



Technische
Universität
Braunschweig

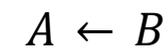
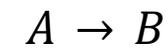
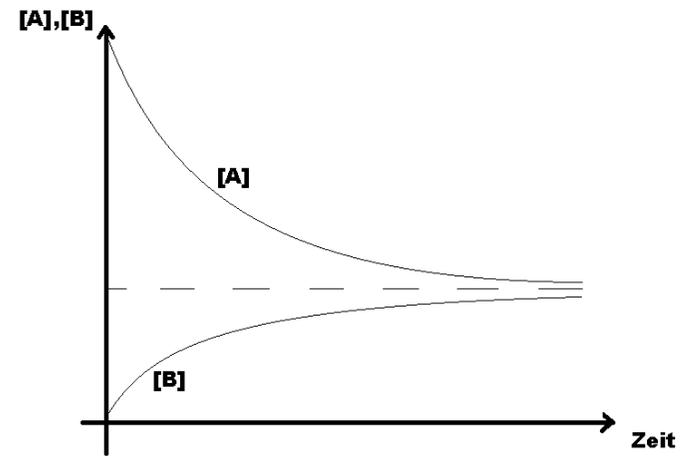
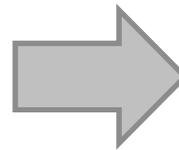
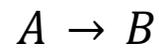
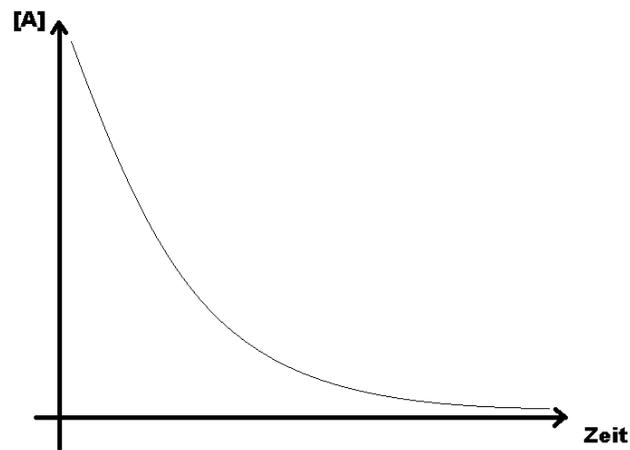


Reaktionen mit Gleichgewicht

Benjamin Scherer; Montag, 22. Oktober 2012

Problemstellung

- Bisher nur Reaktion in eine Richtung
- Rückreaktion muss in den meisten Fällen beachtet werden



Reaktion 1. Ordnung mit Gleichgewicht

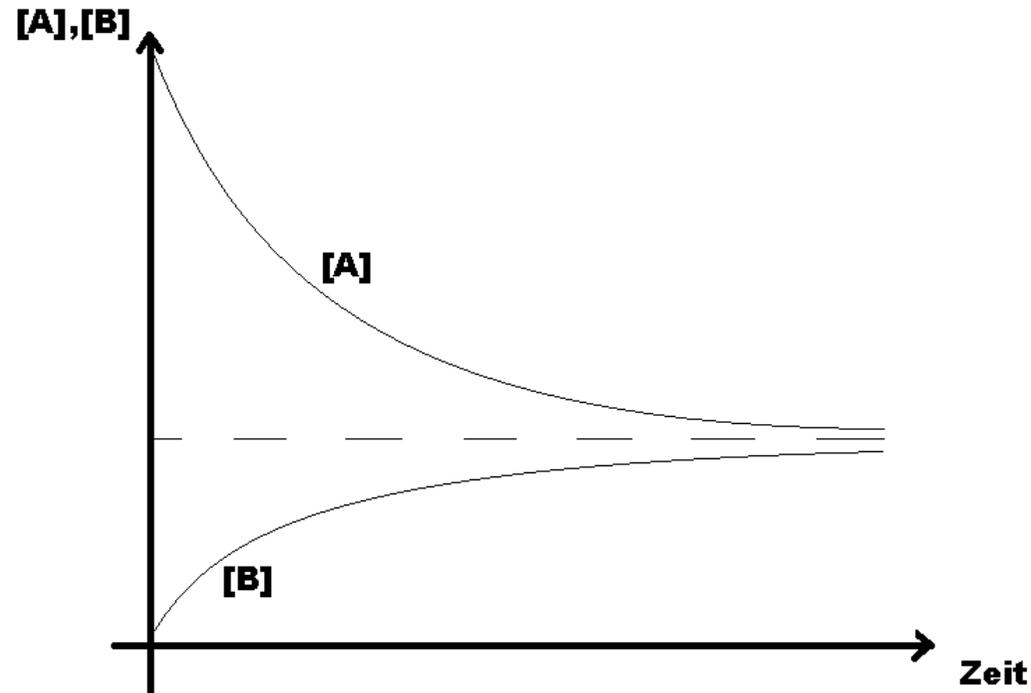
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$[A] + [B] = \text{const}$$

$$[A]_0 + [B]_0 = \text{const}$$

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



Nach Integration:

$$[A] = [A]_{\infty} + ([A]_0 - [A]_{\infty}) \exp(-(k_1 + k_2)t)$$

Für $t \rightarrow \infty$, $\frac{d[A]}{dt} \rightarrow 0$, $\frac{d[B]}{dt} \rightarrow 0$

