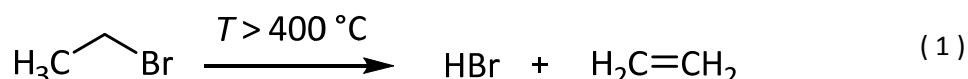


# F99: Pyrolyse von Bromethan

## 1 EINLEITUNG

---

Bei der Pyrolyse von Bromethan handelt es sich um eine unimolekulare Zerfallsreaktion. Bromethan zerfällt bei einer Temperatur von ca. 400°C auf einer Zeitskala von Minuten in Ethen und Bromwasserstoff.



Über die zeitliche Entwicklung des Drucks lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit experimentell bestimmen. Einen theoretischen Zugang zur Reaktionsgeschwindigkeit bietet die statistische Reaktionstheorie, in welcher zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten Moleküldaten herangezogen werden. Diese können beispielsweise aus quantenchemischen Rechnungen erhalten werden. Im Idealfall ergänzen sich Experiment und Theorie, sodass eine experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante mithilfe der statistischen Reaktionstheorie erklärt werden kann oder theoretisch berechnete Werte vom Experiment validiert werden.

Dieser Versuch ist als Doppelversuch angelegt, d.h. am ersten Versuchstag wird die experimentelle (Abschnitte 2, 4 und 5) und am zweiten Versuchstag die theoretische Untersuchung (Abschnitte 3, 6 und 7) der Pyrolyse von Bromethan durchgeführt.

## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN - REAKTIONSKINETIK

---

### 2.1 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT VON GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN

Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist abhängig von der Temperatur  $T$ . Ausgehend von der Van't-Hoff'schen Gleichung

$$\left(\frac{d\ln K}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (2)$$

mit der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und der Gaskonstante  $R$ , kann über das Massenwirkungsgesetz eine Verknüpfung zwischen Gleichgewichtskonstante  $K$  und Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Reaktion hergestellt werden. Auf Grundlage dieser Beziehungen formulierte Arrhenius 1889 die Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten wie folgt:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right), \quad (3)$$

mit dem präexponentiellen Faktor  $A$  und der Aktivierungsenergie  $E_A$ .

### 2.2 DRUCKABHÄNGIGKEIT VON GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN

Bei einer unimolekularen Reaktion reagiert ein Reaktant zu einem oder mehreren Produkten. Beispiele hierfür sind Zerfallsreaktionen und Isomerisierungen.

Das einfachste Modell zur Beschreibung druckabhängiger unimolekularer Reaktionen lieferte 1922 Lindemann. Im Allgemeinen lautet eine unimolekulare Reaktion



mit dem aktivierten Molekül  $A^*$  und den Produkten  $P$ . Im Modell von Lindemann wird angenommen, dass ein Molekül bevor es reagiert durch Stöße mit anderen Molekülen aktiviert wird. Ebenso kann durch einen erneuten Stoß in Konkurrenz zur Reaktion eine Desaktivierung des Moleküls erfolgen.

Das Reaktionsschema nach Lindemann lautet wie folgt:



$M$  stellt hierbei einen Kollisionspartner dar und  $k_i$  ist die Geschwindigkeitskonstante der jeweiligen Reaktion  $i$ .

Unter Annahme von Quasistationarität für  $A^*$  wird folgendes Geschwindigkeitsgesetz erhalten:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{\text{uni}}[A] = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}. \quad (8)$$

Bei hohen Drücken ist  $[M]$  sehr groß, so dass  $k_{-1}[M] \gg k_2$  gilt. Somit resultiert ein Zeitgesetz 1. Ordnung und für  $k_{\text{uni}}$  ergibt sich der Hochdruckgrenzwert  $k_{\text{uni}}^\infty$  zu

$$k_{\text{uni}}^\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}. \quad (9)$$

Für niedrige Drücke gilt  $k_{-1}[M] \ll k_2$ . Es ergibt sich ein Zeitgesetz 2. Ordnung und für den Niederdruckgrenzwert  $k_{\text{uni}}^0$  folgt

$$k_{\text{uni}}^0 = k_1[M]. \quad (10)$$

Der qualitative Verlauf der Druckabhängigkeit von Geschwindigkeiten unimolekularer Reaktionen ist in Form einer sogenannten Fall-off-Kurve in Abbildung 1 dargestellt.

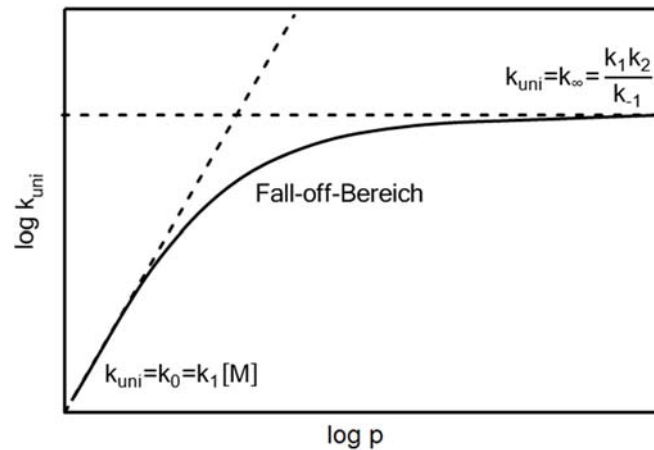


Abbildung 1: Fall-off-Kurve.

Der Lindemann-Mechanismus ist ein vereinfachtes Modell zur Beschreibung druckabhängiger unimolekularer Reaktionen. Für eine genauere Beschreibung der Druckabhängigkeit ist eine energiespezifische Betrachtung der Geschwindigkeitskonstante notwendig, d.h. die inneren Freiheitsgrade von A müssen berücksichtigt werden (Erweiterungen zum Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus).

### 2.3 EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE EINER UNIMOLEKULAREN ZERFALLSREAKTION

In diesem Versuch wird die Geschwindigkeitskonstante einer unimolekularen Zerfallsreaktion experimentell bestimmt. Eine solche Reaktion folgt formal einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, also



mit dem differentiellen Zeitgesetz

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]. \quad (12)$$

Da eine homogene Gasreaktion betrachtet wird, können die Partialdrücke  $p_i$  zur Charakterisierung der Konzentrationen  $[i]$  verwendet werden. Die Annahme idealer Gase führt auf

$$-\frac{d\left(\frac{p_A}{RT}\right)}{dt} = k\left(\frac{p_A}{RT}\right). \quad (13)$$

Da die Temperatur im Verlauf des Versuchs annähernd konstant gehalten wird, lässt sich der Ausdruck zu

$$-\frac{dp_A}{dt} = kp_A \quad (14)$$

vereinfachen. Die zeitliche Entwicklung des Gesamtdrucks lässt sich durch

$$p_{\text{Gesamt}}(t) = p_{\text{A}}(t) + p_{\text{B}}(t) + p_{\text{C}}(t) \quad (15)$$

beschreiben. Außerdem gilt

$$p_{\text{B}}(t) = p_{\text{C}}(t) = x(t), \quad (16)$$

da zum Zeitpunkt  $t = 0$  kein B und C vorhanden ist und diese nur gemäß Gleichung 11 gebildet werden können, und

$$p_{\text{A}}(t) = p_{\text{A}}(t = 0) - x(t). \quad (17)$$

Die Gleichungen 15-17 lassen sich nun zusammenfassen zu

$$p_{\text{Gesamt}}(t) = p_{\text{A}}(t = 0) + x(t). \quad (18)$$

Einsetzen von Gleichung 18 in 17 liefert

$$p_{\text{A}}(t) = 2p_{\text{A}}(t = 0) - p_{\text{Gesamt}}(t) \quad (19)$$

und Betrachtung des Differential von Gleichung 18 unter Beachtung von Gleichung 17 führt auf

$$dp_{\text{Gesamt}}(t) = -dp_{\text{A}}(t). \quad (20)$$

Nun kann Gleichung 20 in 14 eingesetzt werden, so dass

$$\frac{dp_{\text{Gesamt}}(t)}{dt} = kp_{\text{A}} \quad (21)$$

und Einsetzen von Gleichung 19 liefert

$$\frac{dp_{\text{Gesamt}}(t)}{dt} = k[2p_{\text{A}}(t = 0) - p_{\text{Gesamt}}(t)]. \quad (22)$$

