

#### Bsp. 4: Interpretation der Arrhenius-Gleichung mit Hilfe der statistischen Thermodynamik

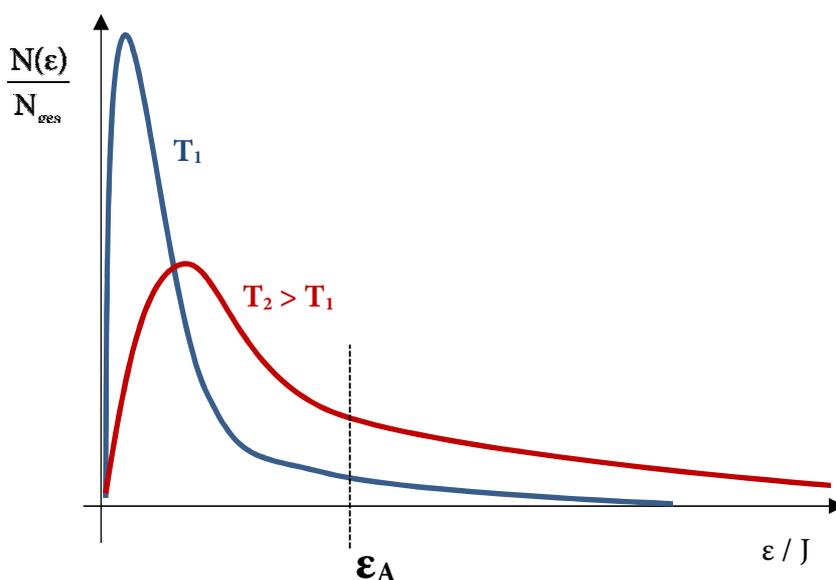
- Welche Bedeutung hat der Arrhenius-Term  $e^{-E_A/RT}$  für eine Gasphasenreaktion (d.h. kontinuierliche Energieverteilung der kin. Energien der Teilchen i.d. Gasphase)
- Wie groß sind die thermischen Energien  $k_B T$  bzw.  $RT$  bei Raumtemperatur und bei 1000 K?
- Was sind typische Werte von Arrhenius-Termen? Berechnen Sie dies für 30 kJ/mol, 100 kJ/mol und 200 kJ/mol sowie 25 °C, 35 °C, 1000 °C, 1500 °C.

Wesentlich ist hierbei nicht, dass die Werte korrekt in die Formel eingesetzt werden (das ist – hoffentlich – trivial), sondern dass man die Absolutzahlen bei den Ergebnissen und deren Abhängigkeit von den Parametern bewusst wahrnimmt und „verinnerlicht“ (Unterschied zw. abstrakter Formel und konkreter Zahl...).

**ad a)** Arrhenius-Gleichung:  $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$

darin ist  $e^{-E_A/RT}$  der sog. Arrhenius-Term (oder Boltzmann-Faktor) → ist interpretierbar als Erfolgsfaktor bei Zusammenstößen; Zu einem Erfolg – d.h. Zustandekommen der Reaktion – kommt es, wenn Energie des Versuches höher als die Aktivierungsenergie ist.

Veranschaulichung: Energieverteilung nach der Boltzmann-Statistik:



Die Anzahl der Teilchen, die über genügend Energie verfügen, um eine Reaktion auslösen zu können  $\rightarrow$  Fläche unter der Kurve mit  $\varepsilon > \varepsilon_A$

$$\rightarrow \text{wir suchen also } P_{\varepsilon \geq \varepsilon_a} = \frac{N_{\varepsilon \geq \varepsilon_a}}{N_{\text{ges}}}$$

Diese gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Teilchen genau die Energie  $\varepsilon$  hat; wir suchen aber die Wahrscheinlichkeit, dass  $\varepsilon \geq \varepsilon_A \rightarrow$  Integration von  $\varepsilon_A$  bis  $\varepsilon_{\text{max}}$

$$P_{\varepsilon \geq \varepsilon_a} = \frac{N_{\varepsilon \geq \varepsilon_a}}{N_{\text{ges}}} = \frac{\int_{\varepsilon_a}^{\varepsilon_{\text{max}}} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_{\text{max}}} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon} = \frac{-kT e^{-\varepsilon/kT} \Big|_{\varepsilon_a}^{\varepsilon_{\text{max}}}}{-kT e^{-\varepsilon/kT} \Big|_0^{\varepsilon_{\text{max}}}} = \frac{-kT e^{-\varepsilon_{\text{max}}/kT} - kT e^{-\varepsilon_a/kT}}{-kT e^{-\varepsilon_{\text{max}}/kT} - kT}$$

für den Fall, dass  $\varepsilon_{\text{max}} \gg \varepsilon_A$  (d.h.  $e^{-\varepsilon_{\text{max}}/kT} \ll \ll 1$ ) folgt:

$$P_{\varepsilon \geq \varepsilon_a} \approx \frac{-kT e^{-\varepsilon_a/kT}}{-kT} = e^{-\varepsilon_a/kT}$$

