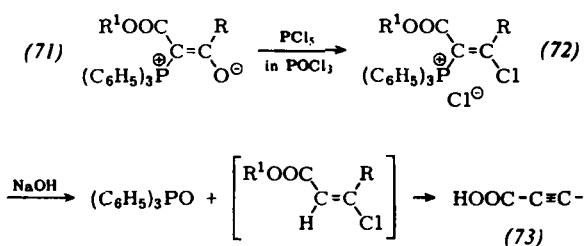


Die Synthese der Phosphorane aus  $\alpha$ -Chlorketonen ist nicht allgemein anwendbar; gewöhnlich müssen sie durch Reaktion eines Säurechlorids mit Wittig-Reagentien dargestellt werden [54, 60].



Die Umwandlung der Phosphorane (71) in die chlorierten Ylide (72) [61], die beim 20-minütigem Kochen

[61] G. Märkl, Angew. Chem. 74, 217 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 160 (1962).

mit verdünntem Alkali in die Acetylencarbonsäuren (73) aufspalten, ist eine erhebliche Verbesserung (Tabelle 6).

Tabelle 6. Acetylencarbonsäuren (73) aus Phosphorane (71) [61].

R	Ausb. %	R	Ausb. %
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73	m-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	100
p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	100	$\alpha$ -Naphthyl	87
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90		
m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	94	$\alpha$ -Furyl	56
CH <sub>3</sub>	17		

Eingegangen am 22. Juli 1968 [A 700]  
Übersetzt von Dr. Barbara Schröder, Heidelberg

[62] S. Trippett u. D. M. Walker, J. chem. Soc. (London) 1960, 2976.

[63] H. Hoffmann u. H. J. Diehr, Angew. Chem. 76, 944 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 737 (1964).

## Bedeutung und Anwendung der Arrhenius-Aktivierungsenergie

Von M. Menzinger und R. L. Wolfgang<sup>[\*]</sup>

Die Arrhenius-Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor werden im Hinblick auf neuerdings verfügbare Kenntnisse vom mikroskopischen Geschehen bei Stoßreaktionen überprüft. Die theoretische Bedeutung der experimentellen Aktivierungsenergie, die im allgemeinen nicht gleich der Energieschwelle einer Reaktion ist, wird diskutiert; ihre Temperaturabhängigkeit und ihre Beziehung zur Schwellenenergie lassen sich für eine Reihe repräsentativer Ansätze für die Energieabhängigkeit des Reaktionsquerschnittes (Anregungsfunktion) herleiten. Brauchbarkeit und Grenzen der Aktivierungsenergie für die Ermittlung von Schwellenenergien, Anregungsfunktionen und Tunnel-Effekten werden untersucht.

### 1. Einleitung

Der nun 80 Jahre alten Arrhenius-Gleichung kommt nach wie vor eine überragende Rolle bei klassischen Untersuchungen der Reaktionskinetik zu. Sie gestattet, die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für einen weiten Temperaturbereich durch nur zwei empirische Parameter auszudrücken:

$$k(T) = A \exp(-E_{\text{exp}}/kT) \quad (1)$$

nämlich durch die „experimentelle Aktivierungsenergie“ ( $E_{\text{exp}}$ ) und den „Frequenz-“ oder „Präexponentiaalfaktor“ (A). Die Bedeutung dieser Parameter ist Gegenstand mancher Auseinandersetzung gewesen. Während die Arrhenius-Gleichung makroskopische Aspekte chemischer Reaktionen behandelt, haben in jüngster Zeit neuere, nicht-klassische Verfahren (mit

Molekularstrahlen<sup>[1]</sup>, photochemische<sup>[2-4]</sup>, mit heißen Atomen<sup>[5]</sup>, massenspektrometrische<sup>[6]</sup>, Reaktionsbahnberechnungen<sup>[7]</sup>), die Einblick in die zugrundeliegenden mikroskopischen Vorgänge gewähren, zu wesentlich neuen Erkenntnissen geführt. Diese Methoden geben unmittelbar Auskunft über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Energie, im allgemeinen formuliert als energie- oder geschwindigkeitsabhängige Reaktionsquerschnitte ( $\sigma(E)$  oder  $\sigma(v)$ ), die auch als „Anregungsfunktionen“ („excitation functions“) bekannt sind. Im Zusammenhang damit erscheint eine neuerliche Prüfung der Bedeutung der Arrhenius-Parameter angebracht.

[1] M. Menzinger u. R. Wolfgang, J. Amer. chem. Soc. 89, 5992 (1967).

[2] A. Kuppermann u. J. M. White, J. chem. Physics 44, 4352 (1966).

[3] J. Dubrin, persönliche Mitteilung.

[4] F. S. Rowland, persönliche Mitteilung.

[5] a) R. Wolfgang, Progr. Reaction Kinetics 3, 99 (1965); b) Annu. Rev. physic. Chem. 16, 15 (1965).

[6] Advances Chem. Ser. 58, 1 (1966).

[7] a) M. Karplus, R. N. Porter u. R. D. Sharma, J. chem. Physics 43, 3259 (1965); b) 45, 3871 (1966).

[\*] Dr. M. Menzinger [\*\*] und Prof. Dr. R. L. Wolfgang  
Departments of Chemistry  
Yale University, New Haven, Conn. (USA)  
University of Colorado, Boulder, Colorado 80302 (USA)

[\*\*] Neue Adresse: Physikalisches Institut der Universität  
78 Freiburg, Hermann-Herder-Straße 3

Die Arrhenius-Gleichung wurde von *Hood*<sup>[8]</sup> als eine rein empirische Beziehung entdeckt. *Van't Hoff*<sup>[9]</sup> und *Arrhenius*<sup>[10, 11]</sup> zeigten, daß sie mit der thermodynamischen Theorie im Einklang ist: Sie deuteten die Aktivierungsenergie als die Höhe der Energieschwelle, die von der relativen Translationsbewegung der Reaktanden überschritten werden muß, wenn die Reaktion stattfinden soll. Dieses Konzept ist grundsätzlich zwar richtig, jedoch zu stark vereinfacht, weil die Reaktionswahrscheinlichkeit – wie man heute weiß – eine komplizierte Funktion sowohl der inneren wie der Translationsenergie und auch der geometrischen Konfiguration ist.

