

Physikalische Chemie I-B: Kinetik

Marcus Elstner, Patrick Weis

11. Februar 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	6
1.1	Thermodynamik vs. Kinetik	6
1.2	Zeitskalen in der (Bio-)Chemie	7
1.3	Literatur	7
2	Grundbegriffe	8
2.1	Definition der Rate (Reaktionsgeschwindigkeit)	8
2.2	Ratengleichung, Ratenkonstanten und Reaktionsordnung	9
2.3	Elementarreaktionen	11
3	Zeitgesetze einfacher Reaktionen	11
3.1	Reaktion 0. Ordnung: $m=0$	12
3.2	Reaktion 1. Ordnung: $m=1$	13
3.3	Halbwertszeit und Zeitkonstante	15
3.4	Reaktion 2. Ordnung: $m=2$	16
3.5	Reaktion 3. Ordnung: $m=3$	19
3.6	Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung	19
4	Erweiterungen und wichtige Konzepte	22
4.1	Temperaturabhängigkeit: Arrhenius Gleichung	22
4.2	Reaktion 1. Ordnung mit Rückreaktion	23
4.3	Parallelreaktionen	25
4.3.1	Reaktion erster Ordnung ohne Rückreaktion	25
4.3.2	Reaktion erster Ordnung mit Rückreaktion: kinetische vs. thermodynamische Kontrolle	27
4.4	Folgereaktionen	29
4.4.1	Folgereaktionen erster Ordnung	29
4.4.2	Quasistationaritätsprinzip	31
4.4.3	Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt	32
4.4.4	Beispiel	33
4.4.5	Vorgelagertes Gleichgewicht	34
4.5	Komplexe Temperaturabhängigkeiten	36
4.6	Zusammenfassung	36
5	Komplexe Kinetiken	38
5.1	Unimolekulare Reaktionen: Lindeman-Hinshelwood Mechanis- mus	38
5.2	Assoziationsreaktion: Radikal-Radikal Rekombination	40
5.3	Kettenreaktionen	41

5.3.1	Kettenreaktion ohne Verzweigung	42
5.3.2	Radikalische Polymerisation	44
5.3.3	Kettenreaktion mit Verzweigung: Explosion	45
5.4	Enzymatische Katalyse: Michaelis-Menten	48
5.5	Photochemie	53
5.6	Heterogene Katalyse: Reaktionen an Oberflächen	55
5.6.1	Langmuir Adsorptionsisotherme	55
5.6.2	Oberflächenreaktionen: Heterogene Katalyse	56
6	Das mikroskopische Bild: kinetische Gastheorie	59
6.1	Stoßzahl	60
6.2	Geschwindigkeitsverteilung-1	62
6.3	Mikroskopischer Druck und Gleichverteilungssatz	64
6.4	Geschwindigkeitsverteilung-2	65
6.5	3-D Geschwindigkeitsverteilung von Maxwell und Boltzmann	66
6.6	Mittelwerte der 3-D Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung	68
6.6.1	Wahrscheinlichste Geschwindigkeit	68
6.6.2	Mittlere Geschwindigkeit	69
6.6.3	Mittleres Geschwindigkeitsquadrat	69
6.6.4	Mittlere Relativgeschwindigkeit	70
6.7	Arrhenius 2: Mindestenergie	73
6.8	Arrhenius 3: Energieabhängiger Stoßparameter	74
7	Theorie des Übergangszustandes	77
7.1	Potentialhyperflächen: der Übergangszustand	77
7.2	Aktivierter Komplex	80
7.3	Energie eines Moleküls	81
7.3.1	Molekülschwingungen	83
7.4	Statistische Mechanik	84
7.4.1	Molekülschwingungen: Harmonischer Oszillator	85
7.4.2	Elektronische Energie	85
7.4.3	Mittlere (Innere) Energie	85
7.4.4	Entropie	86
7.4.5	Freie Enthalpie	87
7.5	Freie Enthalpie und Gleichgewichtskonstante	89
7.6	'Imaginäre' Schwingungsfrequenzen am Übergangszustand	91
7.7	Eyring Gleichung	93
7.8	Verbindung zu Arrhenius	94

8 Experimentelle Techniken	95
8.1 Langsame Reaktionen	95
8.2 'stopped flow' Technik	95
8.3 Relaxationsmethoden	95
8.4 Blitzlichtphotolyse	97
8.5 Geschwindigkeitsfilter	97
9 Reaktionen in Flüssigkeiten: Diffusion	99
9.1 Diffusion (stationär)	99
9.2 Diffusion als zeitabhängiger Transport	100
9.3 Berechnung des Diffusionskoeffizienten D aus der Gastheorie .	102
9.4 Thermodynamische Behandlung der Diffusion	104

'If the Lord Almighty had consulted me before embarking upon the creation, I should have recommended something simpler'

(Alphonso X, the Wise of Spain (1223-1284))

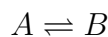
Dieses Skript folgt in der inhaltlichen Auswahl und Darstellung im Wesentlichen den Vorlesungen von Prof. Kappes und Prof. Freyland. Dank gebührt auch Kai Welke und Michael Messer für eine kritische Durchsicht.

1 Einführung

1.1 Thermodynamik vs. Kinetik

Die (**Gleichgewichts-)** **Thermodynamik** (wie bisher besprochen) macht eine fundamentale Aussage über die Energetik von chemischen Reaktionen und bestimmt damit ihre Richtung: die Konzentration der Reaktanden wird zu kleinerer freier Enthalpie G verschoben. Es wird aber keine Aussage über **Aktivierungsenergie** oder **Reaktionsgeschwindigkeit** gemacht.

Desweiteren bestimmt sie das **thermodynamische Gleichgewicht**, das sich im Grenzfall langer Reaktionszeiten einstellt. Betrachten wir dazu folgende Reaktion:



Das Verhältnis der Konzentrationen $[A]$ und $[B]$ ist im Gleichgewicht durch die **Gleichgewichtskonstante K** gegeben, und diese ist mit ΔG^0 verknüpft:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Die Thermodynamik gibt also Auskunft über das Ergebnis einer Reaktion (wenn man sehr lange wartet), sagt aber nichts über den **Verlauf**, die **Geschwindigkeit** oder den **Mechanismus** aus. Da z.B. ein Katalysator nichts an der Energetik der Reaktion ändert, macht die Thermodynamik identische Aussagen über katalysierte und unkatalysierte Reaktionen.

Die Kinetik dagegen untersucht die Prozesse im **Nichtgleichgewicht**.

- Z.B. wird das obige System durch Reduktion von $[B]$ stark aus dem Gleichgewicht ausgelenkt und dann der Stoffumsatz von A betrachtet. Welche Gesetzmässigkeiten gelten für die Reaktion, d.h. wie sieht der zeitliche Ablauf aus?
- Lassen sich unterschiedliche Reaktionen charakterisieren?
- Woraus resultieren unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten?

Was beeinflusst nun die Reaktionsgeschwindigkeit?

- **Mechanismus:** Welche Einzelschritte laufen bei der Stoffumwandlung ab?
- Die **Geschwindigkeit**, mit der jeder der Einzelschritte abläuft, bestimmt die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird.

Die **zeitliche Analyse** der Stoffumwandlungen erlaubt nun Aufschlüsse über den **Mechanismus** und die **Zeitskala**, auf der die Reaktion abläuft. Dies ist das Ziel der **chemischen Kinetik**.

Eine Analyse von Reaktionen in Begriffen der **Thermodynamik** (ΔG , K) und **Kinetik** (**Mechanismus**, **Reaktionsrate**) ist zentral für das Verständnis von chemischen Reaktionen. Dies gilt genauso für die Biochemie. Die Funktionsweise von Proteinen wird oft überhaupt erst durch eine solche Analyse möglich. Es ist die Frage nach der Effizienz: Wie gelingt es Proteinen, bestimmte Prozesse so effizient umzusetzen?

1.2 Zeitskalen in der (Bio-)Chemie

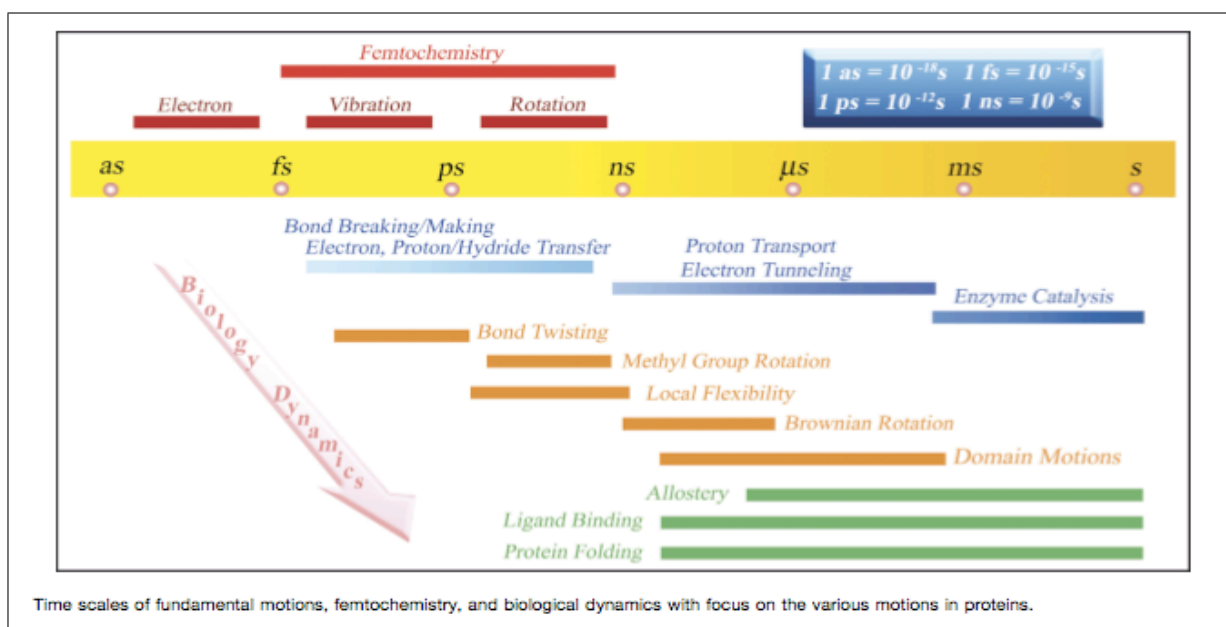


Abbildung 1: (Bio-)Physikalische Zeitskalen, aus: D. Zhong, Ultrafast catalytic processes in enzymes, Current Opinion in Chemical Biology 2007, 11:174

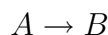
1.3 Literatur

- P. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press.
- J. P. Allen, Biophysical Chemistry, Wiley-Blackwell.
- G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCH Weinheim.

2 Grundbegriffe

2.1 Definition der Rate (Reaktionsgeschwindigkeit)

Die 'Geschwindigkeit' einer Reaktion gibt an, wie schnell ein Stoff umgesetzt wird. Bei der Reaktion

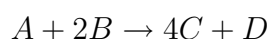


wird man z. B. messen, wie schnell sich die Konzentration der Substanz A, [A], ändert.

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \rightarrow \frac{d[A]}{dt} = v$$

v ist damit ein Maß für die **Reaktionsgeschwindigkeit**.

Betrachten wir aber die Reaktion:



Aus der Stöchiometrie folgt nun für die Änderungen der Konzentrationen:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[C]}{dt}$$

- die Konzentrationen von A und B nehmen ab, d.h. die Ableitungen sind negativ: daher das '-' vor den Ableitungen.
- Die Konzentration von C nimmt vier mal schneller zu als die von D: daher der Faktor 1/4.

Die Geschwindigkeiten der Bildung bzw. des Abbaus der Produkte bzw. Edukte unterscheiden sich offensichtlich durch die **stöchiometrischen Koeffizienten** ν_i ($\nu_A = 1, \nu_B = 2, \nu_C = 4, \nu_D = 1$).

Um eine eindeutige Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, wird daher die sogenannte **Reaktionslaufzahl** ξ eingeführt:

$$\xi = \frac{n_i}{\nu_i} \quad (2.1)$$

n_i gibt die Stoffmenge der chemischen Spezies in 'mol' an. Die Änderung der Reaktionslaufzahl während einer Reaktion ist dann:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_j}{\nu_j} = \dots \quad (2.2)$$

Am obigen Beispiel $A + 2B \rightarrow 4C + D$:

$$d\xi = \frac{dn_C}{4} = \frac{dn_D}{1} = -\frac{dn_A}{1} = -\frac{dn_B}{2}$$

Damit sieht man sofort den Sinn der Reaktionslaufzahl: sie charakterisiert die Reaktion als solche, ist also unabhängig davon, welchen Reaktanden man betrachtet! Damit ist also eine eindeutige Beschreibung einer Reaktionsgeschwindigkeit erst ermöglicht.

Nun wollen wir diese Gleichungen nochmals umschreiben, um mit Konzentrationen arbeiten zu können. Die Konzentration $c_i = [i]$ ist gegeben durch:

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

(V: Volumen), in Gl. 2.2 eingesetzt:

$$\frac{1}{V}d\xi = \frac{dc_i}{\nu_i} = \frac{dc_j}{\nu_j} = \dots$$

Jetzt teilen wir noch durch 'dt' und erhalten die **Reaktionsgeschwindigkeit r_v**

$$r_v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{d[j]}{dt} = \dots \quad (2.3)$$

Bitte beachten Sie, dass r_v auf ein Volumen V bezogen ist. Eine alternative Definition der Reaktionsgeschwindigkeit bezieht sich nur auf die Molzahlen, $r_\xi = d\xi/dt$.

2.2 Ratengleichung, Ratenkonstanten und Reaktionsordnung

In vielen Fällen hängt die Reaktionsrate von der Konzentration der Reaktanden ab. Diese Abhängigkeit kann sehr komplex sein, i.A. kann man schreiben ($A+B \rightarrow P$):

$$r_v = f([A], [B]) \quad (2.4)$$

Wenn Rückreaktionen auftreten, so gehen hier auch die Konzentrationen der Produkte ein. Die genaue Form der Kinetik gibt Aufschluss über den Mechanismus. In einem einfachen Fall einer solchen **Ratengleichung** wäre $f([A], [B])$ beispielsweise durch ein Produkt gegeben:

$$r_v = k[A][B], \quad (2.5)$$

wobei k als **Ratenkonstante (Geschwindigkeitskonstante)** bezeichnet wird.

Einfache Ratengleichungen (Geschwindigkeitsgesetze), wie sie im nächsten Kapitel diskutiert werden sollen, haben die folgende Form (A,B,C: Reaktanden):

$$r_v = k[A]^{m_1}[B]^{m_2}[C]^{m_3} \quad (2.6)$$

- $m = m_1 + m_2 + m_3$ wird die **(Gesamt-) Reaktionsordnung** genannt.
- die m_i sind oft ganze Zahlen: Achtung, sie haben in der Regel nichts mit der Stöchiometrie ν_i zu tun!
- r_v ist selbst zeitabhängig, d.h. man muss $r_v(t)$ schreiben. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann sich im Laufe der Reaktion ändern.
- Die Dimension der Zeitkonstante ist unterschiedlich für die verschiedenen Reaktionsordnungen! (s.u.)
- in diesen einfachen Ratengleichungen tauchen zunächst nur die Konzentrationen der Reaktanden auf, Rückreaktionen werden später betrachtet.

Beispiele:

- $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$.
Exp. Befund:

$$r_v = \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{-2dt} = \frac{d[\text{NO}_2]}{4dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]^1$$

Dies ist eine Reaktion erster Ordnung, wobei der stöchiometrische Koeffizient 2 ist.

