

**Lösungsvorschläge zu den Übungsaufgaben
der Wahlpflichtvorlesung Reaktionskinetik SS 2013
ohne Gewähr**

Blatt 8

Aufgabe 20

Lösung mittels partieller Integration

$$u = W(E), v' = \exp(-E/k_B T)$$

$$\int_0^{\infty} W(E) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE = -k_B T \left[W(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \right]_0^{\infty} - (-k_B T) \int_0^{\infty} \rho(E) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE$$

$$\int_0^{\infty} W(E) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE = 0 + k_B T \cdot Q$$

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

Aufgabe 21

$$E_1 = 40 \text{ kJ/mol} \triangleq 3344 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_2 = 600 \text{ kJ/mol} \triangleq 50156 \text{ cm}^{-1}$$

Whitten-Rabinovitch:

$$\rho(E) = \frac{(E + aE_{ZP})^{S-1}}{(S-1)! \prod_{i=1}^s h \nu_i} \quad W(E) = \frac{(E + aE_{ZP})^S}{S! \prod_{i=1}^s h \nu_i}$$

mit

$$E_{ZP} = \frac{1}{2} \sum_i h \nu_i = 17100 \text{ cm}^{-1}$$

$$S = 3 N_{\text{at}} - 6 = 21$$

$$(S-1)! = 2,433 \cdot 10^{18}$$

$$S! = 5,109 \cdot 10^{19}$$

$$\prod_{i=1}^s h \nu_i = 1,616 \cdot 10^{66} (\text{cm}^{-1})^{21}$$

Für $E_1 = 3344 \text{ cm}^{-1}$:

$$(E + aE_{ZP})^{S-1} = 2,976 \cdot 10^{84} (\text{cm}^{-1})^{20}$$

$$(E + aE_{ZP})^S = 4,981 \cdot 10^{88} (\text{cm}^{-1})^{21}$$

Für $E_2 = 50156 \text{ cm}^{-1}$:

$$(E + aE_{ZP})^{S-1} = 2,748 \cdot 10^{96} (\text{cm}^{-1})^{20}$$

$$(E + aE_{ZP})^S = 1.824 \cdot 10^{101} (\text{cm}^{-1})^{21}$$

=>

E	Whitten-Rabinovitch		exakt	
	$\rho(E) / [\text{cm}^{-1}]^{-1}$	W(E)	$\rho(E) / [\text{cm}^{-1}]^{-1}$	W(E)
40 kJ/mol	0,76	603	0,78	610
600 kJ/mol	$6,99 \cdot 10^{11}$	$2,21 \cdot 10^{15}$	$7,06 \cdot 10^{11}$	$2,20 \cdot 10^{15}$

=> gute Näherung

Aufgabe 22

Spezifische Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ mit Hilfe der RRKM-Theorie:

$$k(E) = \frac{W(E - E_0)}{h \cdot \rho_R(E)}$$

Hier $E_0 = 71,8 \text{ kJ/mol} \triangleq 6002 \text{ cm}^{-1}$

$E = 80 \text{ kJ/mol} \triangleq 6687 \text{ cm}^{-1}$

$E - E_0 = 685 \text{ cm}^{-1}$

Zunächst $W(E - E_0)$:

Schwingungsgrundzustand und erster angeregter Zustand der Schwingung mit $\nu = 400 \text{ cm}^{-1}$, ansonsten existieren keine weiteren Zustände im Bereich bis $685 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow W(E - E_0) = 2$

Jetzt $\rho_R(E)$:

Ansatz:

Berechne $W(E)$ durch exaktes Auszählen der Zustände von Hand, bilde dann die Ableitung von $W(E)$ nach der Energie. (entspricht $\rho(E)$)

