

# Dynamik und Kinetik

Zeitabhängige Prozesse jenseits des Gleichgewichts

## 05. Lindemann-Mechanismus und vorgelagertes Gleichgewicht

PD Dr. Till Biskup

Physikalische Chemie

Universität des Saarlandes

Wintersemester 2020/21





- 🔑 Der langsamste Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Das lässt sich fernab des Gleichgewichts nutzen.
- 🔑 Die Reaktionsgeschwindigkeit kann sowohl kinetisch als auch thermodynamisch kontrolliert sein.
- 🔑 Vorgelagerte Gleichgewichte lassen sich mit Hilfe der Bodensteinschen Quasistationaritätsbedingung beschreiben.
- 🔑 Lindemann, Hinshelwood und andere konnten nachweisen, dass Stöße die treibende Kraft von Reaktionen sind.
- 🔑 Die Aktivierungsenergie einer Gesamtreaktion kann negativ sein, auch wenn alle Teilreaktionen Arrhenius-Verhalten zeigen.

Kontrolle der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

Vorgelagerte Gleichgewichte

Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus

Aktivierungsenergie zusammengesetzter Reaktionen

- ▶ Thermodynamik
  - Aussage darüber, ob eine Reaktion grundsätzlich ablaufen kann
  - allgemeine Grenzen des Möglichen
- ▶ Kinetik
  - Aussage über die Geschwindigkeit einer Reaktion
  - Geschwindigkeit hängt von vielen Parametern ab
  - stets in den von der Thermodynamik gesetzten Grenzen

## Bedeutung

- ▶ wirtschaftlich: wie lange dauert ein Prozess?
- ▶ technisch: Kontrolle von Ausbeuten

## zwei wesentliche Aspekte

- ▶ geschwindigkeitsbestimmender Schritt
- ▶ kinetisch vs. thermodynamisch kontrollierte Reaktionen

Rückgriff auf Situation vom letzten Kapitel: Folgereaktion



## geschwindigkeitsbestimmender Schritt

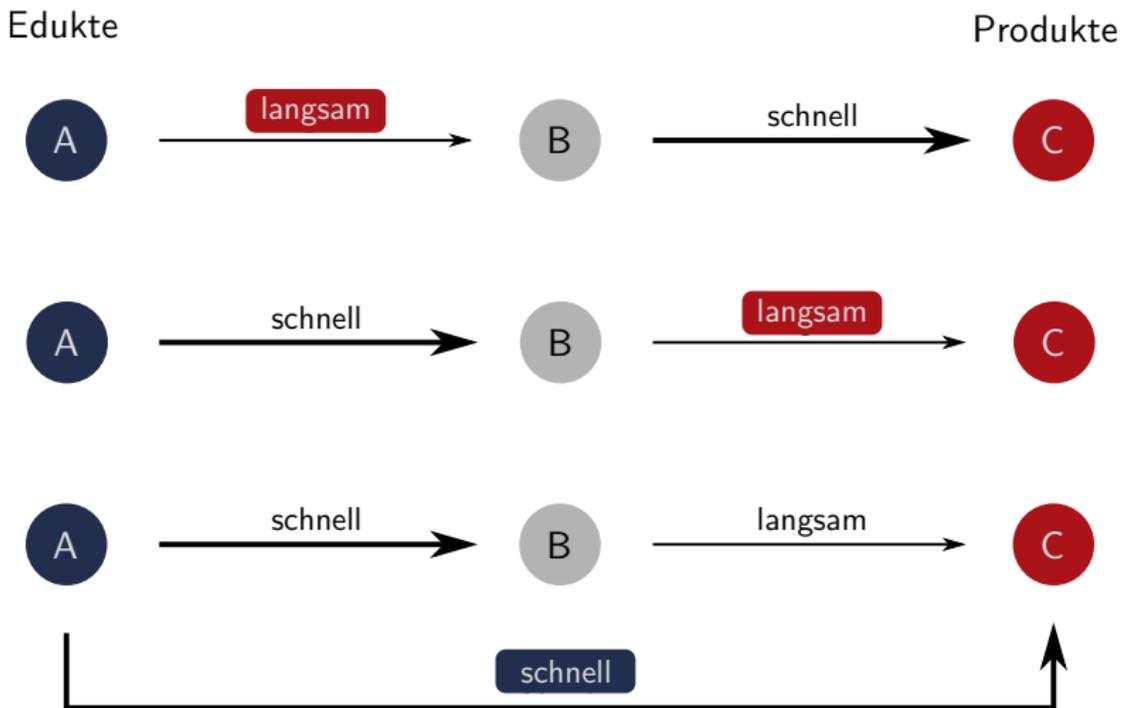
langsamster für die Produktbildung kritischer Schritt in einem Reaktionsmechanismus, bestimmt entsprechend die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion

zwei kritische Aspekte

- ▶ Geschwindigkeit eines Schrittes
- ▶ Relevanz des Schrittes für die Gesamtreaktion

# geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Ein paar einfache Reaktionsschemata



### Entscheidende Charakteristika geschwindigkeitsbestimmender Schritte

- ▶ Schritt muss kritisch für die Reaktion sein
- ▶ Gibt es „Wege drumherum“, wird der Schritt die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion nicht/nur wenig beeinflussen.

