

# Dynamik und Kinetik

Zeitabhängige Prozesse jenseits des Gleichgewichts

## 07. Stoßtheorie

PD Dr. Till Biskup

Physikalische Chemie

Universität des Saarlandes

Wintersemester 2020/21





- 🔑 Chemische Reaktionen basieren im Kern auf Stößen bei denen Atome und Moleküle neu angeordnet werden.
- 🔑 Mit der kinetischen Gastheorie lassen sich makroskopische Größen wie Druck und Temperatur mikroskopisch deuten.
- 🔑 Die kinetische Gastheorie liefert wichtige Bausteine für ein mechanistisches Verständnis chemischer Reaktivität.
- 🔑 Die Ergebnisse der einfachen Stoßtheorie zeigen selten eine quantitative Übereinstimmung mit empirischen Daten.
- 🔑 Der sterische Faktor als Korrektur der Stoßtheorie ist nicht direkt experimentell zugänglich und daher unpraktikabel.

- 1 Geschwindigkeit chemischer Reaktionen: makroskopisches Bild
  - Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitsgesetze
  - Gleichgewichtsnäherung und Temperaturabhängigkeit
  - formale Kinetik komplizierterer Reaktionen
  - Reaktionsmechanismen
- 2 **Reaktionsdynamik: mikroskopisches Bild**
  - Stoßtheorie
  - Übergangszustand
- 3 Reaktionen in kondensierter Phase
  - Kinetik von Reaktionen in Lösung
  - Kinetik heterogener Reaktionen
- 4 Katalyse
  - homogene Katalyse und Enzymkinetik
  - heterogene Katalyse

Stöße als Ursache chemischer Reaktionen

Ausflug in die kinetische Gastheorie

Einfache Stoßtheorie

Ausblick: Vergleich mit dem Experiment

“ *a chemical reaction is fundamentally a mechanical event, involving the rearrangement of atoms and molecules during a collision*  
– Y. T. Lee (Nobel-Vortrag)

Beispiel: bimolekulare Elementarreaktion



☛ Ziel: Geschwindigkeitskonstante  $k$  theoretisch berechnen

physikalische Voraussetzungen für eine Reaktion

- ▶  $v$  proportional zur Häufigkeit der zwischenmolekularen Stöße
- ▶ kinetische Energie des Stoßes übersteigt einen Mindestwert: Aktivierungsenergie  $E_A$  der Reaktion

Häufigkeit der zwischenmolekularen Stöße proportional

- ▶ zur mittleren Geschwindigkeit  $\bar{c}$  der Moleküle
- ▶ zum Stoßquerschnitt  $\sigma$
- ▶ zu den Anzahldichten von A und B,  $\mathcal{N}_A$  und  $\mathcal{N}_B$

mittlere Geschwindigkeit  $\bar{c}$

$$\bar{c} \propto \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Geschwindigkeit  $v$  der Reaktion

$$v \propto \sigma \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \mathcal{N}_A \mathcal{N}_B \propto \sigma \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} [A][B] \quad (3)$$

$M$  – molare Masse;  $T$  – absolute Temperatur

- ▶ Stoß muss Mindestenergie  $E_A$  übertragen

Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit der Energie  $E$  anzutreffen

$$W(E) = \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (4)$$

- ☛ Boltzmann-Faktor

Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Boltzmann-Faktor

$$\begin{aligned} v &\propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \mathcal{N}_A \mathcal{N}_B \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \\ v &\propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} [A][B] \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \end{aligned} \quad (5)$$

Geschwindigkeitskonstante  $k$  der bimolekularen Reaktion

$$k \propto \sigma \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) \quad (6)$$

- ▶ Proportionalitäten, keine quantitativen Beziehungen
- ▶ rein aus theoretischen Überlegungen zu den physikalischen Voraussetzungen für eine Reaktion abgeleitet

Nächster Schritt: quantitative Beziehungen

- ☛ Terme für die Stoßzahlen in Gasen und für die Mindestenergie aus der kinetischen Gastheorie herleiten

Stöße als Ursache chemischer Reaktionen

Ausflug in die kinetische Gastheorie

Einfache Stoßtheorie

Ausblick: Vergleich mit dem Experiment

“ Die kinetische Gastheorie geht davon aus, dass die Energie eines Gases nur aus der kinetischen Energie seiner Moleküle stammt. Als eine der bemerkenswertesten (und sicherlich auch schönsten) Theorien der physikalischen Chemie erlaubt uns dieses Modell, aus einigen knapp zu fassenden Annahmen wichtige quantitative Schlüsse zu ziehen.

– Peter Atkins, Julio de Paula

- ☛ Verknüpft empirische Größen mit mikroskopischen Vorgängen
- ☛ Wenige Grundannahmen
- ☛ Experimentell eindrucksvoll bestätigt

### Grundannahmen der kinetischen Gastheorie

- ▶ Das Gas besteht aus Teilchen der Masse  $m$ , die sich kontinuierlich zufällig bewegen.
  - ▶ Die Größe der Teilchen ist vernachlässigbar gegenüber ihrer freien Weglänge (Strecke, die sie zwischen zwei Stößen zurücklegen)
  - ▶ Elastische Stöße sind die einzige Wechselwirkung zwischen den Teilchen.
- 
- ☛ Das ideale Gas erfüllt alle Kriterien.
  - ☛ Reale Gase kommen ggf. nah an die Kriterien heran.