Variablentrennung und Integration führt schließlich auf

$$\ln\left(\frac{p_{\text{A}}(t = 0)}{2p_{\text{A}}(t = 0) - p_{\text{Gesamt}}(t)}\right) = k(t - t_0), \quad (23)$$

sodass  $k$  durch lineare Regression aus Druck-Zeit-Messungen bestimmt werden kann.

## 2.4 THEORIE DES ÜBERGANGSZUSTANDS (TST - TRANSITION STATE THEORY)

Die Theorie des Übergangszustands (TST) wurde um 1930 von Eyring, sowie Evans und Polanyi entwickelt und basiert auf der statistischen Mechanik. Sie geht davon aus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem Fluss der Edukte über eine kritische Konfiguration auf der Potentialfläche, dem Übergangszustand, zu den Produkten entspricht. Für Reaktionen, die über eine deutlich ausgeprägte Potentialbarriere verlaufen, liefert sie zuverlässige Werte für Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen im Hochdruckgrenzwert, trotz zahlreicher Näherungen.

Für die TST werden folgende Annahmen getroffen:

- Analog zur Born-Oppenheimer-Näherung sind Kern- und Elektronenbewegung separierbar.
- Die Energiezustände der Reaktanten und des Übergangszustands befinden sich im thermischen Gleichgewicht und können durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben werden.

- Der Übergangszustand ist nur in Richtung der Produkte passierbar.
- Die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate im Übergangszustand kann von den anderen Freiheitsgraden separiert und klassisch als Translation behandelt werden.
- Es besteht ein Gleichgewicht zwischen Edukten und Übergangszustand (Quasi-Gleichgewichtshypothese).

Für die Herleitung eines Ausdrucks für die Geschwindigkeitskonstante wird von einer allgemeinen Elementarreaktion der Form



ausgegangen. Als Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich die Eyring-Gleichung:

$$k^\infty(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A} \exp\left(\frac{-E_0}{k_B T}\right). \quad (25)$$

$Q^\ddagger$ : Volumenbezogene Zustandssumme des Übergangszustands

$Q_A$ : Volumenbezogene Zustandssumme des Edukts

$E_0$ : potentielle Energie der Aktivierung

$E_0$  entspricht der Energiedifferenz zwischen den Reaktanten und dem Übergangszustand, also der energetisch *ungünstigsten* Konfiguration auf der Reaktionskoordinate, die den energetisch *günstigsten* Pfad von Reaktanten zu Produkten beschreibt. Der Übergangszustand ist somit ein Sattelpunkt auf der Potentialfläche und wird im Rahmen der TST als Molekül behandelt, das einen Freiheitsgrad weniger besitzt (die Reaktionskoordinate, welche klassisch als Translation behandelt wird).

## 2.5 ERGÄNZENDE LITERATUR

Wedler, G.; Freund, H.-J. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie* (Grundlagen der Kinetik und der statistischen Thermodynamik → KIT-Bibliothek und Fachbibliothek Chemie, Signatur: 82 A 1158(6))

Steinfeld, J.I.; Francisco, J.S.; Hase, W.L. *Chemical Kinetics and Dynamics* (Theorie des Übergangszustands → KIT-Bibliothek, Signatur: 89 A 4321(2))

Vorlesung PCIII, Vorlesung Reaktionskinetik

## 2.6 STICHWORTE FÜR DAS PLATZKOLLOQUIUM

**Grundlagen der Reaktionskinetik:** Reaktionsordnungen, Folgereaktionen, Gleichgewichtsreaktionen, Temperatur- und Druckabhängigkeit, unimolekulare Reaktionen, Zustandssummen, Freiheitsgrade von Molekülen, Theorie des Übergangszustands

### 3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN - QUANTENCHEMIE

---

Die in der statistischen Reaktionstheorie benötigten Molekülstrukturen und -energien können mit den heutigen Rechnerkapazitäten für kleinere Systeme mithilfe von quantenchemischen Methoden berechnet werden. Dadurch ist auch die Charakterisierung der experimentell unzugänglichen Übergangszustände und damit die direkte Berechnung von Energiebarrieren möglich. Somit können experimentelle Ergebnisse bewertet und ergänzt oder ein experimentell schwer zugängliches System rein theoretisch untersucht werden.

#### 3.1 SCHRÖDINGERGLEICHUNG UND BORN-OPPENHEIMER-NÄHERUNG

Das Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (26)$$

ist die generelle Problemstellung der Quantenchemie, sofern stationäre Zustände betrachtet werden. Hier ist  $\hat{H}$  der Hamiltonoperator,  $\Psi$  die Wellenfunktion und  $E$  ist die Energie. Nach Separation der Schwerpunktsbewegung und Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung vereinfacht sich das Problem auf das Lösen der elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{\text{el}}\Psi_{\text{el}} = E_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}, \quad (27)$$

mit dem elektronischen Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + V_{\text{nn}}. \quad (28)$$

Hier entspricht  $\hat{T}_{\text{e}}$  dem Operator der kinetischen Energie der Elektronen und  $\hat{V}$  den Operatoren der potentiellen Energie mit den Subskripten e für Elektronen und n für Kerne (d.h.  $\hat{V}_{\text{ne}}$  bezeichnet den Operator für die potentielle Energie der Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen).

Im Folgenden werden nun verschiedene Ansätze und Methoden zur Lösung dieses Problems kurz vorgestellt.

#### 3.2 HARTREE-FOCK-ANSATZ

Der Hartree-Fock-Ansatz verwendet als Wellenfunktion eine Slater-Determinante und bildet die Grundlage für fast alle quantenchemischen Methoden, so auch derjenigen, die Teil dieses Versuches sind. Die Slater-Determinante erfüllt das Pauli-Prinzip für Fermionen, d.h. sie ist antisymmetrisch bzgl. der Paarvertauschung zweier Fermionen (hier: Elektronen). Allgemein formuliert lautet sie

$$\Psi_{\text{Slater}}(r_1, r_2, \dots, r_N) = |\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(r_1) & \chi_2(r_1) & \dots & \chi_N(r_1) \\ \chi_1(r_2) & \chi_2(r_2) & \dots & \chi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(r_N) & \chi_2(r_N) & \dots & \chi_N(r_N) \end{vmatrix}, \quad (29)$$

mit den  $N$  Spinorbitalen  $\chi_i$  und den Koordinaten der Elektronen  $r_j$ . Die betreffenden Elektronen sind mit den Zahlen 1 bis  $N$  durchnummeriert. Es wird angenommen, dass die Spinorbitale orthonormal sind, also

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (30)$$

Das Variationsprinzip besagt, dass der Grundzustand des Systems am genauesten durch diejenige Wellenfunktion beschrieben wird, die den niedrigsten Energieeigenwert  $E_0$  gemäß

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle \quad (31)$$

liefert. Die Minimierung von  $E_0$  führt auf ein Eigenwertproblem der Form

$$\hat{f}(i)\chi_i = \varepsilon_i\chi_i, \quad (32)$$

mit dem Fockoperator  $\hat{f}$  und den Orbitalenergien  $\varepsilon_i$ . Dieses kann iterativ gelöst werden. Ein solches Verfahren läuft stark vereinfacht wie folgt ab:

1. Startorbitale raten
2. Fockoperator aus Orbitalen konstruieren
3. Eigenwertproblem (Gl. 31) lösen → Liefert neue Orbitale
4. Konvergiert?
  - a. Nein → Zurück zu 2.
  - b. Ja → Ende

Die Konvergenz des Verfahrens wird dadurch bestimmt, dass ein Energiewert vorgegeben wird, der von der Energiedifferenz zweier aufeinanderfolgender Iterationen unterschritten werden muss.

