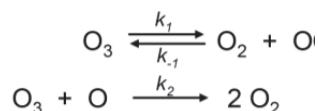


## Übungsblatt 4 (zu bearbeiten bis 10.05.2013)

### Aufgabe 15: Zersetzung von Ozon

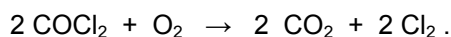
Betrachten Sie den unten gezeigten Mechanismus für die Zersetzung von Ozon.

- Leiten Sie den Ausdruck für die Geschwindigkeit des Ozonabbaus,  $-d[O_3]/dt$ , ab.
- Unter welchen Bedingungen ist dieses Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung in Bezug auf  $O_3$ ?



### Aufgabe 16: Photochemische Kettenreaktion

Die photochemische Oxidation von Phosgen  $COCl_2$  verläuft gemäß der stöchiometrischen Gleichung:



Für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde empirisch die Ratengleichung

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{k \cdot I_0 \cdot [COCl_2]}{1 + \frac{[Cl_2]}{[O_2]} \cdot k'}$$

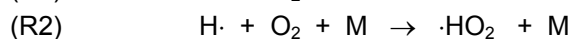
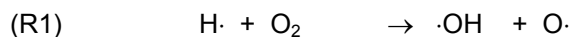
gefunden, wobei  $I_0$  die Lichtintensität ist. Die Reaktion wird demnach durch Chlor ( $Cl_2$ ) inhibiert. Die Quantenausbeute betrug  $\varphi = 2$ , d.h., je absorbiertem Lichtquant werden zwei Phosgen-Moleküle umgesetzt. Unter der Annahme, dass die Radikale  $\cdot ClO$  und  $\cdot COCl$  als Zwischenprodukte auftreten, soll ein Schema für den Reaktionsmechanismus aufgestellt werden, das mit der angegebenen Ratengleichung im Einklang ist.

### Aufgabe 17: Explosionsreaktionen I

Skizzieren Sie die Explosionsgrenzen eines stöchiometrischen  $H_2/O_2$ -Gemisches schematisch in einem p-T-Diagramm. Diskutieren Sie den Wechsel der relevanten Mechanismen an den Explosionsgrenzen.

### Aufgabe 18: Explosionsreaktionen II

Die Konkurrenz der beiden Reaktionen:



ist von zentraler Bedeutung in der Knallgasreaktion, weil erstere eine Verzweigungs-, letztere dagegen eine Terminierungs(Abbruch)-Reaktion ist, zumindest in der Nähe der zweiten Explosionsgrenze. Die Geschwindigkeiten der Reaktionen R1 und R2 werden gleich groß, wenn die Konzentration an Stoßpartnern  $[M] = k_1 / k_2$  beträgt. Dieser Wert für  $[M]$  gibt in erster Näherung die zweite Explosionsgrenze wieder. Fertigen Sie eine graphische Auftragung von  $\ln [M]$  vs T für den Temperaturbereich zwischen 650 und 800 K an! Verwenden Sie dazu die folgenden Angaben für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten:

$$R1 \quad k_1 = 3.8 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-70 \frac{kJ}{mol} / RT) \text{ [cm}^3 / (\text{Molekül} \cdot \text{s})]$$

$$R2 \quad k_2 = 5.8 \cdot 10^{-30} T^{-1} \text{ [cm}^6 / (\text{Molekül}^2 \cdot \text{s})] \quad (T \text{ in Kelvin})$$

Geben Sie an, bei welchem Druck die zweite Explosionsgrenze nach dieser Überlegung erreicht sein sollte, wenn die Temperatur 700 K beträgt. Nehmen Sie dabei an, dass praktisch jedes Gasmolekül oder -atom als Stoßpartner M zur Verfügung steht.