

## 20 REAKTIONSKINETIK 2: ARRHENIUS-GLEICHUNG UND THEORIE DES ÜBERGANGSZUSTANDS

### 20.1 Die Arrhenius-Gleichung

Die Arrhenius-Gleichung beschreibt, wie Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur abhängen. Arrhenius selbst hatte 1889 die Inversion von Rohrzucker durch Säuren bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen.<sup>1</sup> Dabei beobachtete er, dass sich die Geschwindigkeitskonstanten über einen weiten Temperaturbereich gemäß

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT}$$

oder äquivalent

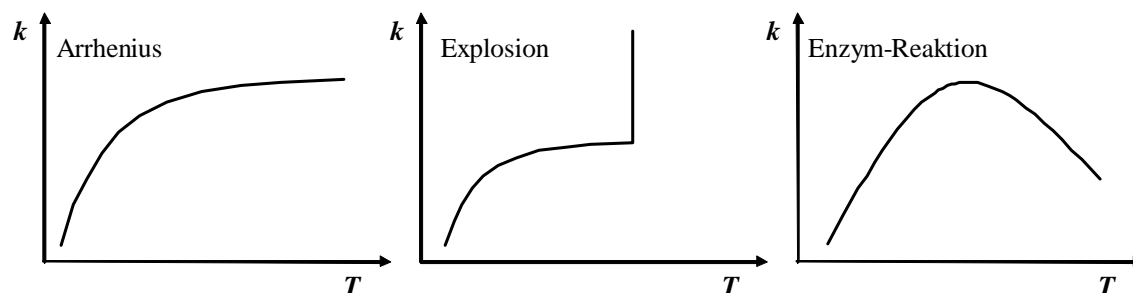
$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

verhalten. Dieses Verhalten zeigen auch sehr viele andere chemische Reaktionen. Arrhenius begründet diese Abhängigkeit von der Temperatur auch theoretisch. Deshalb nennt man die Gleichung „Arrhenius-Gleichung“.  $A$  wird als **präexponentieller Faktor** oder **Frequenzfaktor** bezeichnet. Seine Dimension hängt vom Typ der Reaktion ab. Für Reaktionen erster Ordnung ist seine Einheit Hz. Bei Reaktionen zweiter Ordnung  $M^{-1}s^{-1}$ .  $E_A$  hat die Dimension einer Energie pro mol und wird als **Aktivierungsenergie** bezeichnet. Beide Parameter werden auch „Arrhenius-Parameter“ genannt.

Auch der präexponentielle Faktor kann von der Temperatur abhängen. Diese Abhängigkeit ist aber wesentlich schwächer als der Beitrag des exponentiellen Faktors.

Ich möchte die Arrhenius-Gleichung zunächst als eine rein empirische Gleichung einführen. Bei der Interpretation der beiden Arrhenius-Parameter werden wir später sehen, dass die Gleichung einen Schlüssel zum Verständnis chemischer Reaktionen darstellt.

Nicht alle Reaktionen lassen sich durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben. Insbesondere bei komplizierteren Reaktionen findet man oft ein abweichendes Verhalten. Zwei Beispiele sind im Vergleich zum Arrhenius-Verhalten in der folgenden Abbildung gezeigt.



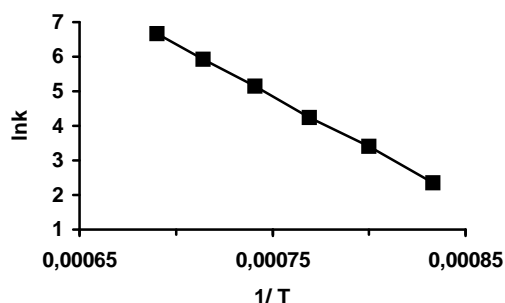
Um experimentelle Resultate auf Arrhenius-Verhalten zu prüfen, trägt man  $\ln k$  gegen  $1/T$  auf. Liegt Arrhenius-Verhalten vor, dann ergibt sich eine Gerade mit der negativen Steigung  $E_A/R$  und einem Schnittpunkt mit der  $\ln k$ -Achse von  $\ln A$ .

**Beispiel:** Prüfen Sie, ob der Zerfall von Lachgas gemäß  $N_2O \rightarrow N_2 + O$  Arrhenius-Verhalten zeigt. Wenn ja, bestimmen Sie die Arrhenius-Parameter. Gemessen wurden zwischen 1200 K und 1450 K folgende Geschwindigkeitskonstanten:

<sup>1</sup> Arrhenius, S., *Zeitschr. f. Physikalische Chemie* **1889**, 4, 226.

$T / K$	1200	1250	1300	1350	1400	1450
$k / \text{Hz}$	10,01	30,1	69,5	172	374	760

Die Auftragung ergibt folgendes Bild:



Offenbar lässt sich der Zerfall von Lachgas mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung beschreiben. Näherungsweise können wir den Anfangs- und Endpunkt der Geraden verwenden, um die Steigung zu bestimmen. Aufpassen: Der Endpunkt liegt beim Kehrwert von 1200 K.

$$-\frac{E_A}{R} = \frac{\ln 10,01 - \ln 760}{\left(\frac{1}{1200\text{K}} - \frac{1}{1450\text{K}}\right)} = \frac{-4,32\text{K}}{0,000144} = -30067\text{K}$$

$$\Rightarrow E_A = 30067\text{K} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} = 250\text{kJ/mol}$$

Bemerkung: Man könnte die Idee haben, dass das Ergebnis von der Wahl der Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten abhängt. Dem ist aber nicht so. Geben wir die Geschwindigkeitskonstante beispielsweise in  $\text{min}^{-1}$  an, dann stünde im Zähler das gleiche:

$$\ln(60 \cdot 10,01) - \ln(60 \cdot 760) = \ln 60 + \ln 10,01 - \ln 60 - \ln 760 = \ln 10,01 - \ln 760$$

Den präexponentiellen Faktor können wir bestimmen, indem wir uns irgendein Resultat herausgreifen, z.B.  $k=10,01 \text{ s}^{-1}$  und  $T=1200 \text{ K}$ , und mit der erhaltenen Aktivierungsenergie in die Arrhenius-Gleichung gehen:

$$\ln 10,01 = \ln A - \frac{250.000\text{J/mol}}{8,314\text{J/Kmol} \cdot 1200\text{K}} = \ln A - 25,1 \Rightarrow \ln \frac{A}{10,01\text{s}^{-1}} = 25,1$$

$$A = 10,01\text{s}^{-1} \cdot e^{25,1} = 7,64 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