Druck  $p$  und Volumen  $V$  eines (idealen) Gases

$$pV = \frac{1}{3}nMc^2 \quad (7)$$

molare Masse  $M = mN_A$ , Avogadro-Konstante  $N_A$ , Stoffmenge  $n$

quadratisch gemittelte Geschwindigkeit

$$c = \langle v^2 \rangle^{1/2} \quad (8)$$

- ☛ Druck ist Funktion der Masse und Geschwindigkeit der Teilchen, ihrer Zahl und des verfügbaren Volumens
- ☛ eine der wichtigsten Resultate der kinetischen Gastheorie
- ☛ Zusammenhang aus der Newtonschen Mechanik herleitbar



Der Druck  $p$  ist definiert als Kraft  $\mathbf{F}$  pro Fläche  $A$ :

$$p = \frac{\mathbf{F}}{A} \quad (9)$$

Die Kraft  $\mathbf{F}$  ist das Produkt aus Masse  $m$  und Beschleunigung  $\mathbf{a}$ :

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \quad (10)$$

Die Beschleunigung  $\mathbf{a}$  ist die zeitliche Ableitung der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$ , diese wiederum die zeitliche Ableitung der Strecke  $x$ :

$$\mathbf{a} = \frac{d}{dt}\mathbf{v} = \dot{\mathbf{v}} = \ddot{x} \quad \mathbf{v} = \frac{d}{dt}x = \dot{x} \quad (11)$$

Hinweis: fett gedruckte Formelzeichen sind Vektoren



Der Impuls  $\mathbf{p}$  ist das Produkt aus Masse  $m$  und Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$ :

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} \quad (12)$$

Damit gilt für die Geschwindigkeit und ihre Ableitung nach der Zeit:

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} \quad \dot{\mathbf{v}} = \frac{\dot{\mathbf{p}}}{m} \quad (13)$$

Aus den obigen Definitionen ergibt sich:

$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{F}}{A} = \frac{m\mathbf{a}}{A} = \frac{m\dot{\mathbf{v}}}{A} = \frac{\dot{\mathbf{p}}}{A} \quad \text{da} \quad m\frac{\dot{\mathbf{p}}}{m} = \dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F} \quad (14)$$

- ☛ Impuls von Teilchen berechnen, um auf ein mikroskopisches Bild des Druckes zu kommen

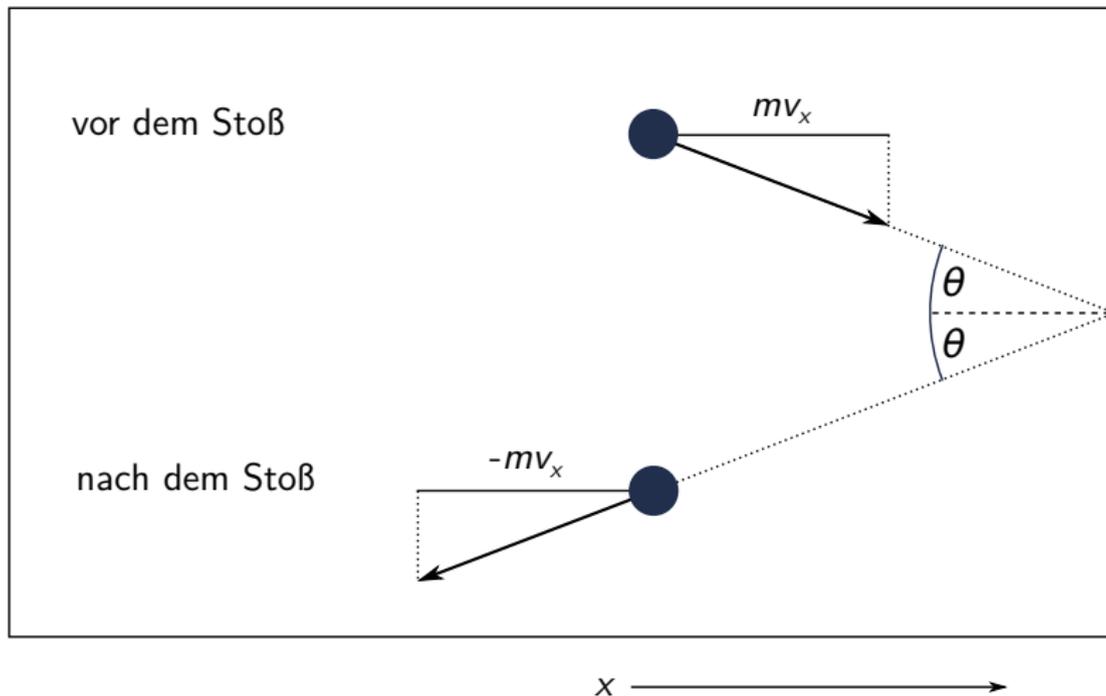
### Elastischer Stoß eines Teilchens

$$\mathbf{p}_x = m\mathbf{v}_x \quad \mathbf{p}_{-x} = -m\mathbf{v}_x \quad \mathbf{v}_x = -\mathbf{v}_{-x} \quad (15)$$

- ▶  $\mathbf{v}_x$  ist die Projektion der Geschwindigkeit auf die  $x$ -Achse
- ▶ Impuls  $\mathbf{p}$  ändert Vorzeichen, aber nicht Betrag
- ▶ gleichbedeutend mit Bewegung in entgegengesetzte Richtung
- ▶ Stoß ändert nur die  $x$ -Komponente des Impulses um  $2m\mathbf{v}_x$ , die  $y$ - und  $z$ -Komponenten bleiben hiervon unbeeinflusst

### Gesamtimpulsänderung eines Teilchenensembles innerhalb $\Delta t$

$$\Delta \mathbf{p} = \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \Delta t \quad (16)$$



Teilchen mit Geschwindigkeit  $v_x$

- ▶ legt während  $\Delta t$  die Strecke  $v_x \Delta t$  entlang der  $x$ -Achse zurück
- ▶ nur Teilchen im Volumen  $A v_x \Delta t$  erreichen die Wand

Teilchenzahl  $N(V)$  pro Volumeneinheit  $V$

$$N(V) = \frac{n N_A}{V} \quad (17)$$

Stoffmenge  $n$ , Avogadro-Konstante  $N_A$

Teilchenzahl im Volumen  $A v_x \Delta t$

$$N(V) = \frac{n N_A}{V} A v_x \Delta t \quad \text{mit} \quad V = A v_x \Delta t \quad (18)$$

Grundaxiom: zufällige Bewegung der Teilchen

- ☛ nur die Hälfte der Teilchen bewegt sich in Richtung Wand

mittlere Stoßzahl  $Z_A$  im Zeitintervall  $\Delta t$

$$Z_A = \frac{1}{2} \frac{n N_A A v_x \Delta t}{V} \quad (19)$$

Gesamtimpulsänderung

$$\Delta p_x = \frac{n N_A A v_x \Delta t}{2V} 2m v_x = \frac{nm N_A A v_x^2 \Delta t}{V} = \frac{n M A v_x^2 \Delta t}{V} \quad (20)$$

