

Kinetik

Literatur

1. Keith J. Laidler, „Chemical Kinetics“,
Harper&Row, New York, 1987
2. Gerd Wedler, „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“,
Verlag Chemie, Weinheim, 1982
3. Peter W. Atkins, „Physikalische Chemie“,
Verlag Chemie, Weinheim, 1990
4. Michael J. Pilling, Paul W. Seakins, „Reaction Kinetics“,
Oxford Science Publications, 1995

Kinetik

0. Einführung

Kinesis = Bewegung

→ Messung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

z.B.



CH_4 : wichtiges Treibhausgas

Geschwindigkeit von (1) → Lebensdauer CH_4 in Atmosphäre
→ Einfluß auf globale Erwärmung

→ Mechanismus komplexer chemischer Reaktionen

z.B.



Knallgasreaktion

Mechanismus von (2) → Bedingungen für Explosion

z.B.

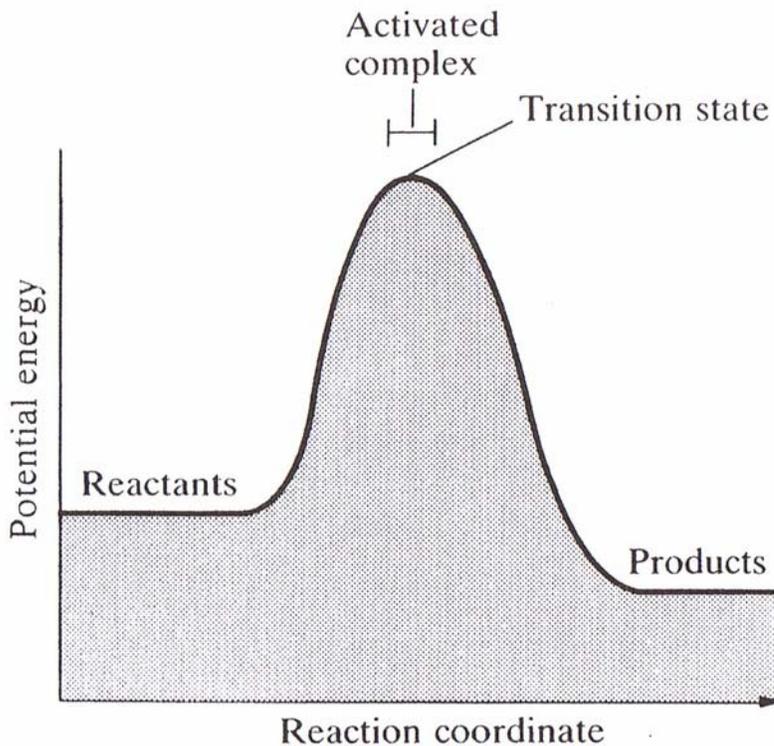


Polymerisation von Ethylen

Mechanismus von (3) → Einfluß auf Eigenschaften Polymer

Allgemeine Fragen:

- Warum verlaufen manche Reaktionen schnell, andere langsam?
- Warum hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ab?
- Wie kann eine bestimmte Reaktion beschleunigt werden?



- Wie kann der Übergangszustand einer Reaktion untersucht werden?
- Welchen Einfluß hat die Struktur des Übergangszustands auf die Reaktionsgeschwindigkeit?

Kinetik

0. Einführung

1. Elementare Reaktionskinetik

1.1 Grundlegende Begriffe

- a) Reaktionsgeschwindigkeit, Definitionen
- b) Elementare und zusammengesetzte Reaktionen, Molekularität

1.2 Aufstellen und Integration der Geschwindigkeitsgesetze

- a) Reaktion 1. Ordnung
- b) Reaktion 2. Ordnung
- c) Reaktion 3. Ordnung
- d) Reaktion 0. Ordnung
- e) Bestimmung der Reaktionsordnung
- f) Reaktionen in der Nähe des Gleichgewichts, MWG

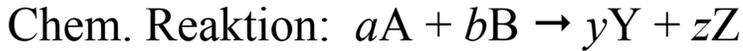
1.3 Elementare Reaktionen mit schnellem vorgelagertem GG

- a) Stoß-induzierte Gasphasenreaktion nach Lindemann
- b) Unimolekulare Oberflächenreaktionen
- c) Enzym-katalysierte Reaktion nach Michaelis-Menten
- d) Diffusionskontrollierte Reaktionen

1. Elementare Reaktionskinetik

1.1 Grundlegende Begriffe

a) Reaktionsgeschwindigkeit, Definitionen



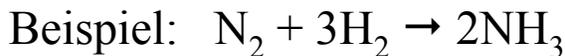
A,B: Reaktanden

Y,Z: Produkte

a,b,c,d : Stöchiometrische Koeffizienten (Zahlen)

Stöchiometrische Koeff. Produkte: pos.

Stöchiometrische Koeff. Reaktanden: neg.

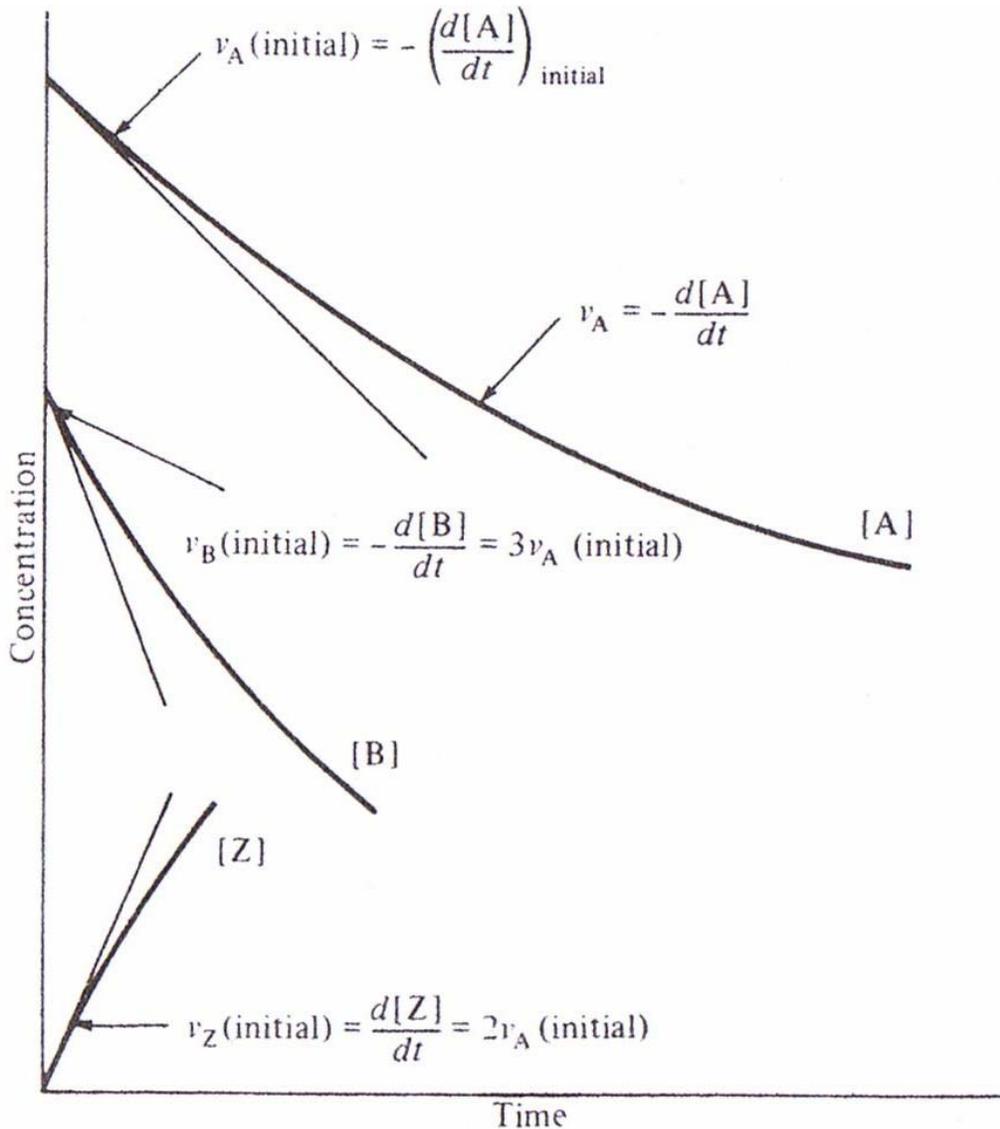


$$a=-1 \quad b=-3 \quad z=2$$

Stoffmenge zu Beginn der Reaktion: n_A^0, n_B^0, n_Z^0

Stoffmenge zu späterem Zeitpunkt : n_A, n_B, n_Z

$$\frac{n_A - n_A^0}{-1} = \frac{n_B - n_B^0}{-3} = \frac{n_Z - n_Z^0}{2}$$



Zerfallsgeschwindigkeit von A: $v_A \equiv - \frac{d[A]}{dt}$

Bildungsgeschwindigkeit von Z: $v_Z \equiv \frac{d[Z]}{dt}$

$$v_A = 1/3 v_B = 1/2 v_Z$$

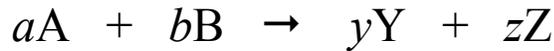
Umsatzvariable ξ (Reaktionslaufzahl):

$$\xi \equiv \frac{n - n^0}{\nu}$$

n^0 : Stoffmenge zu Beginn der Reaktion

n : Stoffmenge zu späterem Zeitpunkt

ν : Stöchiometrischer Koeffizient



$$\xi = \frac{n_A - n_A^0}{-a} = \frac{n_B - n_B^0}{-b} = \frac{n_Y - n_Y^0}{y} = \frac{n_Z - n_Z^0}{z}$$

→ *Beispiel: Verwendung der Umsatzvariablen*

Reaktionsgeschwindigkeit: $v \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \equiv \frac{\dot{\xi}}{V}$

i-ter Reaktionsteilnehmer $\dot{\xi} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$

$$v = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt}$$

Annahme: $V = \text{konst.}$

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt}$$

Reaktanden

Produkte

Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante:

Empirischer Befund: $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$ (*)

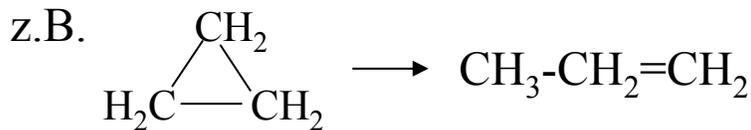
k : Geschwindigkeitskonstante

$n = \alpha + \beta$: Gesamtordnung der Reaktion

α, β : Teilreaktions-Ordnung in Bezug auf A, B

Reaktion 0. Ordnung: $v = k$ $\alpha = n = 0$

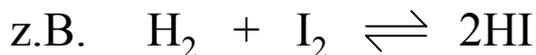
Reaktion 1. Ordnung: $v = k [A]$ $\alpha = n = 1$



Reaktion 2. Ordnung: $v = k [A]^2$ $\alpha = 2$

$v = k [A][B]$ $\alpha = \beta = 1$

$n = 2$



$v_1 = k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2]$ $\alpha = \beta = 1$

$n = 2$

$v_{-1} = k_{-1} [\text{HI}]^2$ $\alpha = 2$

$n = 2$

nicht-ganzzahlige Reaktionsordnung:



$$v = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1.5} \quad \alpha = 1.5$$

Reaktion ohne Ordnung:

→ können nicht mittels (*) beschrieben werden

z.B. Enzym-katalysierte Reaktionen

$$v = \frac{V[A]}{K_m + [A]}$$

V, K_m : Kinetische Parameter (Konstanten)

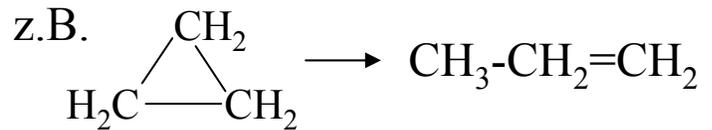
→ *Abschnitt 1.3c)*

b) Elementare und zusammengesetzte Reaktionen

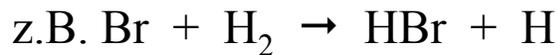
Elementarreaktion: Reaktion erfolgt in einem einzigen Schritt, exp. keine Reaktionsintermediate detektierbar

Molekularität: Anzahl der an der Elementarreaktion beteiligten Reaktanden

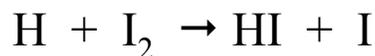
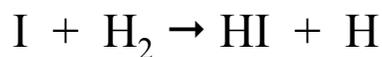
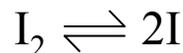
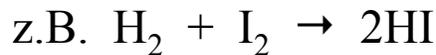
1 → unimolekular



2 → bimolekular



Zusammengesetzte Reaktion: Reaktion besteht aus mehr als einer Elementarreaktion



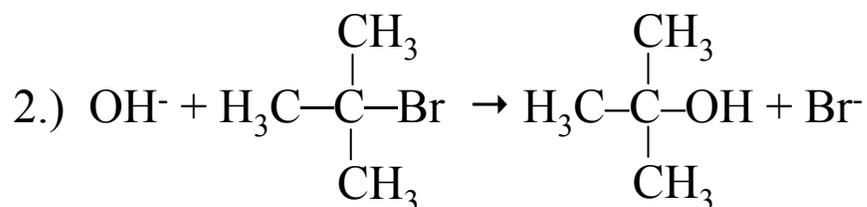
(oberhalb von 600K von Bedeutung)

Aus Reaktionsgleichung ist kein Mechanismus ableitbar!

