

Physikalische Chemie II

Kinetik und Struktur

Kapitel 2

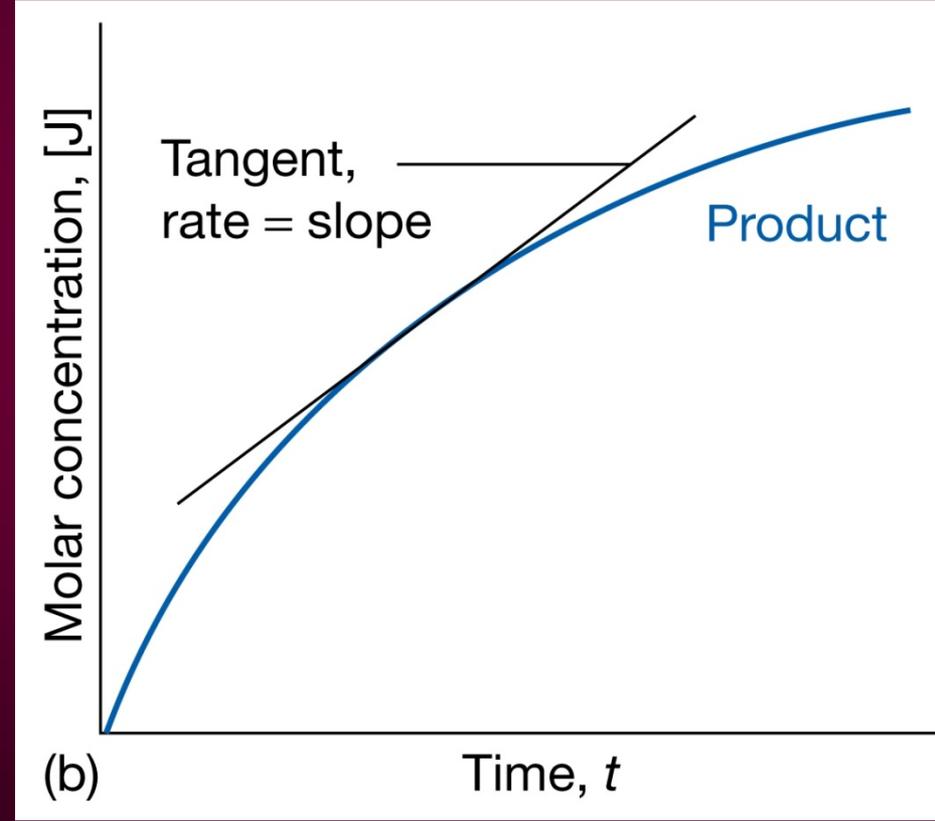
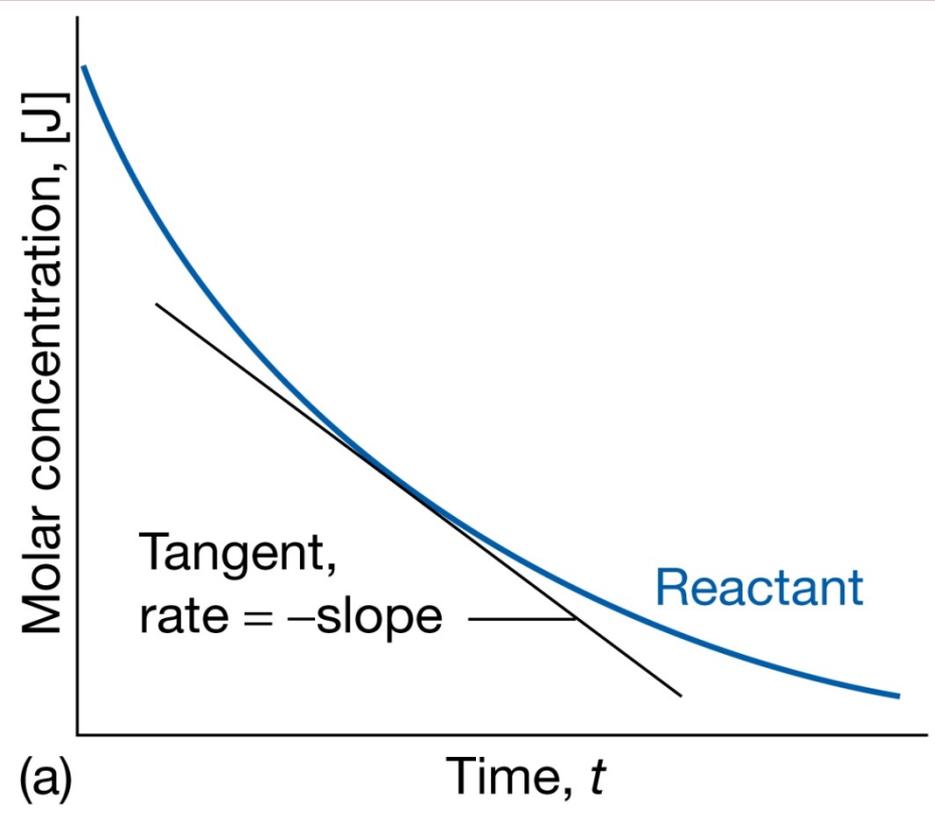
Kinetik

Reaktionsordnungen, Elementarreaktionen, Temperaturabhängigkeit

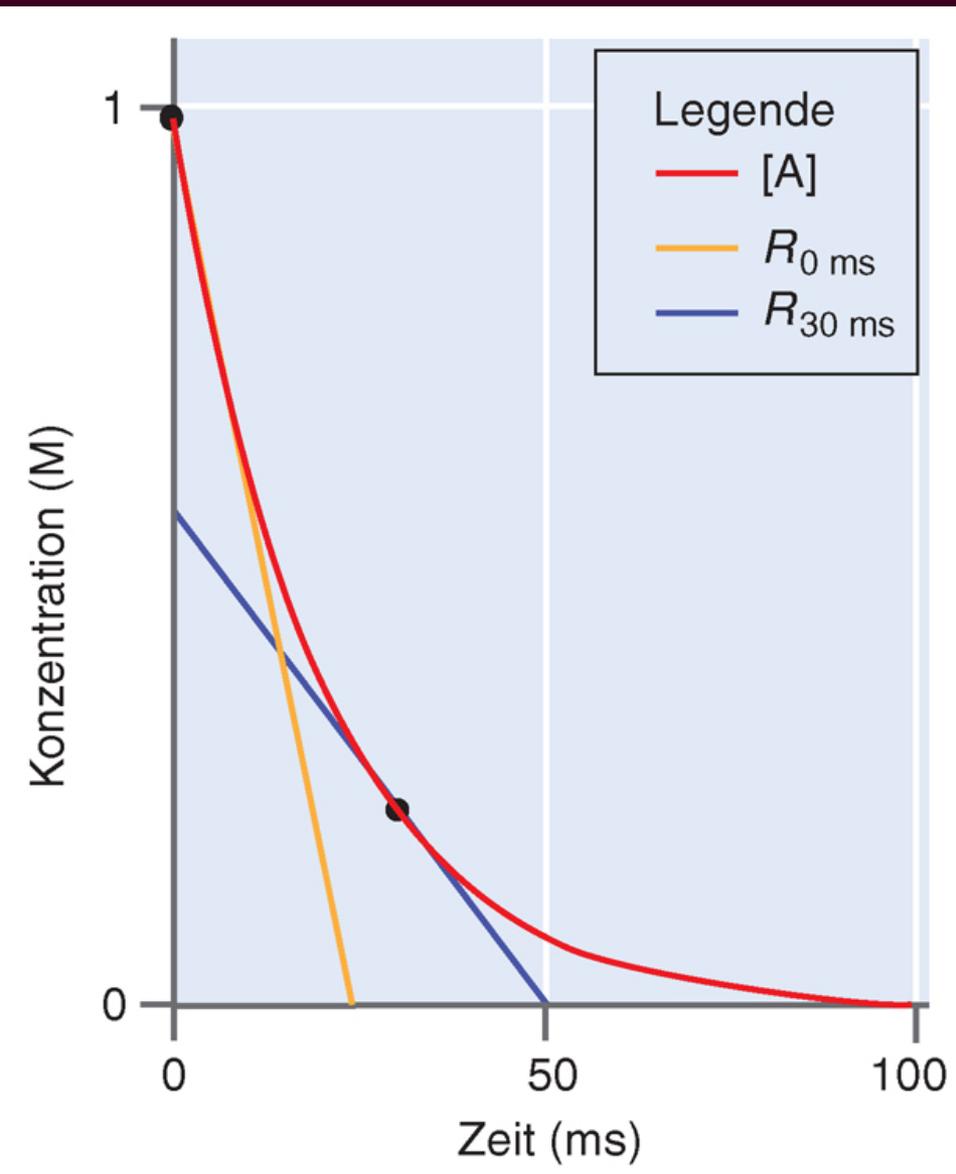
Kapitel 3: zusammengesetzte Reaktionen, Quasistationarität, Atmosphärenchemie, Autokatalyse, Explosionen, oszillierende Reaktionen.

Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit v gibt an, wie viele Teilchen pro Zeit in einer chemischen Reaktion umgesetzt werden (Änderung der Konzentration Δc pro Zeitintervall Δt ; $v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$).



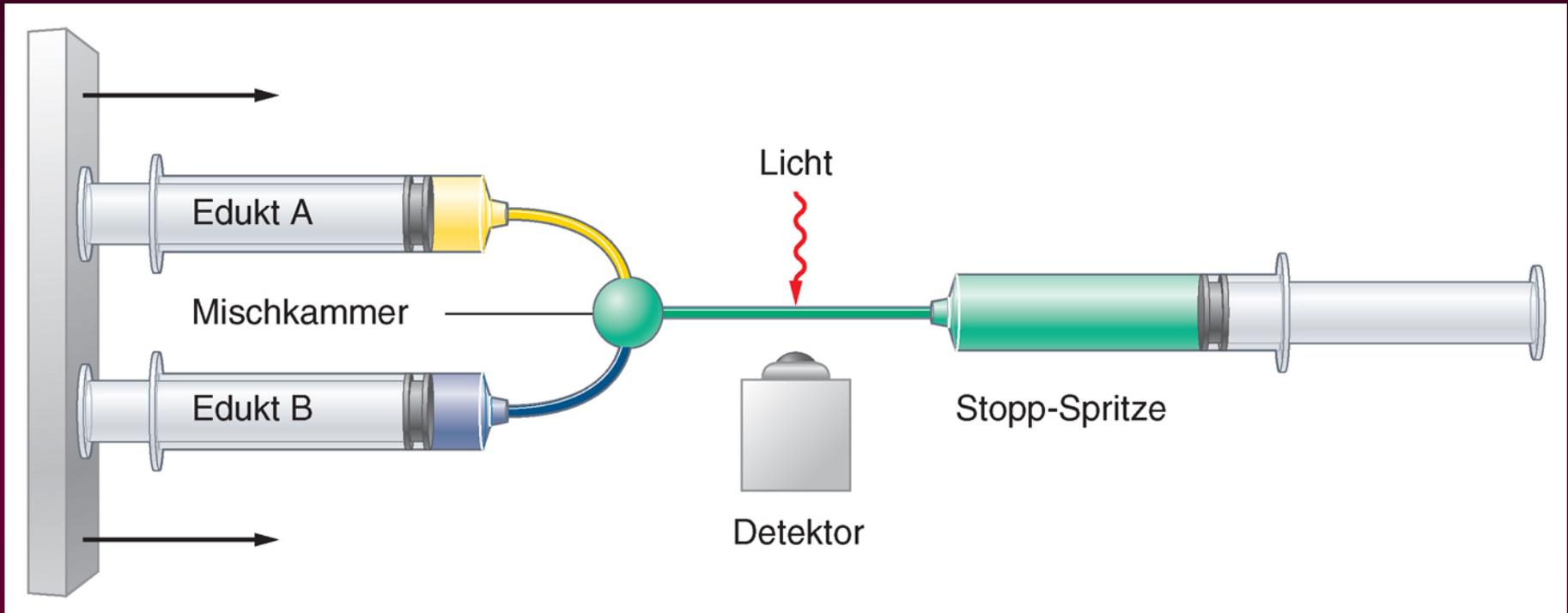
Reaktionsgeschwindigkeit



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 gelbe Linie stellt die bei $t = 0$ bestimmte Tangente und die blaue Linie die Tangente nach ca. 30 ms dar.

$$- \frac{d[A]}{dt} = v \text{ Reaktionsgeschwindigkeit}$$

Stopped-Flow-Versuch



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 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 $- d[N_2O_5]/dt = k [N_2O_5] \leftrightarrow$ **Reaktion erster Ordnung**
2. Zerfall Distickstoffoxid $- d[N_2O]/dt = k [N_2O]^2 \leftrightarrow$ **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:

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

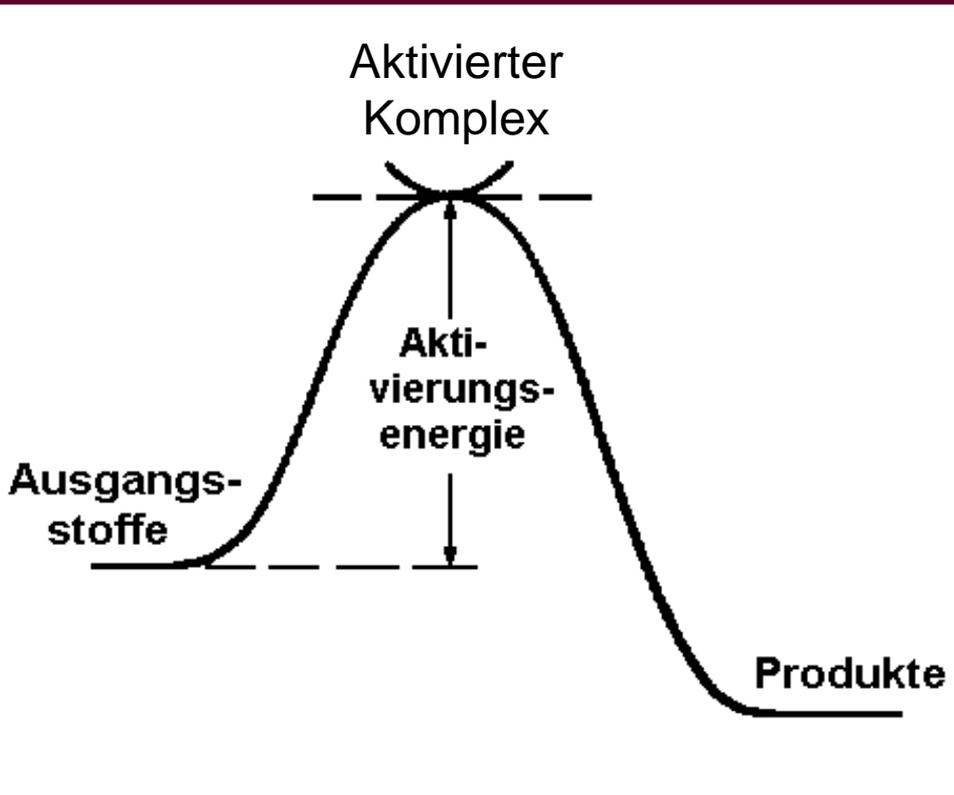
Demnach darf man **keine** Rückschlüsse ziehen zwischen:

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

Elementarreaktion

Nur aus der Elementarreaktion kann das Geschwindigkeitsgesetz abgeleitet werden. Z.B.: Für die Elementarreaktion $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ gilt: $d[\text{H}]/dt = k [\text{OH}] [\text{CO}]$

Für $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ wies man bimolekularen Mechanismus nach, somit muss das Gesetz $d[\text{CO}_2]/dt = k [\text{CO}] [\text{N}_2\text{O}]$ gelten. Eine Schlussfolgerung von einer beobachteten zweiten Reaktionsordnung auf einen bimolekularen Mechanismus ist aber **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.

Dimension der Geschwindigkeitskonstanten

Die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten hängt von der Reaktionsordnung ab.

- Für Reaktionen 1. Ordnung ist $- \frac{dc}{dt} = k_1 c$

k_1 hat also die Dimension einer reziproken Zeit.

- Für Reaktionen 2. Ordnung gilt $- \frac{dc}{dt} = k_2 c^2$

k_2 hat also die Dimension [l mol⁻¹ s⁻¹] oder beim Rechnen mit Molekülanzahlen [cm³ · s⁻¹].

- Für eine Reaktion n-ter Ordnung hat die Konstante k_n die Dimension [Konzentration¹⁻ⁿ Zeit⁻¹].

Reaktion 0. Ordnung

Geschwindigkeit ist unabhängig von der Konzentration der Edukte

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

Lösung: $[A] = [A]_0 - k_0 t$ 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

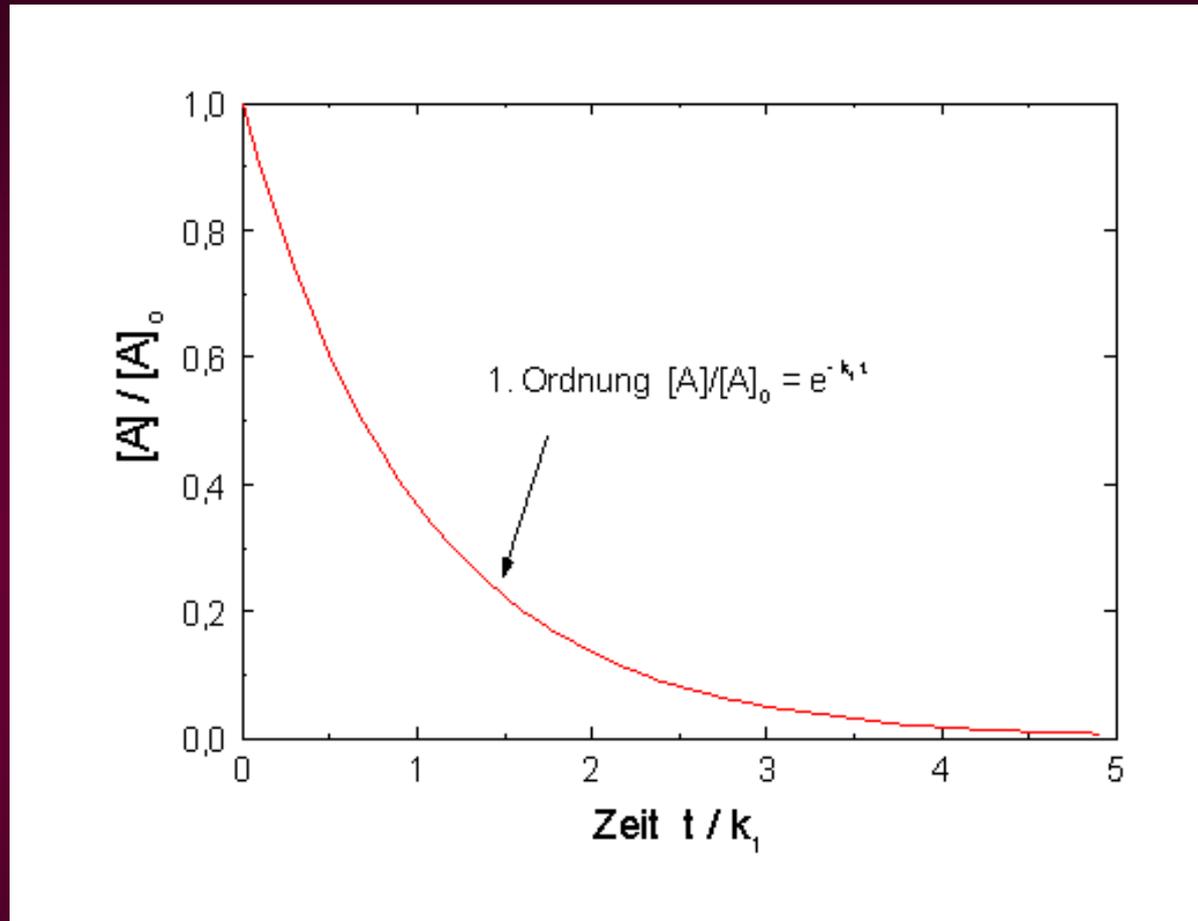
Die relative Restkonzentration $[A]_t/[A]_0$ ist unabhängig von $[A]_0$ und wird bei allen Umsetzungen erster Ordnung **nur** vom Wert des Produktes $k_1 t$ bestimmt.

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

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

Gebräuchlich ist auch die **Reaktionsdauer** τ in der sich die relative Eduktmenge auf ein e-tel (36,8%) reduziert:

$$\tau = 1 / k_1$$



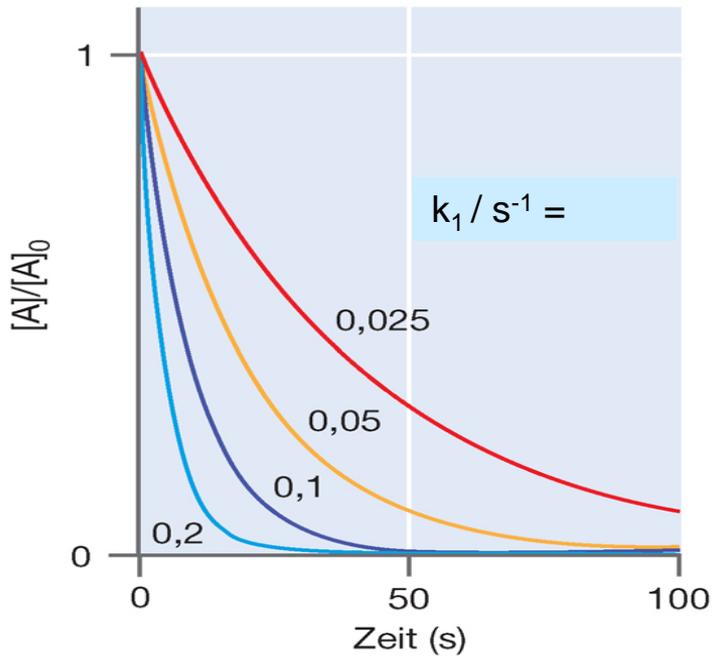
Das Zerfallsgesetz formuliert mit der Lebensdauer τ :

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

Reaktion 1. Ordnung

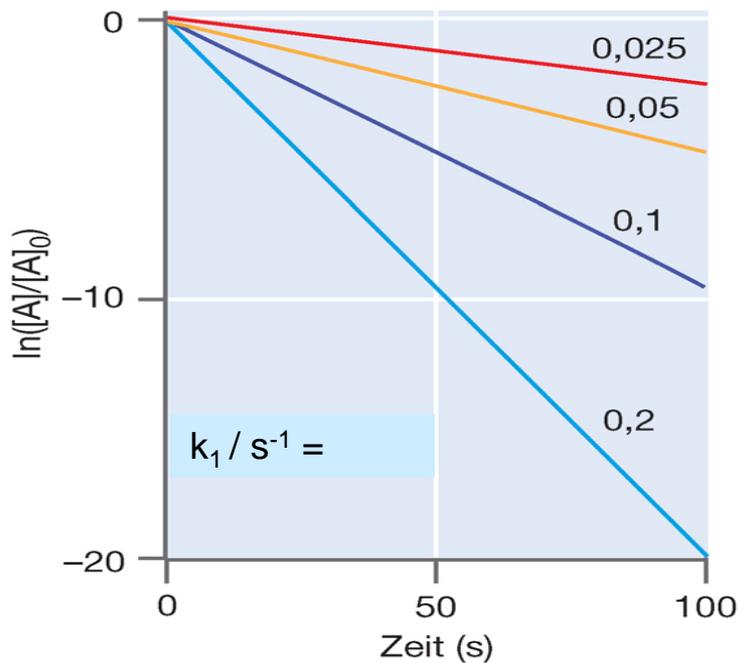
Eduktkonzentration als Funktion der Zeit einer chemischen Reaktion erster Ordnung.

(a) Darstellung von $[A]$ als Funktion der Zeit für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten k_1 .