Kraft  $\mathbf{F}$  als zeitliche Veränderung des Impulses  $\mathbf{p}$  (im Intervall  $\Delta t$ )

$$\mathbf{F} = \frac{\Delta \mathbf{p}_x}{\Delta t} = \frac{nM A \mathbf{v}_x^2}{V} \quad (21)$$

Druck  $p$  als Kraft pro Fläche

$$p = \frac{\mathbf{F}}{A} = \frac{nM \mathbf{v}_x^2}{V} \quad (22)$$

Nicht alle Teilchen mit identischer Geschwindigkeit: Mittelwert!

$$\langle p \rangle = \frac{nM \langle \mathbf{v}_x^2 \rangle}{V} \quad (23)$$

☛ quadratisch gemittelte Geschwindigkeit bestimmen

Teilchen können sich in alle drei Raumrichtungen bewegen:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (24)$$

Quadratisch gemittelte Geschwindigkeit  $c$ :

$$c^2 = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad (25)$$

Grundaxiom: Teilchen bewegen sich zufällig – Mittelwerte gleich:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \quad c^2 = 3\langle v_x^2 \rangle \quad \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}c^2 \quad (26)$$

Einsetzen in die Beziehung für den Druck  $p$  ergibt:

$$p = \langle p \rangle = \frac{nM\langle v_x^2 \rangle}{V} = \frac{nMc^2}{3V} \quad pV = \frac{1}{3}nMc^2 \quad (27)$$

Klassische Thermodynamik:

$$pV = \text{konstant} \qquad pV = nRT \quad (\text{ideales Gas}) \qquad (28)$$

Entsprechend gilt für ein ideales Gas:

$$pV = nRT = \frac{1}{3}nMc^2 \qquad c = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \qquad (29)$$

### Wichtig

Die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Teilchen eines idealen Gases ist proportional zur Temperatur und umgekehrt proportional zur Masse der Teilchen.

### Realität

- ▶ Werte der Geschwindigkeiten der Teilchen eines idealen Gases über einen weiten Bereich verteilt
- ▶ Geschwindigkeit ändert sich ständig durch Stöße untereinander

### ☛ *Geschwindigkeitsverteilung*

$f(v)dv$  Anteil der Teilchen, deren Geschwindigkeit  $v$  sich im Intervall  $v + dv$  befindet

$f(v)$  Geschwindigkeitsverteilung

### ☛ Mathematisch: *Wahrscheinlichkeitsverteilung*



Der Mittelwert einer kontinuierlichen Variablen  $X$  ist gegeben durch:

$$\langle X \rangle = \int x f(x) dx \quad (30)$$

Hier wird über alle Werte  $x$  integriert, die  $X$  annehmen kann.

## Wahrscheinlichkeitsverteilung $f(x)$

Funktion, die angibt, wie die Wahrscheinlichkeitswerte über  $x$  verteilt sind.  $f(x)dx$ : Wahrscheinlichkeit, dass  $X$  im Intervall  $[x, x + dx]$  liegt.

Analog: Mittelwert für eine Funktion  $g(X)$

$$\langle g(X) \rangle = \int g(x) f(x) dx \quad (31)$$

### Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left( -\frac{Mv^2}{2RT} \right) \quad (32)$$

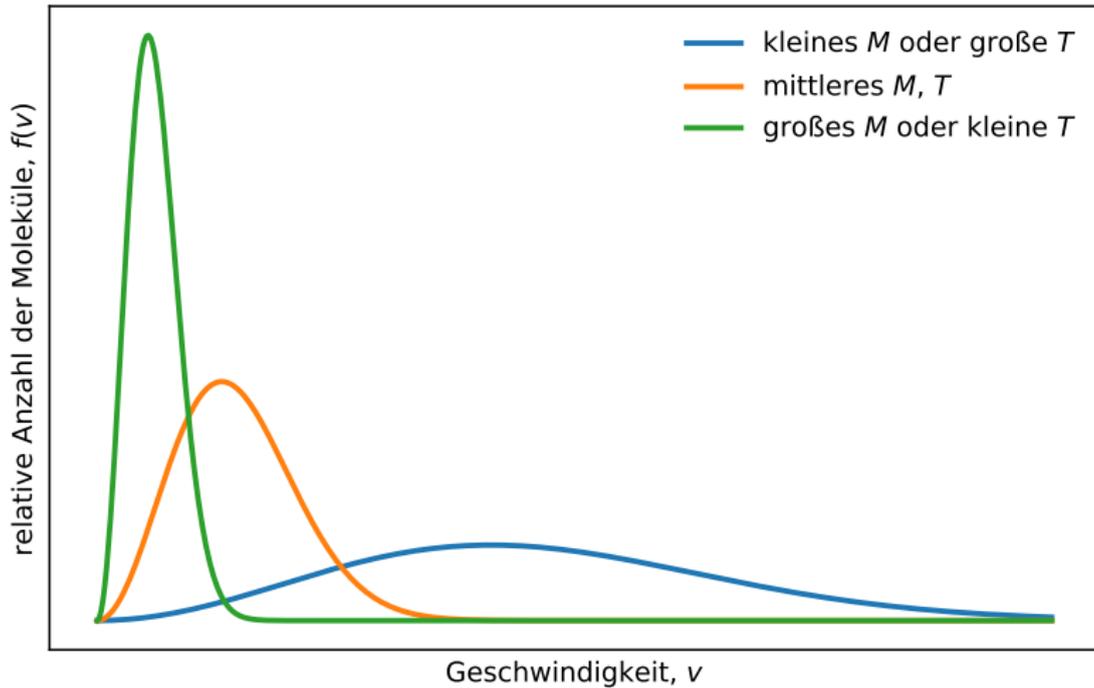
### Wesentliche Eigenschaften

- ▶ je größer die Masse, desto geringer die Geschwindigkeit
- ▶ je höher die Temperatur, desto größer die Geschwindigkeit
- ▶ je höher die Temperatur bzw. je geringer die Masse, desto breiter wird die Verteilung

