Institut für Physikalische Chemie
M. Olzmann / J. Kiecherer

Lösungsvorschläge zu den Übungsaufgaben der Wahlpflichtvorlesung Reaktionskinetik SS 2013

ohne Gewähr

Blatt 10

Aufgabe 26

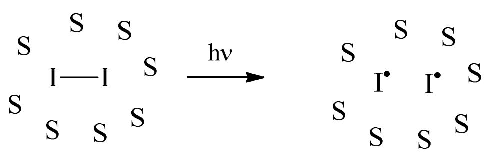
a)
Eigentliche Reaktion (k_R) schnell im Vergleich zur Diffusion, da barrierelose Radikalrekombination => Diffusionskontrolle
Ungeladene Reaktanden => $\beta = R = 2{,}66 \cdot 10^{-10}$ m
Hier $D_A = D_B = D_I$

$k_D = 4\,\pi\, N_{av} \cdot 2\, D_I\, R$

$$D_I = \frac{k_D}{8\pi N_{av} R} = \frac{7 \cdot 10^6 \,\mathrm{m^3 mol^{-1} s^{-1}}}{8\pi \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}} \cdot 2{,}66 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}} = 1{,}74 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$$

Typische Diffusionskoeffizienten in Lösung: $10^{-9} - 10^{-8}$ $\mathrm{m^2 s^{-1}}$

b) Blitzlichtphotolyse



I-Atome nicht durch Solvens-Moleküle getrennt. Bei anderer Bestimmung von D sind die verschiedenen I-Atome aber in separaten Solvenskäfigen.
=> Bei der Reaktion nach Blitzlichtphotolyse muss kein Solvenskäfig durch Diffusion überwunden werden => schneller

Aufgabe 27

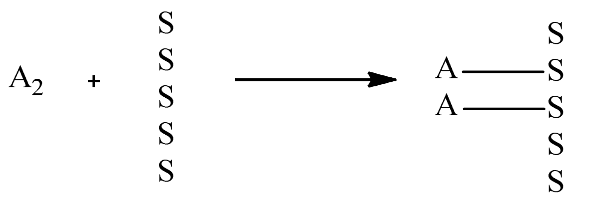
$D_{H+} = 9{,}38 \cdot 10^{-9}$ $\mathrm{m^2\, s^{-1}}$
$D_{OH-} = 5{,}30 \cdot 10^{-9}$ $\mathrm{m^2\, s^{-1}}$
$D_{H+} + D_{OH-} = 1{,}47 \cdot 10^{-8}$ $\mathrm{m^2\, s^{-1}}$

$\beta = 1{,}27 \cdot 0{,}75$ nm $= 9{,}53 \cdot 10^{-10}$ m

$k_D = 4\,\pi\, N_{av} \cdot (D_{H+} + D_{OH-})\,\beta = 1{,}06 \cdot 10^8\ \mathrm{m^3\, mol^{-1}\, s^{-1}} = 1{,}06 \cdot 10^{11}\ \mathrm{dm^3\, mol^{-1}\, s^{-1}}$

Aufgabe 28

Dissoziative Adsorption auf Oberflächen (Langmuir):



$A_2 + 2\,S \longrightarrow 2AS$

$$\left.\begin{aligned} r_a &= k_a P_{A_2} (1-\theta_A)^2 \\ r_d &= k_d \theta_A^2 \end{aligned}\right\} \rightarrow \boxed{\theta_A = \frac{\left(bP_{A_2}\right)^{1/2}}{1+\left(bP_{A_2}\right)^{1/2}}} \quad \text{mit } b = \frac{k_a}{k_d}$$

Annahme: O_2-Adsorption folgt dieser Isotherme und die Geschwindigkeitskonstante des Isotopenaustauschs ist proportional zur Anzahl der freien Adsorptionsstellen, d.h. zu

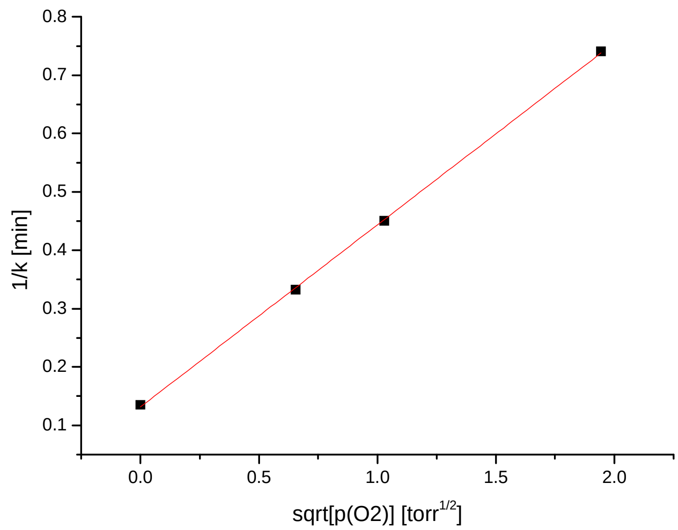
$$1-\theta_O = \frac{1}{1+\left(bP_{O_2}\right)^{1/2}}$$

Also

$$k(P_{O_2}) = \frac{1}{1+\left(bP_{O_2}\right)^{1/2}} \cdot k(P_{O_2}=0)$$

$$\frac{1}{k(P_{O_2})} = \left(1+\left(bP_{O_2}\right)^{1/2}\right) \cdot \frac{1}{k(P_{O_2}=0)}$$

d.h. eine Auftragung von 1/k gegen $(P_{O2})^{1/2}$ müsste eine Gerade mit Achsenabschnitt $1/k(P_{O2}=0)$ und Steigung $b^{1/2}/k(P_{O2}=0)$ ergeben.



- ⇨ gute Übereinstimmung
- ⇨ starker Hinweis darauf, dass dissoziative Langmuir-Adsorption vorliegt.