Beispiel:

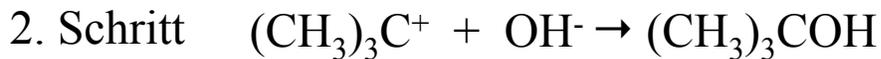
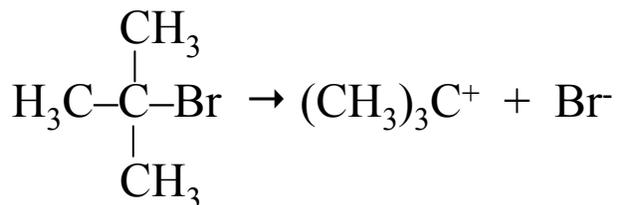


→ Elementarreaktion

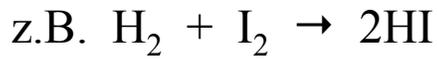


→ zusammengesetzte Reaktion:

1. Schritt



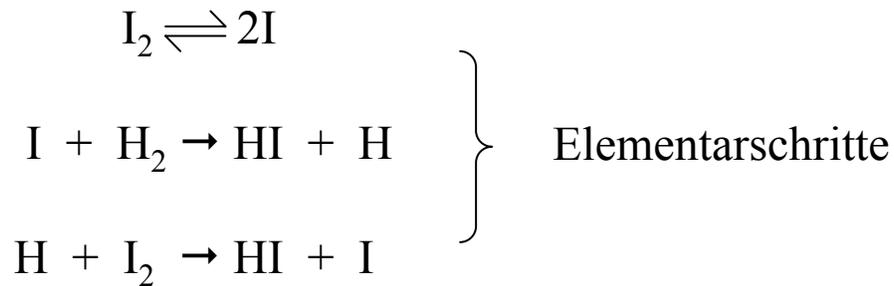
Aus Geschwindigkeitsgesetz ist kein Mechanismus ableitbar!



exp: Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung

$$v = k [\text{H}_2][\text{I}_2]$$

aber: Reaktion läuft u.a. nach folgendem Mechanismus ab



1.2 Aufstellen und Integration des Geschwindigkeitsgesetzes

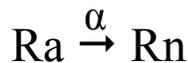
a) Reaktion 1. Ordnung

Reaktionstyp: $A \rightarrow \dots + Y + Z$ (Zerfall einer Substanz)

Beispiele: Zerfall von N_2O_5



Radioaktiver Zerfall



Geschwindigkeitsgesetz in diff. Form:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

k_1 : Geschwindigkeitskonstante für Reaktion 1. Ordnung

$[A]$: Konzentration des Reaktanden zur Zeit t

$[A]_0$: Ausgangskonzentration zur Zeit $t=0$

Variablentrennung: $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$

Integration

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \int_0^t dt$$

$$\ln[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]} = -k_1 [t] \Big|_0^t$$

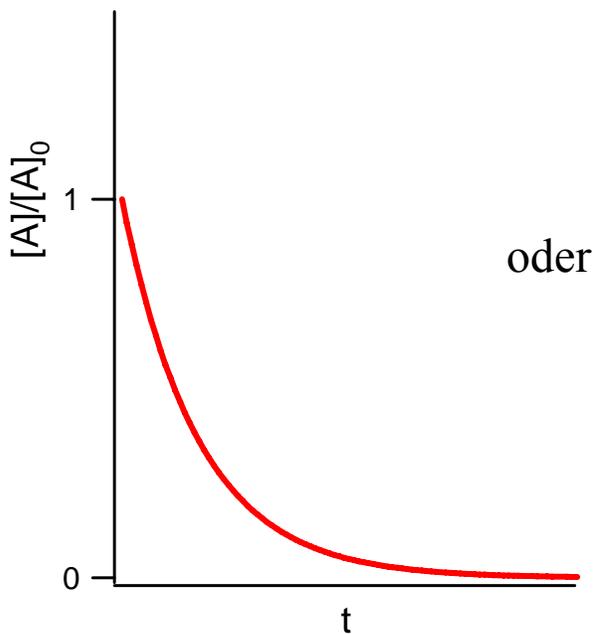
$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k_1 t$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t$$

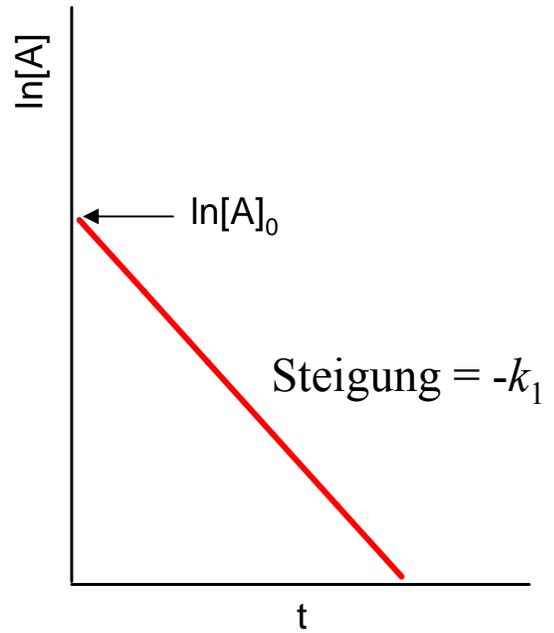
$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Geschwindigkeitsgesetz
in integrierter Form für
Reaktion 1. Ordnung

graphisch: $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$



oder



Konst. Halbwertszeit τ :

$$[A] = \frac{1}{2} [A]_0 = [A]_0 e^{-k_1 \tau}$$

Logarithmieren: $\ln \frac{1}{2} = \ln(e^{-k_1 \tau})$

$$-\ln 2 = -k_1 \tau$$

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1}$$

τ unabhängig von $[A]$

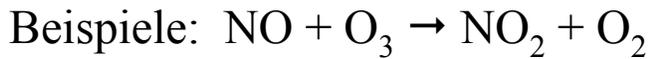
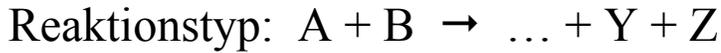
Beispiele: Radioaktiver Zerfall

$${}^3_1\text{H} \quad \tau = 12.3\text{a}$$

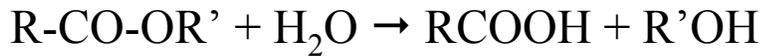
$${}^{14}_6\text{C} \quad \tau = 5730\text{a} \quad \rightarrow 1. \text{Übungsblatt, 1. Aufgabe}$$

$${}^{239}_{92}\text{U} \quad \tau = 24400\text{a}$$

b) Reaktion 2. Ordnung



Esterverseifung



2 Fälle: 1) $A = B$ gleiche Reaktanden

2) $A \neq B$ ungleiche Reaktanden

1. Fall: $A + A \rightarrow \text{Produkte}$

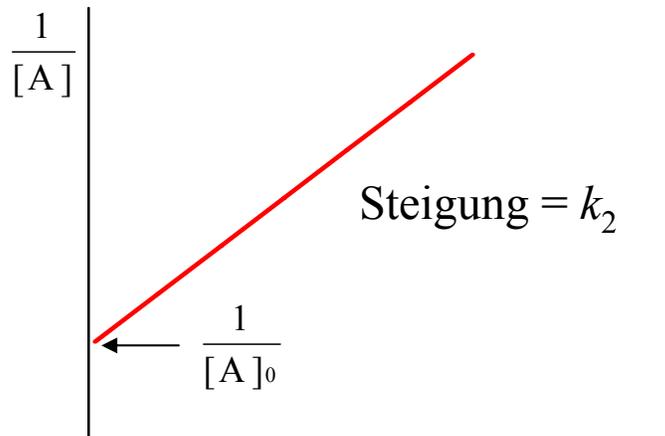
$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_2[\text{A}][\text{A}] = k_2[\text{A}]^2$$

$$\boxed{\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + k_2 t}$$

Geschwindigkeitsgesetz
in integrierter Form für
Reaktion 2. Ordnung (A+A)

graphisch:

$$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + k_2 t$$



2. Fall: $A + B \rightarrow \text{Produkte}$

wobei $A \neq B$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B]$$

Anfangskonz. $[A]_0, [B]_0$

Massenerhalt: A verbraucht = B verbraucht

$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$$

$$[B] = [A] + \underbrace{[B]_0 - [A]_0}$$

konst. Größen = c

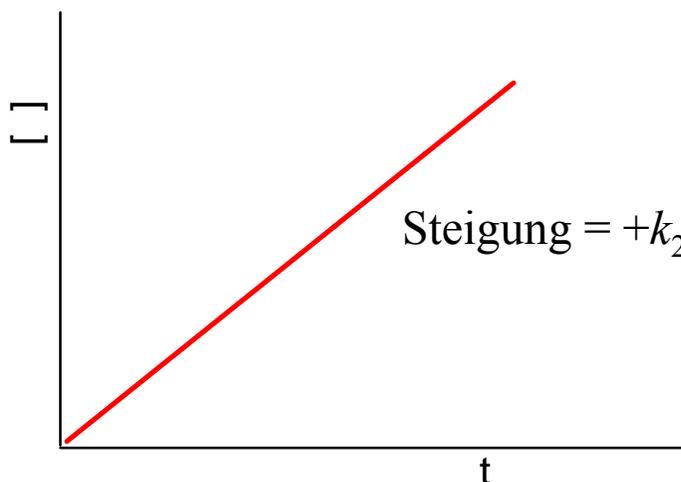
Für Geschwindigkeitsgesetz: $-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]([A] + c)$

→ Partialbruchzerlegung

$$\left[\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \right] = k_2 t$$

Geschwindigkeitsgesetz
in integrierter Form für
Reaktion 2. Ordnung (A+B)

graphisch:



b) Reaktion 2. Ordnung



pseudo-erster Ordnung:

Konzentration einer der beiden Reaktanden (z.B. B) bleibt konst.

$$[B] = [B]_0 = \text{konst.}$$

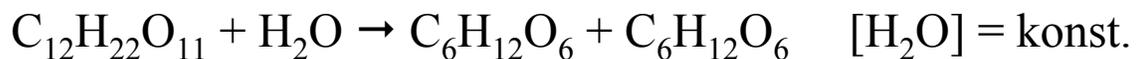
$$\rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 \underbrace{[B]_0}_{\text{konst.}} [A]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

→ formal Reaktion 1. Ordnung

Beispiel: Hydrolyse von Rohrzucker



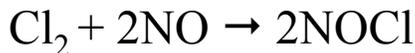
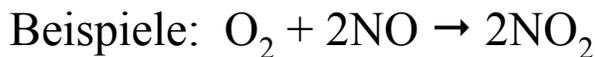
Saccharose Glucose Fructose

Messung: Opt. Aktivität, Polarimeter

→ 1. Übungsblatt, 2. Aufgabe

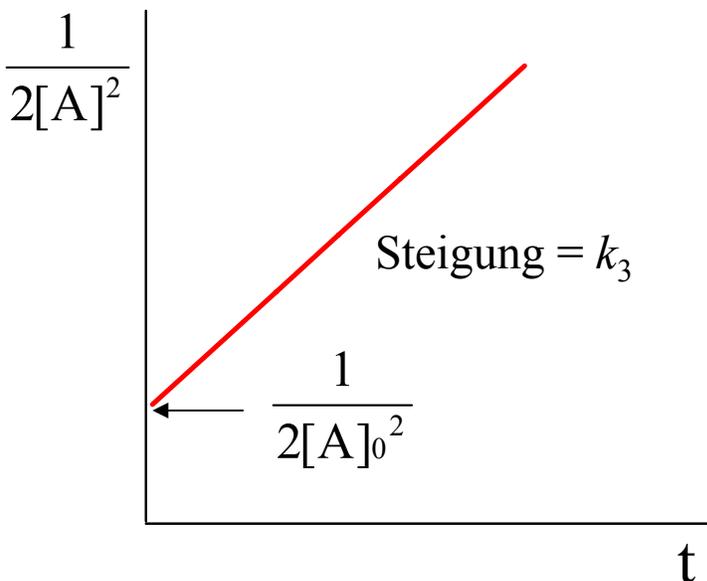
c) Reaktion 3. Ordnung

Reaktionstyp: z.B. $A + 2B \rightarrow \text{Produkte}$



Geschwindigkeitsgesetz $-\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^1[B]^2$

1. Fall: $A = B$ $-\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^3$



$$\frac{1}{2[A]^2} = \frac{1}{2[A]_0^2} + k_3t$$

Geschwindigkeitsgesetz
in integrierter Form für
Reaktion 3. Ordnung (3A)

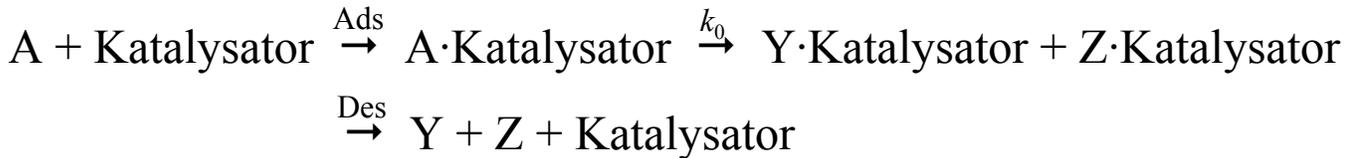
2. Fall: $A \neq B \rightarrow$ Komplizierte Formel

$$\frac{[A]_0 - [B]_0}{[A]_0[B]_0(2[A]_0 + [B]_0)} + \left(\frac{1}{2[A]_0 - [B]_0}\right)^2 \ln\left[\frac{[A]_0([B]_0 - 2[B])}{([A]_0 - [A])[B]_0}\right] = k_3t$$

d) Reaktion 0. Ordnung

heterogen katalytische Reaktion

z.B. Hochdruckgas mit Katalysator



Konzentration von $\text{A} \cdot \text{Katalysator}$ ist stets gleich \rightarrow konst.
(da hoher Druck im Gasraum)



sehr schnelle Adsorption und Desorption

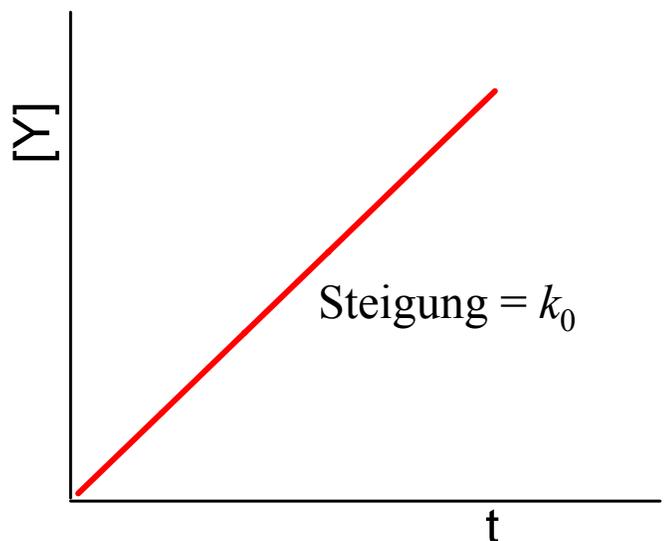
\rightarrow Zeitlicher Verlauf = Mittenreaktion (k_0)