👉 grafische Darstellung

# Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung

## Grafische Auftragung



### Aussage der Boltzmann-Verteilung

- ▶ Anteil von Teilchen mit Geschwindigkeitskomponenten  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  proportional einer Exponentialfunktion ihrer kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \quad (33)$$

Damit ergibt sich für die Geschwindigkeitsverteilung  $f(v)$ :

$$f(v) = K \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = K \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2}{k_B T}\right) \quad (34)$$

$$= K \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) \quad (35)$$

$K$  – Proportionalitätskonstante für eine konstante Temperatur

$f(v)$  in drei Komponenten, je eine für eine Raumrichtung, aufteilen:

$$f(v) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) \quad (36)$$

$$f(v_i) = K^{1/3} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2k_B T}\right) \quad \text{mit } i = x, y, z \quad (37)$$

Nächster Schritt:  $K$  bestimmen

- ▶ Geschwindigkeit in jeder Raumrichtung im Bereich  $-\infty < v_i < \infty$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_i) dv_i = 1 \quad (38)$$

Einsetzen der Beziehung für  $v_i$

$$1 = K^{1/3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2k_B T}\right) dv_i \quad (39)$$

Lässt sich auf ein Standardintegral zurückführen

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \quad \text{mit hier} \quad a = \frac{m}{2k_B T} \quad (40)$$

Damit ergibt sich:

$$1 = K^{1/3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2k_B T}\right) dv_i = K^{1/3} \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{1/2} \quad (41)$$

$$K = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \quad (42)$$

Geschwindigkeitsverteilung entlang einer Raumachse:

$$f(v_i) = \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{Mv_i^2}{2RT} \right) \quad (43)$$

Wahrscheinlichkeit, dass die Geschwindigkeit eines Teilchens im Bereich  $v_x$  bis  $v_x + dv_x$ ,  $v_y$  bis  $v_y + dv_y$ ,  $v_z$  bis  $v_z + dv_z$  liegt:

$$\begin{aligned} f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z \\ = \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{Mv^2}{2RT} \right) dv_xdv_ydv_z \end{aligned} \quad (44)$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (45)$$

### Ziel

- ▶ Wahrscheinlichkeit  $f(v)dv$ , dass die richtungsunabhängige Geschwindigkeit eines Teilchens im Bereich  $v$  und  $v + dv$  liegt.
- ▶ geometrisch: Kugelschale mit Radius  $v$  und Dicke  $dv$

### Volumen einer Kugelschale

$$V = 4\pi v^2 dv \quad (46)$$

Damit ergibt sich:

$$f(v)dv = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left( -\frac{Mv^2}{2RT} \right) dv \quad (47)$$

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left( -\frac{Mv^2}{2RT} \right) \quad (48)$$

Mittlere Geschwindigkeit  $\bar{c}$

$$\bar{c} = \langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad (49)$$

► verschieden zur quadratisch gemittelten Geschwindigkeit!

Einsetzen der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung:

$$\bar{c} = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right) \quad (50)$$

Lässt sich auf ein Standardintegral zurückführen

$$\int_0^{\infty} x^3 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a} \quad \text{mit hier} \quad a = \frac{M}{2RT} \quad (51)$$

Einsetzen und Umformen:

$$\bar{c} = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right) dv \quad (52)$$

$$= 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left( \frac{2RT}{M} \right)^2 \quad (53)$$

$$\bar{c} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (54)$$

Mittlere Relativgeschwindigkeit  $\bar{c}_{\text{rel}}$

$$\bar{c}_{\text{rel}} = \sqrt{2}\bar{c} \quad (55)$$

► Geschwindigkeit, mit der sich ein Teilchen einem anderen nähert

Verallgemeinerung auf unterschiedliche Teilchen A und B

$$\bar{c}_{\text{rel}} = \left( \frac{8k_{\text{B}}T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (56)$$

mit den Teilchenmassen  $m_i$  der Teilchen  $i = A, B$

reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m_{\text{A}}m_{\text{B}}}{m_{\text{A}} + m_{\text{B}}} \quad (57)$$

Für identische Teilchen ist  $\bar{c}_{\text{rel}} = \bar{c}$ .

- Die Gültigkeit der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung wurde experimentell bestätigt.

# Stoßhäufigkeit (Stoßfrequenz) $z$

Zahl der Stöße eines Teilchens pro Zeiteinheit



Stoßhäufigkeit (Stoßfrequenz)  $z$

$$z = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} \mathcal{N} = \sigma \mathcal{N} \left( \frac{8k_{\text{B}}T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (58)$$

