

2. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

2.1 Arrhenius-Gleichung zur Temperaturabhängigkeit

Empirisch gefunden (Arrhenius 1889): viele Reaktionen temperaturabhängig gemäß:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

2.2 Bimolekulare Reaktionen in der Gasphase

2 Fragen:

-Wie viele Stöße gibt es pro Zeit zwischen A+B?

-Welcher Anteil davon führt zur Reaktion?

2.2.1 einfache Stoßtheorie

Harte Kugeln

$$\frac{Z_{AB}}{V} = \pi \cdot r_{AB}^2 \cdot \langle |v_r| \rangle \cdot \tilde{n}_A \cdot \tilde{n}_B$$

Gesamtzahl der Stöße zw. A und B

$$k_{\max} = \pi \cdot r_{AB}^2 \cdot \langle |v_r| \rangle \cdot N_A$$

$\langle |v_r| \rangle$ Mittlere Relativgeschwindigkeit (Betrag)

2.2.x Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung (eindimensional)

2.2.y Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung (3 dimensional)

2.2.z Wahrscheinlichste, Mittlere, Mittlere Quadratische Geschwindigkeit

2.2.6 Mittlere Relativgeschwindigkeit zweier Teilchen A, B (Betrag)

$$\langle |\mathbf{v}_r| \rangle = \int_{\vec{v}_A} \int_{\vec{v}_B} |\vec{v}_A - \vec{v}_B| \cdot f(\vec{v}_A) f(\vec{v}_B) d\vec{v}_A d\vec{v}_B$$

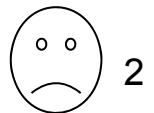
$$\langle |\mathbf{v}_r| \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \left(v_x^A - v_x^B \right)^2 + \left(v_y^A - v_y^B \right)^2 + \left(v_z^A - v_z^B \right)^2 \right\}^{1/2}$$

$$\cdot \left(\sqrt{\frac{M_A}{2\pi RT}} \right)^3 \cdot e^{-\frac{M_A}{2RT} (v_x^{A2} + v_y^{A2} + v_z^{A2})} \cdot \left(\sqrt{\frac{M_B}{2\pi RT}} \right)^3 \cdot e^{-\frac{M_B}{2RT} (v_x^{B2} + v_y^{B2} + v_z^{B2})} dv_x^A dv_y^A dv_z^A dv_x^B dv_y^B dv_z^B$$

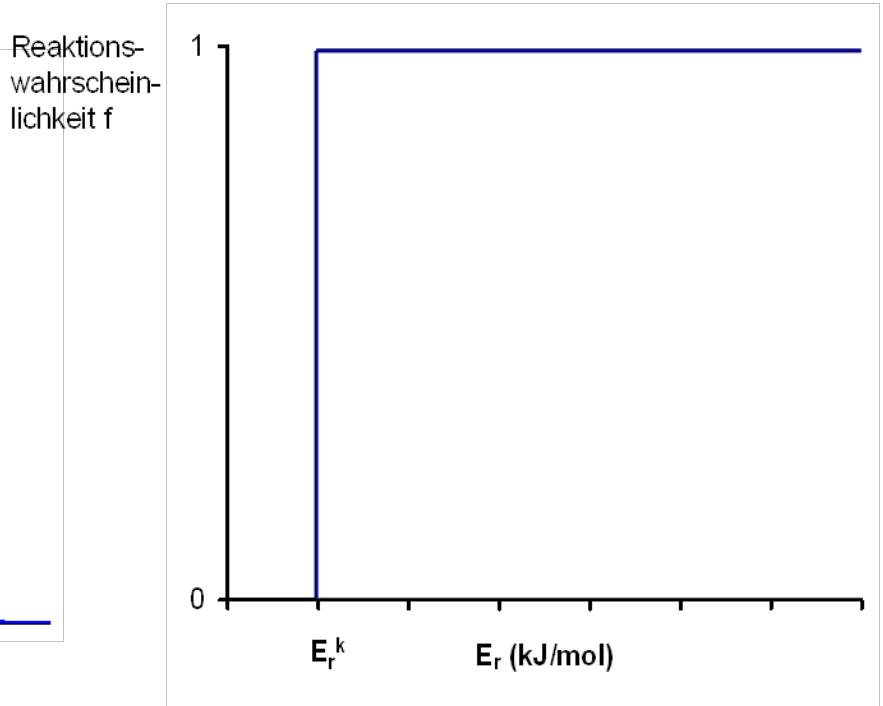
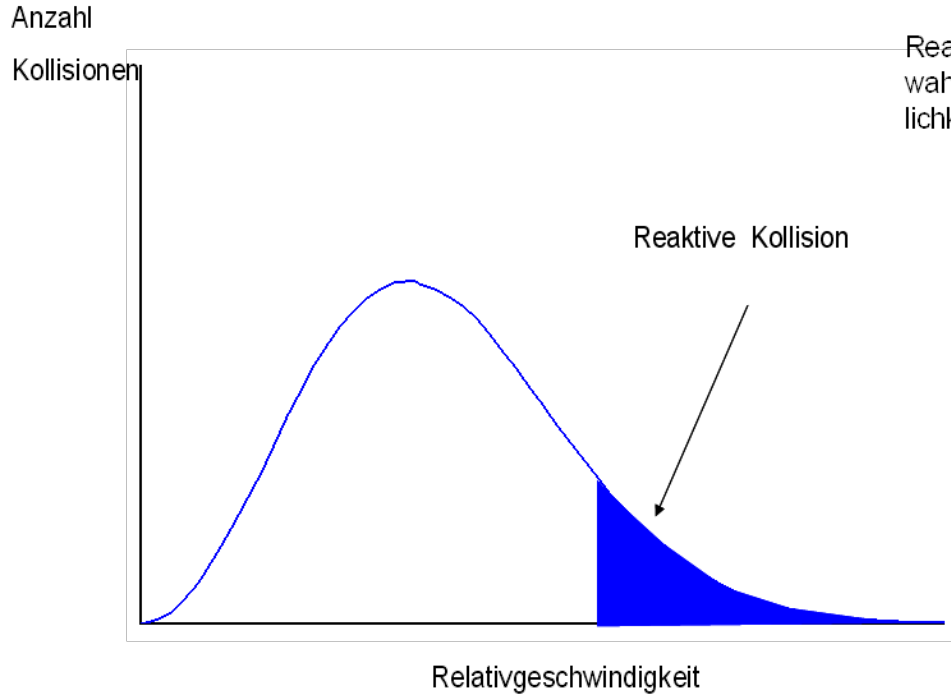
$$\langle |\mathbf{v}_r| \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \quad \mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B} \text{ reduzierte Masse}$$

$$k_{\max} = \pi \cdot r_{AB}^2 \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot N_A$$

erklärt (noch) nicht Arrhenius !



