

Übungsaufgaben zur Wahlpflichtvorlesung Reaktionskinetik SS 2013

Blatt 8

Aufgabe 20

Liegen Energieniveaus dicht, gilt für die Zustandssumme:

$$Q = \int_0^{\infty} \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE$$

Zeigen Sie, dass man die Zustandssumme auch mit Hilfe von $W(E)$ ausdrücken kann:

$$Q = \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} W(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE.$$

Erinnerung: $\rho(E) = dW(E)/dE$.

Aufgabe 21

Benutzen Sie die Whitten-Rabinovitch-Näherung, um die Summe der Zustände und die Zustandsdichte für Cyclopropan bei 40 und 600 kJ/mol zu berechnen. Die Wellenzahlen für Cyclopropan sind (in cm^{-1}): 720; 720; 825; 858; 858; 1064; 1064; 1093; 1132; 1163; 1188; 1188; 1443; 1443; 1500; 2952; 2952; 2964; 3018; 3018; 3038

Vergleichen Sie die Ergebnisse mit den exakt ausgezählten Werten.

Energie	a	W_{exakt}	ρ_{exakt}
40 kJ/mol	0,7832	610	$1,67 \cdot 10^{-1} \text{ cm}$
600 kJ/mol	0,9480	$2,20 \cdot 10^{15}$	$7,06 \cdot 10^{11} \text{ cm}$

Aufgabe 22

(Aufgabe ist etwas anspruchsvoller! => wird ausführlich in der Übung vorgerechnet!)

Berechnen Sie für den Zerfall des Formyl-Radikals (HCO) die spezifische Geschwindigkeitskonstante ($k(E)$) für $E = 80 \text{ kJ/mol}$. Verwenden Sie dafür folgende Parameter:

Schwingungsfrequenzen HCO: 1081, 1868, 2435 cm^{-1}

Schwingungsfrequenzen TS: 2120, 400, 589i cm^{-1}

Schwellenenergie: 71,8 kJ/mol