

3. Reaktionskinetik homogener Gasreaktionen

3.1 Grundlagen und Definitionen

Bisher: Betrachtung von Gleichgewichtszuständen

Unbeantwortet: Welchen Weg nimmt ein System, welche Zeit benötigt es in den Gleichgewichtszustand zu kommen?

Diese Fragen sind entscheidend für die Beurteilung eines chemischen Vorgangs, hier von Verbrennungsreaktionen.

Bei niedrigen Temperaturen: hemmende Bedingungen hindern den Übergang ins chemische Gleichgewicht
→ eingefrorener Zustand,
chemisch instabiler Zustand

Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit

Die **Reaktionskinetik** liefert Aussagen über die für eine Reaktion benötigte Zeit.

Die Reaktionskinetik basiert auf den Elementarreaktionen.

In den Elementarreaktionen werden die real ablaufenden Prozesse zwischen den Reaktionspartnern betrachtet → Stöße zwischen den Molekülen.

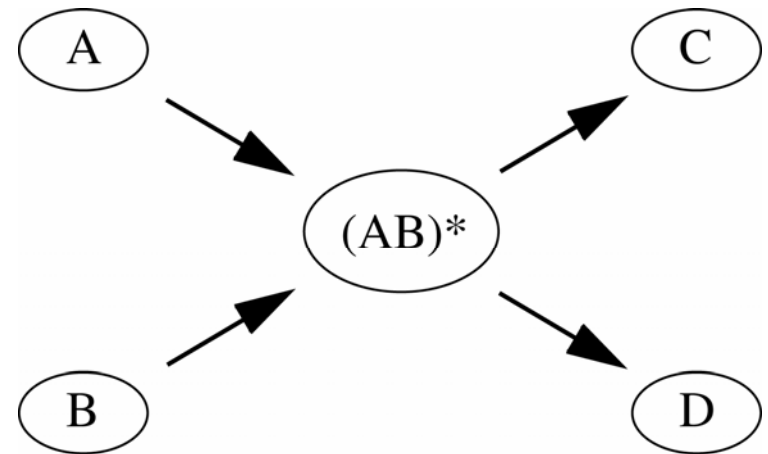
Mehrere Elementarreaktionen können zu **Globalreaktionen** zusammengefasst werden, in denen die Details wie Einfluss von Druck und Temperatur des Reaktionsmechanismus verborgen sind. Globalreaktionen beschreiben nur die Stöchiometrie.

Zentrale Größe der Kinetik: chemische Reaktionsgeschwindigkeit

Sie ist ein Maß für die pro Zeiteinheit umgesetzten Molzahlen aller beteiligten Reaktionspartner, deren Verhältnis untereinander durch die Stöchiometrie festgelegt ist.

In der Elementarreaktion $A + B \xrightarrow{k_f} C + D$

wird pro Zeiteinheit je 1 Mol der Komponenten A und B in je ein Mol der Komponenten C und D umgesetzt. Eine solche bimolekulare Reaktion läuft gewöhnlich über einen Übergangskomplex $(AB)^*$ bimolekulare, der sich in einem angeregten Zustand befindetet, aus dem heraus sich die Produkte bilden.



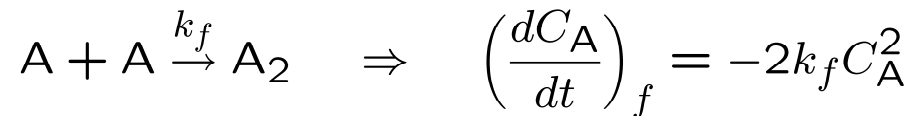
Da die chemische Reaktion auf Stoßprozesse zurückgeht, ist die zeitliche Änderung der Molekdichte von A proportional zu den Molekdichten von A und B

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_f = -k_f C_A C_B$$

Der **Geschwindigkeitskoeffizient** k_f ist von der Temperatur, in Sonderfällen auch vom Druck abhängig

$$k_f = k_f(T, p)$$

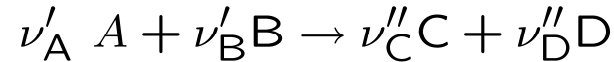
Analog liefert die Rekombinationsreaktion



Darin ist mit dem Faktor -2 berücksichtigt, dass zwei Mole von A verbraucht werden.

Reaktionsgeschwindigkeit

Für eine allgemeine Elementarreaktion



gilt:

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_f = -\nu'_A k_f C_A^{\nu'_A} C_B^{\nu'_B} = \nu_A w_f$$

Darin ist w_f als Reaktionsgeschwindigkeit der obigen Vorwärtsreaktion definiert:

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_f = \nu_A w_f$$

Die Exponenten der Konzentrationen sind durch die i.a. ganzzahligen Koeffizienten der Elementarreaktion bestimmt.

