

CHEMISCHE KINETIK

Grundlagen

Departement für Chemie und Biochemie
der Universität Bern

Sommersemester 2007

Gion Calzaferri

Differentialgleichungssystem:

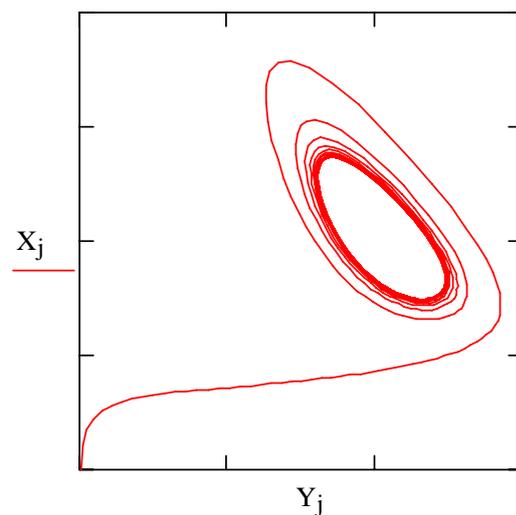
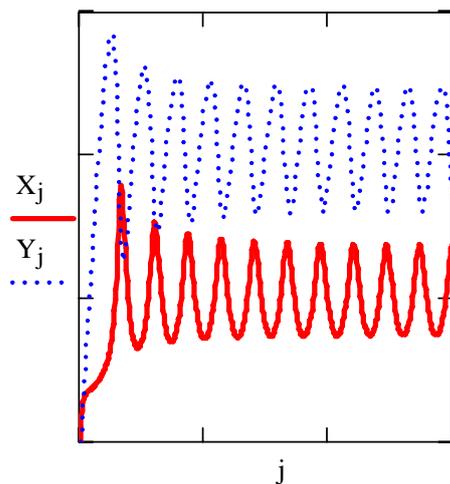
$$F(t, u) := \begin{bmatrix} A - B \cdot u_0 + (u_0)^2 \cdot u_1 - u_0 \\ B \cdot u_0 - (u_0)^2 \cdot u_1 \end{bmatrix}$$

Runge-Kutta:

$Z := \text{rkfixed}(u, \text{startt}, \text{endtt}, \text{npoints}, F)$

$X_j := Z_{j,1}$

$Y_j := Z_{j,2}$



Lehrmittel: Skript
Mathcad Programme

Lehrbücher, die für die Zusammenstellung dieses Skripts verwendet wurden:

Physical Chemistry, P.W. Atkins, Oxford Univ. Press, Fifth Edition 1994.

Principles of Physical Chemistry, H. Kuhn and H.D. Försterling, Wiley 1999.

Reaction Kinetics, M.J. Pilling and P.W. Seakins, Oxford Univ. Press 1995.

Molecular Reaction Dynamics, R.D. Levine and R.B. Bernstein, Oxford Univ. Press 1974.

Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, A.A. Frost und R.G. Pearson, Verlag Chemie, 1964.

Grundlagen der Chemischen Kinetik, S.R. Logan, Wiley-VCH 1997.

Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, P. L. Houston, McGraw-Hill, 2001

Meeting Report

Chemical Dynamics at the Turn of the New Century:
Nobel Laureates Look Back and Ahead

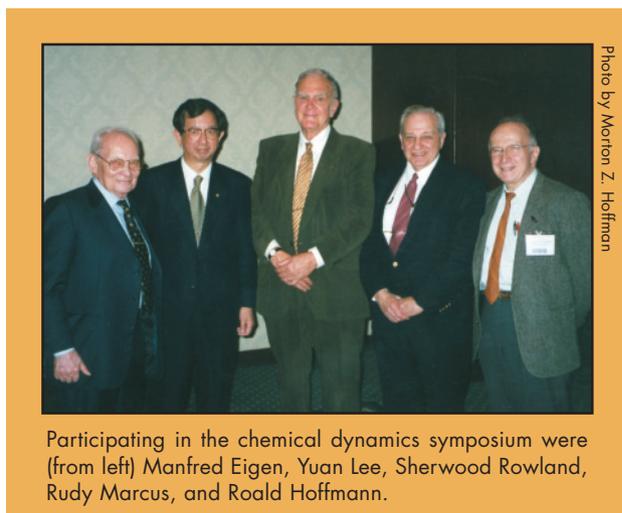
by J. Van Houten

The symposium “Chemical Dynamics at the Turn of the New Century: Nobel Laureates Look Back and Ahead”, commemorating the centenary of the Nobel Prize, was held at the Spring 2001 ACS National Meeting in San Diego. It was sponsored by the Division of Chemical Education and co-sponsored by the Division of Physical Chemistry.

During the 20th century the Nobel Prize was awarded 13 times, to 22 recipients, for work involving various aspects of chemical dynamics—beginning with Jacobus van't Hoff, who won the very first Nobel Prize in 1901, and continuing through Ahmed Zewail in 1999. Thus the selection of chemical dynamics as a centenary theme. Of the 22 recipients, 13 are alive today; five accepted the invitation to participate.

My opening of the symposium with a brief historical overview of the Nobel Prizes in chemical dynamics was followed by welcoming remarks from ACS President Attila Pavlath and Sture Forsen of Lund University in Sweden, who represented the Nobel Foundation. The morning session featured two talks. One, by Manfred Eigen (1967) of the Max Planck Institut für Biophysikalische Chemie in Göttingen, Germany, was titled “What Is Life?” and examined the concept of life in relation to the evolution, transmission, and replication of information. The other was by Yuan Lee (1986) of the Academia Sinica in Nanking, Taiwan, who traced the history and development of molecular beam techniques in which he played such a pivotal role during the last 35 years.

Speaking in the afternoon session, Rudy Marcus (1992), Caltech, described recent investigation of a strange mass-independent isotope effect in the ozone-formation reaction:



Participating in the chemical dynamics symposium were (from left) Manfred Eigen, Yuan Lee, Sherwood Rowland, Rudy Marcus, and Roald Hoffmann.

$O + O_2 \rightarrow O_3$; Sherwood Rowland (1995), University of California Irvine, outlined the history and current understanding of atmospheric chemistry as it is applied to environmental issues—in particular to greenhouse gases and the destruction of stratospheric ozone; and Roald Hoffmann (1981), Cornell University, closed the symposium with a talk dedicated to the memory of the late Kent R. Wilson, which touched on the talks of all the previous speakers.

Josh Van Houten is a member of the Chemistry Department, Saint Michael's College, Winooski Park, Colchester, VT 05439; jvanhouten@smcvt.edu.

Nobel Prizes, Chemical Dynamics

1901: Jacobus Henricus van't Hoff, for his pioneering work on chemical dynamics and osmotic pressure in solutions.

1903: Svante August Arrhenius, in recognition of the extraordinary services he has rendered to the advancement of chemistry by his electrolytic theory of dissociation.

1909: Wilhelm Ostwald, in recognition of his work on catalysis and for his investigations into the fundamental principles governing chemical equilibria and rates of reaction.

1943: George de Hevesy, for his work on the use of isotopes as tracers in the study of chemical processes.

1956: Sir Cyril Norman Hinshelwood and Nikolay Semenov for their researches into the mechanism of chemical reactions.

1967: Manfred Eigen, Ronald Norrish, and George Porter for their studies of extremely fast chemical reactions, effected by disturbing the equilibrium by means of very short pulses of energy.

1981: Kenichi Fukui and Roald Hoffmann for their theories, developed independently, concerning the course of chemical reactions.

1983: Henry Taube, for his work on the mechanisms of electron transfer reactions, especially in metal complexes.

1986: Dudley Herschbach, Yuan Lee, and John Polanyi for their contributions concerning the dynamics of elementary chemical processes.

1992: Rudolph Marcus, for his contributions to the theory of electron transfer reactions in chemical systems.

1995: Paul Crutzen, Mario Molina, and F. Sherwood Rowland for their work in atmospheric chemistry, particularly concerning the formation and decomposition of ozone.

1998: Walter Kohn and John Pople. Kohn: for his development of the density-functional theory; Pople: for his development of computational methods in quantum chemistry.

1999: Ahmed Zewail, for his studies of the transition states of chemical reactions using femtosecond spectroscopy; for showing that it is possible with rapid laser technique to see how atoms in a molecule move during a chemical reaction.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung
 - 1.1 Das System
 - 1.2 Extensive und intensive Variablen
 - 1.3 Erhaltungsgrößen in chemischen Reaktionen
 - 1.4 Übungen
2. Empirische Chemische Kinetik
 - 2.1 Atomerhaltung, Stöchiometrie und Umsatzvariable
 - 2.2 Die Reaktionsgeschwindigkeit
 - 2.3 Massenerhaltung und Erhaltung der Atomsorten in geschlossenen und in offenen Systemen
 - 2.4 Geschwindigkeitsgesetze, Geschwindigkeitskonstanten und Ordnung einer Reaktion
 - 2.5 Molekularität und Ordnung einer chemischen Reaktion
 - 2.6 Übungen
3. Geschwindigkeitsgesetze
 - 3.1 Reaktionen in einer Richtung
 - 3.2 Reaktionen in beiden Richtungen
 - 3.2.1 Markowsche Ketten
 - 3.2.2 Relaxationszeit
 - 3.2.3 Monte Carlo Simulation
 - 3.3 Folgereaktionen
 - 3.3.1 Geschwindigkeitsbestimmender Schritt und stationärer Zustand
 - 3.3.2 Folgereaktionen in beide Richtungen
 - 3.4 Übungen
4. Beeinflussung der Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen
 - 4.1 Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten
 - 4.1.1 Freie Aktivierungsenthalpie, Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie
 - 4.1.2 Reaktionen pseudo erster Ordnung
 - 4.1.3 Einige Beispiele
 - 4.2 Vorgelagertes Gleichgewicht und stationärer Zustand
 - 4.2.1 Anwendungen zum vorgelagerten Gleichgewicht
 - Reaktion in der Gasphase
 - 4.2.2 Anwendungen zum stationären Zustand
 - Michaelis-Menten Kinetik
 - 4.3 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck
 - 4.4 Reaktionen zwischen Ionen in Lösung
 - 4.4.1 Einfluss der Ionenladung und der Dielektrizitätskonstanten auf die Reaktionsgeschwindigkeit
 - 4.4.2 Einfluss der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit
 - 4.5 Katalyse
 - 4.5.1 Einige Beispiele
 - 4.5.2 Autokatalyse
 - 4.6 Übungen

- 5. Mechanistische Aspekte
 - 5.1 Energiehyperflächen
 - 5.2 Stosstheorie
 - 5.3 Der kinetische Isotopeneffekt
 - 5.3.1 Einfache Beispiele
 - 5.4 Femtochemie
 - 5.5 Der Sehprozess
 - 5.6 Übungen

- 6. Transport
 - 6.1 Thermische Bewegung
 - 6.1.1 Mittlere Verschiebung
 - 6.1.2 Erstes Fick'sches Gesetz
 - 6.1.3 Zweites Fick'sches Gesetz
 - 6.2 Diffusion in Flüssigkeiten
 - 6.3 Diffusionskontrollierte Reaktionen in Lösungen
 - 6.3.1 Diffusion und Reaktion
 - 6.4 Nachtrag. Einige Ergebnisse aus der kinetischen Gastheorie
 - 6.4.1 Molekülgeschwindigkeit
 - 6.4.2 Mittlere Geschwindigkeit von Molekülen
 - 6.4.3 Geschwindigkeitsverteilung nach Maxwell
 - 6.5 Übungen

- 7. Oszillierende Reaktionen
 - 7.1 Was kann eigentlich oszillieren?
 - 7.2 Die Belousov-Zhabotinskii Reaktion
 - 7.3 Systeme fern vom Gleichgewicht mit zeitlichen und räumlichen Strukturen
 - 7.4 Übungen

Naturkonstanten und Umrechnungsfaktoren.

