

REAKTIONSKINETIK

Volkmar Leute

27.Aug.1997

Inhaltsverzeichnis

1	Grundbegriffe	5
2	Formalkinetik	9
2.1	Reaktionen 1.Ordnung	9
2.2	Reaktionen 2.Ordnung	12
2.3	Reaktionen n-ter Ordnung	14
2.4	Allgemeines Integrationsverfahren für Geschwindigkeitsgleichungen	15
2.5	Bestimmung der Reaktionsordnung	18
2.5.1	Methode des Vergleichs der Kurvenform	18
2.5.2	Methode der charakteristischer Lebensdauer	19
2.5.3	Tangentenmethode zur Bestimmung der Ordnung und der Geschwindigkeitskonstante	22
2.6	Bestimmung individueller Ordnungen	24
2.7	Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten	25
2.8	Reaktionen, die sich nicht durch eine Ordnung beschreiben lassen	26
3	Reaktionsmechanismen	28
3.1	Elementarreaktionen	28
3.2	Reaktionsmechanismen	29
3.2.1	Reversible Reaktionen	29
3.2.2	Parallelreaktionen	31
3.2.3	Folgereaktionen	33
3.2.4	Konkurrierende Reaktionen	35
3.3	Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität	36
4	Experimentelle Methoden in der Reaktionskinetik	39
4.1	Grundlagen	39
4.2	Diskontinuierliche Messungen	39
4.3	Kontinuierliche Messungen	40
4.3.1	Voraussetzungen	40
4.3.2	Reaktionen in Fließsystemen	40
4.3.3	Zerstörungsfreie Analysenmethoden	42
4.4	Messung sehr schneller Reaktionen	44
4.4.1	Blitzlicht-Photolyse	44

4.4.2	Pulsradiolyse	44
4.4.3	Chemische Relaxation	45
4.4.4	Spektrallinienverbreiterung bei NMR-Messungen	49
5	Stoßtheorie bimolekularer Prozesse	51
5.1	Methode der gekreuzten Molekularstrahlen	51
5.2	Das einfache Stoßmodell	53
5.3	Das Stoßmodell im Gasraum	54
5.3.1	Spezielle Stoßquerschnitte	56
5.3.2	Die Geschwindigkeitskonstante	60
5.4	Die Aktivierungsenergie	61
6	Theorie des Übergangszustandes	64
6.1	Potentialflächen oder Energiehyperflächen	64
6.2	Grundlagen der statistischen Thermodynamik	65
6.2.1	Thermodynamische Zustandsfunktionen und Zustands- summe	65
6.2.2	Statistische Berechnung der Gleichgewichtskonstanten .	68
6.2.3	Quantenmechanische Berechnung der Zustandssummen	69
6.3	Eyring-Theorie des Übergangszustandes	72
6.3.1	Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten	72
6.3.2	Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskon- stanten	75
6.3.3	Abschätzung des Ausdrucks mit den Zustandssummen .	76
6.3.4	Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für die I_2 - Bildung	80
7	Der kinetische Isotopieeffekt	82
8	Der Mechanismus monomolekularer Reaktionen	86
8.1	Der Anregungsschritt	86
8.2	Der Lindemann-Mechanismus	86
8.3	Vergleich von Theorie und Experiment	90
8.4	Die RRKM-Theorie	92
8.5	Anwendung und Bestätigung der RRKM-Theorie	100

9	Trimolekulare Reaktionen	102
9.1	Beispiele und Experimentelle Methoden	102
9.2	Mechanismen	103
9.3	Experimentelle Kriterien trimolekularer Reaktionen	103
9.4	Theorie der Rekombination	104
9.5	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	106
9.5.1	Atomrekombinationen	106
9.5.2	Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht	106
10	Kettenreaktionen	109
10.1	Allgemeine Grundzüge des Mechanismus	109
10.2	Lineare Ketten	110
10.2.1	Die HBr-Bildung	110
10.2.2	Die Chlor-Knallgas-Reaktion	113
10.3	Verzweigte Ketten	113
10.3.1	Die Knallgas-Reaktion	113
10.3.2	Kernkettenreaktion	114

1 Grundbegriffe

Als homogene Reaktionskinetik bezeichnet man die Kinetik von Reaktionen, die in einer homogenen Phase ablaufen, als heterogene Reaktionskinetik hingegen die Kinetik von Reaktionen, an denen mehrere Phasen beteiligt sind.

Ziele der Reaktionskinetik:

- die Reaktionsgeschwindigkeit ist als Funktion der Konzentrationen der miteinander in Wechselwirkung tretenden Partner zu formulieren,
- die in dieser Formulierung auftretenden konzentrationsunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten sind als Funktionen von physikalischen Parametern wie z.B. Temperatur, pH-Wert, oder Dielektrizitätskonstante zu bestimmen,
- diese Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ist als Ausdruck der Struktur und der Dynamik der wechselwirkenden Partner zu deuten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit

Die Stoffmengen n_i der an einer Reaktion beteiligten Komponenten i können als Funktion der Reaktionslaufzahl ξ beschrieben werden:

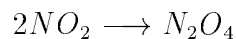
$$n_i(t) = n_i(t_0) + \nu_i \xi \quad (1)$$

ν_i ist der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i in der Reaktionsgleichung.

Für die zeitliche Änderung der Stoffmenge gilt dann:

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} \implies \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (2)$$

Beispiel:



$$\nu_{NO_2} = -2; \quad \nu_{N_2O_4} = +1$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{-2} \frac{dn_{NO_2}}{dt} = \frac{dn_{N_2O_4}}{dt}$$

In der Reaktionskinetik bezieht man die Reaktionsgeschwindigkeit i.a. auf das Volumen:

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d(n_i/V)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = R \quad (3)$$

Für die Einheit der Reaktionsrate R gilt:

$$[R] = \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}}$$

Die Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit (auch Reaktionsrate genannt) als Konzentrationsänderung anstatt als Stoffmengenänderung hat den Vorteil, daß man R lokal definieren kann. Für die Angabe der Konzentration eines Stoffes A kann auch die Schreibweise mit eckigen Klammern gewählt werden: $c_A = [A]$. Für jede Reaktion, deren Stöchiometrie bekannt ist, lassen sich die Konzentrationsänderungen aller beteiligter Komponenten durch die zeitliche Änderung der Reaktionslaufzahl ξ und damit durch eine einzige Reaktionsgeschwindigkeit beschreiben.

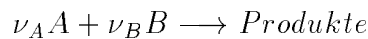
Reaktionsgeschwindigkeiten können abhängen von:

- den Konzentrationen der Reaktanten
- den Konzentrationen der Produkte
- den Konzentrationen von Katalysatoren
- physikalischen Parametern wie: Temperatur T , Viskosität η , Ionenstärke I , Dielektrizitätskonstante DK , Strahlungsintensität

In den Fällen, in denen R nicht von den Produktkonzentrationen abhängt, ist i.a. eine Aufspaltung von R in zwei Faktoren möglich:

$$R = k(\text{phys. Parameter}, [Katalysator])f([Reakt])$$

Für eine Reaktion der Form



läßt sich die Funktion $f([Reakt])$ folgendermaßen darstellen:

$$f([A], [B]) = k[A]^a[B]^b$$

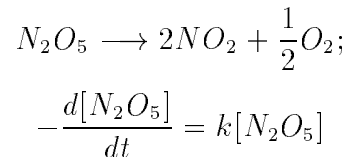
so daß:

$$R = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = k[A]^a[B]^b$$

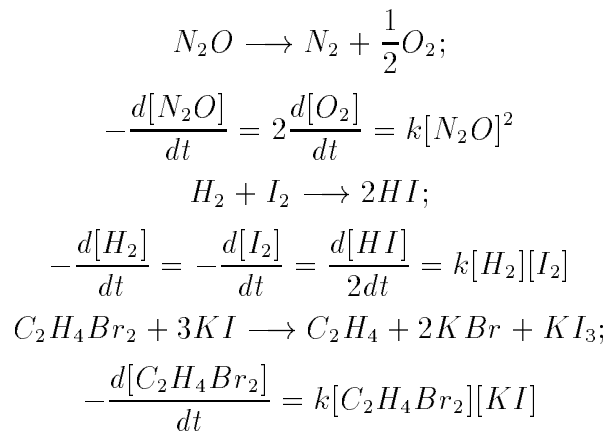
Die durch das Experiment festzustellenden Exponenten a und b nennt man die individuellen Ordnungen bezüglich der Komponenten A bzw. B . $g = a + b$ ist die Gesamtordnung der Reaktion. Zwischen den empirischen Ordnungen a und b einerseits und den stöchiometrischen Koeffizienten ν_A und ν_B andererseits besteht kein direkter Zusammenhang.

Beispiele für Reaktionen bestimmter Ordnung

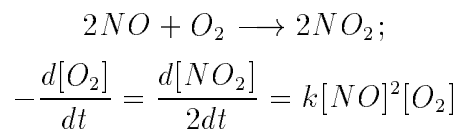
Reaktionen 1.Ordnung:



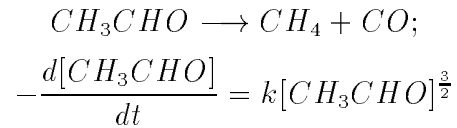
Reaktionen 2.Ordnung:



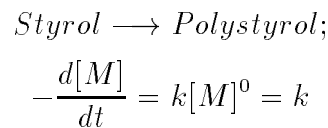
Reaktionen 3.Ordnung:



Reaktionen mit gebrochener Ordnung:



Reaktionen nullter Ordnung:



Das Zeichen M steht hier für den monomeren Ausgangsstoff. Im letzten Fall einer Reaktion nullter Ordnung ist die Geschwindigkeit der Emulsions-Polymerisation von Styrol nach einer kurzen Anlaufzeit unabhängig von der Monomeren-Konzentration $[M]$.

Einheiten der Geschwindigkeitskonstante für Reaktionen unterschiedlicher Ordnung

Für die Reaktionsrate einer Reaktion, der eine Gesamtordnung g zugeschrieben werden kann, gilt allgemein:

$$R = k_g \prod_i (c_i)^{m_i} \quad (4)$$

Die Exponenten m_i sind die individuellen Ordnungen bezüglich der Reaktanten i , so daß $\sum_i m_i = g$. Kennzeichnet man die Einheit einer Größe durch eckige Klammern um die Größe, so gilt:

$$[k_g] = \frac{[R]}{[c]^g} = \frac{[c][t]^{-1}}{[c]^g} = \frac{[c]^{1-g}}{s}$$
$$[k_g] = \left(\frac{mol}{m^3}\right)^{(1-g)} s^{-1} \quad (5)$$

Für eine Reaktion 1.Ordnung ist daher die Geschwindigkeitskonstante in der Einheit s^{-1} anzugeben.

Reaktionen ohne definierte Ordnung

Reaktionen, deren Geschwindigkeit auch von den Konzentrationen der Produkte abhängt, kann keine Ordnung zugeordnet werden. Ein Beispiel für eine solche Reaktion ist die HBr -Bildung aus Br_2 und H_2 , für die experimentell folgende Geschwindigkeitsgleichung gefunden wurde:

$$\frac{d[HBr]}{2dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k'[HBr]}{[Br_2]}}$$

Eine Reaktion kann dann nicht mehr mit einer einfachen Geschwindigkeitsgleichung der Form $R = k[A]^a[B]^b \dots$ beschrieben werden, wenn:

- sich die Stöchiometrie im Verlauf der Reaktion ändert,
- die Reaktionsrate eine Funktion der Produktkonzentrationen ist,
- die Reaktionsgeschwindigkeit mit fortschreitender Zeit irgendwann zunimmt.

2 Formalkinetik

Eine Geschwindigkeitsgleichung stellt eine Differentialgleichung dar. Durch die Integration dieser Differentialgleichung erhält man die Konzentration eines Reaktionspartners als Funktion der Zeit. Zu berücksichtigen sind dabei vor allem die Anfangsbedingungen.

2.1 Reaktionen 1.Ordnung

Beispiel: $C_3H_7Cl \longrightarrow C_3H_6 + HCl$

Das Experiment zeigt, daß es sich bei dieser Reaktion um eine Reaktion 1.Ordnung handelt. Mit $[C_3H_7Cl] = [A]$ lautet die Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \tag{7}$$

$$-\int d \ln[A] = k \int dt$$

Unbestimmte Integration

$$-\ln[A] = kt + C;$$

Die Anfangsbedingung für $t = 0$ lautet: $[A] = [A]_0$, so daß $C = -\ln[A]_0$.
Damit erhält man:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

oder wenn man delogarithmiert:

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

Definiert man den Umsatz x einer Reaktion als: $x(t) = [A]_0 - [A]$, und kürzt $[A]_0$ mit a ab, so lautet die integrierte Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion 1.Ordnung:

$$\ln \left(\frac{a}{a - x(t)} \right) = kt \quad (8)$$

Aus Messungen des Umsatzes als Funktion der Reaktionszeit läßt sich die Geschwindigkeitskonstante bestimmen, indem man $\ln \left(\frac{a}{a - x(t)} \right)$ gegen t aufträgt. Erhält man eine lineare Beziehung, so ist die Steigung der Geraden gleich der Geschwindigkeitskonstanten k .

Beispiel:

Die homogene Gasreaktion $N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$ ist von 1.Ordnung.

In einem idealen Gasgemisch ist der Partialdruck einer Komponente ihrer Konzentration proportional:

$$p_A V = n_A RT \longrightarrow [A] = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT} \longrightarrow p_A = [A] RT$$

Somit gilt für eine Reaktion 1.Ordnung, wenn man mit p_{A0} den der Anfangskonzentration $[A_0]$ entsprechenden Druck bezeichnet:

$$\ln \frac{p_{A0}}{p_A} = kt$$

Für den Gesamtdruck der Gasmischung gilt:

$$p(t) = \sum_i p_i(t) = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$$

Für $t = 0$ sollen folgende Anfangsbedingungen gelten:

$n_{N_2O_5}(t = 0) = n_0$, $n_{NO_2}(t = 0) = 0$, $n_{O_2} = 0$. Damit erhält man für den Gesamtdruck beim N_2O_5 -Zerfall:

$$p(t) = \frac{RT}{V} \left(n_{N_2O_5} + 2(n_0 - n_{N_2O_5}) + \frac{1}{2}(n_0 - n_{N_2O_5}) \right)$$

Ersetzt man die Stoffmengen durch die Partialdrücke, so erhält man für den Gesamtdruck den Ausdruck:

$$p(t) = \frac{5}{2} \overbrace{p_{N_2O_5}(t = 0)}^{p_0} - \frac{3}{2} p_{N_2O_5}(t)$$

Mit der Abkürzung $p_{N_2O_5}(t = 0) = p_0$ folgt:

$$p_{N_2O_5}(t) = \frac{5}{3} p_0 - \frac{2}{3} p(t),$$

so daß man für das Geschwindigkeitsgesetz des N_2O_5 -Zerfalls letztendlich folgenden Ausdruck erhält, der als Variablen nur noch den Gesamtdruck und die Zeit enthält.

$$\ln \left(\frac{p_{N_2O_5}(t = 0)}{p_{N_2O_5}(t)} \right) = \ln \left(\frac{3p_0}{5p_0 - 2p(t)} \right) = kt$$

Bestimmte Integration

Integration zwischen den Grenzen t_1 und t_2 :

$$- \int_{[A]_{t_1}}^{[A]_{t_2}} d \ln[A] = k \int_{t_1}^{t_2} dt$$

Für $t = t_0$ sei $[A]_{t_0} = a$, so daß sich die momentane Konzentration von A auch durch den Umsatz, $x(t) = [A]_{t_0} - [A]_t$, ausdrücken läßt:

$$- \ln \left(\frac{a - x(t_2)}{a - x(t_1)} \right) = k(t_2 - t_1) \quad (9)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k läßt sich danach aus jeweils 2 Punkten einer gemessenen Umsatzkurve $x(t)$ bestimmen:

$$k = \frac{\ln \left(\frac{a - x(t_1)}{a - x(t_2)} \right)}{t_2 - t_1}$$

2.2 Reaktionen 2.Ordnung

Allgemeine Formulierung: $A + B \longrightarrow Pr$. Die zugehörige Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$R = \frac{d[Pr]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

Anfangsbedingungen: $[Pr]_0 = 0$, $[A]_0 = a$ und $[B]_0 = b$. Damit erhält man für die Konzentrationen zur Zeit t :

$$[Pr] = x(t), [A] = a - x(t), [B] = b - x(t)$$

so daß für den Umsatz als Funktion der Zeit sich ergibt:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$$

oder nach Variablentrennung:

$$\frac{dx}{(a - x)(b - x)} = k dt$$

Diese Differentialgleichung kann nach der Methode der Partialbruchzerlegung integriert werden:

$$\frac{1}{(a - x)(b - x)} = \frac{P}{a - x} + \frac{Q}{b - x} = \frac{P(b - x) + Q(a - x)}{(a - x)(b - x)}$$

$$P(b - x) + Q(a - x) = (Pb + Qa) - (P + Q)x = 1$$

Da diese letztere Beziehung für alle Werte von x gelten muß, folgt: $P + Q = 0$ und $Pb + Qa = 1$, so daß

$$P = \frac{1}{b - a}, \quad Q = \frac{1}{a - b}$$

Somit erhält man für die Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{(a - x)(b - x)} &= \frac{dx}{(a - x)(b - a)} + \frac{dx}{(b - x)(a - b)} \\ &= -\frac{d \ln(a - x)}{b - a} - \frac{d \ln(b - x)}{a - b} \end{aligned}$$

$$= \frac{d \ln(a-x) - d \ln(b-x)}{a-b} = k dt$$

Nach unbestimmter Integration erhält man:

$$\frac{\ln(a-x) - \ln(b-x)}{a-b} = kt + C$$

Mit den Anfangsbedingungen $x = 0$ für $t = 0$ erhält man für die Integrationskonstante $C = \frac{\ln(a/b)}{a-b}$, so daß:

$$\frac{1}{a-b} \ln \left(\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right) = kt \quad (10)$$

Diese Form gilt allerdings nur für Reaktionen der oben angegebenen Stöchiometrie: $\nu_A = \nu_B = -1$ und für unterschiedliche Anfangskonzentrationen. Beispiel: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ mit $[H_2]_0 = a$, $[I_2]_0 = b$ und $[HI] = x$.

Wählt man hingegen $a = b$, so läßt sich die Beziehung (10) nicht mehr anwenden. Da aufgrund der Stöchiometrie die Bedingung $-\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt}$ erfüllt sein muß, gilt zu jedem Zeitpunkt, daß $[H_2] = [I_2]$, so daß dann die Geschwindigkeitsgleichung durch die Konzentration einer einzigen Komponente ausgedrückt werden kann:

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = k[I_2][H_2] = k[I_2]^2$$

Nach Variablentrennung kann integriert werden:

$$-\int \frac{d[I_2]}{[I_2]^2} = k \int dt$$

$$\frac{1}{[I_2]} = kt + C$$

Da für $t = 0$ die Anfangsbedingung $[I_2] = [I_2]_0 = b$ gilt, lautet die Integrationskonstante $C = \frac{1}{[I_2]_0} = \frac{1}{b}$, so daß:

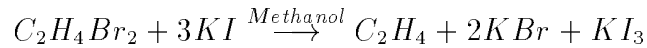
$$\frac{1}{[I_2]} - \frac{1}{[I_2]_0} = kt$$

oder für den Umsatz formuliert mit $x = b - [I_2]$:

$$\frac{1}{b-x} - \frac{1}{b} = \frac{x}{b(b-x)} = kt \quad (11)$$

Bei komplizierteren Reaktionen sind die stöchiometrischen Koeffizienten bei der Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichung zu berücksichtigen:

Beispiel:



Das Reaktionsprodukt KI_3 werde als Funktion der Zeit gemessen:

$$R = \frac{d[KI_3]}{dt} = k[C_2H_4Br_2][KI]$$

Die Anfangsbedingungen seien:

$$[C_2H_4Br_2]_0 = a; [KI]_0 = b; [KI_3] = 0$$

Somit gilt:

$$[KI_3] = x; [C_2H_4Br_2] = a - x; [KI] = b - 3x.$$

Die Geschwindigkeitsgleichung lautet dann:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - 3x)$$

Integration durch Partialbruchzerlegung liefert in diesem Fall:

$$\frac{1}{3a - b} \ln \left(\frac{b(a - x)}{a(b - 3x)} \right) = kt$$

2.3 Reaktionen n-ter Ordnung

Eine allgemeine Integration ist nur dann möglich, wenn die stöchiometrischen Koeffizienten aller Ausgangskomponenten gleich sind, d.h., wenn: $\nu_A = \nu_B = \nu_C$. Anfangsbedingungen: $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0 = a$; $[Pr]_0 = 0$. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet hier:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n \longrightarrow \frac{dx}{(a - x)^n} = kdt \quad (12)$$

Durch unbestimmte Integration erhält man:

$$\frac{1}{(n - 1)(a - x)^{(n-1)}} = kt + C \quad (13)$$

Für $n \geq 2$ und $x(t = 0) = 0$ folgt $C = \frac{1}{(n-1)a^{(n-1)}}$ so daß:

$$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{(n-1)}} - \frac{1}{a^{(n-1)}} \right] = kt \quad (14)$$

2.4 Allgemeines Integrationsverfahren für Geschwindigkeitsgleichungen

Literatur: Bamford I, Comprehensive Chemical Kinetics, S.343

Die Stöchiometrie der Reaktion sei gegeben als:



Damit gilt:

$$\frac{d[A]}{\nu_A} = \frac{d[B]}{\nu_B} = \frac{d[P]}{\nu_P}$$

Die Konzentration von $[B]$ läßt sich bei gegebener Stöchiometrie durch die Konzentration von A ausdrücken:

$$\int d[B] = \frac{\nu_B}{\nu_A} \int d[A] \implies [B] - [B]_0 = \frac{\nu_B}{\nu_A} ([A] - [A]_0)$$

Zur weiteren Vereinfachung der Schreibweise werden folgende Definitionen getroffen:

- Als Konzentrationsvariable wird die reduzierte Konzentration α eingeführt:

$$\alpha = \frac{[A]}{[A]_0} \quad (16)$$

- Die Konstante I kennzeichnet das Verhältnis der Anfangskonzentrationen:

$$I = \frac{[B]_0}{[A]_0} \quad (17)$$

- Die Konstante r kennzeichnet das Verhältnis der stöchiometrischen Koeffizienten der Ausgangsstoffe:

$$r = \frac{\nu_B}{\nu_A} \quad (18)$$

Mit diesen Definitionen kann man die Konzentration von B in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration von A ausdrücken.

$$[B] = \left(\frac{[B]_0 + \frac{\nu_B}{\nu_A}[A] - \frac{\nu_B}{\nu_A}[A]_0}{[A]_0} \right) [A]_0 = (I + r\alpha - r)[A]_0 \quad (19)$$

Gehorcht die Reaktion einer Geschwindigkeitsgleichung folgender Form:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b, \quad (20)$$

so gilt mit Gl.(19):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a(I + r\alpha - r)^b[A]_0^b$$

Mit

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d[A]}{dt} \right) \frac{1}{[A]_0}$$

folgt:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k[A]^a(I + r\alpha - r)^b[A]_0^{(b-1)} = k\alpha^a(I + r\alpha - r)^b[A]_0^{(a+b-1)} \quad (21)$$

Definiert man ferner eine Größe

$$c = \frac{I}{r} - 1, \quad (22)$$

die dann null wird, wenn das Verhältnis der Anfangskonzentrationen gleich dem Verhältnis der stöchiometrischen Koeffizienten ist, d.h. dann wenn $I = r$, so folgt:

$$I + r\alpha - r = r\left(\frac{I}{r} + \alpha - 1\right) = r(\alpha + c)$$

Für die Zeitabhängigkeit der reduzierten Konzentration α erhält man nach Variablentrennung:

$$-\int_{\alpha=1}^{\alpha} \frac{d\alpha}{\alpha^a(\alpha + c)^b} = kr^b[A]_0^{(a+b-1)} \int_{t_0}^t dt = \int_0^{\theta} d\theta \quad (23)$$

Hier bedeutet θ die sog. reduzierte Zeit. Sie ist definiert durch:

$$\theta = \int_0^{\theta} d\theta = kr^b[A]_0^{(a+b-1)}(t - t_0) = k^* \Delta t \quad (24)$$

Die reduzierte Zeit ist also proportional zur Reaktionszeit Δt . Für den folgenden Spezialfall ist eine allgemeine Integration möglich:

$$\frac{[B]_0}{[A]_0} = \frac{\nu_B}{\nu_A} \implies I = r \implies c = 0$$

Damit erhält man die vereinfachte Differentialgleichung

$$\frac{d\alpha}{\alpha^{(a+b)}} = -kr^b [A]_0^{(a+b-1)} dt = d\theta \quad (25)$$

Je nachdem, ob $(a+b) \neq 1$ oder $(a+b) = 0$ gilt, erhält man eine andere Lösung dieser Differentialgleichung.

$$\alpha = \{1 - [1 - (a+b)]\theta\}^{-\frac{1}{(a+b-1)}} \quad \text{wenn } (a+b) \neq 1 \quad (26)$$

$$\alpha = \exp(-\theta) \quad \text{wenn } (a+b) = 1 \quad (27)$$

Die Integrale der Geschwindigkeitsgleichung für verschiedene Werte der individuellen Ordnungen von a und b sind in der anfangs zitierten Literaturstelle aufgelistet. Z.B erhält man für die einfache Reaktion 2.Ordnung:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

folgende Lösungen:

$$\ln \left\{ \frac{\alpha + c}{\alpha(1+c)} \right\} = kc[A]_{0r}(t - t_0) \quad \text{wenn } c \neq 0 \quad (28)$$

$$\frac{1}{\alpha} - 1 = k[A]_{0r}(t - t_0) \quad \text{wenn } c = 0 \quad (29)$$

Beispiel für eine konkrete Stöchiometrie: $C_2H_4Br_2 + 3KI \longrightarrow \text{Produkte}$

Mit $C_2H_4Br_2 = A$ und $KI = B$ gilt:

$\nu_A = -1$ und $\nu_B = -3$, so daß $r = 3$.

Damit gilt für den Fall beliebiger Anfangskonzentrationen:

$$c = \frac{I}{r} - 1 = \frac{1}{3} \frac{[B]_0}{[A]_0} - 1$$

Nach Rücksubstitution von $\alpha = [A]/[A]_0$ erhält man:

$$\ln \left\{ \frac{\frac{[A]}{[A]_0} + \frac{[B]_0}{3[A]_0} - 1}{\frac{[A]}{[A]_0} \frac{[B]_0}{3[A]_0}} \right\} = k \underbrace{\left(\frac{[B]_0}{3[A]_0} - 1 \right)}_c [A]_0 \underbrace{3}_r (t - t_0)$$

$$\ln \left\{ \frac{3 \overbrace{([A] - [A]_0)}^{-x} + [B]_0}{\frac{[A][B]_0}{[A]_0}} \right\} = k([B]_0 - 3[A]_0)(t - t_0)$$

Ersetzt man die Konzentration $[A]$ durch den Umsatz $x = [A]_0 - [A]$, so erhält man:

$$\ln \left\{ \frac{[A]_0([B]_0 - 3x)}{[B]_0([A]_0 - x)} \right\} = k([B]_0 - 3[A]_0)(t - t_0)$$

Für den speziellen Fall stöchiometrischer Anfangskonzentrationen, d.h. für $c = 0$ gilt:

$$\frac{[A]_0}{[A]} - 1 = k[A]_0 3(t - t_0)$$

oder umgeformt:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 3k(t - t_0)$$

Durch eine lineare Auftragung der linken Seite dieser Gleichung gegen $(t - t_0)$ läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k aus der Geradensteigung bestimmen.