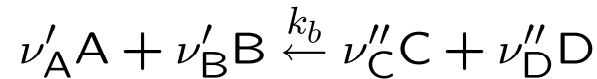
Weiterhin folgt aus der Reaktionsgleichung

$$-\frac{1}{\nu'_A} \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_f = -\frac{1}{\nu'_B} \left(\frac{dC_B}{dt} \right)_f = \frac{1}{\nu''_C} \left(\frac{dC_C}{dt} \right)_f = \frac{1}{\nu''_D} \left(\frac{dC_D}{dt} \right)_f = w_f$$

oder mit der Definition $\nu_i \equiv \nu''_i - \nu'_i$

$$\frac{1}{\nu_i} \left(\frac{dC_i}{dt} \right)_f = \frac{1}{\nu_j} \left(\frac{dC_j}{dt} \right)_f = w_f$$

Im Prinzip besteht für jede Elementarreaktion auch die Möglichkeit, dass diese rückwärts verläuft



Jetzt gilt

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_b = \nu'_A k_b C_C^{\nu''_C} C_D^{\nu''_D} = -\nu_A w_b$$

Beide Reaktionen laufen parallel ab.

Es gilt deshalb in der Summe

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right) = \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_f + \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_b = \nu_A (w_f - w_b) = \nu_A w$$

Mit der Reaktionsgeschwindigkeit

$$w = k_f C_A^{\nu'_A} C_B^{\nu'_B} - k_b C_C^{\nu''_C} C_D^{\nu''_D}$$

Klassifizierung von Elementarreaktionen

Chemische Elementarreaktionen geben die Austauschprozesse einzelner Atome oder Moleküle zwischen beteiligten Molekülen wieder.

Zum Beispiel die Elementarreaktion $\text{CH}_4 + \text{H}^\circ \rightarrow \text{CH}_3^\circ + \text{H}_2$

gibt an, dass bei einem Stoß von einem CH_4 -Molekül mit einem H° -Radikal eine C-H -Bindung aufgebrochen wird, wobei das freiwerdende H° -Radikal sich mit dem ersten zu einem molekularen Wasserstoffmolekül H_2 verbindet.

Radikale sind chemische Komponenten mit **freien Valenzen**, die, da sie hochreaktiv sind, chemisch nicht stabil sind.

Wir kennzeichnen sie durch einen hochgestellten Kreis $^\circ$.

An der Reaktion sind zwei Reaktionspartner beteiligt → **bimolekulare Reaktion**

Daneben gibt es beim Zerfall großer Moleküle → **unimolekulare** Reaktionen, deren Energie aus der Energie innerer Freiheitsgrade stammt.

Beispiel: Zerfall von Pentan $\text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9^\circ + \text{CH}_3^\circ$

Bei mehr als zwei Stoßpartnern → **trimolekulare** Reaktionen und höhere, allerdings sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass eine Reaktion stattfindet, mit steigender Anzahl der Stoßpartner außerordentlich stark ab, so dass diese kaum eine Rolle spielen.

Wichtige trimolekulare Reaktionen sind solche mit **inerten Stoßpartnern**.

Trimolekulare Reaktionen treten meist zwischen leichten Komponenten auf und es wird mehr als ein Produkt gebildet, um die Stoßenergie aufzunehmen. Dies geschieht vielfach durch inerte Stoßpartner

Beispiel: Reaktion $\text{H}^\circ + \text{H}^\circ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2$ mit inertem Stoßpartner H_2

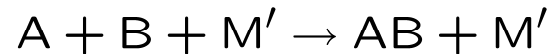
Dagegen findet die bimolekulare Reaktion $\text{H}^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{H}_2$ praktisch nicht statt. Denn die Stoßenergie regt das leichte H_2 zu solch heftigen Schwingungen an, dass es sofort wieder zerfällt.

Trimolekulare Reaktionen treten besonders bei [Rekombinationreaktionen](#) von Radikalen in Erscheinung.

Beispiel:
$$\text{H}^\circ + \text{H}^\circ + \text{Ar} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Ar}$$

Dabei übernimmt Argon die Rolle des inerten Stoßpartners.

Allgemein lassen sich trimolekulare Reaktionen mit M' als inertem Stoßpartner schreiben:



Die Fähigkeit von M' als inerte Stoßpartner aufzutreten hängt von seiner Molmasse und seiner Molekülstruktur ab.

Um diese Fähigkeit zu charakterisieren dient der **Effektivitätsfaktor** z_i .



stellt eine bimolekulare **Dissoziationsreaktion** dar. Der inerte Stoßpartner liefert hier die Dissoziationsenergie.

Raaktionsgeschwindigkeit der trimolekularen Hin-und Rückreaktion:

$$w = k_f C_A C_B C_{M'} - k_b C_{AB} C_{M'} \quad \text{mit} \quad C_{M'} = \sum_{i=1}^n z_i C_i$$

3.2 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten

Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten sind vorrangig eine Funktion der Temperatur. Höhere Temperaturen und damit verbundene Erhöhung der mittleren thermischen Teilchengeschwindigkeit bedeuten höhere Reaktionsgeschwindigkeiten aus zwei Gründen:

- die Häufigkeit der Stöße pro Zeiteinheit nimmt zu
- die Energie der Stoßpartner nimmt, so dass die Potenzialenergie zur Bildung der Produkte überschritten wird.

Für den Ablauf einer Reaktion $A + B \rightleftharpoons C + D$

Muss eine Mindestenergie \rightarrow **Aktivierungsenergie** überwunden werden.

