

PC II Reaktionskinetik (Hippler/Quack)

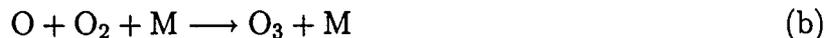
2. Vordiplom Herbst 2002
Mittwoch, 16. Oktober 2002

Chemie der Stickoxide in der Atmosphäre

Stickoxide spielen eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie, insbesondere auch bei der Bildung oder dem Abbau von Ozon. Das Stickstoffmonoxid (NO) kann mit Ozon reagieren und es dabei abbauen:



Durch Reaktion mit Sonnenlicht (Photochemie) kann aus dem Stickstoffdioxid (NO_2) sowohl NO gebildet werden, das dann weiterhin Ozon abbauen kann über Reaktion (a), als auch das Sauerstoffatom O, das über die Reaktion (b) Ozon bilden kann:



Insgesamt liegt daher eine Mischung von Stickoxiden und Ozon in der Atmosphäre vor, die durch Sonnenlicht stark beeinflusst wird.

In dieser Vordiplomaufgabe wollen wir die Kinetik der Photochemie der Stickoxide etwas genauer untersuchen. Man behandelt dabei das Photon γ des Sonnenlichtes wie ein Teilchen, die Absorption von Licht durch ein Molekül A ($\text{A} + \gamma \longrightarrow \dots$) entspricht also in der Kinetik einer "normalen" Reaktion zweier Teilchen ($\text{A} + \text{B} \longrightarrow \dots$).

Durch Absorption eines Photons γ wird NO_2 angeregt:



Wenn das Photon genügend Energie hat (Wellenlänge $\lambda \lesssim 430 \text{ nm}$), kann das angeregte NO_2^* zu Produkten zerfallen:



In Konkurrenz zur Produktbildung kann die Anregung aber auch gelöscht werden, entweder durch Aussendung eines Photons γ' , welches sich von γ unterscheidet (Fluoreszenz, Reaktion (3)), oder durch Stöße (Reaktion (4)):



Wenn das Photon nicht genügend Energie für Reaktion (2) hat ($\lambda \approx 450 - 600 \text{ nm}$), dann spielt Reaktion (5) eventuell eine Rolle für die Produktbildung:



In diesem vereinfachten Schema sind also bei $\lambda \lesssim 430 \text{ nm}$ die Reaktionen (1), (2), (3) und (4) relevant, bei $\lambda \approx 450 - 600 \text{ nm}$ dagegen die Reaktionen (1), (3), (4) und (5). *kein (2)*

Weiterhin gibt es prinzipiell noch die thermische Reaktion



$$c = \lambda \nu \quad E = h \nu$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Aufgaben:

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

1. Schreiben Sie einige Ihnen bekannte Stickstoffoxide nieder.
(1 Punkt, evtl. mehr)
2. Diskutieren Sie, warum die Wellenlänge oder Frequenz des Sonnenlichtes eine Rolle spielt, ob die Reaktion (2) stattfinden kann.
(2 Punkte)
3. Schreiben Sie die Geschwindigkeitsgesetze der Reaktionen (1), (2), (3), (4) und (5) nieder (d.h. die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v_c).
(4 Punkte)
4. Was ist die Molekularität der Reaktionen (1), (2), (3), (4) und (5)? (γ als Teilchen betrachtet, siehe oben)
(3 Punkte)
5. Was ist die Reaktionsordnung der Reaktionen (1), (2) und (4) bezüglich aller dort vorkommenden Teilchen und insgesamt?
(3 Punkte)
6. Geben Sie die Dimension und mögliche Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (1), (2) und (4) an.
(3 Punkte)
7. Reaktion (b) wird in der Regel als „Elementarreaktion“ geschrieben, ist aber eigentlich eine Abkürzung für einen Reaktionsmechanismus mit mehreren Schritten. Wie könnte der detaillierte Mechanismus dieser „Elementarreaktion“ aussehen, und welche Moleküle sind an den einzelnen Schritten beteiligt? Wo liegt der Unterschied zu einer trimolekularen Rekombinationsreaktion von Atomen, z.B. $O + O + M \longrightarrow O_2 + M$?
(4 Punkte)
8. Was ist die Molekularität der Reaktion (b)? Geben Sie eine Klassifizierung der Art der „Elementarreaktion“. Geben Sie das Geschwindigkeitsgesetz (v_c) an. Was ist die Reaktionsordnung der Reaktion (b) bezüglich aller dort vorkommenden Stoffe und insgesamt? Geben sie die Dimension und mögliche Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (b) an!
(3 Punkte)