2.5 Bestimmung der Reaktionsordnung

2.5.1 Methode des Vergleichs der Kurvenform

Für die reduzierte Zeit θ gilt laut Definition (Gl. 24)

$$\theta = kr^b [A]_0^{(a+b-1)} (t - t_0) = k^* (t - t_0) = k^* \Delta t$$

Berechnet man für den Spezialfall $c = 0$ die Funktion $\alpha = f(\theta)$ (Gl. 26) für vorgegebene Gesamtordnungen $(a + b)$ und trägt dann die reduzierte Konzentration α gegen $\log(\theta)$ auf, so erhält man Kurven, deren Verlauf charakteristisch für die Gesamtordnung einer Reaktion ist. Aus Gl. (24) folgt

$$\log(\theta) = \log(k^*) + \log(\Delta t) = \delta + \log(\Delta t)$$

Hierbei ist

$$k^* = kr^b[A]_0^{(a+b-1)}$$

Da sich die Logarithmen von reduzierter Zeit θ und Reaktionszeit Δt nur um einen von der Zeit unabhängigen Betrag (s.Gl.(24))

$$\delta = \log(k) + b \log(r) + (a + b - 1) \log([A]_0)$$

unterscheiden (vgl.Gl. 24), liefert die Auftragung von $\alpha = f(\theta)$ gegen $\log(\Delta t)$ bei gleicher Gesamtordnung auch den gleichen Kurvenverlauf wie bei Auftragung gegen $\log(\theta)$. Die beiden Kurven sind nur um den Abszissenwert δ gegeneinander verschoben. Durch den Vergleich der experimentell bestimmten Kurve $\alpha_{exp} = f(\log(\Delta t))$ mit den berechneten Kurven $\alpha_{ber} = f(\log(\theta))$ läßt sich die Gesamtordnung $(a + b)$ selbst für Reaktionen mit gebrochener Ordnung näherungsweise bestimmen. Dieses Verfahren läßt sich allerdings nur dann sinnvoll anwenden, wenn die Reaktion sich bis zu relativ hohen Umsätzen verfolgen läßt.

2.5.2 Methode der charakteristischer Lebensdauer

Einem charakteristischen Umsatz

$$\alpha^* = \frac{[A]^*}{[A]_0}$$

entspricht eine charakteristische reduzierte Zeit θ^* , der wiederum eine charakteristische Lebensdauer

$$\tau_{\alpha^*} = t_{\alpha^*} - t_0$$

entspricht (vgl.Gl. (24)):

$$\theta^* = k[A]_0^{(a+b-1)} r^b \tau_{\alpha^*} = f([A]_0) \quad (30)$$

Die charakteristische Lebensdauer zu $\alpha^* = \frac{1}{2}$ nennt man Halbwertszeit $\tau_{\frac{1}{2}}$, die zu $\alpha^* = \frac{1}{e}$ heißt Relaxationszeit τ_{relax} .

Während die charakteristischen Lebensdauern i.a. von der Anfangskonzentration $[A]_0$ abhängen, sind sie für den speziellen Fall der Reaktionen 1.Ordnung, d.h. für $(a + b) = 1$ von $[A]_0$ unabhängig:

$$\tau_{\alpha^*} = \frac{\theta^*}{kr^b}$$

Für Anfangskonzentrationen im stöchiometrischen Verhältnis, d.h. im Fall $c = 0$ folgt aus Gl.(27), daß $\theta^* = -\ln \alpha^*$, so daß:

$$\tau_{\alpha^*} = -\frac{\ln \alpha^*}{kr^b}$$

Für $b = 0$ und $\alpha^* = \frac{1}{2}$ folgt dann für die Halbwertszeit:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (31)$$

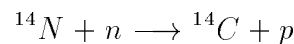
Bestimmung der Gesamtordnung aus der Abhängigkeit der charakteristischen Lebensdauer von der Anfangskonzentration

Führt man die zu untersuchende Reaktion für verschiedene Anfangskonzentrationen $[A]_0$ jeweils solange durch, bis nur noch der Bruchteil α^* der Anfangskonzentration vorhanden ist, und trägt die dazugehörigen charakteristischen Zeiten τ_{α^*} doppelt logarithmisch gegen die jeweilige Anfangskonzentration auf, so erhält man eine Gerade, mit der Steigung $m = 1 - (a + b)$, aus der die Gesamtordnung $g = a + b$ berechnet werden kann (vgl.Gl. (30)).

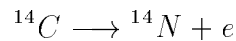
$$\log \tau_{\alpha^*} = [\log(\theta_{\alpha^*}) - b \log r - \log k] + (1 - a - b) \log([A]_0)$$

Altersbestimmung mit der ^{14}C -Methode

In der Atmosphäre entsteht ^{14}C nach folgender Reaktion:



Das Kohlenstoffisotop ^{14}C ist radioaktiv und zerfällt in einem Prozeß 1.Ordnung.



Die Geschwindigkeitsgleichung für diesen Prozeß lautet also:

$$-\frac{d[^{14}C]}{dt} = k[^{14}C]$$

Integration liefert:

$$-\int_{[^{14}C]_0}^{[^{14}C]^*} \frac{d[^{14}C]}{[^{14}C]} = k \int_{t_0}^{t^*} dt \quad \Longrightarrow \quad -\ln \left(\frac{[^{14}C]^*}{[^{14}C]_0} \right) = k(t^* - t_0)$$

Für die Halbwertszeit $\tau_{\frac{1}{2}} = t_{\alpha^*} - t$ gilt: $\alpha^* = \frac{[^{14}\text{C}]^*}{[^{14}\text{C}]_0} = \frac{1}{2}$, so daß:

$$\ln\left(\frac{1}{\alpha^*}\right) = k\tau_{\alpha^*}$$

bzw.

$$\ln 2 = k\tau_{\frac{1}{2}}$$

Da es sich um eine Reaktion 1.Ordnung handelt, ist die Halbwertszeit von der Anfangskonzentration an ^{14}C unabhängig, so daß die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall umgekehrt proportional zur Halbwertszeit ist.

Diese Zerfallsreaktion läßt sich zur Altersbestimmung einsetzen. Das CO_2 der Atmosphäre weist im Gleichgewicht einen Anteil von

$$[^{14}\text{CO}_2]/[^{12}\text{CO}_2] = 10^{-12}$$

auf. Da die Halbwertszeit $\tau_{\frac{1}{2}} = 5730 \text{ Jahre}$ beträgt, entspricht dem eine Zerfallsrate von $R \approx 13.5 \text{ Zerfälle}/(\text{g}(^{12}\text{C})\text{min})$. Die Möglichkeit der Altersbestimmung beruht darauf, daß lebende Pflanzen aufgrund ihrer CO_2 -Assimilation (Photosynthese) das gleiche Verhältnis der Kohlenstoffisotope aufweisen wie die Atmosphäre, die sie umgibt. Mit dem Absterben einer Pflanze beginnt jedoch der ^{14}C -Gehalt der Pflanze aufgrund des radioaktiven Zerfalls abzunehmen. Ähnlich verhält es sich mit Schalentieren, die mit dem im Meerwasser gelösten CO_2 im Gleichgewicht stehen. Für die Messung des ^{14}C -Gehaltes in altem organischem Material, z.B. in Holz, nutzt man die Intensität der noch verbliebenen β -Strahlung. Aufgrund der Genauigkeit, mit der die β -Strahlung gemessen werden kann, läßt sich die ^{14}C -Methode für Altersbestimmungen in einem Zeitraum $500a < t < 50000a$ einsetzen.

Aus der allgemeinen Lösung (vgl.Gl. 24 und 27)

$$\alpha = \exp(-\theta) \quad \Rightarrow \quad \ln \alpha = -\theta = -k^* \Delta t = -k \Delta t$$

erhält man für das Alter des zu bestimmenden Objekts:

$$\Delta t = -\frac{1}{k} \ln \alpha = \frac{1}{k} \ln \frac{[^{14}\text{C}]_{t_0}}{[^{14}\text{C}]_t}$$

Aufgrund der Zerfallsgleichung gilt:

$$\frac{d[e^\ominus]}{dt} = -\frac{d[^{14}\text{C}]}{dt} = k[^{14}\text{C}]$$

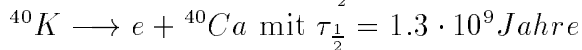
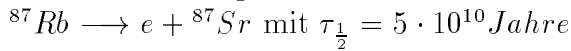
Für die Lebensdauer ergibt sich damit:

$$\Delta t = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{(d[e^\ominus]/dt)_{t_0}}{(d[e^\ominus]/dt)_t} \right)$$

$$\Delta t = \frac{\tau_{\frac{1}{2}}}{\ln 2} \ln \left(\frac{(d[e^\ominus]/dt)_{t_0}}{(d[e^\ominus]/dt)_t} \right)$$

Eine Probe, deren β -Strahlung der lebenden Pflanze entspricht, bezeichnet man als rezente Probe.

Für Altersbestimmungen in geologischen Zeiträumen können u.a. folgende Zerfallsprozesse genutzt werden:



Man bezeichnet dies als geochronologische Methoden.

2.5.3 Tangentenmethode zur Bestimmung der Ordnung und der Geschwindigkeitskonstante

Jede Reaktion, die der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b$$

gehört, und für die die Anfangskonzentrationen im stöchiometrischen Verhältnis vorgegeben werden ($I = \frac{[B]_0}{[A]_0} = \frac{\nu_B}{\nu_A} = r$), läßt sich als Funktion der Konzentration einer einzigen Komponente formulieren. Mit $I = r$ folgt aus $[B] = (I + r\alpha - r)[A]_0$ (Gl. 19), daß

$$[B] = r\alpha[A]_0 = r[A]$$

Damit erhält man:

$$-\frac{d[A]}{dt} = kr^b[A]^{(a+b)}$$

Durch logarithmieren dieser Beziehung ergibt sich:

$$\ln \left(-\frac{d[A]}{dt} \right) = (\ln k + b \ln r) + (a + b) \ln[A]$$

Da k , b und r Konstanten sind, erhält man durch Auftragen von $\ln\left(-\frac{d[A]}{dt}\right)$ gegen $\ln[A]$ eine Gerade mit der Steigung $(a + b)$. Wenn die Steigung $-\frac{d[A]}{dt}$ graphisch als Steigung der Funktion $[A] = f(t)$ bestimmt wird, ist das Verfahren mit einem relativ hohen Fehler behaftet.

Da die Anfangssteigung meist genauer bestimmt werden kann als Steigungen bei höheren Umsätzen, kann das Verfahren derart abgewandelt werden, daß man jeweils für verschiedene Anfangskonzentrationen die Anfangsgeschwindigkeit bestimmt:

$$-\left.\frac{d[A]}{dt}\right|_0 = kr^b[A]_0^{(a+b)}$$

Trägt man nun $\ln\left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_0$ gegen $\ln[A]_0$ auf, so ist die Steigung gleich der Gesamtordnung $(a + b)$. Wenn die individuelle Ordnung b bekannt ist, z.B. wenn $b = 0$ ist, so läßt sich aus dem Ordinatenabschnitt der linearen Auftragung die Geschwindigkeitskonstante k bestimmen.

Diese zweite Version, die die sog. 'Ordnung in den Konzentrationen' liefert, hat den Vorzug, daß mögliche Störungen durch Reaktionsprodukte sich bei der Anfangsgeschwindigkeit noch nicht bemerkbar machen. Dieses Verfahren liefert daher die 'wahre' Reaktionsordnung.

Die erste Version liefert hingegen bei der Störungen durch die Reaktionsprodukte nur eine 'scheinbare' Reaktionsordnung, oder auch 'Ordnung in der Zeit'. Diese kann von der wahren Ordnung erheblich abweichen. Das Verfahren, das die Anfangsgeschwindigkeiten verwendet, kann experimentell jedoch nur dann sinnvoll angewandt werden, wenn erstens die Mischung der Reaktionspartner sehr schnell, verglichen mit der minimal notwendigen Reaktionszeit, erfolgen kann und wenn zweitens mindestens ein Reaktionsprodukt schon in kleinen Konzentrationen gemessen werden kann. Günstig ist dieses Verfahren z.B., wenn ein farbiges Reaktionsprodukt $[P]$ mit einem hohen Extinktionskoeffizienten auftritt. Für diesen Fall gilt:

$$\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_0 = -\frac{\nu_P}{|\nu_A|} \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0 = \frac{\nu_P}{|\nu_A|} kr^b[A]_0^{(a+b)}$$

2.6 Bestimmung individueller Ordnungen

Gehorcht eine Reaktion der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b[C]^c$$

so kann sie dadurch in eine Reaktion von *pseudo a'ter Ordnung* überführt werden, daß man alle Reaktanten außer A in so hoher Konzentration vorgibt, daß ihre Konzentrationen gegenüber A als konstant angesehen werden können. Bei zwei Reaktanten bedeutet dies, daß man die Relation

$$\frac{[B]_0}{[A]_0} \gg \frac{\nu_B}{\nu_A} \quad \text{bzw.} \quad I \gg r$$

vorgibt, so daß die Beziehung (21)

$$-\frac{d\alpha}{\alpha^a} = k[A]_0^{(a+b-1)}(I - r + r\alpha)^b dt$$

übergeht in:

$$-\frac{d\alpha}{\alpha^a} = (k[A]_0^{(a+b-1)} I^b) dt = d\theta$$

In Analogie zur Bestimmung der Gesamtordnung ($a + b$) erhält man nun für

die individuelle Ordnung a als Lösungen dieser Differentialgleichung: $\alpha = \{1 - (1 - a)\theta\}^{-\frac{1}{a-1}}$
 $\alpha = \exp(-\theta);$

Die experimentelle Bestimmung der individuellen Ordnung kann nun nach den gleichen Verfahren erfolgen wie die Bestimmung der Gesamtordnung.

Beispiel für eine Reaktion von pseudo 1.Ordnung Saure Rohrzuckerinversion:



Die Geschwindigkeit mit der Rohrzucker (R) invertiert wird lautet:

$$-\frac{d[R]}{dt} = k[R][H_2O][H_3O^+] = (k[H_3O^+])[H_2O][R] = k_{(1)}[R]$$

H_3O^+ wirkt hier als Katalysator, da es zwar die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, aber nicht in die Reaktionsgleichung eingeht, also nicht umgesetzt

wird. Da die Konzentration eines Katalysators während der Reaktion konstant bleibt, kann sie stets in die Geschwindigkeitskonstante mit einbezogen werden. Da H_2O als Lösungsmittel in hohem Überschuß vorliegt, d.h. $[H_2O] \gg [R]$, ändert sich seine Konzentration während der Reaktion nicht merklich, so daß letztlich eine Reaktion von pseudo 1.Ordnung resultiert.

2.7 Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten

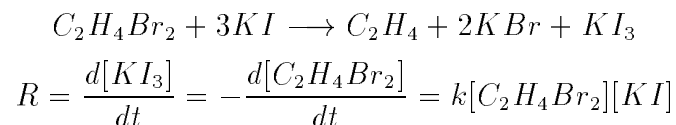
Für Reaktionen bekannter Stöchiometrie, die sich durch eine Ordnung beschreiben lassen und deren individuellen Ordnungen bekannt sind, läßt sich die integrierte Geschwindigkeitsgleichung aufstellen. Aufgrund dieser Gleichung läßt sich stets eine Funktion der reduzierten Konzentration, $f(\alpha)$, gegen die Reaktionsdauer Δt auftragen, so daß man eine Gerade erhält, aus deren Steigung man bei Kenntnis von $[A]_0$, r und c die Geschwindigkeitskonstante bestimmen kann.

Generell bieten sich zwei Methoden an:

(1) Zeitabhängige Messungen des Umsatzes bei vorgegebener Anfangskonzentration.

(2) Man verfolgt die Reaktion bei verschiedenen Anfangskonzentrationen $[A]_{0,i}$ jeweils bis zu einem vorgegebenen Umsatz α^* und mißt die zugehörige Reaktionsdauer Δt_i^* .

Beispiel für eine Reaktion 2.Ordnung:



Gibt man die Anfangskonzentrationen im stöchiometrischen Verhältnis vor so gilt:

$$r = \frac{\nu_A}{\nu_B} = \frac{3}{1} = I = \frac{[KI]_0}{[C_2H_4Br_2]_0}$$

Damit gilt dann auch, daß $c = 0$. Wählt man als charakteristische Lebensdauer die Halbwertszeit

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \Delta t^* \quad \text{bzw.} \quad \alpha^* = \frac{[C_2H_4Br_2]^*}{[C_2H_4Br_2]_0} = \frac{1}{2},$$

so folgt aus Gl.(29):

$$2 - 1 = k[C_2H_4Br_2]_{0,i} 3\tau_{\frac{1}{2},i} \implies k = \frac{1}{3[C_2H_4Br_2]_{0,i}\tau_{\frac{1}{2},i}}$$

Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der Reaktion lassen sich die charakteristischen Umsätze, die der jeweiligen Halbwertszeit entsprechen auch durch die jeweilige, durch Titration bestimmbare Konzentration an KI_3 ausdrücken:

$$[KI_3]^* = [C_2H_4Br_2]_0 - [C_2H_4Br_2]^* = [C_2H_4Br_2]_0(1 - \alpha^*)$$

Trägt man die jeweilige Anfangskonzentration in der Form $\frac{1}{3[C_2H_4Br_2]_{0,i}}$ gegen die gemessene Halbwertszeit $\tau_{\frac{1}{2},i}$ auf, so ist die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion 2.Ordnung gleich dem Wert der Geradensteigung. Bei einer Reaktion 2.Ordnung ist, wie man sieht, die Halbwertszeit umgekehrt proportional zur Anfangskonzentration.

2.8 Reaktionen, die sich nicht durch eine Ordnung beschreiben lassen

Komplizierte Bruttoreaktionen lassen sich nicht mehr durch eine einfache Ordnung beschreiben. In solchen Fällen läßt sich die Reaktionsrate meist als Summe oder als Quotient von Ausdrücken beschreiben

$$R = \sum_i k_i f_i([Reakt.], [Prod.])$$

$$R = \frac{k f([Reakt.], [Prod.])}{1 \pm k' f'([Reakt.], [Prod.])},$$

wobei die von den Konzentrationen der Reaktanten und/oder Produkte abhängigen Funktionen i.a. die für Reaktionsraten übliche Struktur aufweisen:

$$f_i([Reakt.], [Prod.]) = [A]^a \cdot [P]^p$$

Beispiele:

$$-\frac{d[CH_3I]}{dt} = k_1[CH_3I] + k_2[CH_3I][OH']$$

$$-\frac{d[HI]}{dt} = k_1[HI]^2 - k_2[H_2][I_2]$$
$$-\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{k_1[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k_2\left(\frac{[HBr]}{[Br_2]}\right)}$$

3 Reaktionsmechanismen

3.1 Elementarreaktionen

Elementarreaktionen sind Reaktionen, die in einem einzigen elementaren Stoßprozeß ablaufen. Die *Molekularität* einer Elementarreaktion gibt an, wieviele Teilchen den Stoßkomplex bilden. Demnach unterscheidet man zwischen *monomolekularen*, *bimolekularen* und *trimolekularen* Reaktionen. Höhermolekulare Reaktionen kommen nicht vor, da die Wahrscheinlichkeit, daß sich mehr als drei Teilchen gleichzeitig treffen vernachlässigbar klein ist. Bei Elementarreaktionen ist die Ordnung stets gleich der Molekularität n .

$$n=1: R = k^I[A];$$

$$n=2: R = k^{II}[A][B]; \quad R = k^{II}[A]^2;$$

$$n=3: R = k^{III}[A][B][C]; \quad R = k^{III}[A]^2[B]; \quad R = k^{III}[A]^3.$$

Beispiele

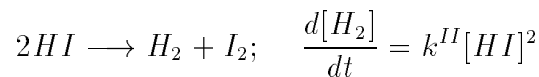
(a) Monomolekulare Reaktionen

Cyclopropan \longrightarrow *Propen*

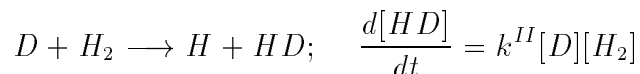
$$-\frac{d[\text{Cyclopropan}]}{dt} = k^I[\text{Cyclopropan}]$$

(b) Bimolekulare Reaktionen

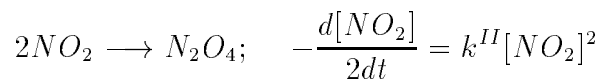
(α) Zersetzungen:



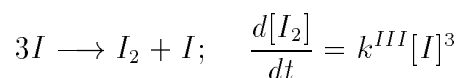
(β) Austauschreaktionen:



(γ) Assoziationen:



(c) Trimolekulare Reaktionen

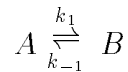


3.2 Reaktionsmechanismen

Ein System aus voneinander abhängigen Elementarreaktionen bezeichnet man als *Reaktionsmechanismus*. Unabhängig von der Molekularität der an einem Mechanismus beteiligten Elementarreaktionen kann man zwischen vier einfachen Mechanismen unterscheiden: den *reversiblen oder Gegenreaktionen*, den *Parallelreaktionen*, den *Folgereaktionen* und den *konkurrierenden Reaktionen*.

3.2.1 Reversible Reaktionen

Der einfachste Mechanismus dieser Art setzt sich aus zwei monomolekularen Reaktionen zusammen:



Für Hin- und Rückreaktion gelten die Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\frac{d_{k_1}[A]}{dt} = -k_1[A] \quad \text{and} \quad \frac{d_{k_{-1}}[A]}{dt} = k_{-1}[B]$$

Zusammengefaßt erhält man für die Gesamtänderung der Konzentration von A :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]$$

Schreibt man $[B]$ als Funktion von $[A]$,

$$[B] = [B]_0 + ([A]_0 - [A]),$$

so erhält man:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}([A]_0 - [A]) + k_{-1}[B]_0.$$

Durchführung der Integration: Nach Variablentrennung erhält man folgende Differentialgleichung:

$$\frac{d \overbrace{[A]}^x}{\underbrace{-(k_1 + k_{-1})[A]}_a + \underbrace{k_{-1}([A]_0 + [B]_0)}_b} = dt$$

Durch Substitution erhält man:

$$\int' \frac{dx}{ax+b} = \frac{1}{a} \int' \frac{du}{u} = \frac{1}{a} \int' d \ln u = \frac{1}{a} \ln \left(\frac{u''}{u'} \right)$$

Hierbei wurden folgende Substitutionen vorgenommen:

$$u = ax + b \quad \Longrightarrow \quad \frac{du}{dx} = a \quad \Longrightarrow \quad dx = \frac{1}{a} du$$

Nach Rücksubstitution erhält man mit $[A]' = [A]_0$ und $t' = 0$:

$$\frac{1}{-(k_1 + k_{-1})} \ln \left[\frac{-(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}([A]_0 + [B]_0)}{-k_1[A]_0 + k_{-1}[B]_0} \right] = t$$

$$\ln \left[\frac{-k_1[A] + k_{-1} \overbrace{([B]_0 + [A]_0 - [A])}^{[B]}}{-k_1[A]_0 + k_{-1}[B]_0} \right] = -(k_1 + k_{-1})t$$

Die integrierte Geschwindigkeitsgleichung lautet also:

$$\ln \left[\frac{k_1[A] - k_{-1}[B]}{k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0} \right] = -(k_1 + k_{-1})t \quad (32)$$

Gleichgewicht für den Mechanismus der reversiblen Reaktionen stellt sich dann ein, wenn Hin- und Rückreaktion gleich schnell geworden sind, d.h., wenn:

$$k_1[A]_g = k_{-1}[B]_g \quad \text{bzw.} \quad \frac{[B]_g}{[A]_g} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

Die Konstante K ist identisch mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante. Dividiert man im Argument des \ln von Gl. (32) Zähler und Nenner durch k_{-1} und multipliziert beide Seiten der Gleichung mit -1 , so erhält man:

$$\ln \left[\frac{K[A]_0 - [B]_0}{K[A] - [B]} \right] = (k_1 + k_{-1})t = mt \quad (33)$$

Ist die Gleichgewichtskonstante K z.B. aus thermodynamischen Messungen bekannt, und wurden die Konzentrationen $[A]$ und $[B]$ als Funktion der Reaktionszeit gemessen, so läßt sich der linke Ausdruck von Gl. (33) gegen t

auftragen. Die Steigung der so erhaltenen Geraden ist dann gleich der Summe m der beiden individuellen Geschwindigkeitskonstanten. Aus K und m lassen sich dann die Geschwindigkeitskonstanten einzeln berechnen:

$$m = (k_1 + k_{-1}) = k_{-1}(1 + K) \quad \Longrightarrow \quad k_{-1} = \frac{m}{1 + K}$$

Setzt man voraus, daß zu Beginn der Reaktionszeit kein Produkt B vorliegt, so vereinfacht sich Gl.(33). Unter Berücksichtigung von

$$[B]_0 = 0 \quad \Longrightarrow \quad [B] = [A]_0 - [A],$$

erhält man für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[B]_g}{[A]_g} = \frac{([A]_0 - [A]_g)}{[A]_g} = \frac{[A]_0}{[A]_g} - 1$$

Setzt man dies für K in Gl.(33) ein, so ergibt sich für das Argument des ln:

$$\frac{\left(\frac{[A]_0}{[A]_g} - 1\right) [A]_0}{\left(\frac{[A]_0}{[A]_g} - 1\right) [A] - [A]_0 + [A]} = \frac{\left(\frac{[A]_0}{[A]_g} - 1\right) [A]_0}{\frac{[A]_0}{[A]_g} [A] - [A]_0} = \frac{[A]_0 - [A]_g}{[A] - [A]_g}.$$

Somit lautet Gl.(33) für $[B]_0 = 0$:

$$\ln \left(\frac{[A]_0 - [A]_g}{[A] - [A]_g} \right) = (k_1 + k_{-1})t$$

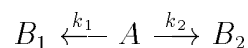
Solange $[A] \gg [A]_g$, also zu Beginn der Reaktion, wenn das Gleichgewicht noch längst nicht erreicht ist, gilt näherungsweise:

$$\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) = kt$$

D.h., die Reaktion verläuft im Anfangsstadium nach 1.Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante $k = (k_1 + k_{-1})$.

3.2.2 Parallelreaktionen

Der Mechanismus soll aus zwei parallel ablaufenden monomolekularen Elementarreaktionen bestehen:



Die Geschwindigkeitsgleichung für die Abnahme von A lautet demnach:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = k[A]$$

Hierbei wurde $k = k_1 + k_2$ gesetzt. Integration liefert:

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt) = [A]_0 - [A]_0(1 - \exp(-kt))$$

Der Zerfall von A erfolgt hier also nach erster Ordnung, obwohl es sich nicht um eine Elementarreaktion handelt. Trägt man $\ln[A]$ gegen t auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung $-k$.

Die Geschwindigkeitsgleichungen für die Bildung der Produkte lauten:

$$\frac{d[B_i]}{dt} = k_i[A] = k_i[A]_0 \exp(-kt)$$

Die Integration liefert in diesem Fall:

$$\int_{[B_i]_0}^{[B_i]} d[B]_i = k_i[A]_0 \int_0^t \exp(-kt) dt \implies [B_i] = [B_i]_0 + \frac{k_i[A]_0}{k}(1 - \exp(-kt))$$

Trägt man nun die Konzentrationen von B_1 und B_2 gegen $(1 - \exp(-kt))$ auf, so erhält man Geraden aus deren Steigung m_i man bei Kenntnis von k und $[A]_0$ die individuellen Geschwindigkeitskonstanten berechnen kann:

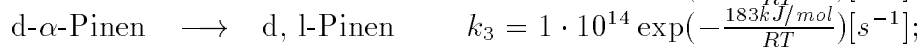
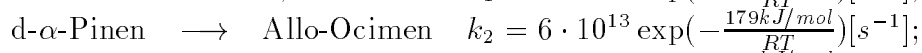
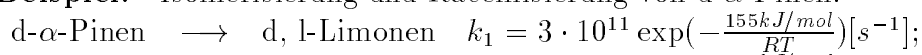
$$k_i = \frac{m_i k}{[A]_0}$$

Für den Fall, daß zu Anfang der Reaktion keine Produkte vorliegen, d.h., für $[B_i]_0 = 0$ gilt:

$$\frac{[B_1]}{[B_2]} = \frac{k_1}{k_2}$$

In diesem Fall ist also das Verhältnis der Produktkonzentrationen zeitunabhängig.

