

PVK - PC II - Session 1

Definitionen

- Geschwindigkeit:

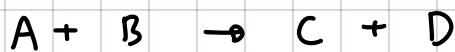
$$\text{Umsatzg. : } v_{\text{ums}} = \frac{1}{V_i} \cdot \frac{dn_i}{dt}$$

\uparrow
Stöchiom. Koeff.

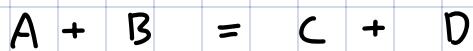
$$\text{Reaktionsgeschw.: } v_c = \frac{1}{V_i} \frac{dc_i}{dt}$$

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

Stöchiom. Koeffizienten:



1. \rightarrow durch = ersetzen



2. Alles auf die rechte Seite

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

Stöchiom. Koeff: $v_A = -1, v_B = -1, v_C = +1$

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.

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

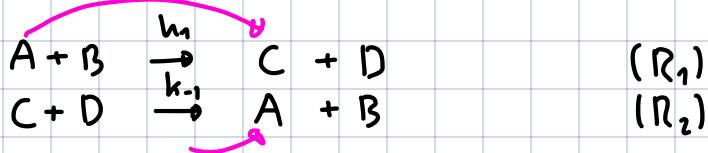
Eduktkonzentrationen
Stöchiom. Koeff. Betrag \rightarrow Positiv

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

Kombinieren von Reaktionen



Kombination von 2 Elementarrxn.:



Schreibe Geschw. Gesetz

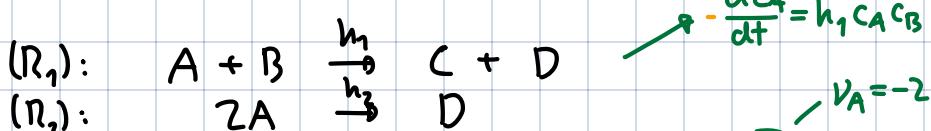
$$R_1: v = k_1 c_A c_B$$

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

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:



Ähnlich wie vorher:

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

$$R_1: v = k_1 c_A c_B$$

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

Faktor 2, da 2 prod. pro Zyklus verloren

Kombination

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

Bsp. Atomrekombination



$$\begin{array}{c} v = -\frac{1}{2} \frac{dc_H}{dt} = +\frac{dc_{H_2}}{dt} = k c_H \cdot c_H \cdot c_H = k c_H^3 \\ v_H = -2 \quad v_{H_2} = 1 \end{array}$$

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

Reaktionsordnung

(nur Def. für Rxn, die einem Gesetz der Form $v = k c_i^m$)

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

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

Experimentell bestimmte Größe

Kurze Bsp.:

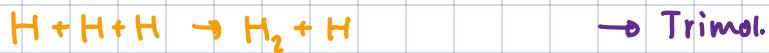
$$v = k_1 c_A c_B^2 + k_2 c_A = \underbrace{c_A^1}_{\substack{v \propto c_A \\ v \text{ nicht } \propto c_B^m}} (k_1 c_B^2 + k_2) \Rightarrow \text{Ordnung bzgl. A ist 1}$$

$v \text{ nicht } \propto c_B^m \Rightarrow \text{Ordnung bzgl. B nicht def.}$

Molekularität:

Anzahl Teilchen, die beim "wesentlichen/essentiellen" 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:

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

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

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

$A + B + \dots \rightarrow \text{Produkte}$

- 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 \rightarrow Tabelle mit Lsg. Für Prüfung!

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

Frage: $c_A(t) = ?$ $c_A(t) = c_B(t)$

1) Geschwindigkeitsgesetz:

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

2) DGL lösen (sep. der Variablen)

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

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

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

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

Halbwertszeit, Lebenszeit & X-Zeit

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

Zeit, bis Konzentration noch $\frac{1}{e}$ der Anfangskonz.:

$$c(t) = \frac{c_0}{e}$$

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

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

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

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

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

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

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

- X-Zeit: Verallgemeinerung

↳ 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: $\frac{dc_A}{dt} = k_A \dots \stackrel{\text{QS}}{=} 0$

Neue Einschränkungen für Geschw. Gesetz

- Vorgelagertes Gleichgewicht:



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

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

Aufgaben

Stöchiometrie

Welche der folgenden Größen hängen von der gewählten Stöchiometrie ab?