Velocity of light in vacuum	$c := 299792458 \cdot \frac{\text{m}}{\text{sec}}$
Permeability of vacuum	$\mu_0 := 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\text{newton}}{\text{amp}^2}$
Permittivity of vacuum	$\epsilon_0 := 8.854187817 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{\text{farad}}{\text{m}}$
Newtonian constant of gravitation	$G := 6.67259 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{sec}^2}$
Planck's constant (h)	$h := 6.6260755 \cdot 10^{-34} \cdot \text{joulesec}$
Avogadro constant	$N_A := 6.0221367 \cdot 10^{23} \cdot \text{mole}^{-1}$
Atomic mass constant	$\text{AMU} := 1.6605402 \cdot 10^{-27} \cdot \text{kg}$
Faraday constant	$96485.309 \cdot \frac{\text{coul}}{\text{mole}}$
Molar gas constant	$8.314510 \cdot \frac{\text{joule}}{\text{moleK}}$
Boltzmann's constant	$k_b := 1.380658 \cdot 10^{-23} \cdot \frac{\text{joule}}{\text{K}}$
Umrechnung °C in Kelvin K:	$T/\text{K} = X + 273.15$

Erdanziehung: $g = 9.81 \text{ ms}^{-2}$

bei 298.15 K gilt: $RT = 2.4790 \text{ kJ mol}^{-1}$

$RT/F = 25.693 \text{ mV}$

$V_m^\ominus = 24.790 \text{ L mol}^{-1}$

Die Viskosität wird in Poise gemessen. 1 Poise entspricht $0.1 \text{ kg s}^{-1}\text{m}^{-1}$

Die Viskosität von Wasser bei 25 °C ist 0.89 cP

1 eV $1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$

$96.485 \text{ kJ mol}^{-1}$

8065.5 cm^{-1}

1 cal 4.184 J

Griechisches Alphabet

Griechischer Buchstabe	Name
A, α	Alpha
B, β	Beta
Γ , γ	Gamma
Δ , δ	Delta
E, ε	Epsilon
Z, ζ	Zeta
Θ , θ (ϑ)	Theta
I, ι	Jota
K, κ	Kappa
Λ , λ	Lambda
M, μ	My
N, ν	Ny
Ξ , ξ	Xi
O, \omicron	Omikron
Π , π	Pi
P, ρ	Rho
Σ , σ	Sigma
T, τ	Tau
Y, υ	Ypsilon
Φ , ϕ (φ)	Phi
X, χ	Chi
Ψ , ψ	Psi
Ω , ω	Omega

1. Einleitung

Unter chemischer Kinetik verstehen wir die Untersuchung der Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen und der Schritte, nach denen diese verlaufen.

Einige Fragen, die uns beschäftigen, sind:

Was ist eine Reaktionsgeschwindigkeit?

Wie kann eine Reaktionsgeschwindigkeit gemessen werden?

Weshalb laufen gewisse Reaktionen schnell ab und andere langsam?

(Was ist langsam und was ist schnell?)

Warum hängt die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von der Temperatur ab?

Wie kann eine bestimmte Reaktion beschleunigt oder unterdrückt werden?

Unter welchen Umständen und wie kann der Übergangszustand, das heißt die sich zwischen Ausgangs- und Endzustand in dauernder Veränderung befindliche Anordnung der Atome im Raum, verfolgt werden?

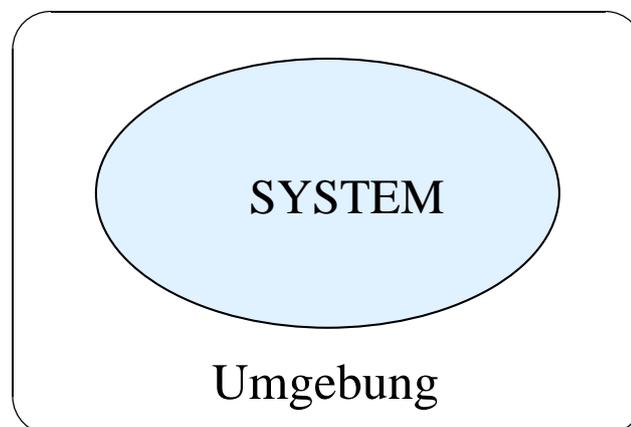
Wie verteilt sich die im Reaktionsverlauf freigesetzte Energie auf die Produkte?

Weshalb und unter welchen Bedingungen kann es bei chemischen Reaktionen zu periodischen Konzentrationsschwankungen kommen?

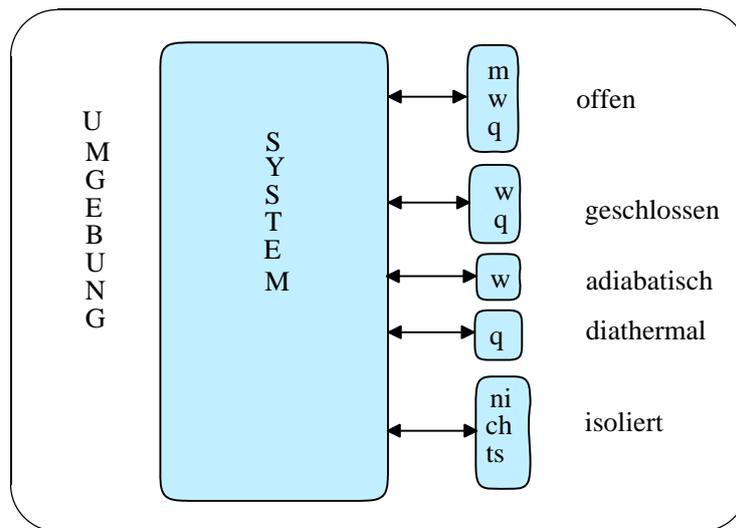
1.1 Das System

Es ist notwendig, das System klar zu definieren. Dazu erinnern wir uns an die folgenden Begriffe aus der Thermodynamik.

- **Ein System** ist jener Teil der physikalischen Welt, der gerade Gegenstand der Untersuchung ist. Es mag feste oder verschiebbare Wände irgendwelcher Form aufweisen und Materie oder Strahlung oder beides enthalten.
- Der Rest des Universums ist als **Umgebung** definiert.



- Ein System heisst **offen**, wenn Materie und Energie zwischen dem System und der Umgebung ausgetauscht werden können.
- Ein System heisst **geschlossen**, wenn kein Materieaustausch mit der Umgebung zugelassen ist. Energieaustausch ist jedoch möglich.
- Ein thermisch isoliertes und geschlossenes System heisst **adiabatisch**.
- Ein geschlossenes System, das nur Wärme mit seiner Umgebung austauschen kann, hat **diathermale** Wände.
- Ein System heisst **isoliert**, wenn weder Materie- noch Energieaustausch mit der Umgebung zugelassen sind.



m = Masse, w = Arbeit, q = Wärme

In der chemischen Kinetik spielen *geschlossene Systeme* eine ausgezeichnete Rolle, da sie die Untersuchung von Reaktionen in Abwesenheit von Stoffaustausch mit der Umgebung erlauben.

1.2 Extensive und intensive Variablen

Die **extensiven Variablen Y** hängen von der Materiemenge eines Systems ab. Beispiele sind: Masse, Energie, Molzahl, Volumen, Wärmekapazität. Diese Variablen sind mathematisch besonders einfach zu behandeln.

Die **intensiven Variablen X** hängen nicht von der Materiemenge eines Systems ab. Sie können auch von Ort zu Ort verschiedene Werte aufweisen. Beispiele sind: Druck, Viskosität, Temperatur, Konzentration, molare Wärmekapazität und alle Dichte-Größen.

Zu jeder *intensiven* Variablen X gehört eine *konjugierte extensive* Variable Y, so dass gilt:

$$dZ = X \cdot dY \quad (1.1)$$

1.3 Erhaltungsgrößen in chemischen Reaktionen

Die Energieerhaltung gilt streng, genauso wie in der ganzen physikalischen Welt. In geschlossenen chemischen Systemen bleiben Anzahl und Sorte der Atome streng erhalten.

Atomerhaltung

In geschlossenen chemischen Systemen bleiben Anzahl und Sorte der Atome streng erhalten.

Massenerhaltung

In geschlossenen chemischen Systemen bleibt die Masse streng erhalten.

Bemerkungen:

- Die Erhaltung der Anzahl und Sorte der Atome gilt nicht allgemein. Spontane und induzierte Kernumwandlungen sind häufige Ereignisse. Dabei handelt es sich aber um Reaktionen die nicht zu den chemischen Reaktionen (bond making, bond breaking between atoms) zählen.
- Die Massenerhaltung gilt nicht allgemein ($E = mc^2$). Der Energieumsatz in chemischen Reaktionen ist aber immer so gering, dass es (jedenfalls zur Zeit) nicht möglich ist, Massendefekte festzustellen. Wenn also Ihre Massenbilanz im Labor nicht stimmt, so liegt das lediglich an Ihrer Experimentierkunst.

Bei der kinetischen Analyse von chemischen Reaktionen muss man sich zunächst über

- ♦ - die Reaktionsteilnehmer
- ♦ - die Stöchiometrie und
- ♦ - die Seitenreaktionen

informieren.

Grunddaten, die in die Analyse eingehen, sind die Konzentrationen der Reaktanden und der Produkte zu verschiedenen Zeiten.

Diese Daten machen einen Sinn, wenn die Reaktionsbedingungen bekannt sind. Reaktionsbedingungen werden durch die Variablen Konzentration, Lösungsmittel, Phasen/Phasengrenzen, Temperatur, Druck, Feldstärken, Geometrie usw. beschrieben.

