

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Duisburg-Essen
Campus Essen

Physikalische Chemie IV

Kinetik

Prof. Dr. Reinhard Zellner

unter Mitarbeit von

Jan Großmann

Monika Völker (Graphik)

Version 4.1

Inhaltsverzeichnis

1. Kinetische Gastheorie	1
1.1 Druck eines Gases, ideale Gasgleichung, Gleichverteilungssatz der Energie	1
1.2 Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung	4
1.2.1 Boltzmann-Verteilung.....	4
1.2.2 Eindimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung	6
1.2.3 Dreidimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung.....	8
1.2.4 Verteilungsfunktion für kinetische Energie	12
1.3 Stoßzahlen und mittlere freie Weglänge.....	13
1.3.1 Stoßzahlen von Gasmolekülen untereinander.....	13
1.3.2 Mittlere freie Weglänge	16
1.3.3 Stoßzahl mit der Wand und Effusionsgeschwindigkeit	17
2. Transportprozesse.....	20
2.1 Allgemeine Transportgleichung.....	20
2.1.1 Wärmeleitfähigkeit im molekularen Bild	21
2.1.2 Sutherland-Konstante.....	23
2.1.3 Hagen-Poiseuille-Gesetz für die laminare Strömung durch eine Kapillare	23
2.2 Diffusion	25
2.2.1 Fick'sche Gesetze, mittleres Verschiebungsquadrat.....	26
2.2.2 Thermodynamische Betrachtung der Diffusion.....	32
3. Grundbegriffe der Reaktionskinetik und ihre Anwendungen.....	33
3.1 Elementarreaktionen und zusammengesetzte Reaktionen	33
3.2 Reaktionsmolekularität	34
3.3 Reaktionsgeschwindigkeit	34
3.4 Reaktionsverlauf und die Dimension von k	35
3.5 Mikroskopische Reversibilität und detailliertes Gleichgewicht	36
3.6 Hin- und Rückreaktion, Massenwirkungsgesetz, Thermodynamische Funktionen.....	36
4. Mathematische Behandlung einfacher Zeitgesetze	39
4.1 Reaktionen 1. Ordnung $A \rightarrow P$	39
4.1.1 Halbwertszeit $t_{1/2}$ und Lebensdauer (τ).....	39
4.1.2 Weitere Möglichkeiten der Auswertung der Geschwindigkeitsgleichung	40
4.2 Reaktionen 2. Ordnung	41
4.2.1 Reaktionstyp: $2 A \rightarrow P$	41
4.2.2 Reaktionstyp: $A + B \rightarrow P$	42
5. Zusammengesetzte Reaktionen.....	45
5.1 Reaktionen nahe dem Gleichgewicht (Relaxation).....	45
5.2 Folgereaktionen.....	46
5.2.1 Quasistationarität	46
5.2.2 Vorgelagertes Gleichgewicht.....	49
5.2.3 Allgemeine Lösung für Zeitgesetze bei Folgereaktionen erster Ordnung	51
5.3 Kettenreaktionen	53
5.3.1 Einfache Reaktionsketten.....	53
5.3.2 Das Beispiel der H_2/Br_2 -Reaktion.....	54
5.3.3 Verzweigte Reaktionsketten, Kettenexplosion	55
5.3.4 Explosionsgrenzen des H_2/O_2 -Systems.....	58

6. Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen	61
6.1 Arrhenius-Gleichung.....	61
6.2 Arrhenius-Parameter und thermodynamische Funktionen	62
7. Bimolekulare Reaktionen	64
7.1 Dynamische Stoßtheorie	64
7.1.1 Stoßzahlen und k -Ausdrücke mit Energieverteilungsfunktion.....	65
7.1.2 Allgemeiner k -Ausdruck im Rahmen der Stoßtheorie:	67
7.1.3 „Line-of-centers“-Modell	68
7.2 Statistische Theorie des Übergangszustandes.....	70
7.2.1 Modell der TST und seine Annahmen	70
7.2.2 Statistisch-mechanische Formulierung der TST	71
7.2.3 Thermodynamische Formulierung der TST.....	75
7.2.4 Behandlung einer unimolekularen Reaktion im Sinne der TST	76
8. Reaktionen in Lösung	79
8.1 Kinetischer Salzeffekt bei Ionenreaktionen	79
8.2 Diffusionskontrollierte Reaktionen.....	81
8.2.1 Molekulares Bild der diffusionskontrollierten Reaktion	82
9. Unimolekulare Reaktionen	85
9.1 Lindemann-Hinshelwood-Modell.....	85
9.2 Verallgemeinertes Lindemann-Modell	88
9.2.1 Modellbeschreibung und grundlegender Ansatz	88
9.2.2 Geschwindigkeitsausdruck	90
9.2.3 Gleichbesetzungsgrade und die Geschwindigkeitskonstante k_0	91
9.2.4 k_∞ und $k(E)$ nach Slater und RRKM.....	93
10. Katalyse	97
10.1 Homogene Katalyse	97
10.1.1 FCKWs und Ozonabbau	97
10.1.2 Enzym-Katalyse	101
10.2 Heterogene Katalyse	104
10.2.1 Langmuir-Hinshelwood- und Rideal-Mechanismus	104
10.2.2 Reaktionsordnung und Aktivierungsenergie.....	105
11. Adsorption auf Oberflächen	108
11.1 Physisorption und Chemisorption.....	108
11.2 Adsorptions- und Desorptionsraten	110
11.3 Adsorptionsisothermen	112
11.3.1 Langmuir-Isotherme	113
11.3.2 BET-Isotherme.....	115

1. Kinetische Gastheorie

Die kinetische Theorie von Gasen ist eine der wesentlichen Voraussetzungen für die Beschreibung der Eigenschaften von Gasen. Die kinetische Gastheorie behandelt die Bewegung von Gasmolekülen anhand eines einfachen kinematischen Modells und die daraus resultierenden Eigenschaften wie Druck und Temperatur. Dabei ist die Temperatur ein Maß für die mittlere kinetische Energie, und der Druck ist das Ergebnis der Ausübung einer mittleren Kraft durch Stöße der Moleküle auf die Wand.

1.1 Druck eines Gases, ideale Gasgleichung, Gleichverteilungssatz der Energie

Gase sind durch die folgenden Eigenschaften gekennzeichnet:

- Die Moleküle bewegen sich ungeordnet und üben keinerlei Kräfte aufeinander aus.
- Sie haben unterschiedliche Geschwindigkeiten und Bewegungsrichtungen. Nur in Stößen mit anderen Molekülen oder mit der Wand werden Geschwindigkeit und Richtung geändert.
- Gase haben keine Oberfläche und sie nehmen jeden ihnen zur Verfügung gestellten Raum ein.

Der *Druck durch Teilchenstöße / ideale Gasgleichung* eines Gases kann aus der Stoßzahl mit der Wand und dem dabei übertragenen Impuls hergeleitet werden. Dazu betrachtet man eine Vielzahl von Molekülen, die sich in verschiedenen Raumrichtungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen, wie in Abb. 1.1 gezeigt ist.

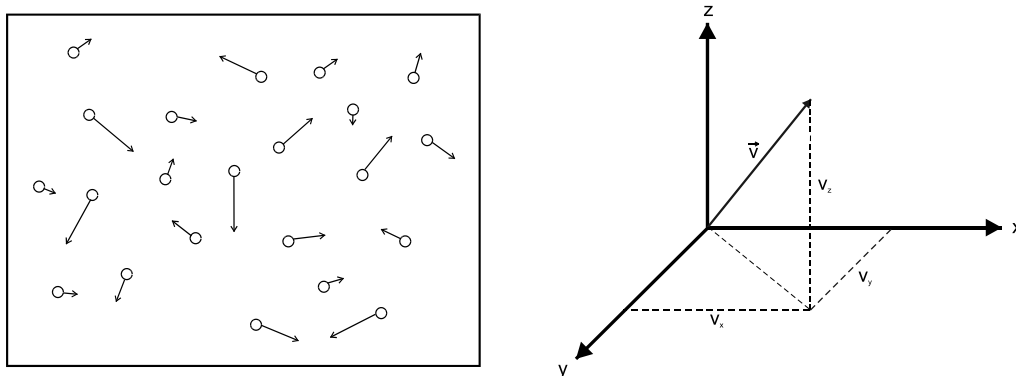


Abb. 1.1 Modellvorstellung der Bewegung von Gasmolekülen und ihre Geschwindigkeitsvektoren

Die Geschwindigkeiten der Moleküle sind Vektoren, wobei für den Betrag der Geschwindigkeit (v) (\equiv Skalar) gilt:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Wie später gezeigt wird (Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung), sind die mittleren Geschwindigkeiten \bar{v} nur eine Funktion der Temperatur und der Masse der Gasmoleküle und folgen festen Regeln für ihre Verteilung.

Der Druck, der durch Teilchenstöße auf die Wand ausgeübt wird, läßt sich berechnen, wenn man annimmt, daß die Teilchen an den Wänden elastisch reflektiert werden. In diesem Fall wird keine Energie mit der Wand ausgetauscht, sondern lediglich der Impuls umgekehrt (Abb. 1.2). Dies entspricht im mechanischen System den Billard-Kugeln.

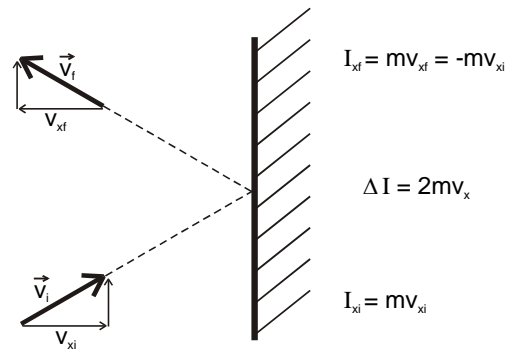


Abb. 1.2 Impulsübertragung bei Stößen mit der Wand

Für die Impulsbetrachtung wird der Gesamtimpuls v_i zerlegt in die Komponenten v_{xi} und v_{yi} und nur die x -Komponente betrachtet. Für diese x -Komponente des Impulses vor und nach dem Stoß mit der Wand gilt also:

$$\left. \begin{array}{l} I_{xi} = mv_{xi} \\ I_{xf} = mv_{xf} = -mv_{xi} \end{array} \right\} \Delta I = 2mv_x$$

Nur der Impuls in x -Richtung hat sich geändert. Wegen der Umkehr des Vorzeichens hat aber die Wand den doppelten Impuls aufgenommen.

Die Zahl der Stöße mit der Wand und damit der Druck, der durch die Teilchen erzeugt wird, lassen sich aus der Impulsänderung durch folgende weitere (vereinfachte) Annahmen herleiten:

- Flugzeit zwischen zwei Wänden: $t_x = \frac{\ell}{v_x}$ ℓ : Abstand der Wände
- Zeit zwischen 2 Stößen auf eine Wand: $2t_x = \frac{2\ell}{v_x}$
- Auf die Wand ausgeübte Kraft: $K = \frac{dI}{dt} = \frac{2mv_x}{2t_x} = \frac{2mv_x}{2\ell} v_x = \frac{mv_x^2}{\ell}$
- Druck pro Teilchenstoß (Kraft pro Fläche): $p_x = \frac{K}{F} = \frac{K}{\ell^2} = \frac{mv_x^2}{V}$

Für den Gesamtdruck von N Teilchen mit einer Verteilung von Geschwindigkeiten ist es notwendig, über die entsprechende Größe von v_x^2 zu mitteln:

$$p_x = \frac{N}{V} m \overline{v_x^2}$$

Da der Druck isotrop ist, gelten entsprechende Ausdrücke auch für p_y und p_z .

$$p_x = p_y = p_z \equiv p$$

Drückt man die so erhaltenen Gleichungen durch den Betrag der Gesamtgeschwindigkeit aus,

$$\text{d.h. } v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2 \text{ und } v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 = \frac{1}{3}v^2 \text{ so folgt:}$$

$$pV = \frac{1}{3} N m \overline{v^2} = \frac{1}{3} M \overline{v^2}$$

Diese Gleichung stellt eine Beziehung zwischen p, V, M und $\overline{v^2}$ her. Sie ist wegen des Produktes $p \cdot V$ in ihrer Aussage identisch mit der *idealen Gasgleichung*. Sie geht in diese über, wenn man $RT = \frac{1}{3} M \overline{v^2}$ einsetzt oder der Zusammenhang $\overline{v^2} = 3RT/M$ vorausgesetzt wird.

Aus diesen Beziehungen ergeben sich weitere Folgerungen. Wenn die mittlere kinetische Energie eines Teilchens $\overline{\epsilon_{kin}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ und damit die mittlere kinetische Energie des Gases

$$\overline{E}_{kin} = N \overline{\epsilon}_{kin} = \frac{1}{2} M \overline{v^2}$$

ist, dann gilt auch:

$$\Rightarrow PV = \frac{2}{3} \bar{E}_{kin}$$

und mit $\bar{v}^2 = \frac{3RT}{M}$ folgt:

$$\bar{E}_{kin} = \frac{3}{2} RT$$

Damit ist die mittlere kinetische Energie nur eine Funktion von T , unabhängig von der Masse der Moleküle. Merke: Die mittleren Molekülgeschwindigkeiten sind wegen $\bar{v} \sim \sqrt{1/M}$ aber masseabhängig.

Die Beziehung $\bar{E}_{kin} = \frac{3}{2} RT$ ist ein Spezialfall des *Gleichverteilungssatzes der Energien*.

Mit $\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2$ folgt nämlich:

$$\bar{E}_{kin} = \frac{1}{2} N m (\bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2)$$

Für jede Komponente gilt deshalb: $\bar{E}_{kin,x} = \frac{1}{2} N m \bar{v}_x^2$

Da $\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2 \Rightarrow \bar{E}_{kin,x} = \bar{E}_{kin,y} = \bar{E}_{kin,z} = \frac{1}{2} RT$

Somit trägt jede Raumrichtung der Bewegung zur Translationsenergie den Betrag $\frac{1}{2} RT$ bei.

1.2 Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung

J. C. Maxwell beschrieb 1860 zum ersten Mal die Geschwindigkeitsverteilung von Gas-molekülen als Funktion der Temperatur. Die sogenannte Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung ist ein Spezialfall der Boltzmann-Verteilung, einer der wichtigsten Beziehungen der statistischen Mechanik.

1.2.1 Boltzmann-Verteilung

Ein isoliertes Molekül kann sich in jedem einer Reihe von Energiezuständen $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_i$ aufhalten. Unter einer Vielzahl von Molekülen N ist die Anzahl der Moleküle im Zustand i (N_i) durch die absolute Temperatur bestimmt (Boltzmann):

$$N_i = A \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right) \quad k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Ergänzende Bemerkung:

In der statistischen Mechanik gibt es den Begriff der Freiheitsgrade. Hierunter versteht man eine Bewegungsform, die zur Energie des Gesamtsystems beiträgt. Die drei Raumrichtungen der Translationsbewegung entsprechen 3 Freiheitsgraden.

Die Gesamtzahl der Freiheitsgrade eines Moleküls aus N Atomen ist $3N$. Sie entspricht also der Zahl der Translationsfreiheitsgrade der separierten Atome. Bei der Molekülbildung bleibt diese Zahl erhalten. Es werden allerdings $3N - 3$ der ursprünglichen Translationsfreiheitsgrade in sogenannte innere Freiheitsgrade (Rotationen und Vibrationen) umgewandelt. Nur 3 Freiheitsgrade der Translation bleiben für die Bewegung des Schwerpunktes der vereinigten Atome (Molekül) erhalten.

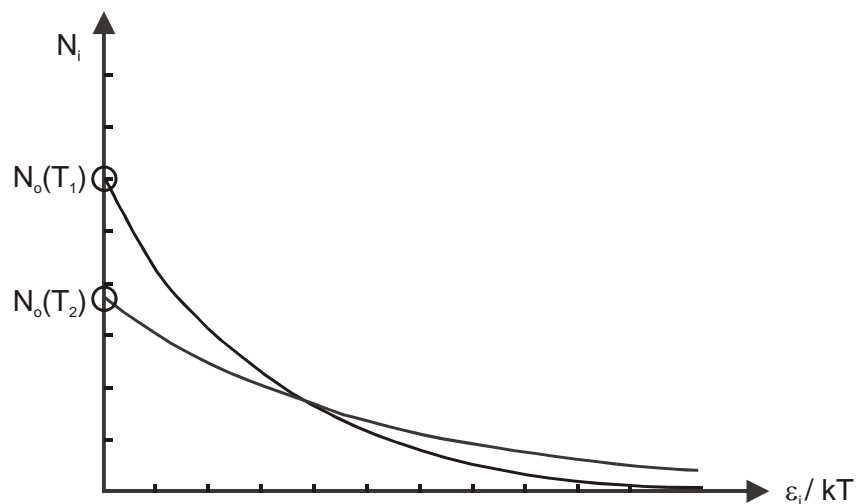


Abb. 1.3 Boltzmann-Verteilung für ein System bei unterschiedlichen Temperaturen ($T_2 > T_1$)

Nach Einführen der Zustandssumme $Q = \sum \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)$ ergibt sich für die Gesamtzahl der

Teilchen:

$$N = \sum N_i = A \sum \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right) = A Q$$

$$\Rightarrow A = \frac{N}{Q}$$

$$\text{und somit } N_i = \frac{N}{Q} \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)$$

1.2.2 Eindimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Hierbei wird angenommen, daß sich die Teilchen mit v_x in $\pm x$ -Richtung bewegen. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen die Geschwindigkeit v_x hat nach Boltzmann

$$f(v_x) \propto \exp\left(\frac{-\varepsilon_x}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-m v_x^2}{2kT}\right)$$

und die Wahrscheinlichkeit, dass v_x zwischen v_x und $d v_x$ liegt, beträgt

$$f(v_x) d v_x = K \exp\left(\frac{-m v_x^2}{2kT}\right) d v_x$$

Die Bestimmung der Konstanten K erfolgt durch eine Normierung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) d v_x = \int_{-\infty}^{+\infty} K \exp\left(\frac{-m v_x^2}{2kT}\right) d v_x = 1$$

Das heißt, die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit irgendeiner Geschwindigkeit zu finden, ist 1: Jedes Teilchen hat eine Geschwindigkeit mit irgendeinem Wert zwischen $\pm \infty$.

Zur Integration von $\int_{-\infty}^{+\infty} K \exp\left(\frac{-m v_x^2}{2kT}\right) d v_x = 1$ und Bestimmung von K wird die Substitution

$\frac{m v_x^2}{2kT} = \beta^2$ durchgeführt. Dann wird $d v_x$ in Einheiten von $d \beta$ ausgedrückt:

$$\beta^2 = \frac{m v_x^2}{2kT} \quad \text{oder} \quad \beta = v_x \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Ableitung nach dv_x ergibt:

$$\frac{d\beta}{dv_x} = \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$dv_x = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} d\beta$$

$$\Rightarrow K \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = K \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\exp(-\beta^2)}_{\pi^{\frac{1}{2}}} d\beta = 1$$

$$K = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Dimension: [s/cm]}$$

\Rightarrow Damit ergibt sich für die *Geschwindigkeitsverteilung in einer Dimension*:

$$f(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-mv_x^2}{2kT}\right) dv_x$$

Die Eigenschaften der eindimensionalen Verteilung sind in Abb. 1.4 gezeigt.

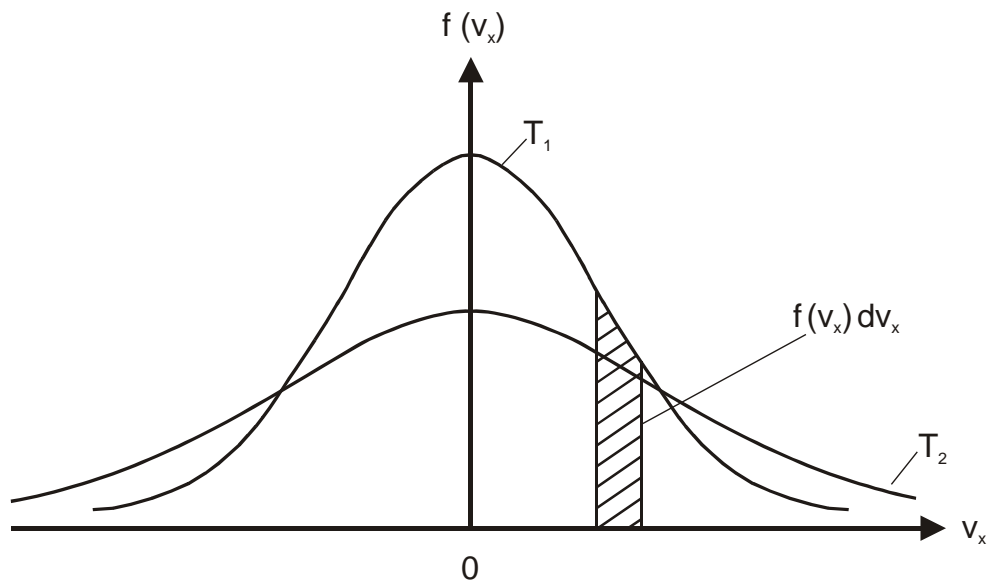


Abb. 1.4 Eindimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung für zwei unterschiedliche Temperaturen ($T_2 > T_1$).

- Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit in x -Richtung ist Null.
- Die Verteilung wird mit wachsender Temperatur breiter, d. h. der Anteil der Teilchen mit höherer Geschwindigkeit wächst an.
- Die Verteilung ist symmetrisch um $v_x = 0$ und entspricht einer Normal- oder Gaußverteilung.

$$\phi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma^2}\right)$$

mit der Verteilungsbreite $\sigma = (kT/m)^{\frac{1}{2}}$.

Nebenbemerkung:

Das Integral

$$\Theta(Z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^Z \exp\left(\frac{-x^2}{2}\right) dx$$

wird auch als Wahrscheinlichkeitsintegral bezeichnet. Es ist verknüpft mit der sogenannten Fehlerfunktion (engl. error function, erf (Z))

$$\text{erf}(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z \exp(-x^2) dx = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_Z^\infty \exp(-x^2) dx$$

über die Beziehung $\text{erf}(x) = \Theta(x\sqrt{2})$.

1.2.3 Dreidimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Wichtiger als die Verteilung der Geschwindigkeitskomponenten (v_x, v_y, v_z) ist die Verteilung der Beträge der Geschwindigkeiten (v) . Diese ist das Produkt aus den einzelnen Verteilungen:

$$\begin{aligned} \Rightarrow f(v)dv &= f(v_x)dv_x \cdot f(v_y)dv_y \cdot f(v_z)dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m}{2kT} \underbrace{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}_{v^2}\right] dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

Die weitere Herleitung erfordert die Umrechnung des Volumenelementes $dv_x dv_y dv_z$ auf dv mit Hilfe von Polarkoordinaten (Abb. 1.5)

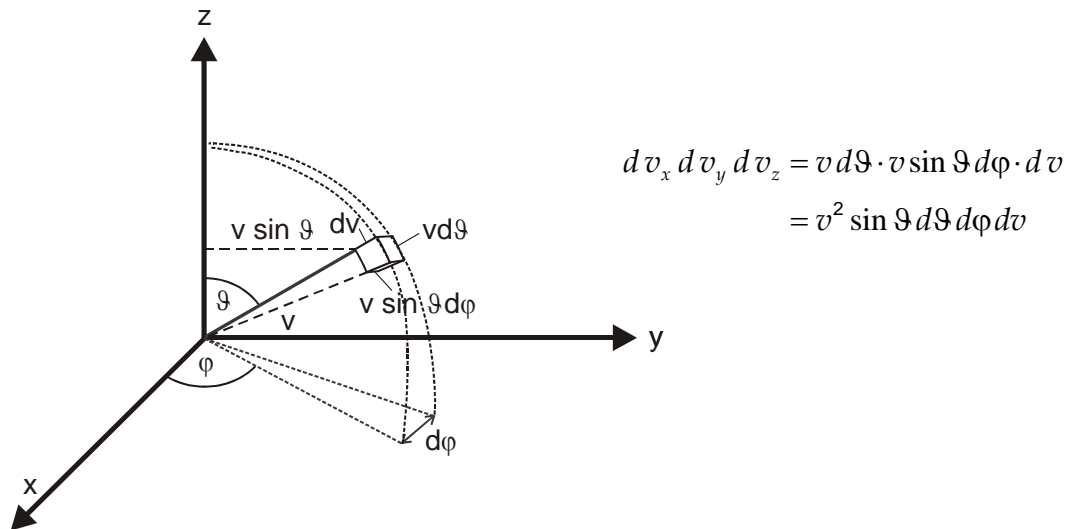


Abb. 1.5 Zur Berechnung des Volumenelementes in Polarkoordinaten

Die Integration über die Winkel (Kugel: $0 \leq \theta \leq \pi$; $0 \leq \varphi \leq 2\pi$) liefert:

$$f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \underbrace{\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta d\varphi}_{4\pi} dv$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$$

Die Eigenschaften der dreidimensionalen Maxwell-Boltzmann-Verteilung sind in Abb. 1.6 gezeigt.

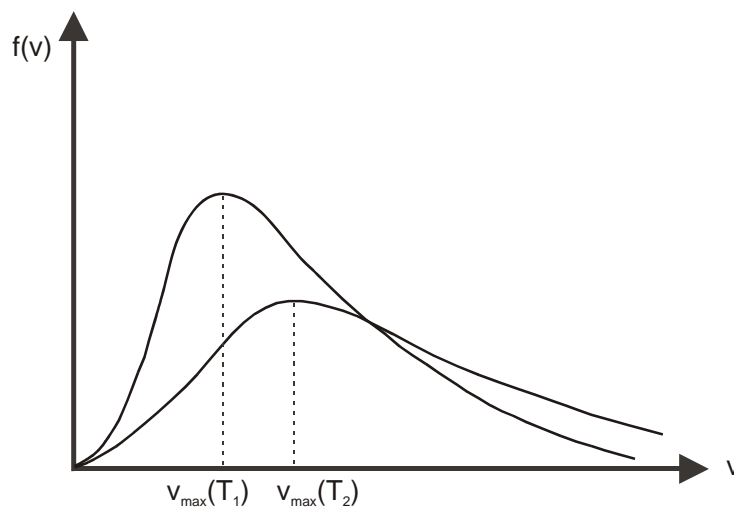


Abb. 1.6 Dreidimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung für 2 verschiedene Temperaturen

- Wahrscheinlichkeit für $v = 0$ und $v = \infty$ ist Null
- Anstieg mit v^2 bei kleinen v
- Abfall mit $\exp(-mv^2/2kT)$ bei großen v
- mit steigender T verschiebt sich das Maximum zu höheren v
($\int f(v)dv = 1$ bleibt erhalten)
- Kurve ist unsymmetrisch im Gegensatz zu $f(v_x)$ und durch drei verschiedene Geschwindigkeiten (v_{\max} , \bar{v} , und $(\overline{v^2})^{\frac{1}{2}}$) charakterisiert.

Wahrscheinlichste Geschwindigkeit (v_{\max})

$$0 = \frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \left[2v + v^2 \left(-\frac{mv}{kT} \right) \right]$$

Kettenregel

$$\text{d.h.} \quad 2v - \frac{mv^3}{kT} = 0 \quad 2v = \frac{mv^3}{kT} \quad v^2 = \frac{2kT}{m}$$

$$v_{\max} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Mittlere Geschwindigkeit (\bar{v})

Allgemein gilt für den Mittelwert einer Größe x , die eine Verteilung $f(x)$ zeigt:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{\int_0^{\infty} x f(x) dx}{\int_0^{\infty} f(x) dx} \\ \Rightarrow \bar{v} &= \frac{\int_0^{\infty} v f(v) dv}{\underbrace{\int_0^{\infty} f(v) dv}_{=1}} = \int_0^{\infty} v f(v) dv \\ &\text{Normierung} \\ \Rightarrow \bar{v} &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \end{aligned}$$

Lösung dieses Integrals mit der Integraltafel aus Atkins (S. 663):

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a^{\frac{n+1}{2}}} \quad (\text{für } n=3)$$

Mit $a = \frac{m}{2kT}$ ergibt sich: $\int_0^{\infty} v^3 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right) dv = \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2$

Einsetzen in die Ursprungsgleichung führt zu:

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Mittlere quadratische Geschwindigkeit $(\overline{v^2})^{\frac{1}{2}}$

Allgemein gilt für den Mittelwert der Quadrate einer Größe x , die eine Verteilung $f(x)$

zeigt, $\overline{x^2} = \int x^2 f(x) dx$ und damit

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$$

⇒ Lösung wieder mit der Integraltafel aus Atkins (S. 663):

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-ax^2) dx = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{für } n = 4$$

mit $a = \frac{m}{2kT}$ ergibt sich: $\int_0^{\infty} v^4 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right) dv = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{(m/2kT)^5}\right)^{\frac{1}{2}}$

Einsetzen in die Ursprungsgleichung liefert:

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{5}{2}} \\ &= \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{M} \end{aligned}$$

Vergleich von v_{\max} , \bar{v} und $(\overline{v^2})^{\frac{1}{2}}$:

$$\begin{aligned} \bar{v} &= 0.92 (\overline{v^2})^{\frac{1}{2}} \\ v_{\max} &= 0.78 \bar{v} \end{aligned}$$

1.2.4 Verteilungsfunktion für kinetische Energie

Die Verteilungsfunktion

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv$$

kann umgerechnet werden in eine Energieverteilungsfunktion $f(\varepsilon)d\varepsilon$ durch Substitution von v^2 und dv .

Dazu benutzt man den Ausdruck für die kinetische Energie und dessen differentielle Form:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 \quad d\varepsilon = mv dv$$

Den Ausdruck für die kinetische Energie nach v auflösen und in die differentielle Form einsetzen:

$$v = \left(\frac{2\varepsilon}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad d\varepsilon = m \left(\frac{2\varepsilon}{m} \right)^{\frac{1}{2}} dv$$

Auflösen nach dv ergibt den benötigten Zusammenhang:

$$dv = (2\varepsilon m)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

$$\Rightarrow f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \underbrace{\frac{2\varepsilon}{m} (2\varepsilon m)^{-\frac{1}{2}}}_{(2\varepsilon)^{\frac{1}{2}} m^{-\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) d\varepsilon$$

$$\Rightarrow f(\varepsilon)d\varepsilon = 4\pi (2\pi kT)^{-\frac{3}{2}} (2\varepsilon)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) d\varepsilon$$

Die Energieverteilungsfunktion ist aufgrund des Termes $\exp(-\varepsilon/kT)$ ähnlich der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion. Allerdings ist der Vorfaktor proportional $\varepsilon^{\frac{1}{2}}$, und damit ist der Anstieg von $f(\varepsilon)d\varepsilon$ bei kleinen ε auch proportional $\varepsilon^{\frac{1}{2}}$, anders als im Falle von $f(v)dv$.