- $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

Exp. Befund:

$$r_v = \frac{d[\text{NO}_2]}{-2dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]^1$$

Dies ist eine Reaktion dritter Ordnung, 2ter Ordnung in NO, erster Ordnung in O₂. Dass die stöch. Koeff. gleich der Reaktionsordnung sind, ist eher die Ausnahme.

- $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$

Exp. Befund:

zunächst

$$r_v = \frac{d[\text{HBr}]}{2dt} = k[\text{H}_2][\text{Br}]^{1/2}$$

gebrochene Reaktionsordnung, d.h. komplizierter Mechanismus

später:

$$r_v = \frac{d[\text{HBr}]}{2dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}]^{1/2}}{1 + k'[\text{HBr}]}$$

ist viel HBr gebildet, wird die Kinetik noch komplizierter, man kann keine Reaktionsordnung mehr angeben

2.3 Elementarreaktionen

Oft resultiert die Gesamtreaktion aus mehreren **Elementarreaktionen**. Die Aufklärung des Mechanismus der Reaktion führt zu einer Identifizierung der Elementarreaktionen. Diese unterscheidet man anhand ihrer **Molekularität**:

- **monomolekular**: z.B. Dissoziation $I_2 \rightarrow 2I$ oder Isomerisierung.
- **dimolekular**: ein 'Zweierstoss' führt zur Reaktion, z.B. $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- **trimolekular**: Existenz unklar.

3 Zeitgesetze einfacher Reaktionen

Die obigen Zeitgesetze haben die mathematische Form von **Differentialgleichungen (DGL)**, d.h., sie geben die Änderung der Konzentration in Abhängigkeit der Konzentrationen der Reaktanden an. Denken Sie dabei z.B. an das radioaktive Zerfallsgesetz. Hier haben wir auch die Zahl der Zerfälle pro Zeit, \dot{N} in Abhängigkeit von der Teilchenzahl N ausgedrückt:

$$\dot{N} = -\lambda N$$

Diese Gesetzmässigkeit beschreibt die zeitliche Änderung. Was uns aber i.A. interessiert ist, wie sich N zeitlich ändert. Dies erhält man durch **Integration der Differentialgleichung**:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

Im Folgenden werden wir die einfachen Zeitgesetze integrieren (d.h. die Differentialgleichungen lösen, siehe PC0), um den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen zu erhalten. Damit erhält man aus den experimentell bestimmten Konzentrationsverläufen $c(t)=[i](t)$ Aufschlüsse über das Geschwindigkeitsgesetz, die Ordnung und damit den Mechanismus.

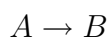
3.1 Reaktion 0. Ordnung: $m=0$

Dies sind Reaktionen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeiten unabhängig von der Anfangskonzentration sind.

Beispiele:

- Verdunsten von Wasser aus einem Glas. Wieviel Wasser pro Stunde verdunstet, hängt von der Oberfläche, Druck, Temperatur etc. ab, aber nicht von der Wassermenge im Glas.
- eher ungewöhnlich in der Chemie, treten insbes. bei heterogenen Reaktionen (Oberflächen) auf.
- Enzymatische Reaktionen, in denen ein Überschuss an Substrat vorliegt

z.B.:



Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Konzentration $[A]$.

$$r_v = -\frac{d[A]}{dt} = k_0 \quad (3.1)$$

Die Ableitung ist negativ, die Konstante k_0 aber positiv, daher wird die linke Seite mit (-1) multipliziert (wir schreiben im Folgenden $[A](t) = [A]_t = [A]$). Umformen:

$$-d[A] = k_0 dt \quad (3.2)$$

Integration:

$$-\int_{[A]_{t_0}}^{[A]_{t_1}} d[A] = \int_{t_0}^{t_1} k_0 dt \quad (3.3)$$

Stammfunktion:

$$-([A]_{t_1} - [A]_{t_0}) = k_0(t_1 - t_0) \quad (3.4)$$

oder (sei $t_0 = 0$, $[A]_{t_0} = [A]_0$):

$$[A]_{t_1} = [A]_0 - k_0 t_1 \quad (3.5)$$

Wir können auch schreiben (wir ersetzen t_1 durch t):

$$[A]_t = [A]_0 - k_0 t \quad (3.6)$$

Die Konzentration nimmt also linear mit der Zeit ab, wie aus Abb. 2 ersichtlich.

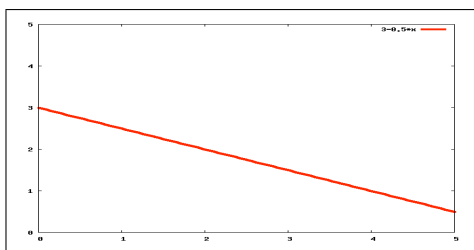


Abbildung 2: Zeitabhängigkeit der Konzentration für $m=0$. Gezeigt ist hier der Verlauf mit $[A]_0 = 3$ und $k = 0.5$

Die Dimension der Reaktionskonstante ist

$$\dim(k_0) = \frac{\text{mol}}{\text{ls}}$$

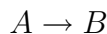
(Eigentlich schreibt man für die Dimension $[k_0]$, hier besteht aber Verwechslungsgefahr mit der Konzentration).

3.2 Reaktion 1. Ordnung: $m=1$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz gilt für Reaktionen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration eines der Reaktanden ist. Man findet es z.B. für:

- radioaktiven Zerfall
- viele Dissoziationsreaktionen, zB.: $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$
- viele Isomerisierungsreaktionen, z.B. Cyclopropan \rightarrow Propen

Die genannten Reaktionen sind **monomolekular**:



$$r_v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (3.7)$$

Trennung der Variablen:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_1 dt \quad (3.8)$$

Stammfunktion ($\int(1/x)dx = \ln(x)$):

$$\ln([A]) - \ln([A]_0) = -k_1 t \quad (3.9)$$

oder

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t \quad (3.10)$$

Lösung:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (3.11)$$

Wie beim radioaktiven Zerfall sinkt die Anfangskonzentration exponentiell. Graphisch ist es oft günstiger Gl. 3.10 statt Gl. 3.11 aufzutragen. Durch Auftragung von $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ über t kann man $-k_1$ direkt aus der Steigung der Geraden ablesen. Die Dimension der Reaktionskonstante ist (kt ist dimensionslos):

$$\dim(k_1) = \frac{1}{s}$$

Wie sieht nun die Bildung von [B] aus? Wie oben angenommen, gibt es keine Rückreaktion, wir haben daher ($[B]_0 = 0$):

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

Mit $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$ erhalten wir:

$$[B] = [A]_0 - [A] = [A]_0 - [A]_0 e^{-k_1 t} = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.12)$$

Damit ist die zeitliche Entwicklung von [B] wie in Abb. 4 gezeigt.

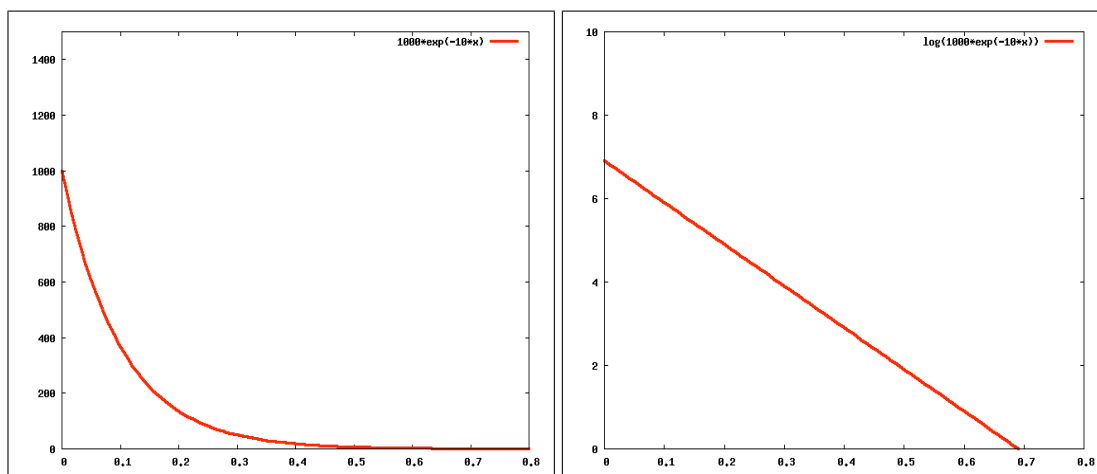


Abbildung 3: Zeitabhängigkeit der Konzentration für $m=1$. Gezeigt ist hier der Verlauf nach Gl. 3.11 und Gl. 3.10 mit $[A]_0 = 1000$ und $k = 10$

3.3 Halbwertszeit und Zeitkonstante

Die **Halbwertszeit** $t_{1/2}$ ist definiert als die Zeit, in der die Anfangskonzentration um die Hälfte abnimmt, also:

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

Mit Gl. 3.10 gilt dann:

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k_1 t_{1/2} \quad (3.13)$$

d.h.:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (3.14)$$

Bei Reaktionen erster Ordnung ist also die Halbwertszeit unabhängig von der Konzentration.

Eine weitere wichtige Grösse ist die **Zeitkonstante** τ . Sie ist definiert als die Zeit, in der die Konzentration auf $1/e$ abgefallen ist, d.h.

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{e}.$$

Analog zur Halbwertszeit erhält man

$$\tau = \frac{1}{k_1}. \quad (3.15)$$

τ ist eine charakteristische Grösse der Dynamik.

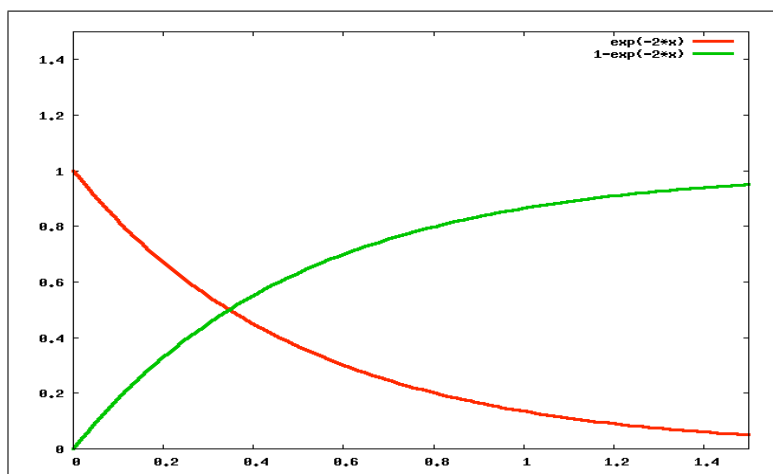
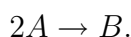


Abbildung 4: Zeitabhängigkeit der Konzentration für $m=1$. Gezeigt ist hier der Verlauf von $[A]$ und $[B]$ mit $[A]_0 = 1$ und $k = 2$

3.4 Reaktion 2. Ordnung: $m=2$

Wir betrachten wieder



Diese Reaktion 2. Ordnung wird durch folgende DGL beschrieben:

$$r_v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2 \quad (3.16)$$

Integration ergibt:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2k_2t \quad (3.17)$$

oder

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 2k_2t} \quad (3.18)$$

Aus Gleichung 3.17 ist ersichtlich, dass man eine Gerade mit Steigung k_2 erhält, wenn man $1/[A]$ über t aufträgt. Für die Halbwertszeit folgt:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_2[A]_0} \quad (3.19)$$

Im Unterschied zu Reaktionen erster Ordnung, hängt die Halbwertszeit von der Anfangskonzentration ab. Die Dimension der Reaktionskonstante ist

$$\dim(k_2) = \frac{l}{\text{mol} * s}.$$

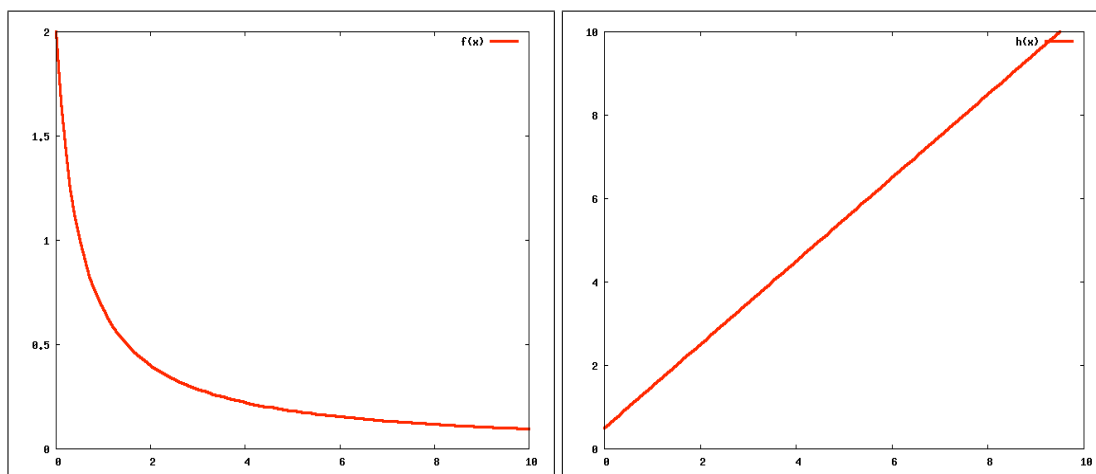


Abbildung 5: Zeitabhängigkeit der Konzentration für $m=2$. Gezeigt ist hier der Verlauf nach Gl. 3.18 und Gl. 3.17 mit $[A]_0 = 2$ und $k = 1$

Reaktion 2. Ordnung: Zwei Reaktanden

Ein weiteres Beispiel für eine Reaktion 2. Ordnung ist



Wenn die Reaktion jeweils erster Ordnung in den einzelnen Reaktanden ist, erhält man:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] \quad (3.20)$$

Diese DGL kann nun nicht ohne Weiteres integriert werden, man benötigt eine Bedingung, die die Konzentration von B mit der von A in Verbindung setzt.

Nach einer gewissen Zeit ist die Konzentration von A um den Wert x gesunken, d.h.

$$[A] = [A]_0 - x$$

Aufgrund der Stöchiometrie gilt daher auch für B:

$$[B] = [B]_0 - x,$$

man kann also schreiben ($d[A]/dt = -dx/dt$):

$$\frac{dx}{dt} = k_2([A]_0 - x)([B]_0 - x). \quad (3.21)$$

Integration ergibt (siehe Übungsblatt):

$$\ln \left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) = ([B]_0 - [A]_0)kt \quad (3.22)$$

Durch Auftragen der rechten Seite vs. t kann wiederum k bestimmt werden.

Spezialfälle:

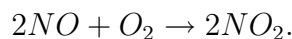
- $[A]_0 = [B]_0$: diese Bedingung in Gl. 3.21 eingesetzt ergibt:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_2t$$

- $[B]_0 \gg [A]_0$: hier kann man annehmen, dass sich $[B]$ während der Reaktion kaum ändert, damit erhält man eine Reaktion 1. Ordnung in $[A]$.

3.5 Reaktion 3. Ordnung: $m=3$

Reaktionen dritter Ordnung sind bereits sehr selten. Ein Beispiel ist



Um diese zu analysieren ist es zweckmässig, die Anfangskonzentrationen im stöchiometrischen Verhältnis zu wählen, d.h.

$$\frac{[A]_0}{\nu_A} = \frac{[B]_0}{\nu_B} = \frac{[C]_0}{\nu_C} = a.$$

Damit erhält man analog zur Reaktion 2.Ordnung ($[A] = [A]_0 - \nu_A x, \dots$):

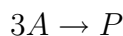
$$\frac{dx}{dt} = k_3([A]_0 - \nu_A x)([B]_0 - \nu_B x)([C]_0 - \nu_C x). \quad (3.23)$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = k_3 \nu_A \nu_B \nu_C (a - x)^3 \quad (3.24)$$

Dies kann man durch Trennung der Variablen wieder elementar integrieren (Details, siehe Wedler).

