

Näherungsmethode zur Berechnung der Aktivierungsenergie von monomolekularen homogenen Gasreaktionen

Von

M. Parlapanski

Aus der Abteilung für Physikalische Chemie
des Chemisch-technologischen Instituts,
Sofia-Darwenitza (Bulgarien)

(Eingegangen am 12. Juli 1967)

Ein Modell für die Aktivierung von Gasmolekülen durch Absorption von Photonen wird vorgeschlagen. Auf Grund dieses Modells werden Formeln abgeleitet zur Berechnung der angenäherten Frequenz des Photons, welche notwendig ist, damit ein Molekül die Potentialbarriere für eine bestimmte Reaktionsart überschreiten könnte. Aus der in dieser Weise ermittelten Frequenz kann man annähernd den Wert der Aktivierungsenergie der Reaktion berechnen.

A model for the activation of gas molecules by photon absorption has been proposed. On the basis of this model, formulas have been deduced for calculating the approximate frequency of the photon, which is necessary, so that a molecule could overcome the potential barrier for a given type of reaction. From the frequency, thus calculated, one can find the approximate value of the energy of activation for the reaction.

Wie bekannt, müssen die Moleküle der an einer bestimmten chemischen Reaktion teilnehmenden Substanzen — um reagieren zu können — eine Energie besitzen, welche größer ist als eine untere Grenze E_a , genannt Aktivierungsenergie.

Es wird angenommen, daß die Erhöhung der Energie der reagierenden Moleküle über diese untere Grenze, d. h. ihre Aktivierung, bei homogenen Gasreaktionen den besonders günstigen Zusammenstößen zu verdanken ist, deren Anzahl vom *Boltzmannschen* Gesetz der Verteilung bestimmt wird und mit Erhöhung der Temperatur wächst. Die Aktivierung der Moleküle kann auch von einer Reihe anderer Ursachen hervorgerufen

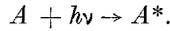
werden, wie z. B. Zusammenstoßen mit Elektronen, α -Teilchen, Neutronen, oder von stillen elektrischen Entladungen u. a. m.

Wir nehmen an, daß die Aktivierung weder von besonders günstigen Zusammenstoßen, noch von den oben erwähnten anderen Urhebern, sondern von der Absorption von Quanten (vorzugsweise infra-rot) seitens der reagierenden Moleküle veranlaßt wird.

Ein Infra-rot-Quant ist der Träger jener Energie des Moleküls, welche notwendig ist, damit die energetische Barriere einer gegebenen Reaktion überschritten wird. Wir nehmen also an, daß die Aktivierung der Moleküle bei einer monomolekularen Gasreaktion statt nach dem klassischen Schema:



nach folgendem Schema stattfindet:



In diesem Falle ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion eine Funktion der Energiedichte ρ_ν , wobei ν die Frequenz eines Photons mit der Energie $E = h\nu$ bezeichnet, die genügend ist, um die Energie des einzelnen reagierenden Moleküls bis zum Wert der Aktivierungsenergie einer gegebenen Reaktionsart zu erhöhen:

$$K = f(\rho_\nu).$$

Fällt ein Strahlungsenergiebündel, mit der Frequenz ν und Volumendichte ρ_ν (Energienmenge pro cm^3) senkrecht auf die Flächeneinheit einer Gasschicht, welche in einem cm^3 n Moleküle enthält, die fähig sind, Energie mit einer Frequenz von ν aufzunehmen, so ist die Anzahl der Zusammenstöße zwischen Photonen und Molekülen pro Sekunde für eine Absorptionsschicht mit Dicke dx folgende¹:

$$dn' = n_\nu c \Pi r^2 n dx.$$

Hier bezeichnen c die Lichtgeschwindigkeit, r den Molekülradius und n_ν die Anzahl der Photonen pro cm^3 .

Ist nun f die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül nach dem Zusammenstoß das Photon absorbieren wird, d. h. aktiviert wird, und χ die Wahrscheinlichkeit, daß dieses aktivierte Molekül — nachdem es das Maximum der Potentialbarriere erreicht hat — diese überschreiten wird, d. h. reagieren und sich in ein anderes Molekül verwandeln wird, so ist in diesem Fall die Anzahl der reagierten Moleküle pro Sekunde, in einer Gasschicht mit Dicke dx , durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$dn = f\chi n_\nu c \Pi r^2 n dx.$$

¹ E. A. Moelwyn-Hughes, „Physical Chemistry“, London 1961 (S. 984, 1052).

Die Geschwindigkeit einer Reaktion definiert man als Anzahl der reagierenden Moleküle pro Zeiteinheit in der Volumeneinheit. Also bezeichnet folgender Ausdruck:

$$\frac{dn}{dx} = f \chi n_{\nu} c \Pi r^2 n$$

die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wenn man die Anzahl der Photonen n_{ν} in einem cm^3 ermittelt:

$$n_{\nu} = \frac{\rho_{\nu}}{h \nu}$$

und diese statt ρ_{ν} einsetzt — nach dem *Planckschen* Gesetz gilt für $h \nu \gg k T$ (2)

$$\rho_{\nu} = \frac{8 \Pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (\text{I})$$

(h Plancksche Konstante, ν Frequenz, k Boltzmannsche Konstante, c Lichtgeschwindigkeit, T Temperatur)

— dann erhält man:

$$\frac{dn}{dx} = 8 \Pi^2 f \chi \frac{\nu^2 r^2}{c^2} n e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (\text{II})$$

Mit der Annahme, daß alle Moleküle der Absorptions-Gasschicht fähig sind, Photonen mit einer Frequenz ν aufzunehmen, ist dann die Anzahl der Moleküle n durch folgenden Ausdruck bestimmt:

$$n = \alpha \frac{N_A}{v_A}$$

Hier ist N_A die *Avogadrosche* Zahl, v_A = das Volumen von 1 Mol Gas bei entsprechendem Druck und entsprechender Temperatur, α = die Anzahl der mMole pro cm^3 .

