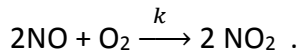


Besprechung am 24.05.2019

## Übungsblatt 5

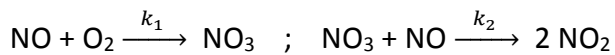
### 1) Gasphasenreaktion von Stickstoffmonoxid

Betrachten Sie die Gasphasenreaktion von Stickstoffmonoxid

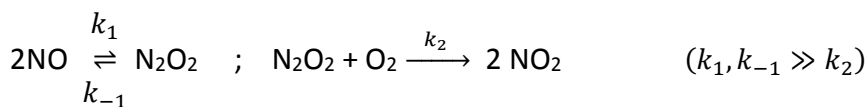


Vor der experimentellen Untersuchung der Gasphasenreaktion wurden zwei Vorschläge für mögliche Reaktionsmechanismen gemacht.

**Vorschlag 1:** Folgereaktionen mit quasistationärem Zwischenprodukt  $\text{NO}_3$



**Vorschlag 2:** Reaktionssystem mit sich schnell einstellendem, vorgelagertem Gleichgewicht



- Experimentell wurde für die  $\text{NO}_2$ -Bildung ein Geschwindigkeitsgesetz 3. Gesamtordnung gefunden, das 2. Ordnung bezüglich der  $\text{NO}$ - und 1. Ordnung bezüglich der  $\text{O}_2$ -Konzentration ist. Welcher Vorschlag ist mit den experimentellen Resultaten konsistent?
- In Untersuchungen wurde beobachtet, dass  $k$  mit steigender Temperatur abnimmt. Was können sie über die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion aussagen? Lässt sich diese Beobachtung mit dem Reaktionsmechanismus erklären?

### 2) Kinetischer Isotopeneffekt

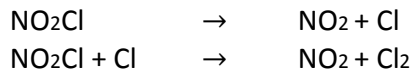
Als Maß für den primären kinetischen Isotopeneffekt wird das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{leicht}}/k_{\text{schwer}}$  angegeben.

- Skizzieren Sie das Schema zur Auftragung der Energie gegen die Reaktionskoordinate, welches den kinetischen Isotopeneffekt graphisch darstellt. Zeichnen Sie  $E_{A,\text{schwer}}$ ,  $E_{A,\text{leicht}}$ ,  $E_{0,\text{schwer}}$  und  $E_{0,\text{leicht}}$  ein.
- Welches Isotopenpaar weist den größeren Isotopeneffekt auf:  $^{12}\text{C}$ - $^{32}\text{S}$  und  $^{12}\text{C}$ - $^{34}\text{S}$  oder  $^{12}\text{C}$ - $^{14}\text{N}$  und  $^{12}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$ ? Zeigen Sie dies anhand einer kurzen Rechnung. Gehen Sie davon aus, dass dieselbe Temperatur und Federkonstante vorliegt.

*Besprechung am 24.05.2019*

### 3) Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus

Für die Zersetzung von  $\text{NO}_2\text{Cl}$  gilt folgender Mechanismus:



Allerdings läuft dieser nur nach einem vorgelagerten Gleichgewicht gemäß des Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus ab.

- a) Auf welcher Annahme basiert der Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus? Formulieren Sie zunächst das vollständige Reaktionsschema unter Beachtung dieser Tatsache.
- b) Welche Ordnung bezüglich  $\text{NO}_2\text{Cl}$  ergibt sich bei niedrigem bzw. hohem Druck? Gehen Sie davon aus, dass Cl nur in verschwinden kleinen und zeitlich stationären Mengen vorhanden ist.