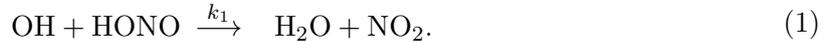


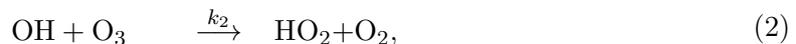
Kinetik der Gasphasenreaktion von OH mit salpetriger Säure (HONO)

Salpetrige Säure HONO ist ein bedeutsames Spurengas in der Atmosphäre, das in der Nacht durch heterogene Reaktionen von NO_2 mit H_2O entsteht, während es tagsüber durch UV-Photolyse zu $\text{OH} + \text{NO}$ abgebaut wird, wobei es als Quelle für OH-Radikale dient.

In einer kinetischen Untersuchung wurde die Reaktion von OH-Radikalen mit HONO untersucht



Hierbei wurden OH-Radikale durch "modulierte Photolyse" (ähnlich zur Blitzlichtphotolyse) bei 253.7 nm aus O_3 erzeugt (hierbei entsteht zunächst $\text{O}(^1\text{D})$, das mit H_2O zu 2 OH-Radikalen reagiert). Die Reaktionsmischung enthält also neben HONO auch O_3 und H_2O sowie NO (aus der Photolyse von HONO) und NO_2 (aus dem Abbau von HONO) und Argon (M) im Überschuss. Die folgenden Reaktionen sind daher für den zu betrachtenden Mechanismus noch wichtig



Gemessen wird die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} erster Ordnung für das Verschwinden von OH (nachdem die photolytische Erzeugung von OH abgeschlossen ist).

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_{\text{eff}} [\text{OH}] \quad (5)$$

In den folgenden Aufgaben sollen diverse Aspekte dieses Reaktionssystems untersucht werden. Bearbeiten 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 erzielen.

1. Skizzieren Sie ein mögliches blitzlichtphotolytisches Experiment und diskutieren Sie mehrere Möglichkeiten zur Messung der zeitabhängigen Konzentration von OH-Radikalen. (2 Punkte)
2. Salpetrige Säure der Bruttoformel HNO_2 kann in mehreren tautomeren Formen und Konformeren vorkommen. Skizzieren Sie die Strukturen. (2 Punkte)
3. Wie gross dürfte die Dissoziationsenthalpie für $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$ höchstens sein, damit die Strahlung bei 253.7 nm das Molekül dissoziieren kann? (2 Punkte)
4. Schreiben Sie die Geschwindigkeitsgesetze der Elementarreaktionen (1), (2), (3), (4) nieder (d.h. die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v_c). (2 Punkte)
5. Was ist die Molekularität der Reaktionen (1), (2), (3), (4) sowie der Rückreaktion (-3) zu (3)



(Vorsicht, eventuell genauer diskutieren)

(2 Punkte)

6. Was ist die Reaktionsordnung der Reaktionen (1), (2), (3), (4) und (-3) bezüglich aller in den jeweiligen Gleichungen vorkommenden Stoffe sowie total?
(Vorsicht, siehe auch Aufgabe 5.)
(2 Punkte)
7. Geben sie die Dimensionen und mögliche Einheiten von k_1 , k_2 , k_3 und k_4 an.
(2 Punkte)
8. Die Geschwindigkeitskonstanten k_2 , k_3 und k_4 wurden in separaten Experimenten bestimmt und dürfen als bekannt angenommen werden. Geben Sie einen Ausdruck an, aus dem k_1 mit diesen Daten und dem gemessenen Wert für k_{eff} bei bekannten Konzentrationen von O_3 , NO , HONO , NO_2 und Ar bestimmt werden kann (allgemeine Formel angeben, ohne Zahlenwerte).
(3 Punkte)
9. Berechnen Sie den effektiven mittleren thermischen Reaktionsquerschnitt $\langle\sigma_{\text{R}}\rangle$ für die Reaktion (1) bei 342.5 K ($k_1 = 5.83 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$) und vergleichen Sie diesen Wert mit den Moleküldimensionen (Zahlenwerte, Einheiten, Diskussion!).
(3 Punkte)
10. Eine Möglichkeit zur Messung der OH-Konzentration besteht in der UV-Absorptionsspektroskopie bei 308.26 nm. Der gemessene UV-Absorptionsquerschnitt σ_{UV} beträgt hierfür $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.
- a) Wieviel Prozent eines UV-Lichtstrahls werden mit diesen Daten absorbiert, wenn $[\text{OH}] = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ und die Weglänge der Absorption im Experiment 10 cm beträgt?
- b) Wie lang müsste die Absorptionslänge in der Erdatmosphäre sein, wenn man einen hierfür typischen Wert $[\text{OH}] = 10^6 \text{ cm}^{-3}$ annimmt und eine Absorption von 0.1 Prozent des Lichtstrahls haben will?
- (3 Punkte)
11. Berechnen Sie die Halbwertszeit $t_{1/2}$ von HONO in der Atmosphäre bei Tageslicht (mit $[\text{OH}] = 10^6 \text{ cm}^{-3}$, was effektiv photolytisch erzeugt und konstant sei) bei 278 K ($k_1 = 4.51 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$), wenn die Reaktion (1) die einzige Abbaureaktion ist. (Anmerkung: In Wahrheit ist bei Tageslicht der photolytische Abbau von HONO wichtig.)
(2 Punkte)
12. Betrachten Sie eine Reaktionsmischung von HONO, NO, NO_2 , O_3 und Ar unter der Annahme, dass OH-Radikale durch Photolyse von HONO nach der Reaktion (6) und durch Umkehr von Reaktion (3) entstehen.



