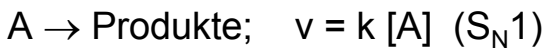


Kapitel 4. Die Grundlagen der Kinetik

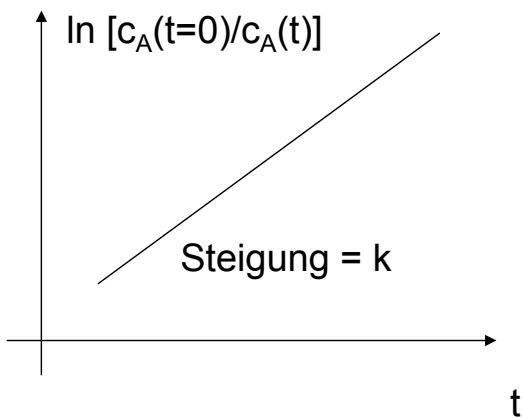
Monomolekulare Reaktion erster Ordnung



bimolekulare Reaktion zweiter Ordnung (S_N2)



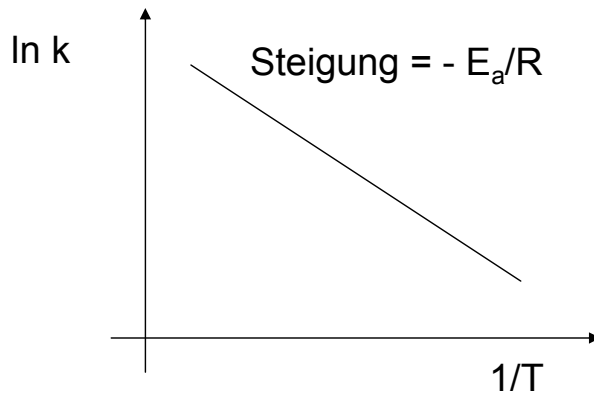
Einfluss der Aktivierungsbarrieren ist an die Geschwindigkeitskonstante k gekoppelt. Für eine monomolekulare Reaktion erster Ordnung:



Anwenden des Geschwindigkeitsgesetzes zur Erklärung von Reaktionsabläufen

Die Arrhenius-Gleichung

Arrhenius 1889: $k = A \exp(-E_a/RT)$



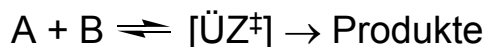
A: präexponentieller Faktor oder Frequenzfaktor

E_a : Arrhenius'sche Aktivierungsenergie

R : Gaskonstante; $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ bzw. $1.987 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Die Eyring-Gleichung

Die Eyring-Gleichung beschreibt die Kinetik einer bimolekularen Reaktion, die über einen ÜZ verläuft:



Sie wurde mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes entwickelt.

Literatur:

1. Th. H. Lowry, K. Schueller Richardson; *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, **Harper & Row, Publishers**, ISBN 0-06-044083-X.
2. A. Pross; *Theoretical & Principles of Organic Reactivity*, **VCH**, ISBN 0-471-55599-1.
3. J.I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase; *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, ISBN 0-13-129479-2

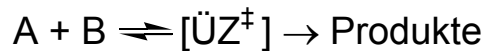
Annahmen in der Eyring-Gleichung

Die Eyring-Theorie fußt auf der Quantenmechanik und enthält folgende Annahmen:

1. Es gilt die Born-Oppenheimer-Näherung.
2. Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung gilt für Edukte und den ÜZ.
3. Jedes System, das den ÜZ erreicht, reagiert zum Produkt.
4. Auf dem ÜZ kann die Reaktionskoordinate von den anderen Koordinaten abgekoppelt werden. Der Verlauf der Reaktion kann hier klassisch als Translation behandelt werden.
5. Edukte und ÜZ stehen ebenfalls im Gleichgewicht.

Die Ableitung der Eyring-Gleichung I

Aufgrund des Gleichgewichtes zwischen Edukten und ÜZ



gilt:
$$K^\ddagger = \frac{[\ddot{U}Z^\ddagger]}{[A][B]} \quad (1)$$

Da aus jedem ÜZ auch ein Produktteilchen wird (Annahme 3) gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k [A][B] = k^\ddagger [\ddot{U}Z^\ddagger] \Rightarrow k = \frac{k^\ddagger [\ddot{U}Z^\ddagger]}{[A][B]} \quad (2)$$

unter Verwendung der statistischen Thermodynamik kann man die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls des ÜZ berechnen als:

$$k^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \quad (3)$$

hierbei verwendet man Voraussetzung 4.

Die Ableitung der Eyring-Gleichung II

Unter Verwendung von Gleichung (1) und (3) erhält man aus Gleichung (2)

$$k = k^\ddagger K^\ddagger = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (4)$$

Gleichung (4) liefert uns einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und der Gleichgewichtskonstante K^\ddagger .

