

Notiz zur Strömungskinetik

Photolyse-Modell

Von

EMIL ABEL

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

HERMANN SCHMID

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule
in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

In Verfolg der Untersuchungen des einen von uns zur Strömungskinetik¹ wurden wir gelegentlich zur Frage nach der Kinetik eines hiehergehörigen besonderen Falles geführt: der Kinetik der Umsetzung zwischen einer strömenden und einer ruhenden Komponente. Reaktionen zwischen einem eine Lösung überstreichenden Gase und einem Lösungsbestandteil böten hiefür ein Beispiel — dauerndes Lösungsgleichgewicht zwischen beiden Phasen vorausgesetzt². Im Hinblick auf den Umstand, daß in solcher Wirkungsweise eine Art Modell für photochemische Umsetzungen gelegen erscheint, seien drei Einzelfälle kurz besprochen.

1. Die (als „vollständig“ vorausgesetzte) Brutto- sowie Netto-Reaktion sei



wo die Indizes s und r die Zuordnung zu „Strömung“ und „Ruhe“ bedeuten; k sei ihr Geschwindigkeitskoeffizient. Ist I_x die „Intensität“ der Strömung, d. i. die durch die Flächeneinheit, in der Richtung x senkrecht zur Fläche, an der Stelle x innerhalb der Zeiteinheit hindurchtretende Molzahl, und g ihre Geschwindigkeit, dann ist

$$-dI_x = \frac{k}{g} I_x [M_r] dx,$$

¹ H. SCHMID, Z. physikal. Chem. (A) 141, 1929, S. 41; 148, 1930, S. 321; Z. Elektrochem. 36, 1930, S. 769.

² Konzentrationsausgleich durch Diffusion sei ausgeschaltet.

und die Geschwindigkeit v_x an der Stelle x

$$v_x = \frac{k}{g} [M_r] I_x = \frac{k}{g} [M_r] I_0 e^{-\frac{k}{g} [M_r] x},$$

wenn I_0 die Strömungsintensität an der Eintrittsstelle ($x = 0$) ist, wobei $[M_r]$ — etwa als Bodenkörper oder im Überschuß vorhanden — als x -unabhängig vorausgesetzt sei. Gemessen werden Durchschnittsgeschwindigkeiten; ist \bar{v} eine solche (pro Volumeinheit) im Raume zwischen $x = 0$ und $x = l$, so ergibt sich:

$$\bar{v} = \frac{1}{l} \int_0^l v_x dx = \frac{1}{l} I_0 (1 - e^{-\lambda}),$$

wo

$$\lambda = \frac{k}{g} [M_r] l;$$

ihr (relativer) Temperaturkoeffizient beträgt:

$$\frac{d \ln \bar{v}}{dt} = \frac{\frac{d\lambda}{dt}}{e^\lambda - 1} = \frac{d \ln k}{dt} \frac{\lambda}{e^\lambda - 1}.$$

Man erkennt, daß der Temperaturkoeffizient der „strömenden“ Reaktion kleiner ist als der der „ruhenden“; er liegt zwischen letzterem ($\lambda \ll 1$) und Null ($\lambda \gg 1$), in welchem letzterem Falle praktisch vollkommener Aufbrauch der strömenden Komponente innerhalb der durchströmten Strecke l vorliegt.

2. Schaltet sich zwischen $M_s + M_r$ und dem Reaktionsprodukt eine labile Zwischenverbindung $M_s M_r$ ein, aus der sich das Reaktionsprodukt bildet (Geschwindigkeitskoeffizient k_a), so stellt sich an jeder Stelle x — theoretisch wohl erst nach unendlich langer, praktisch aber nach verschwindend kurzer Zeit³ — jener Zustand ein, für den der eine⁴ von uns die Bezeichnung „quasistationär“ (st) vorgeschlagen hat:

$$\frac{k}{g} [M_r] I_x = k_a ([M_s M_r]_{st})_x (= v_x),$$

und der notwendig zu der gleichen Querschnitts- und Durchschnittsgeschwindigkeit führt wie ad 1.

3. Gabelt sich die Reaktion in der Zwischenverbindung in zwei (in bezug auf letztere monomolare) Parallelwege (a) und (b)

³ Vgl. S. 3, Anmerk. 6.

⁴ E. ABEL, Z. physikal. Chem. 136, 1928, S. 161.

