

# PVK - PC II - Session 1

## Definitionen

- Geschwindigkeit:

$$\text{Umsatzg.: } v_{\text{ums}} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt}$$

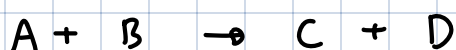
Stöchiom. Koeff.

$$\text{Reaktionsgeschw.: } v_c = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$

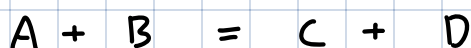
$$\Rightarrow \text{Beziehung zueinander: } c_i = \frac{n_i}{V} \rightarrow v_c = \frac{v_{\text{ums}}}{V}$$

Volumen

Stöchiom. Koeffizienten:



1.  $\rightarrow$  durch = ersetzen

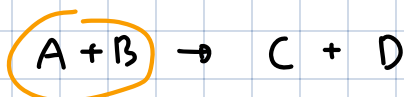


2. Alles auf die rechte Seite

$$0 = -A - B + C + D$$

Stöchiom. Koeff.:  $\nu_A = -1, \nu_B = -1, \nu_C = +1$

Bsp. Geschwindigkeit für



1. Koeff. best.:

$$0 = -A - B + C + D$$

2. Geschw. aufschreiben

$$v = - \frac{dc_A}{dt} = - \frac{dc_B}{dt} = + \frac{dc_C}{dt} = + \frac{dc_D}{dt}$$

Für Prüfung immer alle schreiben

## Gesetze

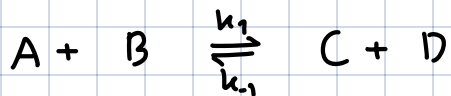
$\rightarrow$  Diese Form nur für Elementarrxn., aber das ist was haupts. in Vorlesung betrachtet.

2. Allgemeine Form  $v = k \cdot \prod_{i=1}^n c_i^{|\nu_i|}$

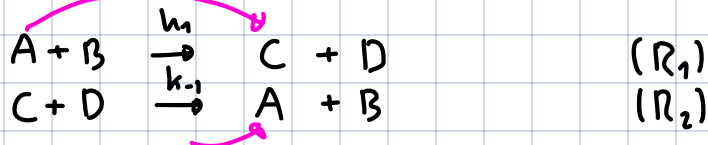
Eduktkonzentrationen  
Stöchiom. Koeff. Betrag  $\rightarrow$  Positiv

Bsp. oben  $\Rightarrow v = k \cdot c_A^{1-1} \cdot c_B^{1-1} = k \cdot c_A c_B$

## Kombinieren von Reaktionen



Kombination von 2 Elementarrxn.:



Schreibe Geschw. Gesetz

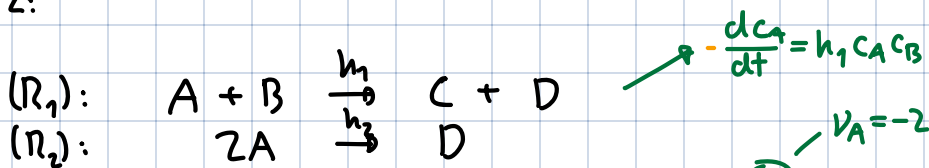
$$R_1: v = k_1 c_A c_B$$

$$R_2: v = k_{-1} c_C c_D$$

Kombinieren mit Überlegung "Konz nimmt ab/zu?"

$$v = \frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A c_B + k_{-1} c_C c_D$$

Bsp. 2:



$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A c_B$$

$$v_A = -2$$

$$0 = -2A + D$$

Ähnlich wie vorher:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A^2 \Rightarrow v_{\text{norm}} = 2k_2 c_A^2 = -\frac{dc_A}{dt}$$

$$R_1: v = k_1 c_A c_B$$

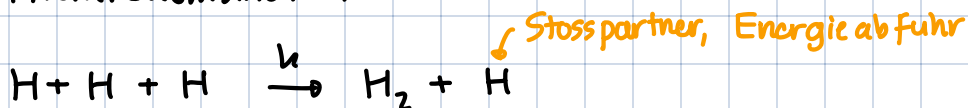
$$R_2: v = 2k_2 c_A^2$$

Faktor 2, da 2 prod. pro Zyklus verloren

Kombination

$$v = \frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A c_B - 2k_2 c_A^2$$

Bsp. Atomrekombination



$$\text{Stöchiom. Koeff.: } 0 = -2H + H_2$$

$v_H = -2 \quad v_{H_2} = 1$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dc_H}{dt} = + \frac{dc_{H_2}}{dt} = k c_H \cdot c_H \cdot c_H = k c_H^3$$

## Reaktionsordnung

(nur Def. für Rxn, die einem Gesetz der Form  $v = \prod_i c_i^{m_i}$ )

Ordnung bzgl. Stoff i:  $v_c = \prod_i c_i^{m_i}$

Totale/Gesamt-Ordnung:  $m_{\text{tot}} = \sum_i m_i$

Experimentell bestimmte Grösse

Kurze Bsp.:

$$v = k_1 c_A c_B^2 + k_2 c_A = c_A^1 (k_1 c_B^2 + k_2)$$

$v \propto c_A^1 \Rightarrow$  Ordnung bzgl. A ist 1  
 $v$  nicht  $\propto c_B^m \Rightarrow$  Ordnung bzgl. B nicht def.

## Molekularität:

Anzahl Teilchen, die beim "wesentlichen/essenziellen" Schritt beteiligt sind.

