

**Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Physikalische Chemie**

Vorlesung Reaktionskinetik

Sommersemester 2013

Prof. Dr. M. Olzmann

Textfassung: Isabelle Weber

1 Grundbegriffe

1.1 Gegenstand der Reaktionskinetik

Physikalische Chemie reaktiver Prozesse → 2 Fragen

1. Ist Reaktion grundsätzlich möglich?

Antwort aus chemischer Thermodynamik:
im Gleichgewicht (bei T und P konstant): $\Delta_R G = 0$

$$\rightarrow \text{Gleichgewichtskonstante } K = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^0}{RT}\right)$$

2. Wie schnell und auf welchem Weg läuft Reaktion ab (wird Gleichgewicht erreicht)?

Antwort aus Reaktionskinetik:

Beispiel: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{gasf})}$

$$\Delta_R G^0 = -228,6 \text{ kJ/mol } (T = 298 \text{ K, Standardzustand} = 1 \text{ bar})$$

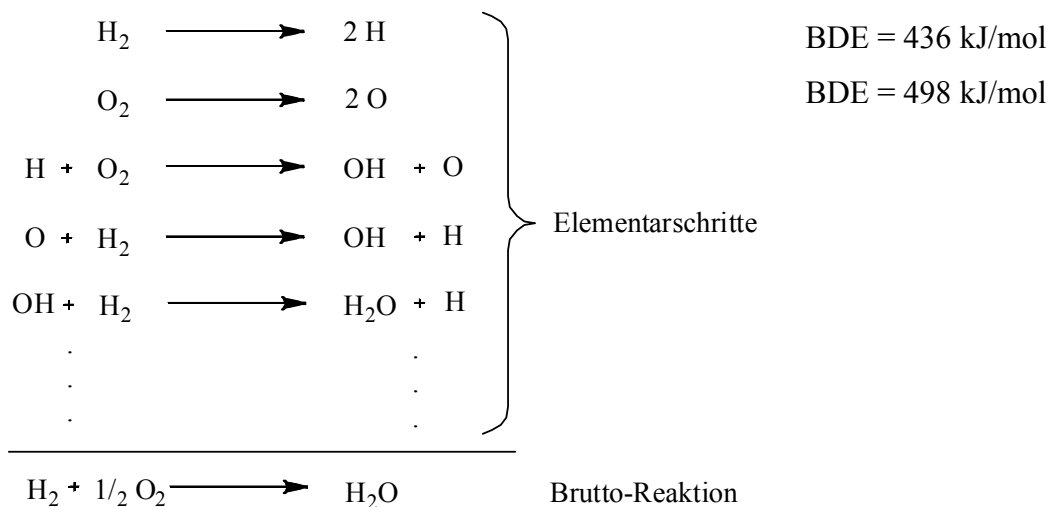
$$K_p(298 \text{ K}) = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}} \right)_{\text{eq}} = 1,18 \times 10^{40} \text{ bar}^{-1/2}$$

Thermodynamik → Gleichgewicht auf H_2O -Seite
 → Reaktion möglich

Reaktionskinetik → Reaktion ist gehemmt, muss eingeleitet werden

Wie?

⇒ Reaktionsmechanismus:



Gegenstand der Reaktionskinetik:

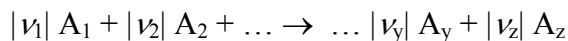
1. Zeitlicher Verlauf reaktiver Prozesse
2. Reaktionsmechanismus: a) Folge von Elementarschritten
 b) Beschreibung der Elementarschritte

Übliche Unterscheidung:

Homogene Reaktion: nur 1 Phase (Gas, Flüssigkeit oder Feststoff)

Heterogene Reaktion: mehrere Phasen beteiligt, z. B. Kohleverbrennung, Auflösen eines Metalls in Säure

1.2 Definition der Reaktionsgeschwindigkeit (RG), Bilanzgleichungen



mit Stöchiometriezahlen $v_i < 0$ für Edukte
 $v_i > 0$ für Produkte

Definition einer Reaktionslaufzahl (ξ):

$$d\xi \equiv \frac{1}{v_i} dn_i \quad \text{d.h. } dn_i = v_i d\xi \quad \text{Dim}\{\xi\} = \text{mol}$$

Erinnerung: Reaktionsgrößen in der Thermodynamik $\rightarrow \Delta_R G = \left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ etc.

