

Physikalische Chemie I

Reaktionskinetik

Stand: SoSe 2014

Prof. Dr. Peter Gräber

E-Mail: peter.graeber@physchem.uni-freiburg.de

Überarbeitung / Illustrationen: C. Wacker

Lehrbücher:

P.W. Atkins: Physikalische Chemie. Wiley-VCH

G. Wedler / H-J. Freund: Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Wiley-VCH

Engel / Reid: Physikalische Chemie. Pearson-Studium

S.R. Logan: Grundlagen der chemischen Kinetik. Wiley-VCH

Inhaltsverzeichnis

1. Definition der Reaktionsgeschwindigkeit.....	1
2. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung	3
3. Reaktionsordnung und Reaktionsmechanismus	5
4. Experimentelle Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstanten ...	7
5. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	9
6. Hin- und Rückreaktion.....	11
7. Parallelreaktionen	12
8. Folgereaktionen	14
9. Katalyse.....	16
10. Enzymkatalyse	17
11. Mechanismen verschiedener Reaktionen	21
11.1. Aktivierung von Molekülen (Lindemann- Mechanismus)	21
11.2. Kettenreaktionen.....	22
11.3. Ozonkonzentration in der Atmosphäre.....	25
12. Herleitung der Arrhenius-Gleichung aus der Gaskinetik.....	27
13. Aktivierungsenergie bei komplexen Reaktionen	32
14. Adsorption und heterogene Katalyse.....	34
14.1. Die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme	34
14.2. Heterogene Katalyse	37
15. Diffusion.....	41
15.1. Phänomenologische Beschreibung	41
15.2. Brown'sche Molekularbewegung	44
15.3. Diffusion in Lösung.....	48
15.4. Diffusion - Beweglichkeit – Reibung	48

Reaktionskinetik

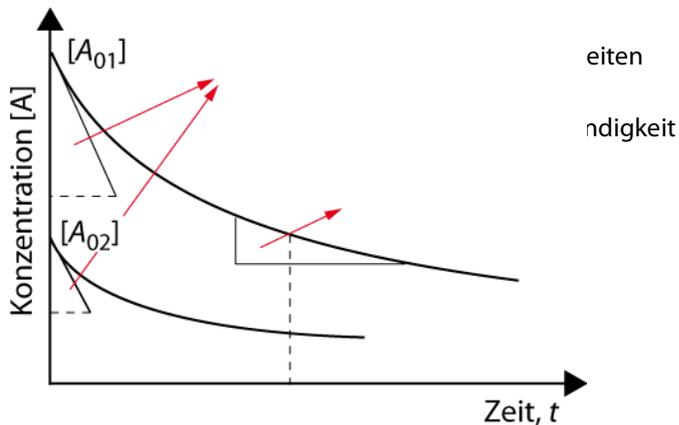
Die Reaktionskinetik beschäftigt sich mit der zeitlichen Veränderung der Konzentrationen in chemisch reagierenden Systemen.

Die Thermodynamik beschreibt Gleichgewichtszustände. Die Kinetik beschreibt wie schnell die Gleichgewichtszustände erreicht werden, d.h. zusätzlich zu den üblichen Parametern der Thermodynamik tritt hier noch die Zeit, t , auf.

1. Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

Wir betrachten eine Reaktion $A \rightarrow B$

Am Anfang sei $[A] = [A]_0 \rightarrow$ Anfangskonzentration
 $[B] = 0 \rightarrow$ kein B vorhanden



Man definiert als Reaktionsgeschwindigkeit:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{\text{Änderung der Konzentration von A}}{\text{Zeit}}$$

Da man die Reaktionsgeschwindigkeit als positive Zahl angibt, multipliziert man bei verschwindenden Stoffen mit -1 .

Bestimmt man die Geschwindigkeit bei $t = 0$, so erhält man die "Anfangsgeschwindigkeit", die zur Konzentration $[A]_0$ gehört.

Untersucht man die Geschwindigkeit bei verschiedenen Anfangskonzentrationen, findet man, dass die Geschwindigkeit von der Konzentration abhängt.

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

Aus der chemischen Reaktionsgleichung (1) ergibt sich, dass aus 1 A jeweils 1 B gebildet wird, d.h. die Konzentration von A nimmt ab, die von B nimmt zu.

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

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion kann also sowohl durch Messung von A als auch durch Messung von B ermittelt werden.



Wir hatten die Größe ξ als Reaktionsvariable eingeführt:

$$dn_i = v_i d\xi$$

Differenzieren wir nach t , so erhalten wir:

$$\frac{dn_i}{dt} = v_i \frac{d\xi}{dt}$$

Dividiert man durch das Volumen in dem die Reaktion abläuft (V soll konstant bleiben bei der Reaktion), so erhält man:

$$\frac{dn_i}{V dt} = v_i \frac{d\xi}{V dt} = \frac{dc_i}{dt}$$

Einheit: $[\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{M s}^{-1}]$

Allgemeine Definition der Reaktionsgeschwindigkeit:

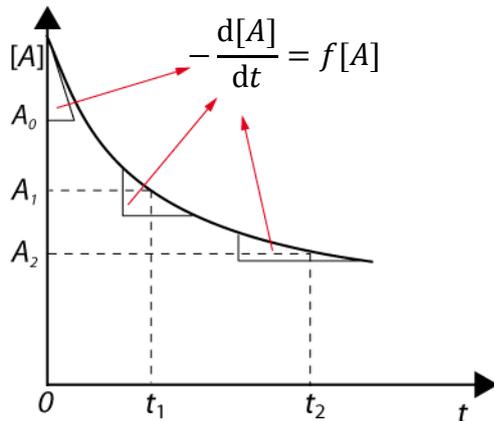
$\frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{d\xi}{V dt}$ Abkürzung = $\frac{dx}{dt}$ oder Abkürzung = v
--

Beispiel: $5 A + 2 B \rightarrow C + 3 D$

$$-\frac{1}{5} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[D]}{dt}$$

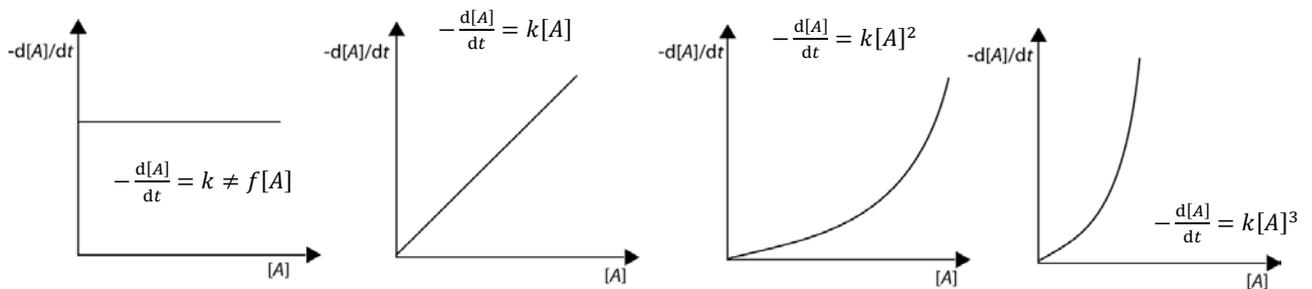
Entsprechend dieser Definition kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch einen beliebigen Stoff i gemessen werden. Division durch v_i (Vorzeichen beachten) ergibt immer den gleichen Zahlenwert.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung



Man findet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Zeit bzw. von der Konzentration abhängt. Trägt man z.B.

$-\frac{dA}{dt}$ gegen die Konzentration von A auf, findet man je nach der betrachteten Reaktion verschiedene Zusammenhänge:



Diese verschiedenen Abhängigkeiten von $\frac{dA}{dt}$ von A benutzt man zur Klassifikation der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen. Man nennt

$-\frac{dA}{dt} = k$	Reaktion 0. Ordnung	} Reaktionsordnungen
$-\frac{dA}{dt} = kA$	Reaktion 1. Ordnung	
$-\frac{dA}{dt} = kA^2$	Reaktion 2. Ordnung	
$-\frac{dA}{dt} = kA^3$	Reaktion 3. Ordnung	

Definition: Die Reaktionsordnung ist die Summe der Exponenten der Konzentrationen in der Geschwindigkeitsgleichung.

Beispiele:

Reaktion 0. Ordnung: $-\frac{dA}{dt} = kA^0 = k$

Reaktion $(a + b)$ ter Ordnung:

Hat man verschiedene Reaktionspartner A und B , so findet man allgemein:

$-\frac{dA}{dt} = kA^a B^b$ Die Ordnung der Reaktion ist dann $(a + b)$

Reaktion mit gebrochener Ordnung:

$-\frac{dA}{dt} = kA^{\frac{1}{2}} B = k\sqrt{AB}$ Die Ordnung der Reaktion ist 1,5

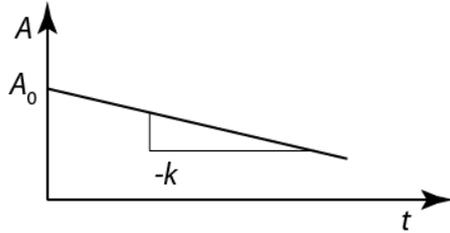
0. Ordnung

$$-\frac{dA}{dt} = k$$

$$-\int_{A_0}^A dA = k \int_0^t dt$$

$$-A \Big|_{A_0}^A = kt = -A + A_0$$

$$A = A_0 - kt$$



$$\frac{1}{2}A_0 = A_0 - k\tau_{1/2}$$

$$k = \frac{A_0}{2\tau_{1/2}}$$

Beispiele: Heterogene Katalyse
Enzymkinetik → keine
Elementarreaktion

1. Ordnung (Elementarreaktion)

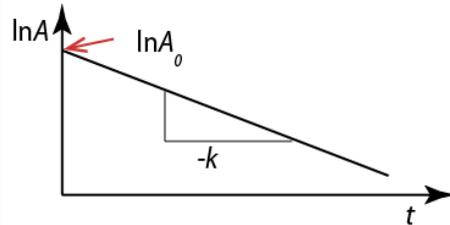
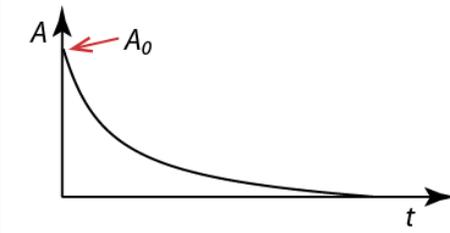
$$-\frac{dA}{dt} = kA$$

$$-\int_{A_0}^A \frac{dA}{A} = k \int_0^t dt$$

$$-\ln A \Big|_{A_0}^A = kt$$

$$\ln \frac{A}{A_0} = -kt$$

$$A = A_0 \exp(-kt)$$



$$\ln \frac{\frac{1}{2}A_0}{A_0} = -k\tau_{1/2}$$

$$-\ln 2 = -k\tau_{1/2}$$

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$$

Beispiele: radioaktiver Zerfall
 $^{32}\text{P} \rightarrow ^{32}\text{S} + e$
 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{NO}_2$

2. Ordnung (Elementarreaktion)

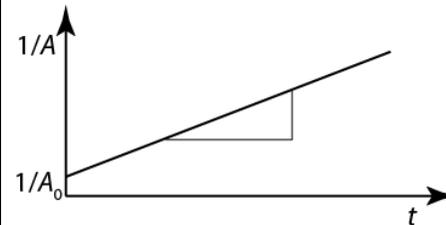
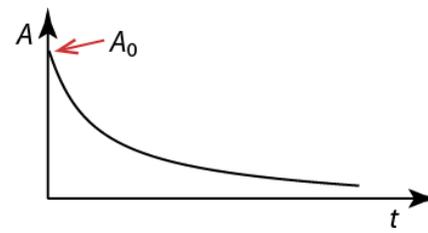
$$-\frac{dA}{dt} = kA^2$$

$$-\int_{A_0}^A \frac{dA}{A^2} = k \int_0^t dt$$

$$-\left(-\frac{1}{A}\right) \Big|_{A_0}^A = kt$$

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = kt$$

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + kt$$



$$\frac{1}{\frac{A_0}{2}} = \frac{1}{A_0} + k\tau_{1/2}$$

$$\frac{2}{A_0} - \frac{1}{A_0} = k\tau_{1/2}$$

$$k = \frac{1}{A_0\tau_{1/2}}$$

Beispiele: Esterverseifung
 $\text{J}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{HJ}$

3. Ordnung

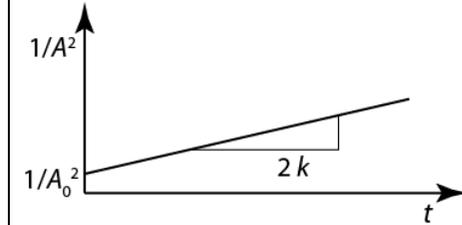
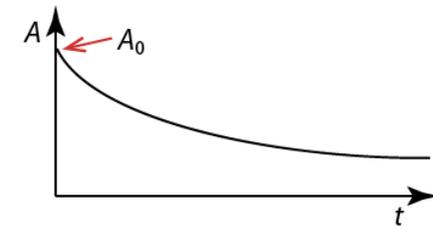
$$-\frac{dA}{dt} = kA^3$$

$$-\int_{A_0}^A \frac{dA}{A^3} = k \int_0^t dt$$

$$-\left(-\frac{1}{2A^2}\right) \Big|_{A_0}^A = kt$$

$$\frac{1}{2A^2} - \frac{1}{2A_0^2} = kt$$

$$\frac{1}{A^2} = \frac{1}{A_0^2} + 2kt$$



$$\frac{1}{\left(\frac{A_0}{2}\right)^2} = \frac{1}{A_0^2} + 2k\tau_{1/2}$$

$$\frac{4}{A_0^2} - \frac{1}{A_0^2} = 2k\tau_{1/2}$$

$$\frac{3}{A_0^2} = 2k\tau_{1/2}$$

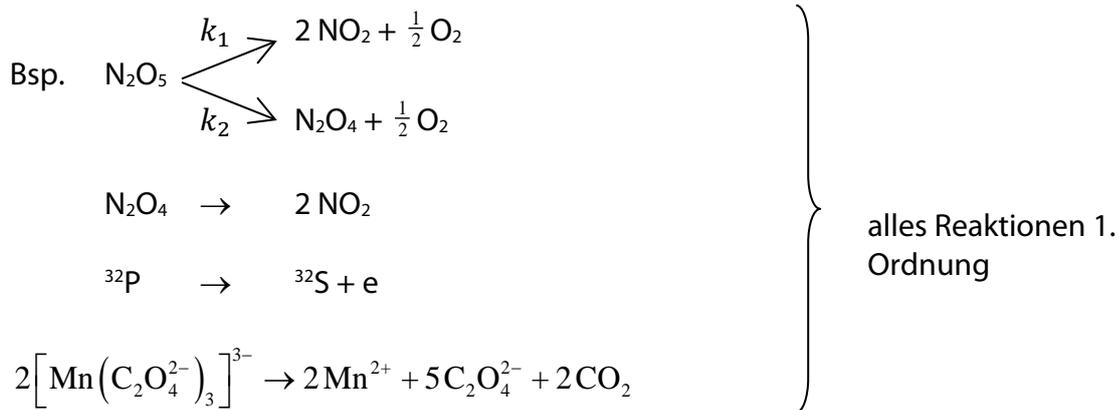
$$k = \frac{3}{2A_0^2\tau_{1/2}}$$

Beispiel: $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$

sh. Grafiken: Zusammenhang zw. Halbwertszeit u. Geschwindigkeitskonstante: Integration wird durchgeführt von A_0 bis $\frac{1}{2}A_0$ u. entsprechend von $t = 0$ bis τ (Halbwertszeit)

3. Reaktionsordnung und Reaktionsmechanismus

Die Reaktionsordnung erlaubt die Einordnung in einen mathematischen Formalismus, d.h. alle Reaktionen, die die gleiche Reaktionsordnung haben, gehorchen den gleichen Gleichungen (siehe Tabelle S. 3). Die Kenntnis der Reaktionsordnung erlaubt im Allgemeinen keine Aussage über den Mechanismus.