Bildung von Y: $\frac{d[\text{Y}]}{dt} = k_0[\text{A}]^0 = k_0$

$$\int_0^Y d[\text{Y}] = k_0 t$$

$[\text{Y}] = k_0 t$

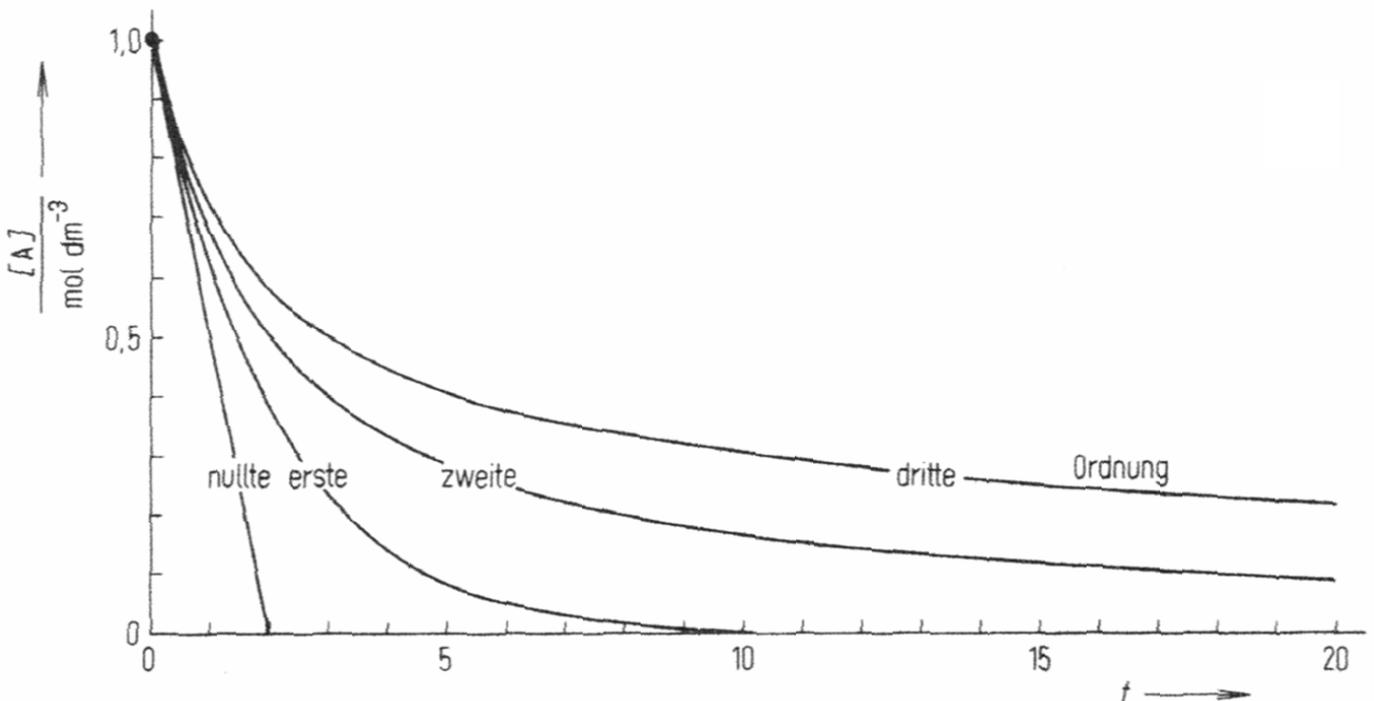
Geschwindigkeitsgesetz
in integrierter Form für
Reaktion 0. Ordnung



Wiederholung:

Geschwindigkeitsgesetze: A → Produkte

	differentiell	integriert
<u>0. Ordnung:</u>	$-\frac{d[A]}{dt} = k_0$	$[A] = [A]_0 - k_0 t$
<u>1. Ordnung:</u>	$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$	$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$
<u>2. Ordnung:</u>	$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_2 t$
<u>3. Ordnung:</u>	$-\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^3$	$\frac{1}{2[A]^2} = \frac{1}{2[A]_0^2} + k_3 t$



Geschwindigkeitskonstanten:

Abk. 1M = 1mol l⁻¹ = 1mol dm⁻³

0. Ordnung: $-\frac{d[A]}{dt} = k_0$ $[k_0] = \text{M s}^{-1}$

1. Ordnung: $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$ $[k_1] = \text{s}^{-1}$

2. Ordnung: $-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$ $[k_2] = \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$

3. Ordnung: $-\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^3$ $[k_3] = \text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$

e) Bestimmung der Reaktionsordnung

• Differential-Methode

(Messung der Steigungen von Konzentrations-Zeit-Kurven)

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc^n$$

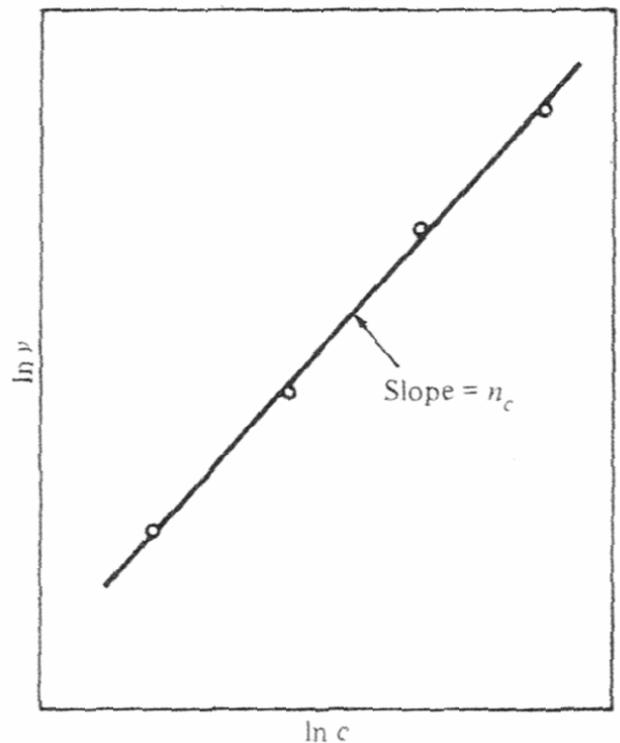
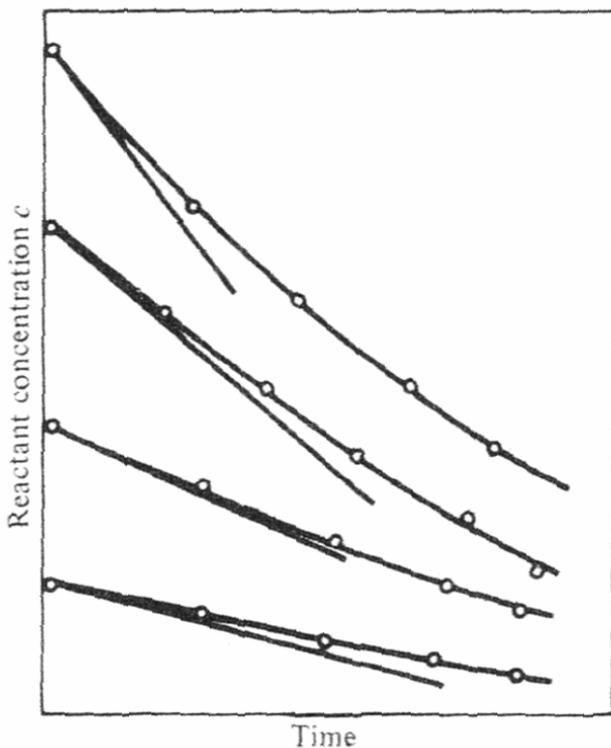
$$\ln v = \ln k + n \ln c$$

Auftragung: $\ln v$ vs. $\ln c \rightarrow$ Gerade (wenn Reaktion Ordnung hat)

1. Reaktionsordnung in Bezug auf die Konzentration (Methode der Anfangsgeschwindigkeiten)

$$\ln v_0 = \ln k + n_c \ln c_0$$

$\rightarrow c_0$ variieren

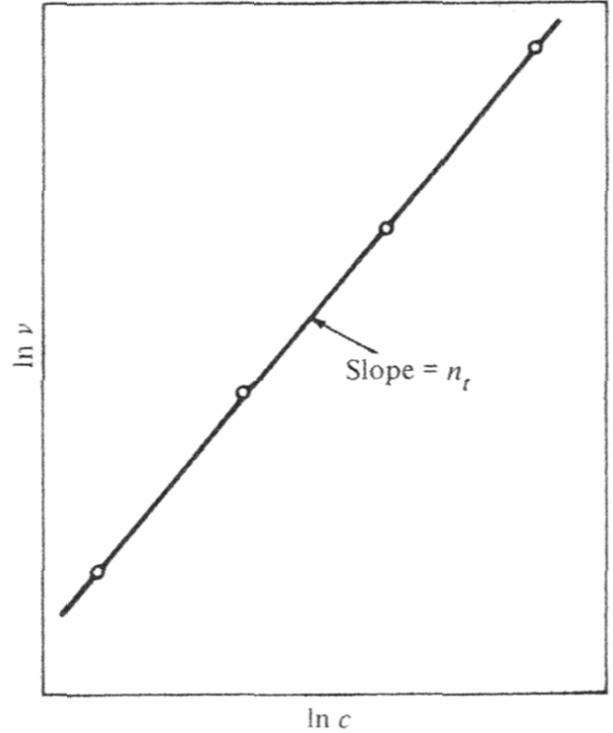
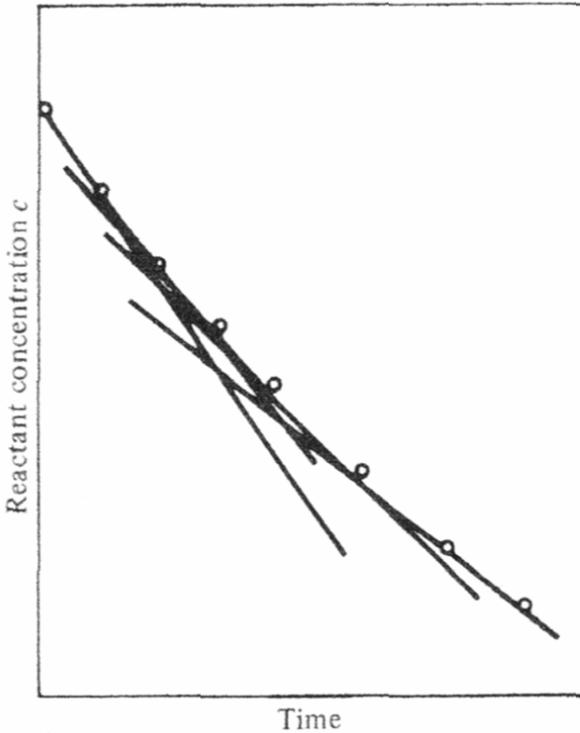


\rightarrow Reaktionsordnung ohne Beeinflussung durch Produktbildung

2. Reaktionsordnung in Bezug auf die Zeit

$$\ln v = \ln k + n_t \ln c$$

→ Messung zu verschiedenen Zeiten t



→ Reaktionsordnung n_t kann durch Produktbildung beeinflusst sein

Für den Fall, daß $n_t \neq n_c$

1. $n_t > n_c$: Reaktion wird inhibiert (verlangsamt)



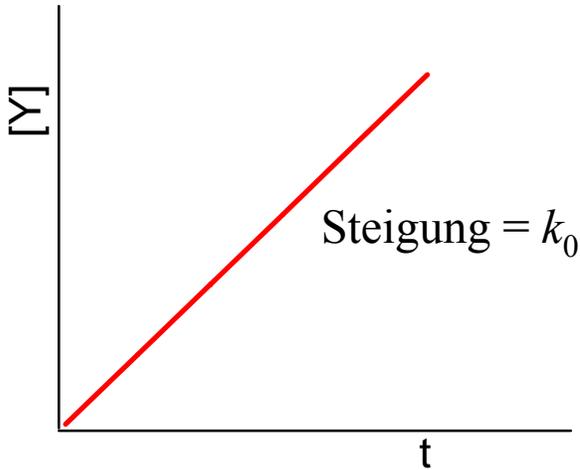
$$n_c = 1.5$$

$$n_t = 2$$

2. $n_t < n_c$: Reaktion wird autokatalysiert
(durch die Produktbildung beschleunigt)

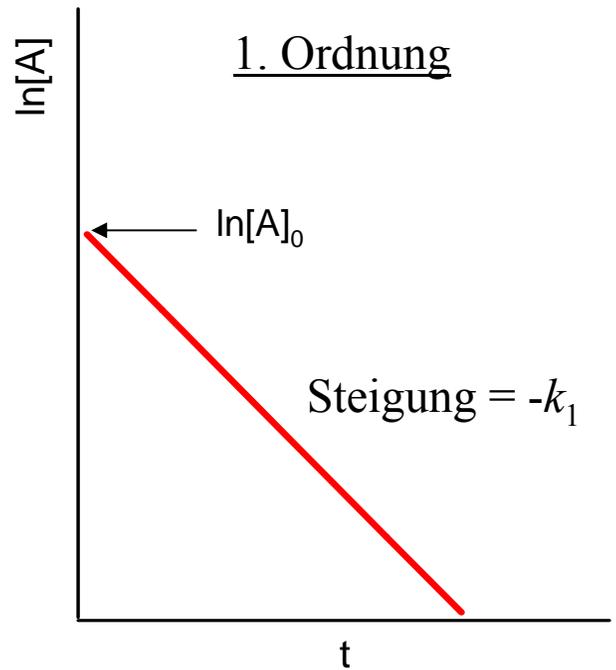
• graphisch (Integrationsmethode)

0. Ordnung



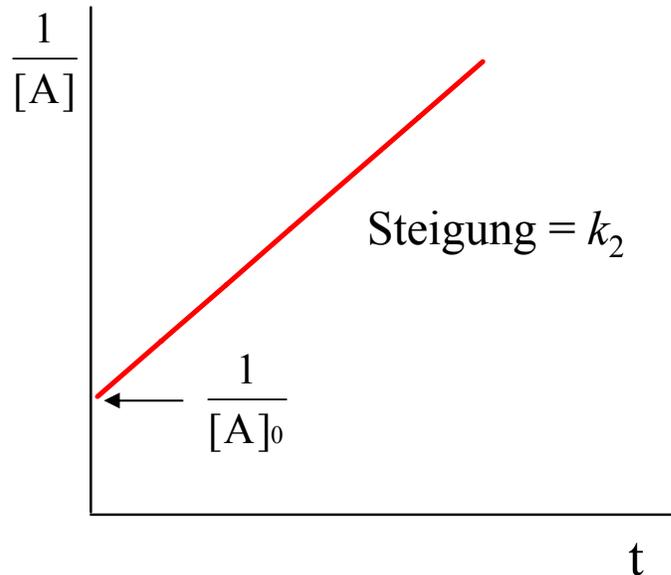
$$k_0 = \frac{1}{t} [Y]$$

1. Ordnung



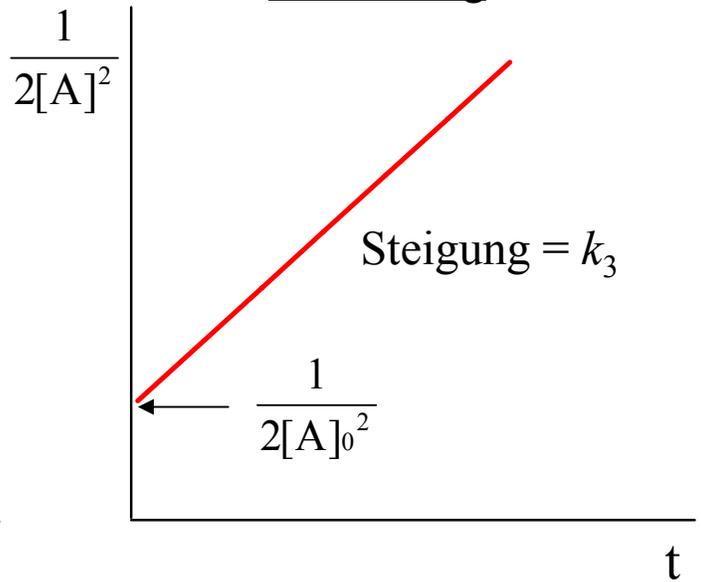
$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