### Parallelen aus anderen Bereichen

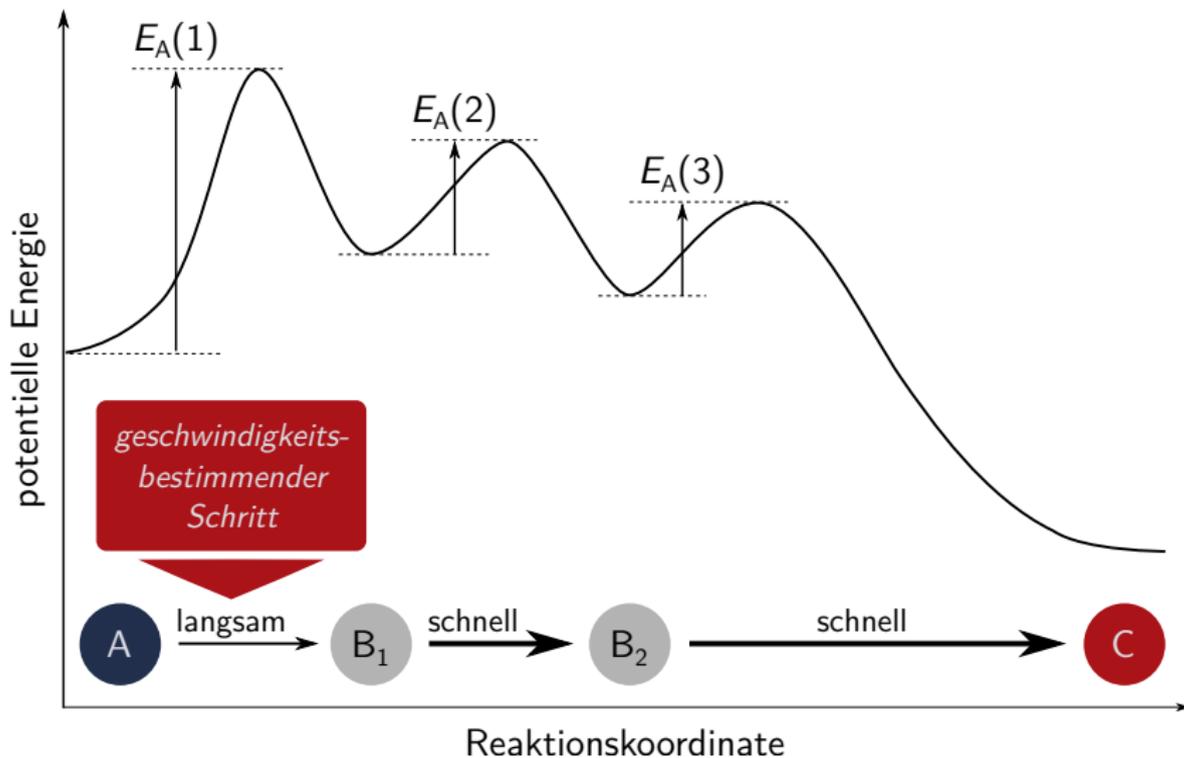
- ▶ Weg des geringsten Widerstands, z.B. bei elektrischem Strom
- ▶ Zeitauflösung eines Aufbaus hängt immer am langsamsten Glied

### mögliche Gründe für die Dominanz eines Reaktionsschrittes

- ▶ höchste Aktivierungsenergie
- ▶ Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe

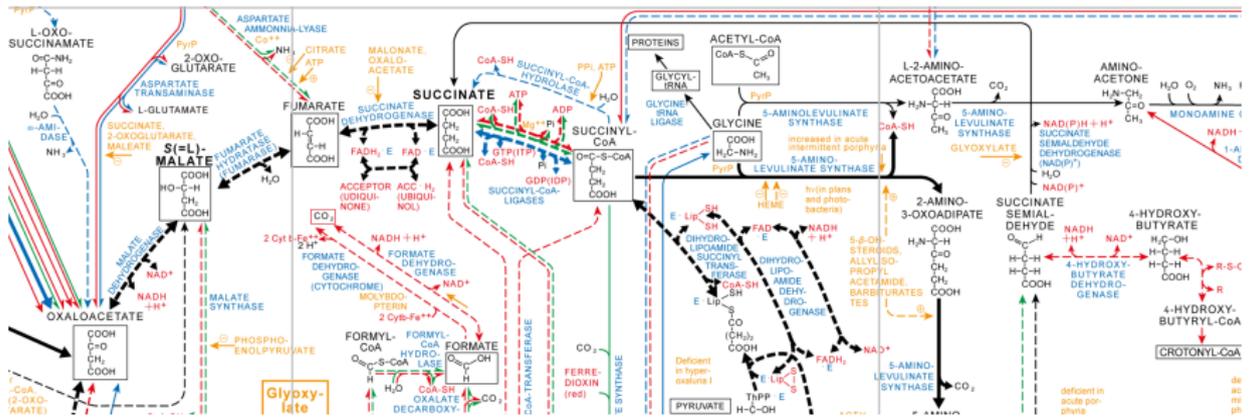
# geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Reaktionsprofil einer Folgereaktion



# geschwindigkeitbestimmender Schritt

Bedeutung in komplexen Reaktionsnetzwerken



## Bedeutung geschwindigkeitbestimmender Schritte in Netzwerken

### 👉 Schlüsselreaktionen (*gatekeeper*)

- entscheiden über Ablauf und Geschwindigkeit
- entscheiden mitunter über die Richtung eines Weges

Copyright © 2014 F. Hoffmann-La Roche Ltd <http://biochemical-pathways.com/> (2020-12-03)