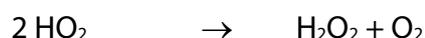
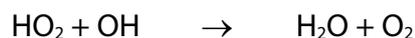
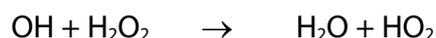
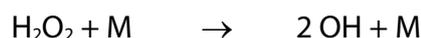
Komplizierte Reaktionen laufen immer über eine Zahl von einfachen Teilschritten (z.B. Verbrennung von Benzin)



Elementarreaktion: Stöchiometrische Faktoren der Reaktionsgleichung sind gleich den Exponenten in der Geschwindigkeitsgleichung.

Bei 'einfachen Teilschritten' ist die stöchiometrische Gleichung identisch mit dem molekularen Mechanismus. Man nennt dies 'Elementarreaktion'. Elementarreaktionen sind immer 1. oder 2. Ordnung in seltenen Fällen 3. Ordnung. Der Grund hierfür ist, dass der gleichzeitige Zusammenstoß von 3 Molekülen sehr unwahrscheinlich ist.

Def.: Der Reaktionsmechanismus ist die Gesamtheit aller Elementarreaktionen einer Reaktion.



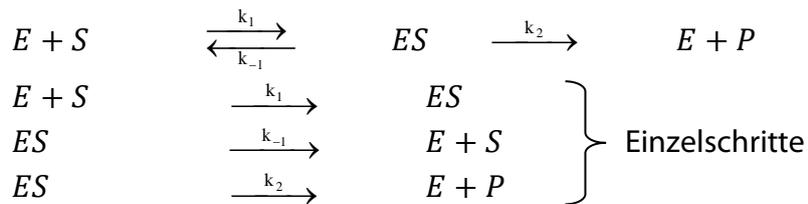
(M ist ein beliebiger Stoßpartner)

Bsp. Aufstellen der Differentialgleichungen für Mechanismus einer Enzymreaktion:
 (S = Substrat, P = Produkt, E = Enzym)

Gesamtreaktion $S \rightarrow P$

Mechanismus (Michaelis-Menten-Kinetik)

- 1) Alle Teilschritte sind entweder 1. oder 2. Ordnung.
- 2) Alle Wege, die zu einer Substanz führen, müssen berücksichtigt werden; Zunahme positiv, Abnahme negativ.
- 3) Lösung des Differentialgleichungssystems
 - a) analytisch mit Hilfe von Vereinfachungen
 - b) numerische Integration (Rechner)



$$\begin{array}{l}
 \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \\
 \frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \\
 \frac{d[S]}{dt} = -k_1[E][S] + k_{-1}[ES] \\
 \frac{d[E]}{dt} = -k_1[E][S] + k_{-1}[ES] + k_2[ES]
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \frac{d[P]}{dt} \\ \frac{d[ES]}{dt} \\ \frac{d[S]}{dt} \\ \frac{d[E]}{dt} \end{array}} \right\} \text{ Geschwindigkeitsgleichungen}$$

4. Experimentelle Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstanten

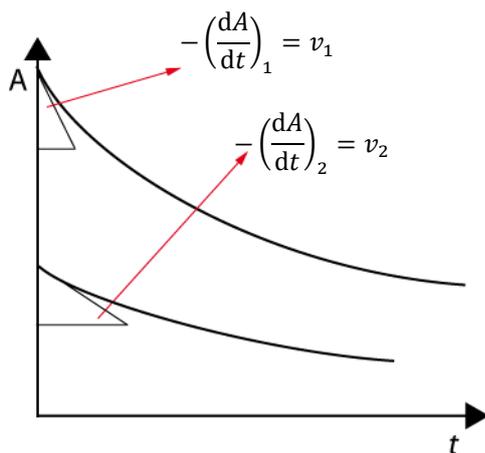
- a) Grafisch: Auftragung, so dass Gerade entsteht (siehe Grafik S. 99).
Die Auftragung, die zu einer Geraden führt, ergibt die Reaktionsordnung. Aus der Steigung dieser Geraden entnimmt man die Geschwindigkeitskonstante.

$$\left. \begin{array}{l} 0. \text{ Ordnung } A \text{ gegen } t \\ 1. \text{ Ordnung } \ln A \text{ gegen } t \\ 2. \text{ Ordnung } \frac{1}{A} \text{ gegen } t \end{array} \right\} \text{ Ausprobieren}$$

- b) Halbwertszeiten = $f(A_0)$? \longrightarrow siehe Tabelle Seite 99

- c) Methode der Anfangsgeschwindigkeiten

$$-\frac{dA}{dt} = k[A]^a[B]^b = v$$



Für die Anfangsbedingungen 1: $v_1 = k[A_1]^a[B_1]^b$

Für die Anfangsbedingungen 2: $v_2 = k[A_2]^a[B_2]^b$

Division beider Gleichungen:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[A_1]^a[B_1]^b}{k[A_2]^a[B_2]^b}$$

Die experimentellen Bedingungen werden so gewählt, dass in Versuch 1 und 2 sich nur A unterscheidet, dass aber B gleich ist $[B_1] = [B_2]$. Man erhält dann

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{[A_1]^a}{[A_2]^a} = \left(\frac{[A_1]}{[A_2]} \right)^a \rightarrow \lg \frac{v_1}{v_2} = a \lg \frac{[A_1]}{[A_2]} \rightarrow a = \frac{\lg \frac{v_1}{v_2}}{\lg \frac{[A_1]}{[A_2]}}$$

In zwei anderen Experimenten werden die Bedingungen so gewählt, dass B verschieden ist, aber A jeweils gleich ist $[A_3] = [A_4]$.

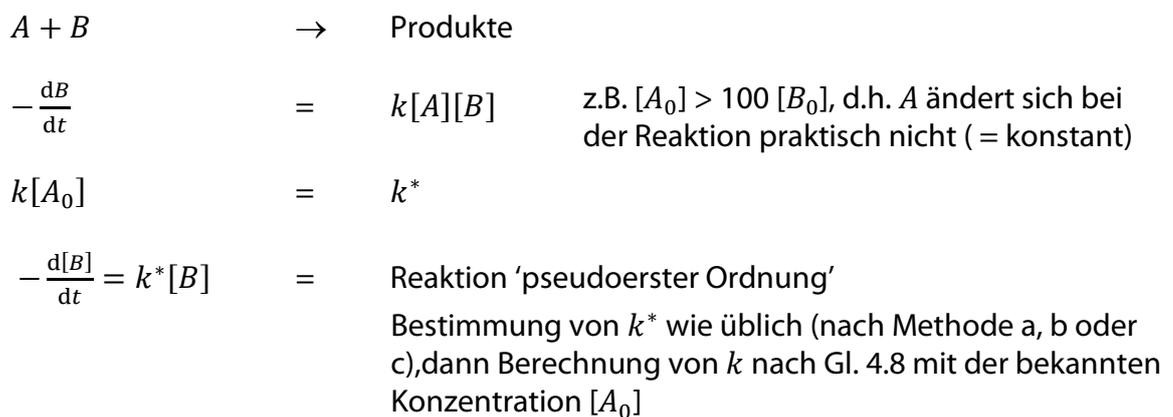
Man erhält

$$\frac{v_3}{v_4} = \frac{k[A_3]^a[B_3]^b}{k[A_4]^a[B_4]^b} = \left(\frac{[B_3]}{[B_4]}\right)^b \rightarrow \lg \frac{v_3}{v_4} = b \lg \frac{[B_3]}{[B_4]} \rightarrow b = \frac{\lg \frac{v_3}{v_4}}{\lg \frac{[B_3]}{[B_4]}}$$

Wenn a und b bekannt sind, kann k aus jeder dieser Gleichungen bestimmt werden z.B.:

$$k = \frac{v_2}{[A_2]^a[B_2]^b} = \frac{v_3}{[A_3]^a[B_3]^b} = \text{usw}$$

d) Wenn einer der reagierenden Stoffe im großen Überschuss vorhanden ist, kann man folgende Vereinfachungen machen:



Bsp.: Hydrolyse eines Esters



Die Konzentration des Esters (B) liegt üblicherweise zwischen ($10^{-3} - 10^{-1}$) M, die des Wassers ist 55,5 M, d.h. die Wasserkonzentration ändert sich auch bei vollständigem Umsatz praktisch nicht. Betrachten wir eine Lösung von 10^{-1} M Ester in Wasser, so ist die Wasserkonzentration darin etwa 55 M (nachrechnen und vergleichen mit der Wasserkonzentration in reinem Wasser).

5. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Empirisch wurde von Arrhenius gefunden:

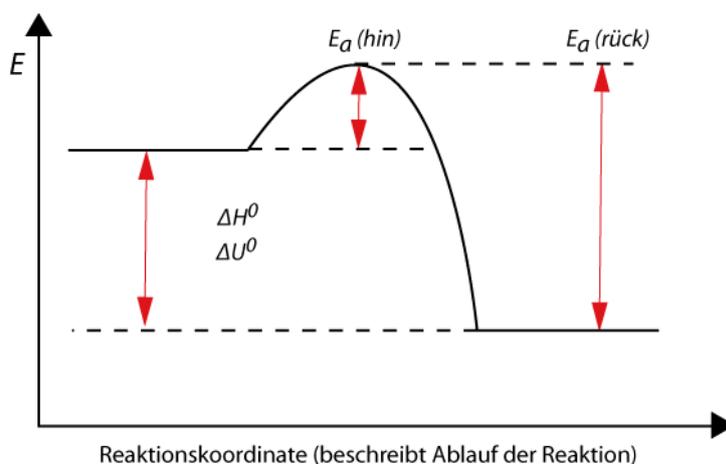
$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

k	=	Geschwindigkeitskonstante
k_0	=	Geschwindigkeitskonstante bei $T \rightarrow \infty$
	=	maximale Geschwindigkeitskonstante
E_A	=	Aktivierungsenergie

Für eine Reaktion müssen zunächst zwei Moleküle zusammenstoßen, d.h. die maximale Reaktionsgeschwindigkeit, die man messen kann ist gleich der Stoßzahl (= Zahl der Zusammenstöße zwischen allen A- und B-Molekülen). Diese Zahl ist sehr groß (PC I, Thermodynamik Kap. 3.4); die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten sind viel kleiner. Daraus folgt, dass nicht alle Zusammenstöße zur Reaktion führen. Der Grund liegt in der unterschiedlichen Geschwindigkeit der Moleküle, wodurch die Zusammenstöße unterschiedlich heftig (mit verschiedenen Energien) erfolgen. Um jedoch reagieren zu können, müssen die Elektronenwolken der Moleküle soweit deformiert werden, dass sie sich neu ordnen können, d.h. man benötigt dazu beim Stoß eine gewisse Mindestenergie. Diese Energie nennt man die **Aktivierungsenergie** (da sie das Molekül für die Reaktion 'aktiviert').

Interpretation: $k_0 \triangleq$ Stoßzahl zwischen A und B
 $\frac{k}{k_0} = \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \triangleq$ Bruchteil der Zusammenstöße, die eine Energie $E \geq E_A$ besitzen

In einem Energiediagramm sieht der Reaktionsverlauf wie folgt aus:



$$\Delta_r H^0 = \sum v_i H_i^0$$

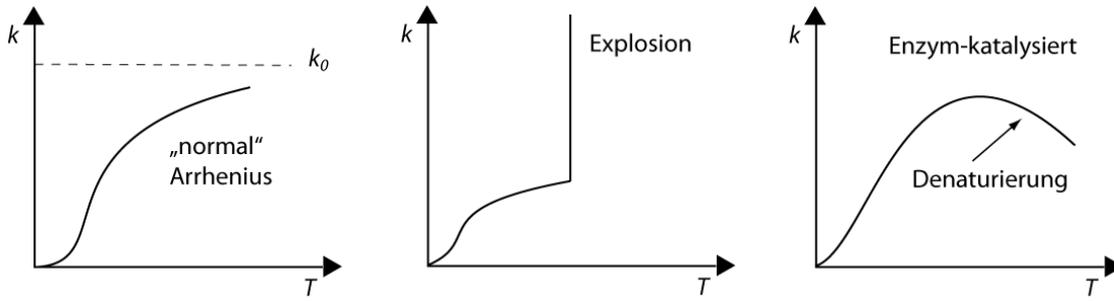
= Reaktionsenthalpie

$$\Delta_r U^0 = \sum v_i U_i^0$$

= Reaktionsenergie

Aus dem Diagramm liest man direkt ab:

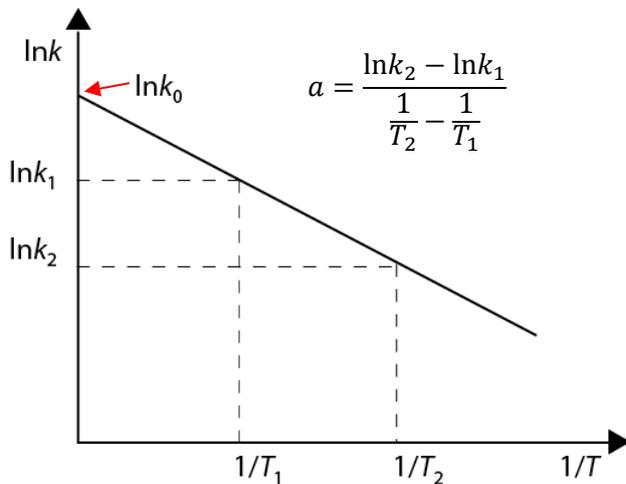
$$\Delta H^0 \text{ (bzw. } \Delta U^0) = E_A(\text{hin}) - E_A(\text{rück})$$



Verschiedene Temperaturabhängigkeiten von k

Bestimmung von E_A :

- 1) Bestimmung der Reaktionsordnung und k
- 2) Durchführung dieser Messungen bei verschiedenen Temperaturen
- 3) Auftragung $\ln k$ gegen $\frac{1}{T}$
- 4) Steigung im Diagramm ist $\left(-\frac{E_A}{R}\right)$



$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T}$$

$$y = b + a x$$

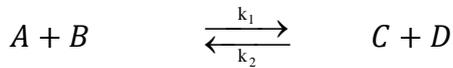
Differenziert man die Gleichung, erhält man:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

(analog zur van't Hoff'schen Gleichung).

6. Hin- und Rückreaktion

Chemische Reaktionen können sowohl in Hin- als auch in Rückrichtung ablaufen (bis jeweils zum Gleichgewichtszustand).



$$\left. \begin{array}{l} \frac{dA}{dt} = -k_1[A][B] \\ \frac{dA}{dt} = k_2[C][D] \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Hin} \\ \text{Rück} \end{array} \quad \text{Gesamt: } \frac{dA}{dt} = -k_1[A][B] + k_2[C][D]$$

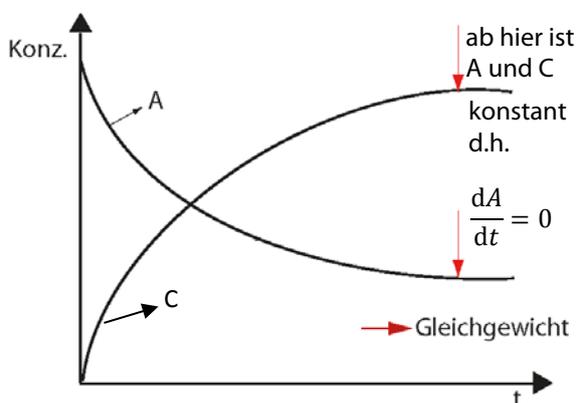
Wenn sich die Konzentration von A nicht mehr ändert (Gleichgewicht) gilt:

$$\frac{dA}{dt} = 0 = -k_1[A]_{Gl}[B]_{Gl} + k_2[C]_{Gl}[D]_{Gl}$$

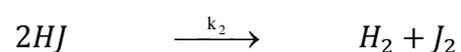
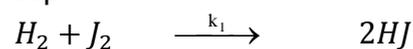
oder

$$\frac{[C]_{Gl}[D]_{Gl}}{[A]_{Gl}[B]_{Gl}} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 hängen nicht von den Konzentrationen ab, ihr Verhältnis ist die Gleichgewichtskonstante.