- Reaktionsordnung
- Geschwindigkeitskonstante
- Molekularität
- Reaktionsgeschwindigkeit

Eigenschaften der Rxn \Rightarrow unabhängig

$z A \rightarrow \text{Prod.}$

$$v = -\frac{1}{z} \frac{dc_A}{dt} = -kc_A^z$$

$z k$

$A \rightarrow \frac{1}{2} \text{ Prod.}$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -kc_A^z$$

k

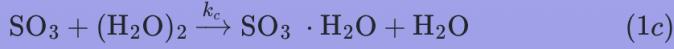
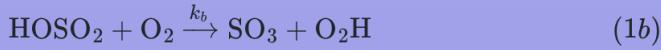
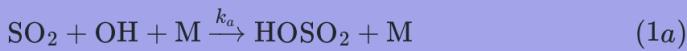
Halbwertszeit für $n \times n$ mit $\tau = 700s$

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

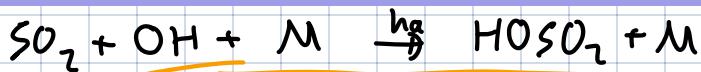
$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{\frac{1}{700s}} \approx 69.3s$$

Reaktionsnetzwerk (Sommer 2015)

Betrachte das System



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



$$v = -\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = \frac{d[\text{HOSO}_2]}{dt}$$

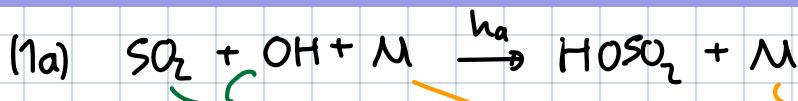
aufschw. an Prüfung

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

$$(1-a): v = -\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = \frac{d[SO_2]}{dt} = \frac{d[OH]}{dt}$$

$$(1b): v = -\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{d[SO_2]}{dt} = \frac{d[O_2H]}{dt}$$

b) Bestimme die Ordnung und die Molekularität jeder Reaktion.



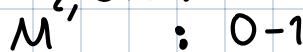
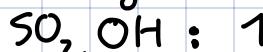
keine einzelnen Atome \Rightarrow nicht Atomre komb.

Stosspartner

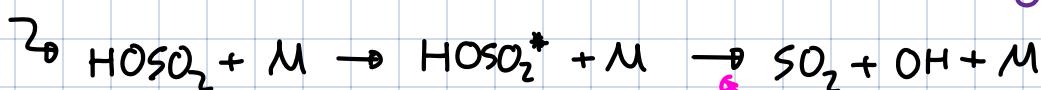
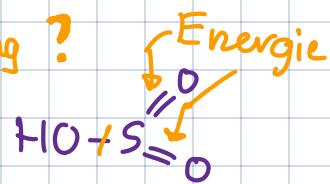
• Bimolekulare Reaktion

\Rightarrow vllt. Begründen mit: Die Energie H_2SO_4 -Bindungen gespeichert werden

• Ordnungen:



\neq Scheinbar 2. Ordnung?



Geschw. best.

• Unimolekular, der Zerfall von $H_2SO_4^*$ wesentlich

• Ordnung: $H_2SO_4^*$: 1, M: 0-1, total: 1-2

Vgl.



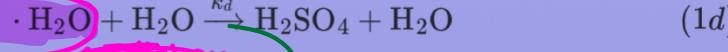
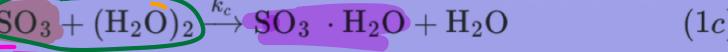
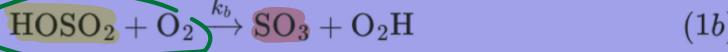
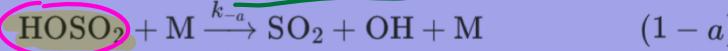
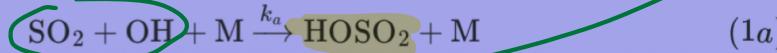
Geschw. best.