Berechnen Sie die quasistationäre Konzentration von OH-Radikalen (allgemeine Formel herleiten)
(4 Punkte)

13. Die für Reaktion (1) experimentell bestimmten Arrheniusparameter sind $E_{A,1} = 3.2 \text{ kJmol}^{-1}$, und $A_1 = 1.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

Für die analoge Reaktion von Salpetersäure mit OH



findet man die Arrheniusparameter $E_{A,7} = -6.5 \text{ kJmol}^{-1}$, $A_7 = 7.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Diskutieren Sie diese Ergebnisse.

Was sagen die Arrheniusparameter der beiden Reaktionen (1) und (7) über mögliche Übergangszustände wirklich elementarer bimolekularer Reaktionen (1) und (7) oder eventueller Reaktionssequenzen mit Zwischenstufen (z.B. $\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{NO}_4^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$) aus?

Zeichnen Sie Strukturen möglicher Zwischenzustände (H_2NO_4 und H_2NO_3).

Welche Abhängigkeit vom Zusatzgasdruck ($[\text{Ar}]$ oder $[\text{N}_2]$) erwartet man für die direkten bimolekularen Reaktionen (1) und (7) und die entsprechenden Reaktionen mit Zwischenkomplex?

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

Im Weiteren betrachten wir die Kinetik der Isotop-Isomerisierung von Ozon. Die Gleichgewichtsstruktur des Grundzustandes von Ozon ist die eines gleichschenkligen Dreiecks mit einem Öffnungswinkel von 117° und einer Bindungslänge von 1.28 \AA . Es gibt dementsprechend zwei spektroskopisch unterscheidbare Isotopomere für den Fall, dass eines der drei Sauerstoffatome als das Isotop ^{18}O gegeben ist.

14. Geben Sie die beiden unterscheidbaren Isotopomere an und argumentieren Sie wie diese spektroskopisch unterschieden werden können.

(2 Punkte)

15. Für ein nicht-lineares dreiatomiges Molekül gibt es drei Schwingungsfreiheitsgrade. Nehmen Sie an, dass diese die Knickschwingung, die symmetrische Streckschwingung und die asymmetrische Streckschwingung sind. Die Reaktionskoordinate der Isomerisierung sei gegeben als die der Knickschwingung. Leiten Sie eine Beziehung für die Berechnung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten für die effektiv unimolekulare Isomerisierung des asymmetrischen ins symmetrische Isomer her. Benutzen Sie die harmonische Näherung und die nachfolgenden Werte.

Für das asymmetrische Isomer seien folgende Vibrationswellenzahlen gegeben: $\tilde{\nu}_{\text{knick}} = 700 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{symm}} \approx \tilde{\nu}_{\text{asymm}} = 1060 \text{ cm}^{-1}$. Die Rotationskonstanten seien: $A = 3.5 \text{ cm}^{-1}$ und $B \approx C = 0.42 \text{ cm}^{-1}$. Der Übergangszustand liege 80 kJ mol^{-1} über dem Vibrationsgrundzustand. Nehmen Sie der Einfachheit halber an, dass die Vibrationswellenzahlen der Streckschwingungen sowie die Rotationskonstanten im Übergangszustand identisch sind zu denen des asymmetrischen Isomers.

(4 Punkte)

16. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante für $120 \text{ }^\circ\text{C}$ und $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

(2 Punkte)

17. Die Werte der spektroskopischen Konstanten des symmetrischen Isomers sind, bis auf eine Reduktion der Nullpunktsenergie von etwa 15 cm^{-1} , näherungsweise als identisch anzunehmen. Berechnen Sie das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen für $120 \text{ }^\circ\text{C}$ und $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

(4 Punkte)

18. Die oben berechnete Isomerisierung konkurriert mit der unimolekularen Dissoziation von Ozon. Die Halbwertszeit der Dissoziation von Ozon in Luft für 120 °C und 250 °C ist jeweils 1.5 Stunden und 1.5 Sekunden. Argumentieren Sie, ob und wie ein Experiment durchgeführt werden könnte um trotzdem die berechneten Werte für die Isomerisierung zu überprüfen.
(2 Punkte)