pulsradiolytische Erzeugung von angeregtem  $Ar^*$ , welches mit  $H_2O$  unter Bildung von H-Atomen und OH-Radikalen abreagiert).

Die Radikale reagieren dann nach dem folgenden vereinfachten Mechanismus in der Gasphase:



Hierbei werden in den Experimenten durch Zugabe der zu untersuchenden (FCKW) jeweils *entweder* die Reaktionen (5a) und (5b) des FKW  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  (auch HFC-152b) *oder* die Reaktion (6) des FCKW  $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$  (auch HCFC 123) separat untersucht. Sie dürfen vereinfachend annehmen, dass als Stosspartner M Argon (Ar) im überschuss vorliegt und berücksichtigt werden muss.

Die folgenden Fragen beziehen sich auf die betreffenden Untersuchungen sowie hiermit verknüpfte Problemstellungen. Beantworten Sie die Fragen bevorzugt in der angegebenen Reihenfolge (das ist aber nicht zwingend). Es müssen nicht alle Aufgaben korrekt gelöst werden, um eine 6 zu erhalten (Punktzahlen in Klammern).

15.18.1 Skizzieren Sie sehr knapp das Prinzip der Pulsradiolyse.

(2 Punkte)

15.18.2 Im Wesentlichen muss für diese Experimente eine geeignete, genügend grosse Anfangskonzentration von OH-Radikalen erzeugt werden. Nennen Sie mindestens eine experimentelle Technik, die hierfür alternativ zur Pulsradiolyse benützt werden kann (Prinzip kurz schematisch skizzieren)

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

15.18.3 Schreiben Sie die Geschwindigkeitsgesetze für die Elementarreaktionen (1), (2), (3), (4) und (6) nieder, (d.h. die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $v_c$ . Vorsicht: bei Bedarf Begründung angeben).

(5 Punkte)

15.18.4 Was ist die Molekularität der Reaktionen (1), (2), (3), (4) und (6) (Vorsicht, evtl. genauere Angaben zum Reaktionstyp machen)?

(3 Punkte)

15.18.5 Was ist die Reaktionsordnung der Reaktionen (1), (2), (3), (4) und (6) bezüglich allen in den betreffenden Reaktionen vorkommenden Stoffen sowie total?  
(3 Punkte)

15.18.6 Geben Sie die Dimensionen und mögliche Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_6$  an.  
(4 Punkte)

15.18.7 äussern Sie sich zur scheinbaren Reaktionsordnung und zu den betreffenden effektiven Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (2), (3) und (4).  
(2 Punkte)

15.18.8 Durch eine geeignete Analyse der Experimente (s.unten) wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion (6) als Funktion der Temperatur bestimmt:

T/K	295	323	358	385
$k_6/10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	4.3	6.3	6.5	9.7

Tragen Sie die Daten graphisch geeignet auf und bestimmen Sie durch Auswertung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Arrheniusparameter  $A$  und  $E_A$ , die Sie in dem betrachteten Temperaturbereich als effektiv konstant annehmen dürfen.

(5 Punkte)

15.18.9 Berechnen Sie aus Ihren Ergebnissen in Aufgabe 15.18.8 die Geschwindigkeitskonstante  $k_6$  bei 300 K und den dazu gehörenden mittleren thermischen Reaktionsquerschnitt  $\sigma_R^{(6)}(300 \text{ K})$  für die Reaktion (6). Vergleichen Sie dies mit einer Abschätzung des Stossquerschnittes nach dem Modell harter Kugeln. Sie dürfen zur Vereinfachung zwei Kugeln mit den Radien 0.4 nm und 0.1 nm annehmen. Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse.

(4 Punkte)

15.18.10 In dem pulsradiolytischen Experiment wurde nur die Summe der Geschwindigkeitskonstanten  $k_5 = k_{5a} + k_{5b}$  bestimmt, indem nur die relative zeitab-hängige OH-Radikal-Konzentration spektroskopisch bestimmt wurde (s. unten). Erklären Sie, wie man vorgehen kann, um zusätzlich  $k_{5a}$  und  $k_{5b}$  separat zu bestimmen.