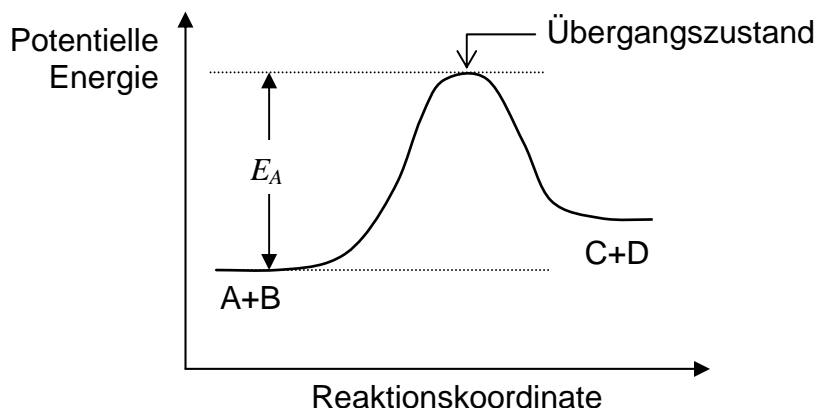
Die Einheit von  $A$  entspricht der Einheit der gewählten Geschwindigkeitskonstante.

## 20.2 Der Übergangszustand

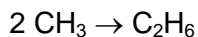
Ziel dieses Kapitels ist, den Begriff der „Aktivierungsenergie“ besser zu verstehen. Betrachten wir zwei Moleküle A und B, welche potentiell miteinander reagieren können, z.B.  $A+B \rightarrow C+D$ . Trifft ein Molekül A auf ein Molekül B, dann muss es aber nicht zwangsläufig zu einer Reaktion kommen. Man kann den Faktor  $e^{-E_A/RT}$  als Boltzmann-Faktor interpretieren. Er gibt den Anteil Molekülpaare an, die mindestens eine Energie  $E_A$  haben. Es reagieren offenbar nur die Molekülpaare miteinander, die eine gewisse Mindestenergie haben.

Man veranschaulicht sich den Vorgang oft in einem Diagramm (*Potential-energy diagram*), in dem die potentielle Energie der Edukte und Produkte gegen die sogenannte

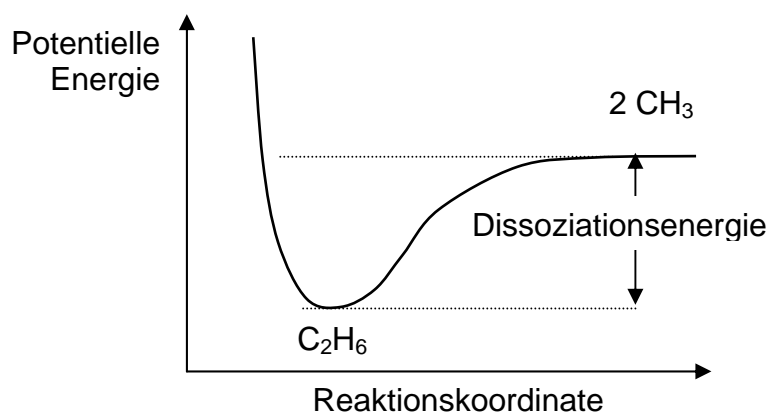
„Reaktionskoordinate“ (*reaction coordinate*) aufgetragen ist. Im Verlauf der Reaktion durchlaufen die Moleküle ein Maximum. Die Höhe des Maximums spielt eine entscheidende Rolle für die Reaktionsgeschwindigkeit. Nur die Moleküle, deren Energie größer als dies Maximum ist, führen die Reaktion durch und gelangen auf die Produktseite. Die Molekülkomplexe, die gerade die Maximalenergie haben, nennt man aktivierte Komplexe, den Zustand bezeichnet man als **Übergangszustand**.



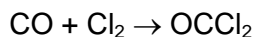
Warum gibt es so etwas wie eine Mindestenergie? Warum geht die potentielle Energie des Ausgangszustands nicht direkt in den Endzustand über? Es gibt tatsächlich Reaktionen, bei denen dies geschieht. Beispiel ist die Reaktion zwischen zwei Methyl-Radikalen zum Ethan:



Die Methyl-Radikale haben jeweils ein freies Elektron, die im Ethan zu einer Bindung reagieren. Man erhält folgendes Diagramm. Die Reaktionskoordinate entspricht in diesem Fall dem Abstand der beiden C-Atome.



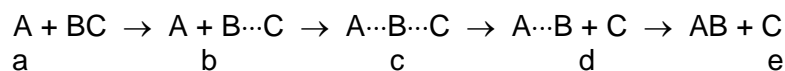
Es gibt auch einige Ion-Ion-Reaktionen und Elektronen-Übertragungsreaktionen, bei denen die Aktivierungsenergie verschwindet. Wird aber bei einer Reaktion eine Bindung gebrochen, und das ist häufig der Fall, dann ist dazu Energie notwendig. Beispiel: Chlor oxidiert Kohlenmonoxid zu Phosgen:



Die Bindung zwischen den beiden Cl-Atomen wird dabei gebrochen.

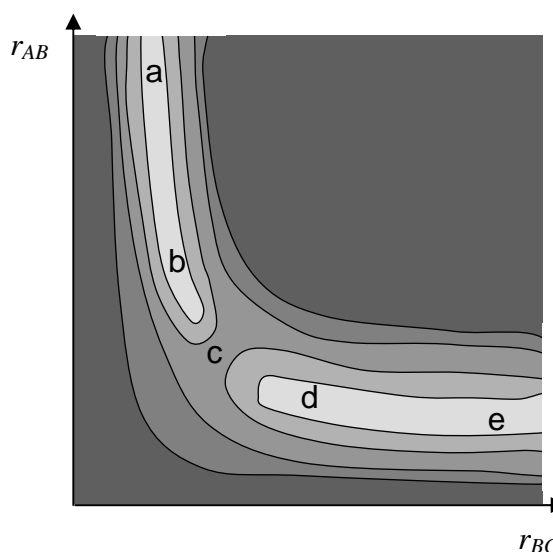
Reaktionsgeschwindigkeiten zu berechnen ist selbst für einfache Reaktionen sehr schwierig. Ein wesentlicher Fortschritt war die Berechnung der Fläche der potentiellen

Energie (**Potential energy surface**) für ein System durch Eyring<sup>2</sup> und Polanyi<sup>3</sup>. Sie betrachten die Reaktion  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ . Ein Wasserstoffatom wird dabei vom Molekül auf ein einzelnes Atom übertragen. Zur Markierung verwendet man z.B. statt eines Wasserstoffs Deuterium ( $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}$ ). Allgemeiner könnten wir die Reaktion schreiben als  $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}$ . A nähert sich dem Molekül BC an. Es kommt zu einer Lockerung der BC-Bindung und es bildet sich ein aktivierter Komplex A-B-C. Dieser Komplex zerfällt auf dem gleichen Weg, auf dem er entstanden ist, oder die Bindung zwischen B und C zerbricht und AB bilden ein Molekül, während C sich entfernt. Die Schritte kann man etwa wie folgt darstellen:



In diesem Fall reicht eine Koordinate nicht aus, das System zu beschreiben. Selbst wenn wir eine mögliche Orientierung der Atome vernachlässigen, sind mindestens zwei Abstände zur Charakterisierung notwendig:  $r_{AB}$  und  $r_{BC}$ . Die Fläche der potentiellen Energie erhält man, indem man die potentielle Energie gegen diese beiden Parameter aufträgt. Dazu reichen zwei Dimensionen nicht aus. Eine Möglichkeit der Darstellung ist die einer „Landkarte“. Die Graustufen entsprechen dabei der potentiellen Energie. Je dunkler die Darstellung, desto höher die potentielle Energie.

Der energetisch günstigste Weg für eine Reaktion läuft entlang des Tals von a über b, c und d nach e. Dabei ist der höchste Punkt des ökonomischsten Reaktionswegs bei c erreicht. Der Zustand des Komplexes an der Stelle entspricht dem Übergangszustand.



Die Reaktion muss nicht präzise im Tal verlaufen. Tatsächlich kann die Reaktion davon abweichen. Je stärker die Abweichung und je höher die potentielle Energie, die sie dabei erreicht, desto unwahrscheinlicher wird sie.

Selbst heute ist es noch sehr aufwendig die Energielandschaften für chemische Reaktionen zu berechnen. Für die genaue Berechnung der Energielandschaft der Reaktion  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$  benötigten Dietrich und Anderson 1992 noch 80 Tage Computerzeit.<sup>4</sup>

## 20.3 Die Stoßtheorie

Ziel dieses Kapitels ist es, den präexponentiellen Faktor zu interpretieren und zu berechnen. Dabei können wir nur einen einfachen und speziellen Fall betrachten, nämlich Reaktionen in der Gasphase. Der einfachste Ansatz ist die einfache Stoßtheorie (*hard-sphere collision theory*).

### 20.3.1 Einfache Stoßtheorie

Sollen zwei Gasmoleküle miteinander reagieren, dann müssen sie zuerst miteinander stoßen. Wie oft Moleküle miteinander stoßen, hatten wir bereits im Rahmen der kine-

<sup>2</sup> Henry Eyring, 1901-1981, amerik. Physikochemiker.

<sup>3</sup> Michael Polanyi, 1891-1976, ungarisch-britischer Physiker. Die Rechnungen machte er am Kaiser-Wilhelm Institut in Berlin.

<sup>4</sup> Dietrich, D.D.; Anderson, J.B. *Science* **1992**, *258*, 786.

tischen Gastheorie ausgerechnet. Dabei hatten wir angenommen, dass die Moleküle kleine harte Kugeln mit einem bestimmten Durchmesser sind, die rein elastisch miteinander stoßen. Wir hatten damals die **Stoßzahl** berechnet. Sie gibt die Zahl der Stöße aller Moleküle pro Zeit und pro Volumen an. Angenommen wir haben ein Gas, das nur aus den Molekülen A mit dem Durchmesser  $d$  besteht. Die Stoßzahl ist

$$Z_{AA} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \bar{v} \cdot n^2 \cdot \pi d^2$$

Setzen wir für die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle den Ausdruck

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

ein, dann erhalten wir

$$Z_{AA} = 2n^2 d^2 \cdot \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}}$$

$m$  ist die Molekülmasse. Die Einheit der Größe  $Z_{AA}$  ist  $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Der entsprechende Ausdruck für unterschiedliche Moleküle A und B mit den Massen  $m_A$  und  $m_B$  ist

$$Z_{AB} = 2n_A n_B d_{AB}^2 \cdot \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\mu}}$$

mit der reduzierten Masse  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ .  $d_{AB}$  ist der „mittlere“ Durchmesser, d.h. die Summe aus den Radien der beiden Moleküle.

Nimmt man an, dass jeder Stoß, der mit ausreichender Energie abläuft, zur Reaktion führt, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit einer Gasreaktion  $A+B \rightarrow P$  gerade  $Z_{AB}$  multipliziert mit  $e^{-E_A/RT}$ :

$$v_{AB} = \frac{Z_{AB}}{N_A} \cdot e^{-E_A/RT} = \frac{n_A n_B d_{AB}^2}{N_A} \cdot \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \cdot e^{-E_A/RT}$$

Ich habe noch durch die Avogadro-Zahl  $N_A$  dividiert, um von der Einheit Teilchenzahl pro Volumen und Zeit auf mol pro Volumen und Zeit zu kommen. Reaktionsgeschwindigkeiten waren ja in mol pro Zeit und Volumen definiert.

Um einen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante zu erhalten, rechnen wir zunächst  $n_A$  und  $n_B$  (Teilchenzahl pro Volumen) in Konzentrationen (mol pro Volumen) um:  $n_A = N_A \cdot [A]$  und  $n_B = N_A \cdot [B]$ . Damit:

$$v_{AB} = N_A \cdot [A][B] \cdot d_{AB}^2 \cdot \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \cdot e^{-E_A/RT}$$

Außerdem verwenden wir die im vorangegangenen Kapitel hergeleitete Beziehung für bimolekulare Reaktionen

$$v_{AB} = k \cdot [A] \cdot [B]$$

Vergleichen wir die beiden letzten Ausdrücke, dann sieht man dass

$$k = N_A \cdot d_{AB}^2 \cdot \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \cdot e^{-E_A/RT}$$

Der präexponentielle Faktor ist damit

$$A = N_A \cdot d_{AB}^2 \cdot \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}}$$

**Beispiel:** Wir betrachten die Reaktion  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl} + \text{Cl}$  bei 300 K.  
 Die Durchmesser der Moleküle sind  $d_{\text{CO}} = 3,7 \text{ \AA}$  und  $d_{\text{Cl}_2} = 5,4 \text{ \AA}$ ,  
 die Molmassen betragen  $M_{\text{CO}} = 28 \text{ g/mol}$  und  $M_{\text{Cl}_2} = 71 \text{ g/mol}$ .  
 Berechnen Sie den präexponentiellen Faktor.

$$m_{\text{CO}} = \frac{0,028 \text{ kg/mol}}{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 4,65 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{0,071 \text{ kg/mol}}{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 11,8 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\mu = \frac{4,65 \cdot 11,8}{4,65 + 11,8} \times 10^{-26} \text{ kg} = 3,33 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$d_{AB} = \frac{3,7 + 5,4}{2} \times 10^{-10} \text{ m} = 4,6 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$A = \frac{6,022 \times 10^{23}}{\text{mol}} \cdot (4,6 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \cdot \sqrt{\frac{8\pi \cdot 1,38 \times 10^{-23} \cdot 300 \text{ J}}{3,33 \times 10^{-26} \text{ kg}}}$$

$$= \frac{6,022 \times 10^{23}}{\text{mol}} \cdot 2,12 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \sqrt{3,12 \times 10^6 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} = 2,26 \times 10^8 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Oder:  $A = 2,26 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Experimentell findet man einen 50 mal kleineren Wert. D.h., es führt offenbar nicht jeder Stoß zur Reaktion, selbst wenn genügend Energie vorhanden ist.

