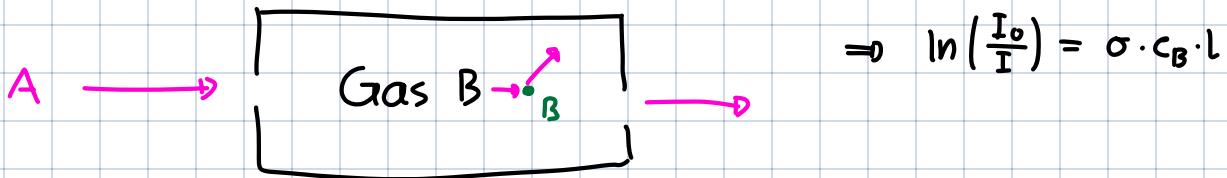


Tag 3 PVK

Wirkungsquerschnitt (U6)

In einem Molekülstrahlexperiment wurde bei 293 K eine Abnahme der Strahlenintensität der Moleküle A von 10% auf einer Absorptionslänge von 1 cm bei einem Druck von 1 Pa des Stosspartners B gefunden. Ausserdem soll gelten, dass $m_B \gg m_A$ sowie $v_A = 1000 \text{ m/s}$. Berechne den Wirkungsquerschnitt σ und die dazugehörige spezifische Geschwindigkeitskonstante k .

Hinweis: Es darf angenommen werden, dass die Stosspartner B gleichmässig verteilt sind, und deren Geschwindigkeit vernachlässigt werden kann.



Mathematische Methoden

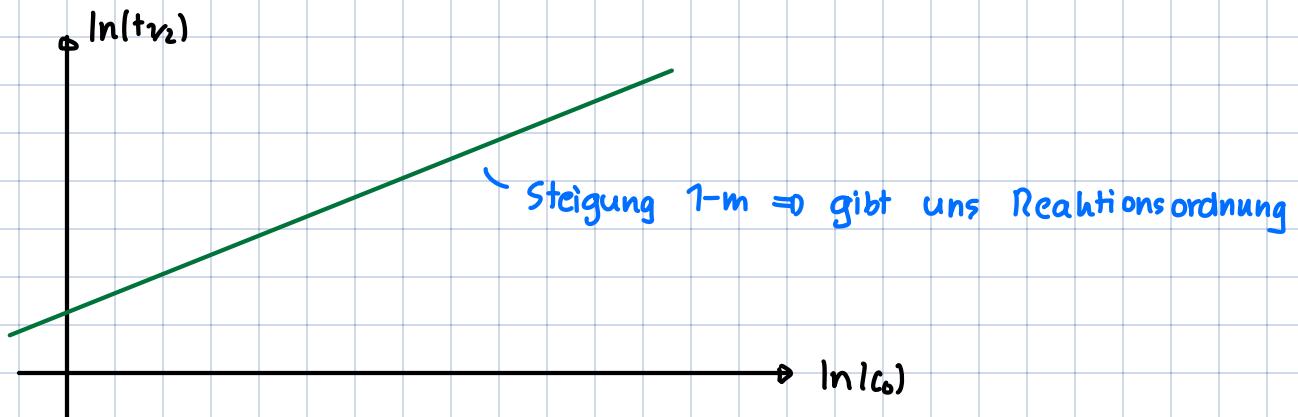
Halbwertszeitmethode

$$t_{1/2} = \frac{2^{m-1} - 1}{k(m-1)c_0^{m-1}}$$

Messdaten für $t_{1/2}$ bei versch. Anfangskonzentrationen c_0 .

$$\text{Linearisierung } \ln(t_{1/2}) = \ln\left(\frac{2^{m-1} - 1}{k(m-1)}\right) + (1-m)\ln(c_0)$$

\Rightarrow Trage $\ln(t_{1/2})$ gegen $\ln(c_0)$ auf



Isolationsmethode

Alle Stoffe außer einem im Überschuss.

\rightarrow Neues Geschwindigkeitsgesetz $v = k_{\text{eff}} \cdot c^m$

Konz. Stoff im Unterschuss

⇒ Kann jetzt Halbwertszeit methode anwenden um m zu erhalten.

Gibt die Ordnung bzgl. eines einzelnen Stoffes

Methode der Anfangsgeschw.

$$v_c = \frac{1}{V_1} \frac{dc_1}{dt} = k c_1^{m_1} \dots$$

$$\text{Anfangsgeschw. } v_c^0 \approx \frac{1}{V_1} \frac{\Delta c_1}{\Delta t} = k_{\text{eff}} \cdot c_1^{m_1}$$

$$\Rightarrow \ln(v_c^0) = \ln(k_{\text{eff}}) + m_1 \ln(c_1)$$

Alle anderen Konz. konstant \Rightarrow Erhalte Ordnung m_1 bzgl. c_1

Bsp. $A + B + C \rightarrow \text{Prod.}$

Wollen Reaktionsordnung bzgl. A.

Messe v_c^0 für: $c_A = 1 \text{ M}$, $c_B = 1 \text{ M}$, $c_C = 1 \text{ M}$
 $c_A = 2 \text{ M}$, $c_B = 1 \text{ M}$, $c_C = 1 \text{ M}$
 $c_A = 3 \text{ M}$, $c_B = 1 \text{ M}$, $c_C = 1 \text{ M}$

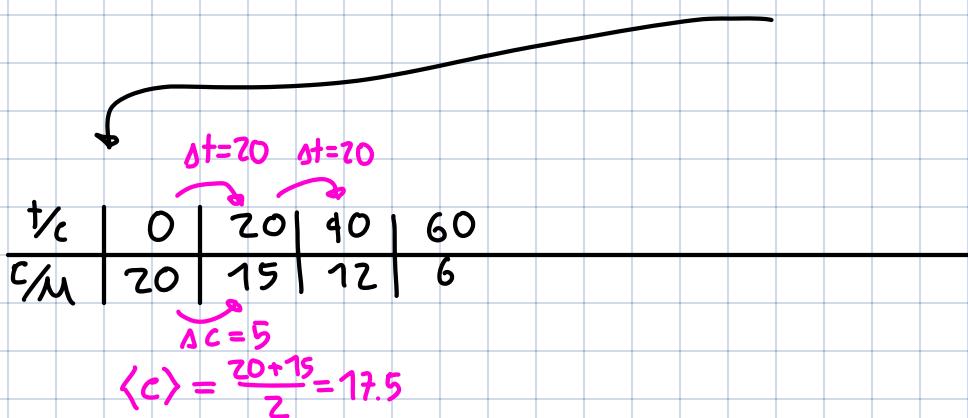
Methode der Differentialquotienten

$-\frac{\Delta c}{\Delta t} = k \langle c \rangle^m \Rightarrow$ Geht nur, falls mgl. Reaktionspartner im Überschuss

$$\Rightarrow \ln\left(-\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) = \ln(k) + m \cdot \ln(\langle c \rangle)$$