mit den (restlichen) Geschwindigkeitsansätzen $k_a \varphi_a$ und $k_b \varphi_b$ ⁵, dann folgt aus der Stationaritätsbedingung⁶

$$\frac{k}{g} [M_r] I_0 e^{-\frac{k}{g} [M_r] x} = ([M_s M_r]_{st})_x (k_a \varphi_a + k_b \varphi_b)$$

für die Durchschnittsgeschwindigkeit $(\bar{v})_a$ in der Richtung a :

$$(\bar{v})_a = \frac{1}{l} k_a \varphi_a \int_0^l ([M_s M_r]_{st})_x dx = \frac{1}{l} I_0 \frac{k_a \varphi_a}{k_a \varphi_a + k_b \varphi_b} (1 - e^{-\lambda});$$

zu dem ad 1 diskutierten Temperaturkoeffizienten tritt dann noch der (relative) Temperaturkoeffizient der „ α -Ausbeute“ $\frac{k_a \varphi_a}{k_a \varphi_a + k_b \varphi_b}$ hinzu, der positiv oder negativ sein kann und von Null um so verschiedener ist, je größer das Verhältnis $\frac{k_b \varphi_b}{k_a \varphi_a}$ gegenüber 1 ist, und je größer dessen Temperaturkoeffizient ist, d. h. je verschiedener im allgemeinen die Temperaturkoeffizienten von k_a und k_b sind. Man erkennt, daß diesfalls auch bei vollkommenem Aufbrauche der strömenden Komponente (Verschwinden der e -Potenz) die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen temperaturabhängig sein wird.

Wir haben diese Sonderfälle aus dem Gebiete der Strömungskinetik hier herausgegriffen, weil solche Reaktionsanordnung offenbar ein *Modell für Photolyse* zu geben vermag. Dann ist $g = c$ (Lichtgeschwindigkeit), I die Strahlungsintensität, k die Zahl der angeregten Mole, die von der Strahlung der Intensität 1

⁵ φ trage der Gegenwart eventuell weiterer, mit $M_s M_r$ reagierender, die Gabelung veranlassender Molekülgattungen Rechnung; ihre Konzentrationen seien wieder (praktisch) x -unabhängig.

⁶ Die Zeitdauer x_p^t die bis zur Erreichung von 100 $p_x\%$ der (quasi-)stationären Konzentration erforderlich ist, ergibt sich an Hand der Differentialgleichung $\frac{d(M_s M_r)_x}{dt} = \frac{k}{g} [M_r] I_x - (k_a \varphi_a + k_b \varphi_b) [M_s M_r]_x$ praktisch

zu $x_p^t = \frac{1}{k_a \varphi_a + k_b \varphi_b} \ln \frac{1}{1 - p_x}$, der bis dahin vollzogene Umsatz in der

Richtung a beträgt $\int_0^{x_p^t} (v_a)_x dt = \frac{k}{g} [M_r] I_x \frac{k_a \varphi_a}{(k_a \varphi_a + k_b \varphi_b)^2} \left(\ln \frac{1}{1 - p_x} - p_x \right)$.

Je größer $k_a \varphi_a + k_b \varphi_b$, desto kleiner die Zeitdauer bis zur hinreichend nahen Erreichung des (quasi-)stationären Konzentrationsniveaus und desto geringfügiger der dieser Einstellungszeit entsprechende Umsatz.

innerhalb der Zeiteinheit in c Volumeinheiten durchstrahlten Raumes aus M_r der Konzentration 1 gebildet wird, und die Strömungsgleichung ad 1 ist nichts anderes als das BEER^{SCHE} Absorptionsgesetz⁷, indem sich der Absorptionskoeffizient

$$\alpha = \frac{k^s}{c}$$

als der durch die Lichtgeschwindigkeit dividierte Koeffizient der Umsetzungsgeschwindigkeit zwischen Strahlung und der absorbierenden Molekülart darstellt. Die Rolle der Zwischenverbindung übernimmt (im weitesten Sinne) das angeregte Molekül. Fall 2 illustriert die Gültigkeit des Äquivalenzgesetzes (k temperaturunabhängig), Fall 3 (Parallelschaltung infolge Desaktivierung) den Bestand einer vom Verhältnis $\frac{k_b \varphi_b}{k_a \varphi_a}$ abhängigen „Quantenausbeute“, deren Temperaturabhängigkeit (vgl. ad 3) in dem Temperaturkoeffizienten der photochemischen Reaktion zum Ausdruck kommt.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Einige Sonderfälle aus dem Gebiete der Strömungskinetik werden hervorgehoben. Sie bieten sich dar als Photolyse-Modelle. Das BEER^{SCHE} Absorptionsgesetz wird kinetisch interpretiert.

⁷ Das Maß der Berechtigung, in das BEER^{SCHE} Absorptionsgesetz *Konzentrationen* einzusetzen, deckt sich wohl mit dem Maße der Berechtigung, mit der im allgemeinen in kinetischen Gleichungen mit Konzentrationen gerechnet werden darf; dieses Maß ist bekanntlich ein nicht gar weites (Rolle der Aktivität).

⁸ So ist z. B. für die Reaktion $J_3' + E = J_3'^*$, bzw. $= 2J + J'$ ($KJ = 0.248 n$; $\lim [J_3'] = 0$) bei $\lambda = 3660 \text{ \AA}$ ($\alpha = 1.2 \cdot 10^4$; CHR. WINTHER, Z. physikal. Chem. 108, 1924, S. 236) $k = 2.3 \cdot \alpha c = 8.3 \cdot 10^{14} \text{ Mole}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ sec}^{-1}$ (α , wie üblich, in $[\text{Mole}^{-1} \text{ dm}^3] \text{ cm}^{-1}$ [Briggscher Log.], c in cm sec^{-1} , E in Einstein $\text{dm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$).