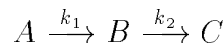
Beispiel: Isomerisierung und Racemisierung von d- α -Pinen:



Der Reaktionsmechanismus ist in diesem Falle noch etwas komplizierter, da alle drei Parallelreaktionen noch über ein Biradikal als gemeinsame Zwischenstufe verlaufen.

3.2.3 Folgereaktionen

Der Mechanismus soll aus zwei aufeinanderfolgenden monomolekularen Elementarreaktionen bestehen:



Für die Abnahme von A erhält man eine Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad \Longrightarrow \quad [A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

Die Konzentration von B ändert sich nach folgendem Zeitgesetz:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B],$$

und C entsteht wiederum nach einem einfachen Gesetz 1. Ordnung:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

Somit erhält man als Differentialgleichung für die Änderung von B mit der Zeit:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t) - k_2[B]$$

Lösung der Differentialgleichung: Variablentrennung führt zu folgender Form:

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t)$$

Substituiert man $[B] = y$ und $t = x$, so erhält man eine einfache Beziehung, die dieselbe Struktur besitzt wie die Differentialgleichung

$$y' + P(x)y = Q(x),$$

deren Lösung man in mathematischen Formelsammlungen findet (siehe z.B. Brönstein, S 378). Hier gilt $P(x) = k_2$ und $Q(x) = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t)$. Als Lösung wird angegeben:

$$y = \exp\left(-\int P dx\right) \left(\int Q \exp\left(\int P dx\right) dx + C \right)$$

Macht man wieder alle Substitutionen rückgängig und setzt die Integrationsgrenzen ein, so erhält man:

$$[B] = \exp\left(-\int_0^t k_2 dt\right) \left[\int_0^t \left(k_1[A]_0 \exp(-k_1 t) \exp\left(\int_0^t k_2 dt\right)\right) dt + C \right]$$

Ausführung der Integrationen liefert:

$$[B] = \exp(-k_2 t) \left[\int_0^t k_1[A]_0 \exp(-k_1 t) \exp(k_2 t) dt + C \right]$$

$$[B] = \exp(-k_2 t) \left[k_1[A]_0 \int_0^t \exp((k_2 - k_1)t) dt + C \right]$$

Mit $(k_2 - k_1)t = u$ gilt $\frac{du}{dt} = k_2 - k_1$, bzw. $dt = \frac{du}{(k_2 - k_1)}$.

Da $\int_0^t \exp(u) = \exp(u) - \exp(0)$ erhält man damit:

$$[B] = \exp(-k_2 t) \left[k_1[A]_0 \frac{\exp(k_2 - k_1)t - 1}{k_2 - k_1} + C \right]$$

Für $t = 0$ gilt $C = [B]_0$. Somit folgt schließlich für $[B]_0 = 0$, daß

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{(k_2 - k_1)} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)].$$

Diese Funktion durchläuft bei kurzen Reaktionszeiten ein Maximum. Da für den Fall $[B]_0 = [C]_0 = 0$ während des gesamten Reaktionsablaufs die Bedingung $[A] + [B] + [C] = [A]_0$ erfüllt bleiben muß, läßt sich für diesen Fall auch der zeitliche Verlauf von C leicht angeben:

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

$$[C] = [A]_0 \left[1 - \exp(-k_1 t) - \left(\frac{k_1}{(k_2 - k_1)} \right) (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \right]$$

Zusammengefaßt liefert dies

$$[C] = [A]_0 \left[1 - \left(\frac{k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)}{(k_2 - k_1)} \right) \right].$$

Typisch für das Auftreten eines Zwischenproduktes in einer Folgereaktion ist eine Induktionsperiode im zeitlichen Verlauf von $[C]$, d.h., die Funktion $[C](t)$

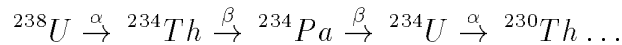
beginnt stets mit einer waagerechten Tangente und zeigt einen sigmoiden Verlauf. Falls es sich um ein sehr kurzlebiges Zwischenprodukt handelt, d.h., wenn $k_2 \gg k_1$, so gilt:

$$[B] \approx [A]_0 \frac{k_1}{k_2} \exp(-k_1 t) = \frac{k_1}{k_2} [A]$$

sowie

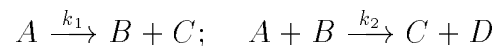
$$[C] \approx [A]_0 (1 - \exp(-k_1 t)) = [A]_0 - [A]$$

Beispiel: Radioaktive Zerfallsreihen wie:



3.2.4 Konkurrierende Reaktionen

Zwei miteinander gekoppelte Reaktionen, die das gleiche Produkt liefern, konkurrieren miteinander:



Für die Geschwindigkeiten, mit denen sich A und B ändern, gilt:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A][B]; \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[A][B]$$

Für dieses Differentialgleichungssystem gibt es keine explizite Lösung. Falls jedoch $k_2/[A]_0 \gg k_1$, stellt B ein kurzlebiges Zwischenprodukt dar und nimmt nach einer kurzen Anlaufzeit einen nahezu stationären Wert an, so daß:

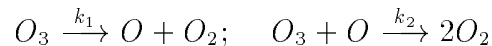
$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \quad \implies \quad [B]_{stat.} = \frac{k_1}{k_2}$$

Verallgemeinert besagt dieses Stationaritätsprinzip, daß sich für einen kurzlebigen Zwischenstoff ein stationärer Zustand einstellt, derart, daß dessen Konzentration sich zeitlich nicht mehr merklich ändert. Genau genommen heißt dies, daß sich die Konzentration eines solchen Zwischenstoffes sehr viel langsamer ändert als die Konzentrationen der Ausgangs- und Endstoffe. Die Anwendung dieses Stationaritätsprinzips auf den obigen Mechanismus liefert:

$$\left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{st} = -k_1[A] - k_2[A] \frac{k_1}{k_2} = -2k_1[A]$$

Im stationären Zustand verläuft der Umsatz von A also nach einer Reaktion 1. Ordnung. Die Reaktion mit der kleineren Geschwindigkeitskonstanten ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des konkurrierenden Mechanismus.

Beispiel: Ozonzerfall



Für die Bildungsgeschwindigkeit von O_2 gilt:

$$\frac{d_1[O_2]}{dt} = -\frac{d_1[O_3]}{dt}; \quad \frac{d_2[O_2]}{2dt} = -\frac{d_2[O_3]}{dt}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{d_1[O_3]}{dt} - 2\frac{d_2[O_3]}{dt} = k_1[O_3] + 2k_2[O_3][O] = 3k_1[O_3]$$

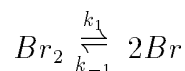
Beim letzten Schritt wurde das Stationaritätsprinzip verwendet, das für diesen Fall lautet: $[O] = k_1/k_2$. Ozon zerfällt also wie nach einer Reaktion 1. Ordnung, und zwar mit der dreifachen Geschwindigkeit der geschwindigkeitsbestimmenden monomolekularen Zerfallsreaktion. Atomarer Sauerstoff bildet dabei einen kurzlebigen Zwischenstoff, auf den das Stationaritätsprinzip angewandt werden kann.

3.3 Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität

Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität besagt, daß bei zwei Elementarreaktionen, die miteinander im Gleichgewicht stehen, die Hin- und die Rückreaktion über den gleichen Stoßkomplex laufen müssen. Im Bild der molekularen Bewegung bedeutet dieses Prinzip nichts anderes als die Invarianz der Bahnbewegung gegenüber Zeitumkehr. Ersetzt man t durch $-t$, so kehren sich die Bewegungsrichtungen und damit die Impulse um, während die quadratisch von der Zeit abhängige kinetische Energie davon unbeeinflusst bleibt.

Angewandt auf das chemische Gleichgewicht zwischen Br_2 -Molekülen und Br -Atomen heißt dies, daß zwei Möglichkeiten der Gleichgewichtseinstellung existieren können.

1. Möglichkeit:

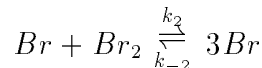


$$R_{\rightarrow} = -\frac{d_{\rightarrow}[Br_2]}{dt} = k_1[Br_2]; \quad R_{\leftarrow} = \frac{d_{\leftarrow}[Br_2]}{dt} = k_{-1}[Br]^2$$

Im Gleichgewicht gilt $R_{\rightarrow} = R_{\leftarrow}$, d.h.

$$k_1[Br_2] = k_{-1}[Br]^2 \quad \Longrightarrow \quad \frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{[Br]^2}{[Br_2]}$$

2.Möglichkeit:

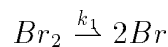


$$R_{\rightarrow} = -\frac{d_{\rightarrow}[Br_2]}{dt} = k_2[Br][Br_2]; \quad R_{\leftarrow} = \frac{d_{\leftarrow}[Br_2]}{dt} = k_{-2}[Br]^3$$

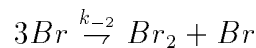
Im Gleichgewicht gilt:

$$k_2[Br][Br_2] = k_{-2}[Br]^3 \quad \Longrightarrow \quad \frac{k_2}{k_{-2}} = K = \frac{[Br]^3}{[Br][Br_2]} = \frac{[Br]^2}{[Br_2]}$$

Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität ist es unmöglich, daß die monomolekulare Hinreaktion aus dem ersten Mechanismus



mit der trimolekularen Rückreaktion aus dem zweiten Mechanismus



im Gleichgewicht steht. Wäre dies möglich, so ergäbe sich daraus ein Widerspruch zum thermodynamischen Massenwirkungsgesetz:

$$R_{\rightarrow} = k_1[Br_2]; \quad R_{\leftarrow} = k_{-2}[Br]^3$$

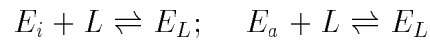
Wenn Hin- und Rückreaktion hier gleich schnell werden, so müßte in diesem Fall gelten:

$$k_1[Br_2] = k_{-2}[Br]^3 \quad \Longrightarrow \quad \frac{k_1}{k_{-2}} = \frac{[Br]^3}{[Br_2]} \neq K,$$

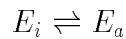
was im Widerspruch zur Thermodynamik stünde.

Problemstellung aus der Biochemie:

Zwei Zustände E_i und E_a ein und desselben Enzyms sollen mit einem Liganden L zum gleichen Komplex reagieren:



Die beiden Enzyme sollen sich auch direkt ineinander umwandeln können:



Experimenteller Befund: Das Verhältnis der Enzymkonzentrationen ist im stationären Zustand

$$\frac{d[E_L]}{dt} = \frac{d[E_i]}{dt} = \frac{d[E_a]}{dt} = 0$$

abhängig von der Ligandkonzentration:

$$\frac{E_a}{E_i} = f([L]).$$

Dieser Befund steht dann im Widerspruch zum Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, wenn zwischen den beiden Enzymzuständen Gleichgewicht eingestellt sein soll, denn dann müßte deren Konzentrationsverhältnis konstant sein, d.h. unabhängig von der Ligandkonzentration. Es handelt sich hier um ein klassisches Dreiecks-Reaktions-System, in dem, im Falle eines stationären Zustandes, nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität alle drei Partner miteinander im Gleichgewicht stehen müssen, es sei denn, es handle sich um einen Zustand eines offenen Systems fern ab vom Gleichgewicht. æ

4 Experimentelle Methoden in der Reaktionskinetik

4.1 Grundlagen

Ziel der experimentellen Reaktionskinetik ist zunächst immer die Messung von Konzentrationen von Reaktionsteilnehmern als Funktion von Zeit und Temperatur. Nach Möglichkeit soll der Ablauf der Reaktion durch die Messung nicht beeinflusst werden. Je nach Geschwindigkeit der zu untersuchenden Reaktion sind völlig unterschiedliche Methoden einzusetzen. Die Zeitskala, die für die Reaktionskinetik interessant ist, erstreckt sich vom femto-Sekunden-Bereich (10^{-15} s) für sehr schnelle Reaktionen bis zu vielen Jahren bei radioaktiven Prozessen wie z.B. in der Geochronologie.

4.2 Diskontinuierliche Messungen

Hier gibt es zwei Gruppen von Experimenten:

(a) In bestimmten Zeitabständen erfolgt eine Probenentnahme mit einer anschließenden Analyse der Probe.

Voraussetzung für dieses Verfahren ist einerseits die Möglichkeit, die Reaktion in der entnommenen Probe einzufrieren zu können, damit die Reaktionszeit genau festgelegt werden kann. Dies ist z.B. gegeben bei heterogenen Reaktionen, die über einem Katalysator ablaufen oder bei Reaktionen, die bei hoher Temperatur ablaufen und bei denen die Proben abgeschreckt werden können.

Andererseits ist vorauszusetzen, daß eine sehr empfindliche Analysenmethode vorliegt, da die entnommene Probe so klein sein muß, daß der Reaktionsablauf durch die Entnahme nicht beeinträchtigt wird. Eine solche Analysenmethode stellt die Gaschromatographie dar, bei der die Entnahme von μ l-Mengen für eine quantitative Analyse meist ausreicht.

(b) Es wird eine Serie identischer Reaktionsproben angesetzt, in der an einzelne Proben nach unterschiedlichen Zeiten die Reaktion abgebrochen wird, um durch eine anschließende Analyse den Umsatz zu messen. Auch dieses Verfahren läßt sich nur anwenden, wenn die Reaktion genügend schnell eingefroren werden kann.

4.3 Kontinuierliche Messungen

4.3.1 Voraussetzungen

Bei kontinuierlichen Meßmethoden tritt an die Stelle der chemischen Analyse eine physikalische Analyse, die einerseits eine gewisse Selektivität bezüglich einzelner Reaktionskomponenten aufweisen und andererseits möglichst zerstörungsfrei arbeiten sollte.

Das Erfordernis der Selektivität entfällt bei Messungen des Gesamtdruckes an homogenen Gasreaktionen oder bei Messungen des Gesamtvolumens von Reaktionen in kondensierten Mischungen. Voraussetzung ist in beiden Fällen, daß die betreffende Reaktion ein endliches Reaktionsvolumen ($\Delta_R V \neq 0$) aufweist. Beispiele:

(a) N_2O_5 -Zerfall (siehe Abschn.: Reaktionen 1.Ordnung);

(b) Dilatometrische Messungen an polymerisierenden Systemen (siehe Moore, Hummel, PC, de Gruyter 1976, S.371).

Wie schnell eine Reaktion, an der mehrere Ausgangsstoffe beteiligt sind, höchstens ablaufen darf, wenn sie messend verfolgt werden soll, hängt primär davon ab, wie schnell die Reaktionspartner gemischt werden können. Bei Reaktionen, bei denen nur ein einziger Ausgangsstoff vorliegt, ist es wichtig, wie schnell der reagierende Stoff auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht werden kann.

4.3.2 Reaktionen in Fließsystemen

Man unterscheidet zwischen echten Flußreaktoren und solchen, die nach dem 'stopped flow'-Verfahren arbeiten.

Der ungerührte Reaktor:

Die Flußgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches sei $u = V/t$, also gleich dem Gasvolumen, das pro Zeiteinheit durch den Querschnitt des Röhrenreaktors fließt. In die Flußdichte J_k geht außerdem die Konzentration c_k des Ausgangsstoffes und der Rohrquerschnitt F ein.

$$J_k = \frac{uc_k}{F}$$

Für die Reaktionsrate der zu untersuchenden Reaktion gilt je nach Ordnung:

$$R^I = -k^I c_k, \quad \text{bzw.} \quad R^{II} = -k^{II} c_k^2$$

Für die Massenbilanz ergibt sich damit:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\frac{\partial J_k}{\partial z} + R$$

Stellt sich im Reaktor ein stationärer Zustand ein, so heißt dies, daß sich von da an die Konzentrationen der Reaktionspartner zeitlich nicht mehr ändern, d.h. also, daß: $\partial c_k / \partial t = 0$. Somit gilt für eine Reaktion 1.Ordnung:

$$-\frac{d\left(\frac{uc_k}{F}\right)}{dz} - k^I c_k = 0$$

Nach Variablentrennung erhält man:

$$\frac{dc_k}{c_k} = -\frac{k^I F}{u} dz$$

Beträgt die Konzentration am Anfang der Reaktionszone c_k' und am Ende c_k'' , so erhält man durch Integration:

$$\int_{c_k'}^{c_k''} d \ln c_k = -\frac{k^I F}{u} \int_{z'}^{z''} dz \quad \Longrightarrow \quad \ln \frac{c_k''}{c_k'} = -\frac{k^I}{u} F \Delta z = -\frac{k^I V}{u}$$

Definiert man die mittlere Verweilzeit einer Molekel im Reaktionsrohr als Kontaktzeit $\tau = \frac{V}{u}$, so erhält die integrierte Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion 1.Ordnung im ungerührten Reaktor die folgende Form:

$$c_k'' = c_k' \exp(-k^I \tau).$$

Durchflußreaktoren können z.B. zur Bestimmung von Explosionsgrenzen bei Kettenreaktionen eingesetzt werden.

Eine Besonderheit stellen die *Zirkulations-Durchflußreaktoren* dar, bei denen das Reaktionsgemisch wiederholt durch den Reaktor geleitet wird. **Rührkesselreaktor:**

Der Zustrom der Komponente k am Eingang des Rührkessels sei $(dn_k/dt)' = uc_k'$, der Abfluß der gleichen Komponente am Ausgang $(dn_k/dt)'' = uc_k''$. Bei guter Durchmischung sind die Konzentrationen im Reaktor ortsunabhängig. Die Änderung der Stoffmenge der Komponente k im Reaktor ist dann also

gegeben durch $-V \frac{dc_k}{dt}$. Der stationäre Zustand des Reaktors ist erreicht, wenn sich die Konzentrationen auch zeitlich nicht mehr ändern. Es gilt dann:

$$\frac{dn_k}{dt} = \left(\frac{dn_k}{dt} \right)' + V \frac{dc_k}{dt} - \left(\frac{dn_k}{dt} \right)'' = 0$$

Für die Reaktionsrate der Komponente k im gerührten Reaktor erhält man danach:

$$R = \frac{dc_k}{dt} = \frac{1}{V} \left(\left(\frac{dn_k}{dt} \right)'' - \left(\frac{dn_k}{dt} \right)' \right) = \frac{u}{V} (c_k'' - c_k')$$

Der Rührkesselreaktor läßt sich vorteilhaft für die Untersuchung relativ kurzlebiger Zwischenprodukte einsetzen.

Beispiel: Bei der Reaktion zwischen Fe^{+++} und $Na_2S_2O_3$ läßt sich ein violettes Zwischenprodukt FeS_2O_3 im Reaktor durch Absorptions-Spektroskopie untersuchen.

Stopped-flow-Methode:

Bei der Methode des *stopped flow* werden die beiden Flüsse der Ausgangskomponenten möglichst turbulent gemischt, so daß in Bruchteilen einer Sekunde die Mischung vollzogen ist. Die Mischkammer wird dann durch Schieber von Zu- und Abfluß abgetrennt und der anschließende Ablauf der Reaktion meist durch geeignete Fenster mittels kinetischer Spektroskopie messend verfolgt.

Bei Mischzeiten von weniger als 0.01s lassen sich so Reaktionen mit einer Halbwertszeit von $\tau_{\frac{1}{2}} \geq 0.1s$ untersuchen.

Beispiel: $2NO_2 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2$

Bei dieser Reaktion werden zwei Gasströme aus $(NO_2 + O_2)$ und $(O_3 + O_2)$ durch tangenciales Einströmen in eine kugelförmige Kammer gemischt. Der Zerfall des braunen NO_2 wird dann absorptions-spektroskopisch mit einer mit 100Hz gechoppten Lichtquelle verfolgt. Der gemessene Intensitätsabfall kann auf einem Oszillographen verfolgt werden.

4.3.3 Zerstörungsfreie Analysenmethoden

1. Kinetische Spektroskopie

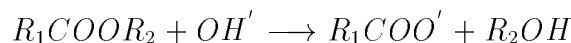
Nahezu alle spektroskopische Verfahren eignen sich zur Verfolgung des Reaktionsfortschrittes:

- UV, VIS, IR
Beispiele für VIS: Reaktionen mit NO_2 oder I_2
- NMR, ESR
Beispiele für ESR: Reaktionen, an denen freie Atome oder Moleküle mit ungepaarten Elektronen beteiligt sind, wie:
 $O + NO_2 \longrightarrow NO + O_2$
 $N + NO \longrightarrow N_2 + O$
 $2H + H_2 \longrightarrow 2H_2$
 Beispiele für NMR siehe: A.Schlüter und A.Weiss, Ber.Bunsenges. 85 (1981) 306, 'NMR as Indicator in Oscillating Chemical Reactions'.
- MS
Beispiel: Massenspektroskopische Untersuchungen von Reaktionen zwischen Molekülen und Ionen.

2. **Polarimetrie** Dieses Verfahren ist anwendbar, wenn sich während der Reaktion die Konzentration eines optisch aktiven Stoffes verändert, wie z.B. bei der schon früher erwähnten sauer katalysierten Zuckerinversion.

3. **Messung der elektrischen Leitfähigkeit**

Geeignet für Reaktionen in wässriger Lösung, bei denen OH' oder H_3O' -Ionen entstehen oder verschwinden, weil diese Ionen eine viel höhere Beweglichkeit als andere Ionen zeigen.
Beispiele: alkalische Esterverseifungen



oder Reaktionen mit schwachen Säuren oder Basen.

4. **Messung der thermischen Leitfähigkeit**

Geignet für Gasreaktionen, die mit einer Veränderung der Teilchenzahl verknüpft sind.
Beispiel: $N_2O_4 \longrightarrow 2NO_2$

5. **Kalorimetrische Messungen**

Geignet zur Verfolgung von Atomrekombinationen; als Detektoren eignen sich hier insbesondere Thermoelemente.

6. Refraktometrie

Dieses Verfahren läßt sich dann sinnvoll einsetzen, wenn im Verlauf der Reaktion eine Substanz entsteht oder verschwindet, deren Brechungsindex sich deutlich ändert.

7. Messung der Dielektrizitätskonstanten

4.4 Messung sehr schneller Reaktionen

4.4.1 Blitzlicht-Photolyse

Bei diesem Verfahren wird durch Zünden eines intensiven Blitzes eine Reaktion photochemisch ausgelöst. Im Licht eines zweiten Blitzes wird dann der Reaktionsablauf spektroskopisch verfolgt (Nobelpreis für Norrish und Porter).

Beispiele:

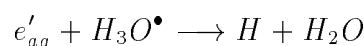
- (a) Photolytische Iodspaltung in Hexan-Lösung ($\tau_{\frac{1}{2}} = 10^{-9} s$)
- (b) Untersuchung der Zwischenprodukte bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von $Pb(C_2H_5)_4$.
- (c) Zeitaufgelöste Ramanspektroskopie als analytische Methode in: Blaue Blätter, 10 (1980) 718.

4.4.2 Pulsradiolyse

Hochbeschleunigte Elektronen aus einem Linearbeschleuniger ($E \approx 1 MeV$) werden gepulst ($\Delta t \approx 10 ps$) auf die Küvette mit der zu untersuchenden Substanz geschossen. Mit dieser Methode können Reaktionen untersucht werden, die im Nanosekunden-Bereich ablaufen.

Beispiele:

- (a) Untersuchung von Reaktionen mit solvatisierten Elektronen:



Die Halbwertszeit von solvatisierten Elektronen in neutralem Wasser beträgt $\tau_{e'_{aq}} \approx 10^{-4} s$.

- (b) 'Pulse Radiolysis Investigation of Diene Radical Cations', R. Mehnert und O. Brede, Ber. Bunsenges. 86 (1982) 1123. Diese Untersuchung wurde in reinem, flüssigem Butylchlorid durchgeführt. Die Pulsradiolyse erzeugt Radikalkationen des Butylchlorids ($BuCl^+$), die dann mit zugegebenen Dienen

reagieren. Für die kinetische Spektroskopie wird in diesem Falle eine gepulste Xenonlampe verwendet.

4.4.3 Chemische Relaxation

Befindet sich ein Mechanismus reversibler Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht, so sind Hin- und Rückgeschwindigkeit gleich groß. Ändert man einen oder mehrere intensive Parameter wie Temperatur, Druck oder elektrische Feldstärke, so kann dadurch die Gleichgewichtskonstante verändert werden, was zur Verschiebung der Lage des thermodynamischen Gleichgewichts führt. Die Reaktion wird dann so lange bevorzugt in einer Richtung ablaufen, bis die neue Gleichgewichtslage erreicht ist. Diesen Prozeß bezeichnet man als *chemische Relaxation*.

Eine Änderung des Druckes bewirkt nur dann eine Verschiebung des Gleichgewichts, wenn das Reaktionsvolumen $\Delta_R V$ nicht null ist.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_R V}{RT}$$

Die Gleichgewichtsverschiebung bei Temperaturänderung ist um so größer je größer die Wärmetönung der Reaktion ist:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_R H}{RT^2}$$

Bei exothermen Reaktionen bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Ausgangsstoffe, bei endothermen Reaktionen auf die Seite der Reaktionsprodukte.

Da sich, insbesondere bei Elektrolyt-Reaktionen, das neue Gleichgewicht sehr rasch einstellt, muß die Störung des Gleichgewichts noch deutlich schneller erreicht werden, wenn man den Prozeß der Gleichgewichtseinstellung messend verfolgen will.

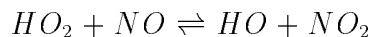
Einen Temperatursprung kann man auf mehreren Wegen erreichen:

- Bei Elektrolytlösungen führt die Entladung eines starken Kondensators zu einem Stromstoß, der über die Freiheitsgrade der Translation die Temperatur des Reaktionssystem sprunghaft erhöht. Bei einem Kondensator mit einer Kapazität von $C = 2\mu F$ und einer Spannung von $U = 10^4 V$ würde dem System bei der Entladung des Kondensators eine Energie von $W = \frac{1}{2}CU^2 = 100J$ zugeführt.

- Durch Bestrahlung mit einem gepulsten IR-Laser läßt sich über die Schwingungsanregung ebenfalls ein Temperatursprung erreichen.
- Die Anregung von Rotationsfreiheitsgraden über Mikrowellenpulse führt über eine rasche Gleichverteilung der Energie ebenfalls zu einem Temperatursprung.

Einen Drucksprung erreicht man durch Stoßwellen. Hierbei läßt man ein unter erhöhtem Druck befindliches Treibgas sich - nach dem Bersten einer Trennmembran - in den auf niedrigem Druck befindlichen Teil des sog. Stoßrohres ausbreiten. Bei dieser Ausbreitung formiert sich eine Stoßfront, die mit Schallgeschwindigkeit fortschreitet. Aufgrund der raschen Ausbreitung wird das im Stoßrohr befindliche, zu untersuchende Reaktionsgemisch adiabatisch komprimiert, wodurch zusätzlich auch noch ein Temperatursprung erzeugt wird. Die Ausbildung der Stoßfront ist über die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit ($v_{Schall} \propto \sqrt{T}$) ursächlich mit der Temperaturerhöhung verknüpft.

Beispiel: In einer Mischung aus Ar , HNO_3 und NO_2 wird die Einstellung des Gleichgewichts:



untersucht (Ber.Bunsenges. 79 (1975) 465).

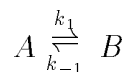
Wenn durch eine sprunghafte Störung einer intensiven Größe nur eine geringe Verschiebung der Gleichgewichtslage verursacht wurde, so wird die anfangs erzeugte Störung Δx normalerweise nach einem Zeitgesetz 1.Ordnung abklingen:

$$\Delta x = \Delta x_0 \exp(-kt) = \Delta x_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (34)$$

τ ist hier die sog. Relaxationszeit.