### Vorgehen bei der Optimierung der Geschwindigkeit von Reaktionen

- 1 geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausfindig machen
    - Voraussetzung: *Messbarkeit* (und Messung) der Geschwindigkeitskonstanten der beteiligten Schritte
    - Intuition ist ggf. ein schlechter Ratgeber
  - 2 nur den identifizierten Flaschenhals beheben
    - immer (möglichst) nur *einen* Parameter ändern
    - nach jeder Änderung neu Geschwindigkeiten messen
    - ggf. Ausweichen auf einen anderen Mechanismus zielführender als der Versuch, den bisherigen Mechanismus zu beschleunigen
- ☛ Optimierung ist ein geplanter, systematischer Prozess
- ☛ auf viele Bereiche im Leben anwendbar, auch im Alltag

- 1 Beobachtung: Keine Postzustellung
  - 2 Intuition: Die Sekretärin ist schuld
    - also: anmaulen
    - protestiert, bekommt selbst keine Post
  - 3 Identifizierung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes
    - Messung der einzelnen Prozessgeschwindigkeiten
    - Ergebnis: Poststelle ist (wegen Corona) komplett geschlossen
  - 4 Lösungsmöglichkeiten
    - Temperaturerhöhung (fällt aus...)
    - Dienstweg gehen und Beschwerde einreichen
    - interne Post selbst verteilen bzw. Bock&Seip nutzen
- ☞ Umgehung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes kann manchmal zielführender sein als dessen Optimierung

### Thermodynamik

- ▶ normalerweise Betrachtung des Gleichgewichts
- ▶ Massenwirkungsgesetz
- ▶ kinetisch Grenzfall für  $t \rightarrow \infty$

### Kinetik

- ▶ Betrachtung von Abläufen in der Zeit
- ▶ Nettoreaktionen nur fernab des Gleichgewichts

### Beispiel: Konkurrenzreaktion (Parallelreaktion)





Geschwindigkeitsgesetze

$$\frac{d[P_1]}{dt} = v_{P_1} = k_1[A][B] \qquad \frac{d[P_2]}{dt} = v_{P_2} = k_2[A][B] \qquad (3)$$

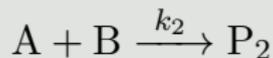
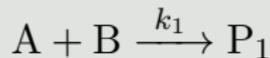
Verhältnisse *vor* Erreichen des Gleichgewichts

$$\frac{[P_2]}{[P_1]} = \frac{k_2}{k_1} \qquad (4)$$

- ☛ beschreibt die *kinetische Kontrolle* der Produktverhältnisse einer chemischen Reaktion

### ? Frage

Zwei Produkte  $P_1$  und  $P_2$  werden durch konkurrierende Reaktionen aus den gleichen Edukten A und B kinetisch kontrolliert gebildet:



Die Reaktion zu  $P_1$  habe eine niedrigere Aktivierungsenergie  $E_A$  als jene zu  $P_2$ ,  $E_A(1) < E_A(2)$ .

Wie verändert sich das Verhältnis der Produkte,  $P_1/P_2$ , bei Verringerung der Temperatur  $T$ ?

### Frage

Welche Konsequenzen lassen sich aus den bisherigen Kenntnissen zu den Einflussmöglichkeiten auf die Kinetik chemischer Reaktionen bzgl. der Kontrolle der Ausbeuten erwünschter Produkte ziehen?  
Anders gefragt: Welche Stellschrauben für die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen wurden bislang besprochen? Was bedeutet das für die praktische Arbeit im Labor?

### Wichtig

Thermodynamik beschreibt die generelle Möglichkeit einer Reaktion. Nicht mögliche Reaktionen sind kinetisch auch nicht kontrollierbar.

Zwei Situationen: geschlossenes und offenes System

Geschlossenes System: zwei Parameter

- ▶ Temperatur
- ▶ mögliche Reaktionswege durch eingesetzte Edukte

Offenes System: zusätzlicher Parameter

- ▶ Verschiebung des (thermodynamischen) Gleichgewichts durch Zugabe von Edukten bzw. Wegnahme von Produkten

### Frage

Welche weitere, bislang nicht besprochene Möglichkeit der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit gäbe es noch?

Kontrolle der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

Vorgelagerte Gleichgewichte

Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus

Aktivierungsenergie zusammengesetzter Reaktionen

### zwei Eigenschaften realer Systeme

- ▶ Abfolge mehrerer aufeinanderfolgender Reaktionen
- ▶ Rückreaktionen nicht immer vernachlässigbar

### Bislang formal behandelt

- ▶ Elementarreaktionen (unidirektional)
- ▶ Gleichgewichte
- ▶ Folgereaktionen
  
- ☞ Kombination der bislang bekannten Formalismen
- ☞ Ausnutzung der Quasistationaritätsbedingung (Bodenstein)

### Einfachstes mögliches Reaktionsschema



- ▶ Abfolge zweier Reaktionen
- ▶ erste Reaktion im Gleichgewicht

### Voraussetzungen für das Gleichgewicht: $k_{-1} \gg k_2$

- ▶ Zerfall des Zwischenproduktes B in das Edukt A schnell gegenüber der Abreaktion des Intermediates B zum Produkt C
- ☛ Anwendung des Massenwirkungsgesetzes
- ☛ Verknüpfung mit den Geschwindigkeitskonstanten

### Anwendung des Massenwirkungsgesetzes

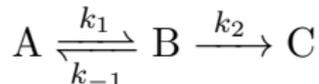
$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (6)$$

$K$  – Gleichgewichtskonstante des vorgelagerten Gleichgewichtes

### entscheidende Annahme

$k_2$  ist viel zu klein, um das Gleichgewicht zwischen A und B stören zu können.