Historisch wurden zuerst zufällig Reaktionen untersucht, bei denen berechnete und gemessene Werte gut übereinstimmten. Bei der Reaktion  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  beispielsweise liegen die beiden Werte nur wenige Prozent auseinander. Das führte zu einem übermäßigen Vertrauen. Inzwischen ist klar, dass noch andere Faktoren eine Rolle spielen und in den meisten Fällen tatsächliche Geschwindigkeitskonstanten wesentlich kleiner sind als Werte, die mit der einfachen Stoßtheorie berechnet wurden.

Ein Grund für die Diskrepanz liegt in einer notwendigen Orientierung der Moleküle. Damit ein Stoß zur Reaktion führt, müssen die Moleküle meist in einer bestimmten Orientierung miteinander stoßen. Das trifft insbesondere für komplexe Moleküle zu. Man hat deshalb die Stoßtheorie um einen Geometriefaktor  $G$  erweitert.  $G$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass die Moleküle gerade in der richtigen Orientierung miteinander stoßen:

$$k = G \cdot A \cdot e^{-E_A/RT}$$

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Stoßtheorie in einigen Fällen richtige Vorhersagen trifft. In den meisten Fällen liefert sie aber unbefriedigende Ergebnisse.

## 20.4 Die Theorie des Übergangszustands

### 20.4.1 Die Eyring-Gleichung

Wir gehen aus von der Beziehung zwischen der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G^0$  und der Gleichgewichtskonstanten  $K$  (siehe „Das chemische Gleichgewicht“):

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

Da die Gleichgewichtskonstante gegeben ist durch  $K = k_1/k_{-1}$ , erhält man

$$\ln k_1 - \ln k_{-1} = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

Die freie Reaktionsenthalpie kann man entsprechend als Differenz aus zwei Termen schreiben:  $\Delta G^0 = \Delta G^\ddagger - \Delta G_{-1}^\ddagger$ . Das Symbol „ $\ddagger$ “ soll dabei auf den aktivierten Zustand hinweisen. Setzt man das ein und stellt die Terme um, erhält man

$$\ln k_1 - \ln k_{-1} = -\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta G_{-1}^\ddagger}{RT} \Rightarrow \ln k_1 + \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} = \frac{\Delta G_{-1}^\ddagger}{RT} + \ln k_{-1}$$

Beide Seiten der Gleichung können nur dann identisch sein, wenn sie beide gleich einer Konstanten sind. Diese Konstante kürze ich mit  $\ln \nu$  ab. Dann erhalte ich zwei Gleichungen:

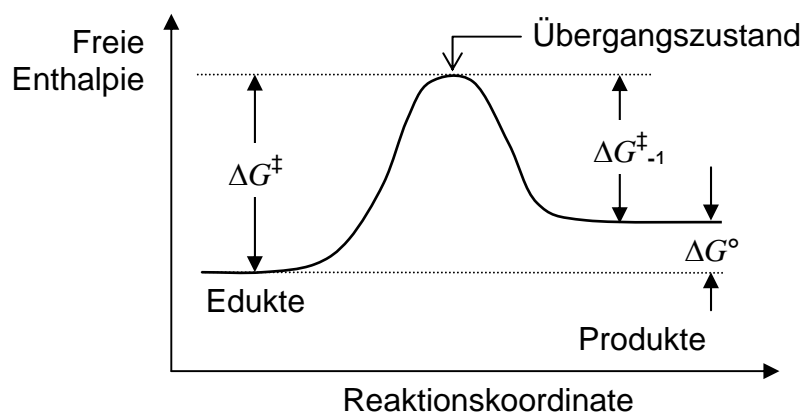
$$\ln k_1 + \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} = \ln \nu \Rightarrow \ln k_1 = \ln \nu - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$$

$$\ln k_{-1} + \frac{\Delta G_{-1}^\ddagger}{RT} = \ln \nu \Rightarrow \ln k_{-1} = \ln \nu - \frac{\Delta G_{-1}^\ddagger}{RT}$$

Die erste Gleichung kann ich auch schreiben als

$$k_1 = \nu \cdot e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

Die Verhältnisse sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



Man kann die freie Enthalpie aufspalten in einen Entropie- und einen Enthalpieanteil ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) und erhält schließlich

$$k_1 = \nu \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

Man nennt  $\Delta G^\ddagger$  die **freie Aktivierungsenthalpie**,  $\Delta S^\ddagger$  die **Aktivierungsentropie** und  $\Delta H^\ddagger$  die **Aktivierungsenthalpie**.

Ich gebe jetzt ein Ergebnis an, welches wir erst später mit Hilfe der statistischen Thermodynamik herleiten. Danach ist der Vorfaktor  $\nu$  gegeben durch  $\nu = k_B T / h$ . Setzen wir das ein, erhalten wir die **Eyring-Gleichung**:

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT}$$

Diese Beziehung ist vergleichbar mit  $k = G \cdot A \cdot e^{-E_A / RT}$ .  $E_A$  ist die Energie, die notwendig ist, den aktivierten Zustand zu erreichen. Entsprechend ist  $\Delta H^\ddagger$  die Enthalpieänderung, die mit dem Übergang in den aktivierten Zustand verbunden ist.  $\Delta H^\ddagger$  entspricht bei  $T$  und  $P$  konstant der Wärmeabgabe, die mit dem Übergang in den angeregten Zustand verbunden ist - der Aktivierungswärme. Beide Gleichungen unterscheiden sich aber im präexponentiellen Faktor. Anstatt  $G \cdot A$  enthält die neue Gleichung die Entropieänderung. Sie ist damit allgemeiner und erlaubt auch eine Behandlung von komplexen Reaktionen und von Reaktionen in Lösung.