1.3 Stoßzahlen und mittlere freie Weglänge

1.3.1 Stoßzahlen von Gasmolekülen untereinander

Stoßzahlen sind wichtig für die Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten, denn chemische Reaktionen können nur stattfinden, wenn sich Moleküle in Stößen begegnen.

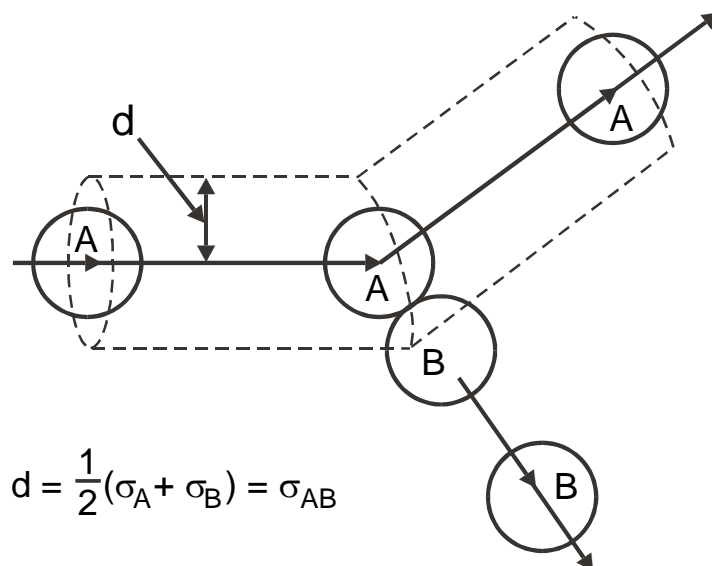
Nomenklatur:

z_{AB} [s^{-1}]: Stoßfrequenz eines Teilchens A mit allen anderen Teilchen B

Z_{AB} [$cm^{-3} s^{-1}$]: Stoßzahl aller Teilchen A mit allen anderen Teilchen der Sorte B

Z_{AA} [$cm^{-3} s^{-1}$]: Stoßzahl aller Teilchen A untereinander

Zur Herleitung der Stoßzahlen betrachtet man einen „Stoßzylinder“



$$d = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) = \sigma_{AB}$$

Abb. 1.7 Stoßzylinder für die Bewegung von Teilchen A in der Sorte B

Annahmen:

a) Stöße erfolgen zwischen „harten“ Kugeln, d.h. die Teilchen üben keine Kräfte aufeinander aus, solange sie sich nicht begegnen

b) Stoßquerschnitt $\pi\sigma_{AB}^2 = (\pi d^2)$

Wenn das Teilchen A die Geschwindigkeit \bar{v}_A besitzt, dann wird in der Zeit t der Weg $s = t\bar{v}_A$ zurückgelegt. Auf diesem Weg stößt A mit allen Teilchen B, die sich im Zylindervolumen $V = \pi\sigma_{AB}^2\bar{v}_A t$ befinden und ruhen. Die Zahl der Teilchen B in diesem Zylinder N_B berechnet sich aus der Teilchenkonzentration zu $N_B = V[N_B]$

Die *Stoßfrequenz* z_{AB} eines Teilchens A mit allen ruhenden Teilchen B ist daher:

$$z_{AB} = \frac{N_B}{t} = \frac{[N_B]V}{t} = \pi \sigma_{AB}^2 \overline{v_A} [N_B] \quad [\text{s}^{-1}]$$

Daraus ergibt sich die *Stoßzahl aller* Teilchen A mit allen Teilchen B zu:

$$Z_{AB} = \pi \sigma_{AB}^2 \overline{v_A} [N_A][N_B] \quad [\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}]$$

$$\text{wobei } \overline{v_A} = \left(\frac{8kT}{\pi m_A} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Der Fall der „ruhenden“ Teilchen B entspricht einem schweren Gas, z. B. Hg. Die Stoßzahl Z_{AB} ist deshalb korrekt für z.B. Stöße von H_2 mit Hg-Atomen.

Sind die Teilchen der Sorte B nicht in Ruhe, was sonst immer der Fall ist, so muß man die Molekülgeschwindigkeit v_A durch eine *Relativgeschwindigkeit* ersetzen.

Dazu betrachtet man zunächst ein Volumen, in dem sich nur *eine* Gassorte A befindet. Wenn sich zwei Teilchen A senkrecht aufeinander zu bewegen, so gilt folgendes Bild:

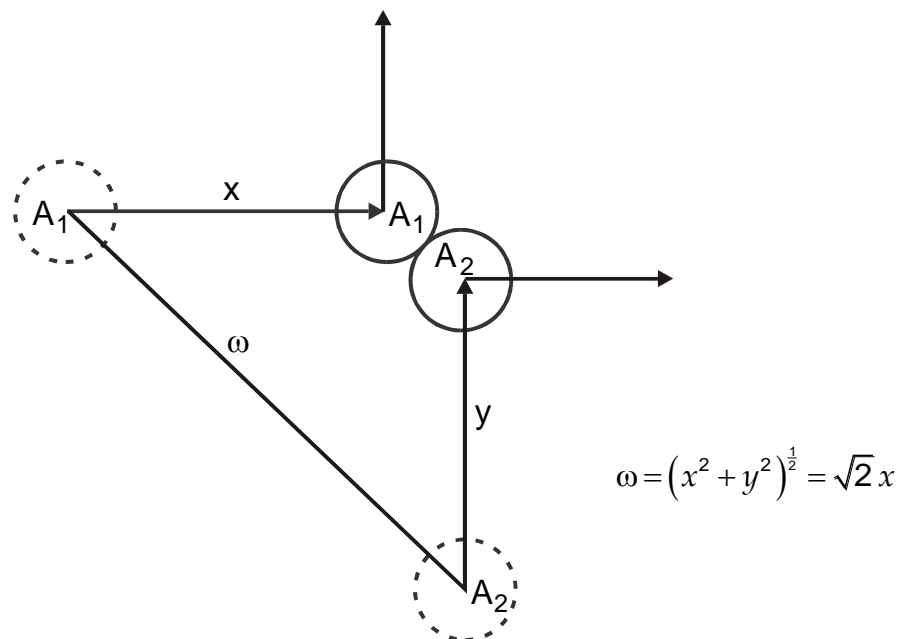


Abb. 1.8 Relativgeschwindigkeit identischer Teilchen in rechtwinkligen Stößen

Falls sich die Teilchen mit derselben Geschwindigkeit bewegen, dann ist x zu jedem Zeitpunkt gleich y und der relative Abstand $\omega = \sqrt{2} x$ und daher

$$\bar{v}_{Rel} = \frac{d\omega}{dt} = \sqrt{2} \bar{v}_A$$

Die Stoßfrequenz *eines* Teilchens A mit allen anderen A beträgt demnach:

$$z_{AA} = \sqrt{2} \sigma_{AA}^2 \pi \bar{v}_A [N_A] \quad [s^{-1}]$$

Die Gesamtstoßzahl aller Teilchen A untereinander dagegen beträgt

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \sigma_{AA}^2 \pi \bar{v}_A [N_A]^2 \quad [cm^{-3} s^{-1}]$$

da wegen der Doppelzählung ein Faktor $\frac{1}{2}$ auftreten muß.

Für ein binäres Gasgemisch müssen die Eigenschaften beider Gasteilchen, A und B, berücksichtigt werden:

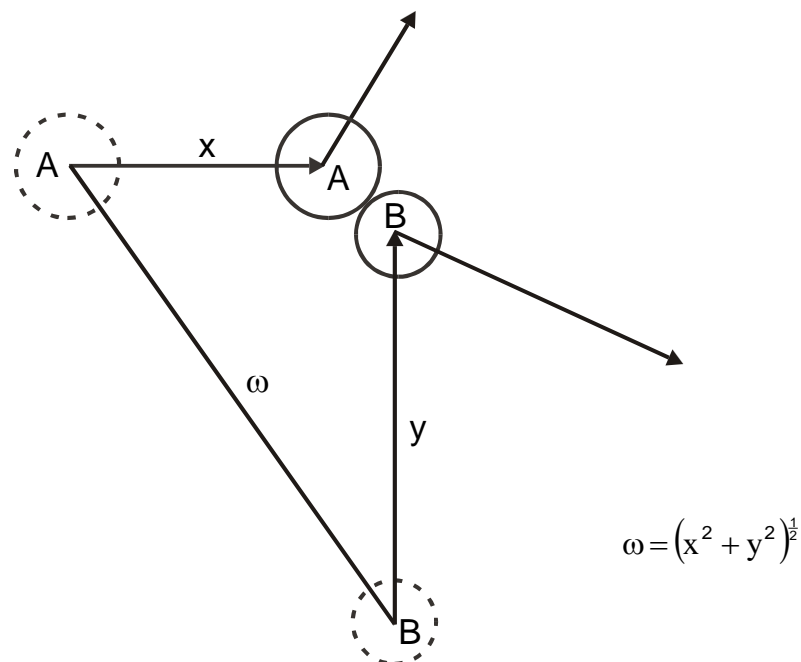


Abb. 1.9 Relativgeschwindigkeit von nicht-identischen Teilchen in rechtwinkligen Stößen

Im Mittel bewegen sich A und B unterschiedlich schnell. Damit ist

$$\bar{v}_{\text{Rel}} = \frac{d\omega}{dt} = (\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8kT}{\pi m_1} + \frac{8kT}{\pi m_2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\bar{v}_{\text{Rel}} = \left(\frac{8kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \underbrace{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^{\frac{1}{2}}}_{1/\mu} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Die Größe μ steht für die reduzierte Masse. Sie berechnet sich nach: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

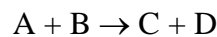
Der Ausdruck für die Stoßzahl Z_{AB} wird damit:

$$Z_{AB} = \pi \sigma_{AB}^2 \bar{v}_{\text{Rel}} [N_A][N_B] \quad [\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}]$$

Er ist identisch mit dem Ausdruck für ruhende Teilchen B, nur dass die mittlere Geschwindigkeit durch die Relativgeschwindigkeit ersetzt ist.

Hinweis:

Der Ausdruck für Z_{AB} ist eine Begegnungshäufigkeit. Wenn eine solche Begegnung mit einer chemischen Reaktion verknüpft ist, z. B.



dann kann die Stoßzahl als eine obere Grenze (denn nicht jeder Stoß ist erfolgreich!) der Reaktionsgeschwindigkeit (RG) angesehen werden:

$$RG = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[N_A][N_B] \leq Z_{AB}$$

Damit ergibt sich auch eine Obergrenze für die Geschwindigkeitskonstante:

$$k \leq Z_{AB}/([A][B]) = \langle \pi \sigma_{AB}^2 \bar{v}_{\text{Rel}} \rangle$$

wobei mit dem Zeichen $\langle \rangle$ eine Mittelwertbildung über alle Stoßquerschnitte und Relativenergien gemeint ist (s. u. Stoßtheorie)

1.3.2 Mittlere freie Weglänge

Die mittlere freie Weglänge $[\lambda]$ macht eine Aussage darüber, wie weit sich Gasmoleküle ohne Stöße mit anderen Molekülen bewegen. λ ist definiert als die mittlere Molekülgeschwindigkeit dividiert durch die Stoßfrequenz.

a) Für identische Teilchen gilt:

$$\lambda_{AA} = \frac{\bar{v}_A}{z_{AA}} = \frac{(8kT/\pi m_A)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2} \pi \sigma_{AA}^2 \bar{v}_A [N_A]}$$

$$\lambda_{AA} = \left(\sqrt{2} \pi \sigma_{AA}^2 [N_A] \right)^{-1}$$

b) Betrachtet man nicht-identische Teilchen, so ändert sich die Formel in:

$$\lambda_{AB} = \frac{\bar{v}_A}{z_{AB}} = \frac{(8kT/\pi m_A)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{AB}^2 \pi \bar{v}_{Rel} [N_B]}$$

$$\lambda_{AB} = \left(\pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{m_A}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} [N_B] \right)^{-1}$$

Bei Normaldruck ist $\lambda \ll$ Gefäßdimensionen. Da $\lambda \propto p^{-1}$ wächst die freie Weglänge bei reduziertem Druck an. Wenn λ im Bereich der Wanddimensionen liegt, spricht man von *Knudsen* Bedingung.

λ spielt eine wichtige Rolle für die Transportprozesse in Gasen (s. unten).

Hinweis:

$\lambda \propto (\text{Dichte})^{-1}$ und unabhängig von T bei konstanter Dichte. Damit folgt $\lambda \propto p^{-1}$, wenn die Temperatur konstant gehalten wird oder $\lambda \propto T$, wenn der Druck konstant gehalten wird.

1.3.3 Stoßzahl mit der Wand und Effusionsgeschwindigkeit

Stoßzahlen von Gasmolekülen mit der Wand sind z. B. von Bedeutung für die heterogene Katalyse. Ebenso wie die Stoßzahlen von Gasmolekülen untereinander, geben sie eine obere Grenze für die Reaktionsgeschwindigkeit heterogener (gas / flüssig, gas / fest) Reaktionen an. Zur Herleitung der Stoßzahl mit der Wand muß man die Zahl der Teilchen, die sich in einem bestimmten Raumwinkelelement mit vorgegebener Geschwindigkeit bewegen und sich in einem bestimmten Volumen befinden, berechnen.

Dazu macht man folgende Annahmen:

a) Bruchteil der Teilchen mit Geschwindigkeit v sei dN_v

b) Bruchteil der Teilchen, die sich mit v in Richtung des Oberflächenelementes dA bewegen sei

$$dN_{v,dA} = dN_v \frac{dA}{A} = \frac{dN_v}{4\pi} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$$

wobei $A = 4\pi v^2$ und $dA = v^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$ (siehe Abb. 1.10)

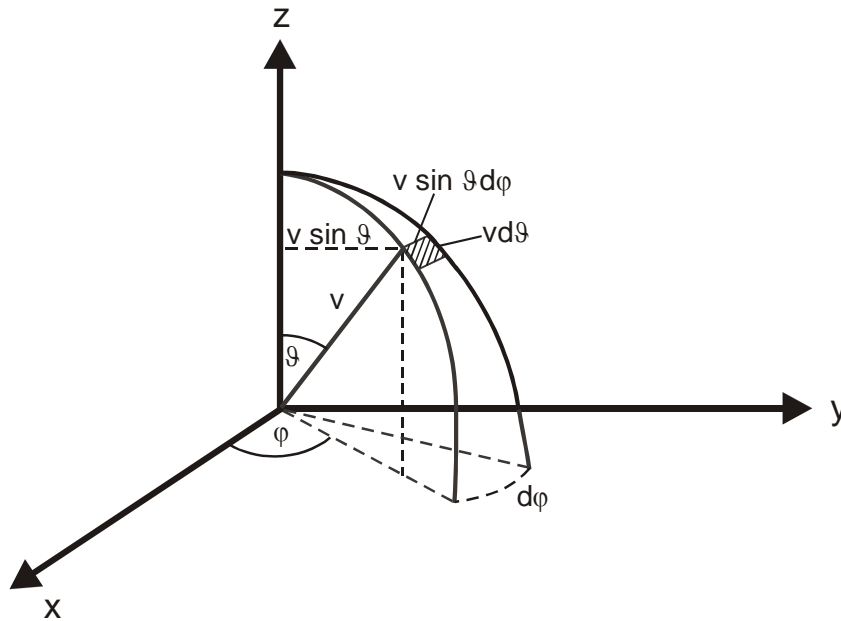


Abb. 1.10 Oberflächenelement dA in Polarkoordinaten

c) Bruchteil der Teilchen, die sich mit v in Richtung auf dA bewegen und innerhalb von $d\tau$ durch dA treffen ist:

$$dN_{v,dA,d\tau} = dN_{v,dA} \frac{dV}{V} = \frac{dN_v}{4\pi} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \frac{dA}{V} v \, d\tau \cos \vartheta$$

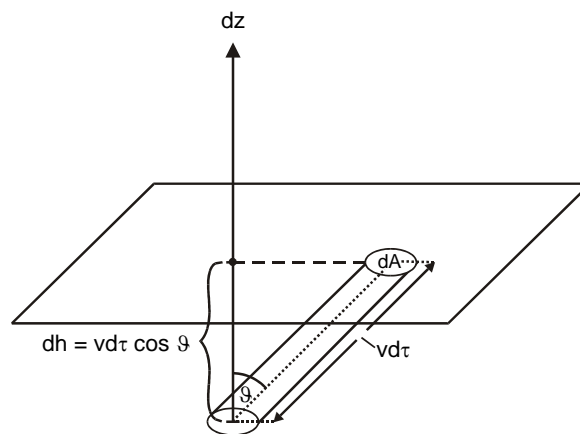


Abb. 1.11 Zur Herleitung des Volumenelementes $dA \cdot dh$

$$\text{da } dV = dA \cdot dh = dA v d\tau \cos \vartheta$$

Dann ist die differentielle Stoßzahl mit der Wand

$$dZ_{v,dA} = dN_{v,dA,d\tau} / dA d\tau = \frac{1}{V} \frac{dN_v}{4\pi} v \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\varphi$$

Die Gesamtstoßzahl mit der Fläche A gewinnt man hieraus durch Integration (a) über die Winkel und (b) über die v -Verteilung:

a) Integration über die Winkel (Halbkugel = Stöße nur von einer Seite)

$$dZ_v = \frac{1}{V} \frac{dN_v}{4\pi} v \int_0^\pi d\varphi \int_0^\pi \underbrace{\sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta}_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4V} v dN_v$$

b) Integration über v -Verteilung

$$\text{Gesamtstoßzahl } Z = \int_0^\infty dZ_v = \frac{1}{4V} \int_0^\infty v dN_v = \frac{1}{4V} N \bar{v} = \frac{1}{4} [N] \bar{v} \quad [\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}]$$

Hinweis:

Die so berechnete Stoßzahl ist auch identisch mit der Effusionsgeschwindigkeit, das heißt mit der Austrittsgeschwindigkeit aus einem Behältnis durch ein Loch mit Einheitsfläche unter Knudsen-Bedingungen, das heißt: Mittlere freie Weglänge \gg Dimension des Behältnisses.

2. Transportprozesse

2.1 Allgemeine Transportgleichung

Wenn ein räumlicher Gradient einer intensiven Größe (T, u, c) vorliegt, so ist dies mit dem Transport einer physikalischen Größe verknüpft. Die allgemeine Transportgleichung (eindimensional) lautet:

$$J_x = -qC \frac{d\chi}{dx}$$

J_x : Strom bzw. Fluß

q : Fläche

C : Konstante

$\frac{d\chi}{dx}$: Gradient

Im folgenden sind die entsprechenden Größen für die Wärmeleitung, die Viskosität und die Diffusion zusammengestellt:

χ	J_x	C	Transportgleichung
T : Temperatur	Wärmestrom $[J s^{-1}]$	κ : Wärmeleitfähigkeit	$\frac{dQ}{dt} = -q\kappa \frac{dT}{dx}$
u : Geschwindigkeit	Impulsstrom $\left[\frac{g \cdot cm}{s^2}\right]$	η : Viskosität oder innere Reibung	$\frac{d(mu)}{dt} = -q\eta \frac{du}{dx}$
c : Konzentration	Stoffstrom $[s^{-1}]$	D : Diffusionskonstante	$\frac{dn}{dt} = -qD \frac{dc}{dx}$ 1. Fick'sches Gesetz

Dimension von C :

$$\kappa = -\frac{dQ}{dt} / q \frac{dT}{dx} \quad \left[\frac{J}{s} \frac{1}{cm^2} \frac{cm}{K}\right] = [J cm^{-1} K^{-1} s^{-1}]$$

$$\eta = -\frac{d(mu)}{dt} / q \frac{du}{dx} \quad \left[\frac{g \cdot cm}{s^2} \frac{1}{cm^2} \frac{cm \cdot s}{cm}\right] = [g \cdot cm^{-1} s^{-1} = \text{Poise}]$$

$$D = -\frac{dn}{dt} / q \frac{dc}{dx} \quad \left[\frac{1}{s} \frac{1}{cm^2} \frac{cm}{cm^{-3}}\right] = [cm^2/s]$$

2.1.1 Wärmeleitfähigkeit im molekularen Bild

Wir betrachten zwei Platten der Fläche q im Abstand ℓ bei den Temperaturen T_2 und T_1 , deren Zwischenraum mit einem Gas gefüllt ist (siehe Abb. 2.1). Der Temperaturgradient sei linear. Dann ist die transportierte Wärmemenge

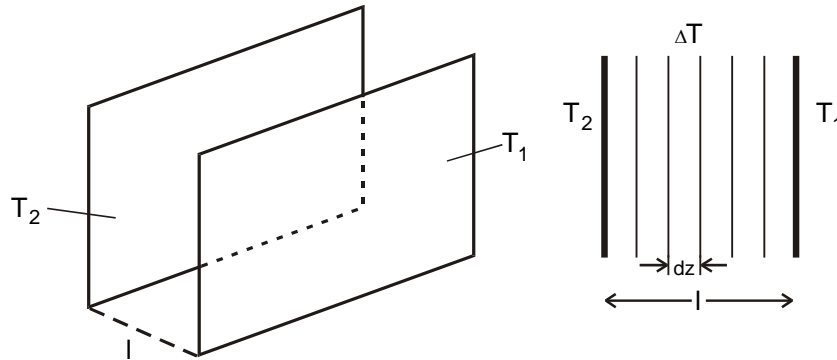


Abb. 2.1 Modell für die Herleitung des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten mit Hilfe der kinetischen Gastheorie

$$\frac{dQ}{dt} = \underbrace{-q \bar{v}_z dN}_{\substack{\text{Zahl der Teilchen,} \\ \text{die durch die} \\ \text{Fläche strömen}}} c_v \underbrace{\left(\frac{dT}{dz}\right) \lambda}_{\substack{\text{Energie, die diese} \\ \text{Teilchen} \\ \text{transportieren}}}$$

Hierin ist $dN = N \frac{dA}{A} = \left(\frac{N}{4\pi}\right) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ und \bar{v}_z ist die in z -Richtung projizierte

mittlere Molekülgeschwindigkeit: $\bar{v}_z = \bar{v} \cos \vartheta$, sodass

$$\frac{dQ}{dt} = -q \frac{[N]}{4\pi} \bar{v} \lambda c_v \frac{dT}{dz} \underbrace{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\varphi}_{4\pi/3}$$

und damit:

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{1}{3} [N] \bar{v} \lambda c_v q \frac{dT}{dz}$$

Durch den Vergleich mit der allgemeinen Transportgleichung folgt damit für den Koeffizienten für die Wärmeleitfähigkeit:

$$\kappa = \frac{1}{3} [N] \bar{v} \lambda c_v$$

Dieser Ausdruck läßt κ als proportional zur Dichte erscheinen. Da aber λ proportional $[N]^{-1}$, ist κ unabhängig von der Dichte. Wegen $\bar{v} \propto \sqrt{T}$ ist auch $\kappa \propto \sqrt{T}$.

Einige ausgewählte Werte für die Wärmeleitfähigkeit:

Stoff	$\kappa \left[\frac{J}{cm \cdot s \cdot K} \right]$
Cu	3.9
Fe	0.67
Glas	$8 \cdot 10^{-4}$
H ₂ O	$5 \cdot 10^{-3}$
Luft	$2 \cdot 10^{-4}$
H ₂	$1.7 \cdot 10^{-3}$

} masseabhängig

Zur Herleitung des *gaskinetischen Ausdrucks für die Viskosität* kann man auf eine einfache Analogie zurückgreifen. In beiden Fällen taucht in dem Ausdruck für den Fluß J_x die Größe des Gradienten auf:

Viskosität	Wärmeleitfähigkeit
$\frac{d(mu)}{dt} \propto \frac{du}{dx}$	$\frac{d(c_v dT)}{dt} \propto \frac{dT}{dx}$

Die Gleichung für κ geht in den Ausdruck für η über, wenn man c_v durch m ersetzt.

Daraus folgt, daß

$$\eta = const. \cdot \bar{v} \lambda m$$

Für η gelten dieselben Abhängigkeiten von der Dichte und Temperatur wie für die Wärmeleitfähigkeit.

2.1.2 Sutherland-Konstante

Der Stoßquerschnitt von Molekülen ist nur näherungsweise eine konstante Größe. Aufgrund von Wechselwirkungskräften zwischen Atomen und Molekülen (van der Waals-Kräfte) „wachsen“ diese bei sehr niedrigen Temperaturen an. Die Zunahme des Stoßquerschnittes bei fallender Temperatur wird meist in der Form

$$\sigma_{AB}^2 = \sigma_{AB,0}^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right) \quad C : \text{Sutherland-Konstante}$$

beschrieben.

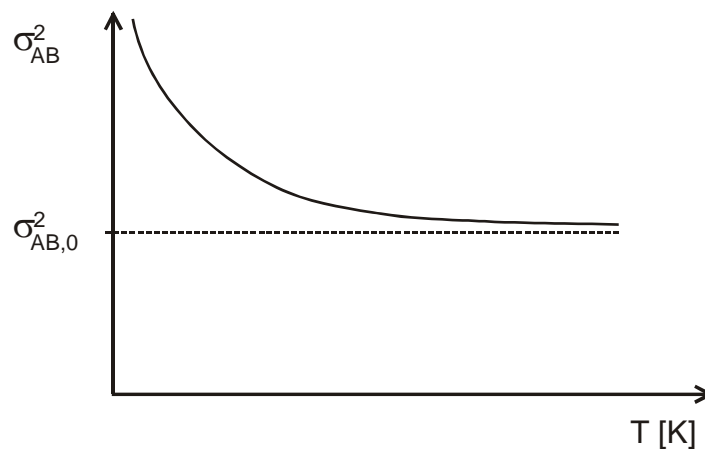


Abb. 2.2 Temperaturabhängigkeit des Stoßquerschnittes nach Sutherland

Diese T -Abhängigkeit von σ_{AB} setzt sich in allen Größen fort, die von σ_{AB} abhängig sind wie Stoßzahlen (Z_{AB}) und die mittlere freie Weglänge (λ).

Fasst man alle konstanten Anteile zu A zusammen und berücksichtigt, dass \bar{v} zu

$T^{\frac{1}{2}}$ proportional und λ zu $\left(\frac{1}{1+C/T}\right)$ proportional ist so erhält man: z.B. für die Temperatur-

abhängigkeit der Viskosität den Ausdruck

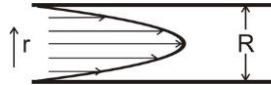
$$\eta = \frac{A T^{\frac{1}{2}}}{(1+C/T)}$$

2.1.3 Hagen-Poiseuille-Gesetz für die laminare Strömung durch eine Kapillare

Eine laminare Strömung bildet sich immer dann aus, wenn die Reynolds-Zahl (Re) unter 2300 bleibt.

$$\text{Re} = \frac{ur\rho}{\eta} \leq 2300$$

Das resultierende Strömungsprofil in einer Kapillare mit dem Radius R und der Länge ℓ hat die Form

$$u(r) = \frac{\Delta p}{4\eta\ell} (R^2 - r^2)$$


wobei Δp die Druckdifferenz zwischen den beiden Enden der Kapillare darstellt. Der differentielle Volumenfluß in jedem Zylinderelement der Dicke dr beträgt

$$d\phi = u(r)2\pi r dr$$

sodaß der gesamte Volumenfluß $\dot{V} = dV/dt$ berechnet wird aus

$$\begin{aligned} \dot{V} &= \int_0^R d\phi dr = \int_0^R u(r)2\pi r dr = \frac{\Delta p}{4\eta\ell} 2\pi \int_0^R \underbrace{r(R^2 - r^2)}_{R^4/4} dr \\ &= \frac{\pi\Delta p}{8\eta\ell} R^4 \end{aligned}$$

Dies ist das sogenannte Hagen-Poiseuille'sche Gesetz. Zu bemerken ist die Abhängigkeit des Volumenflusses von der 4. Potenz des Radius. Eine Verdopplung des Radius führt deshalb bei sonst unveränderten Bedingungen zu einem 16 mal größeren Volumenfluß.

Einige ausgewählte Werte für die Viskosität:

Stoff	$\eta \left[\frac{\text{g}}{\text{cm s}} \text{ oder Poise} \right]$
Glycerin	15
H ₂ O	10^{-2}
Benzol	$6 \cdot 10^{-3}$
H ₂	$8 \cdot 10^{-5}$
He	$1.8 \cdot 10^{-4}$
Luft	$1.7 \cdot 10^{-4}$

2.2 Diffusion

Der Transport von Materie aufgrund eines Konzentrationsgradienten wird als Diffusion bezeichnet.

Diffusion ist in aller Regel ein langsamer Vorgang. Beispiele:

- Auflösen von Zucker in Tee (ohne Rühren!)
- Kontakt von Fe und Cu (Wärmeabgleich erfolgt sehr schnell, Diffusion ineinander extrem langsam)
- Atmung: zur O₂-Versorgung ist Strömung notwendig

Modell:

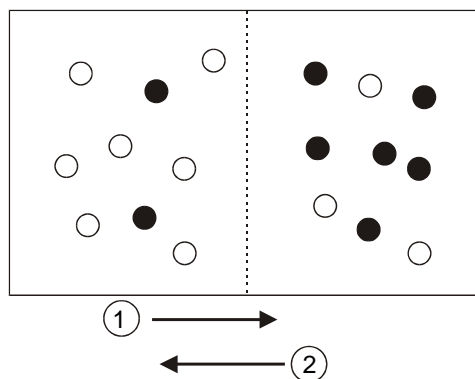


Abb. 2.3 Stofftransport als Ergebnis eines Konzentrationsgefälles

Experimentelles Ergebnis:

$$J_1 = \frac{dn_1}{dt} = -qD_{12} \frac{dc_1}{dz}$$

Dabei zeigt das Minuszeichen in der Gleichung an, daß sich der Stoffstrom immer entgegen dem Gradienten bewegt.

$$\text{analog gilt: } J_2 = \frac{dn_2}{dt} = -qD_{21} \frac{dc_2}{dz}$$

$D_{12} = D_{21}$ gilt aber nur dann, wenn man die makroskopische Bewegung der Stoffmengen 1 und 2 auf die Bewegung der Schwerpunkte bezieht.

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie kann – ähnlich wie im Falle des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten κ – gezeigt werden, dass der Diffusionskoeffizient der mittleren Molekül-

geschwindigkeit und der mittleren freien Weglänge proportional ist.

Es gilt:

$$D = 0.599 \bar{v} \lambda = 0.599 \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} / (\sqrt{2} \pi \sigma^2 [N])$$

Das heißt, D ist proportional $T^{\frac{1}{2}}$ bei konstanter Dichte und da die Dichte $\propto 1/T$, ist D proportional $T^{\frac{3}{2}}$ bei konstantem Druck. Für eine konstante Temperatur ist D umgekehrt proportional zum Druck.

