

# Dynamik und Kinetik

Zeitabhängige Prozesse jenseits des Gleichgewichts

## 08. Theorie des Übergangszustandes

PD Dr. Till Biskup

Physikalische Chemie

Universität des Saarlandes

Wintersemester 2020/21





- Die Theorie des Übergangszustandes liefert wertvolle mechanistische Einblicke in den Ablauf chemischer Reaktionen.
- Kerngedanke der Theorie ist der aktivierte Komplex im sich schnell einstellenden Gleichgewicht mit den Edukten.
- Die Theorie des Übergangszustandes wurde ursprünglich mit Hilfe der statistischen Thermodynamik entwickelt.
- Im einfachen Grenzfall liefert die Theorie des Übergangszustands identische Ergebnisse zur Stoßtheorie, ist aber sonst überlegen.
- Die Verknüpfung mit thermodynamischen Größen löst das Problem, dass der aktivierte Komplex experimentell nicht zugänglich ist.

Die Theorie des Übergangszustandes

Herleitung aus der statistischen Thermodynamik

Vergleich mit der Stoßtheorie

Thermodynamische Aspekte

“ *Die Theorie des Übergangszustands ist ein Versuch, die prinzipiellen Aspekte zu erfassen, die den Wert einer Geschwindigkeitskonstante beeinflussen. Dazu werden die Ereignisse im Verlauf der Reaktion modellhaft beschrieben.*

– Atkins, de Paula

- ▶ maßgeblich von Eyring sowie Evans/Polanyi um 1935 entwickelt
- ▶ mit Hilfe der statistischen Thermodynamik (statistischen Physik)
- ▶ Eyring: Theorie formal für die Gasphase aufgestellt, aber auf generelle Anwendbarkeit hingewiesen
- ▶ Evans/Polanyi von der Situation in flüssiger Lösung ausgegangen

### Gründe für die Entwicklung der Theorie

- ▶ Berechnung absoluter Reaktionsgeschwindigkeiten
- ▶ Ergebnisse der Stoßtheorie meist grob abweichend von Messungen
- ▶ Annahmen (Stoßquerschnitt) und Korrekturen (sterischer Faktor) der Stoßtheorie ohne klaren Bezug zu realen Größen

### (einige) Grundlagen

- ▶ Kräfte zwischen Atomen beruhen auf Bewegung der Elektronen
- ▶ quantenmechanische Berechnung der Bewegung der Elektronen
- ▶ Atome bewegen sich nach Regeln der klassischen Mechanik
- ▶ Reaktionsgeschwindigkeiten deshalb mit statistischer Physik/Thermodynamik bzw. klassischer Kinetik berechenbar

## Kerngedanke der Theorie des Übergangszustandes

- ▶ Edukte befinden sich in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht mit einem aktivierten Komplex  $C^\ddagger$
- ▶ aktivierter Komplex kann zu einem Produkt P weiterreagieren

## Formales Schema



- ☛ Beide Teilreaktionen lassen sich zunächst separat betrachten.

