

**Übungsblatt 7** (zu bearbeiten bis 10.12.2018)**Aufgabe 26: Theorie des Übergangszustands**

Die Reaktion  $F + H_2 \rightarrow HF + H$  ist eine der am besten untersuchten chemischen Elementarreaktionen. Sie stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in dem Reaktionssystem  $H_2 + F_2 \rightarrow 2 HF$  dar, das für den chemischen HF-Laser bedeutsam ist. Darüber hinaus ist sie eine wichtige Modellreaktion, an der zahlreiche Experimente und Theorien getestet wurden. Eine theoretisch berechnete Potentialhyperfläche wird durch die in der Tabelle angegebenen Molekülparameter beschrieben (Frisch et al., Chem. Phys. Lett. 114 (1985) 1).

Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der Reaktion  $F + H_2 \rightarrow HF + F$  bei 300 K mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes explizit. Verwenden Sie dazu die in der Tabelle angegebenen Molekülparameter:  $R_i$  bezeichnet die Gleichgewichts-Kernabstände,  $\nu_i$  die Frequenzen der Normalschwingungen,  $I$  die Trägheitsmomente und  $g_{elec}$  die Entartungen der elektronischen Grundzustände der beteiligten Spezies.  $E^\ddagger$  ist die Differenz der Nullpunktenergien von Eduktzustand und aktiviertem Komplex.  $\nu_4$  bezeichnet den kritischen Freiheitsgrad.

*Hinweise:* (i) Der Übergangszustand hat eine lineare Gleichgewichtskonformation. (ii) Beiträge von elektronisch angeregten Zuständen können vernachlässigt werden. (iii) Bei der Rotationszustandsumme des  $H_2$ -Moleküls ist ein statistischer Faktor von 2 zu berücksichtigen (2 nicht unterscheidbare H-Atome).

Vergleichen Sie abschließend mit dem experimentellen Wert. Dieser beträgt  $k_{exp} = 2 \cdot 10^{11} \exp(-800 K/T) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Homann et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74 (1970) 585).

Parameter	F ... H <sub>a</sub> -H <sub>b</sub>	F	H <sub>2</sub>
$R_2(F-H) / \text{Å}$	1.602		
$R_1(H-H) / \text{Å}$	0.756		0.7417
$\nu_1 / \text{cm}^{-1}$	4007.6		4395.2
$\nu_2 / \text{cm}^{-1}$	397.9		
$\nu_3 / \text{cm}^{-1}$	397.9		
$\nu_4 / \text{cm}^{-1}$	(310.8)		
$E^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	6.57		
$M / \text{amu}$	21.014	18.9984	2.016
$I / \text{amu Å}^2$	7.433		0.277
$g_{elec}$	4	4	1