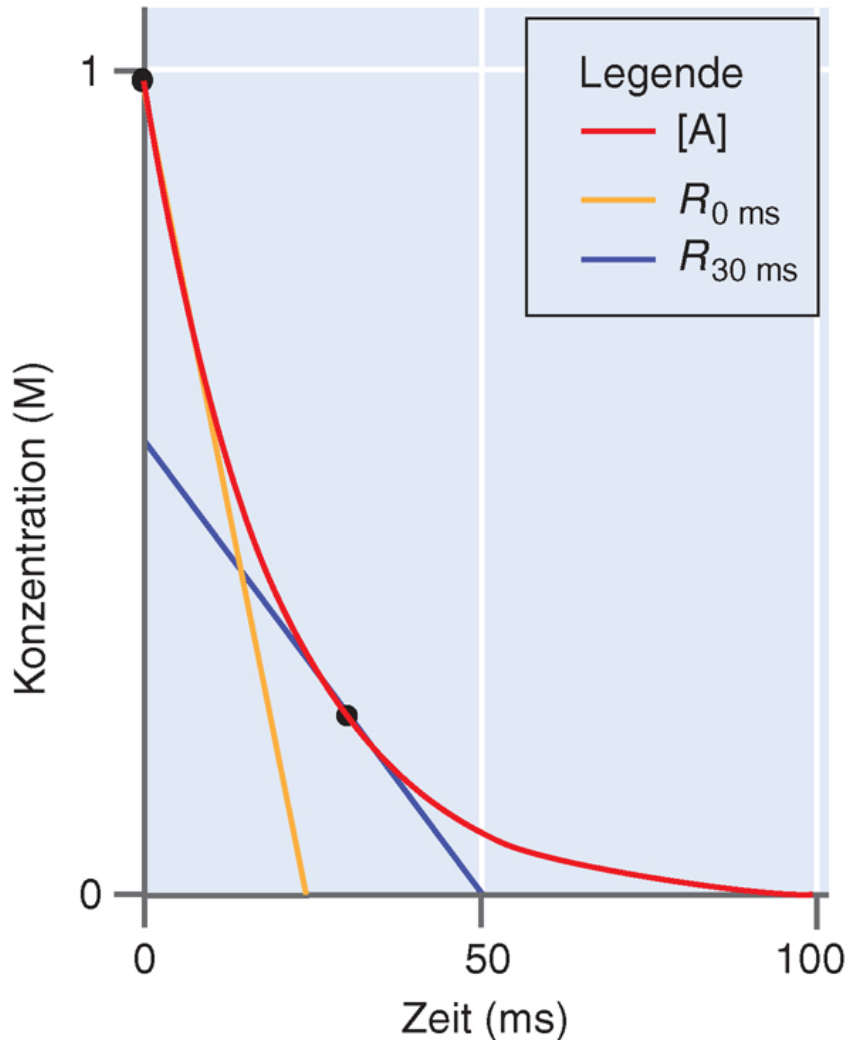


PC I

Thermodynamik und Transportprozesse

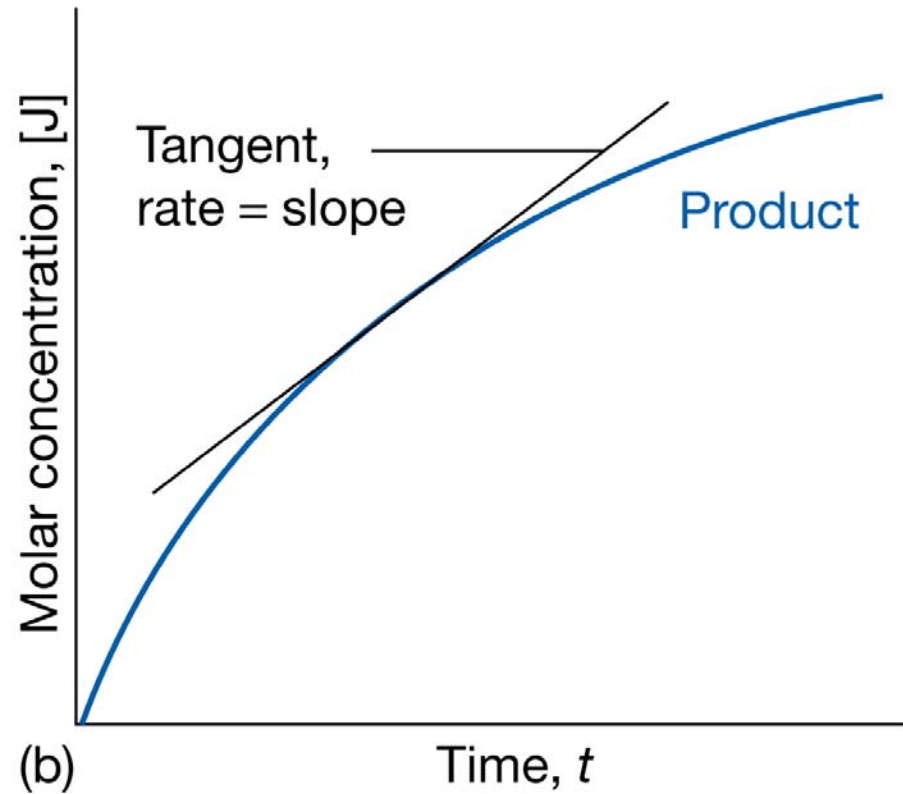
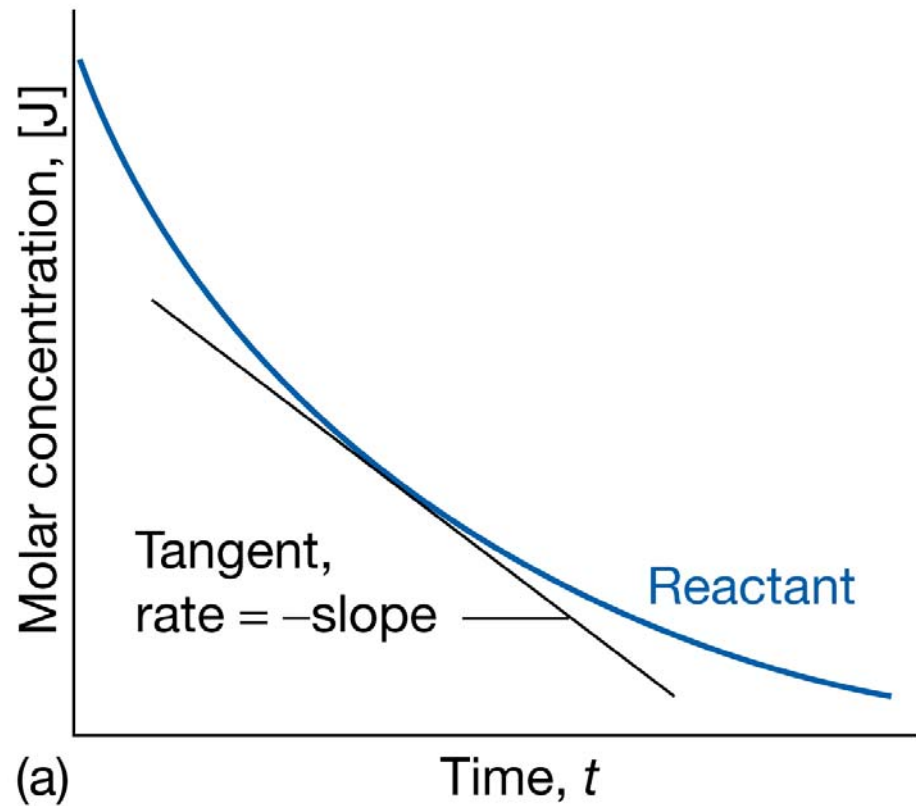
Kapitel 7

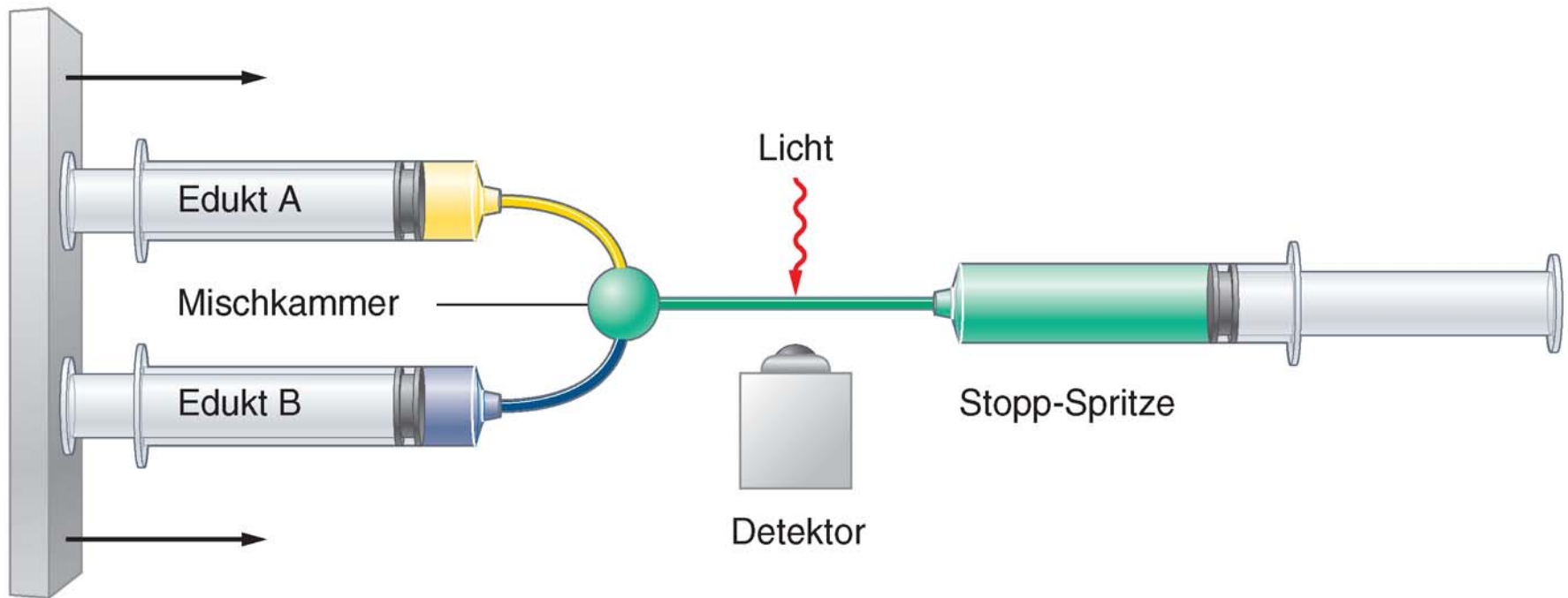
Kinetik



Messung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Konzentration des Edukts A ist als Funktion der Zeit dargestellt. Die Geschwindigkeit entspricht der Steigung der Tangente dieser Kurve. Diese Steigung hängt von dem Zeitpunkt ab, zu dem die Tangente bestimmt wird. Die blaue Linie stellt die nach 30 ms der Reaktion bestimmte Tangente und die gelbe Linie die Tangente bei $t = 0$ dar.

Reaktionsgeschwindigkeit





Schematische Darstellung eines Stopped-Flow-Versuchs. Zwei Edukte werden durch Spritzen rasch in die Mischkammer eingebracht. Nach dem Mischen wird die Reaktionskinetik durch Messung der Stichprobenkonzentration gegen die Zeit überwacht. Dies geschieht bei diesem Beispiel durch Messung der Lichtabsorption als Funktion der Zeit nach dem Mischen.

Reaktionsordnung

Die Änderung der Konzentration eines Ausgangsstoffes A ist hängt häufig vom Produkt der beteiligten Stoffe A, B, C ab:

$$-dc_A/dt = k c_A^a c_B^b c_C^c$$

Die Summe der Exponenten in diesem Geschwindigkeitsgesetz wird Reaktionsordnung genannt.

Experimentelle Befunde:

1. Zerfall Distickstoffpentaoxid $-d[N_2O_5]/dt = k [N_2O_5]$

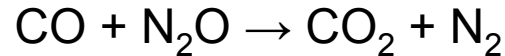
↔ Reaktion erster Ordnung

2. Zerfall Stickstoffdioxid $-d[N_2O]/dt = k [N_2O]^2$

↔ Reaktion zweiter Ordnung

Reaktionsordnung

Für die Geschwindigkeit von



gilt

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k [\text{CO}] [\text{N}_2\text{O}]$$

Die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich CO, erster Ordnung bezüglich N₂O insgesamt zweiter Ordnung.

Der Zerfall von gasförmigem Acetaldehyd bei 450°C

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_{1,5} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \rightarrow \text{Reaktionsordnung } 1,5$$

Demnach **keine** Rückschlüsse ziehen zwischen:

- *Anzahl der beteiligten Substanzen*
- *empirischem Geschwindigkeitsgesetz*
- *molekularen Details der Reaktion*

Dimension der Geschwindigkeitskonstanten

Die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten hängt von der Reaktionsordnung ab.

