

Übungsaufgaben zur Wahlpflichtvorlesung Reaktionskinetik SS 2013

Blatt 10

Aufgabe 26

Experimente zur Rekombination von Iod-Atomen in Chloroform wurden bei einer Temperatur von 320 K durchgeführt. Dabei wurden Iod-Atome durch Blitzlichtphotolyse erzeugt und aus den Iod-Konzentrations-Zeit-Profilen eine Geschwindigkeitskonstante von $7 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt.

a) Wie groß müsste der Diffusionskoeffizient von I-Atomen in Chloroform sein, um eine derartige Geschwindigkeitskonstante zu erhalten. (Der Kontaktabstand betrage 266 pm) Vergleichen Sie den berechneten Diffusionskoeffizienten mit typischen Werten für Diffusionskoeffizienten in Lösung.

b) Bei derartigen Experimenten findet man häufig, dass die aus bekannten Diffusionskoeffizienten berechneten Geschwindigkeitskonstanten kleiner sind als die im Experiment bestimmten. Überlegen Sie sich einen möglichen Grund dafür und denken Sie dabei vor allem an die Erzeugung der I-Atome.

Aufgabe 27

Diffusionskoeffizienten (D) sind mit Ionenbeweglichkeiten (μ) über folgenden Zusammenhang verknüpft:

$$D = \frac{\mu RT}{zF}$$

Die Ionenbeweglichkeiten von H^+ und OH^- in Wasser betragen bei 300 K $3,63 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $2,05 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante bei 300 K für die diffusionskontrollierte Reaktion



Hinweis: Der Kontaktabstand (R) beträgt 0,75 nm und in wässriger Lösung gilt:
 $\beta = 1,27 R$.

Aufgabe 28

Der Einfluss zugesetzten Sauerstoffs auf die Geschwindigkeit des Deuteriumaustausches von n-Hexan an Palladium bei 359 K wurde wie folgt experimentell bestimmt:

$p(\text{O}_2) / \text{Torr}$	0	0,43	1,06	3,78
k / min^{-1}	7,39	3,01	2,22	1,35

Zeigen Sie, dass man diese Beobachtungen erklären kann, wenn man annimmt, dass sich die dissoziative Adsorption von O_2 durch eine Langmuir-Isotherme beschreiben lässt, und dass der Isotopenaustausch auf Oberflächenplätzen erfolgt, die nicht von O-Atomen belegt sind.