

**Blitzlichtphotolyse
von
Iod-Molekülen**

**Sven Siebler
Alexander Zulauf**

28.11.2003

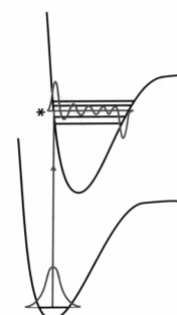
Einleitung

Es gibt verschiedene Möglichkeiten für die Analyse von reagierenden Systemen. Das Grundproblem besteht darin, dass sich die Zusammensetzung dauernd verändert und wir somit nicht beliebig viel Zeit haben, um die Analyse durchzuführen. Je nach Geschwindigkeit, mit der die Reaktion abläuft, und je nach Analysemethode gibt es unterschiedliche Ansätze, wie wir zu unseren Daten gelangen können. Bei einer **Echtzeitanalyse** wird die Untersuchung ausgeführt, während die Reaktion weiterläuft. Dazu wird entweder eine kleine Probe aus der Mischung entnommen und sofort analysiert, oder die gesamte Reaktionsmischung wird mit einer Methode beobachtet, die keinen Einfluss auf die ablaufende Reaktion hat. Bei der **Abschreckmethode** wird die Reaktion zu einem bestimmten Zeitpunkt gestoppt, so dass wir die Analyse in Ruhe durchführen können. Die Abschreckung kann dabei erfolgen durch z.B. plötzliches Abkühlen, starke Verdünnung oder Neutralisation. Diese Methode ist jedoch nur auf solche Reaktionen anwendbar, die langsam genug sind, so dass während des Abschreckens keine wesentliche Veränderung der Mischung eintritt. Bei der **Strömungsmethode** werden die Reaktanten in einer Mischkammer im Moment ihres Zusammentreffens sehr schnell und gründlich vermischt. Zu diesem Zeitpunkt beginnt die Reaktion; sie schreitet fort, während die Reaktionsmischung durch ein angeschlossenes Rohr strömt. Wir können die Reaktion an verschiedenen Orten entlang des Rohres beobachten und sehen die Mischung zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Der Nachteil dieser Methode ist der große Volumenverbrauch einer Reaktionsmischung. Die **stopped-flow-Methode** vermeidet diesen Nachteil. Auch hier werden die Reaktanten in einer Mischkammer sehr schnell vermischt und strömen anschließend in ein Strömungsrohr. Dieses enthält jedoch einen Kolben, der die Strömung stoppt, sobald ein bestimmtes Volumen injiziert ist. Die Reaktion läuft in der ruhenden Reaktionsmischung weiter und kann beobachtet werden. Die Anwendbarkeit dieser Methode ist besonders bei der Untersuchung von biochemischen Reaktionen von Bedeutung. Bei der **Blitzlichtphotolyse** wird die gasförmige oder flüssige Probe einem kurzen intensiven Lichtblitz ausgesetzt, der in der Probe eine Photolyse bewirkt. Anschließend wird die Zusammensetzung der Probe spektroskopisch beobachtet.

Grundlagen¹

Wir wollen uns mit der Blitzlichtphotolyse etwas intensiver beschäftigen. Dies wollen wir anhand eines I_2 -Moleküls tun. Das Molekül wird in dem Versuch zuerst einem Blitzlicht ausgesetzt und dissoziiert. Anschließend rekombiniert es wieder. Wir wollen uns zuerst den Dissoziationsschritt und dann den Rekombinationsschritt anschauen.

Bei der Bestrahlung von Iod-Molekülen mit Licht geeigneter Wellenlänge kommt es zur Photodissoziation. Durch Absorption eines Photons gelangt das Molekül in einen elektronisch- und schwingungsangeregten Zustand. Der elektronische Übergang kann mit Schwingungsübergängen gekoppelt sein, für die die Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ jedoch nicht mehr gültig ist, da es sich um Übergänge zwischen verschiedenen Potentialkurven handelt. Es handelt sich deshalb um Übergänge zwischen den Potentialkurven und nicht innerhalb einer Potentialkurve, weil dem Iod-Molekül aufgrund seines linearen, homonuklearen Baus das für den Übergang nötige Dipolmoment fehlt. Die Potentialkurven können durch das Morse-Potential beschrieben werden.

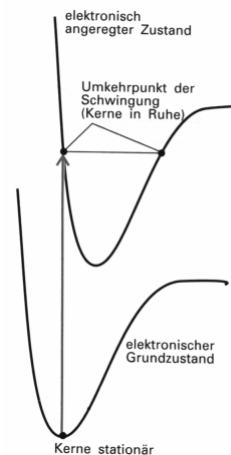


¹ Siehe Peter W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. korrigierte Auflage, 2000

Die Form der Wellenfunktion des ersten Schwingungszustands im elektronischen Grundzustand zeigt, dass die Elektronen am wahrscheinlichsten im Gleichgewichtsabstand anzutreffen sind. Der Übergang aus diesem Schwingungszustand findet in den Schwingungszustand des angeregten elektronischen Zustands statt, der dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands am meisten ähnelt. Diese Art des Übergangs wird als vertikaler Übergang bezeichnet und ist charakteristisch für einen Übergang nach dem Franck-Condon Prinzip.

Nach dem Franck-Condon Prinzip wird der Übergang so schnell vollzogen, dass die Atomkerne wegen ihrer großen Masse keine Zeit haben darauf zu reagieren. Der intensivste Übergang erfolgt aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands, der bei Raumtemperatur die höchste Population aufweist, zum vertikal darüber liegenden Schwingungszustand des angeregten elektronischen Zustands. Dieser zeigt, wie auch aus der untenstehenden Abbildung zu erkennen ist, die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit nicht mehr im Gleichgewichtsabstand, sondern in den Umkehrpunkten der Schwingung.

Da der Übergang zu einem Schwingungszustand im elektronisch angeregten Zustand führt, dessen Energie über der Dissoziationsgrenze liegt, erfolgt die Dissoziation des Moleküls in zwei Iod-Atome, von denen eines elektronisch angeregt ist. Dieses kann durch Emission eines Photons in den elektronischen Grundzustand zurückkehren, ist aber immer noch schwingungsangeregt. Im nächsten Schritt erfolgt die Rekombination der beiden schwingungsangeregten Atome. Da jedoch nach der Rekombination die Schwingungsenergie nicht einfach verschwindet, muss diese abgeführt werden, da sonst das entstandene Molekül sofort wieder dissoziiert. Um die Schwingungsenergie abführen zu können, ist ein dritter Stoßpartner nötig, der diese Energie aufnimmt. Solche dritten Teilchen können weitere I₂-Moleküle oder auch zugefügte Inertgasmoleküle sowie Teilchen der Gefäßwand sein.



