Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Kinetik

Musterlösung	**Blatt 5**	WS 2012/13

1.)

Kettenreaktion:

$$\text{Start:}\quad A \xrightarrow{k_1} R$$
$$\text{Kette:}\quad B + R \xrightarrow{k_2} C + R$$
$$\text{Ende:}\quad R \xrightarrow{k_{31}} D$$

Aus

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

ergibt sich

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

Außerdem gilt:

$$\frac{d[R]}{dt} = k_1[A] - k_{31}[R] = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t) - k_{31}[R] \qquad \text{inhomogene DGL}$$

Lösung der homogenen DGL:

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_{31}[R]$$
$$[R] = C \cdot \exp(-k_{31} t)$$

Ansatz für die inhomogene DGL:

$$[R] = C(t) \cdot \exp(-k_{31} t)$$

Daraus folgt:

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{dC(t)}{dt}\exp(-k_{31}t) - k_{31}C(t)\exp(-k_{31}t) = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t) - k_{31}C(t)\exp(-k_{31}t)$$
$$\frac{dC(t)}{dt}\exp(-k_{31}t) = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t)$$
$$\frac{dC(t)}{dt} = k_1[A]_0 \exp(k_{31} - k_1)t$$
$$C(t) = \frac{k_1[A]_0}{(k_{31} - k_1)}\exp(k_{31} - k_1)t + d$$

und damit

$$[R] = \frac{k_1[A]_0}{(k_{31} - k_1)}\exp(-k_1 t) + d\exp(-k_{31} t)$$

Bestimmung von d über [R] = 0 bei t = 0:

$$[R] = \frac{k_1[A]_0}{(k_{31} - k_1)} + d = 0$$

$$[R]=\frac{k_1[A]_0}{(k_{31}-k_1)}+d=0$$

$$d=-\frac{k_1[A]_0}{(k_{31}-k_1)}$$

sodass

$$[R]=\frac{k_1[A]_0}{(k_{31}-k_1)}(\exp(-k_1t)-\exp(-k_{31}t))$$

für kleine t gilt außerdem: Reihenentwicklung exp(-kt) ≈ 1-kt und damit folgt

$$[R]=\frac{k_1[A]_0}{(k_{31}-k_1)}(-k_1t+k_{31}t)=k_1[A]_0t$$

Für die Änderung von [B] gilt:

$$\frac{d[B]}{dt}=-k_2[B][R]=-\frac{k_1k_2[A]_0[B]}{(k_{31}-k_1)}(\exp(-k_1t)-\exp(-k_{31}t))$$

$$\int_{[B]_0}^{[B]}\frac{d[B]}{[B]}=-\frac{k_1k_2[A]_0}{(k_{31}-k_1)}\int_0^t(\exp(-k_1t)-\exp(-k_{31}t))dt$$

$$\ln\frac{[B]}{[B]_0}=-\frac{k_1k_2[A]_0}{(k_{31}-k_1)}\left(\left[-\frac{1}{k_1}\exp(-k_1t)+\frac{1}{k_{31}}\exp(-k_{31}t)\right]-\left[-\frac{1}{k_1}+\frac{1}{k_{31}}\right]\right)$$

$$[B]=[B]_0\exp\left\{\frac{k_1k_2[A]_0}{(k_{31}-k_1)}\left(\frac{1}{k_1}\exp(-k_1t)-\frac{1}{k_{31}}\exp(-k_{31}t)-\frac{1}{k_1}+\frac{1}{k_{31}}\right)\right\}$$

für kleine t folgt erneut

$$[B]=[B]_0\exp\left\{\frac{k_1k_2[A]_0}{(k_{31}-k_1)}\left(\frac{1}{k_1}-\frac{k_1}{k_1}t+\frac{k_{31}}{k_{31}}t-\frac{1}{k_{31}}-\frac{1}{k_1}+\frac{1}{k_{31}}\right)\right\}=[B]_0\exp(0)=[B]_0$$

und für große t ergibt sich mit t → ∞

$$[B]=[B]_0\exp\left\{\frac{k_1k_2[A]_0}{(k_{31}-k_1)}\left(\frac{1}{k_{31}}-\frac{1}{k_1}\right)\right\}$$

2.)

