Institut für Physikalische Chemie
M. Olzmann / J. Kiecherer

Lösungsvorschläge zu den Übungsaufgaben der Wahlpflichtvorlesung Reaktionskinetik SS 2013

ohne Gewähr

Blatt 9

Aufgabe 23

Hochdruck-Geschwindigkeitskonstante:

$$k^{\infty}(T) = \int_{E_0}^{\infty} k_2(E) \cdot f(E)\, dE$$

mit

$$f(E) = \frac{\rho_A(E) \cdot \exp(-E/k_B T)}{Q_A(T)} \quad \text{und} \quad k_2(E) = \frac{W^{\neq}(E-E_0)}{h \cdot \rho_A(E)}$$

eingesetzt:

$$k^{\infty}(T) = \int_{E_0}^{\infty} \frac{W^{\neq}(E-E_0)}{h \cdot \rho_A(E)} \cdot \frac{\rho_A(E) \cdot \exp(-E/k_B T)}{Q_A(T)} dE$$

$$k^{\infty}(T) = \frac{1}{h \cdot Q_A(T)} \cdot \int_{E_0}^{\infty} W^{\neq}(E-E_0) \exp(-E/k_B T) dE \quad \text{Subst.} \quad E' = E - E_0$$

$$k^{\infty}(T) = \frac{1}{h \cdot Q_A(T)} \cdot \exp(-E_0/k_B T) \int_{0}^{\infty} W^{\neq}(E') \exp(-E'/k_B T) dE'$$

Aus der letzten Übung (A25): Integral auf der rechten Seite entspricht $Q \cdot k_B T$

$$k^{\infty}(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q^{\neq}(T)}{Q_A(T)} \cdot \exp(-E_0/k_B T)$$

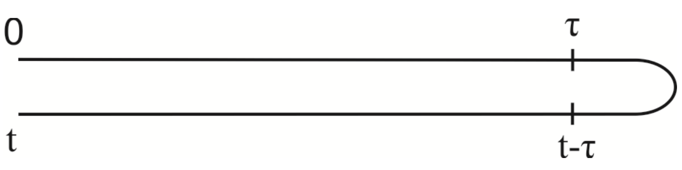
Dieses Ergebnis entspricht der Eyring-Gleichung für unimolekulare Reaktionen.

Aufgabe 24

Struktur der Integrale:

Insgesamt steht Energie E zur Verfügung. Die Energie, die in Freiheitsgrad 1 steckt (ε), kann nicht in Freiheitsgrad 2 gespeichert sein. Es bleiben also noch E- ε. Da alle möglichen Kombinationen berücksichtigt werden müssen, wird von ε = 0 bis ε = E summiert (bzw. integriert).

Wortherkunft Faltung:



=> Struktur des Integrals

Faltung von 3 harmonischen Oszillatoren:

$$\rho_1(E) = \frac{1}{h\nu_1}; \quad \rho_2(E) = \frac{1}{h\nu_2}; \quad \rho_3(E) = \frac{1}{h\nu_3}$$

Zunächst 2 Oszillatoren:

$$\rho_{1+2}(E) = \int_0^E \rho_2(\varepsilon)\rho_1(E-\varepsilon)\,d\varepsilon$$

$$\rho_{1+2}(E) = \int_0^E \frac{1}{h\nu_2}\cdot\frac{1}{h\nu_1}\,d\varepsilon = \frac{1}{h\nu_2}\cdot\frac{1}{h\nu_1}\int_0^E d\varepsilon = \frac{1}{h\nu_2}\cdot\frac{1}{h\nu_1}\cdot E$$

Faltung von $\rho_{1+2}(E)$ mit Zustandsdichte des dritten:

$$\rho_{1+2+3}(E) = \int_0^E \rho_3(\varepsilon)\rho_{1+2}(E-\varepsilon)\,d\varepsilon$$

$$\rho_{1+2+3}(E) = \int_0^E \frac{1}{h\nu_3}\cdot\frac{1}{h\nu_2}\cdot\frac{1}{h\nu_1}(E-\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{1}{\prod_{i=1}^{3} h\nu_i}\cdot\int_0^E (E-\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{1}{\prod_{i=1}^{3} h\nu_i}\cdot 1/2\,E^2$$

$$\rho_{1+2+3}(E) = \frac{E^2}{2!\prod_{i=1}^{3} h\nu_i}$$

Vgl. allgemeine Lösung für *S* klassische harmonische Oszillatoren:

$$\rho(E) = \frac{E^{S-1}}{(S-1)!\prod_{i=1}^{S} h\nu_i}$$

Summe der Zustände:

$$W_{1+2}(E) = \int_0^E \rho_{1+2}(E')\,dE' = \frac{1}{h\nu_2}\cdot\frac{1}{h\nu_1}\cdot\int_0^E E'\,dE' = \frac{1}{h\nu_2}\cdot\frac{1}{h\nu_1}\cdot\frac{E^2}{2!}$$

$$W_{1+2+3}(E) = \int_0^E \rho_{1+2+3}(E')\,dE' = \frac{1}{2!\prod_{i=1}^{3} h\nu_i}\int_0^E E'^2\,dE' = \frac{E^3}{3!\prod_{i=1}^{3} h\nu_i}$$

Vgl. allgemeine Lösung für *S* klassische harmonische Oszillatoren:

$$W(E) = \frac{E^S}{S!\prod_{i=1}^{S} h\nu_i}$$

Aufgabe 25

$CF_3O_2 \rightleftharpoons CF_3 + O_2$

k^{∞}_{uni} (T) = 2,13 · 10^{-9} s^{-1}

k^{0}_{uni} (T) = 3,14 · 10^{-27} cm^3 s^{-1}

[M] = N_{av} · p / RT = 2,43 · 10^{19} cm^{-3}

$k^{0}_{uni}[M]/k^{\infty}_{uni}$ = 35,8

Lindemann-Hinshelwood-Term:

$$F_{LH} = \frac{k^0_{uni}[M]/k^\infty_{uni}}{1 + k^0_{uni}[M]/k^\infty_{uni}} = 0{,}973$$

Verbreiterungsterm:

$$\log(F) = \frac{\log(F_{cent})}{1 + \left[\log\left\{k^0_{uni}[M]/k^\infty_{uni}\right\}/N\right]^2} = -0{,}0454$$

F = 0,901

Insgesamt:

$k_{diss}(p,T) = k^{\infty}_{uni}(T) \cdot F_{LH} \cdot F = 1{,}67 \cdot 10^{-9}\ s^{-1}$

Gleichgewichtskonstante:

ΔH^0(298 K) = +144,8 kJ/mol
ΔS^0(298 K) = +157,7 J/(mol K)
ΔG^0(298 K) = +97,8 kJ/mol
$K_a = \exp(-\Delta G^0/RT) = 7{,}20 \cdot 10^{18}$
$K_p = K_a \cdot p^{\theta} = 7{,}20 \cdot 10^{18}$ bar
$Kc = N_{av} \cdot K_p / RT = 1{,}75 \cdot 10^{2}\ cm^{-3}$

Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion:

$k_{ass}(p,T) = k_{diss}(p,T) / Kc(T) = 1{,}67 \cdot 10^{-9}\ s^{-1} / 1{,}75 \cdot 10^{2}\ cm^{-3} = 9{,}5 \cdot 10^{-12}\ cm^3\ s^{-1}$