(4 Punkte)

15.18.11 Handelt es sich bei dem Reaktionssystem der Reaktionen (1) – (6) um eine Radikalkettenreaktion (mit Diskussion, Begründung der Antwort)

(2 Punkte)

15.18.12 Bestimmen Sie die zeitabhängige Konzentration und die Halbwertszeit von  $[\text{Ar}^*]$ , wenn Sie annehmen dürfen, dass  $[\text{Ar}^*]_0 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  beträgt (bei  $t = 0$ ) und der eingesetzte Partialdruck von Wasserdampf  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ mbar}$  ist (bei 300 K) und  $k_1 = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (bei 300 K) beträgt.

(4 Punkte)

- 15.18.13 Nun betrachten wir das Reaktionssystem (1),(2),(3),(4),(6). Zeigen Sie, dass unter den Annahmen, dass Reaktion (1) sehr viel schneller als die Folgereaktionen ist und dass Reaktionen (2) und (3) viel langsamer als alle andern verlaufen, ein einfacher Ausdruck für die Abbaugeschwindigkeit von [OH] resultiert, der im Falle genügend grosser Konzentrationen des FCKW zu einer Kinetik scheinbar erster Ordnung für das OH-Radikal vereinfacht werden kann. Diskutieren Sie, wie hiermit aus den gemessenen Konzentrationsverhältnissen  $[\text{OH}]_t/[\text{OH}]_{t=0}$  die Geschwindigkeitskonstante  $k_6$  bestimmt werden kann.  
(6 Punkte, evtl. mehr, je nach Diskussion)
- 15.18.14 Berechnen Sie die Halbwertszeit von  $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$  in der Atmosphäre (bei 300 K), wenn der Abbau nur durch die Reaktion mit OH stattfindet und die konstante Konzentration von  $[\text{OH}] = 10^6 \text{ cm}^{-3}$  eingesetzt werden darf, die als typischer Wert für die Atmosphäre bei Tageslicht gelte (OH wird dauernd durch einen photolytischen Mechanismus nachgebildet).  
(3 Punkte)
- 15.18.15 OH wird im Experiment durch die UV-Absorption bei 309 nm nachgewiesen. Der Absorptionsquerschnitt sei  $\sigma = 0.492 \text{ nm}^2$  bei 309 nm. Berechnen Sie den Bruchteil des absorbierten Lichtes (d.h.  $(I_0 - I) / I_0$ , mit der eintreffenden Intensität  $I_0$  und der transmittierten Intensität  $I$ ) für eine Probe mit  $[\text{OH}] = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  und einer Absorptionszelle von 20 cm Länge. Welchen Absorptionsweg müsste man in der freien Atmosphäre haben ( $[\text{OH}] = 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ), um denselben Bruchteil des Lichtes zu absorbieren  
(3 Punkte)
- 15.18.16 Wie gross dürfte die Dissoziationsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}H_0^\ominus$  für  $\text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}$  höchstens sein, damit die Strahlung mit  $\lambda = 309 \text{ nm}$  das Radikal dissoziieren könnte?  
(3 Punkte)
- 15.18.17  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist bekanntlich chiral in der Gleichgewichtsgeometrie. Berechnen Sie  $t_{\text{RS}}$ , die quantenmechanische Stereomutationszeit (Umwandlung von R nach S bzw. P nach M) für einen angeregten Schwingungszustand, in dem eine Tunnelaufspaltung von  $2.3 \text{ cm}^{-1}$  spektroskopisch für die Stereomutation gemessen wurde  
(2 Punkte)
- 15.18.18 Diskutieren Sie, ob gewisse Konformere von  $\text{CF}_3\text{CHCl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  bei der Geometrie eines der vermuteten Minima auf der Potentialhyperfläche chiral sind (Begründungen mit Skizze anfertigen).  
(2 Punkte)

Falls Zeit verbleibt:

Von H und Cl kommen in der natürlichen Mischung bekanntlich Isotope vor.