2. Ordnung



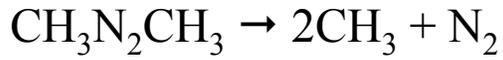
$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

3. Ordnung

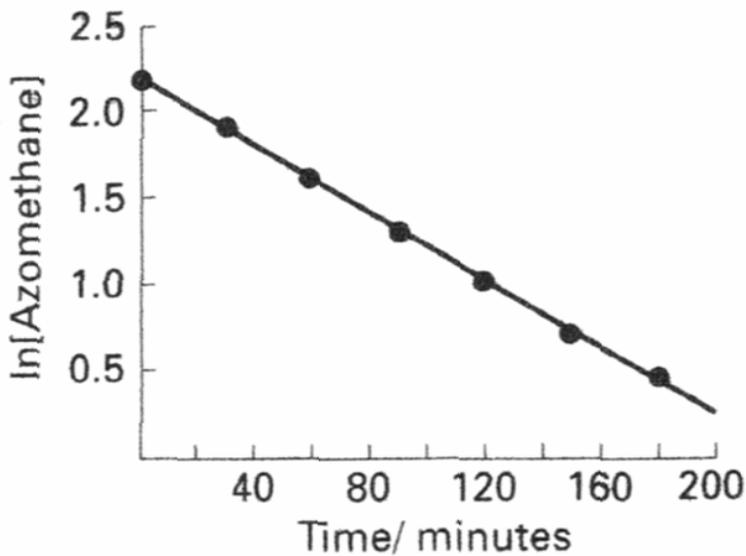
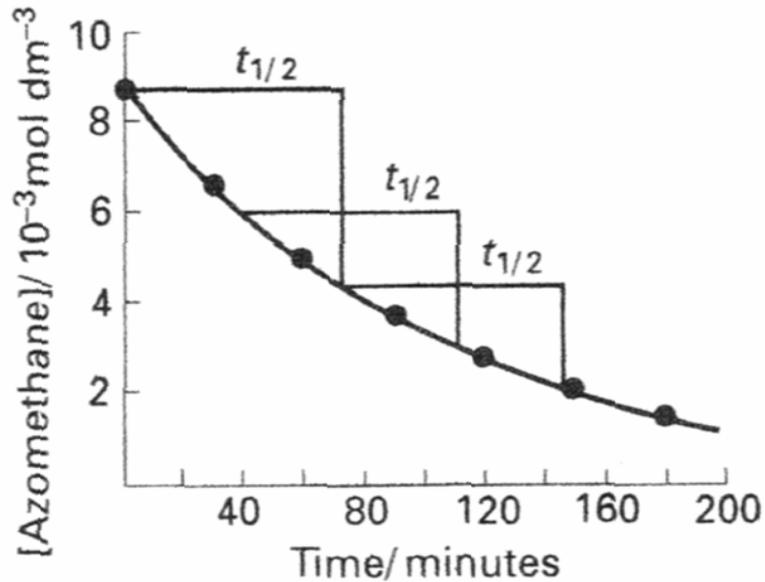


$$k_3 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} \right)$$

Beispiel: thermische Dissoziation von Azomethan



Reaktionsordnung?



→ Reaktion 1. Ordnung

• **Halbwertszeitmethode**

$$[A] = \frac{1}{2}[A]_0 \quad \text{für } t = \tau$$

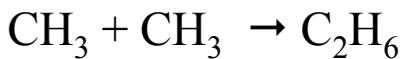
0. Ordnung: $\tau_0 = \frac{[A]_0}{2k_0} \rightarrow \log \tau_0 = \log[A]_0 - \log 2k_0$

1. Ordnung: $\tau_1 = \frac{\ln 2}{k_1} \rightarrow \text{unabhängig von } [A]_0$

2. Ordnung: $\tau_2 = \frac{1}{k_2} \frac{1}{[A]_0} \rightarrow \log \tau_2 = -\log[A]_0 - \log k_2$

3. Ordnung: $\tau_3 = \frac{3}{k_3} \frac{1}{2[A]_0^2} \rightarrow \log \tau_3 = -2\log[A]_0 - \log(2k_3/3)$

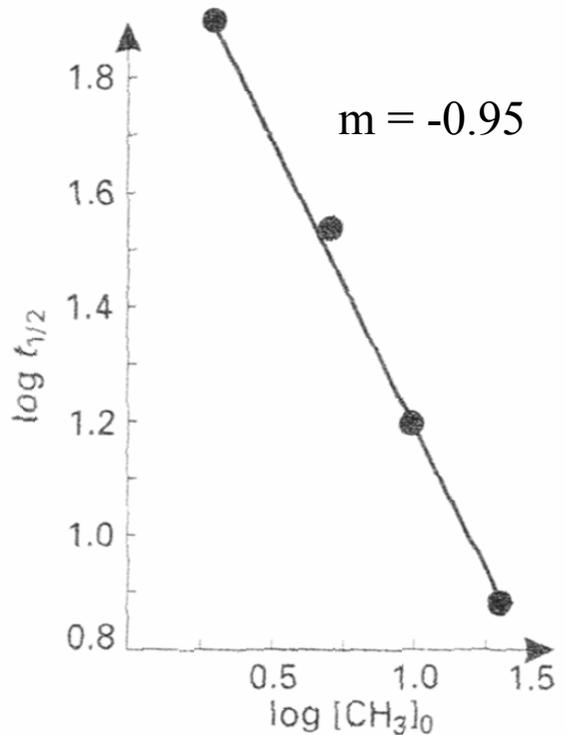
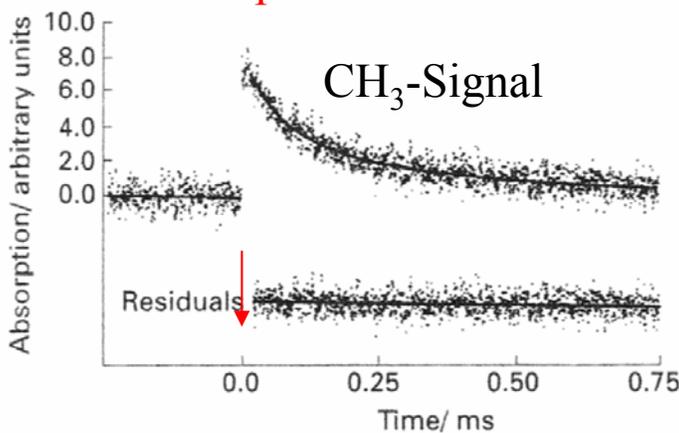
Beispiel: Rekombination von Methyl-Radikalen



Reaktionsordnung?

→ Reaktion 2. Ordnung

Laserpuls



• Isoliermethode (Ostwald)

$A + B + C + \dots \rightarrow \text{Produkte}$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_a[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots$$

Gesamtordnung: $n = \alpha + \beta + \gamma$

Isolierung eines Reaktanden \rightarrow alle anderen liegen im Überschuß vor

$$v = k_a[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots$$



Überschuß \rightarrow konstant

\rightarrow Miteinbeziehung in k_a

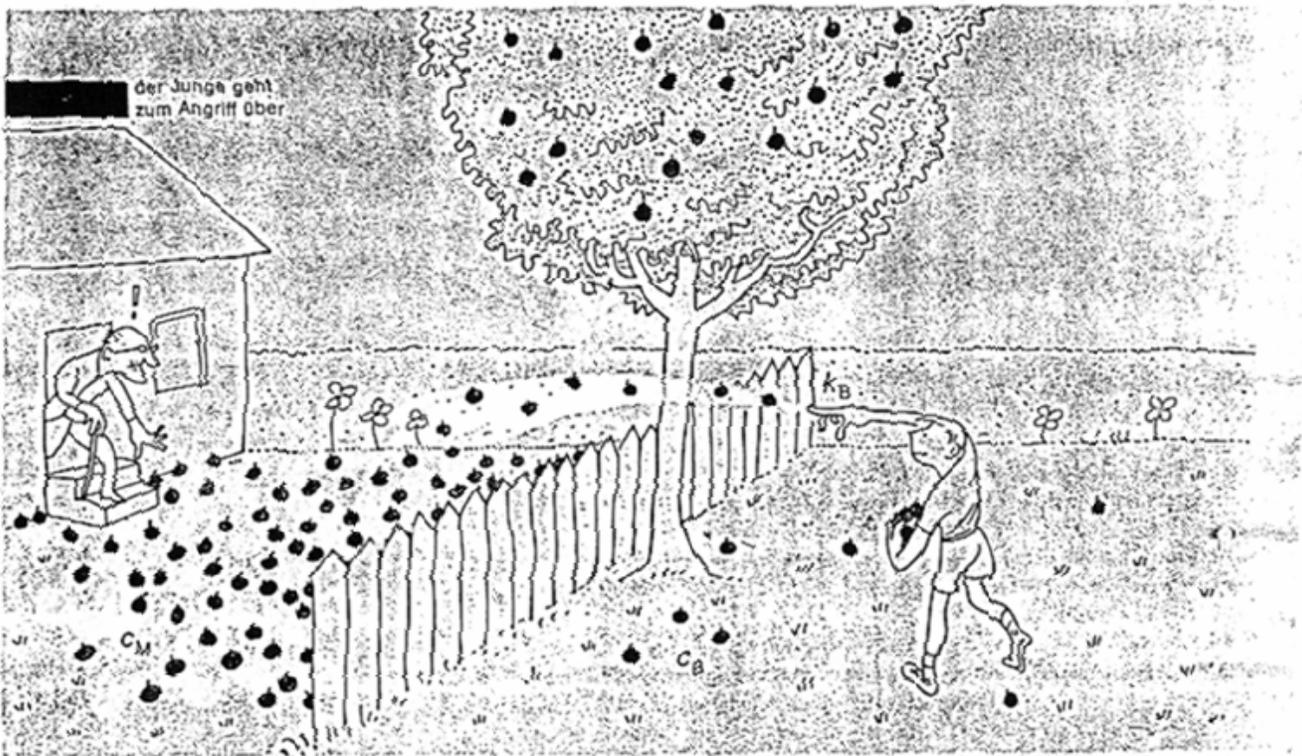
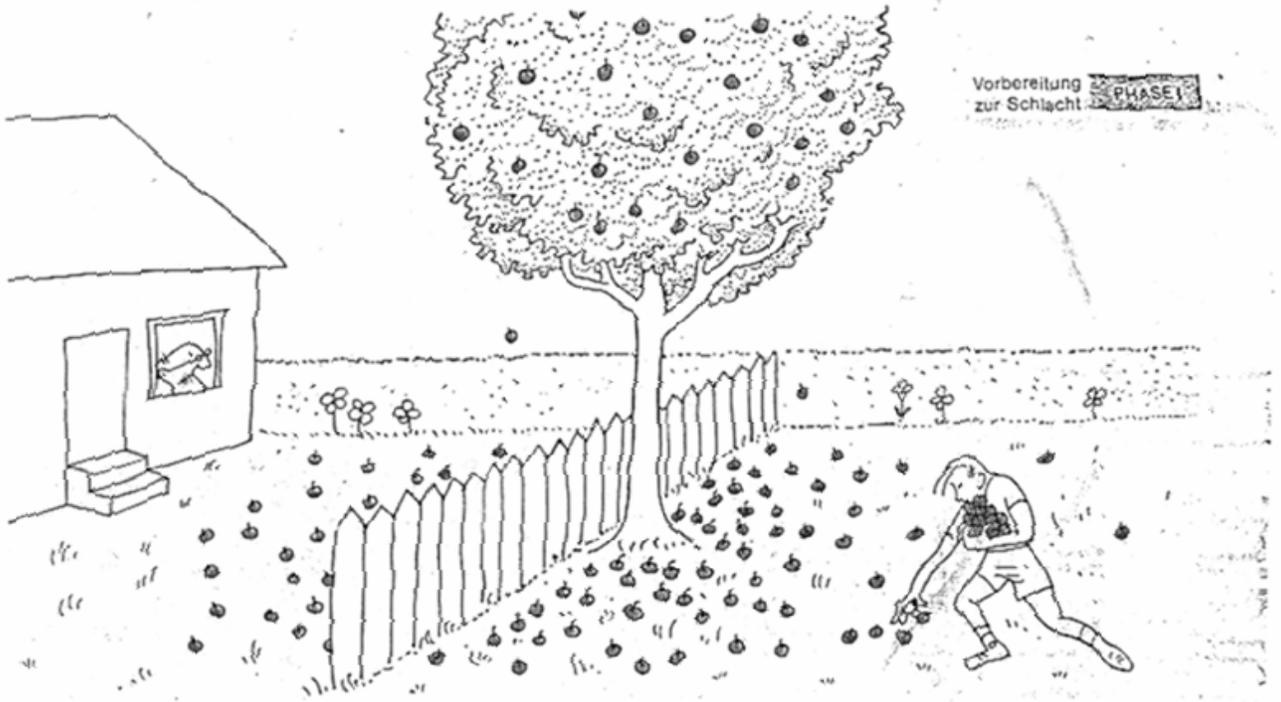
$$k_a' = k_a[B]^\beta [C]^\gamma \dots$$

