

13.3.6. Molekulare Reaktionsdynamik

13.3.6.1. Die Stoßtheorie

Zunächst der Versuch, die Geschwindigkeitskonstante k_2 einer bimolekularen Reaktion zu berechnen!

Def.: Die Stoßdichte Z_{AB} ist die Zahl von (A,B)-Stößen pro Zeit- und Volumeneinheit.

Satz: Sie beträgt

Beweis:

Def.: Die mittlere Relativgeschwindigkeit c_{rel}

ist: $c_{rel} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ mit $1/\mu = 1/m_A + 1/m_B$

Satz: Nach der Stoßtheorie ist die Änderung der molaren Konzentration von A gleich der Stoßdichte multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, dass ein Stoß energiereich genug ist, um zur Reaktion zu führen.

	$A/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$		$E_a/(\text{kJ mol}^{-1})$
	Experiment	Theory	
$2 \text{ NOCl} \rightarrow 2 \text{ NO} + 2 \text{ Cl}$	9.4×10^9	5.9×10^{10}	102
$2 \text{ ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	6.3×10^7	2.5×10^{10}	0
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	1.24×10^6	7.4×10^{11}	180
$\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	1.0×10^{12}	2.1×10^{11}	0

Aus der Diskrepanz zwischen gemessenen und auf diese Weise berechneten Werten ergibt sich die Notwendigkeit der folgenden

Def.: Der reaktive Stoßquerschnitt σ^* setzt sich zusammen aus dem Stoßquerschnitt σ für nichtreaktive Stöße und dem sterischen Faktor P: $\sigma^* = P\sigma$

Table 21A.1* Arrhenius parameters for gas-phase reactions

	$A/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$		$E_a/(\text{kJ mol}^{-1})$	P
	Experiment	Theory		
$2 \text{ NOCl} \rightarrow 2 \text{ NO} + 2 \text{ Cl}$	9.4×10^9	5.9×10^{10}	102	0.16
$2 \text{ ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	6.3×10^7	2.5×10^{10}	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	7.4×10^{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	4.8

* More values are given in the *Resource section*.

13.3.6.2. Diffusions- und aktivierungskontrollierte Reaktionen

Def.: Man bezeichnet eine Reaktion als diffusionskontrolliert, wenn das Stoßpaar AB viel langsamer in die Edukte dissoziiert als es Produkte bildet.

„Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Reaktanden durch die Lösung diffundieren.“

Def.: Man bezeichnet eine Reaktion als aktivierungskontrolliert, wenn für den Schritt $AB \rightarrow P$ eine große Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß.

„Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt davon ab, wie schnell das Reaktionspaar die benötigte Energie von den umgebenden Lösungsmittelmolekülen aufnehmen kann.“

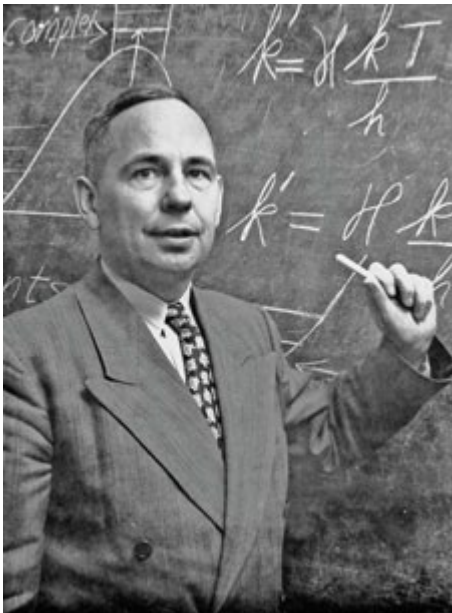
(auch: reaktionskontrolliert (Wedler))

Satz: Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung gewinnt der Ausdruck für k_D die Form:

$$k_D = 8RT/3\eta$$

13.3.6.3. Die Theorie des aktivierten Komplexes (transition state theory)

H. Eyring, "The activated complex in chemical reactions", J. Chem. Phys. 3 (1935) 107



Henry Eyring (1901 – 1981)

**Meredith Gwynne Evans (1904 – 1952) und
Michael Polanyi (1891 – 1976)**

M.G. Evans, M. Polanyi, "Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution",
Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 875



INERTIA AND DRIVING FORCE OF CHEMICAL REACTIONS.