Die Hartree-Fock-Methode liefert die beste Lösung, die mit einer Wellenfunktion bestehend aus nur *einer* Slater-Determinante erreicht werden kann. Während die Austausch-Wechselwirkung der Elektronen aufgrund der Antisymmetrie der Slater-Determinante berücksichtigt wird, fehlt die Coulomb-Korrelationswechselwirkung der Elektronen und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird nur in Form eines gemittelten Potentials beschrieben. Dies stellt die größte Schwachstelle der Hartree-Fock-Näherung dar und wird in Post-Hartree-Fock-Methoden auf unterschiedliche Art und Weise versucht zu korrigieren.

### 3.3 DICHTEFUNKTIONALTHEORIE (DFT)

In der Dichtefunktionaltheorie wird die Elektronendichte  $\rho$  anstatt der Wellenfunktion  $\Psi$  als zentrale Systemgröße verwendet. Dies lässt sich durch die Hohenberg-Kohn-Theoreme rechtfertigen, die sich vereinfacht wie folgt formulieren lassen:

1. Die elektronische Energie des Grundzustands wird vollständig von der Elektronendichte bestimmt.
2. Das Variationsprinzip gilt für die Energie als Funktional der Elektronendichte im elektronischen Grundzustand.

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme bilden die Grundlage für alle quantenchemischen Methoden, die die Elektronendichte als zentrale Größe verwenden. Aufbauend darauf stellt die weit verbreitete Kohn-Sham-Methode ein anwendbares Verfahren bereit, um praktische Probleme zu lösen. Hierzu wird die Elektronendichte in einer Basis von Eielektronen-Funktionen, den Orbitalen  $\varphi_i$ , analog zum Hartree-Fock-Formalismus entwickelt:

$$\rho = \sum_i^N |\varphi_i|^2. \quad (33)$$

Die Energie im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie  $E_{\text{DFT}}$  ist gegeben durch

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T_{\text{Slater}}[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho], \quad (34)$$

mit der kinetischen Energie  $T_{\text{Slater}}$  für nichtwechselwirkende Elektronen, der Kern-Elektron-Wechselwirkung  $E_{\text{ne}}$ , der Elektron-Elektron-Coulomb-Wechselwirkung  $J$  und dem Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{\text{XC}}$ . Die zu lösenden Kohn-Sham-Gleichungen werden dann durch Minimierung der Gesamtenergie  $E_{\text{DFT}}$  erhalten.

Das zentrale Problem der DFT ist die Bestimmung des Austausch-Korrelations-Funktionals. Da die exakte Form unbekannt ist, gibt es verschiedene Näherungsansätze, die sich wie folgt kategorisieren lassen:

- Lokale Dichtefunktionale (LDA)
- Gradienten-korrigierte Funktionale (GGA)
- Meta-Gradienten-korrigierte Funktionale (mGGA)
- Hybridfunktionale (Kombination von DFT und Hartree-Fock)
- Doppelhybridfunktionale (Kombination von DFT und MP2)

Das in diesem Versuch verwendete Funktional PBE0 ist ein Hybridfunktional, d.h. die Austausch-Korrelations-Energie wird mit einer Linearkombination aus Dichtefunktional- und Hartree-Fock-artigen Termen beschrieben. Diese Kombination sorgt für eine (im Allgemeinen) bessere Genauigkeit und Zuverlässigkeit im Vergleich zu reinen DFT-Funktionalen durch die Ausnutzung von Fehlerkompensation.

DFT-Methoden zeichnen sich dadurch aus, dass sie robust über das gesamte Periodensystem und im Allgemeinen weniger rechenintensiv als wellenfunktion-basierte Verfahren ähnlicher Genauigkeit sind.

### 3.4 POTENTIALFLÄCHEN UND STATIONÄRE PUNKTE

Die potentielle Energie eines Systems wird häufig mithilfe der Potential(hyper)fläche beschrieben. Diese stellt die Abhängigkeit der Energie von den Kernkoordinaten der beteiligten Atome dar. Von Interesse sind in der Reaktionskinetik im Allgemeinen die stationären Punkte, zu denen Minima und Sattelpunkte erster und selten auch höherer Ordnung zählen.

Stationäre Punkte multidimensionaler Funktionen zeichnen sich mathematisch dadurch aus, dass die erste Ableitung, also der Gradient, einem Nullvektor entspricht. Die zweite Ableitung (Stichwort: Hesse-Matrix) ist für ein Minimum in alle Richtungen positiv, für Sattelpunkte  $n$ -ter Ordnung ist sie in  $n$  Richtungen negativ und in allen anderen Richtungen positiv. Abbildung 2 zeigt schematisch die wichtigsten stationären Punkte einer Potentialfläche. Minima auf der Potentialfläche stellen stabile oder metastabile Konfigurationen der beteiligten Atome dar, während Sattelpunkte 1. Ordnung als Übergangszustände bezeichnet werden und zur Charakterisierung von Energiebarrieren zwischen Minima untersucht werden. Es ist wichtig zwischen *globalen* und *lokalen* Minima zu unterscheiden. Die meisten Strukturoptimierungsverfahren in der Quantenchemie (auch die im Rahmen dieses Versuchs verwendeten) suchen *lokale* Minima, also die energetisch günstigste Struktur in unmittelbarer Nähe der Startstruktur. Es existieren auch Verfahren, um das *globale* Minimum einer Potentialfläche zu finden, also die *insgesamt* energetisch günstigste Struktur. Diese sind allerdings rechnerisch sehr aufwendig und werden nur bei speziellen Problemstellungen verwendet.



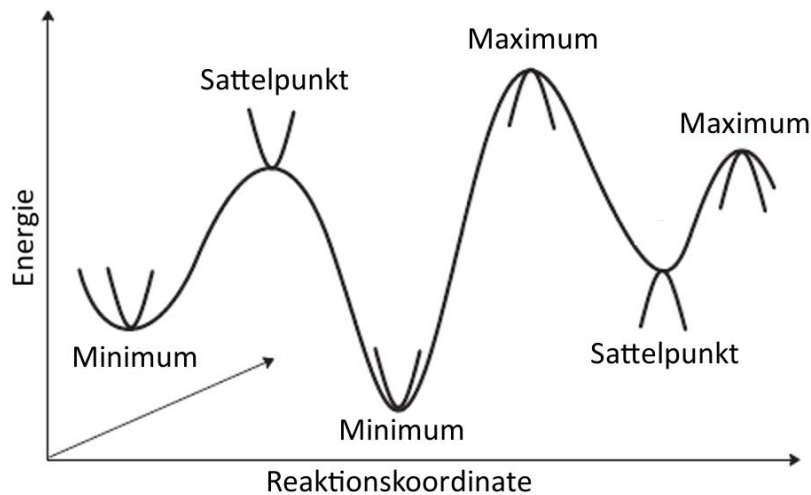


Abbildung 2: Schematische Darstellung der stationären Punkte einer Potentialfläche; in Anlehnung an Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons: Chichester, 2007.

