

Übung 12

Ausgabe:	Freitag, 30.11.2012
Rückgabe:	Freitag, 07.12.2012 vor der Vorlesung bis 7:45 Uhr
Besprechung:	Mi./Fr./Mo., 12.12./14.12./17.12.2012 in den Übungsgruppen
Verantwortlich:	1. Eduard Miloglyadov / 2. Inga Jordan

12.1 Lesen Sie Kapitel 4 des Skriptes soweit verteilt, und stellen Sie *schriftlich* Fragen, wo Sie Verständnisprobleme haben oder Fehler vermuten. Erarbeiten Sie sich insbesondere auch Kapitel, die nicht explizit in der Vorlesung behandelt wurden. Ihre schriftlich gestellten Fragen werden in einer speziellen Übungsstunde besprochen werden, falls gewünscht.

12.2 Einfache Relaxationskinetik(freiwillig): Leiten Sie die linearisierten Differentialgleichungen für eine geeignete Auslenkungsvariable Δx für die folgenden Relaxationssysteme von Elementarreaktionen her:



Geben Sie für die Beispiele jeweils die Relaxationszeit τ_R als Funktion der Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonzentrationen an.

12.3 Relaxationskinetik der Edelgasatomrekombination: Atomrekombinationen gehören zu den wenigen in der Regel tatsächlich trimolekular stattfindenden Reaktionen. Edelgasatome können dimerisieren wie z.B. Xe zum schwach gebundenen Dimer Xe_2 , das bei tieferen Temperaturen im Gleichgewichtszustand in merklichen Konzentrationen vorliegt. Die Kinetik der Dimerisierung könnte mit Relaxationstechniken untersucht werden, wobei das Dimer z.B. ramanspektroskopisch gemessen werden könnte. Diskutieren Sie die kinetischen Grundlagen der trimolekularen Reaktion



12.3.1 Ermitteln Sie den Ausdruck für die Auslenkungsvariable und Relaxationszeiten τ_R mit $\text{M} = \text{Ar}$ im Überschuss.

12.3.2 Ermitteln Sie τ_R für den Fall der Reaktion in reinem Xe ($\text{M} = \text{Xe}$) (praktisch identisch mit welchem Fall aus 12.2, warum?).

12.3.3 Informieren Sie sich über die Bindungsenergie und Gleichgewichtsstruktur des van der Waals-Dimers Xe_2 .

12.4 Reaktion zwischen Wasserstoff und CCl_4 nach einer Molekülstrahlmethode
Im Skript Kap. 3.11.3 wird für die Reaktion



das Ergebnis einer historischen Arbeit von Seidel, Martin und Mietzner zitiert, wo für den Gesamtwirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{tot}} = 77 \text{ \AA}^2$ und für den eigentlichen Reaktionsquerschnitt $\sigma_R = 10 \text{ \AA}^2$ gefunden wurde (gerundete Werte).

12.4.1 Berechnen Sie die spezifische Geschwindigkeitskonstante $k(E_t)$ für die Energie E_t bei der mittleren Translationsgeschwindigkeit $\langle v(T) \rangle$, wenn die Temperatur des an der Quelle austretenden Molekülstrahls 2400 K beträgt. Sie dürfen annehmen, dass die thermische Translationsenergie von CCl_4 vernachlässigbar ist. Führen Sie die Rechnung für eine reduzierte Masse $\mu = m_{\text{H}}$ aus, und machen Sie eine Abschätzung des hierdurch eingeführten Fehlers. Schätzen Sie auch den Fehler ab, wenn man statt $\langle v(T) \rangle$ die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat $\sqrt{\langle v(T)^2 \rangle}$ verwendet.

12.4.2 Schätzen Sie die Aktivierungsenergie E_0 im Stossmodell nach Gl. (4.51) im Skript ab, wenn Sie für die Stossenergie E die relative Translationsenergie E_t einsetzen und für $\sigma_0 = \sigma_{\text{tot}}$ sowie $\sigma(E) = \sigma_R$ annehmen.

12.4.3 Berechnen Sie die Stosszahl Z_A von Stößen pro Sekunde von H-Atomen mit einem Überschuss von CCl_4 bei 100^0 C und einem Druck $p_{\text{CCl}_4} = 200 \text{ mbar}$, wenn man den totalen Querschnitt $\sigma_{\text{tot}} = 77 \text{ \AA}^2$ einsetzt.

12.5 Aufgabe 1 am Ende von Skript PC II Kapitel 4.2 (Geschwindigkeitsverteilung).

12.6 Aufgabe 2 am Ende von Skript PC II Kapitel 4.2 (Teilchen im Kasten, Zustandssumme).

12.7 (freiwillig) Aufgabe 3 (i) und (ii) am Ende von Skript PC II Kapitel 4.2 (Ergänzung zum Dopplereffekt).

12.8 Zeitskala der elektronischen Bewegung

12.8.1 Lesen Sie zur Wiederholung Kap. 5 des Skriptes Allgemeine Chemie (Quantenmechanische Beschreibung der Atome), und stellen Sie Fragen (schriftlich), wo Sie Verständnisprobleme haben oder Fehler vermuten.

12.8.2. Die Zeitskala der quantenmechanischen elektronischen Bewegungen lässt sich mit dem in der Kinetik-Vorlesung (Kap. 3.12.) behandelten Zweizustandsmodell abschätzen. Berechnen Sie die Periode der Bewegung der Überlagerung von zwei Energiezuständen des H-Atoms, die sich um $\Delta n = 1$ in der Hauptquantenzahl n unterscheiden

1. für $n = 1$ und $n = 2$ (Anregung aus dem Grundzustand),
2. für $n = 100$ und 101 ("Rydbergzustände") und äussern Sie sich zu Ihren Ergebnissen.
3. Besuchen Sie den Ruzicka-Preis-Vortrag von Prof. H. J. Wörner am 6.12.2012 im HCI G7 um 16.45 Uhr, der von Kurzzeitkinetik bei elektronischer Anregung handelt und Ihnen einen Überblick über aktuelle Fragen in diesem Bereich der Kinetik geben kann.

Version vom 28. November 2012