Skizzieren Sie die Strukturen der

- 15.18.18.1 durch Cl-Isotope-Substitution chiralen Enantiomere von  $\text{CHCl}_2\text{F}_3$  (2 Punkte) und

- 15.18.18.2 durch D-Substitution chiralen Enantiomere in  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  sowie eventueller achiraler Konformere. (2 Punkte)
- 15.18.18.3 Berechnen Sie näherungsweise den Bruchteil dieser isotop substituierten Moleküle in natürlicher Häufigkeit (für 15.18.18.1 und 15.18.18.2). (2 Punkte)
- 15.18.18.4 Versuchen Sie eine grobe Schätzung der Stereomutationsgeschwindigkeitskonstante für den Fall 15.18.18.2), wenn die Barriere für die Stereomutation spektroskopisch zu  $E_0/hc = 1000 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt wurde (ähnlich Ethan) und die Torsionsschwingungswellenzahl  $230 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Diskutieren Sie die Näherungen, die Sie mit diesen wenigen Angaben machen müssen und zeichnen Sie die Struktur des Übergangszustandes (allgemeiner Ausdruck für  $k(T)$  angeben und Werte bei 300 K und 400 K berechnen). (6 Punkte, evtl. mehr, je nach Diskussion)

(Gesamtaufgabe 14 Punkte total, evtl. mehr, je nach Diskussion)

- 15.18.19 Versuchen Sie, den Reaktionsmechanismus der Reaktionen (1), (2), (3), (4), (6) zu analysieren und zwar für die Anfangsreaktion mit Hilfe der Quasistationaritätsannahme für  $[\text{H}]$  und  $[\text{OH}]$ . Bestimmen Sie hiermit die Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte  $[\text{H}_2]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  und  $\text{CF}_3\text{Cl}_2$  (mathematischen Ausdruck angeben). Sie dürfen annehmen, dass die Konzentrationen  $[\text{Ar}]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]$  und  $[\text{CHCl}_2\text{CF}_3]$  in diesem Zeitraum effektiv konstant sind (warum?). Eine korrekte Formulierung des Ansatzes ist hier wichtiger als die Lösung komplizierter algebraischer Gleichungen. Sie dürfen auch begründete Näherungen diskutieren, vereinfachte Lösungen angeben und den Lösungsansatz kritisch diskutieren. (6 Punkte, evtl. mehr, je nach Diskussion).

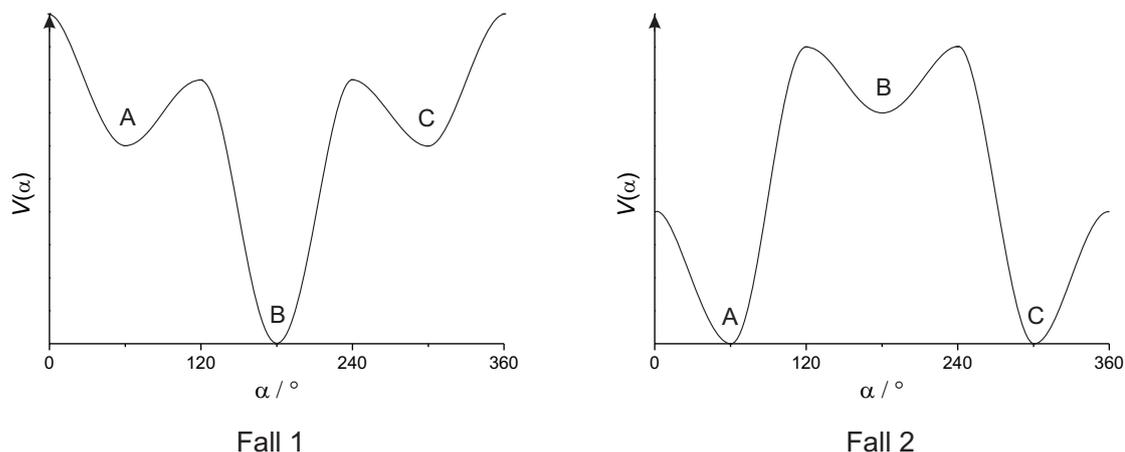
### 15.19\* (freiwillig) Typisches Prüfungsaufgaben