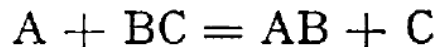
BY M. G. EVANS AND M. POLANYI.

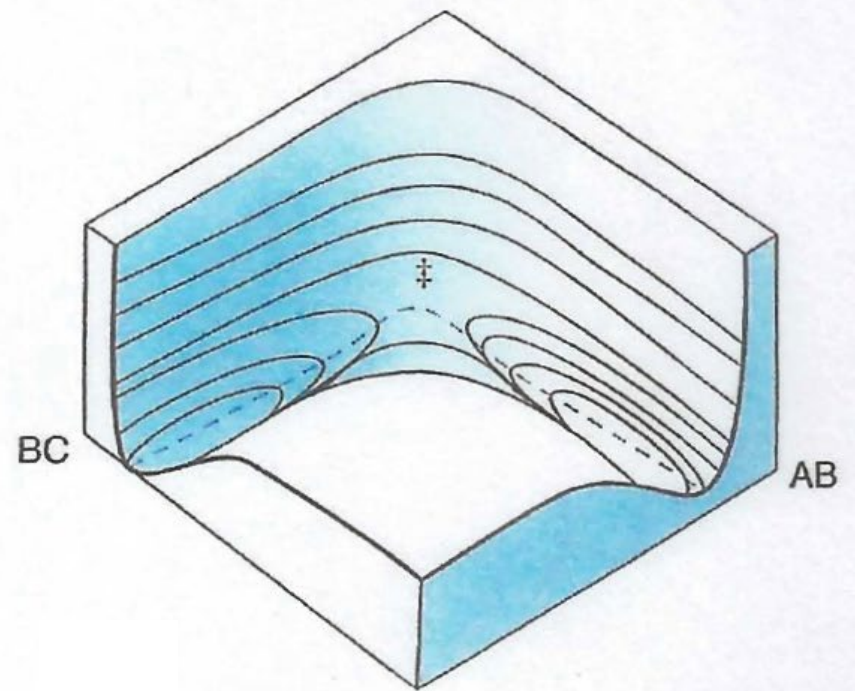
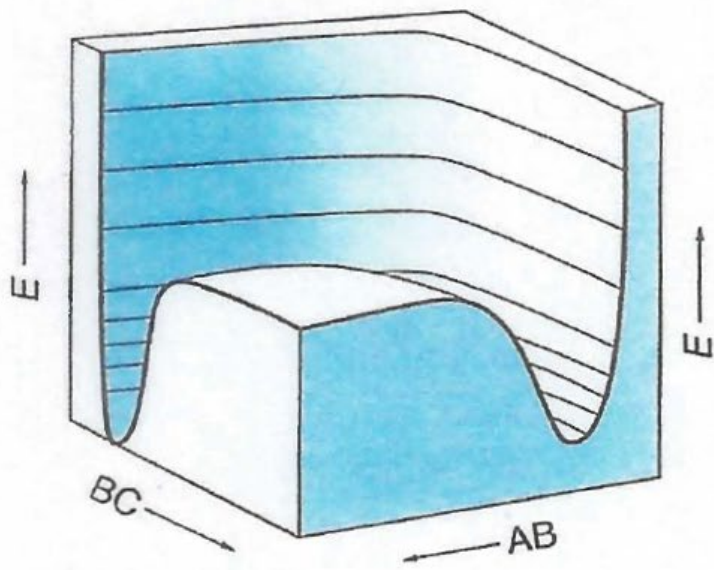
Received 22nd July, 1937.