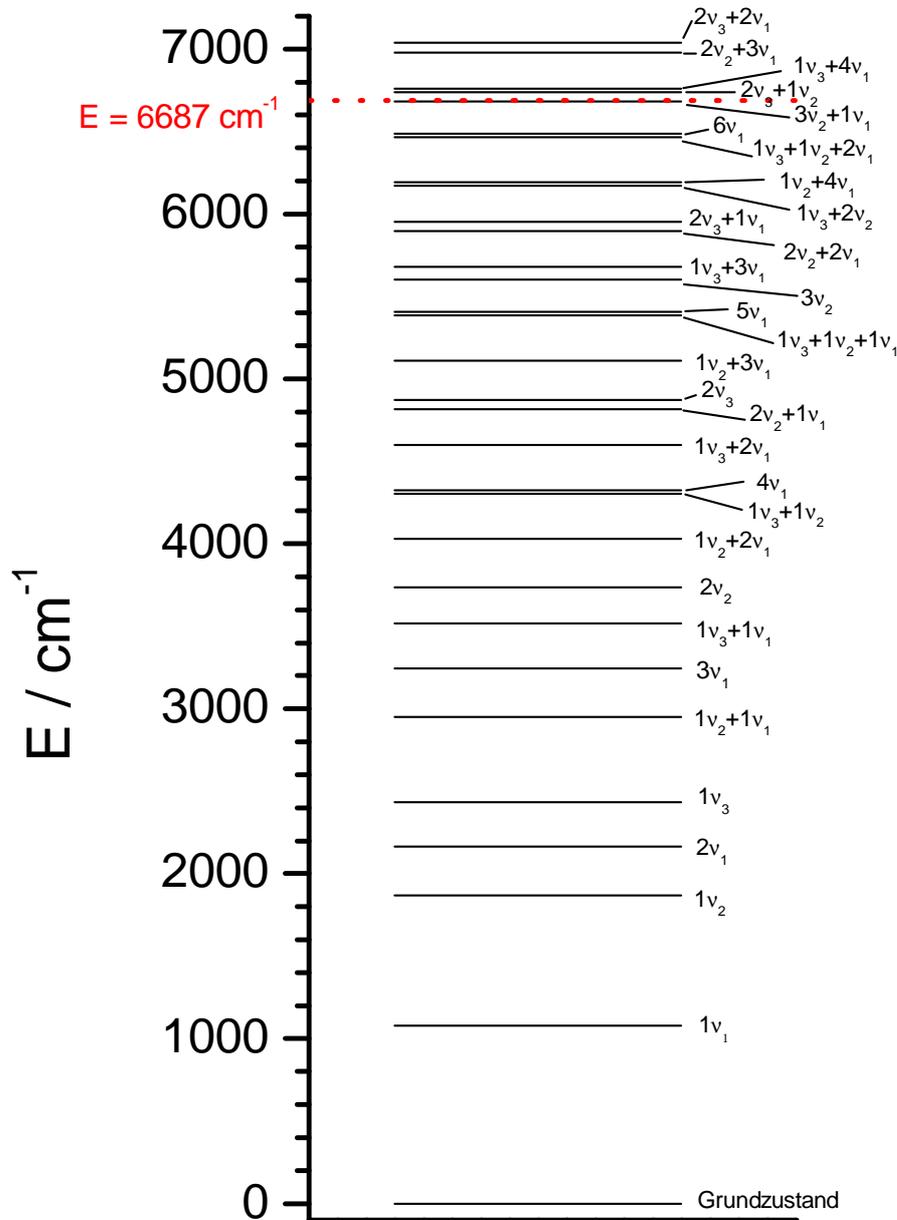
Der Reaktand besitzt 3 Schwingungsmoden:

$$\nu_1 = 1081 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 1868 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = 2435 \text{ cm}^{-1}$$

Folgendes Zustandsmuster ergibt sich im Bereich von 0 bis ca. 7000 cm^{-1} :

