PC V - Reaktionsdynamik

Folgereaktionen erster Ordnung

$A \rightarrow B \rightarrow C$

Inhalt

- Die Elementarreaktion, Folgereaktionen allgemein
- Kinetische Betrachtungen
- Visualisierung
- Quasistationarität
- Literatur

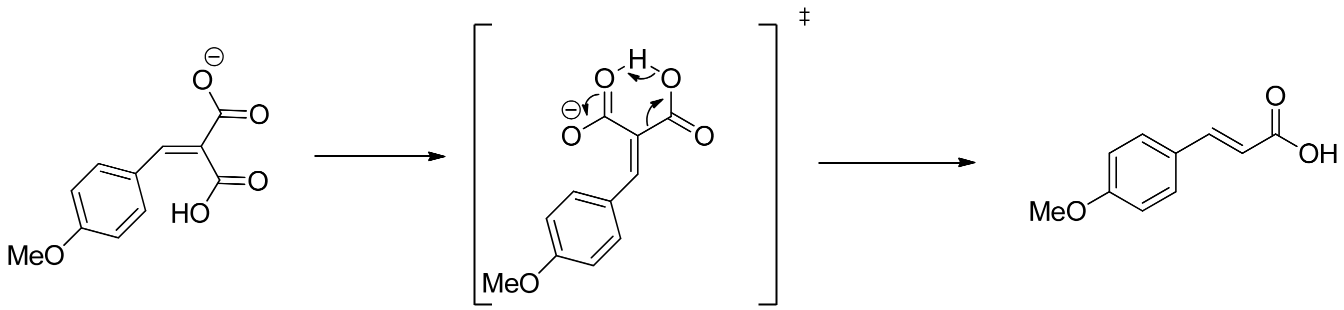
Die Elementarreaktion, Folgereaktionen allgemein

Die Elementarreaktion ist der kleinste Abschnitt, in den eine chemische Reaktion zerlegt werden kann. Eine Abfolge von Elementarreaktionen wird als Reaktionsmechanismus bezeichnet.

Folgereaktion: Edukt A wandelt sich, über einen Übergangszustand B, in ein Produkt C um.

$$A \rightarrow B \rightarrow C$$

z.B.



Kinetische Betrachtungen

Edukt A reagiert über einen Übergangszustand B zum Produkt C.

Voraussetzungen:

- Alle Reaktionen sind Reaktionen erster Ordnung.
- Kein vorgelagertes Gleichgewicht!

Geschwindigkeitskonstanten k und k‘

$$A \xrightarrow{k} B \xrightarrow{k'} C$$

Kinetische Beschreibung? → Differenzialgleichungen (meist gekoppelte Systeme)

Kinetische Betrachtungen

$$A \xrightarrow{k} B \xrightarrow{k'} C$$

Edukt A: [A](t) bestimmt durch die Reaktion A → B

$\frac{d\,[A]}{dt} = -\,k \cdot [A]$ Lösung ist bekannt: $[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$

Übergangszustand B: Reaktion von A → B und B → C

$\frac{d\,[B]}{dt} = k \cdot [A] - k' \cdot [B]$ → $\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A]_0 \cdot e^{-kt} - k' \cdot [B]$

Produkt C: Reaktion B → C

$\frac{d[C]}{dt} = k' \cdot [B]$

Was wollen wir wissen? [C]!

Problem: [B] unterliegt einer auf- und einer abbauenden Reaktion!

Kinetische Betrachtungen

Wie kommt man nun an den zeitlichen Verlauf von [B]?

1.) Lösung der Differenzialgleichung mit Hilfe der *Variation der Konstanten (VdK)*

Lösen der zugeordneten homogenen DGL $\frac{d[B]}{dt} + k'[B] = 0$ <u>Lösung:</u> [B] = C(t)$\cdot\, e^{-k't}$

2.) Lösung der inhomogenen DGL mit AWP [B](t=0) = 0 führt z. zeitabhängigen Verlauf v. [B]:

$$\boxed{[\mathrm{B}] = \frac{\mathrm{k} \cdot [\mathrm{A}]_0}{\mathrm{k}' - \mathrm{k}} \cdot \left(\mathrm{e}^{-\mathrm{kt}} - \mathrm{e}^{-\mathrm{k}'\mathrm{t}}\right)}$$

Kinetische Betrachtungen – Wir sind fast fertig!

Der zeitliche Verlauf von [C] kann nun formuliert werden, indem das „Gesetz der Massenerhaltung“ berücksichtigt wird.