funktioniert, da
 $\Delta c = c - c_0 < 0$

Mitte zw. den Konzentrations-
unterschieden, die betrachtet

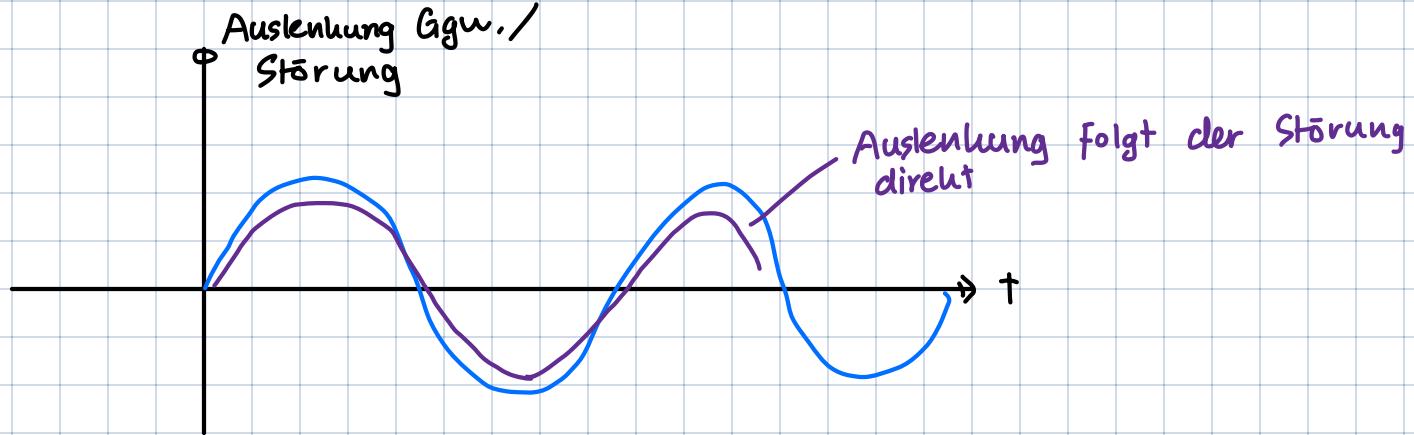


Periodische Störung

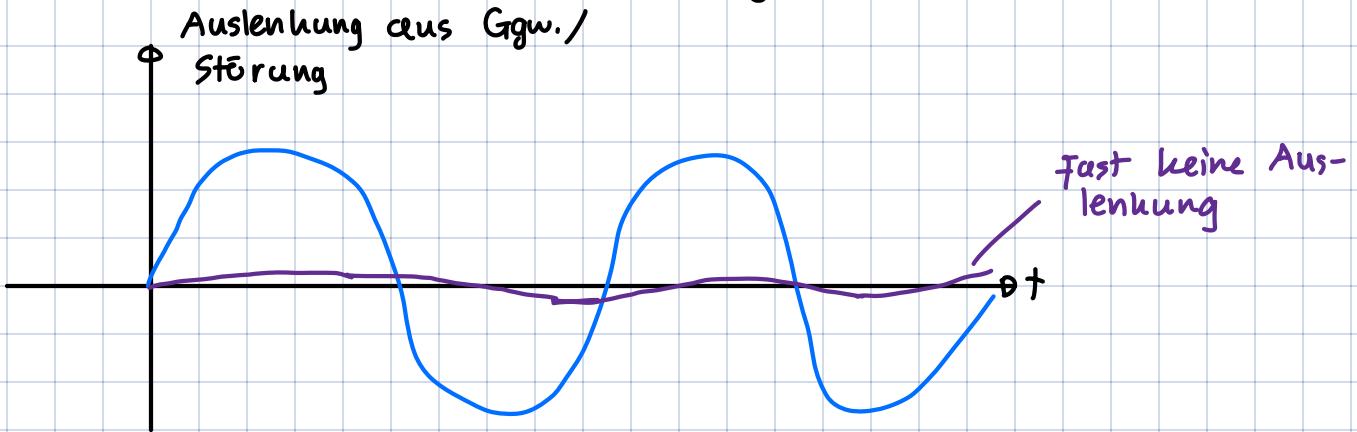
GGW. wird periodisch gestört, z.B. durch Laser, Ultraschall oder Drucksprung.

Drei Fälle:

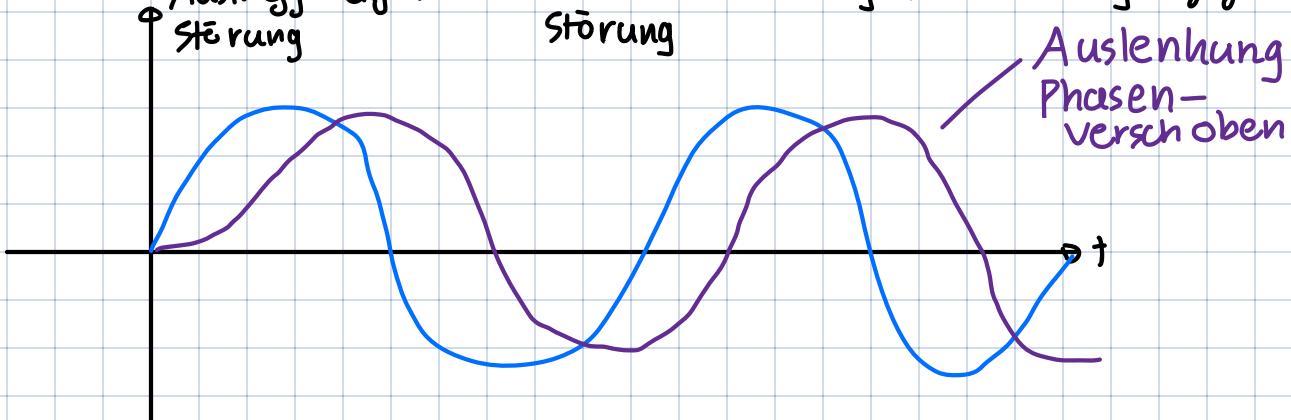
$\omega \cdot \tau_R \ll 1 \Leftrightarrow \omega \ll \omega_{\text{eff}}$: Probe relaxiert sehr schnell
Störungsfreq. \Rightarrow Auslenkung aus dem GGW. folgt direkt der Störung



• $\omega \tau_R \gg 1 \Leftrightarrow \omega \gg \omega_{\text{eff}}$ \Rightarrow Reaktion sehr langsam
 \Rightarrow Auslenkung des GGW. minimal



• $\omega \tau_R \approx 1 \Leftrightarrow \omega \approx \omega_{\text{eff}}$: System stark ausgelenkt, kommt aber der Störung nicht nach
 \Rightarrow Phasenverschiebung Auslenkung gegenüber Störung



Mathematisch

Betr. Störung $s(t) = A \cdot \sin(\omega t)$

\Rightarrow Auslenkung Ggw. $\Delta(t) = A'(\omega) \cdot \sin(\omega t - \varphi(\omega))$

$$A' = \frac{A}{\sqrt{1 + \tau_R^2 \omega^2}}, \quad \varphi(\omega) = \arctan(\omega \tau_R)$$

$$\begin{aligned} \tau_R \omega \ll 1 \\ \Rightarrow A' \approx A \\ \Rightarrow \varphi(\omega) \approx 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau_R \omega \gg 1 \\ A' \approx 0 \\ \varphi(\omega) \approx \frac{\pi}{2} \end{aligned}$$

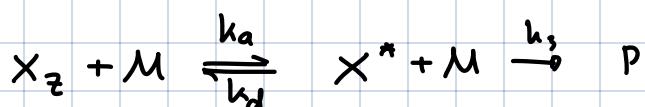
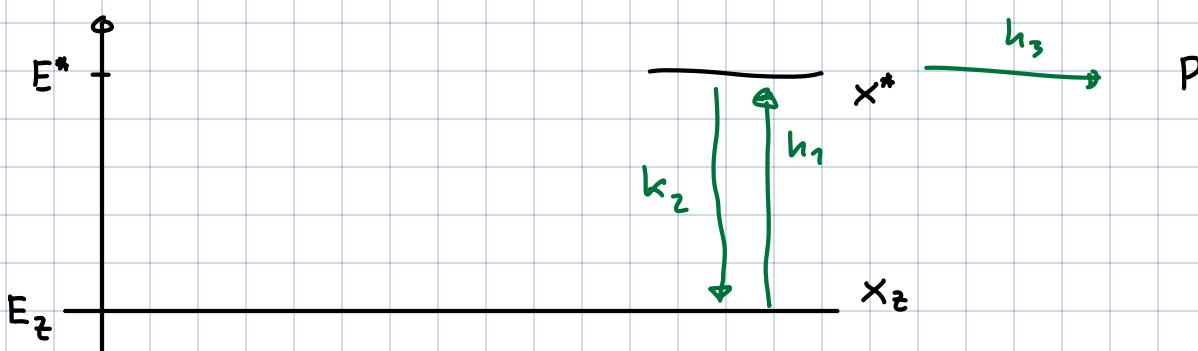
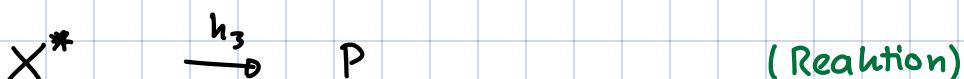
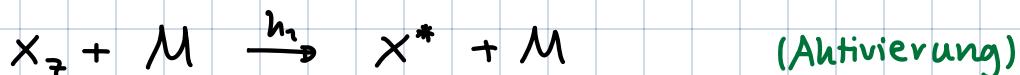
$$\begin{aligned} \tau_R \omega \approx 1 \\ A \approx \frac{A}{\sqrt{2}} \\ \varphi(\omega): \text{starker Phasenunterschied} \\ \approx 45^\circ \end{aligned}$$

