

Übungsaufgaben zur Wahlpflichtvorlesung Reaktionskinetik SS 2013

Blatt 9

Aufgabe 23

Die RRKM-Theorie ist die mikrokanonische Version der Theorie des Übergangszustandes. Zeigen Sie, dass aus der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten nach der RRKM-Theorie im Grenzfall hoher Drücke die bekannte Eyring-Gleichung resultiert.

Aufgabe 24

Die Zustandsdichte für mehrere harmonische Oszillatoren erhält man durch sukzessive „Faltung“ der Zustandsdichten der einzelnen Oszillatoren, also

$$\rho_{1+2}(E) = \int_0^E \rho_2(\varepsilon) \rho_1(E - \varepsilon) d\varepsilon$$
$$\rho_{1+2+3}(E) = \int_0^E \rho_3(\varepsilon) \rho_{1+2}(E - \varepsilon) d\varepsilon \quad \text{u.s.w.}$$

Warum ergibt sich gerade diese Struktur der Integrale, und warum heißen Integrale von diesem Typ auch „Faltungsintegrale“? Berechnen Sie die Zustandsdichte und daraus die Summe der Zustände für ein Ensemble aus 3 Oszillatoren mit den Frequenzen ν_1 , ν_2 und ν_3 , und überlegen Sie sich, wie sich daraus der in der Vorlesung angegebene Ausdruck für s Oszillatoren entwickeln lässt.

Hinweis: Die klassische Zustandsdichte eines einzelnen harmonischen Oszillators beträgt $\rho_{\text{harm}}(E) = 1/(h\nu)$.

Aufgabe 25

In der Praxis wird die Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen häufig in parametrisierter Form dargestellt. Ein möglicher Ansatz ist die folgende Formulierung:

$$k_{\text{uni}}(T, p) = k_{\text{uni}}^{\infty}(T) \cdot F_{\text{LH}} \cdot F$$

Dabei ist k_{uni}^{∞} die Hochdruckgeschwindigkeitskonstante, F_{LH} gibt das Verhältnis k/k^{∞} nach dem Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus wieder und F ist ein Verbreiterungsfaktor, der aus der Energieabhängigkeit von $k(E)$ resultiert:

$$F_{\text{LH}} = \frac{k_{\text{uni}}^0[\text{M}] / k_{\text{uni}}^{\infty}}{1 + k_{\text{uni}}^0[\text{M}] / k_{\text{uni}}^{\infty}}$$

$$\log(F) = \frac{\log(F_{\text{cent}})}{1 + [\log\{k_{\text{uni}}^0[\text{M}] / k_{\text{uni}}^{\infty}\} / N]^2}$$

F_{cent} und N sind hierbei Parameter.

Verwenden Sie diesen Formalismus, um die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation $\text{CF}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{O}_2$ bei $p = 1$ bar und $T = 298$ K zu berechnen. Folgende Daten sind gegeben:

$$F_{\text{cent}} = 0,7$$

$$N = 1$$

$$k_{\text{uni}}^{\infty}(T) = 2,13 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{uni}}^0(T) = 3,14 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Berechnen Sie außerdem die Geschwindigkeitskonstante der entsprechenden Assoziationsreaktion unter denselben Bedingungen ($\Delta H^0(298 \text{ K}) = +144,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^0(298 \text{ K}) = +157,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für die Reaktion $\text{CF}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{O}_2$)

Ankündigungen:

- Klausurerinnerung: Mittwoch, 24. Juli, 14:30 bis 16:30 Uhr, Criegee-HS, Gegenstand: Inhalt der Vorlesung und Übung, alle Unterlagen (auch Taschenrechner) zugelassen, bestanden mit 55 % (inklusive Bonuspunkte) der Gesamtpunktzahl.
- Klausuranmeldung: Die Anmeldung zur Hauptklausur findet am Donnerstag den 4. Juli in der Vorlesung zu Reaktionskinetik statt. Es werden hierzu zu Beginn der Vorlesung Listen ausgeteilt, in die sich jeder Student, der die Klausur mitschreiben möchte, eintragen kann.