## geschwindigkeitsbestimmender Schritt

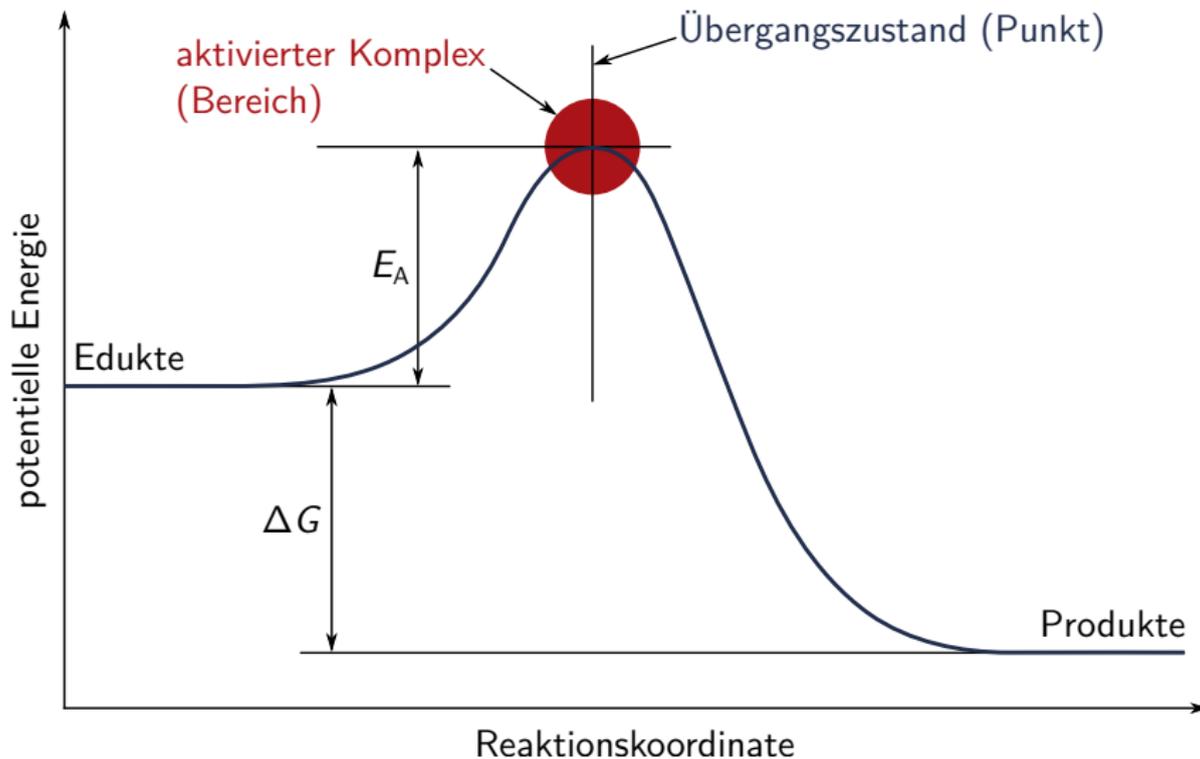
- ▶ Reaktion des aktivierten Komplexes zum Produkt

### aktivierter Komplex

Anordnung von Atomen, die ungefähr dem Maximum der potentiellen Energie in der Auftragung der potentiellen Energie gegen die Reaktionskoordinate entspricht

### Übergangszustand

Konfiguration der Atome von Reaktionspartnern einer chemischen Reaktion am Maximum der potentiellen Energie in der Auftragung der potentiellen Energie gegen die Reaktionskoordinate. Dieses Maximum entspricht einem Sattelpunkt im Phasendiagramm der potentiellen Energie (Potentialhyperfläche).



- ▶ Edukte und aktivierter Komplex liegen in einem (Quasi-)Gleichgewicht vor.
- ▶ Das Gleichgewicht wird von der Reaktion des aktivierten Komplexes zu Produkten nicht (nur unwesentlich) beeinflusst.
- ▶ Der aktivierte Komplex verhält sich wie ein normales Molekül – mit einem entscheidenden Unterschied: Ein Schwingungsfreiheitsgrad wird in einen Translationsfreiheitsgrad umgewandelt.
- ▶ Der aktivierte Komplex existiert am Maximum der potentiellen Energie entlang der Reaktionskoordinate, entsprechend einem Sattelpunkt der Potentialhyperfläche.
- ▶ Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der aktivierte Komplexe den Sattelpunkt der Potentialhyperfläche in Richtung Produktbildung überqueren.

Die Theorie des Übergangszustandes

Herleitung aus der statistischen Thermodynamik

Vergleich mit der Stoßtheorie

Thermodynamische Aspekte



Quasi-Gleichgewicht zwischen Reaktanten und aktiviertem Komplex:



Gleichgewichtskonstante  $K$  aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (3)$$

mit den Aktivitäten  $a_i$  und den stöchiometrischen Faktoren  $\nu_i$ .

### Zur Erinnerung

Stöchiometrische Faktoren positiv für Produkte, negativ für Edukte.  
D.h. Aktivitäten der Edukte im Nenner, der Produkte im Zähler.



Näherung (ideale Mischung)

- ▶ keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Teilchen

Damit ergibt sich für die Aktivitäten  $a_i$  folgender Zusammenhang:

$$a_i = \frac{c_i}{c^\ominus} = \frac{p_i}{p^\ominus} \quad [a] = 1 \quad (4)$$

mit den Konzentrationen  $c_i$  und den Partialdrücken  $p_i$ .