Bsp.:



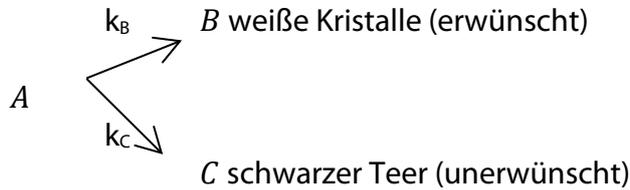
$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d[HJ]}{dt} &= k_1[H_2][J_2] \\ \frac{1}{2} \frac{d[HJ]}{dt} &= -k_2[HJ]^2 \end{aligned}$$

bei $T = 500 \text{ K}$ wurde gefunden (Bodenstein):

$$\left. \begin{array}{l} k_1 = 4,3 \cdot 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_2 = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{array} \right\} K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{4,3 \cdot 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}{6,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 67$$

7. Parallelreaktionen

Manchmal können 2 oder mehrere parallele Reaktionen auftreten z.B.



$$\begin{aligned}
 -\frac{d[A]}{dt} &= k_B[A] + k_C[A] = (k_B + k_C)[A] \\
 -\frac{dA}{[A]} &= (k_B + k_C)dt \quad \text{Integration: } A = A_0 \exp\{-(k_B + k_C)t\}
 \end{aligned}$$

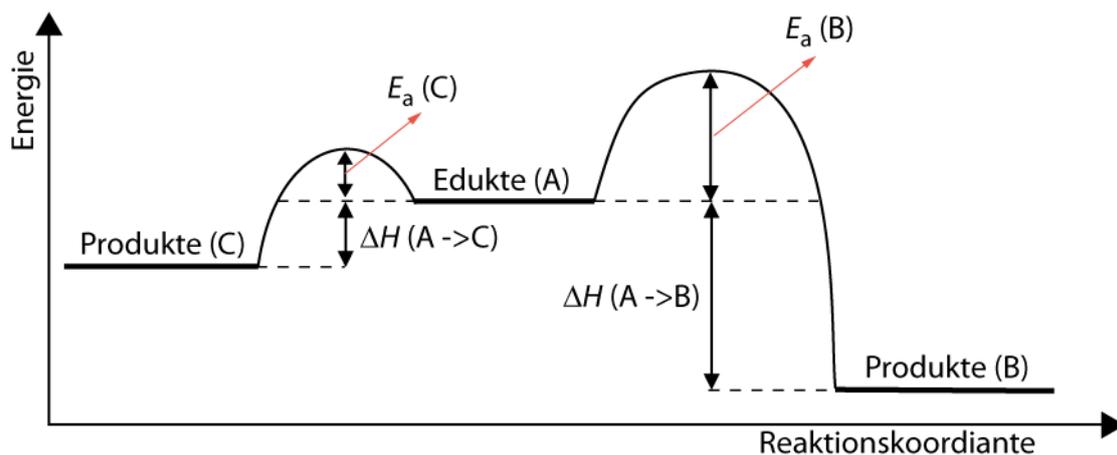
F\u00fcr B ergibt sich

$$\frac{dB}{dt} = k_B[A] = k_B A_0 \exp\{-(k_B + k_C)t\}$$

$$\begin{aligned}
 \int_0^B dB &= k_B A_0 \int_0^t \exp\{-(k_B + k_C)t\} dt \\
 B &= \frac{k_B A_0}{k_B + k_C} \exp\{-(k_B + k_C)t\} \Big|_0^t = \frac{k_B A_0}{k_B + k_C} [1 - \exp\{-(k_B + k_C)t\}]
 \end{aligned}$$

F\u00fcr C ergibt sich entsprechend:

$$C = \frac{k_C A_0}{k_B + k_C} [1 - \exp\{-(k_B + k_C)t\}]$$



Die schnellere Reaktion bestimmt die Geschwindigkeit und das bevorzugte Produkt.

In der Abbildung ist ein Fall dargestellt, bei dem zum Produkt C ein geringerer Aktivierungsberg f\u00fchrt (Δ schnellere Reaktion), zu B f\u00fchrt ein h\u00f6herer Aktivierungsberg (Δ langsamer) aber die Endprodukte B sind sehr viel stabiler, d.h. sie reagieren praktisch nicht mehr zu den Edukten zur\u00fcck.

Führt man in diesem Fall die Reaktion kurze Zeit durch, bildet sich praktisch nur C (Δ kinetisch kontrollierte Reaktion), führt man sie längere Zeit durch, verschwindet C wieder (durch Rückreaktion) und es bildet sich dann nur B (Δ thermodynamisch kontrollierte Reaktion).

8. Folgereaktionen



bei $t = 0$ soll gelten $A = A_0, B = 0, C = 0$

Für die verschiedenen Stoffe gilt:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (8.1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (8.2)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (8.3)$$

Die Integration der ersten Gleichung ergibt:

$$A = A_0 \exp(-k_1 t) \quad (8.4)$$

Dieser Ausdruck wird in die Differentialgleichung für B eingesetzt

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 A_0 \exp(-k_1 t) - k_2 B \quad (8.5)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt (siehe Nebenrechnung)

$$[B] = \frac{k_1[A_0]}{k_2 - k_1} \{ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \} \quad (8.6)$$

Eingesetzt in Differentialgleichung für C erhält man dann:

$$[C] = A_0 \left\{ 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right\} \quad (8.7)$$

Nebenrechnung

Lineare Differenzialgleichung 1. Ordnung:

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A_0 \exp(-k_1 t) - k_2 B \quad (8.8)$$

Zuerst Lösung der homogenen Differentialgleichung:

$$\frac{dB}{dt} + k_2 B = 0 \quad (8.9)$$

Integration

$$\int \frac{dB}{B} = -k_2 \int dt \rightarrow B = D \exp(-k_2 t) \quad (8.10)$$

D = Integrationskonstante

Als Ansatz für die Lösung der Differentialgleichung wählen wir also:

$$B = D(t) \exp(-k_2 t) \quad (8.11)$$

Differenziert man diese Gleichung ergibt sich: (8.12)

$$\frac{dB}{dt} = D(t) \cdot (-k_2) \cdot \exp(-k_2 t) + \exp(-k_2 t) \cdot \frac{dD(t)}{dt}$$

Setzen wir die Ausdrücke (8.11) und (8.12) in unsere anfängliche Differentialgleichung (8.8) ein, ergibt sich:

$$0 = \exp(-k_2 t) \frac{dD(t)}{dt} - k_2 \cdot D(t) \exp(-k_2 t) - k_1 A_0 \exp(-k_1 t) + k_2 D(t) \exp(-k_2 t) \quad (8.13)$$

Division durch $\exp(-k_2 t)$ ergibt:

$$0 = \frac{dD(t)}{dt} - k_1 A_0 \exp\{-(k_1 - k_2)t\} \quad (8.14)$$

Integrieren:

$$dD(t) = k_1 A_0 \exp\{-(k_1 - k_2)t\} dt \quad (8.15)$$

$$D(t) = -\frac{k_1 A_0}{(k_1 - k_2)} \exp\{-(k_1 - k_2)t\} + konst \quad (8.16)$$

Setzen wir (8.16) in Gleichung (8.11) ein, ergibt sich

$$B = \left(-\frac{k_1 A_0}{(k_1 - k_2)} \exp\{-(k_1 - k_2)t\} + konst \right) \cdot \exp(-k_2 t) \quad (8.17)$$

Für $t = 0$ hatten wir $B = 0$ (Nebenbedingung) (8.18)

$$B = \left(-\frac{k_1 A_0}{k_1 - k_2} \cdot \exp(0) + konst \right) \exp(0) = -\frac{k_1 A_0}{k_1 - k_2} + konst = 0$$
(8.19)

$$konst = \frac{k_1 A_0}{k_1 - k_2}$$

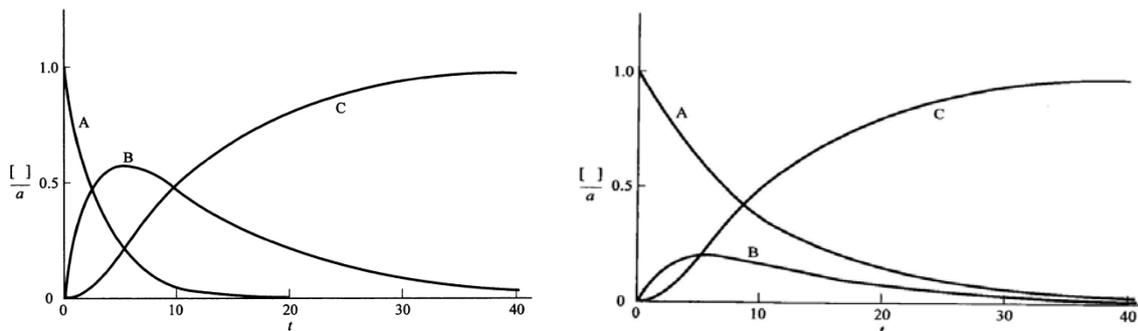
Setzen wir (8.19) in (8.17) ein, erhält man: (8.20)

$$B = \left(-\frac{k_1 A_0}{k_1 - k_2} \exp\{-(k_1 - k_2)t\} + \frac{k_1 A_0}{k_1 - k_2} \right) \exp(-k_2 t)$$
(8.21)

$$B = \frac{k_1 A_0}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t + k_2 t - k_2 t)]$$
(8.22)

$$B = \frac{k_1 A_0}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t)]$$

Je nach der Größe von k_1 und k_2 sieht der Konzentrations-Zeitverlauf verschieden aus (siehe Abbildung)



[Abbildungen: Samuel R. Logan: Grundlagen der Chemischen Kinetik. Wiley-VCH 1997, S. 47]

Wenn $k_2 \gg k_1$ dann ist $[B]$ sehr klein, dann ist auch $\frac{d[B]}{dt}$ sehr klein, so dass für Gleichung $(\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B])$ gilt:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \approx 0$$

Daraus ergibt sich:

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

Setzt man obige Gleichung in die Geschwindigkeitsgleichungen ein, so erhält man:

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

Diese Gleichung kann man direkt integrieren und erhält:

$$C = A_0\{1 - \exp(-k_1 t)\}$$

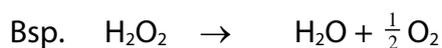
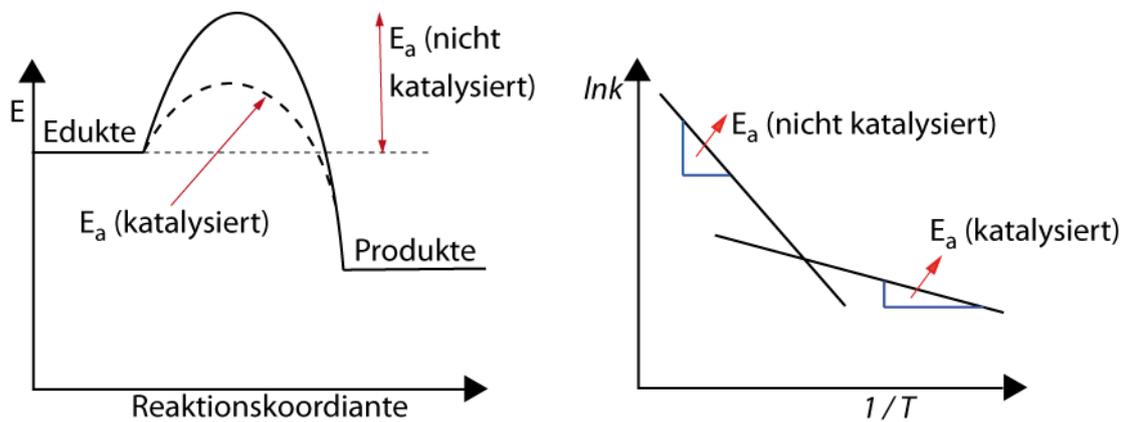
Diese Gleichung ist die vereinfachte Form der Differentialgleichung, wenn $[B]$ sehr klein ist.

Bei dieser Näherung wird also angenommen, dass sich die Konzentration des Zwischenprodukts B praktisch nicht ändert. Man nennt diese Näherung die 'Quasistationarität' (d.h. eigentlich ist B nicht wirklich konstant, aber diese Annahme ist für viele Reaktionen eine gute Näherung). Diese Annahme erleichtert die mathematische Behandlung sehr und wurde von Bodenstein für die Behandlung komplizierter Reaktionsmechanismen eingeführt.

9. Katalyse

Katalysatoren beeinflussen die Geschwindigkeit der Reaktionen. Sie haben die folgenden Eigenschaften:

1. Sie beschleunigen die Geschwindigkeit der Hin- und der Rückreaktion, d.h. sie beeinflussen nicht die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion (wenn das nicht so wäre könnte man ein Perpetuum mobile konstruieren).
2. Sie gehen aus der Reaktion unverändert hervor. Dies bedeutet, dass man nur sehr geringe Mengen eines Katalysators benötigt.
3. Katalysatoren sind zum Teil hochspezifisch. Sie beschleunigen nur bestimmte Reaktionen. Sind verschiedene Reaktionswege möglich (Parallelreaktionen), so können Katalysatoren einen bestimmten Reaktionsweg bevorzugen, so dass praktisch nur eine Reaktion abläuft.
4. Proteine (Enzyme) sind natürliche Katalysatoren. Zusätzlich zu den Eigenschaften 1-3 ist bei ihnen zu berücksichtigen, dass ihre Eigenschaften vom pH-Wert, Salzkonzentration und von der Temperatur (Denaturierung der Proteine) abhängen.
5. Katalysatoren wirken durch Herabsetzung der Aktivierungsenergie und durch günstigere gegenseitige Orientierung der Reaktanten.