Es ist wichtig, dass klar zwischen *homogenen* und *heterogenen* Systemen unterschieden wird.

In homogenen Systemen sind alle makroskopischen Variablen, die das System charakterisieren, unabhängig vom Ort, während sie in heterogenen Systemen

vom Ort abhängen. Das heisst, dass zum Beispiel ein homogenes System durch anlegen eines Temperaturgradienten in ein heterogenes übergeht.

Heterogene Systeme spielen in der Natur und auch im chemischen Labor die dominierende Rolle. Die Beschreibung ihres kinetischen Verhaltens ist in der Regel komplex. Aus diesem Grund ist es in einer einführenden Vorlesung üblich und sinnvoll, sich zunächst auf die Beschreibung homogener Systeme zu konzentrieren. Trotzdem werden wir heterogene Systeme nicht ganz weglassen, da sie Anlass zu den faszinierendsten Erscheinungen der chemischen Kinetik geben.

Homogene Systeme können gasförmig, flüssig oder fest sein. In weitaus den meisten Fällen befinden sich die Reaktanden in einer Umgebung, die wir als "Lösungsmittel" bezeichnen wollen. Das gilt in der Gasphase, in Flüssigkeiten und in festen Stoffen. Das Lösungsmittel ist ein Stoff, der zwar die Reaktion beeinflussen kann, der aber nicht als Reaktand auftritt. Das heisst, dass das Lösungsmittel im Verlauf der Reaktion keine Atome an die Reaktionspartner abgibt oder von diesen aufnimmt. Hingegen kann und wird das Lösungsmittel die Reaktion in der Regel wesentlich beeinflussen.

1.4 Übungen

- 1.1 Eine Konsequenz der Heisenbergschen Unschärfe Relation ist, dass die Lebensdauer Δt eines Zustands, der sich in der Energie von einem stabileren Zustand um ΔE unterscheidet, der folgenden Beziehung gehorcht: $\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}$, dabei ist h die Plancksche Konstante. Wie gross muss die Lebensdauer eines chemischen Gebildes mindestens sein, damit die Energieunschärfe höchstens der Energie einer typischen Wasserstoffbrücke entspricht.
- 1.2 Geben sie einige Beispiele für die Gleichung (1.1).

2. Empirische Chemische Kinetik

In der Chemie werden Reaktionsgeschwindigkeiten analog definiert wie Geschwindigkeiten in anderen Bereichen der physikalischen Welt.

Eine Geschwindigkeit ist die Änderung einer Eigenschaft pro Zeiteinheit.

Definition

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} := \frac{\text{Konzentrationsänderung}}{\text{Zeitintervall}} \quad (2.1)$$

Δc sei die Änderung der Konzentration in mol pro Liter.

Δt sei die Zeit, die für den Ablauf dieser Änderung benötigt wird.

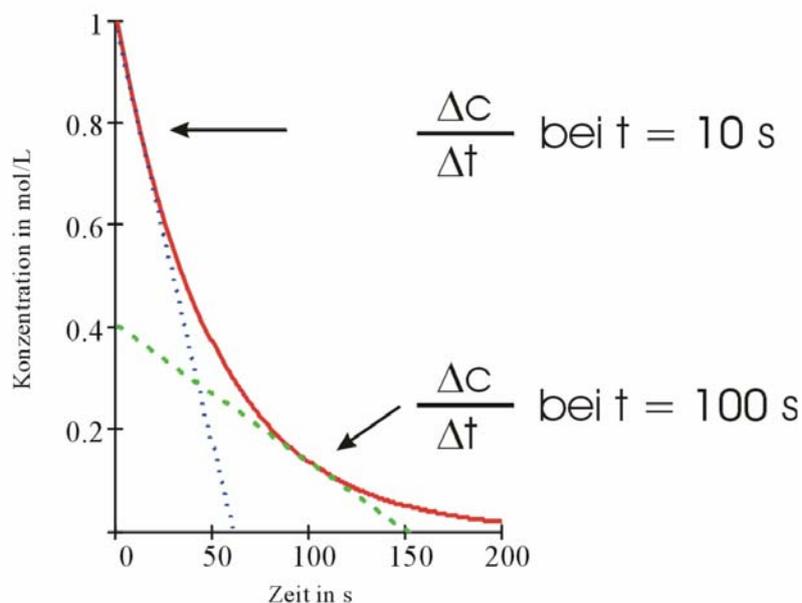
Mit v bezeichnen wir die Reaktionsgeschwindigkeit, deren Einheit in diesem Fall mol pro Liter und Sekunde ist.

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (2.2)$$

Einheit von v :

$$[v] = \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{1}{\text{s}} \quad \text{oder} \quad [v] = \frac{\text{M}}{\text{s}}$$

Ein einfacher Verlauf der zeitlichen Änderung der Konzentration eines Stoffs ist in Figur 2.1 illustriert. Die Tangenten entsprechen den Reaktionsgeschwindigkeiten $v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$ zu zwei verschiedenen Zeiten. Es ist leicht zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht konstant ist; sie nimmt stetig ab.



Figur 2.1. Konzentration eines Stoffs als Funktion der Zeit und Reaktionsgeschwindigkeiten nach 10 s und nach 100 s Reaktionszeit.

2.1 Atomerhaltung, Stöchiometrie und Umsatzvariable

Die Atomerhaltung, die Stöchiometriekoeffizienten und die Umsatzvariable werden anhand eines Beispiels diskutiert. Dazu eignet sich der in Gasphase ablaufende Zerfall von N_2O_5 , dessen Kinetik anhand einer Druckmessung verfolgt werden kann, weil die Anzahl Moleküle im Verlauf der Reaktion zunimmt.



Die Verhältniszahlen drücken die Erhaltung der Atomsorten aus.

Abmachung: In der Kinetik werden in stöchiometrischen Gleichungen nur ganze Zahlen verwendet. Die Gleichungen werden immer mit Hilfe der kleinsten ganzzahligen Koeffizienten ausgedrückt.

Diese Abmachung hilft, Zweideutigkeiten zu vermeiden.

Hinweis: Die Einheit mol/L wird mit M bezeichnet. Mit M_i werden wir oft die Molmasse der i -ten Komponente in g/mol bezeichnen.

Wir bezeichnen die Reaktionspartner mit A_1 , A_2 und A_3 und fassen die Verhältniszahlen in einer Matrix zusammen. Dabei erhalten die Koeffizienten der Edukte ein negatives Vorzeichen und jene der Produkte ein positives Vorzeichen. Die Matrix heisst **Stöchiometriematrix** und wir bezeichnen sie mit NS .



$$NS = (-2, 4, 1)$$

Wir nehmen an, dass zur Zeit $t = 0$ reines N_2O_5 (also reines A_1) vorliegt. Dann lauten die Anfangsbedingungen:

$$\begin{pmatrix} [A_1](0) \\ [A_2](0) \\ [A_3](0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [A_1]_0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Die Konzentrationsänderungen von A_1 , A_2 und A_3 sind über die Stöchiometrie miteinander auf eindeutige, quantitative Weise verknüpft. Wenn 2 mol von A_1 verschwinden, so entstehen gleichzeitig 4 mol A_2 und ein mol A_3 . Dieser Sachverhalt kann am einfachsten durch Einführung der **Umsatzvariablen** x ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \Delta[A_1](t) &= [A_1](t) - [A_1](0) = -2x(t) \\ \Delta[A_2](t) &= [A_2](t) - [A_2](0) = +4x(t) \\ \Delta[A_3](t) &= [A_3](t) - [A_3](0) = +1x(t) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Wenn wir die Anfangsbedingungen (2.5) einsetzen und die übliche Schreibweise $[A_1]_0 = [A_1](0)$ verwenden, kann dieser Sachverhalt wie folgt auf kompakte Art geschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} [A_1](t) - [A_1]_0 \\ [A_2](t) \\ [A_3](t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 \\ 4 \\ 1 \end{pmatrix} x(t) = NS'x(t) \quad (2.7)$$

Damit haben wir die Begriffe *Stöchiometrie* und *Umsatzvariable* eingeführt, die ihren Sinn der *Atomerhaltung* in chemischen Reaktionen verdanken. Einzeln ausgedrückt lautet Gleichung (2.7):

$$[A_1](t) = [A_1]_0 - 2x(t), \quad [A_2](t) = 4x(t), \quad [A_3](t) = x(t) \quad (2.8)$$

Aus der Anfangsbedingung (2.5) folgt:

$$x(0) = 0 \quad (2.9)$$

Wir wollen weiterhin davon ausgehen, dass sich die Reaktion in der Gasphase abspielt und voraussetzen, dass die Temperatur und das Volumen konstant gehalten werden und dass das ideale Gasgesetz erfüllt sei. n_1 , n_2 und n_3 seien die Anzahl Mol von A_1 , A_2 und A_3 im Volumen V .

$$(n_1 + n_2 + n_3)RT = pV \quad \text{bzw.} \quad p = (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{V} \quad (2.10)$$

Wegen

$$n_i = [A_i]V \quad (2.11)$$

gilt mit $x = x(t)$:

$$n_1 = ([A_1]_0 - 2x)V, \quad n_2 = 4xV, \quad n_3 = xV \quad (2.12)$$

Einsetzen in (2.10) rechts:

$$p(t) = ([A_1]_0 - 2x + 4x + x)V \frac{RT}{V} \quad (2.13)$$

Mit $n_1^0 = V[A_1]_0$ finden wir nach etwas Umformung:

$$p(t) = \left(1 + \frac{3x}{[A_1]_0}\right) n_1^0 \frac{RT}{V} \quad (2.14)$$

Weil x zur Zeit $t = 0$ gleich null ist, gilt für $p(0)$: $p(0) = n_1^0 \frac{RT}{V}$ und somit:

$$\boxed{p(t) = \left(1 + \frac{3x}{[A_1]_0}\right) p(0)} \quad (2.15)$$

Weil A_1 vollständig zerfällt, d.h. $x(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0.5[A_1]_0$, beträgt der Druck, der nach "unendlicher" Zeit erreicht wird, $5/2p_0$. Damit haben wir einen phänomenologischen Zusammenhang zwischen der Druckänderung und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches hergestellt.