Die verschiedenen Versuche<sup>[12–15]</sup>, die Arrhenius-Gleichung theoretisch zu begründen, führten alle zu Gleichungen des Typs

$$k(T) = B(T) \exp(-E_0/kT) \quad (2)$$

$E_0$  ist die Schwellenenergie (threshold), die niedrigste relative Translationsenergie, bei der die Reaktion einsetzen kann. Keiner dieser Ansätze ist allerdings besonders erfolgreich gewesen, was unschwer einzusehen ist; denn jedem liegt eine spezifische Annahme bezüglich des für die Reaktion verfügbaren Anteils der Gesamtenergie des Systems zugrunde<sup>[15]</sup>. Jedes der benutzten Modelle führt zu einer speziellen Anregungsfunktion, d.h. Abhängigkeit des mikroskopischen Reaktionsquerschnittes  $\sigma(E)$  von der Translationsenergie. Das bekannte „line-of-centers“ - Modell<sup>[13, 16]</sup> bringt z. B. eine Abhängigkeit der Form

$$\sigma = \sigma_{AB} (1 - E_0/E) \quad (3)$$

mit sich, worin  $E$  die Translationsenergie der Reaktanden und  $\sigma_{AB}$  der Hartkugel-Stoßquerschnitt ist. Wie nicht anders zu erwarten, kann aber die Anregungsfunktion  $\sigma(E)$  je nach Art der Reaktion viele Formen annehmen<sup>[7, 17, 18]</sup>, so daß keine einzelne Form von Gleichung (2) für einen weiten Anwendungsbereich geeignet ist.

Aus diesem Grunde, wie auch wegen ihrer Einfachheit, ist die ursprüngliche Arrhenius-Gleichung noch immer

[8] *J. J. Hood*, Philos. Mag. 6, 371 (1878); 20, 323 (1885).

[9] *J. H. van't Hoff*: Etudes de Thermodynamique Chimique. F. Muller and Co., Amsterdam 1884.

[10] *S. Arrhenius*, Z. physik. Chem. 4, 226 (1889).

[11] Vgl. *K. Laidler*: Chemical Kinetics. McGraw-Hill, New York 1965.

[12] Zur Herleitung von Gleichung (2) aus der Stoßtheorie vgl. [7a] und [13]. Die Theorie des Gleichgewicht-Übergangszustandes ist in [14] behandelt.

[13] *M. Eliason u. J. O. Hirschfelder*, J. chem. Physics 30, 1426 (1959).

[14] *S. Glasstone, K. Laidler u. H. Eyring*: The Theory of Rate Processes. McGraw-Hill, New York 1941.

[15] Die Theorie des Übergangszustandes versucht, die in  $\sigma(E)$  enthaltene Information mit Hilfe von Zustandssummen und des Transmissionskoeffizienten anzunähern. Jedoch gibt es bis heute keine zuverlässige Methode, diese Funktionen a priori zu berechnen. Dagegen ist zu erwarten, daß für viele Gasphasenprozesse  $\sigma(E)$  sowohl theoretisch als auch experimentell direkt zugänglich wird, so daß die Gasphasenkinetik in Zukunft möglicherweise besser von der mikroskopischen Stoßdynamik her untersucht wird.

die weitaus brauchbarste Grundlage zur Darstellung klassisch-kinetischer Daten. Praktisch liefert sie fast immer Werte für  $E_{\text{exp}}$  und  $A$ , die innerhalb des experimentellen Temperaturbereiches und der Meßgenauigkeit konstant sind.

Wenn es vergeblich ist, nach einer „besseren“ Gleichung als der von Arrhenius zu suchen, ist es um so dringender nötig, die Bedeutung der Arrhenius-Parameter zu präzisieren. Insbesondere ist es für Chemiker von praktischem Wert, den Unterschied zwischen der Aktivierungsenergie und der Schwellenenergie verstehen – zweier Größen, die gewöhnlich und fälschlich als identisch angenommen werden.

### 1.1. Arrhenius-Parameter und mikroskopischer Reaktionsquerschnitt

Der Aktivierungsschritt jeder chemischen Reaktion umfaßt immer einen Stoßprozeß. Die Arrhenius-Aktivierungsenergie bezieht sich auf denjenigen Kollisionsschritt, der geschwindigkeitsbestimmend ist<sup>[19]</sup>. Dies gilt auch für unimolekulare Reaktionen, da die zerfallende Spezies stets auf irgendeine bimolekulare Wechselwirkung zurückgeht.

Maßgebend für die Wahrscheinlichkeit jeder Stoßreaktion ist der Querschnitt  $\sigma(v)$ , der für Zusammenstöße bei der relativen Geschwindigkeit  $v$  definiert ist durch

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = -(dn_A/dt)_v = \sigma(v) v n_A n_B \quad (4)$$

$n_A$  und  $n_B$  sind die Konzentrationen (Moleküle/cm<sup>3</sup>) der Reaktanden A und B. Zur Interpretation müssen die Arrhenius-Parameter zu  $\sigma(v)$  in Beziehung gebracht werden. (Es sei darauf hingewiesen, daß  $\sigma(v)$  nur für bimolekulare Reaktionen definiert ist. Die folgenden Ausführungen sind deshalb auf Stoßreaktionen höherer Ordnung nicht anwendbar; für Reaktionen in Lösung sind sie bedeutsam, sofern Lösungsmitteleinflüsse in den Querschnitt mit einbezogen werden können.)

Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante  $k_v$  für die Reaktion zwischen A und B, die sich mit der relativen Geschwindigkeit  $v$  bewegen, ist definiert durch

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = -(dn_A/dt_v) = k_v n_A n_B \quad (5)$$

Aus den Gleichungen (4) und (5) folgt

$$k_v = \sigma(v) v \quad (6)$$

[16] *E. A. Moelwyn-Hughes*: Physical Chemistry. Pergamon Press, Oxford 1957.

[17] *E. P. Wigner*, Physic. Rev. 73, 1002 (1948).

[18] *M. E. Riley u. A. Kuppermann*, Chem. Physics Letters 1, 537 (1968).