(Abb. 2)

Wir wollen uns nun die Rekombination der Iod-Moleküle anschauen:

Für die Rekombinationsreaktion der dissoziierten Iodatome unter Stoß mit dem Inertgas G kann folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden:



Das Zeichen * soll andeuten, dass es sich um kinetisch energiereiche Teilchen handelt. Für die obige Reaktionsgleichung kann folgendes Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt werden:

$$-\frac{d[I^*]}{dt} = k_1[I^*]^2[G] \quad (2)$$

Es können neben den Stößen mit dem Inertgas auch noch Stöße mit der Gefäßwand oder mit Iodmolekülen stattfinden. Um dies zu berücksichtigen, muss Gleichung 2 durch einen Anteil ergänzt werden, der von c_{Gas} unabhängig ist:

$$-\frac{d[I^*]}{dt} = k_1[I^*]^2[G] + k_2[I^*]^2 = (k_1[G] + k_2) \cdot [I^*]^2 \quad (3)$$

Durch Variablentrennung und anschließender Integration erhält man mit

$$k = k_1[G] + k_2 \quad (4)$$

das integrierte Zeitgesetz

$$\frac{1}{[I^*]} = k(t - t_0) + \frac{1}{[I^*]_0} \quad (5)$$

Im nachfolgenden Versuch werden Iod-Moleküle durch einen Lichtblitz aus einer Blitzlampe dissoziiert. Die Rekombinationsreaktion verläuft sehr schnell (nach etwa 0,02 s ist die Reaktion zu Ende); die Anregung der I₂-Moleküle muss innerhalb einer Zeitspanne erfolgen, die klein gegenüber der Halbwertszeit der Rekombinationsreaktion ist. Deshalb wird als Lichtquelle eine Blitzlampe benutzt (Halbwertsbreite des Blitzimpulses ~ 10⁻⁴ s).

Die Rekombination der Iodatome zu Iodmolekülen wurde durch die Änderung der Transmission eines Laserstrahls verfolgt. Die Änderung der Intensitäten wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$\lg \frac{I_0}{I} = ed \left(c_e - \frac{1}{2}c \right) \quad (6)$$

Dabei ist **e** der molare dekadische Extinktionskoeffizient von I₂, d die Länge der Küvette und c_e die Ausgangskonzentration an I₂. Vor dem Zünden der Blitzlampe liegt alles Iod als I₂ vor. Zu diesem Zeitpunkt ist die Intensität des austretenden Lichtes I':

$$\lg \frac{I_0}{I'} = edc_e \quad (7)$$

Aus der Kombination der Gleichungen (6) und (7) ergibt sich folgendes:

$$c = -\frac{2}{ed} \left(\lg \frac{I_0}{I} - \lg \frac{I_0}{I'} \right) = \frac{2}{ed} \lg \frac{I}{I'} \quad (8)$$

I wird durch I' und die Änderung ΔI gegenüber der Anfangsintensität ausgedrückt:

$$I = I' + \Delta I \quad (9)$$

Damit erhält man aus (8)

$$c = \frac{2}{ed} \lg \left(1 + \frac{\Delta I}{I'} \right) \quad (10)$$

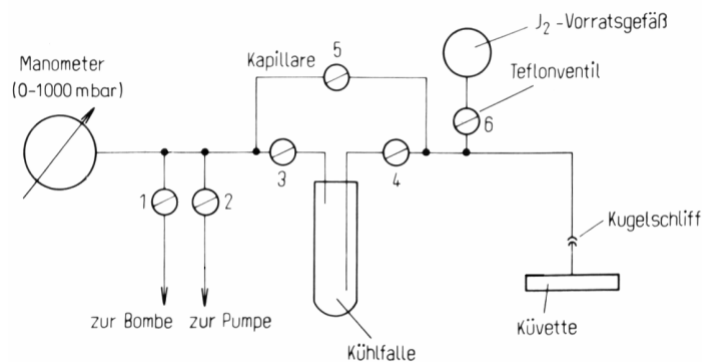
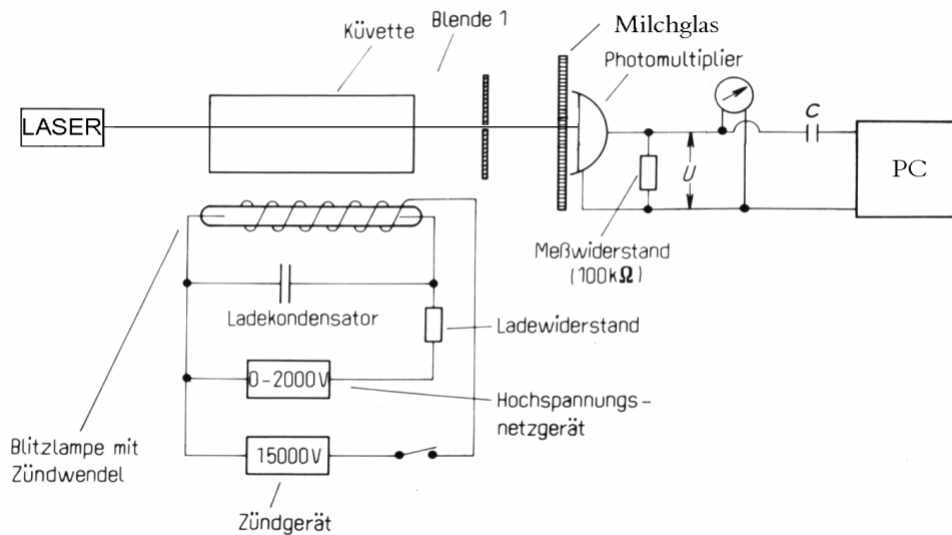
Sorgt man nun dafür, dass ΔI/I' klein gegenüber eins ist, kann man die Logarithmusfunktion als Reihe entwickeln und nach dem ersten Glied der Reihe abbrechen. Die, wie später beschrieben, am Messwiderstand abfallenden Spannungen U bzw. U' sind proportional zu I bzw. I' und können für diese in die geltenden Beziehungen eingesetzt werden. Hieraus ergibt sich näherungsweise für c:

$$c = \frac{2}{2,303ed} \cdot \frac{\Delta U}{U'} \quad (11)$$

Die Konzentration der angeregten Iodatome lässt sich somit aus den experimentell für d, ε, U und ΔU gewonnenen Werten bestimmen. Durch Auftragen von 1/[I*] gegen (t-t₀) lässt sich nach Gleichung (5) über die Steigung der erhaltenen Geraden die Geschwindigkeitskonstante k gewinnen. Durch Messungen bei unterschiedlichen Inertgaskonzentrationen können nach

der Bestimmung von k mit Hilfe von Gleichung (4) die Werte für k_1 und k_2 durch Auftragen von k gegen c_{Gas} bestimmt werden. Die Gleichung (4) liefert eine Gerade, deren Steigung k_1 und deren Ordinatenabschnitt k_2 entspricht.

