

Übung 14

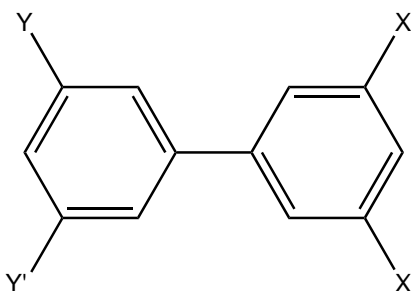
(December 11, 2012)

Ausgabe: Freitag, 14.12.2012
Rückgabe: Freitag, 21.12.2012
Besprechung: gemeinsam mit der Ferienübung (siehe www.ir.ethz.ch)
Verantwortlich: 1. Peter Dietiker 2. Sieghard Albert

14.1 Lesen Sie Kapitel 4 und 5 des Kinetik Skriptes (soweit verteilt) und stellen Sie Fragen (schriftlich) wo Sie Verständnisprobleme haben oder Fehler vermuten.

14.2 Vereinfachte Berechnung einer Geschwindigkeitskonstante nach der Theorie des Übergangszustandes

Die Stereomutation von meta-substituierten Biphenylen ist von aktuellem Interesse.



Die Gleichgewichtsgeometrie dieser Moleküle ist nicht planar. Vielmehr stehen die Ebenen der beiden Phenylringe in einem Winkel von circa 40° zueinander. Bei den Substituenten X, X', Y, Y' handelt es sich um beliebige Halogenatome (F, Cl, Br, I).

14.2.1 Zeichnen Sie qualitativ ein Potentialschema, wobei Sie annehmen dürfen, dass ein Übergangszustand planar ist. Identifizieren Sie allfällige weitere plausible Übergangszustände.

14.2.2 Äussern Sie sich zur Chiralität der Moleküle in der Gleichgewichtsgeometrie sowie der Übergangszustände für die Kombinationen

- $X=X'$ und $Y=Y'$, aber $X \neq Y$
- $X=X'=Y=Y'$
- $X=Y$, $X'=Y'=H$

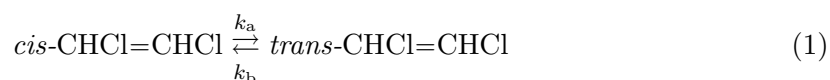
14.2.3 Führen Sie eine Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten unter folgenden vereinfachten Annahmen in der Theorie des Übergangszustandes durch:

- Nur der koplanare Übergangszustand ist wichtig, wobei $X=X'$ und $Y=Y'$ gilt.
- Alle Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten sind für den Übergangszustand und die Gleichgewichtsgeometrie identisch ($\nu_i = \nu_i^\ddagger$, mit Ausnahme der Reaktionskoordinate und $A = A^\ddagger$, $B = B^\ddagger$, $C = C^\ddagger$).
- Die Torsion entspreche der Reaktionskoordinate und habe eine Schwingungswellenzahl von $\tilde{\nu}_T = 30 \text{ cm}^{-1}$.
- Die Potentialschwelle im Übergangszustand entspreche $E_0 \cdot N_A = 8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Führen Sie Berechnungen von $k(T)$ für $T=100 \text{ K}$, 300 K , 500 K und 1000 K aus und ermitteln Sie die Arrheniusparameter $A(T)$ und $E_A(T)$.

14.3* Berechnung einer Geschwindigkeitskonstanten mit der Theorie des Übergangszustandes(freiwillig, genauere vollständige Lösung für ein Beispiel)

In den folgenden Tabellen finden Sie die gemessenen und berechneten Schwingungsfrequenzen (umgerechnet in cm^{-1}) und die Rotationskonstanten von *cis*-Dichlorethylen, *trans*-Dichlorethylen und von dem Übergangszustand für die Reaktion



14.3.1 Zeichnen Sie ein einfaches Schema der potentiellen Energie als Funktion der Reaktionskoordinate.

14.3.2 Berechnen Sie nach der Theorie des Übergangszustandes (hier 1. Eyringsche Gleichung) k_a , k_b und K_c für diese Reaktion bei 500 K , 600 K , 900 K , 1000 K , 2000 K und 2100 K . Dabei betrage die Schwellenenergie $E_0 = 230 \text{ kJ/mol}$ und die Nullpunktsenergie-differenz der Isomere $\Delta U_0^\ominus = \Delta H_0^\ominus = \Delta_f H_0^\ominus(\text{trans}) - \Delta_f H_0^\ominus(\text{cis}) = 1.8 \text{ kJ/mol}$.

Für die notwendige Berechnung der Zustandssummen können Sie die Formeln (4.84) bis (4.87) im Kapitel 4.6.3 des Skriptes verwenden. Tragen Sie die Werte nach Arrhenius graphisch auf und ermitteln Sie die Steigungen und daraus $E_A(T)$. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit den experimentellen Werten (Skript Kap. 2.2, S. 28-30).

14.3.3 Ist der Übergangszustand chiral? Was muss man beachten? Versuchen Sie weiterhin eine sehr einfache Näherung für das Verhältnis $q^\ddagger/q_{\text{cis}}$ oder $q^\ddagger/q_{\text{trans}}$ zu finden, die eine extrem einfache Abschätzung erlaubt.