- Unimolekular (Monomolekular)  $A \rightarrow B$
- Bimolekular
- Trimolekular (! Atomrekombinationen)



Ordnung Reaktion: 2-3

Bezüglich  $CH_3COO^-$  : 1

$H^+$  : 1

$M$  : 0-1 = m

Geschw. Gesetz:

$$v_c = - \frac{d[CH_3COO^-]}{dt} = k \cdot c_{CH_3COO^-} \cdot c_{H^+} \cdot c_M^m = k' \cdot c_{CH_3COO^-} \cdot c_{H^+}$$

$$- \frac{d[H^+]}{dt} = \frac{d[CH_3COOH]}{dt} = - \frac{d[M]}{dt}$$

$k' = k \cdot c_M^m$ , da  $c_M$  konstant

## Dimension & Einheit von k

$$\dim(k) = \frac{1}{(\text{Konzentration})^{m_{\text{tot}}-1} \cdot \text{Zeit}}$$

$$[v_c] = \frac{\text{Konz.}}{\text{Zeit}}$$

$$[k] = \frac{1}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{m_{\text{tot}}-1} \cdot \text{s}}$$

## Mögliche Bedingungen beim Aufschreiben von Gesetzen $\rightarrow$ Vereinfachungen

$A + B + \dots \rightarrow$  Produkte

- Überschuss  $[A]_0 \gg [B]_0 \Rightarrow [A](t) \approx [A]_0$
- Gleiche Anfangskonz. :  $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0 = \dots$

$$[A](t) = [B](t) = \dots$$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B \dots = k c_A^n$$

↖ Anzahl beteiligte Stoffe

## Lösen von Geschwindigkeitsgesetzen → Tabelle mit Lsg. für Prüfung!

Bsp.  $A + B \rightarrow$  Produkte mit  $[A]_0 = [B]_0$

Frage:  $c_A(t) = ?$

$$\Downarrow \\ c_A(t) = c_B(t)$$

1) Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A c_B = k c_A^2$$

2) DGL lösen (sep. der Variablen)

$$\int_{c_0}^{c(t)} \frac{dc_A}{c_A^2} = - \int_{t_0}^t k dt \quad \stackrel{t_0=0}{\Rightarrow} -\frac{1}{c_A} \Big|_{c_0}^{c(t)} = -kt \Big|_0^t$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{c_A(t)} + \frac{1}{c_0} = -kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{c_A(t)} - \frac{1}{c_0} = kt \quad \leftarrow \text{Lsg.}$$

$$\Rightarrow c_A(t) = \frac{1}{kt + \frac{1}{c_0}}$$

## Halbwertszeit, Lebenszeit & X-Zeit

- Lebenszeit:  $\tau = \frac{1}{k_{\text{eff}}}$

Zeit, bis Konzentration noch  $\frac{1}{2}$  der Anfangskonz.:  
 $c(t) = \frac{c_0}{2}$

- Halbwertszeit: Zeit bis konz.  $\frac{1}{2}$  der Anfangskonz.

"Radioaktiver Zerfall":  $\frac{dc_A}{dt} = -kt \Rightarrow c_A(t) = c_0 \cdot e^{-kt}$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Allgemeiner:  $A + B + C + \dots \rightarrow \text{Produkte}$ , mit  $[A]_0 = [B]_0 = \dots$

$$\frac{dc_A}{dt} = -k c_A c_B \dots = k c_A^n$$

$$\Rightarrow t_{1/2}(c_0) = \frac{2^{m-1} - 1}{c_0^{m-1} \cdot k \cdot (m-1)}$$

$$\Rightarrow \ln(t_{1/2}) = \ln\left(\frac{2^{m-1} - 1}{c_0^{m-1} k (m-1)}\right) = \ln\left(\frac{2^{m-1} - 1}{k (m-1)}\right) - \underbrace{(m-1) \ln(c_0)}_{\ln(c_0^{m-1})}$$

- X-Zeit: Verallgemeinerung

$\hookrightarrow$  Zeit bis noch  $\frac{1}{x}$  der Anfangskonz. übrig

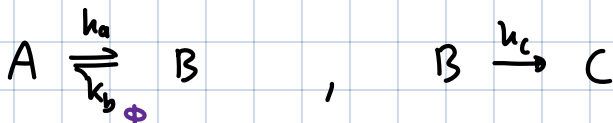
## Quasistationarität & Vorgelagertes Ggw.

- Quasistat.:

Stoff A quasistationär  $\Leftrightarrow \frac{dc_A}{dt} \approx 0$  Nicht verwechseln mit  $c_A(t) \approx 0$

Rechnerisch:  $\frac{dc_A}{dt} = k \dots \stackrel{QS}{=} 0$   
Neue Einschränkungen für Geschw. Gesetz

- Vorgelagertes Gleichgewicht:



Vorgeh. Ggw.  $\Rightarrow$  Vor- & Rückreaktionen gleich schnell:  $k_a \cdot c_A = k_b \cdot c_B$

$\Rightarrow$  Ggw. Konstante  $K := \frac{c_B}{c_A} = \frac{k_a}{k_b}$

# Aufgaben

## Stöchiometrie

Welche der folgenden Größen hängen von der gewählten Stöchiometrie ab?