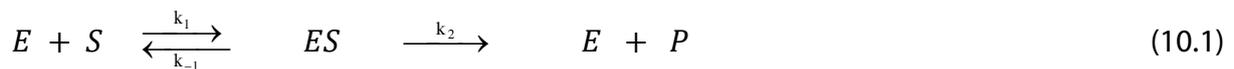


$$E_A = 71 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (nicht katalysiert)}$$

$$E_A = 8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (katalysiert durch das Enzym Katalase)}$$

10. Enzymkatalyse

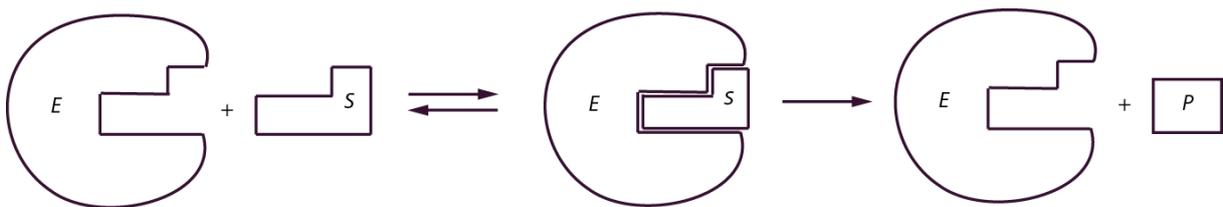
Die einfachste Vorstellung davon, wie ein Enzym arbeitet, wurde 1913 von Michaelis und Menten entwickelt. Das Enzym E bindet das Substrat S zum Enzymsubstratkomplex ES . ES kann entweder in die Edukte E und S oder in die Produkte E und P zerfallen. Die Reaktionsgleichungen lauten:



Die Reaktion erfolgt also in zwei Schritten:

1. Bindung des Substrats an das Enzym
2. Bildung und Freisetzung des Produkts

Die Bindung des Substrats erfolgt an einer bestimmten Stelle des Enzyms; diese nennt man das aktive Zentrum. Anschaulich sieht das so aus:



Die Geschwindigkeit v einer chemischen Reaktion kann man durch die Zunahme der Produktkonzentration messen, d.h.

$$\rightarrow \quad v \quad \equiv \quad \frac{d[P]}{dt} \quad = \quad k_2 [ES] \quad (10.2)$$

Für ES gilt folgende Gleichung:

$$\rightarrow \quad \frac{d[ES]}{dt} \quad = \quad k_1 [E] [S] - k_{-1}[ES] - k_{-2} [ES] \quad (10.3)$$

Gibt man nun zum freien Enzym das Substrat hinzu, so wird sich ES bilden. Danach wird das Produkt freigesetzt, und dabei auch freies Enzym gebildet, das erneut in die Reaktion eingehen kann. Nach einer kurzen Anlaufphase wird die Geschwindigkeit der Bildung von ES genau so groß sein wie die des Zerfalls: das bedeutet, dass sich die Konzentration von ES nicht ändert. Mathematisch bedeutet das:

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 \quad (10.4)$$

Mit dieser Vereinfachung ('Stationaritätsbedingung') erhält man aus den Gleichungen (10.3) und (10.4):

$$(10.5)$$

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

Darin bedeuten $[E]$ und $[S]$ die freie Enzym- bzw. Substratkonzentration. Man kann nun die Gesamtenzym- $[E]_0$ bzw. Gesamtsubstratkonzentration $[S]_0$ einführen, die sich aus der jeweils eingesetzten Menge ergibt. Aus der Massenbilanz ergibt sich dann:

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (10.6)$$

$$[S]_0 = [S] + [ES] \quad (10.7)$$

Da man üblicherweise nur sehr geringe Enzym- aber hohe Substratkonzentrationen einsetzt, kann man die ES -Konzentration neben der freien Substratkonzentration vernachlässigen, d.h. es gilt:

$$[S]_0 = [S] \quad (10.8)$$

Setzt man die Gleichungen (10.6), (10.7) und (10.8) in Gleichung (10.5) ein, so erhält man:

$$[ES] = \frac{k_1([E]_0 - [ES])[S]}{k_{-1} + k_2}$$

$$[ES] (k_{-1} + k_2) = k_1([E]_0 - [ES])[S] = k_1[E]_0[S] - k_1[ES][S]$$

$$\begin{aligned} [ES] k_{-1} + [ES]k_2 + k_1[ES][S] &= k_1[E]_0[S] \\ [ES] (k_{-1} + k_2 + k_1[S]) &= k_1[E]_0[S] \end{aligned}$$

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} \quad (10.9)$$

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]}$$

Man führt folgende Abkürzung ein: (10.10)

$$\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_m$$

und nennt diese Größe Michaelis-Menten-Konstante. Setzt man Gleichung (10.10) in Gleichung (10.9) ein, und diese dann in Gleichung (10.2), so ergibt sich:

(10.11)

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

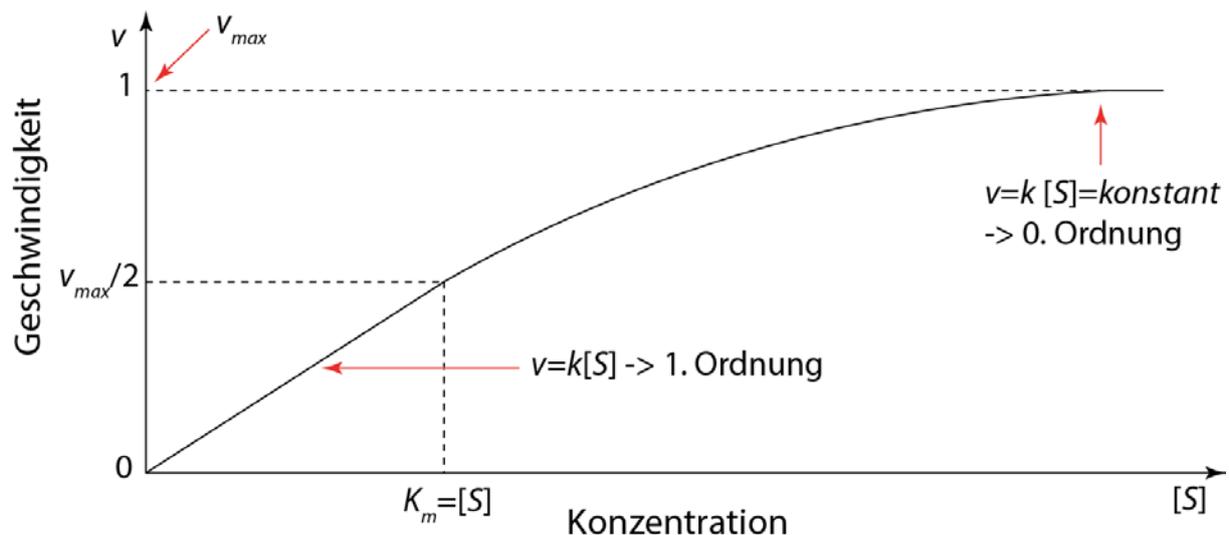
Man führt noch folgende Abkürzung ein: (10.12)

$$k_2[E]_0 \equiv v_{max}$$

Die Größe $v_{max}/[E]_0$ nennt man auch die Wechselzahl oder den „turnover“ des Enzyms. Diese Größe ist die maximale Geschwindigkeit der Reaktion. Aus den Gleichungen (10.11) und (10.12) ergibt sich dann die Michaelis-Menten-Gleichung: (10.13)

$$v = \frac{v_{max}[S]}{K_m + [S]}$$

Die Abbildung 1 zeigt schematisch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit, v , von der Substrat-konzentration S nach Gleichung (10.13) ('Michaelis-Menten-Kinetik'):



Anhand der Gleichung (10.13) kann man verschiedene Grenzfälle diskutieren:

1. Kleine Substratkonzentrationen

$$[S] \ll K_m \quad (10.14)$$

Dann kann man den Summanden $[S]$ neben K_m im Nenner von Gleichung (10.13) vernachlässigen und erhält: (10.15)

$$v = \frac{v_{max}}{K_m} [S]$$

d.h. die Geschwindigkeit der Reaktion ist proportional zur Substratkonzentration (linearer Bereich in der Abbildung)

2. Hohe Substratkonzentration (10.16)

$$[S] \gg K_m$$

Dann kann man den Summanden K_m neben $[S]$ im Nenner von Gleichung (10.1) vernachlässigen und erhält: (10.17)

$$v = v_{max}$$

d.h. die Geschwindigkeit der Reaktion hängt nicht mehr von der Substratkonzentration ab. Die Reaktion hat ihre Maximalgeschwindigkeit erreicht (siehe Abbildung).

3. Die Substratkonzentration ist so groß wie K_m : (10.18)
 $[S] = K_m$

Dann erhält man aus Gleichung (10.13) (10.19)

$$v = \frac{v_{max}[S]}{[S] + [S]} = \frac{v_{max}[S]}{2[S]} = \frac{v_{max}}{2}$$

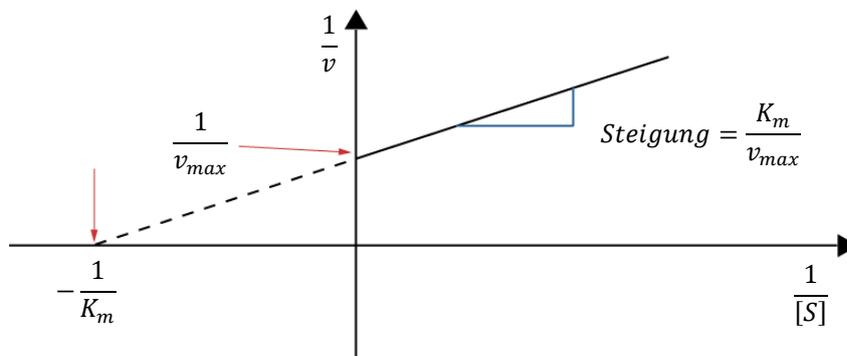
d.h. die halbmaximale Geschwindigkeit wird gerade dann erreicht, wenn die Substrat-konzentration so groß ist wie der Wert von K_m . Umgekehrt hat man eine einfache Möglichkeit den K_m -Wert abzuschätzen: Er entspricht gerade der Konzentration, bei der die halbmaximale Geschwindigkeit erreicht wird (siehe Abbildung).

Bildet man der Reziprokwert der Gleichung (10.13), so ergibt sich:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m + [S]}{v_{max}[S]} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_m}{v_{max}} \frac{1}{[S]}$$

$$y = \quad \quad \quad b + a x$$

Auftragung $\frac{1}{v}$ gegen $\frac{1}{S}$ ergibt eine Gerade (Lineweaver-Burk-Auftragung)



Aus dieser Auftragung kann man v_{max} und K_m ermitteln.

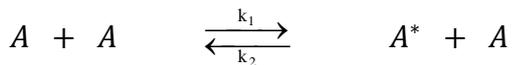
11. Mechanismen verschiedener Reaktionen

11.1. Aktivierung von Molekülen (Lindemann- Mechanismus)

Bei einer Reaktion 1. Ordnung in der Gasphase muss man sich fragen, wie das Molekül zu der nötigen Energie für den Zerfall kommt. (11.1)



Lindemann: Diese Reaktion erfolgt eigentlich in 2 Schritten (11.2)



Dabei erhält beim Zusammenstoß zweier A-Moleküle eins eine hohe Energie (A^*), das andere hat dann entsprechend weniger Energie (A). Die zugehörigen Geschwindigkeitsgleichungen lauten: (11.4)

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] - k_3[A^*] \quad (11.5)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3[A^*]$$

Quasistationarität: A^* sehr klein \rightarrow

$$\frac{d[A^*]}{dt} \approx 0$$

Wir erhalten aus Gleichung (11.4) mit dieser Näherung: (11.6)

$$k_1[A]^2 = [A^*](k_2[A] + k_3) \quad (11.7)$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3}$$

Setzt man dies in Gleichung (11.5) ein, so ergibt sich schließlich (11.8)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3 \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3}$$

Anhand dieser Gleichung kann man 2 Grenzfälle diskutieren:

1) $k_2[A] \gg k_3$

Diese Näherung entspricht den Verhältnissen bei hohem Druck, d.h. hoher Konzentration von A. Wir erhalten aus (11.8)

$$(11.9)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_3 k_1}{k_2} [A] = k' [A]$$

Dies ist formal eine Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung.

- 2) Bei niedrigem Druck, d.h. niedriger Konzentration von A ergibt sich mit der Näherung $k_2[A] \ll k_3$ aus Gleichung (11.8):

(11.10)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]^2$$

Dies ist eine Geschwindigkeitsgleichung 2. Ordnung

Bei einer Folge von zwei Reaktionen ist die langsamere bestimmend für Geschwindigkeit und Reaktionsordnung.

Erster Schritt: Zweierstoß → erforderliche Aktivierungsenergie → 'präaktiviert'

Zweiter Schritt: Energie wird auf die Stelle des Moleküls konzentriert, wo Spaltung erfolgt
→ kritische Aktivierung → Zerfall.

Präaktivierung kann nicht nur durch Stoß mit A erfolgen, sondern mit beliebigen anderen Partnern (M).

11.2. Kettenreaktionen



Experimenteller Befund (Bodenstein): (11.2.1)

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

Möglicher Mechanismus:



Daraus ergeben sich die folgenden Geschwindigkeitsgleichungen:

(11.2.7)

$$\frac{d[\text{H Br}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{H}][\text{H Br}]$$

(11.2.8)

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{H}][\text{H Br}] - 2k_{-1}[\text{Br}]^2$$

(11.2.9)

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{H}][\text{H Br}]$$

Quasistationarität:

(11.2.10)

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0, \quad \frac{d[\text{H}]}{dt} = 0$$

Addition von Gleichung (11.2.8) und (11.2.9) ergibt:

$$\rightarrow 2k_1[\text{Br}_2] - 2k_{-1}[\text{Br}]^2$$

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Br}_2]$$

Gleichung (11.2.9) unter Zuhilfenahme von Gleichung (11.2.10) aufgelöst nach H ergibt:

Gleichung (11.2.11)

$$[\text{H}](k_3[\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{H Br}]) = k_2[\text{Br}][\text{H}_2]$$

(11.2.12)

$$[\text{H}] = \frac{k_2[\text{Br}][\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{H Br}]} = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{H Br}]}$$

Wir betrachten jetzt Gleichung (11.2.7) und die Gleichungen (11.2.9) und (11.2.10)

$$\frac{d[\text{H Br}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{H}][\text{H Br}]$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{H}][\text{H Br}]$$

Wir subtrahieren beide Gleichungen und erhalten:

(11.2.13)

$$\frac{d[\text{H Br}]}{dt} = 2 k_3 [\text{H}][\text{Br}_2]$$

Einsetzen von Gleichung (11.2.12) in Gleichung (11.2.13) ergibt:

$$\frac{d[\text{H Br}]}{dt} = \frac{2 k_3 k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_{-2} [\text{H Br}]}$$

Wir klammern $k_3 [\text{Br}_2]$ aus:

$$= \frac{k_3 [\text{Br}_2] 2 k_2 k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] \left(1 + \frac{k_{-2}}{k_3} \frac{[\text{H Br}]}{[\text{Br}_2]}\right)}$$

und erhalten:

(11.2.14)

$$\frac{d[\text{H Br}]}{dt} = \frac{2 k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]}{1 + \frac{k_{-2}}{k_3} \frac{[\text{H Br}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Wir kürzen ab:

$$k = 2 k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$k' = \frac{k_{-2}}{k_3}$$

Damit ergibt sich schließlich:

(11.2.15)

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

Dies ist in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund (Gleichung (11.2.1)), d.h. das Ergebnis des Experiments lässt sich mit diesem Mechanismus erklären.

11.3 Ozonkonzentration in der Atmosphäre

In der Stratosphäre (ca. 20 km Höhe) ist die Anwesenheit von Ozon sehr wichtig:

1. Uratmosphäre enthält kein $O_2 \Rightarrow$ UV-Strahlung gelangt bis zur Erdoberfläche. Proteine und DNS werden auf dem Land zerstört, Organismen leben zu dieser Zeit im Wasser, das die UV-Strahlung absorbiert.
2. O_2 -Erzeugung durch Photosynthese (Cyanobakterien leben im Wasser)
3. Photoreaktionen in der Atmosphäre führen zu

a) Bildung von Ozon



M = beliebiger Stoßpartner zur Abführung der Reaktionsenthalpie ΔH ('Ozongeruch' in der Nähe von Höhensonnen) \rightarrow absorbiert Licht der Wellenlängen $< 250 \text{ nm}$

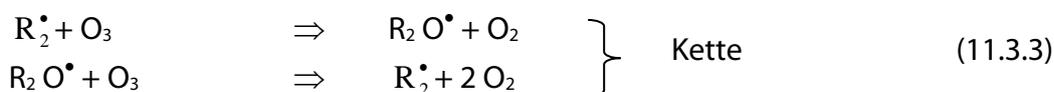
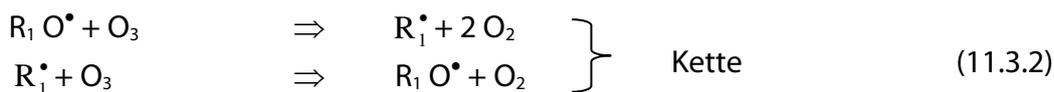
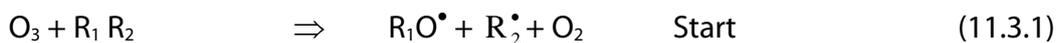
b) Abbau von Ozon

- durch thermische Dissoziation
- hauptsächlich durch Strahlung



Dies bedeutet dass O_2 und O_3 verhindern, dass Sonnenstrahlung mit der Wellenlänge $\leq 350 \text{ nm}$ in nennenswertem Ausmaß die Erdoberfläche erreicht ('Ozonschild').