Diffusionskonstanten für einige ausgewählte Substanzen:

Stoff	Temperatur [°C]	D [cm ² /s]
p-H ₂ in H ₂	25	1.28
O ₂ in N ₂	25	0.18
D ₂ O in H ₂ O	25	2.1·10 ⁻⁵
NaCl in H ₂ O	25	1.9·10 ⁻⁵
Zucker in H ₂ O	25	0.25·10 ⁻⁵
Zn in Pb	285	1.6·10 ⁻¹⁰

Diese Tabelle verdeutlicht, dass die Diffusion in Gasen immer sehr viel schneller ist als die Diffusion in kondensierten Phasen. Als grobe Regel kann angenommen werden, dass zwischen Gas, Flüssigkeit und Festkörper jeweils 5 Größenordnungen in den Diffusionskonstanten liegen.

2.2.1 Fick'sche Gesetze, mittleres Verschiebungsquadrat

Im allgemeinen Fall ist der aus einer Konzentration resultierende Stoffstrom eine Funktion des Ortes und der Zeit, da dc/dz an jedem Ort und – aufgrund des bereits erfolgten Stoffstromes – zu jeder Zeit verschieden sind (sogenannte instationäre Diffusion). Nur durch eine entsprechende Wahl der Bedingungen kann man einen konstanten Gradienten und damit einen konstanten Strom (stationäre Diffusion) erzwingen.

a) Stationärer Fall

Der stationäre Fall der Diffusion heißt:

$$j = \frac{dn}{dt} = \text{konst.} = -Dq \frac{dc}{dz}$$

und bedeutet einen konstanten Gradienten im 1-dimensionalen Fall.

Verwirklicht werden kann ein solcher Gradient z. B. durch die Diffusion von Wasserdampf längs einer offenen Säule (siehe Abb. 2.4).

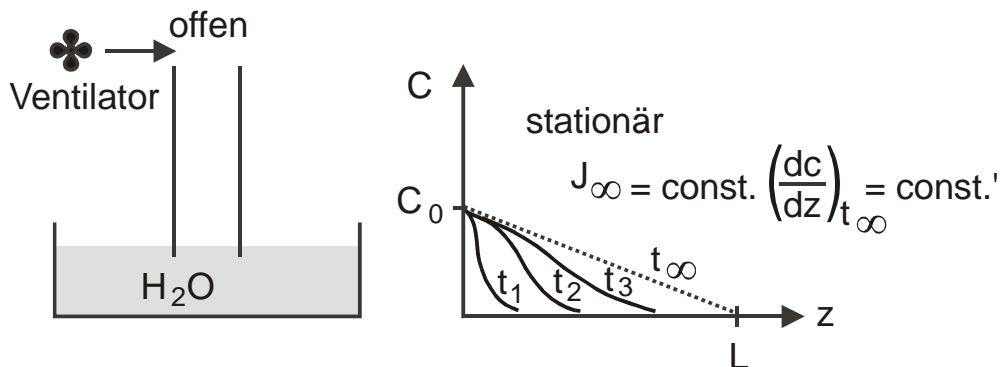


Abb. 2.4 Diffusion unter stationären Bedingungen und die vorangehende zeitliche Entwicklung der Konzentration.

Bestimmung des *Teilchenstromes* (dn/dt) im stationären Fall:

$$j = -Dq \frac{dc}{dz} \quad \text{1. Fick'sches Gesetz}$$

wegen $j \neq f(z)$ kann diese Gleichung integriert werden:

$$-Dq \int_{c_0}^{c_L} dc = j \int_0^L dz \quad -Dq(c_L - c_0) = jL$$

und man erhält für den Stoffstrom: $j = -D \quad q(c_L - c_0)/L$

Falls $c_L \cong 0$, da Ventilator $\rightarrow j = +Dq c_0/L \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$

Der resultierende Strom (z.B. die Verdampfungsgeschwindigkeit) ist also proportional c_0 und umgekehrt proportional der Länge L der Säule. Bei erhöhter Wassertemperatur

$\{c_0 = p(H_2O) \propto \exp(-\Delta H/RT)$ (Clausius-Clapeyron)} oder bei Verkürzung der Säule steigt deshalb die Verdampfungsrate an.

b) Nicht-stationärer Fall:

Der nicht stationäre (oder instationäre Fall) ist ein solcher, der zusätzlich zur Ortsabhängigkeit ($c(z)$) auch eine Zeitabhängigkeit ($c(t)$) der Konzentration beinhaltet. Veranschaulicht werden kann diese z. B. durch die Diffusion in einem geschlossenem Rohr über einer Wasseroberfläche (Abb. 2.5). In diesem Fall bedeuten die $c(z)$ -Profile die Wasserdampfverteilung zu verschiedenen Zeiten. Darüberhinaus wächst an jeder Stelle (z) über der Wasseroberfläche die Wasserkonzentration mit der Zeit an, bis sie den Sättigungswert erreicht hat.

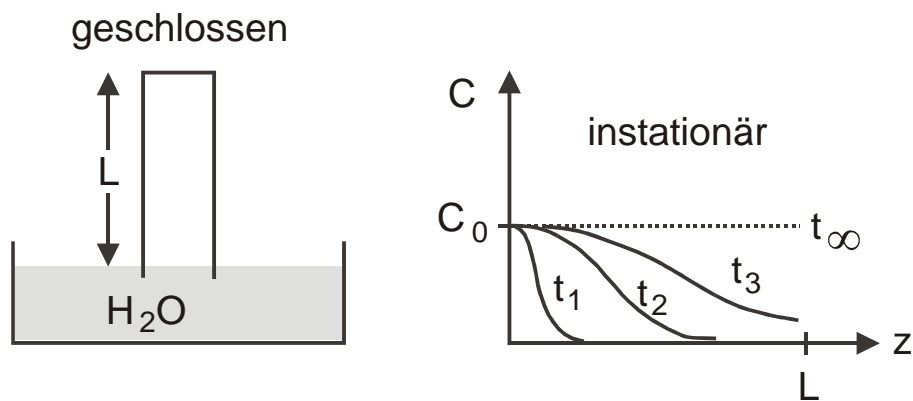


Abb. 2.5 Diffusion unter instationären Bedingungen und die vorangehende zeitliche Entwicklung der Konzentration.

Zur Lösung des Problems betrachtet man die Mengenbilanz in einer infinitesimal dünnen Schicht (dz) senkrecht zum Konzentrationsgradienten. Der Querschnitt sei q .

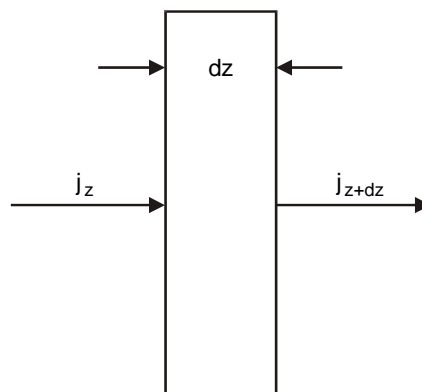


Abb. 2.6 Zur Ableitung der instationären Diffusion

Im instationären Fall diffundiert von links mehr ein als nach rechts heraus; das heißt, die Konzentration muß sich zeitlich ändern! Der Netto-Diffusionsstrom in dem gezeigten Volumenelement beträgt

$$-d j_z = j_z - j_{z+dz} = \frac{dn}{dt} = V \frac{dc}{dt} = q dz \frac{dc}{dt}$$

Division durch dz :

$$\frac{j_z - j_{z+dz}}{dz} = -\frac{dj_z}{dz} = q \frac{dc}{dt}$$

und Einsetzen von $j_z = -Dq \frac{dc}{dz}$ (1. Fick'sches Gesetz) führt auf:

$$\frac{d}{dz} \left(Dq \frac{dc}{dz} \right) = q \frac{dc}{dt}$$

Falls D unabhängig von der Konzentration c ist, folgt:

$$D \left(\frac{d^2 c}{dz^2} \right)_t = \left(\frac{dc}{dt} \right)_z \quad 2. \text{ Fick'sches Gesetz}$$

Dies ist eine *partielle Differential-Gleichung* (linear und homogen) *2. Ordnung*. Die Lösung hängt ab von den Randbedingungen.

Qualitative Deutung des 2. Fick'schen Gesetzes

Wenn das Konzentrationsprofil eine positive Krümmung hat ($d^2c/dz^2 > 0$), nimmt c mit t zu ($dc/dt > 0$) und umgekehrt

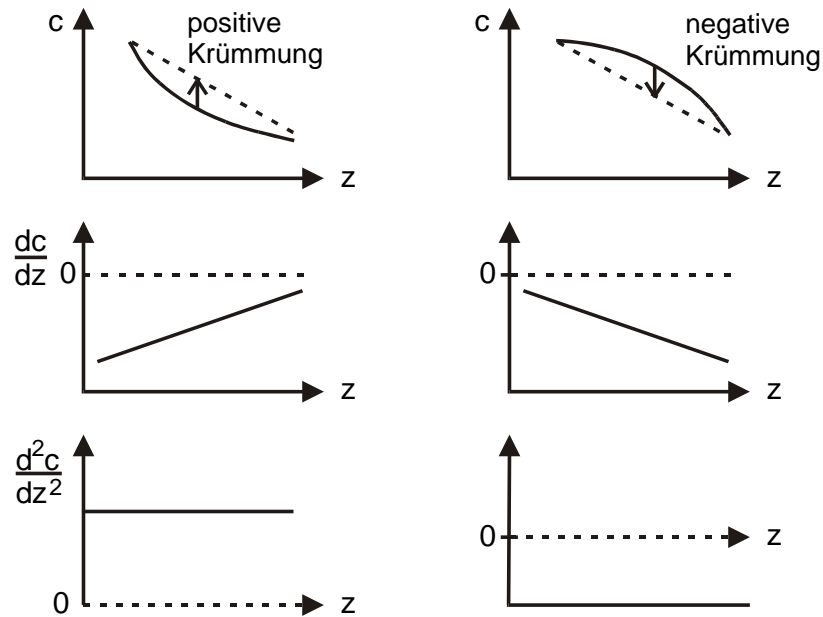


Abb. 2.7 Zur Wirkung des 2. Fick'schen Gesetzes

Die Profile auf der linken Seite können durch Diffusion erzeugt werden. Für die rechte Seite muß eine andere Störung (z. B. Konvektion) vorliegen.

Lösungsbeispiel des 2. Fick'schen Gesetzes für die Bedingungen:

Alle Konzentration in einer Schicht bei $z=0$ zur Zeit $t=0$. Bei allen anderen Positionen ist zum Zeitpunkt $t=0$ die Konzentration gleich null.

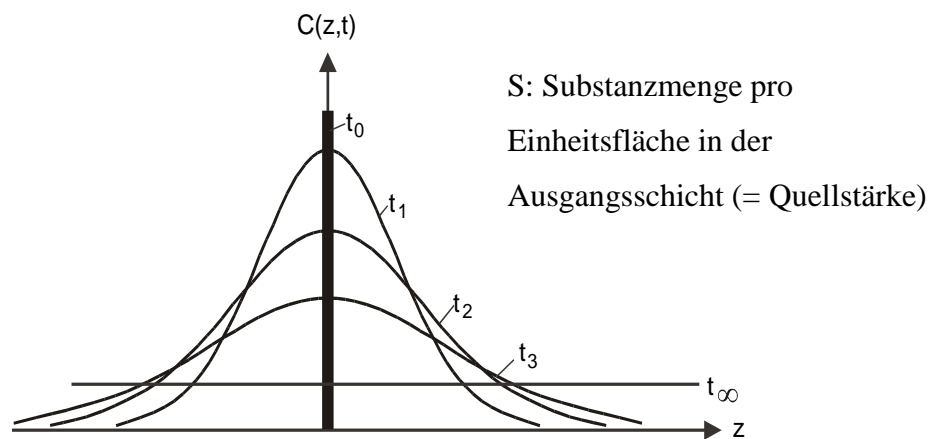


Abb. 2.8 Lösungen des 2. Fick'schen Gesetzes für die eindimensionale Diffusion

Wie groß ist $c(z,t)$?

$$c(z,t) = \frac{S}{(4\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right) \quad \text{Quellenintegral (S = Quellstärke)}$$

Diese Gleichung entspricht der der Gauß'schen Fehlerverteilung! Die Lösung kann durch Ausprobieren überprüft werden. Dabei ist zu beachten, daß dies nur eine Lösung für ein spezielles Problem ist. Die Lösungen unterscheiden sich allgemein durch die Randbedingungen z. B. in der Geometrie für die sie gelten. Es gibt auch Lösungen für eine Kugel oder einen Zylinder.

Mittleres Verschiebungsquadrat

Die mittlere quadratische Entfernung, die ein Molekül nach der Zeit t durch Diffusion zurückgelegt hat, wird als mittleres Verschiebungsquadrat $(\overline{\Delta x^2}) = \overline{z^2}$ bezeichnet.

Bemerkung: Es hat keinen Sinn nach \bar{x} zu fragen, da die Diffusion in + und – Richtung gleich wahrscheinlich ist und damit \bar{x} gleich null wird.

Herleitung:

$$\overline{z^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} z^2 f(z) dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(z) dz}$$

wobei $f(z) = \frac{c(z)}{S}$ und $\int_{-\infty}^{+\infty} f(z) dz = 1$ (Normierung), d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß ein

Teilchen bei z gefunden wird $f(z)$, ist gleich der Zahl der Teilchen in diesem Bereich, dividiert durch die Gesamtzahl der Teilchen. Damit folgt:

$$\overline{z^2} = (4\pi Dt)^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 \exp\left(\frac{-z^2}{4Dt}\right) dz$$

Integral über Funktionen vom Gauß-Typ

$$\overline{z^2} = 2Dt$$

Diese Gleichung ist nützlich für die Abschätzung von

a) mittlerer Eindringtiefe $(\overline{z^2})^{\frac{1}{2}} = (2Dt)^{\frac{1}{2}}$ nach der Zeit t

b) Diffusionszeit, nach der eine bestimmte Eindringtiefe erreicht ist.

2.2.2 Thermodynamische Betrachtung der Diffusion

Die Triebkraft der Diffusion ist das *chemische Potential*:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{i \neq j, p, T} \quad \left(\text{reiner Stoff: } \mu = \frac{\Delta G}{n} \right)$$

Während die mechanische Arbeit durch

$$dW = -F dx$$

$$W = -\int F dx$$

gegeben ist, ist die chemische Arbeit:

$$\begin{aligned} dW &= \mu_{x+\Delta x} - \mu_x \\ &= \mu_x + \left(\frac{d\mu}{dx} \right) dx - \mu_x \\ &= \left(\frac{d\mu}{dx} \right) dx \end{aligned}$$

Sie hängt also mit der Änderung des chemischen Potentials zusammen.

Die chemischen Potentiale betragen in

i) Gasen:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p_0}$$

ii) Flüssigkeiten:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{c_i}{c_0}$$

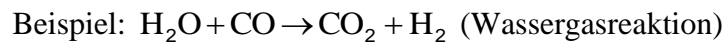
Die Kraft beträgt also:

$$F = \frac{d\mu}{dx} = \frac{d(\mu_i^\circ + RT \ln c_i)}{dx} = \frac{RT}{c_i} \left(\frac{dc_i}{dx} \right)$$

$$\text{und damit } dW = -F dx = -RT d \ln c_i$$

3. Grundbegriffe der Reaktionskinetik und ihre Anwendungen

Fragestellungen der Kinetik

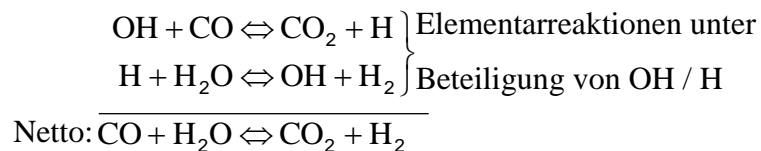


a) *Makroskopischer Ablauf*

Wichtig für technische Reaktionsführung, um das optimale Verhältnis von CO / CO₂ und H₂ / H₂O zu finden oder um CO aus Abgasen möglichst effizient zu entfernen. Die Reaktion kann dabei über die Temperatur, den Druck oder die Konzentrationen beeinflusst werden.

b) *Molekularer Ablauf*

Die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes ist eine komplizierte Funktion von Druck und Temperatur. Die Geschwindigkeit kann quantifiziert werden, wenn man den molekularen Ablauf kennt, z.B.



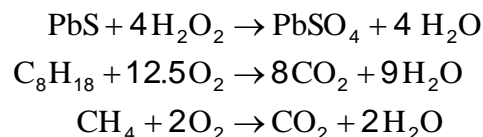
c) *Mikroskopisches Bild* (Dynamik der Reaktion / Kinematik des Stoßes)

- Relative Bewegung der Stoßpartner
- Bindungslängen und -winkel im Stoßkomplex
- Energieverteilung vor und nach dem Stoß

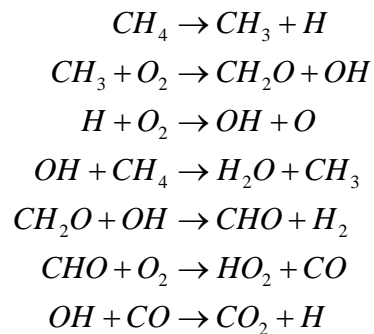
z.B. $E_T(\text{OH})$; $E_V(\text{OH}) \dots$ in OH + CO

3.1 Elementarreaktionen und zusammengesetzte Reaktionen

Zur makroskopischen Beschreibung von Reaktionen verwendet man im allgemeinen Bruttogleichungen. Beispiele:

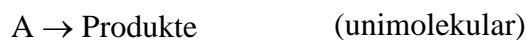


Sie sind jeweils die Summen aus verschiedenen Elementarreaktionen, wie z. B. für die Methanoxidation:



Ist die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten ≥ 3 oder nicht ganzzahlig, so liegt mit Sicherheit keine Elementarreaktion vor, denn Dreier- und Viererstöße sind extrem unwahrscheinlich.

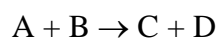
3.2 Reaktionsmolekularität



Die Molekularität gibt die Zahl der Moleküle an, die an einer Elementarreaktion beteiligt sind. Sie bezieht sich immer auf die Reaktanden.

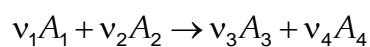
3.3 Reaktionsgeschwindigkeit

Sie gibt die Änderung einer Konzentration mit der Zeit an. Beispiel:



$$RG = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

Allgemeine Beschreibung einer Reaktion mit *stöchiometrischen Koeffizienten*:



$$\sum v_i A_i = 0 \quad (\text{Massenerhaltung})$$

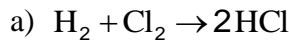
$$RG = -\frac{1}{\nu_1} \frac{d[A_1]}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{d[A_2]}{dt} = \frac{1}{\nu_3} \frac{d[A_3]}{dt} = \frac{1}{\nu_4} \frac{d[A_4]}{dt}$$

Experimenteller Befund:

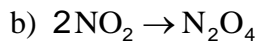
$$RG = k[A_1]^{\nu_1} [A_2]^{\nu_2}$$

$\nu_{1,2} \equiv$ Ordnung der Reaktion bezüglich A_1 und A_2 ; $\sum_{1,2} \nu_i \equiv$ Gesamtordnung der Reaktion

Beispiele:

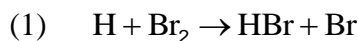


$$RG = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[Cl_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HCl]}{dt} = k[H_2][Cl_2]$$



$$RG = -\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[N_2O_4]}{dt} = k[NO_2]^2$$

c) Zusammengesetzte Reaktionen wie



$$RG = \frac{d[HBr]}{dt} = k_1[H][Br_2] - k_2[H][HBr]$$

$$RG = -\frac{d[H]}{dt} = k_1[H][Br_2] + k_2[H][HBr]$$

3.4 Reaktionsverlauf und die Dimension von k

Dimension von k

$$-\frac{d[A]}{dt} = k^I [A] \quad 1. \text{ Ordnung} \quad [s^{-1}]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k^{II} [A][B] \quad 2. \text{ Ordnung} \quad \left[\frac{cm^3}{mol \cdot s} \right] \text{ oder } \left[\frac{cm^3}{s} \right]$$

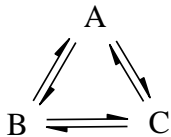
$$-\frac{d[A]}{dt} = k^{III} [A][B][C] \quad 3. \text{ Ordnung} \quad \left[\frac{cm^6}{mol^2 s} \right] \text{ oder } \left[\frac{cm^6}{s} \right]$$

Konzentrationen: Gas: mol/cm^3 oder cm^{-3} ; Flüssigkeit: mol/ℓ oder M

3.5 Mikroskopische Reversibilität und detailliertes Gleichgewicht

Mikrophysikalische Gesetze der Bewegung von Teilchen sind symmetrisch in Bezug auf Vergangenheit und Zukunft. Jede Elementarreaktion geht im Gleichgewicht gleich oft in beide Richtungen:

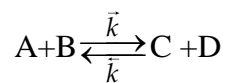
$A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ A ist nur im Gleichgewicht mit C, wenn auch A und C mit B im Gleichgewicht sind



Von der Thermodynamik her bestünde hier die Möglichkeit, das Gleichgewicht auf zyklischen Wege einzustellen!

Definition Gleichgewicht: „Jeder mit jedem im Gleichgewicht.“

3.6 Hin- und Rückreaktion, Massenwirkungsgesetz, Thermodynamische Funktionen



$$\text{Im Gleichgewicht: } RG = -\frac{d[A]}{dt} = \bar{k}[A][B] - k[C][D] \equiv 0$$

das heißt $\bar{k}[A][B] = k[C][D]$ im Gleichgewicht

Massenwirkungsgesetz (MWG) und thermodynamische Funktion:

$$\text{Im Gleichgewicht gilt: } \frac{[C][D]}{[A][B]} = K_C = \exp\left(\frac{-\Delta A_R}{RT}\right)$$

wobei: $\Delta A_R = \Delta U_R - T \Delta S_R$ (Freie Energie)

Vergleich mit kinetischen Ausdruck des Gleichgewichtes:

$$K_C(T) = \frac{\bar{k}(T)}{k(T)} = \exp\left(\frac{-\Delta A_R}{RT}\right)$$

Aus Messungen von $\bar{k}(T)$ und $k(T)$ kann man $K_C(T)$ und damit ΔA_R bestimmen.

Umrechnung auf andere, *nützliche thermodynamische Funktionen*:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R; \quad \Delta H_R = \sum v_i \Delta H_{f,i}$$

$$K_p = \frac{p_C p_D}{p_A p_B} = \exp\left(\frac{-\Delta G_R}{RT}\right)$$

Da $p = cRT$, ist K_p gleich K_C , wenn es sich um volumenständige Reaktionen handelt.

Sind die Zahl der Moleküle auf beiden Seiten einer Reaktionsgleichung nicht gleich, ist die Reaktion also nicht volumenständig ($\Delta v \neq 0$), so gilt allgemein zwischen K_C und K_p :

$$K_C (RT)^{\Delta v} = K_p$$

Beispiel: $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ ($\Delta v = -1$)

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} \\ &= \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} \frac{RT}{(RT)^2} \\ &= K_C (RT)^{-1} \end{aligned}$$

Nebenbemerkung: K_C und K_p haben bei nicht-volumenständigen Reaktionen immer eine Dimension!

Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten gelten die *Van t'Hoff'schen Gleichungen*:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln K_C}{dT} &= \frac{\Delta U_R}{RT^2}; & \frac{d \ln K_C}{d(1/T)} &= -\frac{\Delta U_R}{R} \\ \frac{d \ln K_p}{dT} &= \frac{\Delta H_R}{RT^2}; & \frac{d \ln K_p}{d(1/T)} &= -\frac{\Delta H_R}{R} \end{aligned}$$

Das heißt aus $\vec{k}(T)$, $\bar{k}(T)$ und damit aus $K_C(T)$ und $K_p(T)$ kann man leicht ΔU_R bzw. ΔH_R berechnen.

Zur Erinnerung aus der Thermodynamikvorlesung:

Herleitung der van t'Hoff'schen Gleichung anhand von ΔG_R :

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln K_p$$

Durch ableiten nach T erhält man:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_R^0}{\partial T}\right)_p = -R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = -\Delta S_R$$

Geeignetes Umformen ergibt:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S_R}{RT} - \frac{R \ln K_p}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\Delta S_R + \frac{\Delta G_R}{T} \right)$$

Ersetzt man ΔG_R durch ΔH_R und ΔS_R kommt man auf die gesuchte Form:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{RT} \left[\Delta S_R + \frac{1}{T} (\Delta H_R - T \Delta S_R) \right] = \frac{\Delta H_R}{RT^2}$$

4. Mathematische Behandlung einfacher Zeitgesetze

4.1 Reaktionen 1. Ordnung $A \rightarrow P$

$$RG = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{d.h.} \quad -\frac{d[A]}{[A]} = k dt$$

Integrale Form der Reaktionsgleichung:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_{[A]_0}^{[A]_t} d \ln [A] = k \int_0^t dt$$
$$-\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = k t \quad \text{d.h.} \quad [A]_t = [A]_0 \exp(-k t)$$

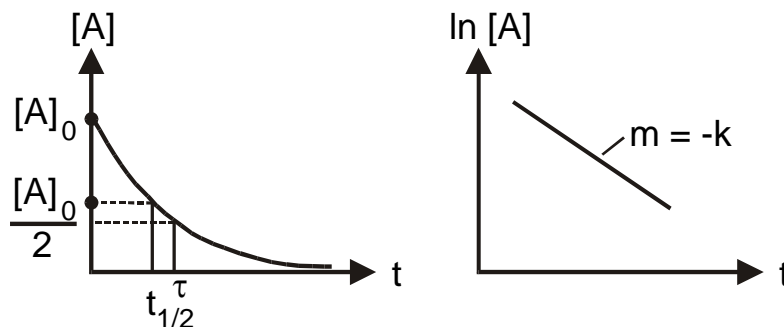


Abb. 4.1 Zeitlicher Verlauf von A in einer Reaktion 1. Ordnung

Nebenbemerkung: Zur Bestimmung von k ist die Kenntnis von $[A]_0$ oder $[A]$ absolut nicht wichtig; d.h. man kann auch jede beliebige zu $[A]$ proportionale Größe verwenden (Druck, Lichtabsorption, Volumen, Peak im MS, . . .)

4.1.1 Halbwertszeit $t_{1/2}$ und Lebensdauer (τ)

Definition:

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} \quad \text{nach } t_{1/2}$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{e} \quad \text{nach } \tau$$

mit $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$ folgt daraus:

$$\text{a) } \ln 2 = kt_{1/2} \quad \text{d. h.} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.69}{k}$$

$$\text{b) } \ln e = k\tau \quad \text{d. h.} \quad \tau = 1/k$$

Das heißt, k kann auch aus Messungen von $t_{1/2}$ oder τ gewonnen werden. (s. Abb. 4.1).

4.1.2 Weitere Möglichkeiten der Auswertung der Geschwindigkeitsgleichung

a) Auswertung mit Hilfe der Produktkonzentration:

$$\text{RG: } -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A]$$

Massenbilanz: $[A] + [P] = [A]_0$; Umstellen ergibt: $[A] = [A]_0 - [P]$

$$\frac{d[P]}{dt} = k([A]_0 - [P]) \quad \text{und} \quad \frac{d[P]}{[A]_0 - [P]} = kt$$

Integrale der Form der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\int_0^{[P]} \frac{d[P]}{[A]_0 - [P]} = kt$$

Diese Art von Integral kann in Tabellenwerken nachgeschlagen werden: Es ist von der Form

$$\int \frac{dx}{ax+b} = \frac{1}{a} \ln(ax+b) \quad \text{mit } a = 1 \text{ und } b = [A]_0$$

Mit dieser Formel erhält man für die integrale Form der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\begin{aligned} \int_0^{[P]} \frac{d[P]}{[A]_0 - [P]} &= -\ln([A]_0 - [P]) \Big|_0^{[P]} = kt \\ &= -\ln\left(\frac{[A]_0 - [P]}{[A]_0}\right) = -\ln\left(1 - \frac{[P]}{[A]_0}\right) \end{aligned}$$

daraus folgt: $1 - \frac{[P]}{[A]_0} = \exp(-kt)$ und nach $[P]$ aufgelöst:

$$[P] = [A]_0 [1 - \exp(-kt)]$$

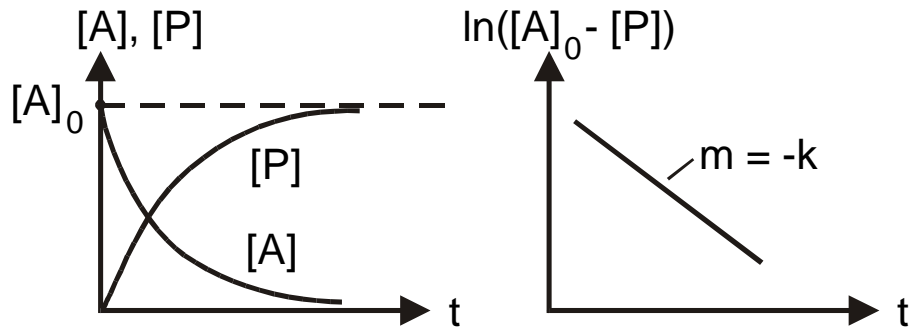


Abb. 4.2 Zeitlicher Verlauf von $[A]$ und $[P]$ in einer Reaktion 1. Ordnung

b) Auswertung mit Hilfe der Lösung von $[A]$:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A] = k[A]_0 \exp(-kt)$$

$$\int_0^{[P]} d[P] = k[A]_0 \int_0^t \exp(-kt) dt$$

$$[P] = k[A]_0 \left[-\frac{1}{k} \exp(-kt) \right]_0^t \quad \text{daraus folgt} \quad [P] = [A]_0 [1 - \exp(-kt)]$$

4.2 Reaktionen 2. Ordnung

4.2.1 Reaktionstyp: $2 A \rightarrow P$

$$RG: -\frac{d[A]}{dt} = 2k[A]^2 \quad \text{d. h.} \quad -\frac{d[A]}{[A]^2} = 2k dt$$

Integrale Form der Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = \frac{1}{[A]} \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = \left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right] = 2k t$$

Für eine Auftragung wird die folgende Form gewählt:

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

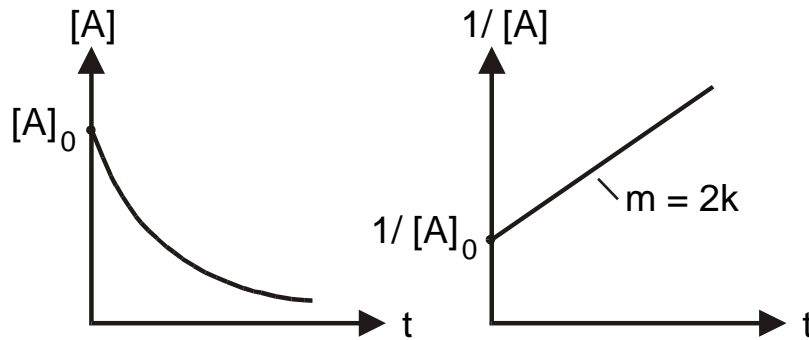


Abb. 4.3 Zeitlicher Verlauf von A in einer Reaktion 2. Ordnung

Halbwertszeit $t_{1/2}$

Definition:

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

daraus folgt $\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt_{1/2}$

$$\frac{1}{[A]_0} = 2kt_{1/2} \quad \text{Umformen ergibt } t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0}$$

Aus der Formel kann man entnehmen, daß $t_{1/2}$ eine Funktion von $[A]_0$ ist.