- ☛  $k_2$  spielt für die Konzentration des Intermediates B keine Rolle
- ☛ starke Vereinfachung, aber oftmals gerechtfertigt



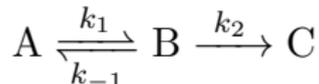
Bildungsgeschwindigkeit von C unter Gleichgewichtsnäherung:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2K[A] \quad (7)$$

- gewöhnliches Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit zusammengesetzter Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{eff}}$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{\text{eff}}[A] \quad \text{mit} \quad k_{\text{eff}} = k_2K = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (8)$$

- Nächster Schritt: formale Herleitung und Überprüfung



Allgemein gilt für die Änderung der Konzentrationen von B und C:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] \quad (9)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (10)$$

### Annahme

- ▶ Konzentration [B] ändert sich über die Zeit quasi nicht
- ☛ Bodensteinsche Quasistationarität

Bodensteinsche Quasistationaritätsbedingung für B:

$$\frac{d[B]}{dt} \stackrel{!}{\approx} 0$$

Dramatische Vereinfachung der Beziehungen für die Geschwindigkeiten:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] \approx 0 \quad (11)$$

$$k_{-1}[B] + k_2[B] = k_1[A] \quad (12)$$

$$(k_{-1} + k_2)[B] = k_1[A] \quad (13)$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A] \quad (14)$$

☛ Einsetzen in Beziehung für [C]

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A]$$

Einsetzen in die Beziehung für [C] ergibt:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B]$$
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A] \quad (15)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{\text{eff}} [A] \quad \text{mit} \quad k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (16)$$

- ☛ formal Reaktion erster Ordnung (Lösung bekannt)
- ☛ Vergleich mit Lösung über Massenwirkungsgesetz

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{\text{eff}}[A] \quad \text{mit} \quad k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

Diskussion des Grenzfalls:  $k_2 \ll k_{-1}$

☛  $k_2$  in der Summe (aber nicht im Produkt) vernachlässigbar

Ergebnis für die effektive Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{eff}}$ :

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (17)$$

☛ identische Beziehung wie eingangs über das Gleichgewicht und das Massenwirkungsgesetz hergeleitet

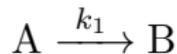
Kontrolle der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

Vorgelagerte Gleichgewichte

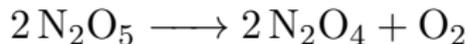
Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus

Aktivierungsenergie zusammengesetzter Reaktionen

Kontext: unimolekulare Zerfallsreaktionen in der Gasphase



Frühes Beispiel:



experimenteller Befund

- ▶ Folgen einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

entscheidende Frage

- ▶ Woher kommt die für den Zerfall notwendige Energie?

Frage: Woher kommt die für den Zerfall notwendige Energie?

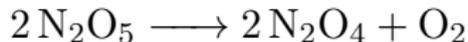
- ▶ Im Gegensatz zu radioaktiven Elementen bringen die meisten Moleküle nicht intrinsisch die Energie auf, um spontan zu zerfallen.
- ▶ historisch zwei alternative Theorien: Stöße und Strahlungsenergie (letztere zur Erklärung solcher Gasphasenreaktionen entwickelt)

Problem mit den Stößen

- ▶ Stoßfrequenz steigt nur um wenige Prozent für  $\Delta T = 10 \text{ K}$  (rund um Raumtemperatur), Reaktionsgeschwindigkeit 2–4fach

Alternativerklärung: Strahlungsenergie

- ▶ Frequenz aus  $E_A$  aus der Arrhenius-Gleichung bestimmbar
- ▶  $E_A$  experimentell bestimmbar (Arrhenius-Auftragung).



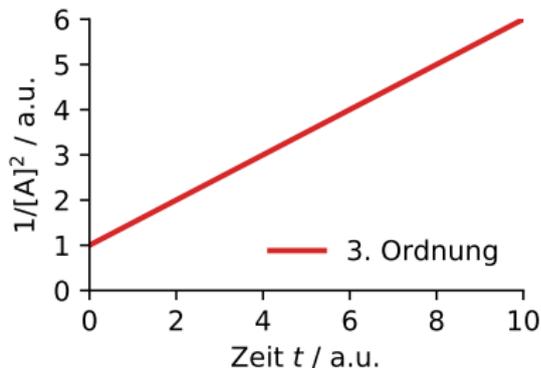
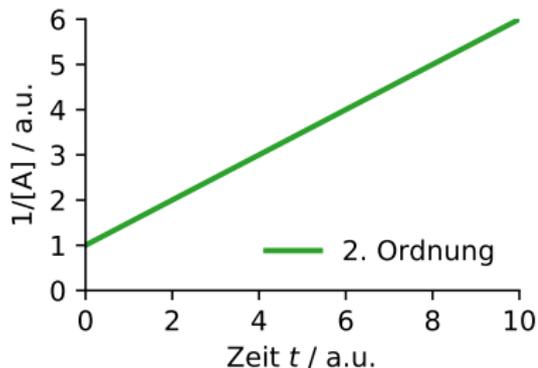
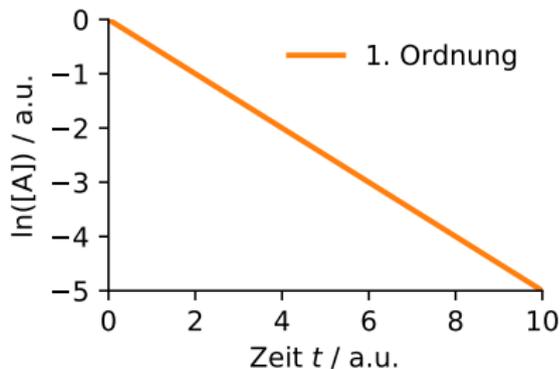
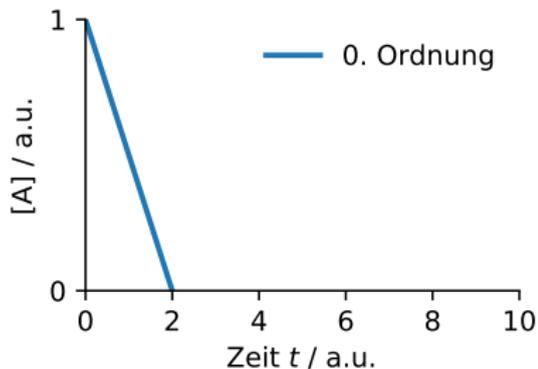
- ▶ 1921 eine von zwei kinetisch untersuchten Gasphasenreaktionen
- ▶ entscheidend für die Postulation des Lindemann-Mechanismus