$$M+h\nu_1\xrightarrow{I_a}M_S\xrightarrow{k_{ISC}}M^*\xrightarrow{k_f}M+h\nu_2$$

$$M^*+Q\xrightarrow{k_q}M+Q$$

Demnach gilt:

$$\frac{d[M_S]}{dt}=k[M]"[h\nu_1]"-k_{ISC}[M_S]=I_a-k_{ISC}[M_S]=0$$

$$[M_S] = \frac{I_a}{k_{ISC}}$$

($I_a \alpha$ Absorptionsstärke des Systems)

sowie

$$\frac{d[M^*]}{dt} = k_{ISC}[M_S] - k_f[M^*] - k_q[M^*][Q] = 0$$

Daraus ergibt sich

$$I_a - [M^*](k_f + k_q[Q]) = 0$$

$$[M^*] = \frac{I_a}{(k_f + k_q[Q])}$$

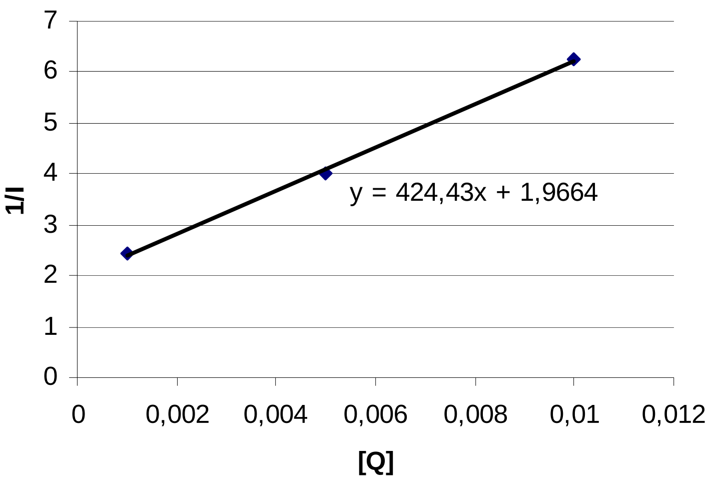
und damit

$$I_f = k_f[M^*] = \frac{k_f I_a}{(k_f + k_q[Q])}$$

oder

$$\frac{1}{I_f} = \frac{1}{I_a} + \frac{k_q[Q]}{k_f I_a}$$

[Q]/M	0,001	0,005	0,01
I_f/willkürliche Einheiten	0,41	0,25	0,16
$1/I_f$	2,44	4	6,25



daraus folgt:

$$\frac{1}{I_a} = 1{,}97\frac{l\,s}{mol} \quad \text{d. h.} \quad I_a = 0{,}5\frac{mol}{l\,s}$$

$$\frac{k_q}{k_f I_a} = 424{,}43\,l^2 s\,mol^{-2} = \frac{k_q}{k_f\,0{,}5\frac{mol}{l\,s}} \quad \text{d.h.}\ k_q = 212{,}22\,l\,mol^{-1}\,k_f$$

Halbwertszeit Phosphoreszenz: $2{,}9 \cdot 10^{-7}\,s = \frac{\ln 2}{k_f}$ d. h. $k_f = \frac{\ln 2}{2{,}9 \cdot 10^{-7}\,s} = 2{,}39 \cdot 10^{6}\,s^{-1}$

Und damit $k_q = 212{,}22 \cdot 2{,}39 \cdot 10^{6}\,l\,mol^{-1}\,s^{-1} = 5{,}1 \cdot 10^{8}\,l\,mol^{-1}\,s^{-1}$

3.)

Bedeckungsgrad Θ = ¾ sowie p = 3 bar

a) Für den Bedeckungsgrad einer Langmuir-Isotherme gilt:

$$\Theta = \frac{Kp}{1+Kp}$$

Daraus folgt für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{\Theta}{p(1-\Theta)} = 1 bar^{-1} = 10^{-5}\frac{m^2}{N}$$