Nach van't Hoff gilt für ein Gleichgewicht:

$$K = \exp (- \Delta G / RT)$$

Setzt man dies in in Gleichung (4) ein, so erhält man die Eyring-Gleichung:

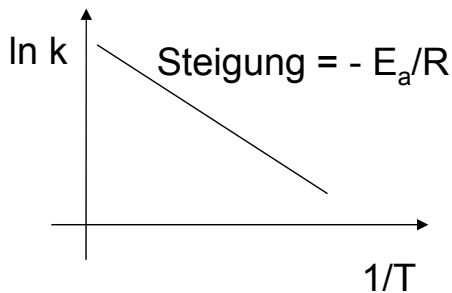
$$\begin{aligned} k &= (k_B T/h) \exp (-\Delta G^\ddagger/RT) \\ &= (k_B T/h) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \end{aligned} \quad (5)$$

$k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ (Boltzmann Konstante)

$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ (Planck'sche Konstante)

Vergleich Eyring mit Arrhenius

Arrhenius: $k = A \exp(-E_a/RT)$



Arrhenius:

$$\frac{d(\ln k)}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{R}$$

Eyring:

$$\begin{aligned} k &= (k_B T/h) \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \\ &= (k_B T/h) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \end{aligned}$$

$$\ln k = \ln(k_B/h) + \ln T - \Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R$$

ansetzen in Eyring liefert:

$$\frac{d(\ln k)}{d(1/T)} = -T - \Delta H^\ddagger/R \Rightarrow E_a = \Delta H^\ddagger + RT$$

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} - 1\right) = A \frac{1}{e} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \Rightarrow A = \frac{e k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

d.h. E_a korreliert mit ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger steckt im präexponentiellen Faktor A

Einfluss von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger auf k

ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	$k_B T/h \exp(\Delta H^\ddagger/RT)$ s ⁻¹	ΔS^\ddagger J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\exp(\Delta S^\ddagger/R)$ s ⁻¹
4.2 (1)	1.15×10^{12}	126	3.63×10^6
21 (5)	1.33×10^9	84	2.36×10^4
84 (20)	1.31×10^{-2}	0	1
105 (25)	2.70×10^{-6}	-42	6.50×10^{-3}
167 (40)	2.76×10^{-17}	-126	2.75×10^{-7}

J mol⁻¹K⁻¹ \equiv e.u.

Werte in Klammer kcal mol⁻¹

$\Delta S^\ddagger < 0$: Ordnung ÜZ größer als Edukt

$\Delta S^\ddagger > 0$: Ordnung ÜZ kleiner als Edukt

Wie schnell kann eine Reaktion werden?

unimolekulare Reaktion: $A \rightarrow B$

$$\Delta G^\ddagger = 0 \Rightarrow k = k_B T / h \approx 6 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$$

Größenordnung einer Schwingungsfrequenz

bimolekulare Reaktion: $A + B \xrightleftharpoons[k_{-d}]{k_d} [A \cdots B] \xrightarrow{k_1} \text{Produkte}$

k_d / k_{-d} : Geschwindigkeitskonstanten der Diffusion

k_1 : Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

Die Reaktion ist diffusionskontrolliert, wenn $k_1 \gg k_d$ gilt. Dies gilt für Reaktionen mit einer Aktivierungsenergie von $< 20 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Beispiele sind Radikal – Radikal Rekombinationen

$k_d \approx 8RT / 3 \eta$; η ist die Viskosität des betrachteten Mediums.

unpolare LM: $10^8 - 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Wasser: $10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (H^+ und OH^- Ionen)

Mechanistische Bedeutung von ΔH^\ddagger

ΔH^\ddagger beschreibt die enthalpische Barriere, welche die Reaktanden auf dem Weg zu Produkt überschreiten müssen. Dieser Wert liefert daher einige Informationen über das Ausmaß an Bindungsknüpfung und Bindungsspaltung im ÜZ. Beispiel:

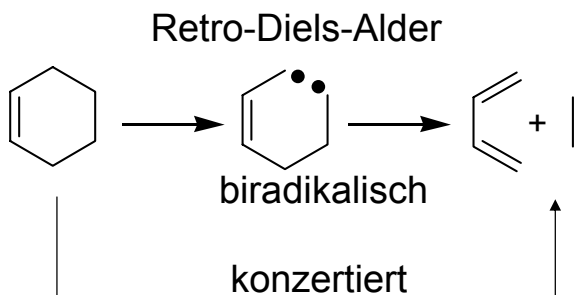
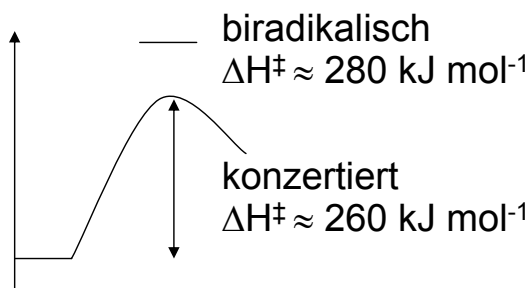