Der Spezialfall



führt mit $\nu_A = 3$ auf die einfache DGL

$$-\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = k_3 [A]^3, \quad (3.25)$$

die elementar zu integrieren ist

$$\frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 6k_3 t. \quad (3.26)$$

3.6 Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung

Wenn man für eine Reaktion

- 0. Ordnung $[A] - [A]_0$
- 1. Ordnung $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$
- 2. Ordnung $\frac{1}{[A]}$

- 3. Ordnung $\frac{1}{[A]^2}$

über der Zeit t aufträgt, erhält man eine Gerade mit der Steigung k . Damit kann man also sowohl den Grad der Reaktion als auch die Reaktionskonstante identifizieren. Die verschiedenen Auftragungsarten ermöglichen meist eine bessere Differenzierung als die direkte Zeitabhängigkeit, wie in Abb. 6 gezeigt. Man kann die Reaktionsordnung daher direkt durch diese Auftragungsarten

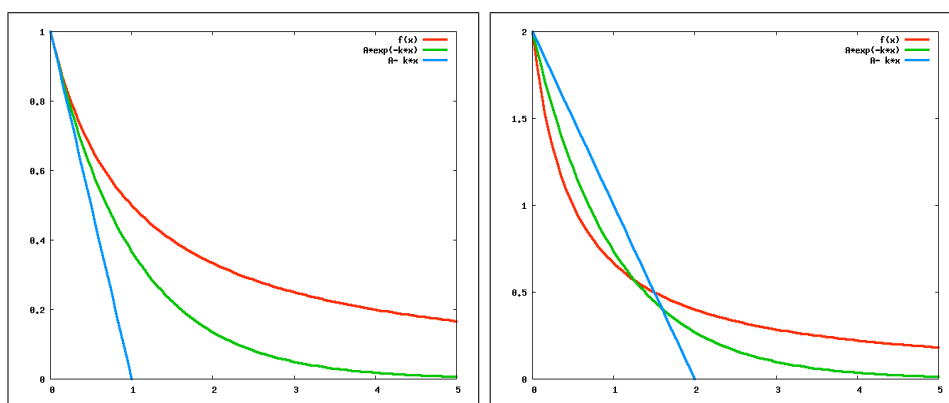
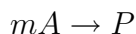


Abbildung 6: Vergleich der Zeitabhängigkeit der Konzentrationen für $m=0,1,2$. Gezeigt ist hier der Verlauf mit $[A]_0 = 1$ und $k = 1$ und $[A]_0 = 2$ und $k = 1$

bestimmen. Eine weitere Methode zur Bestimmung der Reaktionsordnung für Reaktionen des Typs



ist das Verfahren von **Van't Hoff**. Hier muss man die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit messen.

$$-\frac{1}{m} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^m, \quad (3.27)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = mk[A]^m$$

$$\ln \left(-\frac{d[A]}{dt} \right) = \ln(mk[A]^m) = \ln(mk) + m \ln[A]$$

Wenn man also $\ln(-\frac{d[A]}{dt})$ vs. $\ln[A]$ aufträgt, findet man als Steigung die Reaktionsordnung m .

Eine andere Möglichkeit ist das **Halbwertszeitverfahren**. Für $m=1$ haben wir gefunden:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}, \quad \ln(t_{1/2}) = \text{const.}$$

Allgemein ($m \neq 1$) kann man zeigen:

$$t_{1/2} = \frac{2^{m-1} - 1}{k(m-1)[A]_0^{m-1}} \quad \ln(t_{1/2}) = \ln\left(\frac{2^{m-1} - 1}{k(m-1)}\right) - (m-1)\ln[A]_0$$

D.h., wenn die Halbwertszeit für verschiedene Anfangskonzentrationen gemessen wird, kann man durch Auftragen von $t_{1/2}$ vs $[A]_0$ direkt $(m-1)$ als Steigung ablesen.

Beispiele:

- **m=0**: wie oben erwähnt, findet man diese Ordnung z.B. bei enzymkatalysierten Reaktionen mit Substratüberschuss. In diesem Fall spielt die Konzentration im Zeitgesetz keine Rolle, das Produkt wird mit konstanter Rate gebildet, die nur von der Reaktionsgeschwindigkeit und der Enzymkonzentration abhängt. Die Konzentration des Reaktanden geht nicht mit ein.
- **m=1**: Dieses Verhalten kann am Beispiel von **monomolekularen** Reaktionen verstanden werden. Jedes Molekül reagiert (zerfällt) mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit, die unabhängig von der Gesamtzahl der vorhandenen Moleküle ist. Wieviele Moleküle pro Zeiteinheit dann umgesetzt werden, hängt von der Gesamtzahl ab. Damit erhält man das aus der Radioaktivität bekannte exponentielle Verhalten.
- **m=2**: Hier geht die Konzentration im Quadrat ein. Dies kann man mit Hilfe der **bimolekularen** Reaktion $A + A \rightarrow P$ verstehen (z.B. $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$). Jedes Molekül benötigt, im Gegensatz zum 'Zerfall', einen Partner für die Reaktion. Damit hängt die Reaktion auch davon ab, dass zwei Moleküle zusammenstossen. Die Zahl der Zusammenstöße hängt jedoch von der Konzentration des einen Partners A und des anderen Partners A ab, damit von dem Produkt der Konzentrationen (allgemein: $A + B \rightarrow P$). Wenn eine Reaktion aus einem elementaren bimolekularen Prozess besteht, dann findet man eine Kinetik 2. Ordnung. Der Umkehrschluss muss jedoch nicht gelten.

Die Reaktion $A + B \rightarrow P$, die eine Reaktion 2. Ordnung ist, kann jedoch in eine Reaktion erster Ordnung übergehen, wenn z.B. einer der Reaktionspartner im Überschuss vorhanden ist. Dann findet z.B. jedes A sofort ein B, und die Reaktionsgeschwindigkeit hängt wieder nur von $[A]$ ab.

4 Erweiterungen und wichtige Konzepte

Die bisher besprochenen Kinetiken stellen Spezialfälle dar. Es wurde der Beginn einer einfachen Reaktion beschrieben. Wenn sich die Reaktion dem Gleichgewicht nähert wird i.A. eine Rückreaktion stattfinden. Des Weiteren können Verzweigungen oder Folgereaktionen auftreten. Diese Fälle sollen im Folgenden besprochen werden. Zunächst betrachten wir jedoch die Temperaturabhängigkeit einfacher Reaktionen. Diese erlaubt eine **mikroskopische** Interpretation der Geschwindigkeitskonstante.

4.1 Temperaturabhängigkeit: Arrhenius Gleichung

Im Allgemeinen ist die Geschwindigkeitskonstante abhängig von der Temperatur, d.h. es gilt:

$$k_n = k(T)$$

In umfangreichen Experimenten hat Arrhenius (1889) folgende Temperaturabhängigkeit gefunden (A, C: Konstanten):

$$k_n = Ae^{-C/T}$$

Mit $\epsilon_a := Ck$ und $E_a = N_A\epsilon_a$ erhalten wir die berühmte **Arrhenius Gleichung**:

$$k_n = Ae^{-\epsilon_a/kT} = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.1)$$

kT hat die Einheit der Energie ($kT = 0.593$ kcal/mol bei Raumtemperatur), daher stellt ϵ_a eine Energie dar. Wie in der Thermodynamik gezeigt, gibt $e^{-\epsilon_a/kT}$ den Bruchteil der Moleküle an, die eine Energie grösser oder gleich kT besitzen. Die Rate ist damit also abhängig von der Anzahl der Moleküle, die eine Energie grösser kT haben. Dies legt ein einfaches Bild nahe, bei dem zwar oft Stösse zwischen zwei Molekülen vorkommen, jedoch nur solche Stösse zu einer Reaktion führen, bei der die Partner die Mindestenergie $\epsilon_a > kT$ mitbringen. Im Allgemeinen bezieht man sich jedoch auf molare Grössen, d.h. auf $E_a = N_A\epsilon_a$. Man nennt E_a die **Aktivierungsenergie**.

Dies lässt sich anschaulich darstellen (Abb. 7). Bei der Hinreaktion muss eine Barriere der Energie E_a , bei der Rückreaktion der Energie E'_a , überwunden werden. Die Differenz der Aktivierungsenergien

$$\Delta H = E_a - E'_a$$

ist die Reaktionsenthalpie ΔH . Die Aktivierungsenergie kann ermittelt werden, wenn die Geschwindigkeitskonstante für verschiedene Temperaturen gemessen wird. Man kann $\ln(k)$ vs $1/T$ auftragen,

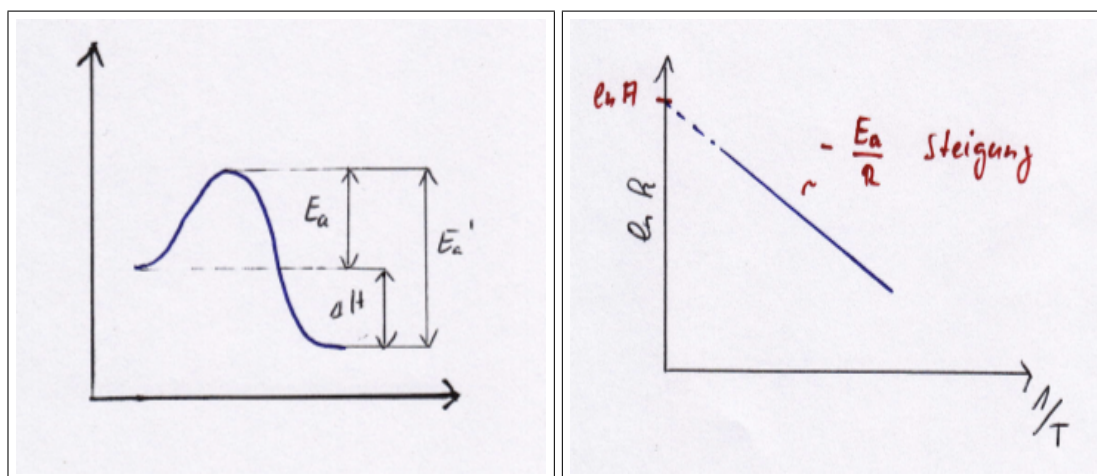


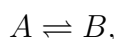
Abbildung 7: Linke Seite: Reaktionsbarriere für Hin- (E_a) und Rückreaktion (E_a'). Rechte Seite: $\ln(k)$ vs. $1/T$

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.2)$$

und aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie ablesen. Die Bedeutung der Konstante A wird weiter unten ausführlich diskutiert. A ist ein Maß für die Anzahl der Stöße, die aber nur mit der Wahrscheinlichkeit $e^{-E_a/RT}$ genügend Energie aufbringen, die Barriere zu überwinden.

4.2 Reaktion 1. Ordnung mit Rückreaktion

Betrachten wir folgende Reaktion erster Ordnung mit Rückreaktion erster Ordnung



wobei die Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion mit k_1 und für die Rückreaktion mit k_{-1} bezeichnet werden.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (4.3)$$

Des Weiteren gilt für die Bildung von B:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (4.4)$$

Dies ist ein **System gekoppelter DGL**, da die Entwicklung von $[A]$ auch von $[B]$ abhängt. Um die erste DGL zu lösen, benötigt man $[B]$, das man

erst durch die Lösung der zweiten DGL erhält. Zur Vereinfachung werden wir die DGL **entkoppeln**. Dazu verwendet man die **Stoffbilanz**:

$$[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0 = [A]_\infty + [B]_\infty \quad (4.5)$$

nach $[B]$ auflösen und in Gl. 4.3 einsetzen:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[A] - k_{-1}([A]_0 + [B]_0 - [A]) = \\ &= (k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}([A]_0 + [B]_0) = \\ &= (k_1 + k_{-1}) \left([A] - \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}([A]_0 + [B]_0) \right) = \\ &=: (k_1 + k_{-1}) ([A] - g) \end{aligned} \quad (4.6)$$

Mit $x = [A] - g$ ergibt sich $\left(\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt}\right)$:

$$-\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})x \quad (4.7)$$

Lösung:

$$\ln(x) = -(k_1 + k_{-1})t + c \quad (4.8)$$

oder ($c' = e^c$)

$$x = c' * e^{-(k_1+k_{-1})t}, \quad (4.9)$$

d.h.

$$[A] = c' * e^{-(k_1+k_{-1})t} + g, \quad (4.10)$$

Bestimme c aus Anfangsbedingungen, $t=0$ ($[A]_{t=0} = [A]_0$):

$$c' = [A]_0 - g \quad (4.11)$$

Jetzt c' einsetzen:

$$[A] = ([A]_0 - g) * e^{-(k_1+k_{-1})t} + g, \quad (4.12)$$

Für $t \rightarrow \infty$ erhält man (Thermo. GG):

$$[A]_\infty = g, \quad (4.13)$$

also

$$[A] = [A]_\infty + ([A]_0 - [A]_\infty) * e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (4.14)$$

Die Konzentration fällt also, wie bei der Reaktion 1. Ordnung, exponentiell ab. Allerdings ist der Grenzwert nicht gleich '0' sondern gleich der Konzentration im thermodynamischen Gleichgewicht $[A]_\infty$. Aufgrund der Stoffbilanz Gl. 4.5 gilt:

$$[B] = [B]_\infty + ([B]_0 - [B]_\infty) * e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (4.15)$$

Die DGL 4.3 ergibt für $t \rightarrow \infty$

$$0 = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]_\infty - k_{-1}[B]_\infty \quad (4.16)$$

und man erhält eine Beziehung zwischen der Kinetik und der Thermodynamik:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = K_{eq} \quad (4.17)$$

Im Grenzfall 'langer' Reaktionszeiten erreicht die Reaktion das **Thermodynamische Gleichgewicht**. Abb. 8 zeigt den Verlauf von $[A]$ und $[B]$.

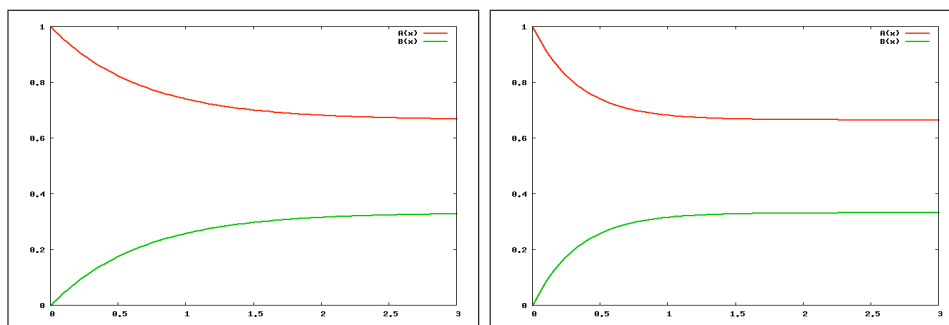


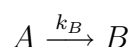
Abbildung 8: $[A]$ und $[B]$ mit $A_0 = 1$ und $B_0 = 0$, $k_1=1$, $k_{-1}=0.5$ (links) und mit $A_0 = 1$ und $B_0 = 0$, $k_1=2$, $k_{-1}=1$ (rechts)

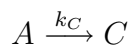
Die Gleichgewichtskonzentrationen sind durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten gegeben. Eine proportionale Änderung der Geschwindigkeitskonstanten (z.b. auf 2 und 1) beschleunigt oder verzögert das Erreichen des Gleichgewichts.