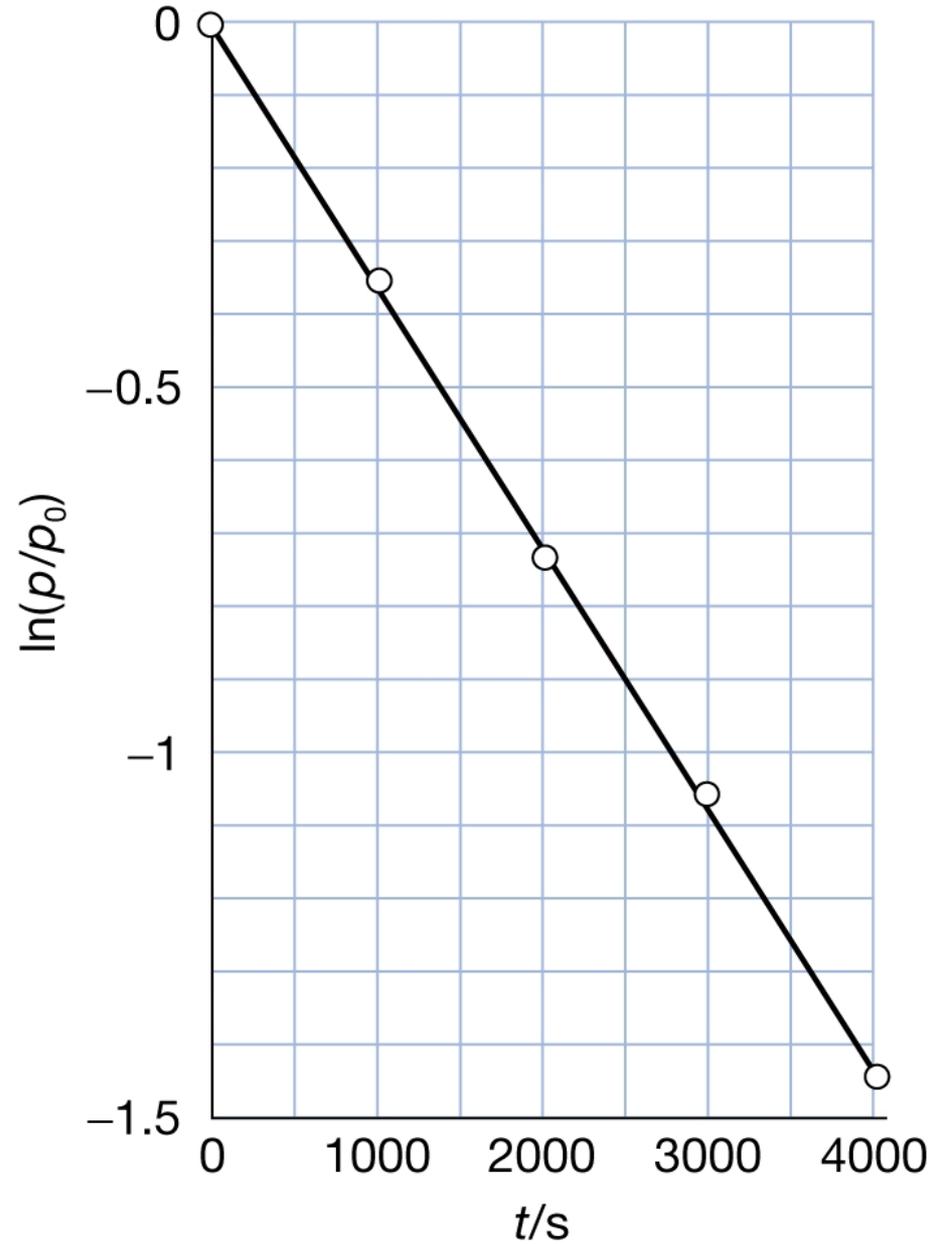
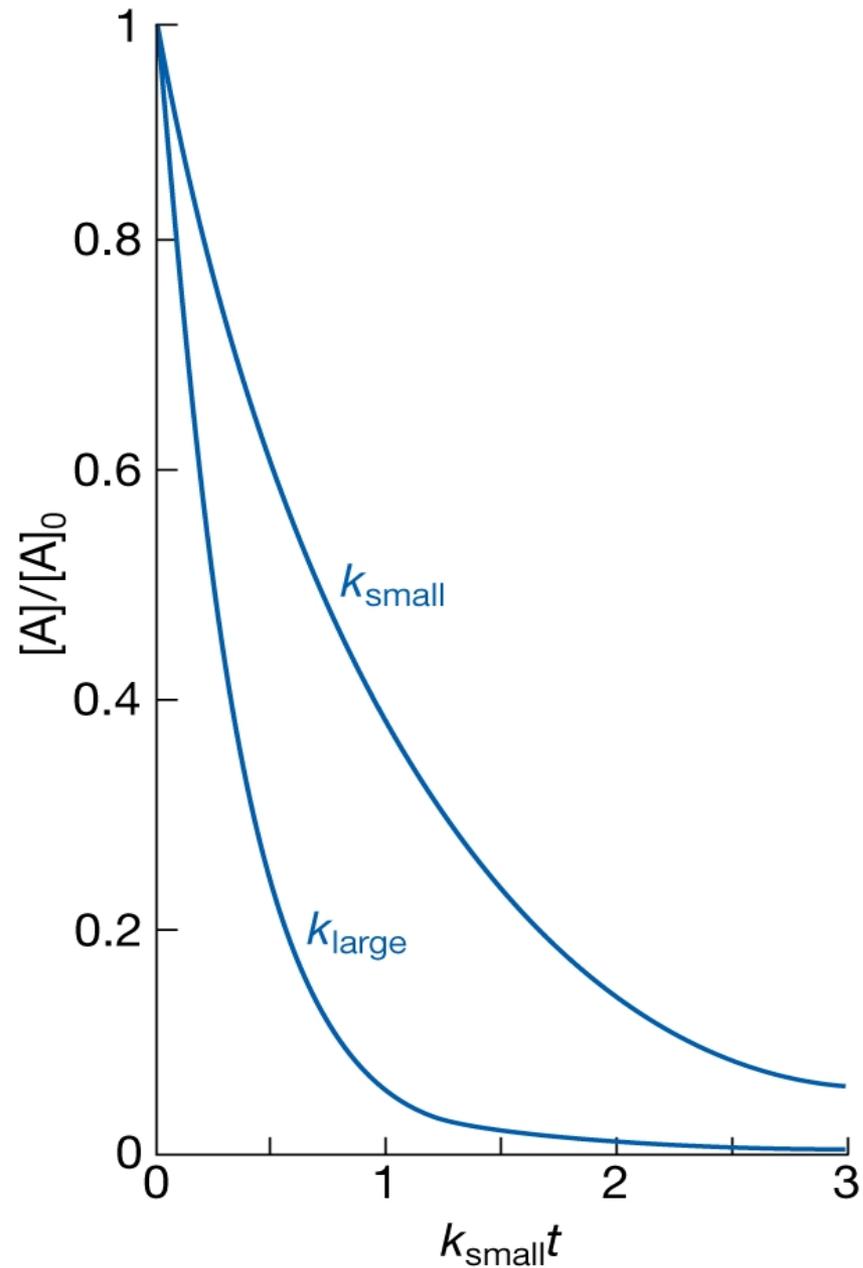


(a)

(b) Der natürliche Logarithmus der Eduktkonzentration als Funktion der Zeit einer chemischen Reaktion erster Ordnung.



Reaktion 1. Ordnung



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:

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

Allgemeine 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 auf die mit 2 multiplizierte Gleichung bezogen sind:

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

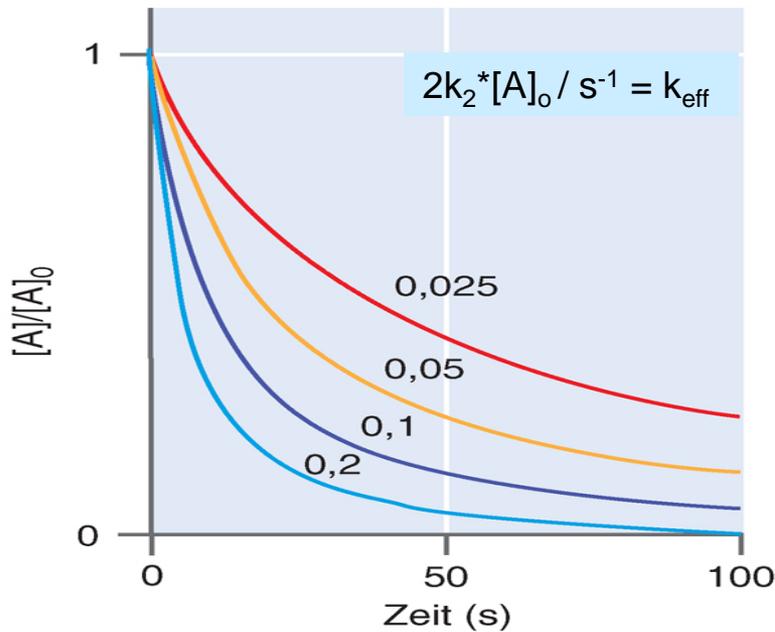
Reaktion 2. Ordnung

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

Integriert und nach [A] aufgelöst

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

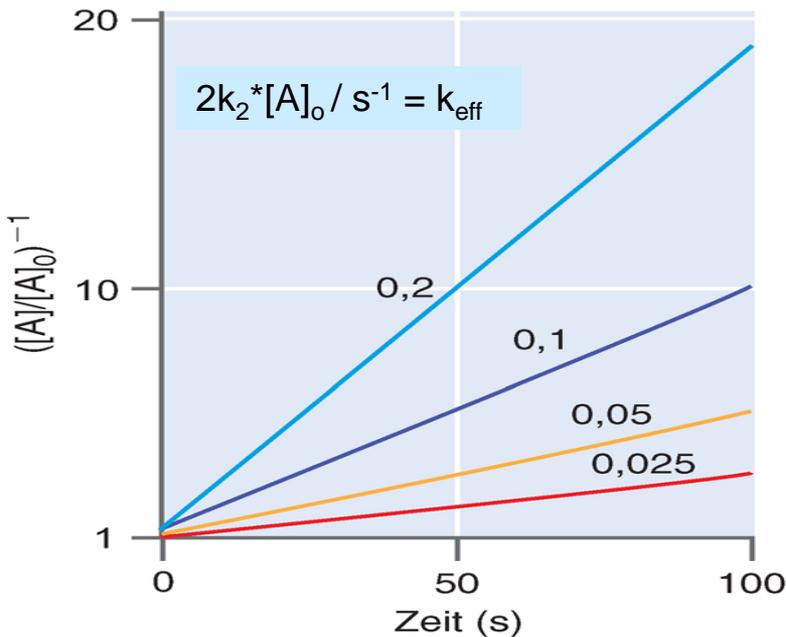
Halbwertszeit: $t_{1/2} = 1 / 2k_2[A]_0$



(a)

Eduktkonzentration als Funktion der Zeit einer chemischen Reaktion zweiter Ordnung:

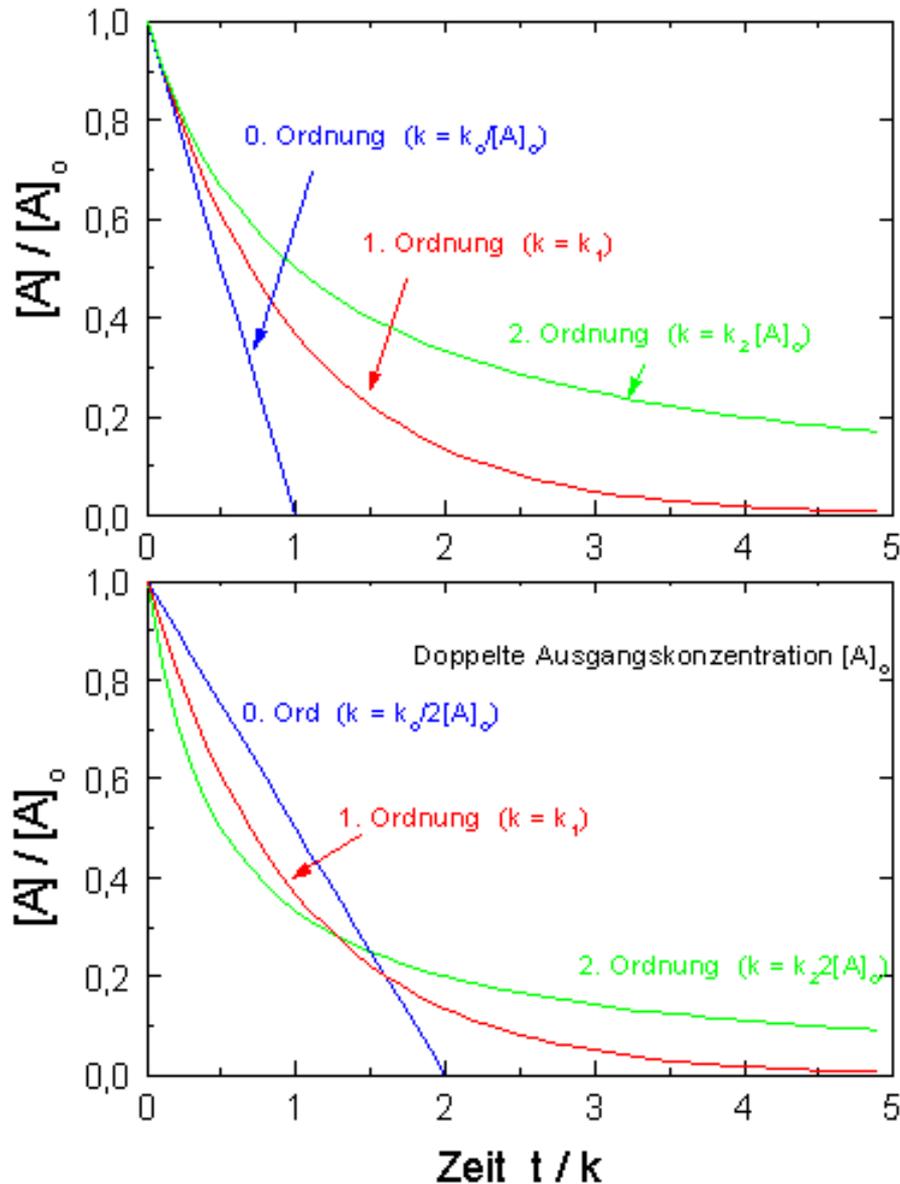
(a) Darstellung von $[A]/[A]_0$ als Funktion der Zeit für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten.



(b)

(b) Der Kehrwert der relativen Eduktkonzentration als Funktion der Zeit.

Vergleich Reaktionsordnungen



Verlauf der Stoffkonzentration für unterschiedlichen Reaktionsordnungen bei jeweils gleicher Anfangsgeschwindigkeit (oben) und bei doppelter Ausgangskonzentration (unten).

Die Halbwertszeit ist nur bei der Reaktion 1. Ordnung von der Startkonzentration unabhängig.