Versuchsaufbau und -durchführung



Der Aufbau der Versuchsanordnung ist den obigen Skizzen zu entnehmen. Vor dem Befüllen mit Iod wird die Apparatur evakuiert. Hiernach lässt man das Iod einsublimieren, bis sich ein Gleichgewicht in der Küvette zwischen festem und gasförmigem Iod eingestellt hat. Die Gleichgewichtseinstellung kann mit einem Spannungsmesser verfolgt werden. Man schickt Laserlicht durch die Küvette. Ein Teil des Lichtes wird vom I_2 -Gas absorbiert. Das austretende Licht fällt auf die Oberfläche des Photomultipliers, aus der Elektronen ausgelöst werden. Diese werden beschleunigt, fallen auf eine weitere Oberfläche und lösen wiederum Elektronen aus. Auf diesem Wege entsteht ein Lawinen-Effekt. Nach einer gewissen Zeit sind so viele Elektronen vorhanden, dass wir einen messbaren Strom und damit auch eine messbare Spannung erhalten, die wir am Voltmeter registrieren. Da das I_2 -Gas das Licht absorbiert, liegt zu dem Zeitpunkt ein Gleichgewicht zwischen fester und gasförmiger Phase vor, wenn die Spannung ein Minimum durchläuft. Nach dem Befüllen mit Iod wartet man solange, bis die am Photomultiplier anliegende Spannung einen konstanten Wert erreicht hat.

Die Konzentration des Iods in der Küvette kann nach Gleichung (11) berechnet werden.

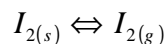
Als Inertgas wird Argon verwendet. Es wird aus einer Vorratsbombe bis zu dem gewünschten Gesamtdruck in der Apparatur zugegeben.

Es werden jeweils Messungen bei unterschiedlichen Gesamtdrücken, durch Variation des Argonpartialdruckes, vorgenommen.

Die Dissoziation wird durch einen kurzen Lichtblitz einer Blitzlampe initiiert.

Dabei bewirkt die eingestrahlte Energie eine Photolyse der Iod-Moleküle in Iodatome, die anschließend unter Abgabe ihrer kinetischen Energie an ein drittes Teilchen (Dreierstoß) rekombinieren. Während des Rekombinationsvorgangs nimmt der Anteil der Iod-Moleküle bedingt durch Photolyse ab, was sich in einer Änderung der Spannung am Photomultiplier, die proportional zur Transmission ist, bemerkbar macht. Diese Spannungsänderung wird mit ΔU bezeichnet und mit Hilfe des Programms „Blitz“ am Computer aufgenommen.

Die erste Messung erfolgte ohne Zusatz von Fremdgas. Nun lässt man für die zweite Messung Argon mit Hilfe der in der Abbildung dargestellten Apparatur bis zu einem Druck von 74 mbar einströmen. Wiederum ändert sich die Spannung U am Photomultiplier. Ursache für die erneute Spannungsänderung ist eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen festem und gasförmigem Iod:



Bei Druckerhöhung versucht das System auszuweichen, d.h. dass die Rückreaktion bevorzugt wird und sich das Gleichgewicht also auf die linke Seite verschiebt (Prinzip des kleinsten Zwangs).

Man wartet, bis sich eine konstante Spannung eingestellt hat (Gleichgewichtseinstellung bei neuem Druck) und löst dann wieder den Lichtblitz aus. Die Aufnahme der Messdaten erfolgt wie bei der Messung zuvor.

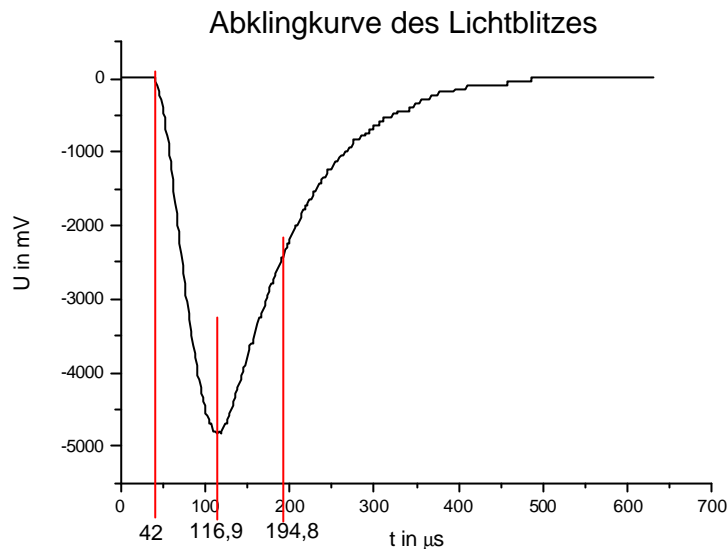
Aufgaben:

1. Zur Messung der Abklingdauer des Blitzes wird ein Blitz ausgelöst, ohne dass sich Iod in der Küvette befindet. Das Streulicht des Blitzes gelangt durch die Öffnung des Küvettengehäuses auf den Photomultiplier und führt zu einer Erhöhung der Spannung U an dem Messwiderstand. Aus der erhaltenen Abklingkurve wird die Blitzintensität zu verschiedenen Zeiten nach dem Auslösen ermittelt betrachtet und die Halbwertszeit des Blitzes ermittelt.
2. Für mehrere Konzentrationen Argon ($p = 0, 75, 150, 300, 700$ und 1000 mbar) ermittelt man aus den Rekombinationskurven von Iod die Geschwindigkeitskonstante k .
3. Es wird der molare Extinktionskoeffizient ermittelt. Man trage k in Abhängigkeit von der Argonkonzentration auf und bestimme daraus k_1 und k_2 .

Auswertung:

Aufgabe 1: Messung der Abklingdauer des Lichtblitzes

Da gewährleistet sein muss, dass der Lichtblitz der für die Dissoziation des Iods erzeugt wird ausreichend kurz ist, wird die Abklingdauer dieses gemessen. Hierzu wird die Blende geöffnet und der Filter vor dem Photomultiplier entfernt. Nun wird der Blitz ausgelöst und es wird folgendes Ergebnis erhalten:



Aus diesem Graphen kann man ablesen, dass der Blitz sein Maximum bereits nach 74,9 μs erreicht. Die Halbwertszeit liegt dabei bei 152,8 μs . Da die Rekombinationszeit des Iods etwa 20ms beträgt, ist der Blitz also kurz genug, um keine erneute Dissoziation zu bewirken.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten benötigen wir den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ . Hierzu wird die Anfangskonzentration des Iods mit Hilfe des idealen Gasgesetzes und des Sublimationsdruckes berechnet:

$$pV = nRT$$

$$[I_2]_0 = \frac{n}{V} = \frac{p_{\text{subl}}}{RT}$$

R = allg. Gaskonstante; T = Temperatur; V = Volumen; p = Druck

Der Sublimationsdruck ist gegeben durch folgende empirische Gleichung²:

$$\log p = -\frac{3512,83}{T} + 16,255 - 2,013 \log T$$

Bei unserer Messung betrug die Temperatur 303,15 K. Wir erhalten für den Sublimationsdruck also 62,6 Pa.