4.3 Parallelreaktionen

4.3.1 Reaktion erster Ordnung ohne Rückreaktion

Das Edukt A reagiert zu zwei verschiedenen Produkten B und C mit den Ratenkonstanten k_B und k_C :





Seien $[B]_0 = [C]_0 = 0$, dann gilt die Massenbilanz:

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0 \quad (4.18)$$

Ratengleichung für A:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_B[A] + k_C[A] = (k_B + k_C)[A] \quad (4.19)$$

Lösung (analog m=1):

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_B+k_C)t} \quad (4.20)$$

Ratengleichung für B:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[A] = k_B[A]_0 e^{-(k_B+k_C)t} \quad (4.21)$$

Lösung:

$$[B] - [B]_0 = k_B[A]_0 \int_0^t e^{-(k_B+k_C)t} dt \quad (4.22)$$

mit $[B]_0 = 0$:

$$[B] = \frac{k_B}{k_B + k_C} [A]_0 (1 - e^{-(k_B+k_C)t}) \quad (4.23)$$

Analog für C:

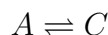
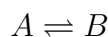
$$[C] = \frac{k_C}{k_B + k_C} [A]_0 (1 - e^{-(k_B+k_C)t}) \quad (4.24)$$

d.h.

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_B}{k_C} \quad (4.25)$$

Das Verhältnis der Produkte ist also durch das Verhältnis der Ratenkonstanten gegeben.

4.3.2 Reaktion erster Ordnung mit Rückreaktion: kinetische vs. thermodynamische Kontrolle



Wir verwenden wieder $[B]_0 = [C]_0 = 0$ und die Massenbilanz:

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0 \quad (4.26)$$

Ratengleichungen:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_B[A] + k_C[A] - k_{-B}[B] - k_{-C}[C] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_B[A] - k_{-B}[B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_C[A] - k_{-C}[C] \end{aligned} \quad (4.27)$$

Im Prinzip kann man diese gekoppelten DGL lösen. Zur Verdeutlichung des Prinzips der **kinetischen vs. thermodynamischen Kontrolle** betrachten wir jedoch nur zwei Grenzfälle:

a) kurze Zeiten t :

Hier sind die Konzentrationen $[B]$ und $[C]$ noch klein, die Rückreaktionen spielen keine Rolle, d.h. die letzten Terme in der obigen DGL werden vernachlässigt. Die Lösung ist dann wie oben (ohne Rückreaktion):

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_B}{k_C}$$

Kinetische Kontrolle: Die Produktkonzentrationen werden durch die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Wie oben ausgeführt, hängen diese mit der **Aktivierungsenergie E_a** zusammen. Kinetische Kontrolle bedeutet daher, dass die Aktivierungsenergie und NICHT die **Reaktionsenergie (Enthalpie) ΔG^0** für die Reaktion bestimmend ist.

b) lange Zeiten t : Thermodynamisches Gleichgewicht

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

Damit erhält man aus der 2. und 3. DGL von Gl. 4.27:

$$0 = \frac{d[B]}{dt} = k_B[A]_\infty - k_{-B}[B]_\infty \quad (4.28)$$

$$0 = \frac{d[C]}{dt} = k_C[A]_\infty - k_{-C}[C]_\infty \quad (4.29)$$

d.h.

$$\frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k_B}{k_{-B}} = K_{eq}^B \quad (4.30)$$

$$\frac{[C]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k_C}{k_{-C}} = K_{eq}^C \quad (4.31)$$

und:

$$\frac{[B]_\infty}{[C]_\infty} = \frac{k_B k_{-C}}{k_{-B} k_C} = \frac{K_{eq}^B}{K_{eq}^C} \quad (4.32)$$

Nun kann man die sich einstellenden Konzentrationen direkt ausrechnen. Aus der Stoffbilanz

$$[A]_0 = [A]_\infty + [B]_\infty + [C]_\infty$$

erhält man sofort:

$$[A]_\infty = \frac{[A]_0}{1 + K_{eq}^B + K_{eq}^C}, \quad [B]_\infty = \frac{[A]_0 K_{eq}^B}{1 + K_{eq}^B + K_{eq}^C}, \quad [C]_\infty = \frac{[A]_0 K_{eq}^C}{1 + K_{eq}^B + K_{eq}^C}$$

Thermodynamische Kontrolle: Die Produktkonzentrationen werden durch die **Gleichgewichtskonstanten** K_{eq} bestimmt. Wie oben ausgeführt, hängen diese mit der **Reaktionsenthalpie** ΔG^0 zusammen. Thermodynamische Kontrolle bedeutet daher, dass die Reaktionsenthalpie und NICHT die Aktivierungsenergie für die Reaktion bestimmend ist.

Am Anfang der Reaktion ist das Produktverhältnis demnach durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt, am Ende durch das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten.

Dies kann man anhand eines Beispiels illustrieren. Mit $k_B = 1s^{-1}$, $k_C = 0.1s^{-1}$, $k_{-B} = 0.01s^{-1}$, $k_{-C} = 0.0001s^{-1}$ erhält man für den Beginn der Reaktion

$$\frac{[B]_{Anfang}}{[C]_{Anfang}} = \frac{k_B}{k_C} = 10$$

(kinetische Kontrolle) und für lange Zeiten das thermodynamische Gleichgewicht

$$\frac{[B]_\infty}{[C]_\infty} = \frac{k_B k_{-C}}{k_{-B} k_C} = 0.1.$$

(thermodynamische Kontrolle). Die beiden Fälle sind in Abb. 9 dargestellt.

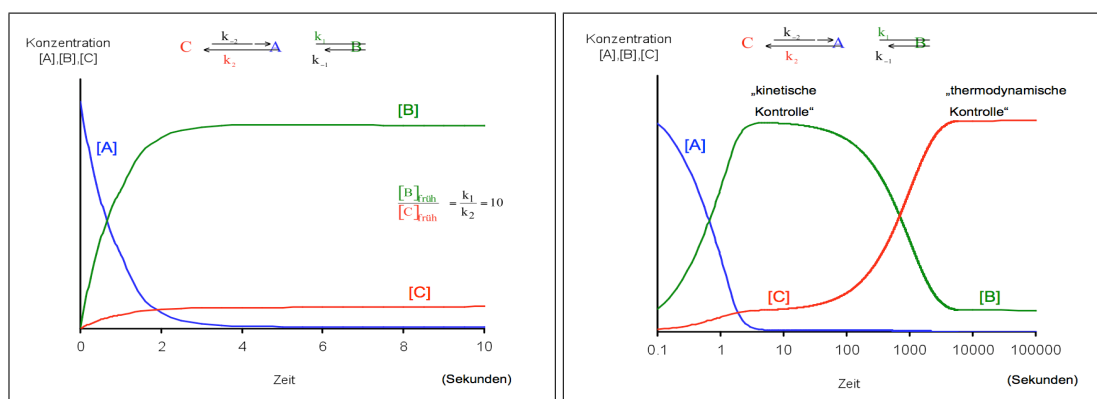
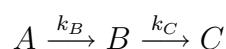


Abbildung 9: Anfang der Reaktion (links) und Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts (rechts). Abbildungen von Dr. P. Weis

4.4 Folgereaktionen

4.4.1 Folgereaktionen erster Ordnung

Wir betrachten folgende Reaktion



mit den Geschwindigkeitskonstanten k_B und k_C . Die DGL's sind folglich:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_B[A] & (4.33) \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_B[A] - k_C[B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_C[B] \end{aligned}$$

Als Anfangsbedingungen wählen wir $[B]_0 = [C]_0 = 0$. Für $[A]$ ist die Lösung wieder trivial

$$[A] = [A]_0 e^{-k_B t}, \quad (4.34)$$

aber für $[B]$ erhalten wir mit dieser Lösung eine etwas ungewöhnliche Form:

$$\frac{d[B]}{dt} + k_C[B] = k_B[A]_0 e^{-k_B t}$$

Dies ist eine DGL der Form ($[B] = y, t=x$):

$$\frac{dy}{dx} + f(x)y = g(x)$$

Allgemein löst man diese mit der Methode der Integralfaktoren. Man multipliziert beide Seiten mit:

$$e^{\int f(x)dx} = e^{\int k_C dt} = e^{k_C t}$$

und erhält:

$$e^{k_C t} \frac{d[B]}{dt} + e^{k_C t} k_C [B] = k_B [A]_0 e^{-k_B t} e^{k_C t}$$

Mit

$$\frac{d([B]e^{k_C t})}{dt} = e^{k_C t} \frac{d[B]}{dt} + e^{k_C t} k_C [B]$$

ergibt sich:

$$\frac{d([B]e^{k_C t})}{dt} = k_B [A]_0 e^{(k_C - k_B)t}$$

Integration:

$$\int d([B]e^{k_C t}) = k_B [A]_0 \int e^{(k_C - k_B)t} dt$$

$$[B]e^{k_C t} - [B]_0 e^0 = \frac{k_B [A]_0}{k_C - k_B} (e^{(k_C - k_B)t} - 1)$$

Mit der Anfangsbed. $[B]_0 = 0$ erhalten wir die Lösung:

$$[B] = \frac{k_B [A]_0}{k_C - k_B} (e^{-k_B t} - e^{-k_C t}) \quad (4.35)$$

Für $[C]$ müssen wir nicht die DGL lösen, wir können auch einfach die Randbedingungen und die Stoffbilanz verwenden:

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

$$[C] = [A]_0 \left(1 - e^{-k_B t} - \frac{k_B}{k_C - k_B} (e^{-k_B t} - e^{-k_C t}) \right)$$

oder

$$[C] = [A]_0 \left(1 + \frac{k_B e^{-k_C t} - k_C e^{-k_B t}}{k_C - k_B} \right) \quad (4.36)$$

Die Gl. 4.34,4.35,4.36 sind die Lösungen des Systems von linearen gekoppelten DGL 4.33, der Verlauf der Graphen ist in Abb. 11 dargestellt.

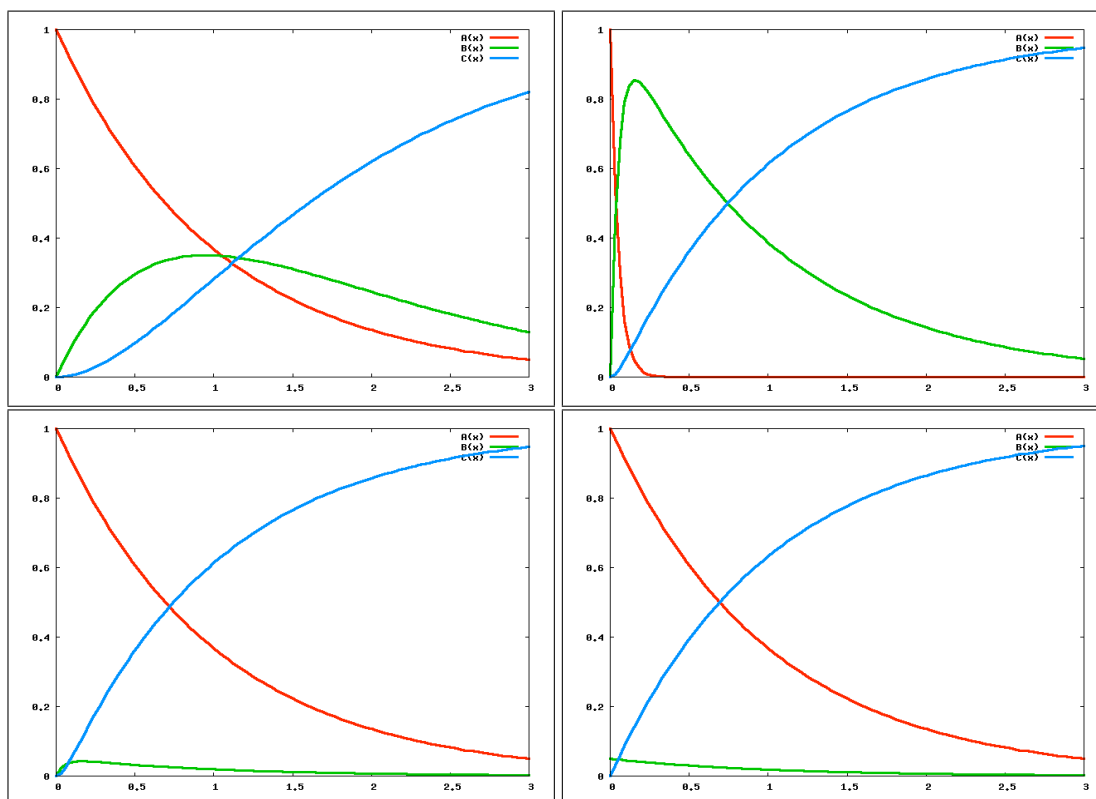


Abbildung 10: Verlauf von $[A]$, $[B]$ und $[C]$ mit den Parameterwerten (a) $k_B = 1.0$, $k_C = 1.2$, (b) $k_B = 20.0$, $k_C = 1.0$, (c) $k_B = 1.0$, $k_C = 20.0$ und (d) $k_B = 1.0$, $k_C = 20.0$ mit Quasistationaritätsprinzip (s.u.)

4.4.2 Quasistationaritätsprinzip

Dieses Prinzip stellt eine Näherung dar die es erlaubt, die DGLn zu vereinfachen. Wir haben bisher nur sehr einfache DGLn integriert, und man kann sich schon vorstellen, dass komplexere Systeme **analytisch** oft nicht lösbar sind. Oft verwendet man daher Mathematikprogramme zu deren **numerischer Lösung**. In vielen Fällen kann man jedoch Näherungen einführen, die eine approximative analytische Lösung erlauben. Beim **Quasistationaritätsprinzip (QS)** nimmt man nun an, dass sich die Konzentrationen der Intermediate $[I]$ nach einer Anfangsphase über weite Bereiche der Reaktion nur langsam ändern, d.h. die Zeitableitungen ihrer Konzentrationen vernachlässigbar sind.

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad (4.37)$$

Dies ist beim obigen Beispiel



etwa dann der Fall, wenn gilt:

$$k_B \ll k_C, \quad \text{d.h.} \quad [B] \ll [A], [C].$$

Dann wird aus dem DGL System 4.33

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_B[A] & (4.38) \\ 0 &= k_B[A] - k_C[B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_C[B] \end{aligned}$$

Die quasistationäre Konzentration von B, $[B]_{QS}$ ist allerdings nicht konstant, sondern folgt der Konzentration von A:

$$\begin{aligned} [B]_{QS} &= \frac{k_B}{k_C}[A] = \frac{k_B}{k_C}[A]_0 e^{-k_B t} & (4.39) \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_B[A]_0 e^{-k_B t} \end{aligned}$$

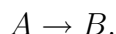
Integration:

$$[C]_{QS} = [A]_0(1 - e^{-k_B t}) \quad (4.40)$$

Abb. 11 (d) zeigt den Kurvenverlauf bei Anwendung des QS. Offensichtlich ist die Änderung von $[B]$ nur klein, wenn k_B/k_C klein ist, d.h. nur dann ist die Konzentration von B annähernd konstant und das QS kann angewendet werden.

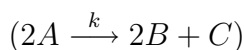
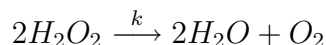
4.4.3 Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt

Wenn ein Reaktionsschritt wesentlich langsamer abläuft als alle anderen, so ist dieser der **geschwindigkeitsbestimmende Schritt** der Gesamtreaktion. Die gesamte Reaktionszeit ist durch diesen Schritt bestimmt, die anderen Schritte spielen dann kaum eine Rolle. Dies gilt allerdings nur, wenn dieser Reaktionsschritt nicht etwa durch eine Parallelreaktion umgangen werden kann. Im letzten Beispiel war dies der Schritt

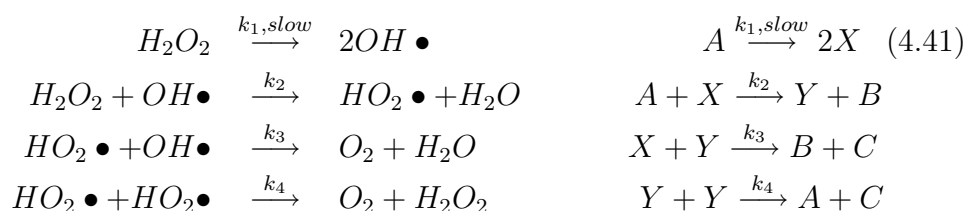


Der Schritt $B \rightarrow C$ ist dagegen so schnell, dass B sofort umgesetzt wird, also B nicht stark akkumuliert wird.