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 $[A] = [A]_0 - x$ lassen sich alle Konzentration als Funktion der Zeit darstellen; $[B] = [C] = x$

Einsetzen in DGL für $[A]$ ergibt für die Umsatzvariable x :

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

Trennen der Variablen:

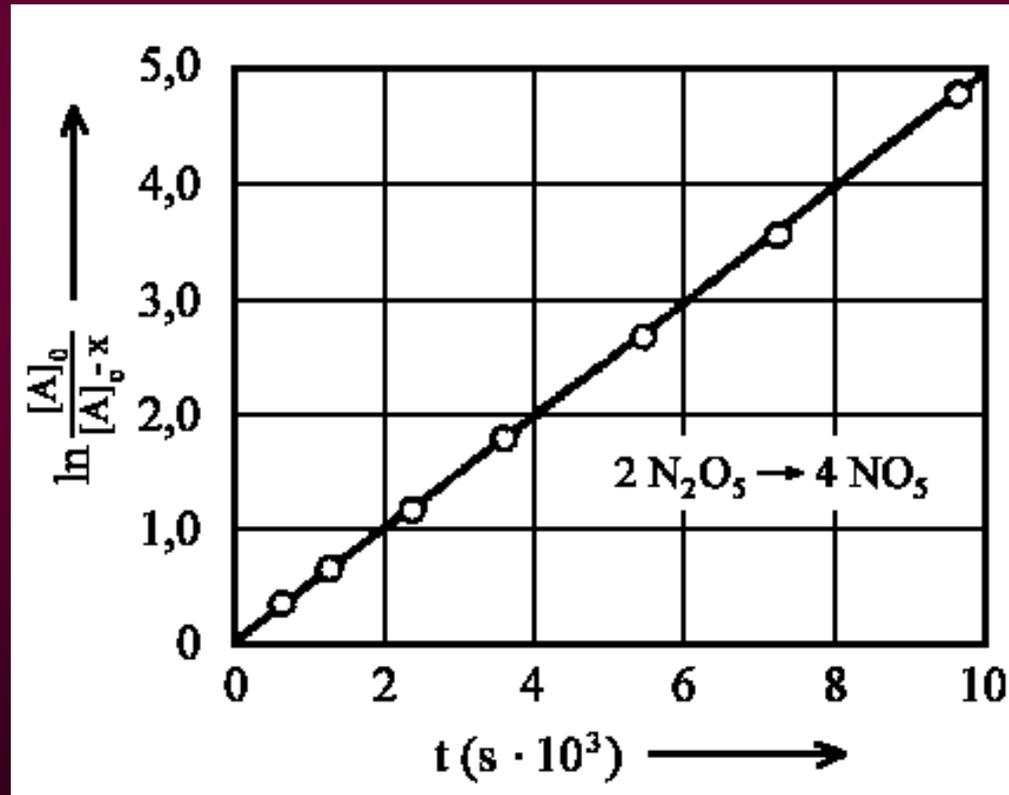
$$\frac{dx}{([A]_0 - x)} = k_1 dt$$

Integration (von 0 bis x):

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

Günstigste Auftragung experimentell bestimmter Produktkonzentrationen x zur Bestimmung von k_1 ist

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



Betrachtung der bimolekularen Elementarreaktion



Konzentrationsänderung ist proportional zur aktuellen Konzentration mit Geschwindigkeitskonstante k_1

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

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

$$- \frac{dx}{dt} = k_2 ([A]_0 - x) ([B]_0 - x)$$

Integration ergibt:

$$x = [A]_0 [B]_0 (e^{([B]_0 - [A]_0) k_2 t} - 1) / ([B]_0 e^{([B]_0 - [A]_0) k_2 t} - [A]_0)$$

Reaktion pseudo-erster Ordnung

Bei Reaktionen 2. Ordnung vereinfacht sich die mathematische Beschreibung, falls die Konzentrationen der Edukte 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 $t=0$

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

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

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:

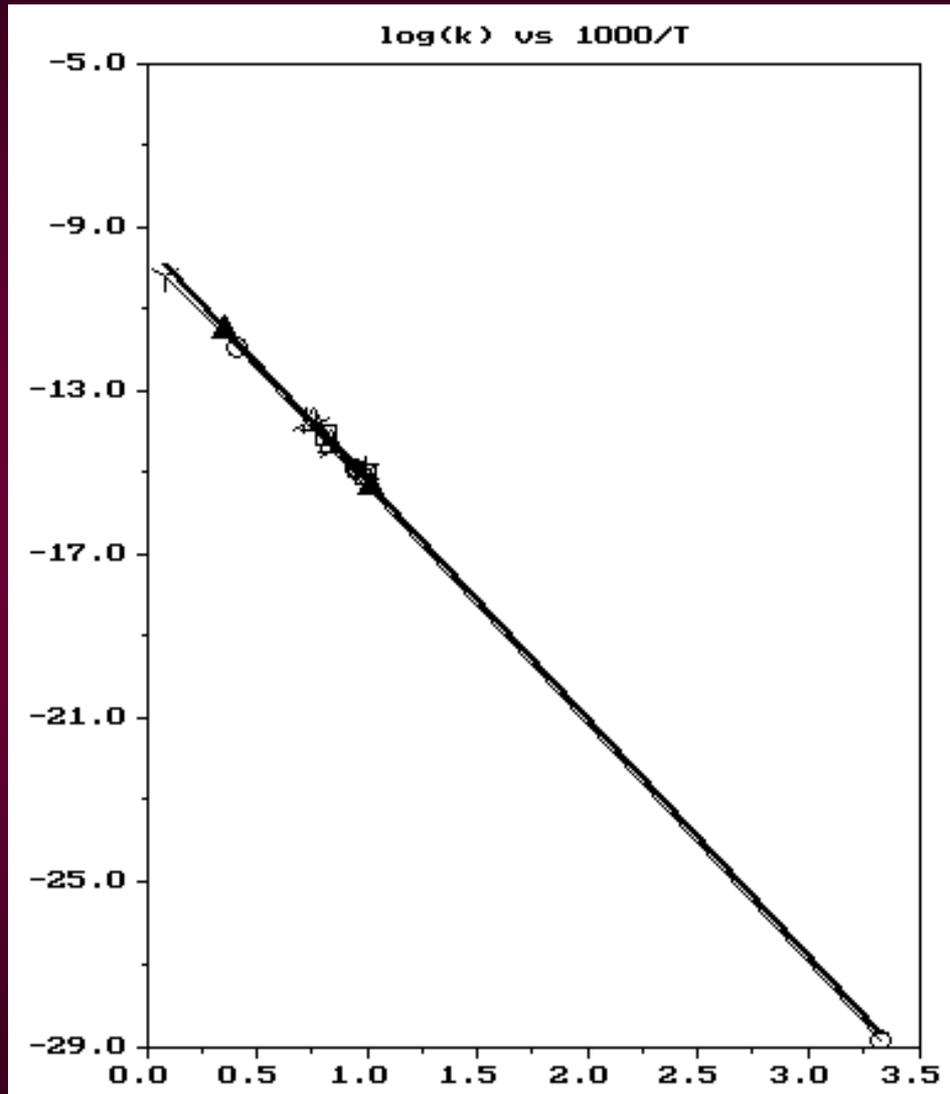
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Logarithmierte Form:

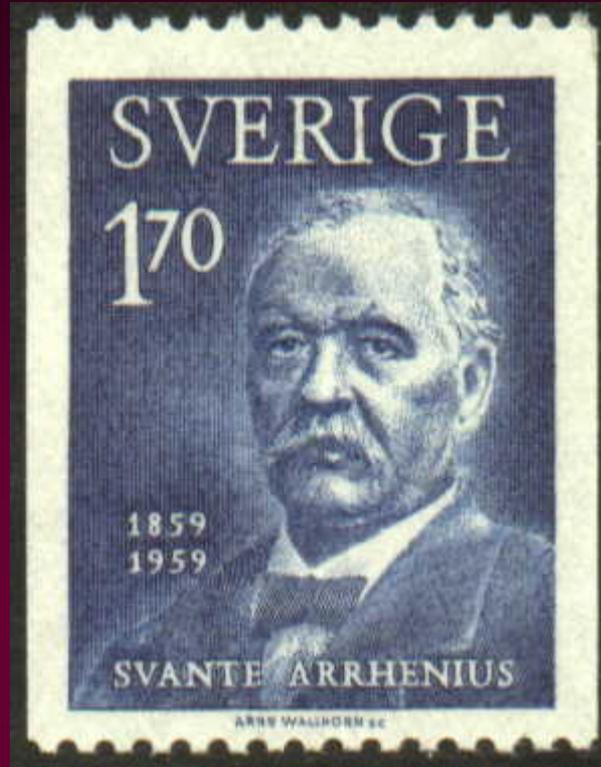
$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

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

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



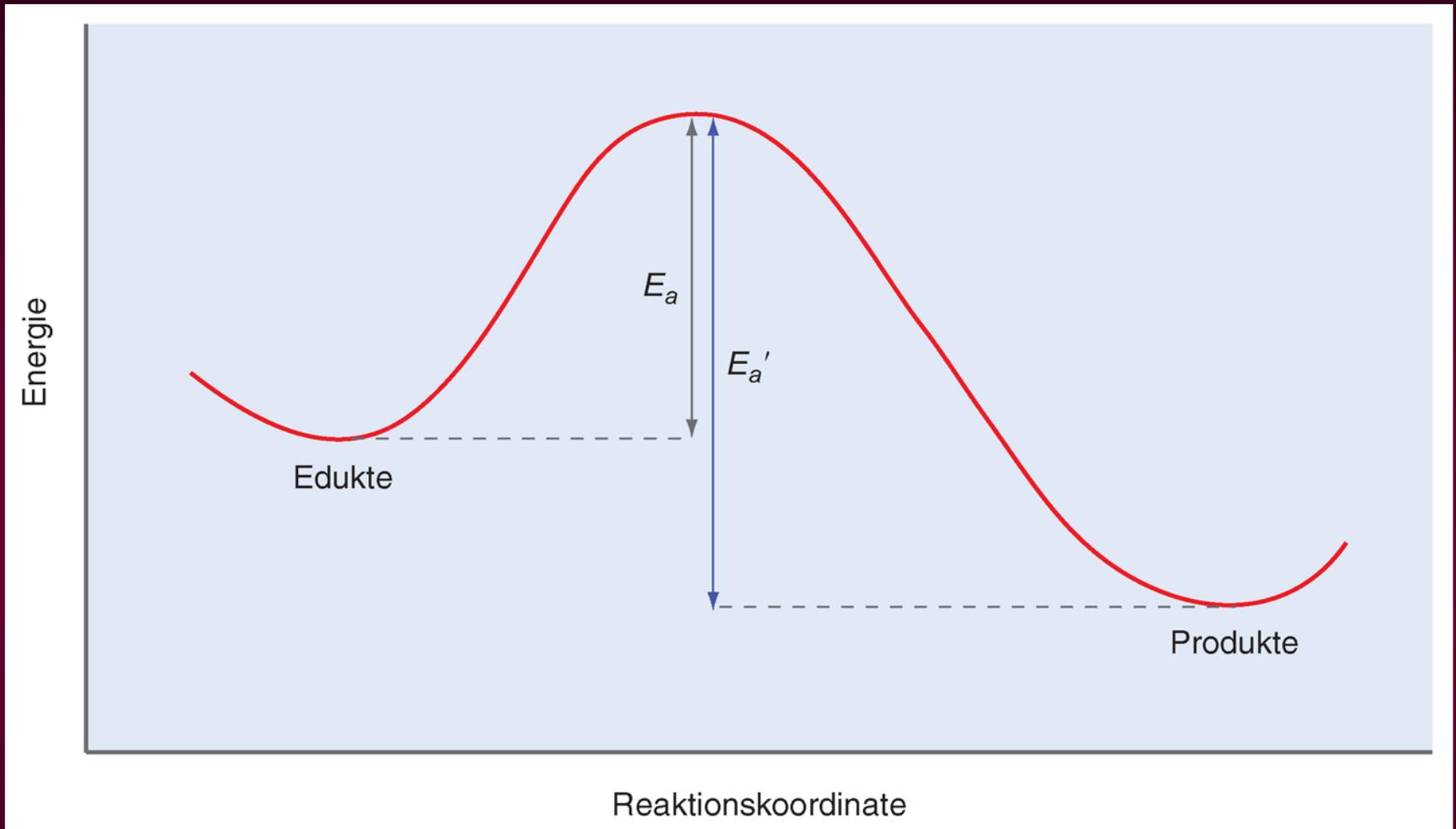
Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion
 $H + CO_2 \rightarrow OH + CO$



Svante August Arrhenius

*** 19. Februar 1859 auf Gut Wik bei Uppsala; † 2. Oktober 1927 in Stockholm**
1903 Nobelpreis für Chemie: *Theorie über die elektrolytische Dissoziation*

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.