Aktivierungsenergie

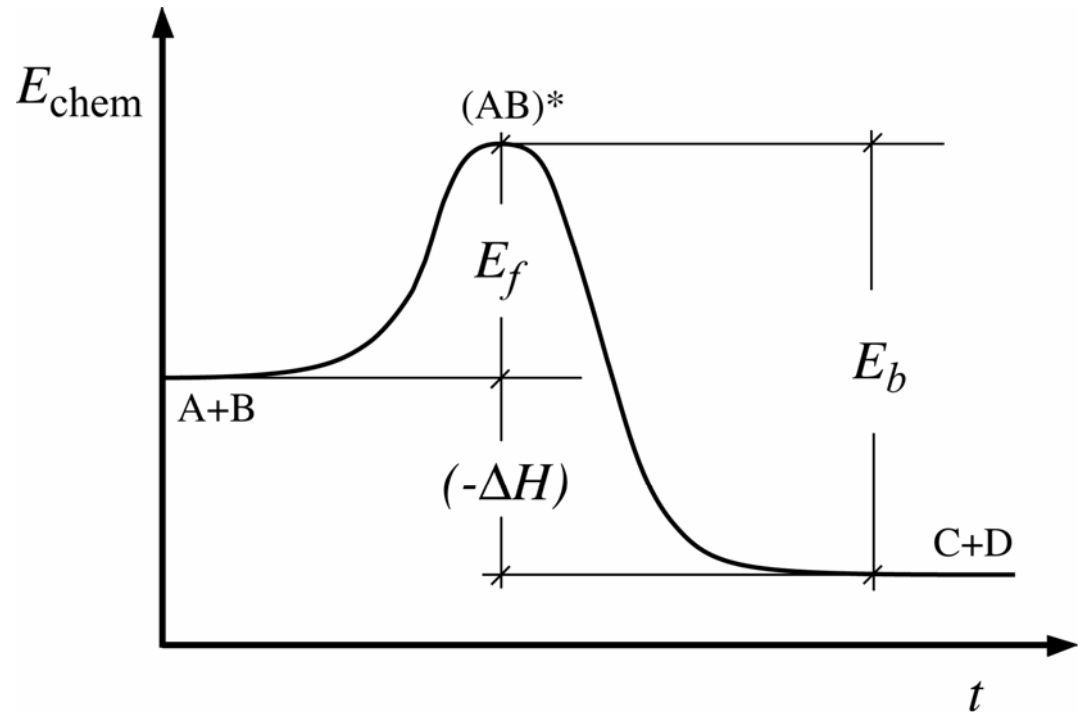
Diese chemisch gebundene Energie ist im Diagramm schematisch für eine **exotherme** Reaktion dargestellt.

Ausgehend von A und B wird der Übergangskomplex $(AB)^*$ gebildet, der eine um E_f höhere Energie als die Ausgangsstoffe hat.

Zerfällt der Übergangskomplex wird zusätzlich eine um die Reaktionswärme $(-\Delta H)$ größere Energie abgegeben. Die Aktivierungsenergie der Rückwärtsreaktion ist deshalb

$$E_b = E_f + (-\Delta H)$$

Also um die Reaktionswärme größer als die der Hinreaktion.



Arrhenius-Ansatz

Von den Stößen mit ausreichender Energie führen nur solche zur Reaktion, bei denen der Zusammenstoß unter bestimmten räumlichen Winkeln erfolgt.

Für einfache Elementarreaktionen kann der Geschwindigkeitskoeffizient k_f auf der Grundlage molekularkinetischer Gesetze berechnet werden.

In den meisten Fällen wird ein empirischer **Ansatz nach Arrhenius** der Form

$$k_f(T) = B_f T^{n_f} \exp\left(-\frac{E_f}{\mathcal{R}T}\right)$$

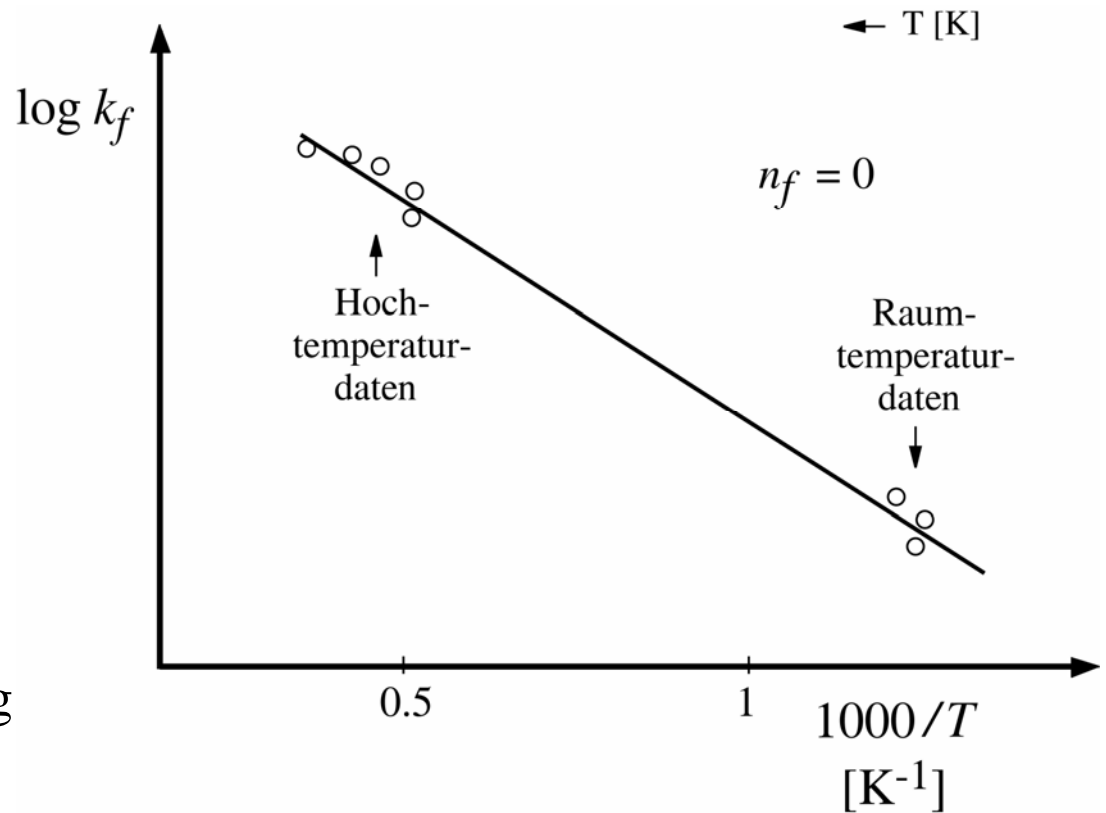
angenommen und die Koeffizienten, der **Frequenzfaktor B_f** , die **präexponentielle Temperaturabhängigkeit n_f** und die **Aktivierungsenergie E** , aus Messwerten bestimmt.

