

Chemilumineszenz von Stickstoff

Theorie

Die potentielle Energie eines Systems aus mehreren Teilchen hängt von den Abständen der einzelnen Teilchen zueinander ab, sie kann durch sogenannte Potentialhyperflächen dargestellt werden. Durch eine Reaktion zwischen den Teilchen kann ein angeregter Zustand entstehen, der unter Aussendung von Strahlung in den Grundzustand übergeht. Durch Messung dieser Chemilumineszenz, die z.B. bei Rekombinationsreaktionen in der Gasphase auftritt, kann die relative Lage von Potentialhyperflächen zueinander an einem konkreten Punkt bestimmt werden.

Die Rekombination von in der Gasphase durch Mikrowellenstrahlung erzeugtem atomarem Stickstoff verläuft nach folgendem Schema, wobei molekularer Stickstoff als Stoßpartner zur Energieübertragung fungiert:



Der entstandene angeregte molekulare Stickstoff geht wahrscheinlich durch einen Stoßprozess in einen niedrigeren angeregten Zustand über, aus dem heraus als Folgereaktion die Chemilumineszenz erfolgt:



Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist die Rekombination (1), die Lumineszenz erfolgt im gelb-grünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums (520-600 nm).

Für die Abnahme der Stickstoffatomkonzentration c_N kann folgender Ansatz gemacht werden:

$$-\frac{1}{2} \frac{dc_N}{dt} = k_1 \cdot c_N^2 \cdot c_{\text{N}_2} . \quad (4)$$

Da der molekulare Stickstoff im Überschuss vorliegt, kann seine Konzentration in die Ratenkonstante einbezogen werden:

$$-\frac{dc_N}{dt} = k \cdot c_N^2; \quad k = 2 \cdot k_1 \cdot c_{\text{N}_2} . \quad (5)$$

Für die Lumineszenzintensität, der pro Zeit und Volumen emittierten Strahlungsenergie, gilt die Proportionalität zur Konzentration der erzeugten Stickstoffatome:

$$I \sim c_N^2 . \quad (6)$$

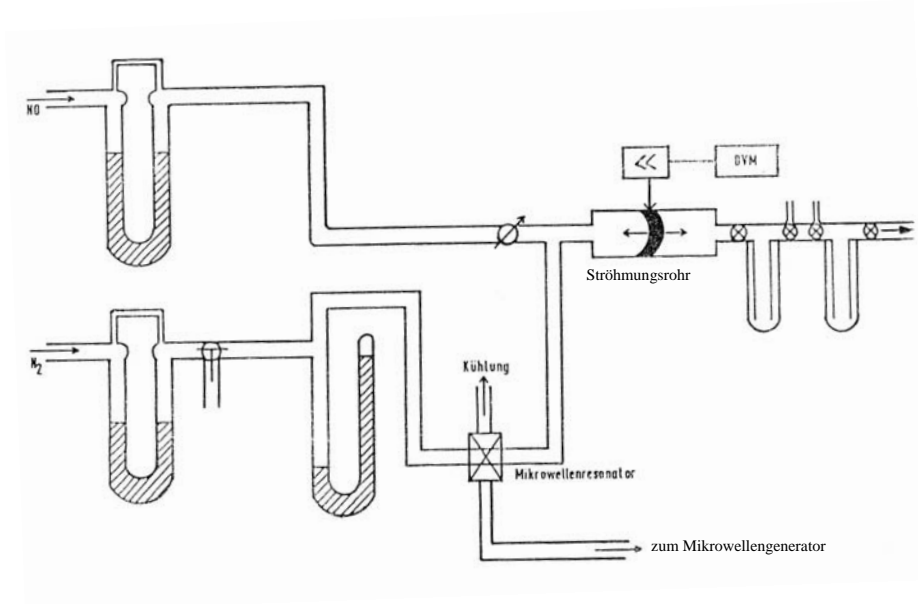
Nach Integration von (5) und Einsetzen von (6) folgt:

$$\sqrt{\frac{1}{I}} = \frac{k \cdot c_{\text{N}(0)}}{\sqrt{I(0)}} \cdot t + \sqrt{\frac{1}{I(0)}} . \quad (7)$$