[19] Wenn eine chemische Reaktion über zwei oder mehr bimolekulare Schritte abläuft, wird die Gesamtaktivierungsenergie hauptsächlich durch den geschwindigkeitsbegrenzenden Prozeß bestimmt. Sind in verschiedenen Temperaturbereichen unterschiedliche Schritte geschwindigkeitsbestimmend, wird die gemessene Aktivierungsenergie sich natürlich mit der Temperatur ändern. Diese Art der Temperaturabhängigkeit, der eine komplexe Reaktionsfolge oder ein Wechsel im Mechanismus zugrunde liegt, wird hier nicht diskutiert.

Hat die reagierende Spezies eine Geschwindigkeitsverteilung  $f(T, v)$ , so muß die Geschwindigkeitskonstante (6) mit dieser Funktion bewertet werden und man erhält die mittlere Geschwindigkeitskonstante

$$k(T) = \int_0^\infty f(T, v) \sigma(v) v dv \quad (7)$$

Der Integrand dieser Gleichung stellt die relative Anzahl reaktiver Stöße bei der Geschwindigkeit  $v$  dar. Für ein System im thermischen Gleichgewicht, für welches  $f(T, v)$  durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung gegeben ist, kann der allgemeine Zusammenhang zwischen der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstante und dem energieabhängigen Reaktionsquerschnitt [20] leicht hergeleitet werden [7a, 13]:

$$k(T) = \left[ \left( \frac{2}{kT} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{\pi \mu} \right)^{1/2} \int_0^\infty E \sigma(E) \exp \left( -\frac{E_0 - E}{kT} \right) dE \right] \exp(-E_0/kT) \quad (8)$$

## 1.2. Aktivierungsenergie

Als Aktivierungsenergie gilt in der Praxis die Steigung der beim Auftragen des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante ( $\ln k$ ) gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur ( $1/T$ ) („Arrhenius-Diagramm“) erhaltenen Geraden. Daraus folgt, daß die experimentelle Definition durch die folgende Differentialform von Gleichung (1) gegeben ist [21]:

$$E_{\text{exp}} = kT^2 \frac{d \ln k(T)}{dT} = -k \frac{d \ln k}{d(1/T)} \quad (9)$$

Differenziert man die logarithmierte Form von Gleichung (8), so erhält man, wie zuerst von Tolman vor nahezu 50 Jahren gezeigt wurde [7a, 22, 23]

$$E_{\text{exp}} = \frac{\int_0^\infty \sigma(E) E^2 \exp(-E/kT) dE}{\int_0^\infty \sigma(E) E \exp(-E/kT) dE} - \frac{3}{2} kT \quad (10)$$

[20] Zur Vereinfachung sind in Gleichung (8) die inneren Freiheitsgrade außer Acht gelassen. Es wird angenommen, daß der Reaktionsquerschnitt bereits einen geeigneten Mittelwert der inneren Zustände der Reaktanden, wie er z. B. aus Molekularstrahlexperimenten ohne Auswahl innerer Zustände erhalten wird, repräsentiert. Die Verteilung der inneren Zustände ist aber eine Funktion der Temperatur, und der Reaktionsquerschnitt für jeden Schwingungs-Rotations-Zustand ist im allgemeinen verschieden. Folglich wird der mittlere Querschnitt  $\sigma(E, T)$  temperaturabhängig. In einem begrenzten Temperaturbereich bleibt dieser Effekt – wie aus klassischen thermischen Experimenten hervorgeht – klein; in unseren Berechnungen wurde er vernachlässigt. Für eine allgemeinere Formel, die für jeden inneren Zustand eine eigene Anregungsfunktion  $\sigma(E, i, j)$  ansetzt und schließlich über die Verteilung aller Endzustände summiert, vgl. [7a].

[21] Die vollständige Differentialform von Gleichung (1), in der sowohl  $A$  als auch  $E_{\text{exp}}$  als temperaturabhängig behandelt werden, ist

$$k \frac{d \ln k(T)}{d(1/T)} = k \frac{d \ln A}{d(1/T)} + E_{\text{exp}} - T \frac{(d E_{\text{exp}})}{dT} \quad (9a)$$

Nach der in Gleichung (9) gegebenen experimentellen Definition von  $E_{\text{exp}}$  sind die Temperaturabhängigkeiten von  $A$  und  $E_{\text{exp}}$  wie folgt verknüpft

$$\frac{d \ln A(T)}{dT} = \frac{1}{kT} \frac{d E_{\text{exp}}(T)}{dT} \quad (9b)$$

[22] R. C. Tolman, J. Amer. chem. Soc. 42, 2506 (1920).

[23] R. H. Fowler u. E. A. Guggenheim: Statistical Thermodynamics. Cambridge University Press, London 1960.

Der Integrand im Nenner ist proportional zur Energieverteilung der reaktiven Stöße  $f(T, E)\sigma(E)v$  (Gleichung (7)). Nun ist der mittlere Wert  $g(x)$  einer Funktion  $g(x)$ , wobei  $h(x)$  die Verteilung von  $x$  ist, gegeben durch

$$\bar{g}(x) = \frac{\int g(x) h(x) dx}{\int h(x) dx} \quad (11)$$

Daher stellt der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (10) die durchschnittliche Energie der „erfolgreichen“ Zusammenstöße ( $\langle E^* \rangle$ ) dar.  $3/2 kT$  ist die mittlere Energie  $\langle E \rangle$  aller Zusammenstöße im System, gleichgültig ob reaktiv oder nicht. Die Aktivierungsenergie ist dann einfach [7a, 22, 23]

$$E_{\text{exp}} = \langle E^* \rangle - \langle E \rangle \quad (12)$$

Die Verhältnisse sind in Abbildung 1 veranschaulicht, wo für Paare reaktionsfähiger Moleküle die Gleichgewichts-Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion der relativen Energien  $f(T, E)$  gezeigt wird. Im gleichen Energiemaßstab ist auch eine typische Querschnittsfunktion  $\sigma(E)$  angegeben. Das Produkt  $f(T, E) \sigma(E)v$  (vgl. Gleichung (7)) wird mit der Energieverteilung der zur Reaktion führenden Kollisionen identifiziert – eine Größe, die man Reaktionsfunktion („reaction function“) nennen könnte. Der Mittelwert dieser Funktion  $\langle E^* \rangle$  fällt im allgemeinen nicht mit dem