### 3.5 ERGÄNZENDE LITERATUR:

Kutzelnigg, W. *Einführung in die Theoretische Chemie* (Grundlagen der Quantenmechanik → KIT-Bibliothek und Fachbibliothek Chemie, Signatur: 2002 A 352)

Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry* (Allgemeines zur Schrödingergleichung, Hartree-Fock → KIT-Bibliothek und Fachbibliothek Chemie, Signatur: 2005 A 8336)

Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry* (Hartree-Fock, DFT und Potentialflächen → Fachbibliothek Chemie, Signatur: 98 A 3374(2) )

Vorlesung Angewandte Quantenchemie

### 3.6 STICHWORTE FÜR DAS PLATZKOLLOQUIUM

**Grundlagen der Quantenchemie:** Schrödingergleichung, Born-Oppenheimer-Näherung, atomare Einheiten, Hamiltonoperatoren, iterative Verfahren und self-consistent-field (SCF) Methode, LCAO-Näherung (Basissatz und -funktion, Orbitalbegriff), Funktional (mathematisch und im Kontext von DFT), stationäre Punkte auf der Potentialfläche und ihre Eigenschaften

## 4 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

### 4.1 SICHERHEITSHINWEISE UND ALLGEMEINES

Über die zeitliche Änderung des Drucks soll die Geschwindigkeitskonstante der Pyrolyse von Bromethan bei zwei Temperaturen (400 °C und 425 °C) und verschiedenen Drücken (im Bereich 100 – 300 mbar) experimentell bestimmt werden.

Im Vorfeld sollten Sie sich über die beteiligten Substanzen und ihre Gefahrenpotentiale informieren (Bromethan, Ethen, Bromwasserstoff und flüssiger Stickstoff).

Machen Sie sich zunächst vertraut mit der Apparatur und identifizieren Sie die in Abbildung 3 dargestellten Elemente, vor allem die Position der einzelnen Ventile. Die Apparatur steht während des Versuchs unter Vakuum, d.h. Sie sollten sich vor dem Öffnen oder Schließen eines Ventils zunächst bewusst machen, welchen Effekt dies hat. Wenn die Kühlfallen von flüssigem Stickstoff umgeben sind, sollten sie nicht mehr belüftet werden (Warum?). Die Vakuumpumpe ist nicht dafür ausgelegt länger gegen Atmosphärendruck zu arbeiten, d.h. es ist sehr wichtig, dass die Apparatur immer abgeschlossen ist, wenn sie evakuiert wird.

Die Heizmanschette, die das Reaktionsgefäß umgibt, wird auf Temperaturen oberhalb von 400 °C geheizt und es besteht, trotz Isolierung, im Umfeld der Heizmanschette Verbrennungsgefahr (auch an den Glas- und Metallteilen oberhalb).

### 4.2 VORBEREITUNG DER APPARATUR

Zunächst wird die Vakuumpumpe bei geschlossenem Ventil  $V_4$  gestartet und sollte ein paar Minuten warmlaufen. Währenddessen kann der Strom für Druckanzeigergerät, Thermoelement und Heizung eingeschaltet werden.

Nach etwa 10 Minuten kann die Apparatur durch Öffnen der Ventile  $V_4$ ,  $V_3$ ,  $V_2$  und  $V_1$  für einige Minuten evakuiert werden. Dabei sollte der Druck in der Apparatur auf unter 0,5 mbar sinken. Nun können die beiden größeren Dewargefäße zur Hälfte mit flüssigem Stickstoff gefüllt, unter den Kühlfallen auf den vorgesehenen Hebebühnen platziert werden und mithilfe des kleineren Dewargefäßes vollständig aufgefüllt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Klemmringe der Flansche der Kühlfallen nicht mit flüssigem Stickstoff in Kontakt kommen um die Dichtungen nicht zu beschädigen.

Die Heizung wird durch gleichzeitiges Drücken der Tasten **P** und **V** eingeschaltet. Um die Temperatur einzustellen, muss die Taste **S** der Heizungssteuerung (siehe Bild) anhaltend gedrückt und mit den Pfeiltasten die gewünschte Temperatur eingestellt werden.

Für die erste Messreihe wird die Heizung auf 400 °C eingestellt. Die Temperatur des Thermoelements  $T$  im Reaktionsgefäß ist etwa 5 – 10 °C geringer als die der Heizung, als Messtemperatur sollte der Mittelwert beider Werte angenommen werden. Die Temperatur des Thermoelements  $T$  bleibt im Verlauf der Messung nicht konstant, daher muss diese in regelmäßigen Abständen (alle 60 s) aufgenommen und am Ende der Messung gemittelt werden. Erst dann wird der Mittelwert von Heizungstemperatur und der gemittelten Temperatur des Thermoelements  $T$  gebildet.

Sobald die Temperatur im Reaktionsgefäß nahezu konstant bleibt, kann mit der Messung begonnen werden. Die zweite Messreihe wird bei einer Heizungstemperatur von 425 °C durchgeführt.



### 4.3 ENTGASEN DES BROMETHANS

Während oder nach der Aufheizphase wird Ventil  $V_1$  geschlossen und etwa 2 mL Bromethan in den Kolben K gefüllt. Der Kolben wird anschließend in das mit flüssigem Stickstoff gefüllte kleine Dewargefäß getaucht. Mithilfe einer Hebebühne kann dieses auf die richtige Höhe gebracht werden. Nachdem das Bromethan vollständig gefroren ist, wird das Ventil  $V_1$  geöffnet und der Kolben für ein paar Minuten evakuiert. Nun wird  $V_1$  erneut geschlossen und der Dewar vom Kolben entfernt. Das Auftauen des Bromethans erfolgt unmittelbar danach durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser (z.B. mithilfe eines ausreichend großen Becherglases). Anschließend wird der Kolben mit einem Papiertuch abgetrocknet (dadurch wird verhindert, dass sich Eis im Dewargefäß sammelt). Dieser Vorgang beginnend mit dem Einfrieren des Bromethans wird als Entgasen (engl. *Freeze-Pump-Thaw Degassing*) bezeichnet und sollte dreimal durchgeführt werden. Damit ist die Apparatur vorbereitet für die Messungen.

### 4.4 DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN

Es soll die zeitliche Entwicklung des Drucks bei zwei Temperaturen und jeweils drei verschiedenen Einfülldrücken im Bereich 100-300 mbar aufgezeichnet werden, um daraus die Geschwindigkeitskonstante zu berechnen. Es bietet sich an bei hohen Drücken zu beginnen und in Schritten zwischen 75 mbar und 100 mbar den Einfülldruck zu verringern. Wichtig: Vor der ersten Messung sollte noch einmal überprüft werden, ob Ventil  $V_2$  geöffnet ist, da sonst der Druck im Reaktionsgefäß nicht gemessen werden kann.