#### Reaktionen der Umwandlung zwischen Konformeren

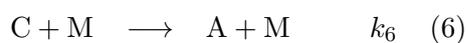
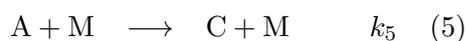
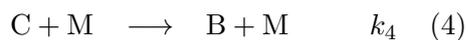
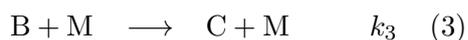
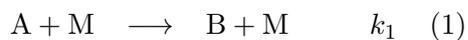
Die Umwandlung zwischen Konformeren vielatomiger Moleküle spielt in vielen Bereichen der Chemie, besonders der organischen Chemie und der Biochemie eine grosse Rolle, etwa auch bei Strukturumwandlungen von Polymeren wie Proteinen etc. Hier sollen die einfachsten Reaktionen dieses Typus am Beispiel der inneren Rotation um die C-C-Bindung in Molekülen vom Typus  $\text{XCH}_2\text{-CH}_2\text{Y}$  und  $\text{XZCH-CH}_2\text{Y}$  untersucht werden. X, Y und Z können z. B. Halogenatome sein (auch mit der Möglichkeit  $\text{X} = \text{Y}$ ) oder Methylgruppen etc. Wir beschränken uns zunächst auf den Fall, dass X und Y Atome sind. Hier kann man in der Regel drei Konformere A, B und C unterscheiden. Die potentielle Energie als Funktion des Winkels  $\alpha$  zwischen den Ebenen CCX und CCY in  $\text{XCH}_2\text{-CH}_2\text{Y}$  habe qualitativ folgende Struktur, wobei wir zwei prinzipiell denkbare Grenzfälle für die Minima im Potential betrachten (die relative Höhe der Barrieren

kann auch variiert werden).

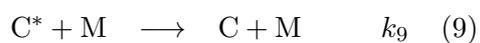
Die Gleichgewichtsgeometrien der Konformere A und C für  $XCH_2-CH_2Y$  haben die gleiche Energie, während das Konformere B eine andere Energie hat, die prinzipiell entweder kleiner (Fall 1) oder grösser (Fall 2) als für A und C sein kann.



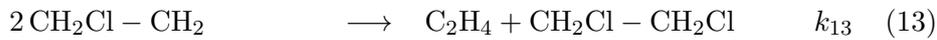
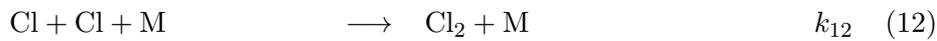
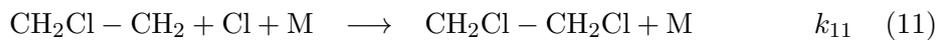
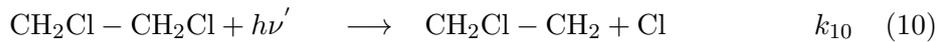
Der Mechanismus der Umwandlung zwischen allen drei Konformeren lässt sich für eine thermische Reaktion in der Gasphase mit einem Überschuss eines inerten Stosspartners M wie folgt schreiben, M sei hier z. B. ein Edelgasatom wie Ar.



Wir werden weiterhin noch die Reaktionen durch Strahlungsanregung betrachten, wobei  $A^*$  und  $C^*$  schwingungsangeregte Moleküle sind



und die Photodissoziation für das Beispiel  $X = Y = Cl$  mit Folgereaktionen:



Ziel der Aufgaben ist es, einige grundlegende Fragen bei solchen Mechanismen zu beantworten. 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.