2.2 Die Reaktionsgeschwindigkeit

Um eine eindeutige Definition für die Reaktionsgeschwindigkeit zu finden, die auch in komplexen Systemen verwendet werden kann, untersuchen wir die folgende Reaktion:



Konzentrationen: $[A], [B], [C]$

$$\text{Bildungsrate von C:} \quad v_C = \frac{d[C]}{dt}$$

$$\text{Abbaurrate von A:} \quad v_A = -\frac{d[A]}{dt}$$

$$\text{Abbaurrate von B:} \quad v_B = -\frac{d[B]}{dt}$$

Aus der Massenerhaltung für die Reaktion $A+B \rightarrow C$ folgt:

$$-M_A - M_B + M_C = 0 \quad (2.17)$$

Somit gilt für die Geschwindigkeiten v_i :

$$v_A = v_B = v_C \quad (2.18)$$

Dieses Beispiel zeigt, dass die folgende allgemeine Definition angebracht ist:

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Konzentration einer Substanz A_i ändert, ist ein Mass für die augenblickliche **Geschwindigkeit v der Reaktion**. v_i ist der zu A_i gehörende **Stöchiometriekoeffizient**, er ist negativ für die Edukte und positiv für die Produkte.

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

(2.19)

Die Definition (2.19) der Geschwindigkeit von Reaktionen soll anhand von zwei Beispielen eingeübt werden.

Beispiel 1:



$$v = \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} \quad (2.21)$$

Zu jedem Zeitpunkt gilt:

$$-M_A - 2M_B + 3M_C + M_D = 0 \quad (2.22)$$

Dies kann auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$\sum_{i=1}^4 v_i M_i = 0 \quad (2.23)$$

Bezeichnen wir die Konzentrationsänderung des i-ten Reaktionsteilnehmers mit

$$\Delta A_i = [A_i] - [A_i]_0 \quad \text{so gilt:}$$

$$\Delta A(t) = NS^t x(t) \quad (2.24)$$

mit $NS = (-1, -2, 3, 1)$. NS^t ist die Transponierte der Stöchiometriematrix NS . Ableiten von (2.24) nach der Zeit führt zu:

$$\frac{d\Delta A}{dt} = NS^t \frac{dx}{dt} \quad (2.25)$$

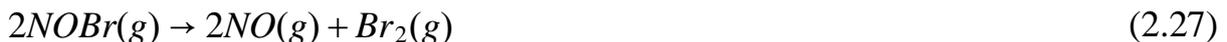
Damit kann Gleichung (2.19) auch wie folgt geschrieben werden:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad (2.26)$$

Diese Gleichung gilt, solange nur eine Reaktion abläuft.

Beispiel 2:

Die Bildungsrate von $\text{NO}(\text{g})$ ist unter den gegebenen Bedingungen $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/s}$. Wie gross ist die Abbaurrate von NOBr unter denselben Bedingungen?



$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = \frac{1}{2} 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ Ms}^{-1} = 0.8 \cdot 10^{-4} \text{ Ms}^{-1}$$

$$\frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = -2v = -2 \cdot 0.8 \cdot 10^{-4} \text{ Ms}^{-1} = -1.6 \cdot 10^{-4} \text{ Ms}^{-1}$$

2.3 Massenerhaltung und Erhaltung der Atomsorten in geschlossenen und in offenen Systemen

In diesem Abschnitt werden die Konsequenzen aus der Massenerhaltung und der Erhaltung der Atomsorten in chemischen Reaktionen rigoros formuliert. Das wird sich besonders dann als nützlich erweisen, wenn komplexe Zusammenhänge analysiert werden, wie sie in vielen natürlichen Systemen vorliegen.

Geschlossene Systeme: Ein geschlossenes System enthalte N Komponenten ($i = 1, 2, \dots, N$), zwischen denen chemische Reaktionen ablaufen können. Die zu jeder Komponente gehörende Änderung der Masse m_i im Zeitintervall dt kann als

$$dm_i = v_i M_i d\xi \quad (2.28)$$

ausgedrückt werden. M_i bezeichnet die Molmasse der i -ten Komponente und v_i den Stöchiometriekoeffizienten. $d\xi$ ist die Änderung der Umsatzvariablen, die in der hier verwendeten Form (siehe Gleichung (2.30)) **Reaktionslaufzahl** heisst. Die Stöchiometriekoeffizienten sind negativ, wenn sie auf der linken Seite der Reaktionsgleichung erscheinen und positiv, wenn sie auf der rechten Seite stehen.

Beispiel 1:

Gleichung (2.28) kann wie folgt angegeben werden:

$$\frac{dm_{N_2}}{-M_{N_2}} = \frac{dm_{H_2}}{-3M_{H_2}} = \frac{dm_{NH_3}}{2M_{NH_3}} = d\xi \quad (2.30)$$

Hier können Sie einsehen, weshalb die Abmachung, wie wir in der Kinetik stöchiometrische Gleichungen schreiben, wichtig ist. Nur so kann Mehrdeutigkeit bzgl. der Werte von ξ vermieden werden. Die Masse des Systems ist:

$$m = \sum_i m_i \quad (2.31)$$

Somit gilt:

$$dm = \sum_i dm_i \quad (2.31a)$$

Einsetzen von (2.28) führt zu der folgenden Bedingung für die Massenerhaltung:

$$dm = \left(\sum_{i=1}^N v_i M_i \right) d\xi = 0 \quad (2.31b)$$

Weil $d\xi$ im Allgemeinen ungleich 0 ist, folgt daraus unmittelbar die **Stöchiometriengleichung**:

$$\sum_{i=1}^N v_i M_i = 0 \quad (2.32)$$

Anstelle der Massen der einzelnen Komponenten arbeiten wir oft lieber mit den Molzahlen n_1, \dots, n_N . Wir schreiben dann, anstelle von (2.28),

$$dn_i = v_i d\xi \quad (2.33)$$

Division dieser Gleichung durch dt und v_i führt zu der in (2.19) und (2.26) definierten Geschwindigkeit v einer Reaktion, in etwas anderer Schreibweise:

$$\frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = v \quad (2.34)$$

Bisher haben wir jeweils nur eine Reaktion zugelassen. Es ist einfach, unsere Überlegungen auf $r=1, 2, \dots, R^*$ Reaktionen zu verallgemeinern. Die gesamte Änderung der Masse, bzw. der Molzahl, der i -ten Komponente ist dann gleich der Summe der Änderungen über alle Reaktionen:

$$dm_i = M_i \sum_{r=1}^{R^*} v_{ri} d\xi_r \quad \text{bzw.} \quad dn_i = \sum_{r=1}^{R^*} v_{ri} d\xi_r \quad (2.35)$$

Die **Stöchiometriegleichung** laute für jede unabhängige Reaktion r wie folgt:

$$\sum_{i=1}^N \nu_{ri} M_i = 0 \quad \forall r = 1 \dots R^* \quad (2.36)$$

Die Geschwindigkeit der r -ten Reaktion ist:

$$V_r = \frac{d\xi_r}{dt} \quad (2.37)$$

Beispiel 2:



Anwendung der Gleichung (2.35) liefert den Zusammenhang zwischen den Reaktionslaufzahlen und den Änderungen der Molzahlen:

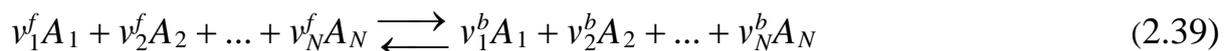
$$\begin{aligned} dn_C &= -2d\xi_1 - d\xi_2 \\ dn_{O_2} &= -d\xi_1 - d\xi_2 \\ dn_{CO} &= 2d\xi_1 \\ dn_{CO_2} &= d\xi_2 \end{aligned}$$

oder anders geschrieben:

$$\begin{pmatrix} dn_C \\ dn_{O_2} \\ dn_{CO} \\ dn_{CO_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & -1 \\ -1 & -1 \\ 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d\xi_1 \\ d\xi_2 \end{pmatrix}$$

Für komplizierter liegende Fälle werden diese Überlegungen systematischer geschrieben. Dazu dient die Stöchiometriematrix NS der Stöchiometrikoeffizienten ν_{ri} .

In chemischen Reaktionsgleichungen werden die auf der linken Seite der Gleichungen geschriebenen Reaktionsteilnehmer als **Edukte** bezeichnet und jene auf der rechten Seite als **Produkte**. Die in allgemeiner Form geschriebene chemische Reaktionsgleichung lautet:



In dieser Gleichung sind die A_j die Reaktionspartner. Mit ν_j^f bezeichnen wir die **Stöchiometrikoeffizienten** für die Vorwärtsreaktion und mit ν_j^b jene für die Rückreaktion.

Es ist offensichtlich zweckmässig, mit der Differenz:

$$v_{ri} = v_{ri}^b - v_{ri}^f \quad (r = 1, 2, \dots, R; \quad i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.40)$$

zu arbeiten und die Stöchiometriematrix wie folgt zu schreiben:

$$NS = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & \cdot & \cdot & \cdot & v_{1N} \\ v_{21} & v_{22} & & & & v_{2N} \\ \cdot & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & \cdot \\ v_{R1} & v_{R2} & \cdot & \cdot & \cdot & v_{RN} \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

Die Dimension $\dim(NS)$ der Stöchiometriematrix gibt Auskunft über die Anzahl Reaktionsfreiheitsgrade R^* und damit über die Anzahl linear unabhängiger Reaktionslaufzahlen ξ_r . Falls die Anzahl Zeilen in NS grösser ist als R^* , so müssen $R - R^*$ Reaktionsgleichungen gestrichen werden, weil sie linear abhängig sind. Die daraus resultierende reduzierte Stöchiometriematrix nennen wir NS^* . Sie weist R^* Zeilen auf. Welche der linear abhängigen Reaktionsgleichungen man streicht, ist eine Frage der Zweckmässigkeit. Da Stöchiometriematrizen immer eine einfache Gestalt aufweisen, kann ihre Dimension oft leicht durch erlaubte Zeilen- und Spaltenoperationen ermittelt werden.

 Wird zu einer Spalte das s -fache einer anderen Spalte addiert (s =beliebige reelle Zahl), so spricht man von einer auf NS angewandten *elementaren Spaltenoperation*. Geht man jeweils durch elementare Spaltenoperationen von NS zu NS_1 , von NS_1 zu NS_2 usw., schliesslich von NS_{p-1} zu NS_p über, so wird gesagt, NS_p sei durch *erlaubte Spaltenoperationen* aus NS hervorgegangen (kurz gesagt: endlich viele hintereinander ausgeführte Spaltenoperationen ergeben eine erlaubte Spaltenoperation). Die *elementare Zeilenoperation* und die *erlaubte Zeilenoperation* werden genau gleich definiert. Satz: Eine elementare Spaltenoperation ändert weder den Spalten- noch den Zeilenrang der Matrix. Für eine elementare Zeilenoperation gilt das gleiche. Beispiel zur Ermittlung des Rangs einer Matrix:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 1 & 0 \\ 2 & 4 & 2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 2 & 1 \\ 3 & 1 & 0 \\ 0 & 4 & 2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 3 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Bequemer geht es, wenn Sie MATHCAD verwenden. Der Befehl $rank(M)$ liefert die Dimension (den Rang) der Matrix M .

$$rank \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 1 & 0 \\ 2 & 4 & 2 \end{pmatrix} = 2$$

Mit $\Delta n_i(t) = n_i(t) - n_i(0) = n_i - n_i^0$ können wir damit die folgenden allgemein gültigen Gleichungen aufschreiben:

$$\Delta n(t) = (NS^*)^t \xi(t); \quad \Delta n(t) = \begin{pmatrix} \Delta n_1(t) \\ \Delta n_2(t) \\ \vdots \\ \Delta n_N(t) \end{pmatrix}; \quad \xi(t) = \begin{pmatrix} \xi_1(t) \\ \xi_2(t) \\ \vdots \\ \xi_{R^*}(t) \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

$$\frac{d\Delta n}{dt} = (NS^*)^t \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (2.43)$$

Diese Gleichungen können auch für die Beschreibung der Kinetik von einfachen Phasenumwandlungen eingesetzt werden.