Beispiele:

(a) Isomerisierungsreaktionen



Die Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

Da bei monomolekularen Reaktionen die Summe der Konzentrationen von A und B während der gesamten Reaktion konstant bleibt, gilt: $[A] + [B] = a$. Setzt man ferner $[B] = x$, so folgt:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x$$

Ist x_g die Konzentration von B im neuen Gleichgewicht, so erhält man durch Einführung der Störung $\Delta x = x - x_g$ in die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = k_1(a - \Delta x - x_g) - k_{-1}(\Delta x + x_g)$$

Wenn das Gleichgewicht eingestellt ist, muß aber gelten, daß

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x_g) - k_{-1}x_g = 0.$$

Berücksichtigt man diese Gleichgewichtsbedingung, so folgt für die Änderung der Störung:

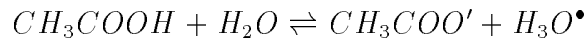
$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -(k_1 + k_{-1})\Delta x \quad \Longrightarrow \quad \Delta x = \Delta x_0 \exp[-(k_1 + k_{-1})t]$$

Vergleicht man dies mit der allgemeinen Störungsgleichung (34), so sieht man, daß hier

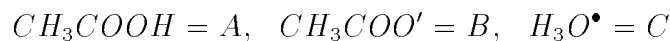
$$\tau = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})}$$

gilt. Aus der Relaxationszeit und der Gleichgewichtskonstanten lassen sich hier also die Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion getrennt bestimmen (siehe Mechanismus reversibler Reaktionen).

(b) Dissoziation schwacher Säuren



Bei verdünnter wässriger Lösung gilt $[H_2O] \approx const.$, so daß die Reaktion 2.Ordnung in eine Reaktion von pseudo 1.Ordnung übergeht. Mit den Abkürzungen



folgt dann

$$A \stackrel{k_1}{\rightleftharpoons} B + C$$

Setzt man nun $[B] = [C] = x$ und berücksichtigt, daß $[A] + [B] = a$, so lautet die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2x^2$$

Für die zeitliche Änderung der Störung $\Delta x = x - x_g$ ergibt sich:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = k_1(a - x_g - \Delta x) - k_2(x_g^2 + 2x_g\Delta x + \Delta x^2) \quad (35)$$

Vernachlässigt man das Glied mit Δx^2 und berücksichtigt die Gleichgewichtsbedingung:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_g = k_1(a - x_g) - k_2x_g^2 = 0,$$

so vereinfacht sich die Beziehung (35) zu

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -(k_1 + 2k_2x_g)\Delta x$$

Nach Integration dieser Differentialgleichung und Vergleich mit Gl. (34) erhält man für die Relaxationszeit

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 2k_2x_g}$$

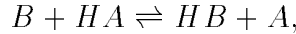
Aus der Relaxationszeit τ , der Gleichgewichtskonstanten $K = k_1/k_2$ und dem p_H -Wert, der der Gleichgewichtskonzentration an H_3O^\bullet entspricht, kann man somit die beiden individuellen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 bestimmen.

(c) Biochemische Reaktionen

Umwandlungen zwischen Enzymen, die in mehreren Stufen erfolgen, wurden von M.Eigen mit der von ihm entdeckten Methode der chemischen Relaxation untersucht (Nobelvortrag: Angew.Chem. 80 (1968) 892).

4.4.4 Spektrallinienverbreiterung bei NMR-Messungen

Protonen, die sich in unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden, führen auf Grund unterschiedlicher lokaler Feldstärke zu einer unterschiedlichen Frequenz der entsprechenden Resonanzsignale. In einem Gleichgewichtssystem wie z.B.:



in dem zwei unterschiedliche, protonierte Verbindungen vorliegen, sind daher für HA und HB zwei unterschiedliche Resonanzlinien zu erwarten. Führt man z.B. durch Temperaturerhöhung eine Beschleunigung des Protonenaustausches zwischen den beiden Verbindungen herbei, so führt dies dazu, daß sich die Protonen nur noch kurzzeitig in ein und derselben Umgebung aufhalten. Zwischen der Lebensdauer eines Zustandes und der Linienbreite des Signals, das durch diese Zustandsänderung bewirkt wird, besteht aufgrund der Heisenberg'schen Unschärferelation

$$\Delta x \Delta p \geq h$$

eine direkte Beziehung. Die Unschärfen von Ort und Impuls lassen sich durch die von Energie und Lebensdauer ersetzen:

$$v = \frac{p}{m} \approx \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad \implies \quad \Delta x \approx \frac{p}{m} \Delta t$$
$$E = \frac{p^2}{2m} \quad \implies \quad \frac{\Delta E}{\Delta p} \approx \frac{p}{m} \quad \implies \quad \Delta p \approx \frac{m}{p} \Delta E$$

Substituiert man Δx und Δp auf diese Weise, so erhält die Unschärferelation folgende Gestalt:

$$\Delta x \Delta p = \frac{p}{m} \Delta t \Delta E \frac{m}{p} = \Delta t \Delta E \geq h$$

Da die Energieunschärfe einer Spektrallinie über die Beziehung $\Delta E = h \Delta \nu$ mit der Frequenzunschärfe der Linie verknüpft ist, erhält man eine Beziehung zwischen der Lebensdauer Δt eines Zustandes und der Frequenzunschärfe $\Delta \nu$ der zugehörigen Spektrallinie.

$$\frac{1}{\Delta \nu} = \frac{h}{\Delta E} \approx \Delta t = \tau$$

Wenn also die NMR-Resonanzlinien der beiden Zustände bei tiefen Temperaturen die natürliche Linienbreite aufweisen, so führt die mit steigender Temperatur hervorgerufene Abnahme der Lebensdauer der individuellen Zustände zu einer Erhöhung der Frequenzunschärfe, d.h. zu einer Verbreiterung der Linien. Dies kann soweit gehen, daß sich die anfangs getrennten Linien überlagern und zu einer einzigen breiten Linie verschmelzen. Wenn der Austausch genügend rasch wird, kann sich die Linie wieder verschmälern, weil die beiden Protonen dann nur noch ein mittleres konstantes Feld wahrnehmen. Die aus den Linienbreiten abgeschätzte Lebensdauer des jeweiligen Zustandes liefert ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der sich bei der jeweiligen Temperatur das Austauschgleichgewicht einstellt.

Beispiel: Isomerisation von Monoprotio-deutero-Cyclohexan in Methanol. Bei dieser Isomerisation ändert sich die chemische Umgebung des Protons weil das Cyclohexan-Gerüst von der Wannen- in die Sesselform umspringt und umgekehrt. Für die Geschwindigkeitskonstante erhält man aus NMR-Messungen:

$$k = 5 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{45kJ}{RT}\right) s^{-1}$$

æ

5 Stoßtheorie bimolekularer Prozesse

5.1 Methode der gekreuzten Molekularstrahlen

Bimolekulare Streuprozesse lassen sich experimentell verfolgen, wenn man zwei Molekularstrahlen der beiden Teilchensorten, die miteinander reagieren sollen, so ausrichtet, daß sie sich unter einem vorgegebenen Winkel kreuzen. Die kinetische Energie der gestreuten Teilchen kann durch Geschwindigkeitsselektoren ermittelt werden. Die einer bestimmten Masse zugeordnete Intensität kann durch masseselektive Detektoren wie z.B. Quadrupol-Massenspektrometer ermittelt werden. Diese Messungen werden i.a. in Abhängigkeit von der Streurichtung durchgeführt.

Klassifizierung der Streuprozesse

- Elastische Streuprozesse: Prozesse ohne Änderung der Schwingungsanregung ($\Delta v = 0$), ohne Änderung der Rotationsanregung ($\Delta J = 0$) und ohne Änderung der Bindungsenergie ($\Delta E = 0$). Bei diesen Streuprozessen finden nur Änderungen der Translation statt, d.h. der kinetischen Energie w der Teilchen und der Richtung φ der Teilchenbahnen.
- Inelastische Streuung: $\Delta v \neq 0, \Delta J \neq 0, \Delta E = 0$. Hier finden Änderungen der Quantenzustände für Schwingung und Rotation statt. Auch Prozesse mit elektronischer Anregungen zählt man zu den inelastischen Prozessen, solange dabei keine Bindungen gelöst werden.
- Reaktive Streuung: $\Delta E \neq 0$. Bei reaktiven Streuprozessen werden Bindungen gelöst und eventuell neu gebildet.

Definition des Streuquerschnitts

Der Streuquerschnitt Q ist eine kreisförmige Fläche, deren Radius angibt, wie groß bei einem bimolekularen Stoß der Abstand $r_{AB} = r_A + r_B$ zwischen den Zentren der beiden kugelförmig gedachten, stoßenden Teilchen A und B maximal sein darf, damit der gewünschte Stoßprozeß eintritt. Wäre der eine Stoßpartner punktförmig, so müßte dem anderen der Stoßradius r_{AB} entsprechen. Der Stoßquerschnitt ist eine Größe, die sowohl von der chemischen Natur der stoßenden Teilchen als auch von der physikalischen Natur des betrachteten Stoßprozesses abhängt.

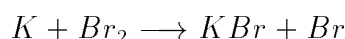
Der *reaktive Stoßquerschnitt* für ein individuelles Stoßpaar hängt sowohl von den Quantenzuständen der Ausgangsstoffe als auch von denen der Reaktionsprodukte ab. Kann man jedoch voraussetzen, daß zwischen den Teilchen des Reaktionsgemisches bezüglich der Anregungszustände für Rotation und Schwingung thermisches Gleichgewicht vorliegt, also die Boltzmann-Verteilungen $f_J(T)$ und $f_v(T)$ eingestellt sind, so läßt sich diese Abhängigkeit des Streuquerschnitts nach Integration über alle Quantenzahlen der Rotation J und der Schwingung v durch eine eindeutige Funktion der Temperatur ausdrücken. Außerdem hängt der Stoßquerschnitt noch von der *relativen kinetischen Energie* ε zwischen den Teilchen des *Stoßpaares* ab.

$$Q(\varepsilon, T) = \sum_{v=0}^{\infty} \sum_{J=0}^{\infty} f_v(T) f_J(T) Q(\varepsilon, v, J) \quad (36)$$

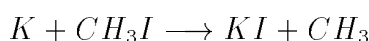
Bei dieser Formulierung wurde vorausgesetzt, daß die Molekularstrahlen eine Boltzmann-Verteilung aufweisen, daß beim Stoß über alle Molekülorientierungen und alle Schwingungsphasen gemittelt wird, und daß alle Elektronenbewegungen sehr schnell im Vergleich zu den Bewegungen der Atomrümpfe erfolgen.

Der so definierte reaktive Streuquerschnitt $Q(\varepsilon, T)$ ist nur noch eine Funktion der relativen kinetischen Energie und der Temperatur.

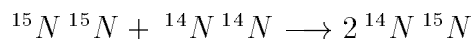
Modellreaktionen:



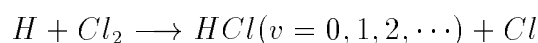
Bei diesem Beispiel handelt es sich um eine sog. *Abstreifreaktion*. D.h., daß die Wirksamkeit des Stoßes, bezogen auf Schwerpunktkoordinaten, bei kleinen Streuwinkeln am größten ist.



Dies ist ein Beispiel für eine sog. *Rückstoßreaktion*. Die Wirksamkeit des Stoßes ist hier bei großen Streuwinkeln am höchsten.



Es gibt Hinweise darauf, daß der Streuquerschnitt $Q(\varepsilon, v, J)$ für diese Austauschreaktion stark von der Schwingungsanregung abhängt. Der Streuquerschnitt ist hier groß für $v > 14$ und klein für $v < 14$.



Der Streuquerschnitt ist hier stark von der Schwingungsanregung des entstehenden HCl abhängig. Für $v = 0$ ist $Q = 0$, und bei $v = 3$ weist Q ein Maximum auf. Für höhere Anregungszustände fällt der Streuquerschnitt dann wieder steil ab (siehe H.Homann, Reaktionskinetik, Steinkopff 1975, S.68).

5.2 Das einfache Stoßmodell

Das Modell verwendet ein Rohr des Querschnitts F . Innerhalb dieses Rohres befinden sich in einer Scheibe der Dicke l fest angeordnete Teilchen der Sorte B mit einer Dichte N_B . Durch das Rohr bewegen sich von einer Seite Teilchen der Sorte A mit konstanter Geschwindigkeit v auf die Scheibe zu. Die Dichte dieser Teilchen sei N_A . Die bewegten Teilchen mit dem Radius r_A lassen sich als punktförmig behandeln, wenn man den ruhenden Teilchen mit dem Radius r_B einen sog *Streuquerschnitt* Q_{AB} so zuweist, daß die Stoßwahrscheinlichkeit dadurch nicht verändert wird. Dies verlangt daß:

$$Q_{AB} = (r_A + r_B)^2 \pi = \sigma_{AB}^2 \pi$$

Die Teilchendichte N_B im Target soll so niedrig sein, daß sich die B-Teilchen mit ihren Streuquerschnitten nicht gegenseitig verdecken. Für die gesamte Streufläche, die alle B-Teilchen zusammen darstellen, erhält man dann:

$$F_{Streu} = N_B l F Q_{AB}$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein durch die Schicht fliegendes A- Teilchen einen Stoßprozeß mit einem B-Teilchen bewirkt, ist gleich dem streuwirksamen Bruchteil p_Q des gesamten Querschnitts:

$$p_Q = F_{Streu} / F = N_B l Q_{AB}$$

Die Anzahl der Teilchen, die innerhalb der Zeit t die B-Teilchenschicht erreichen, ist gegeben durch:

$$N_Q = N_A v F t$$

Die Anzahl der in der Schicht mit dem Volumen $V = lF$ innerhalb der Zeit t stattfindenden Stoßprozesse folgt daraus zu:

$$Z^* = p_Q N_Q = N_B l Q_{AB} N_A v F t = N_A N_B Q_{AB} v t V$$

Die *Stoßzahl*, d.h. die Anzahl der in der bestrahlten Schicht pro Zeit- und Volumen-Einheit stattfindenden Stoßprozesse, ergibt sich daraus zu:

$$Z = \frac{Z^*}{Vt} = N_A N_B Q_{AB} v$$

5.3 Das Stoßmodell im Gasraum

Im Gasraum liegen beide Stoßpartner mit einer *Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung* vor. Anstelle der konstanten Dichte der Teilchensorte i ist nun jeweils die Dichte der Teilchen anzugeben, deren Geschwindigkeit in einem Geschwindigkeitsintervall $du_i dv_i dw_i$ liegt.

$$N_A \rightarrow dN_A = N_A f_A(u_A v_A w_A) du_A dv_A dw_A$$

$$N_B \rightarrow dN_B = N_B f_B(u_B v_B w_B) du_B dv_B dw_B$$

Für die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchensorte i gilt hier:

$$f_i = a_i^3 \exp\left(-\frac{m_i c_i^2}{2kT}\right); \quad c_i^2 = u_i^2 + v_i^2 + w_i^2; \quad a_i = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi kT}}$$

An die Stelle der konstanten Geschwindigkeit hat nun der Betrag der *Relativgeschwindigkeit* zwischen den jeweils stoßenden Teilchen zu treten:

$$v \rightarrow c_{AB} = |\vec{v}_A - \vec{v}_B|$$

Mit diesen Substitutionen erhält man für die Stoßzahl im Gasraum:

$$Z_{AB} = N_A N_B Q_{AB} v \rightarrow dZ_{AB} = dN_A dN_B Q_{AB} c_{AB}$$

Definitionen:

Als *Stoßpaar* bezeichnet man zwei Teilchen, die, bevor irgendein anderer Prozeß erfolgen kann, einen Stoß miteinander ausführen.

Als *Schwerpunkt des Stoßpaares* bezeichnet man den auf der Verbindungsachse zwischen den beiden Teilchen liegenden Punkt, der sich so bewegt, als ob in ihm die gesamte Masse des Stoßpaares vereinigt sei. Sind r_A und r_B die Abstände der Teilchen A und B vom Schwerpunkt so gilt:

$$m_A |r_A| = m_B |r_B|$$

Um die Stoßzahl zu berechnen, muß über die Geschwindigkeitskomponenten beider Teilchensorten integriert werden. Das Problem kann jedoch vereinfacht werden, wenn man die Komponenten der individuellen Geschwindigkeiten der beiden Teilchensorten durch die Komponenten der *Schwerpunktsgeschwindigkeit* und der *Relativgeschwindigkeit* substituiert. Da der Effekt des Stoßes von der Schwerpunktsgeschwindigkeit unabhängig ist, kann über deren Komponenten integriert werden. Von der Relativgeschwindigkeit ist für den Stoß nur ihr Betrag c_{AB} von Interesse, so daß man nach Transformation in Kugelkoordinaten über 'Längen'- und 'Breitengrade' integrieren kann, so daß letztlich nur c_{AB} als Variable übrigbleibt. Diesen Betrag der Relativgeschwindigkeit kann man in einen Energieterm von der Form einer kinetischen Energie überführen, den man als *relative kinetische Energie* bezeichnet. Man formuliert dazu zunächst den Impulserhaltungssatz für den Stoßprozeß:

$$\vec{v}_A m_A + \vec{v}_B m_B = \vec{v}_S (m_A + m_B) = \vec{v}_S M$$

Mit v_S bezeichnet man die Geschwindigkeit des Massenschwerpunktes des Stoßpaares, mit $M = m_A + m_B$ die Gesamtmasse des Stoßpaares.

$$v_S^2 = \frac{(v_A m_A + v_B m_B)^2}{M^2}$$

Die Gesamtenergie des Stoßpaares läßt sich entweder aufteilen in die kinetischen Energien der beiden Teilchen oder in die kinetische Energie des Massenschwerpunktes und in die kinetische Energie der Relativbewegung der beiden Teilchen zueinander. Letztere bezeichnet man als *relative kinetische Energie* $E_{rel}^{kin} = \varepsilon$.

$$\frac{\vec{v}_A^2 m_A}{2} + \frac{\vec{v}_B^2 m_B}{2} = \frac{\vec{v}_S^2 M}{2} + \varepsilon$$

Eliminieren der Schwerpunktsgeschwindigkeit und Auflösen der beiden Gleichungen nach ε liefert:

$$\begin{aligned} 2\varepsilon &= \vec{v}_A^2 m_A + \vec{v}_B^2 m_B - \frac{(\vec{v}_A m_A + \vec{v}_B m_B)^2}{M} \\ &= \vec{v}_A^2 m_A \left(1 - \frac{m_A}{M}\right) - 2 \left(\frac{\vec{v}_A \vec{v}_B m_A m_B}{M}\right) + \vec{v}_B^2 m_B \left(1 - \frac{m_B}{M}\right) \\ \varepsilon &= \frac{m_A m_B}{2M} (\vec{v}_A^2 - 2\vec{v}_A \vec{v}_B + \vec{v}_B^2) \end{aligned}$$

Führt man die sog *reduzierte Masse* des Stoßpaares ein

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B},$$

so erhält man:

$$\varepsilon = \frac{\mu}{2} (\vec{v}_A - \vec{v}_B)^2 = \frac{\mu}{2} c_{AB}^2$$

Die relative kinetische Energie ε ist die Bewegungsenergie, die man dem einen Teilchen zuordnen muß, wenn das andere Teilchen als ruhend betrachtet wird, und wenn die Wirkung des Stoßes dieselbe bleiben soll. D.h. die Einführung der reduzierten Größen transformiert das Problem des Stoßpaares auf ein Einteilchenproblem.

Nach all diesen Transformationen läßt sich die Stoßzahl als eindeutige Funktion der relativen kinetischen Energie ε des Stoßpaares ausdrücken.

$$Z_{AB}(T) = N_A N_B a^* \int_0^\infty \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) Q(\varepsilon, T) d\varepsilon$$

Hierbei gilt

$$a^* = \sqrt{\frac{8}{\pi \mu (kT)^3}}$$

5.3.1 Spezielle Stoßquerschnitte

1.) Der Stoßquerschnitt harter Kugeln

A und B seien harte Kugeln mit den Radien r_A und r_B . Jeder Prozeß bei dem sich eine A -Kugel und eine B -Kugel berühren werde als Stoß gezählt. Dann erhält man für den Stoßquerschnitt, wie beim einfachen Stoßmodell schon erläutert, den Ausdruck:

$$Q_{AB}^{HK} = (r_A + r_B)^2 \pi = \sigma_{AB}^2 \pi$$

Für die Stoßzahl folgt damit:

$$Z_{AB}(T) = N_A N_B a^* \pi \sigma_{AB}^2 \underbrace{\int_0^\infty \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon}_{(kT)^2}$$

Die Lösung des uneigentlichen Integrals führt auf den Ausdruck:

$$Z_{AB}(T) = N_A N_B \frac{\sqrt{8\pi} \sigma_{AB}^2}{\sqrt{\pi \mu} (kT)^3} (kT)^2 = N_A N_B \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}} \sigma_{AB}^2 \pi$$

Führt man als neue Größe den *Mittelwert des Betrags der Relativgeschwindigkeit*

$$\langle c_{AB} \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}}$$

ein, so kann man die Stoßzahl für Stöße zwischen harten Kugeln folgendermaßen formulieren:

$$Z_{AB}(T) = N_A N_B \langle c_{AB} \rangle Q_{AB}^{HK}.$$

2.) Der Stoßquerschnitt für reaktive Stöße

Dieser Stoßquerschnitt Q_{AB}^R erfaßt Stöße, bei denen chemische Bindungen gelöst oder geknüpft werden. Er soll daher nur solche Stöße erfassen, für die die *Komponente der relativen kinetischen Energie in Richtung der Kernverbindungsachse der beiden Stoßpartner* einen Mindestwert von ε_0 erreicht oder überschreitet. Der *Stoßradius* b_ε wird in diesem Fall eine Funktion der relativen kinetischen Energie ε . Für reaktive Stöße gelten folgende Bedingungen:

$$\begin{aligned} Q_{AB}^R(\varepsilon) &= \pi b_\varepsilon^2 & \text{für} & \quad \varepsilon^* \geq \varepsilon_0 \\ Q_{AB}^R(\varepsilon) &= 0 & \text{für} & \quad \varepsilon^* < \varepsilon_0 \end{aligned}$$

Berechnung des energieabhängigen Stoßradiuses b_ε :

Die Komponente w der Relativgeschwindigkeit \vec{v}_{AB} in Richtung der Kernverbindungsachse zwischen den Stoßpartnern A und B setzt sich zusammen aus den entsprechenden Komponenten w_A und w_B der beiden individuellen Geschwindigkeiten.

$$w = w_A + w_B$$

Ist φ der Winkel zwischen der Kernverbindungsachse und der Richtung der Relativgeschwindigkeit, so erhält man für den Betrag der Relativgeschwindigkeit in Richtung der Kernverbindungsachse:

$$|\vec{v}_{AB}| = c_{AB} = \left(\frac{w_A}{\cos \varphi} + \frac{w_B}{\cos \varphi} \right) = \frac{w}{\cos \varphi}$$

Der *scheinbare Stoßradius* b wird definiert als der Abstand der beiden Teilchenzentren in der Richtung senkrecht zur Relativgeschwindigkeit.

$$b = \sigma_{AB} \sin \varphi$$

Damit läßt sich die Geschwindigkeitskomponente w als Funktion dieses scheinbaren Stoßradius b ausdrücken.

$$w^2 = c_{AB}^2 \cos^2 \varphi = c_{AB}^2 (1 - \sin^2 \varphi) = c_{AB}^2 \left(1 - \frac{b^2}{\sigma_{AB}^2}\right)$$

Für die *relative kinetische Energie in Richtung der Kernverbindungsachse* ε^* erhält man dann:

$$\varepsilon^* = \frac{\mu w^2}{2} = \frac{\mu c_{AB}^2}{2} \left(1 - \frac{b^2}{\sigma_{AB}^2}\right) = \varepsilon \left(1 - \frac{b^2}{\sigma_{AB}^2}\right) \geq \varepsilon_0$$

Soll ein Stoß reaktiv sein, so muß die relative kinetische Energie in Richtung der Kernverbindungsachse ε^* mindestens einen Schwellenwert ε_0 erreichen, d.h.:

$$\varepsilon^* \geq \varepsilon_0 \Rightarrow b^2 \leq \sigma_{AB}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)$$

Für den reaktiven Stoßquerschnitt bei vorgegebenem ε , bzw. für den maximalen Abstand b_ε , der noch zu einem reaktiven Stoß führt, folgt daraus:

$$Q_{AB}^R(\varepsilon) = \pi b_\varepsilon^2 = \pi \sigma_{AB}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)$$

Für ein gegebenes ε zählen daher alle Stöße, für die $b \leq b_\varepsilon$, zur Stoßzahl. Diese Stöße werden als *reaktive Stöße* bezeichnet. Für den Grenzfall sehr hoher relativer kinetischer Energie nähert sich der reaktive Stoßquerschnitt dem Stoßquerschnitt harter Kugeln an.

$$\varepsilon \gg \varepsilon_0 \Rightarrow Q_{AB}^R \simeq Q_{AB}^{HK} = \pi \sigma_{AB}^2$$

Der *reaktive Stoßquerschnitt* Q_{AB}^R ist eine Funktion der relativen kinetischen Energie ε . Falls $\varepsilon = \varepsilon_0$, d.h. für den Fall daß die Schwellenenergie gerade erreicht wird, schrumpft der reaktive Stoßquerschnitt auf einen Punkt zusammen; dann müßten die Teilchen genau zentral aufeinandertreffen, damit die Reaktion noch eintreten kann. Für hohe Werte der relativen kinetischen

Energie nähert sich der reaktive Stoßquerschnitt dem Stoßquerschnitt harter Kugeln.

Mit dem reaktiven Stoßquerschnitt erhält man für die Stoßzahl reaktiver Prozesse:

$$Z_{AB}^R = N_A N_B a^* \pi \int_{\varepsilon_0}^{\infty} b_{\varepsilon}^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \varepsilon d\varepsilon$$

Hierbei bedeutet:

$$a^* = \sqrt{\frac{8}{\pi \mu (kT)^3}}$$

Nach Einführung des energieabhängigen maximalen Stoßradius' erhält man:

$$Z_{AB}^R = N_A N_B a^* \pi \sigma_{AB}^2 \underbrace{\int_{\varepsilon_0}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_0) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon}_{(kT)^2 \exp(-\varepsilon_0/kT)}$$

Nach Ausführung der Integration ergibt sich:

$$\begin{aligned} Z_{AB}^R &= N_A N_B \frac{\sqrt{8\pi} \sigma_{AB}^2}{\sqrt{\pi \mu (kT)^3}} (kT)^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \\ &= N_A N_B \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}} \pi \sigma_{AB}^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \end{aligned}$$

Mit den Abkürzungen für den Mittelwert des Betrags der Relativgeschwindigkeit

$$\langle c_{AB} \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}}$$

und für den *wirksamen Stoßquerschnitt*

$$Q_{AB}^w(T) = \pi \sigma_{AB}^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$$

erhält man schließlich für die *Stoßzahl reaktiver Prozesse*:

$$Z_{AB}^R = N_A N_B \langle c_{AB} \rangle Q_{AB}^w(T)$$

Der wirksame Stoßquerschnitt ist temperaturabhängig und nähert sich formal bei hohen Temperaturen dem Stoßquerschnitt harter Kugeln an. Allerdings ist diese Grenze experimentell normalerweise nicht zu erreichen. Bis

zu einer Temperatur von $T = \varepsilon_0/(2k)$, bei der die Funktion $Q_{AB}^w(T)$ einen Wendepunkt aufweist, steigt der wirksame Stoßquerschnitt exponentiell an. Der Bereich bis zu dieser Temperatur ist der, in dem die meisten Reaktionen ablaufen.

