

# Reaktionskinetik – Basiswissen

- 1 Teilchen bewegen sich
- 2 Teilchen stoßen zusammen
- 3 Teilchen transportieren Masse: Diffusion
- 4 Teilchen transportieren Energie: Wärmeleitung
- 5 Chemische Reaktionskinetik – allgemein
  - 5.1 Reaktionsgeschwindigkeit
  - 5.2 Reaktionsordnung
  - 5.3 Gleichgewichtsreaktionen
  - 5.4 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit
  - 5.5 Elementarreaktionen
  - 5.6 Unimolekulare Reaktionen
  - 5.7 Theorie von Eyring
- 6 Nichtlineare Reaktionen
- 7 Kettenreaktionen
- 8 Explosionen
- 9 Katalyse – allgemein
  - 9.1 Homogene Katalyse
  - 9.2 Biokatalyse
  - 9.3 Heterogene Katalyse
- 10 Reaktionen auf Oberflächen
- 11 Mechanistik der heterogenen Katalyse
- 12 Photochemische Reaktionen
- 13 Chemie in der Atmosphäre
  - 13.1 Chemie in der Troposphäre

**Hinweis: Die dunkel unterlegten Stellen sind Zusatzinformationen.**

Unter Reaktionskinetik versteht man ein Teilgebiet der Physikalischen Chemie, in dem die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen sowie Möglichkeiten sie zu beeinflussen, betrachtet werden.

Bei chemischen Reaktionen bewegen sich Teilchen und stoßen dabei zusammen. Sind die Stöße so heftig, dass sich die Elektronenhüllen der Teilchen durchdringen, kann es zu einer stofflichen Umwandlung kommen, die Teilchen reagieren miteinander.

Diese Vorgänge unterliegen bestimmten Gesetzmäßigkeiten, die abhängig sind von Größen wie Druck, Temperatur, Teilchenzahl und Katalysator. Die Kenntnis dieser Gesetzmäßigkeiten gestattet es, chemische Reaktionen zu steuern, Ausbeuten zu erhöhen, unerwünschte (Neben-) Reaktionen zu minimieren.

Zudem ist es in letzter Zeit gelungen, die Zwischenstufen einer chemischen Reaktion mit modernen spektroskopischen Methoden zu verfolgen [26].

## 1 Teilchen bewegen sich [5, 27]

Materie liegt vor in den Aggregatzuständen gasförmig, flüssig und fest. Am einfachsten zu beschreiben sind die Gase, weil bindende Wechselwirkungen zwischen den

einzelnen Teilchen gering sind. Der Idealzustand eines Gases liegt vor, wenn der Abstand der Gasteilchen groß ist.

Nach dem idealen Gasgesetz

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

mit  $p$ : Druck in Pa,  $V$ : Gasvolumen in  $\text{m}^3$ ,  $n$ : Stoffmenge in mol,  $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$  (allgemeine Gaskonstante) und  $T$ : absolute Temperatur in K

nimmt ein Mol eines idealen Gases, also  $6,022 \cdot 10^{23}$  Teilchen (Avogadro-Zahl), bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $273 \text{ K}$  bei dem Normaldruck von  $1013 \cdot 10^2 \text{ Pa}$  ein Volumen von  $22,4 \text{ L}$  ( $= 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ ) ein.

(Gas-)Teilchen bewegen sich, es kommt zu Zusammenstößen, sie stoßen auf Wände, üben also einen Druck aus. Je höher die Temperatur des Gases ist, desto höher ist auch die Geschwindigkeit  $v$  und umso größer ist auch die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  der Gasteilchen. Gasteilchen besitzen aber keine einheitliche Geschwindigkeit, sondern eine Geschwindigkeitsverteilung (Abbildung 1.1):

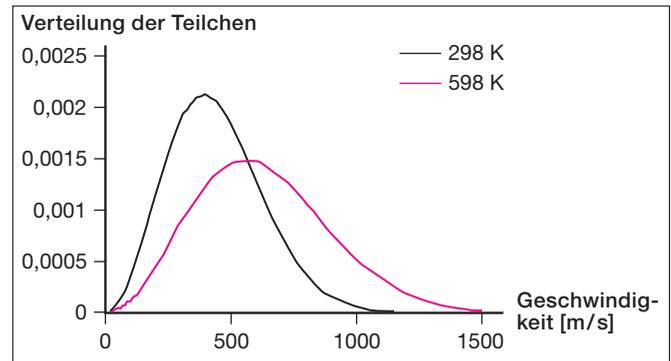


Abb. 1.1: Geschwindigkeitsverteilung eines Gases bei verschiedenen Temperaturen

In der Abbildung erkennt man den Unterschied zwischen den Geschwindigkeitsverteilungen bei tiefer und bei hoher Temperatur: Bei hoher Temperatur gibt es mehr Teilchen mit höherer Teilchengeschwindigkeit als bei tiefer Temperatur.

Die Geschwindigkeitsverteilung bestimmt sich aus:

$$f(v) = 4\pi \cdot \sqrt{\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^2} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$

mit  $M$ : Atom- oder Molmasse des Gases

Bestimme die Verteilung der Geschwindigkeit für  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  bei  $T = 293 \text{ K}$  zwischen  $0$  und  $1500 \text{ m/s}$  mit dem Programm Excel.

