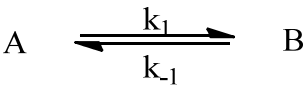
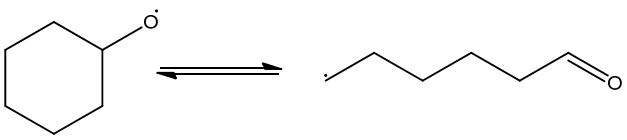
3.2 Reversible Reaktionen

am Beispiel Reaktion 1. Ordnung



z. B. cis-trans-Isomerisierung, Ringöffnungsreaktionen

z. B.



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

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

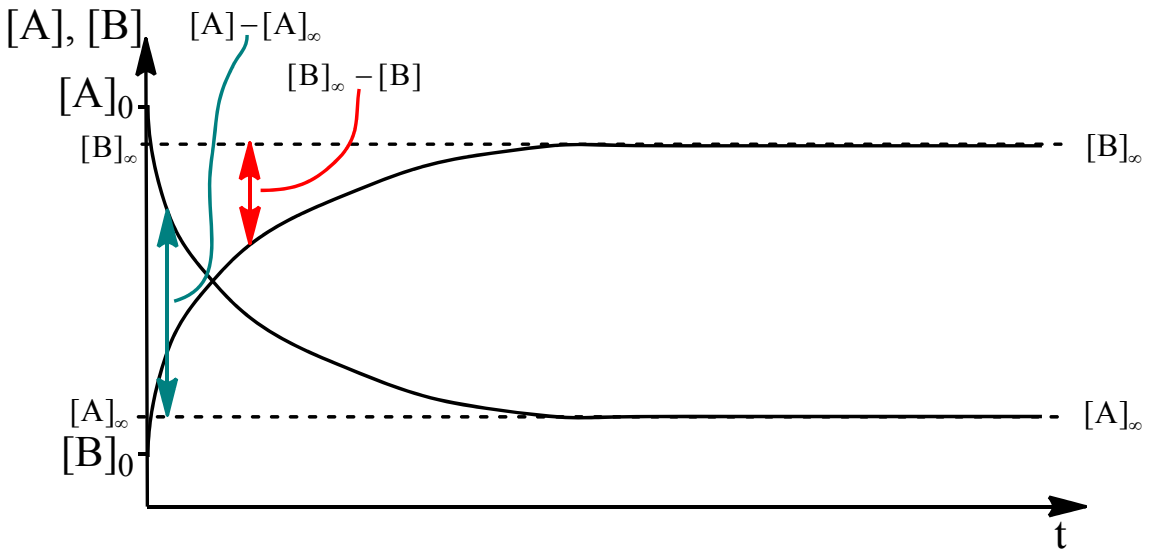
[A] und [B] über Bilanz gekoppelt (siehe vorn):

$$x = [A]_0 - [A] = [B] - [B]_0 \quad \text{oder} \quad [A] + [B] = [A]_0 + [B]_0 = \text{konst.}$$
$$= [A]_\infty + [B]_\infty$$

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

⇓ Integration mit Anfangs- und Gleichgewichtsbedingung

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

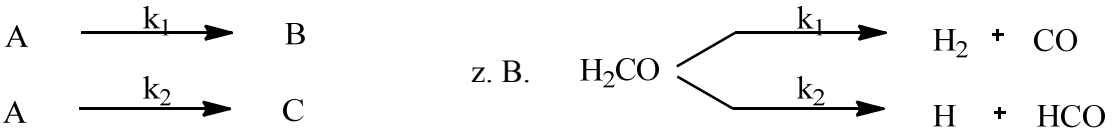


Kinetische Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = 0 \quad \Rightarrow \quad -k_1[\mathrm{A}]_\infty + k_{-1}[\mathrm{B}]_\infty = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{[\mathrm{B}]_\infty}{[\mathrm{A}]_\infty} = K_{\mathrm{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \exp\left(-\frac{\Delta_\mathrm{R} G^0}{RT}\right)}$$