2.2.7 Mindestenergie

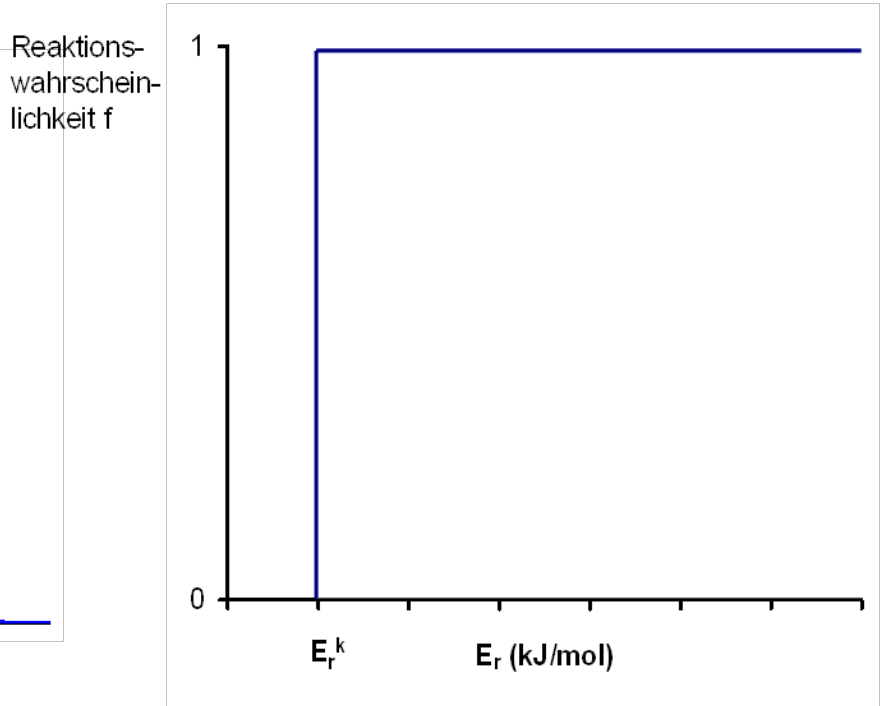
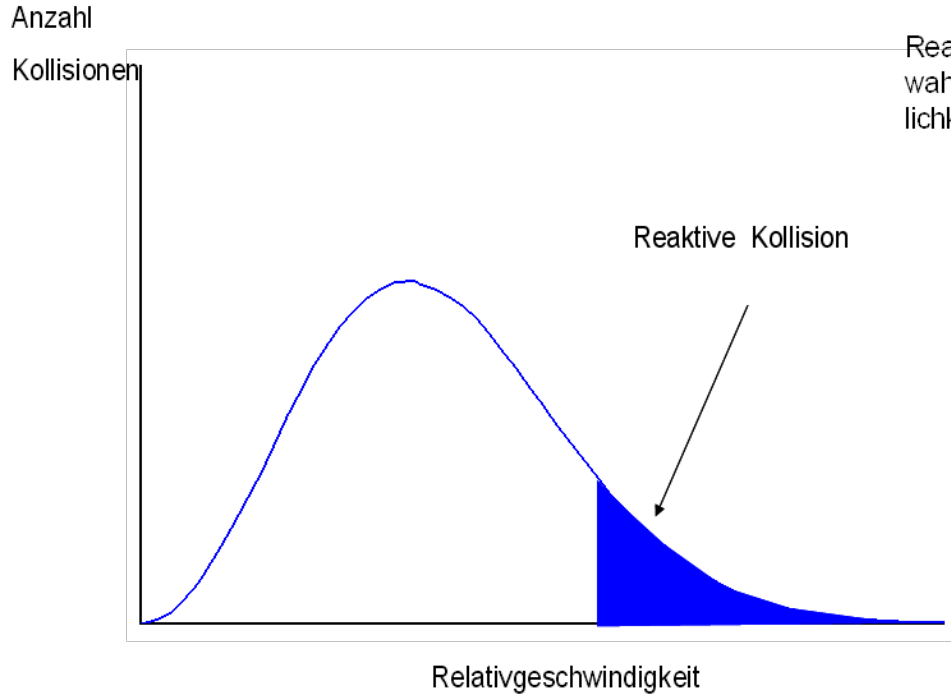


$$k(v_r > v_r^k) = \pi \cdot r_{AB}^2 \cdot N_A \left(\frac{\mu}{RT} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \int_{|v_r|=v_r^k}^{|v_r|=\infty} |v_r|^3 e^{-\frac{\mu v_r^2}{2RT}} dv_r$$

$$v_r^3 dv_r = \frac{2}{\mu^2} E_r dE_r$$

$$k(E_r > E_r^k) = \pi \cdot r_{AB}^2 \cdot N_A \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi \mu}} \cdot \int_{E_r=E_r^k}^{E_r=\infty} E_r \cdot e^{-\frac{E_r}{RT}} dE_r$$

2.2.7 Mindestenergie

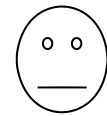


$$k_{(E_r > E_r^k)} = \underbrace{\pi \cdot r_{AB}^2 \cdot N_A \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}}_{\text{prä exponentiellem Faktor A}} \cdot \left(1 + \frac{E_r^k}{RT} \right) \cdot e^{-\frac{E_r^k}{RT}}$$

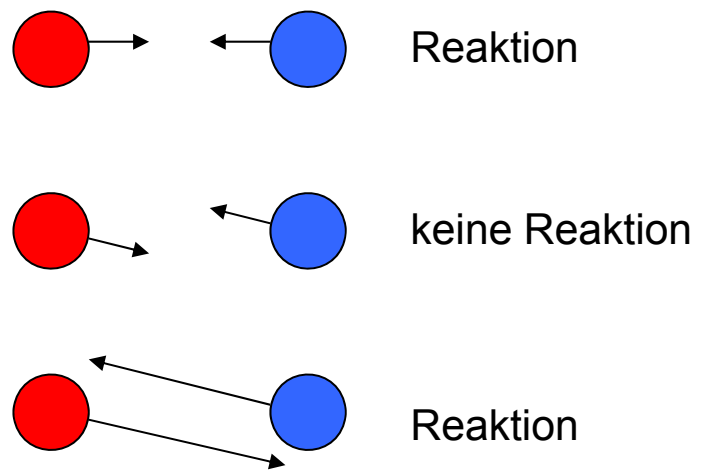
□ prä exponentiellem Faktor A



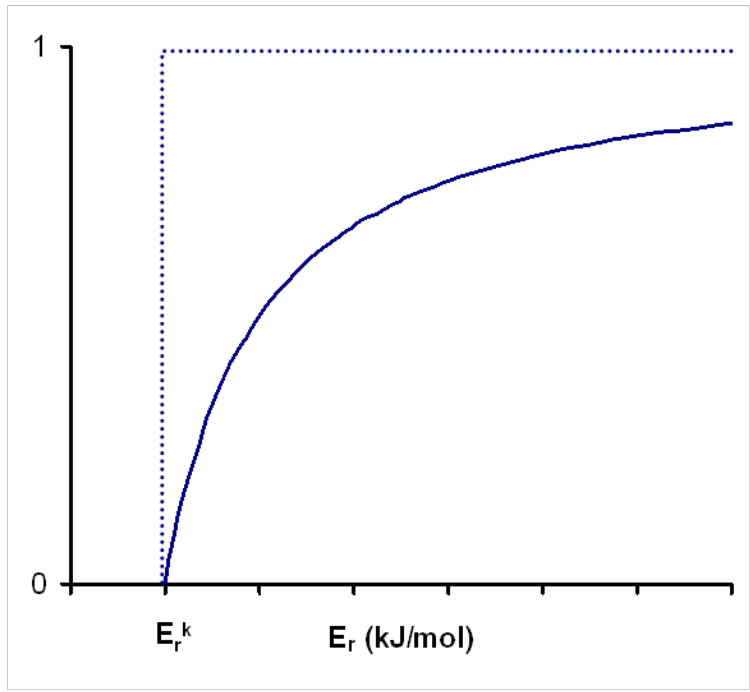
erklärt fast Arrhenius !



2.2.8 Stoßparameter (Line of centers Modell)



Reaktions-
wahr-
schein-
lichkeit f



$$k(E_r > E_r^k) = \pi \cdot r_{AB}^2 \cdot N_A \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi\mu}} \cdot \int_{E_r^k}^{E_r=\infty} \left(1 - \frac{E_r^k}{E_r} \right) E_r \cdot e^{-\frac{E_r}{RT}} dE_r$$

$$k(E_r > E_r^k) = \underbrace{\pi \cdot r_{AB}^2 \cdot N_A \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}}_{A} \cdot \left(1 + \frac{E_r^k}{RT} \right) \cdot e^{-\frac{E_r^k}{RT}}$$

✓
✓

erklärt Arrhenius !



$$k_{(E_r > E_r^k)} = \underbrace{\pi \cdot r_{AB}^2 \cdot N_A \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}}_A \cdot e^{\frac{-E_r^k}{RT}}$$