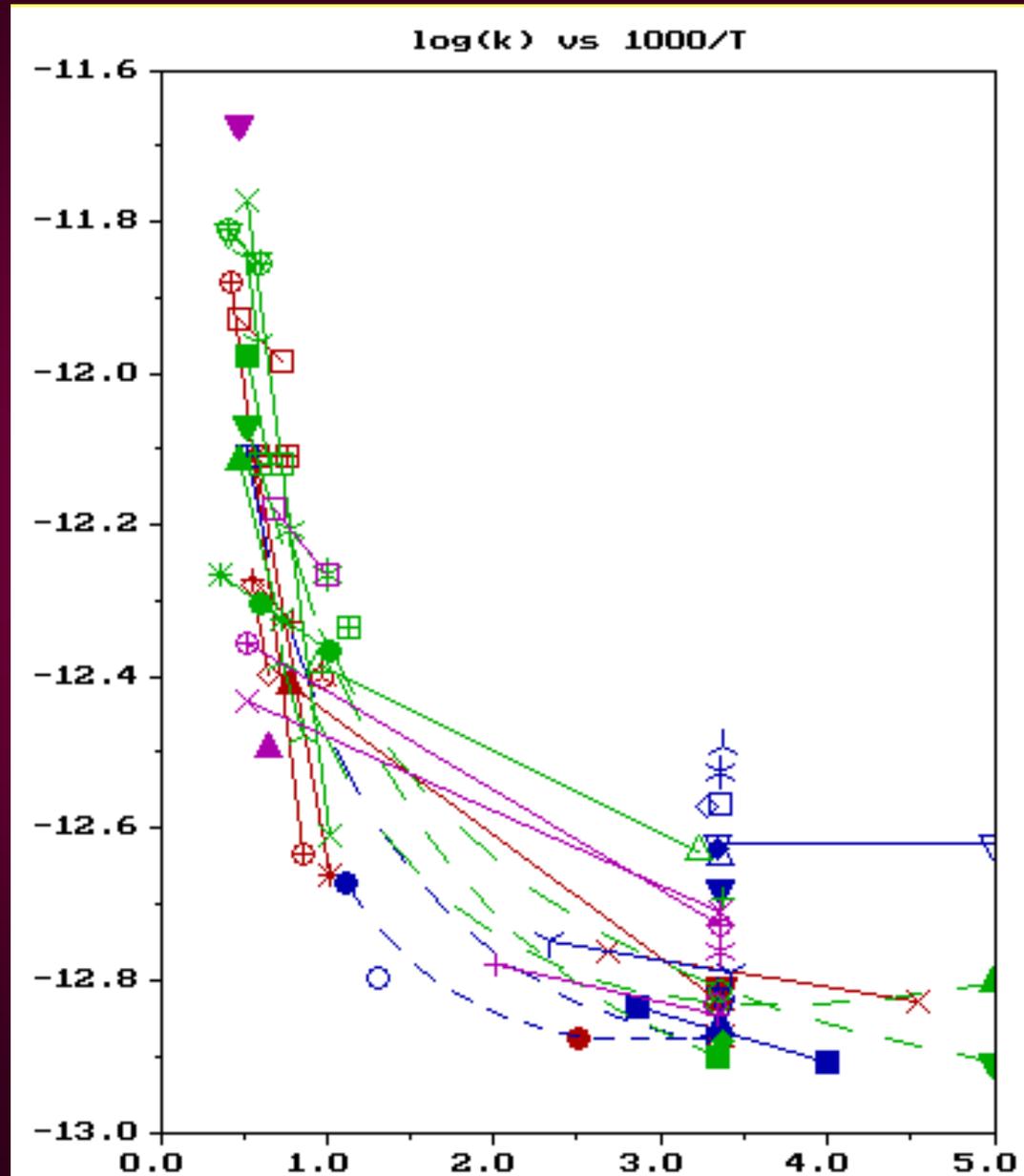
Arrhenius-Parameter

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	$E_a / kJ mol^{-1}$
$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$7,1 \cdot 10^{-11} cm^3 Molek^{-1}s^{-1}$	109,6
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$3,5 \cdot 10^{-10} cm^3 Molek^{-1}s^{-1}$	41,1
$H + CO_2 \rightarrow OH + CO$	$8,0 \cdot 10^{10} l mol^{-1}s^{-1}$	42,0
$C_2H_5ONa + CH_3I$ in Ethanol	$2,4 \cdot 10^{11} l mol^{-1}s^{-1}$	81,6

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

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

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



Nominiere gute Lehre an der TU Braunschweig!

Drehe ein Video und gewinne einen
500 €-Shopping-Gutschein!

Nominiere deine Highlight-Lehrveranstaltung bis
zum **19.01.2015** unter:

www.tu-braunschweig.de/teach4tu/lehrleo



Kinetik

1. Zusammengesetzte Reaktionen

- Hin- und Rückreaktion ($A \leftrightarrow B$)
- Folgereaktion ($A \rightarrow B \rightarrow C$)
- Quasistationarität

2. Komplexe Reaktionen

- Die Atmosphäre als Hülle der Erde
 - Bestandteile der Luft
 - Barometrische Höhenformel
 - Stratosphärisches Ozon
 - Die Photolyse des Ozons und der aktinische Fluss
 - Der Chapman-Mechanismus
 - Katalytische Verlustzyklen
- Enzymkatalysierte Reaktionen
- Kettenreaktionen
- Explosionen
- Autokatalyse

3. Der Schweinezyklus und Oszillierende Reaktionen

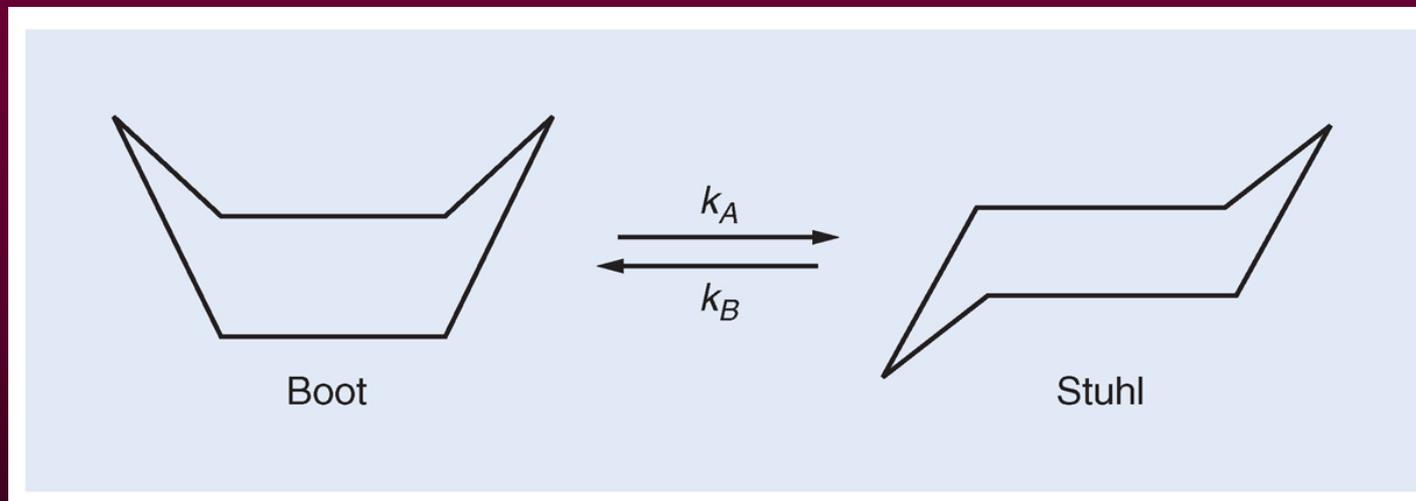
Hin- und Rückreaktion $A \leftrightarrow B$

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

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B] \quad \frac{d[B]}{dt} = +k[A] - k'[B]$$

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

$$\frac{d[A]}{dt} = k'([A]_0 + [B]_0) - (k + k')[A]$$

Lösung:

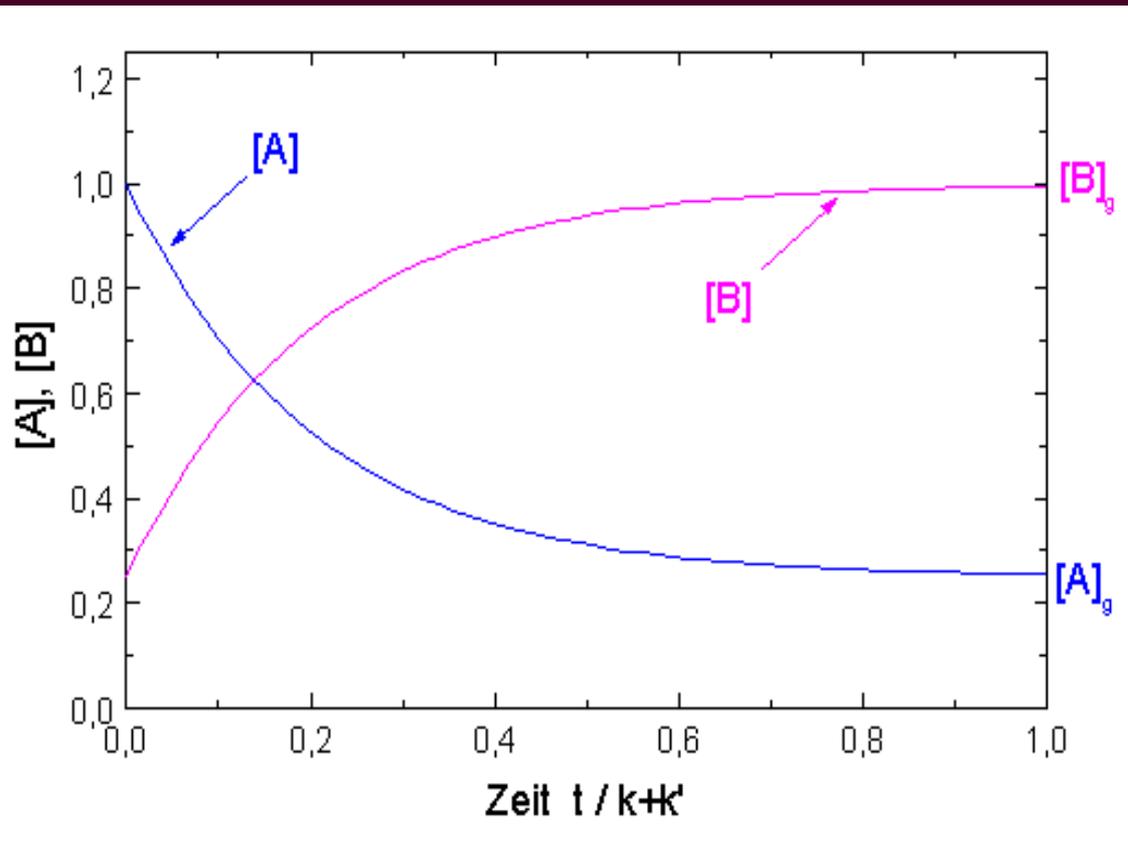
$$[A] = \frac{k'([A]_0 + [B]_0)}{k + k'} + \frac{(k[A]_0 - k'[B]_0)}{k + k'} \cdot e^{-(k + k')t}$$

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

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

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

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



Direkte Herleitung des Gleichgewichtszustands

$$d[A]/dt = -k[A]_g + k'[B]_g = 0$$

$$d[B]/dt = +k[A]_g - k'[B]_g = 0$$

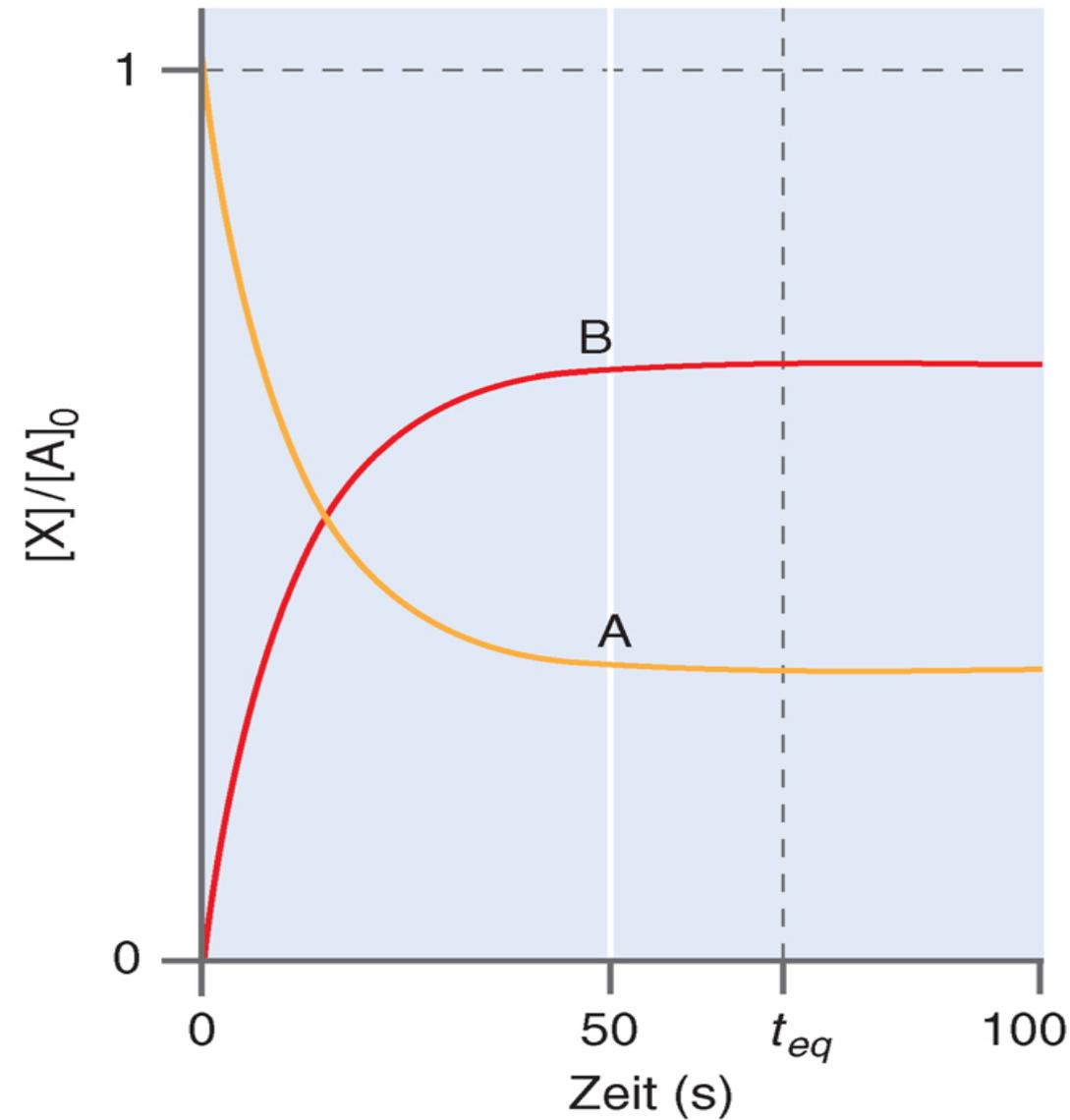
im Gleichgewicht gilt also:

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

$$[B]_g / [A]_g = k / k' = K$$

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, $k = 2k' = 0,06 \text{ s}^{-1}$. Nach längerer Zeit, $t \gg 1/(k+k')$, erreichen die Konzentrationen einen konstanten Wert, bei dem die Reaktion im Gleichgewicht ist.