- 15.19.1 Skizzieren Sie die Strukturen der Konformeren A, B und C für den Fall  $X \neq Y$  (z. B. in Newman-Projektion oder allgemeiner) und begründen Sie, warum die Konformere A und C die gleiche Energie haben (oder zumindest fast genau die gleiche). Wie nennt man die Eigenschaft, durch die sich die Konformere A und C auszeichnen? Wie verhalten sie sich zueinander? (Allgemeine Bezeichnung des Konformerpaars angeben, Diskussion, soweit nötig oder sinnvoll)  
(4 Punkte)

- 15.19.2 Ist das Konformere B chiral? (Begründung angeben)  
(2 Punkte)

- 15.19.3 Ist der Übergangszustand

- 15.19.3.1 zwischen A und B chiral? (Skizze, Begründung angeben)  
(2 Punkte)

- 15.19.3.2 zwischen A und C chiral? (Skizze, Begründung angeben)  
(2 Punkte)

(Gesamtaufgabe: 4 Punkte total)

- 15.19.4 Schreiben Sie die Geschwindigkeitsgesetze für die Elementarreaktionen (1), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13) nieder (d.h. die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $v_c$ . Vorsicht: bei Bedarf Begründung angeben).  
(4 Punkte)

- 15.19.5 Was ist die Molekularität der Reaktionen (1), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13)? (Bei Bedarf Begründung angeben und den Reaktionstypus genauer charakterisieren)  
(4 Punkte)

- 15.19.6 Was ist die Reaktionsordnung der Reaktionen (1), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13)? (Vorsicht: bei Bedarf Begründung angeben)  
(4 Punkte)
- 15.19.7 Geben Sie die Dimensionen und mögliche Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1, k_7, k_8, k_9, k_{10}, k_{11}, k_{12}, k_{13}$  an.  
(3 Punkte)
- 15.19.8 Für welche der 6 Reaktionen (1), (8), (9), (11), (12), (13) weicht die scheinbare Reaktionsordnung von der wahren Reaktionsordnung ab (unter den genannten Voraussetzungen für M)? Geben Sie jeweils die wahre und die scheinbare Reaktionsordnung an sowie den Ausdruck für die scheinbare Geschwindigkeitskonstante.  
(3 Punkte)
- 15.19.9 Geben Sie ein experimentelles Verfahren an, mit dem man die Geschwindigkeitskonstante  $k_{12}$  der Reaktion (12) messen könnte (Skizze anfertigen).  
(3 Punkte)
- 15.19.10 Die C-Cl-Bindungsenergie in 1,2 Dichlorethan  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  sei  $340 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Geben Sie die Frequenz  $\nu'$  (in Hz) an, die das Licht mindestens haben muss, damit die Reaktion gemäss Gl. (10) stattfinden kann. Geben Sie auch die hierzu gehörende Wellenzahl  $\tilde{\nu}'$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und die Wellenlänge  $\lambda'$  (in nm) des Lichtes an und benennen Sie den dazu gehörenden Spektralbereich.  
(3 Punkte)
- 15.19.11 Tunnelprozesse werden wichtig, wenn Wasserstoffisotope beteiligt sind, wie z. B. für  $\text{Y} = \text{D}$  ( $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{D}$ ). Betrachten Sie den Fall 2 der Potentialfunktion, wo bei tiefen Energien die Reaktion von A nach C direkt durch einen Tunnelprozess (von  $+60^\circ$  nach  $-60^\circ$ ) stattfinden kann, wobei hier der Übergang zu B usw. zur Vereinfachung vernachlässigt werden soll. Im Spektrum sei eine zu diesem Tunnelprozess gehörende Tunnelaufspaltung  $\Delta\tilde{\nu} = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet worden. Was ist die hierzu gehörende Periode der Bewegung  $\tau$  und die betreffende Umwandlungszeit  $t_{\text{A} \rightarrow \text{C}}$  (Angaben in s)? Diskutieren Sie kurz den Tunnelprozess und die zugrundeliegenden Gleichungen.  
(3 Punkte).
- 15.19.12 Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von A nach B im Fall 1 der Potentialfunktion mit der Theorie des Übergangszustandes und folgenden, stark vereinfachenden Annahmen:  
Die Energiebarriere sei  $E_0(\text{A} \rightarrow \text{B}) = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ .  
Die Rotationskonstanten  $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C}$  und alle Schwingungswellenzahlen  $\tilde{\nu}_i$  im Molekül A und im Übergangszustand seien gleich (also  $\tilde{A}_{\text{A}} = \tilde{A}_{\text{A} \rightarrow \text{B}}^{\neq}$  usw.,  $\tilde{\nu}_{1,\text{A}} = \tilde{\nu}_{1,\text{A} \rightarrow \text{B}}^{\neq}$  usw.) mit Ausnahme der Torsionsschwingung  $\nu_{\text{T}}$  des Konformeren A, die der Reaktionskoordinate zugeordnet wird (mit einer Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{\text{T}} = 60 \text{ cm}^{-1}$ ).