1. Introduction.

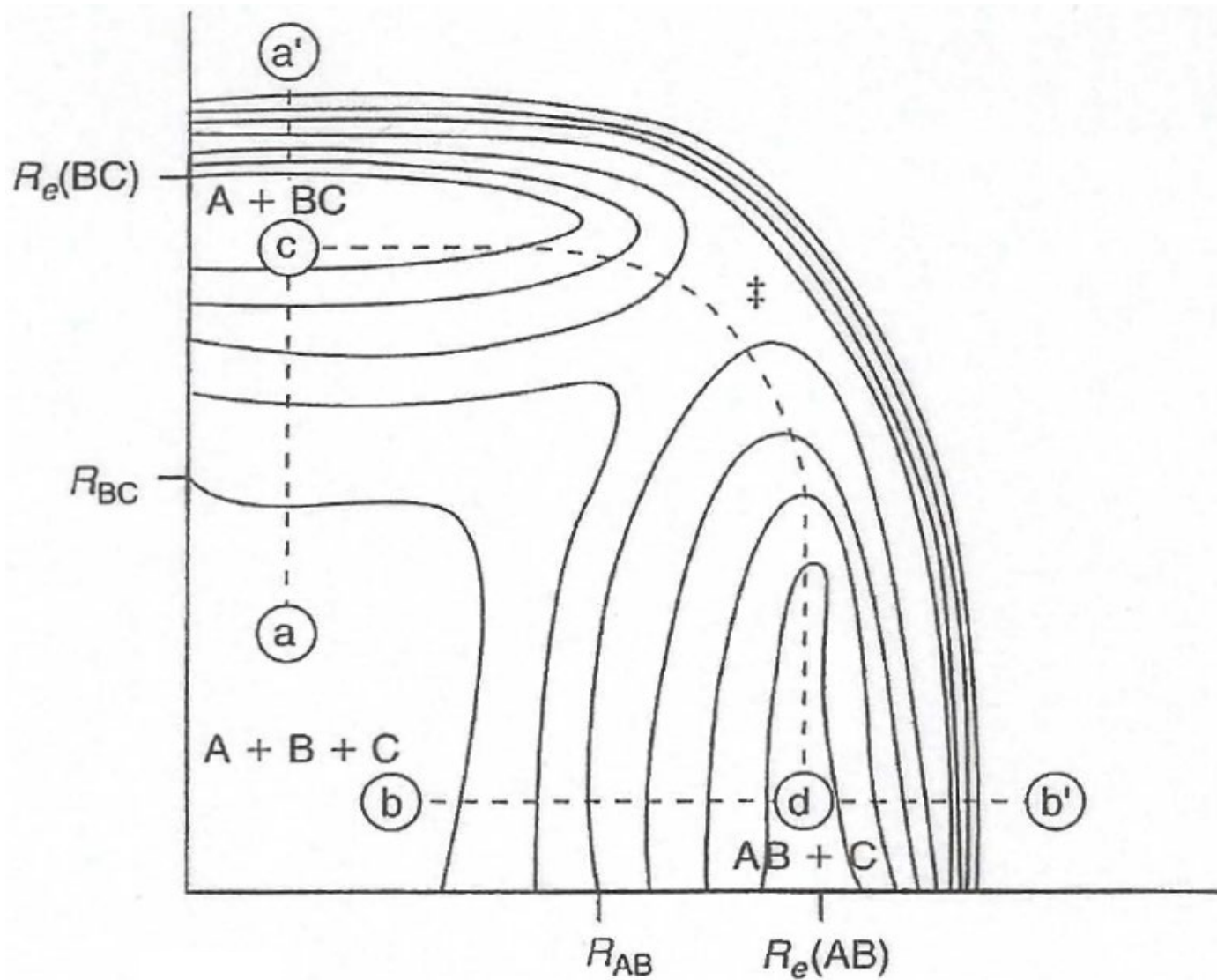
Chemical reactions produce new molecules for old ones ; atoms are re-arranged, old bonds broken and new bonds formed. Chemists realise that inertia is caused by the necessity of breaking bonds while the driving force is due to the formation of new bonds. We will state here the principles of chemical mechanism in such terms that this old idea of chemistry should reappear in the outlines of the modern theory.