Zusammenhang Thermodynamik – Kinetik

Man kann bei anderen Gleichgewichtskonzentrationen in der gleichen Weise vorgehen.

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

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

Wir haben hier das Verbindungsglied zwischen den Daten aus thermodynamischen Tabellen und der in der Chemie so wichtigen Gleichgewichtskonstanten K .

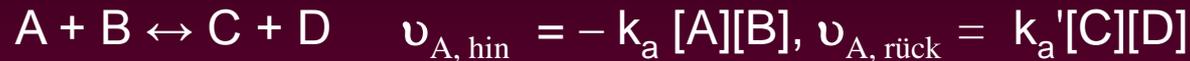
$$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$$

$\Delta_r G^\circ$ ist die Gibbs'sche Reaktionsenthalpie.

Kenne ich die Geschwindigkeitskonstante nur von einer Richtung, dann kann ich die Konstante für die Gegenrichtung dank der Thermodynamik berechnen.

Hin- und Rückreaktion: Das Gleichgewicht

Besteht ein Gleichgewicht zwischen A, B, C und D und Folgereaktion von C



dann besteht ein Gleichgewicht für alle Einzelreaktionen

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

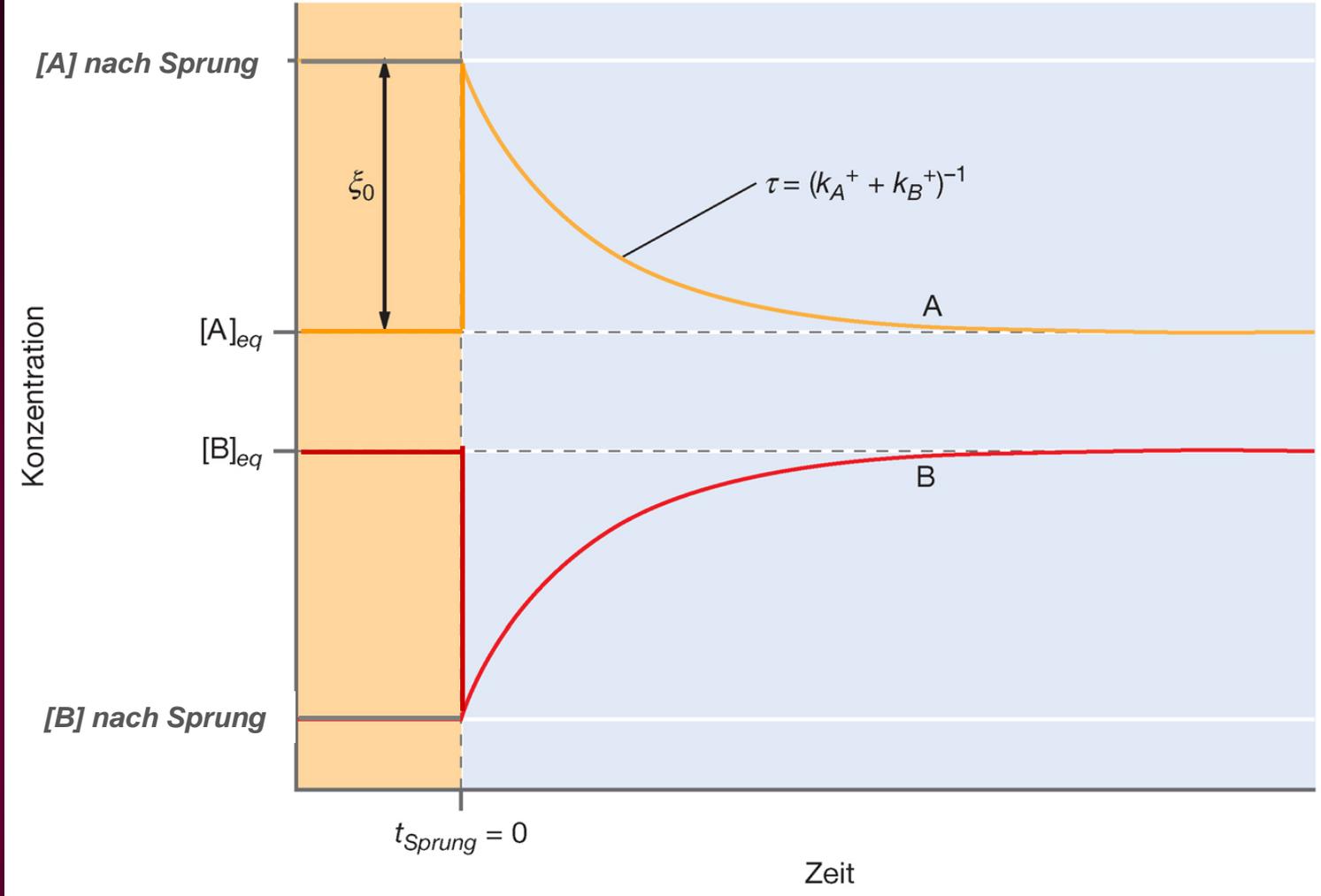
Die Brutto-Reaktion und Gleichgewichtskonstante lautet dann:



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

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

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



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 Bildungs-

geschwindigkeiten:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k [A]; \quad \frac{d[B]}{dt} = k[A] - k'[B]; \quad \frac{d[C]}{dt} = k'[B]$$

Lösung für [A]:

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

Eingesetzt in Bildungsgeschwindigkeit von B: $\frac{d[B]}{dt} = k[A]_0 e^{-kt} - k'[B]$

Lösung der DGL nach der Methode der Variation der Konstanten:

Integrieren der homogenen Differentialgleichung $\frac{d[B]}{dt} + k'[B] = 0$ gibt

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

Ansatz zur Lösung der inhomogenen Differentialgleichung:

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

Unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen

Lösung für [B]:

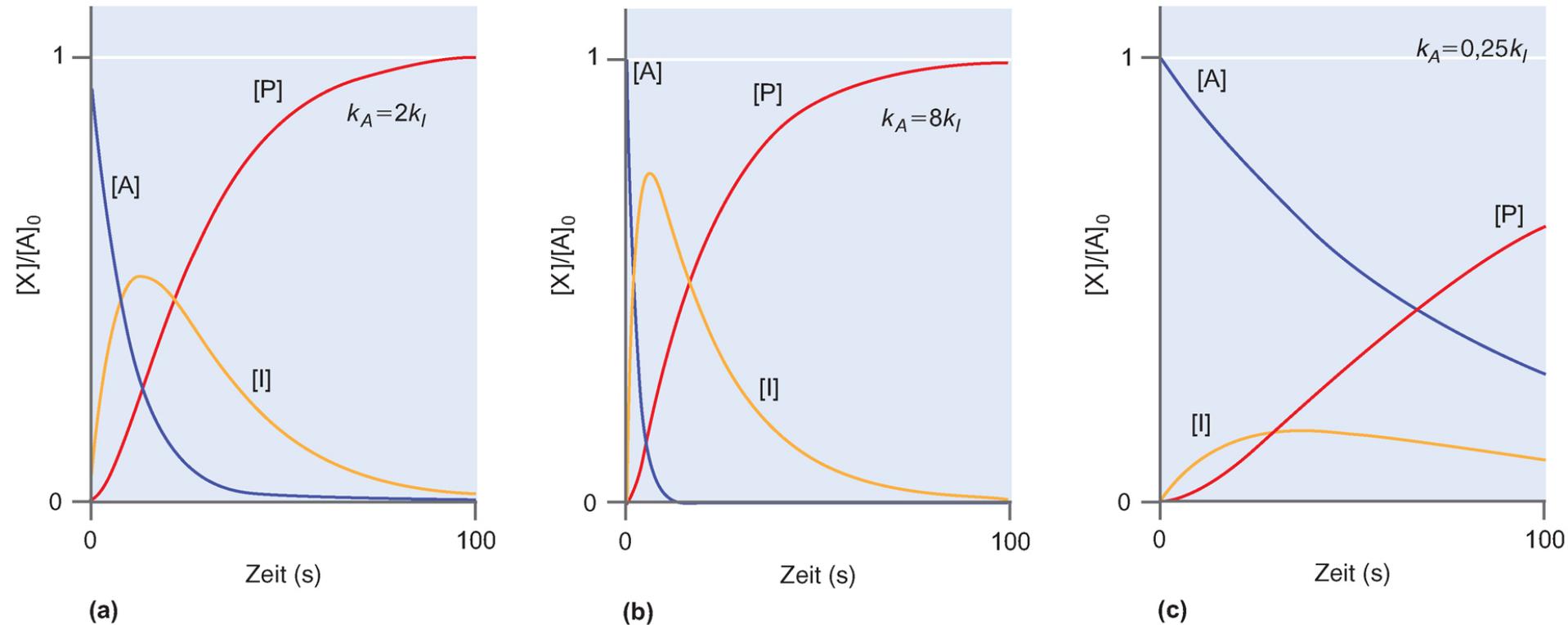
$$[B] = \frac{k[A]_0}{k'-k} (e^{-k t} - e^{-k' t})$$

Aus der Bilanz $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$ erhalten wir

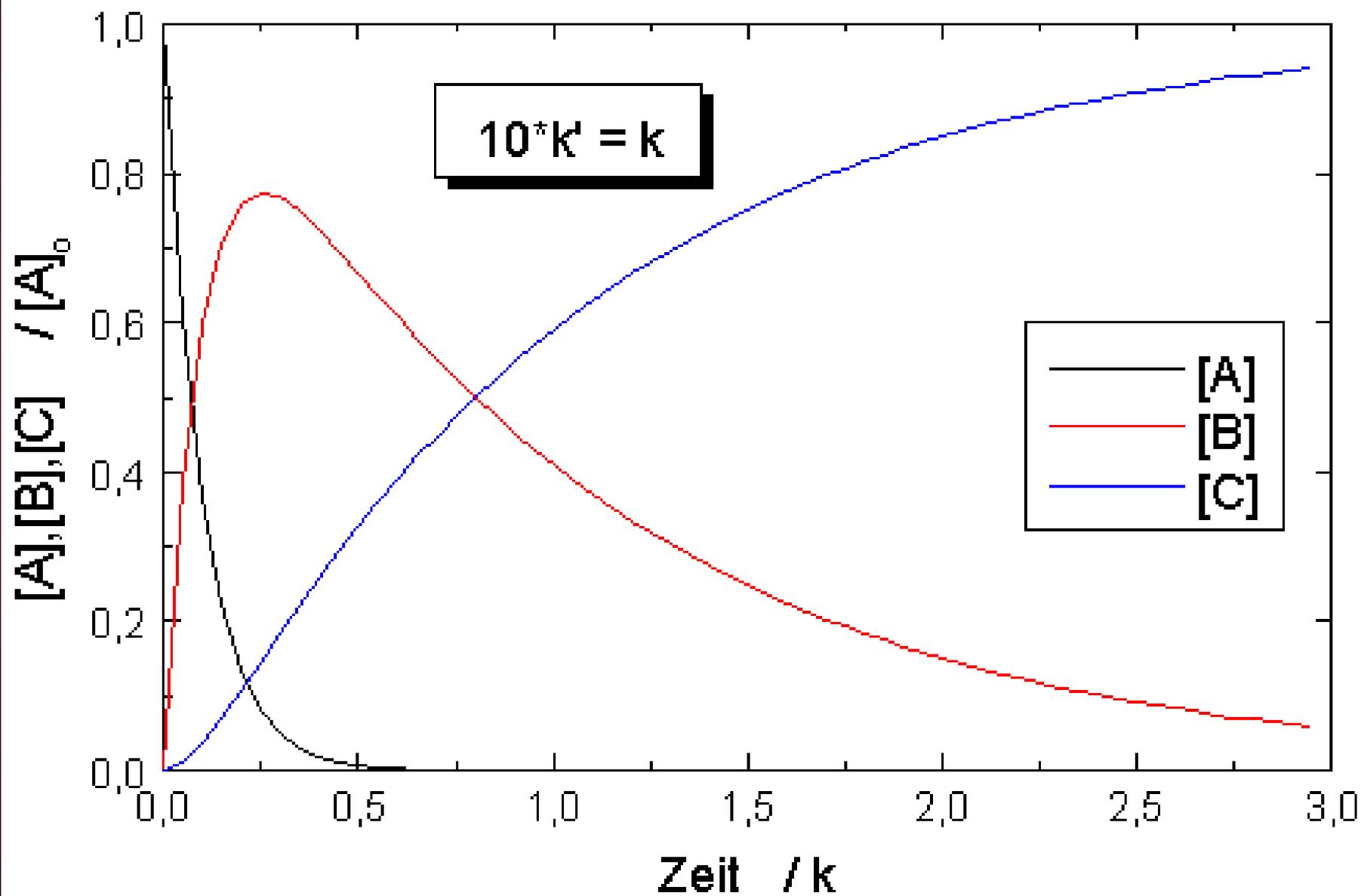
Lösung für [C]:

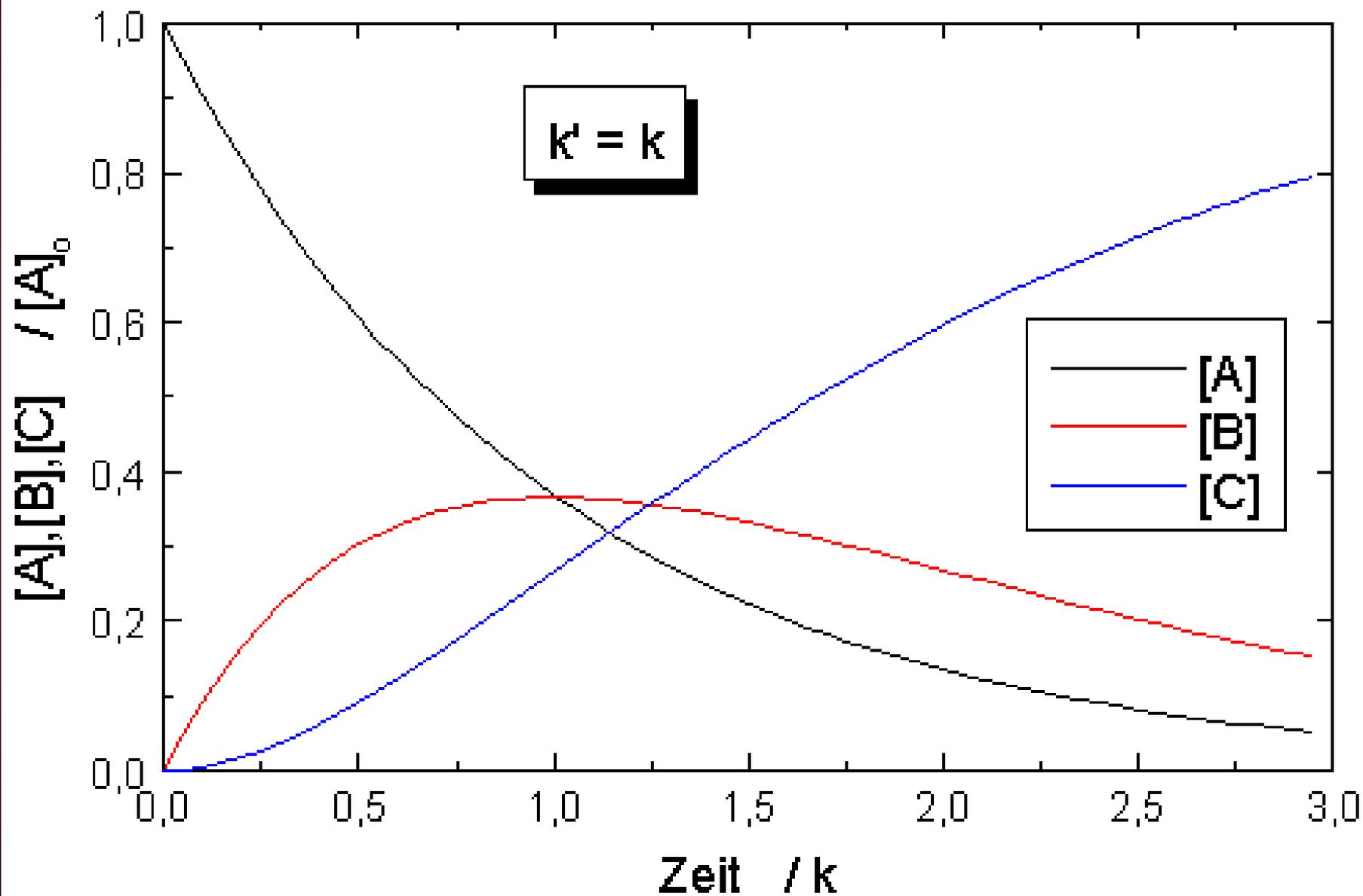
$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k'}{k'-k} e^{-k t} + \frac{k}{k'-k} e^{-k' t} \right)$$

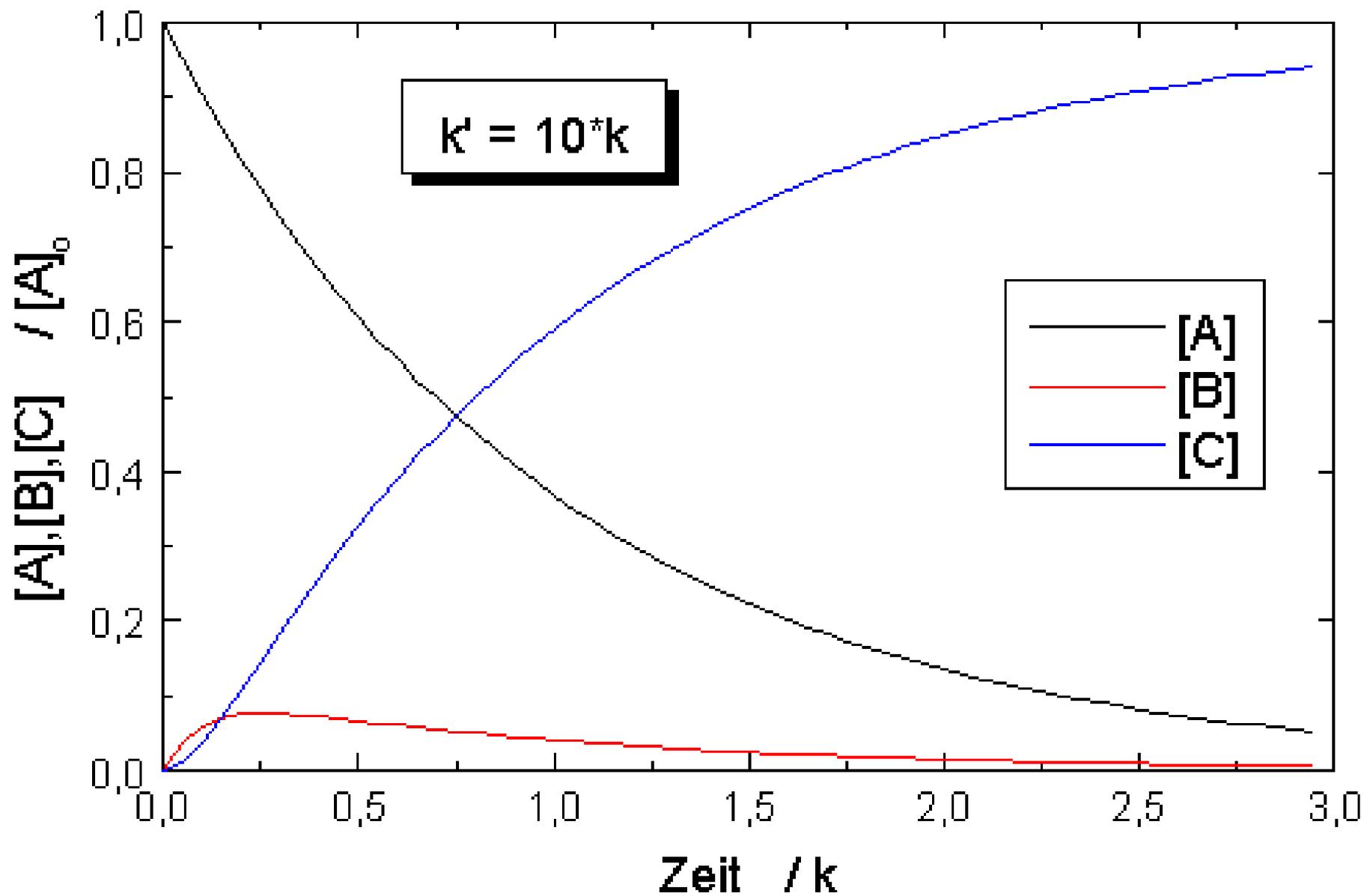
Folgereaktionen

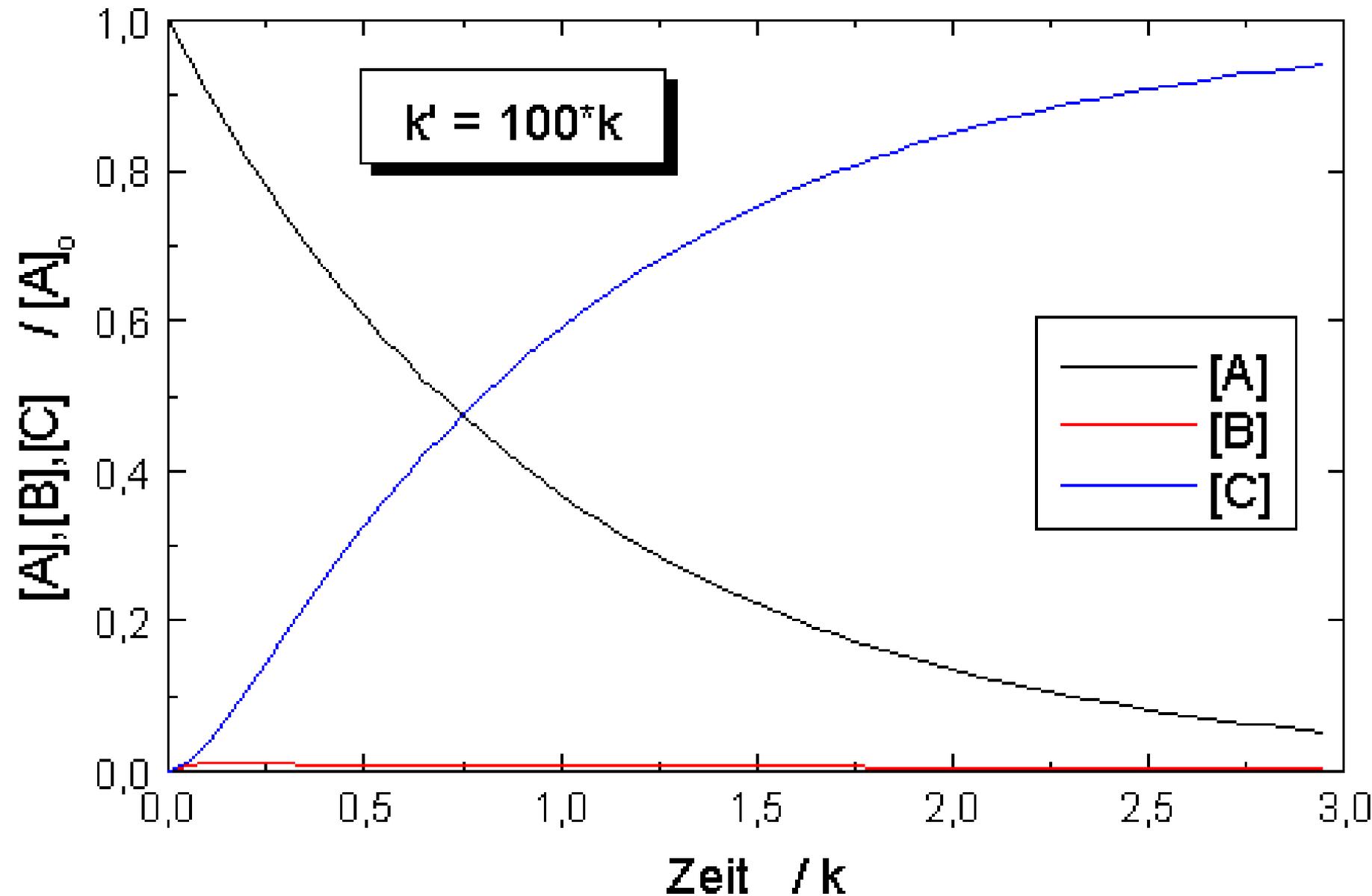


Konzentrationsprofile für eine sequenzielle Reaktion, bei der das Edukt A (blaue Linie) ein Intermediat I (gelb) bildet, das nach einem Zerfall zum Produkt P (rot) führt, wobei (a) $k_A = 2k_I = 0,1 \text{ s}^{-1}$ und (b) $k_A = 8k_I = 0,4 \text{ s}^{-1}$. Sowohl die maximale Menge von I als auch die 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] ist flach und tritt, relativ zu den ersten beiden Beispielen, verzögert auf.









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

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

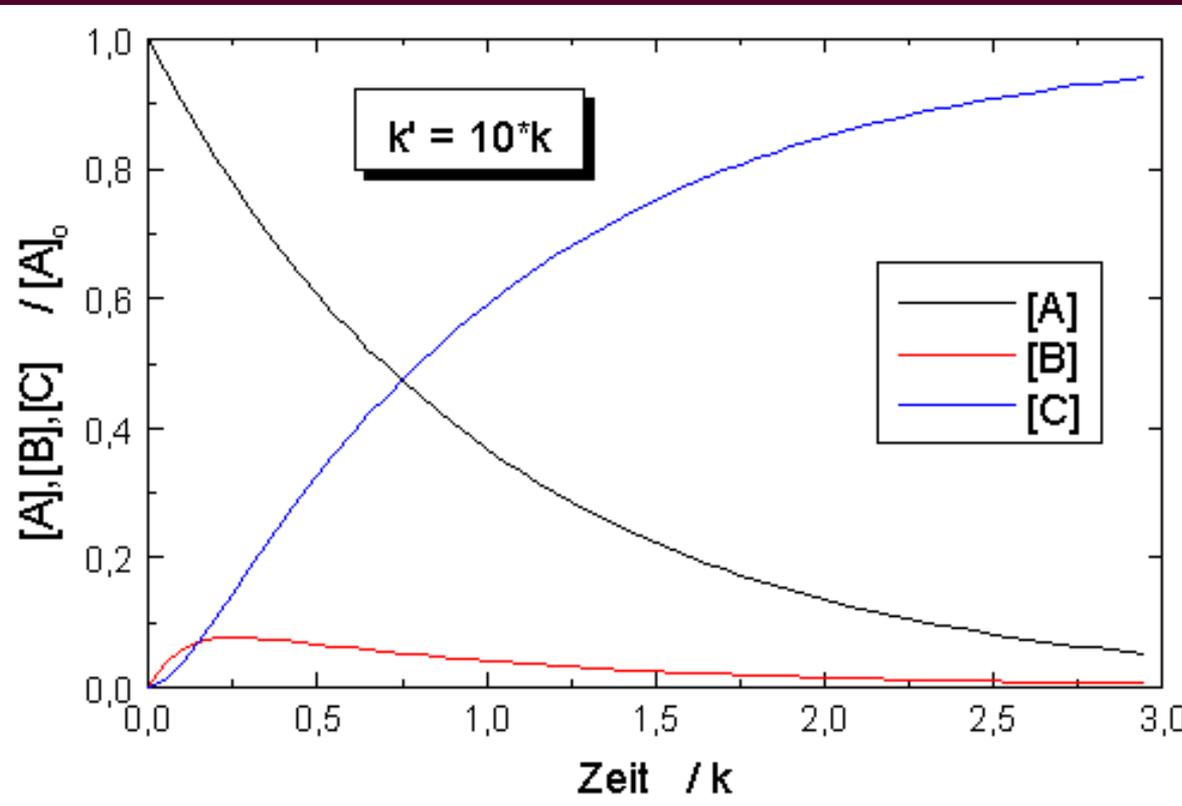
$$[\text{C}] = [\text{A}]_0 \cdot (1 - e^{-k t}) \quad \text{wenn } k \ll k'$$

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

Das kleinste k , d.h. die langsamste Reaktion bestimmt also die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion

Quasistationarität

Die komplexen Differenzialgleichungen zur Beschreibung zusammengesetzter chemischer Reaktionen lassen sich häufig vereinfacht lösen, wenn man annimmt, dass die zeitliche Änderung der schnell reagierenden Intermediate nahezu konstant ist.