Einheit von B_f meist in: $\left[\frac{1}{\text{K}^{n_f} \text{s}}\right]$, $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol K}^{n_f} \text{s}}\right]$ bzw. $\left[\frac{\text{cm}^6}{\text{mol}^2 \text{K}^{n_f} \text{s}}\right]$

Grafische Darstellung des Arrhenius-Ansatzes

Eine logarithmische Auftragung von Messwerten macht die Gültigkeit des Arrhenius-Ansatzes sichtbar.

Insbesondere für $n_f = 0$ können die reaktionskinetischen Parameter direkt abgelesen werden, da in dieser Auftragung der Zusammenhang eine Gerade darstellt.



Analoge Aussagen gelten für Rückwärtsreaktionen:

$$k_b(T) = B_b T^{n_b} \exp\left(-\frac{E_b}{\mathcal{R}T}\right)$$

In der Nähe des Gleichgewichts kann daraus ein Zusammenhang zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Vorwärts- und Rückwärtsreaktion abgeleitet werden. Wegen

$$\frac{dC_A}{dt} = \nu_A (k_f C_A^{\nu'_A} C_B^{\nu'_B} - k_b C_C^{\nu''_C} C_D^{\nu''_D}) \stackrel{!}{=} 0$$

folgt:

$$(k_f C_A^{\nu'_A} C_B^{\nu'_B})_{\text{eq}} = (k_b C_C^{\nu''_C} C_D^{\nu''_D})_{\text{eq}}$$

Damit lässt sich eine Gleichgewichtskonstante definieren:

$$\frac{k_f(T)}{k_b(T)} = K_C(T) \quad \text{mit} \quad K_C(T) = \frac{C_C^{\nu''_C} C_D^{\nu''_D}}{C_A^{\nu'_A} C_B^{\nu'_B}}$$

System von k Elementarreaktionen

Statt der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_b kann die Gleichgewichtskonstante in

$$w = k_f C_A^{\nu'_A} C_B^{\nu'_B} - k_b C_C^{\nu''_C} C_D^{\nu''_D}$$

eingeführt werden:

$$w_k = k_f k \left\{ C_A^{\nu'_{Ak}} C_B^{\nu'_{Bk}} - \frac{1}{K_{Ck}(T)} C_C^{\nu''_{Ck}} C_D^{\nu''_{Dk}} \right\}$$

Im Falle von homogenen Systemen verschwindet mit der Annäherung an das chemische Gleichgewicht der Ausdruck in der geschweiften Klammer.

In inhomogenen Systemen, in denen stets Strömungs- und Transportprozesse stattfinden, bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit endlich. Hier kann chemisches Gleichgewicht nur näherungsweise angenommen werden, für den Fall, dass die chemischen Prozesse sehr viel schneller ablaufen als die strömungsmechanischen.

3.3 Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten

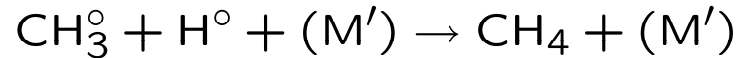
Die Reaktionsgeschwindigkeit trimolekularer Reaktionen steigt mit der dritten Potenz der Konzentrationen und damit auch zur dritten Potenz des Druckes, wogegen bimolekulare Reaktionen nur eine Abhängigkeit von der zweiten Potenz aufweisen.

Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von trimolekularen zu bimolekularen Reaktionen ändert sich deshalb mit dem Druck zugunsten der trimolekularen Reaktionen.

Ein Beispiel ist die trimolekulare Reaktion $\text{CH}_3^\circ + \text{H}^\circ + \text{M}' \rightarrow \text{CH}_4 + \text{M}'$,

die mit der bimolekularen $\text{CH}_3^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{CH}_4$ in Konkurrenz tritt.