**Das heißt, der Arrhenius-Term  $e^{-\varepsilon_A/kT}$  (bzw.  $e^{-E_A/kT}$  bei molaren Größen) IST die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen eine Energie  $>$  Aktivierungsenergie hat! (daher: Bezeichnung Erfolgsfaktor)**

**ad b)**  $k_B = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$        $R = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol}$

$k_B \cdot T$  bei:

- 298 K:      25.7 meV
- 1000 K:     86.2 meV

$R \cdot T$  bei:

- 298 K:      2.48 kJ/mol
- 1000 K:     8.314 kJ/mol

**ad c)** Arrhenius-Terme  $\rightarrow$  einsetzen in  $e^{-\frac{E_A}{RT}}$

$E_A$	25 °C	35°C	1000 °C	1010 °C	1500 °C
100 kJ/mol	3.0e-18	11.0e-18 <i>Kinetik wird durch diese 10°C um Faktor 3,7 schneller</i>	7.9e-5	8.4e-5 <i>bei dieser T bringen 10°C kaum mehr etwas</i>	1.1e-3
30 kJ/mol	5.5e-6	8.1e-6 <i>10°C bringen viel weniger als oben (nur noch Faktor 1,5)</i>	5.9e-2		13.1e-2 <i>selbst 500°C mehr bringen nur noch ca. Faktor 2</i>
200 kJ/mol	8.7e-36	1.2e-34 <i>10°C erhöhen Kinetik um Faktor 14!!</i>	6.2e-9		1.3e-6

### Bsp. 5: Kinetische Gastheorie + Transportkinetik

- a) Wie groß sind für  $N_2$  Moleküle die mittlere freie Weglänge, die mittlere Geschwindigkeit, die mittlere Flugzeit und der Diffusionskoeffizient (in reinem  $N_2$ -Gas)? Berechnen Sie die Werte jeweils für 1 bar bei  $25^\circ C$  und  $1000^\circ C$  und für  $10^{-3}$  mbar bei  $25^\circ C$ . Ein  $N_2$  Molekül kann als Kugel mit einem Durchmesser von 0.37 nm angenommen werden.
- b) Berechnen Sie dieselben Größen für  $H_2$  bei  $25^\circ C$  und 1 bar ( $H_2$ -Molekül als Kugel mit Durchmesser 0.29 nm)

$$k_B = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \quad R = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol}$$

Formeln:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \cdot \sigma_s \cdot p}$$

$$\tau = \frac{\lambda}{\bar{v}}$$

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda = \frac{2k^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sigma_s \sqrt{m}} \frac{T^{3/2}}{p}$$

$$\sigma = \pi d^2$$

ad a)

ad b)

	N <sub>2</sub> , 1 bar, 25°C	N <sub>2</sub> , 1 bar, 1000°C	N <sub>2</sub> , 10 <sup>-3</sup> mbar, 25°	H <sub>2</sub> , 1 bar, 25°C
$\bar{v}$	475 m/s	981 m/s	475 m/s	1776 m/s
$\lambda$	67,6 nm <i>Knudsendiffusion wird relevant für Poren/Röhre im 100 nm-Bereich</i>	289 nm	6,8 cm (!!) <i>Knudsendiffusion wird relevant für Poren/Röhre im 10 cm(!)-Bereich</i>	110 nm
$\tau$	142 ps	194 ps	1,4 ms	62 ps
D	1,0·10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> /s = 0,1 cm <sup>2</sup> /s	9,4·10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> /s = 0,94 cm <sup>2</sup> /s	10,7 m <sup>2</sup> /s = 1,07·10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> /s	6,2·10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> /s = 0,62 cm <sup>2</sup> /s

Bei exakter Herleitung der Formeln wird D um  $9\pi/16 = 1.77$  größer

## Bsp. 6: Diffusionsprofile

Effekt von Temperatur und Zeit bei thermisch aktivierter Diffusion, z. B. im Festkörper:

- a) Berechnen Sie den Diffusionskoeffizienten  $D$  und die Diffusionslänge  $L_D = 2\sqrt{D \cdot t}$  für Sauerstoffdiffusion in  $\text{BaTiO}_3$  (wichtig bei der Herstellung von Kondensatoren: Einstellen der exakten Sauerstoffstöchiometrie).

