Übungsaufgaben zur Vorlesung Physikalische Chemie I – Kinetik

1 Tutorium – Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung einer Parallelreaktion

Für die Parallelreaktion

$$\begin{aligned} \mathrm{A} &\xrightarrow{\mathrm{k_1}} \mathrm{B} \\ \mathrm{A} &\xrightarrow{\mathrm{k_2}} \mathrm{C} + 2\,\mathrm{E} \end{aligned}$$

mit den Arrhenius-Parametern $A_1 = 10^{13,2}\ \mathrm{s^{-1}}$ und $E_{a1} = 140\ \mathrm{kJ/mol}$ bzw. $A_2 = 10^{13}\ \mathrm{s^{-1}}$ sowie $E_{a2} = 150$ kJ/mol soll die Temperatur so gewählt werden, dass [B]/[E]=4. Welche Temperatur muss eingestellt werden und wie groß sind die nach vollständigem Umsatz erhaltenen Konzentrationen ($[\mathrm{A}]_0$=1 mol/l)?

2 Tutorium – Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung

Wie groß ist die mittlere Geschwindigkeit von Cäsium, das in einem Ofen auf 500°C erwärmt wird? Berechnen Sie die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat. Mit welcher Wahrscheinlichkeit haben Cs-Atome genau die Geschwindigkeit 351 m/s? Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, Cs-Atome zu finden, deren Geschwindigkeit im Bereich von ±1 m/s um die angegebene Geschwindigkeit liegt?

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

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

Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion:
$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)$$

3 Übung – Kettenreaktion: Lösen differentieller Geschwindigkeitsgesetze

Betrachten Sie folgende formale Kettenreaktion:

$$\begin{aligned} &\text{Start:} && \mathrm{A} \xrightarrow{\mathrm{k_1}} \mathrm{R} \\ &\text{Kette:} && \mathrm{B} + \mathrm{R} \xrightarrow{\mathrm{k_2}} \mathrm{C} + \mathrm{R} \\ &\text{Ende:} && \mathrm{R} \xrightarrow{\mathrm{k_3}} \mathrm{D} \end{aligned}$$

Stellen Sie zunächst die differentiellen Geschwindigkeitsgesetze für [A], [B] sowie [R] auf. Berechnen Sie nun die Konzentration des radikalischen Kettenträgers [R] als Funktion der Zeit als Lösung der inhomogene Differentialgleichung 1.Ordnung. Geben Sie eine Näherung für "kleine Zeiten" (kurz nach dem Start) mit Hilfe einer Taylorreihe an, indem Sie die Entwicklung nach dem linearen Term abbrechen. Verwenden Sie das Resultat für [R], um anschließend auch den Zeitverlauf von [B] zu berechnen. Wie sieht [B] für kleine Zeiten aus und welchen Wert nimmt die Konzentration nach sehr langer Wartezeit an?

4 Übung – Photoinduzierte Prozesse

Molekül M wird mit ultraviolettem Licht in einen Singulett-Zustand angeregt. Dieser geht schnell in einen Triplett-Zustand M* über, der Phosphoreszenz zeigt.

$$\mathrm{M} + h\nu_1 \xrightarrow{\mathrm{k}_a} \mathrm{M}_S \xrightarrow{\mathrm{k}_{ISC}} \mathrm{M}^* \xrightarrow{\mathrm{k}_p} \mathrm{M} + h\nu_2$$

In Anwesenheit eines Quencher-Moleküls Q kann M* zudem strahlungslos deaktiviert werden:

$$\mathrm{M}^* + \mathrm{Q} \xrightarrow{\mathrm{k}_q} \mathrm{M} + \mathrm{Q}$$

a) Finden Sie einen Ausdruck für die Zeitabhängigkeit von [M*] und nehmen Sie hierzu Quasistationarität für die angeregten Zustände von M an. Verwenden Sie $I_a = k_a[M][h\nu_1]$ als Maß für die Absorptionsstärke von M.

b) Die Phosphoreszenz wurde mit Hilfe einer Blitzlichtphotolyse in Abhängigkeit der Konzentration des Quenchers Q in Lösung gemessen. In Abwesenheit von Q beträgt die Halbwertszeit der Phosphoreszenz $2.9{\cdot}10^{-7}$s. $I_p = k_p[M^*]$ ist dabei proportional zur Intensität der Phosphoreszenz. Bestimmen Sie k_q mit Hilfe einer geeigneten linearen Anpassung.

[Q] in mol l^{-1}	0.001	0.005	0.01
I_p in mol l-1 s^{-1}	0.41	0.25	0.16

5 Übung – Stoßtheorie

Wieviele Stöße erfährt ein einzelnes Argonatom in 1 Sekunde bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck p im Argon-Behälter von 10 bar, 1 bar bzw. 10^{-6} bar? Berechnen Sie unter denselben Bedingungen die Gesamtzahl der Stöße pro Sekunde in einem mit Argon gefüllten Gefäß mit dem Volumen 1 Liter. (d_{Argon}=0.340 nm)