

**Übungsblatt 11** (zu bearbeiten bis 12.07.2013)**Aufgabe 32: Zustandsspezifische Reaktionsquerschnitte und Geschwindigkeitskonstanten**

Eine Reaktion soll auf Seiten der Edukte zwei Zustände  $i_1$  und  $i_2$  haben. Zustand  $i_1$  ist der Grundzustand ( $E(i_1) = 0$ ), während Zustand  $i_2$  eine um  $100 \text{ cm}^{-1}$  höhere Energie besitzt. Auf der Produktseite gibt es vier Zustände  $f_1$  bis  $f_4$ . Die Reaktionsquerschnitte  $\sigma(\varepsilon, i, f)$  als Funktion der Energie sind gegeben durch

$$\sigma(\varepsilon, i, f) = T(i, f) \cdot \pi d^2 \cdot \left[ 1 - \frac{\varepsilon^*(i, f)}{\varepsilon_r} \right] \quad \text{für } \varepsilon_r \geq \varepsilon^*$$

bzw.  $\sigma(\varepsilon, i, f) = 0$  für  $\varepsilon_r < \varepsilon^*$

wobei  $\varepsilon_r$  die Stoßenergie ist und  $T(i, f)$  sowie  $\varepsilon^*(i, f)$  in der Tabelle angegeben sind. Die reduzierte Masse für die Kollision sei  $5 \text{ g/mol}$ ,  $d$  betrage  $0.1 \text{ nm}$ . Berechnen Sie aus diesen Angaben die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  bei einer Temperatur von  $300 \text{ K}$ !

$i, f$	$T(i, f)$	$\varepsilon^*(i, f)$ in $\text{cm}^{-1}$
$i_1, f_1$	0.05	1000
$i_1, f_2$	0.20	1000
$i_1, f_3$	0.10	1000
$i_1, f_4$	0.05	1000
$i_2, f_1$	0.1	500
$i_2, f_2$	0.3	500
$i_2, f_3$	0.1	500
$i_2, f_4$	0.1	500

**Aufgabe 33: Position des Übergangszustands auf der Potentialhyperfläche**

Die Abbildung zeigt die Potentialfläche für das System Cl-H-Br bei kollinear Annäherung der Reaktionspartner (linearer Übergangszustand). Die Konturlinien geben die Energie in kcal/mol an; der schwarze Punkt markiert die Position des Übergangszustands. Betrachten Sie nun die Reaktion  $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{ClH} + \text{Br}$  und geben Sie an, ob vorwiegend translatorische oder vibratorische Anregung für die Reaktion vorteilhaft ist. Erwarten Sie bei dieser Reaktion für die Produkte eher translatorische oder vibratorische Anregung? Diskutieren Sie in gleicher Weise die Rückreaktion  $\text{Br} + \text{HCl} \rightarrow \text{BrH} + \text{Cl}$  und skizzieren Sie für beide Fälle jeweils eine typische Trajektorie für vorteilhafte und unvorteilhafte Anregung auf der Eduktseite! (Daten aus: M. Broida, A. Persky, Chem. Phys. 133 (1989) 405.)