Für die Anfangskonzentration gilt damit:

$$[I_2]_0 = \frac{n}{V} = \frac{62,6 \text{ Pa}}{8,3145 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 303,15 \text{ K}} = 24,836 \frac{\text{mmol}}{\text{m}^3}$$

² Landolt-Bernstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, 6. Auflage II. Band 2. Teil, 1960, S2-5

Hieraus kann nun nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz der Extinktionskoeffizient berechnet werden:

$$\lg\left(\frac{U_0}{U}\right) = e \cdot d \cdot c$$

$$\Leftrightarrow e = \frac{\lg\left(\frac{U_0}{U}\right)}{dc} = \frac{\lg\left(\frac{10V}{3,37V}\right)}{0,16m \cdot 24,836 \frac{mmol}{m^3}} = 0,11887 \frac{m^2}{mmol} \equiv 118,87 \frac{m^2}{mol}$$

Für die spätere Bewertung der Ergebnisse müssen wir jedoch beachten, dass dieser Wert mit einem gewissen Fehler behaftet ist. So müssen Temperatur und Spannungsschwankungen berücksichtigt werden.

Zur Abschätzung des Messfehlers werden folgende Abweichungen angenommen:

$$\begin{aligned} \Delta T &= 1K \text{ (Temperaturschwankung des Thermostaten)} \\ \Delta U &= 0,01V \text{ (Schwankungen des Photomultipliers)} \\ \Delta U' &= 0,1V \text{ (Ableseungenauigkeiten am Schreiber)} \end{aligned}$$

Somit erhalten wir zwei unterschiedliche Sublimationsdrücke sowie Anfangskonzentrationen von Iod und daraus resultierend zwei molare Extinktionskoeffizienten:

$$p_{304,15} = 10^{\frac{3512,83}{304,15} + 16,255 - 2,013 \cdot \lg 304,15} = 0,5092 \text{ Torr} \equiv 67,89 \text{ Pa}$$

$$p_{302,15} = 10^{\frac{3512,83}{302,15} + 16,255 - 2,013 \cdot \lg 302,15} = 0,4327 \text{ Torr} \equiv 57,69 \text{ Pa}$$

$$[I_2]_{0,304,15K} = \frac{67,89 \text{ Pa}}{8,3145 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot 304,15 \text{ K}} = 26,846 \frac{mmol}{m^3}$$

$$[I_2]_{0,302,15K} = \frac{n}{V} = \frac{57,69 \text{ Pa}}{8,3145 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot 302,15 \text{ K}} = 22,964 \frac{mmol}{m^3}$$

$$e_{\max} = \frac{\lg\left(\frac{10,01V}{3,27V}\right)}{0,16m \cdot 22,964 \frac{mmol}{m^3}} = 0,1322 \frac{m^2}{mmol} \equiv 132,24 \frac{m^2}{mol}$$

$$e_{\min} = \frac{\lg\left(\frac{9,99V}{3,47V}\right)}{0,16m \cdot 26,846 \frac{mmol}{m^3}} = 0,1069 \frac{m^2}{mmol} \equiv 106,91 \frac{m^2}{mol}$$

Dies entspricht einer prozentualen Abweichung von 11,25% nach oben bzw. 10,06% nach unten.

Die nachfolgenden Berechnungen werden sowohl für den gemessenen Wert wie auch für die beiden Abweichungen durchgeführt. Dadurch erhalten wir im Grunde drei Graphen pro Messung. Die Differenz aus den beiden Abweichungsgraphen wird als Δk bezeichnet und gibt den Tolleranzbereich an, indem sich unser Messwert befindet. Die Rechnung und die beiden zusätzlichen Graphen werden einmal exemplarisch für einen Argonpartialdruck von 0 mbar ausgeführt.

Aufgabe 2: Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k

Aus den aufgenommenen Rekombinationskurven kann nun mit Hilfe der Gleichung (11)

$$c = \frac{2}{2,303ed} \cdot \frac{\Delta U}{U'}$$

die Konzentration zum Zeitpunkt t berechnet werden. ΔU erhält man dafür aus den U(t)-Graphen die mit Hilfe des Computers aufgenommen werden und U' kann aus dem durch den Kompensationsschreiber aufgenommenen Spannungsverlauf abgelesen werden. Dies wurde für 6 verschiedene Argonkonzentrationen durchgeführt.

Die erhaltenen Konzentrationen wurden dann in einem weiteren Diagramm reziprok gegen (t-t₀) aufgetragen. Nach Gleichung (5)

$$\frac{1}{[I^*]} = k(t - t_0) + \frac{1}{[I^*]_0}$$

kann somit die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als Steigung der resultierenden Geraden abgelesen werden.

Man erhält folgende Graphen und Ergebnisse:

Für p(Ar) = 0 mbar:

U' = 3.9V

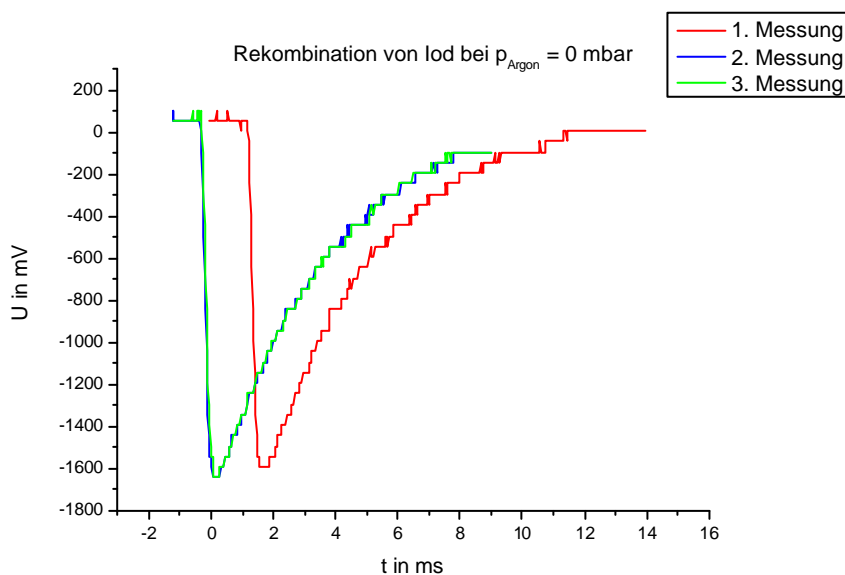
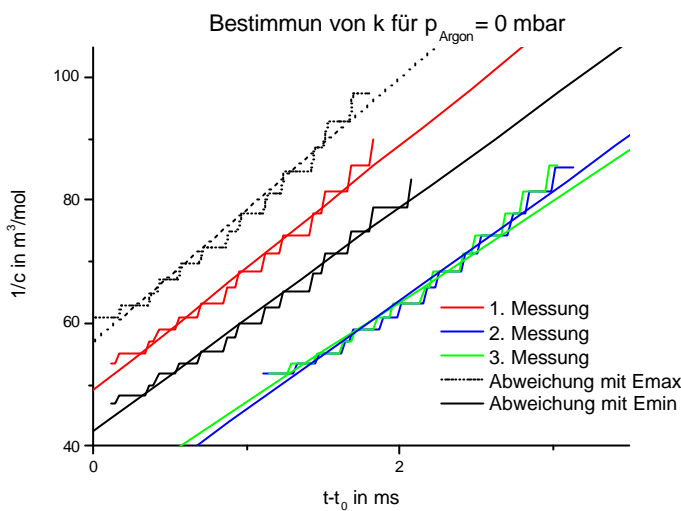


