

**Übungsblatt 11** (zu bearbeiten bis 23.01.2017)**Aufgabe 34: Präexponentieller Faktor bei uni- und bimolekularen Reaktionen**

(a) Schätzen Sie einen Zahlenwert für den präexponentiellen Faktor (Frequenzfaktor) der unimolekularen Gasphasenreaktion:



ab unter der Annahme, dass der Druck so hoch ist, dass eine Boltzmannsche Energieverteilung vorliegt. Der aktivierte Komplex soll sich dabei in der Struktur kaum vom Edukt A unterscheiden. Die Temperatur beträgt 300 K.

(b) Berechnen Sie einen Ausdruck für den präexponentiellen Faktor der bimolekularen Reaktion:



mithilfe der Theorie des Übergangszustands unter der vereinfachenden Annahme, dass die Edukte A und B starre Kugeln sind. Vergleichen Sie das Resultat mit dem Ergebnis, welches die einfache Stoßtheorie liefert.

Aufgabe 35: 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 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 ε_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 g/mol , d betrage 0.1 nm . Berechnen Sie aus diesen Angaben die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ bei einer Temperatur von 300 K !

i, f	$T(i, f)$	$\varepsilon^*(i, f) \text{ in cm}^{-1}$
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