5.3.2 Die Geschwindigkeitskonstante

Die Schwellenenergie ε_0 , die die relative kinetische Energie in Richtung der Kernverbindungsachse ε^* überschreiten muß, damit es zu einem reaktiven Stoß kommt, bezeichnet man in der Reaktionskinetik als die *Aktivierungsenergie* der betreffenden Reaktion. Handelt es sich um Stöße zwischen jeweils zwei Teilchen, so spricht man von *bimolekularen Elementarreaktionen*. Die zugehörige Stoßzahl, die angibt, wieviele reaktive Prozesse pro Zeit- und Volumeneinheit stattfinden, stellt die molekulare *Reaktionsgeschwindigkeit* oder *Reaktionsrate* dar.

$$Z_{AB}^R = R = -\frac{dN_A}{dt} = -\frac{dN_B}{dt}$$

D.h., daß bei jedem Stoß, für den $\varepsilon^* \geq \varepsilon_0$ ein A-Teilchen und ein B-Teilchen zu Reaktionsprodukten umgesetzt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist - analog zur Stoßzahl - proportional zum Produkt aus den Teilchendichten.

$$R = -\frac{dN_A}{dt} = k_r^N N_A N_B$$

Die Proportionalitätskonstante k_r^N ist die *molekulare Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Reaktionen*. Für sie ergibt sich aus dem Ausdruck für die Stoßzahl:

$$k_r^N = \langle c_{AB} \rangle Q_{AB}^w = \left[\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \pi \sigma_{AB}^2 \right] \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$$

Den Ausdruck in eckigen Klammern bezeichnet man als den *vorexponentiellen Faktor* k_{r0}^N . Die Geschwindigkeitskonstante läßt sich damit schreiben als:

$$k_r^N = k_{r0}^N \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) = k_{r0}^N \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

Üblicherweise werden Reaktionsgeschwindigkeiten auf molarer Basis angegeben, so daß mit $c_i = N_i/N_L$ folgt:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_r^N N_L c_A c_B = k_r c_A c_B$$

Um Verwechslungen zu vermeiden wurde hier die Avogadro-Konstante mit N_L bezeichnet. Handelt es sich bei den Stoßpartnern nicht um kugelförmige homogene Teilchen, sondern um strukturierte Moleküle, bei denen die räumliche Lage der Teilchen zueinander beim Stoß von Bedeutung ist, so muß noch ein sog. *sterischer Faktor* p eingeführt werden, der berücksichtigt, daß der Stoßradius $\sigma_{AB}^{reaktiv}$ hier sehr viel kleiner sein kann als der Stoßradius für harte Kugeln.

$$p = \frac{\sigma_{AB}^{reaktiv^2}}{\sigma_{AB}^{HK^2}}$$

Beispiele

Reaktion	p	E_A/kJ
$H + D_2 \longrightarrow HD + D$	0.088	39.3
$H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br$	0.19	15.3
$K + HBr \longrightarrow KBr + H$	1.2	0.0
$PH_3 + B_2H_6 \longrightarrow PH_3BH_3 + BH_3$	$7.4 \cdot 10^{-6}$	47.7

Da i.a. $p < 1$ kann die nach der Stoßtheorie berechnete Geschwindigkeitskonstante zumindest dazu dienen, um die maximale mögliche Reaktionsgeschwindigkeit abzuschätzen. In der Regel ist die tatsächlich Reaktionsgeschwindigkeit dann deutlich kleiner.

5.4 Die Aktivierungsenergie

Mit Hilfe der Geschwindigkeitsgleichung, die angibt, wie die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Ausgangsstoffe abhängt, läßt sich die Geschwindigkeitskonstante experimentell bestimmen. Um die Aktivierungsenergie einer Reaktion ermitteln zu können, muß die Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur bekannt sein. Durch logarithmieren des Ausdrucks für die Geschwindigkeitskonstante erhält man eine lineare Beziehung zwischen $\ln k_r$ und $1/T$.

$$k_r = k_{r0} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \Rightarrow \ln k_r = \ln k_{r0} - \left(\frac{E_0}{R}\right) \frac{1}{T}$$

mit

$$k_{r0} = k_{r0}^N N_L = N_L \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}}} \pi \sigma_{AB}^2 \sim \sqrt{T}$$

Da der vorexponentielle Faktor nur von \sqrt{T} abhängt, kann dessen Temperaturabhängigkeit gegenüber der des exponentiellen Gliedes in erster Näherung vernachlässigt werden.

Trägt man in einer grafischen Darstellung $\ln k_r$ gegen $1/T$ auf, so sollten die Meßpunkte auf einer Geraden liegen, aus deren Steigung $m = -E_0/R$ sich die Aktivierungsenergie ergibt, und deren Ordinatenabschnitt den vorexponentiellen Faktor liefert. k_{r0} ist der Wert, dem sich die Geschwindigkeitskonstante annähern würde, wenn man sehr hohe Reaktionstemperaturen wählen könnte ($T \rightarrow \infty$).

Diese exponentielle Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante, die sich für Elementarreaktionen aus der Stoßtheorie ergibt, wurde von Svante Arrhenius schon früher aufgrund experimentellen Beobachtungen gefordert. Sie ergibt sich auch für komplexere Reaktionen, die sich aus mehreren Elementarreaktionen zusammensetzen. In diesen Fällen entspricht die gemessene Aktivierungsenergie der Schwellenenergie ε_0 der *geschwindigkeitsbestimmenden Elementarreaktion*.

Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des vorexponentiellen Faktors

Mit $k_{r0} = B\sqrt{T}$ gilt:

$$k_r(T) = B\sqrt{T} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (37)$$

Aus der Formulierung nach Arrhenius

$$k_r(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

läßt sich die Aktivierungsenergie definieren durch:

$$\frac{d \ln k_r}{d \frac{1}{T}} = -\frac{E_A}{R} \quad \Longrightarrow \quad E_A = -R \left(\frac{d \ln k_r}{d \left(\frac{1}{T}\right)} \right)$$

Wendet man diese Definition auf die Geschwindigkeitskonstante in der Form von Gl. (37) an, so erhält man:

$$-\frac{E_A}{R} = \frac{d \ln k_r}{d \frac{1}{T}} = \frac{d \ln \sqrt{T}}{d \frac{1}{T}} - \frac{E_0}{R} = -\left(\frac{T}{2} + \frac{E_0}{R}\right)$$

Der Vergleich zeigt, daß die beiden unterschiedlich definierten Aktivierungsenergien folgendermaßen verknüpft sind:

$$E_A = E_0 + \frac{RT}{2}$$

In der Formulierung nach Arrhenius ist demnach die Aktivierungsenergie E_A noch von der Temperatur abhängig, so daß

$$k_r(T) = A \exp \left[-\frac{E_A(T)}{RT} \right] = A \exp \left[-\frac{\left(E_0 + \frac{RT}{2} \right)}{RT} \right]$$

$$k_r(T) = A \exp \left(-\frac{1}{2} \right) \exp \left(-\frac{E_0}{RT} \right) = \frac{A}{\sqrt{e}} \exp \left(-\frac{E_0}{RT} \right) = B\sqrt{T} \exp \left(-\frac{E_0}{RT} \right)$$

Somit gilt: $A = B\sqrt{eT}$.

Bei genauen Messungen der Temperaturabhängigkeit ist es daher besser $\ln(k_r/\sqrt{T})$ anstatt $\ln k_r$ gegen $1/T$ aufzutragen. Die Steigung der Geraden liefert dann $m = -E_0/R$, wobei E_0 nach der Stoßtheorie nicht mehr von der Temperatur abhängen sollte.

Im Falle komplizierter Reaktionsmechanismen können auch völlig andere Temperaturabhängigkeiten beobachtet werden.

Beispiele:

- (a) Explosionsartiger Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit in bestimmten Temperaturbereichen bei sog. *Kettenreaktionen*.
- (b) Abnahme der Geschwindigkeit trotz steigender Temperatur bei *Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht*.
- (c) Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Temperatur bei *enzymatischen oder katalytischen Reaktionen*.

6 Theorie des Übergangszustandes

6.1 Potentialflächen oder Energiehyperflächen

Eine Verbesserung gegenüber der einfachen Stoßtheorie wäre mit einer dynamischen Theorie zu erreichen, in der die Veränderung der potentiellen Energie des Stoßkomplexes während der Bewegung der Reaktionspartner verfolgt werden könnte.

Die Potentialfläche beschreibt die potentielle Energie des Stoßkomplexes als Funktion der Lagekoordinaten aller an der Reaktion beteiligten Atome. Für einen aus drei Atomen A, B, C bestehenden Stoßkomplex z.B.:

$$V_{pot} = V(x_A, x_B, x_C, y_A, y_B, y_C, z_A, z_B, z_C)$$

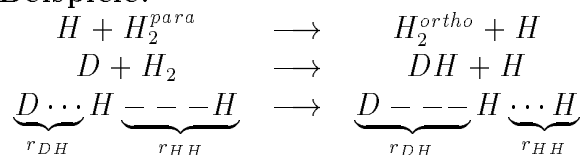
Da dies i.a. eine höher als dreidimensionale Fläche ist, spricht man auch von der Energiehyperfläche. Die Kräfte die auf die einzelnen Atome wirken, ergeben sich dann zu:

$$f_{A,x} = -\frac{\partial V}{\partial x_A}, \dots, f_{C,z} = -\frac{\partial V}{\partial z_C}$$

Zur vollständigen Beschreibung der Stoßdynamik eines aus N Atomen bestehenden Stoßkomplexes benötigt man jedoch nicht $3N$ sondern nur $3N - 3$ unabhängige Variable, da die drei Translationsfreiheitsgrade des Massenschwerpunktes des Stoßkomplexes für die Reaktion unerheblich sind, so daß man sie eliminieren kann. Wenn bei einem planaren Stoß die Stoßebene stationär ist, so können darüberhinaus auch die drei Variable eliminiert werden, die die Lage der Stoßebene beschreiben. Die potentielle Energie eines dreiatomigen Stoßkomplexes ist daher eine Funktion dreier Abstandskordinaten, z.B. r_{AB} , r_{BC} und r_{CA} , so daß $V = V(r_{AB}, r_{BC}, r_{CA})$.

Bei kollinearen Stößen läßt sich sogar noch eine weitere Koordinate eliminieren, so daß sich die Potentialfläche eines dreiatomigen, kollineareren Stoßkomplex durch eine dreidimensionale Fläche $V = V(r_{AB}, r_{BC})$ darstellen läßt.

Beispiele:



Für eine exakte Lösung müßte die Reaktion als quantenmechanischer Streuprozeß behandelt werden. Die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für die Bewegung des als Wellenpaket aufzufassenden Stoßkomplexes $A \cdots B \cdots C$ im Potential $V(r_{AB}, r_{BC})$ würde dann den Streuquerschnitt liefern.

Als eine erste Näherung des Streuproblems kann man die klassisch mechanische Lösung verwenden, in der bei gegebenen Anfangsbedingungen die Bewegung der Teilchen unter dem Einfluß der sich aus der Potentialfläche ergebenden Kräfte untersucht wird. Die Bahn eines Stoßkomplexes auf der Potentialfläche bezeichnet man als *Trajektorie*. Den Streuquerschnitt erhält man dann durch Mittelwertbildung über sehr viele solcher Trajektorien, bei denen die Anfangsbedingungen durch ein sog. *Monte Carlo Verfahren* ausgewählt wurden. Eine systematische Variation der Potentialfläche zeigt, welche Charakteristika der Potentialfläche für bestimmte Reaktionsabläufe verantwortlich sind. Für einfache Reaktionen lassen sich die Potentialflächen durch quantenmechanische Näherungsverfahren berechnen.

6.2 Grundlagen der statistischen Thermodynamik

6.2.1 Thermodynamische Zustandsfunktionen und Zustandssumme

Ein Ensemble von Systemen gleichen Volumens und gleicher Teilchenzahl, dessen Gesamtenergie aber nicht festgelegt ist, nennt man eine *kanonische Gesamtheit*. Die Wahrscheinlichkeit w_n , daß eines dieser Systeme bei der Temperatur T die Energie E_n annimmt, ist

$$w_n = A \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad (38)$$

Die thermodynamischen Größen sind die zeitlichen Mittelwerte eines solchen Ensembles. Die Innere Energie ist danach der Mittelwert der Energie:

$$U = \langle E_n \rangle = \sum_n w_n E_n$$

Die Entropie ergibt sich als Mittelwert über den Logarithmus der Wahrscheinlichkeiten selbst:

$$S = -k \langle \ln w_n \rangle = -k \sum_n w_n \ln w_n$$

Mit Gl.(38) ergibt sich dann für die Entropie:

$$\begin{aligned}
 S &= -k \sum_n A \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \ln\left(A \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)\right) \\
 S &= -k \sum_n A \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \left[\ln A - \left(\frac{E_n}{kT}\right)\right] \\
 S &= -k \ln A \sum_n A \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) + \frac{k}{kT} \sum_n E_n A \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \\
 S &= -k \ln A + \frac{\langle E_n \rangle}{T} = -k \ln A + \frac{U}{T}
 \end{aligned} \tag{39}$$

Führt man mit $U - TS \stackrel{def}{=} F$ die Freie Energie F ein, so gilt:

$$k \ln A = \frac{U - TS}{T} = \frac{F}{T} \tag{40}$$

Somit gilt

$$A = \exp\left(\frac{F}{kT}\right)$$

so daß sich für die Wahrscheinlichkeit (Gl.38) ergibt:

$$w_n = \exp\left(\frac{F - E_n}{kT}\right)$$

Mit der *Normierungsbedingung* $\sum_n w_n = 1$ erhält man:

$$\exp\left(\frac{F}{kT}\right) \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) = A \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) = 1$$

Somit gilt

$$\ln A = -\ln \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right). \tag{41}$$

Definiert man die *kanonische Zustandssumme*, die auch als Zustandssumme des Systems bezeichnet wird, durch

$$Z \stackrel{def}{=} \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

so läßt sich mit Gl.(41) die Freie Energie aus Gl.(40) als Funktion dieser Zustandssumme beschreiben.

$$F = kT \ln A = -kT \ln \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) = -kT \ln Z \quad (42)$$

Für die Entropie aus Gl.(39) erhält man als Funktion der Zustandssumme:

$$S = k \ln Z + \frac{U}{T}$$

Beschränkt man sich auf ideale Gase, bei denen $PV^m = RT$, so ergibt sich für die molare Freie Enthalpie G^m :

$$G^m = F^m + PV^m = F^m + RT = -kT \ln Z^m + RT$$

Die kanonische Zustandssumme Z^m bezieht sich auf Systeme aus N_A Teilchen wobei $N_A =$ Avogadro-Zahl. Die Zustandssumme eines einzelnen Teilchens, das die Energiewerte ε_i annehmen kann, wird definiert durch

$$q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (43)$$

Der Entartungsfaktor g_i gibt dabei an, wieviele unterscheidbare Zustände zur gleichen Energie ε_i jeweils existieren.

Für 1 mol eines idealen Gases nicht unterscheidbarer Teilchen gilt:

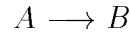
$$Z^m = \frac{q^{N_A}}{N_A!} = \left(\frac{qe}{N_A}\right)^{N_A}$$

Mit der *Stirlingschen Näherung* $N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$ erhält man dann für Teilchen der Sorte j :

$$G_j^m = \mu_j^0 = -kT \ln \left(\frac{q_j e}{N_A}\right)^{N_A} + RT = -RT \ln \left(\frac{q_j}{N_A}\right) \quad (44)$$

6.2.2 Statistische Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Die Freie Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^0$ einer Reaktion



ist gegeben durch:

$$\Delta_R G^0 = \sum_j \nu_j \mu_j^0 = \mu_B^0 - \mu_A^0$$

Die Grundzustände der beiden Teilchensorten liegen in der Regel auf unterschiedlicher Energie. Die Energiedifferenz sei:

$$\Delta \varepsilon_0 = \varepsilon_0^*(B) - \varepsilon_0^*(A)$$

Wählt man als gemeinsamen Bezugszustand das tiefste Energieniveau des Teilchens A , so müssen alle Energieniveaus des B -Teilchens um die Differenz $\Delta \varepsilon_0$ erhöht werden.

$$q_A = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i(A)}{kT}\right)$$

$$q_B = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i(B)}{kT}\right)$$

$$q_B^* = \sum_i \exp\left(-\frac{(\varepsilon_i(B) + \Delta \varepsilon_0)}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_0}{kT}\right) q_B$$

Für die chemischen Standard-Potentiale gilt mit Gl.(44):

$$\mu_A^0 = -RT \ln\left(\frac{q_A}{N_A}\right); \quad \mu_B^0 = -RT \ln\left(\frac{q_B^*}{N_A}\right)$$

Für die Freie Standard-Reaktionsenthalpie folgt daraus:

$$\Delta_R G^0 = -RT \ln\left(\frac{q_B^*}{q_A}\right) = -RT \ln\left(\frac{\exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_0}{kT}\right) q_B}{q_A}\right)$$

Die Gleichgewichtskonstante für die Umsetzung zwischen A und B ist dann

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^0}{RT}\right) = \frac{q_B}{q_A} \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_0}{kT}\right) \quad (45)$$

Meist verwendet man die auf das molare Volumen V^m bezogenen Zustandssummen $q = q/V^m$.

Bei Reaktionen mit einer anderen Stöchiometrie gilt

$$K = \prod_j q_j^{\nu_j} \exp\left(-\frac{\sum_j \nu_j \varepsilon_j^0}{kT}\right),$$

d.h. es gilt $\Delta\varepsilon_0 = \sum_j \nu_j \varepsilon_j^0$.

Für eine Reaktion mit der Stöchiometrie $A + B \rightarrow C$ gilt daher:

$$K = \frac{q_C}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{\varepsilon_C^0 - \varepsilon_A^0 - \varepsilon_B^0}{kT}\right).$$

6.2.3 Quantenmechanische Berechnung der Zustandssummen

Man nimmt an, daß sich die Gesamtenergie ε_i eines Teilchens in der *molekularen Zustandssumme* (Gl.43)

$$q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$$

jeweils additiv aus den Energien der einzelnen Freiheitsgrade zusammensetzt:

$$\varepsilon = \varepsilon(\text{trans}) + \varepsilon(\text{rot}) + \varepsilon(\text{vib}) + \varepsilon(\text{el})$$

mit t für Translation, r für Rotation, v für Vibration und e für elektronische Anregungen.

Unter dieser Voraussetzung läßt sich die Zustandssumme in ein Produkt aus Zustandssummen der einzelnen Freiheitsgrade aufspalten.

$$q = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{el}}$$

Die Zustandssumme der Translation:

Für ein Teilchen der Masse m in einem eindimensionalen Kasten der Länge a in x -Richtung liefert die Lösung der Schrödingergleichung folgende Energie-Eigenwerte:

$$\varepsilon_{n,x}(\text{trans}) = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

(n = Quantenzahl der Translation)

Eine Entartung tritt hier nicht auf, d.h. $g_n = 1$. Für die Zustandssumme der Translation je Freiheitsgrad folgt daraus:

$$q_{trans}^{(1)} = \sum_{i=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 h^2}{8ma^2 kT}\right)$$

Bei makroskopischen Abmessungen des Kastens liegen die Energieniveaus so dicht, daß man die Translationsenergie als quasistetig behandeln kann, d.h. daß man von der Summation zur Integration übergehen darf.

$$q_{trans}^{(1)} = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 h^2}{8ma^2 kT}\right) dn = \frac{\sqrt{2\pi m kT} a}{h} \quad (46)$$

Die Zustandssumme der Rotation:

Aufgrund der Quantelung des Drehimpulses ($|p_{\theta}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$) ergibt sich für die Energiezustände der Rotation eines Moleküls mit dem Trägheitsmoment I folgende Quantenbedingung:

$$\varepsilon(rot) = \frac{|\vec{p}_{\theta}|^2}{2I} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

(J = Quantenzahl der Rotation)

Wenn kein äußeres Feld vorliegt, folgt aus der *Richtungsquantelung* ($p_{\theta}^z = \hbar m$) der Entartungsgrad

$$g_J = 2J + 1.$$

Somit erhält man für die Zustandssumme der Rotation eines linearen Rotators:

$$q_{rot}^{(2)} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\hbar^2}{2IkT}\right)$$

Bei nicht zu tiefen Temperaturen liegen die Rotationsniveaus eines Moleküls so dicht beieinander, daß auch hier zur Integration übergegangen werden darf.

$$q_{rot}^{(2)} = \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\hbar^2}{2IkT}\right) dJ$$

$$q_{rot}^{(2)} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \quad (47)$$

Für symmetrische Moleküle wie N_2 oder H_2 muß noch ein Symmetriefaktor $\sigma = 2$ im Nenner von Gl.(47) eingeführt werden.

Die Zustandssumme der Schwingung:

Für einen *harmonischen Oszillator* mit der *Grundschiebungsfrequenz* ν_0 liefert die Lösung der Schrödingergleichung folgende Energie-Eigenwerte der Schwingung:

$$\varepsilon(vib) = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_0$$

Bei zweiatomigen Molekülen sind diese Zustände nicht entartet, d.h. $g_v = 1$. Wählt man als Bezugspunkt der Energieskala das Minimum der Potentialkurve des harmonischen Oszillators, so ergibt sich für die Zustandssumme der Schwingung:

$$Q_{vib} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_0}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}h\nu_0}{kT}\right) \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{vh\nu_0}{kT}\right)$$

$$Q_{vib} = \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}h\nu_0}{kT}\right) q_{vib}$$

Der Nullpunkt der Energieskala für die so definierte Zustandssumme q_{vib} liegt im tiefsten Energiezustand der Schwingung. Mit $x = \exp[-(h\nu_0)/(kT)]$ und der Reihenentwicklung

$$\sum_{v=0}^{\infty} x^v = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{1-x}$$

erhält man

$$\sum_{v=0}^{\infty} \left[\overbrace{\exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT}\right)}^x \right]^v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT}\right)},$$

so daß die Zustandssumme der Schwingung folgendermaßen zu formulieren ist:

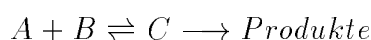
$$q_{vib} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT}\right)}. \quad (48)$$

6.3 Eyring-Theorie des Übergangszustandes

6.3.1 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Eyring'sche Theorie stellt einen Versuch dar, mit dem Modell der Energie-Hyperfläche, mit den Methoden der statistischen Thermodynamik und mit einigen grundsätzlichen Annahmen die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion zu berechnen.

Die Reaktion zweier Teilchen A und B zu irgendwelchen Produkten verlaufe über den sog. *aktivierten Komplex* C .



Dieser aktivierte Zustand des Stoßkomplexes stellt in der Energie-Hyperfläche einen Sattelpunkt dar, d.i. ein Punkt in dem die Fläche in zwei zueinander senkrechten Richtungen eine positive und eine negative Krümmung aufweist. Die Ausgangs- und Endstoffe der Reaktion befinden sich in talförmigen Einschnitten der Potentialfläche, und der Sattelpunkt ist der niedrigste Punkt der Fläche, an dem ein Übergang zwischen diesen beiden Tälern erfolgen kann. Die Ortskoordinate, die der Trajektorie dieses energiegünstigsten Übergangs entspricht, bezeichnet man als *Reaktionskoordinate*. Die Energiedifferenz zwischen dem energetischen Grundzustand der Ausgangsstoffe und dem des aktivierten Komplexes entspricht der Aktivierungsenergie $\Delta\varepsilon_0$.

1. Annahme:

Zwischen den Ausgangsstoffen und dem aktivierten Komplex sei thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt.

Sind N_A , N_B und N_C die Teilchendichten, so gilt im Gleichgewicht

$$\frac{N_C}{N_A N_B} = K_N,$$

wobei K_N die auf Teilchendichten bezogene Gleichgewichtskonstante darstellt. Diese Gleichgewichtskonstante läßt sich mit den Mitteln der statistischen Thermodynamik durch die molekularen Zustandsummen q_i beschreiben.

$$K_N = \frac{q_C}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right) \quad (49)$$

Damit ergibt sich für die Teilchendichte des aktivierten Komplexes:

$$N_C = N_A N_B \frac{q_C}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right) \quad (50)$$

Für die Berechnung der auf das molare Volumen bezogenen Zustandssumme eines Teilchens gilt dabei:

$$q_i = \frac{q_i^{(3)}}{V_m} q_{i,rot} q_{i,vib} q_{i,el}$$

Die Zustandssumme für elektronische Anregungen kann gleich 1 gesetzt werden, solange die entsprechenden Anregungsenergien sehr groß im Vergleich zur thermischen Energie sind.

2. Annahme:

Der Bewegungsfreiheitsgrad entlang der Reaktionskoordinate, i.a. ein Schwingungsfreiheitsgrad, sei als Translations-Freiheitsgrad separierbar.

Die reduzierte Masse bezüglich dieses Schwingungsfreiheitsgrades wird mit μ_C^\ddagger bezeichnet. Der Zustandsbereich des aktivierten Komplexes sei beschränkt auf die Umgebung des Sattelpunktes, in der der Reaktionsweg nahezu eben verläuft, d.h. auf die Strecke δ in der - entsprechend einer Translation - die potentielle Energie nahezu konstant ist.

Bezeichnet man mit q_C^\ddagger die Restzustandssumme des aktivierten Komplexes, die nach der Separation des für die eigentliche Reaktion zuständigen Schwingungsfreiheitsgrades übrig bleibt, so ergibt sich

$$q_C = q_C^\ddagger \frac{\sqrt{2\pi\mu_C^\ddagger kT}}{h} \delta$$

Damit erhält man für die Teilchendichte des aktivierten Komplexes:

$$N_C = \frac{\sqrt{2\pi\mu_C^\ddagger kT}}{h} \frac{q_C^\ddagger}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right) \delta N_A N_B \quad (51)$$

3. Annahme:

Die mittlere Geschwindigkeit $\langle v_R \rangle$, mit der sich der aktivierte Komplex in positiver Richtung entlang der Reaktionskoordinate über den Sattelpunkt bewegt, lasse sich mit den Mitteln der statistischen Mechanik berechnen.

$$\langle v_R \rangle = \frac{\int_0^\infty v_R \exp\left(-\frac{\mu_C^\ddagger v_R^2}{2kT}\right) dv_R}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{\mu_C^\ddagger v_R^2}{2kT}\right) dv_R} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi\mu_C^\ddagger}} \quad (52)$$

Die Exponentialfunktion in der obigen Beziehung entspricht der *Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung für eine Dimension* und das Integral im Nenner ist das Normierungs-Integral.

Mit Gl.(52) erhält man für die mittlere reziproke Lebensdauer $\langle \tau^{-1} \rangle$ eines aktivierten Komplexes der sich in positiver Richtung über den Sattelpunkt bewegt den Ausdruck

$$\langle \tau^{-1} \rangle = \frac{\langle v_R \rangle}{\delta} = \frac{\sqrt{\frac{2kT}{\pi\mu_C^\ddagger}}}{\delta} \quad (53)$$

Da sich nur die Hälfte aller aktivierten Komplexe in positiver Richtung entlang der Reaktionskoordinate bewegen, erhält man für die Reaktionsrate, d.h. für die Anzahl von Stoßkomplexen die pro Zeiteinheit in die Reaktionsprodukte übergehen

$$R = \frac{1}{2} N_C \langle \tau^{-1} \rangle$$

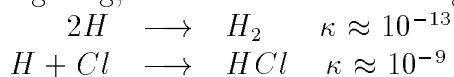
Dabei wird angenommen, daß jeder Komplex, der den Sattelpunkt in Richtung der Reaktionsprodukte überschritten hat, endgültig verschwunden ist. Ein Gleichgewicht zwischen aktiviertem Komplex und Reaktionsprodukten wird also ausgeschlossen.

Mit Gl.(51) und (53) ergibt sich nun

$$R = \frac{\sqrt{2\pi\mu_C^\ddagger kT}}{2h} \frac{\sqrt{2kT}}{\sqrt{\pi\mu_C^\ddagger}} \frac{\delta}{\delta} \left(\frac{q_C^\ddagger}{q_A q_B} \right) \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right) N_A N_B$$

$$R = \frac{kT}{h} \left(\frac{q_C^\ddagger}{q_A q_B} \right) \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right) N_A N_B \quad (54)$$

Für spezielle, insbesondere quantenmechanische Hemmungen, die in dieser Theorie nicht berücksichtigt wurden, wird noch ein sog. *Durchlässigkeitsfaktor* κ eingeführt. Dieser Faktor nimmt vor allem bei Atomrekombinationen sehr kleine Werte an. Insbesondere die Wahrscheinlichkeit für die Stabilisierung durch spontane Strahlungs-Emission bei homonuklearen Molekülen ist so gering, daß hier der Durchlässigkeitsfaktor die Reaktionsrate bestimmt.