Tabelle 27.1. Arrhenius-Parameter für Gasphasenreaktionen

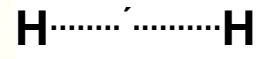
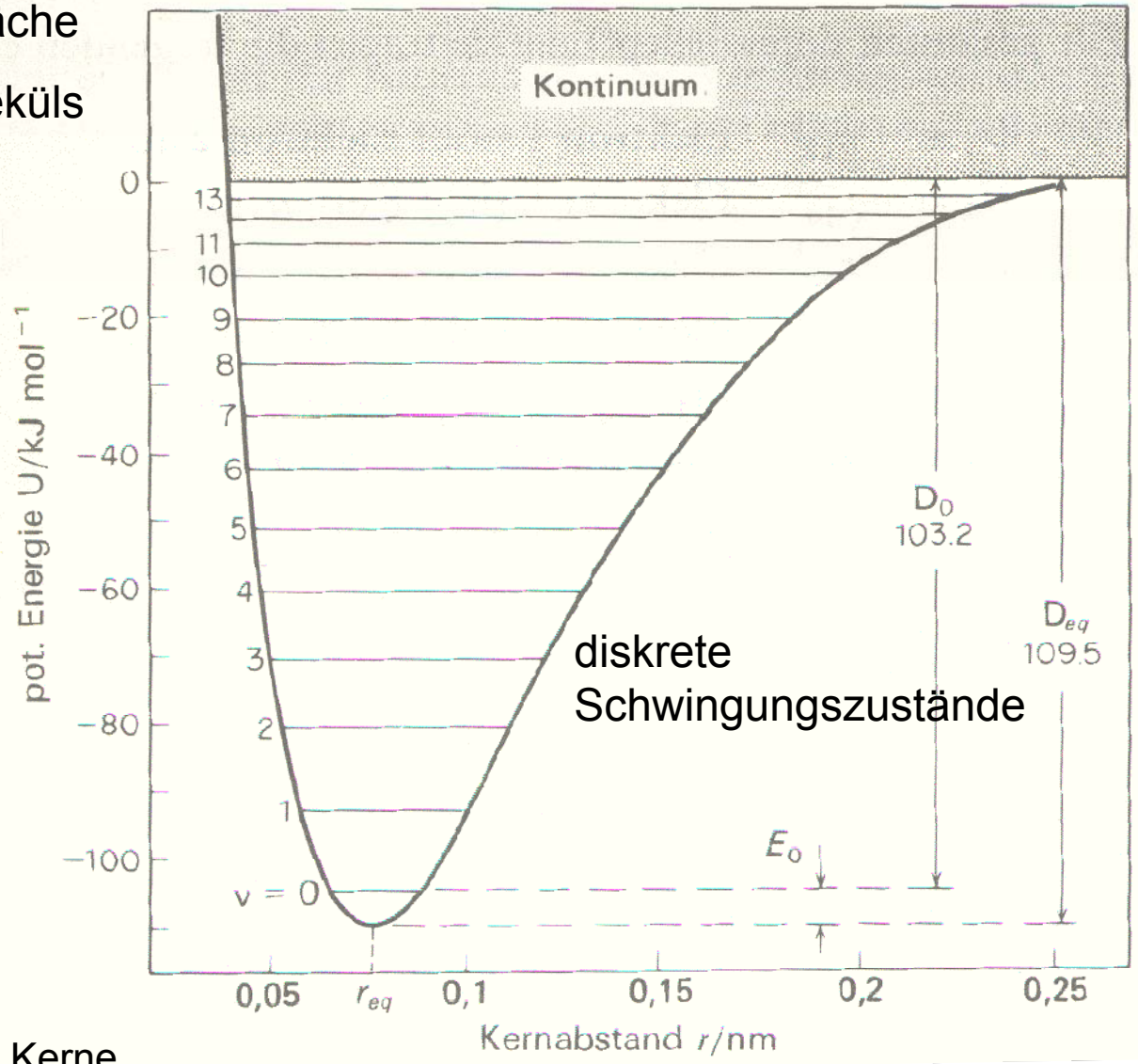
	$A / (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$		$E_A / (\text{kJ mol}^{-1})$	P
	Experiment	Theorie		
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	9.4×10^9	5.9×10^{10}	102.0	0.16
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	2.0×10^9	4.0×10^{10}	111.0	5.0×10^{-2}
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	6.3×10^7	2.5×10^{10}	0.0	2.5×10^{-3}
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	1.24×10^6	7.3×10^{11}	180	1.7×10^{-6}
$\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	1.0×10^{12}	2.1×10^{11}	0.0	4.8

Quelle: Hauptsächlich M. J. Pilling, *Reaction kinetics*. Clarendon Press, Oxford 1974.

Modell ist qualitativ richtig,
erlaubt aber keine quantitative
Berechnung von A

Dazu benötigt man Kenntnis über die innere
Struktur der Reaktionspartner = realistischeres
Potential als das Harte-Kugel-Modell!
und Kenntnis über die Energie in Inneren
Freiheitsgraden (=kinetische Energie)

Potentialdiagramm
 =Potentialfläche
 des H₂-Moleküls



Nullpunkt:
 getrennte
 Atome

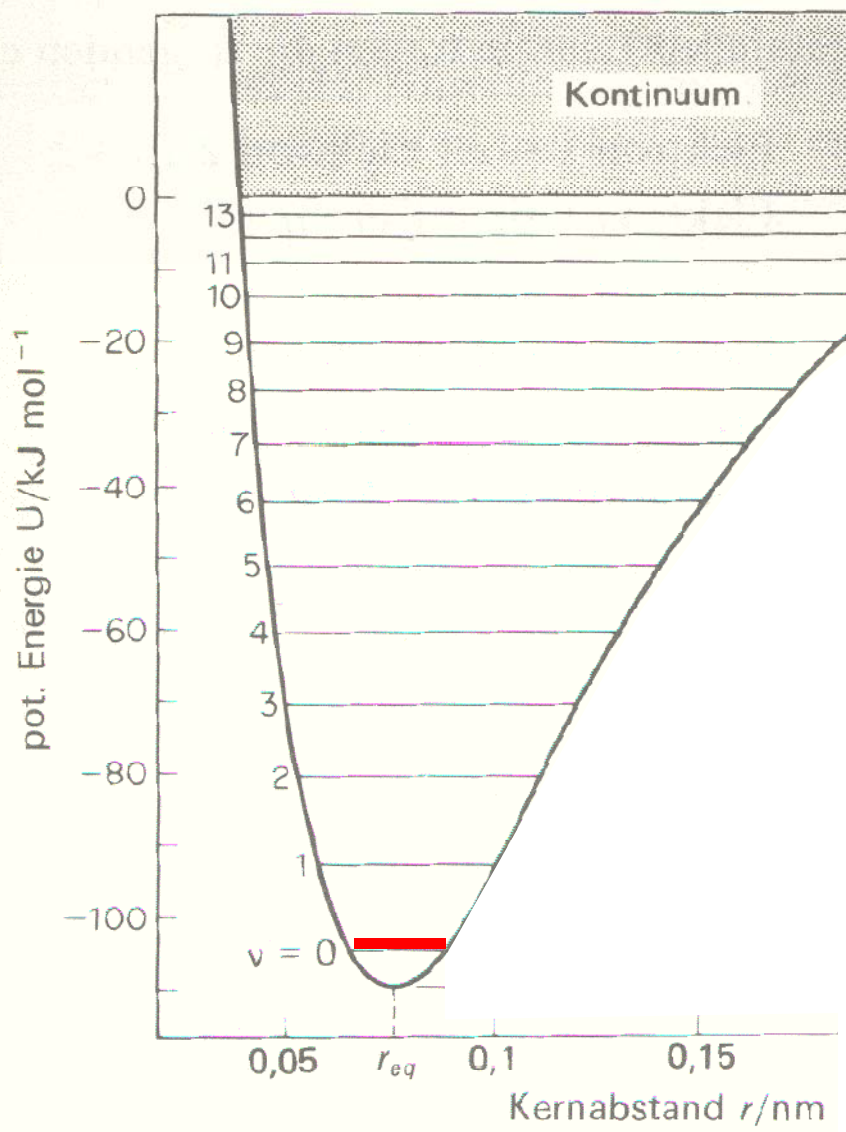
diskrete
 Schwingungszustände

Elektronen:
 Feder, die die Kerne
 zusammenhält
 die Feder kann brechen!