Lindemann - Mechanismus

Betr. unimolekulare Reaktion:



braucht eine Anregung durch einen Stoßpartner M:



$$\frac{d[X^*]}{dt} = k_a [X_z][M] - k_d [X^*][M] - h_3 [X^*] = 0$$

$$\Rightarrow [X^*] = \frac{k_a [X_z][M]}{k_d [M] + h_3}$$

$$\Rightarrow \frac{d[x^*]}{dt} = k_3[x^*] = \frac{k_3 k_a [X_z][M]}{k_d[M] + k_3} = \frac{k_3 k_a}{k_d + \frac{k_3}{[M]}} \cdot [X_z]$$

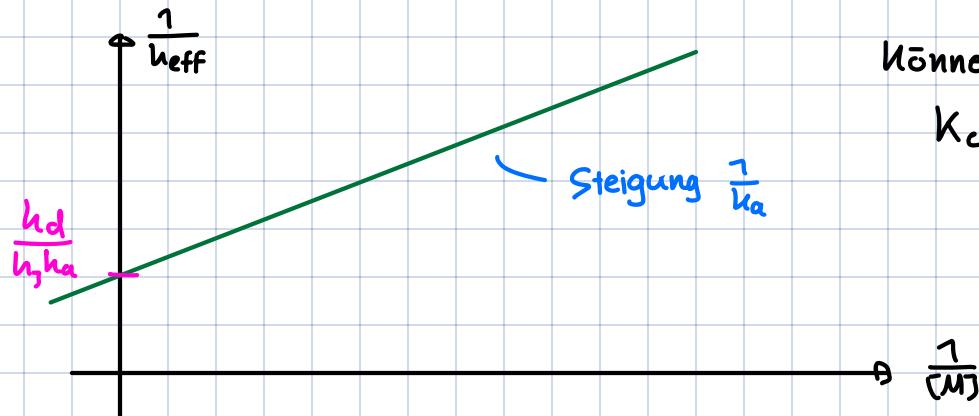
k_{eff}

$$\Rightarrow k_{\text{eff}} = \frac{k_3 k_a}{k_d + \frac{k_3}{[M]}}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{k_d}{k_3 k_a} + \frac{1}{k_a} \frac{1}{[M]}$$



Trage Linearisierung auf:



⇒ Können die einzelnen Geschw. konst. bestimmen.

Niederdruckbereich: $[M] \ll 1$

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_3 k_a}{k_d + \frac{k_3}{[M]}} \Rightarrow \frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{k_d}{k_3 k_a} + \frac{1}{k_a} \frac{1}{[M]} \approx \frac{1}{k_a [M]}$$

$$\Rightarrow k_{\text{eff}} \approx k_a [M]$$

⇒ Aktivierung von X_z dominiert

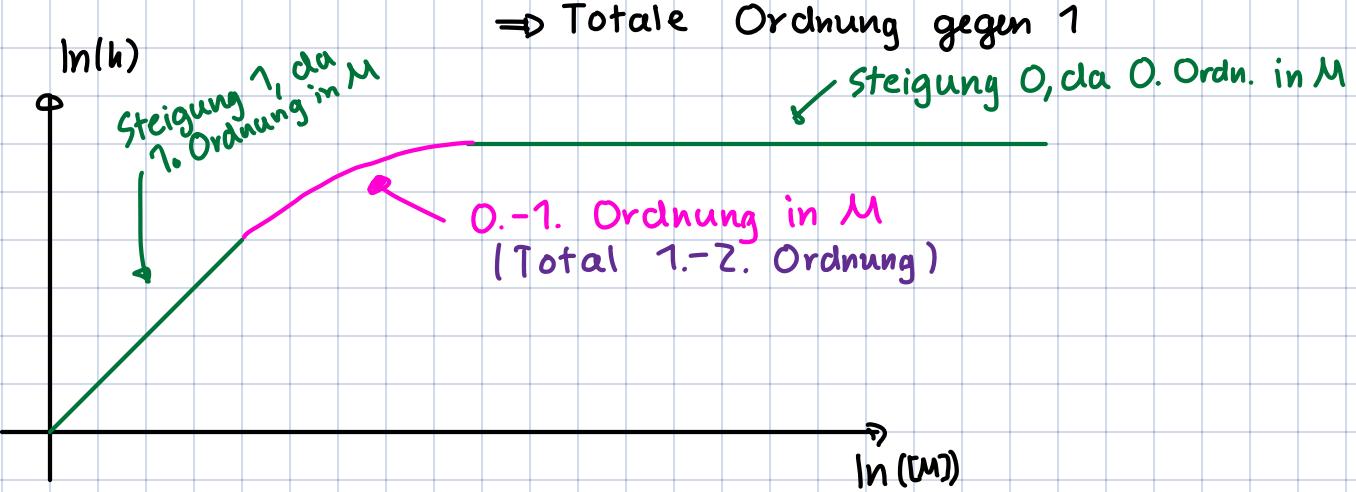
→ Reaktionsordnung von $M \rightarrow 1$
 ⇒ Totale Ordnung → 2

$$v = k_a [M] [X_z]$$

Hochdruckbereich $[M] \gg 1$

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} \approx \frac{k_d}{k_3 k_a} \Rightarrow \text{Reaktion von } X^* \text{ Geschwindigkeitsbestimmend}$$

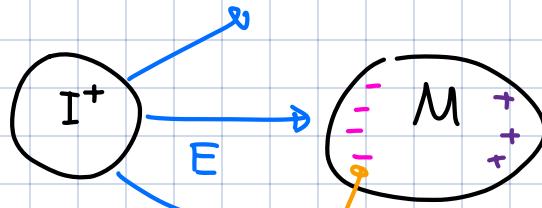
→ Reaktionsordnung von $M \rightarrow 0$



Langevin - Modell

Für Reaktionen zwischen einem Molekül (un geladen) und einem Ion (geladen)

Anziehung durch induzierten Dipol:



Induzierte Ladung ⇒ Anziehung an I^+

Polarisierbarkeit Molekül

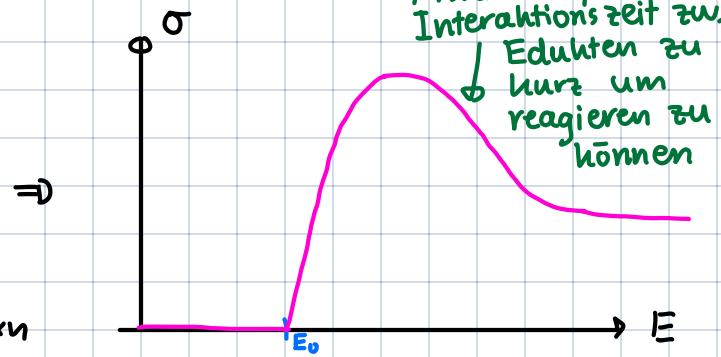
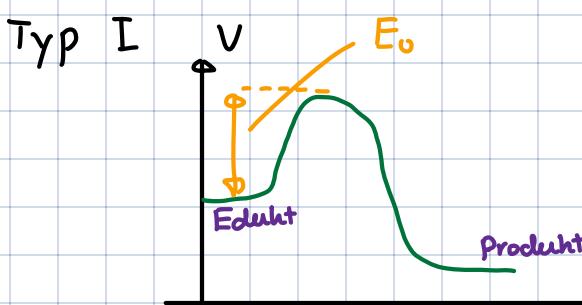
$$\sigma(E_t) = \sqrt{\frac{\alpha}{E_t}}, \quad \alpha = \frac{\alpha \cdot e^2}{8\epsilon_0^2}$$

$$\Rightarrow k = \langle \sigma \rangle \cdot \langle v_{rel} \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{E_t}} \cdot \sqrt{\frac{2E_t}{\mu}} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\mu}}$$