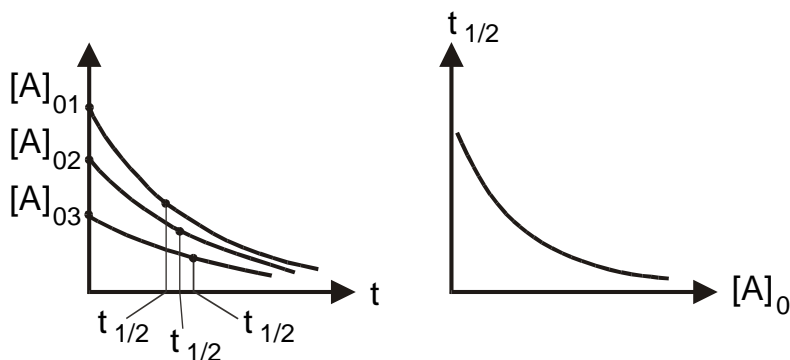


Abb. 4.4 „Halbwertszeiten“ für Reaktionen 2. Ordnung

4.2.2 Reaktionstyp: $A + B \rightarrow P$

$$RG: -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

- Häufigster Fall: $[B] \gg [A]$ d.h. $[B] \neq f(t)$

„Reaktion pseudo-erster Ordnung“

Integrale Form der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$-d \ln [A] = k [B]_0 dt$$

Lebensdauer:

$$\tau = (k [B]_0)^{-1}$$

$$[A] = [A]_0 \exp[-k [B]_0 t]$$

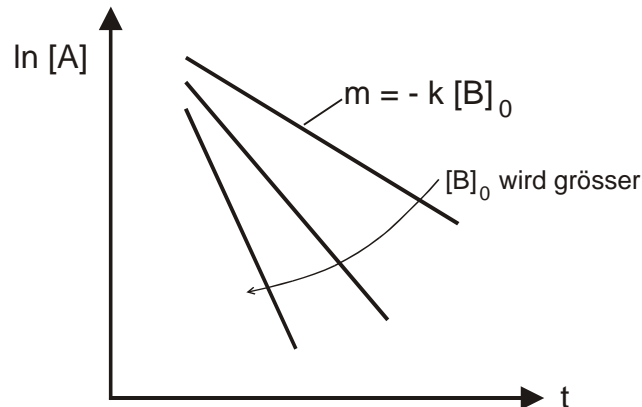


Abb. 4.5 Auswertung von bimolekularen Reaktionen pseudo-erster Ordnung. Die Steigungen der Geraden ändern sich mit $[B]_0$

- Allgemeiner Fall: $[B] \approx [A]$; beide $f(t)$

Lösung der Differentialgleichung durch Reduktion der Zahl der Variablen

$[A], [B]$ auf eine Umsatzvariable.

$$\left. \begin{array}{l} [A] = [A]_0 - x \\ [B] = [B]_0 - x \end{array} \right\} \frac{d[A]}{dx} = -1; \quad -d[A] = dx$$

$$RG: -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{d. h.} \quad \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

Integrale Form der Reaktionsgeschwindigkeit (nach Partialbruchzerlegung):

$$\ln \frac{[A]}{[B]} = \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} + ([A]_0 - [B]_0)kt$$

Nebenbemerkung: Auswertung nur möglich für $[B]_0 \neq [A]_0$, sonst muß auf den

Fall 2 $A \rightarrow P$ zurückgegriffen werden.

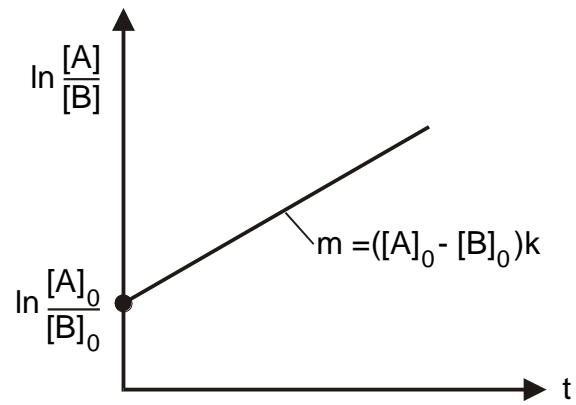
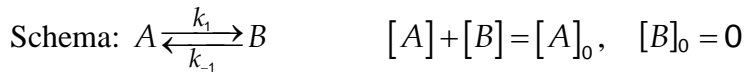


Abb. 4.6 Auswertung von bimolekularen Reaktionen für den Fall, dass sich beide Eduktkonzentrationen mit der Zeit ändern. Achsenabschnitt und Steigung der Geraden sind von den Anfangskonzentrationen abhängig.

5. Zusammengesetzte Reaktionen

5.1 Reaktionen nahe dem Gleichgewicht (Relaxation)



$$RG: -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (1)$$

im Gleichgewicht gilt: $k_1[A]_\infty - k_{-1}[B]_\infty = 0 \quad (2)$

$$\frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K = \exp\left(\frac{-\Delta A_R}{RT}\right)$$

Subtraktion der Gleichungen (1) und (2) voneinander:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 \underbrace{([A] - [A]_\infty)}_{\Delta[A]} - k_{-1} \underbrace{([B] - [B]_\infty)}_{\Delta[B] = -\Delta[A]}$$

aus $[A] - [A]_\infty = \Delta[A]$ folgt $d[A] = d\Delta[A]$

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

Integrale Form der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\Delta[A] = \Delta[A]_0 \exp[-(k_1 + k_{-1})t]$$

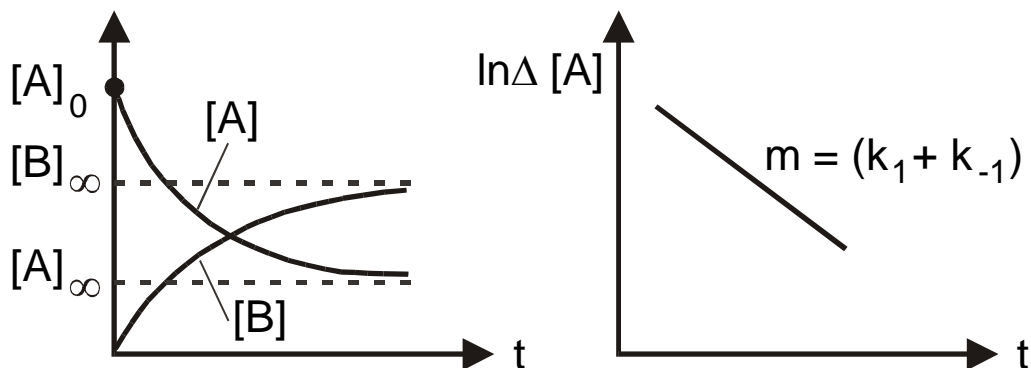


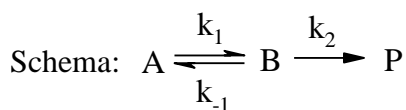
Abb. 5.1 Konzentrationsverlauf für Reaktionen nahe dem Gleichgewicht

Relaxationszeit \equiv Lebensdauer $\tau = (k_1 + k_{-1})^{-1}$

Das heißt, mit Hilfe der Relaxationsmethode lassen sich folgende Größen bestimmen:

- aus $\ln(\Delta[A])$ vs. $t : (k_1 + k_{-1})$
- aus $\frac{[A]_\infty}{[B]_\infty} : K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ und damit auch k_1 und k_{-1} separat

5.2 Folgereaktionen



Anfangsbedingungen ($t = 0$): $[A] = [A]_0$; $[B] = [P] = 0$

Zeitgesetze:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - (k_{-1} + k_2)[B]$$
$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[B]$$

Für ein einfaches Zeitgesetz für die Bildung von P als Funktion von $[A]$ sollte man erwarten, daß $[B] \propto [A]$ ist. Dies kann, da anfangs $[B] = 0$ ist, nur nach einer bestimmten Anlaufzeit, der sogenannten *Induktionszeit*, erfüllt sein. Danach kann eine Proportionalität $[B] \propto [A]$ auf zwei verschiedene Weisen (Quasistationarität, vorgelagertes Gleichgewicht) zustandekommen.

5.2.1 Quasistationarität

Die Annahme von Quasistationarität (oder vorgelagertem Gleichgewicht) führen im allgemeinen zu einer starken Vereinfachung der Zeitgesetze, da Differentialgleichungen durch algebraische Gleichungen ersetzt werden können. Das heißt, die Konzentrationen der reaktiven Zwischenprodukte werden durch Konzentrationen der Ausgangs- und Endprodukte ersetzt.

Quasistationaritätsbedingung: $k_{-1} + k_2 \gg k_1$

Aus den angegebenen Geschwindigkeitskonstanten folgt, daß

$$[B] \ll [A] \text{ und } \frac{d[B]}{dt} \ll \frac{d[A]}{dt}. \text{ In der Näherung: } \frac{d[B]}{dt} \cong 0 \Rightarrow \text{Quasistationarität}$$

Damit folgt aus dem Zeitgesetz für [B]

$$\frac{d[B]}{dt} \cong 0 = k_1[A] - (k_{-1} + k_2)[B]$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A] \quad \text{d. h.} \quad [B] \propto [A]$$

Einsetzen der Quasistationarität in die Differentialgleichung und ihre Lösungen:

$$\begin{aligned} \text{i) } -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[A] - k_{-1}[B] \cong k_1[A] - \frac{k_{-1}k_1}{k_{-1} + k_2} [A] = k_1[A] \left(1 - \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_2} \right) \\ &= \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A] \end{aligned}$$

$$[A] = [A]_0 \exp\left(-\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} t\right) \quad (\text{Zeitgesetz 1. Ordnung})$$

ii) Mit Hilfe von [A] und der Quasistationarität für [B] folgt für das Zeitgesetz von [B]:

$$[B] \cong \frac{k_1[A]}{k_{-1} + k_2} = \left(\frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \right) [A]_0 \exp\left(-\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} t\right)$$

iii) Lösung für [P]:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[B] \cong \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} [A] = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} [A]_0 \exp\left(-\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} t\right)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \kappa [A]_0 \exp(-\kappa t) \quad \left(\text{mit } \kappa = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} \right)$$

Integrierte Form der Reaktionsgleichung:

$$\int_0^{[P]_t} d[P] = \kappa [A]_0 \int_0^t \exp(-\kappa t) dt = \kappa [A]_0 \left(-\frac{1}{\kappa} \exp(-\kappa t) \right) \Bigg|_0^t$$

Auflösen nach $[P]$ ergibt:

$$[P] = [A]_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} t\right) \right]$$

Aus diesen Lösungen ist zu erkennen, daß sich alle Konzentrationen $[A]$, $[B]$, $[P]$ mit derselben Zeitkonstante, nämlich $\left[\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}\right]^{-1}$ ändern!

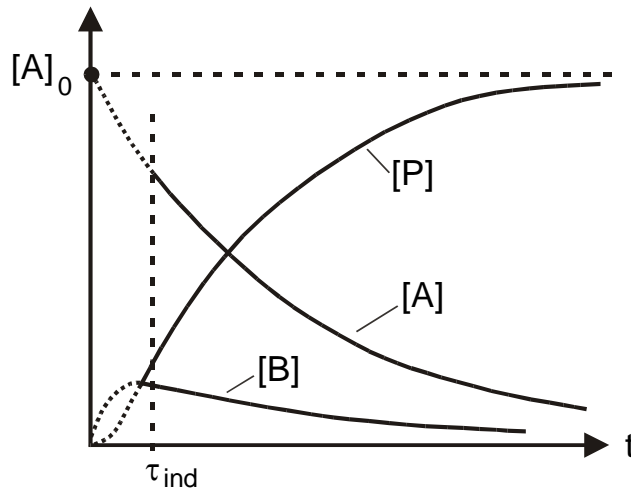


Abb. 5.2 Konzentrationsverlauf bei Folgereaktionen des Typs $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ (Quasistationarität für $[B]$).

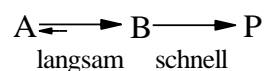
Sonderfall: Falls nicht nur $k_{-1} + k_2 \gg k_1$, sondern auch $k_2 \gg k_{-1}$, so folgt:

$$(1) [A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

$$(2) [B] = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

$$(3) [P] = [A]_0 [1 - \exp(-k_1 t)]$$

Das heißt, die Reaktion (1) ist geschwindigkeitsbestimmend. Dadurch muß nur noch die Zeitkonstante k_1 berücksichtigt werden. Dies entspricht der Folge einer langsamen und einer schnellen Reaktion:



5.2.2 Vorgelagertes Gleichgewicht

Im Gegensatz zur Quasistationarität gilt für das vorgelagerte Gleichgewicht formal $k_1 + k_{-1} \gg k_2$. Die folgenden Betrachtungen gelten aber – ebenso wie im Falle der Quasistationarität – erst nach einer Induktionszeit, nach der sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Ist diese Zeit vergangen, gilt:

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A] = K_1[A], \text{ das heißt } [B] \propto [A]$$

Nebenbemerkung: Dies ist kein Spezialfall der Quasistationarität, denn $d[B]/dt \cong 0$ muß nicht erfüllt sein.

Einsetzen der Gleichgewichtsbedingungen in Differentialgleichungen und ihre Lösungen. Lösung für [A] und [B] zunächst zurückstellen!

i) Lösung für [P]:

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

[A] mit Hilfe einer Massenbilanz durch [P] ersetzen:

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

$$[A]_0 - [P] = [A] + [B] = [A] + K[A] = [A](1 + K) = [A] \frac{k_1 + k_{-1}}{k_{-1}}$$

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

Daraus folgt: $\frac{d[P]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})}([A]_0 - [P])$

Lösung entsprechend: $\int_0^{[P]_t} \frac{d[P]}{[A]_0 - [P]} = -\ln\left(1 - \frac{[P]}{[A]_0}\right) = k_2 \frac{k_1}{(k_1 + k_{-1})} \int_0^t dt$

$$[P] = [A]_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{k_2 k_1}{k_1 + k_{-1}} t\right) \right]$$

ii) Lösung für $[B]$:

Da $[P]$ bereits bekannt ist, muß man nur noch den Zusammenhang $[B] = f([P])$ suchen:

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A] \quad \text{mit} \quad [A] = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} ([A]_0 - [P])$$

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

Einsetzen von $[P]$:

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \left([A]_0 - \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k_2 k_1}{k_1 + k_{-1}} t\right) \right\} \right)$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \exp\left(-\frac{k_2 k_1}{k_1 + k_{-1}} t\right)$$

iii) Lösung für $[A]$:

aus Beziehung $[A] = \frac{k_{-1}}{k_1} [B]$

$$[A] = \underbrace{\left(\frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} \right)}_{\substack{\text{um diesen Faktor} \\ \text{verschieden von} \\ \text{der quasistationären} \\ \text{Lösung!}}} [A]_0 \exp\left(-\frac{k_2 k_1}{k_1 + k_{-1}} t\right)$$

Aus diesen Lösungen wird deutlich, daß sich wiederum alle Konzentrationen mit derselben Zeitkonstante ändern. Allerdings beträgt diese nunmehr $\left[(k_2 k_1) / (k_1 + k_{-1}) \right]^{-1}$ und ist damit nicht identisch mit der für die quasistationäre Lösung. Die grafischen Darstellungen dieser Lösungen (Abb. 5.3) sind allerdings denen der Abb. 5.2 vollkommen äquivalent.

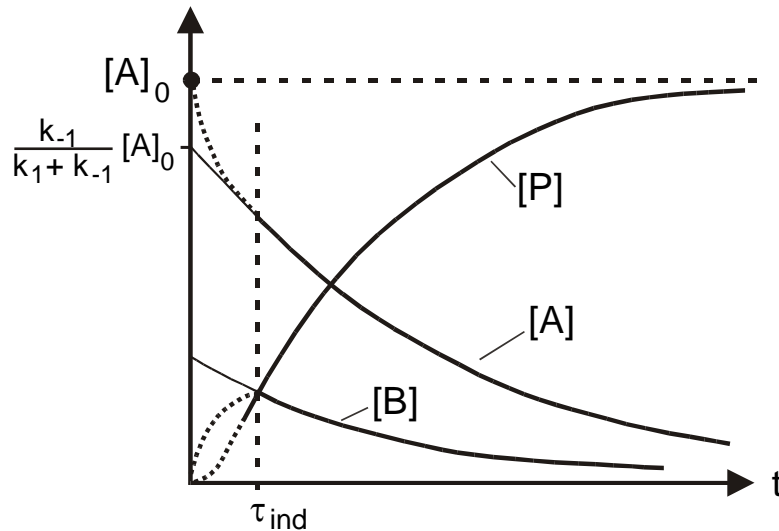
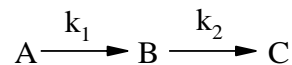


Abb. 5.3 Konzentrationsverlauf bei Folgereaktionen des Typs $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ (Vorgelagertes Gleichgewicht)

5.2.3 Allgemeine Lösung für Zeitgesetze bei Folgereaktionen erster Ordnung



In diesem Fall gibt es keine einfache algebraische Verknüpfungen zwischen $[A]$ und $[B]$ wie im Falle der Quasistationarität oder dem vorgelagerten Gleichgewicht.

Aufstellen der Differentialgleichungen und ihre Lösungen:

i) Lösung für $[A]$:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

ii) Lösung für $[B]$:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t) - k_2[B]$$

Der letzte Term ist eine lineare Differentialgleichung 1. Ordnung, die sich mit Hilfe der Lagrange'schen Methode der „Variation der Konstanten“ lösen lässt.

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \{ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \}$$

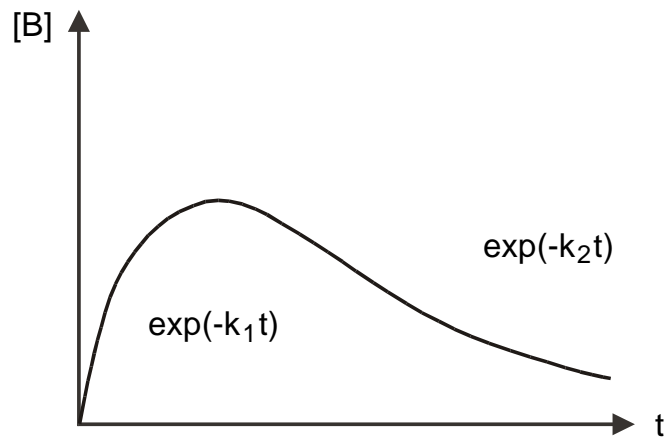


Abb. 5.4 Biexponentieller Konzentrationsverlauf des Zwischenproduktes B in der Folge-
reaktion 1. Ordnung des Typs $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

iii) Lösung für $[C]$:

Die Konzentration von C erhält man aus der Massenbilanz, weil $[A]$ und $[B]$ bekannt sind:

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

Betrachtung von Grenzfällen

α) $k_1 \gg k_2$

$$[B] = \frac{k_1}{\underbrace{k_2 - k_1}_{-1}} [A]_0 \left\{ \exp(-k_1 t) - \underbrace{\exp(-k_2 t)}_{\approx 1} \right\}$$

$$[B] \approx [A]_0 \{1 - \exp(-k_1 t)\}$$

β) $k_1 \ll k_2$

$$[B] \approx \frac{k_1}{k_2} [A]_0 \{1 - \exp(-k_2 t)\}$$

In jedem Fall erhält man exponentiell ansteigende Profile von $[B]$, die sich (α) $[A]_0$ und (β) $(k_1/k_2)[A]_0$ nähern und deren Zeitkonstanten k_1 bzw. k_2 sind.

5.3 Kettenreaktionen

Hierbei handelt es sich um einen Spezialfall der zusammengesetzten Reaktionen. Kettenreaktionen treten häufig bei Gasreaktionen, aber auch in Lösung auf.

Beispiel: Das empirische Zeitgesetz der H_2/Br_2 -Reaktion (M. Bodenstein)

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k'[H_2]\sqrt{[Br_2]}}{k'' + [HBr]/Br_2}$$

läßt erkennen, dass

- keine einfachen Reaktionen vorliegen
- HBr die Reaktionsgeschwindigkeit zu vermindern scheint.

Wie ist das möglich?

Die zugrundeliegende Annahme ist, dass eine Sequenz von Reaktionen (sogenannte Reaktionskette) vorliegt, an der schnelle Kettenträger (meist Radikale) beteiligt sind. Solche Kettenreaktionen können unverzweigt (das heißt, einfach) oder verzweigt sein.

5.3.1 Einfache Reaktionsketten

Einfache Reaktionsketten sind gekennzeichnet durch eine einfache Folge verschiedener Reaktionstypen. Dabei ist X ein reaktiver Kettenträger.

- (1) $A \rightarrow X$: Einleitung
- (2) $X + B \rightarrow P + X$: Fortpflanzung
- (3) $X \rightarrow A$ oder C : Abbruch

Ein solches Schema führt auf eine stationäre Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[B][X]$$

wobei $[X]$ aus der Lösung seiner Differentialgleichungen gewonnen werden muß:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_3[X] \quad (\text{inhomogene Differentialgleichung 1. Ordnung})$$

Diese Art von Gleichung ist leicht lösbar für $[A] \neq f(t)$ nach $\int_0^x \frac{d[X]}{k_1[A] - k_3[X]} = \int dt$

$$\begin{aligned} \int_0^{[X]} \frac{d[X]}{(k_1/k_3)[A] - [X]} &= k_3 \int_0^t dt \\ &= -\ln \left[-[X] + \frac{k_1}{k_3}[A] \right] \Big|_0^{[X]} = -\ln \left[\frac{(k_1/k_3)[A] - [X]}{(k_1/k_3)[A]} \right] \\ &= -\ln \left[1 - \frac{[X]}{(k_1/k_3)[A]} \right] \end{aligned}$$

$$[X] = \frac{k_1[A]}{k_3} [1 - \exp(-k_3 t)]$$

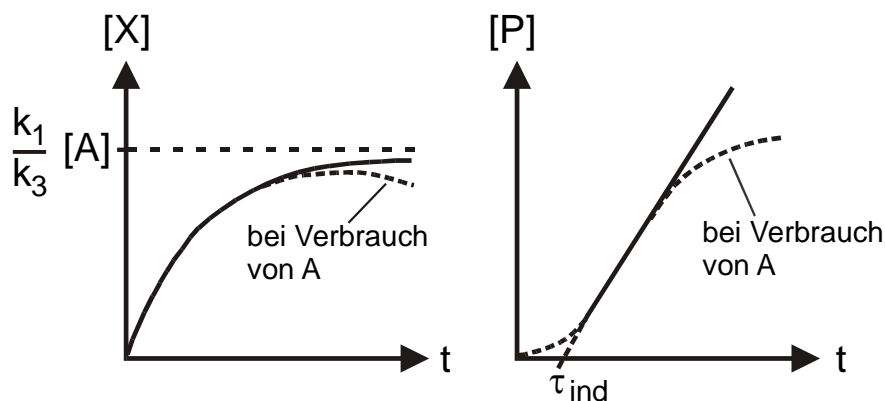


Abb. 5.5 Zeitliche Entwicklung von Kettenträger X und Produkt P in einer einfachen Reaktionskette

Damit ist $d[P]/dt = k_2[B][X]$ konstant, solange A und/oder B nicht verbraucht werden.

Das Produkt P entwickelt sich linear ansteigend mit der Zeit.

5.3.2 Das Beispiel der H_2/Br_2 -Reaktion

Detaillierter Mechanismus:

- (1) $Br_2 + M \rightarrow 2 Br + M$ Einleitung
 - (2) $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$
 - (3) $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$
 - (4) $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$
 - (5) $2 Br + M \rightarrow Br_2 + M$ Abbruch
- } Kettemit Br und H als Kettenträger

Reaktionsgeschwindigkeits-Gesetz:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

Die Gleichung kann gelöst werden, wenn wir Ausdrücke für $[\text{H}]$ und $[\text{Br}]$ finden:

i) Reaktion (1) und (5) sind im Gleichgewicht (nach einer Anlaufphase!)

$$\frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} = K \quad \text{d. h.} \quad [\text{Br}] = (K[\text{Br}_2])^{\frac{1}{2}}$$

ii) Quasistationarität für $[\text{H}]$:

$$[\text{H}] = \frac{k_2[\text{Br}][\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} &= k_2[\text{H}_2](K[\text{Br}_2])^{\frac{1}{2}} + [k_3[\text{Br}_2] - k_4[\text{HBr}]] \cdot \left[\frac{k_2[\text{H}_2](K[\text{Br}_2])^{\frac{1}{2}}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \right] \\ &= k_2[\text{H}_2](K[\text{Br}_2])^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{k_3[\text{Br}_2] - k_4[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \right] \\ &= k_2[\text{H}_2](K[\text{Br}_2])^{\frac{1}{2}} \left[\frac{k_3[\text{Br}_2] \cdot 2}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \right] \\ &= \frac{2k_2[\text{H}_2](K[\text{Br}_2])^{\frac{1}{2}}}{1 + (k_4[\text{HBr}]/k_3[\text{Br}_2])} \end{aligned}$$

durch Erweitern mit $\frac{(k_3/k_4)}{(k_3/k_4)}$ folgt:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2(k_3/k_4)K^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{(k_3/k_4) + ([\text{HBr}]/[\text{Br}_2])} = \frac{k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{k'' + ([\text{HBr}]/[\text{Br}_2])}$$

Die Lösung ist mit dem von Bodenstein gefundenen Ergebnis identisch.

Das heißt, der obige Mechanismus ist konsistent mit dem empirischen Zeitgesetz!

5.3.3 Verzweigte Reaktionsketten, Kettenexplosion

Verzweigte Reaktionsketten produzieren anstelle einer Fortpflanzungsreaktion zusätzliche Kettenträger in einer Verzweigungsreaktion.

- (1) $A \rightarrow X$
- (2) $X + B \rightarrow P + \alpha X$ α : Verzweigungsfaktor
- (3) $X \rightarrow A$

Ein solches Schema kann für $\alpha > 1$ von einer stationären Reaktionsgeschwindigkeit abweichen (Kettenexplosion).

Zeitgesetze:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[X][B]$$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] + \underbrace{(\alpha - 1)k_2[X][B]}_{\text{dieser Term ist neu gegenüber der unverzweigten Kette}} - k_3[X]$$

Lösung der inhomogenen Differentialgleichung 1. Ordnung wie zuvor.

$$[X] = \frac{k_1[A]}{k_3 - (\alpha - 1)k_2[B]} \left\{ 1 - \exp\left[-(k_3 - (\alpha - 1)k_2[B])t\right] \right\}$$

$$\text{oder } [X] = \frac{k_1[A]}{\lambda} \left[1 - \exp(-\lambda t) \right] \quad \text{mit } \lambda = k_3 - (\alpha - 1)k_2[B]$$

Betrachtung von 3 ausgezeichneten Fällen:

- $\lambda > 0$
- $\lambda = 0$
- $\lambda < 0$

i) $\lambda = 0$, es gilt also $k_3 = (\alpha - 1)k_2[B]$

$$[X] = \frac{k_1[A]}{\lambda} \left[1 - \exp(-\lambda t) \right]$$

↓ Entwickeln des Exponenten

$$[X] = \frac{k_1[A]}{\lambda} \left[1 - (1 - \lambda t - \dots) \right] = k_1[A]t$$

Für die Produktbildung erhält man also:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[B][X] = k_1 k_2 [A][B]t$$

ii) $\lambda > 0$, es gilt also: $k_3 > (\alpha - 1)k_2[B]$

$$[X] = \frac{k_1[A]}{\lambda} [1 - \exp(-\lambda t)] \text{ geht gegen einen Grenzwert}$$

wie im Falle der unverzweigten Kette

iii) $\lambda < 0$, $(\alpha - 1)k_2[B] > k_3$

$$[X] = \frac{k_1[A]}{k_3 - (\alpha - 1)k_2[B]} \left\{ 1 - \exp[-(k_3 - (\alpha - 1)k_2[B])t] \right\}$$

Mit Vernachlässigung von k_3 gegenüber $(\alpha - 1)k_2[B]$

$$[X] = \frac{k_1[A]}{(\alpha - 1)k_2[B]} \left\{ \exp[(\alpha - 1)k_2[B]t] - 1 \right\}$$

Aus dieser Formel kann man entnehmen daß $[X]$ exponentiell mit der Zeit ansteigt.

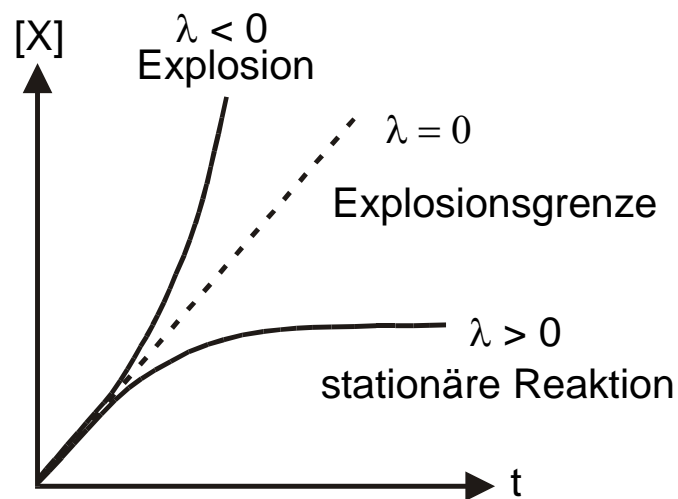
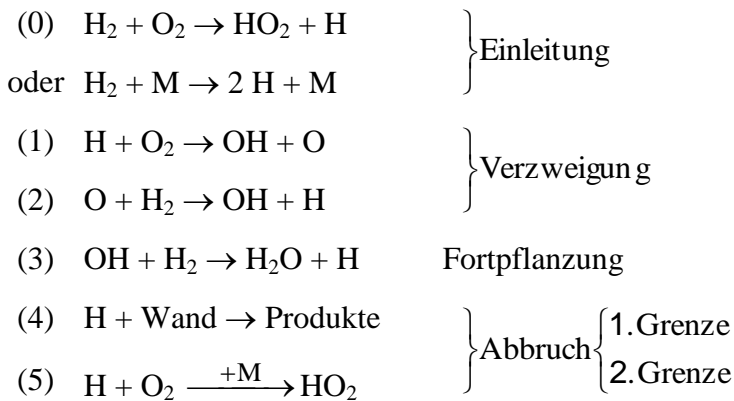


Abb. 5.6 Zeitliche Entwicklung des Kettenträgers $[X]$ in einer verzweigten Reaktionskette für verschiedene Bedingungen von Kettenverzweigung und -abbruch

5.3.4 Explosionsgrenzen des H₂/O₂-Systems

Mechanismus:

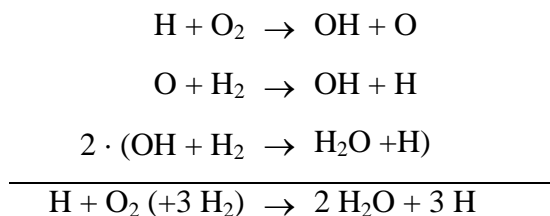


Nebenbemerkung: HO₂ ist nur wenig reaktiv. Daher gilt seine Bildung als Abbruch.