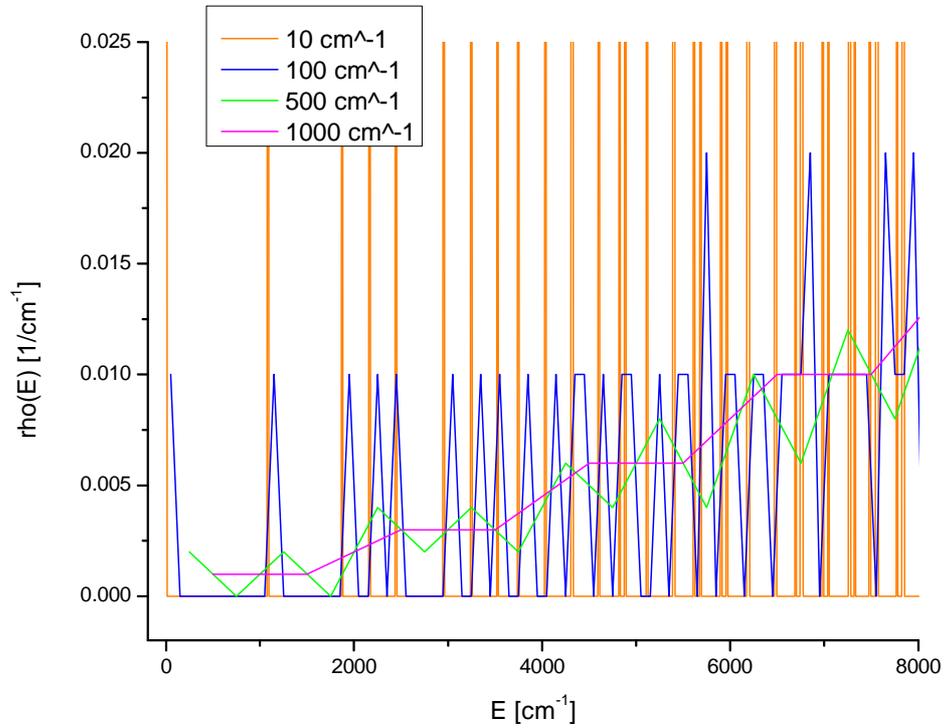


Generelles Problem:

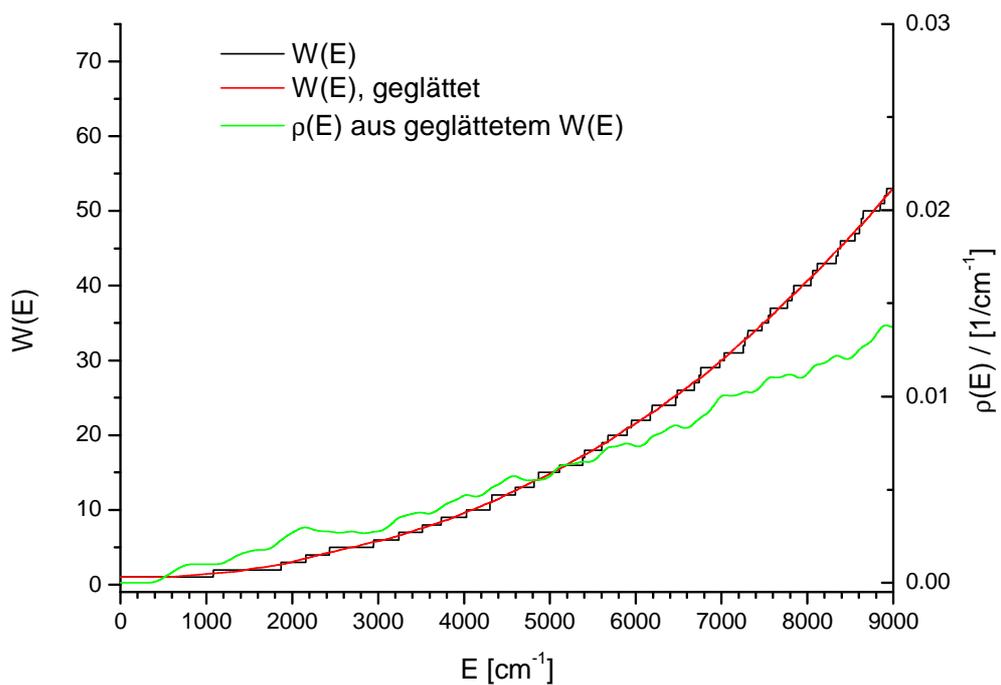
Kleines Molekül mit wenigen Freiheitsgraden, Zustände liegen in diesem Energiebereich noch relativ weit auseinander. $\rho(E)$ ist diskontinuierlich, Deltafunktionen bei den Energien der Quantenzustände, sonst =0. Behandlung als kontinuierliche Funktion problematisch.

Illustration:

Zustandsdichten aus Beyer-Swinehart-Algorithmus mit unterschiedlich genauer Energie-Schrittweite:



Häufig pragmatische Lösung: Glättung der Zustandsdichte bzw. Glättung von $W(E)$ und dann ableiten:



$$\rho(6687 \text{ cm}^{-1}) = 9 \cdot 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]^{-1}$$

$$k(6687 \text{ cm}^{-1}) = 7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

Anmerkung: Für Zustandsdichten in $[\text{cm}^{-1}]^{-1}$, verwende Planck-Konstante in s cm^{-1} :

$$\hbar = \frac{h}{hc} = 3,336 \cdot 10^{-11} \text{ s cm}^{-1}$$