- Für Reaktionen 1. Ordnung ist $-dc/dt = k_1c$

k_1 hat also die Dimension einer reziproken Zeit.

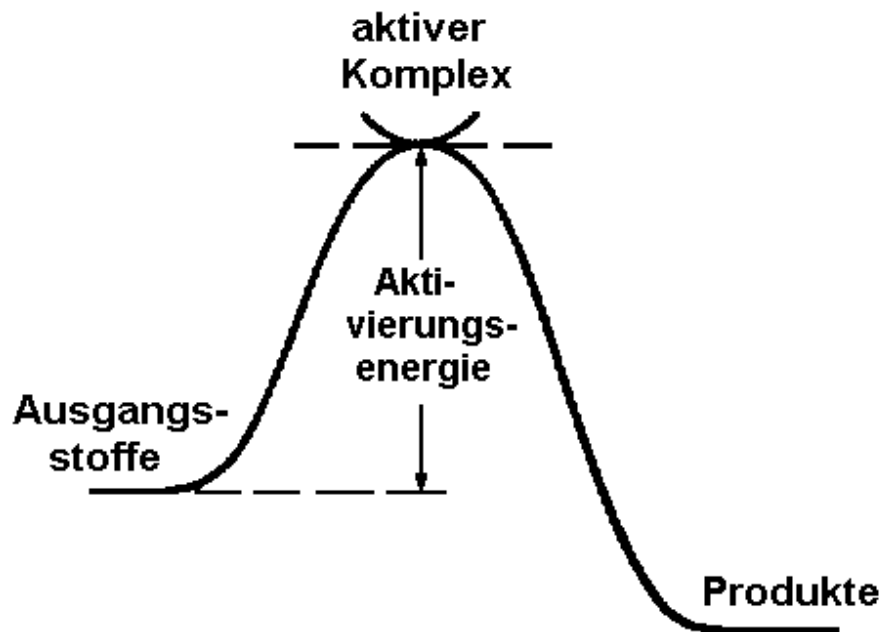
- Für Reaktionen 2. Ordnung gilt $-dc/dt = k_2c^2$

k_2 hat also die Dimension $[\text{Mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$ oder beim Rechnen mit Molekülanzahlen $[\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$.

- Für eine Reaktion n-ter Ordnung hat die Konstante k_n die Dimension $[\text{Konzentration}^{1-n} \text{Zeit}^{-1}]$.

Elementarreaktion

Nur aus der Elementarreaktion kann das Geschwindigkeitsgesetz abgeleitet werden: Für $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ wies man bimolekularen Mechanismus nach, somit muss das Gesetz $d[\text{CO}]/dt = k [\text{CO}] [\text{N}_2\text{O}]$ gelten. Eine Schlussfolgerung von einer beobachteten zweiten Reaktionsordnung auf einen bimolekularen Mechanismus ist nicht zulässig.



Zwischen Edukten und Produkten führt der Reaktionsweg über einen aktivierten Komplex gewisser potentieller Energie. Diese bestimmt die Aktivierungsenergie.

Bei unimolekularen Reaktionen ist der aktivierte Komplex ein hoch angeregtes Molekül. Die Zerfalls- oder die Umwandlungseignisse sind allein Folge der Gegenwart angeregter Atome (Radioaktiver Zerfall) oder angeregter Moleküle.

Reaktion 0. Ordnung

Geschwindigkeit ist unabhängig von der Konzentration der Edukte

$$- \frac{d[A]}{dt} = k_0$$

Lösung:

$$[A] = [A]_0 - k_0 t$$

$$\text{für } [A](t=0) = [A]_0$$

relative Abnahme der Edukt-Konzentration

$$\frac{[A]}{[A]_0} = 1 - \left(\frac{k_0}{[A]_0} \right) t$$

Reaktion 1. Ordnung

Konzentrationsänderung ist proportional zur aktuellen Konzentration mit Geschwindigkeitskonstante k_1

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

Trennen der Variablen

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

erleichtert Integration

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

Potenzieren der Gleichung führt zu

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

Reaktion 1. Ordnung

Die relative Restkonzentration $[A]_0/[A]$ ist

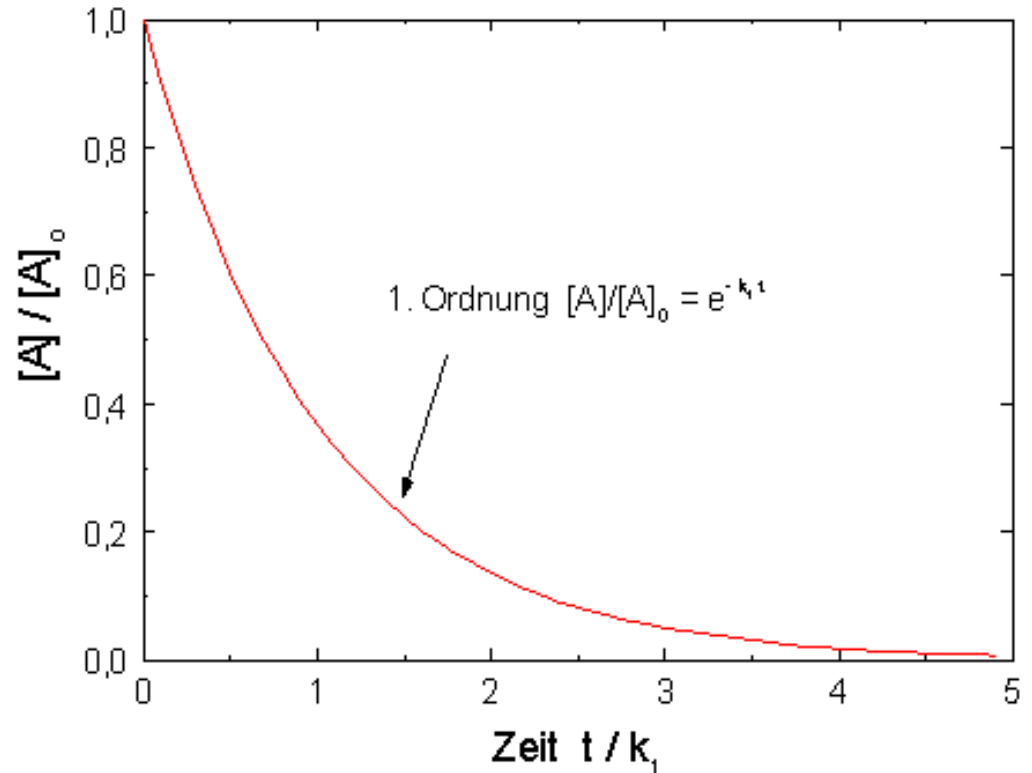
- unabhängig von $[A]_0$
- sondern wird bei allen Umsetzungen erster Ordnung nur vom Wert des Produktes $k_1 t$ bestimmt.

So kann die Geschwindigkeit der Umsetzung auch durch die Zeit charakterisiert werden, zu der nur noch die Hälfte der Ausgangsstoffmenge vorliegt, die Halbwertszeit $t_{1/2}$.

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_1$$

Gebräuchlich ist auch die Lebensdauer τ in der sich die relative Eduktmenge ein e-tel reduziert.