Quelle:
 Moore/Hummel

Schwingung eines H₂-Moleküls



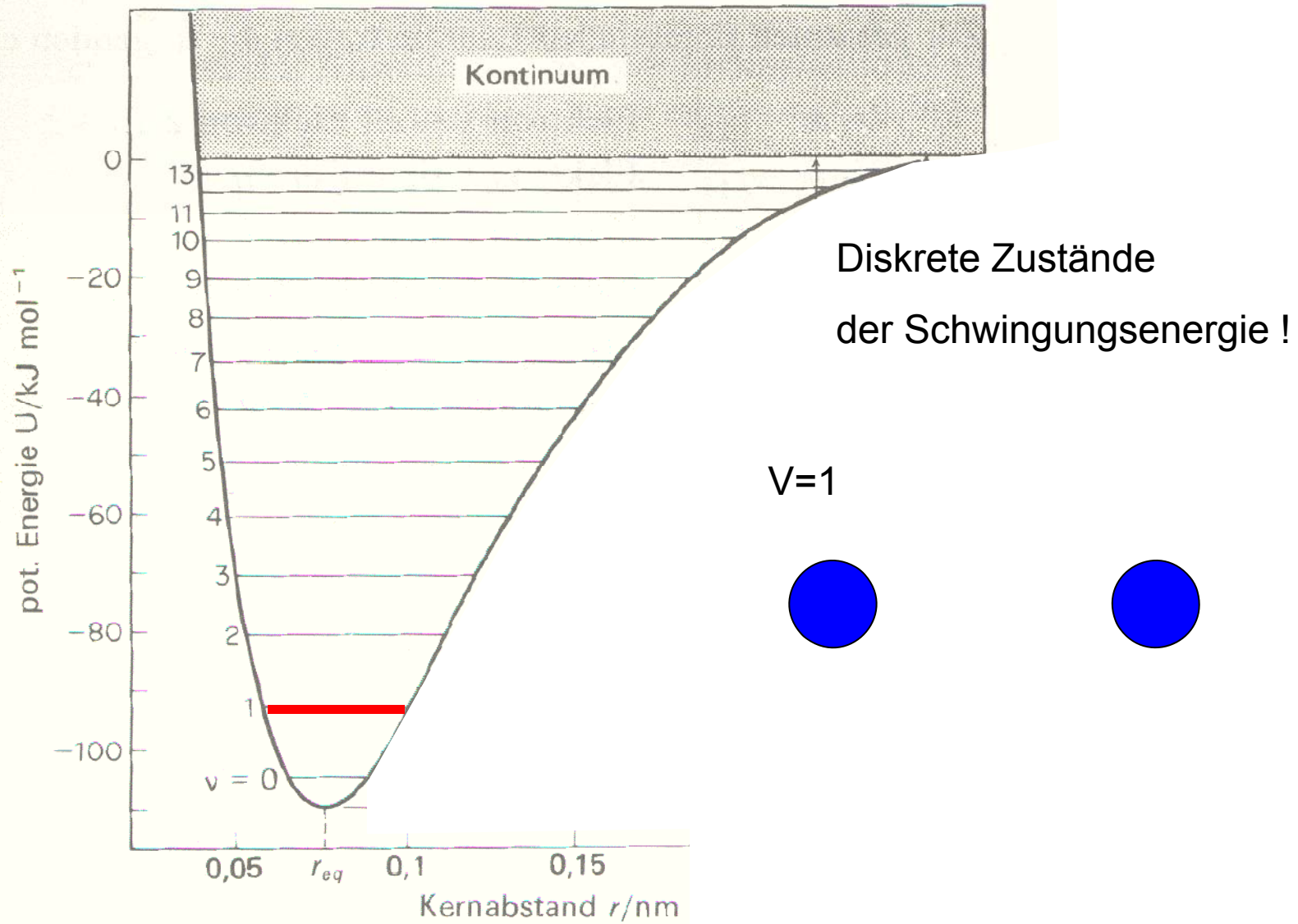
Diskrete Zustände
der Schwingungsenergie !

$V=0$

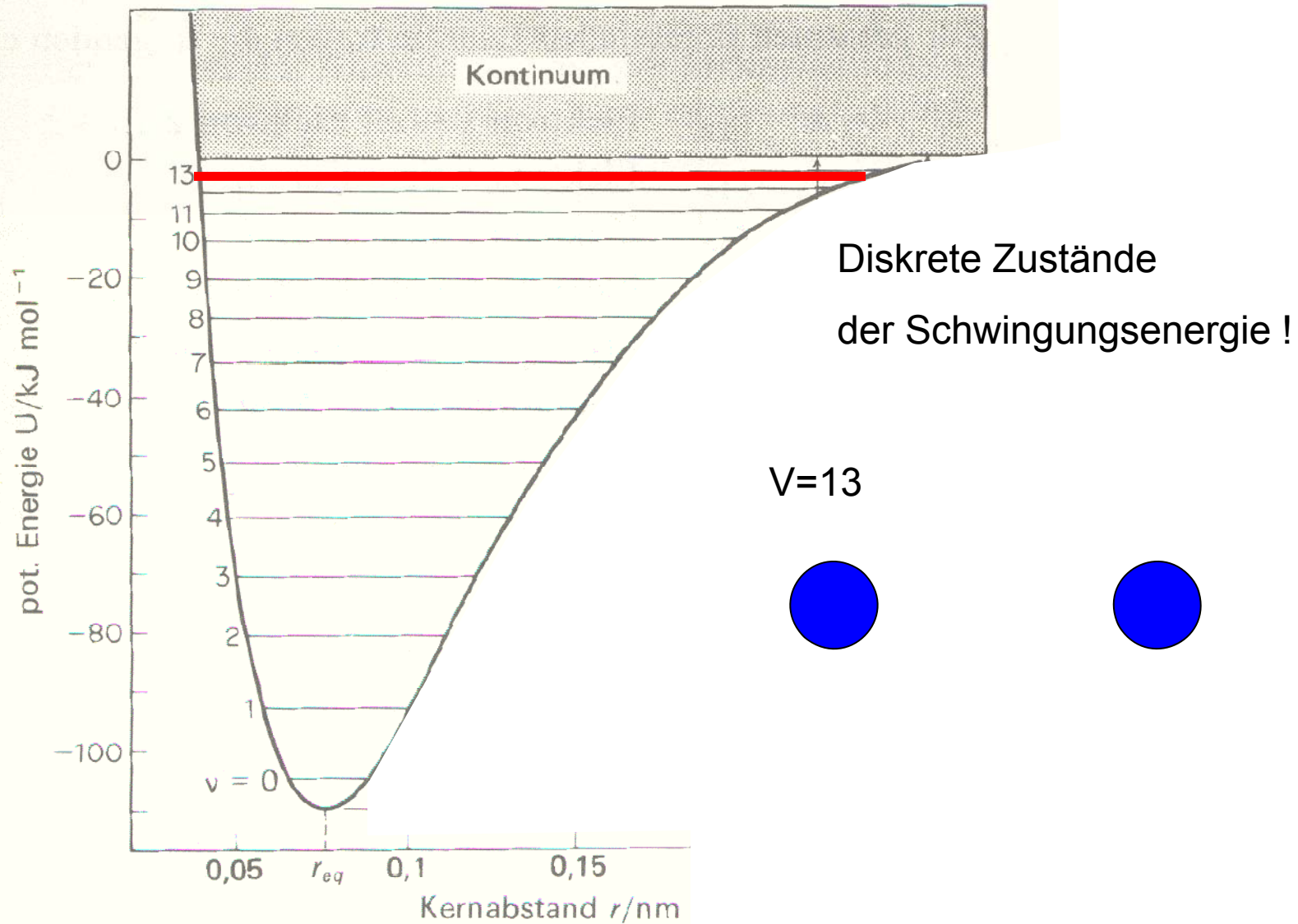


Nullpunktsschwingung:
Moleküle schwingen selbst
am absoluten Nullpunkt!