- Reaktionsordnung
- Geschwindigkeitskonstante
- Molekularität
- Reaktionsgeschwindigkeit

Eigenschaften der Rxn  $\Rightarrow$  unabhängig



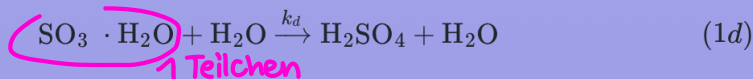
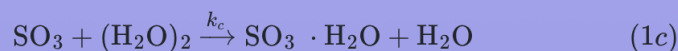
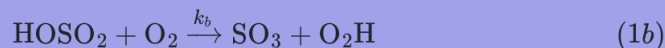
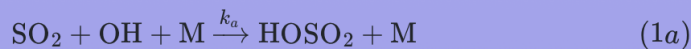
Halbwertszeit für Rxn mit  $\tau = 100s$

$$\tau = \frac{1}{k} \Rightarrow k = \frac{1}{\tau}$$

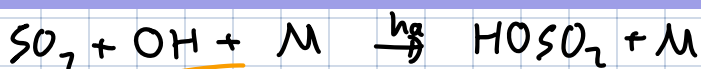
$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{\frac{1}{100s}} \approx 69.3s$$

## Reaktionsnetzwerk (Sommer 2015)

Betrachte das System



a) Schreibe für jeden Reaktionsschritt separat die Geschwindigkeit  $v$  auf.



$$v = -\frac{d[SO_2]}{dt} = -\frac{d[OH]}{dt} = \frac{d[HOSO_2]}{dt}$$

aufschr. an Prüfung

$$\neq \frac{d[M]}{dt} = 0$$

$$(7-a): v = -\frac{d[\text{HOSO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{OH}]}{dt}$$

$$(7b): v = -\frac{d[\text{HOSO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2\text{H}]}{dt}$$

b) Bestimme die Ordnung und die Molekularität jeder Reaktion.

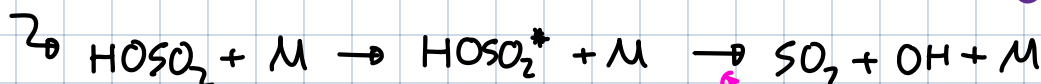
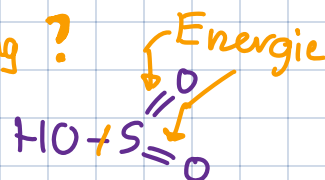


- keine einzelnen Atome  $\Rightarrow$  nicht Atomrekomb.  $\rightarrow$  Stosspartner
- Bimolekulare Reaktion  $\rightarrow$  vllt. Begründen mit: Die Energie HOSO<sub>2</sub>-Bindungen gespeichert werden

• Ordnungen:

$$\begin{array}{ll} \text{SO}_2, \text{OH} & : 1 \\ \text{M} & : 0-1 \\ \text{total} & : 2-3 \end{array}$$

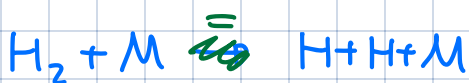
$\neq$  Scheinbar 2. Ordnung?



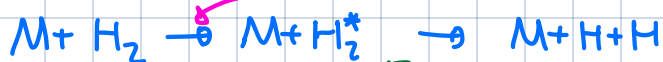
- Unimolekular, der Zerfall von HOSO<sub>2</sub><sup>\*</sup> wesentlich
- Ordnung: HOSO<sub>2</sub>: 1, M: 0-1, total: 1-2

Geschw. best.

Vgl.



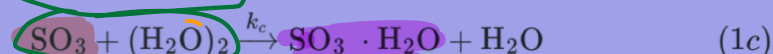
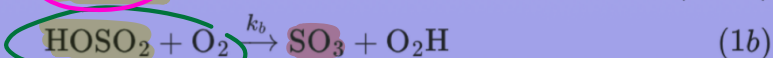
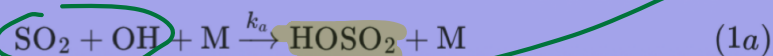
Geschw. best.



Energie  $\Rightarrow$  Bindung dissoziiert

c) Dim. & Einheit Geschw. Konstanten

$$k_{-a} = k_a[\text{M}], \text{ da } [\text{M}] = \text{cst.}$$



(1a), (1b), (1c)  $\Rightarrow$

$$\dim(k_a, k_b, k_c) = \frac{1}{\text{Zeit} \cdot \text{Konz}} = \frac{1}{\frac{\text{s}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = \frac{\text{L}}{\text{s} \cdot \text{mol}}$$

(1-a), (1d):

$$\dim(k_{-a}, k_d) = \frac{1}{\text{Zeit}} = \frac{1}{\text{s}}$$

$k_d' = k_d[\text{H}_2\text{O}]$ , da  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{cst.}$   
(muss nicht gemacht werden)

d) Geschw. Gesetz für  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Ausdruck nur von  $\text{SO}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{M}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  abh.  $\text{HOSO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  quasistat.

$$k_a' = k_a [\text{M}]^m$$

$$k_{-a}' = k_{-a} [\text{M}]^n$$

$$k_d' = k_d [\text{H}_2\text{O}]^p$$

Reaktionsordnung bzgl.  $\text{M}$ :  $m = 0-1$

1) Gesuchtes Geschw. Gesetz aufschreiben:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_d' [\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$$

In Abhängigkeit der gesuchten Ausgangsstoffe:

2) Quasistationaritätsannahmen:

$\text{SO}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{M}$ ,  $\text{O}_2$

$$(1) \quad \frac{d[\text{HOSO}_2]}{dt} = k_a' [\text{SO}_2] [\text{OH}] - k_{-a}' [\text{HOSO}_2] - k_b [\text{HOSO}_2] [\text{O}_2] \stackrel{\text{QS}}{=} 0$$

$$(2) \quad \frac{d[\text{SO}_3]}{dt} = k_b [\text{HOSO}_2] [\text{O}_2] - k_c [\text{SO}_3] [(\text{H}_2\text{O})_2] \stackrel{\text{QS}}{=} 0$$

$$(3) \quad \frac{d[\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_c [\text{SO}_3] [(\text{H}_2\text{O})_2] - k_d' [\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \stackrel{\text{QS}}{=} 0$$

3) Auflösen nach unbekannten Konz.