Zahlendichte

$$\mathcal{N} = N/V$$

Stoßquerschnitt

$$\sigma = \pi d^2$$

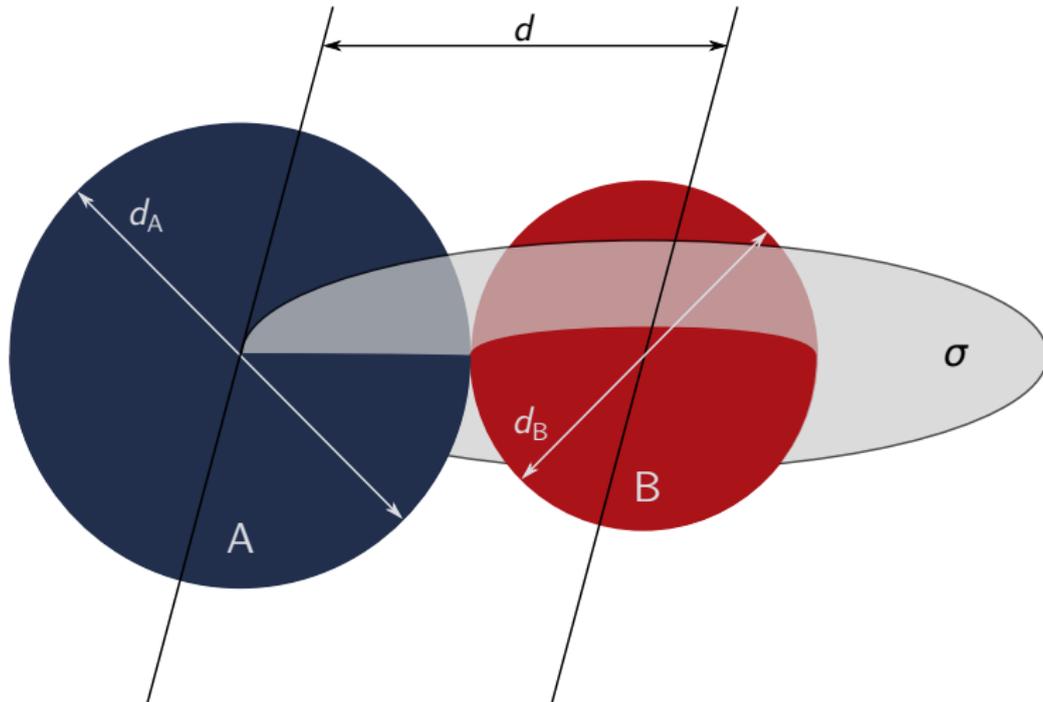
Stoßdurchmesser

$$d = \frac{1}{2}(d_{\text{A}} + d_{\text{B}})$$

$d_i$  – Durchmesser der beteiligten Teilchen  $i = \text{A}, \text{B}$ .

# Stoßquerschnitt eines Teilchens

Grafische Darstellung



### Stoßhäufigkeit als Funktion des Drucks $p$

$$\mathcal{N} = \frac{N}{V} = \frac{nN_A}{V} = \frac{pN_A}{RT} = \frac{p}{k_B T} \quad pV = nRT \quad (62)$$

und entsprechend:

$$z = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} \mathcal{N} = \frac{\sigma \bar{c}_{\text{rel}} p}{k_B T} \quad (63)$$

### Zwei wichtige Aussagen

- ▶ Bei konstantem Volumen nimmt die Stoßhäufigkeit mit steigender Temperatur zu.
- ▶ Bei konstanter Temperatur nimmt die Stoßhäufigkeit mit steigendem Druck zu.

## Mittlere freie Weglänge $\lambda$

mittlere Wegstrecke, die ein Teilchen zwischen zwei Stößen zurücklegt

$$\lambda = \bar{c}_{\text{rel}} \Delta t = \frac{\bar{c}_{\text{rel}}}{z} \quad (64)$$

Einsetzen der druckabhängigen Beziehung für  $z$ :

$$\lambda = \frac{k_{\text{B}} T}{\sigma p} \quad (65)$$

- ☛ freie Weglänge invers proportional zum Druck
- ☛ unabhängig von der Geschwindigkeit der Teilchen

Stöße als Ursache chemischer Reaktionen

Ausflug in die kinetische Gastheorie

Einfache Stoßtheorie

Ausblick: Vergleich mit dem Experiment

Geschwindigkeitskonstante  $k$  der bimolekularen Reaktion

$$k \propto \sigma \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) \quad (66)$$

- ▶ Proportionalität, rein qualitativ
- ▶ aus physikalischen Voraussetzungen einer Reaktion abgeleitet

Kinetische Gastheorie

- ▶ Terme für die Stoßzahlen in Gasen und für die Mindestenergie

Nächster Schritt

- ▶ Terme einsetzen und zu quantitativen Beziehungen kommen

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt auf der Teilchenebene von der Stoßfrequenz (Stoßhäufigkeit)  $z$  der beteiligten Moleküle ab:

$$z = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} \mathcal{N} \quad (67)$$

wobei gilt  $\mathcal{N} = N/V$  mit der Zahl  $N$  der Moleküle im Volumen  $V$  und der mittleren Relativgeschwindigkeit zweier Teilchen  $\bar{c}_{\text{rel}}$

$$\bar{c}_{\text{rel}} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left( \frac{8k_{\text{B}}T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (68)$$

mit der reduzierten Masse  $\mu$

$$\mu = \frac{m_{\text{A}} m_{\text{B}}}{m_{\text{A}} + m_{\text{B}}} \quad (69)$$

## Stoßdichte $Z_{AB}$

Anzahl der Stöße zwischen den Molekülen A und B in einem definierten Volumen während einer definierten Zeit geteilt durch Volumen und Zeit

$$Z_{AB} = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} \mathcal{N}_A \mathcal{N}_B \quad (70)$$

$$Z_{AB} = \sigma \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A^2 [A][B] \quad (71)$$

## Stoßquerschnitt

$$\sigma = \pi d^2 \quad \text{mit} \quad d = \frac{1}{2}(d_A + d_B) \quad (72)$$

Radius  $d$ ; Durchmesser  $d_A$  und  $d_B$  der Moleküle A und B.

## Annahmen der Stoßtheorie

- ▶  $v$  proportional zur Häufigkeit der zwischenmolekularen Stöße
- ▶ kinetische Energie des Stoßes übersteigt einen Mindestwert: Aktivierungsenergie  $E_A$  der Reaktion

## Nächste Schritte

- ▶ Stoßquerschnitt  $\sigma$  als Funktion der kinetischen Energie  $\varepsilon$  der Annäherung der Stoßpartner formulieren
- ▶ Schwellwert  $\varepsilon_A$  für die mindestens erforderliche Energie für einen reaktiven Stoß definieren

### Kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (73)$$

### kinetische Energie der Relativbewegung zweier Teilchen

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{1}{2}\mu v_{\text{rel}}^2 \quad (74)$$

### Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\sigma(\varepsilon)v_{\text{rel}}N_{\text{A}}[\text{A}][\text{B}] \quad (75)$$

- Aber: Verteilung der Relativgeschwindigkeiten
- Verteilung der zugehörigen kinetischen Energie der Stoßpartner

### Boltzmann-Energieverteilung

$$f(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (76)$$

Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit der Energie  $\varepsilon$  zu finden

Einsetzen in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{d[A]}{dt} = - \left\{ \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon \right\} N_A [A][B] \quad (77)$$

Geschwindigkeitskonstante  $k$

$$k = N_A \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (78)$$

Beziehung für den energieabhängigen Stoßquerschnitt  $\sigma(\varepsilon)$

$$\sigma(\varepsilon) = \left(1 - \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon}\right) \sigma \quad \text{für} \quad \varepsilon > \varepsilon_A \quad (79)$$