Aus $[A] + [B] + [C] = [A]_0$ folgt mit der Lösung für [B] und Ausklammern von $[A]_0$

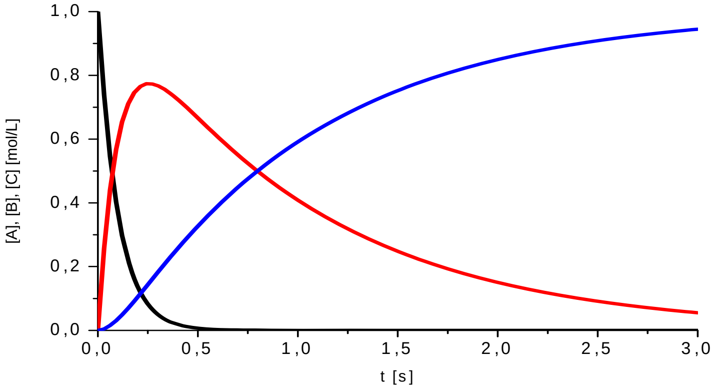
$$\boxed{[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k'}{k' - k} \cdot e^{-kt} + \frac{k}{k' - k} \cdot e^{-k't} \right)}$$

Was sagen einem solche Formeln? Quasi nix. Also stellen wir das Ganze mal graphisch dar.

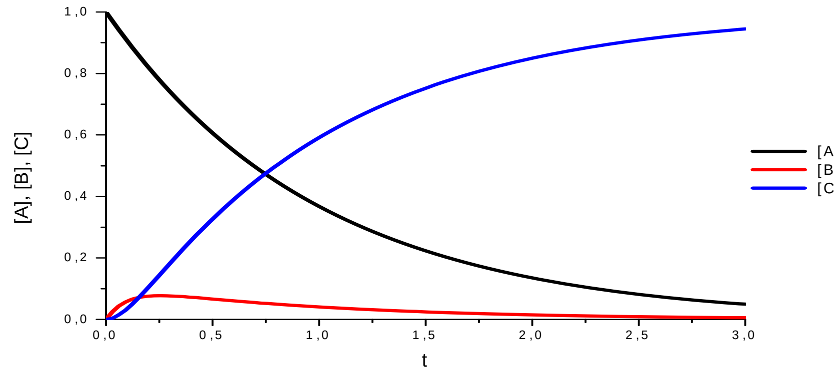
Visualisierungen

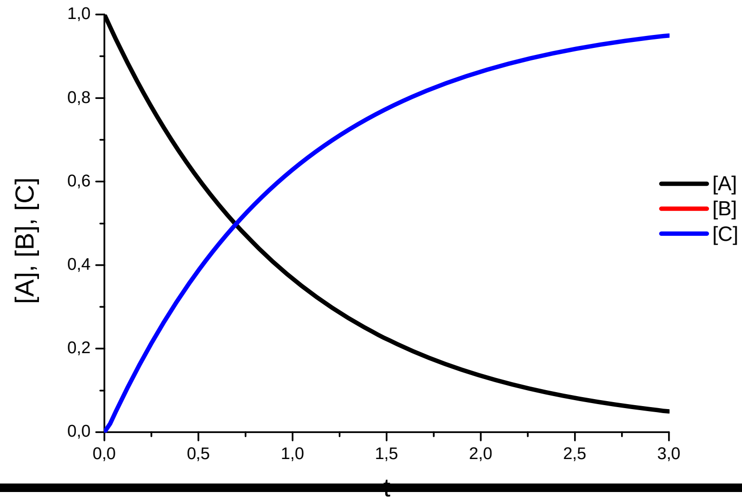
$$A \xrightarrow{k} B \xrightarrow{k'} C$$

10k‘ = k



k‘ = 10k





← k‘ = 100 k

Der Einfachheit halber: $[A]_0$ = 1 mol/L

Das Quasistationaritätsprinzip

Für k‘ >> k ist $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$

Folge: Der Term für [C] vereinfacht sich erheblich

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

Für k‘ << k

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

Geschwindigkeitsbestimmend ist der langsamste Reaktionsschritt. Die Kinetik vereinfacht sich auf erste Ordnung bezüglich [C].

Literatur

PC II – Skript zur Vorlesung „Kinetik und Struktur“, Prof. Gericke

P.W. Atkins, Physikalische Chemie

Vielen Dank fürs Zuhören!

Fragen?