Qualitative Betrachtung:

Hohe Werte für Prozesse mit hohem Anteil an Bindungsspaltung

Niedrige Werte für Prozesse mit geringem Anteil an Bindungsspaltung

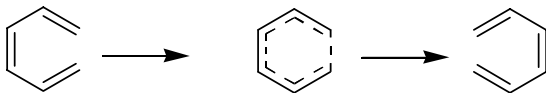
Mechanistische Bedeutung:



Mechanistische Bedeutung von ΔS^\ddagger

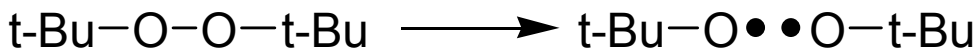
Die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger beschreibt den Entropieunterschied zwischen der Ausgangsverbindung und dem ÜZ der Reaktion.

- I. Wird der ÜZ kompakter oder werden Freiheitsgrade (Rotation, Translation, Solvataion) auf dem Weg zum ÜZ eingeschränkt ist die Ordnung relativ zum Edukt höher $\Rightarrow \Delta S^\ddagger$ negativ



zyklisch ÜZ, höhere Ordnung
 $\Delta S^\ddagger \approx -30 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

- II. Wird der ÜZ lockerer oder werden Freiheitsgrade (Rotation, Translation, Solvataion) auf dem Weg zum ÜZ vermehrt, ist die Ordnung niedriger im Vergleich zum Edukt $\Rightarrow \Delta S^\ddagger$ positiv



Bindung im ÜZ schon teilweise gebrochen, größere strukturelle Freiheit: $\Delta S^\ddagger \approx +40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

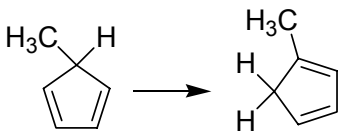
Bedeutung ΔS^\ddagger bei unpolare Reaktionen

- Solvation spielt untergeordnete Rolle
- ΔS^\ddagger wird durch Rotations- und Translationsfreiheitsgrade der Komponenten bestimmt

monomolekulare Reaktionen:

Isomerisierungsreaktionen $A \rightarrow B$:

cyclischer Übergangszustand $\Rightarrow \Delta S^\ddagger$ mittel und negativ



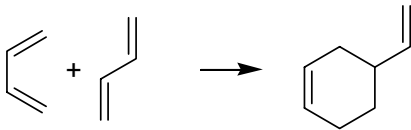
1,5-sigmatrope Verschiebung

$$\Delta S^\ddagger \sim -40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

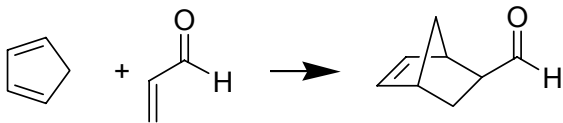
Bedeutung ΔS^\ddagger bei unpolare Reaktionen

bimolekulare Reaktion: $A + B \rightarrow C$

aufgrund des gebildeten Übergangskomplexes $[A \cdots B]^\ddagger$ entsteht ein Verlust an Translations- und Rotationsfreiheitsgraden: ΔS^\ddagger groß und negativ



$\Delta S^\ddagger \sim -80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
(typischer Wert)

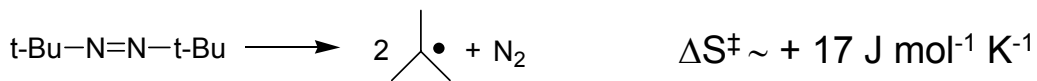


$\Delta S^\ddagger \sim -140 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

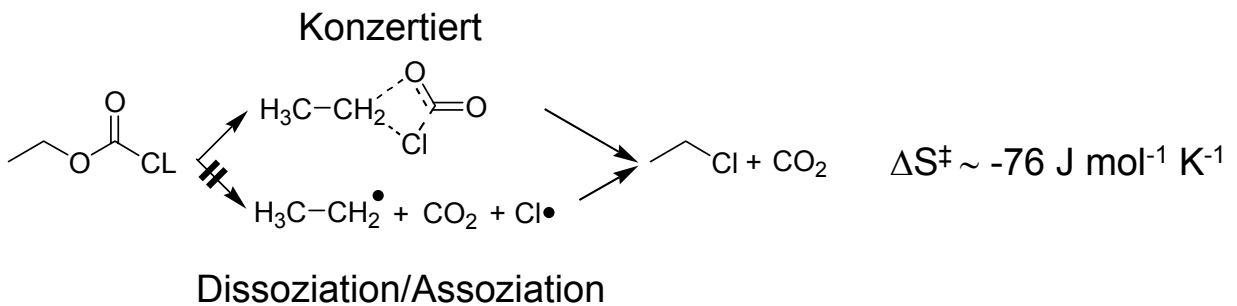
ΔS^\ddagger zur Analyse des Mechanismus

Dissoziationen $A \rightarrow B + C$

Bindungen im ÜZ teilweise gebrochen $\Rightarrow \Delta S^\ddagger$ mittel und positiv