## Experimentelle Ergebnisse von Daniels und Johnston

- ▶ Reaktion erster Ordnung
  - ▶ Reaktionsgeschwindigkeiten (temperaturabhängig) bestimmt
  - ▶ Aktivierungsenergie  $E_A$  bestimmt, quasi temperaturunabhängig
  - ▶ Strahlung der Energie von  $E_A$  hat keine Wirkung
- ☛ Wie wurden die Daten erhoben und die Werte bestimmt?

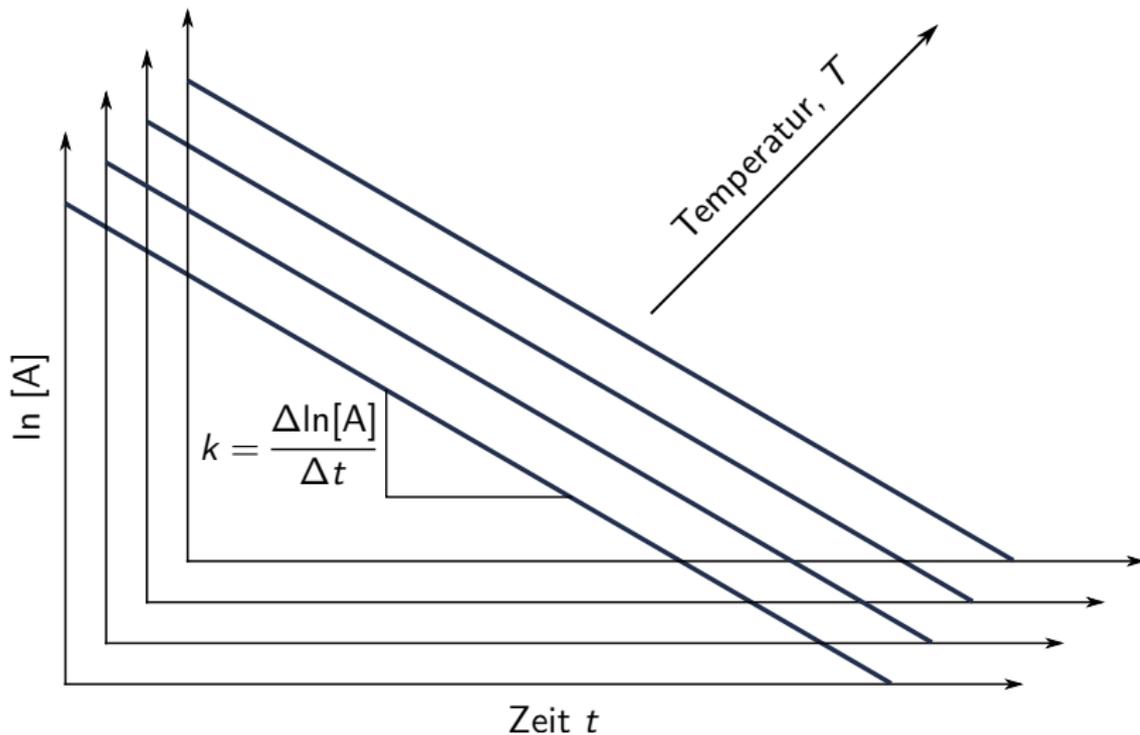
# Bestimmung der Reaktionsordnung

Auftragung gemäß Zeitgesetz



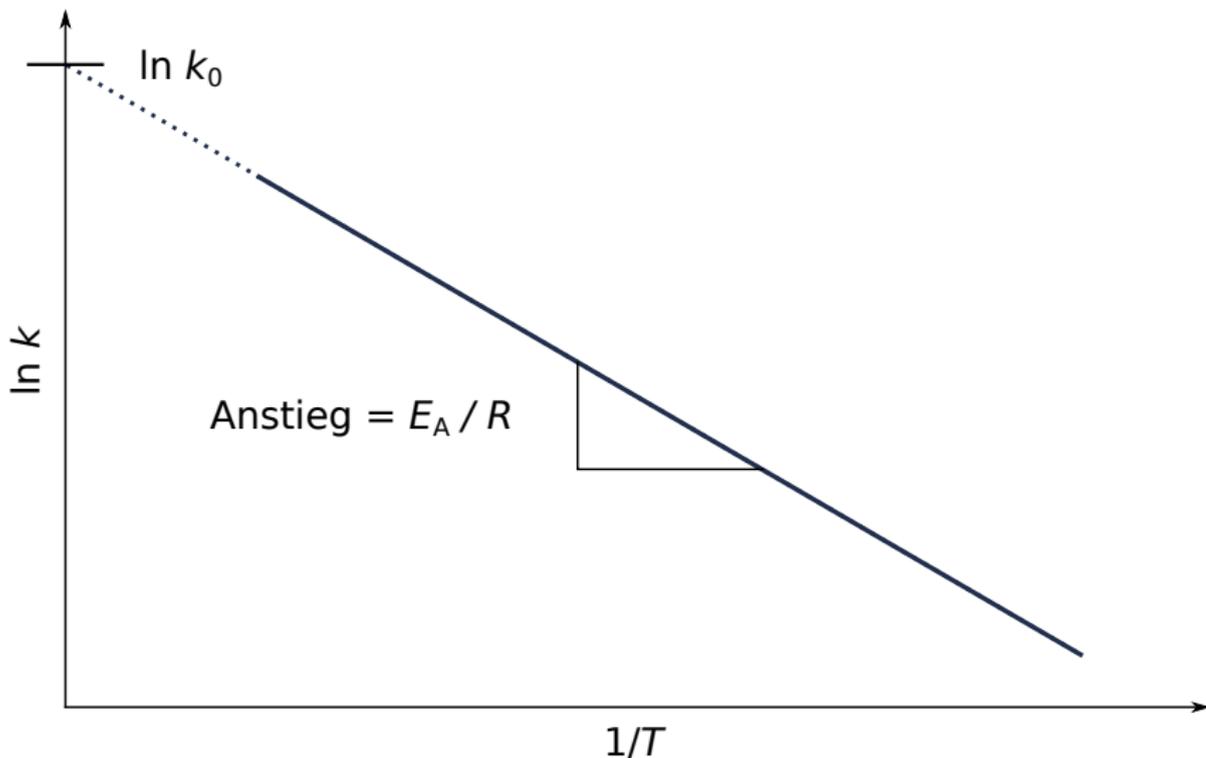
# Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten

Grafische Auftragung für  $n$  Temperaturen



# Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_A$

Grafische Auftragung nach Arrhenius



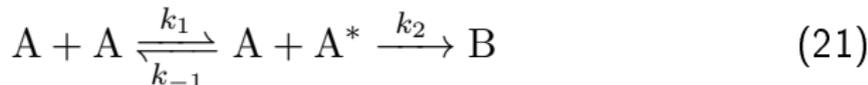
Beobachtetes Reaktionsschema (Reaktion erster Ordnung):



Von Lindemann (1922) vorgeschlagenes Reaktionsschema:

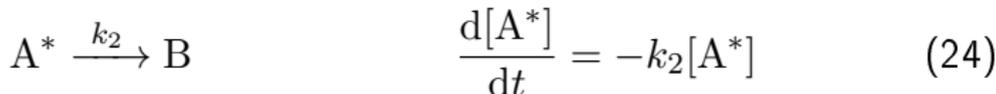
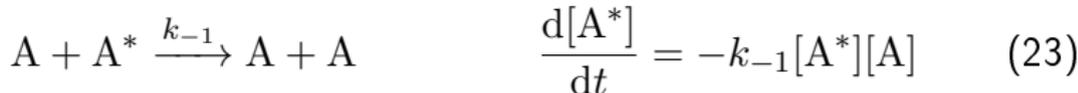
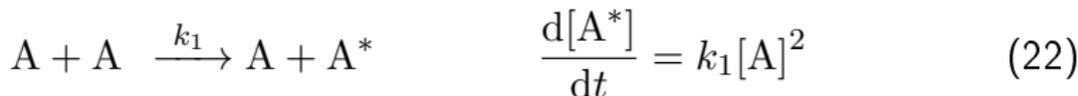


oder anders formuliert:

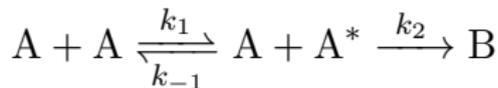


☛ Reaktion erster Ordnung mit vorgelagertem Gleichgewicht

### Teilreaktionen und zugehörige Geschwindigkeitsgesetze



### Vorgelagertes Gleichgewicht



$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] \quad (25)$$

Annahme: unimolekularer Schritt geschwindigkeitsbestimmend

► quasistationärer Zustand für  $[A^*]$  (angeregtes Edukt)

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] \approx 0 \quad (26)$$

Damit ergibt sich:

$$k_{-1}[A^*][A] + k_2[A^*] = k_1[A]^2 \quad (27)$$

$$[A^*](k_{-1}[A] + k_2) = k_1[A]^2 \quad (28)$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]} \quad (29)$$

Einsetzen in die Beziehung für [B]

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]} \quad (30)$$

- ☛ noch kein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (wie experimentell beobachtet)

Diskussion zweier Grenzfälle

- ▶ schnelle Deaktivierung des aktivierten Edukts  $A^*$ :  $k_{-1} \gg k_2$ 
  - Reaktion zum Produkt geschwindigkeitsbestimmend
- ▶ langsame Aktivierung des Edukts A:  $k_1 \ll k_2$ ,  $k_{-1}[A] \ll k_2$ 
  - Aktivierung des Edukts geschwindigkeitsbestimmend

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]}$$

Fall 1: schnelle Deaktivierung des aktivierten Edukts  $A^*$ :  $k_{-1} \gg k_2$

$$k_{-1}[A^*][A] \gg k_2[A^*] \quad \text{bzw.} \quad k_{-1}[A] \gg k_2 \quad (31)$$

$k_2$  kann in der Summe vernachlässigt werden:

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A] \quad \text{mit} \quad k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (32)$$

- ☛ Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung  
(wie experimentell beobachtet)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]}$$

Fall 2: langsame Aktivierung des Edukts A:  $k_1 \ll k_2$ ,  $k_{-1}[A] \ll k_2$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] \approx 0$$

Aktivierung des Edukts dominiert, alle anderen Terme vernachlässigbar:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]^2 \quad (33)$$

- Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung  
(Vorhersage für niedrige Drücke)

Vollständiges Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{\text{eff}}[A] \quad \text{mit} \quad k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_2 + k_{-1} [A]} \quad (34)$$

Beziehung für  $k_{\text{eff}}$  als Geradengleichung formulierbar:

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{k_1 [A]} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} \quad (35)$$

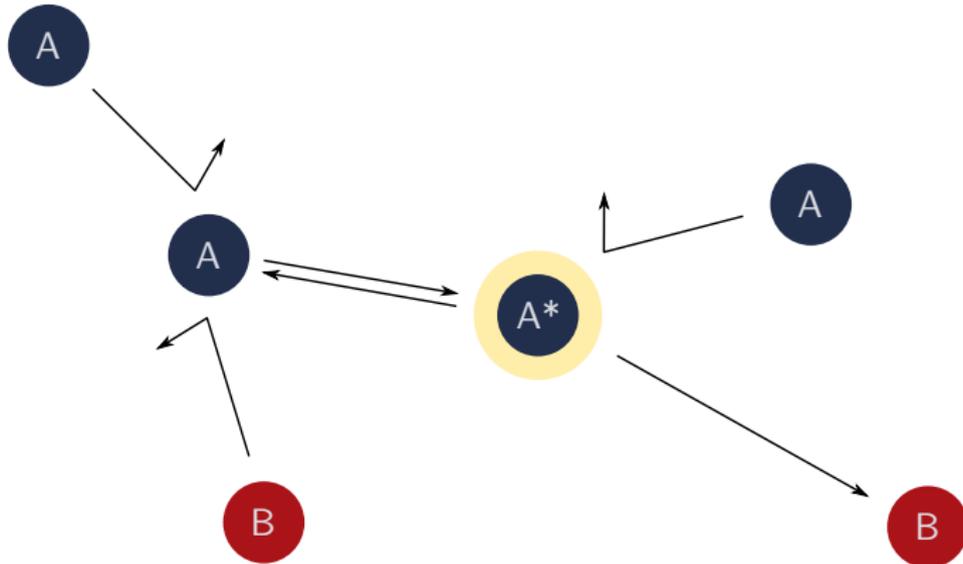
☛ Auftragung von  $1/k_{\text{eff}}$  gegen  $1/[A]$

Weitere Überprüfung

- ▶ Wechsel der Reaktionsordnung für geringe Partialdrücke von A (Verringerung der Stoßwahrscheinlichkeit zweier Eduktmoleküle)

# Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus

Schema der Abläufe auf mikroskopischer Ebene



### Vorhersage des Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus

- ▶ Reaktionsordnung ist druckabhängig
- ▶ Druck kann auch durch Inertgas erzeugt werden
- ☛ beide Vorhersagen später experimentell bestätigt

### Probleme des Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus

- ▶ qualitativ richtige Vorhersagen, quantitativ aber schlecht
- ▶ zu naives Bild der Stöße zwischen Molekülen

### Erweiterungen der Theorie

- ▶ Rice-Ramsperger-Kassel-Modell (RRK-Modell)
- ▶ Energie muss an der kritischen Stelle im Molekül konzentriert sein

## Wichtige Erkenntnis

Hinter einfachen Reaktionen stecken oft komplizierte Mechanismen.  
Reaktionsordnung und Molekularität sind strikt zu unterscheiden.

### Reaktionsordnung

- ▶ ergibt sich formal aus dem Geschwindigkeitsgesetz
- ▶ lässt sich empirisch ermitteln (z.B. durch grafische Auftragung).
- ▶ oft ganzzahlig, allgemein reell, nicht immer definiert

### Molekularität

- ▶ mechanistischer Begriff
- ▶ Zahl der an *einem Reaktionsschritt* beteiligten Moleküle

Kontrolle der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

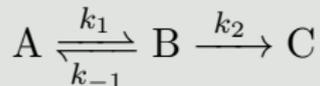
Vorgelagerte Gleichgewichte

Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus

Aktivierungsenergie zusammengesetzter Reaktionen

### Frage

Gegeben sei eine kompliziertere Abfolge von Reaktionen, die jede für sich Arrhenius-Verhalten zeigen, deren Reaktionsgeschwindigkeit also mit der Temperatur steigt:



Gilt dann auch für die Gesamtreaktion in jedem Fall, dass sie Arrhenius-Verhalten zeigt?

Wenn nein, welche Bedingungen müssen jeweils erfüllt sein, damit die Gesamtreaktion (kein) Arrhenius-Verhalten zeigt?

### Arrhenius-Gleichung

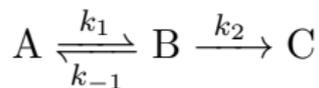
$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (36)$$

$E_A$  Aktivierungsenergie

$A$  präexponentieller Faktor oder *Frequenzfaktor*

- hohe Aktivierungsenergie gleichbedeutend mit einer starken Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Beispiel: Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht



Hier nur am Produkt C interessiert:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A]$$

Grenzfall  $k_{-1} \gg k_2$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{\text{eff}} [A] \quad \text{mit} \quad k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

☛ Einsetzen der Arrhenius-Beziehung

Einsetzen der Arrhenius-Beziehung

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{A_1 \exp\left(\frac{-E_A(1)}{RT}\right) A_2 \exp\left(\frac{-E_A(2)}{RT}\right)}{A_{-1} \exp\left(\frac{-E_A(-1)}{RT}\right)} \quad (37)$$

$$= \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \exp\left(-\frac{E_A(1) + E_A(2) - E_A(-1)}{RT}\right) \quad (38)$$