$\Rightarrow$ RG allgemein:

$$r_\xi \equiv \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Volumen konstant:

$$r \equiv \frac{d(\xi/V)}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt}$$

mit $\frac{\xi}{V} = x$ (Umsatzvariable) und $c_i = \frac{n_i}{V}$ $\text{Dim}\{x\} = \text{mol l}^{-1}$

Bilanzgleichungen:

$$c_i = c_{i(0)} + v_i x$$

$\Rightarrow$ Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer einer Reaktion können ineinander umgerechnet werden

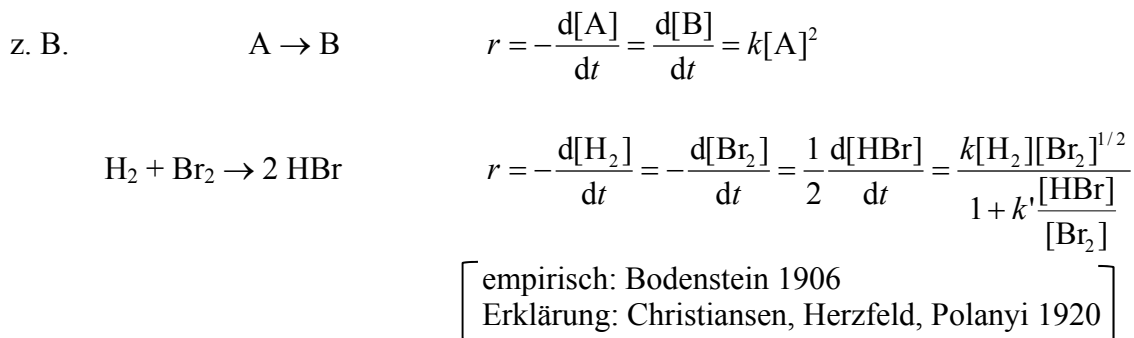
Beispiel: $2 A_1 \rightarrow A_2$

$$\left. \begin{array}{l} c_1 = c_{1(0)} - 2x \\ c_2 = c_{2(0)} + x \end{array} \right\} c_1 = c_{1(0)} + 2c_{2(0)} - 2c_2$$

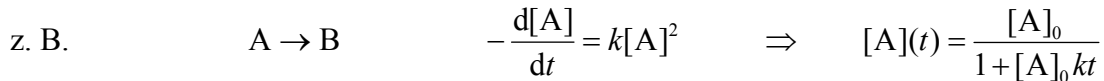
Gilt für alle Zeiten und alle Anfangsbedingungen (Massenerhaltung – Stöchiometrie)!

1.3 Zeitgesetze/Geschwindigkeitsgesetze

differentiell: Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit



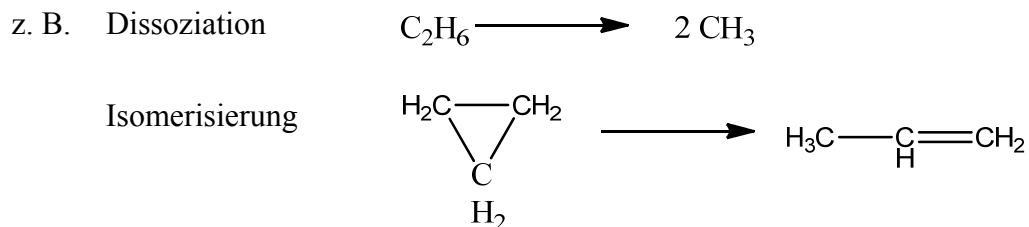
integriert: Zeitabhängigkeit der Konzentration



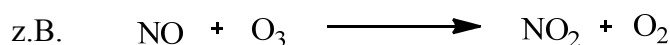
Zeitgesetze müssen experimentell bestimmt werden !!!

1.4 Molekularität einer Elementarreaktion

unimolekular, monomolekular: Reaktion eines Moleküls



bimolekular: Reaktion beim Zusammentreffen von 2 Molekülen



trimolekular: Reaktion beim *gleichzeitigen* Zusammentreffen von drei Molekülen (umstritten, sehr selten)

Elementarreaktionen besitzen einfache Zeitgesetze (1., 2. oder 3. Ordnung).

Umkehrung gilt nicht!!!

z. B. ist bimolekulare Elementarreaktion immer 2. Ordnung,
aber eine Reaktion 2. Ordnung ist nicht notwendigerweise eine bimolekulare
Elementarreaktion

Reaktionsordnungen sind empirisches Konzept, sie müssen experimentell bestimmt werden.

2 Zeitgesetze einfacher Reaktionen

2.1 Zeitgesetz 1.Ordnung, Lebensdauern

$A \rightarrow \text{Prod.}$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{differentielles Zeitgesetz}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k dt$$

$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{[A]}{[A]_0} &= -kt \\ [A] &= [A]_0 \exp(-kt) \end{aligned} \right\} \text{integriertes Zeitgesetz}$$

Halbwertszeit: $\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

mittlere Lebensdauer: $\tau = \frac{1}{k}$, d.h. $\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{e}$

Unter welchen Voraussetzungen gilt das?