$$(3) \Rightarrow k_c [\text{SO}_3] [(\text{H}_2\text{O})_2] = k_d' [\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$$

$$\Rightarrow [(\text{H}_2\text{O})_2] = \frac{k_d'}{k_c} [\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \frac{1}{[\text{SO}_3]}$$

$$(2) \Rightarrow k_b [\text{HOSO}_2] [\text{O}_2] = k_c [\text{SO}_3] \cdot \frac{k_d'}{k_c} [\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \frac{1}{[\text{SO}_3]} = k_d' [\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$$

$$\Rightarrow [\text{HOSO}_2] = \frac{k_d'}{k_b} \frac{[\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]}$$

$$(1) \Rightarrow k_a' [\text{SO}_2] [\text{OH}] = k_{-a}' \frac{k_d'}{k_b} \frac{[\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]} + k_b \frac{k_d'}{k_b} \frac{[\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]} [\text{O}_2]$$

$$= \left( \frac{k_a' k_d'}{k_b} \cdot \frac{1}{[\text{O}_2]} + k_d' \right) [\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$$

$$\Rightarrow [\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = \frac{k_a' [\text{SO}_2] [\text{OH}]}{\frac{k_a' k_d'}{k_b} \cdot \frac{1}{[\text{O}_2]} + k_d'}$$



4) Einsetzen ins Geschw. Gesetz:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_d \frac{k_a [\text{SO}_2][\text{OH}]}{\frac{k_a k_d}{k_b} \frac{1}{[\text{O}_2]} + k_d} = k_b [\text{O}_2] \frac{k_a [\text{SO}_2][\text{OH}]}{k_a + k_b [\text{O}_2]}$$

erweitern mit  $\frac{1}{k_d}, k_b [\text{O}_2]$

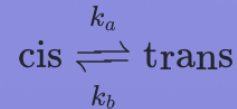
⇒ Nur noch von  $\text{SO}_2, \text{OH}, \text{M}, \text{O}_2$  abhängig.

↳ fehlt noch  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}$  normalerweise Lösungsmittel → Konvention  $[\text{H}_2\text{O}] = 1$

## Gleichgewichtsreaktion (Übung 4)

Betrachte das Gleichgewicht zwischen den Isomeren von Zimtnitril



Berechne die Relaxationszeit  $\tau_R = \frac{1}{k_{\text{eff}}}$  für eine Auslenkung aus dem Gleichgewicht.

Auslenkung:  $\Delta = \frac{1}{V_i} (c_i - c_{i,\text{eq}})$

↳  $i = \text{cis} \Rightarrow \Delta = -([ \text{cis} ](t) - [ \text{cis} ]_{\text{eq}}) = [ \text{cis} ]_{\text{eq}} - [ \text{cis} ](t)$

1) Geschw. Gesetz:

$$\frac{d[\text{cis}]}{dt} = -k_a [\text{cis}] + k_b [\text{trans}]$$

2) Auslenkung:

$$\Delta = [ \text{cis} ]_{\text{eq}} - [ \text{cis} ](t) \Rightarrow [ \text{cis} ](t) = [ \text{cis} ]_{\text{eq}} - \Delta$$

$$\Delta = [ \text{trans} ](t) - [ \text{trans} ]_{\text{eq}} \Rightarrow [ \text{trans} ](t) = \Delta + [ \text{trans} ]_{\text{eq}}$$

⇒ Einsetzen

$$\frac{d([cis]_{eq} - \Delta)}{dt} = -k_a([cis]_{eq} - \Delta) + k_b(\Delta + [trans]_{eq})$$

$$\frac{d[cis]_{eq}}{dt} - \frac{d\Delta}{dt} = -\frac{d\Delta}{dt} = -k_a[cis]_{eq} + k_a\Delta + k_b\Delta + k_b[trans]_{eq}$$

Def. Ggw.: Hinreaktion gleich schnell wie Rückrxn:

$$k_a[cis]_{eq} = k_b[trans]_{eq} \Rightarrow -k_a[cis]_{eq} + k_b[trans]_{eq} = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{d\Delta}{dt} = (k_a + k_b) \cdot \Delta$$

$$\Rightarrow \Delta(t) = \Delta_0 \cdot e^{-(k_a+k_b)t} = \Delta_0 \cdot e^{-k_{eff} \cdot t}, \quad k_{eff} = k_a + k_b$$

$$\Rightarrow \text{Lebenszeit } \tau = \frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{k_a + k_b}$$

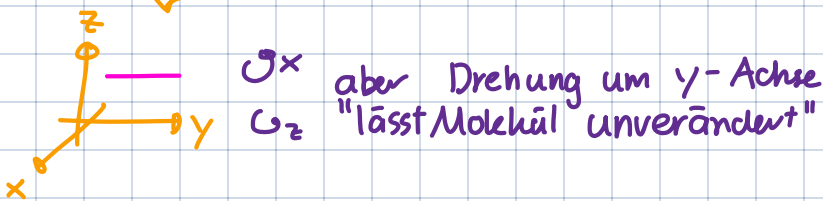
## Session - 2

### Freiheitsgrade

Betr.  $N$ -Atomiges Molekül, dann ges.  $3N$  Freiheitsgrade

$N$ Atome	$F_{rot}$	$F_{vib}$	$F_{trans}$	$F_{tot}$
linear	2	$3N-5$	3	$3N$
nicht-linear	3	$3N-6$	3	$3N$
$\bar{U}z$	2 oder 3	$3N-5-1$ oder $3N-6-1$	3	$3N-1$

Ob lin.  
oder nicht



### Energien & Zustandssummen

#### Vibration

Nehme harmonischen Oszillator an:

$$E_{\text{vib}}^n = h\nu(n + \frac{1}{2}) = hc\tilde{\nu}(n + \frac{1}{2})$$

Frequenz, [Hz], [s<sup>-1</sup>]