Explosionsgrenzen liegen dort wo die Geschwindigkeit der Kettenverzweigung = Abbruchgeschwindigkeit ist. An der unteren 1. Explosionsgrenze z.B. gilt:

$$k_1(\alpha - 1)[\text{H}][\text{O}_2] = k_4[\text{H}]$$

α kann bestimmt werden, wenn man alle Schritte der Verzweigung aufsummiert und alle Radikale außer H eliminiert:



Es werden 3 H-Radikale pro Reaktionsdurchlauf gebildet. Das heißt, $\alpha = 3$ und für die Explosionsbedingung an der unteren Grenze gilt: $2k_1[\text{O}_2] = k_4$

Eine Explosionsgrenze ist eine Auftragung im p/T -Diagramm:

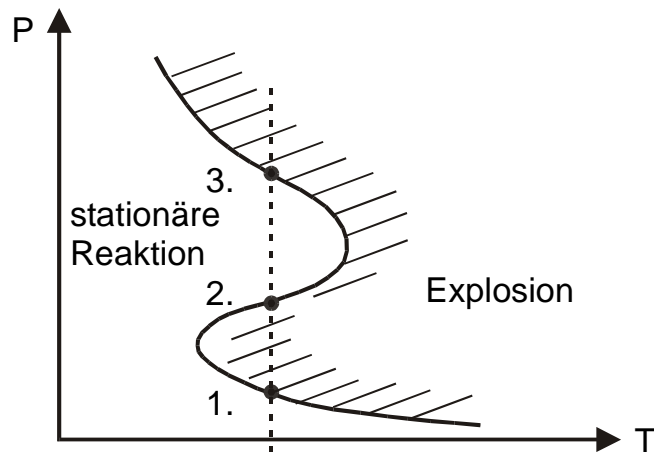


Abb. 5.7 Explosionsgrenzen der H_2/O_2 -Knallgasreaktion (schematisch)

Das heißt, wir müssen für die Explosionsbedingung $\underbrace{2k_1(O_2) = k_4}_{\text{1. Grenze}}$ die p/T -Abhängigkeit

festlegen:

- $k_4 \sim p^{-1}$ (Diffusion zur Wand)
- $\underbrace{k_1 \sim k_{10} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right); [O_2] \sim p}_{k_1[O_2] \sim p \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)}$

Für die Explosionsgrenze muß also gelten:

- $p^{-1} \sim p \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$
- $p^2 \sim \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$
- $\lg p \sim \frac{1}{2} \left(\frac{E}{RT}\right)$ d. h. $\lg p \sim T^{-1}$ (unterer Teil der Kurve)

An der 2. Grenze lautet die Explosionsbedingung: $2k_1[O_2] = k_5[O_2][M]$, wobei k_5 nicht von T abhängig ist.

- $p \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \sim p^2$
- $p \sim \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$

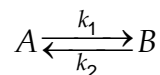
- $\lg p \sim -\left(\frac{E}{RT}\right)$ d. h. $\lg p \sim -T^{-1}$ (mittlerer Teil der Kurve)

Der obere Teil der Grenzkurve (3. Grenze) ist die sogenannte Wärmeexplosion. An dieser Stelle kann Ketten-Explosion dadurch hervorgerufen werden, daß der Umsatz der Reaktion aufgrund des hohen Druckes (hohe Reaktandenkonzentration) hoch ist und bei exothermen Reaktionen viel Wärme produziert. Aufgrund der Reaktionsbeschleunigung bei Temperaturerhöhung ist dann Explosion möglich. Dieser Mechanismus ist auch für nicht-verzweigte Ketten möglich.

6. Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen

6.1 Arrhenius-Gleichung

Für eine beliebige Reaktion sagt die Thermodynamik voraus, dass die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten und damit der des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion durch einen exponentiellen Ansatz gegeben ist.



$$\text{MWG: } \left[\frac{[B]}{[A]} \right]_{\text{Ggw}} = K_C = \frac{k_1}{k_2} = \exp\left(\frac{-\Delta A_R}{RT}\right)$$

$$(\Delta A_R = \Delta U_R - T \Delta S_R)$$

Nebenbemerkung: In diesem Fall gilt auch $K_C = K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G_R}{RT}\right)$

Dieser Befund legt nahe (Arrhenius, 1886), daß auch die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten eine exponentielle T -Abhängigkeit haben:

$$\begin{aligned} k_1 &= A_1 \exp\left(\frac{-E_{A_1}}{RT}\right) \\ k_2 &= A_2 \exp\left(\frac{-E_{A_2}}{RT}\right) \end{aligned} \quad \begin{aligned} &\text{Def.} \\ &\Rightarrow E_A = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)} \end{aligned}$$

In der Auftragung k gegen T ergeben sich S-förmige Kurven mit dem Vorfaktor A als Asymptote (Abb. 6.1 oben links). Gebräuchlicher ist aber eine Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ (Abb. 6.1 oben rechts). Die ist die sogenannte Arrhenius-Auftragung, aus deren Steigung ($m = -E_A/R$) die Aktivierungsenergie (E_A) gewonnen werden kann.

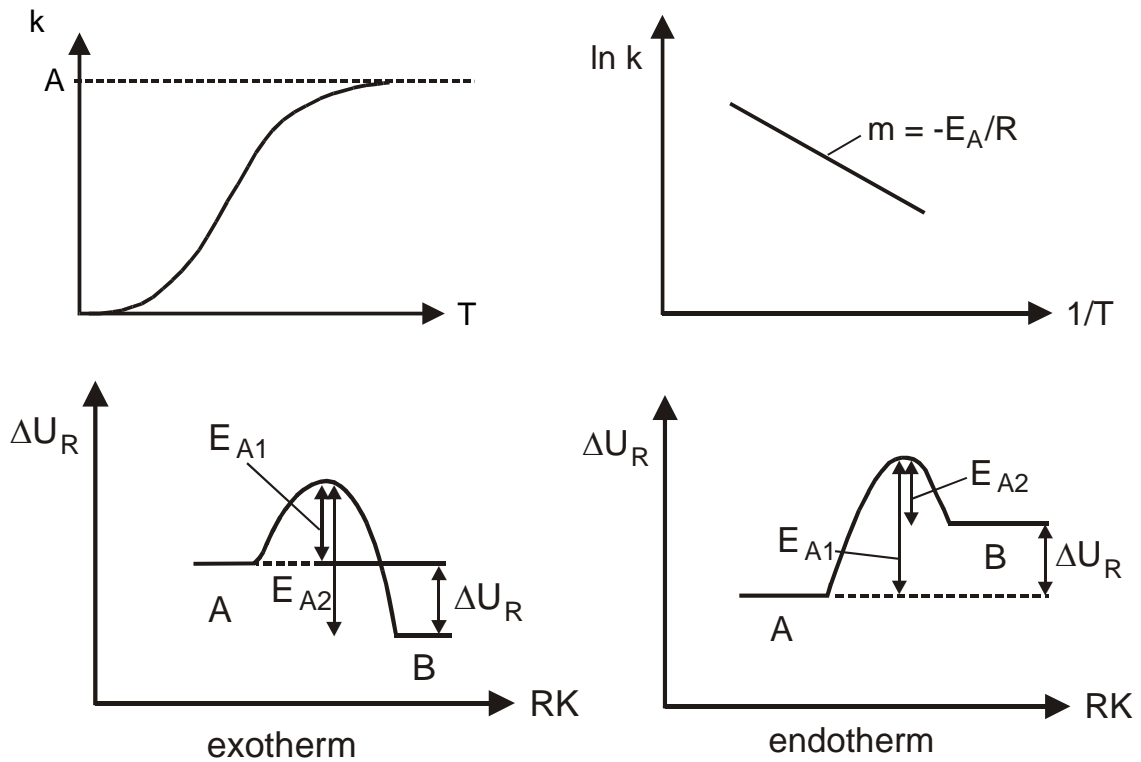


Abb. 6.1 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen nach Arrhenius (oben) und Zusammenhang der Aktivierungsenergien mit ΔU_R für exotherme und endotherme Reaktionen (unten).

6.2 Arrhenius-Parameter und thermodynamische Funktionen

Durch Division der Arrhenius-Gleichungen für Hin- und Rückreaktion erhält man:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \exp\left[\frac{-(E_{A_1} - E_{A_2})}{RT}\right] = \exp\left(\frac{-\Delta U_R}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_R}{R}\right)$$

Anwendung von van t'Hoff auf die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten liefert:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U_R}{RT^2}; \quad \frac{d \ln K_C}{d(1/T)} = -\frac{\Delta U_R}{R}$$

$$\frac{d \ln k_1}{d(1/T)} - \frac{d \ln k_2}{d(1/T)} = -\frac{\Delta U_R}{R}$$

Definition: $-E_{A_1}/R + E_{A_2}/R = -\Delta U_R/R$

Umformen auf eine geeignete Form ergibt:

$$E_{A_1} - E_{A_2} = \Delta U_R$$

Durch Koeffizientenvergleich folgt dann weiter:

$$\frac{A_1}{A_2} = \exp(\Delta S_R/R)$$

Die Differenz $E_{A_1} - E_{A_2}$ bzw. das Verhältnis A_1/A_2 gehorchen den Gesetzen der Thermodynamik, nicht aber die Einzelwerte. Wenn die Arrheniusparameter einer Reaktion bekannt sind, können die der Rückreaktion immer berechnet werden.

Nebenbemerkung: Da $\Delta U_R = f(T)$ ist, muß auch für die Aktivierungsenergien grundsätzlich $E_{A_1}, E_{A_2} = f(T)$ gelten. Das heißt, die Aktivierungsenergien sind nicht streng genommen konstante, temperaturabhängige Größen wie es die Arrhenius-Gleichung impliziert. Weiter unten wird gezeigt werden, dass alle Theorien von Gasreaktionen in der Tat komplizierte Temperaturabhängigkeiten produzieren.

7. Bimolekulare Reaktionen

Die Theorien zur Geschwindigkeit chemischer Reaktionen unterscheiden sich grundsätzlich in solche, die dynamische Ansätze (Stoßquerschnitte) und solche, die statistische Ansätze (Moleküleigenschaften) betonen.

In diesem Kapitel werden zwei einfache Theorien erläutert, mit denen die Geschwindigkeitskonstanten bimolekularer Reaktionen berechnet werden können.

7.1 Dynamische Stoßtheorie

Wiederholung und Erinnerung: *Stoßzahl* aller Teilchen A mit allen anderen (sich bewegenden) Teilchen der Sorte B :

$$Z_{AB} = \pi \sigma_{AB}^2 \bar{v}_R [N_A][N_B] \quad [\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}]$$
$$Z_{AB} = \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} [N_A][N_B] \quad \text{wobei } \bar{v}_R = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Z_{AB} entspricht einer RG: $-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$

$$\text{Das heißt, daß} \quad k = \frac{Z_{AB}}{N_A N_B} \leq \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right]$$

im Falle, daß die Reaktion mit einem Stoßquerschnitt erfolgt, der dem „harte-Kugel-Querschnitt“ ($\pi\sigma_{AB}^2$) entspricht und daß keine Aktivierungsenergie notwendig ist.

Reaktionen ohne Aktivierungsenergie sind selten. Typischerweise sind es dann Radikal-Radikal-Reaktionen. Im häufigeren Fall tritt eine Aktivierungsenergie auf. Daher wird im folgenden von der Gesamtzahl der Stöße nur noch der Anteil betrachtet, der eine ausreichende Energie besitzt.

Definition des *Reaktionsquerschnitts*:

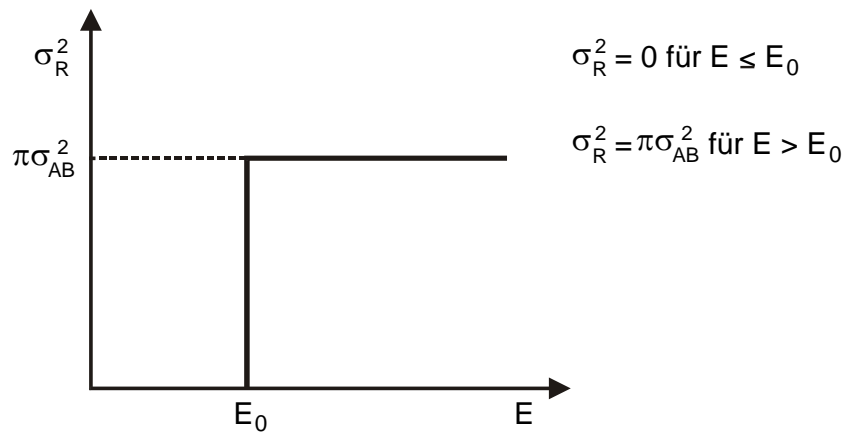


Abb. 7.1 Reaktionsquerschnitt mit Schwellenenergie

7.1.1 Stoßzahlen und k -Ausdrücke mit Energieverteilungsfunktion

Für die Verteilung der Translationsenergien im thermischen Gleichgewicht gilt nach Maxwell-Boltzmann:

$$f(E)dE = 2 \left(\frac{E}{\pi(kT)^3} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dE$$

Setzt man in die Gleichung für die Stoßzahl Z_{AB} für \bar{v}_R den Ausdruck der kinetischen Energie, $\bar{v}_R = (2E/\mu)^{\frac{1}{2}}$, ein und führt man außerdem die Energieverteilungsfunktion ein, so erhält man für die Zahl der Stöße mit Energien zwischen E und $E + dE$:

$$\begin{aligned} Z(E)dE &= \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{2E}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} f(E)dE [N_A][N_B] \\ &= \pi \sigma_{AB}^2 [N_A][N_B] \underbrace{\left(\frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{kT} E \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)}_{\bar{v}_R(kT)^{-2}} dE \end{aligned}$$

Die erhaltene Formel wird jetzt benutzt, um die Stoßzahl für alle Stöße mit $E \geq E_0$ auszurechnen:

$$\begin{aligned}
Z_{AB}^{E \geq E_0} &= \int_{E_0}^{\infty} Z(E) dE = \pi \sigma_{AB}^2 [N_A][N_B] \left(\frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{kT} \int_{E_0}^{\infty} E \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dE \\
&= \left(-\frac{E}{kT} - 1 \right) (kT)^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \Big|_{E_0}^{\infty} \\
&= (kT)^2 \left[0 + \left\{ \left(\frac{E_0}{kT} \right) + 1 \right\} \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right) \right] \\
Z_{AB}^{E \geq E_0} &= \pi \sigma_{AB}^2 [N_A][N_B] \underbrace{\left(\frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{kT}}_{\bar{v}_R(kT)^{-2}} (kT)^2 \left(\frac{E_0}{kT} + 1 \right) \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right)
\end{aligned}$$

Daraus folgt für die Geschwindigkeitskonstante:

$$\begin{aligned}
k &= \frac{Z_{AB}^{E \geq E_0}}{[N_A][N_B]} \\
k &= \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{E_0}{kT} + 1 \right) \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right)
\end{aligned}$$

Folgerungen:

- Die T -Abhängigkeit ist erheblich komplizierter als nach der Arrhenius-Gleichung
- Da meist $E_0 \geq kT$, folgt $k \sim T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right)$ und $E_A = E_0 - \frac{1}{2}kT \approx E_0$

Einschub: Herleitung der Aktivierungsenergie aus einer modifizierten Arrheniusgleichung der Form:

$$k = AT^n \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right)$$

$$\text{Logarithmieren: } \ln k = \ln A + n \ln T - \frac{E_0}{RT}$$

$$\text{Differenzieren nach } (1/T): \frac{d \ln k}{d(1/T)} = \frac{-E_0}{R} + n \frac{d \ln T}{d(1/T)} = \frac{-E_0}{R} - nT$$

$$\begin{cases} d \ln T = \frac{1}{T} dT \\ \frac{d \ln T}{d(1/T)} = \frac{1}{T} \frac{dT}{d(1/T)} = \frac{1}{T} (-T^2) \end{cases}$$

$$\text{daraus folgt: } E_A = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)} = E_0 + n R T$$

7.1.2 Allgemeiner k -Ausdruck im Rahmen der Stoßtheorie:

Den allgemeinen Fall für den $k(T)$ -Ausdruck im Rahmen der Stoßtheorie erhält man, wenn man für σ_{AB}^2 nicht eine Stufenfunktion, sondern eine allgemeine energieabhängige Funktion $\sigma_R^2(E)$ ansetzt.

Die energiespezifische Geschwindigkeitskonstante beträgt dann

$$\begin{aligned} k(E) &= Z(E)/([A][B]) \\ &= \pi \sigma_R^2(E) \bar{v}_R (kT)^{-2} E \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \end{aligned}$$

sodass für $k(T)$ folgt:

$$k(T) = \int k(E) dE = \underbrace{\left(\frac{8}{\pi \mu}\right)^{\frac{1}{2}} (kT)^{-\frac{3}{2}}}_{\bar{v}_R (kT)^{-2}} \pi \int_{E_0}^{\infty} \sigma_R^2(E) E \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dE$$

mit $\sigma_R^2(E) = 0$ für $E \leq E_0$

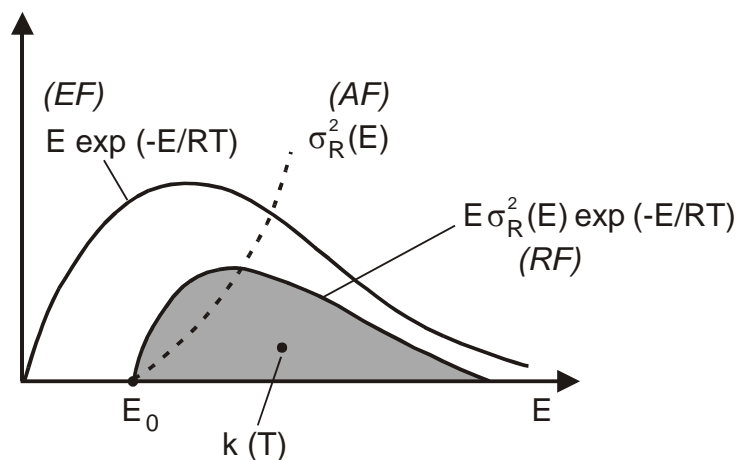


Abb. 7.2 Energieverteilungs- (EF), Anregungs- (AF) und Reaktionsfunktion (RF) der Stoßtheorie

$$\text{Def.: } \left\{ \begin{array}{l} \sigma_R^2(E) \equiv \text{Anregungsfunktion} \\ E \sigma_R^2(E) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \equiv \text{Reaktionsfunktion} \\ k \sim \int_{E_0}^{\infty} \text{Reaktionsfunktion} \end{array} \right.$$

7.1.3 „Line-of-centers“-Modell

Soweit haben wir angenommen, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit nur von der *Relativenergie* abhängig ist. Ein verbessertes Modell muß auch die *Geometrie der Stöße* berücksichtigen.

Einführung des Stoßparameters b :

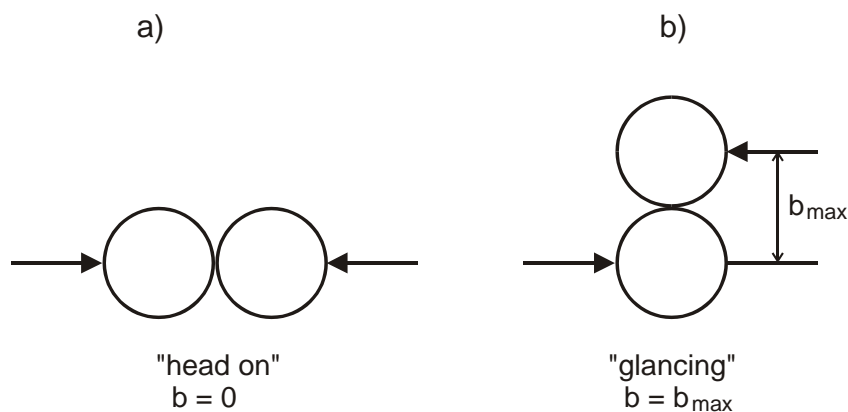


Abb. 7.3 Extremfälle der Nutzung der Relativenergien in verschiedenen Geometrien

α) Wie groß ist die *Relativenergie in der Kernverbindungsachse*? Wie hängt σ von E ab?

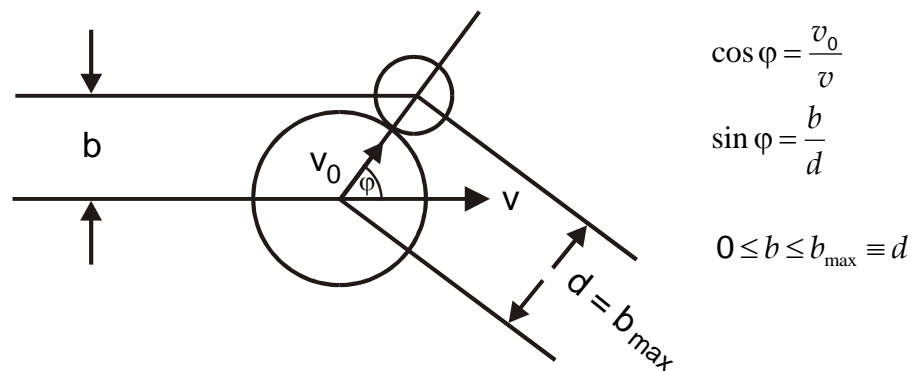


Abb. 7.4 Zur Herleitung der Relativenergien in der Kernverbindungsachse

$$v_0 = \cos \varphi \cdot v \quad b = d \sin \varphi = b_{\max} \cdot \sin \varphi$$

$$\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi = 1 = \underbrace{\left(\frac{v_0}{v}\right)^2 + \left(\frac{b}{d}\right)^2}_{b^2 = b_{\max}^2 \left[1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^2\right]}$$

Da $\left(\frac{v_0}{v}\right)^2 = \frac{E_0}{E}$ und $\sigma_R^2 = b^2$ folgt auch:

$$b^2 = b_{\max}^2 \left(1 - \frac{E_0}{E}\right)$$

Relativenergie in Verbindungsachse:

$$E_0 = E \left[1 - \left(\frac{b}{b_{\max}}\right)^2\right]$$

$$\sigma_R^2(E) = \sigma_{\max}^2 \left(1 - \frac{E_0}{E}\right)$$

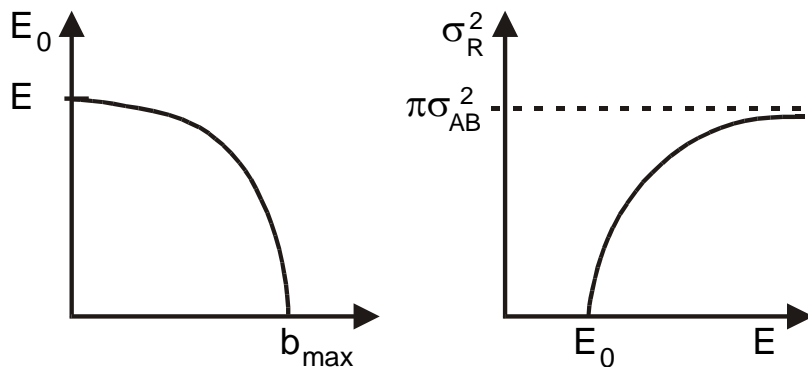


Abb. 7.5 Relativenergien als Funktion des Stoßparameters b und $\sigma_R^2(E)$ -Kurve

β) Herleitung des $k(T)$ -Ausdrucks durch Einsetzen von $\sigma_R(E)$ in die allgemeine Gleichung der Stoßtheorie:

$$k(T) = \left(\frac{8}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} (kT)^{-\frac{3}{2}} \pi \int_{E_0}^{\infty} \sigma_R^2(E) E \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dE$$

Mit $\sigma_R^2(E) = \sigma_{\max}^2 \left(1 - \frac{E_0}{E}\right)$

folgt: $k(T) = \left(\frac{8}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} (kT)^{-\frac{3}{2}} \pi \sigma_{\max}^2 \underbrace{\int_{E_0}^{\infty} \left(1 - \frac{E_0}{E}\right) E \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dE}_{(kT)^2 \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right)}$

$$k(T) = \left(\frac{8\pi}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{1}{2}} \sigma_{\max}^2 \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right)$$

$$k(T) = \underbrace{\left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}}_{\bar{v}_R} \sigma_{\max}^2 \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right)$$

Daraus folgt:

- T -Abhängigkeit im Vorfaktor entspricht der einfachen Stoßtheorie, nämlich $T^{\frac{1}{2}}$
- $E_A = E_0 + \frac{1}{2}RT$

7.2 Statistische Theorie des Übergangszustandes

Ein großer Nachteil der Stoßtheorie ist, dass $\sigma(E)$ bekannt sein muss. Diese Größe kann aber nur in sehr aufwendigen Experimenten bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden auch *statistische Theorien* entwickelt, die auf *bekanntem Molekülparametern* aufbauen.

7.2.1 Modell der TST und seine Annahmen

Eine der gebräuchlichsten und erfolgreichsten Theorien ist die sogenannte Theorie des Übergangszustandes (TÜZ, engl. Transition State Theorie (TST)), nach seinem Entdecker (*H. Eyring*) auch Eyring-Theorie genannt.

Die TST macht folgende Annahmen:

- 1) Die Reaktion verläuft über einen Übergangszustand oder aktiviertem Komplex (\ddagger)



- 2) Reaktanden und Komplexe befinden sich im dynamischen Gleichgewicht
- 3) Geschwindigkeit der Reaktion ist identisch mit der Geschwindigkeit, mit der die aktivierten Komplexe zerfallen

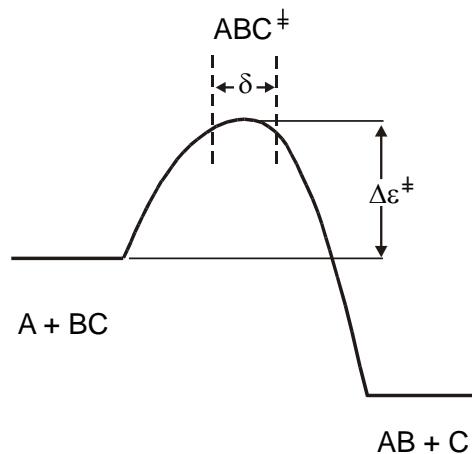


Abb. 7.6 Potenzialschema zur Erläuterung der TST-Theorie

Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich deshalb beschreiben durch:

$$RG \equiv k_f [A][BC] = [ABC^\ddagger] \left(\frac{\overline{v_f}}{2\delta} \right)$$

Im Nenner der Formel steht 2δ , weil sich nur die Hälfte der Komplexe in Richtung der Produkte bewegt. Zur Lösung dieser Gleichung kann sowohl die statistische Mechanik als auch die Thermodynamik herangezogen werden.

7.2.2 Statistisch-mechanische Formulierung der TST

In der statistisch-mechanischen Formulierung der TST werden die einzelnen Größen im Reaktionsgeschwindigkeits-Ausdruck mit Hilfe der statistischen Mechanik ($[ABC^\ddagger], \delta$) bzw. der kinetischen Gastheorie ($\overline{v_f}$) hergeleitet.

Gleichgewichtskonstante

Für eine Reaktion der Form $A + B \rightleftharpoons ABC^\ddagger$ gilt:

$$K_C^\ddagger = \frac{[ABC^\ddagger]}{[A][BC]}$$

Wegen $[] = \frac{p}{RT}$ und $K_p \equiv \frac{(p/p_0)_{ABC^\ddagger}}{(p/p_0)_A (p/p_0)_B} = \frac{p_{ABC^\ddagger}}{p_A p_B} p_0$

folgt: $K_C^\ddagger = \frac{p_{ABC^\ddagger}}{p_A p_B} (RT) = K_p^\ddagger \left(\frac{RT}{p_0} \right)$ Dimension: $[cm^3]$

In der statistischen Mechanik kann die Gleichgewichtskonstante K_p^\ddagger durch Zustandssummen dargestellt werden:

$$K_p^\ddagger = \left(\frac{Q_{ABC^\ddagger}}{Q_A Q_{BC}} \right) \exp \left(\frac{-\Delta \epsilon^\ddagger}{kT} \right)$$

wobei die Q 's die Produkte der Zustandssummen über alle $3N$ ($N \equiv$ Anzahl der Atome im aktivierten Komplex) Freiheitsgrade (Translation, Rotation und Vibration) sind:

$$Q = Q_T Q_R Q_V$$

In der Translationszustandssumme des Übergangszustandes kann der Freiheitsgrad für die Bewegung entlang der Länge δ heraussepariert werden:

$$Q_T^\ddagger = q_{T\delta} q_{T(YZ)}$$

wobei $q_{T\delta} = \left(2\pi m kT \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\delta}{h}$ (Statistische Mechanik)

Physikalisch bedeutet dies, dass die Energie der Translation entlang δ von den anderen Translationsenergien (in y, z) abgetrennt werden kann.

Daraus folgt, daß die Gesamt-Zustandssumme des ÜZ durch das Produkt:

$$Q_{ABC}^\ddagger = q_{T\delta} Q_{ABC}^\ddagger$$

gegeben ist, wobei Q_{ABC}^\ddagger die Zustandssumme für die restlichen $(3N - 1)$ Freiheitsgrade ist.

Mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens in einer Dimension (kinetische Gastheorie):

Diese wird hergeleitet aus der 1-dimensionalen Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$$f(v_x)dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-mv_x^2}{2kT}\right)$$

und beträgt:

$$\bar{v}_f = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Zusammenfassen der einzelnen Beziehungen und Einsetzen in den Reaktionsgeschwindigkeits(RG)-ausdruck:

$$RG \equiv k_f [A][B] = [ABC^\ddagger] \left(\frac{\bar{v}_f}{2\delta}\right)$$

liefert für die Geschwindigkeitskonstante:

$$\begin{aligned} k_f &= \frac{[ABC^\ddagger]}{[A][B]} \left(\frac{\bar{v}_f}{2\delta}\right) = K_c^\ddagger \left(\frac{\bar{v}_f}{2\delta}\right) = \left(\frac{RT}{p_0}\right) K_p^\ddagger \left(\frac{\bar{v}_f}{2\delta}\right) \\ &= \left(\frac{RT}{p_0}\right) \left(\frac{q_{T\delta} Q_{ABC^\ddagger}}{Q_A Q_{BC}}\right) \left(\frac{\bar{v}_f}{2\delta}\right) \exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon^\ddagger}{kT}\right) \\ &= \left(\frac{RT}{p_0}\right) \frac{Q_{ABC^\ddagger}}{Q_A Q_{BC}} \frac{(2\pi m kT)^{\frac{1}{2}} \delta}{h 2\delta} \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon^\ddagger}{kT}\right) \\ k_f &= \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{RT}{p_0}\right) \frac{Q_{ABC^\ddagger}}{Q_A Q_{BC}} \exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon^\ddagger}{kT}\right) \end{aligned}$$

Dies ist der allgemeine Ausdruck der TST in der statistisch-mechanischen Formulierung.

Eigenschaften des Ergebnisses:

- $\left(\frac{kT}{h}\right)$ ist ein systemunabhängiger, allgemeiner Frequenzfaktor mit dem Wert $6.25 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ bei 300 K
- Durch den Faktor $\left(\frac{RT}{p_0}\right)$ wird die richtige Dimension für eine bimolekulare Geschwindigkeitskonstante erzeugt ($RT/p_0 = 2.46 \cdot 10^5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ bei 300 K).

- Die Zustandssummen sind dimensionslos. Sie hängen aber vom Volumen ab.

Betrachtung der T-Abhängigkeit des TST-Ausdrucks

Die T-Abhängigkeit wird erzeugt durch:

- Frequenz- und Volumenfaktor
- Exponentialterm
- T-Abhängigkeit der Zustandssummen (Übergang von Translations-FG in andere, weniger aktive FG)

Nach der statistischen Mechanik betragen die Zustandssummen für die einzelnen Bewegungsformen:

$$\text{Translation: } Q_T = \frac{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} V}{h^3}$$

$$\begin{aligned} \text{Rotation: } Q_R &= \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \quad (\text{linear}) \\ &= \frac{8\pi^2 (2\pi k T)^{\frac{3}{2}} (I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \quad (\text{nicht-linear}) \end{aligned}$$

$$\text{Vibration: } Q_V = \prod_i \left(1 - \exp\left(\frac{-h c \nu_i}{k T}\right) \right)^{-1}$$

Dann ergibt sich für das Beispiel einer Reaktion der Form $A + BC \rightarrow ABC^\ddagger$, die über einen nicht-linearen ÜZ verlaufen möge, für die Temperaturabhängigkeit:

$$\begin{aligned} k(T) &\sim T^2 \underbrace{\frac{T}{T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}}_{\text{Trans.}} \underbrace{\frac{T^{1.5}}{T}}_{\text{Rot.}} \frac{Q_{V,ABC}^\ddagger}{Q_{V,BC}} \exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon^\ddagger}{kT}\right) \\ &\sim T^{\frac{1}{2}} \frac{Q_{V,ABC}^\ddagger}{Q_{V,BC}} \exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon^\ddagger}{kT}\right) \end{aligned}$$

$$\text{und damit: } E_A = \Delta\varepsilon^\ddagger + \frac{1}{2}RT - \frac{d \ln Q_{V,ABC}^\ddagger}{d(1/T)} + \frac{d \ln Q_{V,BC}}{d(1/T)}$$

7.2.3 Thermodynamische Formulierung der TST

Für die thermodynamische Formulierung wird derselbe Ansatz, nämlich

$$k = \frac{[ABC^\ddagger]}{[A][B]} \left(\frac{\bar{v}_f}{2\delta} \right) = K_C^\ddagger \left(\frac{kT}{h} \right)$$

mit $K_C^\ddagger = K_p^\ddagger \left(\frac{RT}{p_0} \right)$

gewählt. Dann wird K_p^\ddagger durch die üblichen thermodynamischen Funktionen ausgedrückt:

$$K_p^\ddagger = \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

$$= \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

$$\text{sodass: } k(T) = \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{RT}{p_0}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

Nebenbemerkung: Berechnung von ΔS^\ddagger nach

$$\Delta S^\ddagger = S^\circ[ABC^\ddagger] - S^\circ[A] - S^\circ[BC]$$

$$S^\circ = R \ln Q + R \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_V \quad \text{mit } Q = \text{Zustandssumme}$$

$$S_{Trans}^\circ = 37.0 + \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{M}{40} \right) + \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{T}{298} \right)$$

$$S_{Rot}^\circ(3D) = 11.5 + \frac{1}{2} R \ln \left(\frac{I_m^3}{\sigma_e} \right) + \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{T}{298} \right)$$

wobei σ_e die äußere Symmetriezahl ist

$$S_{vib}^\circ(\text{hohe } T) = R + R \ln \left(\frac{kT}{h\nu} \right) \quad \text{für } Q_{vib} \Rightarrow \left(\frac{kT}{h\nu} \right)$$

$$S_{vib}^\circ(\text{niedrige } T) = 0 \quad \text{für } Q_{vib} \Rightarrow 1$$

Herleitung der *Arrhenius-Parameter* für den thermodynamischen TST-Ausdruck:

1) Aktivierungsenergie

$$E_A = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)} = \Delta H^\ddagger + 2RT$$

2) Den Vorfaktor A gewinnt man durch Vergleich des TST-Ausdrucks mit dem Arrhenius-

Ausdruck $k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$:

Einsetzen von $E_A = \Delta H^\ddagger + 2RT$ ergibt:

$$k = A \exp\left\{-\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + 2\right)\right\}$$

$$A = k e^2 \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

Durch Vergleich mit $k(T) = \left(\frac{kT}{h}\right)\left(\frac{RT}{p_0}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$ folgt weiter:

$$A = e^2 \left(\frac{kT}{h}\right)\left(\frac{RT}{p_0}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]$$

Man beachte, dass ΔS^\ddagger für eine bimolekulare Reaktion immer negativ ist, da der ÜZ gegenüber den Reaktanden ein System höherer Ordnung darstellt. Der Faktor $\exp(\Delta S^\ddagger/R)$ ist < 1 und führt immer dazu, dass der Vorfaktor $(kT/h)(RT/p_0)$ abgesenkt wird.

7.2.4 Behandlung einer unimolekularen Reaktion im Sinne der TST

Auch eine unimolekulare Reaktion hat einen Übergangszustand, der aber energetisch praktisch auf der Höhe der Produkte liegt.



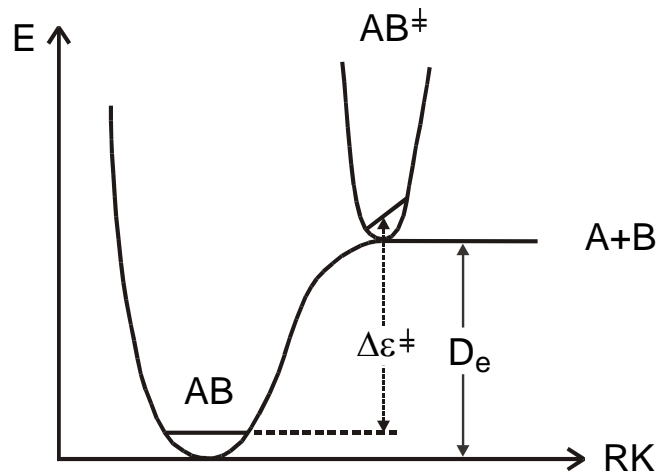


Abb. 7.7 Potenzielschema für die Anwendung der Tüz auf unimolekulare Reaktionen

Der Ansatz erfolgt genau wie im bimolekularen Fall:

$$k = \left(\frac{kT}{h}\right) K_C^\ddagger; \quad K_C^\ddagger = K_p^\ddagger \quad (\text{dimensionslos})$$

$$k(T) = \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad [\text{s}^{-1}]$$

Herleitung der Arrhenius-Parameter:

1) Aktivierungsenergie: $E_A = \Delta H^\ddagger + RT \approx D_0$ (Bindungsenergie)

2) Vorfaktor A :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) = A \exp\left\{-\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + 1\right)\right\}$$

$$\text{und damit } A = ek \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

Einsetzen des obigen k -Ausdrucks liefert:

$$A = e \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad [\text{s}^{-1}]$$

Nebenbemerkung: Im Vergleich zur bimolekularen Reaktion fehlt der Term $\left(\frac{RT}{p_0}\right)$. Im

Gegensatz zu einer bimolekularen Reaktion ist für eine unimolekulare Reaktion $\Delta S^\ddagger > 0$, denn der ÜZ ist weniger geordnet als das Ausgangsmolekül. Der Faktor $\exp(\Delta S^\ddagger/R)$ ist damit > 1 und führt dazu, dass der Vorfaktor (kT/h) erhöht wird.

8. Reaktionen in Lösung

Die Anwendung einfacher kinetischer Theorien auf Reaktionen in Lösung ist nicht möglich aufgrund der Wechselwirkung der Reaktanden mit dem Lösungsmittel. So z.B. ist es unmöglich, Zustandssummen von Reaktanden oder von Übergangszuständen (ÜZ) zu berechnen, die von einem Lösungsmittelcluster umgeben sind. Darüberhinaus gilt:

- In Lösung ist die Teilchenwanderung mühsamer und die Begegnung zweier Teilchen sind seltener. Wenn sich die Teilchen begegnen, bleiben sie aber auch länger zusammen als in der Gasphase. Das erhöht die Reaktionswahrscheinlichkeit.
- Aktivierungsenergien in Lösung sind sehr viel kompliziertere Größen als in Gasen, weil die Teilchen von Lösungsmitteln umgeben sind.

Dennoch gibt es zwei phänomenologische Beobachtungen (kinetischer Salzeffekt, Diffusionskonstante), die mit einfachen Ansätzen gut verstanden werden können.

8.1 Kinetischer Salzeffekt bei Ionenreaktionen

Für eine Reaktion vom Typ $A_{aq}^+ + B_{aq}^- \rightleftharpoons AB^\ddagger \rightarrow \text{Produkte}$ zwischen Ionen gilt für die Reaktionsgeschwindigkeiten (RG):

$$RG = k [A_{aq}^+] [B_{aq}^-] = k^\ddagger [AB^\ddagger]$$

Aus diesem Ansatz, der formal der Theorie des ÜZ ähnlich ist, folgt:

$$k = k^\ddagger \frac{[AB^\ddagger]}{[A_{aq}^+] [B_{aq}^-]} = k^\ddagger K_C^\ddagger$$

Die RG hängt also wie üblich von den Konzentrationen ab. Aber die Gleichgewichtskonstante K_C^\ddagger ist eine Funktion der Aktivitätskoeffizienten:

$$K_C^\ddagger = \frac{a_{AB^\ddagger}}{a_{A^+} a_{B^-}} = \frac{[AB^\ddagger]}{[A_{aq}^+] [B_{aq}^-]} \frac{\gamma_{AB^\ddagger}}{\gamma_{A^+} \gamma_{B^-}} = K_C^* \frac{\gamma_{AB^\ddagger}}{\gamma_{A^+} \gamma_{B^-}}$$

wobei die Aktivität definiert ist als:

$$a_i = c_i \gamma_i$$

c_i : Konzentrationen

γ_i : Aktivitätskoeffizienten

$$\text{Damit folgt: } k = k^\ddagger K_C \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}}$$

$$\text{oder } k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}}$$

Die Geschwindigkeitskonstante ist also eine Funktion der Aktivitätskoeffizienten. Für verdünnte Lösungen (d. h. $\gamma_i \rightarrow 1$) ist $k = k_0$, dem Grenzwert für kleine Ionenstärken.

Nach der *Debye-Hückel-Theorie* ist der Aktivitätskoeffizient γ_i von geladenen Teilchen mit der Ionenstärke I verknüpft:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{I}{\text{mol kg}^{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{wobei } I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} \lg \left(\frac{k}{k_0} \right) &= -A \left(z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2 \right) \left(\frac{I}{\text{mol kg}^{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= +2 A z_A z_B \left(\frac{I}{\text{mol kg}^{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

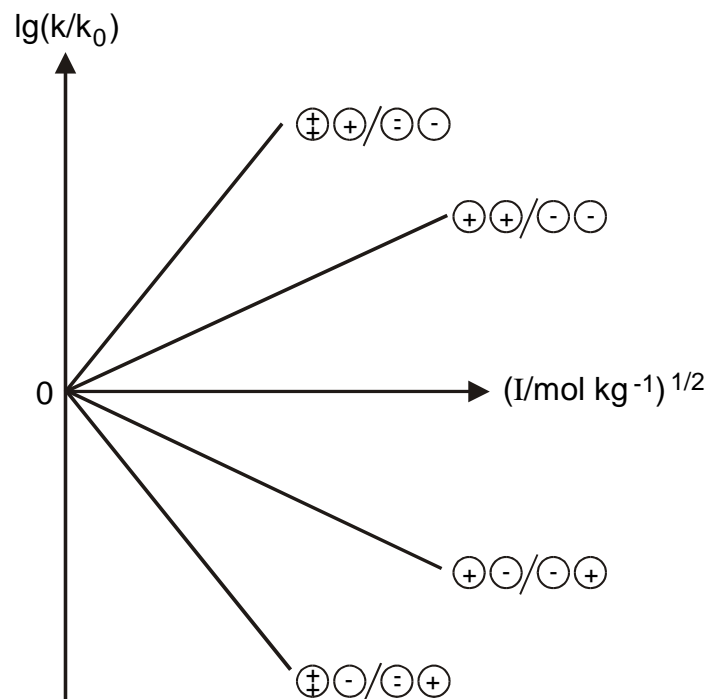
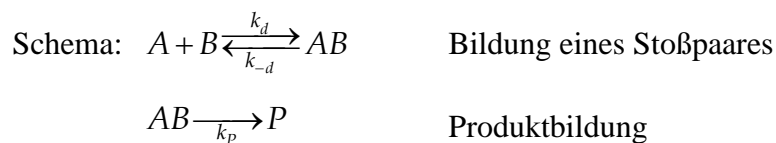


Abb. 8.1 Kinetischer Salzeffekt bei Ionenreaktionen

Bei Ionenreaktionen hängt die Geschwindigkeitskonstante demnach ab von a) der Ionenladung und b) der Ionenstärke. Reaktionen zwischen Ionen mit gleichsinniger Ladung werden mit zunehmender Konzentration aller Ionen (auch von Fremdionen) beschleunigt, während solche zwischen Ionen mit nicht-gleichsinniger Ladung verlangsamt werden. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Ionenstärke bezeichnet man als „kinetischen Salzeffekt“. Dabei ist mit dem Begriff Salzeffekt insbesondere auch gemeint, daß auch Ionen, die nicht an der Reaktion beteiligt sind, die RG beeinflussen.

8.2 Diffusionskontrollierte Reaktionen

Bei Reaktionen in Lösung kann man annehmen, dass sich die Reaktanden weniger häufig begegnen, dafür aber länger beieinander bleiben. Eine Begegnung kann man als Stoßkomplex auffassen, der entweder wieder zerfallen kann oder sich in Produkte umformt. Eine Reaktion ist deshalb ein Folgeprozess aus Komplexbildung und der reaktiven Reorganisation. Je nachdem welcher dieser beiden Prozesse dominiert, spricht man von Diffusions- oder Reaktionskontrolle.



Mit $[AB]$ quasistationär, d. h. $[AB]_{ss} = \frac{k_d [A][B]}{k_{-d} + k_p}$,

folgt für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$RG: \frac{d[P]}{dt} = k_p [AB]_{ss} = \frac{k_p k_d}{k_{-d} + k_p} [A][B]$$

und damit für die effektive Geschwindigkeitskonstante

$$k_{eff} = \frac{k_p k_d}{k_{-d} + k_p}$$

Behandlung von 2 Grenzfällen:

α) Zerfall des Stoßpaares ist langsam gegen Produktbildung $k_{-d} \ll k_p$

$$k_{\text{eff}} = k_d \text{ (Diffusionskontrollierte Reaktion)}$$

β) Zerfall des Stoßpaares ist schnell gegen Produktbildung $k_{-d} \gg k_p$

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_p k_d}{k_{-d}} = k_p K \text{ (Reaktionskontrollierte Reaktion)}$$

8.2.1 Molekulares Bild der diffusionskontrollierten Reaktion

Wir betrachten den Fluß der Teilchensorte B durch die Oberfläche einer Kugel um A im Abstand r . Dieser Fluss ist nach dem 1. Fick'schen Gesetz gegeben durch:

$$J_B = 4\pi r^2 D_B \frac{dN_B}{dr} \quad [\text{s}^{-1}] \quad \text{mit } N_B = N_L[B]$$

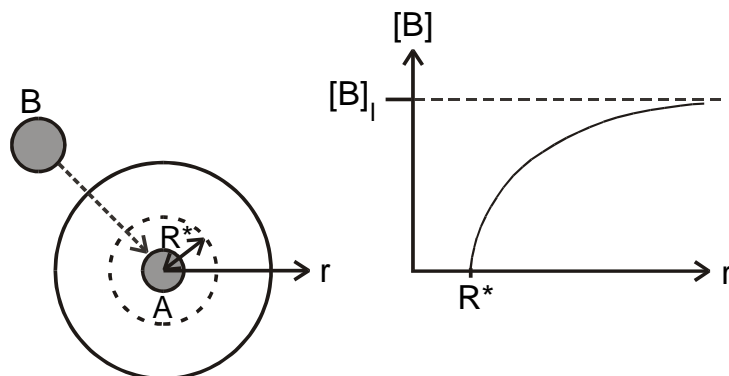


Abb. 8.2 Zur Herleitung diffusionskontrollierter Reaktionsgeschwindigkeiten in Lösung

Im stationären Fall ist J_B unabhängig von r , da in jedem Abstand r durch die Kugelschale derselbe Fluß gehen muss. Die Konzentration von B ändert sich von dem Wert in der freien Lösung ($[B]_l$) auf den Wert $[B] = 0$ an der Kontaktstelle von B mit A ($r = R^*$). Die Transportgleichung kann deshalb integriert werden und wir erhalten eine Lösung für $[B] = f(r)$.

$$\int dN_B = N_L \int_{[B]_r}^{[B]_l} d[B] = \left(\frac{J_B}{4\pi D_B} \right) \int_r^\infty \left(\frac{1}{r^2} \right) dr$$

$$[B]_l - [B]_r = - \left(\frac{J_B}{4\pi D_B} \right) \frac{1}{r} \Big|_r^\infty = \left(\frac{J_B}{4\pi D_B} \right) \frac{1}{r}$$

$$[B]_r = [B]_l - \left(\frac{J_B}{4\pi D_B N_L} \right) \left(\frac{1}{r} \right) \quad (\text{siehe Abb. 8.2})$$

Mit der unteren Randbedingung: $[B]_r = 0$ für $R = R^*$ ergibt sich:

$$[B]_l = \left(\frac{J_B}{4\pi D_B N_L} \right) \left(\frac{1}{R^*} \right)$$

und damit für den Fluß von B in Richtung auf A :

$$J_B = 4\pi R^* D_B N_L [B]$$

wobei in dieser Beziehung $[B]_l = [B]$ gesetzt wurde.

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist gleich dem Fluß aller Teilchen B auf alle Teilchen A .

Die Tatsache, daß A nicht in Ruhe ist, sondern sich auch bewegt, wird durch $D = D_A + D_B$

korrigiert. Damit folgt:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{d[AB]}{dt} = J_B [A] = 4\pi R^* D N_L [B][A] = k_d [A][B]$$

und damit für die Geschwindigkeitskonstante einer diffusionskontrollierten Reaktion

$$k_d = 4\pi R^* D N_L$$

Mit Hilfe der *Stokes-Einstein-Beziehung* $D_i = \frac{kT}{6\pi\eta R_i}$ und $R_A \approx R_B = \frac{1}{2} R^*$ lässt sich der

Diffusionskoeffizient ausdrücken durch die Viskosität:

$$\begin{aligned} k_d &= 4\pi N_L R^* \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_B} \right) = 4\pi N_L R^* \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{R_A + R_B}{R_A R_B} \right) \\ &= 4\pi N_L R^* \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{R^*}{\frac{1}{4} R^{*2}} \right) \end{aligned}$$

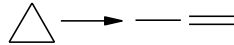
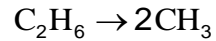
Danach ist die Geschwindigkeitskonstante der diffusionskontrollierten Reaktion gegeben durch

$$k_d = \frac{8\pi N_L kT}{3\pi\eta} = \frac{8RT}{3\eta}$$

Die Geschwindigkeitskonstante einer diffusionskontrollierten Reaktion hängt damit nicht von den Reaktionspartnern, sondern nur von T und η ab.

9. Unimolekulare Reaktionen

Unimolekulare Reaktionen sind solche, bei denen nur ein Teilchen chemisch verändert wird. Beispiele sind der Zerfall von Ethan oder die Isomerisierung von Cyclopropan in Propen:



Experimentell wird für die Reaktionen diesen Typs beobachtet, dass

- k häufig größer als die Stoßzahl ist,
- k abhängig vom Gesamtdruck ist,
- RG im bestimmten Druckbereich 2. Ordnung ist,
- Aktivierungsenergie häufig kleiner als die BDE (Bindungsdissoziationsenergie)
z.B. H_2O -Zerfall; $E_A \sim 105 \text{ kcal/mol}$; $\text{BDE}(\text{HO-H}) = 118 \text{ kcal/mol}$, ist.

9.1 Lindemann-Hinshelwood-Modell

Lindemann und Hinshelwood gelang als erste, die oben genannten Beobachtungen zu deuten. Dieser Deutung liegt folgende Modellannahme zugrunde:

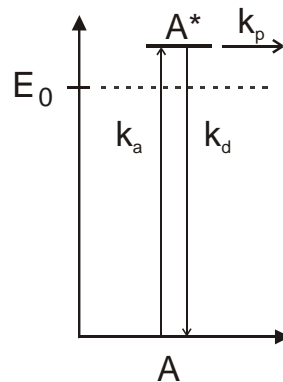


Abb. 9.1 Lindemann-Modell unimolekularer Reaktionen

Nach diesem Modell kann eine unimolekulare Reaktion in drei Schritte zerlegt werden:

- (a) $\text{A} + \text{M} \rightarrow \text{A}^* + \text{M}$ (Aktivierung bis oberhalb der Zerfallschwelle E_0)
 (d) $\text{A}^* + \text{M} \rightarrow \text{A} + \text{M}$ (Desaktivierung)
 (p) $\text{A}^* \rightarrow \text{P}$ (Produktbildung)

Hierbei ist M ein (inertes) Stoßpartner, der das zerfallende Molekül aktiviert (das heißt, ihm Energie zuführt) oder es auch wieder deaktiviert.

Dann wird die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$RG: \frac{d[P]}{dt} = k_p [A^*] = \frac{k_p k_a [A][M]}{\underbrace{k_d [M] + k_p}_{[A^*]_{ss}}} = k_{eff} [A]$$

wobei SS : steady state

$$\text{wobei } k_{eff} = \frac{k_p k_a [M]}{k_d [M] + k_p} \quad [s^{-1}]$$

Danach ist die RG erster Ordnung in [A]. Die Geschwindigkeitskonstante selbst ist aber eine zusammengesetzte Größe.

Fallunterscheidung:

α) Hochdruck(HD)-Bereich: $k_d [M] \gg k_p$

$$k_{\infty} = \frac{k_a k_p}{k_d} = k_p K_1 \text{ unabhängig von } [M]$$

$$RG = \frac{d[P]}{dt} = k_p K_1 [A] \text{ 1. Ordnung}$$

β) Niederdruck(ND)-Bereich $k_d [M] \ll k_p$

$$k_0 = k_a [M] \text{ proportional } [M]$$

$$RG = \frac{d[P]}{dt} = k_a [A][M] \text{ 2. Ordnung}$$

Das heißt, mit wachsendem Druck ändert sich k_{eff} von $k_a [M] \rightarrow k_p K$.

Dabei ändert sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt von der Aktivierung (Energieübertragung) (k_a) im Niederdruckbereich auf den unimolekularen Zerfall (k_p) im Hochdruckbereich.

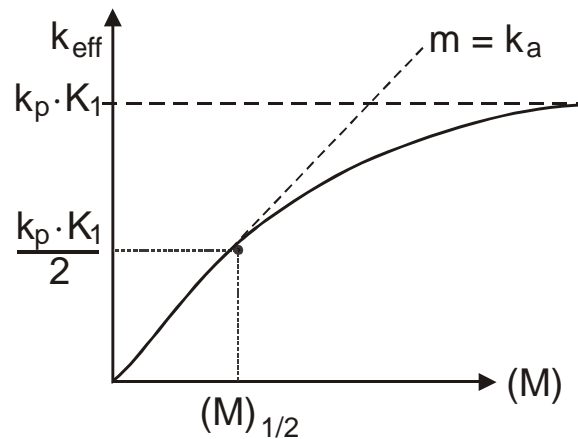


Abb. 9.2 Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen; „Fall-off“-Kurve

Die Druckabhängigkeit von k_{eff} kann man auch in reziproker Form formulieren

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{k_d [M]}{k_p k_a [M]} + \frac{k_p}{k_p k_a [M]}$$

wodurch sich ein linearer Zusammenhang (Abb. 9.3) zwischen abhängiger und unabhängiger Variablen ergibt.

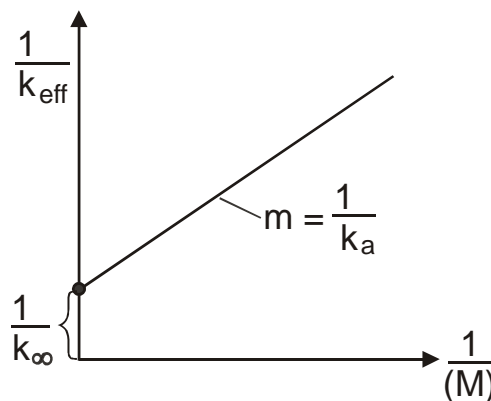


Abb. 9.3 Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen in reziproker Form

Stärken/Schwächen des Lindemann-Modells

- Deutet qualitativ korrekt die p -Abhängigkeit.
- Ist quantitativ nicht erfüllt.
- Kann nicht erklären, warum fall-off-Kurven verschiedener Reaktionen verschieden aussehen.

9.2 Verallgemeinertes Lindemann-Modell

Um den speziellen Moleküleigenschaften Rechnung zu tragen, wurde das Lindemann-Modell erweitert. Dies ist schematisch in Abb. 9.4 gezeigt.

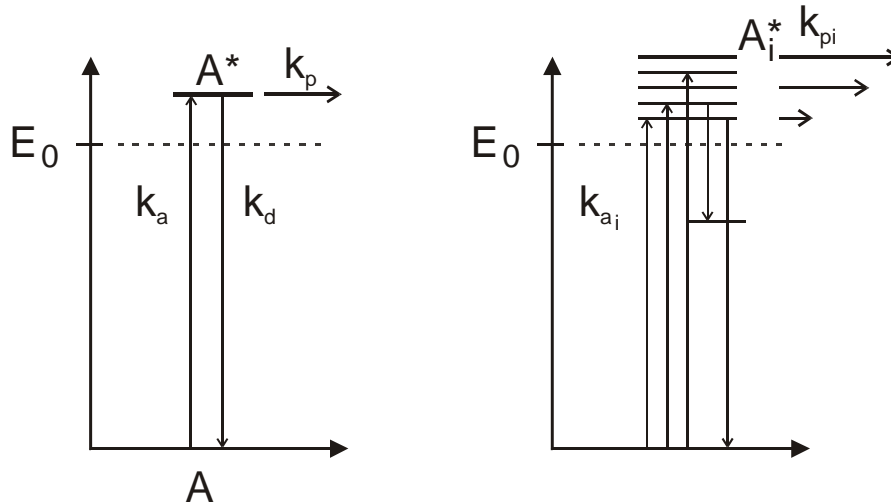
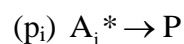
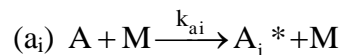


Abb. 9.4 Lindemann- und verallgemeinertes Lindemann-Modell

9.2.1 Modellbeschreibung und grundlegender Ansatz

Im verallgemeinerten Modell werden die angeregten Zustände A^* nach ihren Energien differenziert (A_i^*). Dann lassen sich die drei Schritte wie folgt beschreiben:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich dann zu:

$$RG = \frac{d[P]}{dt} = \sum_i k_{p_i} [A_i^*] \quad \text{wobei} \quad [A_i^*]_{SS} = \frac{k_{a_i} [A][M]}{k_d [M] + k_{p_i}}$$

$$k_{eff} = \frac{RG}{[A]} = \sum \frac{k_{p_i} k_{a_i} [M]}{k_d [M] + k_{p_i}}$$

Zur weiteren Behandlung im Rahmen dieses Ansatzes nutzt man die Tatsache, dass es zwischen den A_i^* und A eine Beziehung der statistischen Mechanik gibt, die den Besetzungsgrad von Zuständen in einem Molekül ins Gleichgewicht beschreibt:

$$\left(\frac{[A_i^*]}{[A]} \right)_{G_{gw}} = f_B^* = \frac{k_{a_i}}{k_d}$$

wobei f_B^* durch $f_B^* = \frac{g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}{\sum g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}{Q_{vib}}$ gegeben ist.

Falls die Besetzung der A_i^* -Zustände vom Gleichgewicht abweicht, z. B. weil nicht genügend Stöße erfolgt sind, die dies Gleichgewicht einstellen, so gilt

$$\left[\frac{[A_i^*]}{[A]} \right] = f_i^*$$

Nebenbemerkung:

Verknüpfung von f_i^* und f_B^* :

$$f_i^* = \frac{[A_i^*]}{[A]} = \frac{1}{[A]} \frac{k_{a_i} [A][M]}{k_d [M] + k_{p_i}} = f_B^* \frac{k_d [M]}{k_d [M] + k_{p_i}}$$

$$f_i^* = f_B^* \frac{k_d [M]}{\underbrace{k_d [M] + k_{p_i}}_{\substack{\text{Abweichung} \\ \text{von der} \\ \text{Ggw.-Besetzung}}}}$$

Der allgemeine Fall ist also immer gleich dem Gleichgewichtsfall multipliziert mit einem „Abweichungsfaktor“. Im Hochdruckbereich gilt $k_d [M] \gg k_{p_i}$ und damit ist $f_i^* \approx f_B^*$. Die Gleichgewichtsbesetzung ist unter diesen Bedingungen also immer eingestellt.