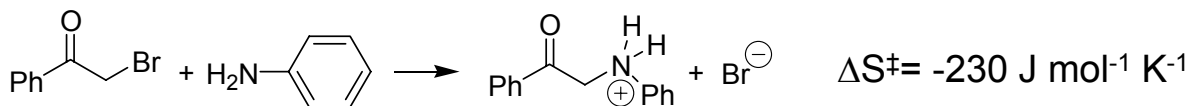


Verwendung von ΔS^\ddagger zur Analyse des Mechanismus am Beispiel der Decarboxylierung des Chlorkohlensäureethylesters:



Bedeutung ΔS^\ddagger bei polare Reaktionen

Die bei polaren Reaktionen entstehenden oder verschwindenden Ladungen bzw. Dipolmomente verursachen starke Änderungen in der Solvathülle. Hierdurch erhält man große positive oder negative Werte für ΔS^\ddagger , d.h. bei polaren Reaktionen bestimmt die Solvathülle ΔS^\ddagger !



berücksichtigt man einen typischen Wert für eine bimolekulare Reaktion von etwa $-80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, so erhält man für den Einfluss der Änderung der Solvathülle bei Erreichen des ÜZ

$$-230 - (-80) = -150 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Aufgrund der entstehenden Ladung entsteht eine höher geordnete Hydrathülle, d.h. ΔS^\ddagger ist negativ. „Verschwindet Ladung“ wird ΔS^\ddagger positiv.

Übersicht über ΔS^\ddagger Inkremente in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Bindungsbruch	5 – 15
Verschwinden von Partialladungen	≈ 10
Ringschluss	- 5 bis –15
Sterische Hinderung	$\approx - 10$
Entstehung eines Ladungspaares	-10 bis –30
bimolekulare Bindungsbildung	-20 bis -25
Änderung in Solvathülle	z.T. über ± 100

Messung und Bedeutung von ΔS^\ddagger und ΔH^\ddagger

Bei der Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ ergibt sich ΔH^\ddagger aus der Steigung ($= -\Delta H^\ddagger / R$), während sich ΔS^\ddagger aus dem auf $(1/T)=0$ extrapolierten Wert von $\ln k$ ($= \Delta S^\ddagger / R + \ln k_B/k$) ergibt.

$\Delta S^\ddagger < 0$: ΔG^\ddagger wird mit ansteigender Temperatur größer und damit die Reaktion langsamer

$\Delta S^\ddagger > 0$: ΔG^\ddagger wird mit ansteigender Temperatur kleiner und damit die Reaktion schneller

In beiden Fällen sind natürlich noch die Effekte zu berücksichtigen, die sich aus der Veränderung der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung ergeben.

Das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger

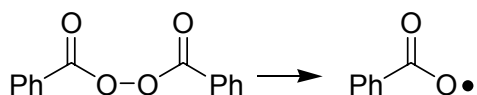
Das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger beschreibt den Unterschied zwischen dem Volumen der Edukte und dem Volumen des ÜZ. Es kann über die Druckabhängigkeit einer Reaktion gemessen werden.

$$\left(\frac{d \ln k}{d p} \right)_{T=\text{const}} = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT}; \quad \Delta V^\ddagger \text{ in cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

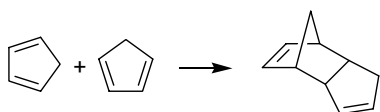
ÜZ lockerer als Edukte: ΔV^\ddagger positiv, da das System auf dem Weg zum ÜZ Volumenarbeit leistet. Druckerhöhung führt zur Verlangsamung der Reaktion

ÜZ kompakter als Edukte: ΔV^\ddagger negativ, da das System auf dem Weg zum ÜZ Volumenarbeit frei wird. Druckerhöhung führt zur Beschleunigung der Reaktion

Beispiele für das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger



$$\Delta V^\ddagger = + 5 \text{ bis } +10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$



$$\Delta V^\ddagger = - 20 \text{ bis } -23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

ΔV^\ddagger in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Bindungsspaltung	+10
Bindungsbildung	- 10
Substitution	- 5
Ringschluss	0
Ladungsbildung	- 20
Neutralisation von Ladungen	+20
Ladungslokalisation / -delokalisation	- 5 / + 5