4. Leben auf dem Land kann existieren, da nun keine (oder nur geringe) UV-Strahlung vorhanden ist, die Proteine und DNS zerstört.
5. Geschwindigkeiten der Bildung von Ozon und Abbau von Ozon sind gleich d.h. wir erhalten einen stationären Zustand mit einer stationären Konzentration von Ozon.
6. Zusätzlicher Abbau von O_3 kann durch zivilisatorische Einflüsse erfolgen. O_3 kann durch Radikalmechanismen abgebaut werden. Reaktionstyp:

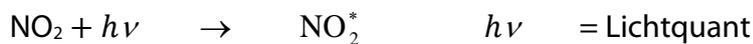
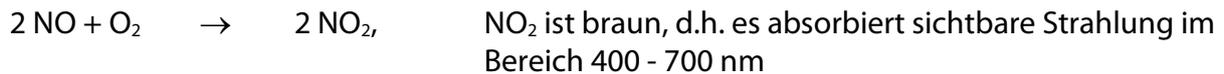


Daraus folgt: Ein Molekül R_1 R_2 zerstört durch den Radikalkettenmechanismus viele O_3 -Moleküle. R_1 R_2 sind chemisch verschiedene Moleküle, z.B. Stickoxide (NO, N_2O , NO_2 , usw.), chlorierte und fluorierte Kohlenwasserstoffe (CF_2Cl_2 , $CFCl_3$, $CHCl_3$, CCl_4 , $C_2F_3Cl_3$, CF_2Cl_2 usw.).

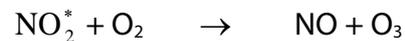
In der unteren Schichten der Atmosphäre entstehen bei hohen Temperaturen, z.B. bei der Verbrennung von Benzin usw., auch Stickstoffoxide:



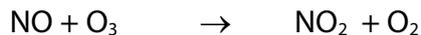
NO wird an der Luft oxidiert.



Das angeregte (d.h. energiereiche) NO_2^* reagiert mit O_2 :



Auch die Rückreaktion ist möglich:



Schreibt man die Geschwindigkeitsgleichungen auf und betrachtet dann den stationären Zustand, d.h. $[O_3] = \text{konst}$, findet man:

$$[O_3] \sim \frac{[NO_2]}{[NO]} \cdot \text{Lichtintensität}$$

Daraus ergibt sich, dass eine größere Ozonbildung nur erfolgt, wenn gleichzeitig hohe Lichtintensität und NO_2 vorhanden sind. Man nennt dies daher den **'Los-Angeles-Smog'**. Dieser wirkt oxidierend und existiert nur in Gegenden mit hoher Lichtintensität (Sommer) und viel NO (d.h. vielen Kraftfahrzeugen).

Im Winter entsteht bei der Verbrennung von Kohle, Holz, Öl usw. auch SO_2 , gleichzeitig sind in der Atmosphäre Staub und Wasserdampf. Die dann entstehende Mischung nennt man **'London-Smog'**. Dieser wirkt reduzierend und existiert in kälteren Gegenden, in denen viel geheizt wird und gleichzeitig viel Wasserdampf (Nebel) vorhanden ist.

12. Herleitung der Arrhenius-Gleichung aus der Gaskinetik

Eine Reaktion tritt ein, wenn 1. die Teilchen zusammenstoßen
2. die kinetische Energie beim Zusammenstoß einen bestimmten Mindestwert überschreitet



$$-\frac{dN(A)}{V dt} = Z_{AB} \cdot F \quad (12.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN(A)}{V dt} &= \text{Abnahme der Teilchenzahl } A \\ Z_{AB} &= \text{Stoßzahl zwischen } A \text{ und } B \\ F &= \text{Anteil der Zusammenstöße mit Energie } \geq \varepsilon_{\min} \end{aligned} \quad (12.3)$$

$$Z_{AB} = \sigma_{AB} \bar{v}_{AB} \frac{N(A)}{V} \frac{N(B)}{V}$$

Dies wird in PC IV genauer behandelt. Vereinfachte Version:

Der Anteil der Moleküle mit der Energie ε_i ist gegeben durch

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{\exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})}{\sum_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})} = \frac{\exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})}{Q} \quad (\text{Boltzmann'scher e-Satz}) \quad (12.4)$$

Der Anteil mit der Energie $\varepsilon \geq \varepsilon_{\min} = n\varepsilon_1$

$$\begin{aligned} \frac{N(\varepsilon \geq n\varepsilon_1)}{N_0} &= \frac{1}{Q} \left\{ \exp\left(-\frac{n\varepsilon_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{(n+1)\varepsilon_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{(n+2)\varepsilon_1}{kT}\right) + \dots \right\} \\ &= \frac{1}{Q} \exp\left(-\frac{n\varepsilon_1}{kT}\right) \underbrace{\left\{ 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2\varepsilon_1}{kT}\right) + \dots \right\}}_{=Q} \\ &= \exp\left(-\frac{n\varepsilon_1}{kT}\right) \end{aligned} \quad (12.5)$$

Analog ist der Anteil der Zusammenstöße mit $\varepsilon \geq \varepsilon_{\min}$ ($E_{\min} = N_A \cdot \varepsilon_{\min} = N_A \cdot n\varepsilon_1$) (12.6)

$$F = \exp\left(-\frac{E_{\min}}{RT}\right)$$

(Andere Herleitung: 2-dimensionale Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung, Integration von v_{min} bis ∞)

Zwei dimensionale Geschwindigkeitsverteilung (12.7)

$$\frac{dN}{N_0} = \frac{m}{kT} \exp\left(-\frac{mv_{xy}^2}{2kT}\right) v_{xy} dv_{xy}$$

Substitution:

$$v^2 = x$$

$$dv = \frac{1}{2v} dx, \quad a = \frac{m}{2kT}$$

(12.8)

$$\frac{dN}{N_0} = \frac{m}{kT} \exp(-ax) \cdot v_{xy} \cdot \frac{1}{2v_{xy}} dx$$

Integration von N_{min} (Zahl der Teilchen mit der minimalen Geschwindigkeit) bis N_0 bzw. von v_{min} (minimalen Geschwindigkeit) bis ∞ .

(12.9)

$$\int_{N_{min}}^{N_0} \frac{dN}{N_0} = \frac{m}{2kT} \int_{v_{min}}^{\infty} \exp(-ax) dx$$

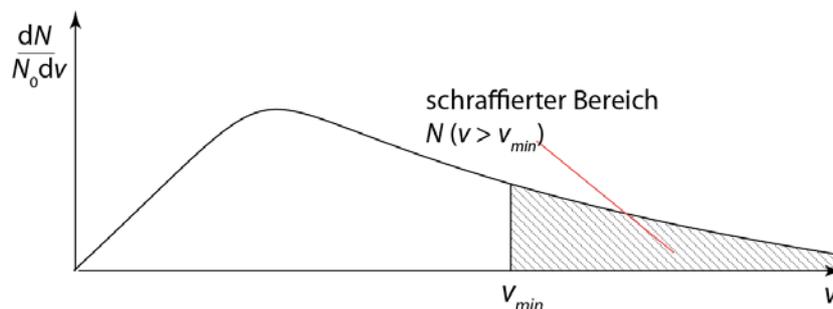
$$= \frac{m}{2kT} \left(-\frac{1}{a}\right) \exp(-ax) \Big|_{v_{min}}^{\infty}$$

$$= -\frac{m \cdot 2kT}{2kTm} \exp\left(-\frac{m v_{min}^2}{2kT}\right) \Big|_{v_{min}}^{\infty}$$

$$= -\left[\underbrace{\exp(-\infty)}_0 - \exp\left(\frac{m v_{min}^2}{2kT}\right) \right]$$

$$\frac{1}{N_0} \int_{N_{min}}^{N_0} dN = \exp\left(\frac{m v_{min}^2}{2kT}\right)$$

$$\frac{1}{N_0} (N_0 - N_{min}) = \frac{N_0 - N_{min}}{N_0} = \exp\left(\frac{m v_{min}^2}{2kT}\right) = \frac{N(v \geq v_{min})}{N_0}$$



v_{min} ist die Relativgeschwindigkeit der beiden zusammenstoßenden Teilchen, die der Minimalenergie für die Aktivierung der Reaktion entspricht $\epsilon_{min} = \frac{1}{2} m v_{min}^2$

Setzt man Gleichung (12.3) und (12.6) in Gleichung (12.2) ein, erhält man:

$$-\frac{dN(A)}{Vdt} = \sigma \bar{v}_{AB} \cdot \exp\left(-\frac{E_{min}}{RT}\right) \frac{N(A)N(B)}{V} \quad (\text{Einheit: cm}^{-3}\text{s}^{-1}) \quad (12.10)$$

Erweitern mit N_A

$$-\frac{dN(A)N_A}{VdtN_A} \rightarrow \frac{N}{N_A} = n \text{ Molzahl} \quad \frac{n}{V} = c = \text{Konzentration} \quad (12.11)$$

$$-\frac{dc(A)N_A}{dt} = \sigma \bar{v}_{AB} \cdot \exp\left(-\frac{E_{min}}{RT}\right) \frac{N(A)N_A}{VN_A} \cdot \frac{N(B)N_A}{VN_A} \quad (12.12)$$

$$-\frac{dc(A)N_A}{dt} = \sigma \bar{v}_{AB} \cdot \exp\left(-\frac{E_{min}}{RT}\right) c(A)N_A \cdot c(B)N_A \quad (12.13)$$

$$-\frac{dc(A)}{dt} = N_A \sigma \bar{v}_{AB} \cdot \exp\left(-\frac{E_{min}}{RT}\right) c(A)c(B) \quad (12.14)$$

Experimentelle Beschreibung:

$$-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A) \cdot c(B) \quad (12.15)$$

Koeffizientenvergleich:

$$k = N_A \sigma \bar{v}_{AB} \cdot \exp\left(-\frac{E_{min}}{RT}\right) = N_A \sigma \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_{min}}{RT}\right) \quad (12.16)$$

Vergleich mit Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (12.17)$$

$$\rightarrow A = N_A \cdot \sigma \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \quad (12.18)$$

Bsp: $\text{H}_2 + \text{I}_2$

A (Theorie)

$$= 6 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1} \cdot 1.9 \cdot 10^{-19} \text{m}^2 \cdot 2533 \text{ms}^{-1}$$

$$= 2.9 \cdot 10^8 \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \cdot 10^3 \text{dm}^3$$

$$\quad (12.19)$$

$$= 2.9 \cdot 10^{11} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$A \text{ (Experiment)} \quad (12.20)$$

$$= 1.5 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Normalerweise ist die Übereinstimmung nicht so gut. Abweichungen werden mit 'sterischem Faktor' erklärt (= richtige Orientierung von *A* und *B* beim Zusammenstoß).

Alle berechneten Werte ergeben etwa gleiche Größenordnung (siehe Tabelle):

Nebenrechnung:

$$d(\text{H}_2) = 2.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$d(\text{J}_2) = 6.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\begin{aligned} \sigma &= \pi(r_{\text{H}_2} + r_{\text{J}_2})^2 = \pi(1.3 \cdot 10^{-10} \text{ m} + 3.1 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 \\ &= 1.9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{M(\text{H}_2) \cdot M(\text{J}_2)}{M(\text{H}_2) + M(\text{J}_2)} = \frac{2 \text{ gmol}^{-1} \cdot 254 \text{ gmol}^{-1}}{256 \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 1.98 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{v}_{AB} &= \sqrt{\frac{8 \cdot 8.314 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \text{ s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 600 \text{ K}}{3.14 \cdot 1.98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ kg}}} \\ \bar{v}_{AB} &= 2533 \text{ ms}^{-1} \end{aligned}$$

Zusammenhang Aktivierungsenergie und E_{min} :

Arrhenius: (12.21)

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

(12.22)

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

Stoßtheorie:

(12.23)

$$\ln k_2 = \ln B + \ln \sqrt{T} - \frac{E_{min}}{RT}$$

(12.24)

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E_{min}}{RT^2} = \frac{\frac{1}{2}RT + E_{min}}{RT^2}$$

Vergleich zeigt:

$$E_A = E_{min} + \frac{1}{2}RT$$

E_{min} lässt sich im Rahmen der einfachen Stoßtheorie nicht berechnen.

Vergleich von berechneten mit experimentell bestimmten präexponentiellen Faktoren A (teilweise auf 300 K umgerechnet, Moleküldurchmesser aus gaskinetischen Daten).

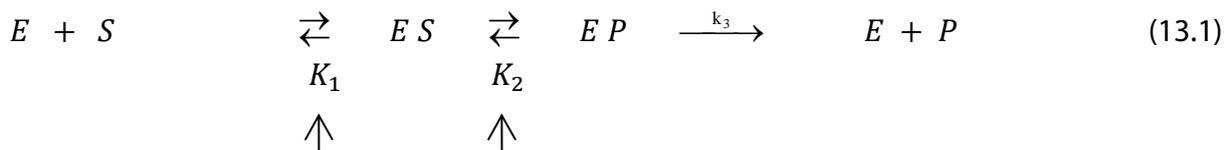
	Temperatu r	Durchmesser			
Reaktion	$\frac{T}{K}$	$\frac{d}{10^{-10}\text{m}}$	$\frac{A(\text{ber.})}{\frac{\text{dm}^3}{\text{s mol}}}$	$\frac{A(\text{exp.})}{\frac{\text{dm}^3}{\text{s mol}}}$	$\frac{A(\text{exp.})}{A(\text{ber.})}$
$\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}$	300	2.51/2.73	$3.3 \cdot 10^{11}$	$1.7 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	300	2.51/3.60	$4.6 \cdot 10^{11}$	$1.6 \cdot 10^8$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
$2 \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	300	5.1 /5.1	$1.6 \cdot 10^{11}$	$1.3 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{-2}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	800	2.51/4.14	$6.3 \cdot 10^{11}$	$1.2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^{-6}$
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$	600	2.57/6.22	$2.9 \cdot 10^{11}$	$1.5 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{-1}$
$2 \text{NOCl} \rightarrow 2 \text{NO} + \text{Cl}_2$	470	4.99/9.98	$1.3 \cdot 10^{11}$	$9.4 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^{-2}$
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl} + \text{Cl}$	300	3.73/5.42	$2.2 \cdot 10^{11}$	$5.5 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{-2}$

13. Aktivierungsenergie bei komplexen Reaktionen

1. Bei Elementarreaktionen gilt: $E_A > 0$
2. Bei Reaktionen zwischen Radikalen (Atomen) kann auch der Fall $E_A \approx 0$ auftreten.
3. Übliche chemische Reaktionen haben Aktivierungsenergien zwischen 50 - 100 kJ mol⁻¹.
4. Bei Reaktionen 2. Ordnung in wässriger Lösung ist die kleinste Aktivierungsenergie etwa 20 kJ mol⁻¹. Diese resultiert aus der Diffusion der Reaktionspartner zueinander.

Bei Reaktionen, die aus mehreren Teilschritten zusammengesetzt sind, können zusätzliche Effekte auftreten.

Wir betrachten:



vorgelagerte Gleichgewichte

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[EP] \quad (13.2)$$

$$\text{Für } EP \text{ ergibt sich (angenähert)} \quad K_2 = \frac{[EP]}{[ES]} \rightarrow [EP] = K_2[ES] \quad (13.3)$$

$$\text{Für } ES \text{ ergibt sich (angenähert)} \quad K_1 = \frac{[ES]}{[E][S]} \rightarrow [ES] = K_1[E][S] \quad (13.4)$$

Aus (13.3) und (13.4) erhält man dann:

$$[EP] = K_2 [ES] = K_2 \cdot K_1 \cdot [E] \cdot [S] \quad (13.5)$$

Setzen wir (13.5) in Gleichung (13.2) ein, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} &= k_3[EP] = k_3 K_2 K_1 [E][S] \\ &= k_{gem}[E][S] \end{aligned} \quad (13.6)$$

wobei k_{gem} die beobachtete Geschwindigkeitskonstante ist, wenn $\frac{d[P]}{dt}$ gemessen wird.