$c^\ominus$  und  $p^\ominus$  bezeichnen jeweils die Standardbedingungen:

$$c^\ominus = 1 \text{ mol l}^{-1}$$

$$p^\ominus = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Entsprechend ergibt sich formal für die obige Reaktionsgleichung:

$$K^\ddagger = \frac{a_{C^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{\frac{p_{C^\ddagger}}{p^\ominus}}{\frac{p_A}{p^\ominus} \frac{p_B}{p^\ominus}} = \frac{p_{C^\ddagger} p^\ominus}{p_A p_B} \quad (5)$$

Ideales Gasgesetz: Partialdrücke in Konzentrationen umschreiben:

$$p_i V = n_i RT \quad p_i = \frac{n_i}{V} RT \quad p_i = c_i RT \quad c_i = [i] = \frac{n_i}{V}$$

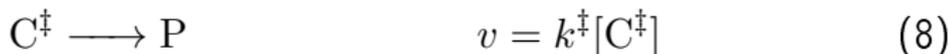
Damit ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante:

$$K^\ddagger = \frac{[C^\ddagger] RT p^\ominus}{[A] RT [B] RT} = \frac{[C^\ddagger] p^\ominus}{[A][B] RT} = [C^\ddagger] \frac{p^\ominus}{RT} \frac{1}{[A][B]} \quad (6)$$

und für die Konzentration  $[C^\ddagger]$  des aktivierten Komplexes:

$$[C^\ddagger] = \frac{RT}{p^\ominus} K^\ddagger [A][B] \quad (7)$$

Damit lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit angeben, die durch den Umsatz des aktivierten Komplexes zum Produkt P bestimmt wird:



$k^\ddagger$  – Zerfallsrate des aktivierten Komplexes.

Für die Geschwindigkeit  $v$  der Gesamtreaktion ergibt sich mit der Ratenkonstante  $k_R$ :

$$v = k_R [A][B] \qquad k_R = \frac{RT}{p^\ominus} k^\ddagger K^\ddagger \qquad (9)$$

- ➡ nächster Schritt: Berechnung der unimolekularen Zerfallskonstante  $k^\ddagger$  und der Gleichgewichtskonstante  $K^\ddagger$



### Grundüberlegungen

- ▶ Produkte P werden nur dann gebildet, wenn der aktivierte Komplex durch den Übergangszustand läuft.
- ▶ Bei der Annäherung der Reaktant-Moleküle an den aktivierten Komplex werden einige Bindungen gebildet und verkürzen sich, während sich andere verlängern und schließlich brechen.
- ▶ Entsprechend ergibt sich eine schwingungsähnliche Bewegung entlang der Reaktionskoordinate, mit der Frequenz  $\nu^\ddagger$ .
- ▶ Diese Frequenz ist identisch mit der Frequenz, mit der die Atome des aktivierten Komplexes den Übergangszustand erreichen.
- ▶ Aber: Nicht jede Oszillation führt in Richtung Produkte. Andere Beiträge sind ggf. ebenfalls entscheidend.

### Beiträge von Relevanz

- ▶ Zentrifugalkräfte durch Rotation können eine Rolle beim Aufbrechen des Komplexes in Produkte spielen.
- ▶ Manchmal rotiert der Komplex nicht schnell genug oder um die falsche Achse.
- ☛  $k^\ddagger$  proportional, aber nicht identisch zu  $\nu^\ddagger$

$$k^\ddagger = \kappa \nu^\ddagger \quad (10)$$

- ▶  $\kappa$ : Transmissionskoeffizient
- ▶ wenn nichts anderes bekannt:  $\kappa \approx 1$
- ☛ nächster Schritt: Gleichgewichtskonstante  $K^\ddagger$  bestimmen mit Hilfe der statistischen Thermodynamik

## Statistische Thermodynamik

- ▶ Verknüpfung zwischen mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften von Materie
- ▶ Makroskopische Eigenschaften sind die Mittelwerte der korrespondierenden mikroskopischen Eigenschaften
- ▶ Zwei zentrale Konzepte:  
Boltzmann-Verteilung und Zustandssumme
  
- ☛ Die Gesamtenergie  $E$  eines Systems verteilt sich auf unterschiedliche Beiträge.
- ☛ Nachfolgend werden nur die hier wichtigen Aspekte angesprochen.

### ❓ Frage

Aus welchen Beiträgen setzt sich die Energie eines Moleküls zusammen?  
Welche Beitragsarten (Freiheitsgrade) lassen sich unterscheiden?