3.3 Parallelreaktionen



$$\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -(k_1 + k_2)[\mathrm{A}] \quad \Rightarrow \quad [\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

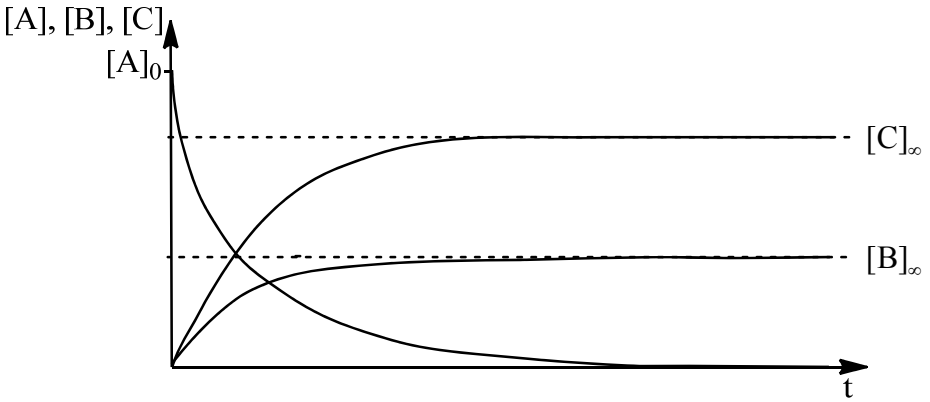
$$\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}] \quad \Rightarrow \quad [\mathrm{B}] = \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_1 + k_2}\{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}$$

$$\frac{\mathrm{d[C]}}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{A}] \quad \Rightarrow \quad [\mathrm{C}] = \frac{k_2[\mathrm{A}]_0}{k_1 + k_2}\{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}$$

Anfangsbedingungen: $t = 0$, $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0$, $[\mathrm{B}]_0 = [\mathrm{C}]_0 = 0$

Bilanz: $[\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] + [\mathrm{C}] = [\mathrm{A}]_0$

$$\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{C}]} = \frac{k_1}{k_2} \neq f(t)$$



3.4 Folgereaktionen

3.4.1 Exakte Lösung für Reaktionen 1. Ordnung

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$B \xrightarrow{k_2} C$$

z. B. radioaktive Zerfallsketten,
Halogenierung von Kohlenwasserstoffen

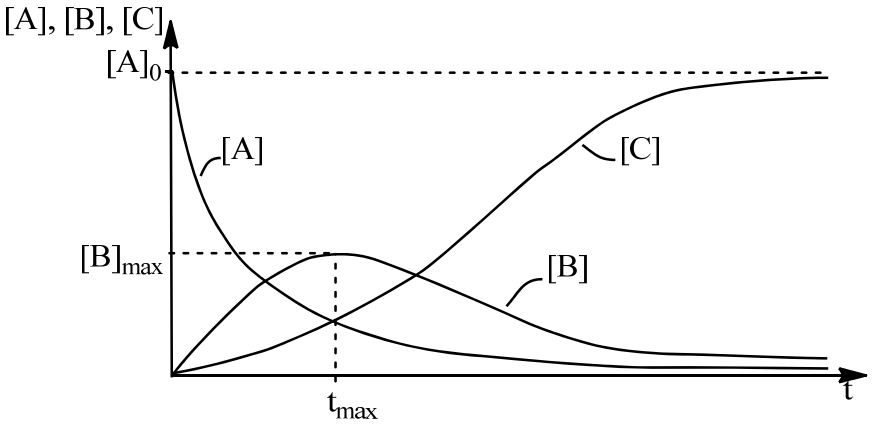
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad \Rightarrow \quad [A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