Beispiel: Für die Reaktion  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2$  (Malonsäure  $\rightarrow$  Essigsäure) im Lösungsmittel Glycerin ist  $\Delta H^\ddagger = 102,9 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta S^\ddagger = -51 \text{ J/Kmol}$ .<sup>5</sup> gemessen. Mit welcher Geschwindigkeit läuft die Reaktion bei  $140^\circ\text{C}$  ab?

$$k_1 = \frac{1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 413 \text{ K}}{6,63 \times 10^{-34} \text{ Js}} \cdot e^{\frac{51}{8,31}} \cdot e^{-\frac{102900}{8,31 \cdot 413}}$$

$$= 8,60 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \cdot 0,00216 \cdot 9,53 \times 10^{-14} = 0,0018 \text{ s}^{-1}$$

### 20.4.2 Thermodynamische Aspekte

Wie hängt die empirisch definierte Aktivierungsenergie mit der eben eingeführten Aktivierungsenthalpie zusammen? Dazu schreiben wir zunächst die Eyring-Gleichung um:

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger$$

wobei  $K^\ddagger$  die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{X}^\ddagger$ .  $\text{X}^\ddagger$  ist der aktivierte Komplex. Logarithmieren und differenzieren nach  $T$  ergibt

$$\frac{\partial \ln k_1}{\partial T} = \frac{\partial \ln \left( \frac{k_B}{h} \right)}{\partial T} + \frac{\partial \ln T}{\partial T} + \frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial T}$$

Warum wir den Schritt gemacht haben, wird gleich klar.

Dann definieren wir die Aktivierungsenergie genauer. Genauer heißt, wir legen fest, unter welchen Bedingungen  $E_A$  gemessen werden muss. Aus praktischen Gründen legt man fest, dass Aktivierungsenergien bei konstantem Volumen gemessen werden müssen. Bei konstantem Volumen gilt allgemein für eine Gleichgewichtskonstante die van't Hoffsche Reaktionsisochore (siehe „Das chemische Gleichgewicht“). Angewendet auf die Reaktion  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{X}^\ddagger$  kann man sie schreiben als

$$\left. \frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial T} \right|_V = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2}$$

<sup>5</sup> Clark, L.W. *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 79.

$\Delta U^\ddagger$  ist der Anstieg der inneren Energie, der mit einem Übergang von A+B in den Übergangszustand verbunden ist.

$$\left. \frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial T} \right|_V = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2}$$

Diesen Ausdruck setzen wir in die Gleichung oben ein:

$$\frac{\partial \ln k_1}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} = \frac{RT + \Delta U^\ddagger}{RT^2}$$

Dies müssen wir mit der Definitionsgleichung für die Aktivierungsenergie, der Arrhenius-Gleichung, vergleichen. Um die Arrhenius-Gleichung in die gleiche Form zu bringen, logarithmieren wir sie und leiten nach  $T$  ab. Man erhält

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_A}{RT} \Rightarrow \frac{\partial \ln k_1}{\partial T} = \frac{E_A}{RT^2}$$

Ein Vergleich der beiden Gleichungen zeigt, dass

$$E_A = RT + \Delta U^\ddagger$$

Die Beziehung zwischen  $\Delta U^\ddagger$  und  $\Delta H^\ddagger$  ist  $\Delta H^\ddagger = \Delta U^\ddagger + P\Delta V^\ddagger$ , wobei  $\Delta V^\ddagger$  die Vergrößerung des Volumens beim Übergang in den aktivierten Zustand ist, das **Aktivierungsvolumen**. Damit

$$E_A = \Delta H^\ddagger - P\Delta V^\ddagger + RT$$

Bei **unimolekularen Gasreaktionen** ändert sich die Zahl der Gasmoleküle nicht.  $\Delta V^\ddagger$  ist also Null und  $E_A = \Delta H^\ddagger + RT$ . Folglich lautet die Eyring-Gleichung

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{E_A - RT}{RT}} = \frac{e k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Das gleiche gilt für Reaktionen in Lösung, bei denen das Aktivierungsvolumen normalerweise vernachlässigbar ist.

Bei **allgemeinen Gasreaktionen**, bei denen sich die Zahl der Moleküle im Übergangszustand pro Reaktion um  $\Delta v^\ddagger$  vergrößert, gilt  $P\Delta V^\ddagger = RT \cdot \Delta v^\ddagger$ , ideales Verhalten vorausgesetzt. Beispiel: Bei einer **bimolekularen Gasreaktion** zum Übergangszustand wird aus zwei Molekülen A und B ein Molekül im Übergangszustand. Dann haben wir  $\Delta v^\ddagger = -1$  und  $E_A = \Delta H^\ddagger + 2RT$ . Die Eyring-Gleichung lautet damit

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{E_A - 2RT}{RT}} = \frac{e^2 k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

**Beispiel:** Eine Reaktion zweiter Ordnung in Lösung hat bei 25°C eine Reaktionsgeschwindigkeit von  $k_{25} = 5,7 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Bei 40°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit auf  $k_{40} = 1,64 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  gestiegen. Berechnen Sie die Aktivierungsenergie, den präexponentiellen Faktor, die freie Aktivierungsenthalpie, die Aktivierungsentropie und –enthalpie bei 25°C.

$$\ln k_{25} = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot 298K}, \quad \ln k_{40} = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot 313K} \Rightarrow$$

$$\ln k_{40} - \ln k_{25} = \frac{E_A}{R \cdot 298K} - \frac{E_A}{R \cdot 400K} \Rightarrow E_A = R \cdot \frac{\ln(k_{40}/k_{25})}{\frac{1}{298K} - \frac{1}{400K}} = 54,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$A = k_{25} \cdot e^{\frac{54,7 \text{ kJ/mol}}{8,315 \text{ J/Kmol} \cdot 298K}} = 2,2 \times 10^5 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

A hat die gleiche Einheit wie die Geschwindigkeitskonstante. Aus  $k_{25} = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$  und  $k_B T/h = 6,21 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  folgt

$$K^\ddagger = \frac{5,7 \times 10^{-5} \text{ L}}{6,21 \times 10^{12} \text{ mol}} = 8,2 \times 10^{-18} \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

$$\ln K^\ddagger = -\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \Rightarrow \Delta G^\ddagger = -RT \cdot \ln K^\ddagger = -8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot 298 \cdot (-39,3) = 97 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Die Aktivierungsentropie berechnen wir aus dem präexponentiellen Faktor. In Lösung gilt die Eyring-Gleichung in der Form

$$A = \frac{e k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \Rightarrow \ln A = \ln e + \ln \frac{k_B T}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \Leftrightarrow R \ln A = R + R \ln \frac{k_B T}{h} + \Delta S^\ddagger$$

$$\Rightarrow \Delta S^\ddagger = R \cdot \left( 1 + \ln \frac{k_B T}{h} - \ln A \right) = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot \left( 1 + \ln(6,2 \times 10^{12}) - \ln(2,2 \times 10^5) \right)$$

$$\Delta S^\ddagger = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot (1 + 29,4 - 12,3) = 150 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

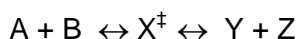
Die Einheit wird bestimmt durch die Einheit von  $R$ . Die Aktivierungsenthalpie erhalten wir aus  $E_A = \Delta H^\ddagger + RT$ :

$$\Delta H^\ddagger = E_A - RT = 54,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 2,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 52,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

### 20.4.3 Ableitung der Eyring-Gleichung

Die Theorie wurde von Eyring<sup>6</sup> und unabhängig davon von Evans<sup>7</sup> und Polanyi<sup>8</sup> 1935 aufgestellt. Wir wollen die Eyring-Gleichung für die Reaktion  $A+B \leftrightarrow Y+Z$  ableiten. Diese Ableitung ist nicht streng und genau genommen nur ein „plausibel machen“.