Zerfallswahrscheinlichkeit $P \sim \Delta t$

 Bruchteil der Population, der zerfällt

$$\Rightarrow P = \frac{\Delta[A]}{[A]} = k\Delta t$$

Wahrscheinlichkeit, ein Intervall Δt zu überleben: $Q_1 = 1 - P = 1 - k\Delta t$

Wahrscheinlichkeit, n Intervalle zu überleben: $Q_n = (1 - P)^n = (1 - k\Delta t)^n$

Wahrscheinlichkeit, das Intervall $(0, t)$ mit $t = n\Delta t$ zu überleben, d. h.

Wahrscheinlichkeit, dass aktuelle Lebensdauer $t' > t$: $Q(t' > t) = (1 - k\Delta t)^n = \left(1 - k\frac{t}{n}\right)^n$

unabhängig von Intervalllänge und -anzahl:

$$Q(t' > t) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{kt}{n}\right)^n = \exp(-kt)$$

$$Q(t' < t) = 1 - \exp(-kt)$$

Verteilungsfunktion der Lebensdauern

$$\dot{Q}(t) = k \exp(-kt)$$

Dichtefunktion

$$\Rightarrow \text{mittlere Lebensdauer: } \tau = \int_0^{\infty} t \dot{Q}(t) dt = \frac{1}{k}$$

einzige Voraussetzung: Zerfallswahrscheinlichkeit $\sim \Delta t$

2.2 Zeitgesetz 2.Ordnung

a) $A + A \rightarrow B$

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt$$

$$\text{Halbwertszeit: } t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0} = f([A]_0)$$

b) $A + B \rightarrow C$

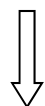
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

Variablentrennung so nicht möglich

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ausweg: Bilanz} \rightarrow [A] = [A]_0 - x \\ [B] = [B]_0 - x \\ [C] = [C]_0 + x \end{array} \right\} \text{ Erinnerung: } c_i = c_{i(0)} + \nu_i x$$

$$\text{Aus } -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

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



Integration durch Partialbruchzerlegung

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0([A]_0 - x)}{[A]_0([B]_0 - x)} = kt$$

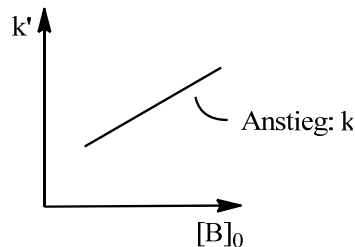
allgemeiner Fall: $[A]_0 \neq [B]_0$

Vereinfachungen:

- wähle $[B]_0 \gg [A]_0$, dann $[B] \approx [B]_0$ für alle t

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[B]_0[A] \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \underbrace{k[B]_0 t}_{k'}$$

pseudo-Ordnung immer testen:



- wähle $[A]_0 = [B]_0$, dann $[A] = [B]$ für alle t

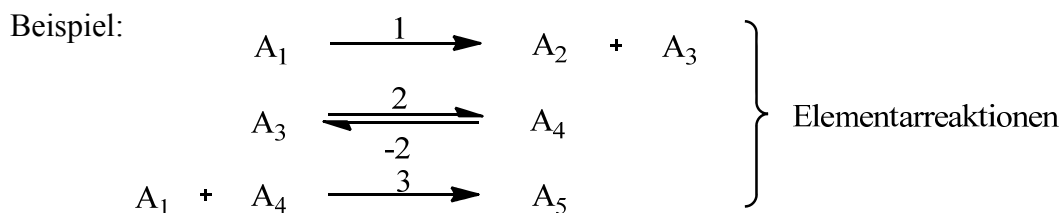
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

3. Komplexe Reaktionen/Reaktionsmechanismen

3.1 Aufstellen und Integrieren der Zeitgesetze

Prinzip:

1. Reaktionsschema aufschreiben
2. Konzentrationsänderungen mit der Zeit aufschreiben
 $\Rightarrow$ für *jede* Spezies mit Beitrag *aller* Elementarreaktionen



Es folgt:

$$\begin{array}{l}
 \frac{dc_1}{dt} = -k_1 c_1 - k_3 c_1 c_4 \\
 \frac{dc_2}{dt} = k_1 c_1 \\
 \frac{dc_3}{dt} = k_1 c_1 - k_2 c_3 + k_{-2} c_4 \\
 \frac{dc_4}{dt} = k_2 c_3 - k_{-2} c_4 - k_3 c_1 c_4 \\
 \frac{dc_5}{dt} = k_3 c_1 c_4
 \end{array}
 \left| \begin{array}{l}
 \text{System gekoppelter, nichtlinearer,} \\
 \text{gewöhnlicher DGL 1. Ordnung.} \\
 \\
 \text{Integration (meist numerisch*) für} \\
 \text{Anfangsbedingungen } c_i(t=0) = c_{i(0)} \\
 \text{liefert } c_i = c_i(t) \quad \forall i
 \end{array} \right.$$

* Reaktionen 1. Ordnung $\rightarrow$ Systeme linearer DGL $\Rightarrow$ analytisch lösbar (siehe Beispiele)