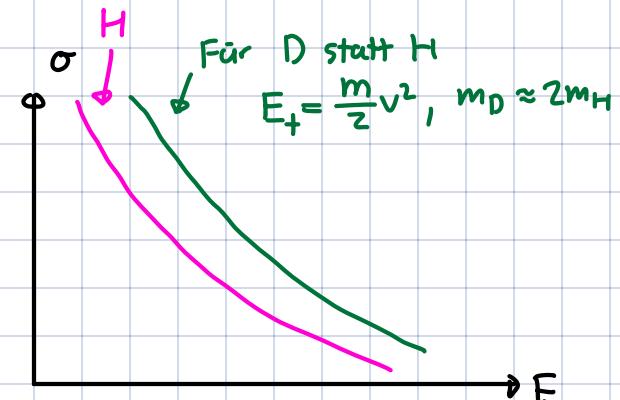
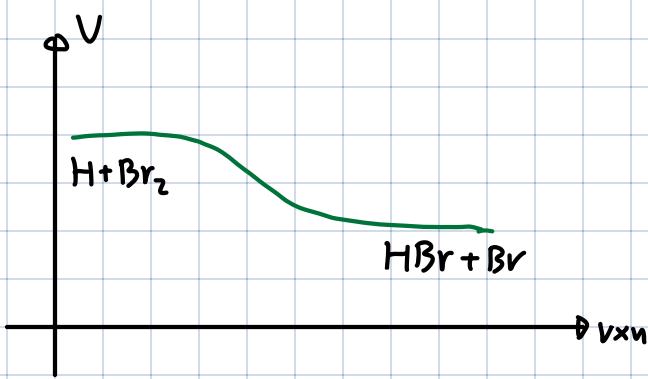
$$E_t = \frac{\mu}{2} v^2$$

⇒ Reaktionsgeschw. konst. hängt nicht mehr von E_t ab
 ⇒ Temperatur unabhängig

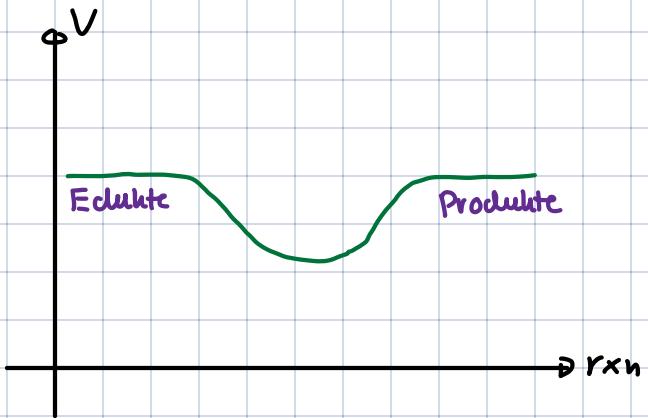
Potentialfunktionen & zugeh. Reaktionsquerschnitte



Typ II



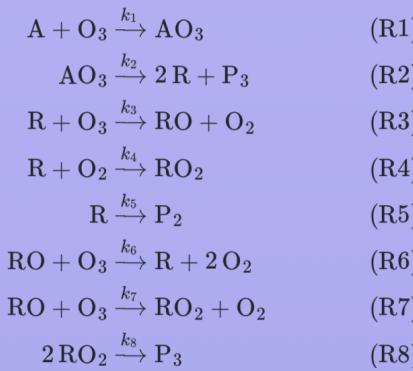
Typ III



Aufgaben Besprechung

Kinetik der Gasphasenreaktion zwischen Ozon und Alkenen (Winter 2021)

In den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurden die Reaktionen zwischen Ozon und ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen intensiv studiert. In dieser Aufgabe soll die Kinetik des Gasphasenreaktionssystems zwischen Ozon und Alkenen (A) betrachtet werden. Aus ihren Untersuchungen leiteten Toby und Mitarbeiter das folgende Schema von Elementarreaktionen her:



ist in P_1
 \Rightarrow Stosspartner zum abfuhr

Dabei sind P_2 und P_3 stabile Produkte.

a) Bestimme unter der Annahme, dass es sich bei den angegebenen Reaktionen um Elementarreaktionen handelt, die Molekularität der Reaktionen (R1) bis (R8) und die Reaktionsordnungen bezüglich aller beteiligten Stoffe sowie total. Achte auf allfällige Stosspartner, welche im Reaktionsschema nicht explizit aufgeführt sind.

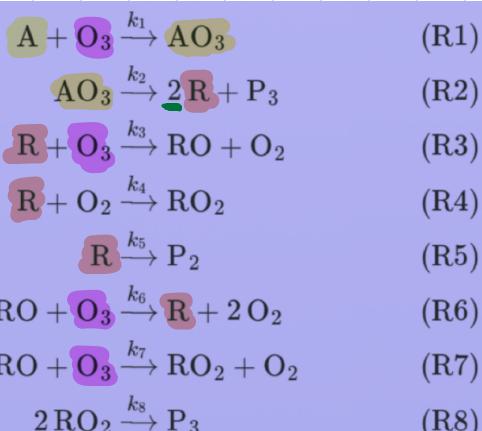
Molekularität

R1	Bimolekular
R2	Unimolekular
R3,4,6,7,8	Bimolekular
R5	Unimolekular

Ordnung

1 bzgl. A, $O_3 \Rightarrow$ Total 2 (kein M)
 1 bzgl. AO_3 , 0-1 bzgl. M \Rightarrow Total 1-2
 1 bzgl. Edukten \Rightarrow Total 2
 1 bzgl. R, 0-1 bzgl. M \Rightarrow Total 1-2

b) $\frac{d[A_i]}{dt}$ für alle Reaktionspartner i unter ber. aller Teilreaktionen



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][O_3]$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -[O_3](k_1[A] + k_2[AO_3] + k_6[RO_3] + k_7[RO])$$

$$\frac{d[AO_3]}{dt} = k_1[A][O_3] - k_2[AO_3]$$

$$\frac{d[R]}{dt} = 2k_2[AO_3] - k_3[R][O_3] - k_4[R][O_2] - k_5[R] + k_6[RO_3]$$

Geschw. Konst. Einheiten:

- Unterschiede unimol. :
 vs. bimol. :

$$[k_{uni}] = s^{-1}$$

$$[k_{bi}] = M^{-1}s^{-1}$$

$$M = \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \Rightarrow [v_c] = \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

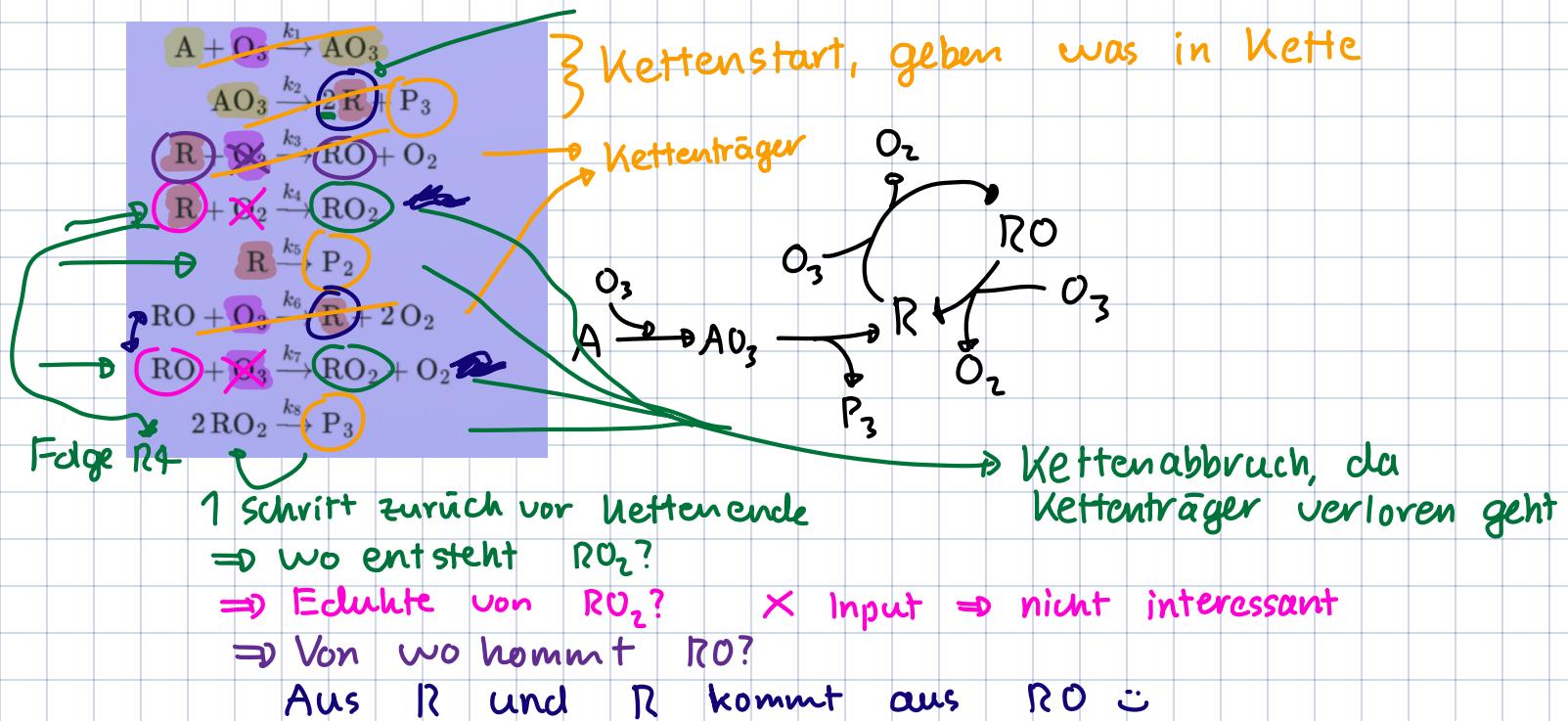
$$c) v_c = - \frac{d[O_3]}{dt} = k_1[A][O_3] + \frac{k_1[A][O_3]^2}{k_4[O_2] + k_5} = [A][O_3] \left(k_1 + \frac{k_1[O_3]}{k_4[O_2] + k_5} \right)$$