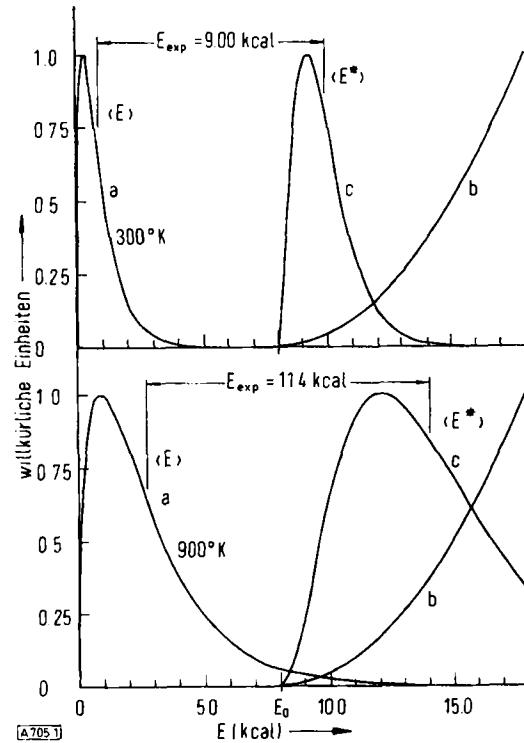


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Arrhenius-Aktivierungsenergie. Im Beispiel wurde als Anregungsfunktion (b)  $\sigma(E) \sim (E - E_0)^2$  mit  $E_0$  = Schwellenenergie gewählt. Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung aller Zusammenstöße (a) ist zusammen mit der Verteilung der zur Reaktion führenden Kollisionen (c) für zwei Temperaturen wiedergegeben. Alle drei Funktionen sind willkürlich normiert. Man erkennt, daß die durch die Differenz zwischen der mittleren Energie der reaktiven Kollisionen  $\langle E^* \rangle$  und der aller Kollisionen  $\langle E \rangle$  gegebene Aktivierungsenergie  $E_{\text{exp}}$  mit der Temperatur deutlich zunimmt. (Aus Gründen der Anschaulichkeit ist das Verhältnis  $kT/E_0$  im unteren Teil der Abbildung unrealistisch hoch.) Ungleichgewichtseinflüsse (s. Abschnitt 1.4.) sind nicht berücksichtigt; sie würden eine geringfügige Verkleinerung von  $\langle E^* \rangle$  und  $E_{\text{exp}}$  ergeben. (Die Energie ist in den Abb. 1 und 4 in kcal/mol angegeben, während die Gleichungen im Text auf Energie/Molekül bezogen sind!)

Maximum zusammen, so wie auch die mittlere Energie  $\langle E \rangle = 3/2 kT$  aller Kollisionen nicht mit dem Maximum der Maxwell-Boltzmann-Verteilung zusammenfällt.

Mehrere Tatsachen gehen qualitativ aus Abbildung 1 hervor: 1. Wegen der starken Dämpfung durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung haben in thermischen Systemen eigentlich nur Reaktionen nahe der Energieschwelle Bedeutung. Offenbar genügt es,  $\sigma(E)$  für nur wenige Kilokalorien über die Schwellenergie hinaus zu kennen, um die Geschwindigkeitskonstante mit hoher Genauigkeit bestimmen zu können<sup>[24]</sup>. – 2. Mit steigender Temperatur ändert sich  $\langle E^* \rangle$  im allgemeinen nicht in gleichem Maße wie  $\langle E \rangle$ , d.h.  $E_{\text{exp}}$  ist temperaturabhängig. – 3. Diese Temperaturabhängigkeit wird jedoch relativ klein sein, solange  $E_0$  oder  $\langle E^* \rangle$  groß gegenüber  $kT$  sind, was normalerweise der Fall ist.

Punkt 3. ist somit die Basis für den Erfolg der Arrhenius-Gleichung, während Punkt 2. zeigt, warum sie nicht vollkommen ist.

### 1.3. Frequenzfaktor

Durch Kombination der Gleichungen (1) und (8) erhält man eine Formulierung für den Präexponentenfaktor, ausgedrückt als Querschnittsfunktion.

$$A = \left[ \left( \frac{2}{kT} \right)^{3/2} (\pi \mu)^{-1/2} \int_{E_0}^{\infty} E \sigma(E) \exp\left(-\frac{E_{\text{exp}} - E}{kT}\right) dE \right] \quad (13)$$

Dieser Ausdruck besteht im Prinzip aus dem Produkt  $\sigma(E)v$ , das durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung modifiziert und um den Faktor  $\exp(E_{\text{exp}}/kT)$  erweitert ist. Er läßt sich nicht so leicht anschaulich interpretieren wie der Ausdruck für  $E_{\text{exp}}$ . Wichtig ist die Feststellung, daß der Frequenzfaktor nicht nur, wie die Aktivierungsenergie, von der Form von  $\sigma(E)$  abhängt, sondern auch noch von dessen Größe.

### 1.4. Ungleichgewichtseffekte

Die hergeleiteten Zusammenhänge zwischen Aktivierungsenergie, Frequenzfaktor und Reaktionsquerschnitt gehen von der Annahme einer Gleichgewichtsverteilung der Reaktanden aus. Im Verlauf der Reaktion werden jedoch die energiereicheren Moleküle entfernt. Dies führt zu einer Störung der Maxwell-Boltzmann-Verteilung, welcher Energieaustauschkollisionen, die das Gleichgewicht wiederherzustellen suchen, entgegenwirken. Der Nettoverlust an energiereichen Molekülen bewirkt eine Erniedrigung von  $k(T)$ . Dieser Effekt kann in der vorliegenden Behandlung durch Einführung einer einem stationären Zustand (Ungleichgewicht) entsprechenden Verteilung an Stelle der Maxwell-Boltzmann-Verteilung in Gleichung (7) berücksichtigt werden (Abb. 2a, b).

[24] A. R. Hochstim u. K. E. Shuler, J. chem. Physics 47, 1894 (1967).