Für die meisten Reaktionen, an denen Moleküle als Ausgangsteilchen beteiligt

sind, ist jedoch $\kappa \approx 1$. Für die auf Teilchendichten bezogenen Geschwindigkeitskonstante erhält man daher aus Gl.(54)

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \frac{q_C^\dagger}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right) = \kappa \frac{kT}{h} K^\dagger \quad (55)$$

Die hier eingeführte Größe K^\dagger entspricht formal einer Gleichgewichtskonstante mit der einzigen Ausnahme, daß aus der Zustandsumme des aktivierten Komplexes ein Schwingungsfreiheitsgrad separiert wurde. Unter Berücksichtigung dieser Besonderheit wird die sog. *Freie Aktivierungsenthalpie* ΔG^\dagger eingeführt:

$$\Delta G^\dagger = -RT \ln K^\dagger \quad (56)$$

Zerlegt man ΔG^\dagger in die *Aktivierungsentropie* ΔS^\dagger und die *Aktivierungsenthalpie* ΔH^\dagger , so erhält man aus Gl.(55):

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\dagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\dagger}{RT}\right) \quad (57)$$

6.3.2 Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

1.) Für den Fall, daß man ΔS^\dagger und ΔH^\dagger als temperaturunabhängig behandelt, folgt aus Gl.(57)

$$k_r(T) = \kappa \frac{k}{h} \left(\exp \frac{\Delta S^\dagger}{R}\right) T \exp\left(-\frac{\Delta H^\dagger}{RT}\right) = CT \exp\left(-\frac{\Delta H^\dagger}{RT}\right) \quad (58)$$

Ein Vergleich dieser Temperaturabhängigkeit mit der nach Arrhenius zeigt, daß

$$\frac{E_A}{RT^2} = \frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\dagger}{RT^2}$$

Der Vergleich zeigt folgenden Zusammenhang zwischen der aus der Eyring-Theorie resultierenden Aktivierungsenthalpie und der Aktivierungsenergie nach Arrhenius.

$$E_A = \Delta H^\dagger + RT$$

Da E_A eine Temperaturabhängigkeit zeigt, muß auch der vorexponentielle Faktor A in der Arrheniusbeziehung von T abhängen.

$$k_r = A \exp\left(-\frac{\Delta H^\dagger + RT}{RT}\right) = \frac{A}{e} \exp\left(-\frac{\Delta H^\dagger}{RT}\right)$$

Der Vergleich mit Gl.(58) liefert

$$\frac{A}{e} = CT \quad \Longrightarrow \quad A = eCT$$

Diese Beziehung zeigt, daß der vorexponentielle Faktor der Geschwindigkeitskonstante nun die Aktivierungsentropie enthält, die in der einfachen Stoßtheorie nicht berücksichtigt wurde und die zu den großen Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Geschwindigkeitskonstanten führte.

2.) Wenn die Temperaturabhängigkeit von ΔS^\ddagger nicht vernachlässigbar ist, so greift man besser auf Gl.(55) zurück.

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \frac{q_C^\ddagger}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_0}{kT}\right) = \overbrace{BT}^A T^n \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right)$$

In dieser Beziehung gibt T^n die Temperaturabhängigkeit des Ausdrucks mit den Zustandsummen wieder. Mit $m = n + 1$ folgt:

$$\frac{E_A}{RT^2} = \frac{d \ln k_r}{dT} = m \frac{d \ln T}{dT} - \frac{\Delta E_0}{R} \frac{d \frac{1}{T}}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{\Delta E_0}{RT^2}$$

Daraus erhält man

$$E_A = \Delta E_0 + mRT$$

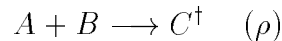
sowie durch Vergleich der vorexponentiellen Faktoren

$$Ae^{-m} = BT^m \quad \Longrightarrow \quad A = B(eT)^m$$

6.3.3 Abschätzung des Ausdrucks mit den Zustandssummen

Explizite Berechnung der Zustandssummen

Es handle sich um eine Reaktion ρ zwischen 2 Atomen



Aus der Beziehung

$$B_\rho(T) = \frac{\left(q_{C,trans}^{(1)}\right)^3 q_{C,rot}}{\left(q_{A,trans}^{(1)}\right)^3 \left(q_{B,trans}^{(1)}\right)^3}$$

erhält man mit den Gln.(46) und(47) und mit $m_C = m_A + m_B$

$$B = \frac{\frac{(2\pi m_C kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{8\pi^2 I^\dagger kT}{h^2}}{\frac{(2\pi m_A kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{(2\pi m_B kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}} = \frac{(m_A + m_B)^{\frac{3}{2}}}{(m_A m_B)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} r^\dagger{}^2 \right) \sqrt{\frac{\pi 8}{kT}} h$$

Zusammengefaßt und in Gl.(55) eingesetzt liefert dies, wenn man den Durchlässigkeitsfaktor nicht berücksichtigt

$$k_r = \sqrt{\frac{m_A + m_B}{m_A m_B}} \pi (r^\dagger)^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right)$$

Der Ausdruck mit den Massen der Teilchen stellt die reduzierte Masse μ_{AB} des Stoßkomplexes dar, und r^\dagger ist der Stoßradius σ_{AB} , so daß

$$k_r = \sigma_{AB}^2 \pi \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) = pZ \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (59)$$

Für diesen Fall der Reaktion zwischen zwei Atomen liefert die Theorie des Übergangszustandes, wie Gl.(59) zeigt, das gleiche Ergebnis wie die klassische Stoßtheorie, ohne daß ein sterischer Faktor berücksichtigt werden müßte ($p = 1$). Daß trotzdem keine Übereinstimmung mit den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten vorliegt, beruht auf der in beiden Theorien nicht berücksichtigten quantenmechanischen Hemmung bei Atomrekombinationen ($\kappa \ll 1$).

Größenordnung und Temperaturabhängigkeit der Zustandssummen
 Geht man davon aus, daß sich die Massen der reagierenden Teilchen i.a. um nicht viel mehr als eine Zehnerpotenz unterscheiden, kann man für alle Teilchen in etwa die gleiche Zustandssumme für die Translation je Freiheitsgrad ansetzen. Entsprechend kann man, da sich die Trägheitsmomente i.a. nicht um Größenordnungen unterscheiden, die Größenordnungen der Rotationszustandssummen angeben. Am schwierigsten ist eine Abschätzung der Zustandssummen der Schwingung, da die Normalschwingungsfrequenzen, insbesondere die des aktivierten Komplexes, sehr unterschiedlich sein können. Dies ist jedoch nicht so schwerwiegend, weil die Freiheitsgrade der Schwingung bei den Reaktionstemperaturen meist nicht angeregt sind. Sehr weiche Torsionsschwingungen des aktivierten Komplexes sind im Zweifelsfall als interne Rotationsfreiheitsgrade zu behandeln.

Die Temperaturabhängigkeit je Freiheitsgrad ist, sowohl für die Translation als auch für die Rotation jeweils proportional zu \sqrt{T} . Die Schwingungen sind entweder nicht angeregt oder falls sie bei entsprechend hohen Temperaturen angeregt sind, proportional zu T^1 anzusetzen, wie sich aus dem Grenzwert für q_{vib} mit der Reihenentwicklung

$$\exp x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \approx 1 - \frac{h\nu}{kT}$$

ergibt. Mit $x = -\frac{h\nu}{kT}$ erhält man für $x \ll 1$:

$$\exp x \approx 1 - \frac{h\nu}{kT} \Rightarrow \left(\frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \right) \approx \frac{kT}{h\nu}$$

Näherungswerte:

$$\begin{array}{l} q_{trans}^{(1)}/cm^{-1} \\ q_{rot}^{(1)} \\ q_{vib} \end{array} \left| \begin{array}{l} 10^8 \longleftrightarrow 10^9; \\ 10^1 \longleftrightarrow 10^2; \\ 10^0 \longleftrightarrow 10^1; \end{array} \right. \begin{array}{l} \sqrt{T} \\ \sqrt{T} \\ \underbrace{T_0}_{\text{tiefe } T} \longleftrightarrow \underbrace{T^1}_{\text{hohe } T} \end{array}$$

Größenordnung der Quotienten aus den Zustandssummen:

$$1.) \quad A + B \longrightarrow X^\dagger; \quad (\rho_1)$$

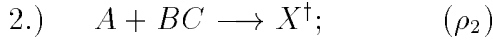
$$q_A = \left(q_{A,trans}^{(1)}\right)^3; \quad q_B = \left(q_{B,trans}^{(1)}\right)^3; \quad q_{X^\dagger} = \left(q_{X^\dagger,trans}\right)^3 q_{X^\dagger,rot}^{(2)}$$

Der Index (2) in der Rotationszustandssumme heißt, daß diese Zustandssumme sich auf zwei Freiheitsgrade erstreckt. Für den Quotienten aus den Zustandssummen ergibt sich:

$$K_q^{\rho_1} = \frac{\left(q_{X^\dagger,trans}^{(1)}\right)^3 q_{X^\dagger,rot}^{(2)}}{\left(q_{A,trans}^{(1)}\right)^3 \left(q_{B,trans}^{(1)}\right)^3}$$

Nimmt man an, daß alle Zustandssummen der Translation von gleicher Größenordnung sind und entsprechend auch alle Zustandssummen der Rotation, so vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$K_q^{\rho_1} \approx \frac{q_{trans}^3 q_{rot}^2}{q_{trans}^6} \approx \frac{q_{rot}^2}{q_{trans}^3} \approx \frac{10^3}{10^{24} cm^{-3}} = 10^{-21} cm^3 \quad (60)$$

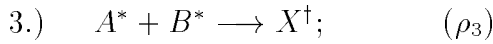


$$q_A = \left(q_{A,trans}^{(1)} \right)^3; \quad q_{BC} = \left(q_{BC,trans}^{(1)} \right)^3 q_{BC,rot}^{(2)} q_{BC,vib}^{(2)}$$

$$q_{X^\dagger} = \left(q_{X^\dagger,trans}^{(1)} \right)^3 q_{X^\dagger,rot}^{(2)} \left(q_{X^\dagger,vib} \right)^3$$

Hier wurde angenommen, daß es sich um einen linearen Stoßkomplex handelt. Von den insgesamt $3 \cdot 3 = 9$ Freiheitsgraden des dreiatomigen Komplexes entfallen 3 auf die Translation und 2 auf die Rotation. Von den verbleibenden 4 Schwingungsfreiheitsgraden wurde einer, gemäß der Eyring-Theorie, als Translationsfreiheitsgrad separiert, so daß letztendlich 3 Freiheitsgrade für die Zustandssummen der Schwingungen übrigbleiben. Somit erhält man, wenn man die Zustandssummen durch die Näherungswerte ersetzt folgende grobe Abschätzung:

$$K_q^{\rho_2} = \frac{q_{X^\dagger}}{q_A q_{BC}} \approx \frac{q_{trans}^3 q_{rot}^2 q_{vib}^3}{q_{trans}^3 (q_{trans}^3 q_{rot}^2 q_{vib})} = \frac{q_{vib}^2}{q_{trans}^3} \approx \frac{1}{10^{24} \text{cm}^{-3}} = 10^{-24} \text{cm}^3 \quad (61)$$



Das Teilchen A^* bestehe aus a Atomen, das Teilchen B^* aus b Atomen. Die beiden Ausgangsteilchen und der Komplex X^\dagger seien alle nicht linear. Für diesen allgemeinsten Fall liefert die Abschätzung:

$$q_A \approx q_B \approx q_{trans}^3 q_{rot}^3 q_{vib}^{(3a(b)-6)}; \quad q_{X^\dagger} \approx q_{trans}^3 q_{rot}^3 q_{vib}^{(3(a+b)-7)}$$

$$K_q^{\rho_3} = \frac{q_{vib}^5}{q_{trans}^3 q_{rot}^3} \quad (62)$$

Abschätzung des sterischen Faktors in der Stoßtheorie

Für den einfachsten Fall (1), nämlich den der Reaktion zwischen zwei Atomen, wurde in Gl.(59) gezeigt, daß der vorexponentielle Faktor in der Theorie des Übergangszustandes mit der Stoßzahl Z aus der Stoßtheorie übereinstimmt. Der sterische Faktor muß für diesen Fall gleich 1 gesetzt werden.

$$p_{(1)} Z_{(1)} = \frac{kT}{h} \frac{q_{X^\dagger}}{q_A q_B}$$

Da die Stoßzahl in der Stoßtheorie zwar vom Stoßradius und der reduzierten Masse des Stoßpaares abhängt, sich aber nicht um Größenordnungen verändert, wenn man die Stoßpartner ändert, kann die Stoßzahl Z unabhängig

vom Reaktionstyp (ρ) als näherungsweise konstant angesehen werden. Somit ergibt der Vergleich zwischen Stoßtheorie und Eyring-Theorie

$$p_{(\rho)}Z = \frac{kT}{h} K_q^\rho.$$

Der Vergleich mit der Reaktion vom Typ (1) liefert daher:

$$\frac{p_{(\rho)}Z}{p_{(1)}Z} = \frac{K_q^{(\rho)}}{K_q^{(1)}}$$

Mit Gl.(60) für $K_q^{\rho_1}$ erhält man:

$$p_{(\rho)} = K_q^{(\rho)} \frac{q_{trans}^3}{q_{rot}^2} \quad (63)$$

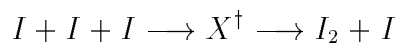
Somit erhält man, je nach Reaktionstyp ρ für den sterischen Faktor folgende Größenordnungen:

$$\begin{aligned} p_{\rho_1} &= 1 \\ p_{\rho_2} &= K_q^{\rho_2} \frac{q_{trans}^3}{q_{rot}^2} = \frac{q_{vib}^2}{q_{trans}^3} \frac{q_{trans}^3}{q_{rot}^2} = \frac{q_{vib}^2}{q_{rot}^2} \\ &10^{-4} < p_{\rho_2} < 10^{-2} \\ p_{\rho_3} &= K_q^{\rho_3} \frac{q_{trans}^3}{q_{rot}^2} = \frac{q_{vib}^5}{q_{trans}^3 q_{rot}^3} \frac{q_{trans}^3}{q_{rot}^2} = \frac{q_{vib}^5}{q_{rot}^5} \\ &\frac{(10^0)^5}{(10^2)^5} = 10^{-10} < p_{\rho_3} < \frac{(10^0)^5}{(10^1)^5} = 10^{-5} \end{aligned}$$

Je komplizierter eine Reaktion umso stärker wird der Einfluß des sterischen Faktors, so daß bei Reaktionen zwischen mehratomigen Teilchen die Stoßtheorie bestenfalls noch eine Abschätzung des maximal möglichen Wertes für den vorexponentiellen Faktor in der Geschwindigkeitskonstante liefern kann.

6.3.4 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für die I_2 -Bildung

Die Bildung von I_2 -Molekülen aus I -Atomen erfolgt in einem Dreierstoß.



Es soll angenommen werden, daß der dreiatomige aktivierte Komplex linear gebaut sei. Die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich nach der Eyring-Theorie zu:

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \frac{\varphi_{X^\ddagger}}{(\varphi_I)^3} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right)$$

Für die Zustandssummen ergibt sich:

$$\varphi_I = \frac{q_{I,trans}}{V^m} = \frac{(2\pi m_I kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$$

$$\varphi_{X^\ddagger} = \frac{q_{X^\ddagger,trans}}{V^m} q_{X^\ddagger,rot} \prod_{j=1}^3 q_{X^\ddagger,vib,j}$$

wobei:

$$\frac{q_{X^\ddagger,trans}}{V^m} = \frac{(2\pi m_{I_3} kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$$

$$q_{X^\ddagger,rot} = \frac{8\pi^2 I_{X^\ddagger} kT}{h^2}$$

I_{X^\ddagger} ist das Trägheitsmoment des linearen I_3 - Rotators.

$$q_{X^\ddagger,vib,j} = \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{0,j}}{kT}\right)\right)^{-1}$$

$\nu_{0,j}$ sind die Grundschwingungsfrequenzen der $3 \cdot 3 - 3 - 2 - 1 = 3$ Normalschwingungen des linearen aktivierten Komplexes die übrig bleiben, wenn man die antisymmetrische Normalschwingung als Translationsfreiheitsgrad für den Übergang entlang der Reaktionskoordinate separiert hat. Diese Zustandssummen der Schwingung müssen allerdings nur dann mit berücksichtigt werden, wenn die Reaktionstemperatur so hoch liegt, daß die Schwingungen zu einem merklichen Ausmaß angeregt sind.

Die Aktivierungsenergie für die hier betrachtete Reaktion kann gleich null gesetzt werden, da es sich um eine Atom-Rekombination handelt. æ

7 Der kinetische Isotopieeffekt

Als *kinetischen Isotopieeffekt* bezeichnet man die Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die zu beobachten ist, wenn in einem der Ausgangsstoffe einer Reaktion eine Isotopensubstitution vorgenommen wurde. Der Isotopieeffekt Q wird definiert als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für den unsubstituierten k und den substituierten Fall k^* :

$$Q = \frac{k(T)}{k^*(T)} = \frac{k_{r0} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kt}\right)}{k_{r0}^* \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^{\ddagger*}}{kt}\right)} \quad (64)$$

Ist $Q > 1$ spricht man von einem *normalen*, für $Q < 1$ von einem *inversen* kinetischen Isotopieeffekt. Nach der Theorie des Übergangszustandes von Eyring ist der vorexponentielle Faktor k_{r0} über die Zustandssummen von den Massen der reagierenden Teilchen abhängig. Die Massen der Translations-Zustandssummen heben sich gegenseitig auf, und die Beiträge der Rotations-Zustandssummen sind in vielen Fällen in erster Näherung vernachlässigbar, so daß bei Temperaturen, bei denen die Schwingungen praktisch noch nicht angeregt sind, die Massenabhängigkeit von k_{r0} vernachlässigt werden kann. Da bei der Beschreibung der Gleichgewichtskonstanten mit Hilfe der statistischen Thermodynamik die Grundschiebungsenergien als Reaktionsenergie separiert wurden (siehe Gl.45), ist die Aktivierungsenergie in der Eyring-Theorie massenabhängig. Am einfachsten sind die Verhältnisse bei monomolekularen Reaktionen, bei denen die Potentialkurven des Ausgangsmoleküls und des aktivierten Komplexes harmonischen Oszillatoren entsprechen. In diesem Fall gilt:

$$\varepsilon = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

Mit $\omega_0 = \sqrt{f/\mu}$ erhält man für den Grundzustand der Schwingung $v = 0$:

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

Die Aktivierungsenergie ist in diesem Fall gleich der Differenz der Nullpunktenergien des Ausgangsmoleküls ε_0 und der des aktivierten Komplexes $E + \varepsilon_0^\ddagger$. E ist dabei die Differenz der Minima der beiden Potentialkurven, die nicht

von den Massen der reagierenden Teilchen abhängt. Somit kann man Gl. (64) für diesen Fall folgendermaßen umformen:

$$Q \approx \frac{\exp\left[-\frac{E+\varepsilon_0^\dagger-\varepsilon_0}{kT}\right]}{\exp\left[-\frac{E+\varepsilon_0^{\dagger*}-\varepsilon_0^*}{kT}\right]} = \exp\left[-\frac{\varepsilon_0^\dagger - \varepsilon_0^{\dagger*} - \varepsilon_0 + \varepsilon_0^*}{kT}\right]$$

Setzt man die Kraftkonstanten und die reduzierten Massen ein, so ergibt sich:

$$Q \approx \exp\left[-\frac{\frac{\hbar}{2}\left(\sqrt{\frac{f^\dagger}{\mu}} - \sqrt{\frac{f^\dagger}{\mu^*}} - \sqrt{\frac{f}{\mu}} + \sqrt{\frac{f}{\mu^*}}\right)}{kT}\right]$$

Je nach der Art der Bindung im aktivierten Komplex ergeben sich folgende Grenzfälle:

1. Die betrachtete Schwingung hat im aktivierten Zustand die gleiche Kraftkonstante wie im Grundzustand:

$$f^\dagger = f \quad \Longrightarrow \quad Q = \exp\left[-\frac{\hbar \cdot 0}{2kT}\right] = 1$$

In diesem Fall tritt kein kinetischer Isotopeneffekt auf.

2. Die Bindung ist im aktivierten Zustand gelöst:

$$f^\dagger \rightarrow 0 \quad \Longrightarrow \quad Q = \exp\left[-\frac{\hbar\sqrt{f}\left(\sqrt{\frac{1}{\mu^*}} - \sqrt{\frac{1}{\mu}}\right)}{2kT}\right]$$

Hier wird der kinetische Isotopeneffekt ausschließlich durch die Differenz der Nullpunktsenergien der Ausgangsmolekeln bestimmt. Aus dem Vergleich der reduzierten Massen für eine R-H und eine R-D Bindung folgt, daß stets $\mu_{R-D}/\mu_{R-H} > 1$, d.h.

$$\mu_{R-D} > \mu_{R-H} \quad \Longrightarrow \quad \sqrt{\frac{1}{\mu_{R-D}}} < \sqrt{\frac{1}{\mu_{R-H}}} \quad \Longrightarrow \quad Q_{H/D} > 1$$

Auch wenn die Bindung im aktivierten Komplex nur gelockert und nicht ganz gelöst wird, d.h. ganz allgemein, wenn für den Vergleich von protonierter und deuterierter Bindung gilt, daß $f^\dagger < f$, so reagiert die

deuterierte Bindung langsamer als die protonierte, d.h. für den kinetischen Isotopeneffekt gilt dann $Q_{H/D} > 1$.

Beispiele:

- Oxidation von Benzaldehyd in Lösung durch Permanganat;
 $Q_{H/D} \approx 7$.
- Monomolekulare Abspaltung von Wasserstoff aus Chloroform.

Beobachtete Schwingungsbanden in:

$$\begin{aligned} - CHCl_3 : & \quad \tilde{\nu}(C-H) = 3019 cm^{-1} \\ - CDCl_3 : & \quad \tilde{\nu}(C-D) = 2256 cm^{-1} \end{aligned}$$

Für den kinetischen Isotopeneffekt erhält man damit:

$$\begin{aligned} Q &= \exp \left[-\frac{h}{2kT} \left(\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu^*}} - \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \right) \right] \\ Q &= \exp \left[-\frac{h}{2kT} (\nu^* - \nu) \right] = \exp \left[-\frac{ch}{2kT} (\tilde{\nu}^* - \tilde{\nu}) \right] \\ Q &= \frac{k_{r,H}}{k_{r,D}} = \exp \left[\frac{ch}{2kT} (3019 cm^{-1} - 2256 cm^{-1}) \right] = 2.83 \end{aligned}$$

Experimentell wurde für diese Reaktion bei $T = 518K$ ein Wert von $Q = 2.9$ gemessen (siehe Homann, S.78).

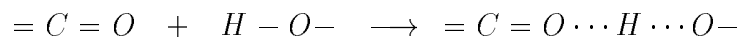
- Bei anderen Isotopen-Paaren wie $^{12}C/^{13}C$ oder $^{16}O/^{18}O$ wird der Effekt i.a. so klein, daß er experimentell kaum mehr nachgewiesen werden kann.

3. Die Bindung ist im aktivierten Zustand gefestigt:

$$f^\ddagger > f \quad \implies \quad Q < 1$$

In diesen Fällen reagiert die Bindung mit dem schwereren Isotop schneller als die mit dem leichteren Isotop. Man bezeichnet dies als umgekehrten oder inversen kinetischen Isotopieeffekt.

Beispiel: Reaktion einer Keto-Gruppe mit einer Hydroxyl-Gruppe.



Ist die Bindung mit dem substituierten Isotop direkt an der Reaktion beteiligt, so spricht man von einem *primären kinetischen Isotopie-Effekt*, andernfalls, z.B. beim Einfluß einer H-D-Substitution auf die Lösung einer C-C-Bindung, von einem *sekundären kinetischen Isotopie-Effekt*.

Beispiel: Solvolyse von Methyl-p-tolyl-carbinyl-chlorid in Aceton bei $T = 323K$. Deutert man die Methylgruppe am Benzolkern, so erhält man $Q_{H/D} = 1.11$, deutert man die andere Methylgruppe, so ergibt sich $Q_{H/D} = 1.04$ (Homann, S.79).

Im Falle eines vorgelagerten Gleichgewichts, $A \rightleftharpoons A'$, können die Überlegungen, die hier auf das Verhältnis zwischen Grundzustand zu aktiviertem Zustand angestellt wurden, auch auf das Verhältnis der beiden im Gleichgewicht vorliegenden Teilchen A und A' angewandt werden. Eine Isotopensubstitution kann in diesem Fall eine Verschiebung des vorgelagerten Gleichgewichts bewirken und dadurch unter Umständen einen umgekehrten Isotopie-Effekt für die Gesamtreaktion hervorrufen.

Beispiele:

- Saure Zuckerinversion.
- Protonenkatalysierte Hydrolyse von Essigester;
Befund: Die Reaktion in D_2O als Lösungsmittel läuft schneller als in normalem Wasser.
Erklärung: Das Vorgleichgewicht (2) liegt weiter auf der rechten Seite als das von (1):



Der kinetische Isotopie-Effekt kann genutzt werden, um festzustellen, welche Bindungen im Verlauf einer bestimmten Reaktion gelockert, ganz gelöst oder gefestigt werden. Man kann qualitativ feststellen, ob ein postulierter Mechanismus mit dem beobachteten Isotopie-Effekt verträglich ist. Für eine quantitative Berechnung sind meistens die Moleküldaten des aktivierten Komplexes, insbesondere die Kraftkonstanten nicht genau genug bekannt. æ

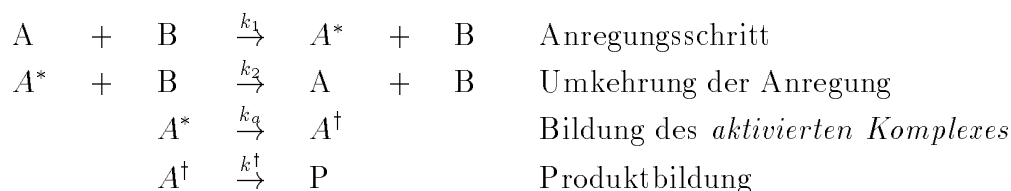
8 Der Mechanismus monomolekularer Reaktionen

8.1 Der Anregungsschritt

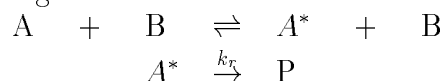
Im Rahmen der Stoßtheorie wurde angenommen, daß für einen reaktiven Stoß nur erforderlich ist, daß die relative kinetische Energie in Richtung der Verbindungsachse der Stoßzentren einen Grenzwert E_0 überschreitet. Da eine aus N Atomen aufgebaute Molekel $3N$ Freiheitsgrade aufweist und sich die beim Stoß übertragene Energie irgendwie auf diese Freiheitsgrade verteilen kann, ist es möglich, daß die Molekel durch den Stoß zwar die nötige Gesamtenergie erhalten hat, daß diese Energie aber nicht an den richtigen Stellen lokalisiert ist, um eine bestimmte Bindung zu lösen. In diesem Fall spricht man von einer *angeregten Molekel* und kennzeichnet diese mit einem Stern. Erfährt eine solche Molekel vor ihrem monomolekularen Zerfall einen weiteren Stoß mit einer anderen Molekel oder mit der Wand, so gibt sie dabei in der Regel ihre Überschußenergie wieder ab.

8.2 Der Lindemann-Mechanismus

Bezeichnet man mit A die Molekel, deren angeregte Spezies in einem monomolekularen Schritt zerfallen soll, und mit B irgendeinen Stoßpartner, so läßt sich der Mechanismus für einen monomolekularen Zerfall folgendermaßen formulieren:



Abgekürzte Schreibweise:



Lokalisiert sich die Energie beim Stoß auf wenige bestimmte Freiheitsgrade, so nennt man dieses Gebilde den *aktivierten Komplex*. Sein Energieinhalt ist identisch mit dem der angeregten Molekel, aber die Energie ist auf die

richtigen Freiheitsgrade lokalisiert.