1 Ordnung
 bzgl. A

const. \Rightarrow nichts weiter ausklammern

Bzgl. O_3 , O_2 Ordnung nicht definiert.

d) Klassifiere Schritte in Ketten rxn



e) Exp. Aufbau für Gasphasenreaktionen

Falls rxn langsam: Gaszelle, spektroscopische Best. von $[O_3]$

Falls rxn schnell: Strömungsrohr, spektroscopische Best. von $[O_3]$

$$f) \text{Anfangskonz. } [O_3]_0, \frac{k'[C_2H_4]}{k_4[O_2] + k_5}$$

$$\text{von oben: } v_c = k_1[A][O_3] + \frac{k'[A][O_3]^2}{k_4[O_2] + k_5}, \quad A = C_2H_4$$

$$\Rightarrow \frac{v_c}{[O_3]} = k_1[A] + \frac{k'[A]}{k_4[O_2] + k_5} [O_3]$$

?

g) Annahmen: $k_3[O_3] \ll k_4[O_2]$, $k_6[RO] \ll k_7[A]$

$$\Rightarrow v_c = k_1[A][O_3] + \frac{k_1[A][O_3]^2}{k_4[O_2] + k_5}$$

Hinweis AO_3 , R, RO hochreaktiv

\Rightarrow Nehme QS an für diese

$$\frac{d[AO_3]}{dt} = k_1[A][O_3] - k_2[AO_3] = 0$$

$$\Rightarrow [AO_3] = \frac{k_1[A][O_3]}{k_2}$$

$$\frac{d[R]}{dt} = 2k_2[AO_3] + k_6[RO][O_3] - (k_3[O_3] + k_4[O_2] + k_5)[R] = 0$$

$$\Rightarrow [R] = \frac{2k_2[AO_3] + k_6[RO]}{k_3[O_3] + k_4[O_2] + k_5}$$

$$= \frac{2k_1[A][O_3] + k_6[RO][O_3]}{k_3[O_3] + k_4[O_2] + k_5} \approx \frac{2k_1[A][O_3]}{k_4[O_2] + k_5}$$

$$\frac{d[RO]}{dt} = k_3[R][O_3] - (k_6 + k_7)[O_3][RO] = 0$$

$$\Rightarrow [RO] = \frac{k_3[R]}{k_6 + k_7}$$

\Rightarrow Setze ein in

$$[R] = \frac{2k_2[A][O_3] + \frac{k_3k_6}{k_6 + k_7}[R]}{k_3[O_3] + k_4[O_2] + k_5}$$

$$\Rightarrow [R] = \frac{2k_1[A][O_3]}{k_4[O_2] + k_5} - (k_6 + k_7)[O_3][RO]$$

$$\Rightarrow v_c = -\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1[A][O_3] - k_3[R][O_3] - k_6[RO][O_3] - k_7[RO][O_3]$$

$$= -k_1[A][O_3] - k_3 \frac{2k_1[A]}{k_4[O_2] + k_5} [O_3]^2 - \frac{k_3k_6 + 2k_1[A]}{k_6 + k_7} \frac{2k_1[A]}{k_4[O_2] + k_5} [O_3]^2$$

$$= -k_1[A][O_3] - \frac{k'[A][O_3]^2}{k_4[O_2] + k_5},$$

$$k' = 2k_1k_3 + \frac{k_3k_22k_1}{k_6+k_7}$$

Comment (Nachträglich):

Könnte etwas einfacher, indem wir

$$\frac{d[RO]}{dt} = k_3[R][O_3] - (k_6+k_7)[O_3][RO] = 0$$

und

$$v_c = -k_1[A][O_3] - k_3[R][O_3] - k_6[RO][O_3] - k_7[RO][O_3]$$

addieren zu

$$v_c = -k_1[A][O_3] - 2(k_6+k_7)[RO][O_3]$$

$$[RO] = -k_1[A][O_3] - 2(k_6+k_7) \frac{k_3[R]}{k_6+k_7} [O_3]$$

$$[R] = -k_1[A][O_3] - 2k_3 \frac{2k_1[A][O_3]}{k_4[O_2] + k_5} [O_3]$$

$$= -k_1[A][O_3] - \frac{k'[A][O_3]^2}{k_4[O_2] + k_5}$$

$$\text{mit } k' = 4k_1k_3$$

Die Ergebnisse sind leicht unterschiedlich, aber sollten beide richtig sein, da nur die geg. Annahmen getroffen wurden.

Aufgabe f) Anfangskonz. von O_2 ,

$$\frac{k'[C_2H_4]}{k_1[C_2H_4] + k_5}$$

Einheiten

?

müsste in $M^{-1}s^{-1}$

Lin. Regression

$$\Rightarrow b = \frac{k_5}{k'[C_2H_4]} = 0.477 \text{ M} \cdot \text{s}$$

$$m = 6.961 \cdot 10^4 \text{ s}$$

$$\Rightarrow \frac{k_4}{k'} = m \cdot [C_2H_4]_0 \approx 9.05 \text{ M} \cdot \text{s}$$

$$\Rightarrow \frac{k_5}{k'} = b \cdot [C_2H_4]_0 \approx 6.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2 \cdot \text{s}$$

mussten annehmen, dass konst.

da $[C_2H_4] \approx 10^{-4} \text{ M}$,
 $[O_2] \approx 10^{-6} \text{ M}$

Theorie - Repetition wichtigste Konzepte

1. Quasistationarität

Typisch Aufg.: Reaktionsnetzwerk \Rightarrow best. Produktbildungsgeschw. $\frac{d[P]}{dt}$

Radikale, Reaktive Zwischenprod. \rightarrow sehr schnell abgebaut

\Rightarrow Etwa gleich schnell wie gebildet, da Abbaugeschw. \propto Konzentration

\Rightarrow Schnell ein "Gleichgewicht" wo Konz. konstant

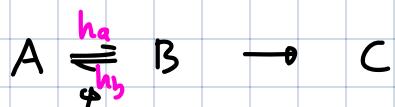
\Rightarrow Geschw. Gesetz für Zwischenprod. X^*

$$\frac{d[X^*]}{dt} = \dots = 0$$

\Rightarrow Lösen nach den unbekannten Konz. und ins Zeitgesetz einsetzen.