Durch Zusammenfassen



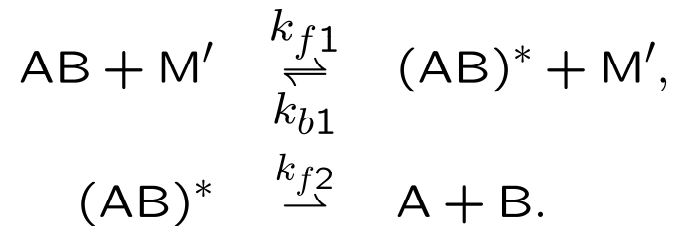
Ergibt sich eine komplizierte Druckabhängigkeit, die nach einem Modell von Lindemann erklärt werden kann.

Bei der Dissoziation eines Moleküls AB wird mit einem dritten Stoßpartner (M') ein Übergangskomplex (AB)* gebildet.

Dieser reagiert auf zwei Pfaden.

- Er kann wieder zum Ausgangsmolekül zurückkehren oder
- er kann in einer unimolekularen Reaktion dissoziieren.

Das Reaktionsschema lautet also:



Die zeitlichen Änderungen der Konzentrationen sind:

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = -k_{f1}C_{AB}C_{M'} + k_{b1}C_{(AB)^*}C_{M'},$$

$$\frac{dC_{(AB)^*}}{dt} = k_{f1}C_{AB}C_{M'} - k_{b1}C_{(AB)^*}C_{M'} - k_{f2}C_{(AB)^*}.$$

Da die Konzentration des Übergangskomplexes gering ist, kann die zweite Gleichung stationär gesetzt werden

$$\frac{dC_{(AB)^*}}{dt} = 0.$$

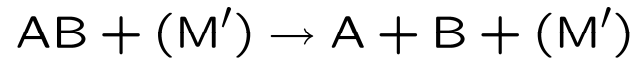
Es ergibt sich

$$C_{(AB)^*} = \frac{k_{f1}C_{AB}C_{M'}}{k_{f2} + k_{b1}C_{M'}}$$

und ferner:

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = -\frac{k_{f1}k_{f2}}{k_{f2} + k_{b1}C_{M'}}C_{AB}C_{M'}.$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient der zusammengefassten Reaktion



ist somit

$$k_f = -\frac{1}{C_{AB}} \frac{dC_{AB}}{dt} = \frac{k_{f1}k_{f2}C_{M'}}{k_{f2} + k_{b1}C_{M'}}$$

Er nimmt folgende Grenzwerte an:

große Drücke,

→ monomolekulare, druckunabhängige

Zerfallsreaktion:

$$k_f(p \rightarrow \infty) \equiv k_{f\infty} = \frac{k_{f1}k_{f2}}{k_{b1}}$$

kleine Drücke,

→ bimolekulare, dichte proportionale

Zerfallsreaktion:

$$k_f(p \rightarrow 0) \equiv k_{f0}C_{M'} = k_{f1}C_{M'}$$

Es ergibt sich also:

$$k_f = \frac{k_{f0} C_{M'}}{1 + k_{f0} C_{M'} / k_{f\infty}} = \frac{k_{f\infty}}{1 + k_{f\infty} / (k_{f0} C_{M'})}$$

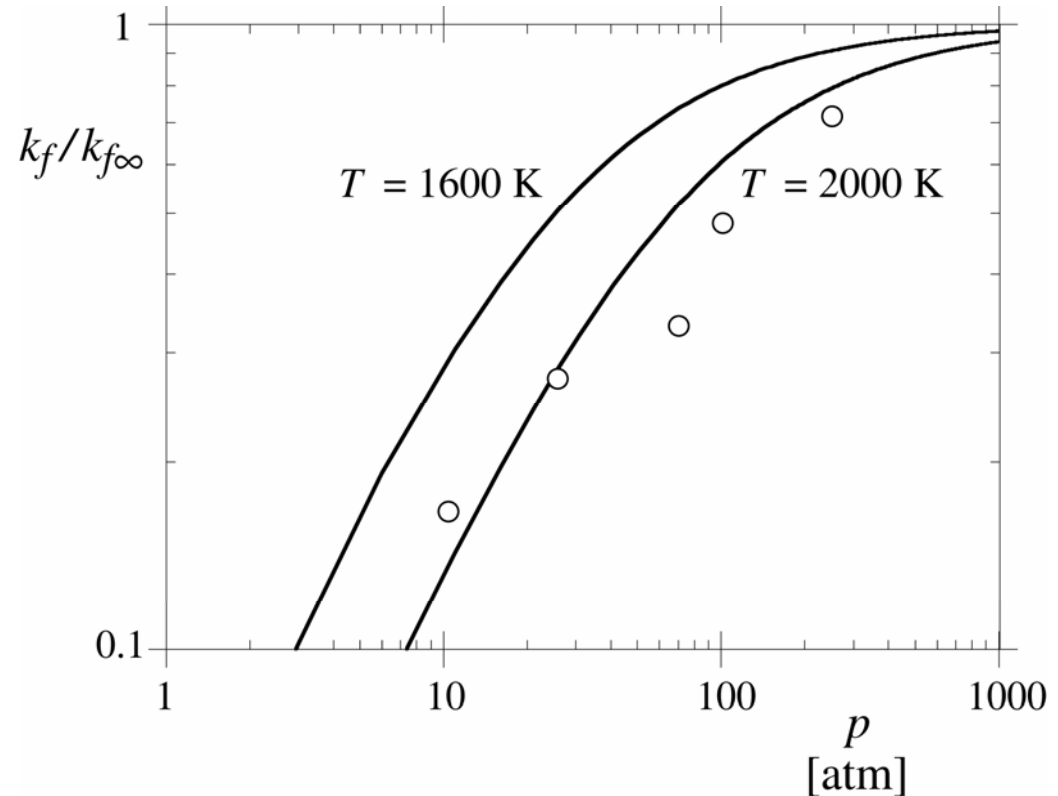
Darin sind die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Temperaturabhängigkeit, die Konzentration des Stoßpartners für die Druckabhängigkeit verantwortlich.