Energie \Rightarrow Bindung dissoziert

c) Dim. & Einheit Geschw. Konstanten

$$k_a' = k_a[M], \text{ da } [M] = \text{cst.}$$



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

$$\text{dim}(k_a, k_b, k_c) = \frac{1}{\text{Zeit} \cdot \text{Mol}}$$

$$[-] = \frac{1}{\text{s} \cdot \text{mol}} = \frac{\text{L}}{\text{s} \cdot \text{mol}}$$

(1-a), (1d):

$$\text{dim}(k_a', k_d) = \frac{1}{\text{Zeit}}$$

$$[-] = \frac{1}{\text{s}}$$

$k_d' = k_d[H_2O]$, da $[H_2O] = \text{cst.}$
(muss nicht gemacht werden)

d) Geschw. Gesetz für H_2SO_4 , Ausdruck nur von SO_3, OH, M, O_2 und H_2O abh. $HOSO_3, SO_2, SO_3 \cdot H_2O$ quasistat. $h_a' = h_a[M]^m$ $h_{-a}' = h_{-a}[M]^n$ $h_d' = h_d[H_2O]^p$ Reaktionsordnung bzgl. $M: m=0-1$

1) Gesuchtes Geschw. Gesetz aufschreiben:

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = h_d' [SO_3 \cdot H_2O]$$

In Abhängigkeit der gesuchten Ausgangsstoffe:

2) Quasistationaritätsannahmen: SO_3, OH, M, O_2

$$(1) \frac{d[HOSO_3]}{dt} = h_a' [SO_2][OH] - h_{-a}' [HOSO_3] - h_b [HOSO_3][O_2] \stackrel{QS}{=} 0$$

$$(2) \frac{d[SO_3]}{dt} = h_b [HOSO_3][O_2] - h_c [SO_3][(H_2O)_2] \stackrel{QS}{=} 0$$

$$(3) \frac{d[SO_3 \cdot H_2O]}{dt} = h_c [SO_3][(H_2O)_2] - h_d' [SO_3 \cdot H_2O] \stackrel{QS}{=} 0$$

3) Auflösen nach unbekannten Konz.

$$(3) \Rightarrow h_c [SO_3][(H_2O)_2] = h_d' [SO_3 \cdot H_2O]$$

$$\Rightarrow [(H_2O)_2] = \frac{h_d'}{h_c} [SO_3 \cdot H_2O] \cdot \frac{1}{[SO_3]}$$

$$(2) \Rightarrow h_b [HOSO_3][O_2] = h_c [SO_3] \frac{h_d'}{h_c} [SO_3 \cdot H_2O] \cdot \frac{1}{[SO_3]} = h_d' [SO_3 \cdot H_2O]$$

$$\Rightarrow [HOSO_3] = \frac{h_d'}{h_b} \frac{[SO_3 \cdot H_2O]}{[O_2]}$$

$$(1) \Rightarrow h_a' [SO_2][OH] = h_{-a}' \frac{h_d'}{h_b} \frac{[SO_3 \cdot H_2O]}{[O_2]} + h_b \frac{h_d'}{h_b} \frac{[SO_3 \cdot H_2O]}{[O_2]} [O_2]$$

$$= \left(\frac{h_{-a}' h_d'}{h_b} \cdot \frac{1}{[O_2]} + h_d' \right) [SO_3 \cdot H_2O]$$

$$\Rightarrow [SO_3 \cdot H_2O] = \frac{h_a' [SO_2][OH]}{\frac{h_{-a}' h_d'}{h_b} \cdot \frac{1}{[O_2]} + h_d'}$$

4) Einsetzen ins Geschw. Gesetz:

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_d \frac{h_a [SO_2][OH]}{h_a h_d \frac{1}{h_b [O_2]} + h_d} = h_b [O_2] \frac{h_a [SO_2][OH]}{h_a + h_b [O_2]}$$

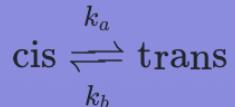
erweitern mit $\frac{1}{h_d}$, $h_b [O_2]$

\Rightarrow Nur noch von SO_3 , OH , M , O_2 abhängig.
 \hookrightarrow fehlt noch H_2O

