# Übungsaufgaben zur Vorlesung
# Physikalische Chemie I – Kinetik

**Musterlösung** | **Blatt 6** | WS 2012/13

**1.)**

a) Für die mittlere freie Weglänge gilt:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma_{AB}{}^2 N/V}$$

ideales Gasgesetz

Teilchendichte

mit $\frac{N}{V} = N_A \frac{n}{V} = N_A \frac{p}{RT} = \frac{p}{k_B T}$ folgt daraus

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi\sigma_{N_2}{}^2 p}$$

$$\lambda = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23}\, J\, K^{-1} \cdot 298\, K}{\sqrt{2}\pi\left(3{,}75 \cdot 10^{-10}\, m\right)^2 \cdot 10^{-6}\, N\, m^{-2}} = 6582{,}2\, m$$

b) z. z.: Zahl der Stöße pro Fläche und Zeit gegeben durch:

$$Z_W = \frac{N}{V}\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

Idee: nur Teilchen im Volumen $A\langle v_x\rangle \Delta t$ erreichen die Wand innerhalb $\Delta t$

d. h. die Zahl der Stöße ist gegeben durch

$$\frac{N}{V} A\langle v_x\rangle \Delta t$$

mit der Teilchendichte N/V

bzw. die Zahl der Stöße pro Fläche und Zeit als

$$Z_W = \frac{N}{V}\langle v_x\rangle$$

Für die mittlere Geschwindigkeit gilt weiterhin:

$$\langle v_x\rangle = \int_0^\infty v_x f(v_x)\, dv_x = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_0^\infty v_x \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2 k_B T}\right) dv_x = \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

und damit folgt

$$Z_W = \frac{N}{V}\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

c) Gasstöße pro $m^2$ und s mit der Oberfläche:
aus

$$Z_W = \frac{N}{V}\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

folgt mit $\frac{N}{V} = N_A \frac{n}{V} = N_A \frac{p}{RT} = \frac{p}{k_B T}$

$$Z_W = \frac{p}{k_B T}\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{p^2}{2\pi m k_B T}\right)^{1/2} = \left(\frac{p^2 N_A^2}{2\pi MRT}\right)^{1/2}$$

$$= \left(\frac{\left(10^{-6}\,N\,m^{-2}\right)^2 \cdot \left(6{,}022 \cdot 10^{23}\,mol^{-1}\right)^2}{2\pi \cdot 2{,}8 \cdot 10^{-2}\,kg\,mol^{-1} \cdot 8{,}314\,J\,K^{-1}\,mol^{-1} \cdot 298\,K}\right)^{1/2}$$

$$= 2{,}88 \cdot 10^{16}\,m^{-2}\,s^{-1}$$

**2.)**

Für die Geschwindigkeitskonstante im line-of-centers Modell gilt:

$$k_{AB}^{loc} = \pi\sigma_{AB}{}^2 \langle v_{rel} \rangle N_A \exp\left(-\frac{E_{krit}}{k_B T}\right)$$

präexponentieller Faktor

$$A = \pi\sigma_{AB}{}^2 \langle v_{rel} \rangle N_A = 1{,}14 \cdot 10^{10}\,l\,mol^{-1}\,s^{-1}$$

daraus folgt für den Wirkungsquerschnitt

$$\pi\sigma_{AB}{}^2 = \frac{1{,}14 \cdot 10^{10}\,l\,mol^{-1}\,s^{-1}}{\langle v_{rel} \rangle N_A}$$

für $\langle v_{rel} \rangle$ gilt

$$\langle v_{rel} \rangle = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8RT}{\pi M_{AB}*}\right)^{\frac{1}{2}}$$

wobei $M_{AB}* = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B} = \frac{16 \cdot 78}{16 + 78}\,g\,mol^{-1} = 13{,}28 \cdot 10^{-3}\,kg\,mol^{-1}$

und damit

$$\pi\sigma_{AB}{}^2 = \frac{1{,}14 \cdot 10^{7}\,m^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}{618{,}6\,m\,s^{-1} \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23}\,mol^{-1}} = 3{,}06 \cdot 10^{-20}\,m^2 = 0{,}03\,nm^2$$

vgl. theoretischer Querschnitt:

$$\pi\sigma^{*2} = \pi\left(R_{H_2} + R_{O_2}\right)^2 = \pi\left(2{,}65 \cdot 10^{-10} + 7{,}8 \cdot 10^{-11}\right)^2 m^2 = 3{,}7 \cdot 10^{-19}\,m^2 = 0{,}37\,nm^2$$

und damit ein Verhältnis von

$$\frac{\pi\sigma_{AB}{}^2}{\pi\sigma^{*2}} = 0{,}083$$

**3.)**

wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Moleküle des Trägergases in einem Überschall-Molekularstrahl:

$$u_{peak} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1}\right)^{1/2}$$

mit $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$ für ein ideales Gas

a) Neon-Überschallstrahl bei 300 K:

$$u_{peak} = \left(\frac{2 \cdot 8{,}314\, J\, K^{-1}\, mol^{-1} \cdot 300\, K}{2 \cdot 10^{-2}\, kg\, mol^{-1}}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\frac{5}{3}}{\frac{5}{3} - 1}\right)^{1/2} = 790 \frac{m}{s}$$

Helium-Überschallstrahl bei 300 K:

$$u_{peak} = \left(\frac{2 \cdot 8{,}314\, J\, K^{-1}\, mol^{-1} \cdot 300\, K}{4 \cdot 10^{-3}\, kg\, mol^{-1}}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\frac{5}{3}}{\frac{5}{3} - 1}\right)^{1/2} = 1766 \frac{m}{s}$$

b) mittlere Geschwindigkeit in einer Gaszelle:

$$u_{peak} = \langle v \rangle = \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$u_{peak}^{\ 2} = \frac{8RT}{\pi M}$$

$$T = \frac{\pi M}{8R} u_{peak}^{\ 2}$$

Neon: $T = \frac{\pi M_{Benzol}}{8R} u_{peak}^{\ 2} = \frac{\pi \cdot 7{,}8 \cdot 10^{-2}\, kg\, mol^{-1}}{8 \cdot 8{,}314\, J\, K^{-1}\, mol^{-1}} \left(790\, m\, s^{-1}\right)^2 = 2299\, K$

Helium: $T = \frac{\pi M_{Benzol}}{8R} u_{peak}^{\ 2} = \frac{\pi \cdot 7{,}8 \cdot 10^{-2}\, kg\, mol^{-1}}{8 \cdot 8{,}314\, J\, K^{-1}\, mol^{-1}} \left(1766\, m\, s^{-1}\right)^2 = 11490\, K$

**4.)**

Reaktion 2. Ordnung: A + A → P

$E_A$ = 190 kJ/mol

d = $5*10^{-10}$ m

M ($C_2H_4O$) = 44 g/mol

a) Gesamtzahl der Stöße pro $cm^3$ bei 800 K und 1 bar:

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

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

d.h.: $\frac{Z_{ges}}{\Delta V} = \frac{1}{2} Z_{AA} * N_A[A]$

mit dem idealen Gasgesetz pV = nRT ergibt sich daraus:

$$\frac{Z_{ges}}{\Delta V} = \frac{1}{2} Z_{AA} * N_A \frac{p}{RT}$$

wobei

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

und daher

$$\frac{Z_{ges}}{\Delta V} = \frac{1}{2}\pi\sigma_{AA}{}^2 \left(\frac{16RT}{\pi M}\right)^{1/2} N_A{}^2 \left(\frac{p}{RT}\right)^2 = 2{,}82 \cdot 10^{34}\, m^{-3}\, s^{-1} = 2{,}82 \cdot 10^{28}\, m^{-3}\, s^{-1}$$

b) maximale Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{\max}^{bimol} = \frac{1}{2}\pi\sigma_{AA}{}^2 \left(\frac{16RT}{\pi M}\right)^{1/2} N_A = 2{,}07 \cdot 10^8\, m^3\, mol^{-1}\, s^{-1} = 2{,}07 \cdot 10^{11}\, l\, mol^{-1}\, s^{-1}$$

c) Energieschwelle für die reaktiven Stöße (verfeinerte Stoßtheorie):
Aus der Vorlesung bekannt ist allg.:

$$k_{AB} = \pi\sigma_{AB}{}^2 \langle v_{rel} \rangle N_A \left(1 + \frac{E_A}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

analog zu a), damit keine Stöße doppelt gezählt werden:

$$k_{AA} = \frac{1}{2}\pi\sigma_{AA}{}^2 \langle v_{rel} \rangle N_A \left(1 + \frac{E_A}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$
$$= 2{,}4 \cdot 10^{-3}\, m^3\, mol^{-1}\, s^{-1} = 2{,}4\, l\, mol^{-1}\, s^{-1}$$

d) line-of-centers:
Aus der Vorlesung bekannt ist allg.:

$$k_{AB}^{loc} = \pi\sigma_{AB}{}^2 \langle v_{rel} \rangle N_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

analog zu a), damit keine Stöße doppelt gezählt werden:

$$k_{AA}^{loc} = \frac{1}{2}\pi\sigma_{AA}{}^2 \langle v_{rel} \rangle N_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$
$$= 8{,}2 \cdot 10^{-2}\, l\, mol^{-1}\, s^{-1}$$

verglichen also:

$$k_{AA}^{Stoß} \approx 9 \cdot 10^{10} \cdot k_{AA}{}^{verf}$$
$$k_{AA}{}^{verf} \approx 30 \cdot k_{AA}^{loc}$$

**5.)**

a) Es gilt:

$$\kappa = \frac{1}{3}\lambda\langle v\rangle C_V[Ar]$$

mit

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d_{Ar}{}^2 p}$$

$$\langle v\rangle = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Daraus ergibt sich für die Wärmeleitfähigkeit

$$\kappa = \frac{1}{3}\frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d_{Ar}{}^2 p}\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} C_V \frac{p}{RT}$$

$$\kappa = \frac{1}{3}\frac{R}{\sqrt{2}\pi d_{Ar}{}^2 N_A}\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} C_V \frac{1}{R}$$

$$\kappa = \frac{1}{3}\frac{C_V}{\sqrt{2}\pi d_{Ar}{}^2 N_A}\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\kappa = \frac{1}{3}\frac{12{,}5\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}}{\sqrt{2}\pi\left(0{,}34\cdot 10^{-9}\,m\right)^2\cdot 6{,}022\cdot 10^{23}\,mol^{-1}}\left(\frac{8\cdot 8{,}314\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}\cdot 293\,K}{\pi\cdot 4\cdot 10^{-2}\,kg\,mol^{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 5{,}3\cdot 10^{-3}\,\frac{J}{K\,m\,s}$$

b) Es gilt:

$$D = \frac{1}{3}\lambda\langle v\rangle$$

$$D = \frac{1}{3}\frac{RT}{\sqrt{2}\pi d_{Ar}{}^2 N_A p}\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$D_{1Pa} = 1{,}125\,m^2\,s^{-1}$

$D_{100kPa} = 1{,}125\cdot 10^{-5}\,m^2\,s^{-1}$

$D_{15MPa} = 7{,}5\cdot 10^{-8}\,m^2\,s^{-1}$

**6.)**

Zur Erinnerung: die Zahl der Stöße ist gegeben durch

$$\frac{N}{V} A \langle v_x \rangle \Delta t = \frac{N}{V} \left( \frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} A \Delta t$$

mit der Teilchendichte N/V

Damit ergibt sich der Massenverlust aus

$$\Delta m = m \frac{N}{V} \left( \frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} A \Delta t = \frac{N}{V} \left( \frac{m k_B T}{2\pi} \right)^{1/2} A \Delta t$$

und mit $\frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T}$ folgt

$$\Delta m = \frac{p}{k_B T} \left( \frac{m k_B T}{2\pi} \right)^{1/2} A \Delta t = p \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} A \Delta t$$

Der Dampfdruck ergibt sich hieraus zu

$$p = \frac{\Delta m}{A \Delta t} \left( \frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} = \frac{\Delta m}{A \Delta t} \left( \frac{2\pi R T}{M} \right)^{1/2}$$

$$= \frac{11{,}85 \cdot 10^{-6}\, kg}{\pi \cdot \left(2 \cdot 10^{-3}\, m\right)^2 \cdot 5400\, s} \left( \frac{2\pi \cdot 8{,}314\, J\, K^{-1}\, mol^{-1} \cdot 1024\, K}{107{,}9 \cdot 10^{-3}\, kg\, mol^{-1}} \right)^{1/2}$$

$$= 0{,}123\, N\, m^{-2} = 0{,}123\, Pa$$