Zwei Moleküle A und B reagieren zu den Produktmolekülen Y und Z. Wir nehmen an, dass sie dabei einen Übergangszustand  $X^\ddagger$  durchlaufen:



Außerdem gehen wir davon aus, dass sich das System im Gleichgewicht befindet. Für den ersten Teil der Reaktion können wir also schreiben

$$\frac{|X^\ddagger|}{[A] \cdot [B]} = K^\ddagger$$

$K^\ddagger$  ist die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion  $A+B \leftrightarrow X^\ddagger$ .

<sup>6</sup> Eyring, H. J. *Chem. Phys.* **1935**, 3, 107.

<sup>7</sup> M.G. Evans, 1904-1952.

<sup>8</sup> Evans, M.G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 31, 875; **1937**, 33, 448.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gegeben durch die Konzentration des Übergangszustands multipliziert mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k^\ddagger$  für seinen Zerfall:

$$v = [X^\ddagger] \cdot k^\ddagger$$

Im ersten Schritt der Ableitung wollen wir daher die Konzentration des Übergangszustands  $X^\ddagger$  berechnen. Dazu erinnern wir uns an das Kapitel aus der Statistik, in dem wir die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion aus den Zustandssummen der beteiligten Substanzen berechnet hatten. Angewendet auf die betrachtete Reaktion gilt

$$K^\ddagger = \frac{z^\ddagger}{z_A \cdot z_B} \cdot e^{-\Delta E_0/k_B T}$$

$\Delta E_0$  ist die Differenz aus den Grundzustandsenergien von A und B zum aktivierten Komplex.  $z^\ddagger$ ,  $z_A$  und  $z_B$  sind die Molekülzustandssummen des aktivierten Komplexes, A und B. Insgesamt haben wir

$$[X^\ddagger] = [A][B] \cdot \frac{z^\ddagger}{z_A \cdot z_B} \cdot e^{-\Delta E_0/k_B T}$$

Jetzt betrachten wir die Molekülzustandssumme  $z^\ddagger$ . Sie setzt sich aus Translations-, Rotations-, Schwingungs-, und einem elektronischen Anteil zusammen. Besteht Molekül A aus  $N_a$  Atomen und Molekül B aus  $N_b$  Atomen, dann enthält der Komplex im Übergangszustand  $N_a+N_b$  Atome. Damit hat der Komplex insgesamt  $3(N_a + N_b)$  Freiheitsgrade. Davon entfallen drei Freiheitsgrade auf die Translation, drei weitere auf die Rotation (falls nicht alle Atome linear angeordnet sind) und damit  $3(N_a + N_b) - 6$  Freiheitsgrade auf Schwingungen. Uns interessiert in diesem Zusammenhang nur eine Schwingungsmode, nämlich die, entlang der Achse, auf der sich die beiden Moleküle A und B bewegen. Die Zustandssumme läßt sich schreiben als

$$z^\ddagger = z_\ddagger \cdot \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}}$$

$z_\ddagger$  ist die Zustandssumme des Übergangskomplexes ohne die betreffende Schwingung, d.h. mit  $3(N_a + N_b) - 7$  Freiheitsgraden der Schwingung. Der zweite Faktor ist der Anteil der entsprechenden Schwingung mit der Schwingungsfrequenz  $\nu$ .

Diese Schwingung hat andere Eigenschaften als alle anderen Schwingungsmoden, denn es gibt keine (oder nur eine geringe) Rückstellkraft. Es kann ja sein, dass der Komplex ohne Verzögerung in seine Produkte zerfällt. Kleine Rückstellkraft bedeutet kleine Frequenz. Dann ist der Exponent klein und ich kann die Exponentialfunktion in eine Reihe entwickeln:

$$\frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \approx \frac{1}{1 - (1 - h\nu/k_B T)} = \frac{k_B T}{h\nu}$$

Jetzt überlegen wir uns, wie groß die Geschwindigkeitskonstante  $k^\ddagger$  für den Zerfall des Übergangszustands in Produkte ist. Angenommen der Übergangskomplex schwingt in Richtung der Reaktionskoordinate. Bei jeder Schwingung nach außen hat er eine gute Chance zu zerfallen. D.h. pro Zeit gibt es  $\nu$  Chancen. Folglich ist die Zerfallsgeschwindigkeit

$$k^\ddagger = \kappa \cdot \nu$$

$\kappa$  wird auch **Transmissionskoeffizient** (*transmission factor*) genannt. Er gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der der Übergangskomplex bei einer Schwingung zerfällt. Gibt es keine Rückstellkraft wird der Komplex die erste „Schwingung“ zum Zerfall wahrnehmen

und  $\kappa = 1$ . Das gilt tatsächlich in vielen Fällen. Eine Konsequenz ist, dass Übergangszustände nur extrem kurzlebig sind und innerhalb von 1 fs – 1 ps zerfallen.

Insgesamt erhalten wir:

$$v = [A][B] \cdot \frac{k_B T}{h \nu} \frac{z_{\ddagger}}{z_A \cdot z_B} \cdot e^{-\Delta E_0/kT} \cdot \kappa v = [A][B] \cdot \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \frac{z_{\ddagger}}{z_A \cdot z_B} \cdot e^{-\Delta E_0/kT}$$

Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ergibt sich aus  $v = [A][B] \cdot k_1$  also

$$k_1 = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \frac{z_{\ddagger}}{z_A \cdot z_B} \cdot e^{-\Delta E_0/k_B T}$$

Bemerkung: Man könnte die Gleichung  $v = [X^{\ddagger}] \cdot k^{\ddagger}$  kritisieren: Aus dem angeregten Zustand wird nur die eine Hälfte der Moleküle in Produkte zerfallen, die andere Hälfte geht zurück in den Ausgangszustand. Also müsste ich schreiben:  $v = 1/2 \cdot [X^{\ddagger}] \cdot k^{\ddagger}$ . Das stimmt. Glücklicherweise haben wir aber noch einen anderen Fehler gemacht, der den Ersten gerade kompensiert. Für die Dissoziation des Übergangskomplexes ist die Geschwindigkeit relevant, mit der sich die beiden Moleküle auseinander bewegen. Um die Schwingung voneinander weg durchzuführen, benötigt der Übergangszustand aber nur eine Zeit  $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\nu}$ . Die Gleichung  $k^{\ddagger} = \kappa \cdot \nu$  müsste also richtiger heißen  $k^{\ddagger} = 2 \cdot \kappa \cdot \nu$ .