Offene Systeme: Für die Beschreibung von offenen Systemen teilen wir die Massenänderung einer Komponente i auf in einen externen Anteil $d_e m_i$, durch Austausch mit der Umgebung verursacht, und einen internen Anteil $d_{int} m_i$, durch Änderungen im System verursacht:

$$dm_i = d_e m_i + d_{int} m_i \quad (2.44)$$

Unter Verwendung von (2.35) folgt:

$$dm_i = d_e m_i + M_i \sum_{r=1}^{R^*} \nu_{ir} d\xi_r \quad \text{bzw.} \quad dn_i = d_e n_i + \sum_{r=1}^{R^*} \nu_{ir} d\xi_r \quad (2.45)$$

Summieren der linken Gleichung über alle Komponenten i liefert — unter Berücksichtigung der Stöchiometriegleichung (2.36) — für die gesamte Änderung der Masse im System

$$dm = d_e m \quad (2.46)$$

Diese Gleichung drückt die Massenerhaltung in einem offenen System aus.

2.4 Geschwindigkeitsgesetze, Geschwindigkeitskonstanten und Ordnung einer Reaktion

Wir wollen die Begriffe *Geschwindigkeitsgesetze*, *Geschwindigkeitskonstanten* und *Ordnung einer Reaktion* anhand von fünf Beispielen kennenlernen.

Beispiel 1: Experimentell beobachtete Reaktionsgeschwindigkeiten sind manchmal proportional zur "Stöchiometriepotenz" der Reaktanden. Wir nehmen an, das gelte für die folgende Reaktion:



Dann kann das *Geschwindigkeitsgesetz* wie folgt geschrieben werden:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k \cdot [A][B] \quad (2.47)$$

Falls die Konzentrationen in mol/L und die Zeit in Sekunden gemessen werden, so ergeben sich die folgenden Einheiten:

$$v/(Ms^{-1}) = k/(M^{-1}s^{-1}) \cdot [A]/M \cdot [B]/M$$

$$\frac{M}{s} = \frac{1}{Ms} M^2$$

Die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten ist $M^{-1}s^{-1}$.

Das **Geschwindigkeitsgesetz** einer Reaktion ist eine Gleichung, die die Reaktionsgeschwindigkeit v als Funktion der Konzentrationen der beteiligten Stoffe ausdrückt.

Die **Ordnung einer Reaktion** in Bezug auf eine Komponente ist gleich der Potenz, mit der diese Komponente ins Geschwindigkeitsgesetz eingeht. Die **Gesamt-Ordnung einer Reaktion** ist die Summe der Ordnungen der Komponenten.

Beispiel 2: $v = k \cdot [A]^a [B]^b$ (2.48)

In diesem Beispiel ist a die Ordnung in Bezug auf $[A]$ und b die Ordnung in Bezug auf $[B]$. $a+b$ ist die Gesamtordnung der Reaktion.

Ist ein Geschwindigkeitsgesetz nicht von der Art

$$v = k \cdot [A]^a [B]^b [C]^c$$
 (2.49)

so kann keine Gesamtordnung der Reaktion angegeben werden.

Beispiel 3: Für die Reaktion $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$ (2.50)

wurde das Geschwindigkeitsgesetz:

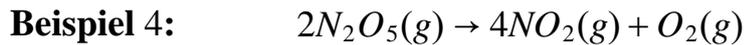
$$v = \frac{k [H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k' [HBr]}$$

gefunden. Somit ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion 1. Ordnung in $[H_2]$. Für $[Br_2]$ und für $[HBr]$ kann keine Ordnung angegeben werden. Bei genügend grosser Brom-Konzentration gilt: $[Br_2] \gg k' [HBr]$. Unter dieser Bedingung ist das einfachere Geschwindigkeitsgesetz

$$v \approx k \cdot [H_2][Br_2]^{1/2}$$

erfüllt. Man sagt dann, dass die Reaktion **Pseudo 1/2 Ordnung** in $[Br_2]$ sei.

Geschwindigkeitsgesetze folgen aus der Analyse von experimentellen Daten. Nur in besonderen Fällen können sie aus stöchiometrischen Gleichungen abgeleitet werden.



Diese Reaktion ist erster Ordnung in $[N_2O_5]$: $v = k_1 \cdot [N_2O_5]$ (2.51)

Beispiel 5: Manchmal widerspiegelt die stöchiometrische Gleichung die Reaktionsordnung. Für die Reaktion



wurde das Geschwindigkeitsgesetz: $v = k \cdot [NO]^2[O_2]$ ermittelt. Was das in diesem Fall heisst, werden wir später analysieren.

Reaktionsordnungen können im Idealfall durch Messen der Konzentrationen aller Reaktionsteilnehmer als Funktion der Zeit ermittelt werden. Das ist oft aus messtechnischen Gründen nicht möglich und man ist gezwungen, aus weniger direkten Messdaten auf das Geschwindigkeitsgesetz zu schliessen. Eine Methode besteht darin, die Anfangsgeschwindigkeiten v_0 bei verschiedenen Anfangskonzentrationen zu untersuchen. Nehmen wir an, dass für eine Reaktion gelte:

$$v_0 = k[A]_0^a \quad (2.53)$$

Dann folgt (wobei wir uns denken, dass die Variablen durch ihre Einheiten dividiert werden, ohne dass wir das explizit ausschreiben):

$$\log(v_0) = \log k + a \log[A]_0$$

Das ist eine Gleichung vom Typ: $y = a + bx$.

Durch Auftragen von $\log(v_0)$ gegen $\log[A]_0$ für mehrere Werte von $[A]_0$ können die Ordnung a und die Geschwindigkeitskonstante k ermittelt werden. Es muss bei diesem Vorgehen unbedingt geprüft werden, ob das Geschwindigkeitsgesetz für die ganze Reaktionsdauer gilt oder nur zu Beginn der Reaktion.

2.5 Molekularität und Ordnung einer chemischen Reaktion

Es ist wichtig, klar zwischen der empirischen Beschreibung von Reaktionsgeschwindigkeiten im Rahmen von Geschwindigkeitsgesetzen und dem Mechanismus von Reaktionen zu unterscheiden.

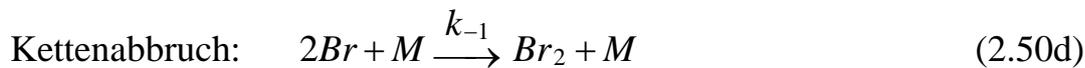
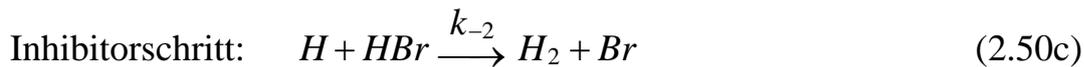
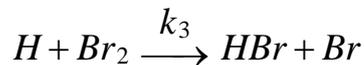
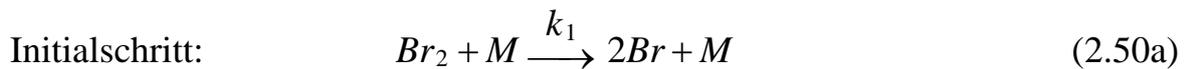
Reaktionen erfolgen in Schritten von sogenannten **Elementarreaktionen**. Beispiel einer solchen Elementarreaktion ist die Umsetzung von Wasserstoffradikalen mit Brommolekülen, entsprechend der Gleichung (2.54):



Unter der **Molekularität einer Elementarreaktion** verstehen wir die **Anzahl Reaktionspartner**, die bei diesem Schritt zusammentreffen.

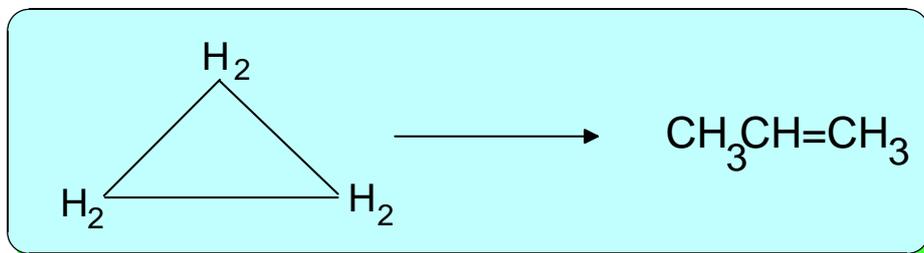
Es gibt viele Gasphasen Reaktionen, die einem sogenannten Kettenmechanismus folgen, bei dem freie Radikale auftreten. Solche Reaktionen bestehen immer aus mindestens drei Schritten. Sie beginnen mit dem *Initialschritt* in welchem die Radikale gebildet werden. Es folgen *Kettenschritte* bei denen das Produkt plus immer auch die Radikale gebildet werden. Der letzte Schritt ist der *Kettenabbruch* bei dem das die Kette unterhaltende Radikal konsumiert wird.

Ein Beispiel einer solchen Kettenreaktion ist die Reaktion (2.50), die sich aus den folgenden Schritten zusammensetzt:



Es ist wichtig zu realisieren, dass die Kette viele Male durchlaufen werden kann, so dass sie für die Produktbildung verantwortlich ist. Das resultierende Geschwindigkeitsgesetz werden wir in der Übungsaufgabe 2.9 diskutieren.

Monomolekulare Reaktionen: Ein einzelnes Molekül schwingt sich selbst auseinander oder bringt seine Atome in eine neue Anordnung, wie zum Beispiel bei der Isomerisierung von Cyclopropan zu Propen.



In einer **bimolekularen Reaktion** treffen zwei Reaktionspartner aufeinander, wodurch eine neue Anordnung der Atome ausgelöst wird.

Es ist wichtig, dass wir die Begriffe **Ordnung einer Reaktion** und **Molekularität einer Reaktion** klar auseinanderhalten.

Die Ordnung bezieht sich auf ein Geschwindigkeitsgesetz und die Molekularität bezieht sich auf eine Elementarreaktion.