$$\frac{[A]_{\infty}}{[B]_{\infty}} = \frac{k_2}{k_1} = K$$



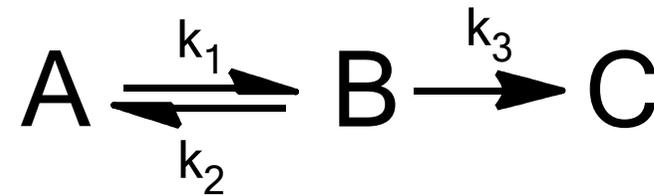
Reaktionen mit Vorgleichgewicht

- Kopplung von mehreren Reaktionen

$$\text{I} \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B]$$

$$\text{II} \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] - k_3[B]$$

$$\text{III} \quad \frac{d[C]}{dt} = k_3[B]$$



- mögliche Lösung über Eigenwerte



- Annahme: B ist sehr reaktiv

- $[B] \ll [A]$

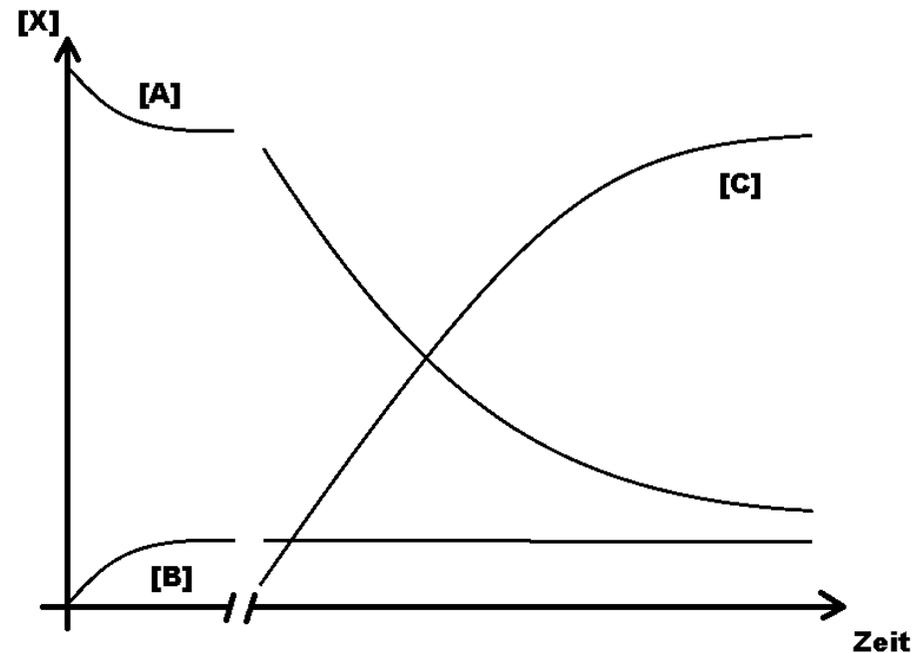
- $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$

Aus Gl. II:

$$\frac{[B]_{GG}}{[A]} = \frac{k_1}{k_2 + k_3}$$

In Gl. I:

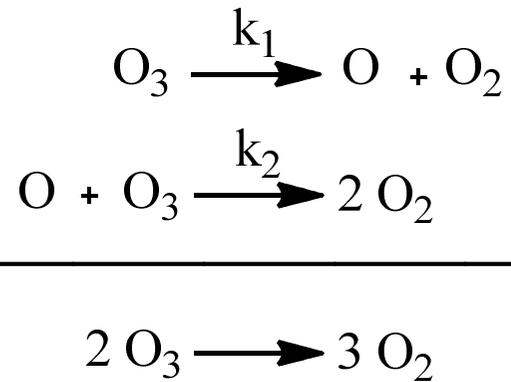
$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] + k_2 \frac{k_1}{k_2 + k_3} [A] \\ &= \left(\frac{k_1 k_2}{k_2 + k_3} - k_1 \right) [A] \\ &= -\frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [A] = -k_{\text{eff}} [A] \end{aligned}$$



- Reaktion verläuft quasi 1. Ordnung, [B] ist quasistationär

Praktisches Beispiel

Ozonzerfall:



$$\text{I} \quad \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -k_1[\text{O}_3] - k_2[\text{O}] \cdot [\text{O}_3]$$

$$\text{II} \quad \frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - k_2[\text{O}] \cdot [\text{O}_3]$$

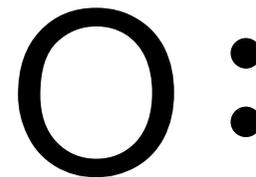
$$\text{III} \quad \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{O}_3] + 2k_2[\text{O}] \cdot [\text{O}_3]$$

Praktisches Beispiel

O-Radikal ist sehr Reaktiv → [O] ist quasistationär:

$$[O] \ll [O_3], [O_2]$$

$$\frac{d[O]}{dt} \ll \frac{d[O_3]}{dt}, \frac{d[O_2]}{dt}$$



Praktisches Beispiel

In Gl. II

$$[O]_{st} \cong \frac{k_1 [O_3]}{k_2 [O_3]} = \frac{k_1}{k_2}$$

In Gl. I:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -2k_1 [O_3]$$

$$[O_3] = [O_3]_0 e^{-2k_1 t}$$

Ebenso Gl. II und Gl. III:

$$[O_2] = \frac{3}{2} [O_3]_0 (1 - e^{-2k_1 t}) \quad [O]_{st} = \frac{k_1}{k_2}$$



Quellen

Titelbild: <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/mwg/mwg.htm> (26.10.2012, 15:21)

Vorlesungsskript „*Reaktionskinetik*“, Prof. Dr. D. Schwarzer, Göttingen, **2009**

P.W. Atkins, J. de Paula „*Physikalische Chemie*“, Wiley-VCH, Weinheim **2006**

G. Wedler „*Lehrbuch der Physikalischen Chemie*“, Wiley-VCH, Weinheim **2004**

Danke für eure Aufmerksamkeit!