Zu Beginn einer Messung wird das Ventil  $V_3$  geschlossen und über das Ventil  $V_1$  Bromethan vorsichtig auf den gewünschten Druck eingefüllt (danach  $V_1$  wieder schließen). Die Aufnahme des Drucks und der Temperatur beginnt nach 5 s. Die Temperatur sollte alle 60 s und der Druck alle 20 s aufgenommen werden (Achtung: Es ist sinnvoll bereits im Vorfeld eine Messtabelle mit den Zeiten anzulegen, da während der Messung wenig Zeit bleibt.). Nach 10 Minuten ist eine Einzelmessung beendet. Die Apparatur wird anschließend durch Öffnen des Ventils  $V_3$  für ein paar Minuten evakuiert. Vorher sollte noch einmal überprüft werden, ob sich ausreichend Stickstoff in den Dewargefäßen der Kühlfallen befindet und das Gasballastventil an der Vakuumpumpe geöffnet werden (Vierteldrehung des weißen Rädchens vorne an der Pumpe, rechts neben der Ölfüllstandsanzeige).

Weitere drei Messungen im gleichen Druckbereich (100–300 mbar) werden bei 425 °C Heizungstemperatur aufgenommen. Für das Aufheizen der Innenraumtemperatur müssen mindestens 10 min eingeplant werden.

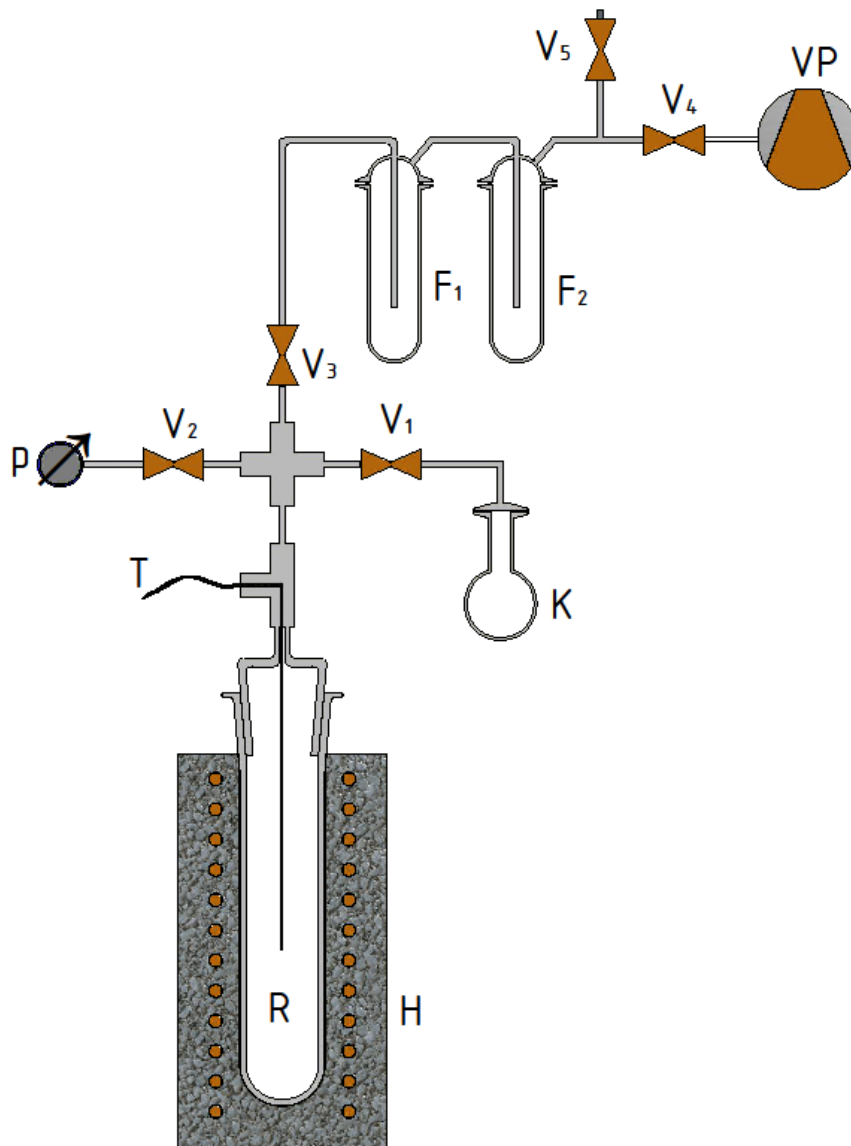
### 4.5 NACHBEREITUNG UND REINIGUNG DER APPARATUR

Am Ende der Messungen wird die Heizungssteuerung wieder auf eine Temperatur unterhalb der Raumtemperatur gestellt, ausgeschaltet und vom Strom getrennt. Die Apparatur, mit Ausnahme des Kolbens K, wird wieder evakuiert (d.h.  $V_1$ ,  $V_5$  geschlossen und  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$  offen, Gasballastventil offen). Das restliche Bromethan im Kolben wird entsorgt und der Kolben mit Aceton gereinigt. Wenn der Druck in der Apparatur nahe Null ist und sich nicht mehr ändert, können die Ventile  $V_4$  und  $V_3$  geschlossen werden. Die Pumpe wird nun abgestellt und die Stromversorgung des Druckanzeigers und des Thermoelements kann ausgeschaltet werden. Die Dewargefäße der Kühlfallen werden entfernt und über kurzes Öffnen und wieder Schließen des Ventils  $V_5$  werden die Kühlfallen geflutet. Die unteren Teile der Kühlfallen können nun abgenommen, entleert (Müllbehälter im Abzug) und anschließend mit Aceton gereinigt werden (Vorsicht, Bruchgefahr: Die Teflonschläuche stehen unter Spannung). Der restliche flüssige Stickstoff der Dewargefäße wird zurück in das Vorratsdewargefäß gefüllt. Die Dewargefäße, die gereinigten und trockenen unteren Teile der Kühlfallen und der Kolben werden anschließend in den Abzug gelegt.

## 5 AUSWERTUNG

---

1. Tragen Sie Ihre erhaltenen Messwerte für alle gemessenen Startdrücke und Temperaturen gemäß Gleichung 23 (Abschnitt 2.2) auf und bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstanten  $k(T, p)$  mittels linearer Regression. Diskutieren Sie mögliche Druck- und Temperaturabhängigkeiten.
2. Mitteln Sie für beide Messtemperaturen die für unterschiedliche Drücke erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten und bestimmen Sie aus den beiden so erhaltenen  $k(T)$  die Arrhenius-Parameter gemäß Gleichung 3 (Abschnitt 2.1). Diskutieren Sie, ob diese Mittelung gerechtfertigt ist.
3. Führen Sie eine Gauß'sche Fehlerfortpflanzung für die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor durch.



- |   |                                    |
|---|------------------------------------|
| K: Kolben   | R: Reaktionsgefäß                  |
| H: Heizung  | T: Thermoelement im Reaktionsgefäß |
| F1: Kühlfalle 1   | VP: Vakuumpumpe                    |
| F2: Kühlfalle 2   |                                    |
| P: Drucksensor  |                                    |
| V <sub>1</sub> : Ventil Verbindung Kolben und Reaktionsgefäß      |                                    |
| V <sub>2</sub> : Ventil Verbindung Drucksensor und Reaktionsgefäß |                                    |
| V <sub>3</sub> : Ventil Verbindung Kühlfallen und Reaktionsgefäß  |                                    |
| V <sub>4</sub> : Ventil Verbindung Kühlfallen und Vakuumpumpe     |                                    |
| V <sub>5</sub> : Ventil zum Belüften der Kühlfallen               |                                    |

Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Apparatur.