Geben Sie mit diesen Annahmen den allgemeinen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  an sowie Zahlenwerte für  $k_1$  bei 100 K, 300 K, 800 K und 1000 K und ermitteln Sie näherungsweise die Arrhenius-Aktivierungsenergie im Bereich 100 K bis 1000 K.

Diskutieren Sie kritisch, unter welchen Voraussetzungen die Theorie des Übergangszustandes hier angewendet werden kann.

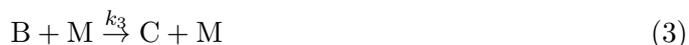
(6 Punkte)

- 15.19.13 Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (13) nach der Stosstheorie mit dem StossmodeLL harter Kugeln mit einem Kugelradius  $r = 0.4 \text{ nm}$  für das Radikal  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2$ . Geben Sie den allgemeinen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{13}(T)$  und die Parameter  $A_{13}(T)$  und  $E_{A_{13}}(T)$  nach Arrhenius an und Zahlenwerte für  $k_{13}(T)$ ,  $A_{13}(T)$  und  $E_{A_{13}}(T)$  bei den Temperaturen 300 K und 1000 K. Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse.  
(5 Punkte)

- 15.19.14 Wir betrachten zunächst ein Reaktionssystem aus den Gleichungen (1), (2), (3), (4), (5), (6), wo alle drei Konformere A, B, C verschiedene Energie haben, was z.B. für ein Molekül  $\text{CHXZ}-\text{CH}_2\text{Y}$  der Fall ist. Wir betrachten den vereinfachten Fall, wo die Reaktionen



reversibel zwischen einem Konformerem A tieferer Energie und einem weniger stabilen Konformerem B höherer Energie verlaufen. B soll dann irreversibel zum stabilsten Konformerem C reagieren



Das bedeutet, dass  $k_4$  vernachlässigbar klein sein soll, ebenso wie  $k_5$  und  $k_6$ .

- 15.19.14.1 Skizzieren Sie qualitativ eine mögliche Potentialfunktion und die Konformerenstrukturen an den Minima.  
(2 Punkte)
- 15.19.14.2 Berechnen Sie die Geschwindigkeit der Bildung des stabilsten Konformerem C ausgehend von A mit Hilfe der Bodensteinschen Quasistationaritätsannahme für das weniger stabile Konformere B. Geben Sie einen Ausdruck für die effektive Geschwindigkeitskonstante der Bildung des Produktes C ausgehend vom Reaktanden A.  
(2 Punkte)
- 15.19.14.3 Versuchen Sie, einen Ihnen bekannten Mechanismus zu identifizieren, der dem Mechanismus aus den Reaktionen (1), (2), (3) analog ist. Wie heisst dieser Mechanismus?  
(2 Punkte)
- 15.19.14.4 Geben Sie eine exakte Lösung für den quasistationären Zustand in diesem Mechanismus aus den Gleichungen (1), (2) und (3) an, und ermitteln Sie auch den Ausdruck für die entsprechende effektive Geschwindigkeitskonstante. Vergleichen Sie mit dem Ergebnis aus 15.19.14.2.  
(2 Punkte)

(Gesamtaufgabe: 8 Punkte total)

15.19.15 Behandeln Sie das Reaktionssystem aus den Reaktionen (1), (2), (3), (4), (5), (6) als verallgemeinerte Kinetik 1. Ordnung.