Hier nur an der Gesamtaktivierungsenergie  $E_A(\text{eff})$  interessiert

$$E_A(\text{eff}) = E_A(1) + E_A(2) - E_A(-1) \quad (39)$$

☛ zwei Fälle unterscheidbar und zu diskutieren



### Relevante Größe

- ▶ Verhältnis der Aktivierungsenergien der Hinreaktion zur Aktivierungsenergie der Rückreaktion

Fall 1:  $E_A(1) + E_A(2) > E_A(-1)$

- ▶ effektive Aktivierungsenergie  $E_A(\text{eff})$  der Gesamtreaktion positiv
- ▶ Gesamtreaktion zeigt normales Arrhenius-Verhalten
- ▶ Geschwindigkeit *steigt* mit zunehmender Temperatur

Fall 2:  $E_A(1) + E_A(2) < E_A(-1)$

- ▶ effektive Aktivierungsenergie  $E_A(\text{eff})$  der Gesamtreaktion negativ
- ▶ Gesamtreaktion zeigt invertiertes Arrhenius-Verhalten
- ▶ Geschwindigkeit *sinkt* mit zunehmender Temperatur

### Erklärung für den zweiten Fall ( $E_A(\text{eff}) < 0$ )

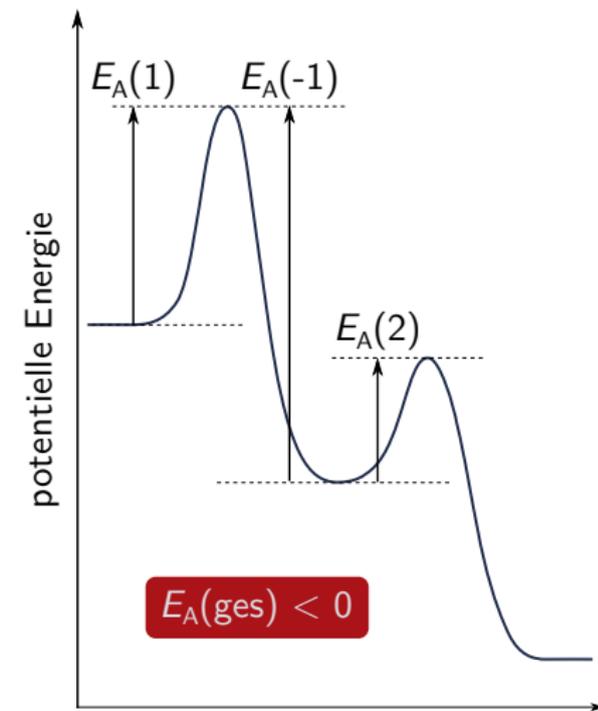
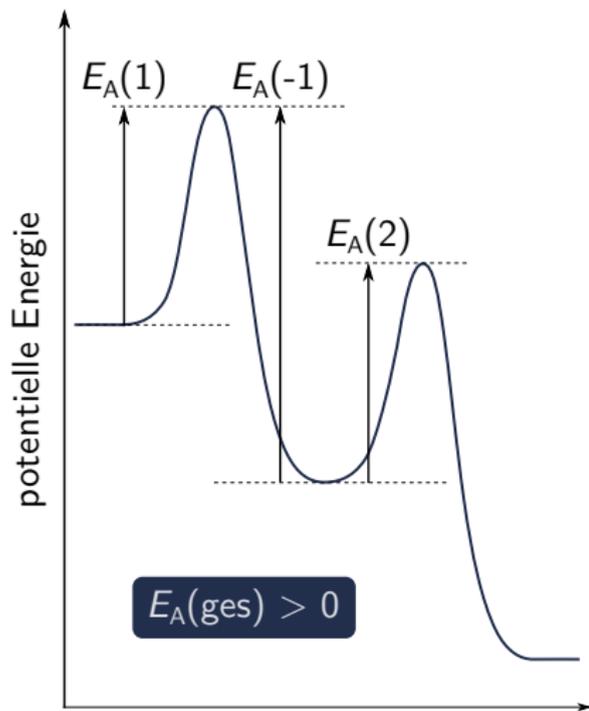
- ▶  $k_{-1}$  stark temperaturempfindlich
- ▶ zugehörige Reaktion bei Temperaturerhöhung stark beschleunigt
- ▶ Gleichgewicht stark auf Seite der Edukte verschoben
- ▶ Reaktion zum Produkt bei Temperaturerhöhung verlangsamt

### Relevanz in der Praxis

- ▶ für Gasphasenreaktionen, die von Lindemann und Hinshelwood diskutiert wurden, unwahrscheinlich
- ▶ Reaktionen formal gleichen Ablaufs mit  $E_A(\text{eff}) < 0$  bekannt
- ▶ Kühlen von Reaktionsgefäßen üblicher Weg zur Reaktionskontrolle
- ▶ qualitative Diskussion anhand der Reaktionsprofile

# Aktivierungsenergie komplizierterer Reaktionen

Qualitative Betrachtung anhand der zugehörigen Reaktionsprofile



(a)

(b)



- Der langsamste Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Das lässt sich fernab des Gleichgewichts nutzen.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit kann sowohl kinetisch als auch thermodynamisch kontrolliert sein.
- Vorgelagerte Gleichgewichte lassen sich mit Hilfe der Bodensteinschen Quasistationaritätsbedingung beschreiben.
- Lindemann, Hinshelwood und andere konnten nachweisen, dass Stöße die treibende Kraft von Reaktionen sind.
- Die Aktivierungsenergie einer Gesamtreaktion kann negativ sein, auch wenn alle Teilreaktionen Arrhenius-Verhalten zeigen.