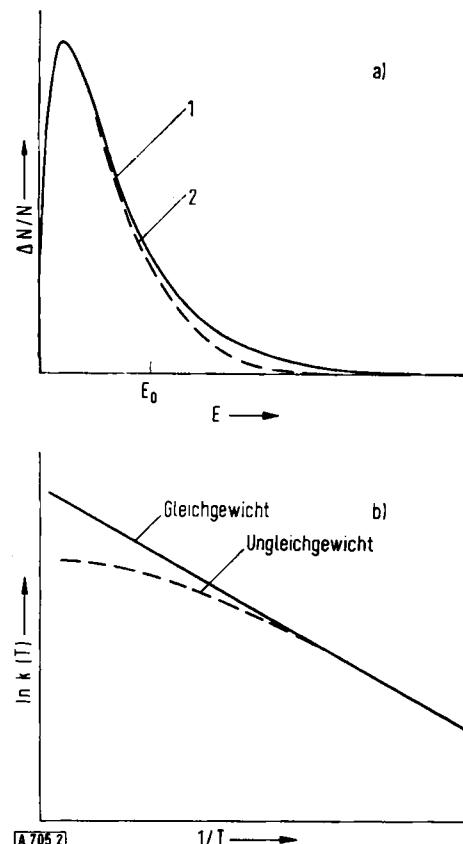


Abb. 2. a) Schematische Darstellung von Ungleichgewichtseinflüssen auf eine bei hoher thermischer Energie – gegenüber der Schwellen- oder Aktivierungsenergie ( $E_{\text{exp}}/kT \lesssim 5$ ) – ablaufende Reaktion. Die Reaktion verringert die Zahl der höherenergetischen Zusammenstöße (auch unterhalb  $E_0$ ), so daß die stationäre Verteilung 2 tiefer als die Maxwell-Boltzmann-Verteilung 1 zu liegen kommt. Ein ähnlicher Effekt würde für die Reaktionsfunktion resultieren.

b) Schematische Darstellung der Auswirkung von Ungleichgewichtseffekten auf ein Arrhenius-Diagramm.

Da Einzelheiten der Mechanismen und Geschwindigkeiten thermischer Relaxationsprozesse nicht bekannt sind, ist die exakte Größe des Einflusses derartiger Gleichgewichtsstörungen verhältnismäßig wenig untersucht worden<sup>[25–35]</sup>. Mit Hilfe vernünftiger Annahmen ließ sich jedoch abschätzen<sup>[27]</sup>, daß für  $E_{\text{exp}}/kT = 5$  die Geschwindigkeitskonstante nur etwa 8 % unterhalb der für Gleichgewichtsbedingungen berechneten liegt. Diese Abweichung wird mit wachsendem  $E_{\text{exp}}/kT$  rasch kleiner. Somit bedeuten die Ungleichgewichtseffekte in der hier benutzten Darstellung nur für Reaktionen mit sehr niedriger Aktivierungsenergie, die bei hohen Temperaturen ablaufen, eine Beschränkung.

- [25] I. Prigogine u. E. Xhrouet, Physica 15, 913 (1949).
- [26] I. Prigogine u. M. Mahieu, Physica 16, 51 (1950).
- [27] R. D. Present, J. chem. Physics 31, 747 (1959).
- [28] J. Ross u. P. Maxur, J. chem. Physics 35, 19 (1961).
- [29] B. H. Mahan, J. chem. Physics 32, 362 (1960).
- [30] T. Yamamoto, J. chem. Physics 33, 281 (1960).
- [31] H. A. Kramers, Physica 7, 284 (1940).
- [32] E. W. Montroll u. K. E. Shuler, Advances chem. Physics 1, 361 (1958).
- [33] K. E. Shuler, J. chem. Physics 31, 1375 (1959).
- [34] a) B. Widom u. S. H. Bauer, J. chem. Physics 21, 1670 (1953); b) B. Widom, ibid. 31, 1387 (1959).
- [35] C. F. Curtiss, University of Wisconsin, Report CM-476 (1948).

## 2. Berechnungen

Im folgenden wird die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie und ihre Beziehung zur Energieschwelle für verschiedene plausible Formen der Anregungsfunktion ( $\sigma(E)$ ) untersucht. So wird es möglich, die Vorstellungen über die Bedeutung und Grenzen der Arrhenius-Aktivierungsenergie präziser zu fassen. In dem Maße, wie Beschleuniger-[1], photochemische [2-4] und theoretische [7] Methoden zur Untersuchung heißer Reaktionen entwickelt werden, kann ein erheblicher Zuwachs an Informationen über die Form von  $\sigma(E)$  für die verschiedensten Reaktionen erwartet werden [17, 18]. Gegenwärtig ist noch sehr wenig über diese Funktionen für Prozesse mit einigermaßen hoher Energieschwelle bekannt. Es sollen deshalb verschiedene Ansätze für  $\sigma(E)$  angenommen werden, von denen einige schon im Hinblick auf analoge Kernreaktionen vernünftig erscheinen. Nur der Anteil niedriger Energie der Anregungsfunktion ist in diesem Zusammenhang von Interesse, da – wie schon erwähnt – die Geschwindigkeitskonstante von den Eigenschaften der Anregungsfunktion in der Nähe der Energieschwelle bestimmt wird.

Berechnungen wurden für Anregungsfunktionen der allgemeinen Form

$$\begin{aligned}\sigma(E) &= C(E - E_0)^n & E > E_0 \\ \sigma(E) &= 0 & E \leq E_0\end{aligned}\quad (14)$$

mit  $n = 0, 1, 2$  und  $3$  durchgeführt. Ebenso für

$$\begin{aligned}\sigma(E) &= C \left( \frac{E - E_0}{E} \right) & E > E_0 \\ \sigma(E) &= 0 & E \leq E_0\end{aligned}\quad (15)$$

Diese Funktion entspricht der in der elementaren Stoßtheorie häufig benutzten Annahme, daß nur die relative Energie des zentralen Stoßes harter Kugeln für den Antrieb der Reaktion zur Verfügung steht [13, 16]. – Außerdem wurden noch Berechnungen mit der Funktion

$$\begin{aligned}\sigma(E) &= C \frac{(E - E_0)^{1/2}}{E} & E > E_0 \\ \sigma(E) &= 0 & E \leq E_0\end{aligned}\quad (16)$$

gemacht, die schon früher als die einzige erkannt worden ist [7a], die temperaturunabhängige Arrhenius-Parameter liefert.