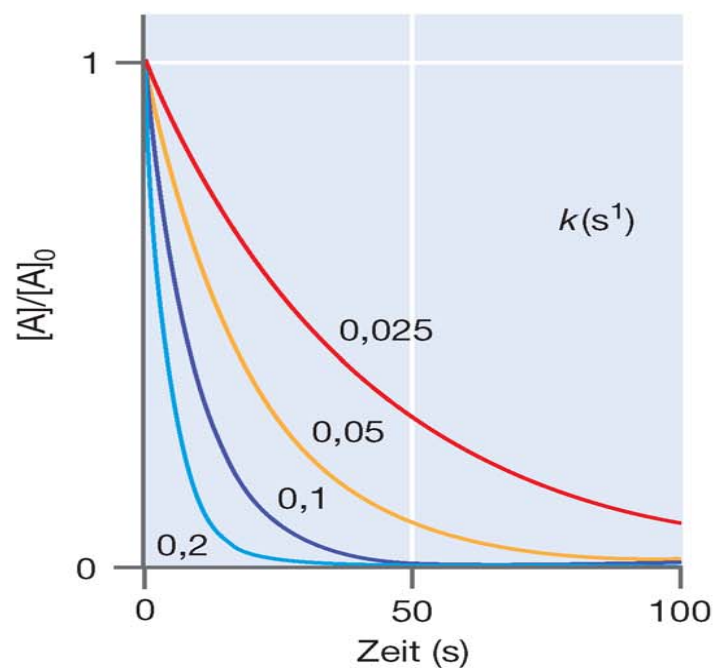
$$\tau = 1 / k_1$$



Das Zerfallsgesetz formuliert mit der Lebensdauer τ

$$[A] = [A]_0 e^{-t/\tau}$$

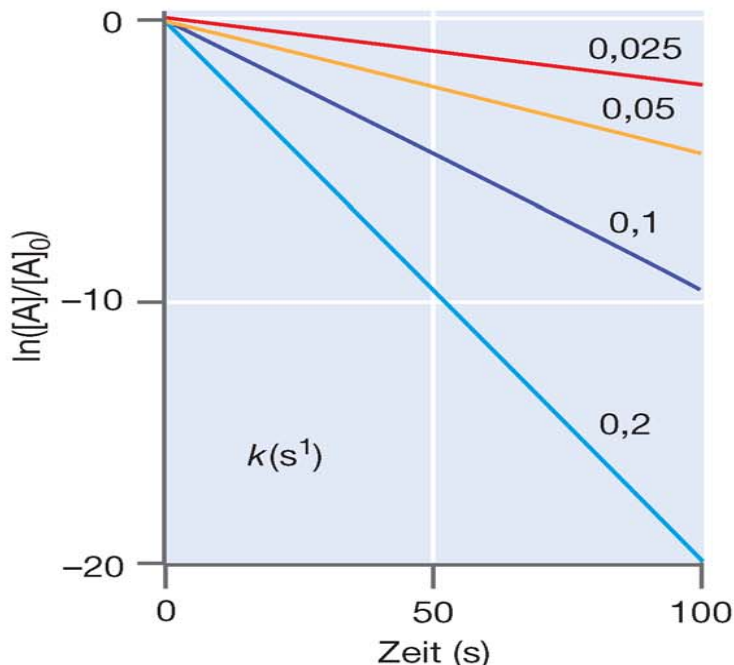
Reaktion 1. Ordnung



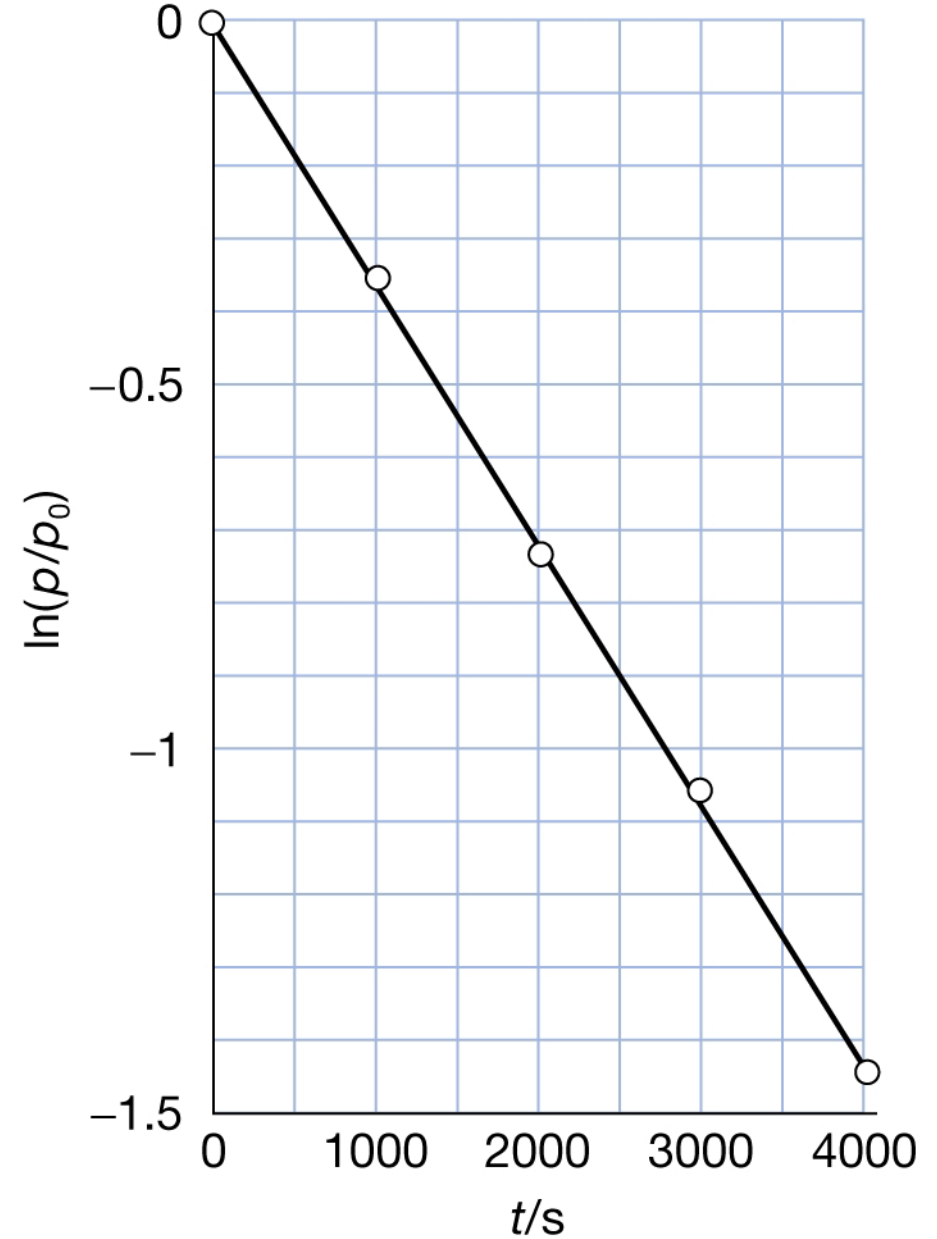
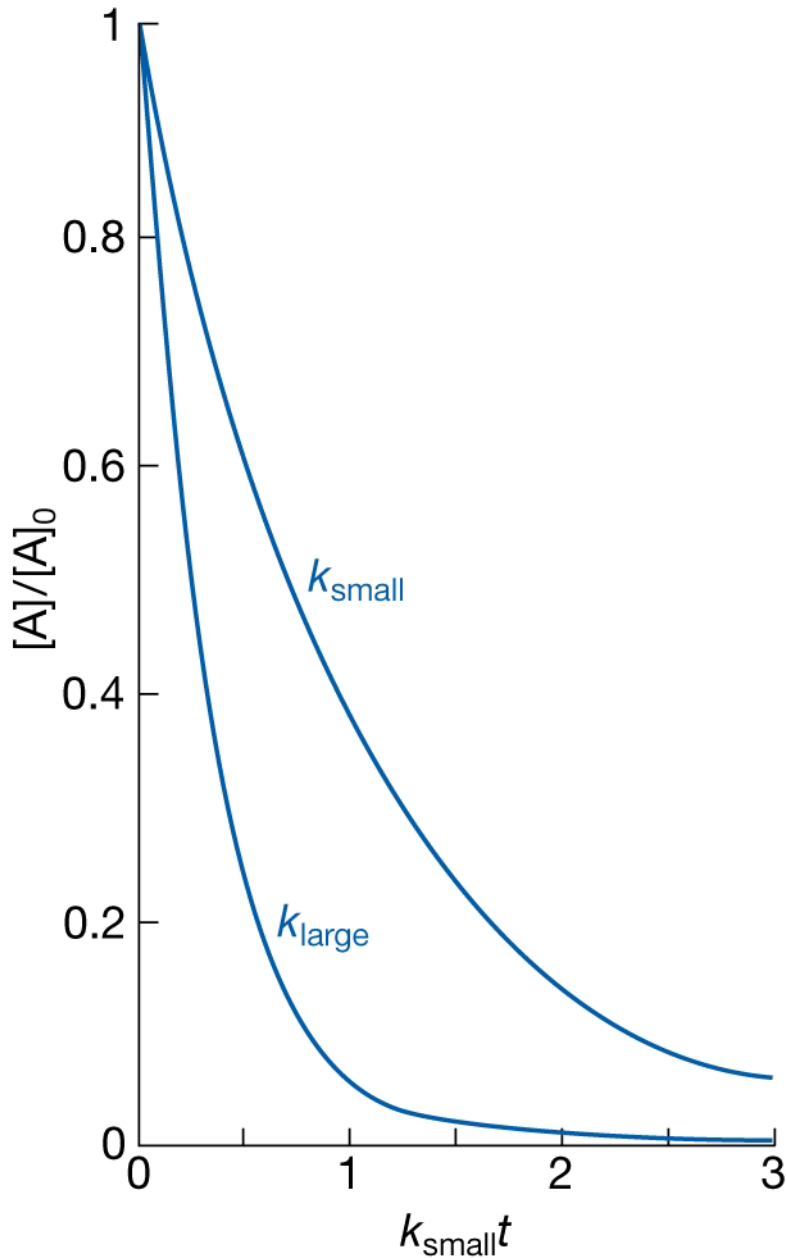
(a)

Eduktkonzentration als Funktion der Zeit einer chemischen Reaktion erster Ordnung.

(a) Darstellung von $[A]$ als Funktion der Zeit für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten k .
(b) Der natürliche Logarithmus der Eduktkonzentration als Funktion der Zeit einer chemischen Reaktion erster Ordnung.



Reaktion 1. Ordnung



Umsatzvariable x

Für eine Reaktion $A \rightarrow B + C$ erster Ordnung soll die aktuelle Konzentration x der Produkte B oder C beschrieben werden. Aus der Beziehung $[A]_0 = [A] + x$ lassen alle Konzentration als Funktion der Zeit darstellen.

Umsatzvariable x differentiell

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x)$$

Trennen der Variablen

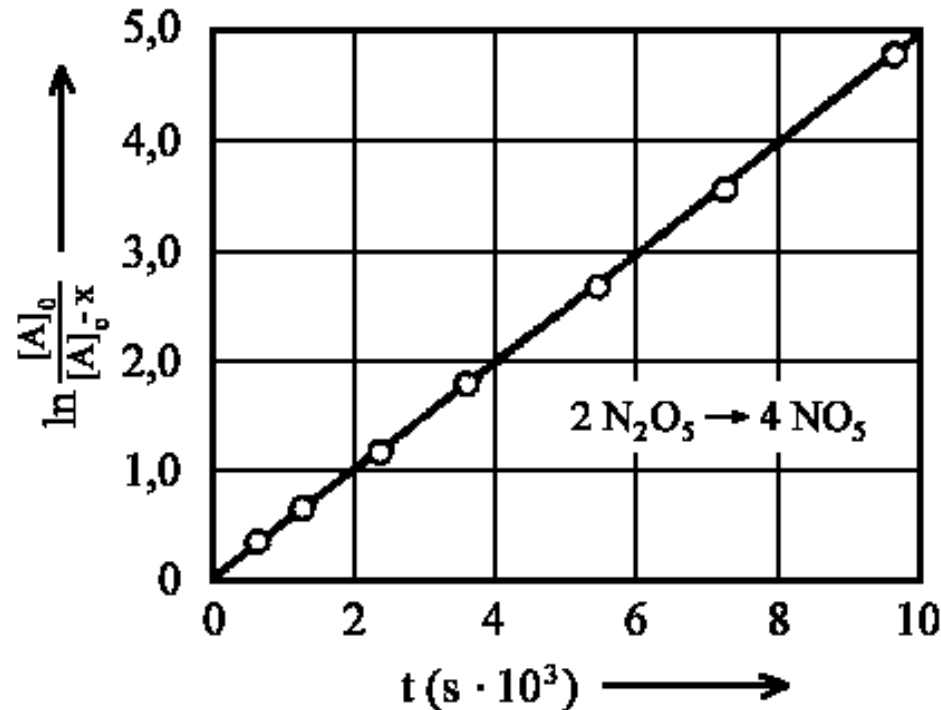
$$\frac{dx}{([A]_0 - x)} = k_1 dt$$

Integration

$$x = [B] = [C] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

Günstigste Auftragung experimentell bestimmter Produktkonzentrationen x zur Bestimmung von k_1 ist

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



Reaktion 2. Ordnung

„Grundsätzlich“ ist jede Elementarreaktion $A + B \rightarrow C + D$ zweiter Ordnung. Dies gilt auch für $2 A \rightarrow C + D$. Aufgrund der unterschiedlichen Koeffizienten ist es sinnvoll, eine Reaktionsgeschwindigkeit v zu definieren:

$$v = - \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

Allgemeinste Form einer Reaktion $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$, wobei ν für Edukte negativ und Produkte positiv eingeht:

$$v = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{d[D]}{dt}$$

Demnach lautet das Geschwindigkeitsgesetz zu $2 A \rightarrow C + D$, in welchem k_2 sinnvollerweise auf die Umsetzung, nicht auf einzelne Reaktanten bezogen ist:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_2 [A]^2$$

In der Literatur sind auch Konstanten k' anzutreffen, die sich auf die mit 2 multiplizierte Gleichung bezogen sind:

$$- \frac{d[A]}{dt} = k'_2 [A]^2 \quad \text{mit} \quad k'_2 = 2k_2$$

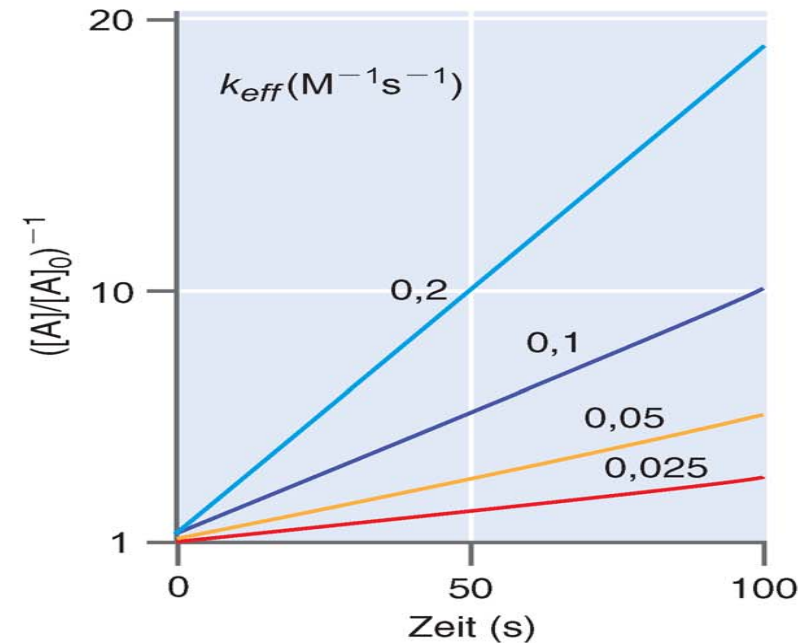
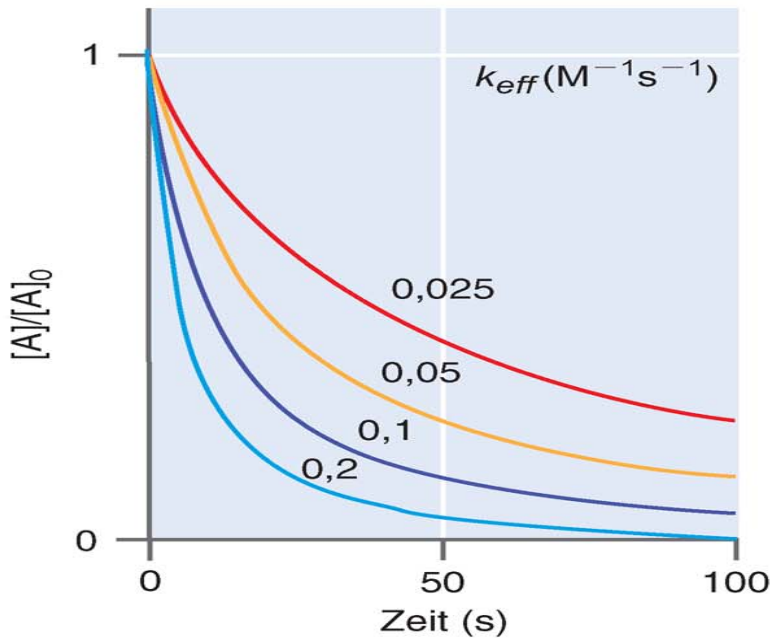
Reaktion 2. Ordnung