- ▶ folgt aus geometrischen Argumenten
- ▶ Richtung der Relativgeschwindigkeit nicht identisch mit Verbindungsachse der Stoßpartner

entscheidende Größe

- ▶ Komponente  $v_{\text{rel},A-B}$  der Relativgeschwindigkeit entlang der Verbindungsachse A–B der Stoßpartner (Projektion auf die Verbindungsachse der Teilchen)

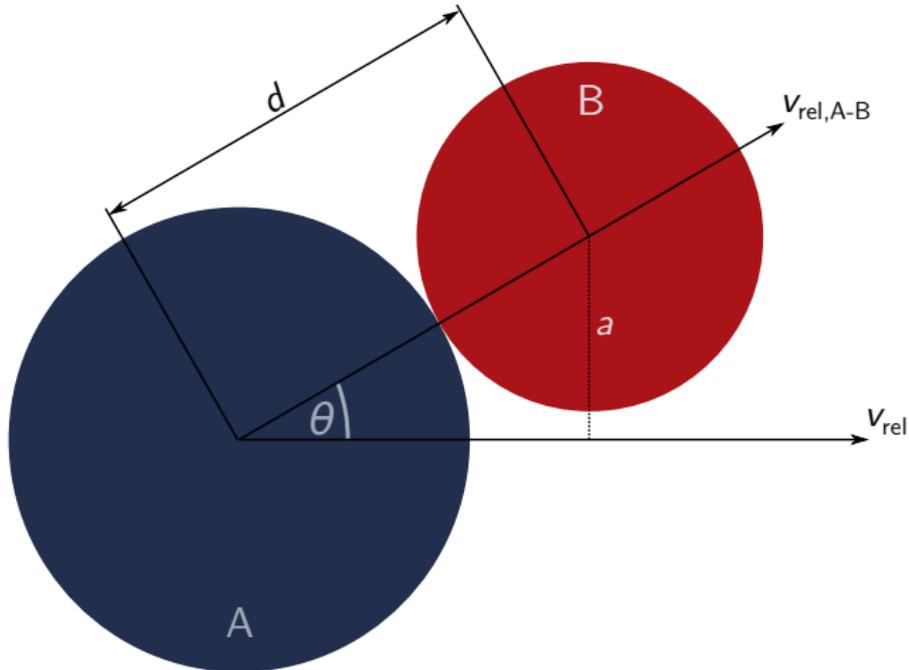
Relativgeschwindigkeit  $v_{\text{rel,A-B}}$  entlang der Verbindungsachse

$$v_{\text{rel,A-B}} = v_{\text{rel}} \cos \theta = v_{\text{rel}} \left( \frac{d^2 - a^2}{d^2} \right)^{1/2} \quad (80)$$

- ▶ Umformung folgt direkt aus dem Satz des Pythagoras und den Beziehungen für das rechtwinklige Dreieck

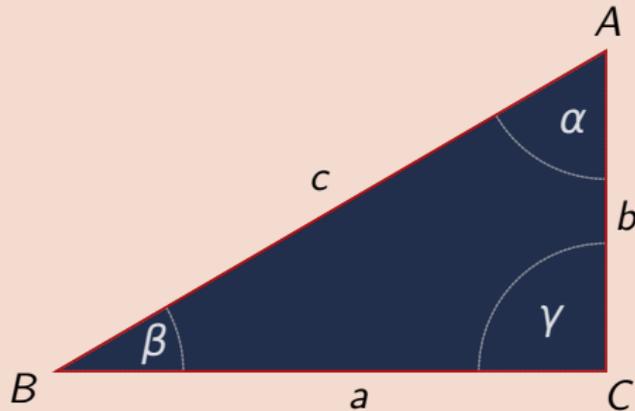
### ? Frage

Für welchen Winkel verschwindet der Cosinus des Winkels? Was bedeutet das für die Relativgeschwindigkeit entlang der Verbindungsachse der Teilchen? Was folgt daraus für die Anordnung der beiden Teilchen zueinander bezogen auf die Relativgeschwindigkeit  $v_{\text{rel}}$ ?





In einem rechtwinkligen Dreieck mit den Katheten  $a$  und  $b$ , der Hypotenuse  $c$  mit  $c > a, b$  und den Winkeln  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma = 90^\circ$  gilt:



$$c^2 = a^2 + b^2 \quad (81)$$

$$a^2 = c^2 - b^2 \quad (82)$$

$$b^2 = c^2 - a^2 \quad (83)$$

$$\sin \alpha = \frac{a}{c} \quad (84)$$

$$\cos \alpha = \frac{b}{c} \quad (85)$$

$$\tan \alpha = \frac{a}{b} \quad (86)$$

### Annahme

- ▶  $\varepsilon_{A-B}$  entscheidender Beitrag für erfolgreiche Stöße
- ▶ gehört zur relativen Geschwindigkeit  $v_{\text{rel},A-B}$  der Stoßpartner entlang ihrer Verbindungsachse

### Zusammenhang von kinetischer Energie und Geschwindigkeit

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \mu v^2 \quad (87)$$

$$v_{\text{rel},A-B} = v_{\text{rel}} \left( \frac{d^2 - a^2}{d^2} \right)^{1/2} = v_{\text{rel}} \cos \theta$$

$$\varepsilon_{A-B} = \varepsilon \frac{d^2 - a^2}{d^2} \quad (88)$$

minimale kinetische Energie  $\varepsilon_A$  für den Stoß

- ▶  $a_{\max}$ , oberhalb dessen die Reaktion nicht mehr stattfindet
- ▶ Umstellen nach  $a$  (bzw.  $a^2$ )

$$\varepsilon_{A-B} = \varepsilon \frac{d^2 - a^2}{d^2} \quad (89)$$

$$\frac{\varepsilon_{A-B}}{\varepsilon} = \frac{d^2 - a^2}{d^2} \quad (90)$$

$$\frac{\varepsilon_{A-B}}{\varepsilon} d^2 = d^2 - a^2 \quad (91)$$

$$a^2 = d^2 - \frac{\varepsilon_{A-B}}{\varepsilon} d^2 \quad (92)$$

$$a^2 = \left(1 - \frac{\varepsilon_{A-B}}{\varepsilon}\right) d^2 \quad (93)$$

Substitution von  $\varepsilon_A = \varepsilon_{A-B}$  und  $a_{\max} = a$  ergibt:

$$a_{\max}^2 = \left(1 - \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon}\right) d^2 \quad (94)$$