Das Geschwindigkeitsgesetz einer Elementarreaktion kann aufgrund der zugehörigen Reaktionsgleichung aufgeschrieben werden.

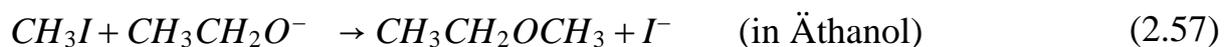
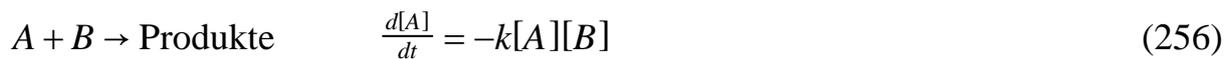
Beispiel 1: Das Geschwindigkeitsgesetz einer monomolekularen Reaktion ist



Eine monomolekulare Reaktion ist von 1. Ordnung, weil die Zahl der Moleküle, die zerfallen, zu jedem Zeitpunkt proportional zur Zahl der noch vorhandenen Moleküle ist.

Eine bimolekulare Reaktion ist von 2. Ordnung.

Beispiel 2: Geschwindigkeitsgesetz einer bimolekularen Reaktion.



$$v_f = k[CH_3I][CH_3CH_2O^-]$$

Vorsicht: Eine bimolekulare Reaktion ist von 2. Ordnung. Eine Reaktion 2. Ordnung muss nicht bimolekular sein!

2.6 Übungen

- 2.1 Zeigen Sie, dass aus (2.25) die Gleichung (2.26) folgt.
- 2.2 Wir untersuchen die Reaktion: $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion kann anhand einer Druckmessung verfolgt werden. Es wurde der folgende Zusammenhang gefunden: $v = k[N_2O_5]$. Das heisst, dass die Reaktion erster Ordnung ist. Bei 25 °C gilt: $k = 3.38 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Nach welcher Zeit ist der Druck in einem geschlossenen Gefäss auf 2.0 bar angestiegen, wenn er am Anfang ($t = 0$) 1.0 bar betrug und zu diesem Zeitpunkt reines N_2O_5 vorlag? Wie gross ist die Halbwertszeit von N_2O_5 ?
- 2.3 Wird das Diazoniumsalz von Benzol in Wasser gelöst, so zersetzt es sich entsprechend der folgenden Gleichung:



Es wurde beobachtet, dass diese Zersetzung erster Ordnung ist in Bezug auf die Konzentration des Diazoniumsalzes. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt bei 20 °C 0.0016 min^{-1} .

- a) Wie gross ist die Halbwertszeit des Diazoniumsalzes in Wasser?
- b) Drücken Sie die Volumenzunahme als Funktion der Zeit aus. Wie gross ist die Volumenzunahme für $t \rightarrow \infty$ bei 1.0 bar, wenn 35.0 g Diazoniumchlorid bei 20 °C in 1.0 L Wasser gelöst werden.
- c) Drücken Sie die pH Änderung aus, die als Funktion der Zeit beobachtet wird. Wie gross ist sie für $t \rightarrow \infty$ wenn 35 g Diazoniumchlorid bei 20 °C in 1.0 L Wasser gelöst werden und der pH Wert zu Beginn der Reaktion 7.0 ist.
- 2.4 (a) Ermitteln Sie eine zu (2.15) analoge Gleichung für die zeitliche Änderung des Drucks für die Reaktion: $2NOBr(g) \rightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$
- (b) Verallgemeinern Sie Ihr Ergebnis für Reaktionen der folgenden Art:
- $$\nu_1 A_1(g) \rightarrow \nu_2 A_2(g) + \nu_3 A_3(g)$$

- 2.5 Für die Reaktion $2I(g) + Ar(g) \rightarrow I_2(g) + Ar(g)$ wurden die folgenden Anfangsgeschwindigkeiten v_0 gemessen:

$[I]_0 / (10^{-5} \text{ mol L}^{-1})$	1.0	2.0	4.0	6.0	$[Ar] / \text{mol L}^{-1}$
$v_0 / (\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$	8.70×10^{-4}	3.48×10^{-3}	1.39×10^{-2}	3.13×10^{-2}	1.0×10^{-3}
	4.35×10^{-3}	1.74×10^{-2}	6.96×10^{-2}	1.57×10^{-1}	5.0×10^{-3}
	8.69×10^{-3}	3.47×10^{-2}	1.38×10^{-1}	3.13×10^{-1}	1.0×10^{-2}

Ermitteln Sie die Reaktionsordnung in Bezug auf Argon und in Bezug auf die Iodradikale und bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante.

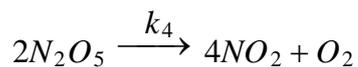
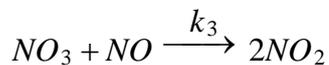
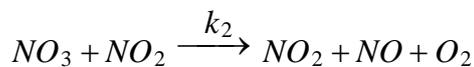
2.6 Butadien dimerisiert in einer Diels-Alder Reaktion wie folgt:



Bei 400 K Reaktionstemperatur wurden in einem geschlossenen Reaktionsgefäß die unten angegebenen Druckänderungen gemessen. Nach welcher Ordnung verläuft diese Reaktion? Wie gross ist die Geschwindigkeitskonstante?

Zeit / s	Druck /Torr
0	626
750	579
1500	545
2460	510
3425	485
4280	465
5140	450
6000	440
7500	425
9000	410
10500	405

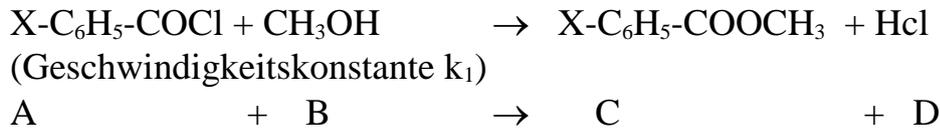
2.7 Der Zerfall von N_2O_5 in NO_2 und O_2 erfolgt nach den folgenden Reaktionsgleichungen (alle Moleküle in Gasphase):



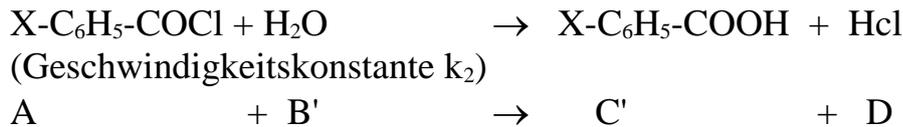
- Erstellen Sie eine entsprechende Stöchiometriematrix.
- Welche Dimension hat diese Matrix?
- Falls Sie aufgrund der Dimension der Stöchiometriematrix eine oder mehrere Gleichungen als redundant erkennen, welche würden Sie streichen?

2.8 Bei der Methanolyse eines substituierten Benzoylchlorids $X-C_6H_5-COCl$ in *wasserhaltigem* Methanol laufen die folgende Reaktionen *parallel* ab:

Methanolyse:



Hydrolyse:



Beide Reaktionen verlaufen nach einer Kinetik 2. Ordnung mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 , wobei gelte: $k_2 \approx 10 k_1$.

In einem Experiment mit wasserhaltigem Methanol laufe die Reaktion unter den folgenden Bedingungen ab:

- Das Methanol befinde sich in grossem Ueberschuss: $C_B \gg C_A, C_{B'}, C_C, C_{C'}, C_D$.

Die Methanolysereaktion läuft dann nach einer Kinetik pseudo-erster Ordnung ab, mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_1^* = k_1 C_B$.

Frage: Wie beeinflusst die Gegenwart von Wasser im Methanol mit der daraus resultierenden parallel ablaufenden Hydrolyse des substituierten Benzoylchlorids den zeitlichen Verlauf der Konzentration $C_A(t)$ des substituierten Benzoylchlorids?

Vergleichen Sie die folgenden beiden Fälle:

- $[H_2O] = 0$
- $[H_2O] \gg 0$

2.9 Diskutieren Sie das Geschwindigkeitsgesetz der Kettenreaktion (2.50).

3. Geschwindigkeitsgesetze

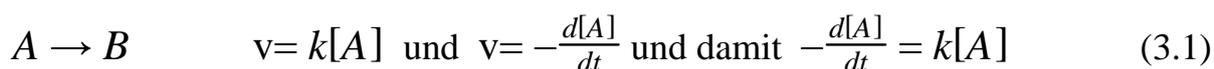
Der Umgang mit Geschwindigkeitsgesetzen bestand früher vor allem im Einüben der Integration von Differentialgleichungen, in Versuchen Darstellungen zu finden, so dass Daten auf einer Geraden angeordnet werden konnten, und in Versuchen Daten anhand von graphischen Darstellungen auf Millimeterpapier auszuwerten. Viele Lehrbuchtexte sind in dem Sinn veraltet, als preisgünstige PC's und leistungsfähige Programme wie z.B. MATHCAD ganz neue Möglichkeiten bieten. Das Schöne an dieser Entwicklung ist, dass uns jetzt mehr Zeit bleibt, die wirklich interessanten Probleme der chemischen Kinetik zu studieren.

Wir wollen deshalb den Umgang mit Geschwindigkeitsgesetzen anhand von MATHCAD Programmen kennenlernen.

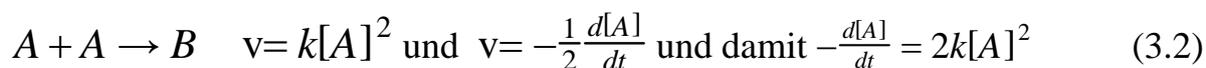
3.1 Reaktionen in einer Richtung

Eigentlich gibt es zumindest in geschlossenen Systemen keine chemischen Reaktionen, die ausschliesslich in einer Richtung laufen. Die Wahrscheinlichkeit für die Rückreaktion oder das Ausmass der Rückreaktion kann aber derart klein sein, dass sie vernachlässigbar ist. Diese Aussage ist gleichbedeutend mit der Feststellung, dass das Gleichgewicht einer Reaktion vollständig auf einer Seite liegt. Es macht dann einen guten Sinn, die Reaktionskinetik nur für eine Richtung zu formulieren. Wir wollen dies zunächst in Kinetik_03-01.mcd bis Kinetik_03-03.mcd anhand von drei Beispielen tun, wobei wir (2.26) verwenden.

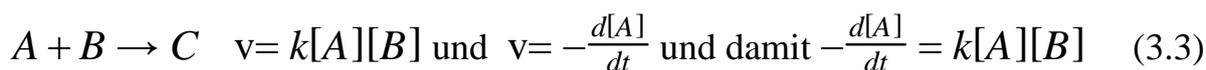
In Kinetik_03-01.mcd wird eine Reaktion 1. Ordnung für die Umsetzung



untersucht. Kinetik_03-02.mcd befasst sich mit einer Reaktion 2. Ordnung:



und es werden die Kinetiken (3.1) und (3.2) miteinander verglichen. In Kinetik_03-03.mcd wird die Kinetik 2. Ordnung zwischen zwei verschiedenen Reaktionspartnern A und B untersucht:



In Aufgabe 3.1 wird eine einfache Auswertung von experimentellen Daten für die Reaktion:



besprochen.