Abb. 9.5 zeigt ein typisches Beispiel für eine Besetzungsverteilung für die Zustände in einem Molekül A (A_i^*). Während bis zur Höhe der Schwellenenergie E_0 die Zustände in A praktisch immer der Gleichgewichtsverteilung entsprechen, ist dies oberhalb der Schwelle (A_i^*) nur bei sehr hohen Drucken der Fall. Bei niedrigeren Drucken sinkt die Besetzungsverteilung auf die stationäre Verteilung (f_i^*) ab, da die Abreaktion mit der Stoßaktivierung bzw. -desaktivierung konkurriert.

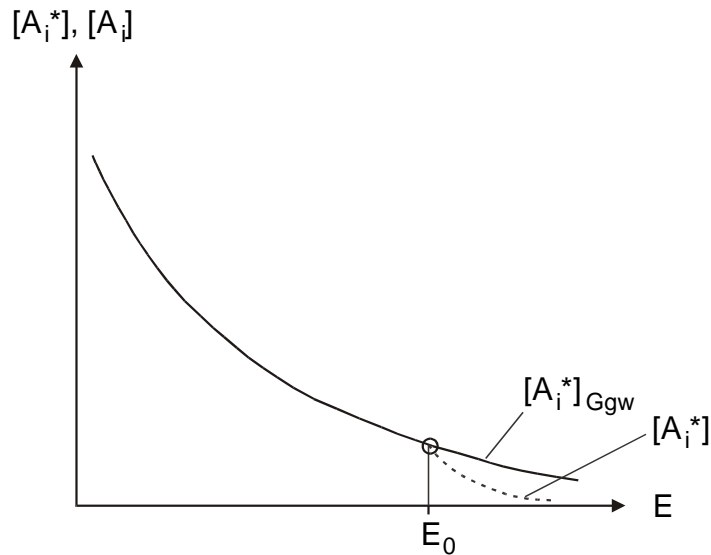


Abb. 9.5 Besetzungsgrade eines dissozierenden Moleküls im Gleichgewicht und im stationären Fall. E_0 bedeutet die Schwellenergie, oberhalb der ein Zerfall des Moleküls thermodynamisch erst möglich wird.

9.2.2 Geschwindigkeitsausdruck

Der Geschwindigkeitsausdruck für die unimolekulare Reaktion im allgemeinen Besetzungsfall lautet:

$$RG = \frac{d[P]}{dt} = \sum_i k_{pi} [A_i^*] = [A] \sum_i k_{pi} f_i^* \quad (\text{allgemein gültig})$$

Einsetzen des entsprechenden f_i^* -Ausdrucks:

$$f_i^* = f_B^* \frac{k_d [M]}{k_d [M] + k_{pi}}$$

$$\text{Daraus folgt: } RG = k_d [A][M] \sum_i \left(f_B^* \frac{k_{pi}}{k_d [M] + k_{pi}} \right)$$

$$\text{und damit: } k = \frac{RG}{[A]} = k_d [M] \sum_i f_B^* \frac{k_{pi}}{k_d [M] + k_{pi}}$$

Fallunterscheidung:

1) HD-Bereich: $k_d [M] \gg k_{pi}$

$$k_\infty = \sum_i k_{pi} f_B^* = \sum_i \frac{k_{pi} k_{ai}}{k_d}$$

2) ND-Bereich: $k_d [M] \ll k_{pi}$

$$k_0 = k_d [M] \sum_i f_B^* = [M] \sum_i k_{ai}$$

Geschwindigkeitsbestimmend ist:

der unimolekulare Zerfall

die Aktivierung / Desaktivierung

Die bestimmenden Größen der Geschwindigkeitskonstanten sind also:

i) $f_B^* \equiv$ Rel. Gleichbesetzungsgrade

ii) $k_d [M] \equiv$ Stoßzahl $Z [s^{-1}]$ für den Fall des Modells der „starken Stöße“ (\rightarrow jeder Stoß deaktiviert A_i^*)

iii) $k_{pi} \equiv$ Spezifische Geschwindigkeitskonstanten für den unimolekularen Zerfall.

Es ist das Ziel aller Theorien unimolekularer Reaktionen, geeignete Ausdrücke für diese Größen zu berechnen.

9.2.3 Gleichbesetzungsgrade und die Geschwindigkeitskonstante k_0

Für die Besetzung von Zuständen im Gleichgewicht liefert die statistische Mechanik den Ansatz:

$$f_B^* = \frac{g_i \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)}{Q_{vib}} \quad (g_i = \text{Entartungsfaktor (Zahl der Zustände mit der Energie } \varepsilon_i))$$

Liegen die ε_i genügend dicht beieinander und beträgt ihre mittlere Energie E (pro Teilchen), so kann man den relativen Besetzungsgrad für Moleküle im Bereich E und $E + dE$ ausdrücken durch:

$$f(E)dE = \frac{\rho(E)dE \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)}{Q_{vib}}$$

Damit wird die Geschwindigkeitskonstante k_0

$$k_0 = k_d [M] \sum_i f_B^* = Z \sum_i f_B^* = Z \int_{E_0}^{\infty} f(E) dE$$

Dies ist der Hinweis auf $k_0 > Z$, falls $\int f(E) dE > 1$

$\rho(E)$ ist die Zustandsdichte; $\rho(E)dE$ ist die Anzahl der Zustände im Bereich dE um die mittlere Energie E . Nach statistischen Betrachtungen (Kassel, Hinshelwood, Rampsberger, Rice, 1927-1929) ist die Zustandsdichte $\rho(E)$ nicht nur eine Funktion von E , sondern auch von der Zahl der Oszillatoren (s):

$$\rho(E) = \frac{E^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s h \nu_i} \quad (\text{für Oszillatoren mit verschiedenen Frequenzen } \nu_i)$$

Gemeinsam mit dem klassischen Ausdruck für die Schwingungszustandssumme (Q_{vib})

$$Q_{vib} = \prod_{i=1}^s \left(\frac{kT}{h \nu_i} \right)$$

folgt daraus für den Besetzungsgrad $f(E)dE$:

$$f(E)dE = \frac{E^{s-1} dE \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)}{(s-1)!(kT)^s}$$

und damit für die Geschwindigkeitskonstante im ND-Bereich:

$$k_0 = Z \int_{E_0}^{\infty} f(E) dE = Z \frac{1}{(s-1)!(kT)^s} \int_{E_0}^{\infty} E^{s-1} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dE$$

Nach Substitution von $\frac{E}{kT} = x$ und partieller Integration

$$k_0 = Z \left\{ \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{E_0}{kT} \right)^{s-1} + \frac{1}{(s-2)!} \left(\frac{E_0}{kT} \right)^{s-2} + \dots \right\} \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right)$$

Nach Abbrechen nach dem 1. Term folgt weiter:

$$k_0 \approx Z \left(\frac{E_0}{kT} \right)^{s-1} \frac{1}{(s-1)!} \exp\left(\frac{-E_0}{kT} \right)$$

Bedeutung dieser Gleichung:

a) Vorfaktoren sind $> Z$ und wachsen mit s , der Zahl der Oszillatoren, an.

→ größere Moleküle haben höhere k_0 -Werte!

b) Aktivierungsenergie ist gegeben durch:

$$E_A = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)} = -R \frac{d}{d(1/T)} \left\{ \ln Z + (s-1) \ln \left(\frac{E_0}{kT} \right) - \frac{E_0}{kT} \right\}$$

$$E_A = E_0 - (s-1)RT$$

Wenn die T -Abhängigkeit der Stoßzahl ebenfalls berücksichtigt wird, ändert sich die Gleichung in:

$$E_A = E_0 - (s-1.5)RT$$

Da $E_0 \approx BDE$ folgt daraus, dass $E_A < E_0$ (wie experimentell gefunden wird).

9.2.4 k_∞ und $k(E)$ nach Slater und RRKM

Die Geschwindigkeitskonstante im Hochdruckbereich beträgt

$$k_\infty = \sum_i k_{pi} f_B^*$$

Setzt man für $f_B^* = f(E)dE$ und $k_{pi} = k(E)$ ein, so folgt:

$$k_\infty = \int_{E_0}^{\infty} k(E) f(E) dE$$

Diese Gleichung kann nur dann gelöst werden, wenn die Energieabhängigkeit der Zerfallskonstanten $k(E)$ bekannt ist. Die Theorien unimolekularer Reaktionen haben sich deshalb auch darauf konzentriert, Ausdrücke für $k(E)$ zu finden.

a) Dynamischer Ansatz (*Slater*)

$k(E) \sim \nu \cdot$ Wahrscheinlichkeit, daß sich die Energie $E > E_0$ in einer Bindung befindet

Ergebnis: $k(E) = \nu \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1} = \nu \left(1 - \frac{E_0}{E} \right)^{s-1}$ $\nu \equiv$ Schwingungsfrequenz eines Oszillators ($10^{12} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$)

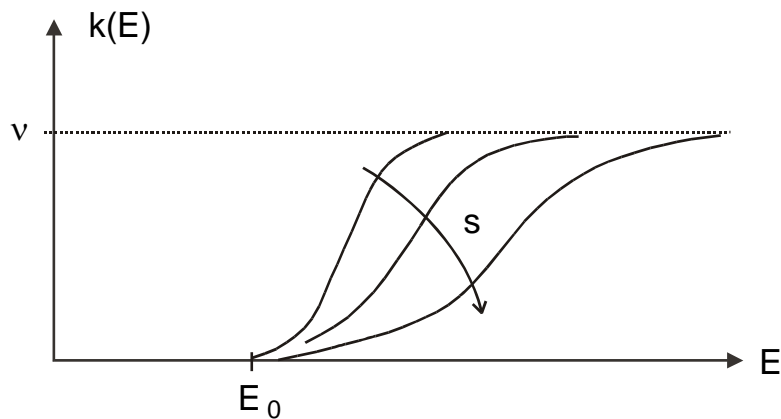


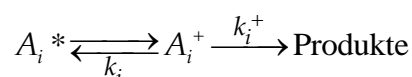
Abb. 9.6 Spezifische Zerfallskonstanten $k(E)$ nach Slater

Deutung des Slater Ansatzes

- Moleküle zerfallen *nicht spontan* bei $E > E_0$.
- Die Gesamtschwingungsenergie ist nur mit einer begrenzten Wahrscheinlichkeit in der zu brechenden Bindung enthalten.
- Je mehr Oszillatoren in einem Molekül enthalten sind, umso kleiner wird diese Wahrscheinlichkeit. Das heißt, für gleiches E nimmt $k(E)$ ab und damit die Lebensdauer zu.
- Mit wachsender Zahl der Oszillatoren wird die „fall-off“ Kurve zu kleineren Drucken verschoben.

b) Statistischer Ansatz (RRKM \equiv *Rice, Ramsberger, Kassel, Marcus*)

Zu dem erweiterten Lindemann-Schema wird in der RRKM-Theorie ein weiterer Schritt hinzugefügt, nämlich die kritische Aktivierung oberhalb der Schwelle, so dass der Zerfall eines angeregten Teilchens A_i^* auf dem folgenden Wege erfolgt:



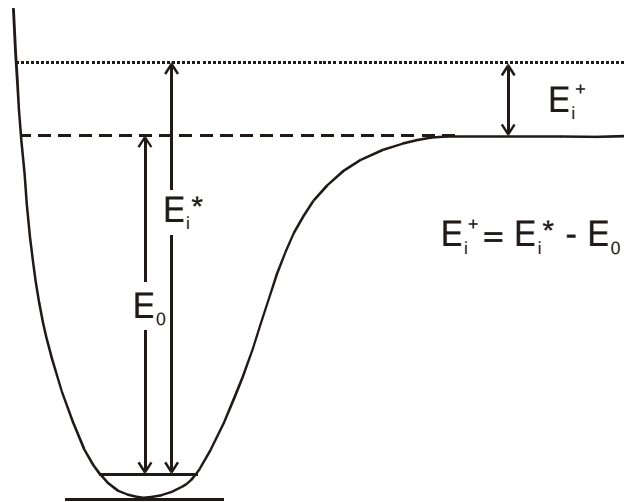


Abb. 9.7 RRKM-Behandlung unimolekularer Reaktionen

Die statistische Mechanik lehrt, dass zwischen den Konzentrationen der aktivierten Teilchen im Molekül und denen über der kritischen Schwelle folgender Zusammenhang besteht:

$$\frac{[A_i^+]}{[A_i^*]} = \frac{f_i^+}{f_i^*} = \frac{\rho(E^+)}{\rho(E^*)}$$

Aus der Formel kann man entnehmen, daß sich die Konzentrationen wie Zustandsdichten verhalten.

Daraus folgt, dass man die Reaktionsgeschwindigkeit durch folgenden Ausdruck wiedergeben kann:

$$RG \hat{=} RG(E) = \sum_{\substack{\text{Über alle} \\ \text{Zustände (+)} \\ \text{die von (*) aus erreichbar sind,} \\ k_i^* \text{ unabhängig von } E}} k_i^+ (A_i^+) = \sum k_i^+ (A_i^*) \frac{\rho(E^+)}{\rho(E^*)}$$

Division der Reaktionsgeschwindigkeit durch A_i^* und Ersetzen der Summation durch eine Integration erzeugt für die spezifische Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ den Ausdruck:

$$k(E) = \frac{1}{\hbar \rho(E^*)} \int_0^{\infty} \rho(E^+) dE^+ \quad \text{mit } E^+ = E^* - E_0$$

was mit Ausführung der Integration übergeht in:

$$k(E) = \frac{N^+(E^+)}{\hbar \rho(E^*)} \quad \begin{array}{l} N^+(E^+): \text{Zahl der Zustände oberhalb der Schwelle} \\ \rho(E^*): \text{Dichte der Zustände bei } E^* \end{array}$$

Dies ist der RRKM-Ausdruck für $k(E)$.

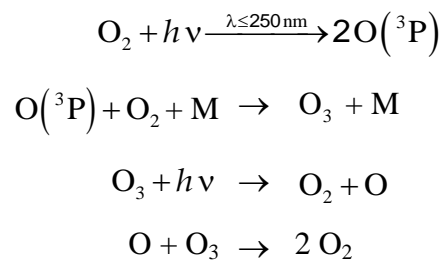
10. Katalyse

Die Katalyse chemischer Reaktionen ist eines der wesentlichsten Elemente der chemischen Kinetik. Die meisten Prozesse der Industrie, aber auch der Biologie, sind durch Katalysatoren beschleunigt. Wenn sich Katalysator und Reaktion in derselben Phase befinden (z.B. Gas oder Flüssigkeit), spricht man von homogener Katalyse; ist einer der beiden in einer anderen Phase, so spricht man von heterogener Katalyse.

10.1 Homogene Katalyse

10.1.1 FCKWs und Ozonabbau

Die Ozonschicht in der Stratosphäre ist das Ergebnis der Photolyse des Sauerstoffs durch UV-Strahlung bei $\lambda \leq 250 \text{ nm}$, wobei folgende Reaktionen ablaufen. Nach ihrem Entdecker werden sie Chapman-Reaktionen genannt.



Für eine bestimmte Sauerstoffkonzentration und für eine bestimmte Strahlungsenergie stellt sich ein stationärer Wert für die Ozonverteilung ein. Da die Sauerstoffkonzentration exponentiell mit der Höhe abnimmt (da der Druck exponentiell abnimmt und das Sauerstoffmischungsverhältnis konstant bleibt) und die Strahlungsenergiedichte mit der Höhe zunimmt, ergibt sich für die stationäre Ozonkonzentration in verschiedenen Höhen eine schichtförmige Verteilung (s. Abb. 10.1). Aus diesem Grund spricht man von der stratosphärischen Ozonschicht. Sie hat ihr Maximum in etwa 20 km Höhe.

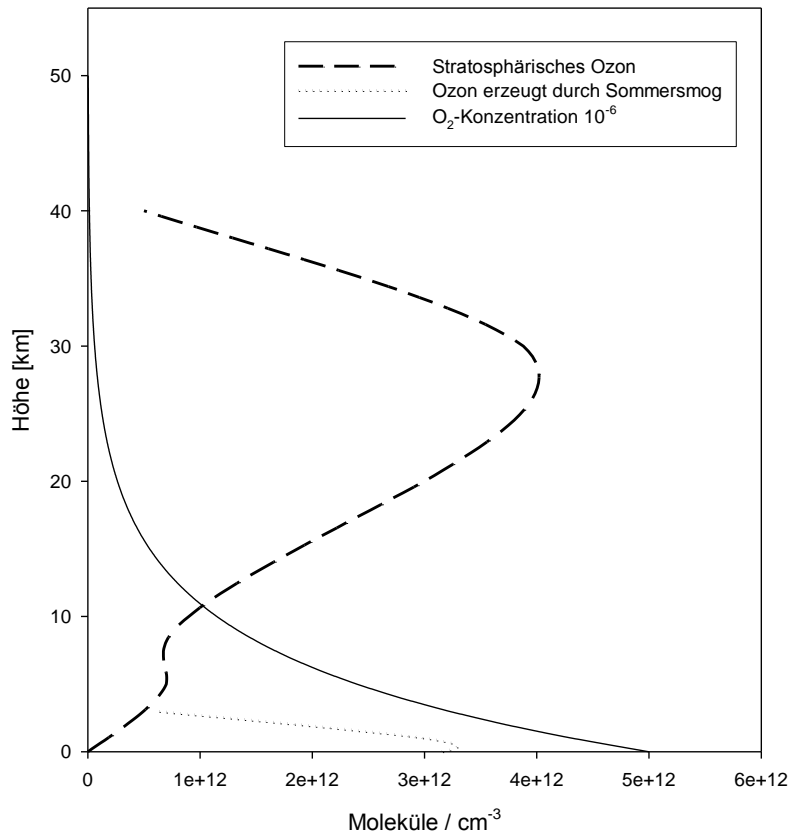
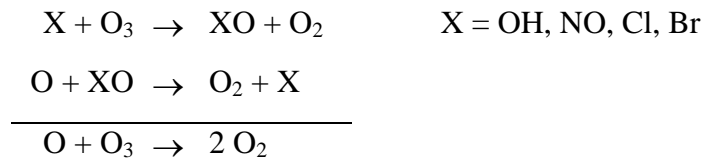


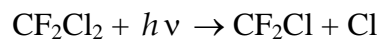
Abb. 10.1 Konzentrationen von Sauerstoff und Ozon in der Atmosphäre

In einer reinen Sauerstoffatmosphäre existieren nur die 4 Chapman-Reaktionen. Von diesen ist die $O + O_3$ -Reaktion die einzige Verlustreaktion für das Ozon. In Gegenwart anderer Spurengase (wie H_2O , N_2O , FCKW und andere) treten aber Katalysatoren (X) auf, die die $O + O_3$ -Reaktion beschleunigen.

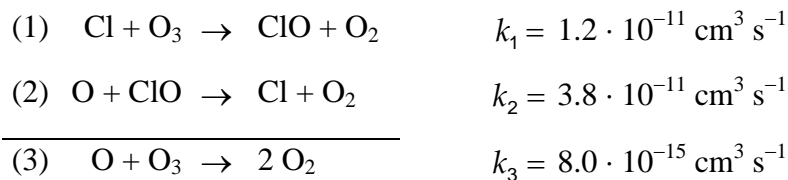
Sie sind von der Form:



Die Katalysatoren entstehen dabei meist durch Photolyse, wie z. B. beim FCKW-12:



sodass der Katalysezyklus im Falle des chlorinduzierten Ozonabbaus wie folgt lautet:

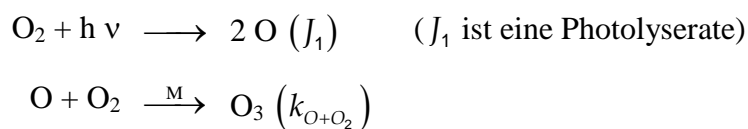


Die Kennzeichen einer homogenen katalysierten Reaktion sind (a) die katalytische Beschleunigung und (b) die Kettenlänge.

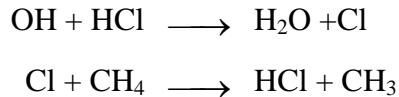
a) *Katalytische Beschleunigung* ist definiert durch das Verhältnis der Geschwindigkeit der Einleitungsreaktion zu der der Gesamtreaktion:

$$\frac{R_{\text{Cl}+\text{O}_3}}{R_{\text{O}+\text{O}_3}} = \frac{k_1[\text{Cl}]}{k_3[\text{O}]}$$

Um diesen Ausdruck zu berechnen, müssen die stationären Konzentrationen von O und Cl bekannt sein. Sie sind gegeben durch die Reaktionen:



bzw.



und betragen:

$$[\text{O}] \approx \frac{2J_1[\text{O}_2]}{k_{\text{O}+\text{O}_2}[\text{O}_2]} \text{ bzw. } [\text{Cl}] \approx \frac{k_{\text{OH}+\text{HCl}}[\text{OH}][\text{HCl}]}{k_{\text{Cl}+\text{CH}_4}[\text{CH}_4]}$$

Die stationären Konzentrationen in unterschiedlichen Höhen sind aus Modellrechnungen erhältlich (siehe Abb. 10.2), in denen die oben genannten Reaktionen (und eine große Vielzahl weiterer Reaktionen) berücksichtigt sind.

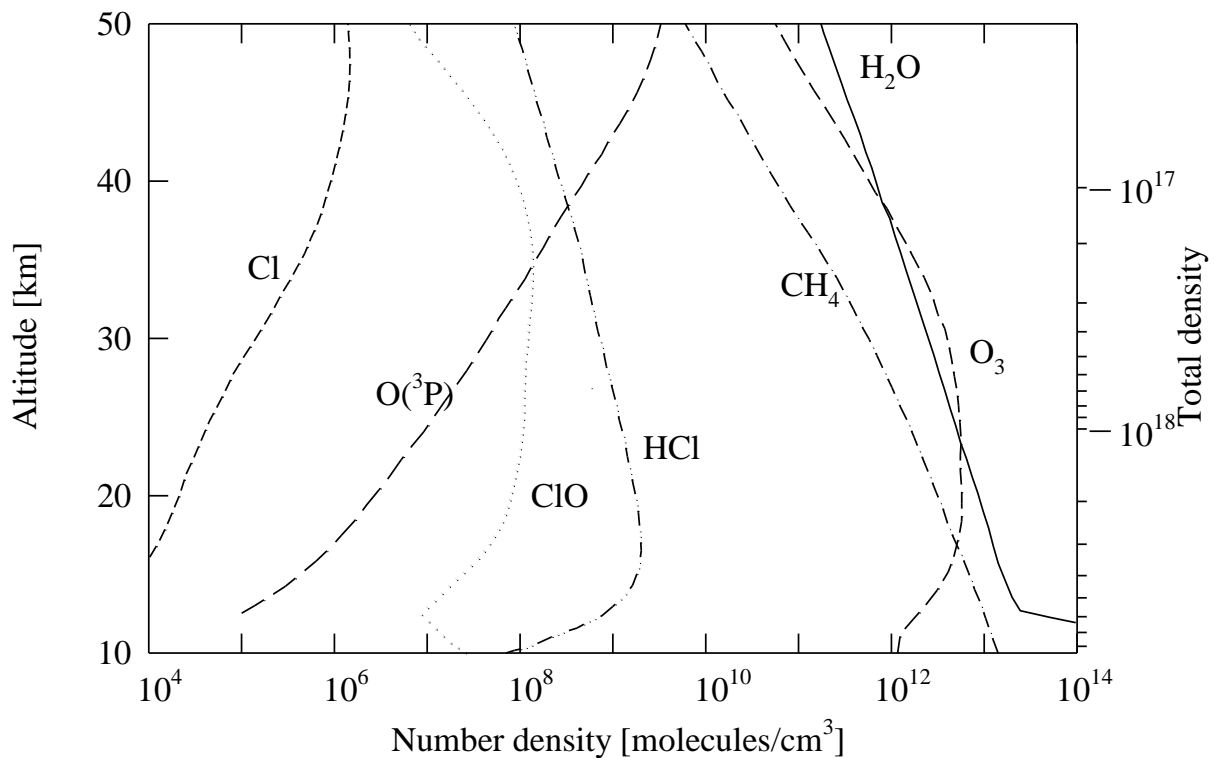


Abb. 10.2 Vertikalprofile ausgewählter Spurengase in der Stratosphäre (Modellberechnung für 40° N, 15 März, 12.00 Uhr)

Aus dieser Abbildung ergeben sich zum Beispiel folgende Werte:

Z [km]	[Cl] [cm ⁻³]	[O] [cm ⁻³]
30	10 ⁵	5 · 10 ⁷
25	5 · 10 ⁴	10 ⁷
20	2 · 10 ⁴	3 · 10 ⁶

Damit wird die katalytische Beschleunigung bei z.B. 25 km:

$$\frac{R_{Cl+O_3}}{R_{O+O_3}} = \frac{5 \cdot 10^4 \cdot 1.2 \cdot 10^{-11}}{1 \cdot 10^7 \cdot 8 \cdot 10^{-15}} \approx 8$$

b) *Kettenlänge*:

Wichtiger als die katalytische Beschleunigung ist die sogenannte Kettenlänge. Darunter versteht man die Zahl der Zyklen, die durchlaufen werden, bevor der Katalysator in einer anderen Reaktion abgefangen wird. Im Falle des Cl-Atoms ist die Abfangreaktion die Reaktion von Cl mit CH₄:

$$\frac{R_{Cl+O_3}}{R_{Cl+CH_4}} = \frac{k_1[O_3]}{k_{Cl+CH_4}[CH_4]} \approx \frac{1.2 \cdot 10^{-11} \cdot 4 \cdot 10^{12}}{1.0 \cdot 10^{-13} \cdot 6 \cdot 10^{11}} \approx 800$$

Ein Cl-Atom zerstört also ca. 800 Ozonmoleküle. Nur so ist zu erklären, dass kleine Konzentrationen an Katalysatoren auch Stoffe beeinflussen, die in deutlich höherer Konzentration vorliegen.

10.1.2 Enzym-Katalyse

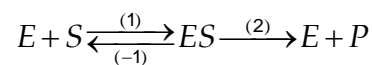
Die Katalyse durch Enzyme ist der vielleicht wichtigste Prozess biochemischer Vorgänge.

Enzyme sind Katalysatoren mit extrem hoher Spezifität und Effizienz.

Zum Beispiel: Urease katalysiert nur die Hydrolyse von Harnstoff, nicht von Methyl-Harnstoff.

Mechanismus der Enzym-Katalyse (Michaelis, Menten 1913)

Modell: Enzym und Substrat bilden einen Komplex



Dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch:

$$RG: \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = -\frac{d[S]}{dt}$$

Quasistationarität für $[ES]$: $[ES]_{ss} = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2}$

Nach Einführen der Michaelis-Konstante: $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ folgt: $[ES] = \frac{[E][S]}{K_M}$

Daraus folgt weiter:

$$RG = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_2[E][S]}{K_M}$$

In dieser Formel steht $[E]$ für die Konzentration an freiem Enzym; bekannt ist aber nur $[E]_0$, die eingewogene Menge. Beide kann man ineinander umrechnen mit Hilfe der Massenbilanz:

$$\begin{aligned}
 [E]_0 &= [E] + [ES] \\
 &= [E] \left(1 + \frac{[S]}{K_M} \right)
 \end{aligned}$$

$$[E] = \frac{[E]_0}{\left(1 + \frac{[S]}{K_M} \right)} = [E]_0 \frac{K_M}{K_M + [S]}$$

Daraus folgt:

$$RG = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_2 [S] [E]_0}{K_M} \frac{K_M}{K_M + [S]}$$

$$RG \equiv \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]} \quad (*)$$

Nebenbemerkung:

Diese Gleichung hat Ähnlichkeit mit der Lindemann-Gleichung für unimolekulare Reaktionen.

Wie sieht die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion von $[S]$ aus?

a) kleine $[S]$: $[S] \ll K_M$

$$\text{das heißt: } RG \equiv \frac{d[P]}{dt} = k_2 \frac{[E]_0 [S]}{K_M} \quad \text{proportional } [S]$$

b) große $[S]$: $[S] \gg K_M$

$$\text{das heißt: } RG \equiv \frac{d[P]}{dt} = k_2 [E]_0 \quad \text{unabhängig von } [S]$$

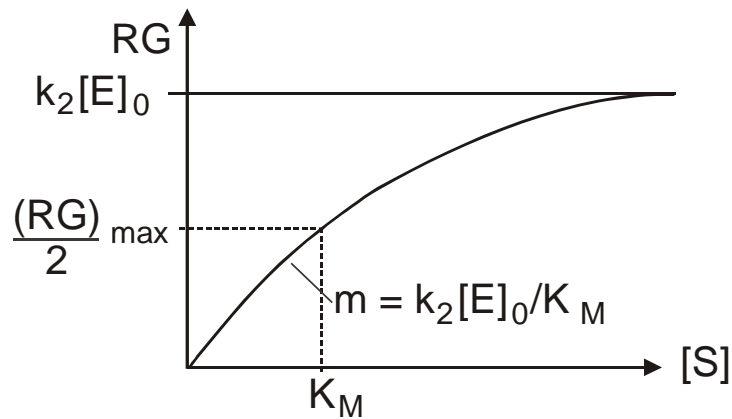


Abb. 10.3 Kinetik der Enzym-Katalyse (Michaelis-Menten). Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration.

Durch Bildung des Kehrwertes der Gleichung (*) lässt sich die Abhängigkeit $RG = f[S]$ linearisieren:

$$\frac{1}{RG} = \frac{K_M}{k_2[E]_0[S]} + \frac{1}{k_2(E)_0}$$

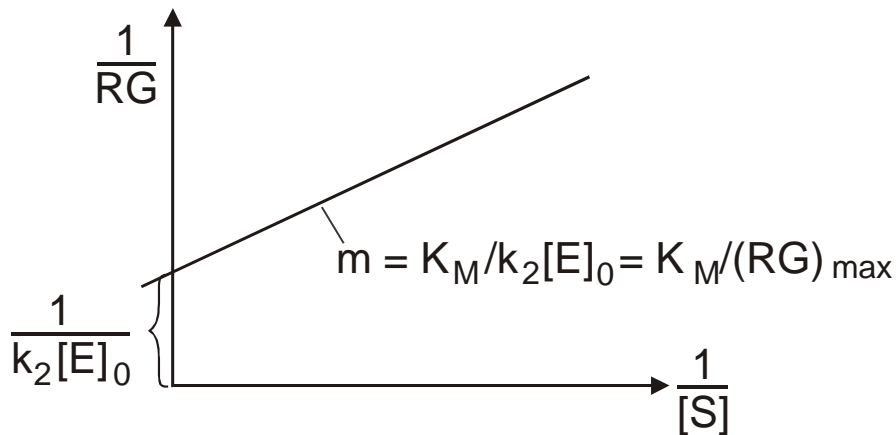


Abb. 10.4 Kinetik der Enzym-Katalyse (Michaelis Menten). Abhängigkeit der reziproken Reaktionsgeschwindigkeit von der reziproken Substratkonzentration.