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

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

Anfangsbedingungen: $t = 0$, $[A] = [A]_0$, $[B]_0 = [C]_0 = 0$

Bilanz: $[A] + [B] + [C] = [A]_0$

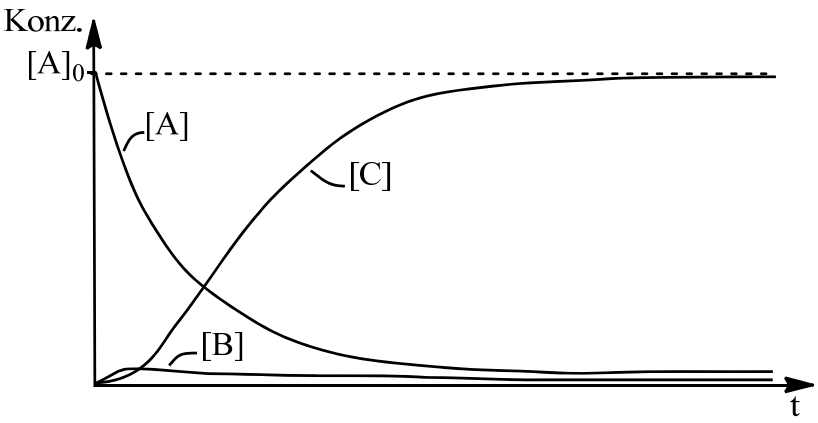


im Maximum von [B] gilt: $\frac{d[B]}{dt} = 0 \;\Rightarrow\; t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1}\ln\frac{k_2}{k_1}$

$$\text{und } [B]_{max} = [A]_0\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{1}{\frac{k_1}{k_2}-1}}$$

3.4.2 Prinzip der Quasistationarität (steady state)

B sehr reaktiv, d. h. $k_2 >> k_1$



über großen Zeitbereich (siehe unten) gilt: $\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} \approx 0$ (M. Bodenstein, D. L. Chapman 1913)

$$\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}] - k_2[\mathrm{B}] = 0 \qquad \Rightarrow \qquad [\mathrm{B}]_{ss} = \frac{k_1}{k_2}[\mathrm{A}]$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\begin{aligned} [\mathrm{A}] &= [\mathrm{A}]_0 \exp(-k_1 t) \\ [\mathrm{B}]_{\mathrm{ss}} &= \frac{k_1}{k_2}[\mathrm{A}]_0 \exp(-k_1 t) \\ [\mathrm{C}]_{\mathrm{ss}} &= [\mathrm{A}]_0 \{1 - \exp(-k_1 t)\} \end{aligned}}$$

steady state → einfachere Behandlung der DGL-Systeme,

aber Gültigkeit immer prüfen:

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

$k_2 >> k_1$ notwendige Vorraussetzung (siehe oben)

$\exp(-k_1 t) >> \exp(-k_2 t)$ nur für $k_2 t >> 1$ bzw. $t >> k_2^{-1}$

3.5 Reaktionen mit vorgelagertem reversiblen Schritt

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$$B \xrightarrow{k_2} C$$

z. B. thermisch unimolekulare Reaktionen (siehe später),
Enzymkinetik (Michaelis-Menten),
Nitrierung von Aromaten:

$2\,HNO_3 \Leftrightarrow NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$

$ArH + NO_2^+ \rightarrow ArNO_2 + H^+$

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

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

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

Bilanz: $[A] + [B] + [C] = [A]_0$

Analytische Integration möglich aber aufwendig (Laplace-Transformation oder Eigenwertmethode, siehe 3.6)

Lösung: H. S. JOHNSTON, „Gas Phase Reaction Rate Theory“, S. 329 (Achtung: Druckfehler!)

Häufig: $k_{-1} + k_2 >> k_1 \Rightarrow$ steady state

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \qquad \Rightarrow [B]_{ss} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[A]$$

Bilanz: $\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} = 0$

$\frac{d[B]}{dt} = 0$

$$\Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]_{ss} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}[A]$$

Grenzfälle: $k_{-1} >> k_2 \qquad \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2[A] = K_1 k_2[A]$

Gleichgewicht (1, -1) wenig gestört: $\frac{[B]_{ss}}{[A]} = K_1$

$k_{-1} << k_2 \qquad \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \qquad \left(= \frac{d[C]}{dt}\right)$