15.19.15.1 Begründen Sie, warum eine solche Behandlung möglich ist.  
(2 Punkte)

15.19.15.2 Schreiben Sie die gekoppelten Differentialgleichungen für den Mechanismus auf.  
(2 Punkte)

15.19.15.3 Ermitteln Sie die Geschwindigkeitskonstantenmatrix  $\mathbf{K}$  und schreiben diese explizit mit allen Matrixelementen nieder.  
(2 Punkte)

15.19.15.4 Geben Sie die allgemeine Form der Lösung der verallgemeinerten Kinetik 1. Ordnung für dieses Beispiel an.  
(2 Punkte)

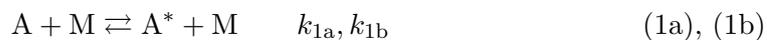
15.19.15.5 Ermitteln Sie die Eigenwerte der  $\mathbf{K}$ -Matrix und diskutieren Sie Ihr Ergebnis.  
(3 Punkte)

15.19.15.6 Diskutieren Sie die Vorgehensweise, wenn man die Kinetik der Umwandlung zwischen einer grösseren Zahl (z. B. 100 oder 1000) von Konformeren behandeln muss.  
(2 Punkte)

15.19.15.7 Handelt es sich bei dem Mechanismus aus den Reaktionen (1), (2), (3), (4), (5), (6) um eine Kettenreaktion? (Antwort ja oder nein mit kurzer Begründung angeben).  
(2 Punkte)

(Gesamtaufgabe: 15 Punkte total, evtl. mehr, je nach Diskussion).

15.19.16 Wenn Ihnen Zeit verbleibt, formulieren Sie den Mechanismus aus den Reaktionen (1) bis (6), wobei die Energien aller Isomere A, B, C verschieden sind mit C als stabilstem Stoff und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass jede der Reaktionen explizit als Zweischrittprozess gemäss einem Lindemann-Mechanismus dargestellt werden kann,



usw., ebenfalls für die andern Reaktionen.

15.19.16.1 Diskutieren Sie die Molekularität, die wahre und die scheinbare Reaktionsordnung aller Teilschritte (also (1a), (1b), (1c), (1d), (1e) usw.).  
(2 Punkte)

15.19.16.2 Formulieren Sie das allgemeine kinetische Reaktionssystem analog unter Einschluss der Reaktionen (3), (4), (5), (6) mit den betreffenden Teilschritten.  
(2 Punkte)

15.19.16.3 Geben Sie die allgemeine Lösung für das gesamte Reaktionssystem mit allen Teilschritten an (allgemeine Gleichung für die Lösung anführen und diskutieren, wie diese Lösung praktisch explizit ausgeführt werden kann).

(2 Punkte)

15.19.16.4 Versuchen Sie, eine einfachere Näherungslösung zu finden, indem Sie die Bodensteinsche Quasistationaritätsannahme für  $A^*$ ,  $B^*$ ,  $B$  und  $C^*$  machen und annehmen, dass die Reaktion von  $C$  nach  $C^*$ , sowie die Reaktionen von  $C^*$  nach  $A^*$  und von  $C^*$  nach  $B^*$  vernachlässigbar langsam sind (irreversible Bildung des Produktes  $C$  aus dem Ausgangsstoff  $A$  analog zu Aufgabe 15.19.14).

(2 Punkte)

(Gesamtaufgabe: 8 Punkte total)