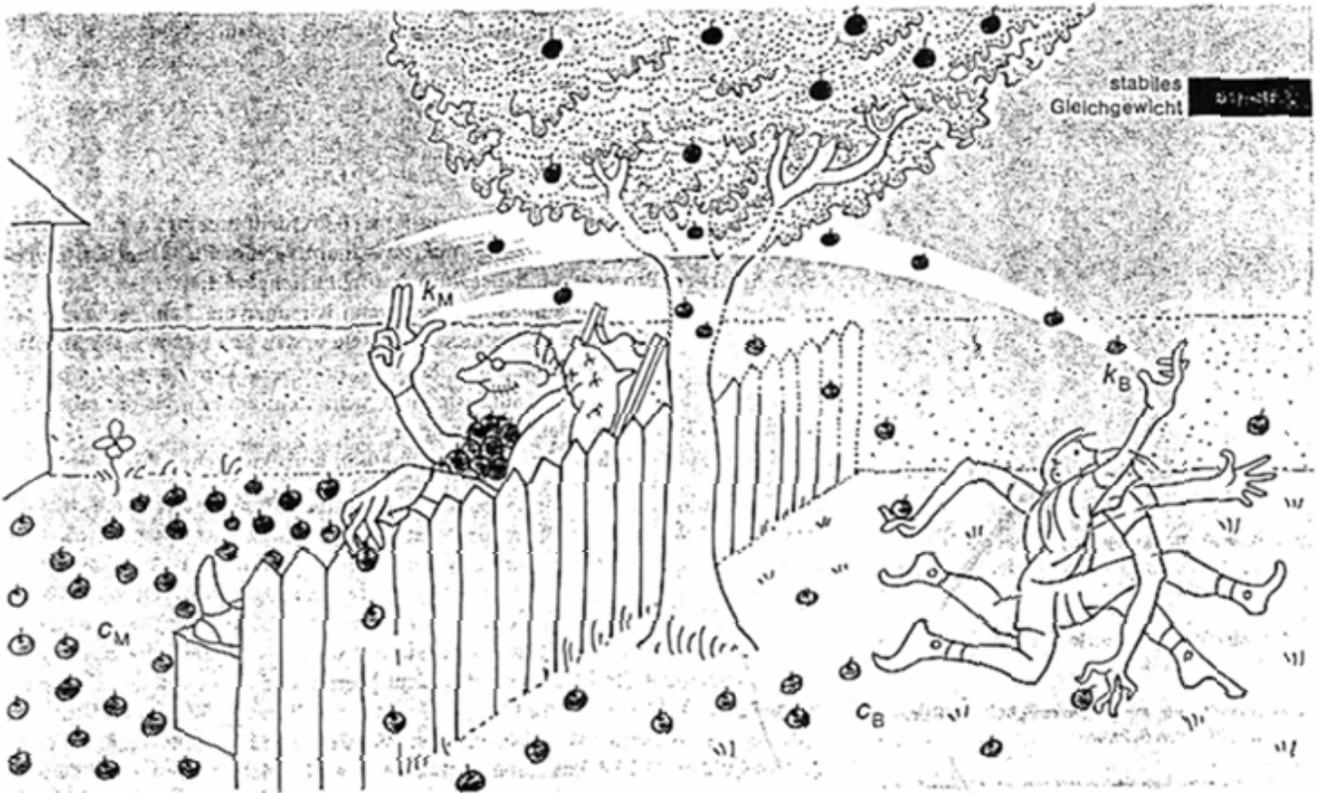
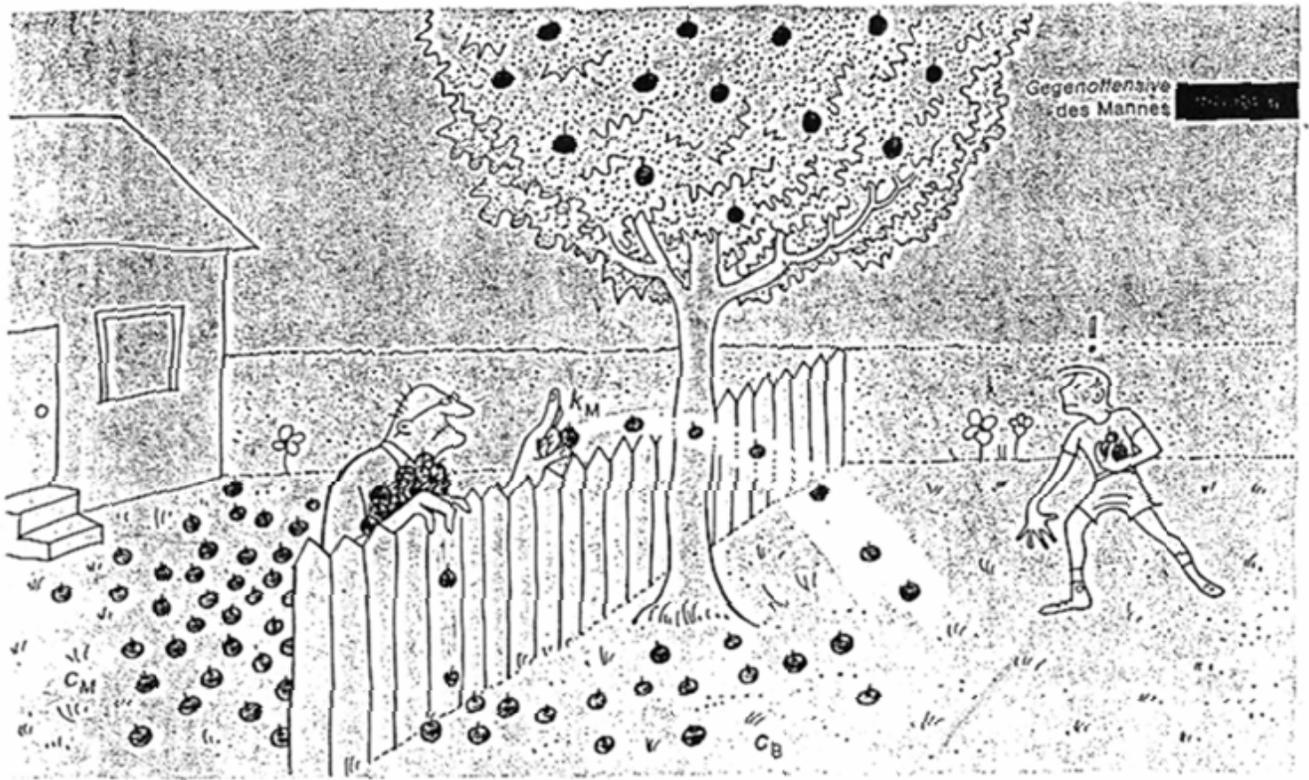
$v = k_a'[A]^\alpha$ Teil-Reaktionsordnung α wird bestimmt

\rightarrow für alle anderen analog $\rightarrow \alpha, \beta, \gamma, \dots$

\rightarrow Gesamtordnung: $n = \alpha + \beta + \gamma$

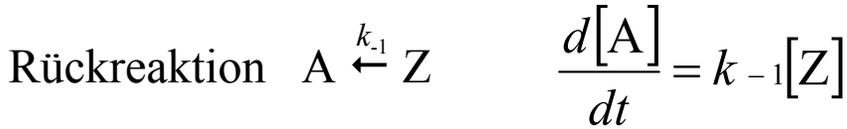
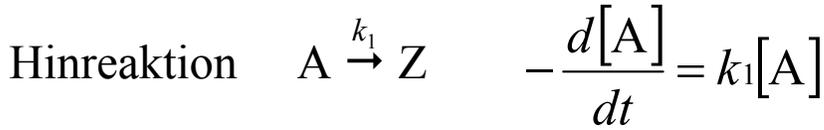
f) Reaktionen in der Nähe des Gleichgewichts





Reaktionen in der Nähe des Gleichgewichts

Reaktionen 1. Ordnung, d.h. Hin- u. Rückreaktion 1. Ordnung



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[Z]$$

Massenerhalt: $[A]_0 - [A] = [Z]$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0$$

Integration:

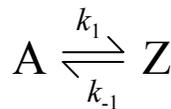
$t = 0: [A] = [A]_0$

$$[A] = [A]_0 \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}$$

Für große Zeiten: $t \rightarrow \infty$ $[A]_\infty = [A]_0 \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$

$$[Z]_\infty = [A]_0 - [A]_\infty = [A]_0 \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}}$$

Gleichgewicht ($t \rightarrow \infty$):



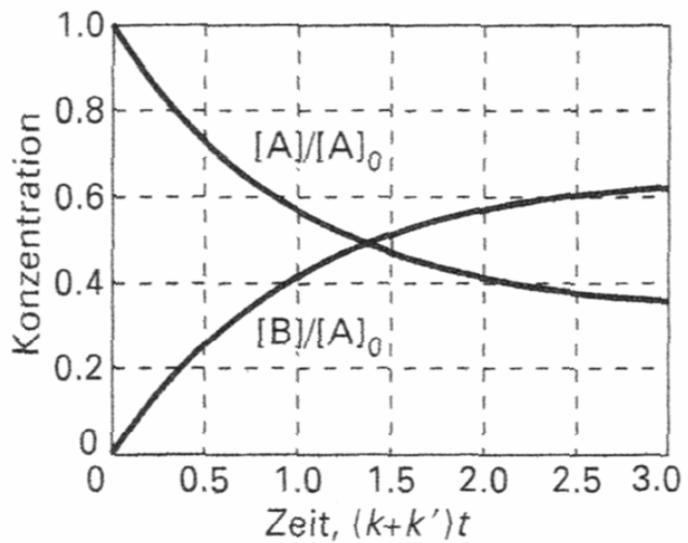
$$\frac{[Z]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c$$

Gleichgewichtskonstante

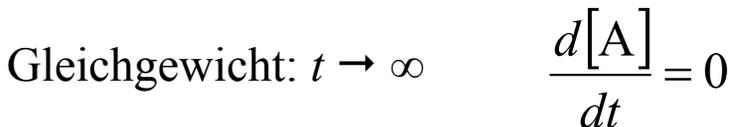
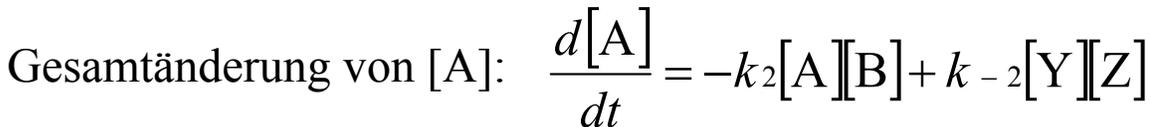
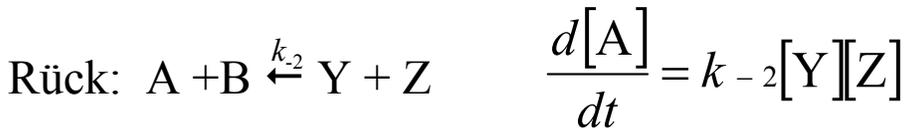


$$k_1 = 2k_{-1}$$

$$\rightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = 2 = \frac{[Z]_{\infty}}{[A]_{\infty}}$$



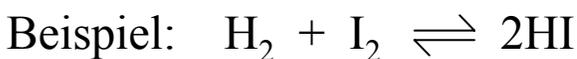
Reaktionen 2. Ordnung (für Hin- u. Rückreaktion)



Gleichgewichtskonstante
für Reaktion 2. Ordnung

$$K_c = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[Y]_{\infty}[Z]_{\infty}}{[A]_{\infty}[B]_{\infty}}$$

MWG



$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

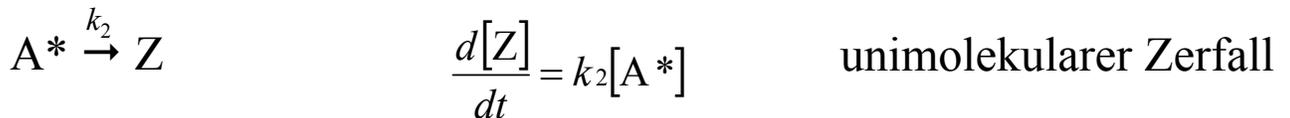
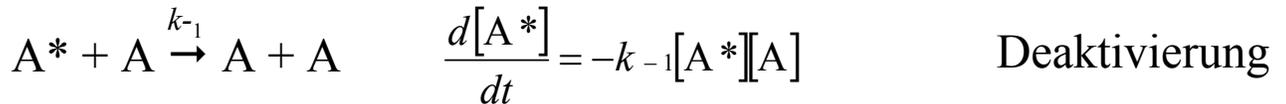
1.3 Elementare Reaktionen mit schnellem vorgelagertem

Gleichgewicht

a) Stoß-induzierte Gasphasenreaktion nach Lindemann



Reaktionsmechanismus?



im Detail:

Annahme: *Quasistationarität* von A^* :

für $[\text{A}^*]$ klein u. zeitl. konst.

$$\rightarrow \boxed{\frac{d[\text{A}^*]}{dt} \approx 0} \quad \text{Quasistationaritätsbedingung}$$

→ 2. Übungsblatt, 1. Aufgabe

$$\text{Veränderung von } [\text{A}^*]: \frac{d[\text{A}^*]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{A}] - k_{-1}[\text{A}^*][\text{A}] - k_2[\text{A}^*] = 0$$

$$[\text{A}^*] = \frac{k_1[\text{A}][\text{A}]}{k_2 + k_{-1}[\text{A}]} \quad \rightarrow 2 \text{ Grenzfälle}$$

- hoher Druck von A: $k_{-1}[A] \gg k_2$

$$\frac{d[Z]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] = k_{\infty} [A]$$

Unimolekularer Zerfall geschwindigkeitsbestimmend

- niedriger Druck von A: $k_{-1}[A] \ll k_2$

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_1 [A] [A]$$

Bimolekulare Bildung von A* ist geschwindigkeitsbestimmend

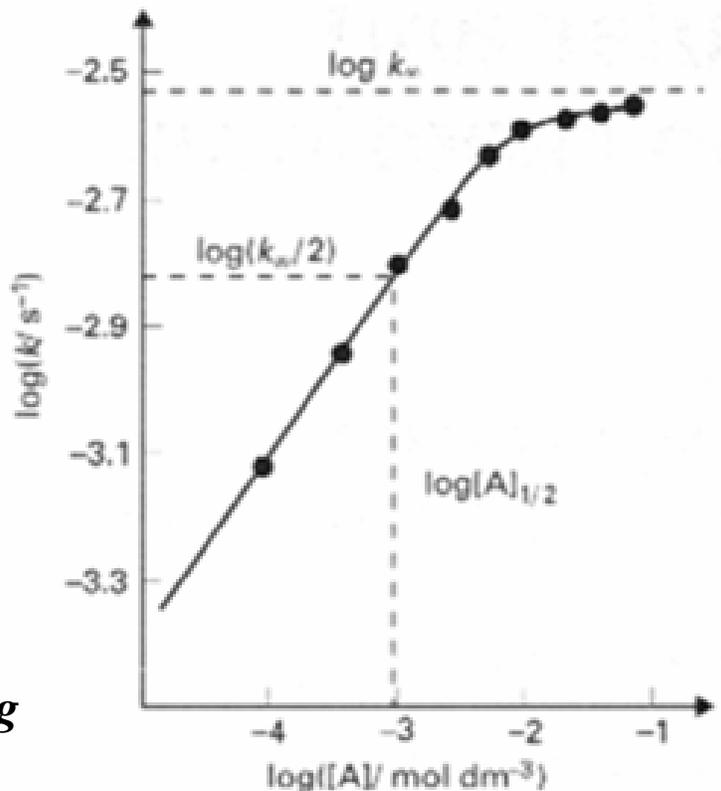
→ **Druckabhängigkeit der Reaktionsordnung**

Vergleich mit Experiment:

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_{\text{uni}} [A]$$

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_2 + k_{-1} [A]}$$

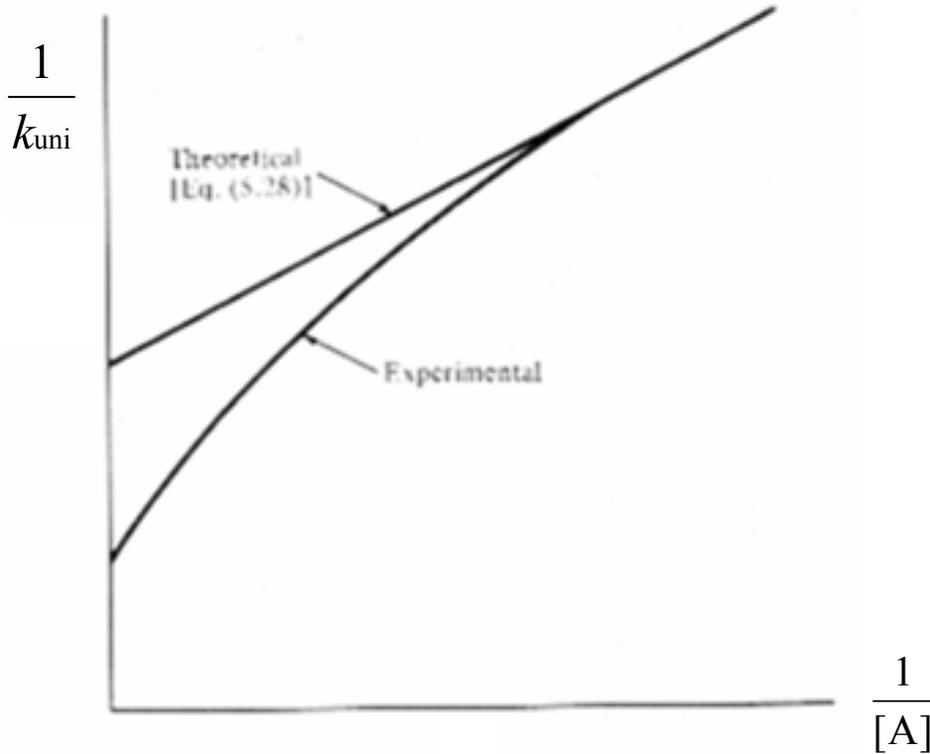
$$= k_{\infty} / \{1 + (k_2 / k_{-1} [A])\}$$



**Qualitative Übereinstimmung
zw. Experiment und Theorie**

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_1 k_2 [\text{A}]}{k_2 + k_{-1} [\text{A}]}$$

$$\frac{1}{k_{\text{uni}}} = \frac{1}{k_1 [\text{A}]} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} = \frac{1}{k_1 [\text{A}]} + \frac{1}{k_{\infty}}$$



Quantitativ: Abweichung zw. Exp. u. Theorie bei hohen Drücken!

Verfeinerung der Theorie: Rice Ramsberger Kassel (RRK):

→ Anregungsenergie muß so verteilt sein, daß Reaktion möglich:



A^* : *angeregtes* Molekül: besitzt ausreichend Energie → A^\ddagger

A^\ddagger : *aktiviertes* Molekül: Energie ist unverteilt → Reaktion

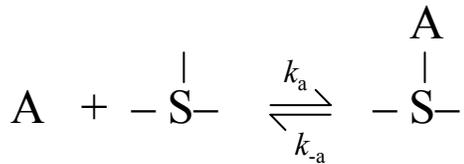
b) Unimolekulare Oberflächenreaktionen

1. Schritt: Adsorption: → Chemisorption

→ Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht

Langmuirsche Adsorptionsisotherme:

- identische Adsorptionsplätze
 - keine Wechselwirkungen zw. ads. Molekülen
- } $\Delta H_{\text{ads}} \neq f(\theta)$



θ : Bedeckungsgrad = $\frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze}}{\text{Anzahl der vorhandenen Adsorptionsplätze}}$

$1 - \theta$: freie Oberfläche

Adsorption von A: $v_a = k_a[\text{A}](1 - \theta)$

Desorption von A: $v_{-a} = k_{-a}\theta$

Gleichgewicht: $k_a[\text{A}](1 - \theta) = k_{-a}\theta$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_a}{k_{-a}}[\text{A}] \quad K = \frac{k_a}{k_{-a}}$$

$$\theta = \frac{K[\text{A}]}{1 + K[\text{A}]}$$

$$\theta = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad K = \frac{k_a}{k_{-a}}$$

- niedrige Konz. von A: $K[A] \ll 1$

$$\theta = K[A]$$

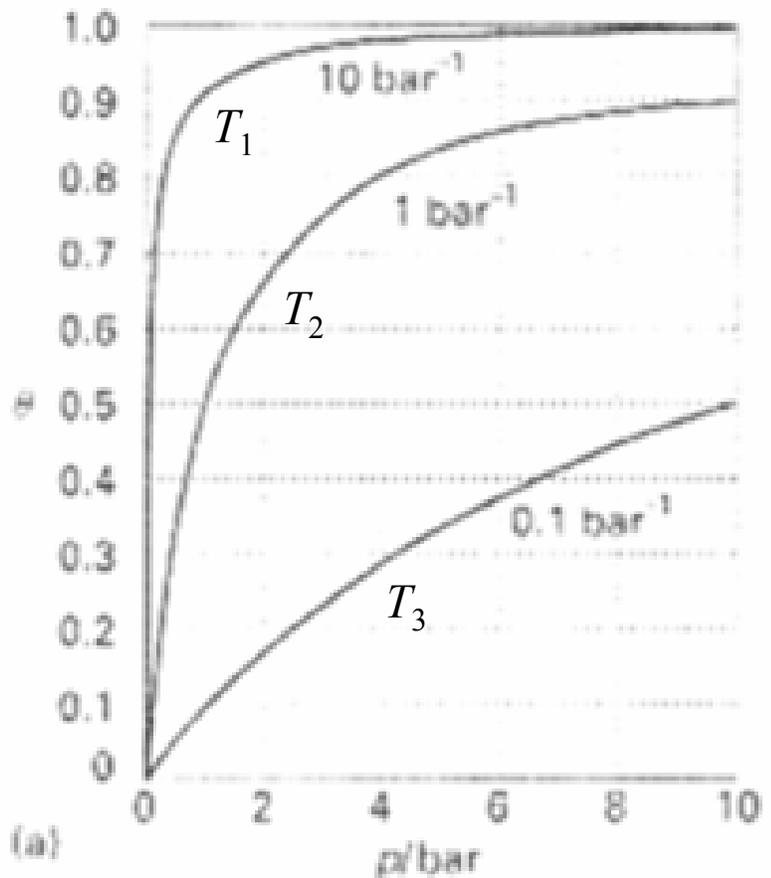
- hohe Konz. von A: $K[A] \gg 1$

$$\theta = 1 \quad (\text{Sättigung})$$

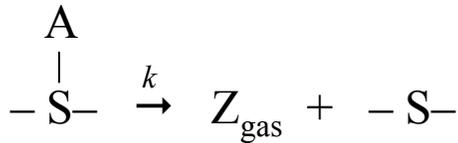
→ Auftragung von θ vs. $[A]$: Langmuirsche Adsorptionsisotherme

Temperaturabhängigkeit
der Adsorption:

$$T_1 < T_2 < T_3$$



2. Schritt: Reaktion \rightarrow unimolekularer Zerfall



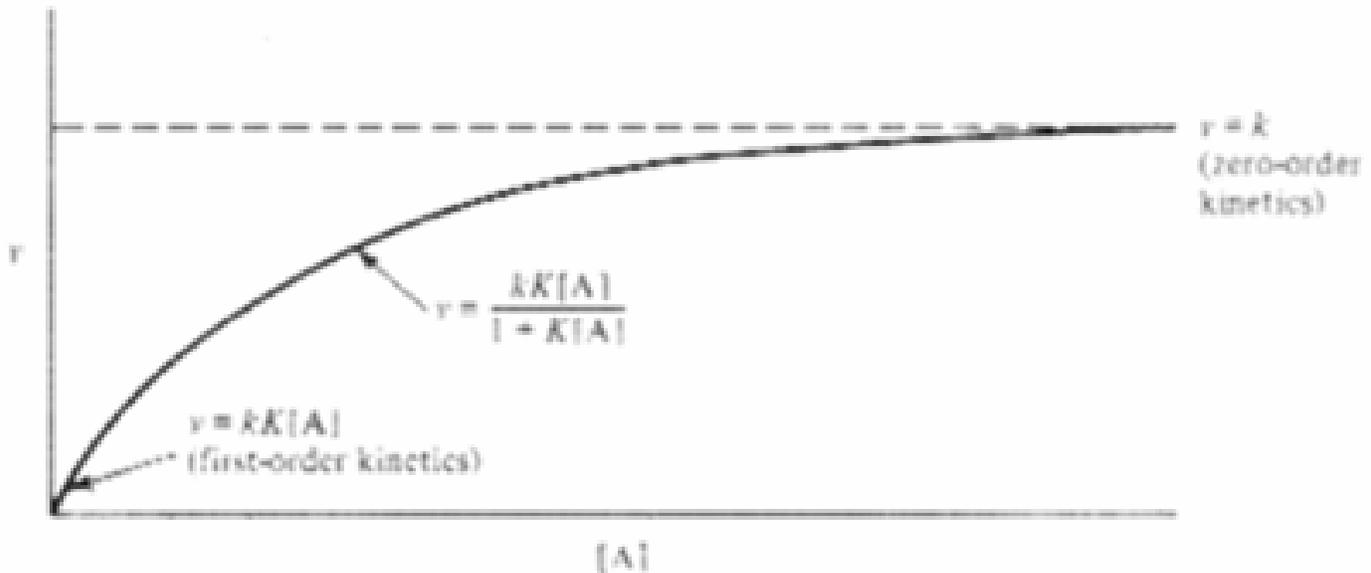
$$v = k\theta = k \frac{K[\text{A}]}{1 + K[\text{A}]}$$

- niedrige Konz. von A: $K[\text{A}] \ll 1$

$$v = kK[\text{A}] \quad \text{Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung}$$

- hohe Konz. von A: $K[\text{A}] \gg 1$

$$v = k \quad \text{Geschwindigkeitsgesetz 0. Ordnung}$$



Beispiel: Zersetzung von PH_3 auf W

Kinetik

2. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit

2.1 Arrheniusgleichung

2.2 Aktivierungsenergie

2.3 Stoßtheorie

2.4 Theorie des aktivierten Komplexes

2.5 Anwendungen der Theorie des aktivierten Komplexes

3. Kinetik zusammengesetzter Reaktionen

3.1 Parallelreaktionen

3.2 Folgereaktionen, Quasistationarität

3.3 Kettenreaktionen

3.4 Polymerisationen

3.5 Explosionen

3.6 Katalyse, Autokatalyse

4. Experimentelle Methoden der Reaktionskinetik

4.1 Langsame Reaktionen

4.2 Schnelle Reaktionen

2. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit,

Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit

2.1 Arrheniusgleichung

1889 Arrhenius

$$k_n = Ae^{-a/T}$$

Arrheniusgleichung
(empirisch)

A, a : Konstanten

A : Arrheniusfaktor

(Häufigkeitsfaktor, präexp. Faktor)

$$k_n = Ae^{-E_a/RT}$$

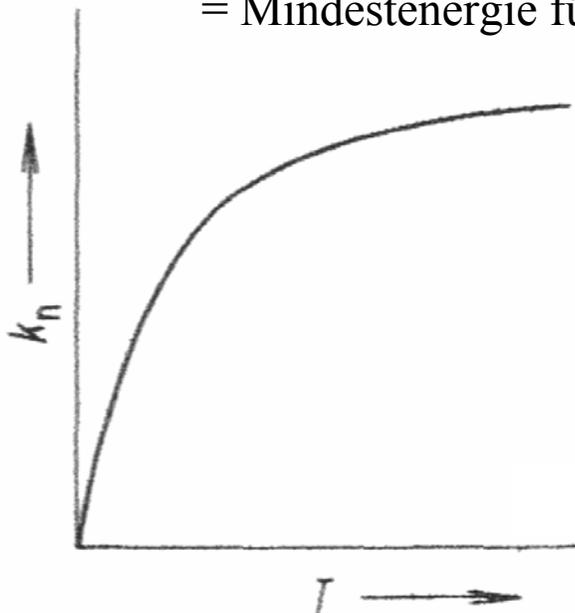
E_a : molare Aktivierungsenergie

Boltzmannfaktor

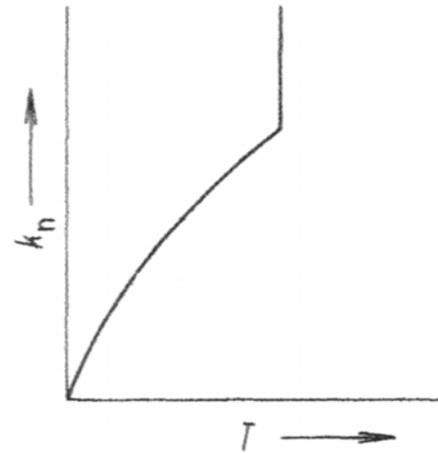
= Bruchteil an Molekülen mit Energie $> E_a$

Aktivierungsenergie

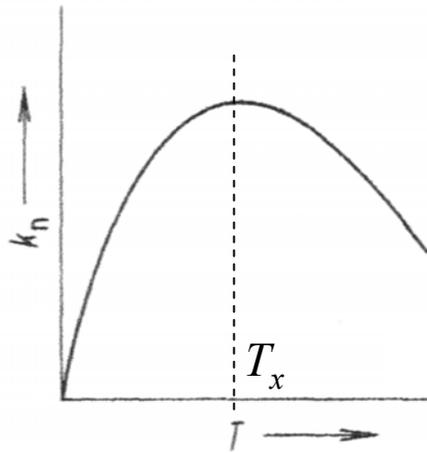
= Mindestenergie für Ablauf einer Reaktion



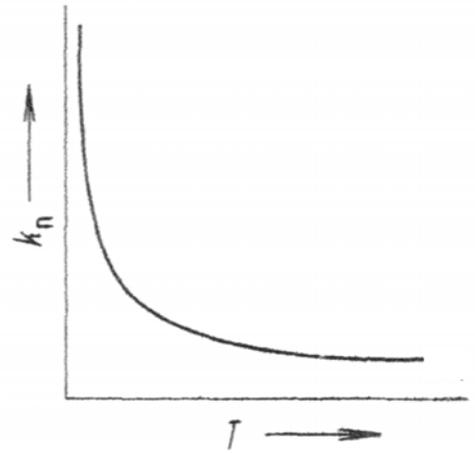
Ausnahmen:



Explosion



Enzymreaktion
ab T_x : Enzym
wird zerstört



bei Anwesenheit
eines vorgelagerten
Gleichgewichts

→ *Beispiel:*

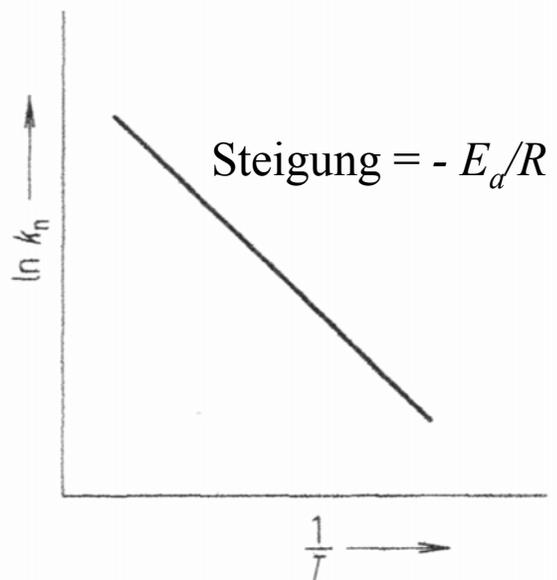


Bestimmung der Aktivierungsenergie:

exp.: Messung von $k = k(T)$

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

→ Auftragung: $\ln k$ vs. $1/T$

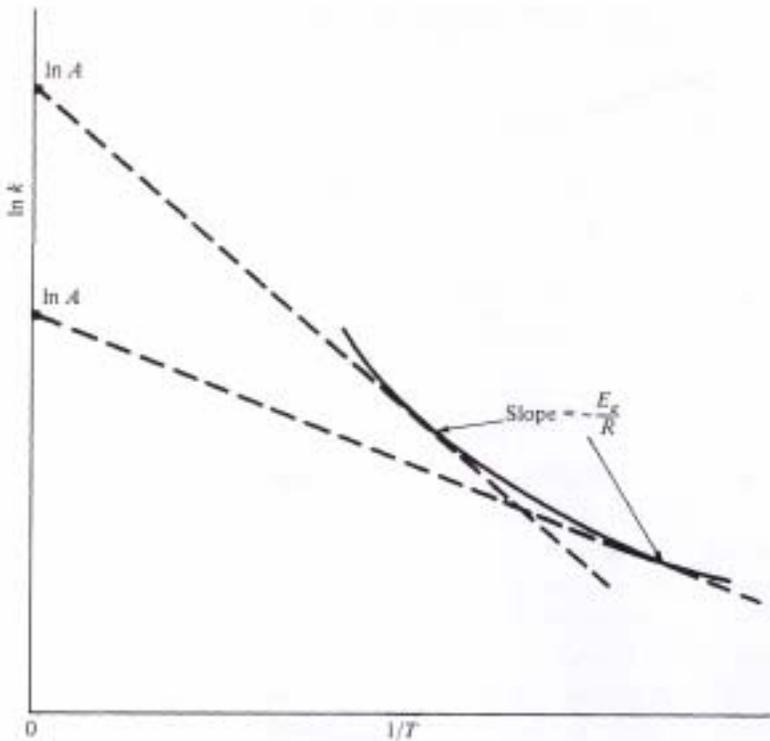


2.2 Aktivierungsenergie

Arrhenius-Auftragung nicht linear $\rightarrow E_a = E_a(T)$

$$\boxed{\frac{d \ln k}{dT} \equiv \frac{E_a}{RT^2}} \quad \text{Definition der Aktivierungsenergie}$$

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} \equiv -\frac{E_a}{R} \quad \text{mit } d(1/T) = -dT/T^2$$



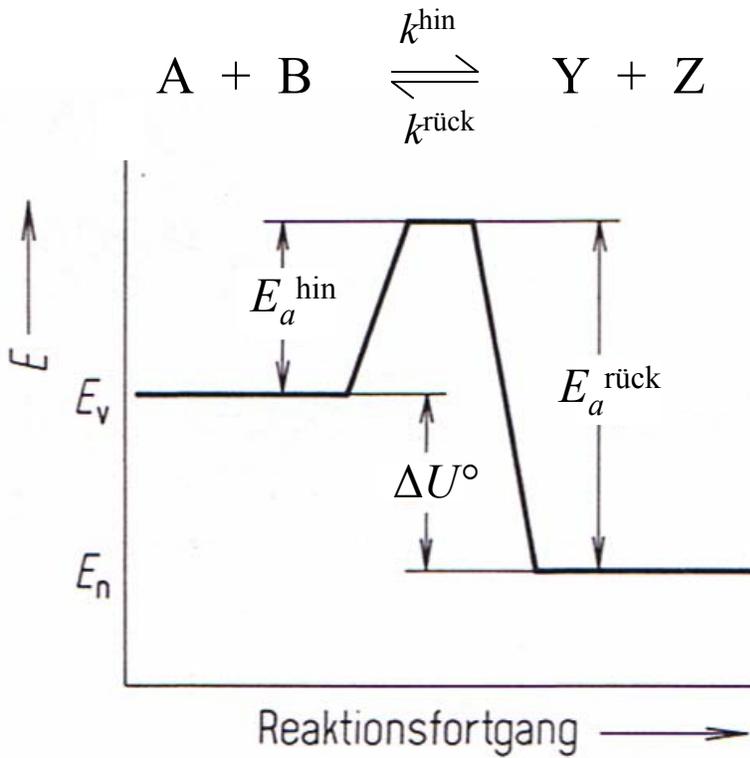
$$E_a = E_a(T)$$
$$\rightarrow A = A(T)$$

für $E_a \neq E_a(T)$: $\int d \ln k = -\frac{E_a}{R} \int d \frac{1}{T}$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\boxed{k = A e^{-E_a/RT}} \quad \text{Arrhenius}$$

Zusammenhang zwischen Thermodynamik und Kinetik:



van't Hoff:
(1884)

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2} \quad K_c = \frac{[Y]_\infty [Z]_\infty}{[A]_\infty [B]_\infty} = \frac{k^{\text{hin}}}{k^{\text{rück}}}$$

$$\frac{d \ln k^{\text{hin}}}{dT} - \frac{d \ln k^{\text{rück}}}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{E_a^{\text{hin}}}{RT^2} - \frac{E_a^{\text{rück}}}{RT^2} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2} \quad \text{wobei } \Delta U^\circ = E_a^{\text{hin}} - E_a^{\text{rück}}$$

$$\frac{d \ln k^{\text{hin}}}{dT} = \frac{E_a^{\text{hin}}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k^{\text{rück}}}{dT} = \frac{E_a^{\text{rück}}}{RT^2}$$

Temperaturabhängigkeit
der Geschwindigkeitskonst.

Kinetik

2. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit

2.1 Arrheniusgleichung

2.2 Aktivierungsenergie

2.3 Stoßtheorie

2.4 Theorie des aktivierten Komplexes

2.5 Anwendungen der Theorie des aktivierten Komplexes

3. Kinetik zusammengesetzter Reaktionen

3.1 Parallelreaktionen

3.2 Folgereaktionen, Quasistationarität

3.3 Kettenreaktionen

3.4 Polymerisationen

3.5 Explosionen

3.6 Katalyse, Autokatalyse

4. Experimentelle Methoden der Reaktionskinetik

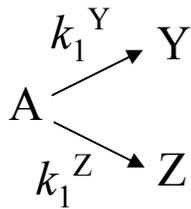
4.1 Langsame Reaktionen

4.2 Schnelle Reaktionen

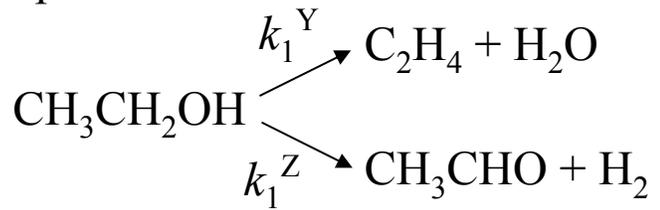
3. Kinetik zusammengesetzter Reaktionen

3.1 Parallelreaktionen

Reaktionstyp:



Beispiel:



Gesamtänderung von [A]:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -(k_1^Y + k_1^Z)[\text{A}] \rightarrow \boxed{[\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-(k_1^Y + k_1^Z)t}}$$

Bildungsgeschwindigkeit von Y:

$$\frac{d[\text{Y}]}{dt} = k_1^Y [\text{A}] = k_1^Y [\text{A}]_0 e^{-(k_1^Y + k_1^Z)t}$$

Anfangsbedingungen: $t = 0$ $[\text{A}] = [\text{A}]_0$; $[\text{Y}] = [\text{Y}]_0 = 0$

$$\boxed{[\text{Y}] = \frac{k_1^Y [\text{A}]_0}{k_1^Y + k_1^Z} (1 - e^{-(k_1^Y + k_1^Z)t})}$$

analog

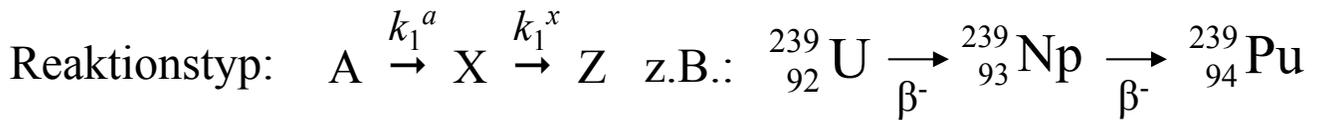
$$\boxed{[\text{Z}] = \frac{k_1^Z [\text{A}]_0}{k_1^Y + k_1^Z} (1 - e^{-(k_1^Y + k_1^Z)t})}$$

Zersetzung: Ethanol

oxidische Katalysatoren $\rightarrow k_1^Y \gg k_1^Z \rightarrow$ Dehydratisierung

metall. Katalysatoren $\rightarrow k_1^Y \ll k_1^Z \rightarrow$ Dehydrierung

3.2 Folgereaktionen, Quasistationarität



Zerfall von A: $\frac{d[A]}{dt} = -k_1^a[A] \rightarrow \boxed{[A] = [A]_0 e^{-k_1^a t}}$

Bildung und Zerfall von X: $\frac{d[X]}{dt} = k_1^a[A]_0 e^{-k_1^a t} - k_1^x[X]$
 $\underbrace{\hspace{15em}} = \text{inhomogene DGL}$

Lösung: Methode der Variation der Konstanten

Integrieren hom. DGL \rightarrow Lösungsansatz für inhom. DGL

Mit Anfangsbedingungen: $[X]_0 = 0$

$$\boxed{[X] = [A]_0 \frac{k_1^a}{k_1^x - k_1^a} (e^{-k_1^a t} - e^{-k_1^x t})}$$

Massenerhaltung: $[A]_0 = [A] + [X] + [Z]$

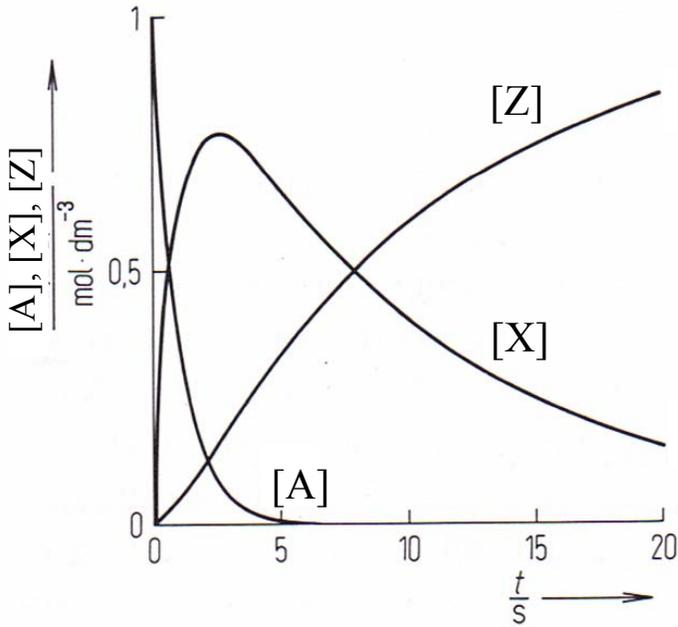
$$[Z] = [A]_0 - [A]_0 e^{-k_1^a t} - [X]$$

$$\boxed{[Z] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_1^x}{k_1^x - k_1^a} e^{-k_1^a t} + \frac{k_1^a}{k_1^x - k_1^a} e^{-k_1^x t} \right)}$$

→ Zeitabhängigkeit der Konzentrationen [A], [X], [Z]:

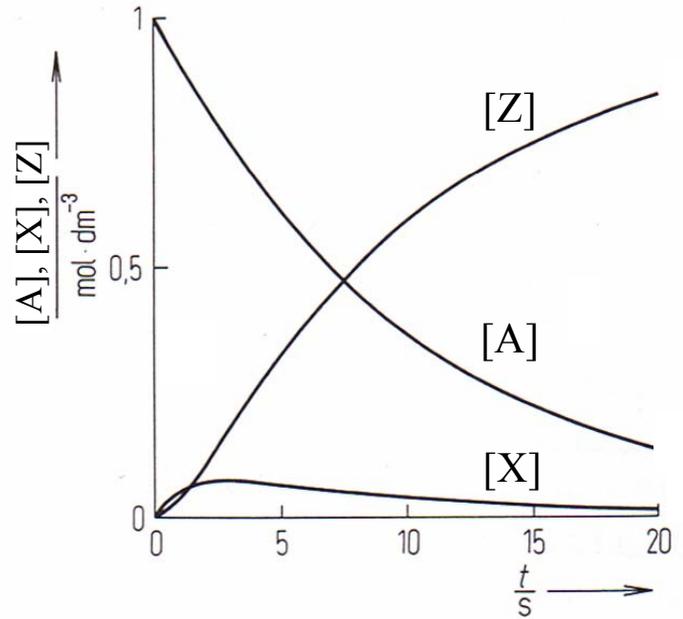
$$k_1^a = 1.0 \text{ s}^{-1}$$

$$k_1^x = 0.1 \text{ s}^{-1}$$



$$k_1^a = 0.1 \text{ s}^{-1}$$

$$k_1^x = 1.0 \text{ s}^{-1}$$



$k_1^a \gg k_1^x : [Z] = [A]_0 (1 - e^{-k_1^x t})$
 $k_1^x \gg k_1^a : [Z] = [A]_0 (1 - e^{-k_1^a t})$

} langsamere der Folgereaktionen
 ist geschwindigkeitsbestimmend

Quasistationarität

$k_1^x \gg k_1^a$: X ist reaktives Zwischenprodukt

→ [X] ist stets klein

→ $d[X]/dt$ hat sehr kleine Werte

→ Maximum von [X] wird schnell erreicht

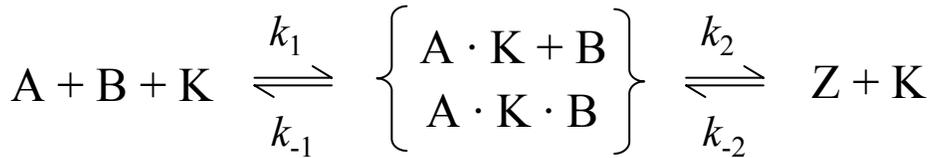
Näherung: $\frac{d[X]}{dt} \approx 0$ Quasistationaritätsbedingung