Misst man die Geschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Temperaturen, so ergibt sich nach Arrhenius:

$$\ln k_{gem} = \ln k_{0,gem} - \frac{E_A(gem)}{RT} \quad (13.7)$$

Wenn wir nur den Schritt 3 messen, erhält man

$$\ln k_3 = \ln k_{0,3} - \frac{E_A(3)}{RT} \quad (13.8)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_2 und K_1 gilt die van't Hoff'sche Gleichung:

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^0(2)}{RT} + \ln K_{0,2} \quad (13.9)$$

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^0(1)}{RT} + \ln K_{0,1} \quad (13.10)$$

Es gilt nach Gleichung (13.6):

$$\ln k_{gem} = \ln k_3 + \ln K_1 + \ln K_2 \quad (13.11)$$

Wir setzen k_3, K_1, K_2 in die Gleichungen (13.8), (13.9) und (13.10) ein und erhalten:

$$\ln k_{gem} = \ln k_{0,3} - \frac{E_A(3)}{RT} + \ln K_{0,2} - \frac{\Delta H^0(2)}{RT} + \ln K_{0,1} - \frac{\Delta H^0(1)}{RT} \quad (13.12)$$

Zusammenfassen zu einer Konstanten = $\ln C$

$$= \ln C - \frac{1}{RT} [E_A(3) + \Delta H^0(2) + \Delta H^0(1)]$$

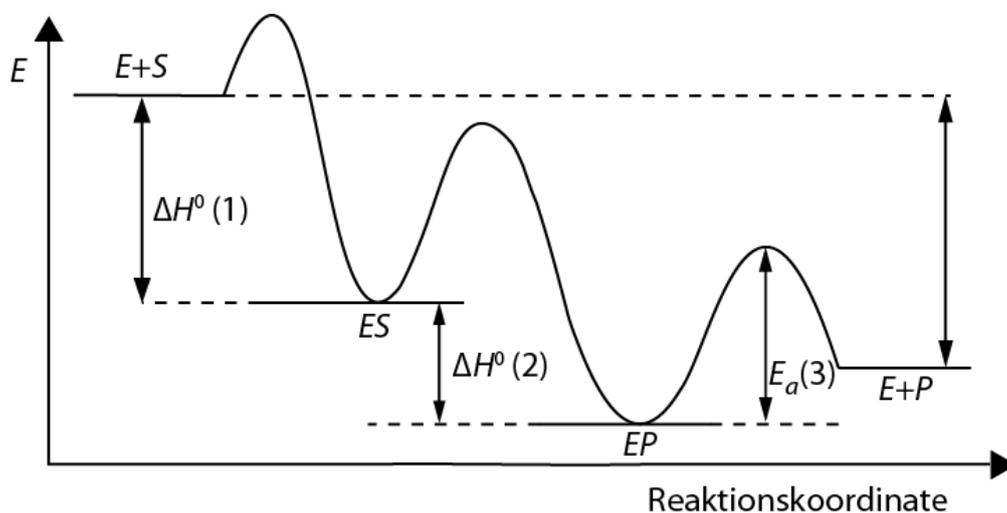
Vergleich mit experimentellem Ergebnis: (13.13)

$$\ln k_{gem} = \ln k_{0,gem} - \frac{1}{RT} [E_A(gem)]$$

d.h. die gemessene Aktivierungsenergie setzt sich zusammen aus E_A des Schrittes 3 und den Reaktionsenthalpien von Schritt 1 und Schritt 2. Reaktionsenthalpien können >0 oder <0 sein. Daher kann die gemessene Aktivierungsenergie auch <0 sein, z.B.:

$$E_{A,gem} = E_A(3) + \Delta H^0(1) + \Delta H^0(2)$$

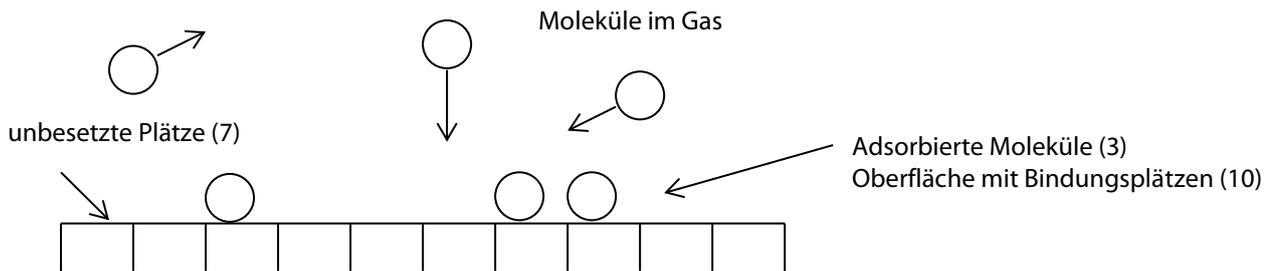
$$= 40 \text{ kJmol}^{-1} - 25 \text{ kJmol}^{-1} - 20 \text{ kJmol}^{-1} = -5 \text{ kJmol}^{-1}$$



14. Adsorption und heterogene Katalyse

14.1 Die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme

Wir betrachten die Adsorption eines Stoffes aus der Gasphase auf der Oberfläche eines Festkörpers. Dieses Modell wurde von Langmuir 1916 beschrieben.



Die Zahl der Bindungsplätze auf der Festkörperoberfläche ist: N_B
Die Zahl der adsorbierten Moleküle ist: N_{ad}
Den Anteil der bedeckten Plätze nennen wir den Bedeckungsgrad und erhalten:

$$\theta = \frac{N_{ad}}{N_B}$$

Wenn alle Bindungsplätze belegt sind, so ist

$$N_{ad} = N_B \text{ d.h. es ergibt sich } \theta = 1$$

Man nennt dies eine „monomolekulare“ Bedeckung, weil eine Schicht von Molekülen auf der Oberfläche angelagert ist.

Die Zahl der freien Bindungsplätze ist:

$$N_{Frei} = N_B - N_{ad}$$

Wir dividieren durch N_B und erhalten für den Anteil der freien Plätze:

$$\frac{N_{Frei}}{N_B} = 1 - \frac{N_{ad}}{N_B} = 1 - \theta$$

Um dieses Modell quantitativ zu beschreiben, machen wir folgende Annahmen:

1. Die Oberfläche des Festkörpers hat eine bestimmte Zahl von Bindungsplätzen, an jeden kann sich nur ein Molekül anlagern.

2. Wenn ein Molekül aus der Gasphase auf einen freien Bindungsplatz stößt, kann es haften bleiben; stößt es auf einen besetzten Platz, wird es reflektiert. Die Wahrscheinlichkeit, dass es haften bleibt, hängt nicht vom Bedeckungsgrad θ ab, d.h. es gibt keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen. Um die Geschwindigkeit der Adsorption zu beschreiben, verwenden wir eine Geschwindigkeitsgleichung zweiter Ordnung, d.h. die Adsorptionsgeschwindigkeit ist proportional zur Konzentration der Teilchen in der Gasphase (p) und der Zahl der freien Bindungsplätze auf der Oberfläche (N_{Frei}). (14.3)

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = kpN_{Frei}$$

Wir ersetzen N_{Frei} nach Gleichung (14.2), nennen $kN_B = k_{ad}$ und erhalten: (14.4)

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = kp(1 - \theta)N_B = k_{ad}p(1 - \theta)$$

k_{ad} = Geschwindigkeitskonstante der Adsorption
 p = Druck (bzw. Partialdruck) in der Gasphase
 $1 - \theta$ = Anteil freier Plätze

3. Ein adsorbiertes Molekül kann wieder desorbieren. Die Wahrscheinlichkeit, dass es desorbiert wird, hängt nicht vom Bedeckungsgrad ab. Für die Geschwindigkeit der Desorption verwenden wir daher eine Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung und erhalten mit Gleichung 14.1:

$$\frac{dN_{des}}{dt} = kN_{ad} = kN_B\theta = k_{des}\theta \quad (14.5)$$

$k_{des} = kN_B$ = Geschwindigkeitskonstante der Desorption

4. Im Gleichgewicht ist die Geschwindigkeit der Adsorption und Desorption gleich. Es gilt: (14.6)

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = \frac{dN_{des}}{dt}$$

Mit Gleichung 14.4 und 14.5 erhalten wir

$$k_{ad}p(1 - \theta) = k_{des}\theta$$

$$\theta(k_{ad}p + k_{des}) = k_{ad}p$$

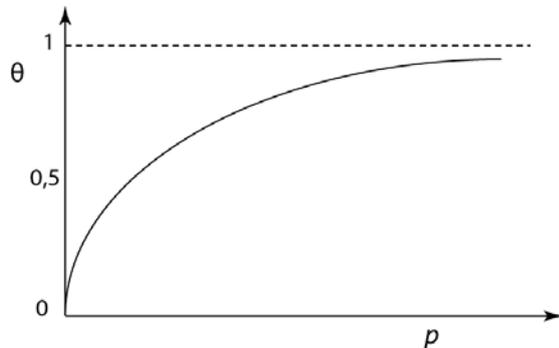
$$\theta = \frac{k_{ad}p}{k_{ad}p + k_{des}} \quad \left| \cdot \frac{k_{des}}{k_{des}} \right.$$

$$= \frac{\frac{k_{ad}}{k_{des}}p}{\frac{k_{ad}}{k_{des}}p + 1}, \quad \frac{k_{ad}}{k_{des}} = a$$

$$\theta = \frac{ap}{ap + 1} = \frac{p}{\frac{1}{a} + p} \quad (14.7)$$

a ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten und daher eine Gleichgewichtskonstante.
Man nennt sie hier Adsorptionskoeffizient.

Grafische Darstellung:



Wir haben zwei Bereiche:

Bei kleinen Drücken gilt:

$$ap \ll 1 \rightarrow \theta = ap$$

d.h. der Bedeckungsgrad ist proportional zu p .

Bei hohem Druck gilt:

$$ap \gg 1 \rightarrow \theta = 1$$

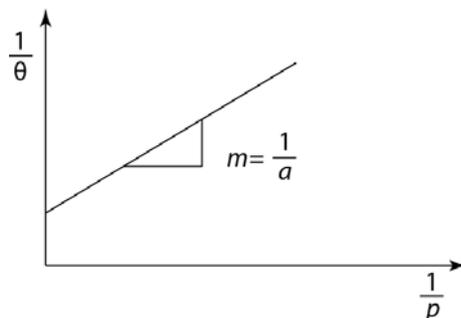
d.h. die Oberfläche ist vollständig bedeckt (Monomolekulare Bedeckung).

Um eine lineare Darstellung zu erhalten, bilden wir den Reziprokwert von Gleichung 14.7:
(14.8)

$$\frac{1}{\theta} = \frac{ap + 1}{ap} = 1 + \frac{1}{a} \frac{1}{p}$$

$$y = b + mx$$

Wir tragen $\frac{1}{\theta}$ gegen $\frac{1}{p}$ auf. Aus der Steigung erhalten wir den Adsorptionskoeffizienten
($m = \frac{1}{a}$)



Weiterführende Betrachtungen:

1 Adsorption von 2 Stoffen:

$$\begin{aligned} \text{Dann gilt: } k_1 \theta_A &= k_2 p_A (1 - \theta_A - \theta_B) \\ k_3 \theta_B &= k_4 p_B (1 - \theta_A - \theta_B) \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen können wir wie bei Gleichung 14.7 θ_A und θ_B berechnen.

2 Dissoziation des Stoffes:

Zum Beispiel dissoziiert Wasserstoff $H_2 \rightarrow 2 H$, wenn es an Platin adsorbiert. Dann müssen immer 2 benachbarte Plätze frei sein (für Adsorption) bzw. besetzt sein (für Desorption) und man erhält

$$k_1 \theta_A^2 = k_2 p_A (1 - \theta_A)^2$$

3 Mehrschichtenadsorption

Über die monomolekulare Bedeckung hinaus können auch mehrere Molekülschichten adsorbiert werden. Man kann die adsorbierte Stoffmenge mit der **Adsorptionisothermen** von **Freundlich** beschreiben. Heute verwendet man meistens die Adsorptionsisotherme von **Brunauer, Emmett und Teller** (BET-Isotherme). Man bestimmt damit die Oberfläche von porösen Stoffen (siehe Wedler). Bei einer Mehrschichtenadsorption berühren sich die adsorbierten Teilchen (d.h. sie haben Wechselwirkungen), so dass sie ähnlich wie in einer Flüssigkeit vorliegen. Mehrschichtenadsorption ist daher eine Vorstufe zur Kondensation.

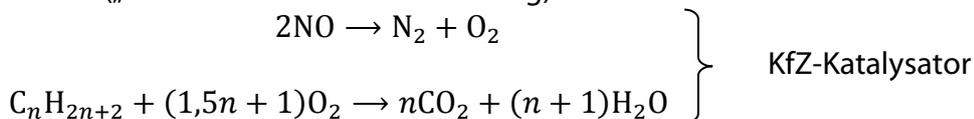
14.2 Heterogene Katalyse

Bei der heterogenen Katalyse befinden sich der Katalysator und Edukt/Produkt in verschiedenen Phasen. Häufig ist der Katalysator ein Feststoff, auf seiner Oberfläche wird das Edukt, das in der Gasphase oder der flüssigen Phase vorliegt, adsorbiert, dann läuft die katalysierte chemische Umsetzung ab, und schließlich wird das Produkt desorbiert. Viele chemische Prozesse, die großtechnisch eingesetzt werden, laufen auf diese Art ab (siehe Beispiele im Heft Katalyse des FCI):

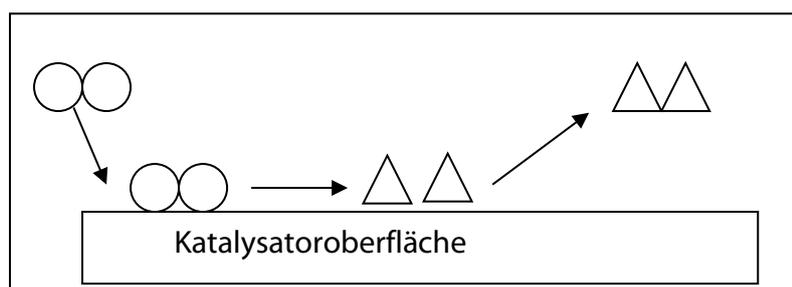
Beispiel: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ (Haber-Bosch) \rightarrow Düngemittel

$NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$ (Ostwald) \rightarrow Salpetersäure

Langkettige Kohlenwasserstoffe \rightarrow kurzkettige KW + Isomerisierungen
(„Cracken“ bei Benzinherstellung)

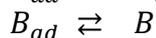
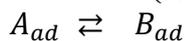
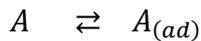
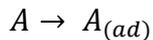


Anschaulich lässt sich der Prozess der heterogenen Katalyse folgendermaßen darstellen:



Diffusion der Produkte zur Oberfläche
 Adsorption
 Chemische Reaktion
 Desorption
 Diffusion der Produkte weg von Oberfläche

Die chemischen Reaktionsgleichungen lauten:



Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion $\left(\frac{dB}{dt}\right)$ ist proportional zur Zahl der adsorbierten Moleküle des Edukts, d.h. das Edukt kann in der Gasphase nicht direkt zu B reagieren. Wir erhalten also (14.9)

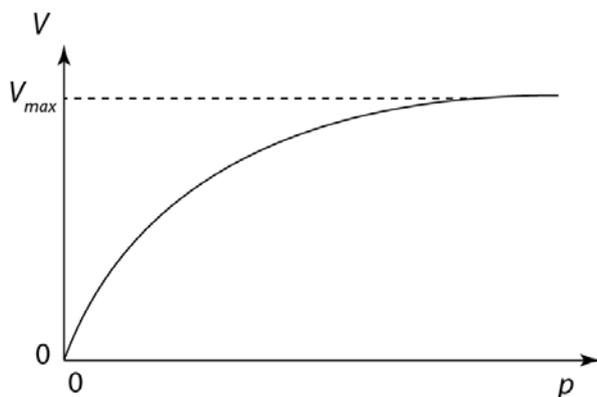
$$v = \frac{d[B]}{dt} \sim N(A_{ad})$$

Die Zahl der adsorbierten A-Moleküle hängt natürlich von der Menge des Feststoffkatalysators, genauer von seiner Oberfläche ab. Es ist daher sinnvoll, den Bedeckungsgrad θ einzuführen, der den Anteil der bedeckten Oberfläche angibt. Mit Gleichung 14.1, 14.7 erhalten wir aus 14.9:

$$v = \frac{d[B]}{dt} = k_r \theta_A = k_r \frac{ap}{1 + ap} = k_r \frac{p}{\frac{1}{a} + p} \quad (14.10)$$

Dabei enthält die Geschwindigkeitskonstante k_r auch die Größe der Oberfläche des Katalysators (über θ_A).

