Institut für Physikalische Chemie
M. Olzmann / J. Kiecherer

Lösungsvorschläge zu den Übungsaufgaben der Wahlpflichtvorlesung Reaktionskinetik SS 2013

ohne Gewähr

Blatt 4

Aufgabe 11

$$H = T + V = \frac{p^2}{2m} + kq^2$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -2kq$$

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}$$

Gekoppeltes Differentialgleichungssystem, z.B. Auflösen der zweiten Gleichung nach p und Einsetzen in die erste:

$$p = m\frac{\partial q}{\partial t}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left(m\frac{\partial q}{\partial t}\right) = m\frac{\partial^2 q}{\partial t^2}$$

$$\Rightarrow m\frac{\partial^2 q}{\partial t^2} = -2kq$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial t^2} = \frac{-2k}{m}\ q$$

Ansatz: Cosinus-Funktion für q(t)

$$q(t) = A \cdot \cos(\omega t + \Phi)$$

$$\dot{q} = -A\omega \cdot \sin(\omega t + \Phi)$$

$$\ddot{q} = -A\omega^2 \cdot \cos(\omega t + \Phi) = \omega^2 \cdot q$$

mit

$$\omega = \sqrt{\frac{2k}{m}}$$

Daraus folgt für p:

$$p(t) = m\ \dot{q} = -A\ m\ \omega\ \sin(\omega t + \Phi)$$

Anfangsbedingung p(t=0)=0:

$$p(0) = -A\ m\ \omega\ \sin(\Phi) = 0$$

$$\Rightarrow \Phi = 0$$

Amplitude A aus q_0:

$q(0) = A\cos(0) = q_0$

$\Rightarrow A = q_0$

Lösung:

$q(t) = q_0 \cdot \cos(\omega t)$

$p(t) = -q_0 \sqrt{2km}\,\sin(\omega t)$

mit $\omega = \sqrt{(2k)/m}$

In Abhängigkeit der Gesamtenergie E (ergibt sich aus der Anfangsenergie $E_0 = kq_0^2$):

$q(t) = \sqrt{\frac{E}{k}} \cdot \cos(\omega t)$

$p(t) = -\sqrt{2Em}\,\sin(\omega t)$

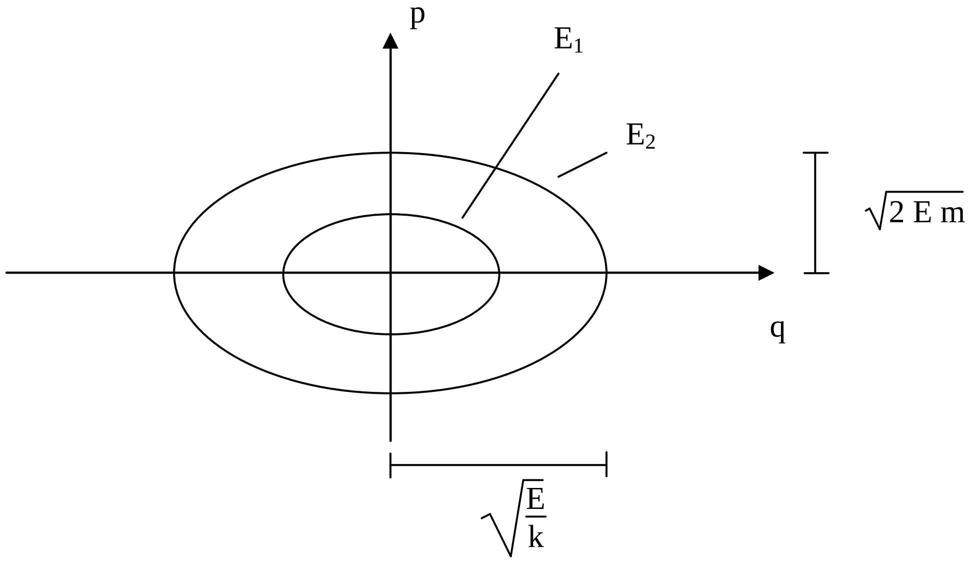
Graphische Darstellung im p-q-Raum:

$q^2 = \frac{E}{k} \cdot \cos^2(\omega t)$

$p^2 = 2Em\,\sin^2(\omega t) = 2Em\,(1 - \cos^2(\omega t)) = 2Em\,(1 - \frac{k}{E} q^2)$

