Vorlesung 19

Dienstag, 5. Juli 2016 08:08

8.8 Theorie des Übergangszustands

— " — — " — aktivierten Komplexes

↳ Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

$A + BC \longrightarrow AB + C$ z.B. $H + HBr \longrightarrow H_2 + Br$

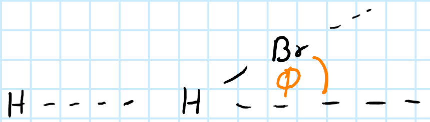
bimolekular

$r = k_2\,[A]\,[BC]$ $k = A_E \cdot e^{-E_A/RT}$

Reaktionsgeschw. $\frac{d[\,]}{dt}$ $\frac{mol}{l \cdot s}$

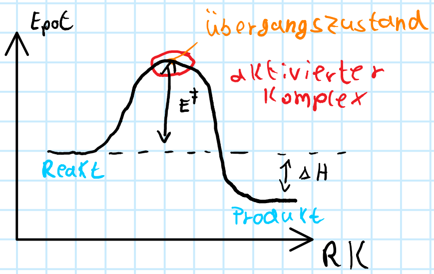
Geschw. Konst. $[k_2] = \frac{l}{mol \cdot s}$

Annahme: Schwerpunkte liegen auf einer Geraden ($\Phi = 0$; kollinear)



$A + BC \longrightarrow A + B \cdots C \longrightarrow A \cdots B \cdots C \longrightarrow A \cdots B + C$

$\longrightarrow AB + C$



RK = Reaktionskoordinate

= Weg minimalster pot. Energie

Bildung und Zerfall des a. Komplex
(GGW zw. Reaktanden und a. K.)

$A + BC \rightleftharpoons \underbrace{(ABC)^{\ddagger}}_{X^{\ddagger}} \longrightarrow AB + C$

GG-Konst für $A + BC \rightleftharpoons X^{\ddagger}$ $K_c^{\ddagger} = \left(\frac{[X^{\ddagger}]}{[A]\,[BC]}\right)_{eq}$

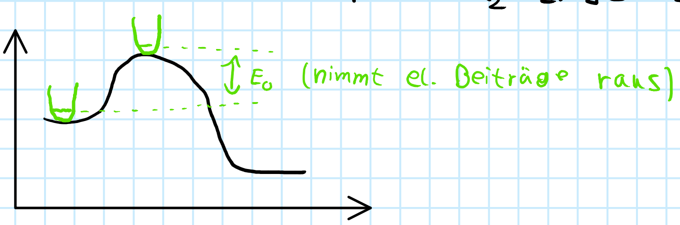
↳ $[X^{\ddagger}] = K_c^{\ddagger}\,[A]\,[BC]$

Produktbildung: $X^{\ddagger} \xrightarrow{k^{\ddagger}} AB + C$ $r = k^{\ddagger}[X^{\ddagger}] = \underbrace{k^{\ddagger} K_c^{\ddagger}}\,[A][BC]$

$r = k_2\,[A][BC]$

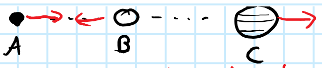
Berechnung von $K^{\ddagger}$ → stat. TD

$$K_c^{\ddagger} = \frac{(q^{\ddagger}/V)}{(q_A/V)\,(q_{BC}/V)} \cdot e^{-E_0/RT}$$



↳ $[X^{\ddagger}] = [A]\,[BC]\,\frac{(q^{\ddagger}/V)}{(q_A/V)\,(q_{BC}/V)} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}$

Bewegung über Sattelpunkt:

a. K: 

$3N - 5 = 4$ Schwingungen

asym. Streckschw.

$$q_{vib} = \left(1 - e^{-h\nu/k_BT}\right)^{-1} \qquad h\nu << k_BT: \quad q_{vib} = \left[1-\left(1-\frac{h\nu}{k_BT}+\dots\right)\right]^{-1} \approx \frac{k_BT}{h\nu}$$

$$q^\ddagger = \frac{k_BT}{h\nu}\cdot q_\ddagger$$

$$\hookrightarrow \quad [X^\ddagger] = [A][BC]\,\frac{\frac{k_BT}{h\nu}\cdot(q_\ddagger/V)}{(q_A/V)\,(q_{BC}/V)}\cdot e^{-E_0/RT}$$

$$\underbrace{[X^\ddagger]\nu}_{\text{Reaktionsgeschw.}} = [A][BC]\,\underbrace{\frac{k_BT}{h}\,\frac{(q_\ddagger/V)}{(q_A/V)\,(q_{BC}/V)}\cdot e^{-E_0/RT}}$$

$$r = [A][BC]\cdot k_2$$

$$\boxed{k_2 = \frac{k_BT}{h}\,\frac{(q_\ddagger/V)}{(q_A/V)\,(q_{BC}/V)}\cdot e^{-E_0/RT}}$$ Eyring-Gleichung

