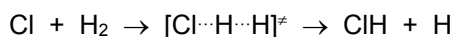


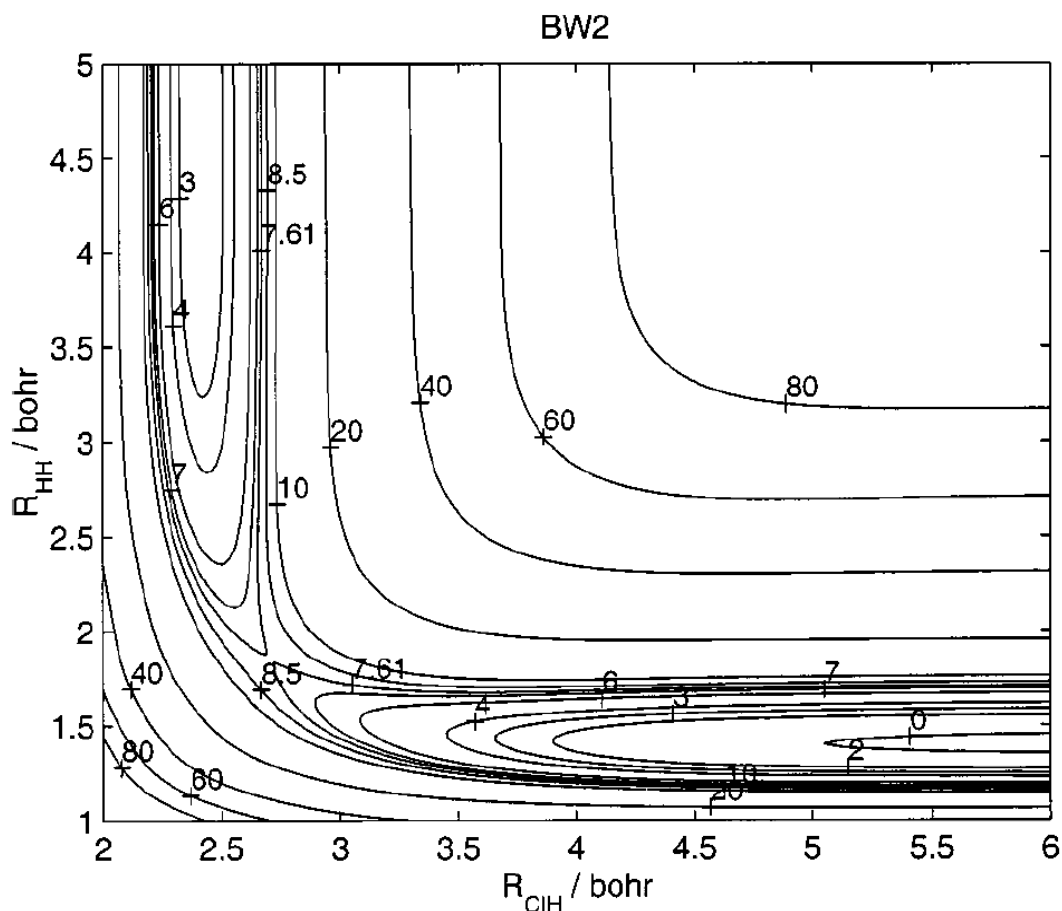
**Übungsblatt 10** (Aufgabe 33 bis 14.01.2019, Aufgaben 34 und 35 bis 21.01.2019)**Aufgabe 33: Theorie des Übergangszustands und Potentialflächen**

Schätzen Sie mit Hilfe der Eyring-Gleichung die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



ab, die einen Kettenfortpflanzungsschritt in der Chlorknallgas-Reaktion darstellt! Machen Sie dazu mit Hilfe der unten abgebildeten Potentialfläche sinnvolle Annahmen über die Struktur des (linearen) Übergangszustands. Die Aktivierungsenergie kann ebenfalls abgelesen werden (Hinweis: der genaue Wert beträgt 8.14 kcal/mol). Vernachlässigen Sie die Beiträge der Molekülschwingungen zu den Zustandssummen! Die Temperatur soll 300 K betragen. Führen Sie die Berechnungen für das Isotop  $^{35}\text{Cl}$  durch.

*Hinweis zur Abbildung:* Das Konturdiagramm zeigt die potentielle Energie in kcal/mol (Umrechnung: 1 kcal = 4.186 kJ) als Funktion der Abstände  $R_{\text{HH}}$  und  $R_{\text{ClH}}$  in Einheiten des Bohrschen Radius,  $a_0 = 52.9$  pm, für eine lineare Geometrie  $\text{Cl}\cdots\text{H}\cdots\text{H}$ . (Literatur: W. Bian, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 112 (2000) 220.)



### Aufgabe 34: Viskosität und Diffusion im idealen Gas

In den Tabellen sind Viskosität  $\eta(T)$  und Selbstdiffusions-Koeffizient  $D(T)$  für  $N_2$  bei einem Druck von  $1 \text{ atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben. Bestimmen Sie aus jeder Messreihe mithilfe einer geeigneten Auftragung jeweils einen Wert für den Stoßquerschnitt  $\sigma(N_2)$ . Benutzen Sie dabei die einfache Stoßtheorie.

Anmerkung: Mit einer verbesserten Theorie erhält man  $\sigma(N_2) = 0.43 \text{ nm}^2$ . Benutzen Sie diesen Wert für Aufgabe 35.

#### (a) Viskosität

|   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| T in K  | 273  | 293  | 323  | 373  | 473  | 573  | 673  | 873  | 1073 |
| $\eta$ in $10^{-5} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ | 1.65 | 1.74 | 1.87 | 2.08 | 2.46 | 2.80 | 3.11 | 3.66 | 4.13 |

#### (b) Selbstdiffusionskoeffizient

|   |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|
| T in K                                  | 194  | 273  | 298  | 353  |
| D in $10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ | 1.04 | 1.85 | 2.12 | 2.87 |

### Aufgabe 35: Wärmeleitfähigkeit im idealen Gas

(a) Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_w$  eines idealen Gases hängt theoretisch nicht vom Druck ab. Warum ist es trotzdem sinnvoll, die Wandungen von Dewar-Gefäßen zu evakuieren? Hinweis: Wie ändert sich die Druckabhängigkeit, wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle die Behälterdimensionen übertrifft?

(b) Die Wandung eines Dewar-Gefäßes habe eine inneren Weite von 1 cm. Welcher Druck muss darin unterschritten sein, damit die Wärmeleitfähigkeit zum Druck proportional wird und eine Wärmedämmung auftreten kann (Berechnung für  $N_2$  bei 300 K)?

(c) Die Wandungen von Dewar-Gefäßen können typischerweise bis auf einen Druck von  $10^{-6} \text{ Pa}$  evakuiert werden. In sogenannten Ultrahochvakuum-Apparaturen, die z.B. für Oberflächenuntersuchungen benutzt werden, herrschen Drücke um  $10^{-8} \text{ Pa}$ . Berechnen Sie für beide Fälle die mittlere freie Weglänge und die mittlere Zeitdauer zwischen zwei Kollisionsereignissen! Nehmen Sie dabei an, dass das Gas aus  $N_2$  besteht und eine Temperatur von 300 K aufweist.