Vorgelagertes Gleichgewicht

Vor einer Rxn ein Ggw:



Schnelles Ggw. \Rightarrow Verhältnis
 \equiv Schneller, als $B \rightarrow C$ reagiert

$$\frac{[B]}{[A]} = \text{const.} = K_c = \frac{k_a}{k_b}$$

$$\Rightarrow [B] = K_c \cdot [A]$$

\Rightarrow Eine unbekannte eliminiert \therefore

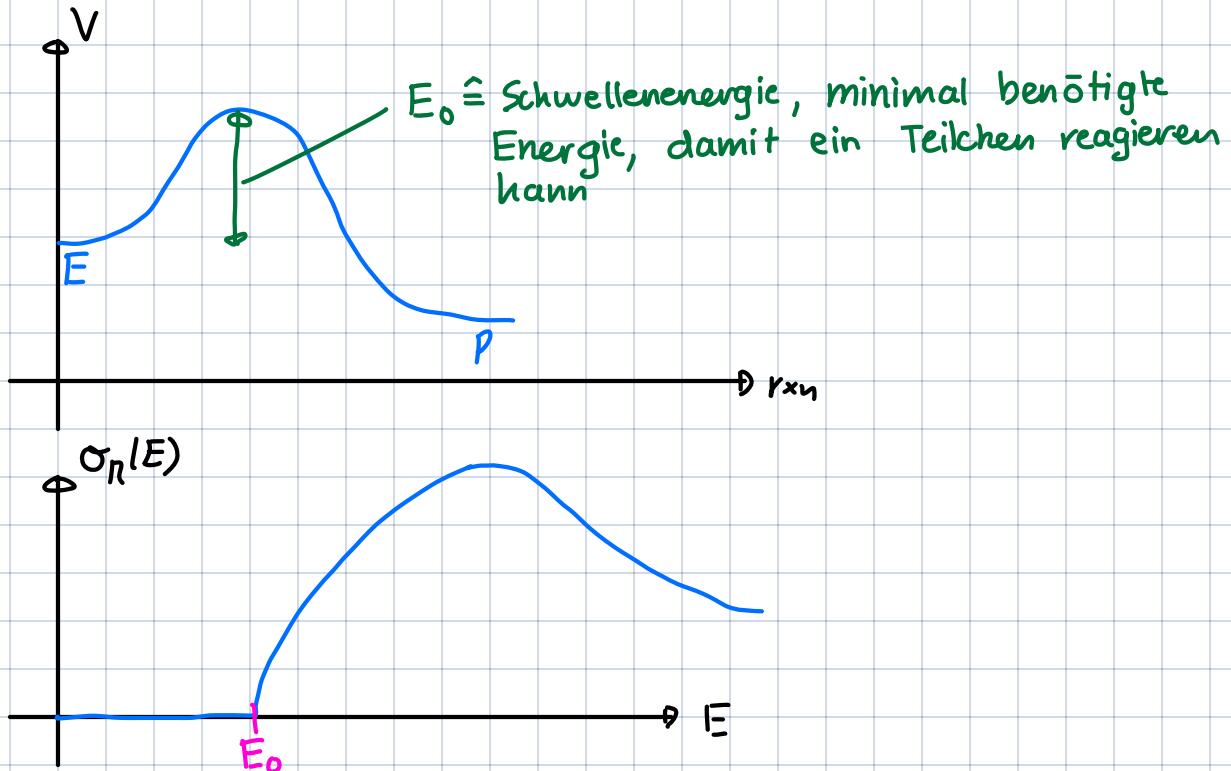
Arrhenius

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Aktivierungsenergie nach Arrhenius. Empirisch best., s.d. Gleichung stimmt:

$$E_A = -R \frac{\partial \ln(k)}{\partial 1/T}$$

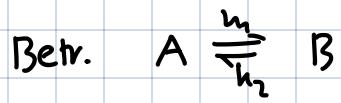
Nicht Gleich der "Aktivierungsenergie"



Wenn die thermische Energie $k_B T \ll E_0 \Rightarrow E_0 \approx E_A$.

In der Praxis finden wir weiter, dass im Hochdruckbereich $E_A \approx E_0$, während Niederdruck $\Rightarrow E_A$ recht viel kleiner sein kann als E_0 .

Kinetische Matrix



\Rightarrow 2D kin. Matrix mit EW λ_1, λ_2

Geschlossenes System $\Rightarrow \lambda_1 = 0$, Eigenvektor zu λ_1 entsp. den Ggw. - Konz.:

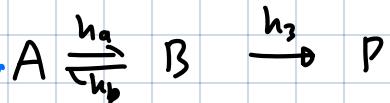
$$\frac{d\vec{c}}{dt} = \exp(K) \cdot \vec{c}_{eq} = 0$$

$\hookrightarrow K \vec{c}_{eq} = 0 \Rightarrow \forall n \in \mathbb{N}: K^n \vec{c}_{eq} = 0$
 $\Rightarrow \exp(K) \vec{c}_{eq} = 0$

Die EW $\neq 0$, hier $\lambda_2 = k_a + k_b$ entspr. k_{eff} . Für Ausl. aus Ggw.

$$\Delta(t) = \Delta_0 \cdot \exp(-k_{eff} \cdot t)$$

\Rightarrow Die EW sind verallg. Geschw. Konst. erster Ordnung, da wir einen Ausdruck in den Konz. finden, der einem Gesetz 1. Ordnung folgt wie



\hookrightarrow Kin. Matrix für $\begin{pmatrix} [A] \\ [B] \end{pmatrix} = \vec{c}$ \Rightarrow nicht mehr geschlossen, wir betr. in unserer Analyse nicht alle vorkommenden Stoffe.

1. Ggw: Sorgt dafür, dass $\frac{[B]}{[A]} \approx \text{cst.}$

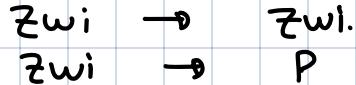
2. $B \rightarrow P$: Sorgt dafür, dass $[B]$ wird kleiner mit t , somit auch $[A]$

$$\Delta(t) = \Delta_0 \cdot \exp(-\lambda t)$$

$$\Delta_0(t) = \Delta_0^0 \cdot \exp(-\lambda' t)$$

Kettenreaktionen

Ed \rightarrow Zwi.



Start → Ende



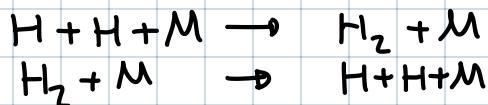
Etwas aus der Kette geht verloren, ohne dass die Kette weiter geht

Irgendwo entsteht was,
das schon mal vorham
⇒ Kette

Michaelis Menten → Polybox

Stosspartner:

- Fixe Regel: Atomrechomb. ⇒ Braucht immer Stosspartner, Trimolekular

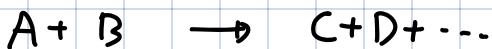


- Für unimol. Rxn.



⇒ Zur Aktivierung der Reaktion braucht einen Stosspartner
⇒ Comment: Stosspartner kann auch ein anderes A sein

- Für bimol. Rxn.



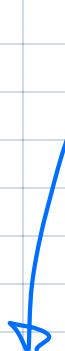
⇒ Meist kein Stosspartner, da unwahrsch., dass 3 Moleküle aufeinander treffen

⇒ Wenn Stosspartner Begründung wie

"A muss aktiviert werden" oder

"Energie in Prod. muss abgeführt werden"

Nur, wenn Prod. 7-2 atomig, und Energie können nicht abführen



Für diese Rxn. wär Stosspartner evtl. hilfreich zur Abregung

Quiz 4

Aus- und Abgabe: in der Übungsstunde vom 13/14.11.2023

1. Eine bimolekulare Reaktion benötigt eine Schwellenenergie E_0 . Unter welcher Bedingung ist E_0 ungefähr gleich der Arrheniusenergie E_A ? (1P.)

$$E_0 \gg k_B T \Rightarrow E_A \approx E_0$$

Wenn eine sehr hohe Barriere überwunden werden muss

2. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion $A + B \rightarrow P$ bei der relativen kinetischen Energie der Reaktanden E_t ist $k(E_t)$.

a) Wie erhalten Sie daraus die thermisch gemittelte Geschwindigkeitskonstante $k(T)$? (1P.)

$$k(T) = \langle k(E_t) \rangle$$

b) Geben sie die Definition für $\langle k(E_t) \rangle$ an. (1P.)