Ausnutzung der Beziehung für den Stoßquerschnitt  $\sigma = \pi d^2$ :

$$\sigma(\varepsilon) = \left(1 - \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon}\right) \sigma \quad \text{mit} \quad \sigma(\varepsilon) = \pi a_{\max}^2, \sigma = \pi d^2 \quad (95)$$

- ▶ gilt nur für  $\varepsilon > \varepsilon_A$
- ▶ identisch mit der oben angegebenen Beziehung

Nächster Schritt: Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten

- Maxwell-Boltzmann-Verteilung (kinetische Gastheorie)

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left( -\frac{\mu v^2}{2k_B T} \right) \quad (96)$$

mittlere Geschwindigkeit  $c$  von Teilchen eines idealen Gases

$$c = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad (97)$$

- $f(v)dv$  als Funktion der kinetischen Energie  $\varepsilon$  ausdrücken

$f(v)dv$  als Funktion der kinetischen Energie

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\mu v^2 \quad v^2 = \frac{2\varepsilon}{\mu} \quad v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}} \quad (98)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dv} = \frac{1}{2}\mu v^2 \frac{d}{dv} = \mu v = \mu \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}} = \sqrt{2\mu\varepsilon} \quad (99)$$

$$dv = \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2\mu\varepsilon}} \quad (100)$$

Einsetzen in die Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$$f(v)dv = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T}\right) dv \quad (101)$$

$$f(\varepsilon)d\varepsilon = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{2\varepsilon}{\mu} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2\mu\varepsilon}} \quad (102)$$

Vereinfachung: Ausnutzen der Potenzgesetze

$$\begin{aligned} f(\varepsilon)d\varepsilon &= 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{2\varepsilon}{\mu} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2\mu\varepsilon}} \\ &= 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{2\varepsilon}{\mu} \right) \left( \frac{1}{2\mu\varepsilon} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \quad (103) \end{aligned}$$

$$= 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{\mu} \right)^{3/2} \left( \frac{2}{\sqrt{2}} \right) \left( \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \quad (104)$$

$$f(\varepsilon)d\varepsilon = 2\pi \left( \frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \quad (105)$$

Letztere Umformung ergibt sich aus den Potenzgesetzen:

$$\frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}} = \varepsilon^1 \varepsilon^{-1/2} = \varepsilon^{1/2} = \sqrt{\varepsilon} \quad (106)$$

$$4 \cdot 2 \cdot 2^{-1/2} \cdot 2^{-3/2} = 4 \cdot 2 \cdot 2^{-2} = 2 \quad (107)$$

Zurück zur Geschwindigkeitskonstante  $k$ :

$$k = N_A \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon$$

☛ Integral (Wahrscheinlichkeitsverteilung) auswerten!

Es gilt also, das folgende Integral auszuwerten:

$$\int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (108)$$

$$= \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}} 2\pi \left( \frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon$$
$$= 2\pi \left( \frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \quad (109)$$

$$= \left( \frac{8}{\pi \mu k_B T} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{k_B T} \right) \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \quad (110)$$

Begründung für den letzten Umformungsschritt:

- ▶ Herausziehen von Faktoren aus dem Integral:  $\sqrt{\frac{2}{\mu}}$
- ▶ Potenzgesetze:  $\sqrt{\varepsilon}\sqrt{\varepsilon} = \varepsilon$

Außerdem gilt:

$$2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{2}{\mu}\right)^{1/2} = 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right) \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{\mu}\right)^{1/2} \quad (111)$$

$$= \sqrt{4} \left(\frac{1}{k_B T}\right) \left(\frac{2}{\pi \mu k_B T}\right)^{1/2} \quad (112)$$

$$= \left(\frac{1}{k_B T}\right) \left(\frac{8}{\pi \mu k_B T}\right)^{1/2} \quad (113)$$

Nächster Schritt: Integral lösen

$$\int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \quad (114)$$

Näherung für  $\sigma(\varepsilon)$  für den Fall  $\varepsilon > \varepsilon_A$  einsetzen

$$\int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon = \int_{\varepsilon_A}^{\infty} \sigma\left(1 - \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon}\right) \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \quad (115)$$

☛ untere Grenze des Integrals wird dadurch zu  $\varepsilon_A$

$$\int_{\varepsilon_A}^{\infty} \sigma \left(1 - \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon}\right) \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon$$

Ausmultiplizieren und Vorziehen des Faktors  $\sigma$  vor das Integral:

$$\sigma \int_{\varepsilon_A}^{\infty} \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) - \varepsilon_A \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon = \quad (116)$$

$$\sigma \left( \int_{\varepsilon_A}^{\infty} \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon - \varepsilon_A \int_{\varepsilon_A}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \right) \quad (117)$$

Mal wieder: „Standardintegrale“

$$\int \exp(ax) dx = \frac{1}{a} \exp(ax) \quad (118)$$

$$\int x \exp(ax) dx = \frac{\exp(ax)}{a^2} (ax - 1) \quad (119)$$

Im vorliegenden Fall gilt:

$$a = -\frac{1}{k_B T} \quad x = \varepsilon \quad (120)$$

- Terme der bestimmten Integrale für  $\varepsilon = \infty$  verschwinden, da  $\exp(-\infty) = 0$ .