Die beiden Faktoren 2 kompensieren sich gerade.

Beispiel: Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante bei 300 K für die Reaktion  
 $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$

Dabei benutzen Sie folgende Angaben:

$$E_0 = 5,0 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\text{H-Br Abstand} = 141,4 \text{ pm}, \quad \text{H-Br Schwingungszahl} = 2650 \text{ cm}^{-1}$$

Der aktivierte Komplex  $\text{H-H-Br}^{\ddagger}$  sei linear mit

$$\text{H-Br Abstand} = 142 \text{ pm}, \quad \text{H-H Abstand} = 150 \text{ pm}$$

$$\text{Schwingungszahl der symmetrischen Schwingung} = 2340 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Schwingungszahlen der beiden Biegeschwingungen} = 460 \text{ cm}^{-1}$$

Zuerst berechnen wir die Zustandssummen der Reaktanden und des aktivierten Komplexes. Dabei nutzen wir

$$z = z^{\text{Trans}} \cdot z^{\text{Rot}} \cdot z^{\text{Schw}} \cdot z^{\text{el}}$$

**Wasserstoffatom.** Ein einzelnes Atom kann nicht schwingen und kann auch keine Energie in Form von Rotation aufnehmen. Die elektronischen Beiträge sind normalerweise vernachlässigbar klein. Es folgt.

$$z_H = z_H^{\text{Trans}} = \frac{V}{h^3} \cdot (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

Pro Kubikmeter beträgt die Zustandssumme bei 300 K

$$\begin{aligned} \frac{z_H}{V} &= \frac{1}{(6,63 \times 10^{-34} \text{ Js})^3} \cdot \left( 2\pi \cdot 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg} \cdot 1,38 \times 10^{-23} \cdot 300 \text{ J} \right)^{3/2} \\ &= \frac{1}{2,91 \times 10^{-100} \text{ J}^3 \text{ s}^3} \cdot \left( 4,34 \times 10^{-47} \frac{\text{kg}^2 \text{ m}^2}{\text{s}^2} \right)^{3/2} \\ &= \frac{1 \text{ s}^6}{2,91 \times 10^{-100} \text{ kg}^3 \text{ m}^6 \text{ s}^3} \cdot 2,86 \times 10^{-70} \frac{\text{kg}^3 \text{ m}^3}{\text{s}^3} = 9,83 \times 10^{29} \text{ m}^{-3} \end{aligned}$$

**HBr.** Masse Br ist  $79,9 \text{ g mol}^{-1}$ , d.h.  $m_{Br} = \frac{79,9 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,33 \times 10^{-25} \text{ kg}$ . Das

Trägheitsmoment, welches man für die Rotation braucht, beträgt

$$\begin{aligned} I &= \frac{m_{Br} m_H}{m_{Br} + m_H} \cdot d_{HBr}^2 = \frac{1,33 \times 10^{-25} \text{ kg} \cdot 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}}{1,33 \times 10^{-25} \text{ kg} + 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}} \cdot (1,41 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \\ &= 3,27 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2 \end{aligned}$$

Pro Kubikmeter erhält man damit die Zustandssumme der Translation

$$\begin{aligned} \frac{z_{HBr}^{Trans}}{V} &= \frac{\left( 2\pi \cdot (1,67 \times 10^{-27} + 1,33 \times 10^{-25}) \text{ kg} \cdot 1,38 \times 10^{-23} \cdot 300 \text{ J} \right)^{3/2}}{(6,63 \times 10^{-34} \text{ Js})^3} \\ &= 7,15 \times 10^{32} \text{ m}^{-3} \end{aligned}$$

Für die Rotation errechnet man

$$z_{HBr}^{Rot} = \frac{8\pi^2 k_B T I}{h^2} = 24,6$$

Die Schwingungszahl  $2650 \text{ cm}^{-1}$  gehört zur Frequenz

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{0,01 \text{ m} / 2650} = 7,95 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

Damit erhält man für die Schwingung die Zustandssumme

$$z_{HBr}^{Schw} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} = 1$$

da  $h\nu/k_B T = 12,7$ . Insgesamt beträgt die Zustandssumme pro Kubikmeter

$$z_{HBr} = \frac{z_{HBr}^{Trans}}{V} \cdot z_{HBr}^{Rot} \cdot z_{HBr}^{Schw} = 7,15 \times 10^{32} \text{ m}^{-3} \cdot 24,6 \cdot 1 = 1,72 \times 10^{34} \text{ m}^{-3}$$

**Übergangskomplex.** Die Masse des Komplexes im Übergangszustand beträgt

$$m_{H_2Br} = \frac{(79,9 + 2) \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,36 \times 10^{-25} \text{ kg}$$

Damit erhält man für Translation

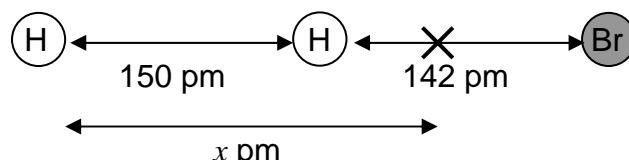
$$\frac{z_{H_2Br}^{Trans}}{V} = 7,32 \times 10^{32} \text{ m}^{-3}$$

Das Trägheitsmoment ist gegeben durch

$$I = \sum m_i r_i^2,$$

wobei die Abstände  $r_i$  diejenigen der Atome zum Schwerpunkt sind. Die Abstände zum Schwerpunkt erhält man aus der Bedingung  $0 = \sum m_i r_i$  oder

$$m_H x + m_H (x - 150) = m_{Br} (292 - x) \Rightarrow x = 283,$$



Damit ist das Trägheitsmoment

$$I = m_H \cdot (283 \times 10^{-12} \text{ m})^2 + m_H \cdot (133 \times 10^{-12} \text{ m})^2 + m_{Br} \cdot (9 \times 10^{-12} \text{ m})^2 \\ = 1,74 \times 10^{-46} \text{ kgm}^2$$