Lösung:

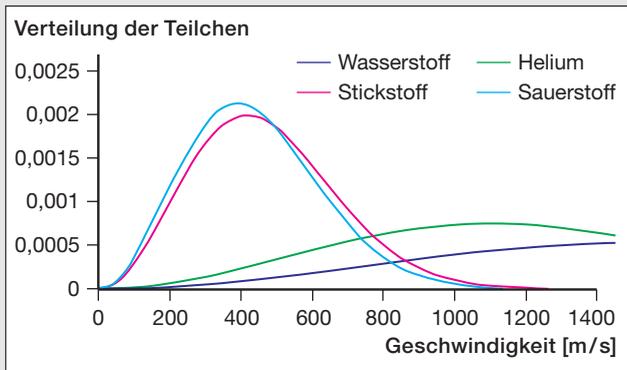


Abb. 1.2

Die Geschwindigkeitsverteilung ist auch abhängig von der Molmasse (oder Atommasse)  $M$  der Gasteilchen: Leichte Teilchen sind im Mittel schneller als schwere.

Aus der Geschwindigkeitsverteilung lassen sich nun verschiedene Geschwindigkeiten ableiten:

- Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit  $v_{mp}$  ist die Geschwindigkeit im Maximum der Geschwindigkeitsverteilung:

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

mit  $M$ : Molmasse des Gases in  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Die durchschnittliche Geschwindigkeit  $v_{av}$  ist diejenige Geschwindigkeit, die die Teilchen im Mittel besitzen. Sie ergibt sich aus:

$$v_{av} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

- Die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat  $v_{RMS}$  ergibt sich aus der Quadratwurzel der quadratisch gemittelten Geschwindigkeit:

In Abb. 1.3 sind die durchschnittlichen Teilchengeschwindigkeiten für verschiedene Temperaturen als Funktion der Molmassen dargestellt:

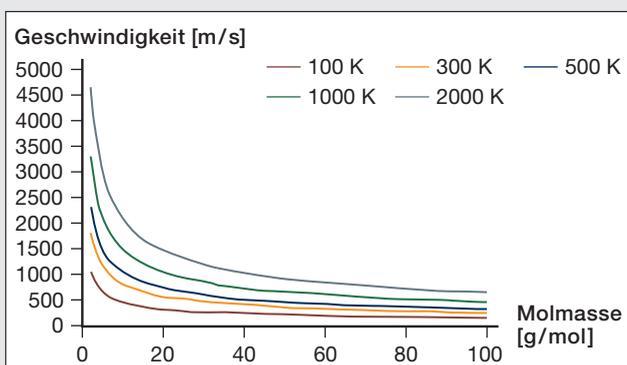


Abb. 1.3 Abhängigkeit der Teilchengeschwindigkeit von der Molmasse für verschiedene Temperaturen

Man erkennt, dass die Geschwindigkeit insbesondere bei kleinen Massen sehr stark temperaturabhängig ist.

$$v_{RMS} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Es gilt:  $v_{RMS} > v_{av} > v_{mp}$

## 2 Teilchen stoßen zusammen

Nach der kinetischen Gastheorie lässt sich die Zahl der Stöße der Gasteilchen pro Zeit und pro Volumen ermitteln. Hierbei wird angenommen, dass sich die Gasteilchen wie Billardkugeln verhalten und elastische Stöße ausüben.

Der Stoß kann dabei innerhalb des sog. Stoßquerschnittes erfolgen. Dieser ergibt sich entsprechend der Teilchendurchmesser aus:

$$\sigma = \pi (r_1 + r_2)^2 \text{ mit } r_1 \text{ und } r_2: \text{ Durchmesser der zusammenstoßenden Gasteilchen.}$$

Die Zahl der Stöße **eines einzelnen Gasteilchens der Sorte 1 mit Gasteilchen der Sorte 2** pro Sekunde ergibt sich zu  $[3, 9]$ :

$$Z_{12} = \frac{N_2}{V} \sigma \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

mit  $N_2$ : Zahl der Teilchen der Sorte 2,  $V$ : Gasvolumen,

$$\mu : \text{reduzierte Masse} = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$$

Zur Veranschaulichung soll eine Mischung aus Wasserstoff- und Sauerstoffteilchen betrachtet und die Gesamtzahl der Stöße in einem Mol  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  bei  $25^\circ\text{C}$  ( $298\text{ K}$ ) berechnet werden. Die Gase mögen jeweils einen Partialdruck von  $0,5\text{ bar}$  ( $50.000\text{ Pa}$ ) haben. Somit ergibt sich mit  $r(\text{O}_2) = 0,18\text{ nm}$  und  $r(\text{H}_2) = 0,074\text{ nm}$  ( $r$ : Abstand zwischen den Atomen in dem entsprechenden Molekül) durch einfaches Einsetzen (als reduzierte Masse  $\mu$  ergibt sich:  $\mu = 1,87 \cdot 10^{-3}\text{ kg/mol}$ ):

$$Z_{\text{H}_2-\text{O}_2} \approx 10^{34}\text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Die Gesamtstoßzahl von je einem Mol Wasserstoff und Sauerstoff bei Raumtemperatur und einem Gesamtdruck von  $1\text{ bar}$  in einem Volumen von z. B.  $1\text{ m}^3$  ist also riesig. Aber trotz dieser hohen Stoßzahl kommt es – ohne Aktivierungsenergie – zu keiner messbaren chemischen Reaktion zwischen beiden Stoffen.