Reaktion (1) ist geschwindigkeitsbestimmend

3.6 Formalisierung der Lösung als Eigenwertproblem

Falls komplexer Mechanismus nur Reaktionen (pseudo-)erster Ordnung enthält

→ lineares DGL-System ⇒ Matrizenschreibweise

Beispiel Folgereaktion $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$

$$\begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \\ \dot{c}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

Allgemein: $\boxed{\frac{\mathrm{d}\mathbf{c}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{K}\mathbf{c}}$

c: Vektor der Konzentrationen

K: Matrix der Geschwindigkeitskonstanten

Allgemeine Lösung (siehe z. B. Steinfeld, Francisco, Hase): $\boxed{\mathbf{c}(t) = \sum_{i=1}^{n} \exp(\lambda_i t) a_i \mathbf{x}^{(i)}}$

λ_i: Eigenwerte von **K**
$\mathbf{x}^{(i)}$: Eigenvektoren von **K**
n: Typ von **K** (Rang von **K**)
a_i: Entwicklungskoeffizienten

Generelles Vorgehen zur Lösung:

1.) λ_i aus $\det(\mathbf{K} - \lambda\underline{\mathbf{E}}) = 0$ (**E**: Einheitsmatrix)

2.) $\mathbf{x}^{(i)}$ durch Lösen von $\mathbf{K}\mathbf{x} = \lambda_i\mathbf{x}$

3.) a_i aus Anfangsbedingungen

Zurück zum Beispiel Folgereaktion:

1.) $$\begin{vmatrix} -k_1 - \lambda & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 - \lambda & 0 \\ 0 & k_2 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$(-k_1 - \lambda)(-k_2 - \lambda)(-\lambda) = 0 \qquad \Rightarrow \lambda_1 = 0$$
$$\lambda_2 = -k_1$$
$$\lambda_3 = -k_2$$

2.) $\mathbf{Kx} = 0\mathbf{x} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{x}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ x_3^{(1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Anmerkung:

homogene Gleichungssysteme → 1 Unbekannte frei wählbar (siehe Lehrbücher der Algebra)

$$\mathbf{Kx} = -k_1\mathbf{x} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{x}^{(2)} = \begin{pmatrix} x_1^{(2)} \\ \dfrac{k_1}{k_2 - k_1} x_1^{(2)} \\ -\dfrac{k_2}{k_2 - k_1} x_1^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \dfrac{k_1}{k_2 - k_1} \\ -\dfrac{k_2}{k_2 - k_1} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{Kx} = -k_2\mathbf{x} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{x}^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 \\ x_2^{(3)} \\ -x_2^{(3)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

3.) $$c_1(t) = a_1 \cdot 0 + a_2 \cdot 1 \cdot \exp(-k_1 t) + a_3 \cdot 0 \cdot \exp(-k_2 t)$$

$$c_2(t) = a_1 \cdot 0 + a_2 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_1 t) + a_3 \cdot 1 \cdot \exp(-k_2 t)$$

$$c_3(t) = a_1 \cdot 1 - a_2 \cdot \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_1 t) - a_3 \cdot 1 \cdot \exp(-k_2 t)$$

t = 0, $c_1(t=0) = c_{1(0)}$, $c_2(t=0) = c_3(t=0) = 0$

$$\Rightarrow \quad \begin{aligned} a_2 &= c_{1(0)} \\ a_3 &= -c_{1(0)} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \\ a_1 &= c_{1(0)} \end{aligned}$$

≡ Lösung in Kapitel 3.4.1

Formalismus spielt große Rolle bei Modellierung unimolekularer Reaktionen A → Prod. *)
Dabei werden Reaktanten mit unterschiedlicher Energie (E_j … $E_j + \Delta E$) als unterschiedliche Spezies behandelt, d. h. $c_j = [\mathrm{A}(E_j)]$ → große Matrizen ($n = 10^2 \ldots 10^5$)
⇒ Nutzung professioneller Programmpakete zur Bestimmung der λ_i und $\mathbf{x}^{(i)}$

*) Stichwort: Mastergleichung