Für jede der Anregungsfunktionen (14)–(16) wurde mit Hilfe der Gleichungen (8) und (9) die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie berechnet. Dies kann numerisch geschehen, jedoch werden analytische Ansätze (nach LeRoy und Blakley [36]) bevorzugt, z. B.

$$\frac{E_{\text{exp}}}{E_0} = 1 + \frac{kT}{E_0} \left[ \left( n - \frac{1}{2} \right) + \left( 1 + \frac{E_0}{(n+1)kT} \right)^{-1} \right]; \quad (17)$$

$$\sigma(E) = C(E - E_0)^n$$

$$\frac{E_{\text{exp}}}{E_0} = 1 + \frac{kT}{2E_0}; \quad \sigma(E) = C \left( \frac{E - E_0}{E} \right); \quad (18)$$

$$\frac{E_{\text{exp}}}{E_0} = 1; \quad \sigma(E) = C \frac{(E - E_0)^{1/2}}{E} \quad (19)$$

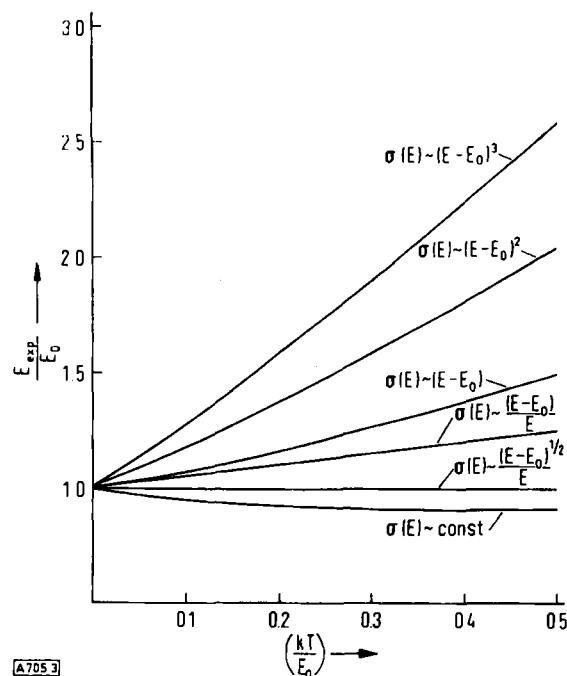


Abb. 3. Abhängigkeit der reduzierten Arrhenius-Aktivierungsenergie  $E_{\text{exp}}/E_0$  von der reduzierten Temperatur  $kT/E_0$  für verschiedene Eingangsformen der Anregungsfunktion  $E_0$ . (Ungleichgewichtseinflüsse sind vernachlässigt; sie würden sich bei  $kT/E_0 \lesssim 0.2$  bemerkbar machen.)

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt, wo die reduzierte Aktivierungsenergie  $E_{\text{exp}}/E_0$  gegen die reduzierte Temperatur  $kT/E_0$  aufgetragen ist.

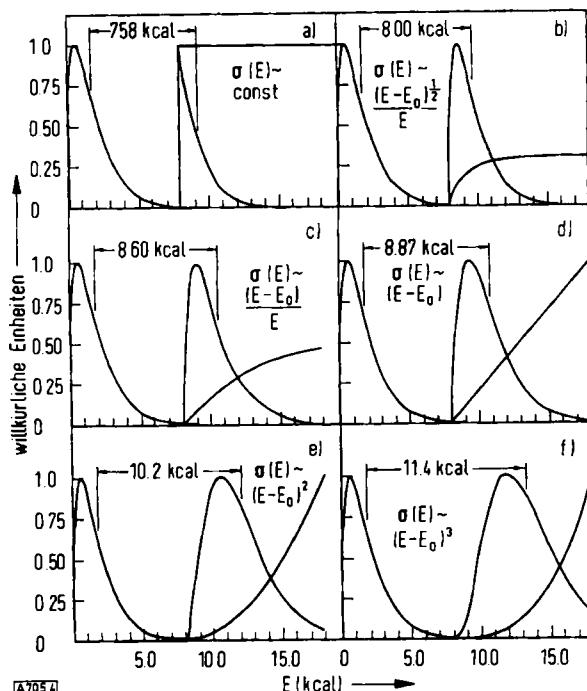
## 3. Diskussion

Eine Betrachtung von Abbildung 3 zeigt, daß die Aktivierungsenergie normalerweise nur dann gleich der Schwellenenergie ist, wenn die mittlere thermische Energie sehr klein gegenüber der Reaktionsenergie ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Differenz zwischen Aktivierungs- und Schwellenenergie zu. Nur für den sehr unwahrscheinlichen Fall, daß die Anregungsfunktion durch Gleichung (16) gegeben ist, ist  $E_{\text{exp}}$  konstant und gleich  $E_0$ . Nur in diesem Fall ist die Arrhenius-Gleichung „richtig“ in dem Sinne, daß ihre Parameter temperaturunabhängig sind; wie aus Abbildung 4b zu entnehmen, ist der Grund dafür, daß die Maxwell-Boltzmann-Verteilung  $f(T, E)$  und die Reaktionsfunktion  $f(T, E)\sigma(E)v$  dieselbe Temperaturabhängigkeit haben.

Wenn  $\sigma(E)$  schneller wächst als die Funktion  $(E - E_0)^{1/2}/E$ , wird  $E_{\text{exp}}$  kleiner als  $E_0$  und erhält eine negative Temperaturabhängigkeit. Der Grund für dieses Verhalten ist in Abbildung 4a unter Benutzung einer Stufen-Funktion  $\sigma(E)$  als Beispiel erläutert: Man erkennt, daß die Reaktionsfunktion schmäler ist, als die Maxwell-Boltzmann-Verteilung, was bedeutet, daß die Differenz  $\langle E^* \rangle - \langle E \rangle = E_{\text{exp}}$  kleiner als  $E_0$  ist. Mit steigender Temperatur wächst außerdem  $\langle E^* \rangle$  weniger schnell als  $\langle E \rangle$ , so daß  $E_{\text{exp}}$  abnimmt.