4.4.4 Beispiel

Zerfall von H_2O_2 : Quasistationaritätsprinzip

Mechanismus/Elementarreaktionen:



Dieses Reaktionsschema führt zu einem recht komplexen System von DGLn:

$$\begin{array}{l}
 a) \quad H_2O_2 : \quad -\frac{d[A]}{dt} = \quad k_1[A] + k_2[A][X] - k_4[Y]^2 \\
 b) \quad OH\bullet : \quad -\frac{d[X]}{dt} = \quad k_2[A][X] + k_3[X][Y] - 2k_1[A] \\
 c) \quad HO_2\bullet : \quad -\frac{d[Y]}{dt} = \quad k_3[X][Y] + 2k_4[Y]^2 - k_2[A][X] \\
 d) \quad H_2O : \quad \frac{d[B]}{dt} = \quad k_2[A][X] + k_3[X][Y] \\
 e) \quad O_2 : \quad \frac{d[C]}{dt} = \quad k_3[X][Y] + k_4[Y]^2
 \end{array}$$

Beim Aufstellen von (a) haben wir Folgendes bedacht:

- A 'zerfällt' mit k_1 in $2X$ (deswegen '-' Zeichen!)
- es gibt eine Parallelreaktion mit k_2 , die von $[A][X]$ abhängt, d.h. einfache Kinetik 2. Ordnung.
- es gibt eine Rückreaktion mit k_4 , die von $[Y]^2$ abhängt.

Aufstellen von (b):

- X reagiert mit A (k_2) in Reaktion 2. Ordnung

- es gibt eine Parallelreaktion mit k_3 , die von $[Y][X]$ abhängt, d.h. einfache Kinetik 2. Ordnung.
- X wird gebildet mit k_1 , hängt von $1/2[A]$ ab.

etc. ..

Wir suchen nun die Lösung von (a), d.h. $[H_2O_2](t)$. (a) ist allerdings gekoppelt an die Lösung der DGL (b) und (c), wir benötigen ja die Konzentrationsverläufe von X und Y! Hier kann man das Quasistationaritätsprinzip ausnutzen. Da $OH\bullet$ und $HO_2\bullet$ sehr reaktive Intermediate sind, sind die Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_3 sehr gross, d.h. wir können annehmen (X und Y reagieren 'sofort' weiter, sobald sie gebildet wurden):

$$\frac{d[X]}{dt} \approx \frac{d[Y]}{dt} \approx 0$$

Zur Lösung ziehen wir Gl. (c) von Gl. (b) ab:

$$k_2[A][X] + k_3[X][Y] - 2k_1[A] = k_3[X][Y] + 2k_4[Y]^2 - k_2[A][X]$$

$$k_2[A][X] - 2k_1[A] = +2k_4[Y]^2 - k_2[A][X]$$

d.h.

$$k_1[A] = k_2[A][X] - k_4[Y]^2$$

Einsetzen in (a):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A][X] - k_4[Y]^2 = 2k_1[A]$$

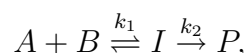
d.h.

$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 e^{-2k_1 t}$$

H_2O_2 zerfällt also formell nach Kinetik erster Ordnung, obwohl der Mechanismus wesentlich komplexer ist.

4.4.5 Vorgelagertes Gleichgewicht

Betrachten wir nun die folgende Reaktion



bei der gilt: $k_1, k_{-1} \gg k_2$. D.h. es kann sich ein intermediäres Gleichgewicht zwischen I und den Edukten einstellen, das erst langsam in Richtung P abgebaut wird. Dann gilt:

$$K = \frac{[I]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Dabei nehmen wir an, dass die Folgereaktion zu langsam ist, um das Gleichgewicht zwischen I und A+B zu stören und es gilt:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I] = k_2K[A][B]$$

Diese Reaktion hat damit die Form einer Reaktion 2. Ordnung mit der effektiven Ratenkonstante:

$$k = k_2K = \frac{k_1k_2}{k_{-1}} \quad (4.42)$$

Näherung mit QS

Wir wollen nun nicht vernachlässigen, dass I abgebaut wird. Damit erhalten wir die DGL:

$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} &= k_2[I] \\ \frac{d[I]}{dt} &= k_1[A][B] - k_{-1}[I] - k_2[I] \end{aligned} \quad (4.43)$$

Quasistationaritätsprinzip:

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0$$

Es wird nicht angenommen, dass [I] klein ist, sondern dass es sich nur sehr langsam verändert. Damit folgt:

$$[I] \approx \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2},$$

d.h. die effektive Ratenkonstante ist:

$$k = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}$$

welche identisch mit der oben gefundenen ist wenn gilt: $k_2 \ll k_{-1}$ Für P erhalten wir damit:

$$[P] \approx \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}[A][B] \quad (4.44)$$

Dieser Typ von Reaktionen ist typisch für die enzymatische Katalyse.

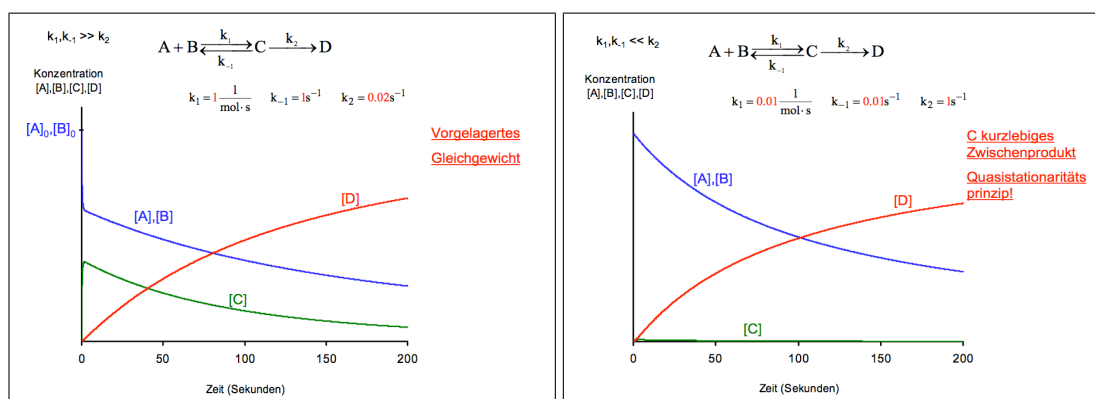


Abbildung 11: Vorgelagertes Gleichgewicht (links) und Lösung mit QS(rechts). Grafiken von P. Weis.

4.5 Komplexe Temperaturabhängigkeiten

Wir hatten gesehen, dass komplexe Reaktionen eine einfache Gestalt annehmen können, so fanden wir für die Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht eine effektive Reaktion 2. Ordnung mit Gesamtgeschwindigkeitskonstante (Gl. 4.42)

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

Mit den Arrhenius Parametern (A_1, A_{-1}, A_2) und Einsetzen der Arrhenius Gleichung erhalten wir:

$$k = \frac{A_1 A_2 e^{-E_1/RT - E_2/RT}}{A_{-1} e^{-E_{-1}/RT}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} e^{-(E_1 + E_2 - E_{-1})/RT}$$

Wir erhalten damit eine effektive Aktivierungsenergie

$$E_a = E_1 + E_2 - E_{-1}$$

Diese kann jedoch, je nach Höhe der einzelnen Barrieren, positiv oder negativ sein. Für $E_a > 0$ erhält man das erwartete Arrhenius Verhalten, die Rate steigt mit der Temperatur, für $E_a < 0$ erhält man das Gegenteil: die Rate sinkt mit der Temperatur. Dies bedeutet, dass die Rückreaktion sehr sensitiv gegenüber einer Temperaturerhöhung ist und die Konzentration von I vermindert, was die Gesamtrate verkleinert.

4.6 Zusammenfassung

Bei komplexen Reaktionen geht man wie folgt vor:

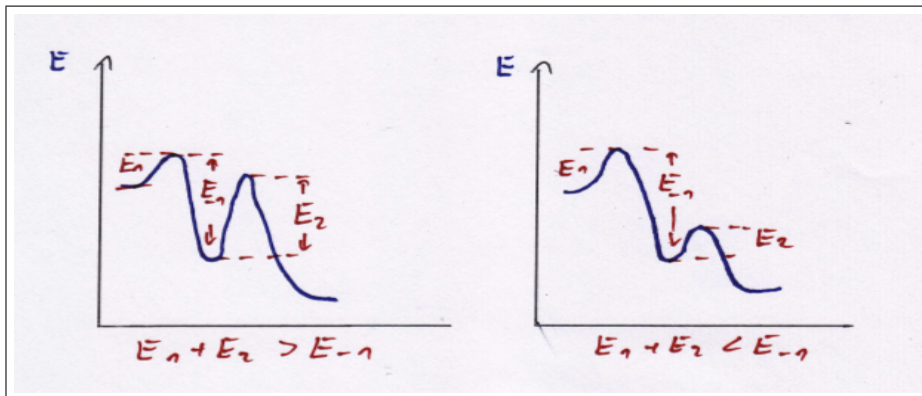


Abbildung 12: Reaktion mit zwei Reaktionsbarrieren:

1. Elementarreaktionen identifizieren.
2. Aufstellung der DGL für jeden Stoff, Annahme:
 - unimolekularer Schritt: 1.Ordnung
 - bimolekularer Schritt: 2.Ordnung
3. DGLn prüfen: Massenbilanz, Stöchiometrie $\pm \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt}$
4. Entweder Näherung (Quasistationarität) oder exakte Lösung, eventuell numerisch (Mathematika, Maple etc.) unter Berücksichtigung der Randbedingungen (A_0 etc.)

5 Komplexe Kinetiken

5.1 Unimolekulare Reaktionen: Lindeman-Hinshelwood Mechanismus

Bei unimolekularen Reaktionen stellt man i.A. eine Druckabhängigkeit der Reaktionsordnung fest, was zunächst sehr eigenartig erscheint. Wie oben dis-

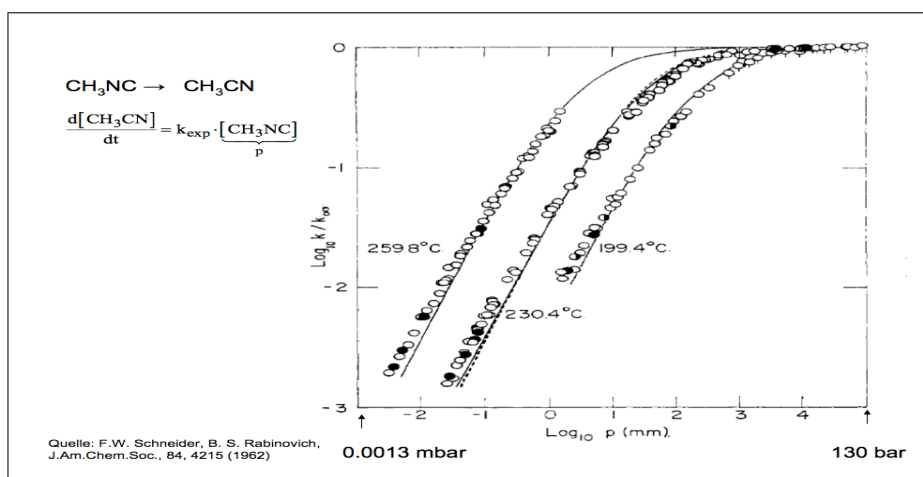
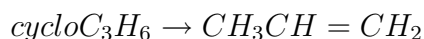


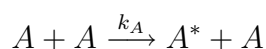
Abbildung 13: Druckabhängigkeit von k

kutiert erwartet man, dass diese Reaktionen 1. Ordnung sind. So ändert sich bei der Isomerisierung

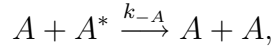


nur die Struktur des Moleküls, es muss kein weiteres Molekül angelagert werden, was eine Reaktion 2. Ordnung bedingen würde. Dennoch ist auch hier die Situation komplexer. Es ist nämlich möglich, dass ein Molekül die zur Umlagerung nötige Energie durch den Stoss mit einem anderen Molekül erhält (Aktivierung). Dann würde auch eine unimolekulare Reaktion einen Reaktionsschritt 2. Ordnung enthalten.

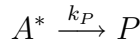
Der **Lindemann-Hinshelwood Mechanismus** nimmt eine Aktivierung des Moleküls A durch Stoss mit einem Partner an, das aktivierte Molekül wird mit A^* bezeichnet. Moleküle sind nicht starre Körper, sie haben viele Schwingungsfreiheitsgrade. Ein Stoss kann solche Schwingungen anregen, wobei bestimmte Schwingungen zum 'Bruch' des Moleküls oder dessen Isomerisierung führen können.



A^* kann die Energie durch erneuten Stoss wieder verlieren



oder ins Produkt übergehen:



Wir erhalten die folgenden DGLn für die Einzelschritte:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_A[A]^2 - k_{-A}[A][A^*] - k_P[A^*] \quad (5.1)$$

Nun kommt es darauf an, welcher der **ratenbestimmende Schritt** ist. Wenn es der Letzte ist, erhält man eine Gesamtreaktion der 1. Ordnung. Dies kann man mit Hilfe des Anwendung des **Quasistationaritätsprinzips** zeigen:

$$[A^*] = \frac{k_A[A]^2}{k_P + k_{-A}[A]} \quad (5.2)$$

und für das Produkt erhält man:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_P[A^*] = \frac{k_P k_A [A]}{k_P + k_{-A}[A]} [A] \quad (5.3)$$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz ist nun eindeutig nicht 1. Ordnung! Man kann eine effektive Geschwindigkeitskonstante für die Gesamtreaktion definieren:

$$k_{eff} = \frac{k_P k_A [A]}{k_P + k_{-A}[A]} \quad \frac{1}{k_{eff}} = \frac{k_{-A}}{k_P k_A} + \frac{1}{k_A [A]} \quad (5.4)$$

Wir wollen nun zur weiteren Analyse zwei Grenzfälle unterscheiden:

- **Hochdrucklimit:** $[A]$ ist sehr gross, d.h. $k_{-A}[A] \gg k_P$:

$$k_{eff} \approx \frac{k_P k_A}{k_{-A}} \implies \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_P k_A}{k_{-A}} [A]$$

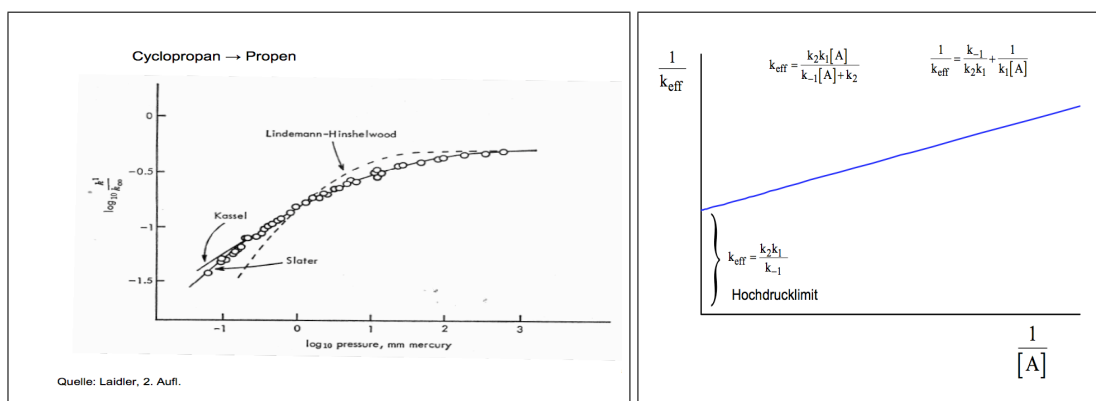
Effektiv ist dies eine Reaktion 1. Ordnung. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Zerfall von A^* .

