

Übungsaufgaben zur Vorlesung Physikalische Chemie I – Kinetik

Prof. Dr. M. Elstner, Kai Welke

Blatt 14

WS 2010/2011

Aufgabe 70 (Tutorium)

In der Stoßtheorie geht man davon aus, dass jeder Zusammenstoß auch zu einer chemischen Reaktion führt. In Wahrheit jedoch müssen die Teilchen eine bestimmte Mindestgeschwindigkeit haben. Berechnen Sie den Anteil der Moleküle, die sich in einem Geschwindigkeitsbereich Δv um die Geschwindigkeit $3 \cdot v_{Fmax}$ aufhalten, verglichen mit dem gleichen Intervall um v_{Fmax} (die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung). (Hinweis: gesucht ist der folgende Quotient)

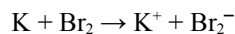
$$\frac{G(3v_{Fmax})}{G(v_{Fmax})}$$

Aufgabe 71 (Tutorium)

In der Vorlesung wurde eine Formel für den *Stoßfaktor* (oder präexponentiellen Faktor) der Arrhenius-Gleichung hergeleitet. Für die Reaktion $H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$ wurde dieser Faktor gemessen: $A = 1,24 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($T = 628 \text{ K}$). Berechnen Sie den Stoßfaktor mit der im Skript angegebenen Formel und vergleichen Sie ihn mit dem experimentellen. Ethen und Wasserstoff haben sicher keine Kugelgestalt, d.h. der wirkliche Stoßquerschnitt σ^* weicht vom berechneten Stoßquerschnitt σ ($0,64 \text{ nm}^2$) ab. Dem wird oft durch die Anwendung eines sterischen Faktors P Rechnung getragen: $\sigma^* = P \cdot \sigma$. Berechnen Sie P für diese Reaktion. (P ist meistens kleiner als 1)

Aufgabe 72 (Tutorium)

Der sogenannte Harpunenmechanismus wird im Zusammenhang mit den (chemisch) einfachen Reaktionen von Alkalimetallen und Halogenen diskutiert (wo die Stoßtheorie bereits Schwächen zeigt). Die Harpune ist bildlich gesprochen ein Elektron, das vom Alkalimetall auf das Halogen übertragen wird, noch bevor die beiden Teilchen aufeinandertreffen. Dadurch wird der effektive Stoßquerschnitt σ^* erhöht.



Damit das geschieht, muss es energetisch günstig sein. D.h. die Coulomb-Anziehung zwischen den Ionen muss größer sein als die Summe aus dem Ionisierungspotential von K (420 kJ/mol) und der Elektronenaffinität von Br_2 (-250 kJ/mol). Da das Coulomb-Potential abstandsabhängig ist, wird das erst unterhalb eines „kritischen Abstandes“ R^* passieren. Verwenden Sie für den Stoßquerschnitt $\sigma = 5,03 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$. Berechnen Sie R^* und schätzen Sie damit den sterischen Faktor für den Harpunenmechanismus ab. ($\sigma^* = \pi(R^*)^2$ als effektiven Radius des Stoßzylinders)

Aufgabe 73 (Übung)

Für bessere (quantitative) Ergebnisse für die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten benötigt man Konzepte aus der statistischen Mechanik. Die wichtigste Funktion ist die *Zustandssumme*. Sie verknüpft Eigenschaften aus der Quantenmechanik (einzelne Energieniveaus) mit makroskopischen Eigenschaften (z.B. Temperatur). Wenn man nur Schwingungen betrachtet (harmonischer Oszillator), wie groß ist der Anteil der Moleküle, die sich im Schwingungszustand, im ersten angeregten und im zweiten angeregten Schwingungszustand befinden? ($\nu = 214,6 \text{ cm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$). (Hinweis: gesucht sind die thermische Besetzungen der Energieniveaus: p_i mit $i = 0, 1, 2$)

Aufgabe 74 (Übung)

Berechnen Sie die innere Energie (für die Schwingungen) für 1 mol I_2 bei 298 K. Berechnen Sie dann daraus die Schwingungsentropie.

Aufgabe 75 (Übung)

Die drei Schwingungsfrequenzen für das H_2O -Molekül sind $\nu_1 = 3656,7 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1594,8 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3755,8 \text{ cm}^{-1}$. Berechnen Sie die Zustandssumme für Schwingungen bei 1500 K. Berechnen Sie auch die Nullpunktschwingungsenergie für das H_2O -Molekül.