Abb. 1.1



Linear Regression for 1. Messung: $Y = A + B \cdot X$

Parameter	Value	Error
A	48,80054	0,41545
B	19,89622	0,37745

Linear Regression for 2. Messung: $Y = A + B \cdot X$

Parameter	Value	Error
A	27,87396	0,72359
B	17,78889	0,32767

Linear Regression for 3. Messung: $Y = A + B \cdot X$

Parameter	Value	Error
A	30,38185	0,68864
B	16,43419	0,34977

Linear Regression for E_{Max} : $Y = A + B \cdot X$

Parameter	Value	Error
A	57,03942	0,43394
B	21,45864	0,41615

Linear Regression for E_{Min} : $Y = A + B \cdot X$

Parameter	Value	Error
A	42,27782	0,36624
B	18,11356	0,29394

Abb. 1.2

Der Abweichungsbereich Δk ergibt sich durch (am Beispiel der 1. Messung):

$$\Delta k = \frac{B_{E_{max}} - B_{E_{min}}}{2} = \frac{21,45864 - 18,11356}{2} = 1,67254 \frac{m^3}{mol \cdot ms} \equiv 1,673 \cdot 10^6 \frac{l}{mol \cdot s}$$

	k [l/mol*s]	Δk [l/mol*s]
1. Messung	$1,99 \cdot 10^7$	$1,673 \cdot 10^6$
2. Messung	$1,779 \cdot 10^7$	$2,222 \cdot 10^6$
3. Messung	$1,643 \cdot 10^7$	$2,159 \cdot 10^6$
Mittelwert	$1,804 \cdot 10^7$	$2,018 \cdot 10^6$

Tab. 1

Der Fehler beträgt also 11,19%.

Für $p(\text{Ar}) = 74 \text{ mbar}$:

$U' = 4,05 \text{ V}$

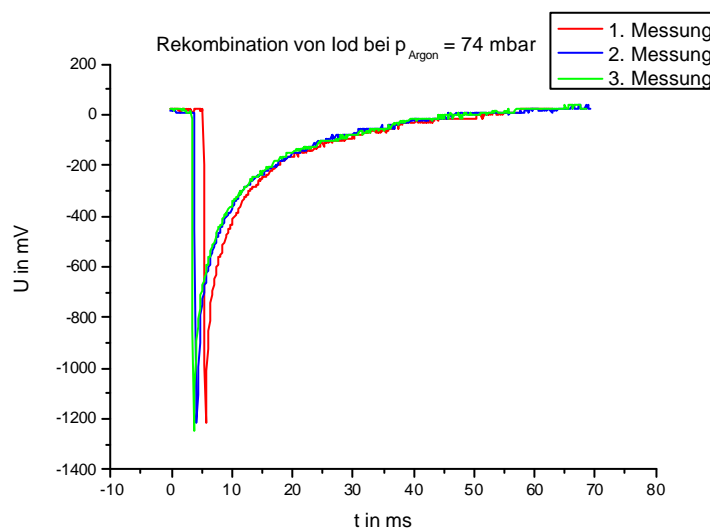


Abb. 2.1

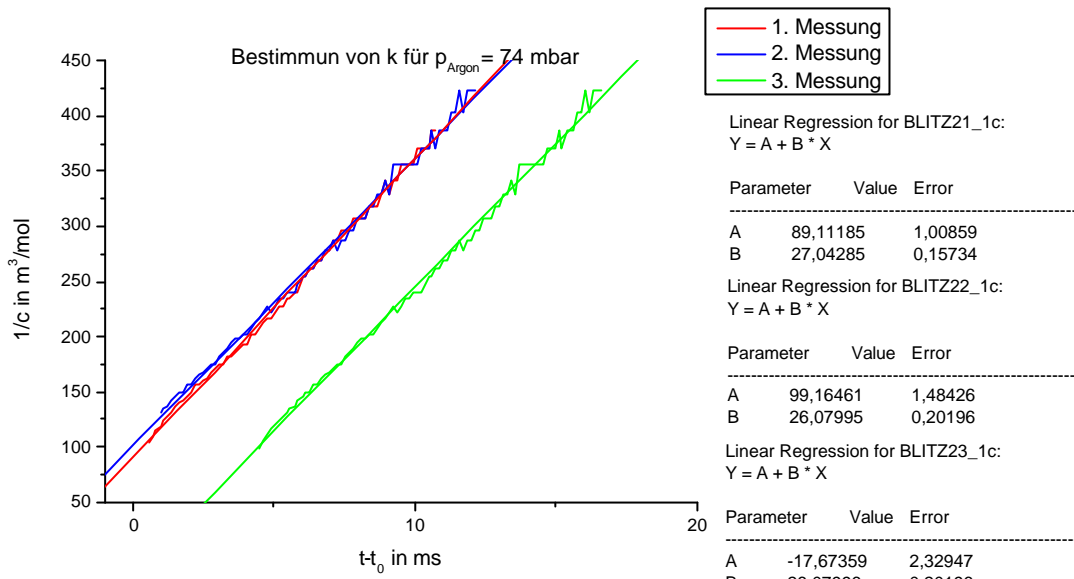


Abb. 2.2

	k [l/mol*s]	Δk [l/mol*s]
1. Messung	$2,704 \cdot 10^7$	$2,838 \cdot 10^6$
2. Messung	$2,608 \cdot 10^7$	$3,156 \cdot 10^6$
3. Messung	$2,608 \cdot 10^7$	$3,156 \cdot 10^6$
Mittelwert	$2,64 \cdot 10^7$	$3,05 \cdot 10^6$

Tab. 2

Der Fehler beträgt also 11,55%.