- **Niederdrucklimit:** $[A]$ ist sehr klein, d.h. $k_A[A] \ll k_P$:

$$k_{eff} \approx k_A [A] \implies \frac{d[P]}{dt} = k_A [A]^2.$$

Reaktion 2.Ordnung. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die bimolekulare Erzeugung von A^* .

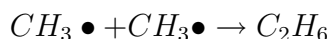
Dieses Modell ist allerdings eine sehr einfache Karikatur der molekularen Vorgänge. Es wird angenommen, dass das Molekül Anregungsenergie durch den Stoss erhält. Faktisch ist diese Energie jedoch über alle Freiheitsgrade des Moleküls verteilt. Um für die Reaktion brauchbar zu sein, muss die Energie auf die Freiheitsgrade 'konzentriert' sein, die die Konformationsänderung des Moleküls bestimmen. Für eine Isomerisierung beispielsweise muss die Energie verfügbar sein um die Rotationsbarriere der Bindung zu überwinden. Es gibt weiterführende Modelle, die dies berücksichtigen.

Abbildung 14: Druckabhängigkeit von k

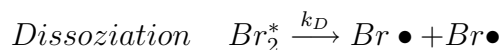
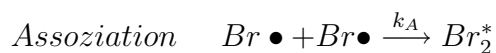
5.2 Assoziationsreaktion: Radikal-Radikal Rekombination



oder



Elementarreaktionen:



Br_2^* ist das **thermisch aktivierte** Molekül. Die Schwingungsenergie, die auf die inneren Freiheitsgrade (Rotation, Vibration) verteilt ist führt zur Dissoziation, wenn sie nicht durch Stoss abgeführt wird.

Aufstellen der Ratengleichungen und Verwendung des Stationaritätsprinzips führt zu der folgenden DGL (Beweis: Übung.):

$$\frac{d[Br\bullet]}{dt} = -2 \frac{k_A k_S [M]}{k_D + k_S [M]} [Br\bullet]^2 =: -2k_{eff} [Br\bullet]^2 \quad (5.5)$$

Es kann also eine effektive Geschwindigkeitskonstante definiert werden. Wir unterscheiden nun 2 Grenzfälle:

- hoher Druck, d.h. $[M]$ gross: $k_S [M] \gg k_D$

$$\frac{d[Br\bullet]}{dt} \approx -2k_A [Br\bullet]^2$$

Geschwindigkeitsbest. Schritt: Assoziation. Reaktion (pseudo) 2. Ordnung.

- $[M]$ klein: $k_S [M] \ll k_D$

$$\frac{d[Br\bullet]}{dt} \approx -2 \frac{k_A k_S}{k_D} [M] [Br\bullet]^2$$

Reaktion (pseudo) 3. Ordnung.

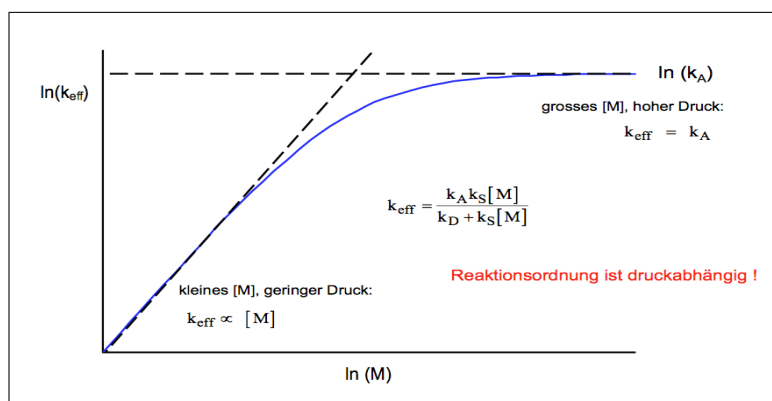


Abbildung 15: Druckabhängigkeit von k , Abb. von P. Weis.

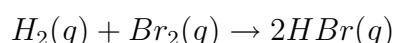
5.3 Kettenreaktionen

Viele Reaktionen in der Gasphase und Polymerisierungsreaktionen in Lösung sind sogenannte Kettenreaktionen. Nach **Initiierung** der Reaktion bilden die

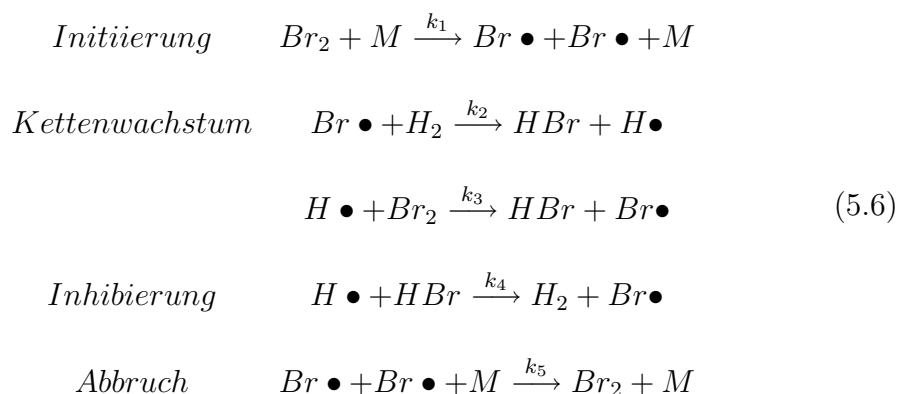
Intermediate in einem folgenden Schritt weitere Intermediate, usw., bis eine **Inhibierung** zum **Abbruch** der Kettenreaktion führt. Die Intermediate, die diese Kettenreaktion treiben, werden **Kettenträger** genannt. Bei Kernreaktionen beispielsweise sind diese Kettenträger Neutronen, in radikalischen Kettenreaktionen, wie dem folgenden Beispiel, sind sie Radikale.

5.3.1 Kettenreaktion ohne Verzweigung

Die (Gasphasen-) Reaktion



hat eine sehr komplizierte Reaktionsordnung, wie oben angesprochen. Um diese zu verstehen wurde der folgende **Mechanismus** vorgeschlagen (Folge von Elementarreaktionen):



Im **Initiierungsschritt** wird Br_2 durch einen Stoß mit M (H_2 oder Br_2) aktiviert. Dadurch erhält das Molekül kinetische Energie, die zum Zerfall führt (Lindemann-Hinshelwood). Damit ist diese Reaktion, je nach Druck, entweder 1. oder 2. Ordnung. Ebenso muss im **Abbruch**-Schritt diese Energie wieder abgeführt werden. Dies geschieht wieder durch einen Stoß mit M . Diese Reaktion ist daher 2. oder 3. Ordnung, analog zum Initiierungsschritt, abhängig vom Druck. Im **Inhibierungsschritt** wird $H \bullet$ entzogen, damit wird die Reaktion verlangsamt, aber die Terminierung erfolgt erst durch Br Rekombination.

Ratengleichung für Produktformation:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br \bullet][H_2] + k_3[H \bullet][Br_2] - k_4[H \bullet][HBr] \tag{5.7}$$

Um diese zu lösen, benötigen wir die Lösung der DGL der Kettenträger, die wir wieder durch Anwendung des **Quasistationaritätsprinzips** erhalten:

$$\begin{aligned} (a) \quad 0 &= \frac{d[Br\bullet]}{dt} = 2k_1[Br_2][M] - k_2[Br\bullet][H_2] + k_3[H\bullet][Br_2] + k_4[H\bullet][HBr] - 2k_5[Br\bullet]^2[M] \\ (b) \quad 0 &= \frac{d[H\bullet]}{dt} = k_2[Br\bullet][H_2] - k_3[H\bullet][Br_2] - k_4[H\bullet][HBr] \end{aligned}$$

Gln. (a) und (b) haben gleiche Beiträge (k_2, k_3 und k_4) mit umgekehrten Vorzeichen, das bringt uns auf die Idee, die beiden Gleichungen zu addieren:

$$0 = 2k_1[Br_2][M] - 2k_5[Br\bullet]^2[M]$$

Da $[M]$ wegfällt, erhält man:

$$[Br\bullet] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} \quad (5.8)$$

Gl. (b) nach $[H\bullet]$ auflösen und Gl. 5.8 einsetzen:

$$[H\bullet] = \frac{k_2[Br\bullet][H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} [H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \quad (5.9)$$

Dies können wir nun in Gl. 5.7 einsetzen:

$$\begin{aligned} \frac{d[HBr]}{dt} &= k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} [H_2] + \frac{k_3 k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} [H_2] [Br_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} - \\ &\quad \frac{k_4 k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} [H_2] [HBr]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \end{aligned}$$

Nun erweitern wir den 1. Term mit $(k_3[Br_2] + k_4[HBr])$, verwenden die effektiven Geschwindigkeitskonstanten

$$k := k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \quad k' := \frac{k_4}{k_3}$$

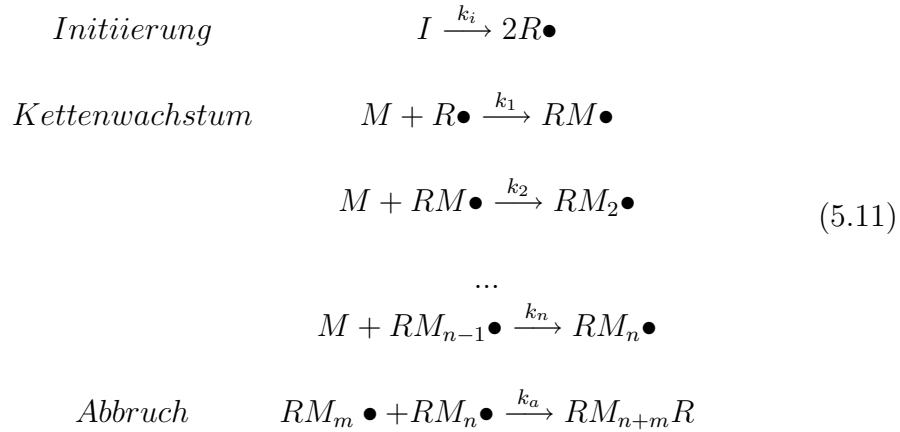
und erhalten:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]} \quad (5.10)$$

Man sieht sofort, dass die Reaktion sich mit Bildung von $[HBr]$ verlangsamt. Dies liegt an der Konkurrenzreaktion (Inhibierung), HBr bildet mit $H\bullet$ wieder das Edukt H_2 . Die Gleichung kann numerisch integriert werden.

5.3.2 Radikalische Polymerisation

Kettenwachstum erfolgt oft über radikalische Reaktionen, bei denen ein **Initiatormolekül I** in zwei **Radikale R•** zerfällt und dadurch die **Monomere M** zu einer Kette gefügt werden.



Man kann nun annehmen, dass die Geschwindigkeitskonstanten unabhängig von der Kettenlänge sind, d.h.

$$k := k_1 = k_2 = \dots = k_n$$

Nun definieren wir noch die Gesamtkonzentration der Radikale,

$$[GR\bullet] := [R\bullet] + [RM\bullet] + [RM_2\bullet] + \dots + [RM_n\bullet]$$

und wir können die DGL aufstellen:

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[M]}{dt} &= k_1[R\bullet][M] + k_2[RM\bullet][M] + k_3[RM_2\bullet][M] + \dots + k_n[RM_n\bullet][M] = \\
 &= k[GR\bullet][M]
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

Die Gesamtkonzentration der Radikale ändert sich nur am Anfang und beim Abbruch, d.h. wir können wieder das Quasistationaritätsprinzip anwenden:

$$-\frac{d[GR\bullet]}{dt} = 2k_i[I] - 2k_a[GR\bullet]^2 = 0 \tag{5.13}$$

D.h.

$$[GR\bullet] = \sqrt{k_i/k_a} \sqrt{[I]} \tag{5.14}$$

in Gl. 5.12 eingesetzt ergibt:

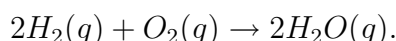
$$-\frac{d[M]}{dt} = k \sqrt{k_i/k_a} \sqrt{[I]} [M] =: \mathbf{k_{eff}} \sqrt{[I]} [M] \tag{5.15}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist damit proportional zur Wurzel der Konzentration des Initiator-moleküls.

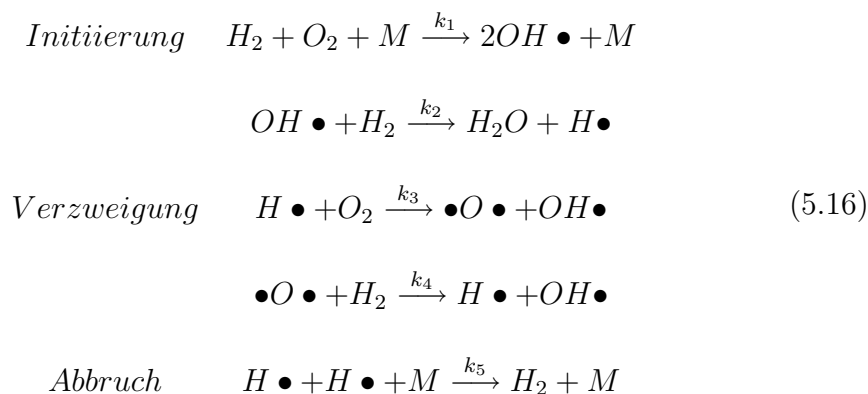
5.3.3 Kettenreaktion mit Verzweigung: Explosion

Es gibt zwei Typen von Explosionen, die **Thermische**, bei der mit jedem (exothermen) Reaktionsschritt die Temperatur erhöht wird, was zu einer weiteren Beschleunigung führt, und die **Verzweigungs-Explosion**, bei der die Anzahl der Kettenträger exponentiell wächst.

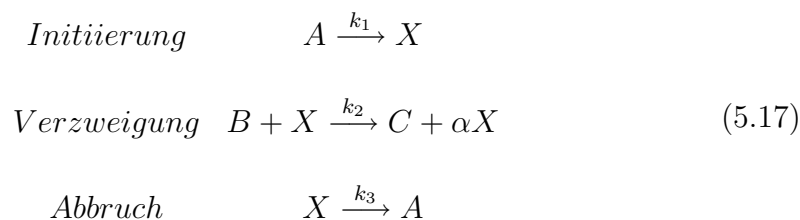
Ein Beispiel ist die Knallgasreaktion,



Die Gesamtreaktion sieht sehr einfach aus, der Mechanismus ist jedoch sehr komplex und noch nicht bis ins letzte Detail geklärt. Die Kettenreaktion involviert eine Reihe radikalischer Intermediate.



Hier wird in jedem Reaktionszyklus die Anzahl der Radikale verdoppelt. Leider verläuft diese Reaktion auf noch komplexere Weise, z.B. wird auch HO_2 gebildet, daher werden wir diese Reaktion nicht im Detail betrachten. Stattdessen wollen wir im Folgenden das stark vereinfachte Modell betrachten:



(X: radikalische Intermediate) Dabei wird sowohl der Lindemann-Hinshelwood Mechanismus im Initiierungsschritt ignoriert, wie auch der Stosspartner M beim Abbruch. $\alpha > 1$, bei der Reaktion 5.16 gilt $\alpha = 2$.

Lösung I: Quasistationarität (obwohl bei Explosion fraglich!)