Tragen wir die Geschwindigkeit gegen p auf, erhalten wir die folgende Grafik:



Die maximale Geschwindigkeit erhalten wir aus 13.10 für $P \gg \frac{1}{a}$

$$v_{(max)} = k_r \quad (14.11)$$

Dies bedeutet, dass wir die Geschwindigkeit der Reaktion durch Erhöhung des Partialdrucks (oder der Konzentration) von A nicht weiter erhöhen können. Eine Vergrößerung der Katalysatormenge erhöht die Geschwindigkeit. Eigentlich muss man natürlich die Oberfläche des Katalysators erhöhen. Da Katalysatoren meist sehr teuer sind, ist es daher sinnvoll, bei konstanter Menge des Katalysators seine Oberfläche zu vergrößern. Dies erreicht man durch eine möglichst feine Verteilung des Katalysators oder durch eine sehr dünne Schicht auf einem Trägermaterial.

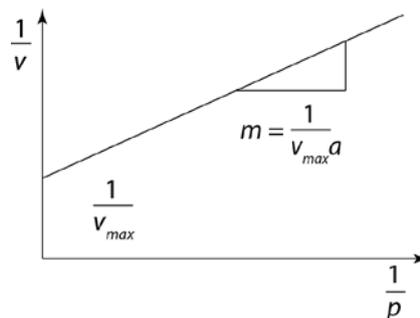
Wir setzen Gleichung 14.11 in 14.10 ein:

$$v = v_{(max)} \frac{p}{\frac{1}{a} + p} \quad (14.12)$$

bilden den Reziprokwert und erhalten: (14.13)

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{1}{v_{max}a} \frac{1}{p}$$

Wir tragen $\frac{1}{v}$ gegen $\frac{1}{p}$ auf und erhalten eine Gerade:

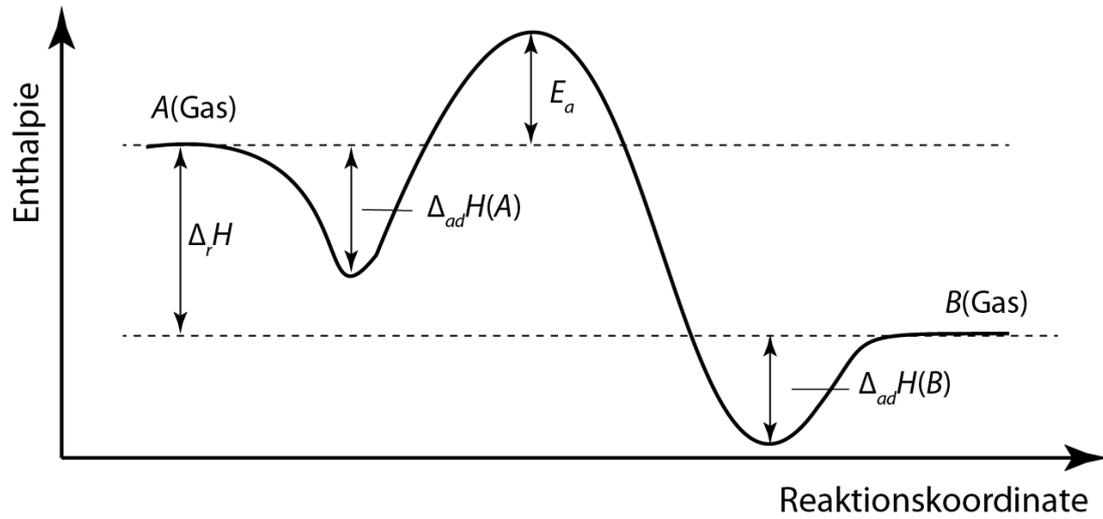


Dieses Ergebnis ist völlig analog zu den Ergebnissen, die wir bei der Enzymkatalyse erhalten hatten. Auch dort gibt es eine Maximalgeschwindigkeit, die man beobachtet, wenn die katalytischen Bindungsplätze vollständig belegt sind.

Beispiel: Der „Katalysator“ im Abgaskatalysator von Kfz ist feinverteiltes Platin/Rhodium, das auf der Oberfläche einer porösen Oxidkeramik verteilt ist.

Das Abgas aus dem Motor strömt durch die auf ca. 560°C erwärmte Keramik und die umzusetzenden Edukte (Kohlenwasserstoffe, NO) adsorbieren auf dem Katalysator. Wenn dessen Oberfläche vollständig bedeckt ist, ist die maximale Geschwindigkeit erreicht. Üblicherweise wird die Menge des Abgaskatalysators so dimensioniert, dass aus der Abgasmenge, die bei einer Kfz-Geschwindigkeit von 100 km h⁻¹ entsteht, die Schadstoffe praktisch vollständig aus dem vorbeiströmenden Gas adsorbiert und umgesetzt werden können. Da der Kraftstoffverbrauch und die Abgasmenge mit steigender Geschwindigkeit stark ansteigen, wird oberhalb von 100 km h⁻¹ der Anteil der umgesetzten Schadstoffe immer geringer (Hinweis: Auch beim Starten eines Kfz funktioniert der Abgaskatalysator nicht, da er noch nicht die Betriebstemperatur von ca. 500°C erreicht hat).

Die Abbildung zeigt schematisch ein Energiediagramm bei der Katalyse: Zunächst wird der Stoff adsorbiert. Dabei wird die Adsorptionsenthalpie ($\Delta_{ad}H(A)$) frei, dann findet die chemische Reaktion statt (Aktivierungsenergie, E_A) und schließlich wird B desorbiert ($-\Delta_{ad}H(B)$)



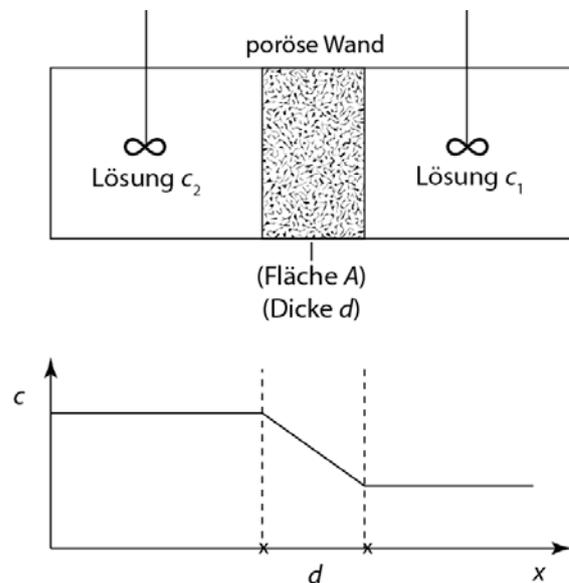
15. Diffusion

15.1 Phänomenologische Beschreibung

Unter Diffusion versteht man einen Materietransport, der durch Konzentrationsunterschiede hervorgerufen wird. Die Diffusion ist ein besonders wichtiger Transportvorgang, der vor allem auf kurze Distanzen eine entscheidende Rolle spielt. Bei allen konvektiven Transportvorgängen „Rühren“ haftet an der nicht bewegten Wand bzw. am bewegten Teilchen eine Flüssigkeitsschicht an, in der der Transport nur durch Diffusion stattfinden kann.

Wir betrachten das folgende System:

Zwei verschieden konzentrierte Lösungen, z.B. Zucker sind durch eine poröse Wand getrennt. Es wird einen Zuckertransport durch die Wand beobachtet. Die Volumina der Lösungen sind so groß, dass sich ihre Konzentrationen dabei nicht ändern. Die Größe des Stofftransports $dn = -dn_2 = dn_1$ hängt von der Größe der Konzentrationsdifferenz $(c_2 - c_1)$ und der Dicke der Wand (Dicke der Diffusionsschicht) ab.



Flussdichte:

(15.1)

$$J = \frac{dn}{dt} = \frac{\text{transportierte Stoffmenge}}{\text{Zeit}}$$

Experimentell findet man den folgenden Zusammenhang:

$$J = DA(c_2 - c_1)/d \quad (15.2)$$

oder

$$J = -DA \cdot dc/dx \quad (15.3)$$

d = Dicke der Diffusionsschicht

D = Diffusionskoeffizient

dc/dx = Konzentrationsgefälle

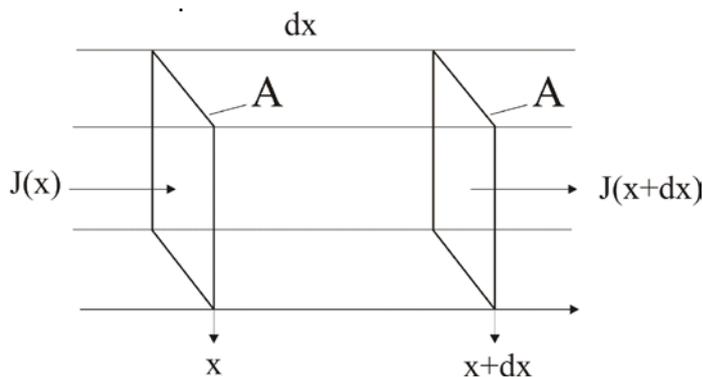
Dies ist das 1. Fick'sche Gesetz. Das Minuszeichen zeigt, dass der Fluss das umgekehrte Vorzeichen wie dc/dx hat.

Beispiele für Diffusionskoeffizienten in wässriger Lösung:

Stoff	Molmasse/ g mol^{-1}	$D / 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Harnstoff	60	1,38
KCl	75	1,99
Saccharose	342	0,46
ATP	504	0,3
Serumalbumin	66500	0,06

Der Diffusionskoeffizient hängt von der Temperatur ab. In konzentrierten Lösungen hängt er auch von der Konzentration ab. Zur Tabellierung wird D auf die Konzentration $c = 0$ extrapoliert. Im Allgemeinen ändert sich bei der Diffusion die Konzentration des Stoffes mit der Zeit.

Wir betrachten die Konzentrationsänderung im Volumenelement $dV = A dx$ mit der Zeit:



$J(x)$ = eintretender Fluss
 $J(x + dx)$ = austretender Fluss
 A = Fläche
 $dV = A dx$ = Volumenelement
 $dc = \frac{dn}{dV}$ = Konzentration

Die Änderung der Stoffmengen im Volumenelement dV ergibt sich wie folgt: (15.4)

$$\frac{dn}{dt} = dV \frac{dn}{(dV dt)} = A dx \frac{dc}{dt} = \text{Einfluss} - \text{Ausfluss} = J(x) - J(x + dx) \quad (15.5)$$

$$A \left(\frac{dc}{dt} \right) = - \left(\frac{J(x + dx) - J(x)}{dx} \right) \equiv - \left(\frac{dJ}{dx} \right)$$

Setzt man für J in (15.5) das 1. Fick'sche Gesetz (15.3) ein, erhält man: (15.6)

$$\frac{dJ}{dx} = \frac{-d(DA \frac{dc}{dx})}{dx}$$

Wenn D unabhängig von x ist, ergibt sich (15.7)

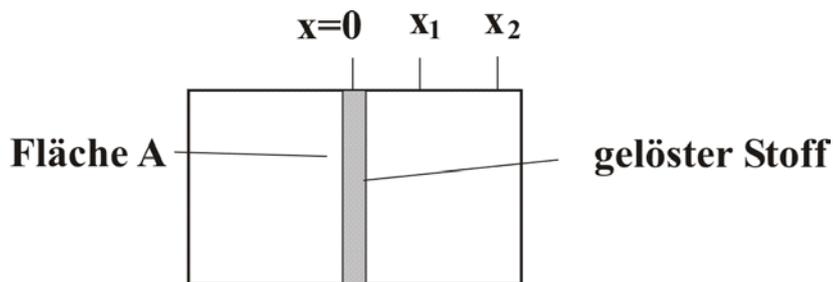
$$\frac{dJ}{dx} = -DA \frac{d^2c}{dx^2}$$

Setzen wir Gleichung (15.5) ein, so erhält man schließlich:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (15.8)$$

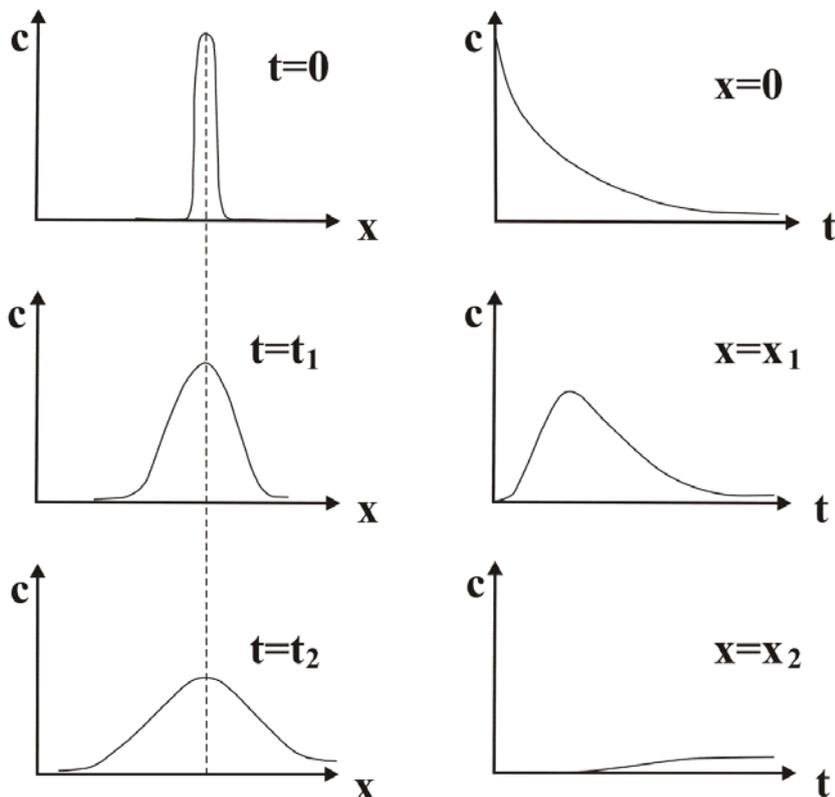
Dies ist das 2. Fick'sche Gesetz. Dies ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung bezüglich der Ortsvariablen und eine Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit und hat im Allgemeinen komplizierte Lösungen, die von der Geometrie des Systems abhängen.

Als einfaches Beispiel betrachten wir, dass zu Beginn eine sehr dünne Schicht des gelösten Stoffes lokalisiert am Ort $x = 0$ vorliegt (Tintenstrich auf einem Löschpapier):



Als Lösung ergibt sich hier (n_0 aufgetragene Stoffmenge): (15.9)

$$c(x, t) = \frac{n_0}{A(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 Dt}\right)$$



Die molekulare Interpretation des Diffusionskoeffizienten wurde von Einstein und unabhängig von ihm von Smoluchowski erarbeitet.