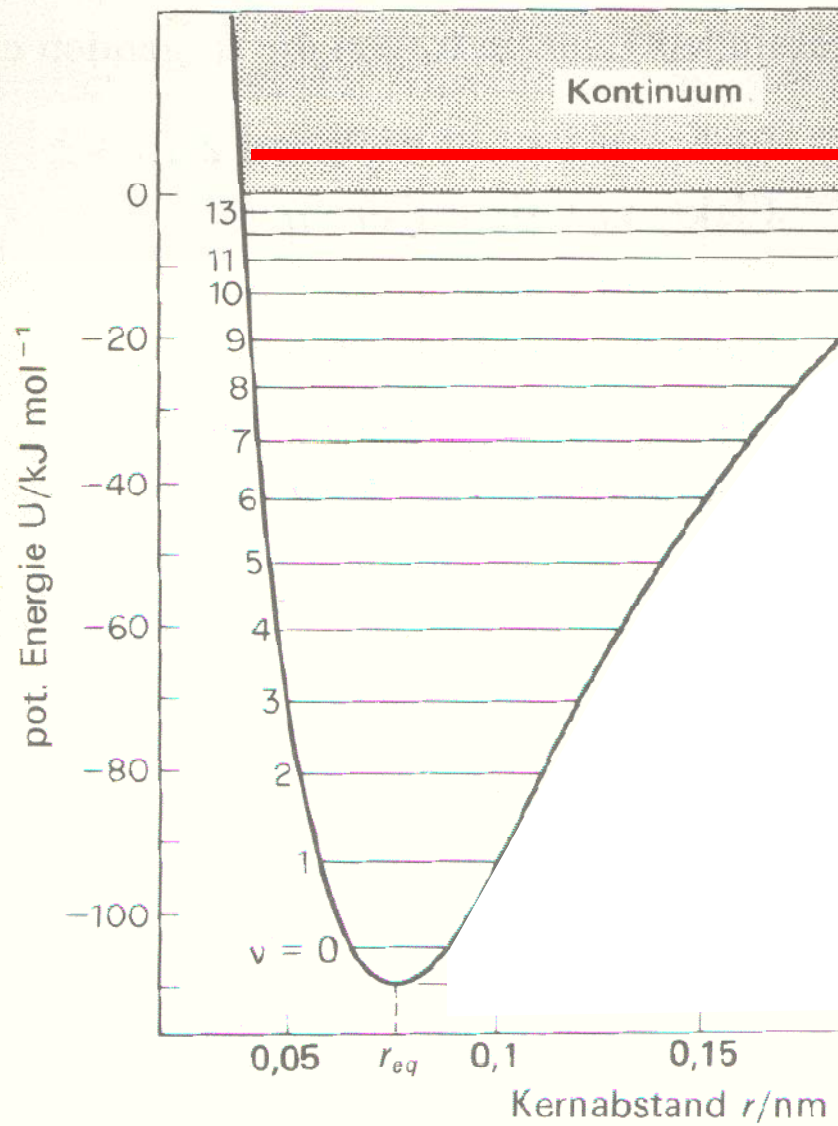
Schwingung eines H_2 -Moleküls



Schwingung eines H_2 -Moleküls



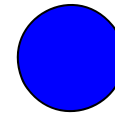
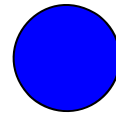
Schwingung eines H_2 -Moleküls



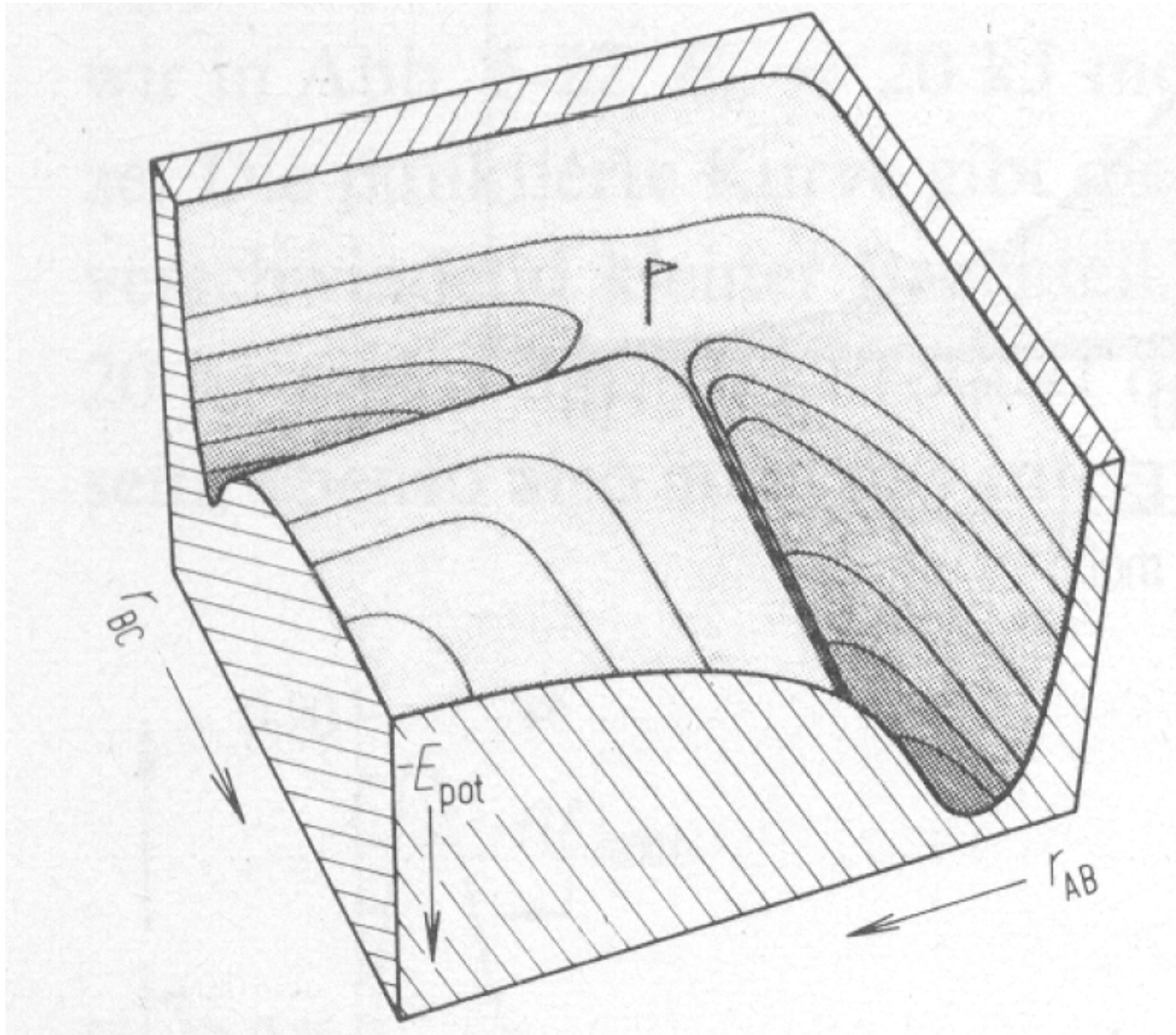
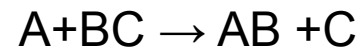
Kontinuum