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[B][X] + \alpha k_2[B][X] - k_3[X] = & (5.18) \\
 &= k_1[A] + (k_2(\alpha - 1)[B] - k_3)[X] =: k_1[A] - \lambda[X]
 \end{aligned}$$

$$[X] = \frac{k_1[A]}{\lambda} \quad (5.19)$$

Fallunterscheidung:

1. $\lambda > 0$, d.h. $k_3 > k_2(\alpha - 1)[B]$: Abbruch überwiegt Verzweigung, Lösung wie bei Kettenreaktion (HBr) oben.
2. $\lambda < 0$, d.h. $k_3 < k_2(\alpha - 1)[B]$: Verzweigung überwiegt den Abbruch, $[X]$ wird negativ, QS offensichtlich nicht anwendbar. Bei Explosion steigt $[X]$ schnell an, im Gegensatz zur QS Annahme.

Lösung II: Integration ohne QS

Betrachte den Anfang der Reaktion.

$$[A], [B] \gg [X], [A] \approx [A]_0, [B] \approx [B]_0, [X]_0 = 0$$

d.h.

$$-\lambda = (k_2(\alpha - 1)[B]_0 - k_3)$$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A]_0 - \lambda[X] \quad (5.20)$$

$\frac{dx}{dt} = a - bx \quad \int \frac{dx}{a - bx} = -\frac{1}{b} \ln(a - bx)$
--

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{\lambda} [\ln(k_1[A]_0 - \lambda[X])]_{[X]_0=0}^{[X]} &= t \\
 -\frac{1}{\lambda} \ln(k_1[A]_0 - \lambda[X]) + \frac{1}{\lambda} \ln(k_1[A]_0) &= t
 \end{aligned}$$

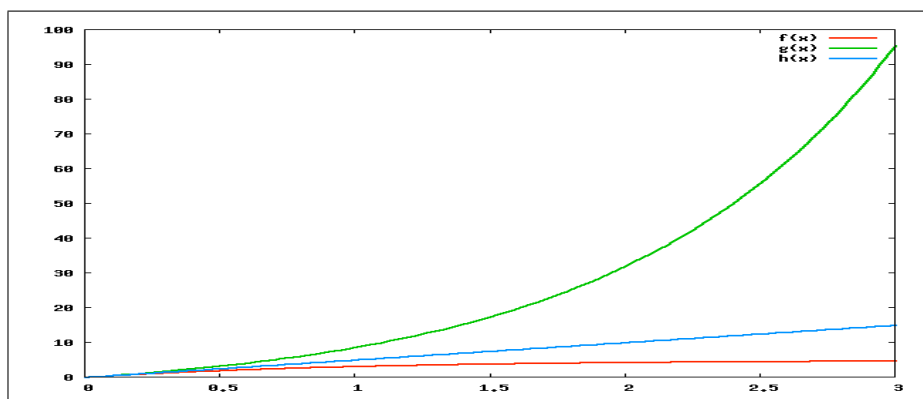


Abbildung 16: Verlauf der Konzentration $[X]$ für die drei Fälle: $k=1$, $[A]_0 = 5$, $\lambda = 1, 0, -1$

Für kurze Zeiten t erhalten wir (Anfang der Reaktion):

$$[X]_{Anfang} = \frac{k_1[A]_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (5.21)$$

Fallunterscheidung:

1. $\lambda > 0$, d.h. $k_3 > k_2(\alpha - 1)[B]$: Abbruch überwiegt Verzweigung.
 $[X]$ konvergiert mit t gegen den QS Wert Gl. 5.19

$$[X]_{Anfang} = \frac{k_1[A]}{\lambda}$$

2. $\lambda = 0$: $\frac{0}{0}$ entweder l' Hospital oder Reihendarstellung der exp Funktion.

$$\exp(x) = \sum_0^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

$$[X]_{Anfang} = k_1[A]_0 \left(t - \frac{\lambda t^2}{2!} + \frac{(\lambda^2 t^3)}{3!} - \dots \right)$$

Für $\lambda = 0$: erhalten wir:

$$[X]_{Anfang} = k_1[A]_0 t$$

3. $\lambda < 0$, d.h. $k_3 < k_2(\alpha - 1)[B]$, Verzweigung überwiegt den Abbruch:
 Explosion. mit $\lambda = -|\lambda|$

$$[X]_{Anfang} = \frac{k_1[A]_0}{|\lambda|} (e^{+|\lambda|t} - 1)$$

Hier wächst die Anzahl der Kettenträger exponentiell, damit steigt auch der Druck exponentiell. Eine Explosion findet nur für $\lambda < 0$ statt, d.h. es gibt einen Mindestdruck.

$$k_3 > k_2(\alpha - 1)[B] \rightarrow [B] > \frac{k_3}{k_2(\alpha - 1)}.$$

Man sollte aber beachten, dass dies ein sehr einfaches Modell für die Explosion ist, z.B. wurde die Druckabhängigkeit der Abbruchreaktion vernachlässigt, aber auch die termischen Aspekte: höhere Temperatur vergrößert die k 's, beschleunigt also die Reaktion weiter.

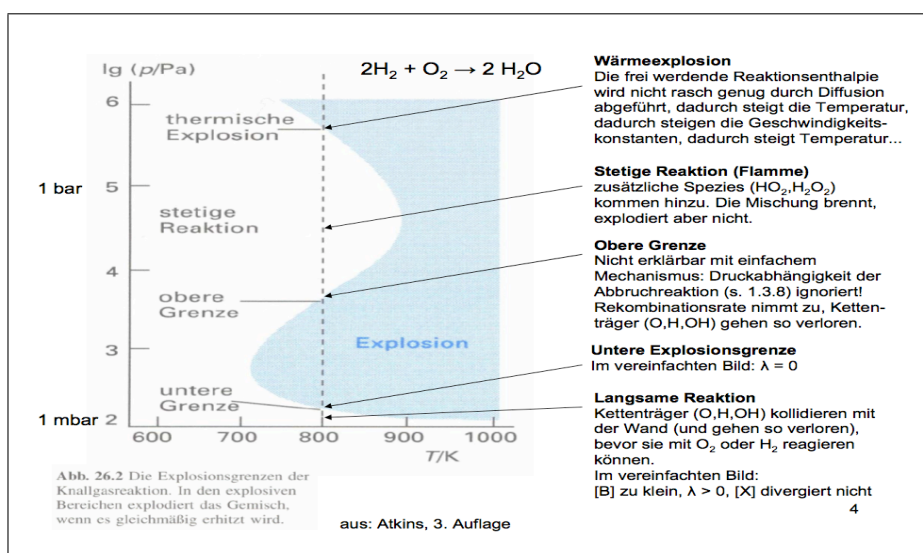
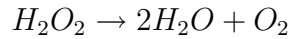


Abbildung 17: Bereiche der Explosionsreaktion: Grafik aus Atkins

5.4 Enzymatische Katalyse: Michaelis-Menten

Ein **Katalysator** ist ein Stoff, der eine Reaktion beschleunigt ohne dabei selbst chemisch verbraucht zu werden, er vermindert die Aktivierungsenergie E_a einer Reaktion, ändert aber ΔG nicht. Der Katalysator greift damit in die Kinetik ein, lässt aber die Thermodynamik unverändert. Man unterscheidet die **Homogene Katalyse**, wo Katalysator und Reaktanden in der gleichen Phase vorliegen, von der **Heterogenen Katalyse**, wo diese in unterschiedlichen Phasen vorliegen, wie z.B. die Metalloberfläche, die als Katalysator für Gasphasenreaktionen dienen kann. Ein **Enzym** ist ein biologischer Katalysator (Homogene Katalyse), meist ein Protein oder RNA.

Beispiel: Die Reaktion



ist mit $\Delta G = -103$ kJ/Mol exotherm, doch stark inhibiert durch eine hohe Barriere von $E_a = 76$ kJ/Mol. Zugabe von Iodid Ionen vermindert die Barriere auf $E_A = 57$ kJ/Mol, d.h. die Rate wird etwa um den Faktor 2000 erhöht. Das Enzym Katalase reduziert die Barriere allerdings viel drastischer auf $E_A = 8$ kJ/Mol, d.h. die Rate steigt um den Faktor 10^{15} .

Aus dem **Substrat S** und **Enzym E** bildet sich in einem ersten Schritt der **Enzym-Substrat-Komplex ES**, dieser Schritt ist reversibel. Es gibt zwei Modellvorstellung für diesen Schritt. In dem **Schlüssel-Schloss** Modell wird angenommen, dass das Substrat genau in die Bindungstasche des Enzyms passt, dieses Modell gibt ein suggestives Bild für die Enzymspezifität. Allerdings sind Enzyme strukturell flexibel. Das **'induced fit'** Modell trägt dem Rechnung indem es eine Anpassung der Bindungstasche an das Substrat berücksichtigt.

In einem zweiten Schritt zerfällt ES in das Enzym E und das **Produkt P**



Diese Reaktion haben wir oben schon einmal diskutiert (vorgelagertes Gleichgewicht). Wir haben die DGLn

$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} &= k_2[ES] \\ \frac{d[ES]}{dt} &= k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \end{aligned} \quad (5.22)$$

Anwenden von **QS** auf die 2. Gleichung ergibt:

$$[ES] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[E][S] =: \frac{1}{K_M}[E][S] \quad (5.23)$$

mit der **Michaelis-Menten Konstante**

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

Im Fall $k_2 \ll k_{-1}$ ist K_M identisch mit der Gleichgewichtskonstanten K^{eq} .

Nun verwenden wir die **Massenbilanz** für das Enzym:

$$[E]_0 = [ES] + [E]$$

Wenn wir nun $[E] = [E]_0 - [ES]$ in die Gleichung 5.23 einsetzen und umformen erhalten wir:

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]} \quad (5.24)$$

Dies in Gl. 5.22 für $[P]$ einsetzen ergibt die **Michaelis-Menten Gleichung**:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} \quad (5.25)$$

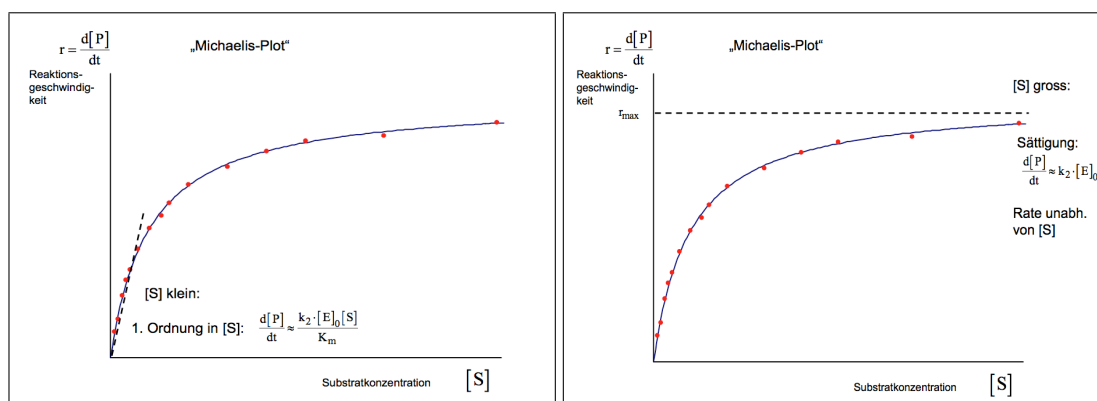


Abbildung 18: Michaelis-Menten Kinetik, Abb. von P. Weis.

Grenzfälle:

1. $[S] \ll K_M$, d.h. wenig Substrat in Lösung:

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

Kinetik 1. Ordnung.

2. $[S] \gg K_M$, Sättigungskinetik

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[E]_0$$

Kinetik 0. Ordnung. Geschwindigkeit nur abhängig von Enzymmenge. Dies ist auch die **maximale Geschwindigkeit** $r_{max} = k_2[E]_0$ da (siehe Gl. 5.25)

$$\frac{[S]}{K_M + [S]} < 1.$$

Die beiden Grenzfälle sind in Abb. 18 dargestellt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit $r = d[P]/dt$ lässt sich durch r_{max} ausdrücken:

$$r = \frac{r_{max}[S]}{K_M + [S]} \quad (5.26)$$

Betrachten wir die halbe maximale Geschwindigkeit, $r_{max/2} = r_{max}/2$, die sich bei der Konzentration $[S]_{max/2}$ einstellt.

$$r_{max/2} = \frac{r_{max}[S]_{max/2}}{K_M + [S]_{max/2}} \quad (5.27)$$

oder:

$$[S]_{max/2} = K_M$$

Man kann also K_M direkt aus dem Michaelis-Menten Plot ablesen (Abb. 19 links). Sehr nützlich ist auch die **Lineweaver-Burk** Darstellung, die Gl. 5.26 invertiert.

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M + [S]}{r_{max}[S]} = \frac{1}{r_{max}} + \frac{K_M}{r_{max}} \frac{1}{[S]}$$

Diese Darstellung hat die Form einer Geradengleichung $f(x) = a + bx$, d.h. durch Auftragen von

$$\frac{1}{r} \quad \text{vs} \quad \frac{1}{[S]}$$

kann man direkt die Steigung $b = \frac{K_M}{r_{max}}$ und $a = \frac{1}{r_{max}}$ ablesen (Abb. 19 rechts).

Katalytische Effizienz

Die maximale Geschwindigkeit wird unter Sättigungsbedingungen gemessen, wo die maximale Geschwindigkeit durch $r_{max} = k_2[E]_0$ gegeben ist. Ein Maß für die Effizienz des Enzyms könnte daher die katalytische Konstante

$$k_{cat} = k_2$$

sein. k_{cat} wird Wechselzahl genannt ('turnover frequency') und gibt die Anzahl der katalytischen Zyklen pro Zeiteinheit an. Enzyme arbeiten jedoch unter physiologischen Bedingungen die weit von der Sättigung entfernt sind, die Geschwindigkeit ist daher nur

$$v = k_{cat}[ES].$$

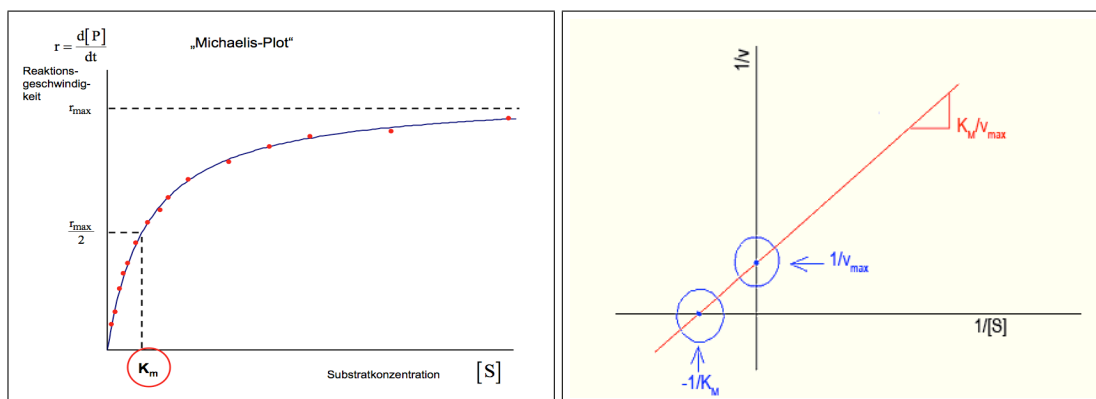


Abbildung 19: Michaelis-Menten Kinetik, Abb. von P. Weis (links) und Lineweaver-Burke Darstellung (rechts, Quelle: www.chemgapedia.de)

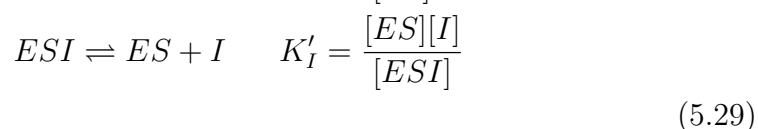
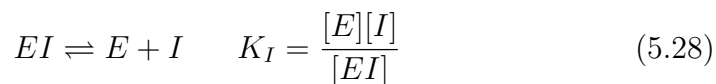
Die Bildung von $[ES]$ wird jedoch von K_M bestimmt, die katalytische Effizienz hängt im Fall $[S] \ll K_M$ (s.o.) wegen

$$v = \frac{k_{cat}}{K_M} [E]_0 [S]$$

von dem Quotienten $\epsilon = k_{cat}/K_M$ ab, der die enzymatische Umsatzgeschwindigkeit charakterisiert. Diese kann die Entstehungsrate von $[ES]$ nicht überschreiten, die durch die Diffusionsgeschwindigkeit begrenzt ist.