### Einige Grundannahmen und Aussagen der statistischen Thermodynamik

- ▶ Jedes Teilchen kann in  $i$  Zuständen mit den zugehörigen Energien  $\varepsilon_i$  existieren.
- ▶ Die Konfiguration eines Systems beschreibt die Zahl  $N_i$  der Teilchen, die die Energie  $\varepsilon_i$  besitzen.
- ▶ Die Energien werden aufsteigend sortiert:  $\varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \dots < \varepsilon_i$ .  
Für die niedrigste Energie gilt:  $\varepsilon_0 = 0$
- ▶ Das (statistische) Gewicht einer Konfiguration ist die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten einer Konfiguration.
- ▶ Diejenige Konfiguration mit dem größten Gewicht ist die wahrscheinlichste Konfiguration.

### Zwei Randbedingungen

- 1 Gesamtenergie  $E$  des Systems ist konstant

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = E \quad (11)$$

- 2 Gesamtzahl  $N$  der Teilchen ist konstant:

$$\sum_i N_i = N \quad (12)$$

- ☛ Muss bei der Verteilung der Energie auf die Zustände berücksichtigt werden.

### Boltzmann-Verteilung

Besetzungszahlen als Funktion der Energien der Zustände in der Konfiguration mit dem größten Gewicht für gegebene Temperatur  $T$ .

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum_j \exp(-\beta\varepsilon_j)} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (13)$$

Bedeutung (Auswahl):

- ▶ Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes mit der Energie  $\varepsilon_i$
- ▶ mikroskopische Definition der Temperatur
- ▶ Für  $T \rightarrow \infty$  sind alle Zustände besetzbar und gleich besetzt
- ▶ Eine Besetzungsinversion ist thermisch unmöglich.

Boltzmann-Verteilung lässt sich auch anders formulieren:

$$p_i = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i)}{q} \quad p_i = \frac{N_i}{N} \quad q = \sum_j \exp(-\beta\varepsilon_j) \quad (14)$$

mit der *molekularen Zustandssumme*  $q$ .

### Zustandssumme

Maß für die Zahl von Zuständen, die für ein Molekül bei einer gegebenen Temperatur thermisch erreichbar sind.

- ☛ Zustandssummen lassen sich aus spektroskopischen Daten für ihre Energieniveaus berechnen.



Die Gleichgewichtskonstante  $K$  lässt sich als Funktion der molaren Zustandssummen  $q_{J,m}^{\ominus}$  (mit  $q_m = q/n$ ) der Komponenten  $J$  schreiben:

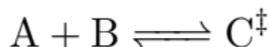
$$K = \left[ \prod_J \left( \frac{q_{J,m}^{\ominus}}{N_A} \right)^{\nu_J} \right] \exp \left( \frac{-\Delta E_0}{RT} \right) \quad (15)$$

mit den stöchiometrischen Faktoren  $\nu_J$  und der Energiedifferenz  $\Delta E_0$  der Grundzustände von Produkten und Reaktanten.

### Zur Erinnerung

Stöchiometrische Faktoren der Edukte sind negativ, jene der Produkte positiv.

Damit ergibt sich für die Reaktionsgleichung



die Gleichgewichtskonstante

$$K^\ddagger = \frac{N_A q_{C^\ddagger}^\ominus}{q_A^\ominus q_B^\ominus} \exp\left(\frac{-\Delta E_0}{RT}\right) \quad (16)$$

$\Delta E_0$  – Energiedifferenz der Grundzustände von Produkten und Reaktanten:

$$\Delta E_0 = E_0(C^\ddagger) - E_0(A) - E_0(B) \quad (17)$$



Nächster Schritt:

Zustandssumme des aktivierten Komplexes berechnen



Annahme (s.o.)

- ▶ Schwingung entlang der Reaktionskoordinate mit der Frequenz  $\nu^\ddagger$
- ▶ führt zum Zerfall des aktivierten Komplexes

Zustandssumme dieser Schwingung

$$q = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu^\ddagger}{k_B T}\right)} \quad (18)$$

$\nu^\ddagger$  viel kleiner als normale Schwingungen eines Moleküls:

- ▶ schon geringe Anregung führt zum Zerfall des Komplexes
- ▶ entsprechend kleine Kraftkonstante

Deshalb Annahme:

$$\frac{h\nu^\ddagger}{k_B T} \ll 1 \quad (19)$$

Damit lässt sich die Exponentialfunktion in eine Reihe entwickeln:

$$q = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu^\ddagger}{k_B T} + \dots\right)} \approx \frac{k_B T}{h\nu^\ddagger} \quad (20)$$