Bei der Auftragung von $\sqrt{1/I}$ gegen die Zeit t entsteht eine Gerade, aus deren Steigung m nach (7) und (5) die Ratenkonstante k_1 bestimmen kann. Die Konzentration der Stickstoffmoleküle ist nach dem idealen Gasgesetz aus dem Gesamtdruck zugänglich, und die Konzentration der Stickstoffatome kann durch eine Titration mit NO ermittelt werden: Ist das zur Titration hinzugegebene NO im Unterschuss vorhanden, so entsteht aus atomarem Stickstoff und NO molekularer Stickstoff und atomarer Sauerstoff, der seinerseits mit atomarem Stickstoff zu NO reagiert, dessen entstehender angeregter Zustand durch blaue Lumineszenz in den Grundzustand übergeht. Bei NO-Überschuss reagiert das zugesetzte NO auch mit dem entstehenden atomaren Sauerstoff zu angeregtem Stickstoffdioxid, welches durch grüne Lumineszenz in den Grundzustand übergeht.

Versuch

In der unten skizzierten Apparatur wurde für drei verschiedene Stickstoffdrücke ein ortsabhängiges Intensitätsprofil der Chemilumineszenz von Stickstoff längs des Strömungsrohres erstellt. Die Stickstoffatome wurden durch Mikrowellenstrahlung jeweils konstanter Leistung (ca. 90 W) erzeugt, die Intensitätsmessung mittels verschiebbarer Photodioden durchgeführt.



Durch eine Orts-Zeit-Transformation wurde aus dem ortsabhängigen ein zeitabhängiges Intensitätsprofil errechnet. Dazu wurde der jeweilige Volumenstrom Φ des Gases im Rohr mittels Barometer (I und II) und Eichkurve bestimmt; für die Umrechnung gilt:

$$t = \frac{x}{v} = x \left(\frac{\Phi_{N_2} + \Phi_{NO}}{A_{\text{Strömungsrohr}}} \right)^{-1} \quad (8)$$

Durch Auftragung gemäß (7) kann die Ratenkonstante ermittelt werden, diese nimmt bei steigendem Stickstoffstrom ab. Alle relevanten Daten und Diagramme befinden sich im Anhang.

Werte der 1. Messung

Systemdruck: $p_{\text{System}} = 28 \text{ torr}$, entspricht $3733,03 \text{ Pa}$

N_2 -Strom: $\Phi_{\text{N}_2} = 73,5 \text{ mL/s}$

NO -Strom: $\Phi_{\text{NO}} = 0,4 \text{ mL/s}$

$\frac{x}{\text{cm}}$	$\frac{I}{\text{Skt}}$	$\frac{1}{\sqrt{I}}$	$\frac{t}{\text{s}}$
1	876	0,0338	0,0677
5	679	0,0384	0,3383
10	416	0,0490	0,6766
15	259	0,0621	1,0149
20	172	0,0762	1,3532
25	118	0,0921	1,6915
30	81	0,1111	2,0298
35	59	0,1302	2,3681

$$c_{\text{N}_2} = \frac{p_{\text{System}}}{R \cdot T} = \frac{3733,03 \cdot \text{Pa}}{8,3145 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 296,15 \cdot \text{K}} = 1,5161 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$p_{\text{NO}} = \frac{\Phi_{\text{NO}} \cdot p_{\text{System}}}{\Phi_{\text{NO}} + \Phi_{\text{N}_2}} = \frac{0,4 \cdot \text{mL} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 3733,03 \cdot \text{Pa}}{0,4 \cdot \text{mL} \cdot \text{s}^{-1} + 73,5 \cdot \text{mL} \cdot \text{s}^{-1}} = 20,2058 \text{ Pa}$$

$$c_{\text{N}^0} = c_{\text{NO}} = \frac{p_{\text{NO}}}{R \cdot T} = \frac{20,2058 \cdot \text{Pa}}{8,3145 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 296,15 \cdot \text{K}} = 8,21 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$k_1 = \frac{\sqrt{I_0} \cdot m}{2 \cdot c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{N}^0}} = \frac{42,4448 \cdot 42,39 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{2 \cdot 1,5161 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 8,21 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 7,23 \cdot 10^7 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Werte der 2. Messung