H_2O normalerweise Lösungsmittel \rightarrow Konvention $[H_2O] = 1$

Gleichgewichtsreaktion (Übung 4)

Betrachte das Gleichgewicht zwischen den Isomeren von Zimtnitril



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

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

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

1) Geschw. Gesetz:

$$\frac{d[cis]}{dt} = -h_a [cis] + h_b [trans]$$

2) Auslenkung:

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

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

\Rightarrow Einsetzen

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

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

Def. Ggw.: Hinreaktion gleich schnell wie Rückrxn:

$$h_a[cis]_{eq} = h_b[trans]_{eq} \Rightarrow -h_a[cis]_{eq} + h_b[trans]_{eq} = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{d\Delta}{dt} = (h_a + h_b) \cdot \Delta$$

$$\Rightarrow \Delta(t) = \Delta_0 \cdot e^{-(h_a + h_b)t} = \Delta_0 \cdot e^{-h_{eff} \cdot t}, \quad h_{eff} = h_a + h_b$$

$$\Rightarrow \text{Lebenszeit } \tau = \frac{1}{h_{eff}} = \frac{1}{h_a + h_b}$$

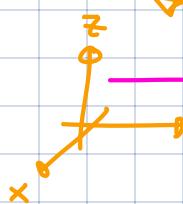
Session - 2

Freiheitsgrade

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

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

Ob lin.
oder nicht



\mathcal{J}^x aber Drehung um y -Achse
 \mathcal{J}^z "lässt Molekül unverändert"

Energien & Zustandssummen

Vibration

Nehme harmonischer Oszillator an:

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

Frequenz, [Hz], [s⁻¹]

Wellenzahl [cm⁻¹], [m⁻¹]

Aufpassen mit umrechnen:
100 cm⁻¹ = 10'000 m⁻¹

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

H-H vs. H-D red. Masse $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

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

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

Zustandssumme: $q = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$ $\beta = \frac{1}{k_B T}$

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

Rotation:

$$E_{rot, \gamma} = \frac{\hbar^2 \gamma (\gamma + 1)}{2I} = \hbar c \beta \gamma (\gamma + 1)$$

Notationskonst. $\beta = \frac{\hbar}{8\pi^2 c I}$, $I = \sum_i m_i r_i^2$

Normalerweise gegeben

Zustandssumme

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

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

A, B, C [†] geg. Konstanten

Translation:

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

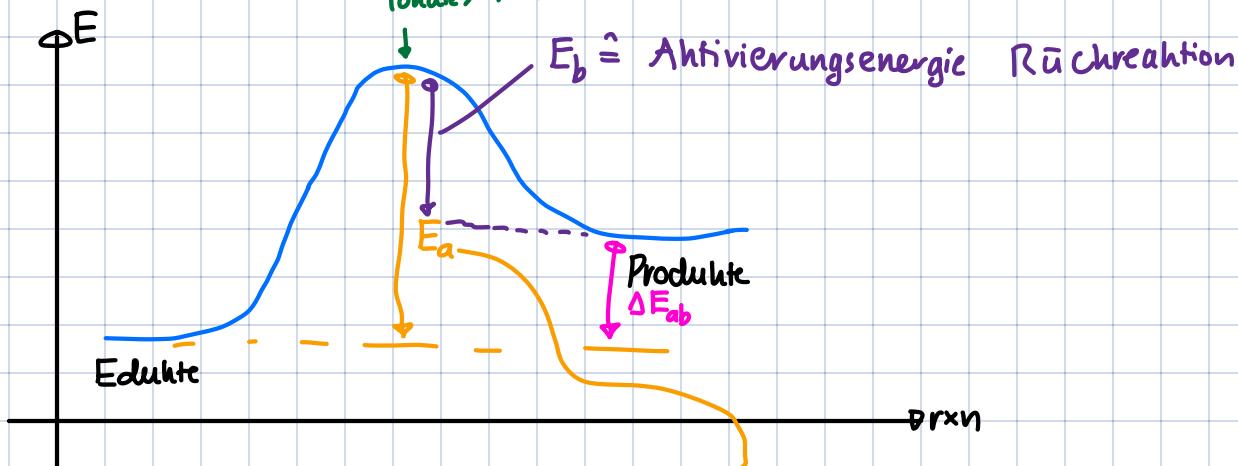
Elektronische Level: Wird gegeben

Insgesamt: Gesamt/ Totale Zustandssumme:

$$q_{\text{tot}} = q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{ib}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{el}} \cdot q_{\text{Kernspin}} \cdot \sigma^{-1}$$

nur betrachten wenn geg,
sonst = 1

Übergangszustand



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

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

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

$$h_{\text{uni}} = \frac{1}{\beta h} \frac{q^{\ddagger}}{q} \cdot e^{-\beta E_a}$$