Für die Reaktion



sind die

Geschwindigkeitskoeffizienten im nebenstehenden Bild dargestellt.



3.4 Katalyse

Neben Temperatur und Druck bestimmen auch **Katalysatoren** den Reaktionsablauf.

Katalysatoren sind in vielen Fällen der Schlüssel für chemische Stoffumwandlungen.

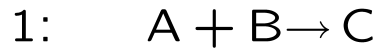
Die Wirkungsweise liegt darin, dass Katalysatoren Reaktionspfade zur Verfügung stellen, auf denen Barrieren hoher Aktivierungsenergie umgangen werden können.

Die sich einstellenden chemischen Gleichgewichte werden durch Katalysatoren nicht beeinflusst, sondern nur der zeitliche Ablauf.

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_f = \nu_A w_f$$

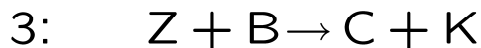
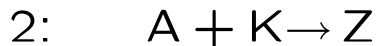
Allgemeine Wirkungsweise von Katalysatoren

Für eine Reaktion der allg. Form



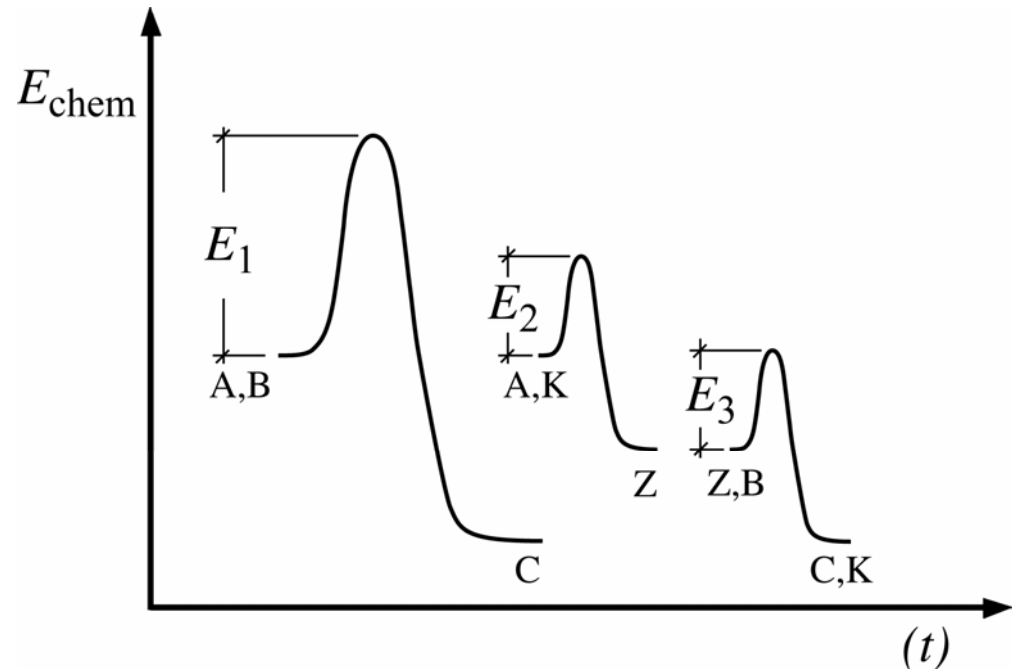
ist ohne Katalysator die Aktivierungsenergie E_1 erforderlich.

Reduzierte Aktivierungsschwelle mit Katalysator für die Reaktionen



mit Aktivierungsenergien E_2 und E_3 , wobei Z ein Zwischenprodukt darstellt.

Der Katalysator selbst wird durch die Reaktionen nicht verbraucht.



Beispiel Verbrennungsmotor, katalytische Abgasnachbehandlung

Die Oxidationsreaktionen von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen können auf einem niedrigeren Temperaturniveau aufrecht erhalten werden.

Unterscheidung von Katalysatortypen

Hinsichtlich des Aggregatzustandes:

- **homogener Katalysator:** gleiche Phase des Katalysator und der Reaktanten
- **heterogener Katalysator:** getrennte Phasen

Bewertungskriterien für Katalysatoren:

- **Aktivität:**

Maß für die Umsatzgeschwindigkeit einer katalytischen Reaktion.

- **Selektivität:**

Maß für den Anteil des Ausgangsstoffes, der in das gewünschte Produkt überführt wird. Wie hoch ist der Anteil von Komponenten, die durch weitere parallel ablaufende, unerwünschte Reaktionen gebildet werden?

- **Stabilität:**

Maß für die Lebensdauer des Katalysators

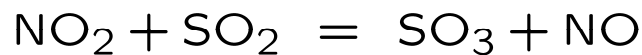
Wie schnell wird die Wirkung des Katalysators durch Zersetzung, Verkokung, Vergiftung reduziert?

Homogene Katalyse

Ein Beispiel ist das alte **Bleikammerverfahren** zur Herstellung von Schwefelsäure.