Geschwindigkeitskonst. für bimolek. Reaktionen

$$[k_2] = \frac{J/K\cdot K}{Js}\cdot m^3 = \frac{m^3}{s} \qquad \text{pro Mol: } k_2 N_A = \frac{L}{mol\cdot s}$$

$$r = k_2\,[A][B] \qquad k = A\cdot e^{-E_A/RT}$$

Anwendungsbsp.

$$H + HBr \longrightarrow H_2 + Br \quad (300\ K)$$

$E_0 = 5{,}0\ \frac{kJ}{mol}$ $\quad r(HBr) = 141{,}4\ pm$ $\quad \tilde{\nu}(HBr) = 2650\ cm^{-1}$

H: elekt. Grundzustand $= {}^2S_{1/2}$

a. K: $g_{el,1} = 2$ $\quad \tilde{\nu} = 2340\ cm^{-1};\ 460\ cm^{-1}\ (2x)$ $\quad I = 1{,}74\cdot 10^{46}\ kg\ m^2$

$\Rightarrow$ 1 Schwingung = Reaktionskoord.

mol. Zustandssummen:

$$H: \quad q_H/V = \frac{q_{trans}\cdot q_{elekt.}}{V} = \left(\frac{2\pi\cdot m_H\cdot k_BT}{h}\right)^{3/2}\cdot\frac{2}{V} = 1{,}98\cdot 10^{34}\ m^{-3}$$

$$HBr: \quad q_{HBr}/V = \frac{q_{trans}\cdot q_{rot}\cdot q_{vib}\cdot q_{elekt.}}{V} = \left(\frac{2\pi(m_H+m_{Br})\cdot k_BT}{h}\right)^{3/2}\cdot\underbrace{\frac{k_BT}{h\cdot c\cdot B\sigma}}_{\frac{8\pi\cdot I^2\cdot k_BT}{h^2}}\cdot\left(1-e^{-\frac{h\nu}{k_BT}}\right)^{-1}\cdot\frac{1}{V}$$

$$= 1{,}75\cdot 10^{34}\ m^{-3}$$

$$a.K: \quad q_\ddagger/V = \frac{q_{trans}\cdot q_{rot}\cdot q_{vib}\cdot q_{el.}}{V} = \left(\frac{2\pi\cdot(2m_H+m_{Br})k_BT}{h}\right)^{3/2}\cdot\frac{8\pi\cdot I\cdot k_BT}{h^2}\cdot\prod_{i=1}^{3}\left(1-e^{-\frac{h\nu}{k_BT}}\right)^{-1}\cdot 2$$

$$= 2{,}42\cdot 10^{35}\ m^{-3}$$

$$\Rightarrow \quad k_2 = \frac{k_BT}{h}\cdot\left(\frac{q_\ddagger/V}{(q_H/V)\,(q_{HBr}/V)}\right)e^{-E_0/RT} = 5{,}88\cdot 10^{-18}\ \frac{m^3}{s}$$

pro Mol: $k_2 = 3{,}54 \cdot 10^9 \ l/mol \cdot s$

$v = \tilde{\nu} \cdot c$

Die Theore des aktivierten Komplexes

Zeit zum Abstimmen: 0:55

Wählen Sie alle richtigen Antwortmöglichkeiten aus:

- **geht von einem Gleichgewicht zwischen Reaktanden und Produkten aus**
- **geht von einem Gleichgewicht zwischen Reaktanden und aktiviertem Komplex aus**
- **beschreibt die Bewegung über den Sattelpunkt als eine "lockere" Schwingung, die in eine Translation übergeht.**

Die Geschwindigkeitskonstante keff kann berechnet werden, wenn u.a.

Zeit zum Abstimmen: 0:55

Wählen Sie alle richtigen Antwortmöglichkeiten aus:

- **Kenntnisse über die Geometrie des a.K. vorliegen.**
- **wenn die Differenz der Nullpunktsenergien zwischen Reaktanden u. Produkten bekannt ist.**
- **die Reaktionskoordinate bekannt ist.**