

"Molekulare Kinetik"

SS 2023

13. Übungsblatt (zur Vorlesung 13: 14.07.2023)

1. Betrachten Sie bei $T = 500 \text{ K}$ die Reaktion $A + B \leftrightarrow (AB)^\ddagger \rightarrow AB$, wobei $(AB)^\ddagger$ den aktivierten Komplex bezeichnet. ΔE_0^\ddagger betrage $3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$.
 - a) Nehmen Sie zunächst an, dass es sich bei A und B um Wasserstoffatome (^1H) handelt. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante, wenn Sie zunächst vereinfachend annehmen, dass der Übergangszustand keine inneren Freiheitsgrade besitzt?
 - b) Um welchen Faktor ändert sich die Geschwindigkeitskonstante, wenn Sie die Rotationszustände des aktivierten Komplexes berücksichtigen. Der Teilchenabstand im aktivierten Komplex betrage 80 pm .
 - c) Um welchen Faktor ändert sich die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion (unter Berücksichtigung der Rotationszustände des aktivierten Komplexes) wenn es sich bei A und B um Deuterium (^2H) handelt? Gehen Sie davon aus, dass sich die Bindungsabstände im aktivierten Komplex und ΔE_0^\ddagger nicht ändern.

(5 Pkte.)

2. Vergleichen Sie die Zustandssummen für die Translation pro Volumeneinheit, Rotation und Schwingung anhand von CO. Die Temperatur betrage 300 K . Fassen Sie dazu CO als einen starren Rotator mit einer Bindungslänge von 113 pm bzw. als harmonischen Oszillator mit einer Kraftkonstante von 1902 N/m auf.

(4 Pkte.)

3. Vergleichen Sie die mittels Theorie des Übergangszustandes (TÜZ) und thermodynamischer Betrachtungsweise (TD+TÜZ) erhaltenen Formeln für die Geschwindigkeitskonstante einer bimolekularen Reaktion mit der Arrhenius-Formel, $k(T) = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$. Wie müssen in der Arrhenius-Formel präexponentieller Faktor A und Aktivierungsenergie E_A gewählt werden, damit sie mit den TÜZ und TD+TÜZ Ausdrücken übereinstimmt (Stoßtheorie-Arrhenius-Vergleich war in der Aufgabe 2, Blatt 11 behandelt)?

(3 Pkte.)