Entsprechend ergibt sich:

$$q_{C^\ddagger} \approx \frac{k_B T}{h\nu^\ddagger} \bar{q}_{C^\ddagger} \quad (21)$$

$\bar{q}_{C^\ddagger}$  – Zustandssumme aller anderen Freiheitsgrade des Komplexes

Damit ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante:

$$K^\ddagger = \frac{k_B T}{h \nu^\ddagger} \bar{K}^\ddagger \quad \text{mit} \quad \bar{K}^\ddagger = \frac{N_A \bar{q}_{C^\ddagger}^\ominus}{q_A^\ominus q_B^\ominus} \exp\left(\frac{-\Delta_R E_0}{RT}\right) \quad (22)$$

Bedeutung von  $\bar{K}^\ddagger$

- ▶ eine Art Gleichgewichtskonstante, die alle Freiheitsgrade bis auf denjenigen, der der Reaktionskoordinate entspricht, berücksichtigt
- ☛  $k^\ddagger$  und  $K^\ddagger$  bekannt
- ☛ Beziehung für die Geschwindigkeitskonstante  $k_R$  der Reaktion

Beziehung für die Geschwindigkeitskonstante  $k_R$  der Reaktion:

$$k_R = k^\ddagger \frac{RT}{p^\ominus} K^\ddagger = \kappa \nu^\ddagger \frac{k_B T}{h \nu^\ddagger} \frac{RT}{p^\ominus} \bar{K}^\ddagger \quad (23)$$

Die unbekannte Frequenz  $\nu^\ddagger$  kürzt sich heraus, und es ergibt sich eine Form der **Eyring-Gleichung**:

$$k_R = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \bar{K}^\ddagger \quad (24)$$

- ☛  $\bar{K}^\ddagger$  als Funktion der Partialdrücke formuliert
- ☛ lässt sich auch als Funktion von Konzentrationen ausdrücken



Nutzung des idealen Gasgesetzes:

$$\bar{K}^\ddagger = \frac{p_{C^\ddagger} p^\ominus}{p_A p_B} = \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} \frac{p^\ominus}{RT} = \frac{[C^\ddagger] c^\ominus}{[A][B]} \frac{1}{c^\ominus} \frac{p^\ominus}{RT} = \bar{K}_c^\ddagger \frac{p^\ominus}{RT c^\ominus} \quad (25)$$

Eyring-Gleichung als Funktion von Konzentrationen

$$k_R = \kappa \frac{k_B T}{h} \bar{K}_c^\ddagger \quad \bar{K}_c^\ddagger = \frac{RT}{p^\ominus} \bar{K}^\ddagger \quad (26)$$

- ☛ Wichtig beim Bezug zu thermodynamischen Größen
- ☛ Lösungen:  $\bar{K}^\ddagger$  i.d.R. Funktion von Konzentrationen  
Gase:  $\bar{K}^\ddagger$  Funktion von Partialdrücken

Die Theorie des Übergangszustandes

Herleitung aus der statistischen Thermodynamik

Vergleich mit der Stoßtheorie

Thermodynamische Aspekte

### Annahme

- ▶ Stoß zweier strukturloser Teilchen („Atome“)
- ▶ bilden nach dem Stoß einen aktivierten Komplex
- ▶ aktivierter Komplex ähnelt einem zweiatomigen Molekül
- ▶ Freiheitsgrade der strukturlosen Teilchen:  
lediglich Translation (keine Rotation, keine Schwingung):

$$q_J^\ominus = \frac{V_m^\ominus}{\Lambda_J^3} \quad \text{Translation} \quad (27)$$

$$\Lambda_J = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_J k_B T}} \quad \text{thermische Wellenlänge} \quad (28)$$

$$V_m^\ominus = \frac{RT}{p^\ominus} \quad \text{molares Standardvolumen} \quad (29)$$

Der aktivierte Komplex ist ein zweiatomiges Gebilde:

$$m_{C^\ddagger} = m_A + m_B \quad \text{Masse} \quad (30)$$

$$I = \mu r^2 \quad \text{Trägheitsmoment} \quad (31)$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{reduzierte Masse} \quad (32)$$