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$$

Integriert und nach [A] aufgelöst

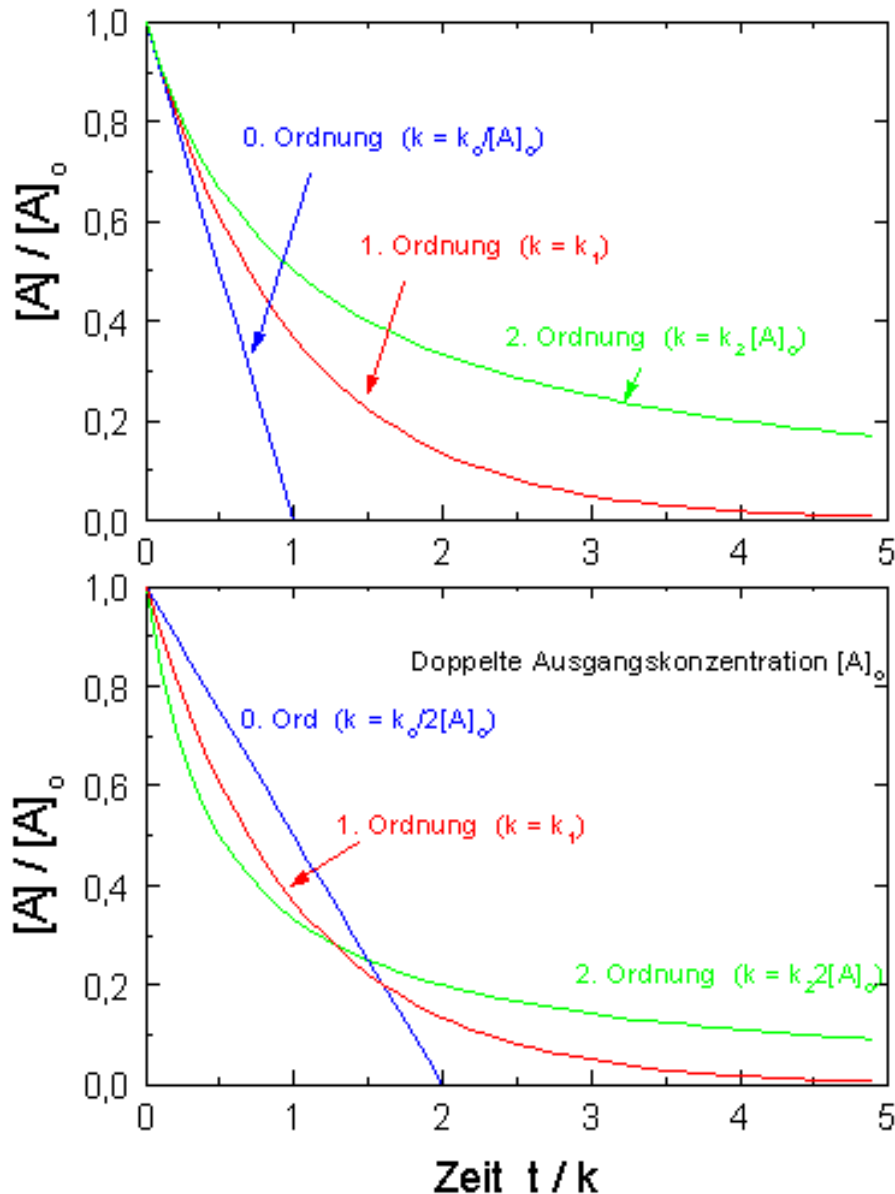
$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + 2k_2[A]_0t}$$

Halbwertszeit: $t_{1/2} = 1 / 2k_2[A]_0$



Eduktkonzentration als Funktion der Zeit einer chemischen Reaktion zweiter Ordnung.
(a) Darstellung von [A] als Funktion der Zeit für verschiedene Geschwindigkeits-konstanten.
(b) Der Kehrwert der Eduktkonzentration als Funktion der Zeit.

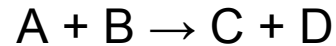
Vergleich Reaktionsordnungen



Verlauf der Stoffkonzentration bei unterschiedlichen Reaktionsordnungen für die gleiche Anfangsgeschwindigkeit.

Die Halbwertszeit ist nur bei der Reaktion 1. Ordnung eine von der Startkonzentration unabhängige Konstante.

Betrachtung der Elementarreaktion



Konzentrationsänderung ist proportional zur aktuellen Konzentration mit Geschwindigkeitskonstante k_1

$$-d[A]/dt = -d[B]/dt = k_2[A][B]$$

Über die Umsatzvariable x sind die aktuellen Eduktkonzentrationen an die Startkonzentrationen gekoppelt

$$[A] = [A]_0 - x \quad \text{und} \quad [B] = [B]_0 - x$$

Differentiell gilt für x

$$dx/dt = k_2 ([A]_0 - x) ([B]_0 - x)$$

Integration

$$x = [A]_0[B]_0 (e^{([B]_0-[A]_0)k_2t} - 1) / ([B]_0 e^{([B]_0-[A]_0)k_2t} - [A]_0)$$

Reaktion pseudo-erster Ordnung

Bei Reaktionen 2. Ordnung vereinfacht sich die mathematische Beschreibung, falls die Konzentrationen der Reaktanten stark differieren.

Wenn $[B]_0 \gg [A]_0$ können wir in die Geschwindigkeitsgleichung 2. Ordnung

$$[B]_0 - [A]_0 \approx [B]_0$$

einsetzen und erhalten für die Konzentration A

$$[A] = [A]_0 \exp(-[B]_0 k_2 t)$$

Dies entspricht einer Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung, wenn $k_1 = [B]_0 k_2$

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

Praktischer Wert:

- Reaktionsverlauf wie 1. Ordnung
- Halbwertszeit $t_{1/2}$ beobachtbar
- führt zu pseudo-Geschwindigkeitskonstante k_1
- bekannter Beziehung zur korrekten Geschwindigkeitskonstante $k_2 = k_1 / [B]_0$

Reaktion n-ter Ordnung

Die DGL für eine beliebige Reaktionsordnung n (mit Ausnahme von $n=1$) können wir nun aufstellen

$$-d[A]/dt = k_1[A]^n$$

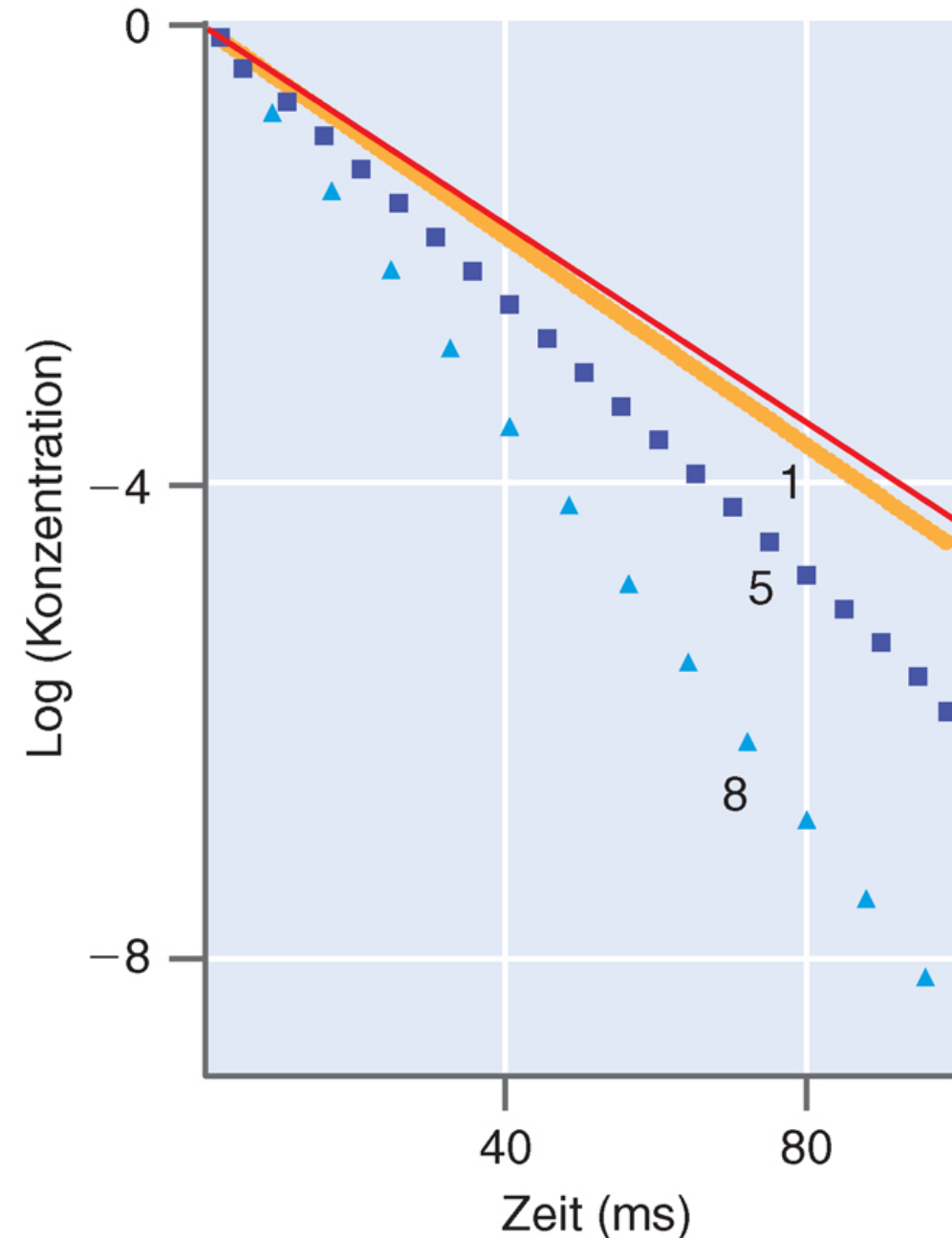
Integration mit der Randbedingung $[A] = [A]_0$ für $t=0$

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = (n-1)k_n t$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{\sqrt[n-1]{1 + (n-1)[A]_0^{n-1} k_n t}}$$

Numerische Näherungsverfahren

Vergleich des numerischen Näherungsverfahrens mit der integrierten Form der Reaktionskinetik einer Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion beträgt $0,1 \text{ m s}^{-1}$. Die durchgehende rote Linie zeigt die zeitliche Entwicklung der Eduktkonzentration, die mittels der integrierten Reaktionskinetik bestimmt wurde. Der Vergleich zu drei numerischen Näherungen ist gegeben und die Größe des für jede Näherung angewandten Zeitschrittes (in ms) ist gekennzeichnet. Die numerische Näherung verbessert sich bei Verringerung des Zeitschrittes.



Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Bei den meisten Reaktionen nimmt die Geschwindigkeit zu, wenn man die Temperatur erhöht.

Arrhenius fand, dass für sehr viele Reaktionen eine später nach ihm benannte Gleichung gilt:

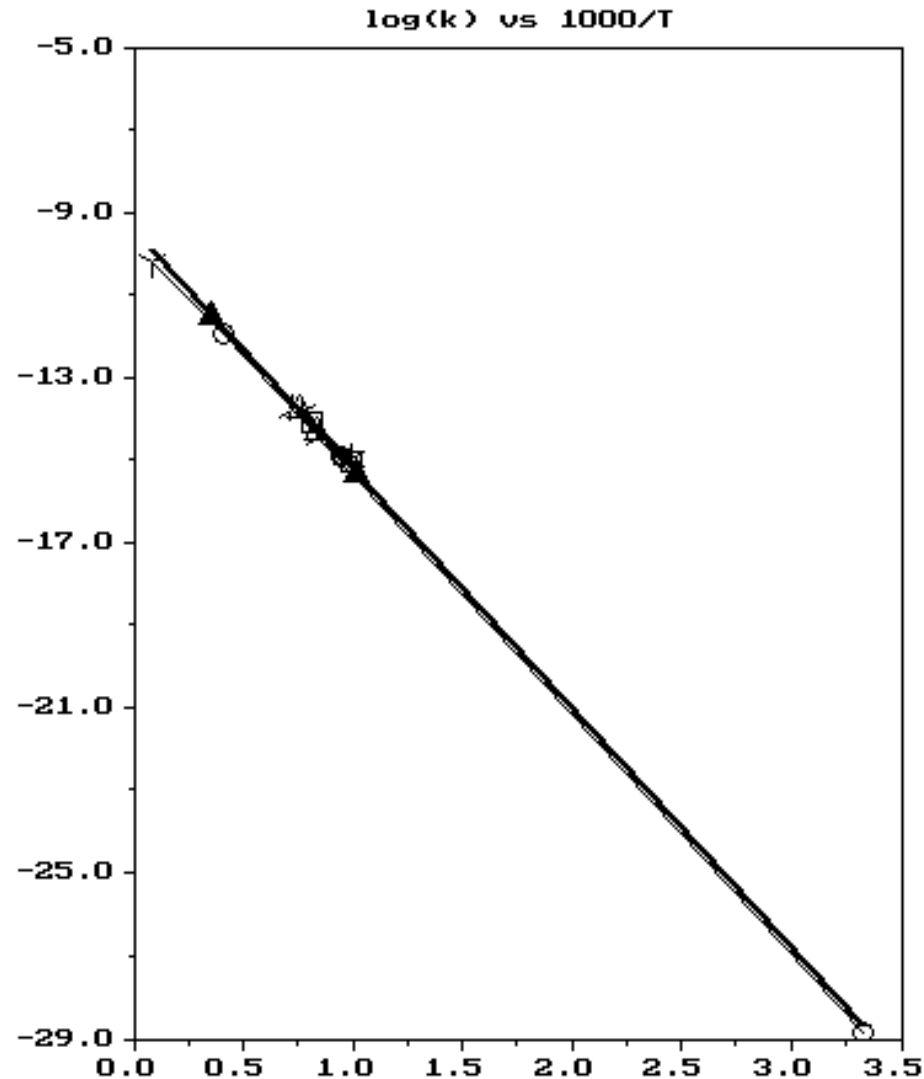
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Logarithmierte Form:

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

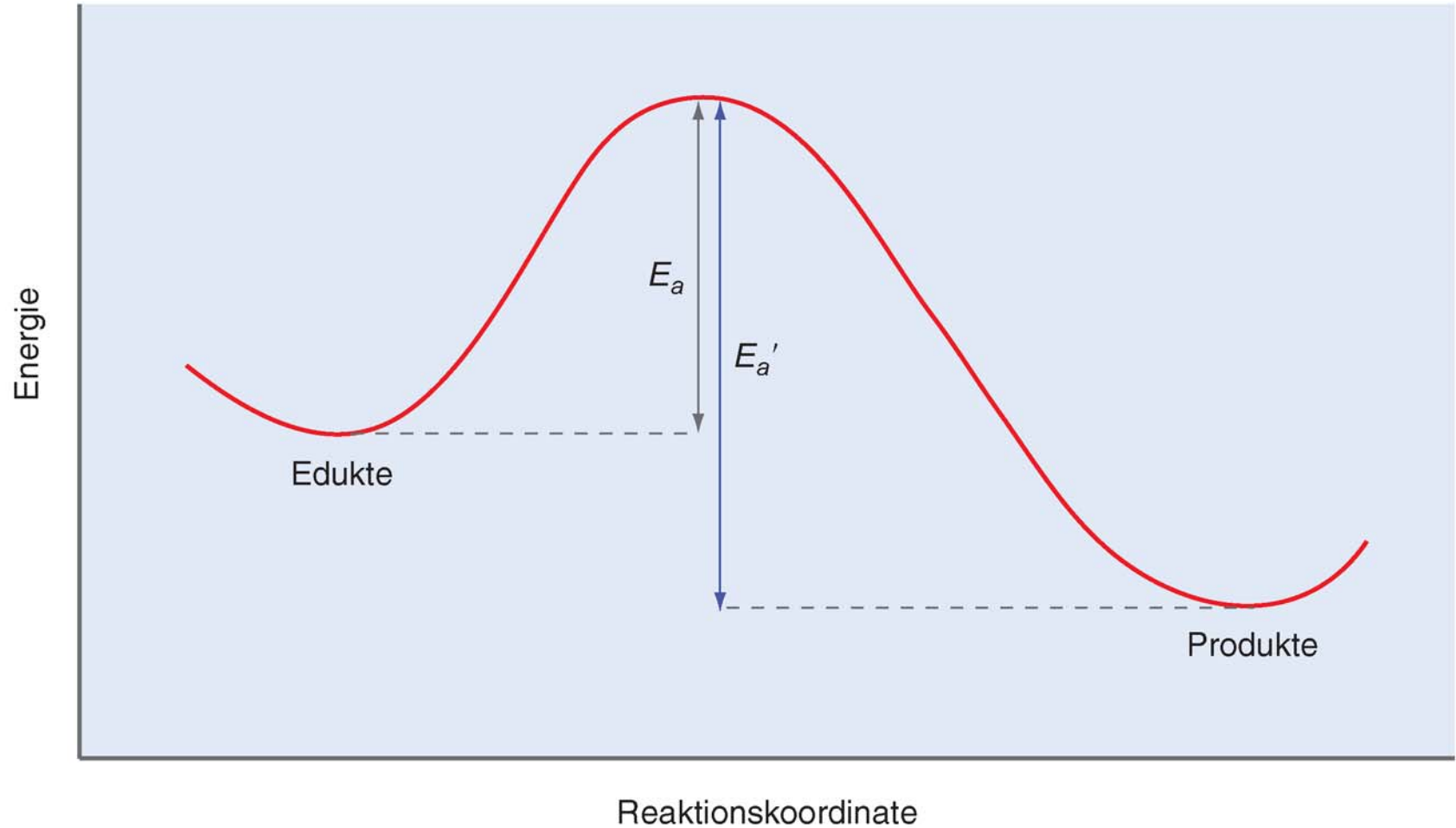
lineare Auftragung $\ln k$ über T^{-1}

- A ist der „Präexponentielle Faktor“ oder Frequenzfaktor
- E_a ist die Aktivierungsenergie



Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion
 $\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CO}$

Reaktionskoordinate



Reaktionskoordinate, die einmal die Aktivierungsenergie, E_a , für die Bildung von Produkten aus Edukten darstellt, sowie die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion, E_a' , zur Bildung von Edukten aus Produkten führt.

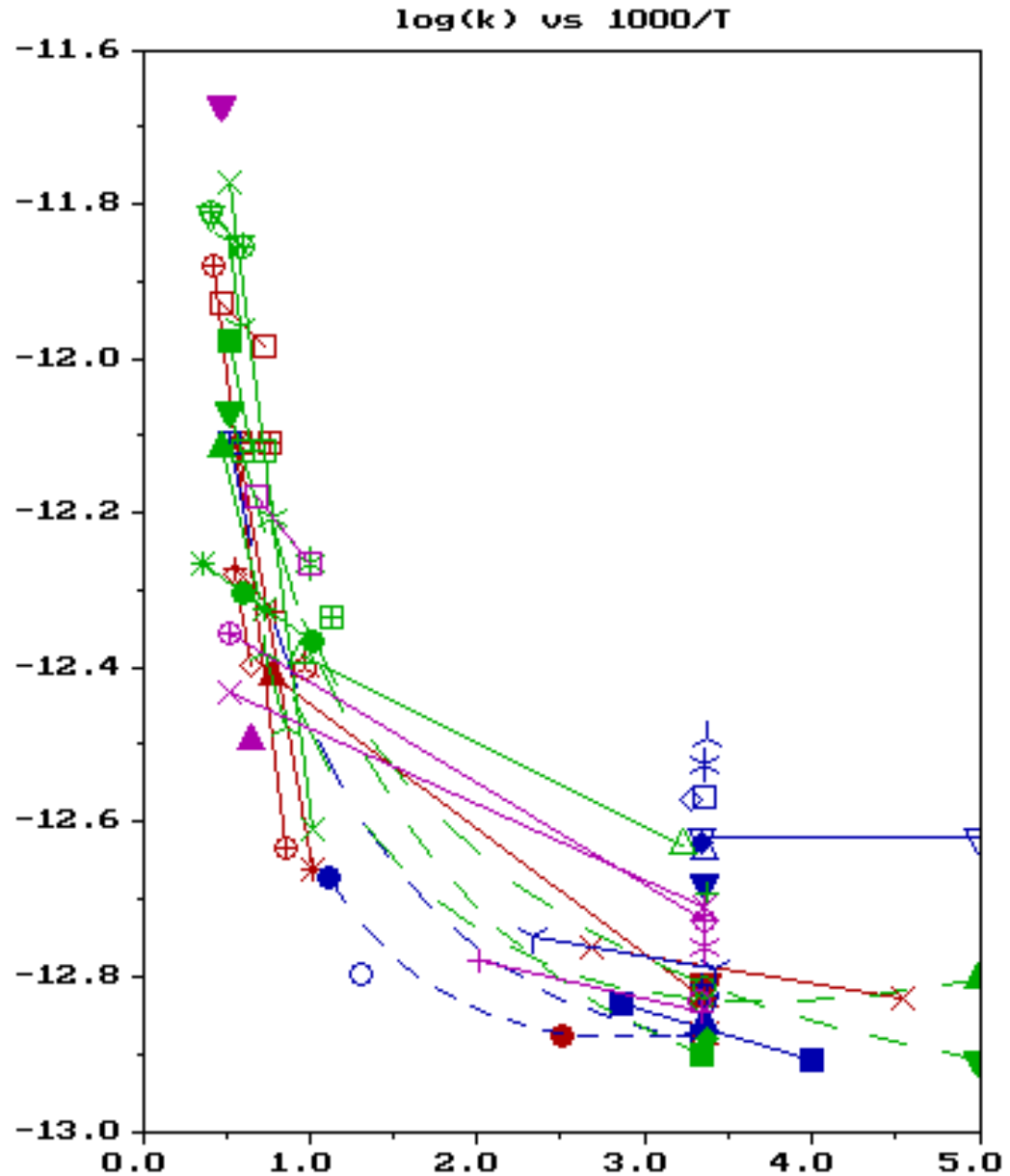
Arrhenius-Parameter

Arrhenius-Parameter		
(1) Reaktionen erster Ordnung	A / s^{-1}	$E_a / kJ mol^{-1}$
$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	$1,2 \cdot 10^{15}$	92,8
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	$3,8 \cdot 10^{13}$	161
$2 N_2O_5 \rightarrow 4 NO_2 + O_2$	$6,31 \cdot 10^{14}$	88
(2) Reaktionen zweiter Ordnung	A	$E_a / kJ mol^{-1}$
$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$7,1 \cdot 10^{-11} \text{ Molek}^{-1}s^{-1}$	109,6
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$3,5 \cdot 10^{-10} \text{ Molek}^{-1}s^{-1}$	41,1
$H + CO_2 \rightarrow OH + CO$	$8,0 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1}s^{-1}$	42,0
$C_2H_5ONa + CH_3I$ in Ethanol	$2,4 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1}s^{-1}$	81,6

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

In manchen Fällen entspricht die Temperaturabhängigkeit von k *nicht* der Arrhenius-Gleichung

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$



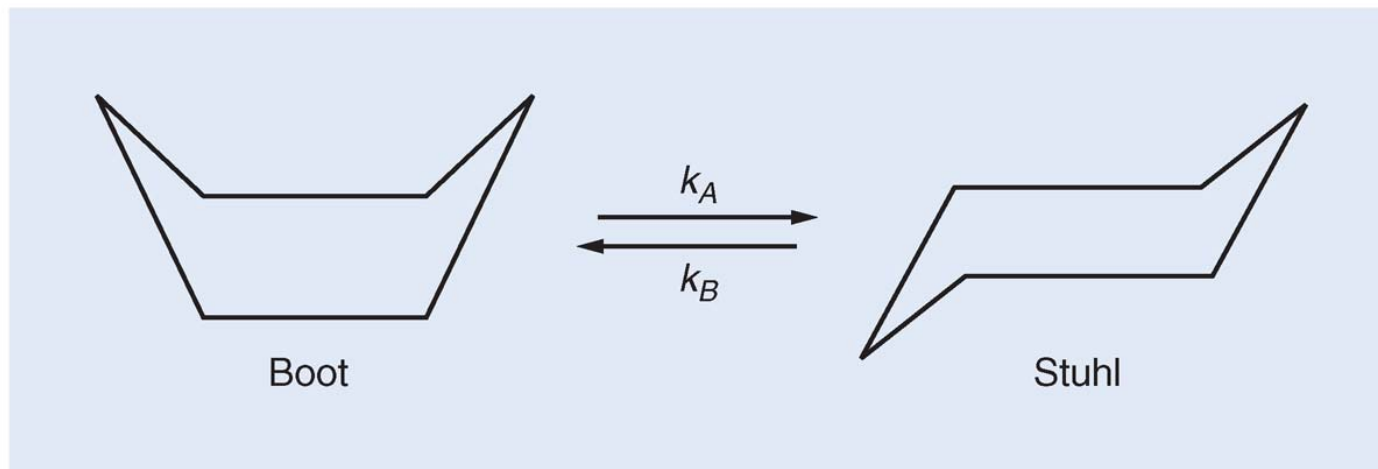
Hin- und Rückreaktion $A \leftrightarrow B$

Der einfachste Fall einer zusammengesetzten Reaktion ist der Prozess $A \leftrightarrow B$

mit Hinreaktion $A \rightarrow B$ Geschwindigkeitskonstanten k

mit Rückreaktion $B \rightarrow A$ Geschwindigkeitskonstanten k'

Sowohl Hin- als auch Rückreaktion sollen erster Ordnung sein. Ein Beispiel ist die Umlagerung von $\text{CH}_3\text{NC} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$, oder:



Hin- und Rückreaktion $A \leftrightarrow B$

Die Konzentrationsänderungen stellen eine Summe von verbrauchender und bildender Reaktion dar

$$d[A]/dt = -k[A] + k'[B] \quad d[B]/dt = +k[A] - k'[B]$$

Ersatz einer Konzentration, z.B. $[B] = [A]_0 + [B]_0 - [A]$ liefert DGL für $[A]$

$$d[A]/dt = k' [A]_0 + [B]_0 - (k + k') [A]$$

Lösung

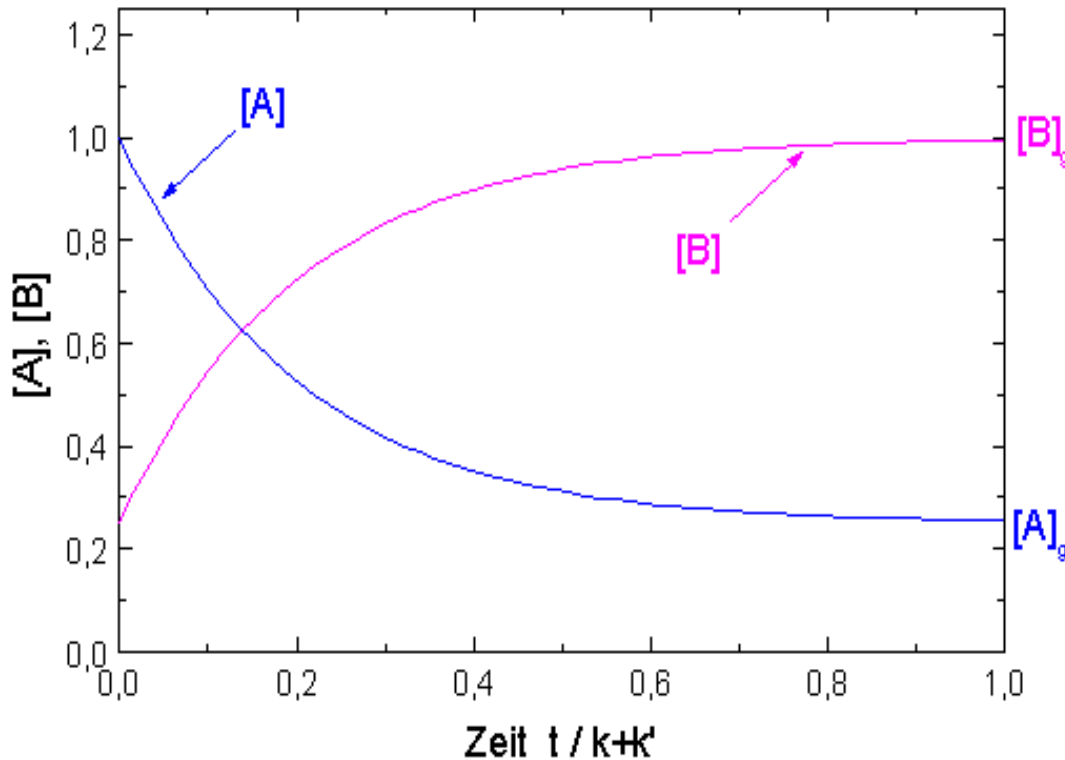
$$[A] = k' ([A]_0 + [B]_0) / (k + k') + (k[A]_0 - k'[B]_0) / (k + k') \cdot e^{-(k+k')t}$$

$$[B] = k ([A]_0 + [B]_0) / (k + k') - (k[A]_0 - k'[B]_0) / (k + k') \cdot e^{-(k+k')t}$$

für große Zeiten wird ein Zustand mit Gleichgewichtskonzentrationen (g) erreicht:

$$\left. \begin{aligned} [A]_g &= k' ([A]_0 + [B]_0) / (k + k') \\ [B]_g &= k ([A]_0 + [B]_0) / (k + k') \end{aligned} \right\} \quad [B]_g / [A]_g = k / k' = K$$

Hin- und Rückreaktion $A \leftrightarrow B$: Das Gleichgewicht



Direkte Herleitung des Gleichgewichtszustands

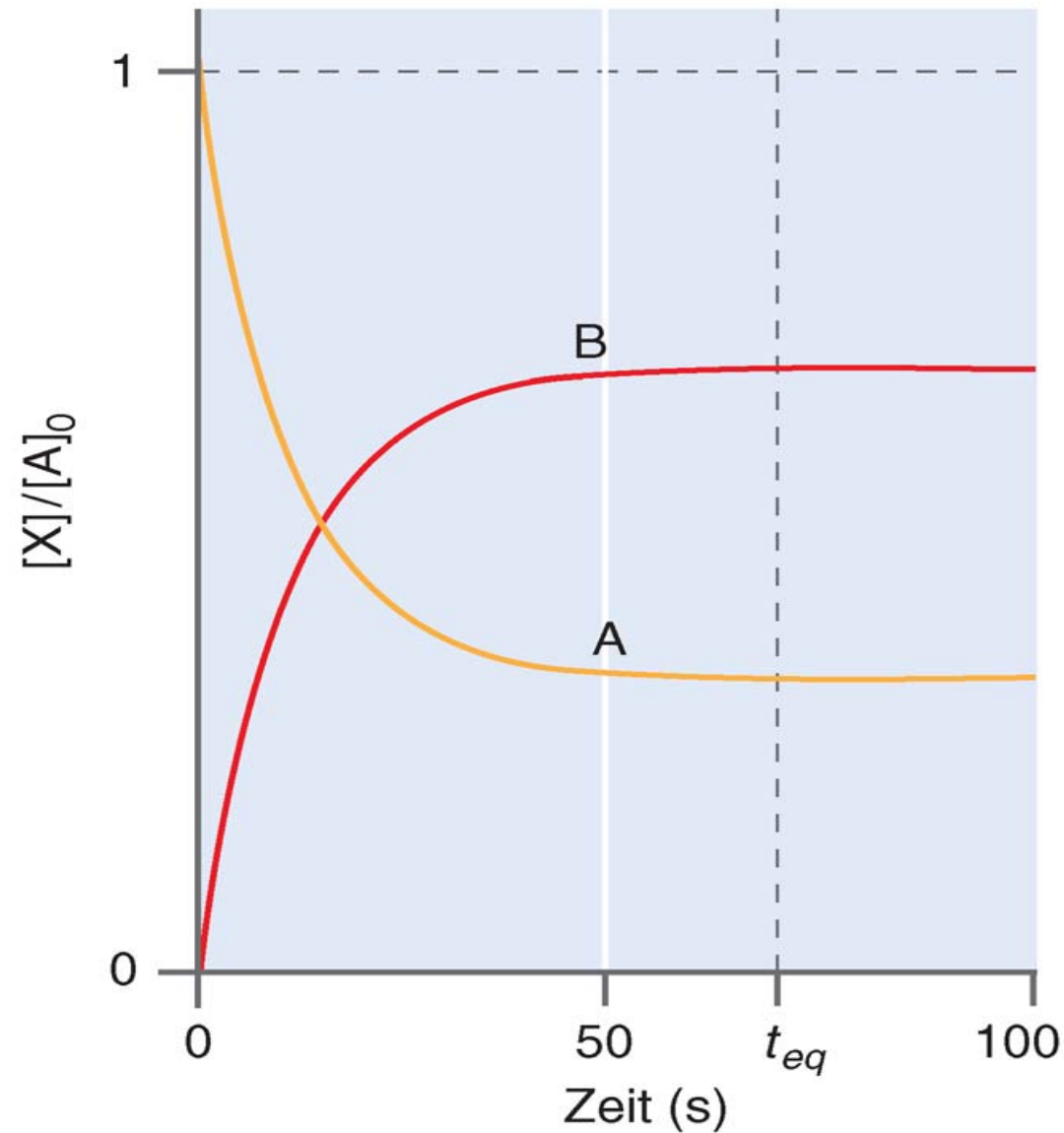
$$d[A]/dt = 0, d[B]/dt = 0$$

im Gleichgewicht gilt

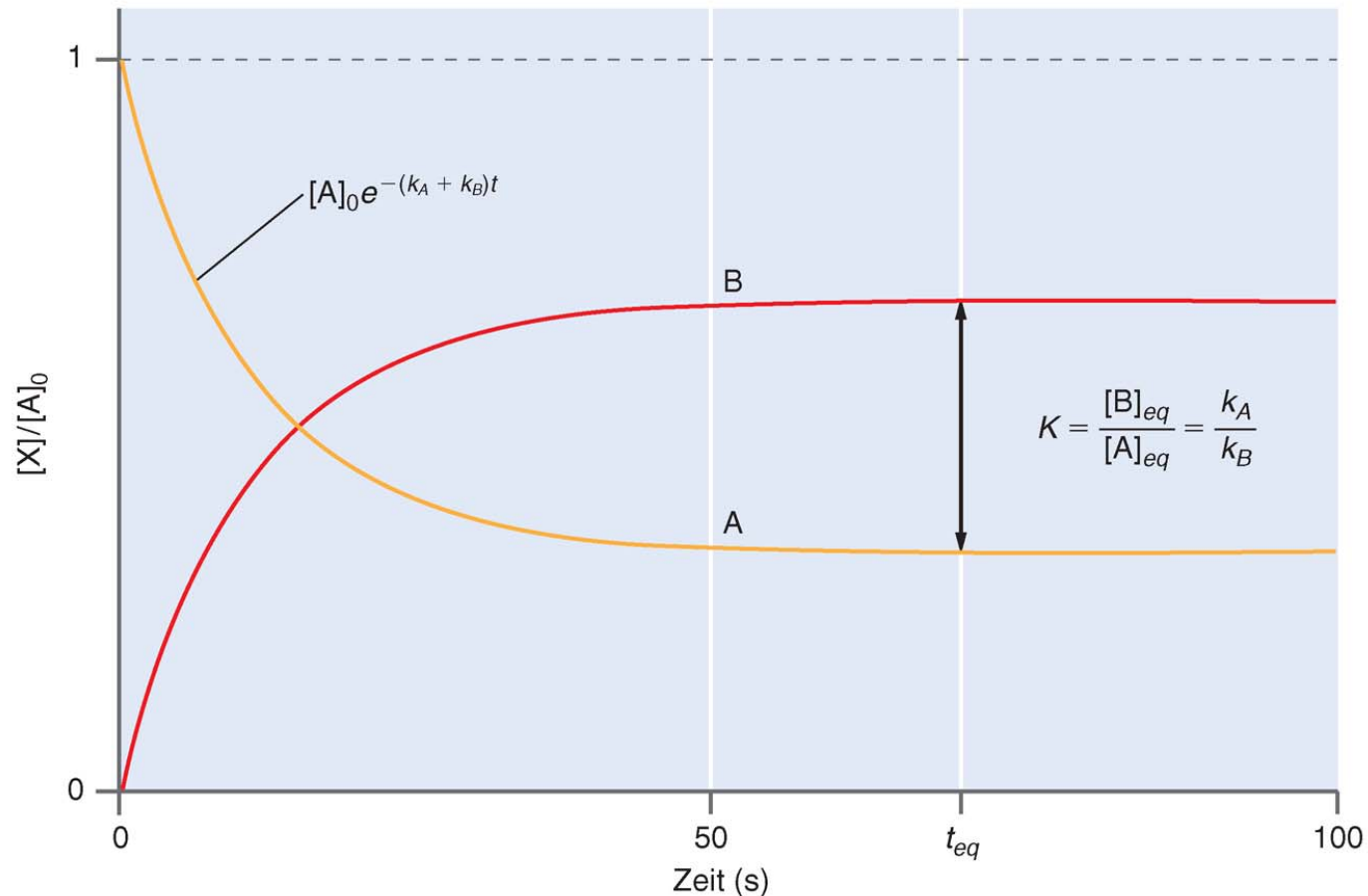
$$k [A] = k' [B]$$

Bei Kenntnis von K und einer Geschwindigkeitskonstanten kann die andere berechnet werden.

Zeitlicher Verlauf für den Prozess $A \leftrightarrow B$
Anfangsbedingungen $[A]_0 = 4 [B]_0$; $k = 4k'$.



Zeitabhängigkeit der Konzentrationen, bei denen sowohl Vorwärts- als auch Rückreaktionen zwischen Edukt A und Produkt B existieren. Bei diesem Beispiel gilt, $k_A = 2k_B = 0,06 \text{ s}^{-1}$. Nach längerer Zeit ($t > t_{eq}$) erreichen die Konzentrationen einen konstanten Wert, bei dem die Reaktion im Gleichgewicht ist.



Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Vorwärts- und Rückreaktion. Die effektive Geschwindigkeitskonstante des Eduktzerfalls entspricht der Summe der Geschwindigkeitskonstanten von Vorwärts-, k_A , und der Rückreaktion, k_B . Die Gleichgewichtskonstante entspricht k_A/k_B . Diese beiden Messungen liefern ein System aus zwei Gleichungen und zwei Unbekannten, die zum Erhalt von k_A und k_B leicht berechnet werden können.