Entsprechend ergibt sich für das erste Integral:

$$\int_{\varepsilon_A}^{\infty} \varepsilon \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \varepsilon\right) d\varepsilon \quad (121)$$

$$\begin{aligned} &= -\left((k_B T)^2 \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \varepsilon_A\right) \left(-\frac{1}{k_B T} \varepsilon_A - 1\right)\right) \\ &= -\left(-k_B T \varepsilon_A \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \varepsilon_A\right) - (k_B T)^2 \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \varepsilon_A\right)\right) \end{aligned} \quad (122)$$

$$= k_B T \varepsilon_A \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \varepsilon_A\right) + (k_B T)^2 \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \varepsilon_A\right) \quad (123)$$

... und für das zweite Integral:

$$\int_{\varepsilon_A}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \varepsilon\right) d\varepsilon = -\left(-k_B T \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \varepsilon_A\right)\right) \quad (124)$$

$$= k_B T \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \varepsilon_A\right) \quad (125)$$

Erinnerung: Ziel des Ganzen

$$\sigma \left( \int_{\varepsilon_A}^{\infty} \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon - \varepsilon_A \int_{\varepsilon_A}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \right)$$

Einsetzen in die obige Gleichung ergibt:

$$\sigma \left( k_B T \varepsilon_A \exp \left( -\frac{1}{k_B T} \varepsilon_A \right) + (k_B T)^2 \exp \left( -\frac{1}{k_B T} \varepsilon_A \right) - k_B T \varepsilon_A \exp \left( -\frac{1}{k_B T} \varepsilon_A \right) \right) \quad (126)$$

☛ zwei Terme heben sich auf

Einsetzen in die Energieverteilung

$$\int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) \varepsilon \exp \left( -\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) d\varepsilon = \sigma (k_B T)^2 \exp \left( -\frac{1}{k_B T} \varepsilon_A \right) \quad (127)$$

Einsetzen in das Integral in der Gleichung für  $k$

$$\int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (128)$$

$$= \left( \frac{8}{\pi \mu k_B T} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{k_B T} \right) \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) \varepsilon \exp \left( -\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) d\varepsilon$$

$$= \left( \frac{8}{\pi \mu k_B T} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{k_B T} \right) \sigma (k_B T)^2 \exp \left( -\frac{\varepsilon_A}{k_B T} \right) \quad (129)$$

$$= \sigma \left( \frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{\varepsilon_A}{k_B T} \right) \quad (130)$$

Nebenrechnung zum letzten Schritt:

$$\begin{aligned}\left(\frac{8}{\pi\mu k_B T}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{k_B T}\right) (k_B T)^2 &= \left(\frac{8}{\pi\mu k_B T}\right)^{1/2} k_B T \\ &= \left(\frac{8}{\pi\mu}\right)^{1/2} (k_B T)^{-1/2} k_B T \\ &= \left(\frac{8}{\pi\mu}\right)^{1/2} (k_B T)^{1/2} = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{1/2}\end{aligned}$$

- ☛ nichts anderes als die quadratisch gemittelte relative Geschwindigkeit  $\bar{c}$  der Teilchen

Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante

$$k = N_A \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon = N_A \sigma \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{\varepsilon_A}{k_B T} \right) \quad (131)$$

$$k = N_A \sigma \bar{c} \exp \left( -\frac{\varepsilon_A}{k_B T} \right) \quad (132)$$

$$k = N_A \sigma \bar{c} \exp \left( -\frac{E_A}{RT} \right) \quad (133)$$

☛ hat die Form der Arrhenius-Gleichung

$$k = A \exp \left( -\frac{E_A}{RT} \right) \quad (134)$$

## Ergebnis der (einfachen) Stoßtheorie

$$k = N_A \sigma \bar{c} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (135)$$

## Deutung im Licht der Arrhenius-Gleichung

- ▶ Aktivierungsenergie  $E_A$  gleich der kinetischen Mindestenergie entlang der Verbindungsachse der beiden Stoßpartner
- ▶ präexponentielle Faktor Maß für die Stoßhäufigkeit
- ☛ Gilt nur, wenn die exponentielle Temperaturabhängigkeit jene des präexponentiellen Faktors dominiert

Stöße als Ursache chemischer Reaktionen

Ausflug in die kinetische Gastheorie

Einfache Stoßtheorie

Ausblick: Vergleich mit dem Experiment

### Probleme der einfachen Stoßtheorie

- ▶ Ergebnisse passen quantitativ nicht zu empirischen Daten
- ▶ *kein* Problem der kinetischen Gastheorie
- ▶ Problem der Gültigkeit der getroffenen Annahmen

### Korrekturterm: sterischer Faktor $P$

- ▶ Anteil der erfolgreichen Stöße mit einer Mindestenergie
- ▶ korrigiert, dass Richtung des Stoßes entscheidend sein kann

$$k = P\sigma \left( \frac{8k_{\text{B}}T}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_{\text{A}} \exp \left( -\frac{E_{\text{A}}}{RT} \right) \quad (136)$$

### Vergleich von Theorie und Experiment

	$A$		$E_A$	$P$
	exp.	theor.		
$2 \text{ NOCl} \longrightarrow 2 \text{ NO} + \text{Cl}_2$	$9,4 \times 10^9$	$5,9 \times 10^{10}$	102,0	0,16
$2 \text{ NO}_2 \longrightarrow 2 \text{ NO} + \text{O}_2$	$2,0 \times 10^9$	$4,0 \times 10^{10}$	111,0	$5,0 \times 10^{-2}$
$2 \text{ ClO} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$6,3 \times 10^7$	$2,5 \times 10^{10}$	0,0	$2,5 \times 10^{-3}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1,24 \times 10^6$	$7,4 \times 10^{11}$	180	$1,7 \times 10^{-6}$
$\text{K} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	$1,0 \times 10^{12}$	$2,1 \times 10^{11}$	0,0	4,8

- ☛ Stoßtheorie taugt nur bedingt zu quantitativen Vorhersagen
- ☛ aber: Grundidee korrekt (chemische Reaktionen durch Stöße)
- ☛ Ausblick: Theorie des Übergangszustandes



- 🔑 Chemische Reaktionen basieren im Kern auf Stößen bei denen Atome und Moleküle neu angeordnet werden.
- 🔑 Mit der kinetischen Gastheorie lassen sich makroskopische Größen wie Druck und Temperatur mikroskopisch deuten.
- 🔑 Die kinetische Gastheorie liefert wichtige Bausteine für ein mechanistisches Verständnis chemischer Reaktivität.
- 🔑 Die Ergebnisse der einfachen Stoßtheorie zeigen selten eine quantitative Übereinstimmung mit empirischen Daten.
- 🔑 Der sterische Faktor als Korrektur der Stoßtheorie ist nicht direkt experimentell zugänglich und daher unpraktikabel.