Schwingungsfreiheitsgrad entspricht gerade der Reaktionskoordinate, taucht deshalb *nicht* in  $\bar{q}_{C^\ddagger}^\ominus$  auf:

$$\bar{q}_{C^\ddagger}^\ominus = \overbrace{\frac{2Ik_B T}{\hbar^2}}^{\text{Rotation}} \overbrace{\frac{V_m^\ominus}{\Lambda_{C^\ddagger}^3}}^{\text{Translation}} \quad (33)$$

Entsprechend ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante  $\bar{K}^\ddagger$ :

$$\bar{K}^\ddagger = \frac{N_A \bar{q}_{C^\ddagger}^\ominus}{q_A^\ominus q_B^\ominus} \exp\left(\frac{-\Delta_R E_0}{RT}\right) \quad (34)$$

$$\bar{K}^\ddagger = \frac{N_A \overbrace{(2Ik_B T / \hbar^2) V_m^\ominus / \Lambda_{C^\ddagger}^3}^{\bar{q}_{C^\ddagger}^\ominus}}{\underbrace{(V_m^\ominus / \Lambda_A^3)}_{q_A^\ominus} \underbrace{(V_m^\ominus / \Lambda_B^3)}_{q_B^\ominus}} \exp\left(\frac{-\Delta_R E_0}{RT}\right) \quad (35)$$

$$= \left( \frac{N_A \Lambda_A^3 \Lambda_B^3}{\Lambda_{C^\ddagger}^3 V_m^\ominus} \right) \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \exp\left(\frac{-\Delta_R E_0}{RT}\right) \quad (36)$$

Einsetzen in die Eyring-Gleichung ergibt:

$$k_R = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \left( \frac{N_A \Lambda_A^3 \Lambda_B^3}{\Lambda_{C^\ddagger}^3 V_m^\ominus} \right) \left( \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \right) \exp \left( \frac{-\Delta_R E_0}{RT} \right) \quad (37)$$

$$= \kappa \frac{k_B T}{h} N_A \left( \frac{\Lambda_A \Lambda_B}{\Lambda_{C^\ddagger}} \right)^3 \left( \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \right) \exp \left( \frac{-\Delta_R E_0}{RT} \right) \quad (38)$$

$$= \kappa N_A \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \pi r^2 \exp \left( \frac{-\Delta_R E_0}{RT} \right) \quad (39)$$

Beziehung für ersten Umformungsschritt:

$$V_m^\ominus = \frac{RT}{p^\ominus}$$

Zweiter Umformungsschritt deutlich komplexer

- ▶ zweiatomiges Molekül mit Bindungslänge  $r$ :  $I = \mu r^2$
- ▶ reduzierte Masse  $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$
- ▶ Masse des aktivierten Komplexes:  $m_{C^\ddagger} = m_A + m_B$

Zunächst: Term mit thermischen Wellenlängen  $\Lambda$ :

$$\frac{\Lambda_A \Lambda_B}{\Lambda_{C^\ddagger}} = \frac{\frac{h}{(2\pi m_A k_B T)^{1/2}} \frac{h}{(2\pi m_B k_B T)^{1/2}}}{\frac{h}{(2\pi(m_A + m_B) k_B T)^{1/2}}} \quad (40)$$

$$= \left( \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{1/2} \frac{h}{(2\pi k_B T)^{1/2}} = \frac{1}{\mu^{1/2}} \frac{h}{(2\pi k_B T)^{1/2}} \quad (41)$$

Einsetzen in die Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante  $k_R$  ergibt:

$$k_R = \kappa \frac{k_B T}{h} N_A \frac{1}{\mu^{3/2}} \frac{h^3}{(2\pi k_B T)^{3/2}} \frac{2\mu r^2 k_B T}{\hbar^2} \exp\left(\frac{-\Delta_R E_0}{RT}\right) \quad (42)$$

$$= \kappa N_A \frac{1}{\mu^{1/2}} 2r^2 \frac{(2\pi k_B T)^2}{(2\pi k_B T)^{3/2}} \exp\left(\frac{-\Delta_R E_0}{RT}\right) \quad (43)$$

$$= \kappa N_A \left(\frac{2\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} 2r^2 \exp\left(\frac{-\Delta_R E_0}{RT}\right) \quad (44)$$

Beziehung für ersten Umformungsschritt:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