b) Jetzt statt des Bedeckungsgrades das Volumen gegeben

Annahme: Θ ~ V oder Θ = c V mit c = Konstante

Daraus ergibt sich

$$cV = \frac{Kp}{1+Kp}$$

$$V = \frac{Kp}{(1+Kp)c}$$

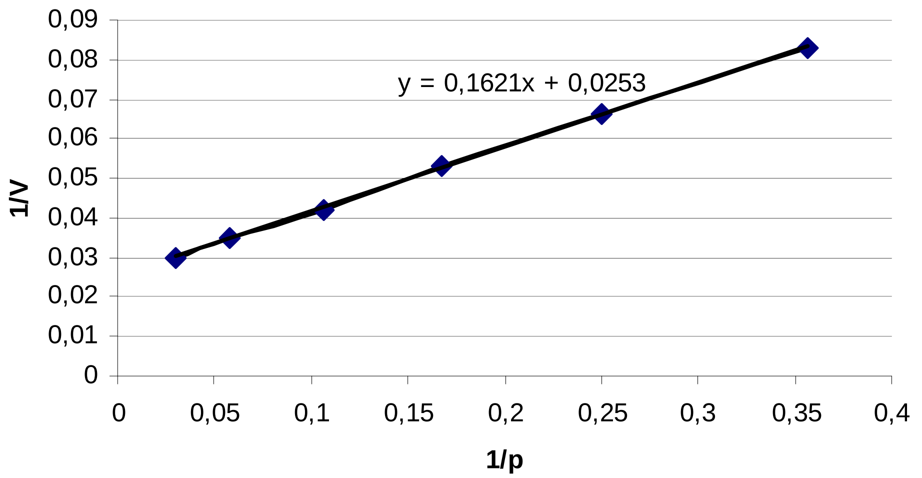
und damit

$$\frac{1}{V} = \frac{(1+Kp)c}{Kp} = c + \frac{c}{Kp}$$

d. h. die Auftragung 1/V gegen 1/p liefert eine Gerade mit:

Achsenabschnitt c und Steigung $\frac{c}{K}$

Druck / bar	2,8	4,0	6,0	9,4	17,1	33,5
1/p / bar^{-1}	0,357	0,25	0,167	0,106	0,058	0,03
Menge an adsorbiertem Gas / mm^3	12,0	15,1	19,0	23,9	28,2	33,0
1/V / mm^{-3}	0,083	0,066	0,053	0,042	0,035	0,03



Achsenabschnitt 0,025 mm^{-3}

Steigung: 0,16 bar mm^{-3}

d.h. $c = 0{,}025\,mm^{-3}$

und $K = \frac{c}{0{,}16\,bar\,mm^{-3}} = \frac{0{,}025\,mm^{-3}}{0{,}16\,bar\,mm^{-3}} = 0{,}16\,bar^{-1} = 1{,}6\cdot 10^{-4}\frac{m^2}{N}$

c) 10^{15} Moleküle auf 1 cm²
   Annahme: ideales Gas, d.h. $pV=Nk_bT$
   Daraus ergibt sich für die Teilchenzahl des Experimentes bei maximaler Besetzung ($\Theta = 1$):

$$N = \frac{pV}{k_B T} = \frac{p\Theta}{ck_B T} = \frac{10^5\, Pa \cdot 1K}{0{,}025\, mm^{-3} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}\, Pa\, m^3 \cdot 293\, K} = 9{,}66 \cdot 10^{17}$$

   entsprechend ca. 966 cm²

4.)

Parallelreaktion:

$$A \xrightarrow{k_1} B$$
$$A \xrightarrow{k_2} C + 2E$$

Für das Produktverhältnis gilt:

$$4 = \frac{[B]}{[E]} = \frac{k_1}{2k_2}$$

mit Arrhenius

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

folgt

$$4 = \frac{[B]}{[E]} = \frac{k_1}{2k_2} = \frac{A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right)}{2A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,2}}{RT}\right)}$$

$$\frac{8A_2}{A_1} = \exp\left(\frac{E_{A,2}}{RT} - \frac{E_{A,1}}{RT}\right)$$

$$\ln\left(\frac{8A_2}{A_1}\right) = \frac{1}{RT}\left(E_{A,2} - E_{A,1}\right)$$

$$T = \frac{1}{R\ln\left(\frac{8A_2}{A_1}\right)}\left(E_{A,2} - E_{A,1}\right) = 743\, K$$

Endkonzentrationen nach vollständigem Umsatz:
Es gilt am Ende der Rkt: $[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2}\,[A]_0$ und $[E] = 2\frac{k_2}{k_1 + k_2}\,[A]_0$.
Mit $k_1 = 8\, k_2$ erhält man

$$[B] = \frac{8}{9}[A]_0 = 0{,}889\frac{mol}{l}$$
$$[E] = \frac{2}{9}[A]_0 = 0{,}222\frac{mol}{l}$$

5.)

Cs: T = 773 K ; M = 132,9 g mol^{-1}

mittlere Geschwindigkeit:

$$\langle v_{Cs}\rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{m\pi}} = \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}}$$

$$\langle v_{Cs}\rangle = \sqrt{\frac{8\cdot 8{,}314\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}\cdot 773\,K}{132{,}9\,g\,mol^{-1}\pi}} = 350{,}9\,m\,s^{-1}$$

Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat:

$$\langle v_{Cs}{}^2\rangle = \frac{3k_BT}{m} = \frac{3RT}{M}$$

$$\langle v_{Cs}{}^2\rangle = \frac{3\cdot 8{,}314\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}\cdot 773\,K}{132{,}9\,g\,mol^{-1}} = 1{,}45\cdot 10^5\,m^2\,s^{-2}$$

$$\sqrt{\langle v_{Cs}{}^2\rangle} = 380{,}9\,m\,s^{-1}$$

Wahrscheinlichkeit, dass Cs-Atome genau 351,0 m s^{-1} schnell sind: $P = \int_{351}^{351} F(v)dv = 0$

Wahrscheinlichkeit, dass Cs-Atome eine Geschwindigkeit von (351,0 ± 1) m s^{-1} haben:

$$P = \int_{350}^{352} F(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}}\int_{350}^{352} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)dv$$

Integral analytisch nicht lösbar, daher Näherung:

$$P = F(351)\cdot\Delta v = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}}\left(351\,m\,s^{-1}\right)^2 \exp\left(-\frac{m\left(351\,m\,s^{-1}\right)^2}{2k_BT}\right)\cdot 2\,m\,s^{-1}$$

$$= 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\left(351\,m\,s^{-1}\right)^2 \exp\left(-\frac{M\left(351\,m\,s^{-1}\right)^2}{2RT}\right)\cdot 2\,m\,s^{-1} = 5{,}2\cdot 10^{-3} \mathrel{\hat{=}} 0{,}52\,\%$$

6.)

Stöße eines einzelnen Argonatoms (σ_{Ar} = 0,340*10^{-10} m):

Für die Stoßzahl allg. gilt:

$$Z_{AB}{}^* = \pi\sigma_{AB}{}^2\langle v_{rel}\rangle N = \pi\sigma_{AB}{}^2\langle v_{rel}\rangle N_A[B]$$

$$\text{wobei } \langle v_{rel}\rangle = \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$$

mit A = B = Ar folgt $\mu = \frac{m_{Ar}}{2}$, sodass

$$Z_{Ar}{}^* = \pi\sigma_{Ar}{}^2\left(\frac{16k_BT}{\pi m}\right)^{1/2} N_A[Ar]$$

und mit dem idealen Gasgesetz pV = nRT

$$Z_{Ar}{*} = \pi\sigma_{Ar}{}^{2}\left(\frac{16k_BT}{\pi m}\right)^{1/2} N_A \frac{p}{RT}$$

Für Argon ergibt sich daraus:

$$\pi\sigma_{Ar}{}^{2} = 0{,}363\cdot 10^{-18}\, m^2$$

$$\langle v_{rel}\rangle = \left(\frac{16k_BT}{\pi M}\right)^{1/2} = \left(\frac{16\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\, J\,K^{-1}\cdot 298\,K\cdot 6{,}022\cdot 10^{23}\,mol^{-1}}{\pi\cdot 39{,}95\cdot 10^{-3}\,kg\,mol^{-1}}\right)^{1/2} = 562\,m\,s^{-1}$$

$$\frac{N_A}{RT} = 2{,}43\cdot 10^{20}\,J^{-1} = 2{,}43\cdot 10^{20}\,N^{-1}\,m^{-1}$$

und damit

$$Z_{Ar}{*} = 4{,}96\cdot 10^{9}\,\frac{p}{s\,bar}$$

→ p = 10 bar: $Z_{Ar}{*} = 4{,}96\cdot 10^{10}\,s^{-1}$

p = 1 bar: $Z_{Ar}{*} = 4{,}96\cdot 10^{9}\,s^{-1}$

p = 10^{-6} bar: $Z_{Ar}{*} = 4{,}96\cdot 10^{3}\,s^{-1}$

Gesamtzahl der Stöße in einem Volumen von 1 l:

allg.: $Z_{ges} = Z_{AB}{*}\,N_A[A]\Delta V = Z_{AB}{*}\,N_A\frac{p}{RT}\Delta V$

da jedoch Teilchen A mit A stößt, muss ein Faktor ½ berücksichtigt werden, um die Teilchen nicht doppelt zu zählen!

d.h.: $Z_{ges} = \frac{1}{2}Z_{Ar}{*}\,N_A\frac{p}{RT}\Delta V = \frac{1}{2}\cdot 4{,}96\cdot 10^{9}\,\frac{p^2}{s\,bar}\cdot 2{,}43\cdot 10^{20}\,N^{-1}\,m^{-1}\cdot 1\cdot 10^{-3}\,m^3$

→ p = 10 bar: $Z_{ges} = 6{,}03\cdot 10^{33}\,s^{-1}$

p = 1 bar: $Z_{ges} = 6{,}03\cdot 10^{31}\,s^{-1}$

p = 10^{-6} bar: $Z_{ges} = 6{,}03\cdot 10^{19}\,s^{-1}$