Für die Bildungsgeschwindigkeit der angeregten Molekel erhält man aus dem obigen Mechanismus:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = \frac{d_1[A^*]}{dt} + \frac{d_2[A^*]}{dt} + \frac{d_r[A^*]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[A^*][B] - k_r[A^*]$$

Nimmt man an, daß die Konzentration des kurzlebigen, angeregten Moleküls A^* nach einer gewissen Anlaufzeit, die kurz im Vergleich zur Reaktionszeit ist, einen stationären Wert annimmt, so gilt

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 \Rightarrow k_1[A][B] - k_2[A^*][B] - k_r[A^*] = 0$$

Dieses sog *Bodenstein'sche Stationaritätsprinzip* ist näherungsweise erfüllt, wenn $d[A^*]/dt \ll d[A]/dt$.

Für die stationäre Konzentration an angeregten Teilchen ergibt sich:

$$[A^*] = \frac{k_1[A][B]}{k_2[B] + k_r}$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte ergibt sich daraus:

$$R = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d_r[A^*]}{dt} = k_r[A^*] = \frac{k_r k_1[A][B]}{k_2[B] + k_r} = k^{(1)}[A]$$

Die formale Geschwindigkeitskonstante $k^{(1)}$ kann man in drei Faktoren zerlegen:

$$k^{(1)} = k_r \cdot \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \left(\frac{[B]}{[B] + \frac{k_r}{k_2}}\right)$$

Die Reaktionsgleichung für die Produktbildung ist bezüglich $[A]$ von erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante $k^{(1)}$ dieser Reaktion ist ihrerseits von der Konzentration $[B]$ des Stoßpartners abhängig. Da von der Konzentration der Stoßpartner alle Teilchen des Gasraumes erfaßt werden sollen, kann man anstelle von $[B]$ auch den Gesamtdruck als Variable einführen.

Betrachtung zweier Grenzfälle:

1.) Hohe Drücke bzw. große B-Konzentrationen

Für $k_2[B] \gg k_r$ gilt:

$$k^{(1)} \approx k_\infty^{(1)} = \frac{k_r k_1}{k_2} \Rightarrow R_\infty = \frac{k_r k_1}{k_2}[A]$$

Diese Reaktion ist formal von *erster Ordnung*.

2.) Niedrige Drücke bzw. kleine B-Konzentrationen

Für $k_2[B] \ll k_r$ gilt:

$$k^{(1)} \approx k_0^{(1)} = k_1[B] \Rightarrow R_0 = k_1[B][A]$$

Diese Reaktion ist insgesamt von *zweiter Ordnung*, von erster Ordnung in A und von erster Ordnung in B.

Für den intermediären Druckbereich zwischen diesen beiden Grenzfällen ist eine Ordnung in B nicht definiert.

Bezieht man die Geschwindigkeitskonstante $k^{(1)}$ auf ihren Grenzwert für hohe Drücke, so gilt

$$\frac{k^{(1)}}{k_\infty^{(1)}} = \frac{k_r k_1[B]}{k_2[B] + k_r} \left(\frac{k_2}{k_r k_1} \right) = \frac{k_2[B]}{k_2[B] + k_r}$$

Trägt man in einer Grafik den Logarithmus des Quotienten $k^{(1)}/k_\infty^{(1)}$ gegen den Logarithmus des Gesamtdrucks, als Maß für die Stoßpartnerdichte $[B]$, auf, so erhält man eine Kurve, die sich bei niedrigen Drücken einer Geraden mit der Steigung 1 und dem Ordinatenabschnitt $\log(k_2/k_r)$ anschmiegt, während sie sich im Hochdruckbereich asymptotisch dem Wert 0 nähert. Als Hochdruckbereich zählt hier schon der Druckbereich um 1 bar. Die doppelt logarithmische Auftragung wird hier nur deswegen gewählt, weil sich sowohl der Quotient der beiden Geschwindigkeitskonstanten als auch der Druck im zugänglichen Meßbereich um mehrere Zehnerpotenzen ändern.

Der Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante $k^{(1)}$ enthält eine Aussage über das *Anregungsgleichgewicht*. Für die Wahrscheinlichkeit P , daß ein A-Teilchen angeregt ist, gilt:

$$P = \frac{[A^*]}{[A^*] + [A]} \approx \frac{[A^*]}{[A]}$$

Diese Näherung ist sehr gut erfüllt, weil im stationären Zustand nur eine sehr geringe Konzentration an angeregten Teilchen vorliegt ($[A^*] \ll [A]$). Da, wie schon gezeigt,

$$k_r[A^*] = \frac{k_r k_1[B]}{k_2[B] + k_r}[A]$$

kann man diese Wahrscheinlichkeit als Funktion von $[B]$ formulieren.

$$P \approx \frac{[A^*]}{[A]} = \frac{k_1[B]}{k_2[B] + k_r}$$

Damit läßt sich die Reaktionsrate als Funktion der Anregungswahrscheinlichkeit schreiben.

$$R = k_r[A^*] = k_r P[A] \Rightarrow k^{(1)} = k_r P$$

Die Geschwindigkeitskonstante $k^{(1)}$ der Bruttoreaktion ergibt sich also als Produkt aus der Geschwindigkeitskonstante der eigentlichen monomolekularen Elementarreaktion und der Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes A-Teilchen sich im angeregten Zustand befindet.

In dem durch $d[A^*]/dt \approx 0$ gekennzeichneten *stationären Zustand* gilt, für den Sonderfall, daß $d_2[A^*]/dt \gg d_r[A^*]/dt$, folgende Bedingung:

$$\frac{d_1[A^*]}{dt} + \frac{d_2[A^*]}{dt} = 0 \Rightarrow k_1[A][B] = k_2[A^*][B] \Rightarrow \frac{[A^*]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = P_{Gl}$$

Diese Aussage beschreibt den Gleichgewichtszustand zwischen Anregung und Desaktivierung. Die *Gleichgewichtskonstante* P_{Gl} ergibt sich als Quotient aus den Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion. Die Wahrscheinlichkeit P , ein A-Teilchen im angeregten Zustand vorzufinden, setzt sich zusammen aus der Gleichgewichtskonstanten P_{Gl} und einem von $[B]$ abhängigen Ausdruck, der berücksichtigt, daß bei geringeren Drücken das Gleichgewicht nicht mehr eingestellt ist.

$$P = \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \left(\frac{k_2[B]}{k_2[B] + k_r}\right) = P_{Gl} \left(\frac{[B]}{[B] + \frac{k_r}{k_2}}\right) = P_{Gl} f([B])$$

Für die Reaktionsrate der Bruttoreaktion folgt damit:

$$R = k_r P_{Gl} f([B]) \cdot [A] = k^{(1)}[A]$$

Die Geschwindigkeitskonstante $k^{(1)}$ dieser Bruttoreaktion läßt sich daher in 3 Faktoren zerlegen:

$$k^{(1)} = k_r \cdot P_{Gl} \cdot f([B])$$

Die Korrekturfunktion $f([B])$ steigt bei niedrigen Drücken proportional zu $[B]$ an und geht bei hohen Drücken gegen den Wert 1.

Die Geschwindigkeitskonstante für den monomolekularen Mechanismus setzt sich daher zusammen aus:

- 1.) der Geschwindigkeitskonstante k_r des eigentlichen, monomolekularen Zerfalls,
- 2.) der Gleichgewichtskonstante P_{Gl} des vorgelagerten Anregungsgleichgewichts und
- 3.) einem Korrekturfaktor $f([B])$, der berücksichtigt, daß dieses vorgelagerte Gleichgewicht nur bei hohen Drücken eingestellt ist.

Bei hohen Drücken ist der Übergang des angeregten Teilchens in den aktivierten Komplex der *geschwindigkeitsbestimmende Schritt*, weil wegen des eingestellten Anregungsgleichgewichts die Konzentration an angeregten Teilchen konstant ist. Die Reaktion ist unter diesen Bedingungen von 1. Ordnung.

Bei niedrigen Drücken haben die angeregten Teilchen wegen der geringen Anzahl von Stößen im Gasraum eine ausreichend lange Lebensdauer um in die Konfiguration des aktivierten Komplexes überzugehen und in die Produkte abzureagieren. Dadurch wird der *bimolekulare Anregungsschritt* für den Gesamtmechanismus *geschwindigkeitsbestimmend*. Die Reaktion ist daher bei niedrigen Drücken von insgesamt 2. Ordnung.

8.3 Vergleich von Theorie und Experiment

(Literatur: Robinson, Monomolecular Reactions, S.19 ff)

Verwendet man anstelle der Stoßpartnerkonzentration $[B]$ den Gesamtdruck p , so gilt

$$k^{(1)} = \frac{k_r k_1 p}{k_2 p + k_r}.$$

Mit $k_\infty^{(1)} = k_r k_1 / k_2$ ergibt sich somit

$$k^{(1)} = \frac{k_\infty^{(1)} p}{p + \frac{k_r}{k_2}} = \frac{k_\infty^{(1)} p}{p + \frac{k_\infty^{(1)}}{k_1}} = \frac{k_\infty^{(1)}}{1 + \frac{k_\infty^{(1)}}{k_1 p}} \quad (65)$$

Man definiert nun den sog. Übergangsdruck $p_{\frac{1}{2}}$, der den Druck angibt, bei dem die Geschwindigkeitskonstante $k^{(1)}$ auf die Hälfte des Grenzwertes für

hohe Drücke abgefallen ist. Dann gilt

$$\frac{k^{(1)}}{k_{\infty}^{(1)}} = \frac{1}{2} = \left(1 + \frac{k_{\infty}^{(1)}}{k_1 p_{\frac{1}{2}}}\right)^{-1}$$

Diese Beziehung ist erfüllt wenn

$$p_{\frac{1}{2}} = \frac{k_{\infty}^{(1)}}{k_1}$$

Nimmt man an, daß der Anregungsschritt durch die klassische Stoßtheorie beschrieben werden kann,

$$k_1 = Z_1 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right),$$

so läßt sich die formale Geschwindigkeitskonstante des Lindemann Mechanismus $k^{(1)}$ als Funktion des Druckes p berechnen. Die Aktivierungsenergie E_0 entspricht der Aktivierungsenergie der Reaktion 1.Ordnung im Grenzbereich hoher Drücke, d.h. $E_0 \approx E_{\infty}$.

Beispiel: cis-Buten(2) \rightarrow trans-Buten(2)

Experimentelle Daten: $T = 742K$; $E_{\infty} = 263kJ/mol$; $k_{\infty}^{(1)}(742K) = 1.9 \cdot 10^{-5} s^{-1}$;

Annahme: Stoßradius $\sigma = 2.5 \cdot 10^{-8} cm$;

Stoßzahl: $Z = \langle c \rangle \pi \sigma^2 = 5.8 \cdot 10^4 Pa^{-1} s^{-1}$;

Für den Übergangsdruck ergibt sich mit diesen Daten folgender Wert:

$$p_{\frac{1}{2}}^{ber} = \frac{k_{\infty}^{(1)}}{k_1} = \frac{1.9 \cdot 10^{-5} s^{-1}}{5.8 \cdot 10^4 Pa^{-1} s^{-1} \exp\left(-\frac{263 \cdot 10^3}{8.314 \cdot 742}\right)} \approx 10^9 Pa$$

Der experimentell bestimmte Übergangsdruck liegt jedoch bei

$$p_{\frac{1}{2}}^{exp} \approx 6 Pa$$

Daraus ergeben sich folgende Relationen:

$$p_{\frac{1}{2}}^{exp} \ll p_{\frac{1}{2}}^{ber} \implies k_1^{exp} \gg k_1^{ber} \implies E_0^{exp} < E_0^{theoret}$$

Die bei der Stoßanregung zu übertragende Energie braucht daher nicht so groß zu sein wie die benötigte Aktivierungsenergie E_{∞} . Dies bedeutet, daß innere Freiheitsgrade, d.h. Schwingungsfreiheitsgrade zur Aktivierung beitragen

können. Wenn insgesamt s Freiheitsgrade der Schwingung zur Aktivierung beitragen, so gilt nach Hinshelwood:

$$k_1^{Hinshelwood} = Z_1 \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{E_0}{RT} \right)^{(s-1)} \exp \left(-\frac{E_0}{RT} \right)$$

Für $s = 18$ erreicht man Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Gleichung (65) läßt sich so umformen, daß eine Auftragung von $1/k^{(1)}$ gegen $1/p$ eine Gerade ergeben müßte:

$$k^{(1)} = \frac{k_\infty^{(1)}}{1 + \frac{k_\infty^{(1)}}{k_1 p}} \implies \frac{1}{k^{(1)}} = \frac{1}{k_\infty^{(1)}} + \frac{1}{k_1 p}$$

Da dies nicht der Fall ist, kann auch die Anpassung von Hinshelwood mit Hilfe der inneren Freiheitsgrade nicht als eine dem Experiment gerecht werdende Beschreibung angesehen werden.

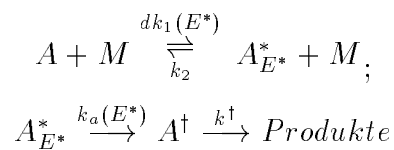
8.4 Die RRKM-Theorie

(Literatur: P.J.Robinson und K.A.Holbrook, Unimolecular Reactions, Wiley 1972)

RRKM = Rice, Ramsperger, Kassel, Marcus

Die RRKM-Theorie berücksichtigt, daß der Übergang in den aktivierten Zustand eine Funktion der zur Verfügung stehenden Anregungsenergie ist. Der Lindemann-Mechanismus ist daher auf folgende Weise abzuwandeln:

Reaktionsschema:



Hierbei bedeuten:

- $A_{E^*}^*$ = angeregtes Molekül mit der Anregungsenergie E^*
 A^\dagger = Molekül im aktivierten Zustand
 $dk_1(E^*)$ = Geschwindigkeitskonstante für die Erzeugung angeregter Moleküle mit einer Anregungsenergie zwischen E^* und $E^* + dE^*$
 $k_a(E^*)$ = Geschwindigkeitskonstante für den Übergang angeregter Moleküle mit einer Anregungsenergie zwischen E^* und $E^* + dE^*$ in den aktivierten Zustand
 k^\dagger = Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall aktivierter Moleküle in Produkte

Für die Konstante der Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[A]}{dt} = k^{(1)}[A]$$

erhält man in der RRKM-Theorie daher mit Gl.(65) den Ausdruck

$$k^{(1)} = \frac{k_\infty}{1 + \frac{k_\infty}{k_1[M]}} = \frac{\frac{k_r k_1}{k_2}}{1 + \frac{k_r k_1}{k_2 k_1 [M]}} \xrightarrow{RRKM} \int_{E^*=E_0}^{\infty} \frac{\frac{k_a(E^*) dk_1(E^*)}{k_2}}{1 + \frac{k_a(E^*)}{k_2 [M]}} \quad (66)$$

Angeregte Moleküle A^*

Die Lebensdauer eines angeregten Moleküls hinsichtlich des Zerfalls in die Produkte ($10^{-9} < \tau(E^*)/s < 10^{-4}$) ist wesentlich größer als die Dauer einer Schwingungsperiode ($t_{vib} \approx 10^{-13} s$), weil die Energieverteilung im Molekül nach dem Anregungsstoß i.a. keinen unmittelbaren Zerfall in die Produkte zuläßt.

Die Schwingungsenergie abzüglich der Nullpunktsenergie unterliegt als sog. *nicht fixierte Schwingungsenergie* E_v^* einer schnellen statistischen Umverteilung unter den inneren Freiheitsgraden des Moleküls. Entsprechendes gilt für die Rotationsenergie E_r^* .

$$E^* = E_{v,r}^* = E_v^* + E_r^*$$

Das aktivierte Molekül A^\dagger

Ein aktiviertes Molekül ist dadurch gekennzeichnet, daß in ihm ein bestimmter Energiebetrag in Höhe der Aktivierungsenergie E_0 in bestimmten Freiheitsgraden fixiert ist, so daß seine nicht fixierte Energie E^\dagger im Vergleich zu

der eines angeregten Moleküls wesentlich kleiner ist.

$$E^\ddagger = E^* - E_0$$

Die nicht fixierte Energie setzt sich zusammen aus Schwingungsenergie E_v^\ddagger , Rotationsenergie E_r^\ddagger und einem Anteil Translationsenergie E_x in Richtung der Reaktionskoordinate.

$$E^\ddagger = E_{v,r}^\ddagger + E_x = E_v^\ddagger + E_r^\ddagger + E_x$$

1. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten $K_{Gl}(E^*)$ im Zähler von Gl.(66)
Bezeichnet man mit $q_{A^*_{E^*}}$ die Zustandssumme für angeregte Teilchen, die eine nicht fixierte Energie im Bereich zwischen E^* und $E^* + \delta E^*$ besitzen, so gilt für die Gleichgewichtskonstante des Anregungsgleichgewichts

$$K_{Gl}(E^*) = \frac{q_{A^*_{E^*}}}{q_A}$$

Mit $E^* < E_i < E^* + \delta E^*$ gilt für genügend schmale Energieintervalle:

$$q_{A^*_{E^*}} = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \approx \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right) = N^*(E^*)\delta E^* \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right)$$

$N^*(E^*)$ ist die Dichte der Quantenzustände bei $E = E^*$. Ferner beschreibt

$$\sum_i g_i \approx N^*(E^*)\delta E^*$$

die Anzahl der Quantenzustände im Energieintervall δE^* . Somit erhält man für die gesuchte Gleichgewichtskonstante

$$K_{Gl}(E^*) = \frac{\delta k_1(E^*)}{k_2} = \frac{N^*(E^*) \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right)}{q_A} \delta E^* \quad (67)$$

2. Berechnung der Geschwindigkeitskonstante $k_a(E^*)$

Annahmen:

Die Stationaritätsbedingung für A^\ddagger führt zu:

$$\frac{d[A^\ddagger]}{dt} = k_a^{E^*}[A^*] - k^\ddagger[A^\ddagger] = 0 \quad \Longrightarrow \quad k_a^{E^*} = k^\ddagger \left(\frac{[A^\ddagger]}{[A^*]} \right)_{stat.Zust.}$$

Ferner wird angenommen, daß im stationären Zustand gleich viel Moleküle zerfallen, wie wenn ein Gleichgewicht zwischen angeregten und aktivierten Molekülen eingestellt wäre (sog. *random life time assumption*).

$$k_a(E^*) = \frac{1}{2} k^\dagger \left(\frac{[A^\dagger]}{[A^*]} \right)_{Gl}$$

Da die Aufteilung der nicht fixierten Energie E^\dagger auf $E_{v,r}^\dagger$ und auf die Translation entlang x auf verschiedene Weise erfolgen kann, setzt sich die Konstante $k_a(E^*)$ entsprechend aus verschiedenen Anteilen zusammen.

$$k_a(E^*) = \sum_{E_{v,r}^\dagger=0}^{E^\dagger} \frac{1}{2} k^\dagger(E_x) \left(\frac{[A^\dagger_{(E_{v,r}^\dagger, E_x)}]}{[A^*_{E^*}]} \right)_{Gl} \quad (68)$$

Hierbei wurde verwendet: $E^* = E_0 + E^\dagger$ und $E_x = E^\dagger - E_{v,r}^\dagger$.

- Berechnung von $k^\dagger(E_x)$:

Behandelt man E_x wie eine kinetische Energie eines Teilchens dessen Masse gleich der reduzierten Masse des aktivierten Komplexes ist, so erhält man für die Geschwindigkeit mit der der aktivierte Komplex den Sattelpunkt überquert

$$v_{trans} = \sqrt{\frac{2E_x}{\mu^\dagger}}$$

Bezeichnet man mit δ die Ausdehnung des aktivierten Komplexes in Richtung der Reaktionskoordinate, so erhält man

$$k^\dagger(E_x) = \frac{1}{\tau(x)} = \frac{v_{trans}}{\delta} = \sqrt{\frac{2E_x}{\mu^\dagger \delta^2}} \quad (69)$$

- Berechnung von $([A^\dagger]/[A^*])_{Gl}$:

Für das Gleichgewicht zwischen angeregtem und aktiviertem Zustand gilt:

$$\frac{[A^\dagger]}{[A^*]} = \frac{q_{A^\dagger}}{q_{A^*}}$$

Da sich der angeregte und der aktivierte Zustand nur in der Verteilung der Energie auf die verschiedenen Freiheitsgrade unterscheiden, gilt bei genügend kleinen Energieintervallen δE^*

$$\frac{q_{A^\dagger}}{q_{A^*}} \approx \frac{\sum_i g_i^\dagger \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right)}{\sum_i g_i^* \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right)} = \frac{\sum_i g_i^\dagger}{\sum_i g_i^*} = \frac{N^\dagger(E^\dagger)\delta E^\dagger}{N^*(E^*)\delta E^*} = \frac{N^\dagger(E^\dagger)}{N^*(E^*)}$$

$N^\dagger(E^\dagger)$ ist die Zustandsdichte des aktivierten Moleküls. Sie läßt sich in zwei Faktoren aufspalten:

$$N^\dagger(E_{v,r}^\dagger, x) = P(E_{v,r}^\dagger) \cdot N_{rc}^\dagger(E_x)$$

wobei

$P(E_{v,r}^\dagger)$ = Wahrscheinlichkeit dafür, daß der aktivierte Komplex eine nicht fixierte Schwingungs- und Rotations-Energie $E_{v,r}^\dagger$ besitzt

$N_{rc}^\dagger(x)$ = Zustandsdichte der aktivierten Komplexe mit einer Translationsenergie entlang der Reaktionskoordinate (rc) zwischen E_x und $E_x + \delta E_x$

Somit erhält man:

$$\left(\frac{[A^\dagger(E_{v,r}^\dagger, E_x)]}{[A^*(E^*)]}\right)_{Gl} = \frac{P(E_{v,r}^\dagger)N_{rc}^\dagger(E_x)}{N^*(E^*)} \quad (70)$$

- Berechnung der Zustandsdichte $N_{rc}^\dagger(E_x)$:

Die Energie der Translationszustände entlang der Reaktionskoordinate kann die folgenden Eigenwerte annehmen:

$$\varepsilon_{trans} \equiv E_x = \frac{n^2 h^2}{8\mu^\dagger \delta^2} \quad \text{bzw.} \quad n = \frac{\delta \sqrt{E_x 8\mu^\dagger}}{h}$$

Die Translationsquantenzahl n gibt die Anzahl der Quantenzustände bis zur Energie E_x an. Mit

$$\delta n = \frac{dn}{dE_x} \delta E_x = N_{rc}^\dagger(E_x) \delta E_x$$

Für die Zustandsdichte ergibt sich damit:

$$N_{rc}^\dagger(E_x) = \frac{\delta}{h} \sqrt{\frac{2\mu^\dagger}{E_x}} \quad (71)$$

Faßt man die Ergebnisse aus den Gleichungen (68), (69), (70) und (71) zusammen, so erhält man für die Geschwindigkeitskonstante des Übergangs in den aktivierten Komplex:

$$k_a(E^*) = \sum_{E_{v,r}^\dagger=0}^{E^\dagger} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2E_x}{\mu^\dagger \delta^2}} \cdot \frac{P(E_{v,r}^\dagger) \sqrt{\frac{2\mu^\dagger \delta^2}{h^2 E_x}}}{N^*(E^*)} = \sum_{E_{v,r}^\dagger=0}^{E^\dagger} \frac{P(E_{v,r}^\dagger)}{h N^*(E^*)}$$

Da die Zustandsdichte der angeregten Moleküle von der nicht fixierten Energie unabhängig ist, kann sie vor die Summe gezogen werden.

$$k_a(E^*) = \frac{1}{h N^*(E^*)} \sum_{E_{v,r}^\dagger=0}^{E^\dagger} P(E_{v,r}^\dagger) \quad (72)$$

Mit Gl.(67) für $K_{Gl}(E^*) = \frac{\delta k_1(E^*)}{k_2}$ und Gl.(72) erhält man schließlich aus Gl.(66):

$$k^{(1)} = \frac{1}{h q_A} \int_{E^*=E_0}^{\infty} \frac{\left\{ \sum_{E_{v,r}^\dagger=0}^{E^\dagger} P(E_{v,r}^\dagger) \right\} \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right) dE^*}{1 + \frac{k_a(E^*)}{k_2[M]}}$$

Da die Aktivierungsenergie konstant ist gilt

$$E^* = E_0 + E^\dagger \quad \implies \quad dE^* = dE^\dagger$$

so daß:

$$k^{(1)} = \frac{\exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)}{h q_A} \int_{E^\dagger=0}^{\infty} \frac{\left\{ \sum_{E_{v,r}^\dagger=0}^{E^\dagger} P(E_{v,r}^\dagger) \right\} \exp\left(-\frac{E^\dagger}{kT}\right) dE^\dagger}{1 + \frac{k_a(E_0+E^\dagger)}{k_2[M]}} \quad (73)$$

Das Grenzgesetz für hohe Drücke

Für hohe Drücke gilt $[M] \rightarrow \infty$. Unter dieser Voraussetzung erhält man aus Gl.(73):

$$k_\infty^{(1)} = \frac{\exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)}{h q_A} \int_{E^\dagger=0}^{\infty} \left\{ \exp\left(-\frac{E^\dagger}{kT}\right) \sum_{E_{v,r}^\dagger=0}^{E^\dagger} P(E_{v,r}^\dagger) \right\} dE^\dagger$$

Summation und Integration lassen sich hier in der Reihenfolge vertauschen, wenn man berücksichtigt, daß trotzdem alle aktivierten Moleküle A^\ddagger erfaßt werden.

$$k_\infty^{(1)} = \frac{\exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)}{h q_A} \sum_{E_{v,r}^\ddagger=0}^{\infty} \left\{ P(E_{v,r}^\ddagger) \int_{E^\ddagger=E_{v,r}^\ddagger}^{\infty} \exp\left(-\frac{E^\ddagger}{kT}\right) dE^\ddagger \right\}$$

Der unteren Grenze des Integrals entspricht $E_x = 0$. Nach Auswertung des Integrals ergibt sich:

$$k_\infty^{(1)} = \frac{\exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)}{h q_A} kT \underbrace{\sum_{E_{v,r}^\ddagger=0}^{\infty} \left\{ P(E_{v,r}^\ddagger) \exp\left(-\frac{E_{v,r}^\ddagger}{kT}\right) \right\}}_{q_A^\ddagger}$$

q_A^\ddagger ist die Zustandssumme für den aktivierten Komplex hinsichtlich der Schwingungs- und Rotations-Freiheitsgrade, die zum aktivierten Zustand gehören, aber ohne den Schwingungsfreiheitsgrad entlang der Reaktionskoordinate, d.h. es wird über die Energiezustände summiert, die zu $E_{v,r}^\ddagger$, jedoch nicht zu E_x gehören.

$$k_\infty^{(1)} = \frac{kT}{h} \frac{q_A^\ddagger}{q_A} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (74)$$

Diese Beziehung zeigt, daß die RRKM-Theorie im Hochdruckbereich zum gleichen Ergebnis führt wie Eyring's Theorie des Übergangszustandes. Weil bei hohen Drücken A und A^* miteinander im Gleichgewicht sind und weil A^* und A^\ddagger nach der RRKM-Theorie immer im Gleichgewicht miteinander sein sollen, sind im Grenzbereich hoher Drücke auch A und A^\ddagger miteinander im Gleichgewicht, so wie es in der Eyring-Theorie angenommen wird.

Das Grenzgesetz für niedrige Drücke

Für niedrige Drücke gilt $[M] \rightarrow 0$. Unter dieser Voraussetzung erhält man aus Gl.(66) wegen $\frac{k_a(E^*)}{k_2[M]} \gg 1$ folgende Beziehung:

$$k_0^{(1)} = k_2 \int_{E^*=E_0}^{\infty} \frac{\delta k_1(E^*)}{k_2} [M] = k^{(2)} [M]$$

Mit Gl.(67) erhält die Konstante $k^{(2)}$ folgende Bedeutung:

$$k^{(2)} = \frac{k_2}{q_A} \int_{E^*=E_0}^{\infty} N^*(E^*) \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right) dE^* = \frac{k_2 q_{A^*}}{q_A} \quad (75)$$

Bezieht man das Zustandsintegral der angeregten Moleküle nicht auf den Grundzustand von A , sondern auf den Grundzustand des aktivierten Komplexes A^\dagger , so gilt für die Zustandssumme q_{A^*} für angeregte Teilchen mit $E^* > E_0$:

$$q_{A^*} = q'_{A^*} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)$$

Somit gilt

$$k^{(2)} = k_2 \frac{q'_{A^*}}{q_A} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)$$

Nimmt man an, daß die Umkehrung der Anregung keiner Aktivierung bedarf, d.h., daß $k_2 = Z_1$ der reinen Stoßzahl entspricht, so kann man schreiben:

$$k_2 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) = Z_1 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) = k_1^{Stoss}$$

k_1^{Stoss} entspricht in diesem Falle der Annahme der Lindemann- Theorie für die Geschwindigkeitskonstante des Anregungsschrittes.