In einem letzten Schritt kann man noch den Faktor 2 in die Wurzel ziehen und einen Faktor  $\pi$  aus der Wurzel herausziehen:

$$\left(\frac{2\pi k_{\text{B}}T}{\mu}\right)^{1/2} 2r^2 = \left(\frac{8\pi k_{\text{B}}T}{\mu}\right)^{1/2} \frac{\pi}{\pi} r^2 = \left(\frac{8\pi k_{\text{B}}T}{\pi^2 \mu}\right)^{1/2} \pi r^2 \quad (45)$$

$$= \left(\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi\mu}\right)^{1/2} \pi r^2 \quad (46)$$

Damit ergibt sich, wie oben angegeben:

$$k_{\text{R}} = \kappa N_{\text{A}} \left(\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi\mu}\right)^{1/2} \pi r^2 \exp\left(\frac{-\Delta_{\text{R}}E_0}{RT}\right)$$

Zwei Beobachtungen:

- ▶ Term  $\pi r^2$  entspricht einer Kreisfläche
- ▶  $\kappa$  erinnert an den sterischen Faktor  $P$  der Stoßtheorie

Mit  $\sigma^* = \kappa\pi r^2$  und  $\Delta_{\text{R}}E_0 = E_{\text{A}}$  ergibt sich:

$$k_{\text{R}} = \sigma^* N_{\text{A}} \left( \frac{8k_{\text{B}}T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp \left( \frac{-E_{\text{A}}}{RT} \right) \quad (47)$$

- Ergebnis der (einfachen) Stoßtheorie
- Ergebnis der Theorie des Übergangszustandes für den Fall zweier strukturloser Teilchen identisch mit jenem der Stoßtheorie
- Theorie des Übergangszustandes hat einen viel größeren Anwendungsbereich als die Stoßtheorie.

Die Theorie des Übergangszustandes

Herleitung aus der statistischen Thermodynamik

Vergleich mit der Stoßtheorie

Thermodynamische Aspekte

### Problem der Theorie des Übergangszustandes

- ▶ Struktur des Übergangszustandes meist unbekannt
- ▶ notwendig, um seine Zustandssummen und damit die Gleichgewichtskonstante  $K^\ddagger$  zu berechnen

aber:

- ▶ durch die Theorie des Übergangszustands begründete Konzepte (Gleichgewicht zwischen Reaktanten und aktiviertem Komplex) führten zu allgemeinerem empirischem Ansatz
- ▶ Aktivierung durch thermodynamische Funktionen beschrieben
- ☛ thermodynamische Funktionen experimentell zugänglich

Die Gibbs-Energie ist allgemein definiert als:

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K \quad (48)$$

mit der Gleichgewichtskonstante  $K$ .

Damit ergibt sich für die Gibbs-Energie der Aktivierung:

$$\Delta^{\ddagger} G^{\ominus} = -RT \ln K^{\ddagger} \quad (49)$$

Entsprechend ergibt sich für die Ratenkonstante:

$$k_{\text{R}} = \kappa \frac{k_{\text{B}} T}{h} \frac{RT}{p^{\ominus}} \exp\left(-\frac{\Delta^{\ddagger} G^{\ominus}}{RT}\right) \quad (50)$$

Aufteilung der Freien Enthalpie der Aktivierung in eine Aktivierungsenthalpie und eine Aktivierungsentropie:

$$\Delta^\ddagger G^\ominus = \Delta^\ddagger H^\ominus - T \Delta^\ddagger S^\ominus \quad (51)$$

$\kappa$  in Entropieterm ziehen:

$$k_R = B \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\ominus}{RT}\right) \quad \text{mit} \quad B = \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \quad (52)$$

ähnelt der Arrhenius-Gleichung:

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

👉 Gesucht: Beziehung zwischen  $\Delta^\ddagger H^\ominus$  und  $E_A$

Gesucht: Beziehung zwischen  $\Delta^\ddagger H^\ominus$  und  $E_A$

- ▶  $E_A \neq \Delta^\ddagger H^\ominus$
- ▶  $E_A \neq \Delta^\ddagger U^\ominus$  für  $T > 0$
- ▶  $E_A$  unterschiedlich für Gasphase und Lösung

Zwei Gleichungen sind wichtig für die Verbindung von  $\Delta^\ddagger H^\ominus$  und  $E_A$ :

- ▶ Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K^\ddagger$
- ▶ Definition der Aktivierungsenergie