Wahrscheinlicher ist eine Situation, in der die Anregungsfunktion weniger schnell ansteigt als  $(E - E_0)^{1/2}/E$ .

[36] R. LeRoy u. C. Blakley, persönliche Mitteilung.



A7054  
Abb. 4. Einfluß der Form der Anregungsfunktion  $\sigma(E)$  auf die Aktivierungsenergie  $E_{\text{exp}}$ . (Bei der Übersichtlichkeit halber gewählten Temperatur von 600 °K und Schwellenenergie von 8 kcal spielen Un gleichgewichtseffekte eine Rolle, die jedoch vernachlässigt sind.)

In diesem Fall ist  $E_{\text{exp}}$  größer als  $E_0$  und hat eine positive Temperaturabhängigkeit. Beispiele für solches Verhalten sind in den Abbildungen 1 und 4c-4f gezeigt. Die Reaktionsfunktion ist breiter als die Maxwell-Boltzmann-Verteilung, so daß die in Abbildung 3 wiedergegebenen Verläufe für  $E_{\text{exp}}$  resultieren.

### 3.1. Auskunft über die Anregungsfunktion aus thermischen Daten

Abbildung 4 demonstriert, daß die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Arrhenius-Aktivierungsenergie im Prinzip dazu benutzt werden kann, Aufschluß über die Form, mit der die Anregungsfunktion eingesetzt, zu gewinnen<sup>[38]</sup>. Derartige Informationen erhält man aus Abweichungen von der Linearität im Arrhenius-Diagramm ( $\ln k$  gegen  $1/T$ ). Der Temperaturbereich, für den genaue thermische Geschwindigkeitsdaten zugänglich sind, reicht allerdings selten zum Nachweis dieser Abweichungen aus. Während also Geschwindigkeitskonstanten leicht aus Daten über den mikroskopischen Reaktionsquerschnitt abgeschätzt werden können, ist das umgekehrte Verfahren im allgemeinen kaum möglich.

Für gewisse Reaktionen (interne Rotation) kann die Potentialschwelle jedoch direkt gemessen werden, z. B. mit Mikrowellen. In Verbindung mit Daten über die Aktivierungsenergie könnte dann der Niederenergieanteil der Anregungsfunktion abgeschätzt werden.

[37] H. Labhart, Chem. Physics Letters 1, 263 (1967).

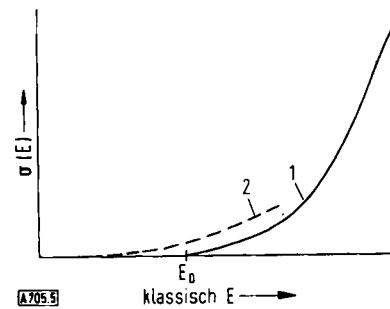
[38] Es ist bekannt [13], daß  $\sigma(E)$  proportional der Fourier-Transformierten von  $k(T)$  ist. Die Inversion von Gleichung (7) erscheint mathematisch durchaus möglich, ist praktisch aber nahezu undurchführbar.

Unter Benutzung von Abbildung 3 wäre dies in einfacher Weise möglich. Anscheinend sind derartige Untersuchungen noch nicht durchgeführt worden, obwohl sie zu interessanten Ergebnissen führen könnten.

### 3.2. Tunneln

Da Linearitätsabweichungen in Arrhenius-Diagrammen als Hinweis auf mögliche Tunneleffekte angesehen worden sind<sup>[39,40]</sup>, ist eine Befassung mit jener Erscheinung in diesem Zusammenhang angezeigt. Grundsätzlich ist Tunneln durch jedes Energieniveau der Energiebarriere hindurch möglich<sup>[41-43]</sup>. Genaugenommen bedeutet dies, daß die Schwellenenergie für eine exo-energetische Reaktion gleich null ist, während sie für einen endo-energetischen Prozeß der Reaktionsenergie entspricht. Tatsächlich ist es jedoch wenig wahrscheinlich, daß die Reaktion in nennenswertem Umfang einsetzt, bevor nicht beträchtlich höhere Energien erreicht sind.

Mit dem Tunneln steht also ein vergrößerter Querschnitt zur Überwindung der Energiebarriere für Reaktionen unterhalb der klassischen Schwellenenergie zur Verfügung<sup>[37]</sup>. Dies zeigt Abbildung 5. Die Form der Tunnel-Anregungsfunktion und die effektive „Tunnelschwelle“ hängen in komplizierter Weise von der Form der Energiebarriere und den Eigenschaften des durchquerenden Teilchens ab. In jedem Fall bewirkt der Tunneleffekt jedoch eine stark konkav Form der Gesamtanregungsfunktion bei sehr niedrigen Energien; sie kann durch eine Funktion des Typs  $\sigma(E) \sim E^n$  mit ziemlich großem  $n$  beschrieben werden. Daraus folgt, daß  $E_{\text{exp}}$  bei tiefer Temperatur merklich abfällt (vgl. Abb. 4). Im Formalismus der vorliegenden Arbeit kann das Tunneln leicht berücksichtigt werden, in dem  $\sigma(E)$  in Gleichung (7) auf die Durchdringungseffekte hin erweitert wird. Tatsächlich liefert ja auch jedes Experiment, welches  $\sigma(E)$  direkt mißt, diese zusammengesetzte Anregungsfunktion.



A7055  
Abb. 5. Schematische Darstellung der Wirkung des quantenmechanischen Tunneleffektes auf die Anregungsfunktion  $\sigma(E)$ . 1: Ohne Tunnel, 2: mit Tunneln.

[39] K. J. Laidler u. J. Polanyi, Progr. Reaction Kinetics 3, 1 (1965).

[40] W. R. Schultz u. D. J. LeRoy, J. chem. Physics 42, 3869 (1965).

[41] G. Gamow, Z. Physik 51, 204 (1928).

[42] R. P. Bell, Trans. Faraday Soc. 55, 1 (1959).

[43] C. Eckhardt, Physic. Rev. 35, 1303 (1930).