Wir betrachten nun den Mechanismus der Reaktionen (1), (2), (3) und (4) (Vernachlässigung von (5)):

9. Was ist die Bruttoreaktion für den Mechanismus der Reaktionen (1), (2), (3) und (4)?
(2 Punkte)

10. Geben Sie das Geschwindigkeitsgesetz für die Produktbildung im Mechanismus der Reaktionen (1), (2), (3) und (4) an (d.h. $v_c = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \dots$) und vereinfachen Sie es unter Annahme der Bodensteinschen Quasistationarität für $[\text{NO}_2^*]$. Was ist die effektive Geschwindigkeitskonstante und die effektive Reaktionsordnung nach dieser Hypothese? (4 Punkte)
11. Berechnen Sie den Quotienten zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit der Produktbildung aus Aufgabe 10. und der Geschwindigkeit der Photonenabsorption. Man bezeichnet diesen Quotienten auch als Quantenausbeute für die Bildung von NO. Geben Sie den Ausdruck für die Quantenausbeute für den Mechanismus der Reaktionen (1), (2), (3) und (4) an, und vereinfachen Sie das Ergebnis unter Annahme der Bodensteinschen Quasistationarität für $[\text{NO}_2^*]$ (siehe vorherige Aufgabe). Diskutieren Sie das Ergebnis! (4 Punkte)

Jetzt betrachten wir den Mechanismus der Reaktionen (1), (3), (4) und (5) (Vernachlässigung von (2)).

12. Was ist die Bruttoreaktion für den Mechanismus der Reaktionen (1), (3), (4) und (5)? (2 Punkte)
13. Geben Sie das Geschwindigkeitsgesetz für die Produktbildung im Mechanismus der Reaktionen (1), (3), (4) und (5) an (d.h. $v_c = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \dots$) und vereinfachen Sie es unter Annahme der Bodensteinschen Quasistationarität für $[\text{NO}_2^*]$. Was ist die effektive Geschwindigkeitskonstante und die effektive Reaktionsordnung nach dieser Hypothese? (4 Punkte)
14. Reaktion (6) spielt im Vergleich zu Reaktion (5) bei Zimmertemperatur kaum eine Rolle. Für die bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_6 werden die Arrheniusparameter $E_A = 112.6 \text{ kJmol}^{-1}$ und $A = 3.98 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben. Diskutieren Sie den Unterschied zwischen den Reaktionen (5) und (6) bei Zimmertemperatur! Diskutieren Sie insbesondere die Temperaturabhängigkeiten von Reaktion (5) und (6). (4 Punkte)
15. Berechnen Sie den effektiven thermischen Reaktionsquerschnitt $\langle \sigma_R \rangle$ für die Reaktion (6) bei 600 K (siehe Aufgabe 14) und vergleichen Sie diesen Wert mit den Moleküldimensionen. Diskutieren Sie Ihr Ergebnis! (3 Punkte)

16. In thermodynamischen Tabellen findet man die Werte ($f = \text{formation}$ ", alles in kJmol^{-1})

	$\Delta_f H^0$ (300 K)	$\Delta_f H^0$ (600 K)	$\Delta_f G^0$ (300 K)	$\Delta_f G^0$ (600 K)
NO	90.292	90.366	86.577	82.822
NO ₂	33.083	31.959	51.371	70.230

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten K_p und K_c bei 300 K und 600 K und diskutieren Sie, in welche Richtung die Reaktionen (6) und ihre Rückreaktion (-6)



bevorzugt ablaufen. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante $k_{(-6)}$ für die Oxidation von NO bei 300 K und 600 K und diskutieren Sie mögliche weitere Mechanismen für die Oxidation von NO durch O₂ (bei Abwesenheit von O₃).

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