Für $p(\text{Ar}) = 150 \text{ mbar}$:

$U' = 4,4 \text{ V}$

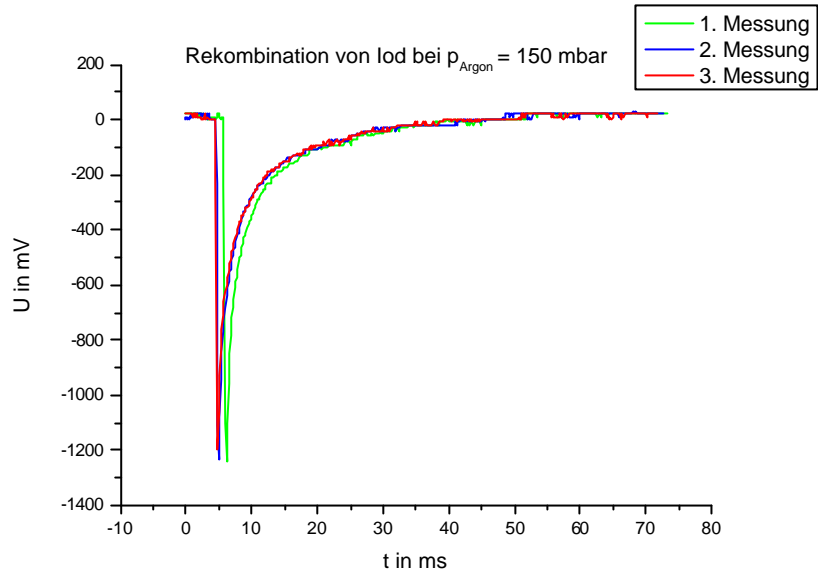


Abb. 3.1

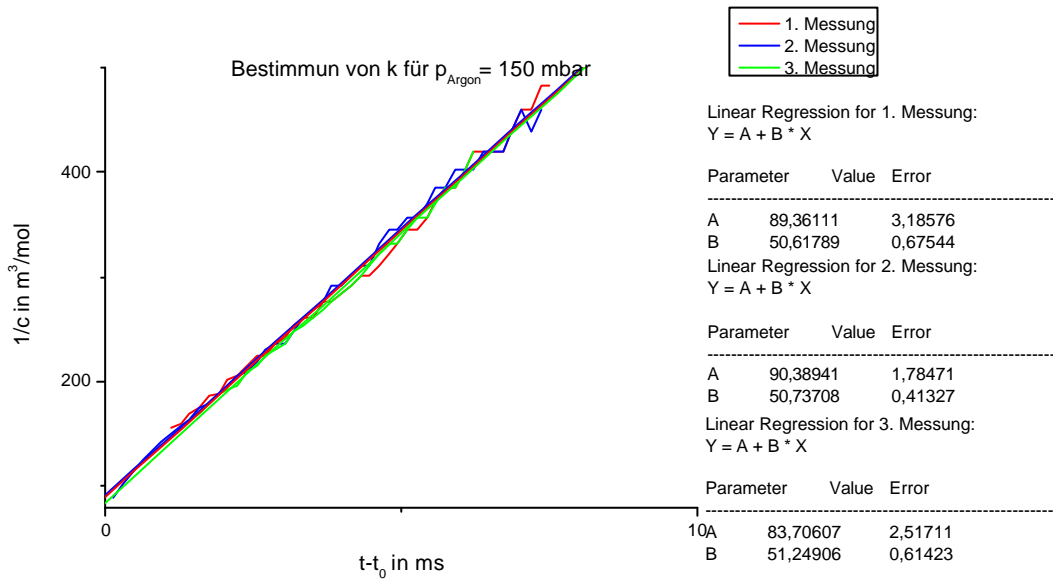


Abb. 3.2

	k [l/mol*s]	Δk [l/mol*s]
1. Messung	$5,062 \cdot 10^7$	$6,541 \cdot 10^6$
2. Messung	$5,074 \cdot 10^7$	$6,638 \cdot 10^6$
3. Messung	$5,125 \cdot 10^7$	$9,394 \cdot 10^6$
Mittelwert	$5,087 \cdot 10^7$	$7,524 \cdot 10^6$

Tab. 3

Der Fehler beträgt somit 14,79%.

Für $p(\text{Ar}) = 300 \text{ mbar}$:

$U' = 4.55 \text{ V}$

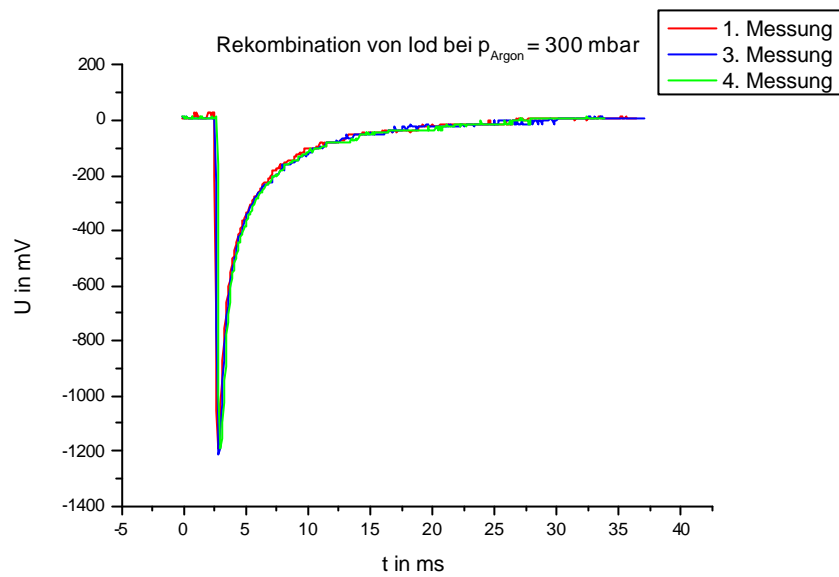


Abb. 4.1

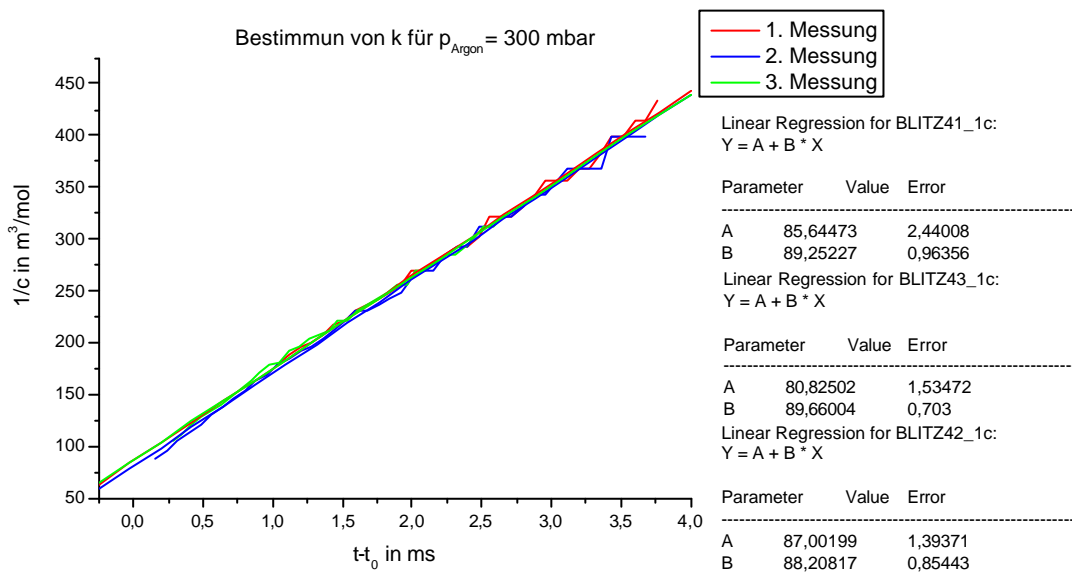


Abb. 4.2

	$k \text{ [l/mol*s]}$	$\Delta k \text{ [l/mol*s]}$
1. Messung	$8,925 \cdot 10^7$	$7,854 \cdot 10^6$
2. Messung	$8,966 \cdot 10^7$	$1,324 \cdot 10^7$
3. Messung	$8,821 \cdot 10^7$	$1,262 \cdot 10^7$
Mittelwert	$8,904 \cdot 10^7$	$1,124 \cdot 10^7$

Tab. 4

Der Fehler beträgt also 12,62%.