## 6 DURCHFÜHRUNG DER QUANTENCHEMISCHEN RECHNUNGEN

---

Das Ziel dieses Versuchsteils ist es, die von der statistischen Reaktionstheorie benötigten Moleküldaten aller beteiligten Spezies der zu untersuchenden Reaktion quantenchemisch mithilfe der Dichtefunktionaltheorie zu berechnen.



Die Kurzschreibweise der verwendeten Methode lautet RI-PBE0/def2-SVP, d.h. das Hybridfunktional PBE0 der DFT wird in der RI-Näherung mit dem Basissatz def2-SVP verwendet.

Zunächst ist es sinnvoll, eine übersichtliche Ordnerstruktur anzulegen. Es sollte ein Ordner mit der Gruppennummer angelegt werden, in welchem sich für jede Spezies ein eigener Unterordner befindet. In diesem werden dann die jeweiligen Rechnungen durchgeführt.

Eine Kurzanleitung mit Befehlen für die Linux-Kommandozeile, die für das Aufrufen der Programme benötigt wird, ist am Ende dieser Versuchsvorschrift in Abschnitt 8.1 zu finden, die Ordnerstruktur kann aber auch über die grafische Oberfläche angelegt und verwaltet werden.

### Ablaufplan

Dieser kurze Ablaufplan ist keine vollständige Anleitung, sondern soll nur der Übersicht dienen. Die einzelnen Punkte sind im Folgenden erklärt.

1. Sinnvolle Startstrukturen mit MOLDEN generieren
  - a. Energetisch günstige Strukturen für Bromethan, Ethen und HBr überlegen
  - b. Struktur für Übergangszustand im Platzkolloquium besprechen
  - c. ZMAT-Editor zum Zeichnen der Strukturen
  - d. x2t zur Umwandlung in das TURBOMOLE-Format
2. Geometrieoptimierungen mit jobex
  - a. define zur Vorbereitung der control-Datei
  - b. jobex -ri -trans für Übergangszustand bzw. jobex -ri für alle anderen Spezies
3. Frequenzrechnungen mit aoforce
  - a. aoforce
  - b. Thermodynamische Eigenschaften und thermische Korrekturen: freeh
4. Strukturen überprüfen mit MOLDEN
  - a. tm2molden zur Umwandlung in MOLDEN-Format (molden.input)
  - b. In MOLDEN öffnen und mit „chemischer Intuition“ überprüfen
  - c. Für Übergangszustand: imaginäre Mode visualisieren
  - d. Falls Struktur falsch: zurück zu 1. für die jeweilige Spezies
5. Berechnung der Reaktionsenthalpie und Energiebarriere
6. Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Theorie des Übergangszustands
7. Ergebniszusammenfassung und Diskussion

## 6.1 STARTSTRUKTUREN FÜR DIE GEOMETRIEOPTIMIERUNGEN GENERIEREN – MOLDEN

Geometrieoptimierungen mit quantenchemischen Methoden liefern Energieminima und Sattelpunkte auf der Potentialfläche. Allerdings suchen diese meist Gradienten-basierten Methoden nur im unmittelbaren Umfeld der vorgegebenen Struktur. Daher ist eine mit chemischer Intuition „geratene“, gute Startstruktur essentiell für eine erfolgreiche Geometrieoptimierung.

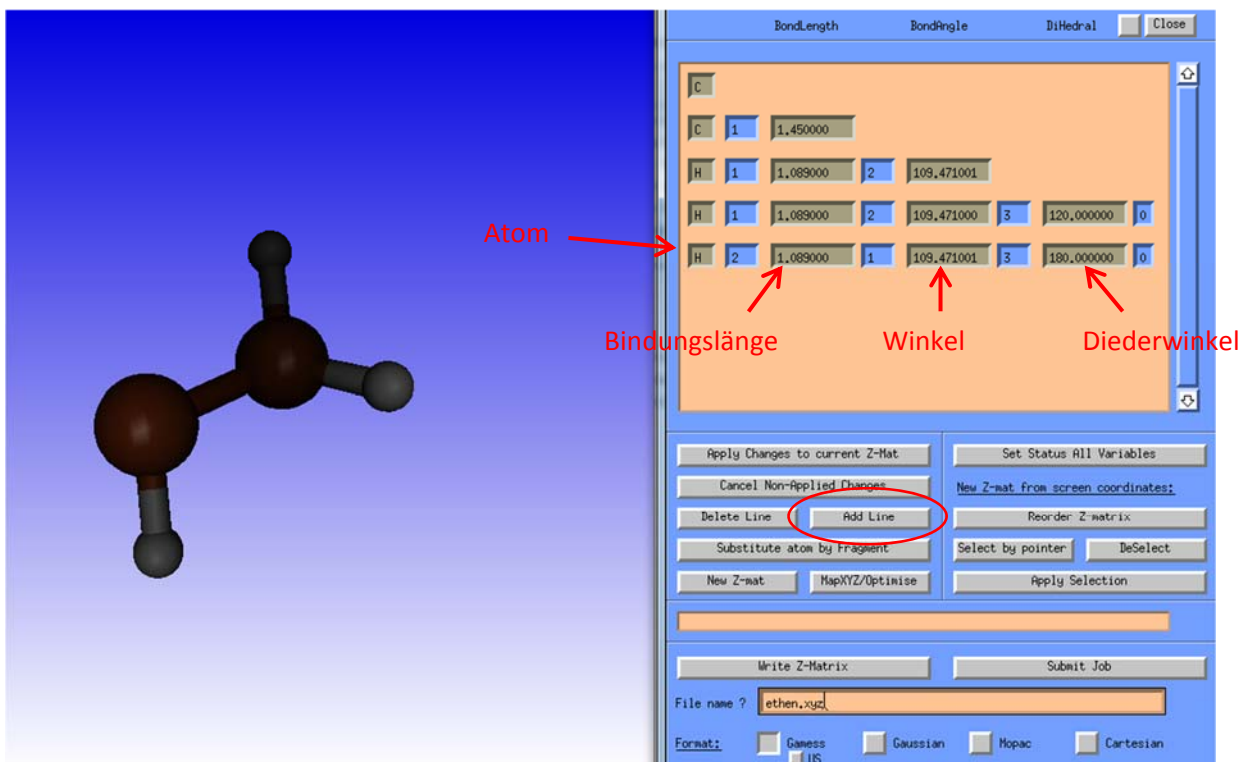
Eine solche Startstruktur kann mit Molekülzeichenprogrammen wie MOLDEN komfortabel in einer grafischen Oberfläche erzeugt werden. Durch die Definition von Abständen und Winkeln zu anderen Atomen des Moleküls wird eine eindeutige Position des jeweiligen Atoms festgelegt. Im Folgenden wird die Bedienung des Programms kurz am Beispiel des Moleküls Ethen erläutert.

Nach der Navigation in den gewünschten Ordner im Terminal (Ordner der zu erzeugenden Spezies), wird MOLDEN über den Befehl

```
molden -m ↵
```

gestartet. Über „Draw Mode“ → „Solid“ → „Ball & Sticks“ kann eine etwas übersichtlichere Darstellung gewählt werden.