Systemdruck: $p_{\text{System}} = 33 \text{ torr}$, entspricht $4399,94 \text{ Pa}$

N_2 -Strom: $\Phi_{\text{N}_2} = 78 \text{ mL/s}$

NO -Strom: $\Phi_{\text{NO}} = 0,65 \text{ mL/s}$

$\frac{x}{\text{cm}}$	$\frac{I}{\text{Skt}}$	$\frac{1}{\sqrt{I}}$	$\frac{t}{\text{s}}$
1	917	0,0330	0,0636
5	735	0,0369	0,3179
10	469	0,0462	0,6357
15	302	0,0575	0,9536
20	202	0,0704	1,2715
25	139	0,0848	1,5893
30	99	0,1005	1,9072
35	74	0,1162	2,2250

$$c_{\text{N}_2} = \frac{p_{\text{System}}}{R \cdot T} = \frac{4399,94 \cdot \text{Pa}}{8,3145 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 296,15 \cdot \text{K}} = 1,7869 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$p_{\text{NO}} = \frac{\Phi_{\text{NO}} \cdot p_{\text{System}}}{\Phi_{\text{NO}} + \Phi_{\text{N}_2}} = \frac{0,65 \cdot \text{mL} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 4399,94 \cdot \text{Pa}}{0,65 \cdot \text{mL} \cdot \text{s}^{-1} + 78 \cdot \text{mL} \cdot \text{s}^{-1}} = 36,3631 \text{ Pa}$$

$$c_{\text{N}^0} = c_{\text{NO}} = \frac{p_{\text{NO}}}{R \cdot T} = \frac{36,3631 \cdot \text{Pa}}{8,3145 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 296,15 \cdot \text{K}} = 14,77 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$k_1 = \frac{\sqrt{I_0} \cdot m}{2 \cdot c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{N}^0}} = \frac{41,3907 \cdot 39,29 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{2 \cdot 1,7869 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 14,77 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 3,08 \cdot 10^7 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Werte der 3. Messung

Systemdruck: $p_{\text{System}} = 38 \text{ torr}$, entspricht $5066,25 \text{ Pa}$

N_2 -Strom: $\Phi_{\text{N}_2} = 84,5 \text{ mL/s}$

NO -Strom: $\Phi_{\text{NO}} = 0,8 \text{ mL/s}$

$\frac{x}{\text{cm}}$	$\frac{I}{\text{Skt}}$	$\frac{1}{\sqrt{I}}$	$\frac{t}{\text{s}}$
1	798	0,0354	0,0586
5	620	0,0402	0,2931
10	399	0,0501	0,5862
15	260	0,0620	0,8792
20	173	0,0760	1,1723
25	121	0,0909	1,4654
30	87	0,1072	1,7585
35	65	0,1240	2,0516

$$c_{\text{N}_2} = \frac{p_{\text{System}}}{R \cdot T} = \frac{5066,25 \cdot \text{Pa}}{8,3145 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 296,15 \cdot \text{K}} = 2,0575 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$p_{\text{NO}} = \frac{\Phi_{\text{NO}} \cdot p_{\text{System}}}{\Phi_{\text{NO}} + \Phi_{\text{N}_2}} = \frac{0,8 \cdot \text{mL} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 5066,25 \cdot \text{Pa}}{0,8 \cdot \text{mL} \cdot \text{s}^{-1} + 84,5 \cdot \text{mL} \cdot \text{s}^{-1}} = 47,5147 \text{ Pa}$$

$$c_{\text{N}^0} = c_{\text{NO}} = \frac{p_{\text{NO}}}{R \cdot T} = \frac{47,5147 \cdot \text{Pa}}{8,3145 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 296,15 \cdot \text{K}} = 19,30 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$k_1 = \frac{\sqrt{I_0} \cdot m}{2 \cdot c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{N}^0}} = \frac{37,6932 \cdot 45,19 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{2 \cdot 2,0575 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 19,30 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 2,14 \cdot 10^7 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$