Rotationskonstanten:

	<i>cis</i> -CHCl=CHCl	Übergangszustand	<i>trans</i> -CHCl=CHCl
\tilde{A}/cm^{-1}	0.3860	1.13825	1.8905
\tilde{B}/cm^{-1}	0.0839	0.06715	0.0504
\tilde{C}/cm^{-1}	0.0689	0.05895	0.0490

Schwingungsenergien $hc\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}) der Fundamentalschwingungsübergänge:

Zuordnung	<i>cis</i> -CHCl=CHCl	Übergangszustand	<i>trans</i> -CHCl=CHCl
CH-Streck	3077	3075	3073
CC-Streck	1587	1582.5	1578
CH-Knick	1179	1226.5	1274
CCl-Streck	711	778.5	846
CCCl-Deformation	173	261.5	350
CH-Knick	876	888	900
Torsion	406	Reaktionskoordinate	227
CH-Streck	3072	3081	3090
CH-Knick	1303	1251.5	1200
CCl-Streck	857	842.5	828
CCCl-Deformation	571	410.5	250
CH-Knick	697	730	763

- 14.3.4** Fertigen Sie auch eine graphische Auftragung der Ergebnisse für die Gleichgewichtskonstanten nach van't Hoff an und ermitteln Sie die mittlere Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie. Berechnen Sie weiterhin aus den Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten in den betreffenden Intervallen effektive temperaturabhängige Werte der Arrheniusparameter $A(T)$, $E_A(T)$ und der Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie für die jeweils mittleren Temperaturen 550 K, 950 K und 2050 K.
- 14.3.5** Versuchen Sie, eine qualitative "Potentialkarte" (mit Äquipotentiallinien analog zu Bild 4.19 im Skript) zu zeichnen, wobei eine Koordinate der Torsionswinkel (die innere Rotation um die C=C Doppelbindung) und die zweite Koordinate die Bindungslänge der C-C Bindung ist. Zeichnen Sie den Weg für die Reaktionskoordinate auf dieser Karte ein. (Hinweis: Im Übergangszustand hat man effektiv nur eine C-C Einfachbindung, welche dementsprechend länger ist als die C=C Doppelbindung.)
- 14.4** Sie haben im 1. Semester (Allgemeine Chemie PC) eine elementare Einführung in die Quantenmechanik erhalten. Hierbei wurden für drei quantenmechanische "Prototyp-Probleme" einfache Formeln für die Energieniveaus als Funktion der entsprechenden Quantenzahlen erhalten
- Teilchen im eindimensionalen Kasten
 - harmonischer Oszillator
 - Wasserstoffatom (vereinfacht, ohne Spin)
- 14.4.1 Wiederholen Sie den entsprechenden Stoff aus dieser Vorlesung. Machen Sie genaue Angaben, welche Quantenzahlen jeweils möglich sind, und äußern Sie sich dazu.
- 14.4.2 Bilden Sie für alle drei Probleme eine zeitabhängige Wellenfunktion durch Überlagerung der beiden tiefsten Niveaus mit gleichem Gewicht, analog zum allgemeinen 2-Niveauprobem in Kap. 3.12 des Kinetik-Skriptes (z.B. Atomuhr).

- 14.4.3 Berechnen Sie für alle drei Probleme die Periode der Bewegung τ für das 2-Niveauprobem und vergleichen Sie mit den entsprechenden Ergebnissen der klassischen Bewegungen und ihrer Perioden.
- 14.4.4 Führen Sie dieselben Rechnungen wie unter 14.3.3 durch für das Teilchen im Kasten aber nun für die beiden Quantenzahlen $n = 100$ und 101 , was fällt Ihnen auf?
- 14.4.5 (*freiwillig*) Fertigen Sie für die Wellenfunktionen beim Teilchen im Kasten eine Graphik der Wahrscheinlichkeitsdichten an (zu 14.3.3 und 14.3.4) zu den Zeiten $t = 0, \tau/4, \tau/2, \tau$. Wie sähen die Wellenfunktionen aus?
- 14.4.6 Zeigen Sie durch Einsetzen für das 2-Niveausystem explizit, dass die Funktion in Gleichung (3.156b) eine Lösung der Differentialgleichung (3.152) ist.
- 14.5** (*freiwillig*) Vom Wasserstoffatom gilt es ein Analogon, bei dem das Elektron durch das schwere Myon mit der Masse $m_{\mu^-} = 0.1134 \text{ Da}$ ersetzt ist.
- 14.5.1 Berechnen Sie die drei tiefsten Energieniveaus des myonischen H-Atoms in cm^{-1} und eV.
- 14.5.2 Berechnen Sie die Emissionsfrequenz des myonischen H-Atoms, die dem Übergang zwischen den beiden tiefsten Niveaus entspricht.
- 14.5.3 Das Myon hat eine Lebensdauer $\tau_{\mu^-} = 2.197 \cdot 10^{-6} \text{ s}$. Berechnen Sie den Beitrag zur Linienbreite bei der entsprechenden Emission und vergleichen Sie es mit der Dopplerbreite bei 300 K.
- 14.6*** Aufgabe am Ende von Kap. 5.1.3 (Eigenwerte und Eigenvektoren).
- 14.7*** Aufgabe am Ende von Kap. 5.2.1 (jeweils explizite Eigenvektoren und allgemeine Lösungen angeben).
- 14.8*** Aufgabe am Ende von Kap. 5.2.2 (Quasistationaritätsbedingung).