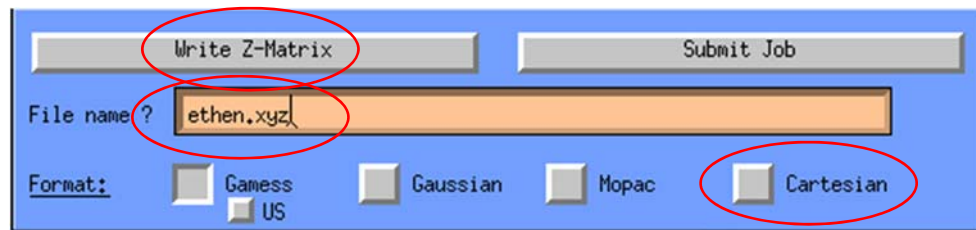
„ZMAT Editor“ öffnet das Unterprogramm mit welchem die Molekülstrukturen generiert werden. Hier können über „Add Line“ Atome hinzugefügt werden. Das erste Atom kann direkt gesetzt werden, das zweite benötigt ein bereits vorhandenes Atom als Verbindung (Art der Bindung angeben!), für das dritte muss durch klicken auf ein weiteres Atom ein Winkel definiert werden und alle weiteren Atome benötigen drei „Referenz-Atome“ (Diederwinkel) um räumlich definiert zu sein. Die Bindungslängen, Winkel und Diederwinkel sind auf Standardwerte gesetzt, können aber auch manuell durch Eintragen eines neuen Wertes verändert und



	BondLength	BondAngle	Dihedral	Close		
C						
C 1	1,450000					
H 1	1,089000	2	109,471001			
H 1	1,089000	2	109,471000	3	120,000000	0
H 2	1,089000	1	109,471001	3	180,000000	0

angepasst werden. Wenn so die gewünschte Struktur fertig gestellt ist, wird sie gespeichert. Dazu muss ein Dateiname („File name ?“) angegeben werden, als Format werden kartesische Koordinaten („Cartesian“) gewählt und die Koordinatendatei wird über „Write Z-Matrix“ in dem Ordner abgelegt, in welchem MOLGEN gestartet wurde.

Der ZMAT-Editor kann über „Close“ geschlossen



werden und MOLGEN wird mittels Klick auf den Totenkopf  beendet.

Nun kann die erzeugte Koordinatendatei (hier: „ethen.xyz“) über

```
x2t ethen.xyz > coord ↵
```

in das TURBOMOLE-Format in die Datei „coord“ überführt werden.

Dies muss für alle beteiligten Spezies durchgeführt werden. Die Startstruktur des Übergangszustands sollte im Rahmen des Platzkolloquiums diskutiert werden.

## 6.2 GEOMETRIEOPTIMIERUNGEN MIT JOBEX

Die in MOLGEN erzeugten Startstrukturen sollen nun systematisch optimiert werden. Dazu bietet sich die Dichtefunktionaltheorie an, da diese eine hohe Genauigkeit für vergleichsweise niedrigen Rechenaufwand bietet. Aufgrund der vielen Einzelrechnungen, die für eine Geometrieoptimierung vonnöten sind und der stark beschränkten Zeit und Rechenkapazität im Praktikum sind genauere *ab-initio*-Methoden im Rahmen dieses Versuches nicht durchführbar.

Die Vorbereitung der Rechnung wird mit dem Modul define durchgeführt. Nach der Navigation in den Ordner in dem die Rechnung durchgeführt werden soll und in welchem auch die zuvor erzeugte Koordinatendatei im TURBOMOLE-Format liegt, wird define über

```
define ↵
```

aufgerufen. Daraufhin erscheint

```
DATA WILL BE WRITTEN TO THE NEW FILE control
IF YOU WANT TO READ DEFAULT-DATA FROM ANOTHER control-TYPE FILE,
THEN ENTER ITS LOCATION/NAME OR OTHERWISE HIT >return<.
```

und wird mit Return bestätigt. Als nächstes muss der Titel der Rechnung angegeben und wieder mit Return bestätigt werden. Nun erscheint das Menü

```
SPECIFICATION OF MOLECULAR GEOMETRY
```

in welchem die Molekülgeometrie eingelesen wird. Das Einlesen der Koordinatendatei „coord“ erfolgt über die Eingabe

```
r coord ↵
```

und wird mit

```
y ↵
```



bestätigt. Die Ausnutzung von Symmetrie im Molekül spart Rechenzeit und kann mit dem Befehl

```
desy ↵
```

automatisch aktiviert werden. Schließlich muss noch die Verwendung von inneren redundanten Koordinaten für die Geometrieoptimierung über

```
ired ↵
```

angegeben werden. Das Molekülgeometriemenü wird mit

```
* ↵
```

verlassen.

Im nächsten Menü werden die Basissätze für die einzelnen Atome angegeben. Mit

```
b all def2-SVP ↵
```

wird für alle Atome der def2-SVP-Basissatz verwendet, die aktuell ausgewählten Basissätze können mit „b1 ↵“ überprüft werden. Das Menü wird wieder mit „\* ↵“ verlassen.

Als nächstes werden die Startmolekülorbitale erzeugt, hierzu kann die Extended-Hückel-Theorie verwendet werden:

```
eht ↵
```

Hier können alle voreingestellten Parameter übernommen werden und jeweils mit Return bestätigt werden, bis schließlich das

```
GENERAL MENU
```

angezeigt wird. Mit

```
dft ↵
```

gelangt man in das DFT-Menü. „on ↵“ aktiviert DFT und mit

```
func pbe0 ↵
```

wird das Funktional PBE0 für die DFT-Rechnungen ausgewählt. Über Return wird erneut das GENERAL MENU aufgerufen. Nun wird noch die RI-Näherung über

```
ri ↵
```

```
on ↵
```

```
jbas ↵
```

aktiviert und mit „\* ↵“ und Return gelangt man zurück. Im Falle des Übergangszustands (*nicht* für die Reaktanten und Produkte!) muss nun zusätzlich noch

```
stp ↵
```

```
itvc ↵
```

```
1 ↵
```

angegeben werden. Return beendet dieses Untermenü wieder und mit „\* ↵“ wird define abgeschlossen. Im Ordner sollten sich nun die Dateien `auxbasis`, `basis`, `control`, `coord` und `mos` befinden.

Die Geometrieoptimierung des Übergangszustands wird mit

```
jobex -trans -ri > jobex.out & ↵
```

gestartet und die aller anderen Spezies wird mit

```
jobex -ri > jobex.out & ↵
```

gestartet. Im Ordner befindet sich nun eine Datei

```
GEO_OPT_RUNNING.
```

Wenn sich anstatt dieser eine Datei

```
GEO_OPT_CONVERGED
```

im Ordner befindet, so war die Geometrieoptimierung erfolgreich.

```
GEO_OPT_FAILED
```

gibt an, dass die Optimierung nicht konvergiert ist oder ein anderer Fehler aufgetreten ist. Dann sollte die Optimierung ausgehend von einer neuen Startstruktur wiederholt werden. Für die konvergierten Optimierungen befindet sich die elektronische Energie der optimierten Struktur nun in der Datei `energy` (linke Spalte, unterster Wert, Einheit: Hartree).

### 6.3 FREQUENZRECHNUNGEN MIT AOFORCE

Direkt im Anschluss an die *erfolgreiche* Geometrieoptimierung, kann mit dem TURBOMOLE-Modul `aoforce` eine Frequenzrechnung auf gleichem Niveau durchgeführt werden. Über den Befehl

```
aoforce > aoforce.out & ↵
```

wird die Frequenzrechnung gestartet. Nach erfolgreichem Abschluss der Frequenzrechnung sollten sich die Dateien `vibspectrum` und `aoforce.out` im Ordner befinden. `vibspectrum` zeigt die harmonischen Schwingungsfrequenzen des betreffenden Moleküls. Hiermit kann überprüft werden, ob die Geometrieoptimierungen erfolgreich waren. Alle stabilen Moleküle (Minima auf der Potentialfläche) sollten ausschließlich *positive* Schwingungsfrequenzen aufweisen, der Übergangszustand *genau eine negative* Schwingungsfrequenz.