Wellenzahl [cm<sup>-1</sup>], [m<sup>-1</sup>]

Aufpassen mit umrechnen:  
100 cm<sup>-1</sup> = 10'000 m<sup>-1</sup>

Wellenzahl  $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

H-H vs. H-D

Kraft konst.  $k$

red. Masse  $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_1}}, \quad \tilde{\nu}_2 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_2}}$$

$$\Rightarrow \frac{\tilde{\nu}_1}{\tilde{\nu}_2} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \Rightarrow \tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_2 \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}}$$

Zustandssumme:  $q = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$

$\beta = \frac{1}{k_B T}$

$$\Rightarrow q_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu(n + \frac{1}{2})} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

Rotation:

$$E_{\text{rot}, J} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} = hc B J(J+1)$$

Notations konst.  $B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$ ,  $I = \sum_i m_i r_i^2$

Normaler weiz gegeben

Zustandssumme

linear  $\Rightarrow q_{\text{rot}} = \frac{1}{\beta h c B}$

nicht-linear  $\Rightarrow q_{\text{rot}} = \sqrt{\pi} \left( \frac{1}{\beta h c} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{\sqrt{ABC}}$

A, B, C geg. Konstanten

Translation:

$$E = \frac{mv^2}{2}, \quad q_{\text{trans}} = V \cdot \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

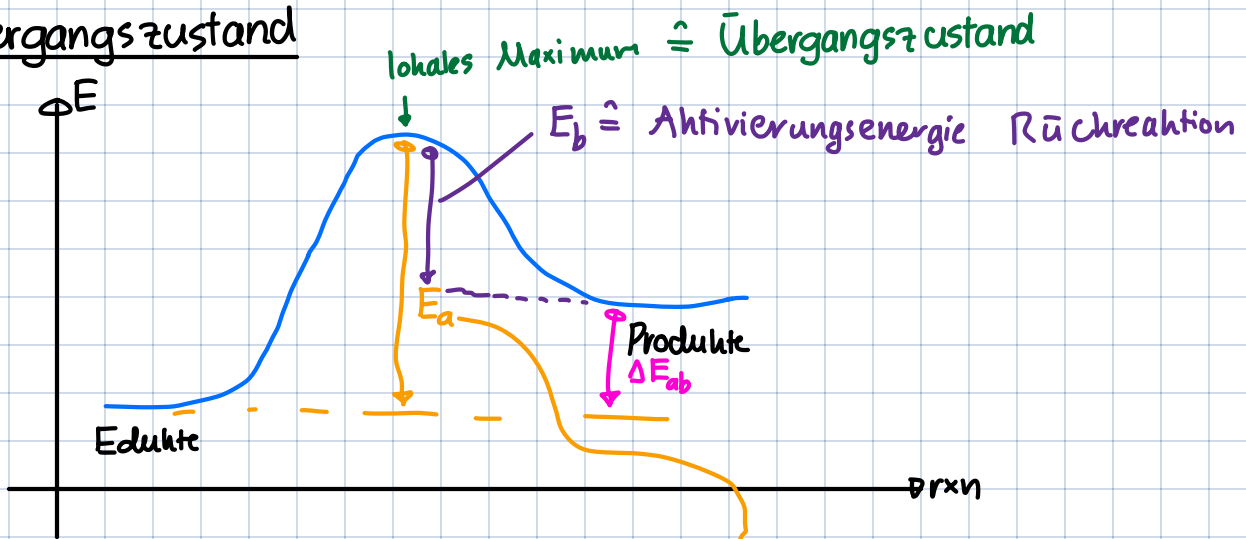
Elektronische Level: Wird gegeben

Insgesamt: Gesamt/ Totale Zustandssumme:

$$q_{\text{tot}} = q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{vib}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot \boxed{q_{\text{el}} \cdot g_{\text{kernspin}} \cdot \sigma^{-1}}$$

nur betrachten wenn geg,  
sonst = 1

## Übergangszustand



unimolekular:  $k_{\text{uni}} = \frac{1}{\beta h} \frac{q^\ddagger}{q_{\text{Edukt}}} \cdot e^{-\beta E_a}$

bimolekular:  $k_{\text{bi}} = \frac{1}{\beta h} \frac{q^\ddagger}{q_{E_1} q_{E_2}} e^{-\beta E_a}$

$E_a$  gegeben  $\Rightarrow$  Was ist  $E_b$ ?

$$E_b = E_a - \Delta E_{ab}$$

$$q = \frac{\dots}{N!}$$

$$Q = q_1 \cdot q_2 \cdot q_3$$

$$\frac{Q}{N!}$$

## Tipps zu ÜZ Aufgaben

$$k_{\text{uni}} = \frac{1}{\beta h} \left( \frac{q^\ddagger}{q} \right) e^{-\beta E_a}$$

$[E_a] = \text{J}$  oder  $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$

$\Rightarrow$  Dementsp.