Die Reaktion ohne Katalysator lautet: $O_2 + 2SO_2 = 2SO_3$

Durch die Zugabe von NO als Katalysator läuft die Reaktion über die beiden Bruttoreaktionen



beschleunigt ab.

Heutzutage wird Schwefelsäure in einer heterogenen katalytischen Reaktion mit edelmetallbeschichteten Wänden (Palladium, Platin oder Vanadiumpentoxid) erzeugt.

Verglichen mit Festkörperkatalysatoren, bei denen nur die Oberfläche wirksam werden kann, weisen homogene Katalysatoren einen höheren **Dispersionsgrad** auf.

Die homogene Katalyse weist daher bezogen auf die Katalysatormenge eine höhere Aktivität auf.

Weitere Vorteile der homogenen Katalyse sind, dass sich Reaktant und Katalysator aus jeder Raumrichtung annähern können. Katalytische Zentren blockieren sich nicht gegenseitig wie bei der heterogenen Katalyse. Eine geringere Katalysatorkonzentration ist möglich.

Nachteilig ist, dass die nach der Reaktion notwendige Stofftrennung sehr aufwendig ist und oft nur schwer gelingt. Dadurch können erhebliche Kosten entstehen.

Heterogene Katalyse

Wegen der unterschiedlichen Phasen sind im Gegensatz zur homogenen Katalyse neben der Reaktionskinetik auch → **Stofftransportprozesse** wesentlich.

Es laufen physikalische und chemische Prozesse gleichzeitig ab.

Es ist eine aktivierte → **Adsorption** des Reaktanten an der Katalyseoberfläche notwendig und der Reaktant muss mit dem Katalysator eine chemische Bindung eingehen → **Chemisorption**.

Die mit der Chemisorption verbundenen energetischen Aspekte spielen für die Stoffumwandlung eine tragende Rolle.

Teilschritte der heterogenen Katalyse

Beispiel einer katalytischen Gasreaktion an einem porösen Katalysator.

Teilschritte:

Filmdiffusion (1)

Porendiffusion (2)

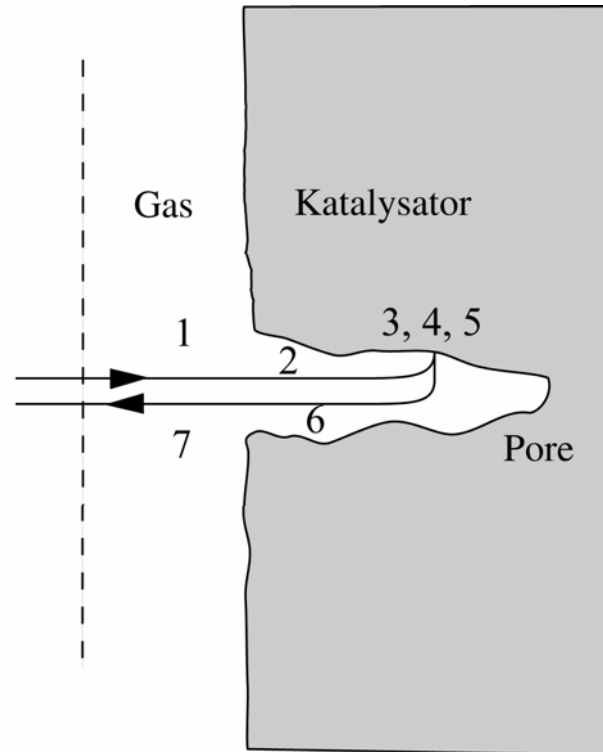
Adsorption (3)

chemische Reaktion (4)

Desorption (5)

Porendiffusion (6)

Filmdiffusion (7)



Schritte (3)-(5): Mikrokinetik

Schritte (1)-(7): Makrokinetik

(beinhaltet die Diffusionsschritte und die Mikrokinetik)

Geschwindigkeitsbestimmende Schritte der heterogenen Katalyse

Der Stoffaustausch durch Diffusion ist ein wesentlicher Schritt bei der heterogenen Katalyse. Ist einer der Diffusionsschritte geschwindigkeitsbestimmend, d.h. wesentlich langsamer als die Mikrokinetik, ist eine vereinfachende Betrachtung möglich.