= zu viel Schwingungsenergie

= Dissoziation

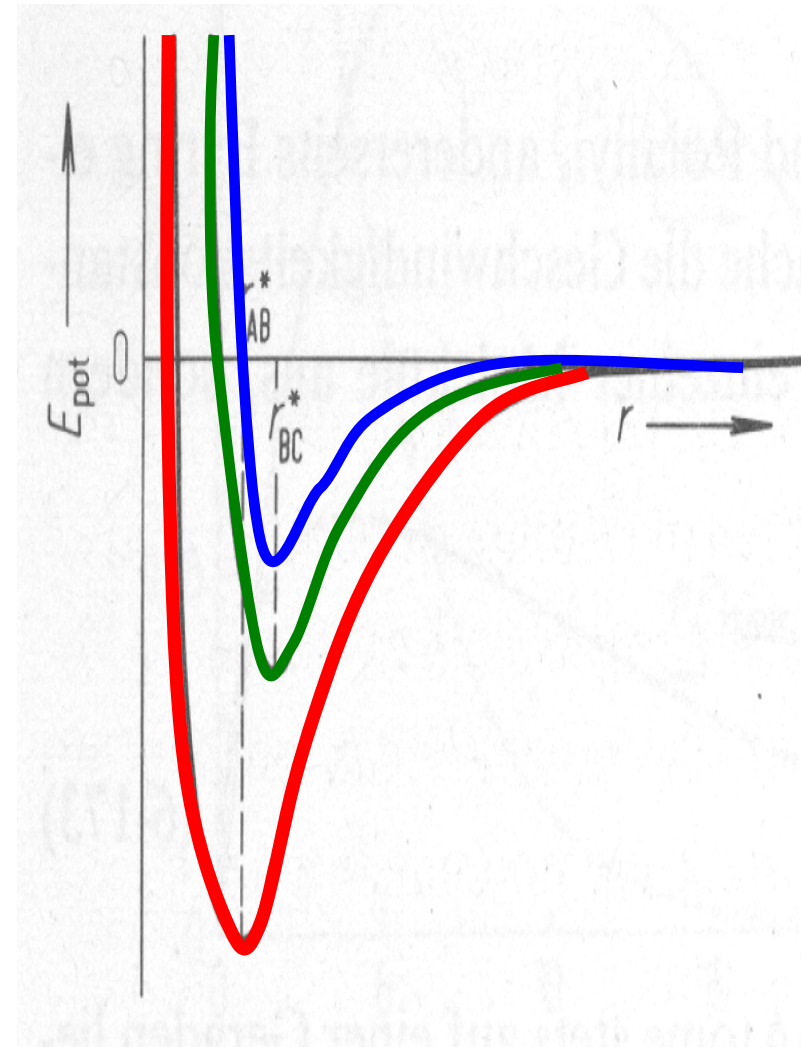
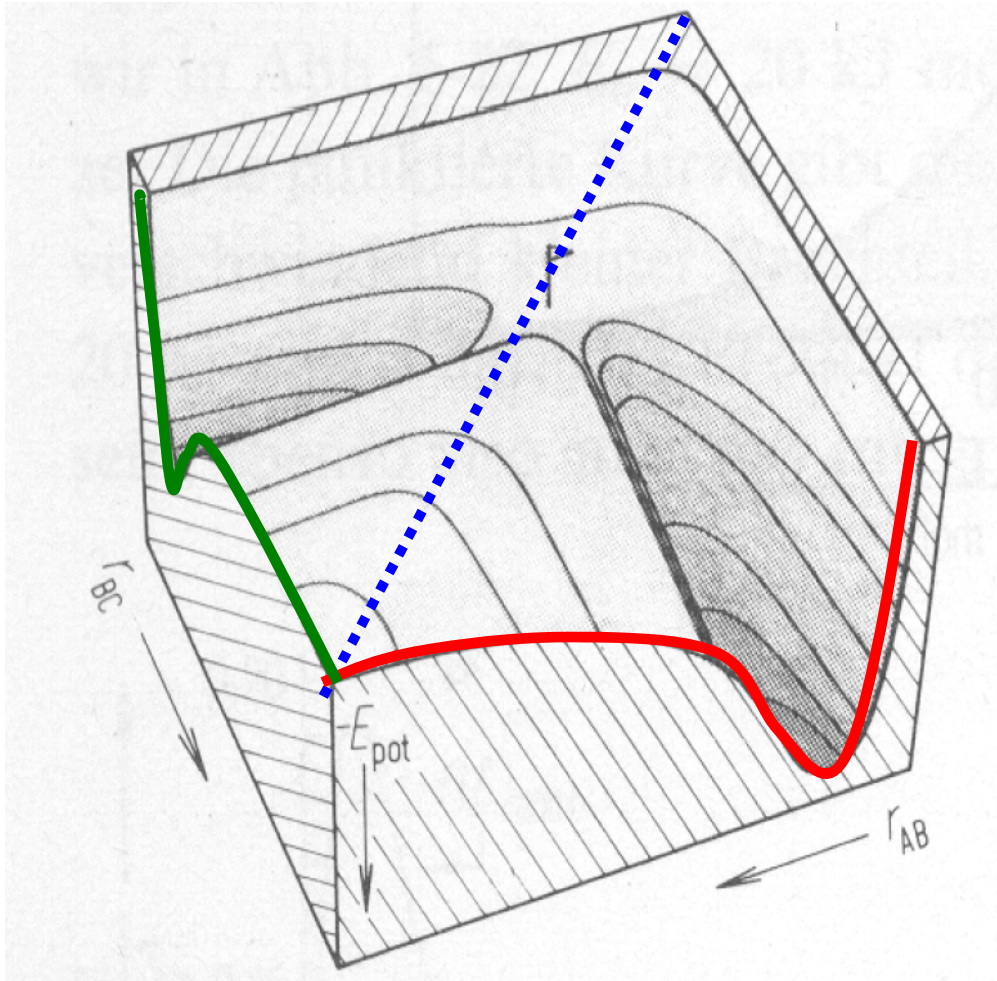
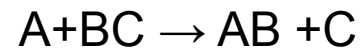


Potentialhyperflächen



Quelle:
Wedler

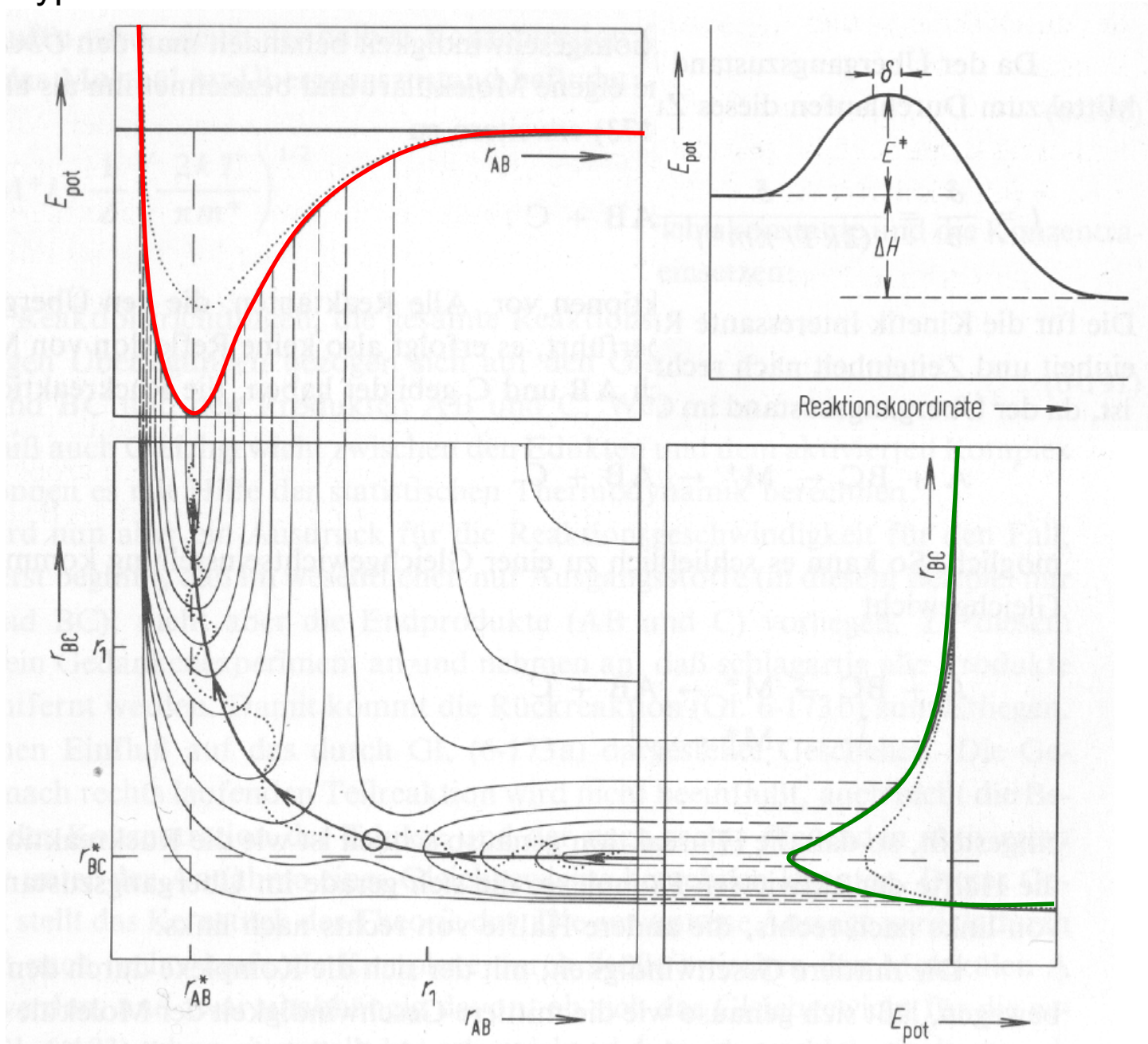
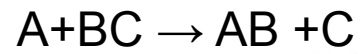
Potentialhyperflächen