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\frac{1}{N_A} \rightarrow \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$(\beta = \frac{1}{RT})$

$R = \text{id. Gaskonst.} : R = k_B N_A$

- Gleiche Masse  $\bar{U}$  wie Edukt  $\Rightarrow q_{\text{trans}}^{\ddagger} = q_{\text{trans}}$
  - Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  (od.  $\nu$ ) gleich  $\Rightarrow q_{\text{vib}}^{\ddagger} = q_{\text{vib}}$
  - Rotationskonstanten gleich  $\Rightarrow q_{\text{rot}}^{\ddagger} = q_{\text{rot}}$
- } Bruch jeweils 1  $\Rightarrow$  muss nicht schreiben

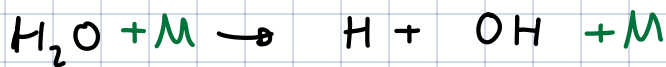
$$q_{\text{vib},1} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h \nu_1}}, \quad q_{\text{vib},2} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h \nu_2}}$$

Bsp.  $\text{H}_2\text{O}$ : 3 Atome, nicht linear

3 Schwingungsfreiheitsgrade mit  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$

$$\Rightarrow q_{\text{vib}} = q_{\text{vib},\nu_1} \cdot q_{\text{vib},\nu_2} \cdot q_{\text{vib},\nu_3}$$

Ang. hätten Reaktion



✓ Ignoriert hier, aber braucht eig.

$$\tilde{\nu}_1 = 3000 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_2 = 3700 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_3 = 2200 \text{ cm}^{-1} \quad \text{für } \text{H}_2\text{O}$$

$$\tilde{\nu}_1 = 2200 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_2 = 3700 \text{ cm}^{-1} \quad \text{für } \bar{U}^{\ddagger}$$

$$\Rightarrow \frac{q_{\text{vib}}^{\ddagger}}{q_{\text{vib}}} = \frac{1}{q_{\text{vib},\tilde{\nu}_1}} = \frac{1 - e^{-\beta h c \cdot (3000 \text{ cm}^{-1})}}{1}$$

## Stoßtheorie

$$k = \langle v_{\text{rel}} \rangle \cdot \langle \sigma \rangle$$

Reaktionsquerschnitt

$$[v_{\text{rel}}] = \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\Rightarrow [k] = \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

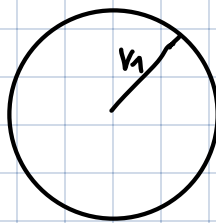
↳ Wieso nicht  $[k] = \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$   $\rightarrow$  Mult. mit  $N_A$  um dazwischen zu wechseln.

$$v_{\text{rel}} = \sqrt{\frac{8}{\beta \pi \mu}} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}}$$

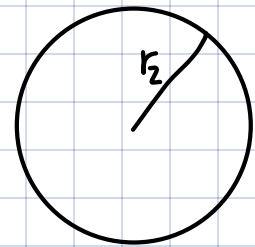
## Reaktionsquerschnitte

- Modell harter Kugeln

Reaktanz 1:

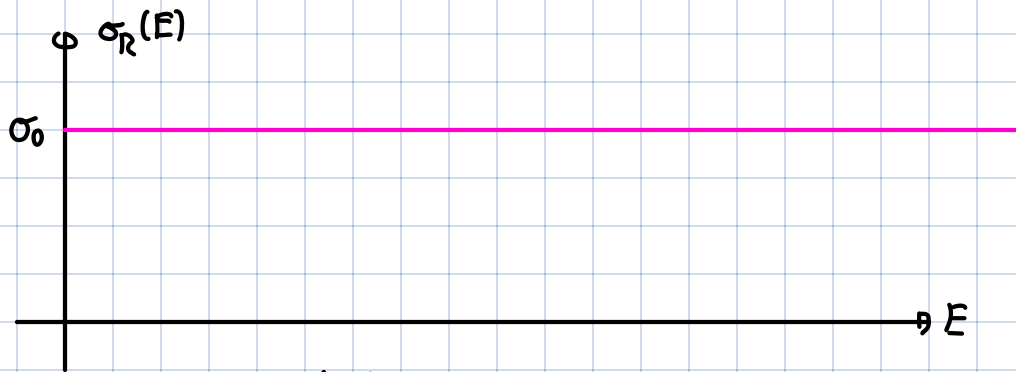


Reaktanz 2:



$$\sigma_0 = \pi (r_1 + r_2)^2$$

$\Rightarrow \sigma_0$  vs.  $E$ :

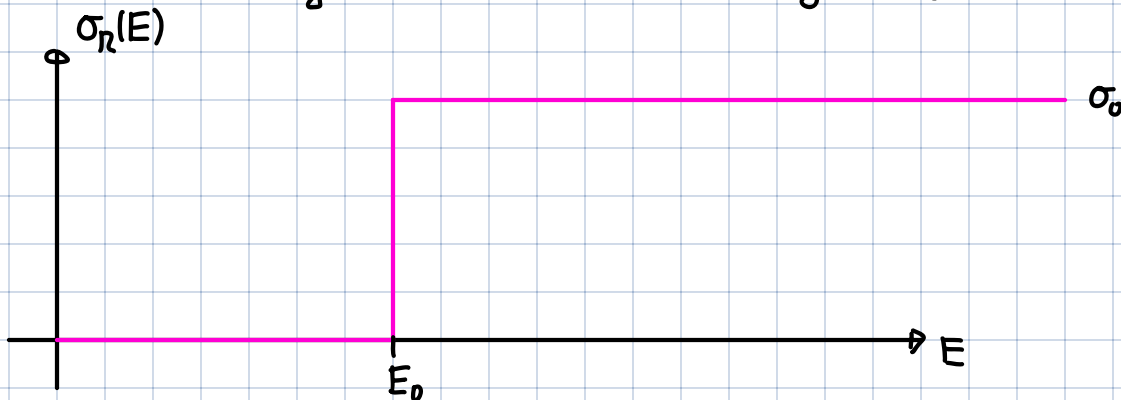


$$\Rightarrow \sigma_R = \langle \sigma_0 \rangle = \sigma_0$$

$$\Rightarrow h(T) = \langle v_{rel} \rangle \cdot \sigma_0 = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \cdot \pi (r_1 + r_2)^2$$

Falle: Falls  $r=r_1=r_2 \Rightarrow h(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \cdot \pi \cancel{r^2}^4 \rightarrow$  da  $(r+r)^2 = (2r)^2 = 4r^2$