Kinetik 1. Ordnung: c steht für die Konzentration einer Substanz A.

Kinetik_03-01.mcd Für die Geschwindigkeit v , mit der A zerfällt, gelte: $v = k \cdot c$

Die Konzentration c zu Beginn des Experiments wird als Anfangskonzentration c_0 bezeichnet.

Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d}{dt}c = -k \cdot c$$

Variablenseparation:

$$\frac{dc}{c} = -k \cdot dt$$

Integriertes

Geschwindigkeitsgesetz:

$$\int_{c_0}^{c_t} \frac{1}{c} dc = - \int_0^t k du \rightarrow \ln(c_t) - \ln(c_0) = (-t) \cdot k$$

Symbolic "Solve for Variable" c_t :

$$c_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$$

Damit kennen wir das integrierte Geschwindigkeitsgesetz:

$$c(t, k, c_0) \equiv c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Tangente an die Kurve an der Stelle T_a legen:

$$\text{Tange}(T_a, k, c_0) := \frac{c(T_a + 1, k, c_0) - c(T_a - 1, k, c_0)}{(T_a + 1) - (T_a - 1)}$$

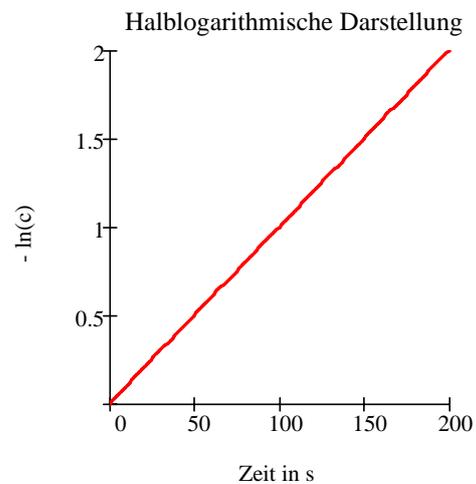
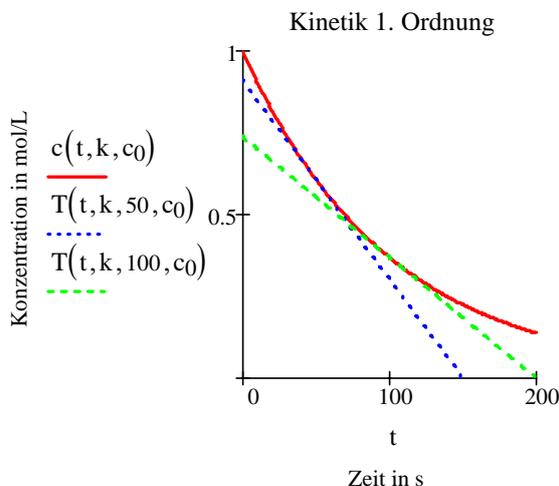
Zeichnen der Tangente:

$$T(t, k, T_a, c_0) := \text{Tange}(T_a, k, c_0) \cdot [t - (T_a)] + c(T_a, k, c_0)$$

Einheiten: (t/s, c_0 /(mol/L), k/s^{-1})

Zahlenwerte:

$$t := 0..200 \quad c_0 := 1 \quad k := 0.01$$



Definition der Halbwertszeit τ :

Die Halbwertszeit τ einer Komponente ist die Zeit, in der ihre Konzentration auf die Hälfte der Anfangskonzentration absinkt. Das heisst, dass zur Zeit $t = \tau$ die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{c(\tau, k, c_0)}{c_0} := \frac{1}{2} \quad \text{Einsetzen dieser Bedingung in } c(t, k, c_0) \equiv c_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad \text{führt zu:}$$

$$\frac{1}{2} := e^{-k \cdot \tau} \Rightarrow 2 := e^{k \cdot \tau} \Rightarrow \tau := \frac{\ln(2)}{k}$$

Die Halbwertszeit t ist für Reaktionen 1. Ordnung eine Konstante:

$$\tau := \frac{\ln(2)}{k}$$

Für den oben besprochenen Fall erhalten wir folgende Halbwertszeit (Sekunden):

$$\tau = 69.31$$

Kinetik 2. Ordnung: c stehe für die Konzentration einer Substanz B.

Kinetik_03-02.mcd Für die Geschwindigkeit v mit der B zerfällt gelte: $v = k' \cdot c^2$.
 $c_0 =$ Anfangskonzentration, $c(t, k, c_0) =$ Konzentration zur Zeit t
 $k = 2k'$

Geschwindigkeitsgesetz: $\frac{d}{dt}c = -k \cdot c^2$

Variablenseparation: $\frac{dc}{c^2} = -k \cdot dt$

Integriertes Geschwindigkeitsgesetz: $\int_{c_0}^{c_t} \frac{1}{c^2} dc = - \int_0^t k du \rightarrow \frac{-1}{c_t} + \frac{1}{c_0} = (-t) \cdot k$

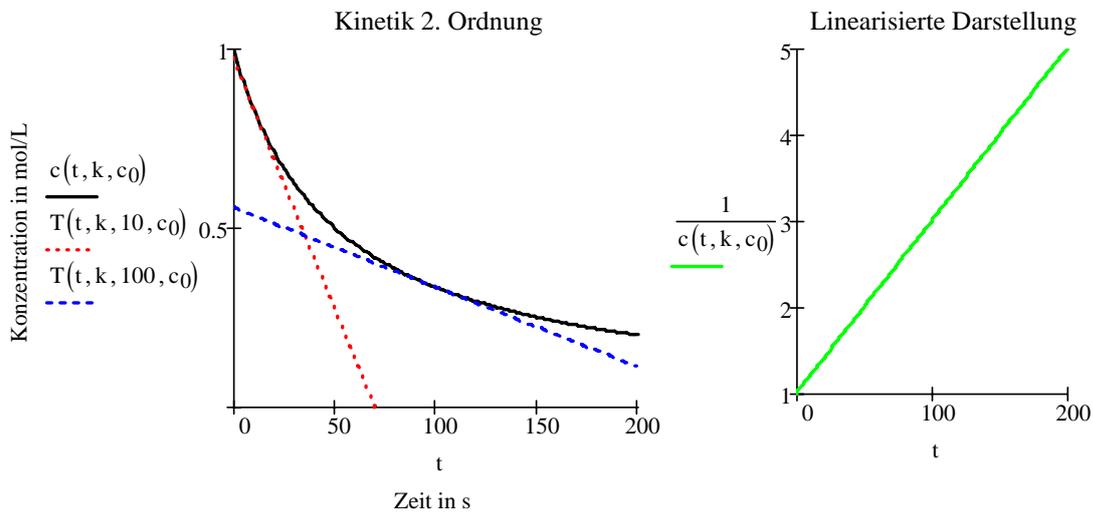
Symbolic "Solve for Variable" c liefert: $\frac{c_0}{1 + k \cdot t \cdot c_0}$

Damit kennen wir das integrierte Geschwindigkeitsgesetz: $c(t, k, c_0) \equiv \frac{c_0}{1 + k \cdot t \cdot c_0}$

Tangente an die Kurve an der Stelle Ta legen: $\text{Tange}(Ta, k, c_0) := \frac{c(Ta + 1, k, c_0) - c(Ta - 1, k, c_0)}{(Ta + 1) - (Ta - 1)}$

Zeichnen der Tangente: $T(t, k, Ta, c_0) := \text{Tange}(Ta, k, c_0) \cdot [t - (Ta)] + c(Ta, k, c_0)$

Einheiten: (t/s , $c_0/(\text{mol/L})$, $k/(\text{mol/L})^{-1}s^{-1}$) Zahlenwerte: $t := 0..200$ $c_0 := 1$ $k := 0.02$



Kinetik 2. Ordnung: Fortsetzung

$$\text{Halbwertszeit } \tau: \frac{c(\tau, k, c_0)}{c_0} := \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{1}{(1 + k \cdot \tau \cdot c_0)} = \frac{1}{2} \Rightarrow \tau := \frac{1}{k \cdot c_0}$$

Die Halbwertszeit t ist für Reaktionen
2. Ordnung keine Konstante mehr.

Sie hängt von der jeweiligen Anfangskonzentration ab:

$$\tau := \frac{1}{k \cdot c_0}$$

Für den oben besprochenen Fall erhalten
wir folgende Halbwertszeit (Sekunden):

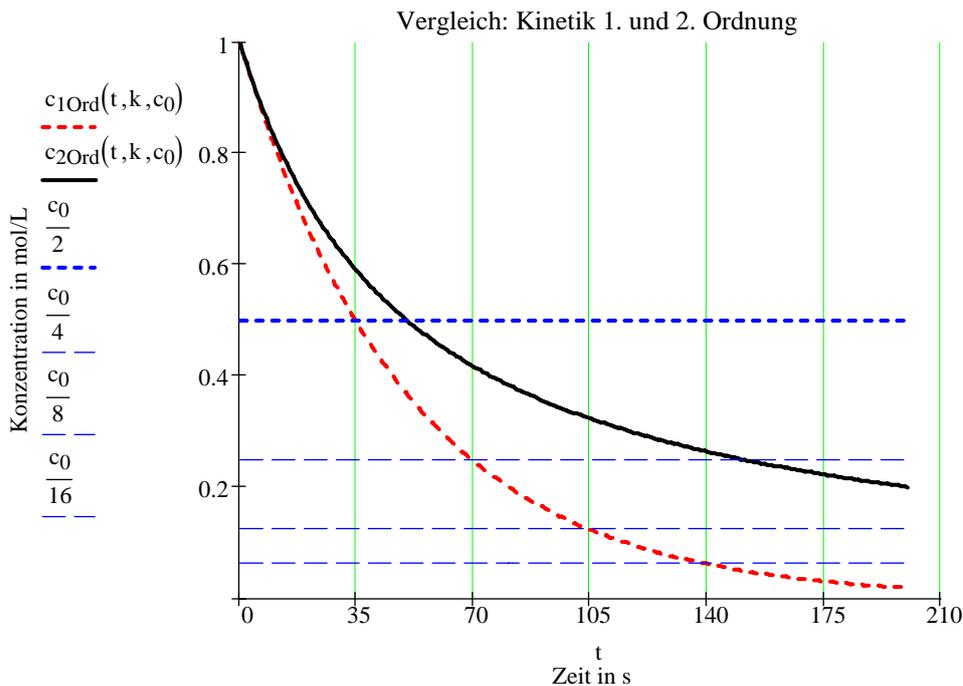
$$\tau = 50$$

Vergleich zwischen dem zeitlichen Verlauf der Konzentrationen bei Reaktionen 1. und 2. Ordnung

1. Ordnung: A werde verbraucht, $A \rightarrow \dots$ $\frac{d}{dt}A = -k \cdot A$ $c_{1\text{Ord}}(t, k, c_0) \equiv c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$

2. Ordnung: B werde verbraucht, $B+B \rightarrow \dots$ $\frac{d}{dt}B = -k \cdot B^2$ $c_{2\text{Ord}}(t, k, c_0) \equiv \frac{c_0}{(1 + k \cdot t \cdot c_0)}$

Beachten Sie, dass die Dimension von k für die beiden Fälle verschieden ist!