Für $p(\text{Ar}) = 701 \text{ mbar}$:

$U' = 5,1V$

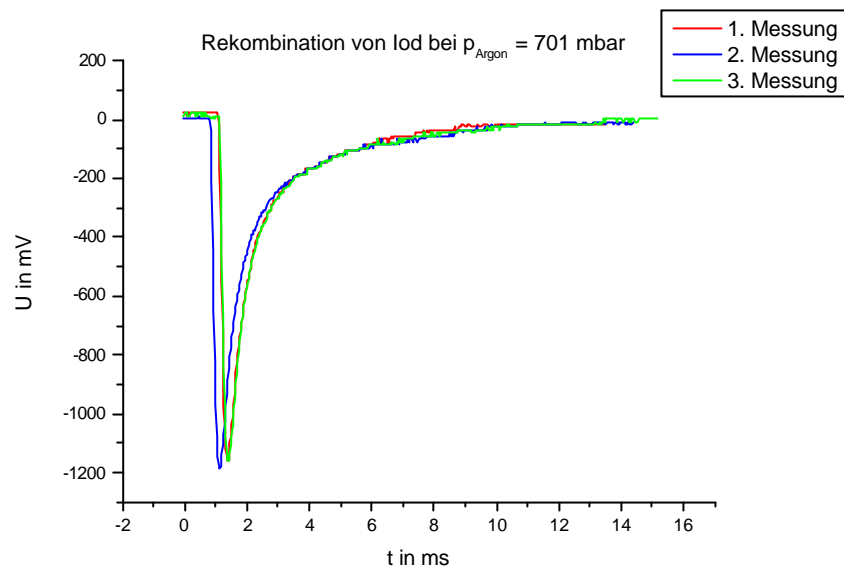


Abb. 5.1

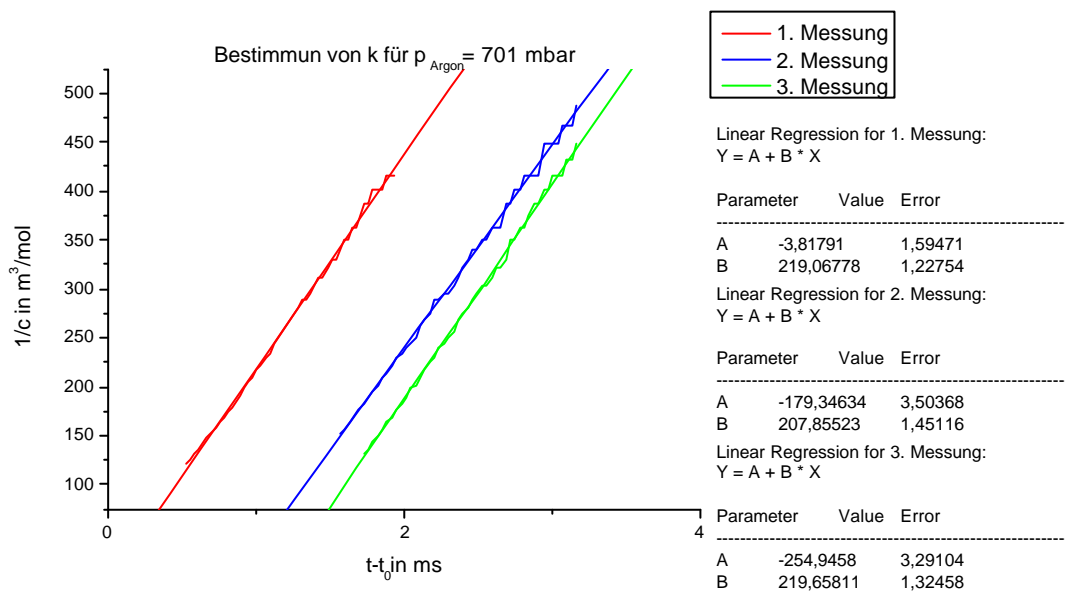


Abb. 5.2

	$k \text{ [l/mol*s]}$	Δk
1. Messung	$2,219 \cdot 10^8$	$1,616 \cdot 10^7$
2. Messung	$2,079 \cdot 10^8$	$2,662 \cdot 10^7$
3. Messung	$2,197 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^7$
Mittelwert	$2,165 \cdot 10^8$	$2,259 \cdot 10^7$

Tab. 5

Der Fehler beträgt also 10,43%.

Für $p(\text{Ar}) = 1001 \text{ mbar}$:

$U' = 5,1V$

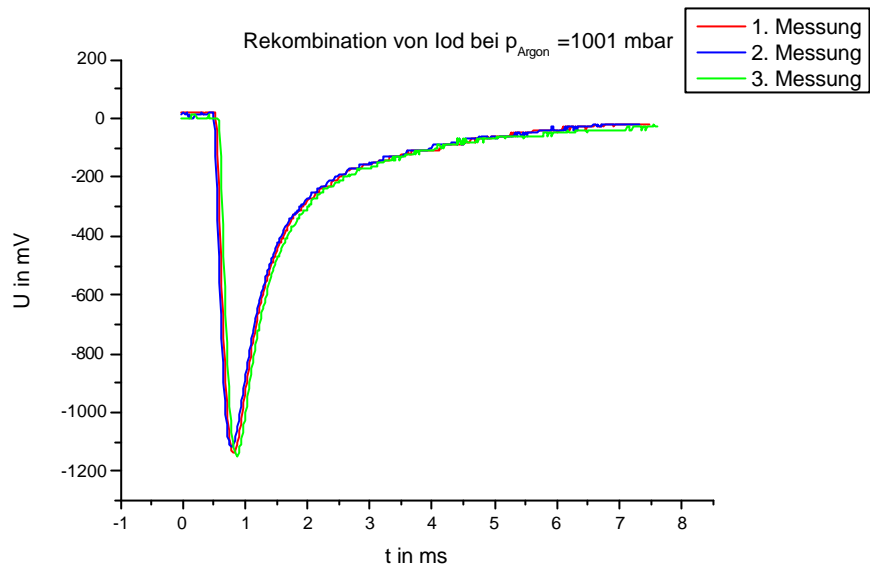


Abb. 6.1

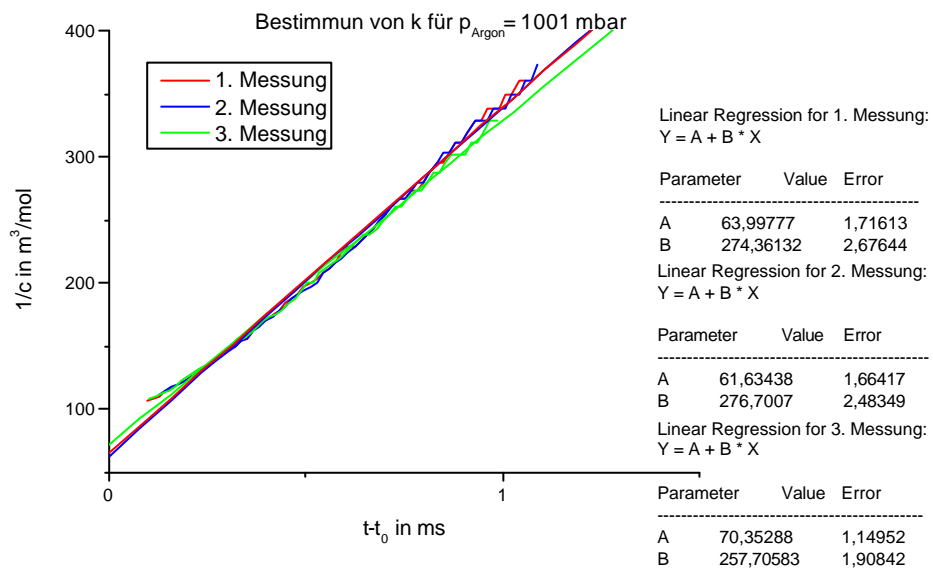


Abb. 6.2

	$k \text{ [l/mol*s]}$	$\Delta k \text{ [l/mol*s]}$
1. Messung	$2,744 \cdot 10^8$	$1,403 \cdot 10^7$
2. Messung	$2,767 \cdot 10^8$	$1,293 \cdot 10^7$
3. Messung	$2,577 \cdot 10^8$	$1,181 \cdot 10^7$
Mittelwert	$2,696 \cdot 10^8$	$1,292 \cdot 10^7$

Tab. 6

Damit beträgt die Abweichung 4,8%.

Mit Hilfe der Gleichung (4)

$$k = k_1[G] + k_2$$

können nun die beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt werden indem die ermittelte Geschwindigkeitskonstante k gegen die Fremdgaskonzentration aufgetragen wird. Hierbei ist k_1 durch die Steigung und k_2 durch den Y-Achsenabschnitt gegeben. Gleichzeitig werden zur Fehlerbetrachtung die beiden Extremwertkurven von k eingezeichnet, die sich aufgrund des fehlerbehafteten Extinktionskoeffizienten ergeben.

Auftragung von k, k_{\max} und k_{\min} gegen die Fremdgaskonzentration:

p(Ar) [mbar]	c(Ar) [mol/l]	k [l/mol*s]	k_{\max} [l/mol*s]	k_{\min} [l/mol*s]
0	0	$1,804 \cdot 10^7$	$2,006 \cdot 10^7$	$1,602 \cdot 10^7$
74	$2,936 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^7$	$2,945 \cdot 10^7$	$2,335 \cdot 10^7$
150	$5,951 \cdot 10^{-3}$	$5,087 \cdot 10^7$	$5,839 \cdot 10^7$	$4,335 \cdot 10^7$
300	$1,190 \cdot 10^{-2}$	$8,904 \cdot 10^7$	$1,003 \cdot 10^8$	$7,78 \cdot 10^7$
701	$2,781 \cdot 10^{-2}$	$2,165 \cdot 10^8$	$2,391 \cdot 10^8$	$1,939 \cdot 10^8$
1001	$3,971 \cdot 10^{-2}$	$2,696 \cdot 10^8$	$2,825 \cdot 10^8$	$2,567 \cdot 10^8$

Tab. 7.1

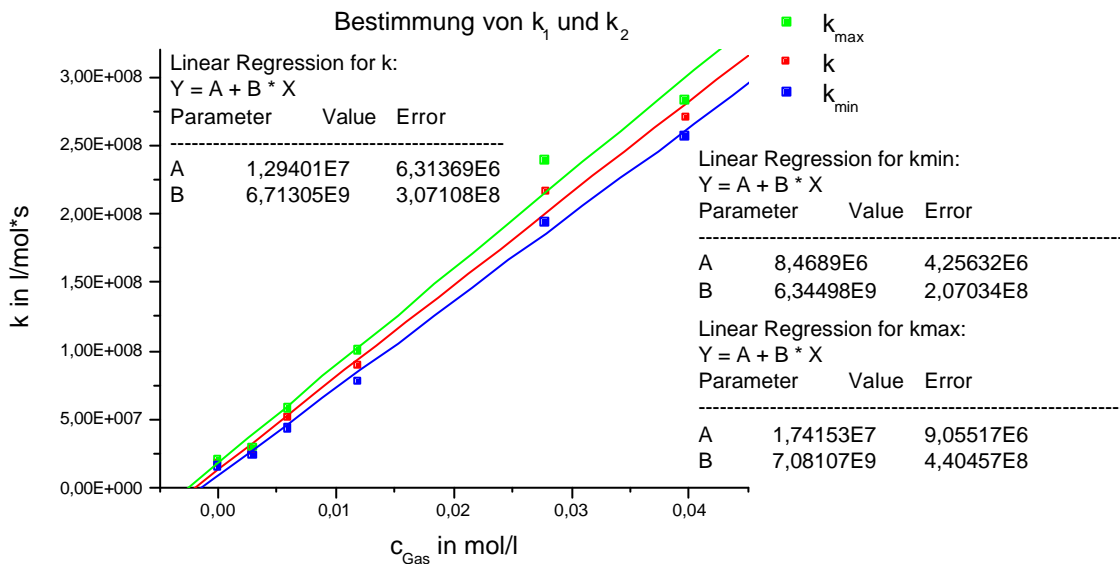


Abb. 7

Wir erhalten:

k_1 [l ² /mol ² *s]	Δk_1 [l ² /mol ² *s]	k_2 [l/mol*s]	Δk_2 [l/mol*s]
$6,71 \cdot 10^9$	$3,681 \cdot 10^8$	$1,29 \cdot 10^7$	$4,473 \cdot 10^6$

Tab. 7.2

Diese Ergebnisse entsprechen einem prozentualen Fehler von 5,49% für k_1 und 34,67% für k_2 .

Der Vergleich mit der Literatur³ zeigt, dass unser Wert recht gut mit der Realität übereinstimmt. Der gefundene Literaturwert von $7 \cdot 10^9 \frac{L}{mol \cdot s}$ weicht nur um 4,14% von unserer experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ab. Allerdings bezieht sich die Literaturangabe auf eine Temperatur von 296K (23°C). Man erkennt das k_1 um etwa 2 Größenordnungen höher liegt als k_2 . Das zeigt, dass der überwiegende Teil der Rekombination durch Stöße mit Argonatomen geschieht.

³ Peter W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. korrigierte Auflage, **2000**, S.1060 Tab. 25.2. Kinetische Daten für Reaktionen. zweiter Ordnung