Hin- und Rückreaktion: Das Gleichgewicht

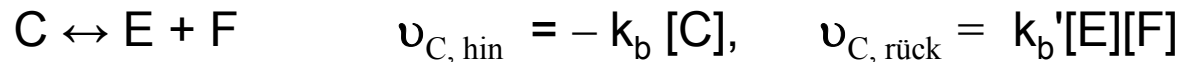
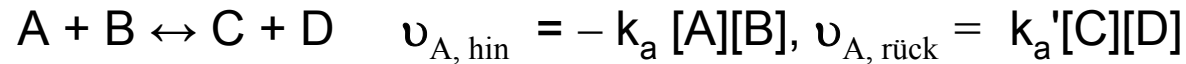
Man kann bei anderen Gleichgewichtskonzentrationen in der gleichen Weise vorgehen, beispielsweise

für $A + B \leftrightarrow C + D$ gilt im Gleichgewicht

$$\left\{ \frac{[C][D]}{[A][B]} \right\}_{G1} = \frac{k_a}{k'_a}$$

Hin- und Rückreaktion: Das Gleichgewicht

für Gleichgewicht zwischen A, B, C und D und Folgereaktion von C



besteht Gleichgewicht für alle Einzelreaktionen

$$\left\{ \frac{[C][D]}{[A][B]} \right\}_{G1} = \frac{k_a}{k_a'} \quad \text{und} \quad \left\{ \frac{[E][F]}{[C]} \right\}_{G1} = \frac{k_b}{k_b'}$$

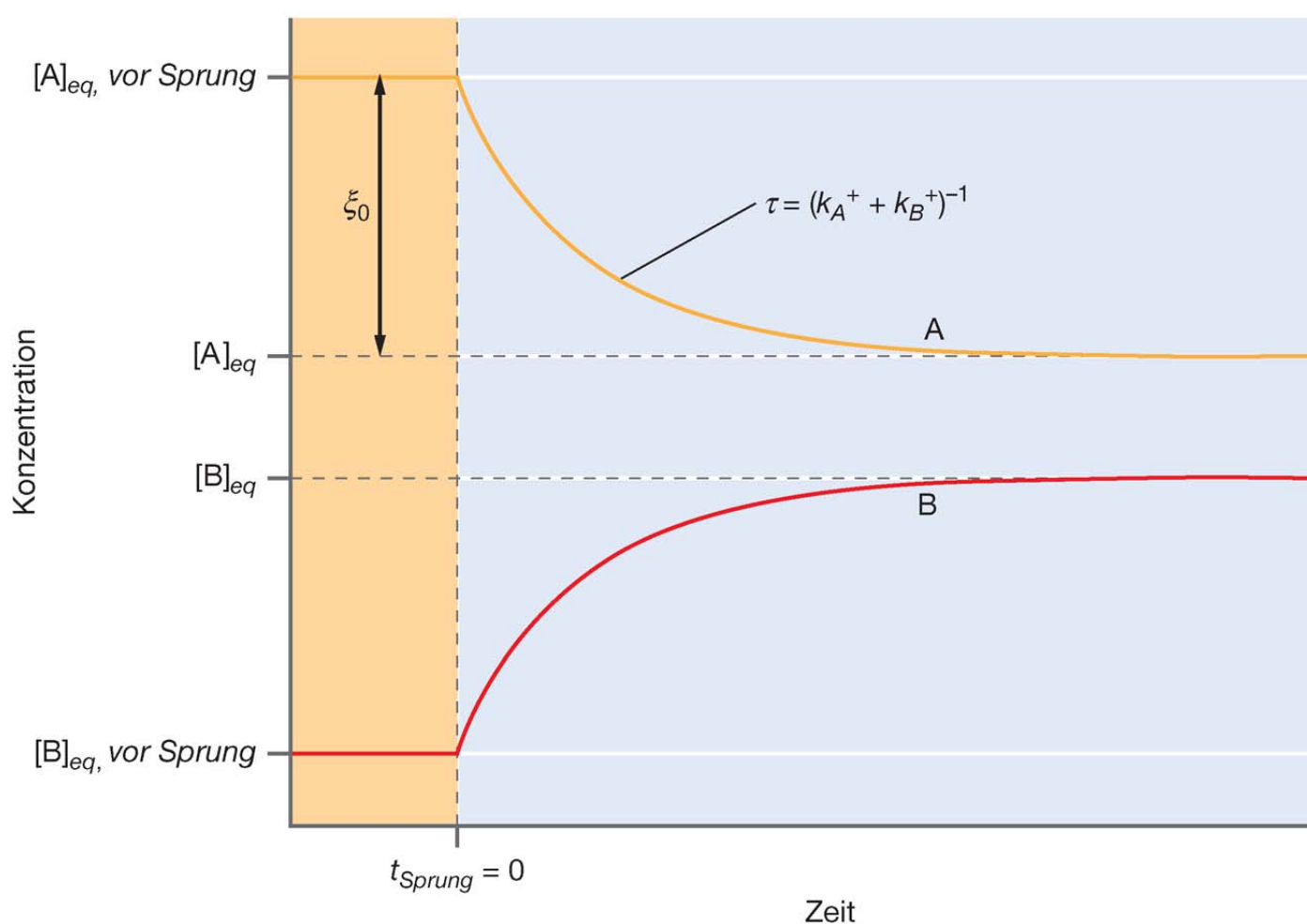
die Brutto-Reaktion lautet



$$K = \left\{ \frac{[D][E][F]}{[A][B]} \right\}_{G1} = \left\{ \frac{[C][D][E][F]}{[A][B][C]} \right\}_{G1} = \left\{ \frac{[C][D]}{[A][B]} \right\}_{G1} \cdot \left\{ \frac{[E][F]}{[C]} \right\}_{G1} = \frac{k_a \cdot k_b}{k_a' \cdot k_b'}$$

besteht die Bruttoreaktion aus einer Folge von Einzelschritten, so gilt allgemein

$$K = \frac{k_a \cdot k_b \cdots}{k_a' \cdot k_b' \dots}$$



Beispiel eines Temperatursprungversuchs einer Reaktion, bei der die Geschwindigkeitsgesetze der Vorwärts- und der Rückreaktion erster Ordnung sind. Die gelben und blauen Abschnitte des Diagramms kennzeichnen Zeiten vor bzw. nach dem Temperatursprung. Nach dem Temperatursprung verringert sich [A] mit einer Zeitkonstante, die in Bezug zur Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Vorwärts- und der Rückreaktion steht.

Folgereaktionen

Bildung eines Stoffes C aus A über ein Zwischenprodukt B



mit Ausgangskonzentrationen $[A]_0$ und $[B]_0 = [C]_0 = 0$

Zerfalls- und Bildungsgeschwindigkeiten

$$d[A]/dt = -k [A] \quad ; \quad d[B]/dt = k[A] - k'[B] \quad ; \quad d[C]/dt = k'[B]$$

Lösung für [A]

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

eingesetzt in Bildungsgeschwindigkeit von B

$$d[B]/dt = k[A]_0 e^{-kt} - k'[B]$$

Diese lineare Differentialgleichung erster Ordnung kann nach der Methode der Variation der Konstanten von Lagrange gelöst werden:

Integrieren der homogenen Differentialgleichung $d[B]/dt + k'[B] = 0$ gibt

$$[B] = c \cdot e^{-k't}$$

Ansatz zur Lösung der inhomogenen Differentialgleichung

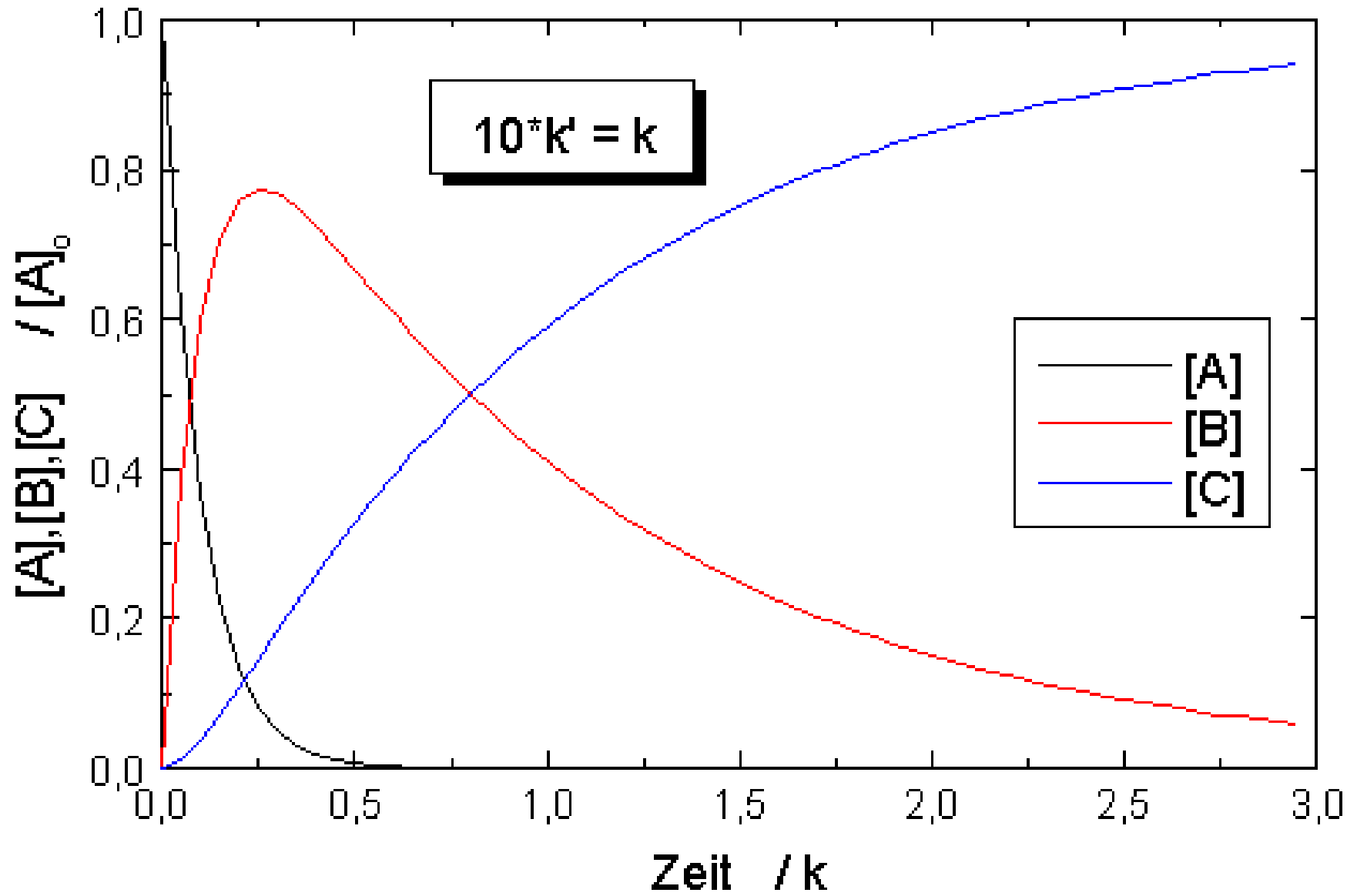
$$[B] = c(t) \cdot e^{-k't} \quad \text{mit} \quad c(t) = -k[A]_0 / (k - k') \cdot e^{-(k-k')t} + \text{konst}$$

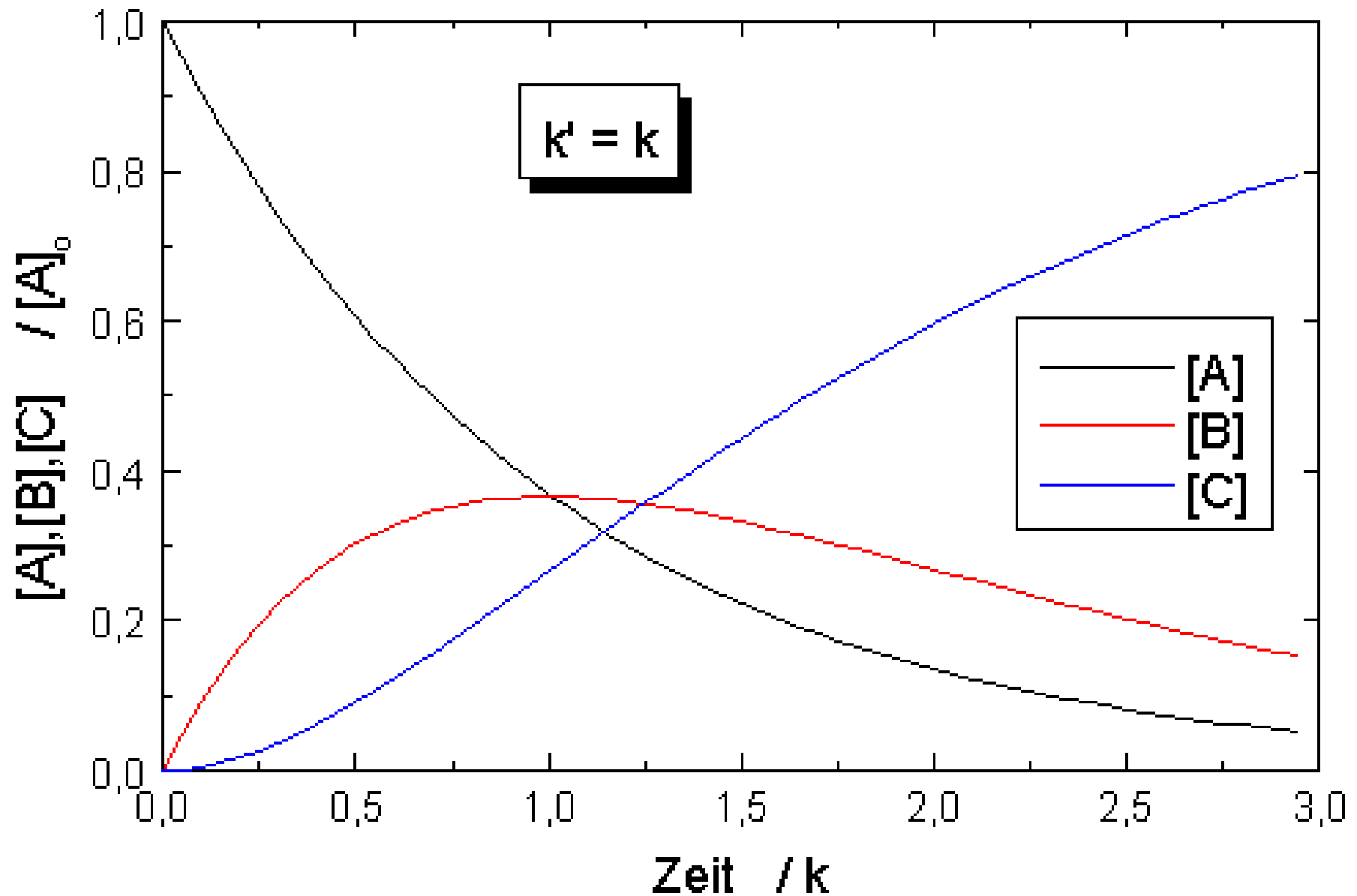
Lösung unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen

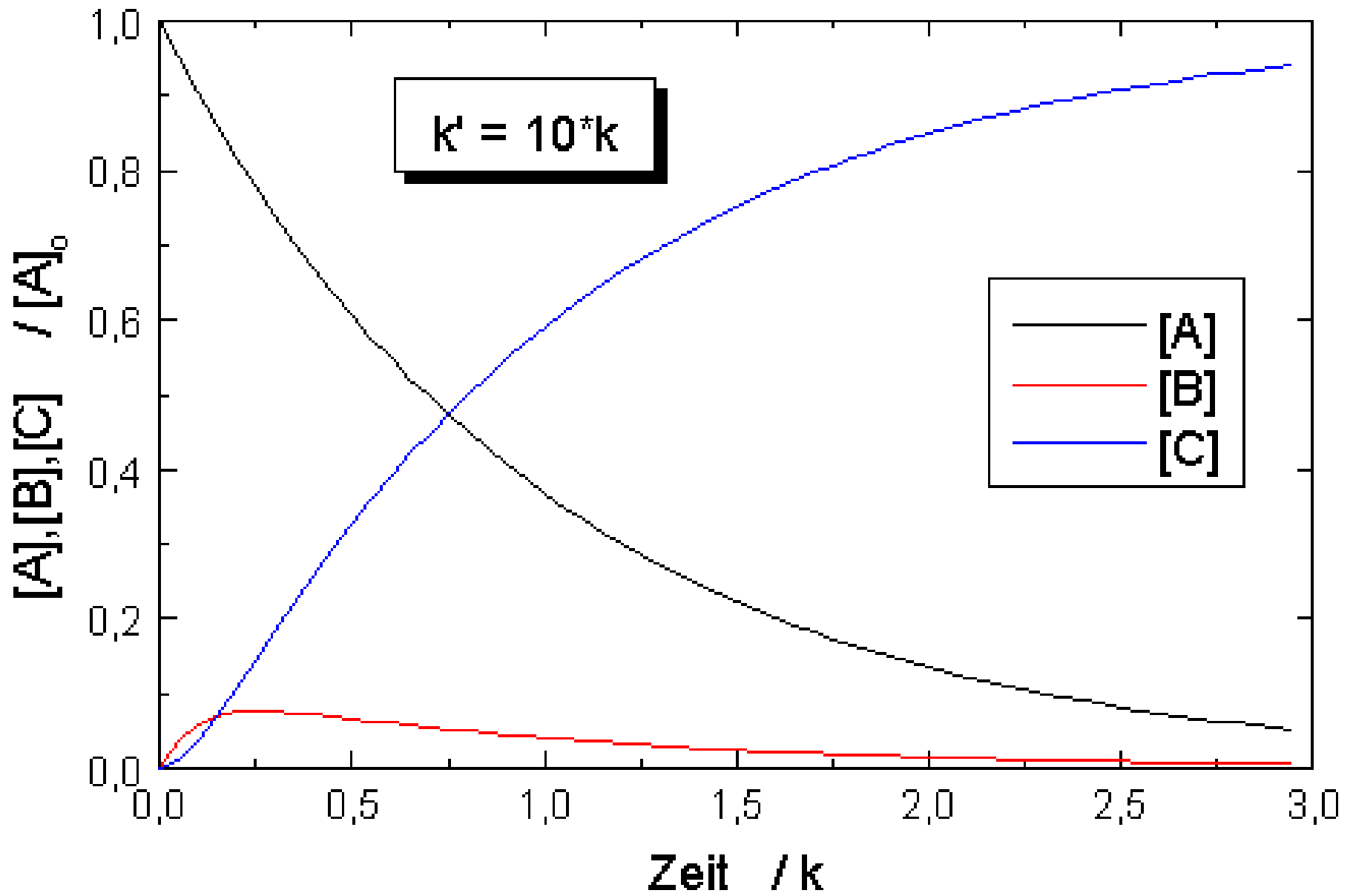
$$[B] = -k[A]_0 / (k - k') \cdot e^{-(k-k')t}$$

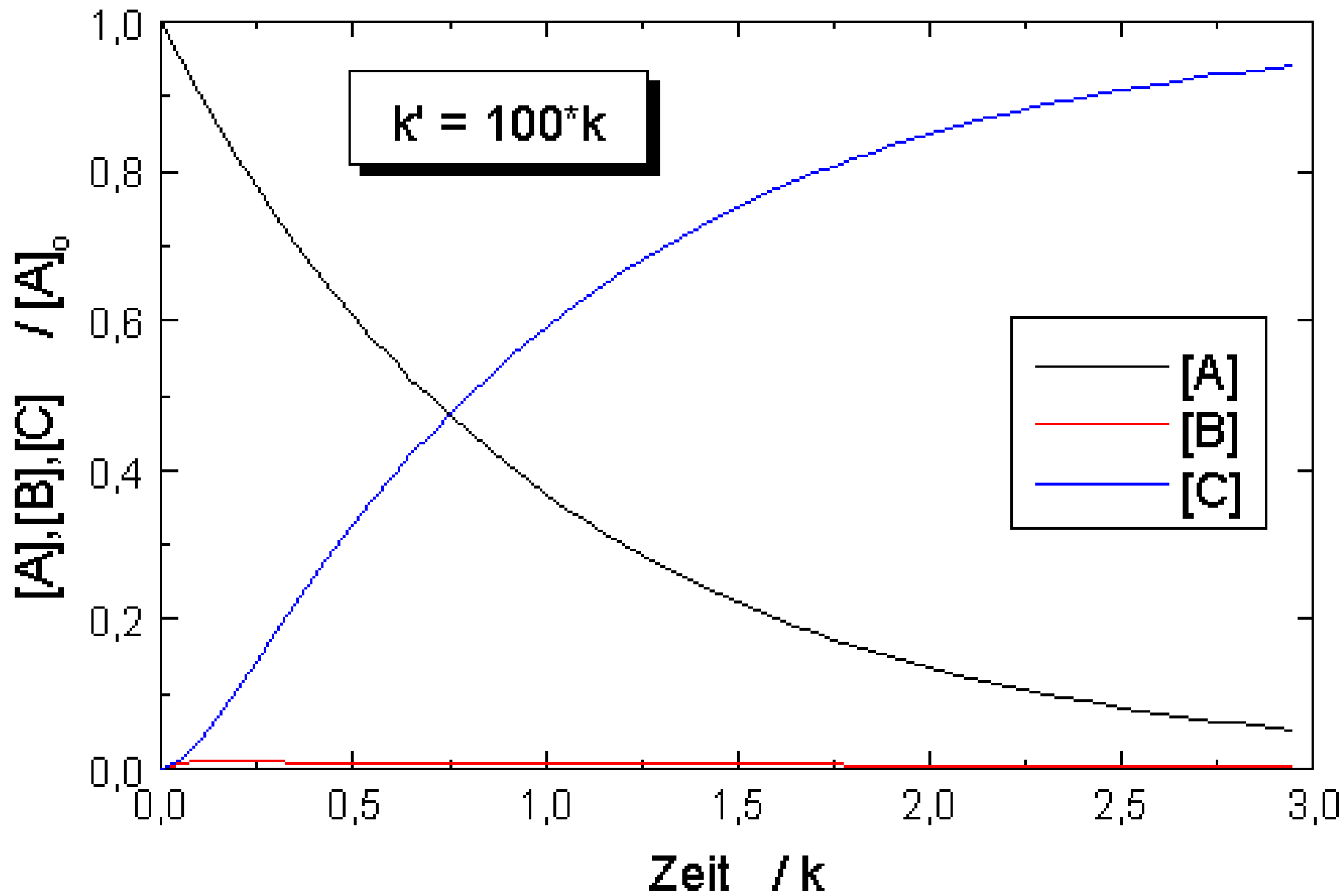
Konzentration des Endproduktes C erhalten wir aus der Bilanz $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k}{k' - k} e^{-k't} + \frac{k}{k' - k} e^{-k t} \right)$$



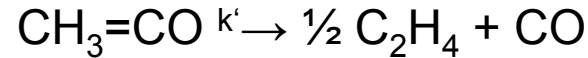
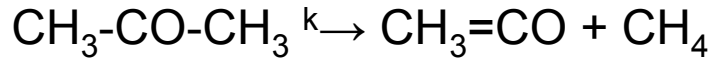






Folgereaktionen

Beispiel für Folgereaktion: Thermischer Zerfall von Aceton



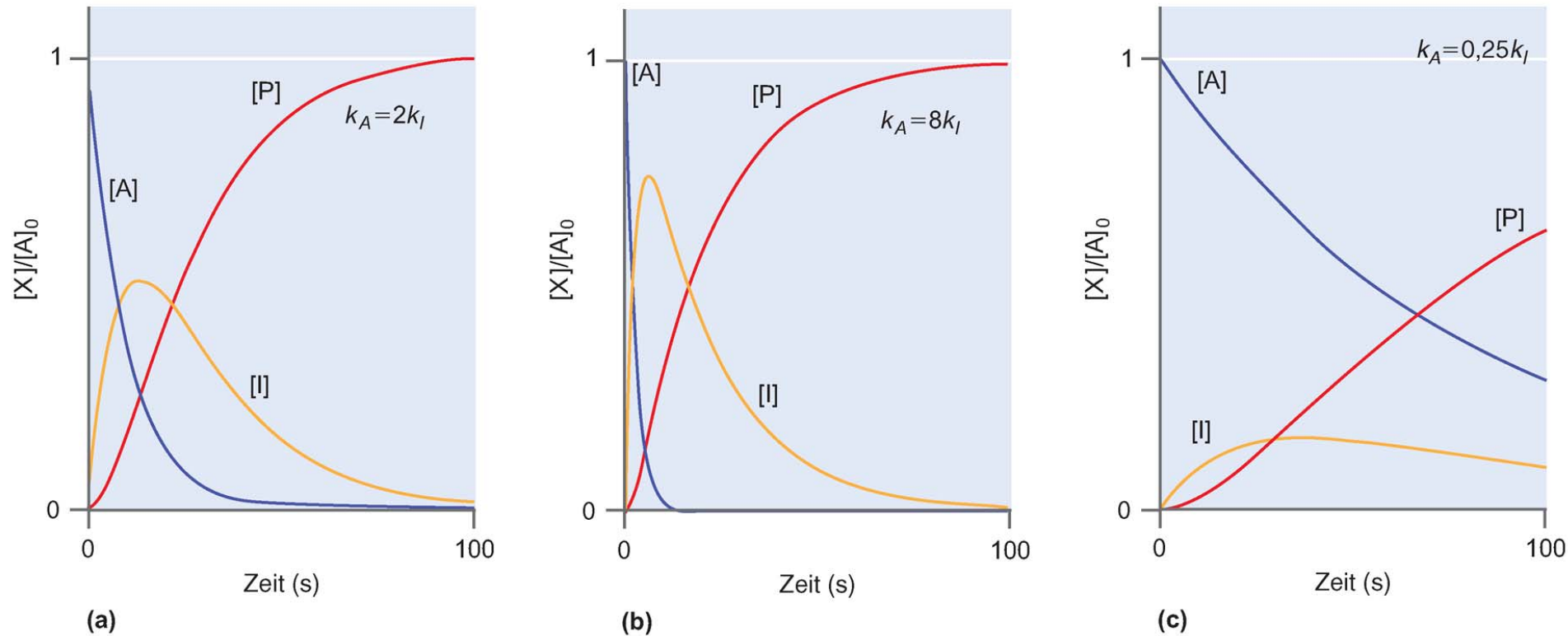
Wird das Verhältnis k/k' , extrem groß oder extrem klein, geht die Gleichung für [C] über in

$$[\text{C}] = [\text{A}]_0 \cdot (1 - e^{-k' t}) \quad \text{wenn } k \gg k',$$

$$[\text{C}] = [\text{A}]_0 \cdot (1 - e^{-k t}) \quad \text{wenn } k \ll k'$$

Der Reaktionsablauf wird dann allein durch die langsamere Reaktion bestimmt und die Zeitabhängigkeit entspricht einer Reaktion erster Ordnung.

Folgereaktionen



Konzentrationsprofile für eine sequenzielle Reaktion, bei der das Edukt A (blaue Linie) ein Intermediat I (gelb) bildet, das nach einem Zerfall zum Produkt P (rot) führt, wobei (a) $k_A = 2k_I = 0,1 \text{ s}^{-1}$ und (b) $k_A = 8k_I = 0,4 \text{ s}^{-1}$. Sowohl die maximale Menge von I als auch die Zeit, bis das Maximum erreicht ist, haben sich geändert. (c) $k_A = 0,0254 k_I = 0,0125 \text{ s}^{-1}$. In diesem Fall wird nur eine geringe Menge des Zwischenprodukts gebildet, und das Maximum von [I] tritt, relativ zu den ersten beiden Beispielen, verzögert auf.