Parameter: 300°C für 1 Stunde, 1 Tag und 1 Woche, sowie 1000°C für 1 Stunde.

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_A}{k_B T}} \quad \text{mit } D_0 = 0,3 \text{ cm}^2/\text{s}; \varepsilon_A = 0,9 \text{ eV}$$

- b) Berechnen Sie das Diffusionsprofil einer auf 1 normierten Konzentration  $c_{\text{norm}}$  für die in a) gegebenen Parameter gemäß  $c_{\text{norm}} = 1 - \text{erf}\left(x/2\sqrt{D \cdot t}\right)$ .
- c) Die Diffusionslänge bei der Diffusion von Zn in Cu vergrößert sich von 19 nm auf 10,4  $\mu\text{m}$ , wenn T von 400°C auf 800°C erhöht wird (relevant bei Legierungsbildung, hier Messing). Berechnen Sie die Aktivierungsenergie der Diffusion.
- d) Berechnen Sie, um welchen Faktor sich in Bsp. c) der Diffusionskoeffizient von Zn in Cu erhöht, wenn die Temperatur von 400°C auf 800°C steigt  
 $D_0 = 2,1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}; \varepsilon_A = 1,96 \text{ eV}$ .

$$k_B = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \quad R = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol}$$

**ad a)**

	300°C, 1 h	300°C, 24 h	300°C, 168 h	1000°C, 1 h
D	$3,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$			$8,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
$L_D$	72.6 $\mu\text{m}$	356 $\mu\text{m}$	940 $\mu\text{m}$	10.9 mm!!

**ad b)**

Plotten  $\rightarrow$  z.B in Wolfram Alpha:

plot (1-erf(x/(0.007299)))

and (1-erf(x/(0.007299\*sqrt(24))))

and (1-erf(x/(0.007299\*sqrt(168))))

and (1-erf(x/(1.086664))) for x=0 to 0.5 and y=0 to 1

**ad c)**

$$\frac{L_D^{800^\circ\text{C}}}{L_D^{400^\circ\text{C}}} = \frac{2\sqrt{D^{800^\circ\text{C}}t}}{2\sqrt{D^{400^\circ\text{C}}t}} = \sqrt{\frac{D^{800^\circ\text{C}}}{D^{400^\circ\text{C}}}} \rightarrow \frac{D^{800^\circ\text{C}}}{D^{400^\circ\text{C}}} = \left(\frac{L_D^{800^\circ\text{C}}}{L_D^{400^\circ\text{C}}}\right)^2$$

$$\frac{D^{800^\circ\text{C}}}{D^{400^\circ\text{C}}} = \frac{D_0 e^{\left(\frac{-\varepsilon_a}{k \cdot 1073 \text{ K}}\right)}}{D_0 e^{\left(\frac{-\varepsilon_a}{k \cdot 673 \text{ K}}\right)}} = e^{\left(\frac{-\varepsilon_a}{k} \left(\frac{1}{1073 \text{ K}} - \frac{1}{673 \text{ K}}\right)\right)}$$

Logarithmieren:

$$\ln\left(\frac{D^{800^\circ\text{C}}}{D^{400^\circ\text{C}}}\right) = -\frac{\varepsilon_a}{k} \left(\frac{1}{1073 \text{ K}} - \frac{1}{673 \text{ K}}\right) \rightarrow \frac{-\ln\left(\frac{D^{800^\circ\text{C}}}{D^{400^\circ\text{C}}}\right) \cdot k}{\left(\frac{1}{1073 \text{ K}} - \frac{1}{673 \text{ K}}\right)} = \varepsilon_a$$

Zahlen einsetzen:

$$\varepsilon_a = \frac{-2 \ln \left( \frac{L_D^{800^\circ\text{C}}}{L_D^{400^\circ\text{C}}} \right) \cdot k}{\left( \frac{1}{1073 \text{ K}} - \frac{1}{673 \text{ K}} \right)} = 1.96 \text{ eV}$$

**ad d)**

$$\frac{D^{800^\circ\text{C}}}{D^{400^\circ\text{C}}} = \frac{D_0 e^{\left( \frac{-1.96 \text{ eV}}{k \cdot 1073 \text{ K}} \right)}}{D_0 e^{\left( \frac{-1.96 \text{ eV}}{k \cdot 673 \text{ K}} \right)}} = e^{\left( \frac{1.96 \text{ eV}}{k} \left( \frac{1}{1073 \text{ K}} - \frac{1}{673 \text{ K}} \right) \right)} = 295\,044$$