

Übungsblatt 6 (zu bearbeiten bis 02.12.2019)**Aufgabe 24: Stoßtheorie I**

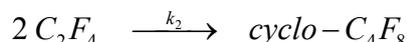
Die Rekombination von Methylradikalen $\cdot\text{CH}_3$ gemäß $2 \cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

folgt der Ratengleichung
$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k[\text{CH}_3]^2$$

Bei 25°C beträgt der experimentell bestimmte Frequenzfaktor $A_{\text{exp}} = 2.4 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Das Methylradikal $\cdot\text{CH}_3$ kann als planar mit einem C—H-Bindungsabstand von 0.11 nm angenommen werden. Berechnen Sie mit Hilfe dieses Bindungsabstands einen Wert für den Stoßquerschnitt σ , der als die effektive Fläche des Methylradikals definiert ist und die Einheit $[\text{m}^2]$ besitzt. Berechnen Sie damit den sterischen Faktor P , der sich aus einem Vergleich des experimentell gemessenen Frequenzfaktors A_{exp} mit dem theoretisch vorhergesagten Faktor A_{th} unter der Voraussetzung der Identität der Raten ergibt.

Aufgabe 25: Stoßtheorie II

Bei Temperaturen unterhalb von 800 K erfolgt die Dimerisierung von Tetrafluorethylen



nach einem Zeitgesetz zweiter Ordnung mit

$$k_2 = 10^{11.07} \exp\left(-\frac{107 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Der Moleküldurchmesser von C_2F_4 beträgt $d = 5.12 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Berechnen Sie k_2 mit Hilfe der einfachen Stoßtheorie und schätzen Sie den sterischen Faktor P bei 725 K ab!

Aufgabe 26: Theorie des Übergangszustands

Die Reaktion $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ ist eine der am besten untersuchten chemischen Elementarreaktionen. Sie stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in dem Reaktionssystem $\text{H}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2 \text{HF}$ 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 $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ 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, ν_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. ν_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 Rotationszustands-

summe des H₂-Moleküls ist ein statistischer Faktor von 2 zu berücksichtigen (2 nicht unterscheidbare H-Atome).

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

Parameter	F ... H _a -H _b	F	H ₂
$R_2(\text{F-H}) / \text{Å}$	1.602		
$R_1(\text{H-H}) / \text{Å}$	0.756		0.7417
ν_1 / cm^{-1}	4007.6		4395.2
ν_2 / cm^{-1}	397.9		
ν_3 / cm^{-1}	397.9		
ν_4 / cm^{-1}	(310.8)		
$E^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	6.57		
M / amu	21.014	18.9984	2.016
$I / \text{amu Å}^2$	7.433		0.277
g_{elec}	4	4	1