

**Lösungsvorschläge zu den Übungsaufgaben
der Wahlpflichtvorlesung Reaktionskinetik SS 2013**
ohne Gewähr

Blatt 5

Aufgabe 14

a) Trägheitsmomente:

H₂:

$$I = \mu r^2 = 0,5 \text{ g/mol} \cdot \frac{1}{N_A} \cdot (0,74 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 = 4,57 \cdot 10^{-48} \text{ kg m}^2$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} = 61,2 \text{ cm}^{-1}$$

Übergangszustand:

H...H...Br mit $d(\text{H-H}) = 1,62 \text{ \AA}$, $d(\text{H-Br}) = 1,42 \text{ \AA}$

Schwerpunkt: (terminales H-Atom entspricht Ursprung)

$$x_{\text{SP}} = \frac{1}{M} \sum_i x_i m_i = 2,986 \text{ \AA}$$

Schwerpunkt nahezu am Br-Atom

$$d(\text{H}_1\text{-SP}) = 2,986 \text{ \AA}$$

$$d(\text{H}_2\text{-SP}) = 1,366 \text{ \AA}$$

$$d(\text{Br-SP}) = 0,054 \text{ \AA}$$

$$I = \sum_i m_i d_i^2 = 1,829 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} = 1,53 \text{ cm}^{-1}$$

Entartung des elektronischen Grundzustands über Termsymbole:

Br: Grundzustand:

$$^2P_{3/2}$$

Gesamtdrehimpulsquantenzahl $J=3/2$, Entartung $g_{\text{el}} = 2J+1 = 4$

H₂: Grundzustand:

$$^1\Sigma_g^+$$

Hier kein Bahndrehimpuls, nur Spin, Entartung $g_{\text{el}} = 2S+1 = 1$ (Singulett)

b)

Zustandssummen:

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \frac{k_B T}{h c B}$$

$$q_{\text{vib}} = \prod_i [1 - \exp(-h \nu_i / k_B T)]^{-1}$$

$$q_{\text{el}} = \sum_i g_i \exp(-E_i / k_B T) \approx g_0$$

$$Q_{\text{trans}} = \frac{q_{\text{trans}}^{\#}}{q_{\text{trans}}^{\text{H}_2} q_{\text{trans}}^{\text{Br}}}; \quad Q_{\text{rot}} = \frac{q_{\text{rot}}^{\#}}{q_{\text{rot}}^{\text{H}_2}}; \quad Q_{\text{vib}} = \frac{q_{\text{vib}}^{\#}}{q_{\text{vib}}^{\text{H}_2}}; \quad Q_{\text{el}} = \frac{q_{\text{el}}^{\#}}{q_{\text{el}}^{\text{H}_2} q_{\text{el}}^{\text{Br}}}$$

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} Q_{\text{trans}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vib}} Q_{\text{el}} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)$$

T	500 K	600 K
$q_{\text{trans}}^{\#}$	$1,56 \cdot 10^{27} \text{ cm}^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{27} \text{ cm}^{-3}$
$q_{\text{trans}}^{\text{H}_2}$	$5,94 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$	$7,81 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$
$q_{\text{trans}}^{\text{Br}}$	$1,50 \cdot 10^{27} \text{ cm}^{-3}$	$1,97 \cdot 10^{27} \text{ cm}^{-3}$
Q_{trans}	$1,75 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$	$1,33 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$
$q_{\text{rot}}^{\#}$	227,2	272,6
$q_{\text{rot}}^{\text{H}_2}$	2,84	3,40
Q_{rot}	80,1	80,1
$q_{\text{vib}}^{\#}$	4,64	6,09
$q_{\text{vib}}^{\text{H}_2}$	1	1
Q_{vib}	4,64	6,09
$q_{\text{el}}^{\#}$	2	2
$q_{\text{el}}^{\text{H}_2}$	1	1
$q_{\text{el}}^{\text{Br}}$	4	4
Q_{el}	0,5	0,5
$\exp(-E_0/k_B T)$	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$2,55 \cdot 10^{-7}$
$k_B T/h$	$1,04 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$1,25 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$
$k(T)$	$4,15 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$1,07 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

c)

$$E_a = -R \frac{\ln(1,07 \cdot 10^{-16}) - \ln(4,15 \cdot 10^{-18})}{\frac{1}{600 \text{ K}} - \frac{1}{500 \text{ K}}} = 81 \text{ kJ mol}^{-1} = 19 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$A = 8,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (\text{TST: } 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ bzw. } 4,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$