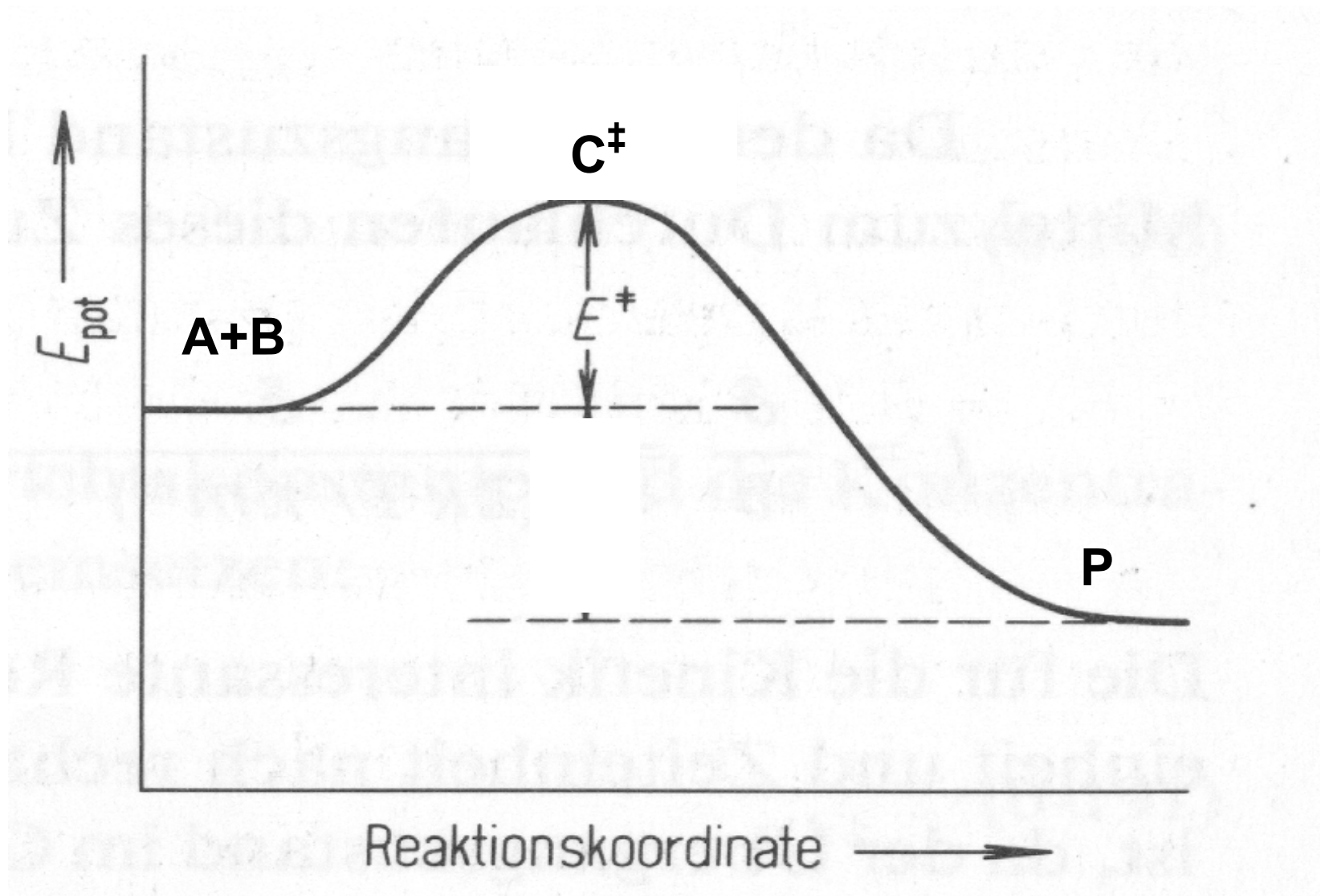
Quelle:

Wedler

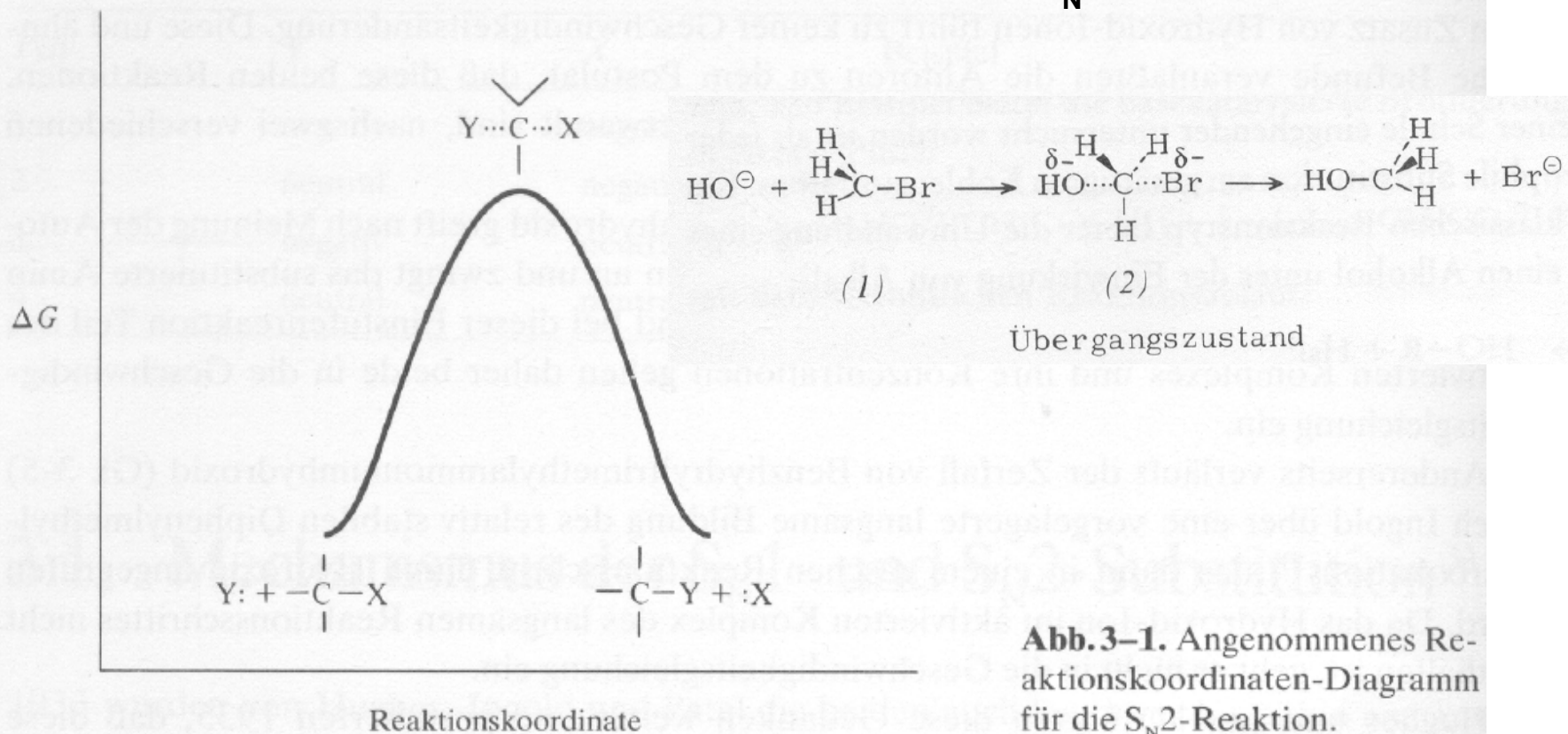
Potentialhyperflächen

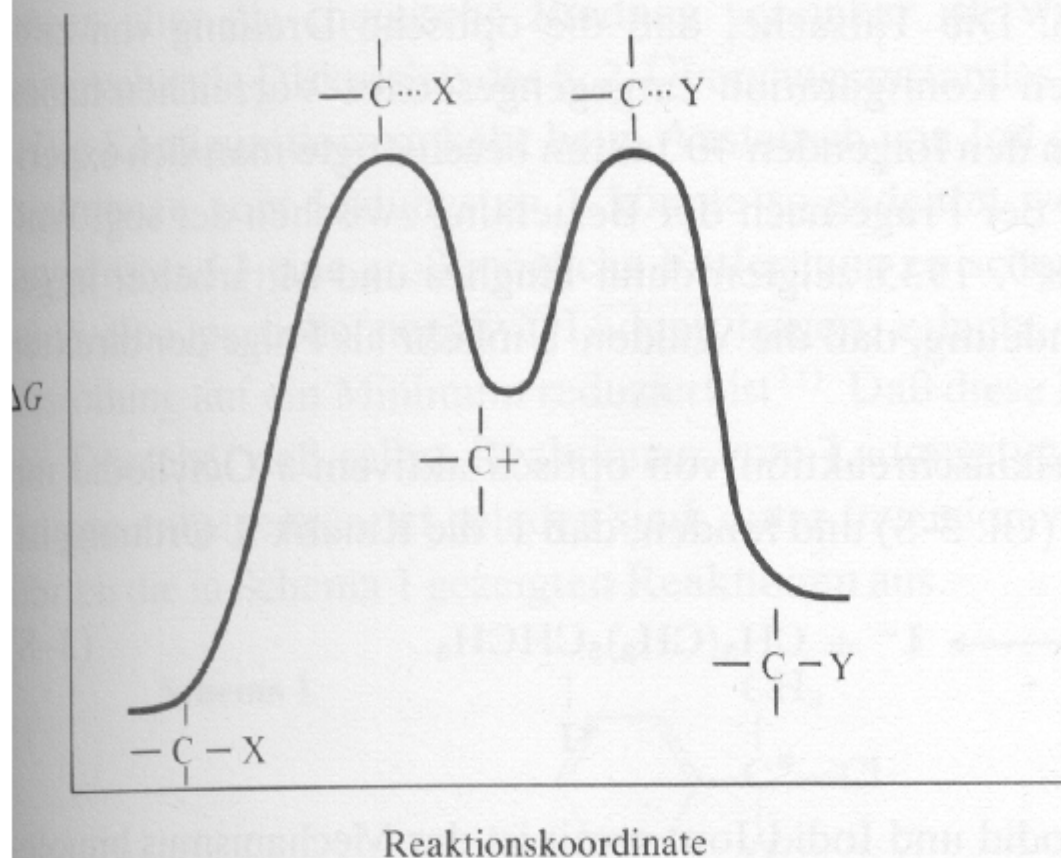


4. Theorie des Aktivierten Komplexes



S_N2-Reaktion





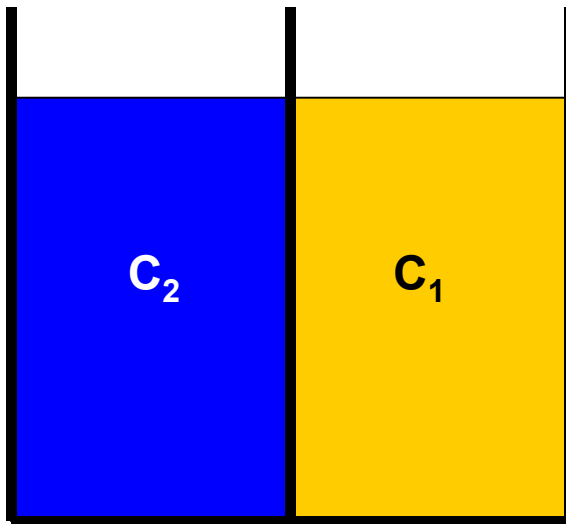
S_N1 -Reaktion

Abb. 3-2. Angenommenes Reaktionskoordinaten-Diagramm für die S_N1 -Reaktion.

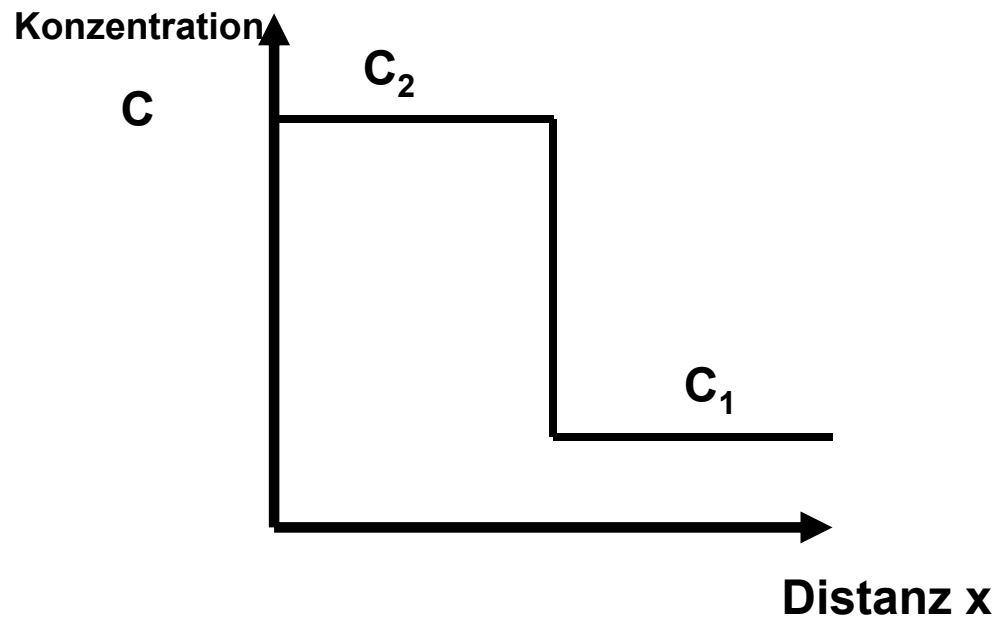
Quelle: Lowry/Richardson,
Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie,
VCH

5.2.3 Diffusion unter nicht-stationären Bedingungen

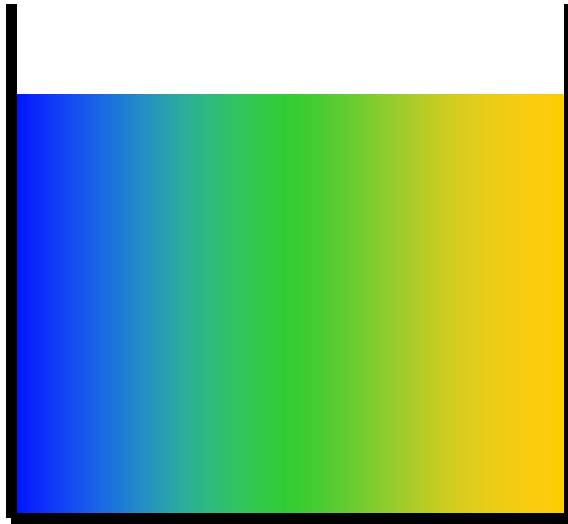
Trennwand



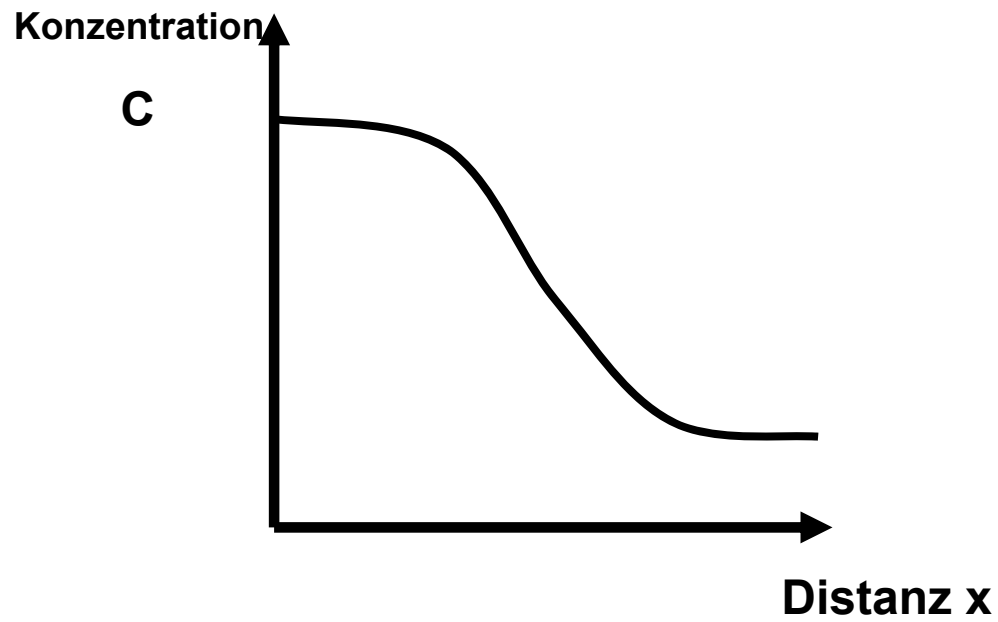
$t = 0$



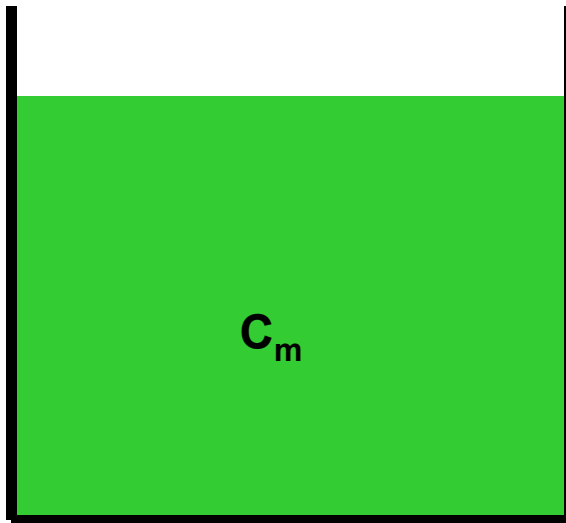
5.2.3 Diffusion unter nicht-stationären Bedingungen



$t \neq 0$



5.2.3 Diffusion unter nicht-stationären Bedingungen



$$t = \infty$$