Ein nicht-lineares Arrhenius-Diagramm mit negativer Temperaturabhängigkeit der Arrhenius-Aktivierungsenergie kann somit durch Tunneleffekte bedingt sein [39, 40, 44, 45]. Jedoch kann ein derartiges Verhalten auch ohne Tunneleffekte auftreten, wenn nämlich der Niederenergieanteil von  $\sigma(E)$  für eine die Barriere übersteigende Reaktion nur sehr langsam wächst. Ein solches Verhalten der normalen Anregungsfunktion ist durchaus möglich; eine Andeutung hierfür haben z. B. die klassischen Berechnungen [7] im System H + H<sub>2</sub> gegeben. Es ist somit nicht risikofrei, allein aufgrund von Nichtlinearität in Arrhenius-Diagrammen definitive Schlußfolgerungen über den Beitrag von Tunneleffekten zu ziehen.

### 3.3. Aktivierungsenergie als Maß für die Schwellenenergie

Abbildung 3 zeigt, daß für Reaktionen mit hoher Energieschwelle im Vergleich zur thermischen Energie die Schwellenenergie im allgemeinen recht genau durch die Aktivierungsenergie gegeben ist. So beträgt die Aktivierungsenergie für eine Reaktion mit  $E_0 = 20$  kcal/mol und  $\sigma(E) \sim E^2$ , gemessen bei Raumtemperatur,  $E_{\text{exp}} = 21$  kcal/mol.

Die Aktivierungsenergie kann hingegen für Reaktionen niedriger Energie sehr deutlich von der Schwellenenergie oder der Energiebarriere [46] verschieden sein. Dies war bis vor kurzem kein ernstes Problem, da wirklich schnelle Reaktionen mit den klassischen Methoden der chemischen Kinetik nicht zugänglich waren. Heute können aber auch sehr schnelle Prozesse durch die thermische Relaxation der Systeme im Gefolge von

- [44] H. S. Johnston u. D. Rapp, J. Amer. chem. Soc. 83, 1 (1961).  
[45] H. S. Johnston, Advances chem. Physics 3, 131 (1961).

[46] Es muß beachtet werden, daß der tiefstegelegene Weg über eine Potentialoberfläche, genannt Barriere oder Sattelpunkt, nicht unbedingt gleich der Energieschwelle oder niedrigsten Energie, bei der die Reaktion stattfinden kann, ist. Ein solcher Weg kann für die Bewegung eines normalen Reaktionsbildpunktes über eine mehrdimensionale Oberfläche kinematisch nicht gangbar sein. Die Reaktionswege weisen in der Nähe des Sattelpunktes meistens eine beträchtliche Krümmung auf [14], die ein Zentrifugalpotential verursacht. Der Reaktionsweg verläuft dann oberhalb des Sattelpunktes [58–60]. Die Ergebnisse von Karplus, Porter und Sharma [7a] zeigen eindrücklich, wie groß der Effekt eines gekrümmten Reaktionsweges sein kann: Danach beträgt die effektive Energiebarriere (Höhe der Barriere minus Nullpunktssnergie der reagierenden Moleküle) für die Wasserstoff-Austauschreaktion 2.93 kcal, während die Energieschwelle der Reaktion, wie sie aus der klassisch berechneten Bahn des Reaktionsbildpunktes folgt, bei 5.69 kcal und, je nach Rotationszustand des Reaktanden, darüber liegt. Die Arrhenius-Aktivierungsenergie beträgt 7.435 kcal, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment [40].

Stoßwellen [47, 48], Blitzlichtphotolyse [49, 50] oder Temperatursprüngen [51–53] gemessen werden, auch der Effekt der Linienvverbreiterung wird genutzt [54]. Bei diesen Verfahren kann das Verhältnis kT/E<sub>0</sub> so groß sein, daß die Aktivierungsenergie kein zuverlässiges Maß für die Schwellenenergie mehr ist. Atomreaktionen [55–57] wie



sind einfache Beispiele hierfür. Theoretische Berechnungen der Potentialoberflächen, die die Höhe der jeweiligen Energiebarriere liefern, sind für eine Reihe einfacher Reaktionen [39] durchgeführt worden. Beim Vergleich von  $E_{\text{exp}}$  mit der berechneten Barriere ebenso wie beim Anpassen einer empirischen Oberfläche an die Aktivierungsenergie eines kinetischen Experiments, muß jedoch vorsichtig verfahren werden. Noch häufig wird in der Literatur [61, 39] die Aktivierungsenergie fälschlich der Höhe der Energiebarriere oder der Schwellenenergie gleichgesetzt.

*Diese Arbeit wurde von der U.S. Atomic Energy Commission unterstützt. Wir danken R. LeRoy und C. Blakley für die Erlaubnis, noch unveröffentlichte Berechnungen einzubeziehen, sowie Dr. D. R. Davis für Korrekturhinweise.*

Eingegangen am 10. Mai 1968 [A 705]  
Übersetzt von Dr. K. W. Böddeker, Karlsruhe

- [47] H. O. Pritchard, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 14, 46 (1960).  
[48] A. G. Gaydon u. I. R. Hurle: The Shock Tube in High Temperature Chemical Physics. Reinhold, New York 1963.  
[49] R. G. W. Norrish u. B. A. Thrush, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 10, 149 (1956).  
[50] R. G. W. Norrish, Proc. chem. Soc. (London) 1958, 247.  
[51] M. Eigen, Discuss. Faraday Soc. 24, 25 (1957).  
[52] L. De Maeyer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 65 (1960).  
[53] M. Eigen u. K. Kustin, ISCU Rev. 5, 97 (1963).  
[54] H. S. Gutowsky u. C. H. Holm, J. chem. Physics 25, 1228 (1956).  
[55] B. A. Thrush, Progr. Reaction Kinetics 3, 63 (1965).  
[56] G. C. Fettis u. H. H. Knox, Progr. Reaction Kinetics 2, 1 (1964).  
[57] F. Kaufmann, Progr. Reaction Kinetics 1, 1 (1961).  
[58] H. M. Hulbert u. J. O. Hirschfelder, J. chem. Physics 11, 276 (1943).  
[59] L. Hofacker, Z. Naturforsch. 18a, 607 (1963).  
[60] R. A. Marcus, J. chem. Physics 41, 2614, 2624 (1964); 43, 1598 (1965); 45, 2138 (1966).  
[61] C. D. Ritchie u. H. F. King, J. Amer. chem. Soc. 90, 825, 833, 838 (1968).