Inhibierung

Die Enzymfunktion kann auf zwei Weisen inhibiert werden, **kompetitiv**, wenn der **Inhibitor I** an der gleichen Stelle bindet wie das Substrat, dann ist das Enzym blockiert. Oder **nicht-kompetitiv**, hier bindet **I** an einer anderen Stelle als **S**, deaktiviert aber dann den Komplex **ES** durch Bildung von **ESI**. Um dies zu beschreiben, müssen in der Kinetik noch die folgenden beiden Gleichgewichte berücksichtigt werden.



Mit den Definitionen:

$$\alpha = 1 + [I]/K_I \quad \alpha' = 1 + [I]/K'_I$$

erhält man eine modifizierte Michaelis-Menten Kinetik

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{\alpha'K_M + \alpha[S]} \quad (5.30)$$

Durch kinetische Analyse kann mit Hilfe der Lineweaver-Burk Darstellung die Art der Inhibierung festgestellt werden (für Details, siehe etwa Atkins oder Allen).

5.5 Photochemie

Die Photochemie beschäftigt sich mit Reaktionen, die durch Licht (Photonen) initiiert werden. Um diese formal richtig behandeln zu können, benötigt man die Quantenmechanik (QM: PCII). Im Molekül sind die Elektronen im Raum um die positiv geladenen Kerne verteilt, wie genau, das beschreibt die QM. Die genaue Verteilung ist jedoch wichtig, um die chemische Bindung verstehen zu können. Die Elektronenanordnung führt zu einer Kompensation der Abstossung der positiv geladenen Kerne, und eine effektive Anziehung/Bindung zwischen den Atomen entsteht. Die genaue Anordnung der Elektronen im Molekül bestimmt damit auch die Details der Geometrie im Molekül, d.h. die Bindungsabstände, Winkel etc.

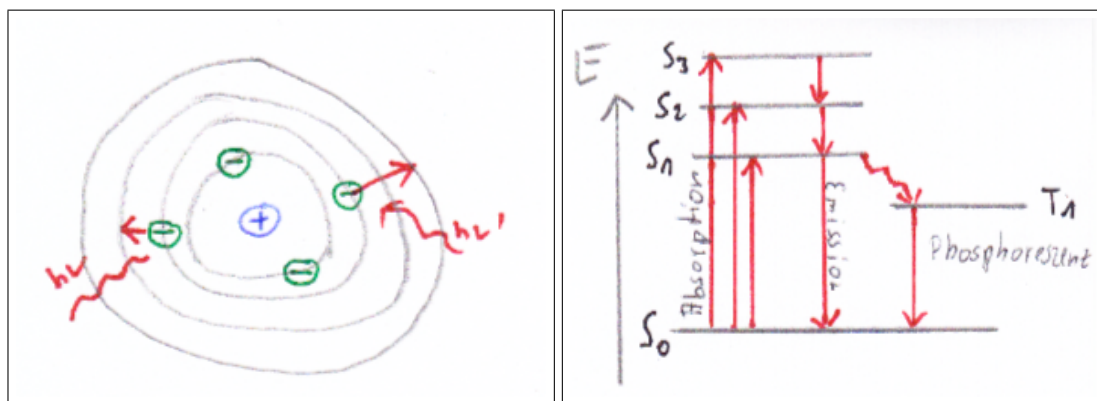


Abbildung 20: Bohrsches Atommodell (links) und Energieniveaus eines Moleküls

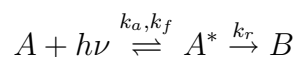
Das Bohrsche Atommodell, das eine Analogie zum Planetenmodell darstellt, ist viel zu einfach um den Sachverhalt beschreiben zu können. Eine qualitativ richtige Einsicht besteht jedoch in der Quantelung der Energie, die Elektronen können sich nur auf bestimmten, energetisch determinierten Bahnen bewegen. So kann Licht nur zu bestimmten Anregungen der Elektronen

auf andere 'Bahnen' (diese Konzept wird in der QM revidiert) führen. Man bezeichnet den **elektronischen Grundzustand mit S_0** , den **ersten angeregten Zustand mit S_1** etc. Wenn also durch Licht der S_1 angeregt wird, verändert sich die Elektronenanordnung im Molekül, dadurch verändert sich auch die Bindung zwischen den Atomen.

Wenn ein Molekül durch Licht ($h\nu$) **elektronisch angeregt wird**, können mehrere Prozesse stattfinden:

1. **Emission:** das Molekül kann das Licht wieder abgeben (**Fluoreszenz**).
2. Da durch Veränderung der Elektronenverteilung sich andere Bindungsverhältnisse einstellen können, kann das Molekül im S_1 (oder höher angeregt Zustände) (Abb. 21):
 - **dissoziieren**, wenn es kein Energieminimum im S_1 gibt.
 - die Struktur **relaxieren**, wenn sich das Energieminimum im S_1 von dem im S_0 unterscheidet. Wenn das Molekül dann wieder ein Photon abgibt (Fluoreszenz), hat dieses Photon eine geringere Energie (Rotverschiebung gegenüber der Anregungswellenlänge).
 - **isomerisieren**, wenn im S_1 eine Rotation von Winkeln favorisiert wird.
3. **Inter-System-Crossing (ISC):** Es kann ein Übergang von einem Singulett (S_1) in einen Triplett (T_1) Zustand stattfinden. Wenn der T_1 durch Strahlung in den S_0 übergeht, nennt man das **Phosphoreszenz** (Abb. 20).

Betrachten wir nun eine photoinduzierte Reaktion (z.B: Spaltung von Br_2):



A^* bezeichne das Molekül im ersten angeregten Zustand.

$$\begin{aligned} \frac{d[A^*]}{dt} &= k_a[A]\Phi - k_f[A^*] - k_r[A^*] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_r[A^*] \end{aligned} \quad (5.31)$$

Die Photonen werden hier wie ein Stoff behandelt, Φ ist die Lichtintensität (Photonen/Zeit Probenvolumen). Anwenden des QS auf die erste Gleichung:

$$[A^*] = \frac{k_a[A]\Phi}{k_f + k_r}$$

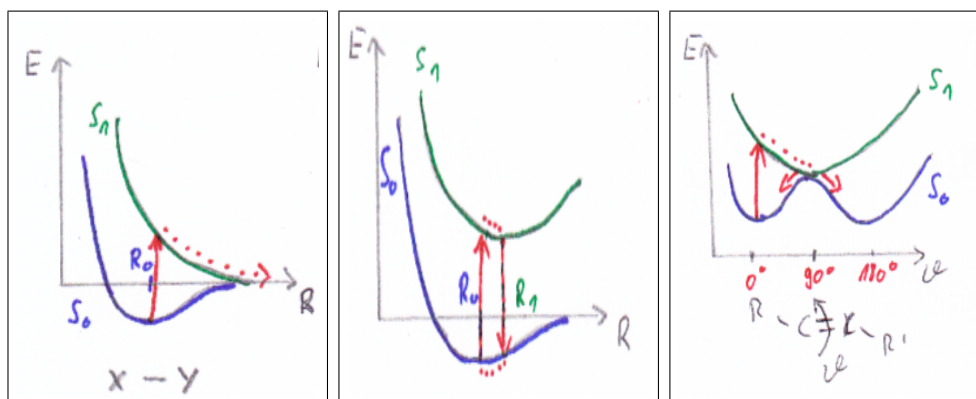


Abbildung 21: Dissoziation, Relaxation und Isomerisierung im ersten angeregten Zustand

und in die Zweite einsetzen:

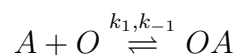
$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_r k_a [A] \Phi}{k_f + k_r} \quad (5.32)$$

5.6 Heterogene Katalyse: Reaktionen an Oberflächen

5.6.1 Langmuir Adsorptionsisotherme

Reaktionen, die von Festkörperoberflächen katalysiert werden setzen in einem ersten Schritt die Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche (OF) voraus. Man unterscheidet zwischen **Physisorption**, wo die Moleküle eine VdW (Dispersion) Bindung mit der OF eingehen und der **Chemisorption**, deren Bindungscharakter eher der chemischen Bindung entspricht.

Eine Oberfläche weist nun eine bestimmte Anzahl an **Bindungsstellen O** auf. Z.B. kann jedes Oberflächenatom ein ungepaartes Elektron haben das prinzipiell in der Lage ist, eine Bindung mit einem anderen **Atom/Molekül A** einzugehen (Abb. 22). Da dies reversibel ist, betrachten wir folgenden Mechanismus



mit der Ratengleichung:

$$\frac{d[OA]}{dt} = k_1 [O][A] - k_{-1} [OA] \quad (5.33)$$

Die Oberfläche ist 2-dimensional, die Konzentrationen $[O]$ und $[OA]$ sind daher als (Anzahl Teilchen)/Fläche gegeben. Nun hat die Oberfläche eine

maximale Anzahl an Bindungsstellen O , d.h. die Konzentration von OA erreicht ihr Maximum $[OA]_{max}$, wenn alle Bindungsstellen belegt sind. Die Zahl ($0 \leq \theta \leq 1$)

$$\theta = \frac{[OA]}{[OA]_{max}}$$

gibt die Oberflächenbedeckung an und wir können die Ratengleichung damit auch schreiben als ($[O] + [OA] = [OA]_{max}$):

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1(1 - \theta)[A] - k_{-1}\theta \quad (5.34)$$

Mit $pV = NkT$ sehen wir sofort, dass bei $V, T = \text{konst.}$ der Druck propor-

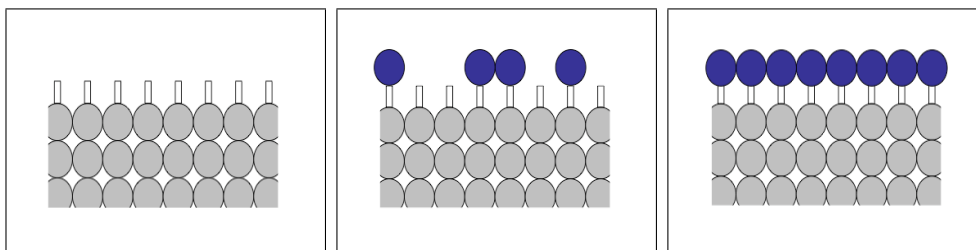


Abbildung 22: Oberflächebedeckung mit $\theta = 0$, $\theta = 0.5$ und $\theta = 1$. Abb. von P. Weis

tional zur Anzahl der Teilchen im Volumen V ist, p ist also proportional zu $[A]$. Damit können wir sofort schreiben:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1(1 - \theta)p - k_{-1}\theta \quad (5.35)$$

Im Gleichgewicht ($d\theta/dt = 0$) erhalten wir mit $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ damit die **Langmuir-Adsorptionsisotherme** (Abb. 23):

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (5.36)$$

Abweichungen von dieser Isotherme treten bei **Multilagen-Adsorption** und bei unterschiedlich stark bindenden Adsorptionsplätzen auf.

5.6.2 Oberflächenreaktionen: Heterogene Katalyse

Beispiele:

- Ammoniaksynthese: $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$

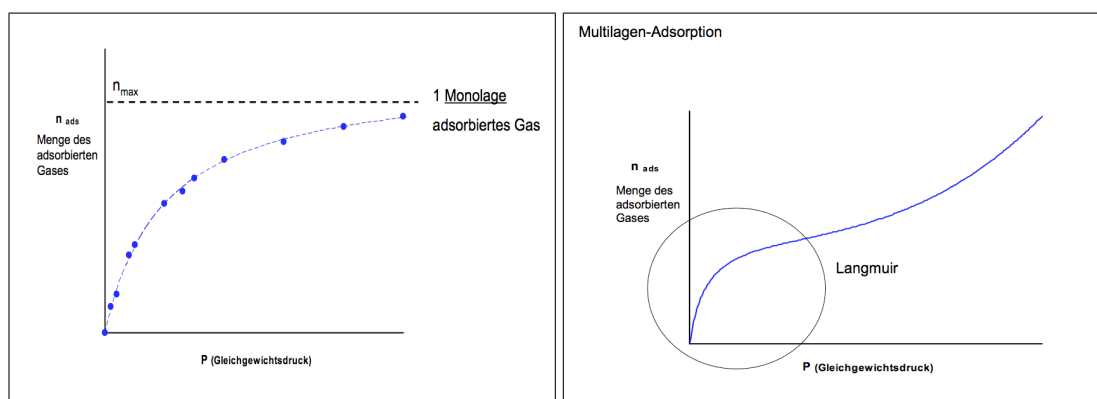


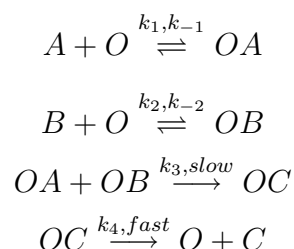
Abbildung 23: Langmuir Isotherme (rechts) und Abweichung bei Multilagen-Adsorption. (Abb. von P. Weis)

- Abgaskatalysator: NO_x zu N_2 , CO zu CO_2 .

Diese Reaktionen vom Typ



wollen wir näherungsweise als **vorgelagertes Gleichgewicht** betrachten.



Wir verwenden nun Gl. 5.35 für A und B an und beachten, dass für die Hinreaktion die Anzahl der freien Bindungsplätze durch $(1 - \theta_A - \theta_B)$ gegeben ist. Dies führt auf die DGLn:

$$\begin{aligned} (a) \quad \frac{d\theta_A}{dt} &= k_1(1 - \theta_A - \theta_B)p_A - k_{-1}\theta_A = 0 & (5.37) \\ (b) \quad \frac{d\theta_B}{dt} &= k_2(1 - \theta_A - \theta_B)p_B - k_{-2}\theta_B = 0 \\ (c) \quad \frac{d\theta_C}{dt} &= k_3\theta_A\theta_B - k_4\theta_C = 0 \\ (d) \quad \frac{d[C]}{dt} &= k_4\theta_C \end{aligned}$$

Für Gl. (a) und (b) nehmen wir thermodynamisches Gleichgewicht an (wie oben), für (c) wenden wir QS an. Mit QS für (c), $k_3\theta_A\theta_B = k_4\theta_C$, erhalten

wir für (d):

$$\frac{d[C]}{dt} = k_4\theta_C = k_3\theta_A\theta_B$$

Wir benötigen also θ_A und θ_B . Dazu teilen wir (a) durch (b) und erhalten:

$$\frac{K_{AP_A}}{K_{BP_B}} = \frac{\theta_A}{\theta_B}$$

Dies nach θ_B auflösen und in (a) einsetzen:

$$\theta_A = \frac{K_{AP_A}}{1 + K_{AP_A} + K_{BP_B}}$$

Man erhält ein analoges Ergebnis für B und erhält für (d):

$$\frac{d[C]}{dt} = k_4\theta_C = k_3\theta_A\theta_B = k_3 \frac{K_{AP_A}K_{BP_B}}{(1 + K_{AP_A} + K_{BP_B})^2} \quad (5.38)$$

Diese Gleichung geht von dem sehr einfachen Modell aus, jeder Schritt kann komplizierter sein. So kann insb. auch der Desorptionsschritt (d) langsam sein, dann gäbe es eine Inhibierung durch das Produkt. OA und OB können auf der Oberfläche diffundieren, k_3 ist also auch durch die **Diffusion** auf der Oberfläche limitiert.