Zeitlicher Verlauf für den Prozess $A \xrightarrow{k} B \xrightarrow{k'} C$
mit den Geschwindigkeitskonstanten k und k'

Je größer k' im Verhältnis zu k , also je **reaktiver** das Zwischenprodukt B ist, desto besser gelten die Näherungen:

- $d[B]/dt$ ist (abgesehen vom Start) klein im Vergleich zu den zeitlichen Änderungen von A und C
- [B] ist über die meiste Zeit sehr klein.

Damit gelingt, unter Zuhilfenahme der Quasistationaritätsbedingung

$$d[B]/dt \approx 0$$

eine Beschreibung der Umsetzung von A zu C.

Quasistationarität

$$d[B]/dt = k[A] - k'[B] \approx 0$$

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

Eingesetzt in DGL für [C]:

$$d[C]/dt = k [A]$$

unter Berücksichtigung von [A]

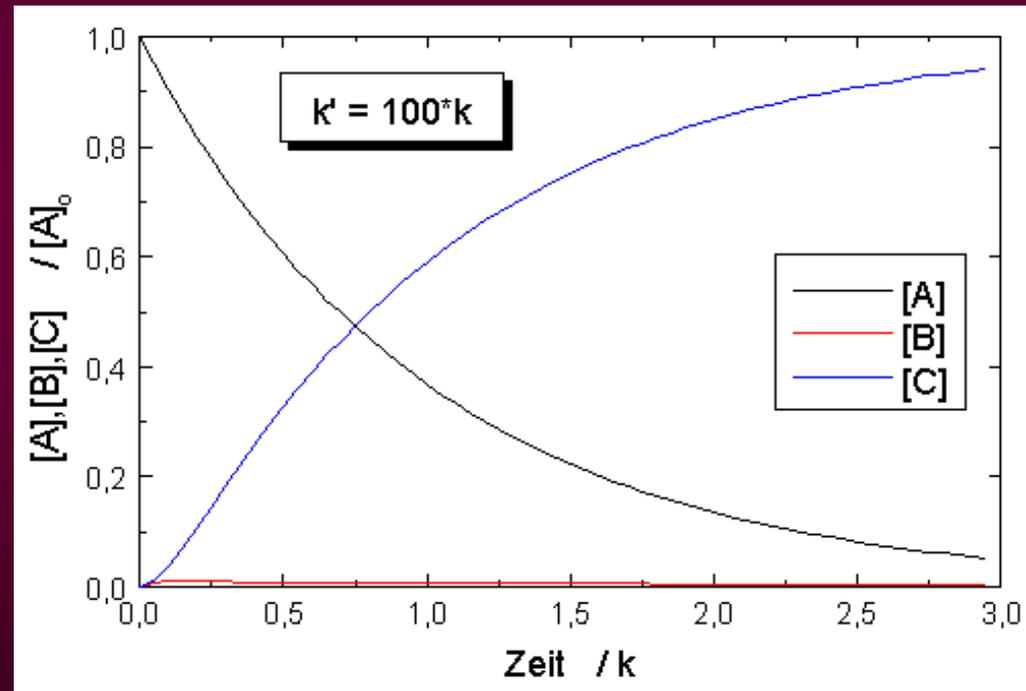
$$d[C]/dt = k [A]_0 e^{-kt}$$

Integration und Berücksichtigung der Randbedingungen [C] = 0 für t=0

$$[C] = [A]_0(1 - e^{-kt})$$

ist identisch mit der Lösung, die aus dem allgemeinen Ansatz für $k' \gg k$ bei „Folgereaktionen“ hergeleitet wurde.

Rechts ist das Beispiel für $k'=100*k$.



Numerische Näherungsverfahren

Beispiel Reaktion 1.Ordnung

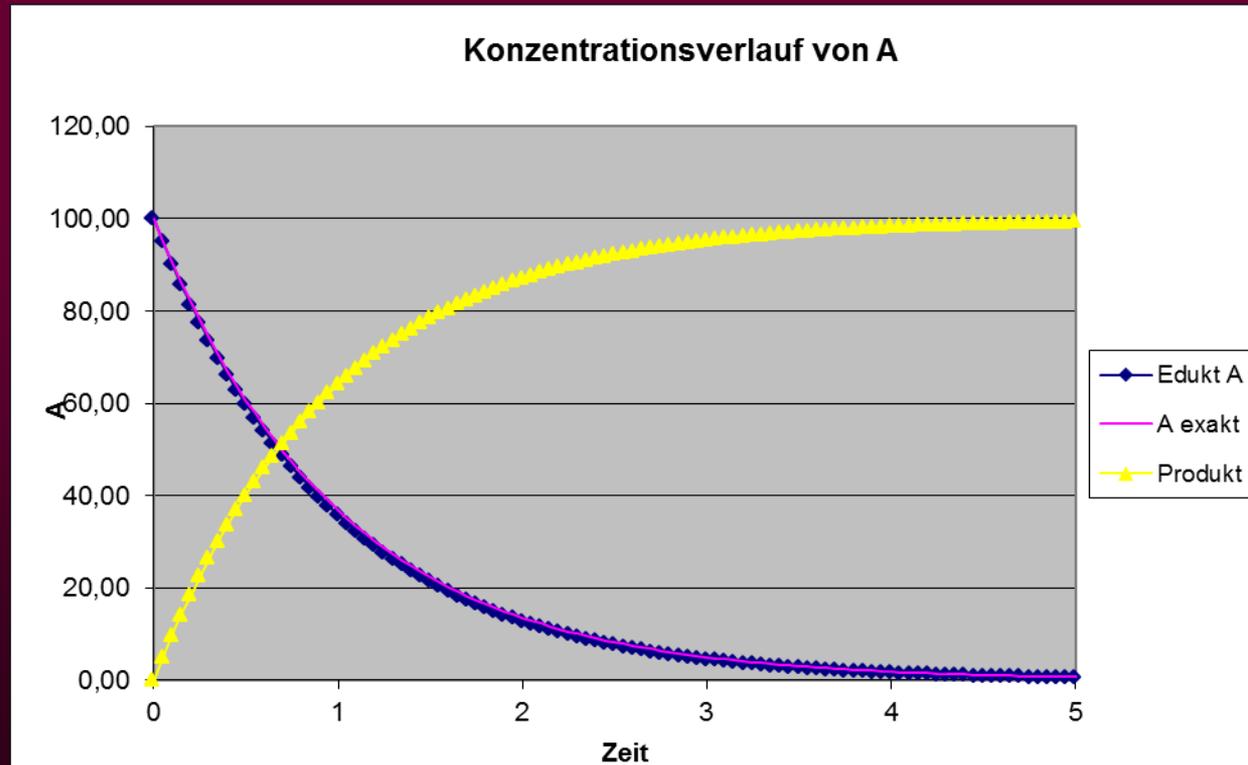
A-->P, k	k	dA=-k*A*dt		A0	t1/2=k*ln(2)			
A=A0*exp(-k*t)	1	dP = k*A*dt		100	0,69			
						delta=1-		
Zeit	dt	Edukt A	dA	Aexakt	A/Aex	Produkt P	dP	
0	0,05	100,00	-5,00	100,00	0,0%	0	5,00	
0,05		95,00	-4,75	95,12	0,1%	5,00	4,75	
0,10		90,25	-4,51	90,48	0,3%	9,75	4,51	
0,15		85,74	-4,29	86,07	0,4%	14,26	4,29	
0,20		81,45	-4,07	81,87	0,5%	18,55	4,07	

$$\begin{array}{lll}
 t_0=0 & A=A_0 & \\
 t_1=t_0+\Delta t & A_1=A_0+\Delta A_1 & \Delta A_1=-k*A_0*\Delta t \\
 t_2=t_1+\Delta t & A_2=A_1+\Delta A_2 & \Delta A_2=-k*A_1*\Delta t \\
 t_3=t_2+\Delta t & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots
 \end{array}$$

Δt muß so gewählt werden, damit die Linearisierung noch gültig ist.

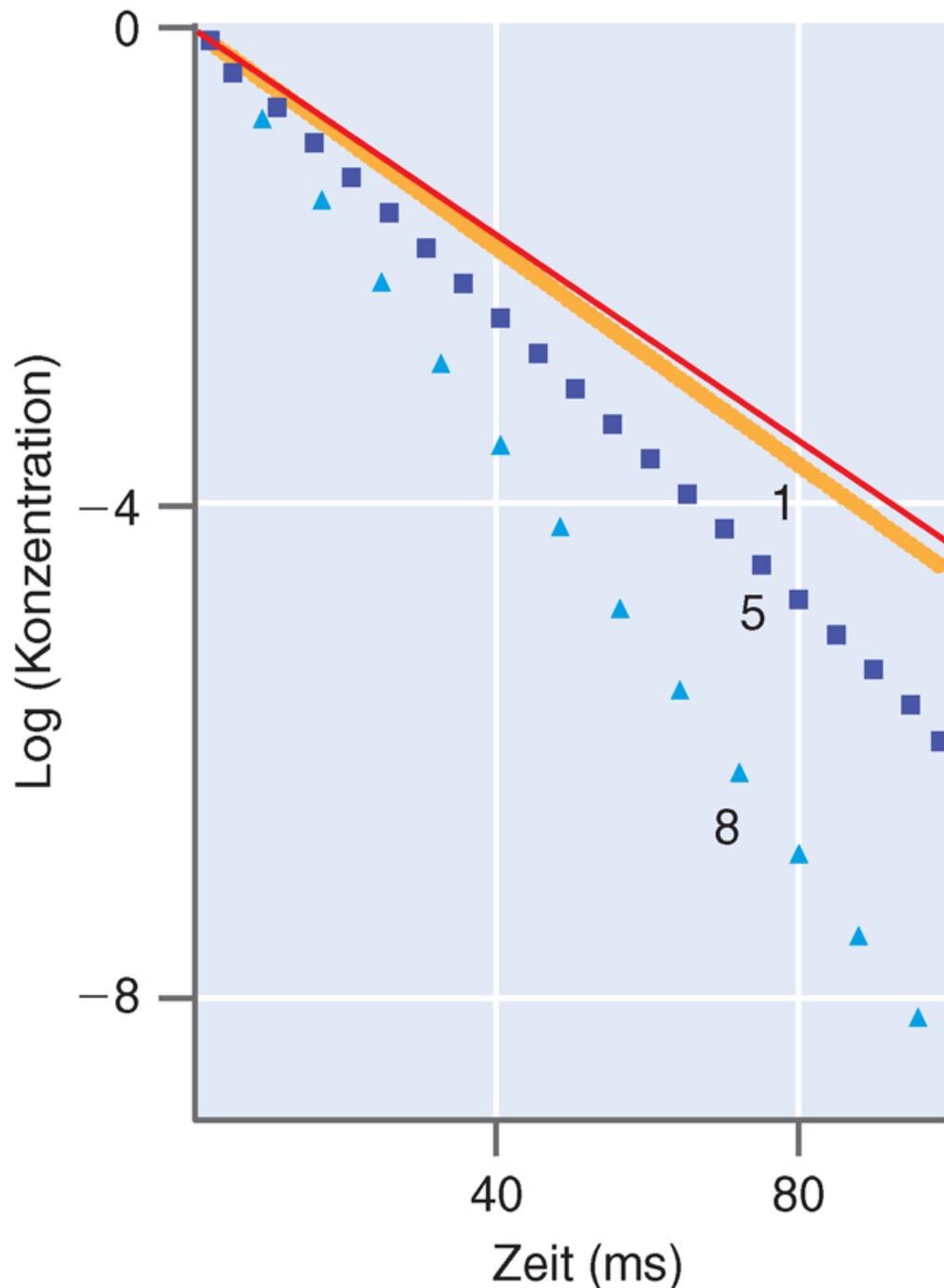
Oben:
Auszug aus Exeltabelle für
eine Reaktion 1.Ordnung.

Rechts:
graphische Darstellung der
Exceltabelle für Edukt A,
 A_{exakt} und Produkt P



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.



Kinetik

Ende Kapitel 2