• Modell harter Kugeln mit Schwellenenergie  $E_0$

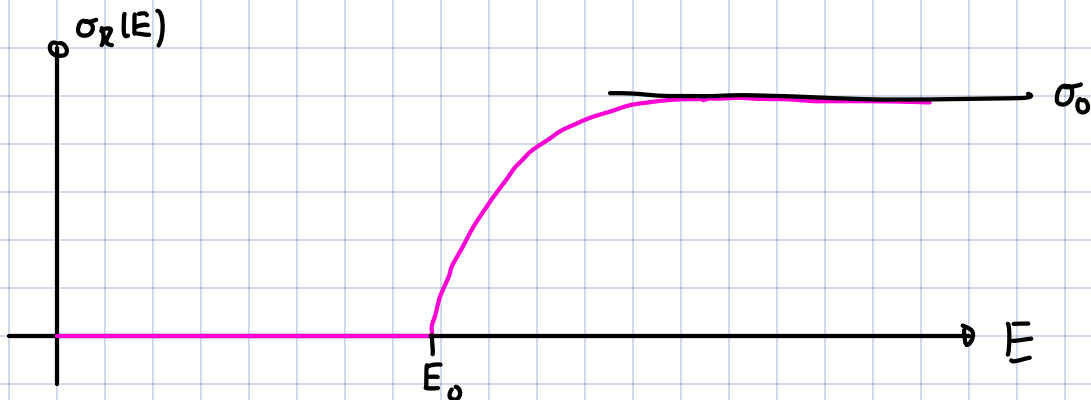


$$\sigma_R(E) = \begin{cases} 0 & \text{falls } E < E_0 \\ \sigma_0 & \text{falls } E \geq E_0 \end{cases}$$

$\Theta(x) = \begin{cases} 0 & \text{falls } x < 0 \\ 1 & \text{falls } x \geq 0 \end{cases}$

$$h(T) = \langle v_{rel} \rangle \langle \sigma_R \rangle = \sigma_0 (1 + \beta E_0) e^{-\beta E_0} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$$

• Modell mit Schwellenenergie & langsam wachsendem  $\sigma$



$$\langle \sigma_R \rangle = \sigma_0 e^{-\beta E_0} \Rightarrow k(T) = \langle v_{rel} \rangle \langle \sigma_R \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \sigma_0 e^{-\beta E_0}$$

## Arrhenius

$$k(T) = A \cdot e^{-\beta E_a} \Rightarrow \ln(k(T)) = \ln(A) - \frac{E_a}{k_B} \cdot \frac{1}{T}$$

$\beta = \frac{1}{k_B T} \Rightarrow E_a \text{ in } \gamma$ 
 $[E_a] = \gamma$

Aktivierungsenergie

$$E_a = -R \frac{d \ln(k(T))}{d(1/T)} = RT^2 \frac{d \ln(k(T))}{dT}$$

$\hookrightarrow [E_a] = \gamma_{mol}$ 
könnte auch  $E_a = k_B T^2 \frac{d \ln(k(T))}{dT}$ 
 $\hookrightarrow [E_a] \text{ in } \gamma$

Im Allgemeinen:  $E_a(T)$ ,  $A(T)$

Jedoch betr. wir meist kleine Temperatur-Bereiche wo Konstant.

$$k(T) = A \cdot e^{-\beta E_a}$$

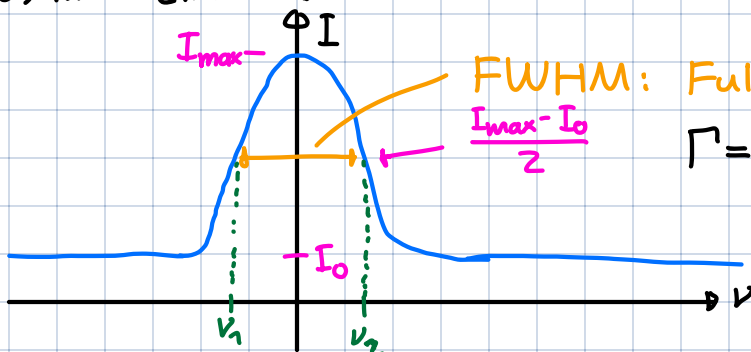
"Hand-wavy":

$$\sigma_0 (1 + \beta E_0) e^{-\beta E_0} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$$

$A \hat{=}$  Wahrscheinlichkeit für Reaktion bei auftreffen

## Linienverbreiterung

Was ist Linienbreite



FWHM: Full Width Half Maximum.

$$\Gamma = |\nu_2 - \nu_1| = \Delta \nu$$

Relevante Linienbreiten:

$$[\Gamma] = \gamma \quad [\Gamma] = \text{cm}^{-1}$$

- nat. Linienbreite:

$$k_{\text{eff}} = \frac{2\pi\Gamma}{h} = 2\pi c \tilde{\Gamma} = 2\pi \Delta\nu$$

$[k_{\text{eff}}] = \text{s}^{-1}$

- Dopplerverbreiterung

$$\Delta\nu_D = \sqrt{8 \cdot \ln(2)} \cdot \sqrt{\frac{1}{\beta m c^2}} \cdot \nu_0$$

$\nu_0$   
Zentrale Frequenz

- Stossverbreiterung:  $[\Gamma_{\text{stoss}}] = ?$

$$k_{\text{eff}} = \frac{2\pi\Gamma_{\text{stoss}}}{h} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \langle \sigma \rangle [M]$$