Die Einstein-Smoluchowski Gleichung lautet:

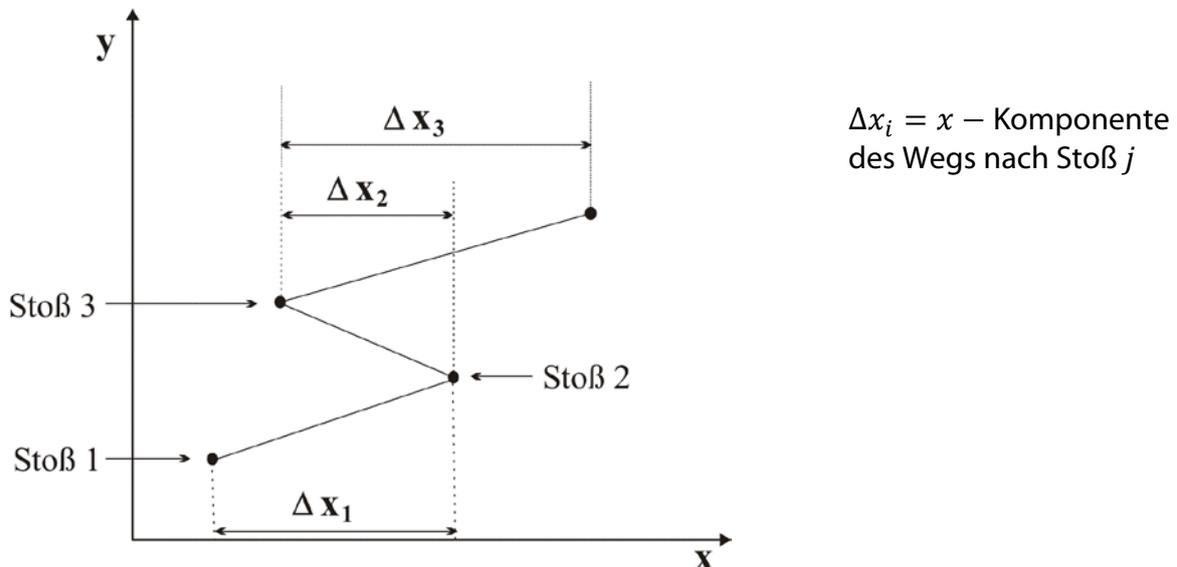
$$D = \frac{\overline{\Delta x^2}}{2\Delta t} = \frac{\text{mittleres Verschiebungsquadrat}}{2 \text{ Zeit}} \quad (15.10)$$

Darin ist: $\Delta x = x - x_0$ Verschiebung des Moleküls vom Startpunkt x_0
 Mit $x_0 = 0$ ergibt sich (willkürliche Festlegung)
 $\Delta x = x \rightarrow \overline{\Delta x^2} \rightarrow \overline{x^2}$
 $\Delta t = t - t_0$, mit $t_0 = 0$ (willkürliche Festlegung) ergibt sich $\Delta t = t$
 Damit erhält man: $D = \frac{\overline{x^2}}{2t}$ (15.11)

15.2 Brown'sche Molekularbewegung

Brown (Botaniker) beobachtete 1827 Zitterbewegung von Pollenkörnern im Wasser unter dem Mikroskop. Nach Einstein und Smoluchowski (1905) ist dies deren thermische Bewegung, die durch Stöße der Moleküle hervorgerufen wird.

Wir betrachten die Diffusion eines Moleküls in einem Gas (siehe **Kap. 3**):



Die Projektion des Weges auf die y-Achse ist entsprechend Δy_i , die auf die z-Achse Δz_i .

Die Stöße erfolgen statistisch nach links und rechts \rightarrow , der Mittelwert aller Verschiebungen ist daher Null.

(15.12)

$$\overline{\Delta x} = \frac{\sum_{j=1}^N \Delta x_j}{N} = 0 \quad N = \text{Gesamtzahl der Stöße}$$

Quadriert man Δx_i vor der Mittelung, erhält man die „mittlere quadratische Abweichung“:

(15.13)

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{\sum_{j=1}^N \Delta x_j^2}{N} \neq 0$$

Bei jedem Stoß verschiebt sich das Molekül um die mittlere freie Weglänge λ . Betrachten wir nur die Verschiebung in x -Richtung, ist die Verschiebung entweder $+\lambda_x$ oder $-\lambda_x$. Man kann zeigen (ohne Herleitung), dass gilt:

(15.14)

$$\overline{\Delta x^2} = N \lambda_x^2$$

Mittlere quadratische Verschiebung = Zahl der Stöße (mittlere freie Weglänge)²

Der gesamte Weg, der bei N Stößen zurückgelegt wird, ist:

(15.15)

$$\Delta x_{\text{gesamt}} = \sum_{j=1}^N |\Delta x_j|$$

Wir können dies auch durch die mittlere freie Weglänge ausdrücken, d.h.

(15.16)

$$\Delta x_{\text{gesamt}} = N \lambda_x$$

Der insgesamt zurückgelegte Weg lässt sich auch aus der Geschwindigkeit berechnen:

(15.17)

$$v_x = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

$$\Delta x_{\text{gesamt}} = v_x \Delta t = N \lambda_x$$

Wir schreiben Gleichung (15.14) nochmals auf:

$\overline{\Delta x^2} = N \lambda_x^2 = N \lambda_x \lambda_x$ und setzen Gleichung (15.17) ein:

$$= v_x \Delta t \lambda_x \quad (15.18)$$

$\overline{\Delta x^2}$ ist auch durch Gleichung (15.11) gegeben. Wir setzen daher Gleichung (15.11) und (15.17) gleich:

$$\overline{\Delta x^2} = 2 D \Delta t = v_x \Delta t \lambda_x \quad (15.19)$$

Wir lösen Gleichung (15.19) nach D auf und erhalten:

$$D = \frac{1}{2} \lambda_x v_x \quad (15.20)$$

Anstelle der Geschwindigkeit können wir auch die Stoßhäufigkeit Z , einsetzen. Es gilt:

(15.21)

$$Z = \frac{v_x}{\lambda_x} \rightarrow v_x = Z \lambda_x$$

Hinweis:

(Gleichung 15.23-15.25)

$$Z = \frac{\sqrt{\frac{1}{3}v^2}}{\sqrt{\frac{1}{3}\lambda^2}} = \frac{v}{\lambda}$$

Wir setzen Gleichung (15.21) in (15.20) ein: (15.22)

$$D = \frac{1}{2} Z \lambda^2$$

Wir verallgemeinern dies für die Diffusion in 3 Raumrichtungen. Bei einer 3-dim. Bewegung gilt: (15.23)

$$\lambda^2 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 \text{ und } v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Die mittleren freien Weglängen und Geschwindigkeiten sollen in alle Raumrichtungen gleich groß sein, d.h. (15.24)

$$\lambda_x^2 = \lambda_y^2 = \lambda_z^2 \text{ und } v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$$

Wir setzen (15.24) in (15.23) ein und erhalten: (15.25)

$$\lambda^2 = 3\lambda_x^2 \rightarrow \lambda_x^2 = \frac{1}{3}\lambda^2 \quad \text{und} \quad v^2 = 3v_x^2 \rightarrow v_x^2 = \frac{1}{3}v^2$$

Wir setzen (15.25) in (15.14) ein: (15.26)

$$\overline{\Delta x^2} = N\lambda_x^2 = \frac{1}{3}N\lambda^2$$

Wir setzen Gleichung (15.25) in (15.19) ein: (15.27)

$$\overline{\Delta x^2} = 2 D \Delta t = v_x \Delta t \lambda_x = \sqrt{\frac{1}{3}v^2} \sqrt{\frac{1}{3}\lambda^2} \Delta t$$

Wir lösen 15.27 nach D auf:

$D = \frac{1}{6} v \lambda$	3-D-Diffusion	(15.28)
$D = \frac{1}{4} v \lambda$	2-D-Diffusion	(15.29)
$D = \frac{1}{2} v \lambda$	1-D-Diffusion	(15.30)

In den Gleichung (15.28-15.30) ist v immer die Geschwindigkeit in 3 Richtungen, λ die mittlere freie Weglänge in 3 Richtungen.

Beispiel: Diffusion von Br_2 in Luft.

gegeben $\left\{ \begin{array}{l} v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{0,160 \text{ kg mol}^{-1}}} \approx 220 \text{ ms}^{-1} \\ \lambda = 10^{-7} \text{ m} \end{array} \right.$

1) Wie weit diffundiert Br_2 in Luft in eine Richtung (x) in 15 s?

Gleichung (15.18): $\overline{\Delta x^2} = v_x \lambda_x \Delta t$

Wir führen nach Gleichung (15.25) die Geschwindigkeit und die mittlere freie Weglänge in drei Raumrichtungen ein.

$$v_x = \sqrt{\frac{1}{3}} v, \quad \lambda_x = \sqrt{\frac{1}{3}} \lambda$$

und erhalten

$$\begin{aligned} \overline{\Delta x^2} &= \frac{1}{3} v \lambda \Delta t \\ &= \frac{1}{3} \cdot 220 \text{ ms}^{-1} \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot 15 \text{ s} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \\ \sqrt{\overline{\Delta x^2}} &= 1,05 \text{ cm} \end{aligned}$$

2. Wie groß ist der Diffusionskoeffizient?

Gleichung (15.11):

$$D = \frac{\overline{\Delta x^2}}{2\Delta t} = \frac{1,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2}{2 \cdot 15 \text{ s}} = 0,037 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

oder Gleichung (15.28):

$$D = \frac{1}{6} v \lambda = \frac{1}{6} \cdot 220 \text{ ms}^{-1} \cdot 10^{-7} \text{ m} = 0,037 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

3. Wie groß ist der insgesamt zurückgelegte Weg eines Br_2 -Moleküls in 15 s?

Gleichung (15.16):

$$\Delta x_{\text{gesamt}} = N \lambda$$

N ist nicht gegeben, muss errechnet werden:

Gleichung (15.21):

$$Z = \frac{v}{\lambda} = \frac{220 \text{ ms}^{-1}}{10^{-7} \text{ m}} = 2,2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} = \text{Stoßhäufigkeit}$$

Zahl der Stöße in Gleichung (15.23):

$$N = Z \Delta t = 2,2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \cdot 15 \text{ s} = 3,3 \cdot 10^{10}$$

$$\Delta x_{\text{gesamt}} = 3,3 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-7} \text{ m} = 3300 \text{ m}$$

Der Weg kann auch aus der Geschwindigkeit berechnet werden:

$$v = \frac{\Delta r}{\Delta t}$$

$$\Delta r = v\Delta t = 220 \text{ ms}^{-1} 15 \text{ s} = 3300 \text{ m}$$

Vergleich der Ergebnisse 1 und 3 zeigen, dass ein Br_2 -Molekül etwa 3300 m zurücklegen muss, um sich etwa 1 cm von seinem Ausgangspunkt zu entfernen.

15.3 Diffusion in Lösung

Die mittlere kinetische Energie eines Moleküls in Lösung ist $E = \frac{3}{2}kT$, d.h. seine Geschwindigkeit ist so groß wie in einem Gas bei der gleichen Temperatur

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$\bar{v} \approx \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx (10^2 - 10^3) \text{ ms}^{-1}$$

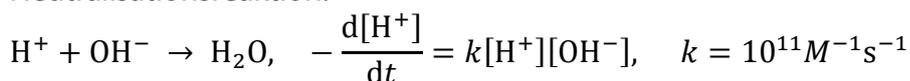
Da die Moleküle aber sehr viel dichter gepackt sind (Abstand ca. 10^{-10} m), stößt es sehr schnell an Nachbar-(=Lösungsmittel)moleküle. Die Stoßhäufigkeit ist daher sehr viel größer.

$$Z = \frac{v}{\lambda} = \frac{10^3 \text{ ms}^{-1}}{10^{-10} \text{ m}} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Der Diffusionskoeffizient ist daher (Gleichung 15.28):

$$D = \frac{1}{6}v\lambda = \frac{1}{6} 10^2 \text{ ms}^{-1} 10^{-10} \text{ m} = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \\ = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ (gilt für Moleküle mit der Molmasse } M \approx 100 \text{ gmol}^{-1}\text{)}$$

Hinweis: Bei einer chemischen Reaktion müssen die Reaktanten durch Diffusion zueinander finden. Die schnellsten chemischen Reaktionen zweiter Ordnung sind daher diffusionskontrollierte Reaktionen. Protonen und HO^- Ionen haben in Wasser die größten Diffusionskoeffizienten. Daher ist die schnellste Reaktion in Lösung die Neutralisationsreaktion:



15.4 Diffusion - Beweglichkeit - Reibung

Bewegt man ein Molekül durch eine Lösung, z.B. Kugel im Schwerfeld (Zentrifuge) oder Ion im elektrischen Feld, so wird das Molekül (Ion) durch die antreibende Kraft, F (antreibend), beschleunigt und durch die Stöße wieder abgebremst. Dieser Effekt führt zu einer Reibungskraft, F (Reibung) auf das Teilchen. Nach dem Newton'schen Gesetz gilt:

$$F = ma = m \frac{dv}{dt} = F(\text{antreibend}) - F(\text{Reibung}) \tag{15.31}$$

Nach kurzer Zeit wird die Geschwindigkeit konstant (stationäre Geschwindigkeit), d.h. dass das Teilchen nicht mehr beschleunigt wird: $\frac{dv}{dt} = 0$. Wir erhalten also

$$F(\text{antreibend}) = F(\text{Reibung}) \quad (15.32)$$

Die Reibungskraft ist in vielen Fällen proportional zur Geschwindigkeit: (15.33)

$$F(\text{Reibung}) = f_R v \quad f_R = \text{Reibungskoeffizient}$$

Stokes hat für den Reibungskoeffizient kugelförmige Teilchen hergeleitet: (15.34)

$$f_R = 6 \pi r \eta \quad r = \text{Radius des Teilchens} \\ \eta = \text{Viskosität des Lösungsmittels}$$

Setzen wir Gleichung (15.33) in Gleichung (15.32) ein, ergibt sich: (15.35)

$$F(\text{antreibend}) = f_R v_{stat} \quad \text{oder} \quad v_{stat} = \frac{F(\text{antreibend})}{f_R}$$

Manchmal verwendet man auch den Begriff „Beweglichkeit“: (15.36)

$$\text{Beweglichkeit} = \frac{\text{stationäre Geschwindigkeit}}{\text{antreibende Kraft}}$$

$$u = \frac{v_{stat}}{F(\text{antreibend})} = \frac{1}{f_R}$$

Die antreibende Kraft für die Diffusion ist die thermische Bewegung. Einstein konnte 1905 den Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und Beweglichkeit herleiten:

$$D = u kT = \frac{kT}{f_R} \quad \text{„Einstein“-Gleichung} \quad (15.37)$$

$u =$ „mechanische Beweglichkeit“

Mit Gleichung (15.34) ergibt sich aus Gleichung (15.37): (15.38)

$$D = \frac{kT}{6 \pi r \eta}$$

Der Diffusionskoeffizient hängt also mit dem Radius der diffundierenden Teilchen und der Zähigkeit (Viskosität) der Lösung zusammen. Da der Radius eines Teilchens mit der Molmasse ansteigt, wird der Diffusionskoeffizient mit steigender Molmasse kleiner.

Bei der elektrolytischen Leitfähigkeit werden die Ionen durch ein elektrisches Feld beschleunigt und durch die Reibung wieder abgebremst. Dabei gilt:

$$F(\text{Reibung}) = f_R v_{\pm} \quad \text{und} \quad F(\text{antreibend}) = z_{\pm} e |E|$$

$|E| =$ elektrische Feldstärke
 $e =$ Elementarladung
 $z_{\pm} =$ Ladungszahl der Kationen bzw. Anionen

Im stationären Zustand sind beide Kräfte gleich und man erhält für die Geschwindigkeit:

$$v_{\pm} = \frac{z_{\pm} e |E|}{f_R}$$

Auch hier verwendet man den Begriff Beweglichkeit und nennt diese die elektrolytische Beweglichkeit und man erhält mit dem Stokes'schen Gesetz für f_R (Gleichung 15.34):

$$u_{\pm} = \frac{\text{Geschwindigkeit}}{\text{antreibende Kraft}} = \frac{z_{\pm} e}{f_R} = \frac{z_{\pm} e}{6 \pi r \eta}$$

(siehe PC I, Elektrochemie)