Somit erhält man für die Geschwindigkeitskonstante $k^{(2)}$ für die formale Reaktion 2.Ordnung im Bereich niedriger Drücke nach der RRKM-Theorie

$$k^{(2)} = k_1^{Stoss} \frac{q'_{A^*}}{q_A} \quad (76)$$

Der Korrekturterm q'_{A^*}/q_A entspricht in der Theorie von Hinshelwood dem Faktor

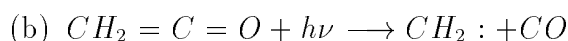
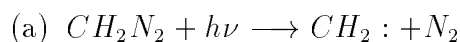
$$\frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{E_0}{kT}\right)^{(s-1)}$$

Für die Konstante $k_0^{(1)}$ liefert ein Vergleich der drei Theorien folgende Ausdrücke:

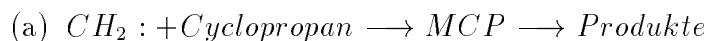
$$\begin{aligned} k_0^{(1)} &= k^{(2)}[M] = Z_1 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) [M] && \text{Lindemann} \\ k_0^{(1)} &= k^{(2)}[M] = \frac{Z_1}{(s-1)!} \left(\frac{E_0}{kT}\right)^{(s-1)} [M] && \text{Hinshelwood} \\ k_0^{(1)} &= k^{(2)}[M] = \frac{q'_{A^*}}{q_A} Z_1 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) [M] && \text{RRKM} \end{aligned}$$

8.5 Anwendung und Bestätigung der RRKM-Theorie

1. Für den Zerfall von Cyclopropan in Propen erhält man für die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante (fall off-Kurve) gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.
2. Monomolekulare Reaktionen heißer Moleküle oder Radikale
Außer durch Stöße kann die Anregung auch auf chemischem oder fotochemischem Wege erfolgen.
Beispiele für fotochemische Erzeugung von Methylen-Radikalen:

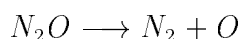


Heiße Methylen-Radikale, die auf solche Art erzeugt werden, können durch Reaktion mit Cyclopropan oder Propen angeregtes Methylcyclopropan (MCP) erzeugen:



Die auf diese Art erzeugten angeregten Moleküle besitzen Energien die höher sind als die erforderliche Aktivierungsenergie, $E > E_0$, so daß sie zu monomolekularen Reaktionen befähigt sind. Bei niedrigen Drücken, bei denen die Stoßdesaktivierung vernachlässigt werden darf, läßt sich $k_d(E^*)$ direkt messen, falls $E^* - E_0 \gg kT$. In diesen Fällen findet man die RRKM-Theorie bestätigt. Beide oben angeführten Reaktionen führen bei gleichem Überschuß an Anregungsenergie ($E^* - E_0$) zu den gleichen Produkten. Dies bestätigt, daß die Energieumverteilung auf die verschiedenen Freiheitsgrade des Moleküls viel schneller erfolgt als der eigentliche Zerfall in die Produkte.

3. Eine schlechte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erhält man für die Reaktion



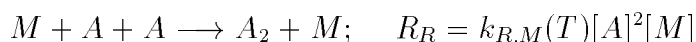
Dies liegt wahrscheinlich daran, daß es sich hier um eine sog. nicht-adiabatische Reaktion handelt, an der mehrere Potentialflächen beteiligt sind.

æ

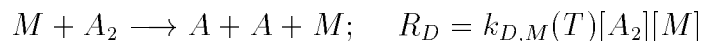
9 Trimolekulare Reaktionen

9.1 Beispiele und Experimentelle Methoden

Führt man Atom-Rekombinationen in hoher Verdünnung in einem Inertgas durch, so beobachtet man immer Reaktionen von 3.Ordnung. Die Umkehrung dieser Reaktionen, also die Dissoziation, ist dem entsprechend von 2.Ordnung. Rekombination:



Dissoziation:



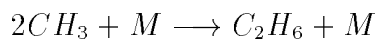
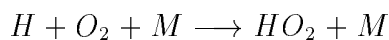
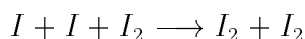
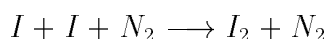
Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ist für diese Reaktionen besonders wichtig.

Experimentelle Methoden:

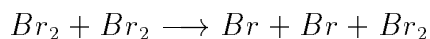
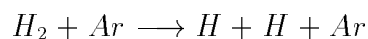
- Blitzlicht-Photolyse für Rekombinations-Reaktionen
- Stoßwellen-Experimente für Dissoziations-Reaktionen

Beispiele:

Rekombinations-Reaktionen:

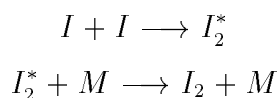


Dissoziations-Reaktionen:



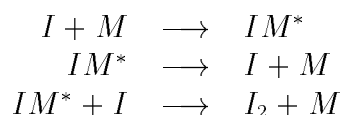
9.2 Mechanismen

1.) Mechanismus der Energieübertragung



Der Zustand I_2^* beschreibt hierbei das Durchlaufen einer Schwingungsperiode, wenn zwei I-Atome einen Stoß durchführen. Wenn es sich nicht um einen zentralen Stoß handelt, so wird dabei das intermediär entstehende I_2^* -Molekül auch in Rotation versetzt. Nur wenn die Energie während dieser einen Schwingungsperiode auf einen dritten Stoßpartner M übertragen werden kann, kommt es zur Bildung des stabilen I_2 -Moleküls.

2.) Mechanismus der Komplexbildung



Bei einatomigen Stoßpartnern M entspricht dieser Mechanismus vollständig dem der Energieübertragung. Bei mehratomigen Stoßpartnern M kann die Lebensdauer von IM^* jedoch deutlich länger als eine Schwingungsperiode sein, so daß man ihn als metastabilen Komplex behandeln kann. Kommt es während der Lebensdauer dieses Komplexes zum Stoß mit einem weiteren Teilchen, so kann es zur Bildung des stabilen Moleküls kommen.

9.3 Experimentelle Kriterien trimolekularer Reaktionen

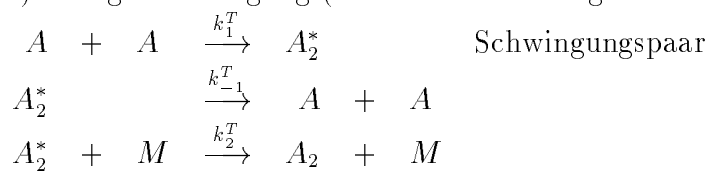
- Der Stoßpartner M ist umso wirksamer, je komplizierter er gebaut ist. In der folgenden Tabelle sind die auf die Rekombination von I-Atomen zu I_2 -Molekülen mit Argon als Stoßpartner bezogenen relativen Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Stoßpartner aufgelistet.

M	$\left(\frac{k_{R,M}}{k_{R,Ar}}\right)_{exp}$
He	0.47
Ne	0.5
Ar	1.0
O ₂	2.3
CO ₂	4.5
Benzol	26
I ₂	350 bis 650
NO	8000 (bei $p_{NO} = 5\text{mbar}$)

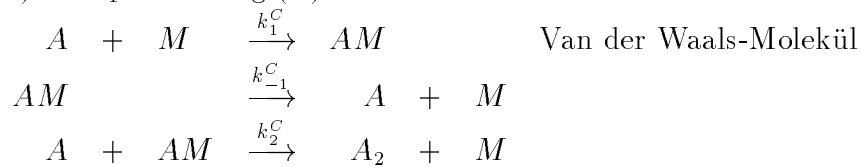
- Die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien sind negativ, d.h., die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab.
- Je größer die Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination, desto stärker die Temperaturabhängigkeit, d.h. umso größer ist der Betrag der negativen Aktivierungsenergie.
- Bei der Dissoziation, also bei der Umkehrung der Rekombination, ist die gemessene Aktivierungsenergie meist kleiner als die spektroskopische Dissoziationsenergie ($E_0(Diss) < D_0$).

9.4 Theorie der Rekombination

1.) Energieübertragung (trimolekular im engeren Sinn (T))



2.) Komplexbildung (C)



Berechnung der Reaktionsraten:

1.) Für den Mechanismus der Energieübertragung

$$R_T = \frac{d[A_2]}{dt} = k_2^T [A_2^*][M];$$

Anwendung der Stationaritätsbedingung auf $[A_2^*]$:

$$\frac{d[A_2^*]}{dt} = k_1^T [A]^2 - k_{-1}^T [A_2^*] - k_2^T [A_2^*][M] = 0$$

Für die stationäre Konzentration an Schwingungspaaren folgt daraus:

$$[A_2^*] = \frac{k_1^T [A]^2}{k_{-1}^T + k_2^T [M]}$$

Wegen der kurzen Lebensdauer der Schwingungspaare A_2^* gilt $k_{-1}^T \gg k_2^T [M]$, so daß letztlich

$$R_T = k_2^T \frac{k_1^T}{k_{-1}^T} [A]^2 [M] = k_T [A]^2 [M]$$

2.) Für den Mechanismus der Komplexbildung

$$R_C = \frac{d[A_2]}{dt} = k_2^C [AM][A];$$

Nimmt man an, daß sich für den van der Waals-Komplex ein Gleichgewicht einstellt, so gilt:

$$\frac{[AM]}{[A][M]} = \frac{k_1^C}{k_{-1}^C} = K_{Gl}^C$$

Somit erhält man für die Reaktionsrate der Komplexbildung

$$R_C = k_2^C K_{Gl}^C [A]^2 [M] = k_C [A]^2 [M]$$

Da beide Reaktionen parallel nebeneinander ablaufen können, gilt für die Gesamttrate:

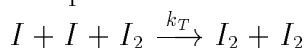
$$R = R_T + R_C = (k_T + k_C) [A]^2 [M]$$

9.5 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

9.5.1 Atomrekombinationen

Die Rekombination zweier Atome unter Mitwirkung eines dritten Stoßpartners läßt sich nach der Eyring-Theorie behandeln.

Beispiel:



$$k_T = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger}{q_I^2 q_{I_2}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses ist vernachlässigbar. Die Zustandssummen für Translation und Rotation sind, jeweils auf einen Freiheitsgrad bezogen, proportional zur Wurzel aus der Temperatur. Für den Fall eines nicht linearen aktivierten Komplexes gilt für den Fall, daß Schwingungen nicht angeregt sind:

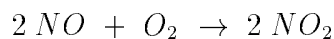
$$k_T \sim T \frac{\overbrace{T^{3/2}}^{trans} \overbrace{T^{3/2}}^{rot}}{\underbrace{T^{3/2}}_{trans} \underbrace{T^{3/2}}_{trans} \underbrace{T^{2/2}}_{rot}} = T \frac{T^{6/2}}{T^{11/2}} = T^{-3/2}$$

Die Geschwindigkeitskonstante für echt trimolekulare Reaktionen nimmt also aufgrund der Temperaturabhängigkeit des vor-exponentiellen Faktors mit steigender Temperatur ab.

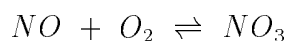
9.5.2 Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht

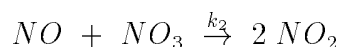
Beispiel: Die NO-Oxidation

Bei der Oxidation von NO zu NO_2 handelt es sich um eine Reaktion 3. Ordnung, die mit steigender Temperatur langsamer wird.



Der Mechanismus dieser Reaktion besteht aus drei Elementarreaktionen, die dem Mechanismus der Komplexbildung entsprechen.





Die ersten beiden Reaktionen entsprechen dem Mechanismus einer aus zwei Elementarreaktionen bestehenden reversiblen Reaktion. In der angegebenen Richtung läuft diese reversible Reaktion exotherm ab, was zur Folge hat, daß sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur auf die linke Seite der Reaktionsgleichung verschiebt. Wegen des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{[NO_3]}{[NO][O_2]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

bedeutet dies, daß die NO_3 -Konzentration mit steigender Temperatur zurückgeht, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit der NO_2 -Bildung dadurch auch gebremst wird.

$$R = \frac{d[NO_2]}{dt} = -2 \frac{d[NO]}{dt} = 2k_2[NO][NO_3] = 2k_2[NO]K[NO][O_2]$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten gilt

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta_R H_0}{RT}\right),$$

wobei $\Delta_R H_0$ die Standard-Reaktionsenthalpie der Komplexbildungsreaktion darstellt.

Für die Temperaturabhängigkeit der Konstanten k_2 der bimolekularen Bildungsreaktion für NO_2 gilt

$$k_2(T) = k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k der Bruttoreaktion

$$R = k[NO]^2[O_2]$$

gilt daher

$$k = k_2(T)K(T) = k_{20}K_0 \exp\left(-\frac{(E_2 + \Delta_R H_0)}{RT}\right) = k_0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right)$$

Die scheinbare Aktivierungsenergie E_s ist dann negativ, wenn die Komplexbildung exotherm verläuft und die Reaktionsenthalpie dem Betrag nach größer ist als die Aktivierungsenergie des eigentlichen Produktbildungsschrittes.

Die NO-Oxidation ist also von 2.Ordnung in NO , von 1.Ordnung in O_2 und von der Gesamtordnung 3. Ihre Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, weil die Gleichgewichtskonstante des vorgelagerten Gleichgewichts mit steigender Temperatur hier schneller abnimmt als die Geschwindigkeitskonstante ansteigt. æ

10 Kettenreaktionen

10.1 Allgemeine Grundzüge des Mechanismus

Wenn bei einer Reaktion intermediär kurzlebige Teilchen wie Atome oder Radikale entstehen, die zu Folgereaktionen Anlaß geben, die ihrerseits wiederum zur Bildung kurzlebiger Teilchen führen, so können sich ganze Ketten solcher Elementarreaktionen aneinander reihen. Reaktionen mit derartigen Mechanismen bezeichnet man als *Kettenreaktionen*.

Jede Kettenreaktion besteht

1. aus einem *Kettenstart*, bei dem erstmalig die reaktiven, kurzlebigen Teilchen, sog. *Kettenträger* erzeugt werden,
2. aus den *Kettenfortpflanzungsschritten*, durch die aus reaktiven Teilchen stets neue Kettenträger hervorgehen und
3. aus mindestens einer *Kettenabbruchreaktion*, bei der entweder zwei Kettenträger miteinander rekombinieren, oder bei der reaktive Teilchen durch Stoß auf die Gefäßwand abgefangen werden.

Die Anzahl von Fortpflanzungsschritten, die pro ursprünglich erzeugtem Kettenträger bis zum Kettenabbruch durchlaufen werden, bezeichnet man als *Kettenlänge*.

Werden bei einem Kettenfortpflanzungsschritt durch einen Kettenträger in einem einzigen Elementarschritt mehrere Kettenträger erzeugt, so ergibt sich eine *Kettenverzweigung*. Verzweigte Ketten führen meist zur *Explosion*. Ein Beispiel für eine verzweigte Kette ist der Mechanismus der Knallgasreaktion.

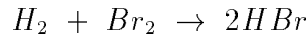
Als zusätzlicher Elementarschritt einer Kettenreaktion kann auch ein sog. *Hemmschritt* auftreten. Hemmschritte sind Elementarreaktionen, bei denen Reaktionsprodukte der Bruttoreaktion als Ausgangsstoffe auftreten.

10.2 Lineare Ketten

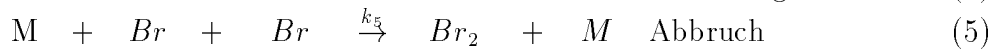
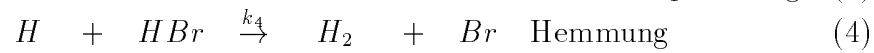
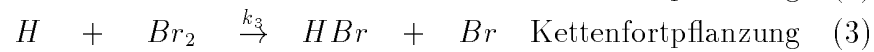
10.2.1 Die HBr-Bildung

(a) Mit thermischem Start

Die Bruttoreaktion für die HBr-Bildung aus den Elementen lautet:



Mechanismus:



Für die Geschwindigkeiten, mit denen die Kettenträger gebildet werden gilt:

$$d[H]/dt = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr]$$

$$d[Br]/dt = 2k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] - 2k_5[Br]^2$$

Um die Geschwindigkeit der HBr-Bildung als Funktion der Konzentrationen der in der Bruttoreaktionsgleichung auftauchenden Reaktionspartner beschreiben zu können, macht man für die Konzentrationen der Kettenträger die beiden folgenden *Stationaritätsannahmen*:

$$d[H]/dt = 0; \quad d[Br]/dt = 0$$

Mit diesen Annahmen lassen sich die Konzentrationen der beiden Kettenträger H und Br durch die meßbaren Konzentrationen der Reaktionspartner H_2 , Br_2 und HBr ausdrücken und in die Geschwindigkeitsgleichung für die HBr-Bildung

$$d[HBr]/dt = k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr]$$

einsetzen, was zu folgender Beziehung führt:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'[HBr]/[Br_2]}$$

Dabei wurden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$k = 2k_2(k_1/k_5)^{1/2} \text{ und } k' = k_4/k_3$$

Wegen des Auftretens des Hemmschrittes läßt sich der Bruttoreaktion keine Reaktionsordnung mehr zuweisen. Ohne Hemmschritt wäre sie, weil dann $k_4 = 0$ gelten würde, bezüglich H_2 von erster Ordnung und bezüglich Br_2 von der Ordnung $1/2$. Die Gesamtordnung für diesen Fall wäre dann $3/2$. Diese Ordnungen gelten auch für das Anfangsstadium der Reaktion, solange die Konzentration von HBr in der Reaktionsgleichung noch vernachlässigbar ist.

Kettenstart und Kettenabbruch stehen im stationären Zustand miteinander im Gleichgewicht.

Bei thermischer Anregung kann die für die Dissoziation der Brommolekel erforderliche Aktivierungsenergie nur durch einen Stoß mit einem anderen Teilchen übertragen werden. Sollen Kettenstart und Kettenabbruch miteinander im Gleichgewicht stehen, so müssen nach dem *Prinzip der mikroskopischen Reversibilität* Hin- und Rückreaktion über den gleichen aktivierten Komplex, auch Stoßkomplex genannt, laufen. Da, wie oben erläutert, die Hinreaktion als bimolekularer Stoß erfolgt, muß der Kettenabbruch in Form eines Dreierstoßes zwischen zwei Bromatomen und einem weiteren Stoßpartner erfolgen.

Daß die Rekombination zweier Bromatome zu einem Brommolekül nur in Gegenwart eines weiteren Stoßpartners erfolgen kann, hat seinen Grund darin, daß das Brommolekül seine Überschußenergie nicht abstrahlen kann, sondern einen Partner braucht, an den es die Energie beim Stoß innerhalb einer Schwingungsperiode abgeben kann.

Energetische Betrachtungen

Die Aktivierungsenergie für den Kettenstart (1) beträgt

$$E_{(1)}(Br_2 - \text{Dissoziation}) \approx 190 \text{ kJ/mol}$$

Die Aktivierungsenergie für den ersten Kettenfortpflanzungsschritt (2) und seine Umkehrung (4) ergeben sich zu:

$$E_{(2)} \approx 74 \text{ kJ/mol}; \quad E_{(4)} \approx 6 \text{ kJ/mol}$$

Dies bedeutet, daß um eine Kette in Gang zu bringen eine Aktivierungsenergie von

$$E_A \approx \frac{1}{2}E_{(1)} + E_{(2)} \approx (95 + 74) \text{ kJ/mol} \approx 170 \text{ kJ/mol}$$

aufzuwenden ist. Dieser Wert entspricht der Gesamtaktivierungsenergie der HBr-Bildung. Ein charakteristischer Wert für deren Kettenlänge liegt bei $l \approx 10^3$.

Während sich der erste Kettenfortpflanzungsschritt (2) mit

$$\Delta_{(2)}H = E_{(2)} - E_{(4)} = (74 - 6)kJ/mol = 68kJ/mol$$

als stark endotherm erweist, ist der zweite mit $\Delta_{(3)}H = -172kJ/mol$ stark exotherm und zeigt nur eine niedrige Aktivierungsenergie von $E_{(3)} \approx 4kJ/mol$. Dies erklärt auch weshalb die Umkehrung dieses Schrittes nicht als Hemmungsschritt im Mechanismus berücksichtigt zu werden braucht. Mit einer Aktivierungsenergie von $\approx 176kJ/mol$ ist dessen Geschwindigkeit zu klein.

Wegen des großen Unterschieds in den Aktivierungsenergien der beiden Fortpflanzungsschritte ist die stationäre Konzentration der H-Atom sehr viel kleiner als die der Br-Atome. Eine quantitative Abschätzung liefert:

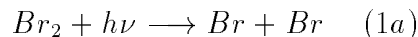
$$\left(\frac{[H]}{[Br]} \right)_{stat} = \frac{k_{(2)}[H_2]}{k_{(3)}[Br_2] + k_{(4)}[HBr]} < \frac{k_{(2)}[H_2]}{k_{(3)}[Br_2]}$$

Da die Konzentrationen an H_2 und Br_2 gleich groß sind, und weil bei Reaktionen mit Atomen die vorexponentiellen Konstanten $k_{(2)0}$ und $k_{(3)0}$ in etwa gleich der Stoßzahl Z_1 sind, gilt

$$\frac{[H]}{[Br]} \approx \frac{k_{(2)}}{k_{(3)}} \approx \exp\left(\frac{-(E_{(2)} - E_{(3)})}{RT}\right) \approx \exp\left(-\frac{(74 - 4)kJ/mol}{RT}\right)$$

Aus diesem Grunde brauchen Rekombinationsreaktionen an denen H-Atome beteiligt sind als Abbruch-Reaktionen nicht berücksichtigt zu werden.

(b) Mit fotochemisch induziertem Start



Empirisch findet man für diese Kettenreaktion ein Zeitgesetz, das von der absorbierten Intensität der verwendeten Strahlung J_{abs} abhängt:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2]\sqrt{J_{abs}}}{\sqrt{[M]}\left(1 + k'\frac{[HBr]}{[Br_2]}\right)}$$

Da Kettenstart und Kettenabbruch in diesem Falle nicht miteinander im Gleichgewicht stehen, findet das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität hier keine Anwendung. Stattdessen gilt hier:

$$k_{(1a)}J_{abs} = k_{(5)}[M][Br]^2 \quad \Longrightarrow \quad [Br] = \sqrt{\frac{k_{(1a)}J_{abs}}{k_{(5)}[M]}}$$

Aus dem Mechanismus ergibt sich damit folgendes Zeitgesetz:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_{(2)}\sqrt{\frac{k_{(1a)}}{k_{(5)}}}[H_2]\sqrt{J_{abs}}}{\sqrt{[M]}\left(1 + \frac{k_{(4)}[HBr]}{k_{(3)}[Br_2]}\right)}$$

Da die fotochemisch induzierte Startreaktion hier nahezu unabhängig von der Temperatur ist, bleibt als Aktivierungsenergie für die gesamte Kette nur noch $E_{foto} \approx E_{(2)} \approx 74 \text{ kJ/mol}$.

10.2.2 Die Chlor-Knallgas-Reaktion

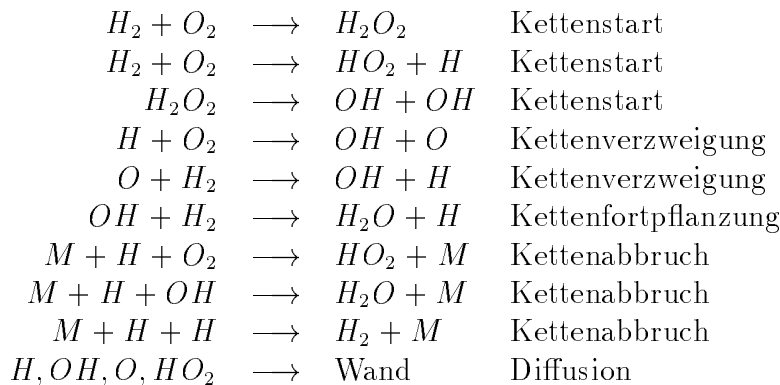
Die Bildung von HCl aus den Elementen erfolgt im wesentlichen nach dem gleichen Mechanismus wie die oben beschriebene HBr-Bildung. Die Unterschiede ergeben sich daraus, daß die Cl-Atome eine wesentlich kürzere Lebensdauer haben als die Br-Atome. Aus diesem Grunde tritt kein Hemmungsschritt in Erscheinung und der Kettenabbruch erfolgt sehr viel seltener. Dies hat eine wesentlich größere Kettenlänge zur Folge, und da die HCl-Bildung auch noch sehr viel exothermer verläuft als die HBr-Bildung, kann die Wärme i.a. nicht rasch genug abgeführt werden, so daß es zu einer *thermischen Explosion* kommt.

10.3 Verzweigte Ketten

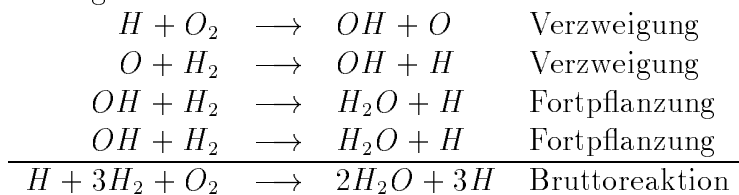
10.3.1 Die Knallgas-Reaktion

Verzweigte Ketten führen i.a. zur Explosion. Die Bereiche, in denen thermische Explosionen oder Explosionen aufgrund der Kettenverzweigung erfolgen, lassen sich in einem p-T-Diagramm als Felder angeben.

Mechanismus der Knallgas-Reaktion



Unterhalb der ersten Explosionsgrenze, bei niedrigen Drücken und Temperaturen, entstehen die Kettenträger langsamer als sie durch die Diffusion zur Wand verschwinden. Zwischen den beiden Bereichen der verzweigten und der thermischen Explosion erfolgt der Kettenabbruch durch Rekombination schneller als sich die Radikale in der Kettenfortpflanzung vermehren können. Im ersten Explosionsbereich erfolgt eine lawinenartige Vermehrung von Kettenträgern:



Jedes H-Atom erzeugt demnach wieder 3 H-Atome, nach n Kettenzyklen also 3^n H-Atome. Abbruchreaktionen sorgen letztlich für die Einhaltung der Stöchiometrie.

Oberhalb der zweiten Explosionsgrenze bei hohen Drücken erfolgt dann schließlich thermische Explosion, da die Wärme nicht mehr abgeführt werden kann.

10.3.2 Kernkettenreaktion

Uranisotope mit der Massenzahl 235 gehen beim Stoß mit *thermischen Neutronen*, das sind Neutronen, deren kinetische Energie von der Größenordnung der thermischen Energie ist, in das instabile Isotop ^{236}U über. Dieses Isotop zerfällt unter *spontaner Kernspaltung* in zwei Isotope, z.B. in ^{139}I und ^{96}Y , und ein promptes Neutron, das seinerseits wieder mit einem ^{235}U reagieren kann und so als *Kettenträger* wirkt. Da die beiden bei der Spaltung entstan-

denen Isotope ihrerseits wieder unter Neutronen-Emission in Isotope mit einer um 1 niedrigeren Massenzahl übergehen, handelt es sich bei der Kernspaltung des Urans um eine *verzweigte Kettenreaktion*. Daß diese Kettenreaktion zur Explosion führt, kann verhindert werden, wenn man einen Teil der Neutronen abfängt, bevor sie einen weiteren Kettenfortpflanzungsschritt bewirken. Diesen Effekt macht man sich in *Kernreaktoren* zunutze.