Institut für Physikalische Chemie
M. Olzmann / J. Kiecherer

Lösungsvorschläge zu den Übungsaufgaben der Wahlpflichtvorlesung Reaktionskinetik SS 2013

ohne Gewähr

Blatt 7

Aufgabe 17

$$k(T) = \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu_{AB}}\right)^{1/2} \int_0^\infty \sigma^*_{AB}(E)\left(\frac{E}{k_BT}\right)\exp\left(-\frac{E}{k_BT}\right)\frac{dE}{k_BT}$$

$$= \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu_{AB}}\right)^{1/2} C\cdot(k_BT)^2 \int_0^\infty \left(\frac{E}{k_BT}\right)^3 \exp\left(-\frac{E}{k_BT}\right)\frac{dE}{k_BT}$$

$$= \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu_{AB}}\right)^{1/2} C\cdot(k_BT)^2 \int_0^\infty E'^3 \exp(-E')dE'$$

$$\text{mit } E' = \frac{E}{k_BT}$$

Lösung des Integrals mit partieller Integration (3 mal in Folge) bzw. Standardintegral (Formelsammlung):

$$\int_0^\infty E'^3 \exp(-E')dE' = 3! = 6$$

$$\Rightarrow k(T) = \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu_{AB}}\right)^{1/2} C\cdot(k_BT)^2\cdot 6 \quad \Rightarrow k(T) \propto T^{5/2}$$

Aufgabe 18

a) Einfache Stoßtheorie:

$$k(T) = \sigma_{AB}\cdot\langle v_{rel}\rangle = \pi\cdot d_{AB}^2\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu_{AB}}\right)^{1/2}$$

$$\mu_{AB} = \frac{15\cdot 2}{15+2}\cdot 1{,}661\cdot 10^{-27}\,\text{kg} = 2{,}93\cdot 10^{-27}\,\text{kg}$$

$$d_{AB} = r_A + r_B = \sqrt{\frac{\sigma_{AA}}{4\pi}} + \sqrt{\frac{\sigma_{BB}}{4\pi}} = 3{,}25\ \text{Å}$$

Einsetzen:

$$k(T) = 6{,}3\cdot 10^{-16}\,\text{m}^3\text{s}^{-1} = 6{,}3\cdot 10^{-10}\,\text{cm}^3\text{s}^{-1} = 3{,}8\cdot 10^{14}\,\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

b) Die einfache Stoßtheorie überschätzt die Geschwindigkeitskonstante, da u.a. die Schwellenenergie und die Sterik nicht berücksichtigt sind.

Aufgabe 19

Reaktion eines Ions mit unpolarem Molekül ohne Barriere → Langevin-Modell

$$k = \left(\frac{4\pi^2 Z_A^2 e^2 \alpha_B}{\mu_{AB}} \right)^{1/2}$$

Zunächst Umrechnung des Polarisierbarkeitsvolumens in die Polarisierbarkeit:

$$\alpha_B = \frac{\alpha_B'}{4\pi\varepsilon_0} = 7{,}1 \cdot 10^{-21} \mathrm{kg\,m^6\,s^{-4}\,A^{-2}}$$

$Z_A = 1$, $\mu_{AB} = 1$ g/mol

Alles Einsetzen:

$$k = 2{,}1 \cdot 10^{-9} \mathrm{cm^3\,s^{-1}} = 1{,}3 \cdot 10^{15} \mathrm{cm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}$$

vgl. mit einfacher Stoßtheorie (Hartkugel-Modell, barrierelos, T = 300 K):

$$k_{HS} = 6{,}2 \cdot 10^{-10} \mathrm{cm^3\,s^{-1}} = 4 \cdot 10^{14} \mathrm{cm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}$$

=> Aufgrund des attraktiven Potentials ergibt sich eine höhere Geschwindigkeitskonstante als durch die einfache Stoßtheorie vorhergesagt. Besonderheit: k ist temperaturunabhängig.