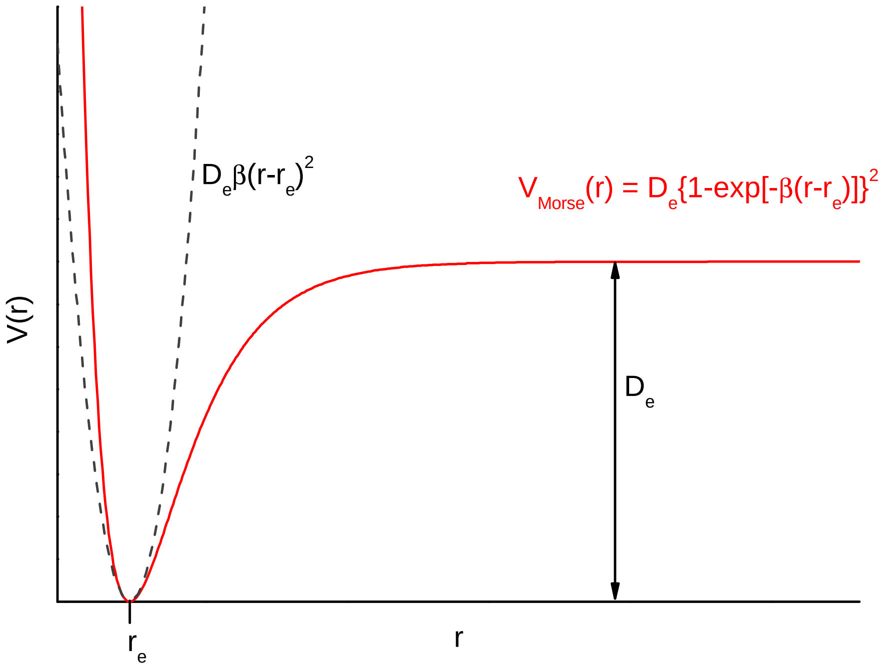
$\Rightarrow \frac{p^2}{2Em} + \frac{q^2}{E/k} = 1$

Ellipse mit Halbachsen $\sqrt{2Em}$ und $\sqrt{E/k}$:



Aufgabe 12

a)



r_e: Gleichgewichtsabstand

D_e: Tiefe des Potentialtopfs

β: Bestimmt die Krümmung am Potentialminimum. Je kleiner β, desto „flacher“ verläuft die Kurve

b)

Taylor-Entwicklung um $r=r_e$:

$$V(r) = D_e\{1-\exp[\beta(r-r_e)]\}^2 \approx D_e\{1-[1-\beta(r-r_e)]\}^2 = D_e\beta^2(r-r_e)^2$$

vgl. Harmonischer Oszillator:

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r-r_e)^2$$

mit

$$k = \mu\omega^2$$

$H^{35}Cl$:

μ = (1·35)/(1+35) ·1,6605·10^{-27} kg = 1,6144*10^{-27} kg

$$D_e = 440{,}2\ \text{kJ/mol} \mathrel{\widehat{=}} 7{,}31\cdot 10^{-19}\ \text{J}$$

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{\beta}{2\pi}\sqrt{\frac{2\,D_e}{\mu}} = 8.67\cdot 10^{13}\,\mathrm{Hz}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = 2892\ \mathrm{cm}^{-1}$$

Aufgabe 13

$$k(T) = \frac{k_B T}{h}\frac{Q^{\neq}}{Q_A Q_B}\exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) = \frac{k_B T}{h}\cdot K^{\neq} \qquad (*)$$

$$K^{\neq} = \exp\left(-\frac{\Delta^{\neq} G^0}{RT}\right) \qquad (**)$$

$$\Rightarrow k(T) = \frac{k_B T}{h}\exp\left(-\frac{\Delta^{\neq} G^0}{RT}\right)$$

mit $\Delta^{\neq}G^0 = \Delta^{\neq}H^0 - T\,\Delta^{\neq}S^0$:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq} S^0}{R}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta^{\neq} H^0}{RT}\right)$$

Arrhenius-Aktivierungsenergie:

$$E_a = RT^2\,\frac{d\ln(k)}{dT}$$

$$\frac{d\ln(k)}{dT} \overset{(*)}{=} \frac{1}{T} + \frac{d\ln(K^{\neq})}{dT}$$

$$\frac{d\ln(k)}{dT} \overset{(**)}{=} \frac{1}{T} - \frac{\partial\left(\frac{\Delta^{\neq} G^0}{T}\right)_p}{\partial T}\cdot\frac{1}{R}$$

Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta^{\neq} G^0}{T}\right)_p}{\partial T} = -\frac{\Delta^{\neq} H^0}{T^2}$$

$$\Rightarrow E_a = RT + \Delta^{\neq} H^0$$

für $K_c = K_a\cdot\left(\frac{p^0}{RT}\right)^{\Delta n}$ zusätzlicher Term über $\frac{d\ln(k)}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d\ln(K_a^{\neq})}{dT} + \frac{d\ln\left(\frac{p^0}{RT}\right)^{\Delta n^{\neq}}}{dT}$

$E_a = RT + \Delta^{\neq} H^0 - \Delta n^{\neq} RT$ bzw.

$E_a = RT + \Delta^{\neq} H^0 - p\Delta V^{\neq}$

$\Delta V^{\neq}$: Aktivierungsvolumen, für Reaktionen im Festkörper/in Flüssigkeiten ungefähr 0.