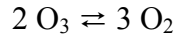


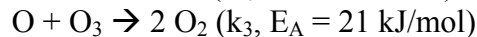
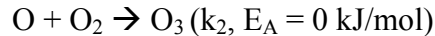
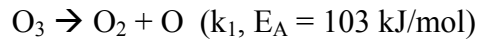
Übungsklausur zur Vorlesung „Reaktionskinetik“

Aufgabe 1 - Formalkinetik (10 Punkte)

Der Mechanismus für den Zerfall von Ozon in Sauerstoff



werden folgende Reaktionsschritte angenommen:

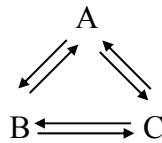


a) Geben Sie das differentielle Zeitgesetz für $[\text{O}_3]$ in Abhängigkeit von k_1 , k_2 , k_3 , $[\text{O}_3]$ und $[\text{O}_2]$ an unter Anwendung der Quasistationarität. Vereinfachen Sie das Ergebnis (mit Begründung) durch Vernachlässigen bestimmter Terme.

b) Berechnen Sie die scheinbare Aktivierungsenergie für die O_2 -Bildung unter der Annahme eines vorgelagerten Gleichgewichts.

Aufgabe 2 - Formalkinetik (11 Punkte)

Betrachtet wird der reversible Reaktionszyklus



Alle Geschwindigkeitskonstanten in diesem Zyklus sind gleich groß. Die Konzentrationen für $t = 0$ sind gegeben zu $[\text{A}] = [\text{A}]_0$, $[\text{B}] = [\text{C}] = 0$.

Stellen Sie das differentielle Zeitgesetz für $[\text{A}]$ auf und integrieren Sie dieses, geben Sie $[\text{A}] = [\text{A}](t)$ an.

Aufgabe 3 - Potentiale (6 Punkte)

Es ist möglich eine termolekulare Reaktion als eine Sequenz von zwei bimolekularen Reaktionsschritten aufzufassen, z.B.



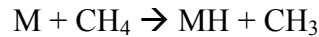
Wichtig ist daher, die Konzentration des Dimers A_2 zu kennen, die über $K_c = \frac{[\text{A}_2]}{[\text{A}]^2}$ mit der

Monomer-Konzentration verknüpft ist. Für ein Lennard-Jones-Potential zwischen den Reaktanten $\text{A}+\text{A}$ kann gezeigt werden, dass die sogenannte reduzierte Gleichgewichtskonstante $K^* = \frac{3 K_c}{2\pi\sigma^3}$ mit der reduzierten Temperatur $T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}$ über $K^* = 5$

$(T^*)^{-3/2}$ verknüpft ist. Berechnen Sie die Konzentration an $(O_2)_2$ -Dimeren in mol/cm^3 bei $T = 300 \text{ K}$ und einem Druck von $P(O_2) = 1 \text{ bar}$ ($\frac{\epsilon}{k_B} = 113 \text{ K}$ und $\sigma = 3.433 \text{ \AA}$).

Aufgabe 4 - TST (8 Punkte)

Betrachtet wird die Reaktion



mit $M = H$ oder D . Verwenden Sie die Theorie des Übergangszustandes, um das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ($\frac{k_H}{k_D}$) für die Abstraktion von H bzw. D durch M bei hohen Temperaturen mit Hilfe folgender Angaben zu berechnen:

Schwingungsfrequenzen der Übergangszustände in cm^{-1} :

$D \cdots H \cdots CH_3$ 1600i, 500, 500, 1050, 1150, 1150, 1450, 1450, 1500, 3150, 3300, 3300

$H \cdots H \cdots CH_3$ 1600i, 550, 550, 1050, 1150, 1150, 1450, 1450, 2000, 3150, 3300, 3300

Die Rotationskonstanten, Symmetriezahlen und die Schwellenenergie E_0 werden für beide Reaktionen als identisch angenommen.

Aufgabe 5 - Stoßtheorie (10 Punkte)

Die Arrheniusparameter für die Reaktion



lauten $A = 7,94 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $E_a = 10,5 \text{ kJ/mol}$. Berechnen Sie unter der Annahme des „line-of-centers“-Modells die Schwellenenergie E_0 und den Hartkugel-Soßquerschnitt σ_{AB} für 1000 K .

Aufgabe 6 - RRKM (12 Punkte)

Berechnen Sie die spezifische Geschwindigkeitskonstante nach RRKM für den unimolekularen Zerfall von Formaldehyd gemäß $H_2CO \rightarrow H_2 + CO$ bei einer Energie von 500 kJ mol^{-1} . Die Schwellenenergie beträgt 332 kJ mol^{-1} . Die Schwingungsfrequenzen entsprechen $2978, 1778, 1529, 2997, 1191, 1299 \text{ cm}^{-1}$ für H_2CO und $3132, 1855, 1351, 856, 805 \text{ cm}^{-1}$ für den Übergangszustand. Benutzen Sie die Whitten-Rabinovitch-Näherung (mit $a = 1$). Für die Summe der Zustände von s Schwingungsfreiheitsgraden lautet Sie allgemein:

$$W(E) = \frac{(E + aE_{zp})^s}{s! \prod_{i=1}^s h \nu_i}$$

wobei E_{zp} die Nullpunkts-Schwingungsenergie darstellt. Die so erhaltene Geschwindigkeitskonstante ist noch mit einem Faktor 2 zu multiplizieren. Warum?

Aufgabe 7 - Reaktionen in Lösungen (8 Punkte)

Nehmen Sie an, die Reaktion $A + B \rightarrow C$ sei diffusionskontrolliert.

- a) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante (in der Einheit $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) für Diethylether und Glycerin als Lösungsmittel bei Zimmertemperatur (298 K). Die Viskosität beträgt $2,33 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ für den Ether und $1,49 \text{ kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ für Glycerin. Ferner sei $D_A \approx D_B$ und $r_a = r_b = 0,3 \text{ nm}$ (kugelförmige Teilchen).
- b) In welcher der beiden Lösungsmittel verläuft die Reaktion am wahrscheinlichsten diffusionskontrolliert ab (kurze Begründung)?
- c) Wie ändert sich die Geschwindigkeitskonstante, wenn A einfach negativ und B einfach positiv geladen ist? (kurze Begründung)

Nützliche Konstanten:

Allgemeine Gaskonstante:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Plancksches Wirkungsquantum:	$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum:	$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Boltzmann-Konstante:	$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Faraday-Konstante:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1} = 96485 \text{ As mol}^{-1}$
Elementarladung:	$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Anmerkung:

Die Übungsklausur wird im Rahmen der Vorlesung zu Reaktionskinetik am 11.07.13 ausführlich vorgerechnet!