Mithilfe der berechneten Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten können die thermischen Beiträge zur Enthalpie berechnet werden. Dazu kann das interaktive Programm FREEH verwendet werden, das automatisch die benötigten Daten einliest, wenn es im gleichen Ordner wie die Frequenzrechnung gestartet wird. Es wird über

```
freeh ↵
```

aufgerufen. Es sollte nun eine Auflistung der Schwingungsfrequenzen zu sehen sein. Die Rotationssymmetriezahl kann mit „↵“ bestätigt werden. Daraufhin muss ein Frequenzskalierungsfaktor angegeben werden. Kesharwani *et al.* [1] empfehlen den Wert 0.9915 für PBE0/def2-SVP Rechnungen, der nach der Eingabe mit „↵“ bestätigt wird. Im nächsten Menü können Temperatur und Druck für die thermodynamischen Daten eingegeben werden:

Temperatur und Druck werden über

tstart="Temperatur in K" pstart="Druck in MPa"

eingetragen. Es können einfach die Mittelwerte von Temperatur und Druck einer Messreihe angegeben werden.

Die Bestätigung mit „↵“ liefert eine Auflistung der thermodynamischen Daten bei den ausgewählten Bedingungen (benötigte Daten notieren: Zustandssummen (Achtung: logarithmisch angegeben!) und „enthalpy“).

[1] M. K. Kesharwani, B. Brauer, J. M. L. Martin *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*(9), 1701-1714.

## 6.4 STRUKTUREN ÜBERPRÜFEN MIT MOLDEN

Es ist fast immer sinnvoll die optimierten Strukturen durch einfaches Anschauen unter Zuhilfenahme der „chemischen Intuition“ zu überprüfen.

Mit

```
tm2molden coord ↵
```

und bestätigen aller Fragen mit Return wird die Datei `molden.input` erzeugt. Diese kann wiederum in MOLDEN mit

```
molden -m molden.input ↵
```

geöffnet werden, um die optimierte Struktur zur Überprüfung anzuschauen. Durch Klicken auf „Norm. Mode“ oben rechts im Molden-Control-Fenster werden die Schwingungsfrequenzen angezeigt. Klicken auf eine Schwingungsfrequenz zeigt eine Animation der Bewegung, die dieser Frequenz entspricht. Der Übergangszustand kann nun überprüft werden, indem die Schwingung der negativen Frequenz so visualisiert wird. Gibt diese die Reaktionskoordinate (hier die „Bewegung der Reaktion“) wieder, so wurde höchstwahrscheinlich der richtige Übergangszustand gefunden. Ist dies nicht der Fall, so muss eine neue Startstruktur geraten und diese erneut optimiert werden.



## 6.5 BERECHNUNG DER REAKTIONSENTHALPIE UND ENERGIEBARRIERE

Aus den elektronischen Energien  $E_{el}$  der DFT-Rechnungen und den thermodynamischen Daten des FREEH Programms („enthalpy“  $E_{therm}^{ZPE}(T)$  enthält bereits die Nullpunktsschwingungsenergie) können nun die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  und die Energiebarriere  $\Delta_B H^\ddagger$  der Reaktion bei den gemessenen Temperaturen berechnet werden:

$$\Delta_R H(T) = E_{\text{el}}(\text{Produkte}) + E_{\text{therm}}^{\text{ZPE}}(T, \text{Produkte}) - [E_{\text{el}}(\text{Edukte}) + E_{\text{therm}}^{\text{ZPE}}(T, \text{Edukte})] \quad (36)$$

$$\Delta_B H^\ddagger(T) = E_{\text{el}}(\text{Übergangszustand}) + E_{\text{therm}}^{\text{ZPE}}(T; \text{Übergangszustand}) - [E_{\text{el}}(\text{Edukte}) + E_{\text{therm}}^{\text{ZPE}}(T; \text{Edukte})] \quad (37)$$

## 6.6 BERECHNUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN (THEORIE DES ÜBERGANGSZUSTANDS)

Durch Anwendung der Eyring-Gleichung

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_{\text{Edukt}}} \exp\left(\frac{-\Delta_B H^\ddagger(T)}{k_B T}\right) \quad (38)$$

kann nun die Geschwindigkeitskonstante bei den ausgewählten Temperaturen berechnet werden. Hierzu müssen die Gesamtzustandssummen von Edukt  $Q_{\text{Edukt}}$  und Übergangszustand  $Q^\ddagger$  aus den einzelnen Beiträgen berechnet werden:

$$Q_{\text{Gesamt}} = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{el}}, \quad (39)$$

mit der Zustandssumme der Translation  $q_{\text{trans}}$ , der Rotation  $q_{\text{rot}}$  und der Schwingung  $q_{\text{vib}}$ . Die elektronische Zustandssumme  $q_{\text{el}}$  entspricht in erster Näherung der Entartung des Grundzustands und kann somit für alle Spezies dieser Reaktion gleich eins gesetzt werden.

## 7 ERGEBNISZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

---

1. Geben Sie alle berechneten und experimentell bestimmten Werte (Geschwindigkeitskonstanten, Reaktionsenthalpien, Energiebarrieren, Arrhenius-Parameter) übersichtlich und mit Einheiten an.
2. Vergleichen Sie die berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit den experimentellen Werten und diskutieren Sie ausführlich ihre Ergebnisse, auch im Hinblick auf mögliche Messfehler im Experiment und Ungenauigkeiten durch Näherungen in den quantenchemischen und kinetischen Berechnungen.
3. Wie hängen die berechnete Energiebarriere und die Aktivierungsenergie der Arrhenius-Gleichung zusammen? Ziehen Sie weiterführende Literatur hinzu. Vergleichen Sie auch Ihre erhaltenen Werte.

## 8 ANHANG

---

### 8.1 WICHTIGE BEFEHLE DER LINUX-SHELL

<b>Befehl</b>	<b>Beschreibung</b>
ls	Zeigt den Inhalt des aktuellen Verzeichnis an.
mkdir <i>Verzeichnis</i>	Erstellt das Verzeichnis <i>Verzeichnis</i> .
cp <i>Quelle Ziel</i>	Kopiert die Datei <i>Quelle</i> nach <i>Ziel</i> . <i>Ziel</i> kann hierbei eine Datei oder ein Verzeichnis sein.
cd <i>Pfad</i>	Wechselt das Verzeichnis zu <i>Pfad</i> . Um in das übergeordnete Verzeichnis zu wechseln, wird .. anstatt des Pfades angegeben.
mv <i>Quelle Ziel</i>	Verschiebt die Datei <i>Quelle</i> nach <i>Ziel</i> . <i>Ziel</i> kann hierbei ein Dateiname (umbenennen) oder ein Verzeichnis sein.
rm <i>Dateiname</i>	Löscht die Datei <i>Dateiname</i> .
pwd	Zeigt den vollständigen Pfad des aktuellen Arbeitsverzeichnisses an.
less <i>Dateiname</i>	Zeigt den Inhalt (Text) der Datei <i>Dateiname</i> an. Die Navigation innerhalb der Datei läuft über Bild auf bzw. Bild ab und wird mit q beendet.