Näherung $\hat{=}$ exakter Lösung für $k_1^x \gg k_1^a$

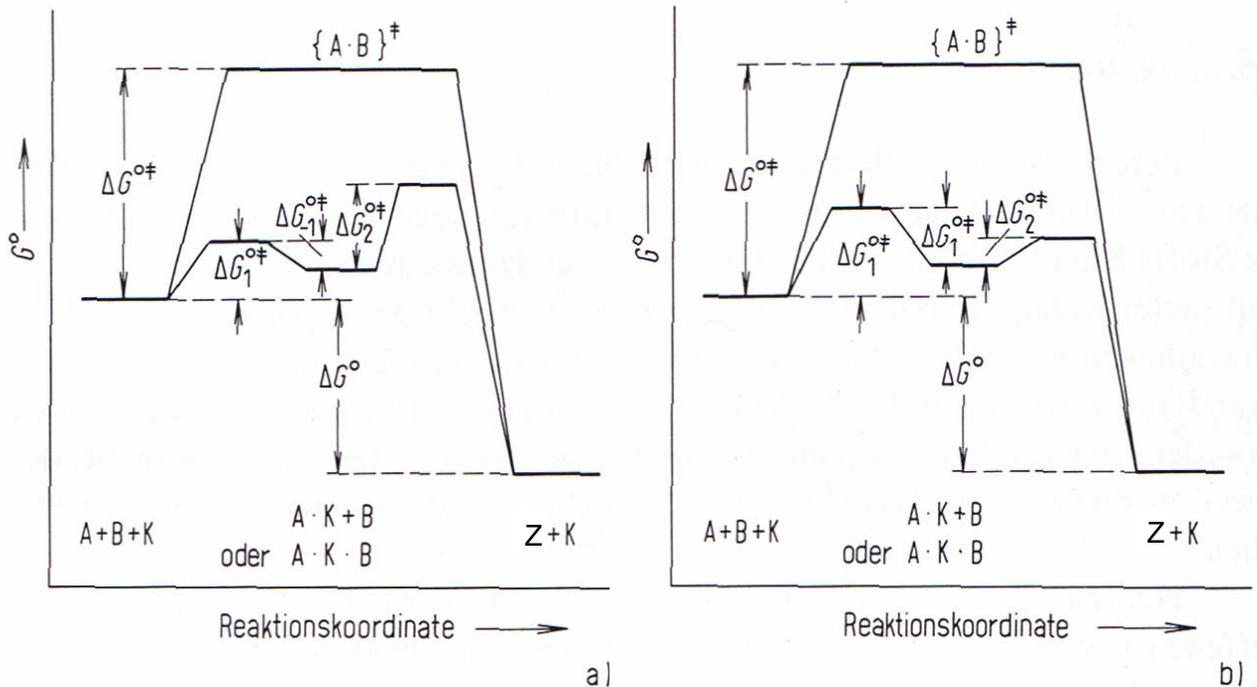
3.6 Katalyse, Autokatalyse

• Einführung

Ostwald 1907



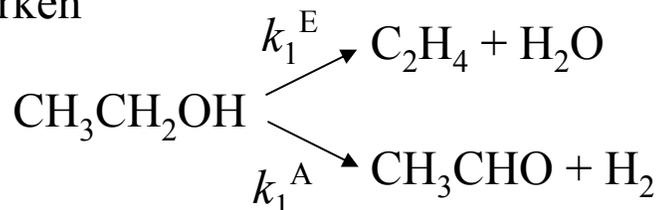
→ Katalysator wird bei Produktbildung zurückgebildet



→ Katalysator beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit
(hat keinen Einfluß auf thermodyn. Gleichgewicht)

→ Katalysator kann selektiv wirken

→ *Abschnitt 3.1:*



→ *Bsp.: Selektive Wirkung von Katalysatoren (Fischer-Tropsch)*

• Heterogene Katalyse

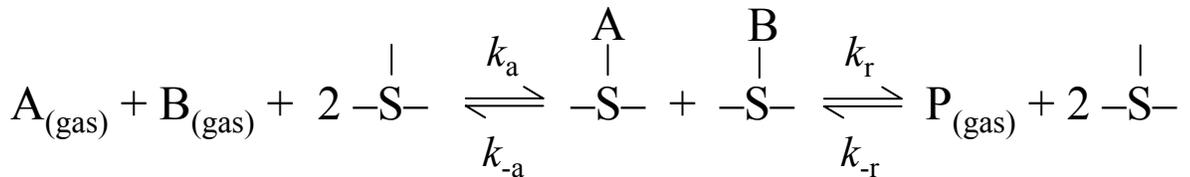
Reaktanden/Produkte (gasförmig oder flüssig) liegen in anderer Phase vor als Katalysator (in der Regel Feststoff)

Heterogen katalytische Reaktion:

1. Diffusion der Reaktanden zum Katalysator
2. Adsorption der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche
3. Reaktion zw. den Reaktanden
4. Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
5. Diffusion der Produkte vom Katalysator

Mechanismen der heterogenen Katalyse:

- Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus:

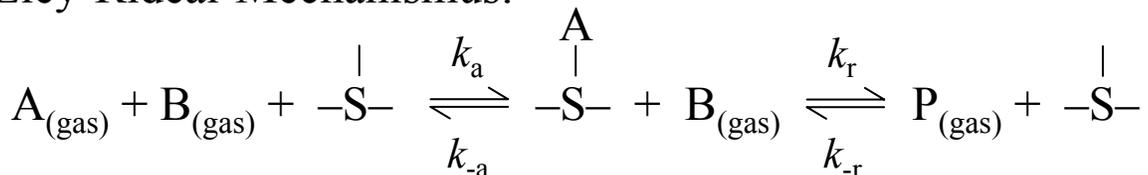


→ A und B sind vor der Reaktion adsorbiert:

$$v = k_r \theta_A \theta_B = \frac{k_r K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$

→ *Mechanismus der Ammoniak-Synthese*

- Eley-Rideal-Mechanismus:



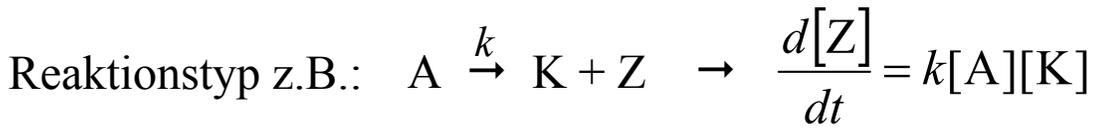
→ nur A ist adsorbiert:

$$v = k_r \theta_A p_B = \frac{k_r K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

• Autokatalyse

Reaktion wird durch ihre Produkte beschleunigt

→ *Beispiel: Säurekatalysierte Iodierung von Aceton*



Anfangsbedingungen $t = 0$: $[A] = [A]_0$, $[K] = [K]_0$, $[Z] = 0$

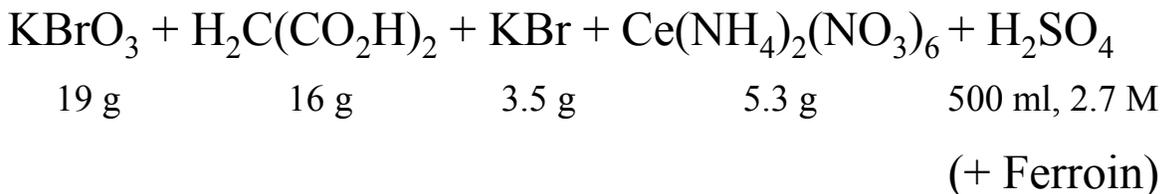
$t = t$: $[A] = [A]_0 - [Z]$, $[K] = [K]_0 + [Z]$

$$\rightarrow \frac{d[Z]}{dt} = k \underbrace{([A]_0 - [Z])}_{[A]} \underbrace{([K]_0 + [Z])}_{[K]}$$

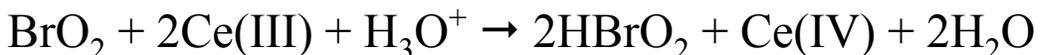
$$[Z] = \frac{[A]_0 [K]_0 (1 - e^{-([A]_0 + [K]_0)kt})}{[K]_0 + [A]_0 e^{-([A]_0 + [K]_0)kt}}$$

→ *Zeitlicher Verlauf von [Z] und d[Z]/dt*

Bsp.: Belousov-Zhabotinskii-Reaktion



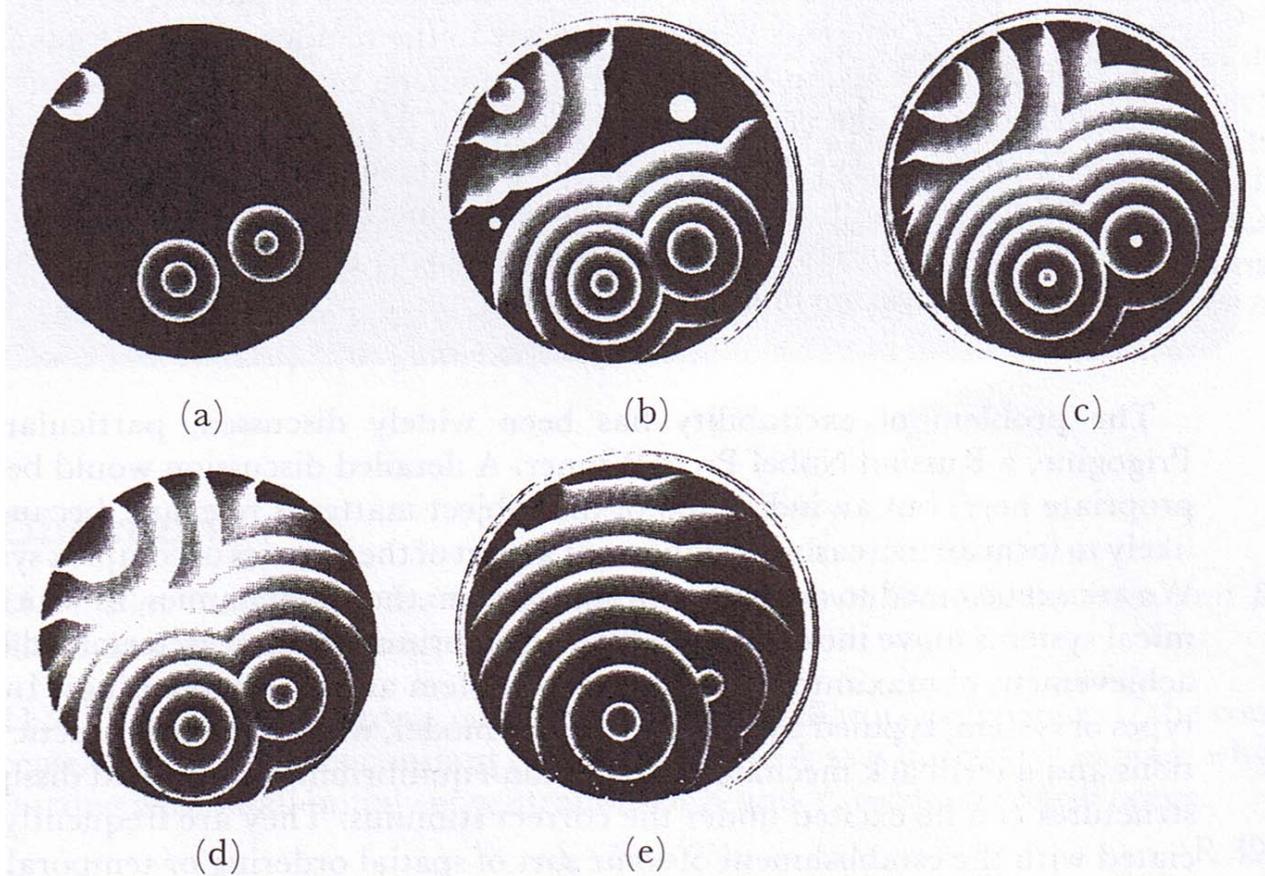
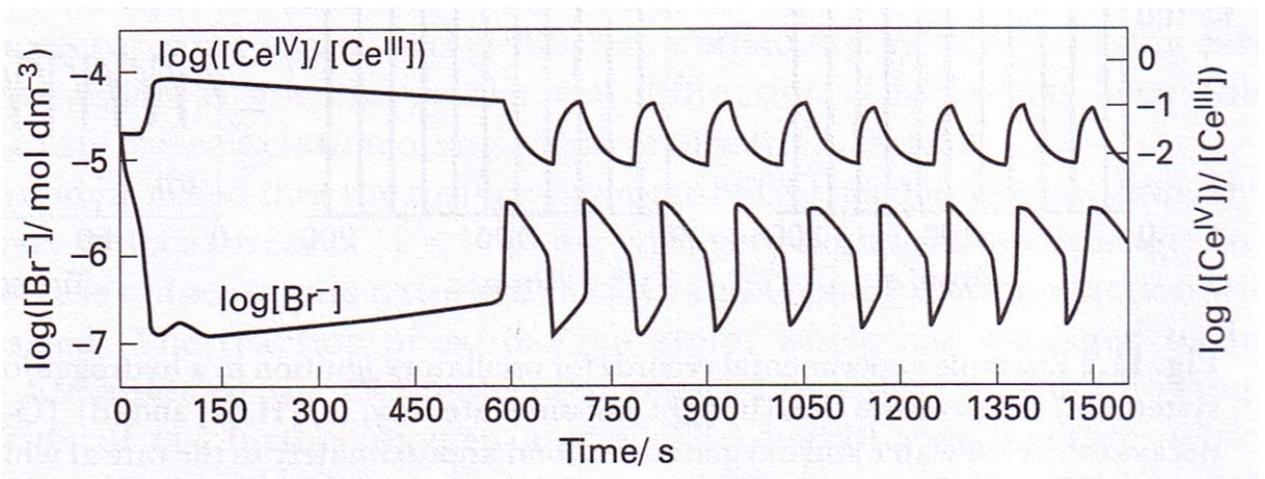
Teilschritte:



→ Produkt HBrO_2 ist ein Reaktand im 1. Teilschritt

Oszillierende Reaktion

Zeitliche oder räumliche periodische Variation der Konz. von Reaktanden, Zwischenprodukten und Produkten



Musterbildung bei der BZ-Reaktion in einer Petrischale (9 cm) nach (a) 1 min, (b) 3 min 30s, (c) 7 min 15s (d) 7 min 35s, (e) 16 min 20s.