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

$$\Rightarrow \text{Dementsp. } \beta = \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{1}{N} \rightarrow \frac{\gamma}{\text{mol}}$$

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

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

- Gleiche Masse $\bar{U}z$ wie Edukt $\Rightarrow q_{trans}^{\neq} = q_{trans}$
- Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (od. ν) gleich $\Rightarrow q_{vib}^{\neq} = q_{vib}$
- Rotationskonstanten gleich $\Rightarrow q_{rot}^{\neq} = q_{rot}$

} Bruch jeweils 1
⇒ muss nicht schreiben

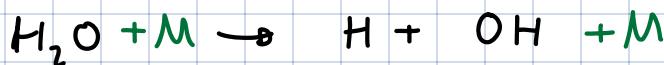
$$q_{vib,1} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h \nu_1}}, \quad q_{vib,2} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h \nu_2}}$$

Bsp. H_2O : 3 Atome, nicht linear

3 Schwingungsfreiheitsgrade mit ν_1, ν_2, ν_3

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

Ang. hätten Reaktion



✓ Ignoriert hier, aber braucht eig.

$$\tilde{\nu}_1 = 3000 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_2 = 3100 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_3 = 2200 \text{ cm}^{-1} \quad \text{für } H_2O$$

$$\tilde{\nu}_1 = 2200 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_2 = 3100 \text{ cm}^{-1} \quad \text{für } \bar{U}z$$

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

Stosstheorie

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

[σ] = m^2

Reaktionsquerschnitt

$$[v_{rel}] = \frac{m}{s} \quad \Rightarrow [k] = \frac{m^3}{s}$$

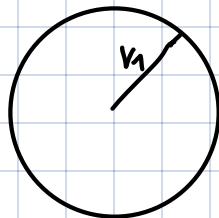
→ Wieso nicht $[k] = \frac{L}{\text{mol} \cdot s}$ → Mult. mit N_A um dazwischen zu wechseln.

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

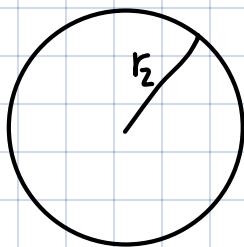
Reaktionsquerschnitte

- Modell harter Kugeln

Reaktanz 1:

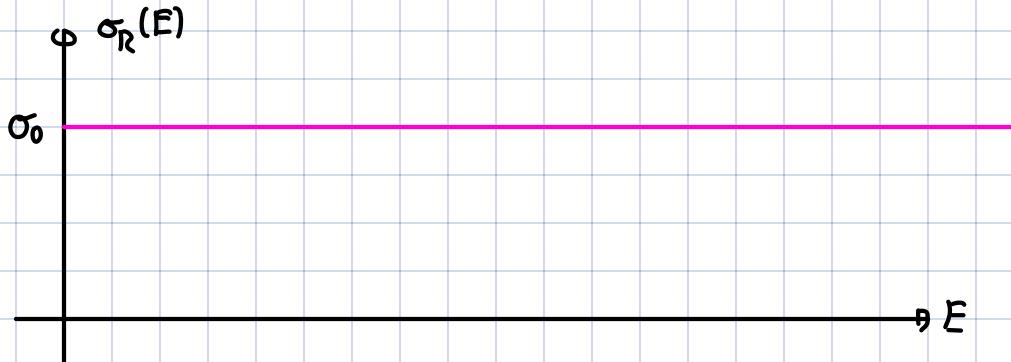


Reaktanz 2:



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

$\Rightarrow \sigma_0$ vs. E :