Wenn $\alpha = 1$ ist, erhält das Verhältnis $\frac{dn}{dx}$ die Bedeutung einer Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, während (II) in folgender Form geschrieben wird:

$$K = 8 \Pi^2 f \chi \frac{\nu^2 r^2}{c^2} \frac{N_A}{v_A} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

Nun multipliziert man den Dividenten und den Divisor der Exponentialfunktion mit N_A und ersetzt $k N_A$ durch die Gaskonstante R . Dann erhält man:

² Каншев, Р., Христов, Ст., „Физикохимия-обща част“, Sofia 1951, 136.

$$K = 8 \Pi^2 f \kappa \frac{\nu^2 \tau^2 N_A}{c^2 v_A} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{III})$$

Wenn nun K in der Form der Theorie des Übergangszustandes³:

$$K = \kappa \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{IV})$$

(κ Transmissionskoeffizient, k Boltzmannsche Konstante, T Temperatur, E Aktivierungsenergie, R Gaskonstante, ΔS Entropie der Aktivierung.)

in (III) ersetzt wird, erhalten wir:

$$\kappa \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}} = 8 \Pi^2 f \kappa \frac{\nu^2 \tau^2 N_A}{c^2 v_A} \quad (\text{V})$$

Für monomolekulare Gasreaktionen erster Ordnung ist die Wahrscheinlichkeit κ gleich dem Transmissionskoeffizient κ aus der Theorie des Übergangszustandes, der dem Anteil der aktiven Komplexe (in unserem Falle aktive Moleküle) Rechnung trägt, welche dann in Reaktionsprodukte übergehen.

Aus (V) kann man die Frequenz der Strahlungsenergie berechnen, welche das reagierende Molekül benötigt, damit der Wert der Aktivierungsenergie für eine gegebene Reaktion erreicht werden könnte:

$$\nu = \sqrt{\frac{k c^2 T e^{\frac{\Delta S}{R}} v_A}{8 \Pi^2 N_A h f \tau^2}}$$

oder nach Vereinigung der konstanten Größen in eine allgemeine Konstante:

$$\nu = \frac{m}{r} \sqrt{\frac{T e^{\frac{\Delta S}{R}} v_A}{f}} \quad (\text{VI})$$

Hier ist:

$$m = \frac{c}{2 \Pi} \sqrt{\frac{k}{2 N_A h}}$$

Wenn wir annehmen, daß alle Zusammenstöße zwischen Molekülen und Photonen zur Aktivierung der Moleküle führen, d. h. die Wahrscheinlichkeit $f = 1$, erhält (VI) die Form:

$$\nu = \frac{m}{r} \sqrt{\frac{\Delta S}{T e^{\frac{\Delta S}{R}} v_A}} \quad (\text{VI}')$$

³ Бродски, А. И., „Физикохимия“ ч. I и II, Sofia 1951 (780, 801).

Nach dem *Einsteinschen* Frequenzgesetz folgt bei jedem Elementarakt die Aufnahme eines einzelnen Photons. Dementsprechend ist die Energie der absorbierten Quanten pro 1 Mol Gas:

$$E = N_A h \nu \quad (\text{VII})$$

Offenbar stellt Ausdruck (VII) ein Äquivalent der Energie dar, welche für das Überschreiten der Potentialbarriere einer gegebenen Reaktion notwendig ist, bezogen auf 1 Mol Gas, d. h. die Aktivierungsenergie der Reaktion.

Wenn man K in (III) durch den Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante aus der *Arrheniusschen* Theorie¹ ersetzt, erhält man eine analoge Formel für die Frequenz, nämlich:

$$\nu = \frac{F}{r} \sqrt{\frac{A v_A}{2 f \alpha}} \quad (\text{VIII})$$

worin A den Vorexponentialfaktor bezeichnet, r den Molekülradius, f die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photon vom Molekül aufgenommen wird, α die Wahrscheinlichkeit, daß das aktivierte Molekül reagieren wird, und ($N_A = \text{Avogadros Zahl}$),

$$F = \frac{c}{2 \Pi \sqrt{N_A}}$$

Mit der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeiten f und α nahezu Eins sind, erhält man:

$$\nu = \frac{F}{r} \sqrt{\frac{A v_A}{2}} \quad (\text{VIII}')$$

Bei genügender Annäherung an die grundsätzlichen Annahmen der in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagenen Methode, nämlich: $h \nu \gg k T$; alle Moleküle sind fähig, Energie mit der Frequenz ν zu absorbieren; die Wahrscheinlichkeiten f und α sind nahezu Eins, kann man die Werte der Aktivierungsenergie für homogene, monomolekulare Gasreaktionen mit Hilfe von Formeln (VI') bzw. (VIII') abschätzen.

In manchen Fällen liegen die für die Aktivierungsenergie berechneten Werte sehr nahe den experimentell ermittelten. Zum Beispiel erhält man mittels der Gl (VIII') für die Reaktion:



mit $A = 4,95 \times 10^{13}$, $T = 300^\circ \text{K}$ und $r = 2 \times 10^{-8} \text{cm}$, folgende Werte für die Frequenz und die Aktivierungsenergie:

$$\nu = 2,42 \cdot 10^{14}$$

$$E = 23\,000 \text{ cal/g} \cdot \text{Mol}$$

bei einem experimentellen Wert für die Aktivierungsenergie von $E = 24\,710 \text{ cal/g} \cdot \text{Mol}$.