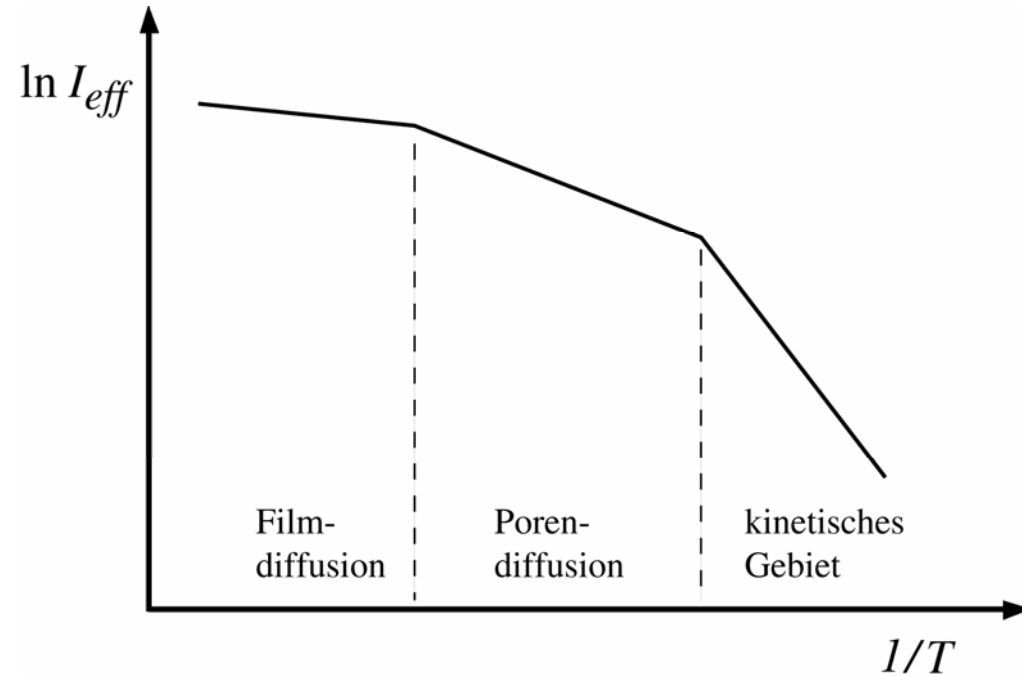
In Abhängigkeit vom diffusiven Transport lassen sich folgende Gebiete unterscheiden:

- **Filmdiffusionsgebiet:** die Mikrokinetik ist schnell im Vergleich zur Diffusion durch die Filmschicht und zur Diffusion in den Poren
- **Porendiffusionsgebiet:** die Mikrokinetik ist schnell im Vergleich zur Diffusion in den Poren, aber langsam im Vergleich zur Filmdiffusion
- **Kinetisches Gebiet:** Die Mikrokinetik ist langsam im Vergleich zur Diffusion in den Poren oder durch den Gasfilm

Eine Beschreibung der Prozessgeschwindigkeit ist nur dann zulässig, wenn ausschließlich die Mikrokinetik geschwindigkeitsbestimmend sind, also im kinetischen Gebiet.

Das Verhältnis zwischen Reaktions- und Transportgeschwindigkeit ändert sich mit der Temperatur.

Nur im Bereich niedriger Temperaturen ist die Reaktionskinetik geschwindigkeitsbestimmend.

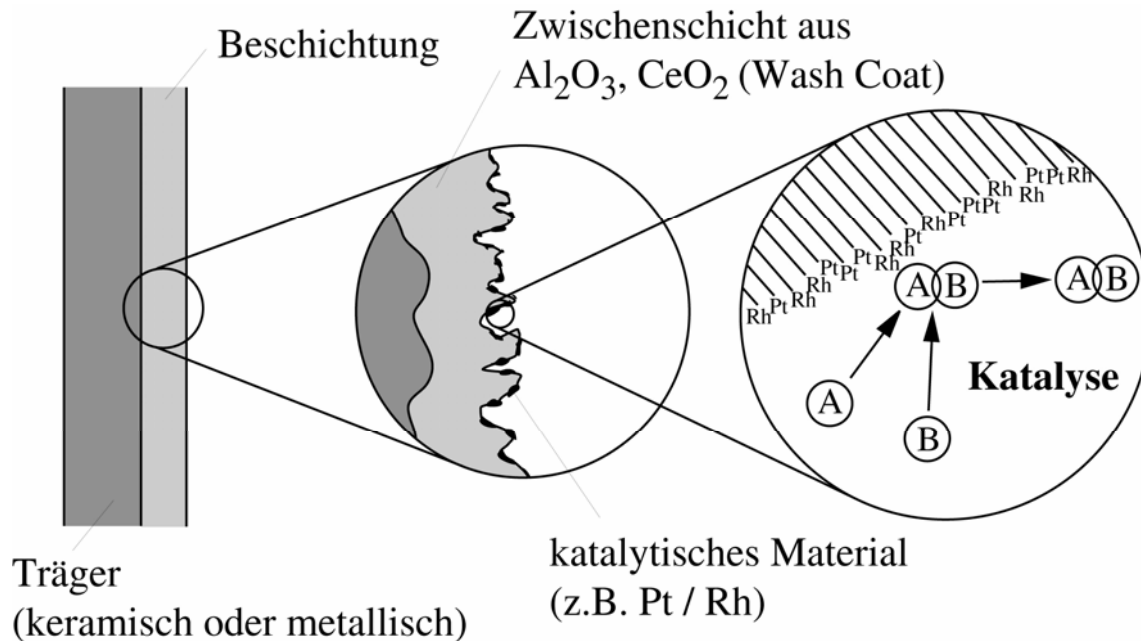


Im kinetischen Gebiet steigt die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend dem Arrhenius-Ansatz mit höherer Temperatur schnell an.

Auch die anderen Gebiete folgen einem Arrhenius-Ansatz. Da aber die Edukte bereits in den Poren miteinander reagieren, kann nur ein immer kleinerer Teil der Katalysatoroberfläche wirksam werden → abnehmende Steigung

Typischer Aufbau eines heterogenen Katalysators

Beispiel Kraftfahrzeugkatalysator zur NO-Reduktion in Ottomotoren



Auf dünnen Wänden aus Keramiken oder metallischen Werkstoffen wird eine poröse Zwischenschicht (Wash Coat) aufgebracht, welche mit den katalytischen Materialien Platin, Palladium oder Rhodium beschichtet ist.