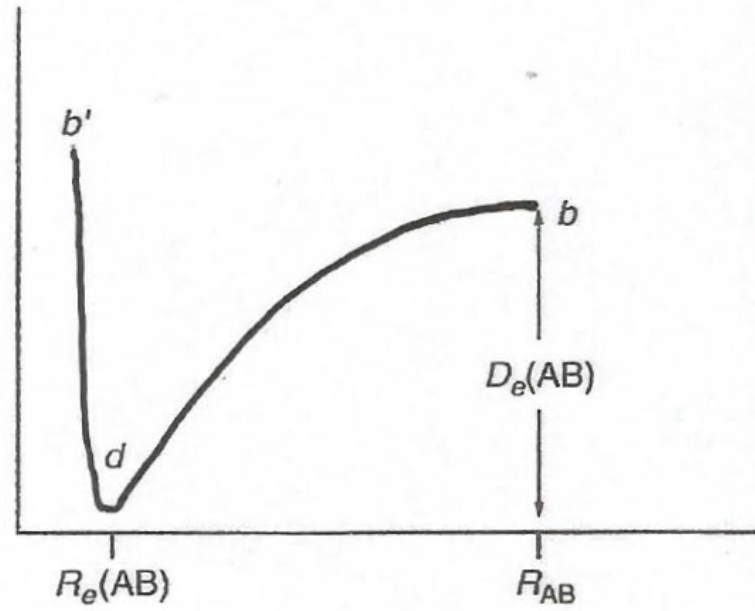
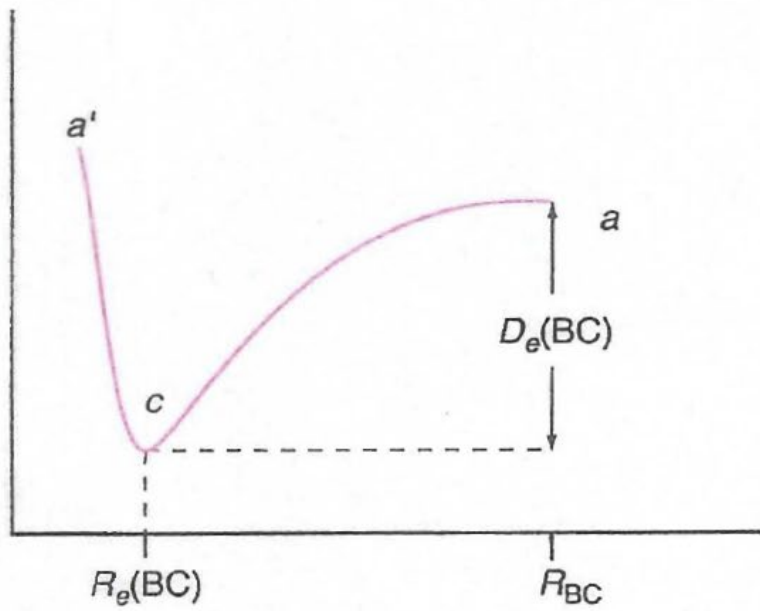
For the sake of simplicity, we restrict ourselves to reactions of the " three centre " type such as,





(Engel, Reid)





Untersuchung des Mechanismus von
Zerfallsreaktionen mit einfachem
Bindungsbruch und Berechnung ihrer
Geschwindigkeitskonstanten auf der
Grundlage quantenchemischer und
statistischer Methoden (Dissertation)



Merkel, Angela (1986)

Dissertation, Berlin, Akad. d. Wiss. d.
DDR

(13.3.7. Dynamische Elektrochemie)

13.3.8. Oszillierende Reaktionen

(13.3.9. Unimolekulare Reaktionen

(i. W. aus Holbrook, Pilling, Robertson „Unimolecular Reactions“
John Wiley & Sons))

13.3.10. Forschung an der Professur für Physikalische Chemie

(14. Kleine mathematische Vorbereitung auf PC 2)