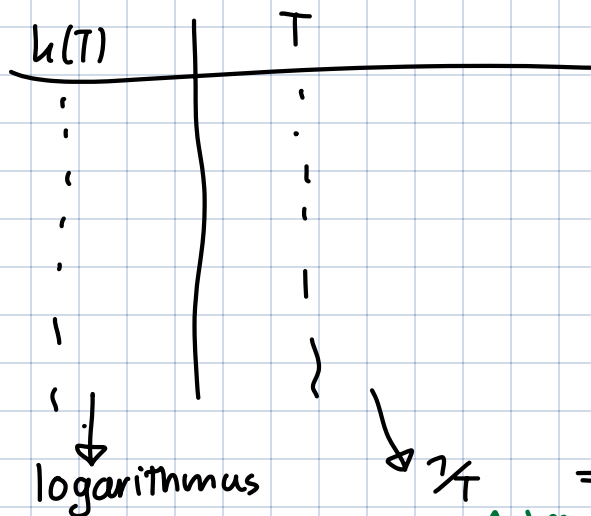
Lineare Auftragungen Grunds. für jede Formel / Beziehung mgl.

$$y(x) = m \cdot x + b$$

$m$ : Steigung  
 $x$ : unabh. Variable  
 $b$ : Achsenabschnitt

$$k(T) = A \cdot e^{-\beta E_a} = A e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

$$\ln() \Rightarrow \ln(k(T)) = \ln\left(A \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}}\right) = \ln(A) + \underbrace{\ln\left(e^{-\frac{E_a}{k_B T}}\right)}_{-\frac{E_a}{k_B T} \cdot \underbrace{\ln(e)}_1} = \ln(A) - \frac{E_a}{k_B} \cdot \frac{1}{T}$$



$\Rightarrow$  Gerade / lin. Reg.

$b = \ln(A)$  (Achsenabschn.) ,  $m = -\frac{E_a}{k_B}$  (Steigung)

$\Rightarrow A = e^b$  ,  $E_a = -k_B \cdot m$



# Besprechung Aufgaben

## Arrhenius (Sommer 2020)

Betrachte die in der untenstehenden Tabelle aufgelisteten Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Temperaturen  $T$ . Bestimme die Aktivierungsenergie  $E_a$  der Reaktion. Reicht die thermische Energie bei  $T = 600^\circ\text{C}$  aus, um die Reaktionsbarriere zu überwinden?

$T / ^\circ\text{C}$	$k / 10^{-7} \text{s}^{-1}$
570.5	5.19
584.7	12.3
599.7	29.3
620.3	90.9

$$k / 10^{-7} \text{s}^{-1}$$

$$k(570.5^\circ\text{C}) = 5.19 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$$

$$1. \quad k \rightarrow \text{s}^{-1} \quad k_s = k_{10^{-7}} \cdot 10^7$$
$$T_c \rightarrow T_k \quad T_k = T_c + 273.15$$

$$\ln(k(T)) = \ln(A) - \frac{E_a}{k_B} \cdot \frac{1}{T}$$

$y = \ln(k(T))$     $b$     $m = -\frac{E_a}{k_B}$

2. Regression

$$m = -\frac{E_a}{k_B} = -43316 \Rightarrow E_a = N_A \cdot k_B \cdot m \approx 7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \approx 1.2 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$b = 36.9 \Rightarrow b = \ln(A) \Rightarrow A = e^b \Rightarrow \text{in s}^{-1}$$

$$k = A \cdot e^{-\beta E_a}$$

$\frac{1}{s} \text{ s}^{-1}$     $\frac{1}{s} \text{ s}^{-1}$    Einheitslos

$$2. \quad a) \quad v_c = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1 [\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}_3] + \frac{k'[\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}_3]^2}{k_4[\text{O}_2] + k_5}$$
$$= [\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}_3] \left( k_1 + \frac{k'[\text{O}_3]}{k_4[\text{O}_2] + k_5} \right)$$

$\Rightarrow$  Ordnung 1 bzgl.  $\text{C}_2\text{H}_4$   
nicht def. bzgl.  $\text{O}_3, \text{O}_2$

b) Finde Werte  $k_1[C_2H_4]$  und

$$\frac{k'[C_2H_4][O_3]}{k_4[O_2] + k_5}$$

$$v_c = - \frac{d[O_3]}{dt} = k_1[C_2H_4][O_3] + \frac{k'[C_2H_4][O_3]^2}{k_4[O_2] + k_5}$$

$$\Rightarrow \frac{v_c}{[O_3]} = k_1[C_2H_4] + \frac{k'[C_2H_4]}{k_4[O_2] + k_5} \cdot [O_3]$$

$\downarrow$   $\downarrow$   $\downarrow$   $\downarrow$   
 $y$   $b$   $m$   $x$

quadr. Regression, mit  $C=0$  gesetzt würd auch gehen

Faktor  $10^{-6}$  irrelevant, da oben & unten im Bruch

Lineare Regression  $\frac{v_c}{[O_3]}$  vs.  $[O_3]$   $10^{-6}$  beachten!

$$\Rightarrow b = k_1[C_2H_4] \approx \frac{0.0598 \text{ s}^{-1}}{0.1953 \text{ s}^{-1}}$$

$$m = \frac{[C_2H_4]}{k_4[O_2] + k_5} \approx \frac{801356 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}}{0.9235 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}}$$

$[O_3]$  ausgleichen

Einheiten, da  $[v_c] = \frac{\text{M}}{\text{s}} \Rightarrow \left[ \frac{v_c}{[O_3]} \right] = \frac{1}{\text{s}}$

Best. Wert für  $k_1$

$$[C_2H_4]_0 \gg [O_3]_0 \Rightarrow k_1[C_2H_4] \approx k_1[C_2H_4]_0$$

$$\Rightarrow k_1 \approx \frac{b}{[C_2H_4]_0}$$