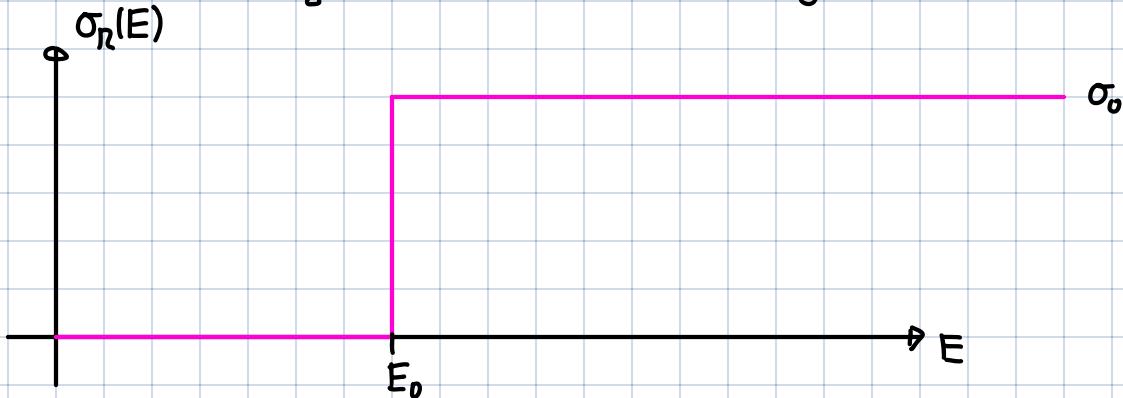


$$\Rightarrow \sigma_R = \langle \sigma_0 \rangle = \sigma_0$$

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

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

- Modell harter Kugeln mit Schwellenenergie E_0

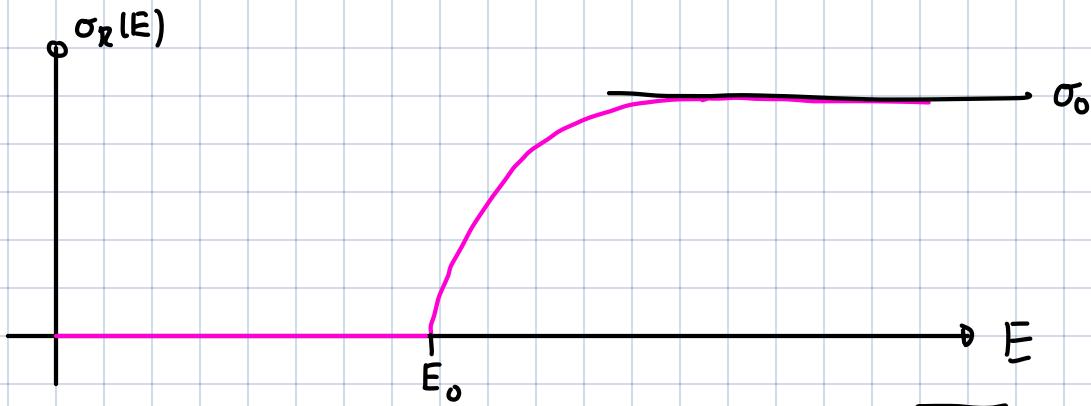


$$\sigma_R(E) = \Theta(E - E_0) \cdot \sigma_0$$

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

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

- Modell mit Schwellenenergie & langsam wachsendem σ



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

Arrhenius

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

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

$[E_a] = \gamma$

Aktivierungsenergie

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

könnnte auch

$$E_a = h_B T^2 \frac{d \ln(h(T))}{dT}$$

Im Allgemeinen: $E_a(T)$, $A(T)$
jedoch betr. wir meist kleine Temperatur-
Bereiche wo Konstant.