Für die Rotation ergibt sich folglich

$$z_{H_2Br}^{Rot} = \frac{8\pi^2 k_B T I}{h^2} = 130$$

Die Zustandssumme der Schwingung ist das Produkt aus den Faktoren für die einzelnen Schwingungen. Es gibt drei „reale“ Schwingungen. Warum das? Der aktivierte Komplex hat 3 Atome also 9 Freiheitsgrade. Oben hatte ich gesagt, dass es  $3(N_a + N_b) - 6$  also insgesamt drei Schwingungs-Freiheitsgrade gibt. Ziehe ich einen ab, nämlich den in Richtung der Reaktionskoordinate, verbleiben nur zwei „reale“ Schwingungen. Oben hatte ich auch gesagt, dass die Rechnung nicht für lineare Moleküle gilt. Sind die Atome nämlich in einer Reihe angeordnet, dann entfällt eine Rotationsmode. Die Zahl der Schwingungsmöglichkeiten erhöht sich damit auf  $3(N_a + N_b) - 5$ . folglich haben wir drei reale Schwingungsmoden. Mit

$$\nu_1 = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{0,01 \text{ m} / 2340} = 7,0 \times 10^{13} \text{ Hz} \quad \text{und} \quad \nu_2 = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{0,01 \text{ m} / 460} = 1,4 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

folgt

$$z_{\ddagger H_2Br}^{Schw} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_1}{k_B T}}} \left( \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_2}{k_B T}}} \right)^2 = \frac{1}{1 - e^{-11,2}} \left( \frac{1}{1 - e^{-2,19}} \right)^2 = \left( \frac{1}{1 - 0,112} \right)^2 = 1,27$$

Die Zustandssumme des Übergangskomplexes ist also

$$z_{\ddagger} = 7,32 \times 10^{32} \text{ m}^{-3} \cdot 130 \cdot 1,27 = 1,21 \times 10^{35} \text{ m}^{-3}$$

Jetzt endlich können wir alles zusammensetzen und die Geschwindigkeitskonstante unter der Annahme dass  $\kappa = 1$  ist ausrechnen:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{z_{\ddagger}}{z_H \cdot z_{HBr}} \cdot e^{-\Delta E_0 / RT} = 6,24 \times 10^{12} \text{ Hz} \cdot \frac{1,21 \times 10^{35} \text{ m}^3}{9,83 \times 10^{29} \cdot 1,72 \times 10^{34}} \cdot e^{-\frac{5000}{2490}} \\ = 6,24 \times 10^{12} \text{ Hz} \cdot 7,16 \times 10^{-30} \text{ m}^3 \cdot 0,134 = 5,99 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ Hz}$$

Dies sind noch molekulare Einheiten: Um auf mol zu kommen, muss man noch mit der Avogadro-Zahl multiplizieren:

$$k = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 5,99 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ Hz} = 3,61 \times 10^6 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} = 3,61 \times 10^9 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Der präexponentielle Faktor ist

$$A = 2,69 \times 10^{10} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

#### 20.4.4 Zusammenhang zur thermodynamischen Formulierung

Wir müssen noch einen Zusammenhang zwischen der Eyring-Gleichung aus dem vorigen Kapitel  $k_1 = k_B T / h \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT}$  und der eben abgeleiteten Gleichung

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \frac{z_\ddagger}{z_A z_B} \cdot e^{-\Delta E_0 / k_B T}$$

herstellen.<sup>9</sup> Der Faktor  $\frac{z_\ddagger}{z_A z_B} \cdot e^{-\Delta E_0 / k_B T}$  sieht aus wie der Ausdruck für die Gleich-

gewichtskonstante  $K^\ddagger$ . Der einzige Unterschied ist, dass im Zähler nicht die vollständige Zustandssumme des Übergangskomplexes steht, sondern die Zustandssumme ohne die Schwingung in Richtung der Reaktionskoordinate. Man kann aber eine Art modifizierte Gleichgewichtskonstante  $K_\ddagger$  einführen gemäß

$$K_\ddagger = \frac{z_\ddagger}{z_A z_B} \cdot e^{-\Delta E_0 / k_B T}$$

Damit erhält man

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \cdot K_\ddagger$$

Drückt man jetzt die modifizierte Gleichgewichtskonstante durch die freie Aktivierungsenergie bzw. Aktivierungsentropie und -enthalpie aus, dann kann man schreiben:

$$K_\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger / k_B T} = e^{\Delta S^\ddagger / k_B} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / k_B T}$$

Diese Überlegungen zeigen die formale Äquivalenz der beiden Gleichungen.

Hinweis: An dieser Stelle sollte man auf dem Niveau der Grundvorlesung nicht zu tief nachfragen!

## 20.5 Experimenteller Nachweis des Übergangszustands

Bis vor ca. 10 Jahren war der Übergangszustand nur ein Modell, mit dem die Temperaturabhängigkeit von chemischen Reaktionen erklärt werden konnte. Erst in den letzten Jahren gelang es, die Existenz von Übergangszuständen tatsächlich nachzuweisen.<sup>10</sup> Das Problem beim Nachweis ist die kurze Lebensdauer von Übergangszuständen. Übergangszustände leben typischerweise 10 – 100 fs (1 Femtosekunde =  $10^{-15}$  s). In 10 fs bewegt sich Licht 3  $\mu\text{m}$  weit. Erst in den letzten Jahren wurden gepulste Laser entwickelt, deren Pulse im Femtosekunden-Bereich liegen. Mit Hilfe dieser Laser gelang es, Übergangszustände zu beobachten.

<sup>9</sup> Den Transmissionskoeffizienten habe ich der Einfachheit halber weggelassen.

<sup>10</sup> Neumark, D.M. *Science* **1996**, 272, 1446.

---

Bei einem typischen Experiment werden zwei Femtosekundenlaser verwendet, einen Anregungslaser, einen Abtastlaser.<sup>11</sup> Der Anregungslaser bringt mit seinem Puls das untersuchte Molekül in einen angeregten Zustand, aus dem es über den Übergangszustand zerfällt. Mit einer kurzen Verzögerung folgt der Abtastpuls. Mit seiner Hilfe wird über Absorption (oder Fluoreszenz) die Konzentration der Produkte gemessen. Da es sich nur um einen Puls handelt, erhält man aus einem Experiment nur die Konzentration der Produkte nach der eingestellten Verzögerungszeit. Deshalb wiederholt man das Experiment mit vielen unterschiedlichen Verzögerungen, um so den zeitlichen Verlauf der Produktkonzentration zu messen.

---

<sup>11</sup> Zewail, A.H. *Science* **1988**, 242, 1645.