$$\langle k(E_t) \rangle = \int_0^{\infty} k(E_t) \cdot p_B(E_t, T) dE_t$$

p_B : Boltzmann-Verteilung

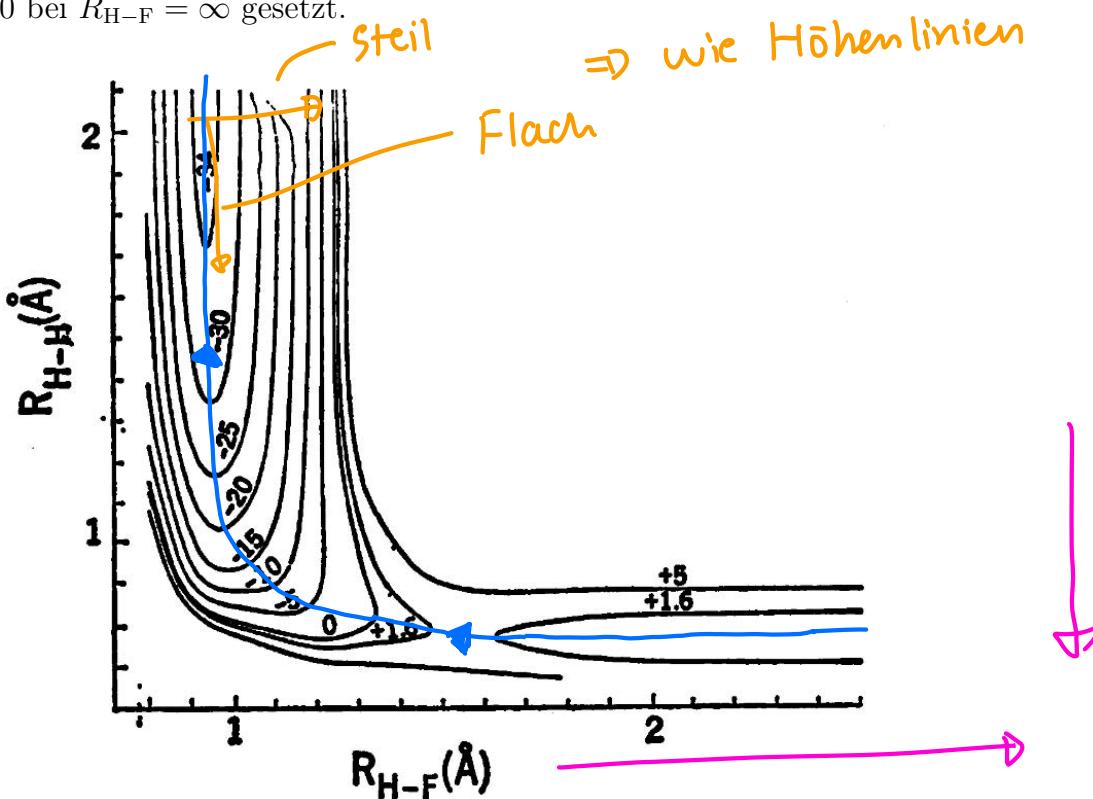
$$p_B(E_t, T) = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta E_t}$$

Zustandssumme

$$Z := \int_0^{\infty} e^{-\beta E_t} dE_t, \text{ s.d.}$$

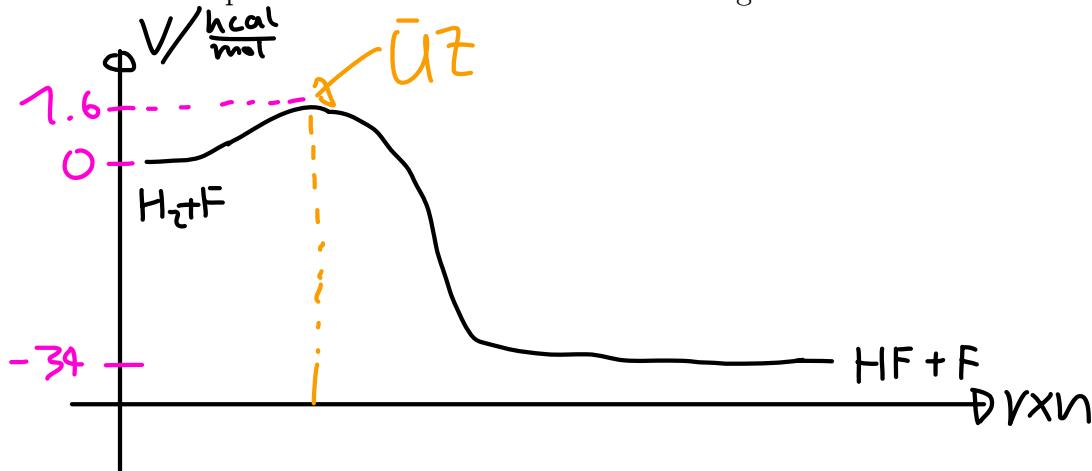
$$\int_0^{\infty} p_B(E_t, T) dE_t = 1$$

3. Gegeben sei ein Konturdiagramm der Potentialfläche der Reaktion $F + H_2 \rightarrow HF + H$. Die Werte an den Äquipotentiallinien sind in kcal/mol gegeben. Als Referenz wurde $E(F) + E(H_2) = 0$ bei $R_{H-F} = \infty$ gesetzt.

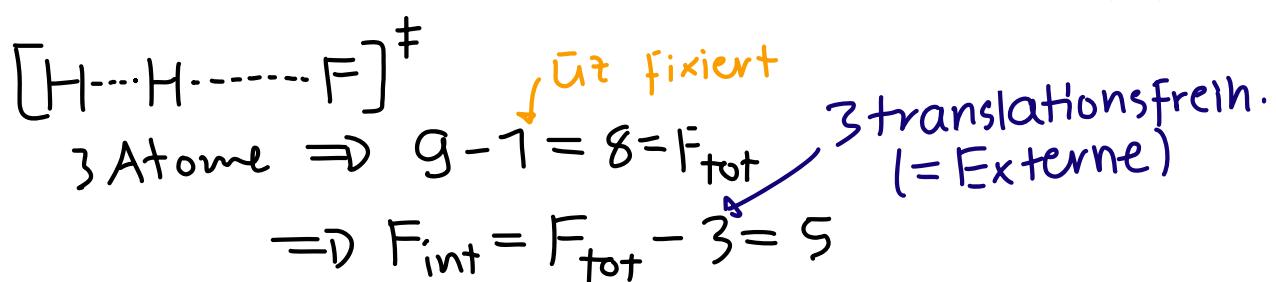


a) Zeichnen Sie in die gezeigte Potentialfläche den Reaktionsverlauf als Pfad der minimalen Energie ein (mit Richtungspfeil). (1P.)

b) Skizzieren Sie qualitativ den Potentialverlauf entlang der Reaktionskoordinate. (2P.)



c) Zeichnen Sie den Übergangszustand der Reaktion, markieren Sie seine Lage in der Potentialfläche und geben Sie die Anzahl seiner internen Freiheitsgrade an. (2P.)



4. Betrachten Sie eine Reaktion in Lösung $A^+ + B^+ \rightarrow P$.

a) Nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Ionenstärke zu oder ab? (1P.)

$$v_c = \frac{h_B T}{h} \gamma_A \gamma_B \exp\left(-\frac{\Delta_f G}{kT}\right) (c^+)^{-1} [A^{2+}] [B^{2-}]$$

$$\log(\gamma_i) = -\beta z_i^2 \sqrt{\frac{I}{m_e/m_i}}$$

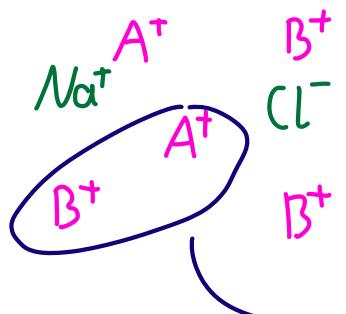
Ionenstärke $\nearrow \Rightarrow$ Reaktionsgeschw. \nearrow

b) Erklären Sie die physikalische Ursache dafür. (1P.)

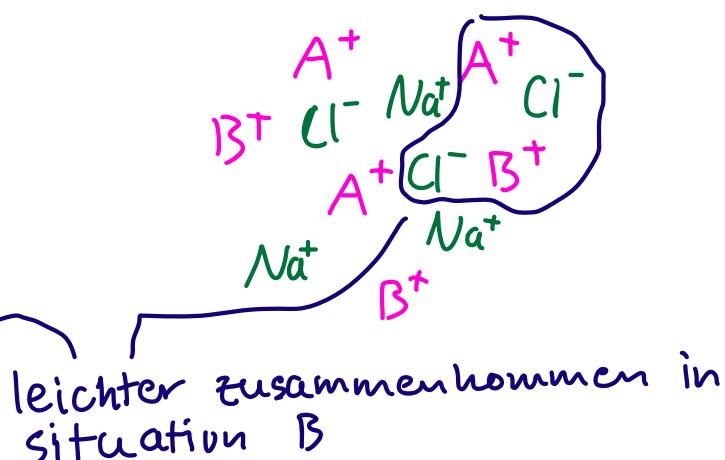
Höhere Ionenstärke \Rightarrow stärkere Abschirmung der Ladungen von A^+, B^+ \Rightarrow Da gleiche Ladung Abstossung verringert, womit Aktivierungs E. \downarrow
 $\Rightarrow v_c \nearrow$

Untersch. Situationen:

(A): I klein



(B): I gross

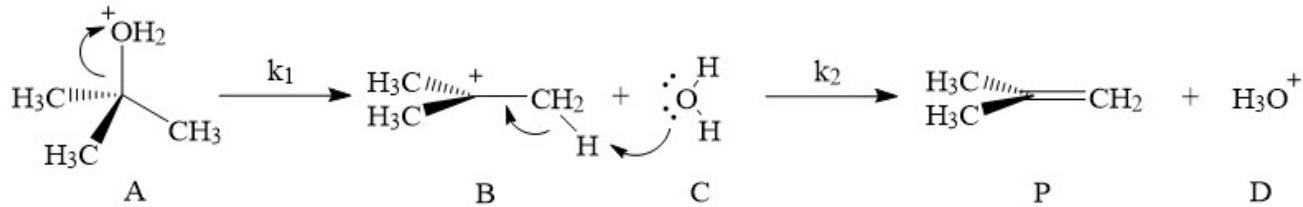


leichter zusammenkommen in
situation B

Quiz 5

Aus- und Abgabe: in der Übungsstunde vom 27./28.11.2023

1. Gegeben ist die β -Eliminierungsreaktion 1. Ordnung (β -E₁) eines tertiären Alkohols in wässriger Lösung (säurekatalysierte Dehydratisierung)



Vereinfacht können wir die Reaktion schreiben als



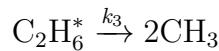
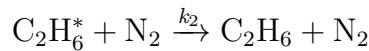
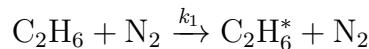
a) Schreiben Sie für die Gesamtreaktion die zeitliche Änderung der Konzentration aller Spezies auf. (1P)

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{A}]}{dt} &= -k_1[\text{A}] \\ \frac{d[\text{B}]}{dt} &= k_1[\text{A}] - k_2[\text{B}][\text{C}] = \frac{d[\text{C}]}{dt} \\ \frac{d[\text{P}]}{dt} &= k_2[\text{B}][\text{C}] = \frac{d[\text{D}]}{dt} \end{aligned}$$

b) Nutzen Sie die Quasistationaritätsbedingung für die Konzentration der Spezies B, um zu zeigen, dass die Reaktion bezüglich der Bildung des Produktes P 1. Ordnung abläuft. (2P)

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{B}]}{dt} &= k_1[\text{A}] - k_2[\text{B}][\text{C}] = 0 \\ \Rightarrow k_2[\text{B}][\text{C}] &= k_1[\text{A}] \\ \Rightarrow \frac{d[\text{P}]}{dt} &= k_1[\text{A}] \quad \text{1. Ordnung} \end{aligned}$$

2. Gegeben ist die folgende Gasphasenreaktion, mit N_2 als Trägergas:



a) Nennen Sie eine Bedingung für k_1, k_2 und k_3 , sodass die Quasistationarität für C_2H_6^* erfüllt ist. (1P)

$$k_1 \cdot k_3 \ll \frac{1}{4} (k_1 + k_2 + k_3)^2 \text{ oder } k_1 \ll k_2 \text{ und (oder) } k_3$$

$k_3 \ll k_1 \leftarrow$ Fast nur B (und C) vorhanden

$$k_3 \ll k_1 \text{ und } k_2$$

b) Was ist die Gesamtreaktionsordnung im Hoch- und Niederdruck-Limit (d.h. bei hohem bzw. niedrigem N_2 -Druck)? (1P)

Niederdruck \Rightarrow 2. Ordnung (Anregung Geschw. best., siehe Lindemann)

Hochdruck \Rightarrow 1. Ordnung ($\text{C}_2\text{H}_6^* \rightarrow 2\text{CH}_3$ Geschw. best., s. Lindemann)

3. Betrachten sie diese aufeinanderfolgenden Elementarreaktionen:



a) Schreiben Sie die zeitliche Änderung der Konzentration von A, B und C auf. (1P)

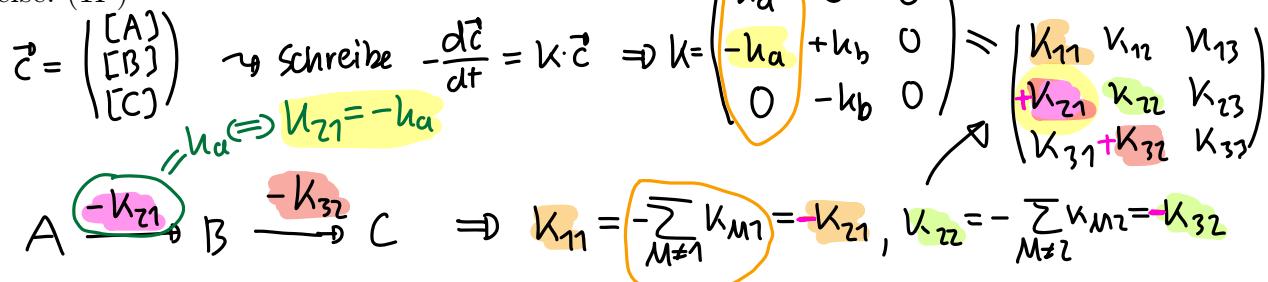
$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_a[\text{A}]$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = +k_a[\text{A}] - k_b[\text{B}]$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_b[\text{B}]$$

Summe = 0

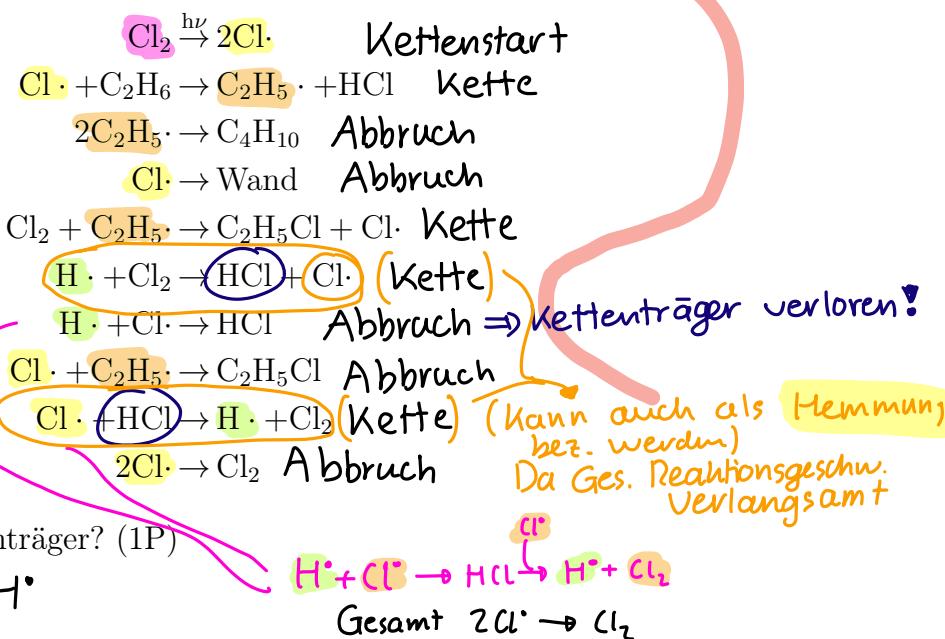
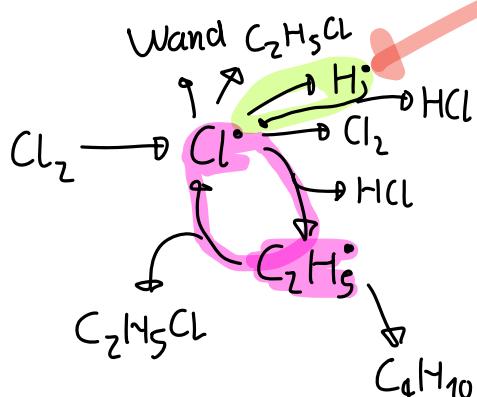
b) Schreiben Sie das in a) erhaltene System von drei Gleichungen in der Matrixschreibweise. (1P)



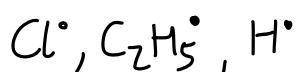
c) Ein Eigenwert der kinetischen Matrix ist gleich 0. Was bedeutet dieser Eigenwert? (1P)

Nach ∞ langer Zeit nur noch C übrig
 \Rightarrow entsp. Eigenvektor $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ zum EW 0.

4. Betrachten sie diese ausgewählte Reaktionsschritte aus der Chlorierung von Ethan:



a) Markieren Sie die Ketenträger? (1P)



b) Markieren Sie die Einleitungs- und Abbruchsreaktionen. (1P)