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

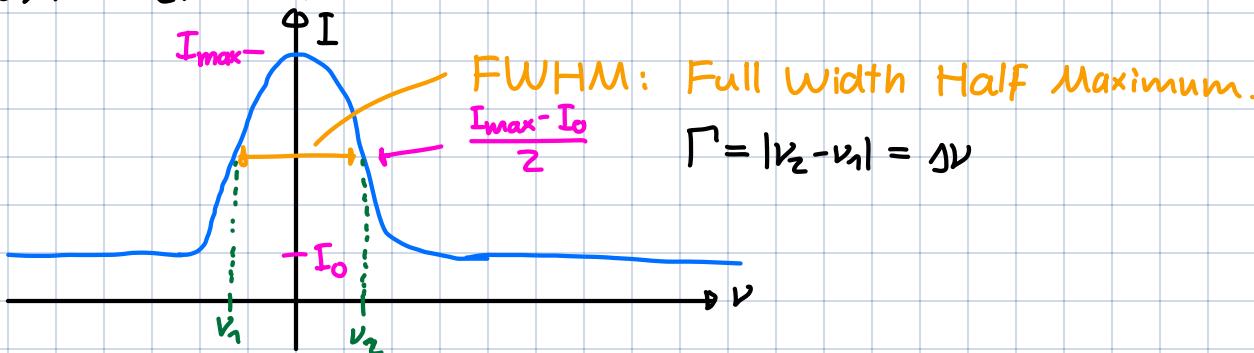
"Hand-wavy":

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

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

Linienverbreiterung

Was ist Linienbreite



Relevante Linienbreiten:

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

- nat. Linienbreite:

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

↳ $[k_{\text{eff}}] = \text{s}^{-1}$

- Dopplerverbreiterung

$$\Delta v_D = \sqrt{8 \cdot \ln(2)} \cdot \sqrt{\frac{1}{\beta m c^2}} \cdot v_0$$

Zentrale Frequenz

- Stoßverbreiterung: $[\Gamma_{\text{stoß}}] = ?$

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

?

Lineare Auftragungen Grunds. für jede Formel / Beziehung mgl.

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

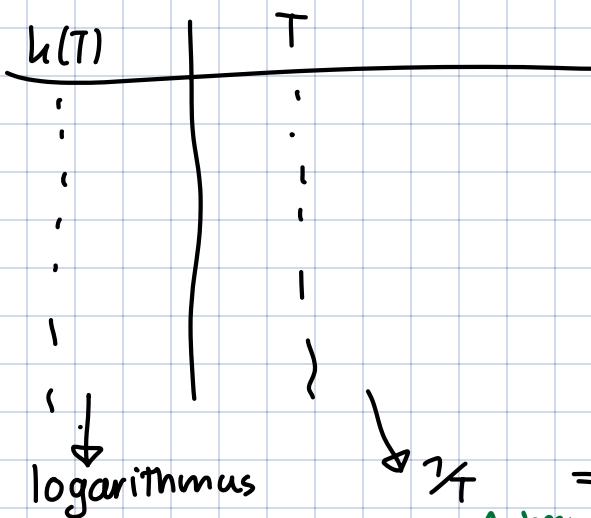
unabh. Variable

Steigung

Achsenabschnitt

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

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



\Rightarrow Gerade / lin. Reg. Steigung

Achsenabschn.

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

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

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

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

$$\text{h}(570.5^\circ\text{C}) = 5.19 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

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

$$T_c \rightarrow T_k \quad T_h = T_c + 273.15$$

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

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

2. Regression

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

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

$$\text{h} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

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

$$2. \quad \text{a) } v_c = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1 [\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}_3] + \frac{k'_1 [\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}_3]^2}{k_4 [\text{O}_2]^3 + k_5}$$

$$= [\text{C}_2\text{H}_4]^1 [\text{O}_3] \left(k_1 + \frac{k'_1 [\text{O}_3]}{k_4 [\text{O}_2]^3 + k_5} \right)$$

\Rightarrow Ordnung 1 bzgl. C_2H_4
nicht def. bzgl. O_3, O_2

b) Finde Werte $k_1[C_2H_4]$ und $\frac{k_1[C_2H_4][O_3]}{k_4[O_2] + k_5}$

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

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

\downarrow \downarrow \downarrow \times

y b m

quadr. Regression, mit $c=0$ gesetzt würde auch gehen

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

$$\Rightarrow b = k_1[C_2H_4] \approx \frac{0.0598 \text{ s}^{-1}}{0.1933 \text{ s}^{-1}}$$

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

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

Best. Wert für k_1

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

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