Verbindendes Glied

- ▶ alternative Definition der Eyring-Gleichung mit konzentrationsabhängiger Gleichgewichtskonstante,  $\bar{K}_C^\ddagger$

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K^\ddagger$

$$\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta^\ddagger H^\ominus}{RT^2} \quad (53)$$

$$\Delta^\ddagger H^\ominus = RT^2 \frac{d \ln K^\ddagger}{dT} \quad (54)$$

Definition der Aktivierungsenergie

$$\frac{d \ln k_R}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (55)$$

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k_R}{dT} \quad (56)$$

alternative Eyring-Gleichung

$$k_{\text{R}} = \kappa \frac{k_{\text{B}}T}{hc^{\ominus}} \bar{K}_{\text{c}}^{\ddagger}$$

Differenzieren des Ausdrucks für  $\ln k_{\text{R}}$  nach  $T$  ergibt:

$$\frac{d \ln k_{\text{R}}}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln \bar{K}_{\text{c}}^{\ddagger}}{dT} \quad (57)$$

und Einsetzen der Definition der Aktivierungsenergie:

$$\frac{E_{\text{A}}}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln \bar{K}_{\text{c}}^{\ddagger}}{dT} \quad (58)$$

$$E_{\text{A}} = RT + RT^2 \frac{d \ln \bar{K}_{\text{c}}^{\ddagger}}{dT} \quad (59)$$

Unterscheidung zwischen Reaktionen in der Gasphase und in Lösung:

- ▶ Lösung:  $\bar{K}^\ddagger$  Funktion von Konzentrationen,  $\bar{K}_c^\ddagger = \bar{K}^\ddagger$
- ▶ Gasphase:  $\bar{K}^\ddagger$  Funktion der Partialdrücke,  $\bar{K}_c^\ddagger \neq \bar{K}^\ddagger$

### Gasphase

$$\bar{K}^\ddagger = \frac{p^\ominus}{RTc^\ominus} \bar{K}_c^\ddagger \quad \text{und damit} \quad \bar{K}_c^\ddagger = \frac{RTc^\ominus}{p^\ominus} \bar{K}^\ddagger \quad (60)$$

$$\frac{d \ln \bar{K}_c^\ddagger}{dT} = \frac{d}{dT} \ln \frac{RTc^\ominus}{p^\ominus} + \frac{d \ln \bar{K}^\ddagger}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta^\ddagger H^\ominus}{RT^2} \quad (61)$$

$$E_A = RT + RT^2 \frac{d \ln \bar{K}_c^\ddagger}{dT} = RT + RT^2 \left( \frac{1}{T} + \frac{\Delta^\ddagger H^\ominus}{RT^2} \right) \quad (62)$$

$$= RT + RT + \Delta^\ddagger H^\ominus = 2RT + \Delta^\ddagger H^\ominus \quad (63)$$

### Zusammenfassung für bimolekulare Reaktionen

$$\text{Gasphase} \quad \Delta^\ddagger H^\ominus = E_A - 2RT \quad (64)$$

$$\text{Lösung} \quad \Delta^\ddagger H^\ominus = E_A - RT \quad (65)$$

Daraus folgt für die Geschwindigkeitskonstante:

$$\text{Gasphase} \quad k_R = \exp(2) B \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (66)$$

$$\text{Lösung} \quad k_R = \exp(1) B \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (67)$$

Arrhenius-Frequenzfaktor  $A$  lässt sich direkt ablesen

$$\text{Gasphase} \quad A = \exp(2) B \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right) \quad (68)$$

$$\text{Lösung} \quad A = \exp(1) B \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right) \quad (69)$$

- Die Entropie der Aktivierung ist *negativ*, da reaktive Spezies miteinander kombinieren.



- Die Theorie des Übergangszustandes liefert wertvolle mechanistische Einblicke in den Ablauf chemischer Reaktionen.
- Kerngedanke der Theorie ist der aktivierte Komplex im sich schnell einstellenden Gleichgewicht mit den Edukten.
- Die Theorie des Übergangszustandes wurde ursprünglich mit Hilfe der statistischen Thermodynamik entwickelt.
- Im einfachen Grenzfall liefert die Theorie des Übergangszustands identische Ergebnisse zur Stoßtheorie, ist aber sonst überlegen.
- Die Verknüpfung mit thermodynamischen Größen löst das Problem, dass der aktivierte Komplex experimentell nicht zugänglich ist.