Für eine gegebene Enzymkonzentration erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit einen maximalen Wert, der nicht durch weitere Substratzugabe erhöht werden kann. Die Geschwindigkeit ist aber in jedem Fall proportional zu $[E]_0$, der eingesetzten Enzymmenge.

10.2 Heterogene Katalyse

Heterogen katalysierte Reaktionen verlaufen an der Grenzfläche zweier Phasen (g/s, g/l, l/s). Mehr noch als die homogene Katalyse hat die heterogene Katalyse große Bedeutung für industrielle Prozesse, z. B.:

- a) N_2O -Zerfall: E_A (homogen) = 250 kJ/mol
 E_A (heterogen) = 125 kJ/mol
- b) $\text{p-H}_2/\text{o-H}_2$: E_A (homogen) = 225 kJ/mol
 E_A (heterogen) = 17 kJ/mol (Pd-Katalysator)
- c) Reinigung von Abgasen (3-Wege Katalysator)

Heterogene Reaktionen bestehen aus einer Sequenz von Einzelschritten:

- Diffusion zur Oberfläche
- Adsorption
- Reaktion
- Desorption
- Diffusion zurück ins homogene Medium

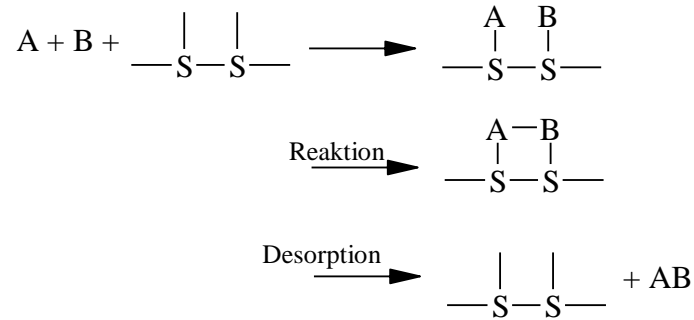
Sie sind deshalb immer eine Folge von Transport und Reaktion, ähnlich wie die Reaktionen in Lösung. Die Adsorption an der Oberfläche verändert dabei das Adsorbat und „erleichtert“ seine chemische Reaktion. Die folgenden Betrachtungen gelten für stationäre Reaktionsbedingungen, das heißt nachdem sich eine bestimmte Oberflächenbelegung eingestellt hat. Die Geschwindigkeiten der Oberflächenbelegung werden weiter unten behandelt.

10.2.1 Langmuir-Hinshelwood- und Rideal-Mechanismus

Bei bimolekularen heterogenen Reaktionen unterscheidet man zwei unterschiedliche Mechanismen, je nachdem ob beide der Reaktionspartner (Langmuir-Hinshelwood) oder nur einer (Rideal) adsorbiert sind.

a) *Langmuir-Hinshelwood*

Beide Reaktionspartner sind adsorbiert:

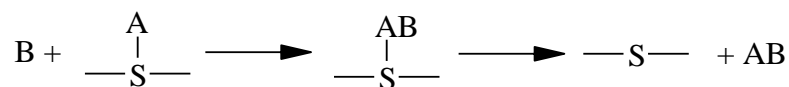


Die Reaktionsgeschwindigkeit im stationären Fall ist:

$$RG \equiv \frac{d[AB]}{dt} = k \Theta_A \Theta_B \quad \text{wobei } \Theta_i: \text{Bedeckungsgrad von } i$$

b) Rideal

Nur ein Partner ist adsorbiert, der andere kommt aus der Gasphase hinzu.



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist entsprechend:

$$RG = \frac{d[AB]}{dt} = k[B]\Theta_A$$

Bei diesen Geschwindigkeitsausdrücken ist unterstellt, dass die Reaktionen nicht durch Transportprozesse limitiert sind. Zum Beispiel kann, wenn die Desorption des Produktes AB zu langsam ist, die Oberfläche „vergiften“ und die Reaktion zum Stillstand kommen.

Die Bedeckungsgrade Θ_i sind dimensionslose Größen. Die Geschwindigkeitskonstanten k haben deshalb die Dimension $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ (Langmuir-Hinshelwood) bzw. s^{-1} (Rideal). Übersichtlicher ist die Behandlung des Problems durch Adsorptions- und Desorptionsraten (siehe unten).

10.2.2 Reaktionsordnung und Aktivierungsenergie

Für Oberflächenreaktionen unter Beteiligung einer einzigen Teilchensorte ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch:

$$RG \equiv k \Theta$$

Nimmt man für Θ den Ausdruck nach Langmuir (siehe unten)

$$\Theta = \frac{K_L p}{1 + K_L p}$$

an, so ist in diesem Fall die Ordnung der Reaktion abhängig von dem Partialdruck p

a) p groß; das heißt $\Theta \rightarrow 1$

$$RG = k \quad (\text{Reaktion ist nullter Ordnung; unabhängig von } p)$$

b) p klein; das heißt $\Theta \sim p$

$$RG = k \cdot K_L \cdot p \quad (\text{Reaktion erster Ordnung; proportional } p)$$

Wie bei einer unimolekularen Reaktion in der Gasphase tritt also ein Wechsel der Reaktionsordnung auf, nur dass dort eine nullte Ordnung nicht möglich ist.

Die entsprechenden Aktivierungsenergien für die beiden Grenzfälle betragen:

a) p groß, $RG = k$

Nimmt man für k eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius an,

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

dann bedeutet dies, dass die Aktivierungsenergie $E_A = E$ sein muss.

b) p klein, $RG = k \cdot K \cdot p$

Für k gilt dieselbe Temperaturabhängigkeit wie im Falle a). Die

Temperaturabhängigkeit von K_L ist aber von der Form

$$K_L \propto \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{E_{\text{ads}}}{RT}\right)$$

Daraus folgt, dass $E_A = E - E_{\text{ads}}$.

Das bedeutet, dass im Falle einer hohen Bedeckung der Oberfläche ($\Theta \rightarrow 1$) die Kinetik der Reaktion und deren Aktivierungsenergie allein durch den reaktiven Prozess gegeben ist. Bei kleinen Bedeckungsgraden dagegen ($\Theta \ll 1$) sind die Kinetik und die Aktivierungsenergie

aus dem gemeinsamen Prozeß von Adsorption und Reaktion gegeben. Die Energieschwelle der Reaktion wird um die Adsorptionswärme vermindert.

11. Adsorption auf Oberflächen

11.1 Physisorption und Chemisorption

Bei der Adsorption auf Oberflächen wird unterschieden zwischen Physisorption und Chemisorption, je nach Größe der vorliegenden Bindungskräfte.

a) Physisorption:

Für die Physisorption liegt die Adsorptionsenthalpie typischerweise bei

$\Delta H_{ads} \cong 20 - 40 \text{ kJ/mol}$. Das entspricht in etwa Kondensationsenthalpien; die

„Bindungskräfte“ zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche sind ähnlich denen zwischen Molekülen in einer Flüssigkeit.

Wegen der geringeren Kräfte der Physisorption haftet das einzelne Molekül nicht lange.

Mit Hilfe der Adsorptionsenthalpie bzw. der Desorptionsgeschwindigkeit kann man die *Halbwertszeit der Adsorption* berechnen:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{des}} = \ln 2 A^{-1} \exp\left(\frac{E_{A,des}}{RT}\right)$$

wobei A und $E_{A,des}$ ($\cong -\Delta H_{ads}$) der Vorfaktor bzw. die Aktivierungsenergie der Desorption

bedeuten. Setzt man $A \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ $\Delta H_{ads} \cong 20 \text{ kJ/mol}$, so erhält man $t_{1/2}(300 \text{ K}) \cong 10^{-8} \text{ s}$

bzw. $t_{1/2}(100 \text{ K}) \cong 1 \text{ s}$.

Die Haftungszeit bei Zimmertemperatur ist deshalb extrem kurz. Nur weil gleichzeitig ständig Moleküle adsorbieren stellt sich demnach eine stationäre Bedeckung ein.

b) Chemisorption

Für die Chemisorption ist die Adsorptionswärme deutlich größer ($\Delta H_{ads} \cong 200 \text{ kJ/mol}$) und liegt im Bereich schwächerer chemischer Bindungen. Häufig ist die Chemisorption eine Folge der Physisorption. Dann läßt sich der Gesamtprozeß energetisch wie nachfolgend gezeigt, darstellen.

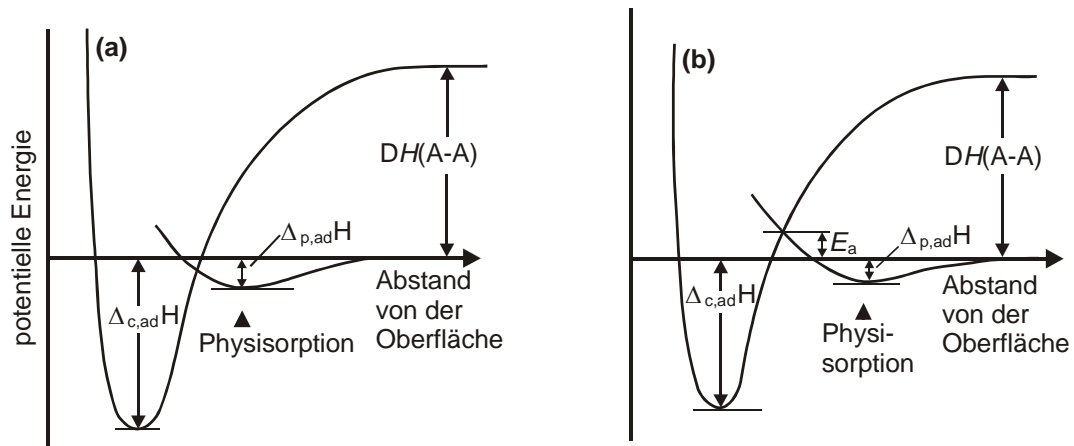


Abb. 11.1 Potentielle Energien für die dissoziative Chemisorption eines A-A-Moleküls. (a) ohne und (b) mit Aktivierung.

In Abhängigkeit davon wie sich die Potentialkurven für Physisorption und Chemisorption schneiden, kann die Chemisorption eine zusätzliche Aktivierungsenergie erfordern (Teil b in Abb. 11.1). Entscheidend ist aber, dass die Adsorptionsenthalpie genutzt wird, um die Schwelle für die Dissoziation von AA zu senken.

Thermodynamisch handelt es sich bei der Chemiesorption um einen spontanen Prozess; ΔG muss also kleiner Null sein. Durch die Bindung an eine Oberfläche geht aber zumindest ein Translationsfreiheitsgrad verloren und das System ist insgesamt stärker geordnet.

$\Delta S(\text{Adsorption})$ ist also kleiner als Null. Für ΔG gilt:

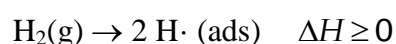
$$\Delta G < 0 = \Delta H - T \Delta S$$

muss
< 0 sein

Die Bedingung für einen spontanen Prozeß ($\Delta G < 0$) kann also nur erfüllt sein, wenn $\Delta H < 0$ ist. Das ist in der Regel der Fall: Chemisorption ist in der Regel ein exothermer Vorgang.

Nebenbemerkung:

Die Adsorption von H_2 auf Glas ist *endotherm*, da sich Atome bilden:



Da in diesem Fall aber wegen der Erhöhung der äußeren Freiheitsgrade (2-dimensionale Translation auf der Oberfläche) $\Delta S > 0$ ist, ist dennoch $\Delta G < 0$ und damit der Prozeß spontan.

11.2 Adsorptions- und Desorptionsraten

Die Geschwindigkeit der Adsorption eines Moleküls auf einer Oberfläche kann beschrieben werden durch

$$\frac{dc_s}{dt} = k_{\text{ads}} c_g (c_{s,\text{max}} - c_s) \quad [\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}]$$

wobei c_g die Gasphasenkonzentration (in Einheiten von cm^{-3}) und c_s (bzw. $c_{s,\text{max}}$) die Oberflächenkonzentration (in Einheiten von cm^{-2}) darstellt. Die entsprechende Geschwindigkeitsgleichung für den Verlust der Moleküle aus der Gasphase lautet:

$$-\frac{dc_g}{dt} = (S/V) \frac{dc_s}{dt} \quad [\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}]$$

wobei (S/V) das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen in einem gegebenen Reaktor bedeuten.

Die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption k_{ads} (in Einheiten von $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) ist gegeben durch:

$$k_{\text{ads}} = \left(\frac{1}{4}\right) \bar{v} \sigma_0 \alpha$$

wobei $\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$ die mittlere Molekülgeschwindigkeit, σ_0 der Stoßquerschnitt mit einem Oberflächenplatz ($\sigma_0 \approx 1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$) und α die Akkomodationswahrscheinlichkeit darstellt. α ist definiert als:

$$\alpha = \frac{\text{Anzahl Moleküle, die pro Zeiteinheit adsorbieren}}{\text{Anzahl Moleküle, die pro Zeiteinheit auftreffen}}$$

und kann nur Werte zwischen $0 \leq \alpha \leq 1$ annehmen. Typischerweise nimmt der Wert von α mit steigender Bedeckung ab, da die Adsorptionszentren zunehmend besetzt sind. Die Folge davon ist, dass die Adsorptionsrate mit der Zeit abnimmt.

Nebenbemerkung:

Neben den oben genannten Ausdrücken für die Adsorptions- und Desorptionsraten gibt es alternative Formulierungen, die sich auf den Bedeckungsgrad der Oberfläche Θ beziehen, wie zum Beispiel:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_{\text{ads}} c_g (1 - \Theta) \quad (k_{\text{ads}} \text{ in cm}^3/\text{s})$$

oder

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_{\text{ads}} p N (1 - \Theta) \quad (k_{\text{ads}} \text{ in bar}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

Der letzte dieser Ausdrücke wird häufig in der Herleitung der Langmuir-Isotherme verwendet (siehe unten).

Moleküle können jederzeit auch wieder desorbieren. Wie oben bereits gezeigt wurde, hängt die Desorptionsrate und damit die „Lebensdauer“ auf der Oberfläche von der Adsorptionswärme ab. Für die Desorptionsrate gilt:

$$-\frac{dc_s}{dt} = k_{\text{des}} c_s \quad [\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}]$$

wobei c_s die Oberflächenkonzentration des Adsorbat (in Einheiten von cm^{-2}) darstellt. Sie ist mit dem Bedeckungsgrad Θ verknüpft durch $c_s = c_{s,\text{max}} \cdot \Theta$, wobei $c_{s,\text{max}}$ die maximale Oberflächenkonzentration bedeutet. Die entsprechende Gleichung für den Zuwachs der desorbierten Moleküle in der Gasphase lautet:

$$\frac{dc_g}{dt} = -(S/V) \frac{dc_s}{dt} \quad [\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}]$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Desorption ist gegeben durch

$$k_{\text{des}} = A \exp\left(-\frac{E_{A,\text{des}}}{RT}\right) \approx A \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (\text{Einheiten: s}^{-1})$$

wobei der Vorfaktor A in der Größenordnung einer Schwingungsfrequenz ($A \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$) liegt.

Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten können gemessen werden durch Betrachtung des Flusses von desorbierenden Molekülen über einer Oberfläche als Funktion der Temperatur. Dieses sogenannte TPD Verfahren (Temperature Programmed Desorption) erlaubt u. a. Rückschlüsse darauf, ob alle Moleküle gleich fest gebunden sind, oder – wie im Falle der H_2 -Adsorption auf $W(100)$ – verschieden starke Adsorptionszentren vorliegen. Aus dem in

Abb. 11.2 gezeigten Fall kann die Temperatur, bei der die stärkste Desorption erfolgt anhand der Gleichung $\frac{d}{dT} \left(-\frac{dc_s}{dt} \right) = 0$ bestimmt werden.

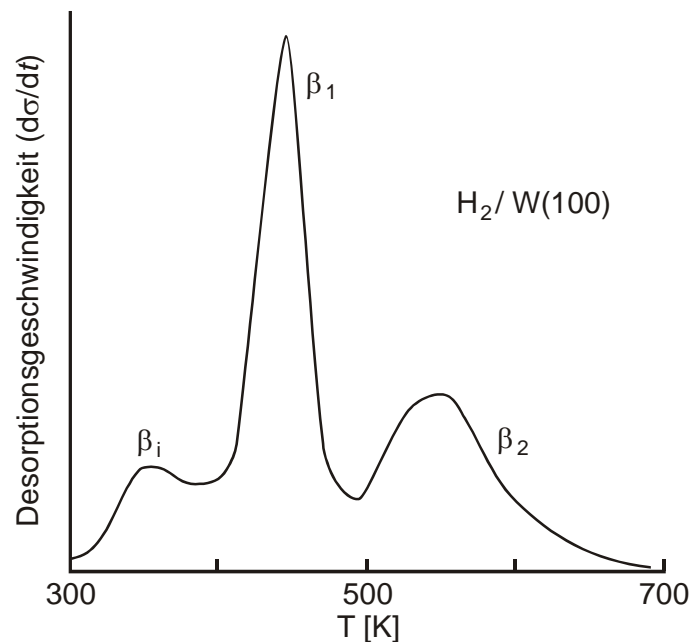


Abb. 11.2 TPD-Spektrum von H_2 auf einer Wolframoberfläche. Die einzelnen Peaks entsprechen verschiedenen Adsorptionsplätzen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien für die Desorption

Adsorbierte Moleküle auf einer Oberfläche sind nicht starr gebunden, sondern können durch „Oberflächendiffusion“ zwischen den Adsorptionszentren wandern. Die Diffusionskoeffizienten liegen bei $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, also zwischen denen in einer Flüssigkeit ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) und in einem Festkörper ($10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$). Die Aktivierungsenergie der Diffusion beträgt etwa 10-20 % der Bindungsenergie zu der Oberfläche.

11.3 Adsorptionsisothermen

Adsorptionsisothermen beschreiben den Bedeckungsgrad bzw. die Zahl der adsorbierten Moleküle als Funktion des Gasphasenpartialdrucks für eine gegebene Temperatur. Sie sind wichtige Kenngrößen für die Abschätzung der Oberflächenkonzentration im stationären Zustand.

Die Form der Adsorptionsisothermen hängt von dem Mechanismus der Adsorption ab. Die folgenden beiden Fälle werden häufig angetroffen.

11.3.1 Langmuir-Isotherme

In dem Ansatz nach Langmuir wird angenommen, dass alle Adsorptionsplätze äquivalent sind und die Adsorptionswahrscheinlichkeit an einem dieser Plätze unabhängig von den Ereignissen an anderen Plätzen ist. Darüberhinaus wird angenommen, dass nur eine einzige Monolage aufgebaut wird.

Für die Geschwindigkeiten der Änderung des Bedeckungsgrades durch Adsorption und Desorption gilt zum Beispiel:

Adsorption:

$$R_{\text{ads}} \equiv \frac{d\Theta}{dt} = k_{\text{ads}} p \underbrace{N(1-\Theta)}_{\text{Zahl der freien Plätze}} \quad [\text{s}^{-1}]$$

Desorption:

$$R_{\text{des}} \equiv -\frac{d\Theta}{dt} = k_{\text{des}} N \Theta \quad [\text{s}^{-1}]$$

In dieser Beschreibung haben k_{ads} und k_{des} die Dimensionen ($\text{bar}^{-1} \text{s}^{-1}$) bzw. (s^{-1}).

Im stationären Zustand, das heißt, wenn sich die Netto-Bedeckung nicht mehr ändert, muss gelten:

$$\begin{aligned} R_{\text{ads}} &= R_{\text{des}} \\ k_{\text{ads}} p N(1-\Theta) &= k_{\text{des}} N \Theta \end{aligned}$$

Daraus folgt für den Bedeckungsgrad als Funktion des Partialdruckes

$$\Theta = \frac{K_L p}{1 + K_L p}$$

wobei K_L die Langmuir-Konstante $\left(K_L = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} [\text{bar}^{-1}] \right)$ bedeutet. Das typische Verhalten von

Langmuir-Isothermen ist in Abb. 11.3 gezeigt.

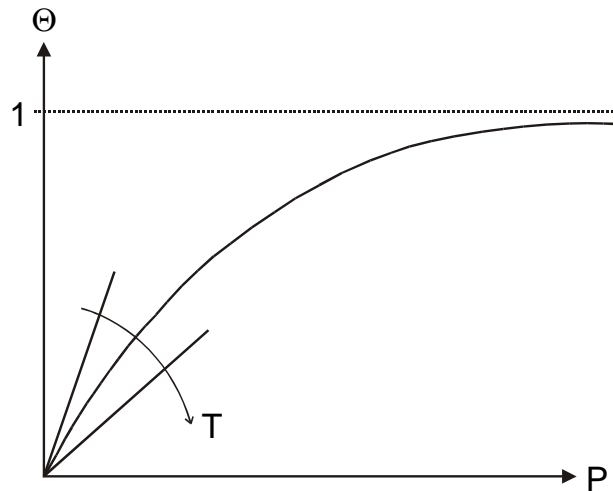


Abb. 11.3 Schematische Darstellung von Adsorptionsisothermen nach Langmuir. Der Pfeil gibt die Entwicklung der Anfangssteigung bei wachsender Temperatur an.

Langmuir-Isothermen sind linear für kleine Drücke und nähern sich bei hohem Druck dem Grenzwert $\Theta = 1$. Der Wert $\Theta = 1$ muss aber nicht heißen, dass jeder Oberflächenplatz besetzt ist, da in der Regel nur die „aktiven“ Plätze verfügbar sind.

Die Steigung der Langmuir-Isothermen bei kleinen Drücken entspricht der Langmuir-Konstanten $K_L = (k_{ads}/k_{des})$. K_L nimmt mit sinkender Temperatur zu

($K_L \sim \exp(\Delta H_{ads}/(RT))$), da die Desorptionsrate entsprechend abnimmt.

Aus den Langmuir-Konstanten bei verschiedenen Temperaturen lassen sich mit Hilfe der Van t'Hoff'schen Beziehung die Adsorptionenthalpien herleiten.

$$\frac{\partial \ln K_L}{\partial T} = \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2}$$

$$\frac{\partial \ln K_L}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H_{ads}}{R}$$

Ein Sonderfall der Langmuir-Adsorption tritt dann ein, wenn das Adsorbat auf der Oberfläche dissoziiert wie z. B. Essigsäure. Dann ändert sich die Isotherme, da jeweils 2 Oberflächenplätze in Anspruch genommen werden. In diesem Fall gilt:

$$R_{ads} : \propto [N(1-\Theta)]^2$$

$$R_{des} : \propto [N\Theta]^2$$

Daraus folgt für die Druckabhängigkeit der Adsorptionsisothermen:

$$\Theta = \frac{K_L p^{\frac{1}{2}}}{1 + K_L p^{\frac{1}{2}}}$$

In Abb. 11.4 sind die Unterschiede für beide Formen der Adsorption dargestellt.

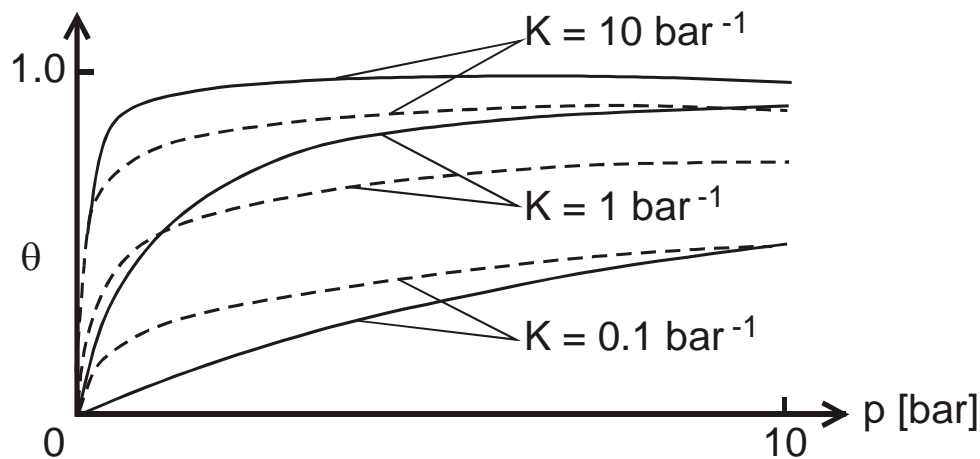


Abb. 11.4 Adsorptionsisothermen nach Langmuir für nicht-dissoziative (—) und dissoziative (---) Adsorption und verschiedene Langmuir-Konstanten

11.3.2 BET-Isotherme

Im Gegensatz zur Adsorption nach Langmuir sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption sowie Desorption nach der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller (BET) nicht konstant. Sie sind für die erste Lage an Adsorbat und für die jeweils folgenden unterschiedlich. Dieser Unterschied ist physikalisch darauf zurückzuführen, dass die Wechselwirkung des Gasmoleküls mit der Oberfläche unterschiedlich ist von der zwischen den Gasmolekülen untereinander. Adsorption nach BET ist Adsorption in mehreren Schichten. Bei hohen Partialdrücken, die in die Nähe des Sättigungsdrucks kommen, kann BET auch die Kondensation beschreiben.

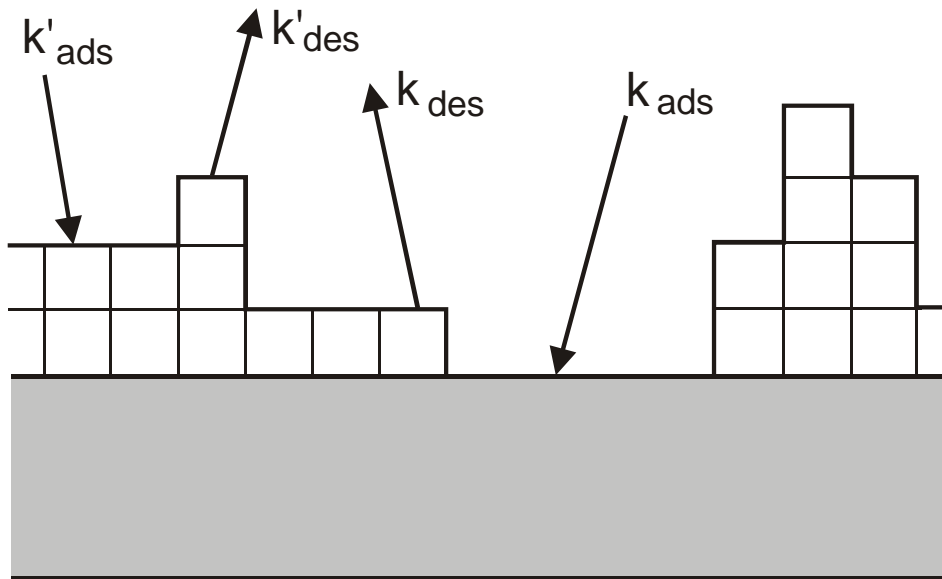


Abb. 11.5 Modell der Mehrstufenadsorption und ihrer Geschwindigkeitskonstanten nach BET

Im Gleichgewicht gilt für die Adsorption/Desorption von einer Schicht i :

$$k_{ads'}(N_{i-1}p) = k_{des'} N_i \quad \text{mit } i = 1, 2, 3, \dots$$

Es wird nun angestrebt, die Gesamtzahl der adsorbierten Teilchen relativ zu einer Randlage (N_0) zu berechnen. Dazu wird N_i durch N_0 ausgedrückt. Für jede Schicht i gilt für das Adsorptionsgleichgewicht

$$N_i = \left(\frac{k_{ads'}}{k_{des'}} \right) p N_{i-1} = \left(\frac{k_{ads'}}{k_{des'}} \right)^2 p^2 N_{i-2} = \left(\frac{k_{ads'}}{k_{des'}} \right)^{i-1} \left(\frac{k_{ads'}}{k_{des'}} \right) p^i N_0$$

Dieses ist aber auch für $i-1$, $i-2$ usw. erfüllt,

$$\text{mit } \left(\frac{k_{ads'}}{k_{des'}} \right) = \alpha \quad \text{und} \quad \left(\frac{k_{ads}}{k_{des}} \right) = c \alpha$$

erhält man für die Zahl der adsorbierten Teilchen in einer Schicht i , ausgedrückt durch die Zahl in der Monolage (N_0)

$$N_i = c(\alpha p)^i N_0$$

Als Ergebnis erhält man für das gesamte adsorbierte Volumen relativ zu dem einer Monolage den Ausdruck

$$\frac{V}{V_{Mono}} = \frac{c z}{[(1-z)\{1-(1-c)z\}]}$$

mit $z = p/p^*$, wobei p^* = Dampfdruck der Flüssigkeit.

Abb. 11.6 ist eine Auftragung von V/V_{mono} gegen z .

Für $c \gg 1$ gilt:

$$\frac{V}{V_{Mono}} = \frac{1}{(1-z)}$$

Dies bedeutet, dass immer wenn $z \rightarrow 1$ (Erreichen der Sättigung) das Volumen unendlich stark anwächst. Dies entspricht dem Fall der Kondensation. Bei kleinen z ($p \ll p^*$) dagegen hängt der Verlauf des adsorbierten Volumens stark von den relativen Raten der Adsorption und Desorption auf der freien Oberfläche bzw. von bereits adsorbierten Molekülen ab.

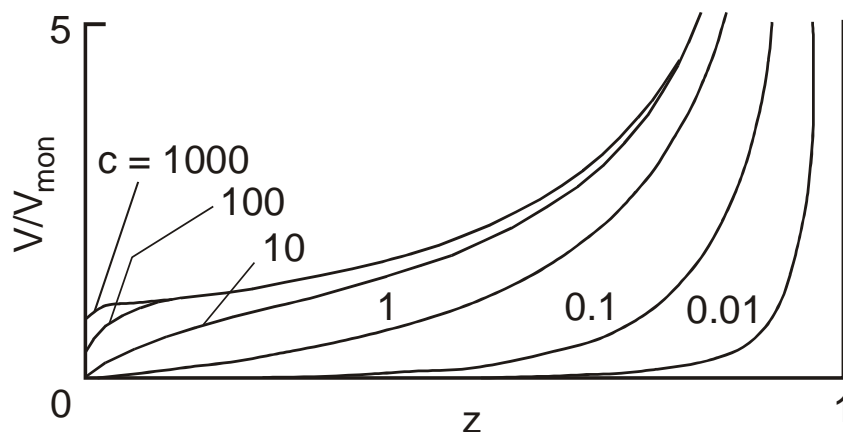


Abb. 11.6 BET-Isothermen als Funktion der Dampfsättigung (z) und verschiedenen Werten (c) der relativen Adsorptionsgeschwindigkeit