Reaktionen **2. Ordnung**: A und B werden nach $A+B \rightarrow \dots$ verbraucht, mit $v = k[A][B]$.

Geschwindigkeitsgesetz: $\frac{d}{dt}A = -k \cdot A \cdot B$ Kinetik_03-03.mcd

Anfangsbedingungen: $A \equiv A_0 - x$ $\frac{d}{dt}x = k \cdot (A_0 - x) \cdot (B_0 - x)$

(x ist die Umsatzvariable) $B \equiv B_0 - x$ $\frac{dx}{(A_0 - x) \cdot (B_0 - x)} = k \cdot dt$

Integriertes Geschwindigkeitsgesetz: $\int_0^{\xi} \frac{1}{(A_0 - x) \cdot (B_0 - x)} dx = \int_0^t k du \rightarrow \frac{-[-\ln(A_0 - \xi)] + \ln[(-B_0) + \xi]}{A_0 - B_0} + \frac{(-\ln(A_0)) + \ln(-B_0)}{A_0 - B_0} = t \cdot k$

Vorsicht! Was passiert, wenn die Anfangskonzentrationen von A und B gleich gross sind?

Solve for Variable ξ $\frac{-(-A_0 + \exp(\ln(A_0) - \ln(B_0) - k \cdot t \cdot B_0 + k \cdot t \cdot A_0) \cdot B_0)}{1 - \exp(\ln(A_0) - \ln(B_0) - k \cdot t \cdot B_0 + k \cdot t \cdot A_0)}$

und Simplify liefern: $A_0 \cdot [-1 + \exp[k \cdot t \cdot (-B_0 + A_0)]] \cdot \frac{B_0}{-B_0 + A_0 \cdot \exp[k \cdot t \cdot (-B_0 + A_0)]}$

Damit kennen wir das integrierte Geschwindigkeitsgesetz, das wir für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten auswerten.

$$x(t, k, A_0, B_0) := A_0 \cdot B_0 \cdot \frac{\exp[k \cdot t \cdot (-B_0 + A_0)] - 1}{A_0 \cdot \exp[k \cdot t \cdot (-B_0 + A_0)] - B_0}$$

Falls $A_0 = B_0$ ist, können wir B_0 durch A_0 substituieren:

$$\int_0^{\xi} \frac{1}{(A_0 - x) \cdot (A_0 - x)} dx = \int_0^t k du$$

Solve for Variable:

$$t \cdot k \cdot \frac{A_0^2}{1 + t \cdot k \cdot A_0}$$

Das liefert demnach dieselbe Lösung, wie wir sie aus Kinetik_30-02.mcd kennen:

$$X(t, k, A_0, B_0) := t \cdot k \cdot \frac{A_0^2}{1 + t \cdot k \cdot A_0}$$

Funktion die, je nach Fall, die richtige Auswahl trifft:

$$\text{Auswahl}(A_0, B_0) := \begin{cases} 1 & \text{if } A_0 \neq B_0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

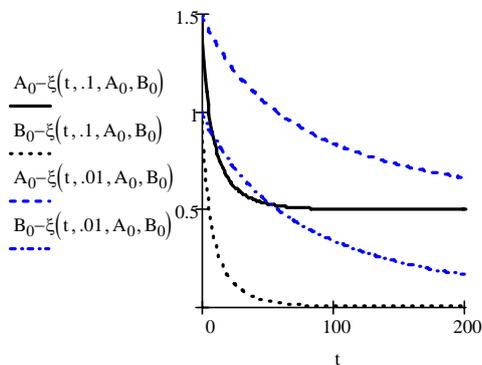
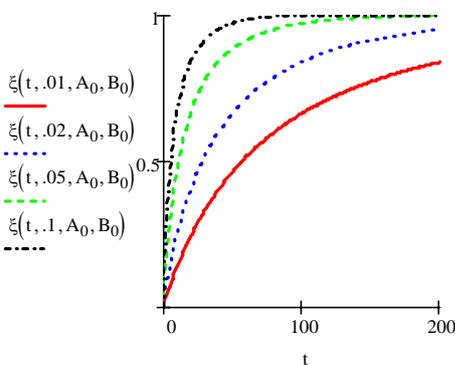
Die allgemeine Lösung lautet somit:
Parameter

$$\xi(t, k, A_0, B_0) := \text{Auswahl}(A_0, B_0) \cdot x(t, k, A_0, B_0) + (1 - \text{Auswahl}(A_0, B_0)) \cdot X(t, k, A_0, B_0)$$

$$B_0 := 1 \quad A_0 := 1.5 \quad t := 0..200$$

Skalierung der Grafik:

$$x_{\max} := \begin{cases} A_0 & \text{if } A_0 < B_0 \\ B_0 & \text{otherwise} \end{cases}$$



3.2 Reaktionen in beiden Richtungen

Wir haben bis jetzt Reaktionsabläufe nur in einer Richtung beschrieben. Jetzt sollen auch Rückreaktionen zugelassen werden.



Der Reaktionsquotient Q_t ist wie folgt definiert:

$$Q_t = \frac{[B](t)}{[A](t)} \quad (3.6)$$

Die Geschwindigkeiten für die Vorwärts- v_f und für die Rückreaktion v_b seien:

$$v_f = k_f [A] \quad \text{und} \quad v_b = k_b [B] \quad (3.7)$$

$$\boxed{v = v_f - v_b} \quad \text{und} \quad \frac{dx}{dt} = v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

Es gelte: Anfangsbedingung $[A](0) = [A]_0, [B](0) = [B]_0$

Erhaltungsgrösse $[A](t) + [B](t) = [A]_0 + [B]_0$

Stöchiometriematrix $NS = (-1, 1)$

Damit können wir schreiben:

$$\begin{pmatrix} [A](t) - [A]_0 \\ [B](t) - [B]_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} x(t) = \begin{pmatrix} -x(t) \\ x(t) \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = v_f - v_b \quad (3.9)$$

Hinweis: Es ist üblich, die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen und der Reaktionslaufzahlen nicht in die Formel schreiben. Also werden wir für $[X](t)$, nur $[X]$ schreiben und für $[X]_0$ oft vereinfachend X_0 verwenden.

Einsetzen von (3.7) in (3.9) führt zu:

$$\frac{dx}{dt} = k_f[A] - k_b[B] = k_f(A_0 - x) - k_b(B_0 + x) = (k_f A_0 - k_b B_0) - (k_f + k_b)x \quad (3.10)$$

Variablenseparation und Integration:

$$\frac{d\xi}{dt} = a - b \cdot \xi \rightarrow \frac{d\xi}{a - b \cdot \xi} = dt \quad \text{Substitution: } u = a - b \cdot \xi \rightarrow du = -b \cdot d\xi \rightarrow d\xi = \frac{-1}{b} du$$

$$-\frac{1}{b} \frac{du}{u} = dt \rightarrow \int_a^{u(t)} \frac{du}{u} = -b \int_0^t d\tau \rightarrow \ln\left(\frac{a - b \cdot \xi}{a}\right) = -bt \rightarrow \frac{a - b \cdot \xi}{a} = e^{-bt}$$

$$\frac{(k_f A_0 - k_b B_0) - (k_f + k_b)x}{k_f A_0 - k_b B_0} = \exp(-t(k_f + k_b))$$

Für den zeitlichen Verlauf der Umsatzvariablen gilt somit:

$$x(t) = \frac{k_f A_0 - k_b B_0}{k_f + k_b} \cdot (1 - e^{-t(k_f + k_b)}) \quad (3.10a)$$

Für den Reaktionsquotienten gilt:

$$Q_t = \frac{B_0 + x(t)}{A_0 - x(t)} \quad (3.11)$$

Die Konzentration von A nimmt monoton ab und jene von B monoton zu, bis sich nach genügend langer Zeit, die wir mit $t \rightarrow \infty$ bezeichnen, das chemische Gleichgewicht einstellt:

$$Q_{t \rightarrow \infty} = \frac{B_0 + x(t \rightarrow \infty)}{A_0 - x(t \rightarrow \infty)} = \frac{B_0 + \frac{k_f A_0 - k_b B_0}{k_f + k_b}}{A_0 - \frac{k_f A_0 - k_b B_0}{k_f + k_b}} = \dots = \frac{k_f}{k_b} \quad (3.12)$$

Im Gleichgewicht wird der Reaktionsquotient gleich der Gleichgewichtskonstanten K :

$$Q_{t \rightarrow \infty} = K = \frac{k_f}{k_b} \quad (3.13)$$

Damit haben wir eine Verknüpfung zwischen Thermodynamik und Kinetik gefunden. Diese Verknüpfung folgt auch direkt aus Gleichung (3.10), da im Gleichgewicht die Geschwindigkeit der Vorwärtsreaktion gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion ist:

$$\frac{dx}{dt} = v_f - v_b = 0 \text{ bei } t \rightarrow \infty \quad (3.14)$$

Mit der vereinfachten Schreibweise $[A](t \rightarrow \infty) = [A]_\infty$, $[B](t \rightarrow \infty) = [B]_\infty$ kann die Gleichgewichtssituation $v_f = v_b$ wie folgt ausgedrückt werden:

$$\text{Daraus folgt:} \quad k_b [B]_\infty = k_f [A]_\infty$$

$$\text{Umformen liefert:} \quad K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} \quad (3.15)$$

Diese Gleichung macht deutlich, dass im Gleichgewicht nur die Summe der Geschwindigkeiten v_f und v_b verschwindet. Die einzelnen Geschwindigkeiten werden weiterhin durch Gleichung (3.7) beschrieben.

Wir wollen dieser Diskussion in Kinetik_03-04.mcd eine Mathcad-Lösung gegenüberstellen.



Geschwindigkeitsgesetz: $\frac{d}{dt}x := (k_f \cdot c_{A0} - k_b \cdot c_{B0}) - (k_f + k_b) \cdot x$

Vereinfachungen: $\beta := k_f + k_b$ $\alpha := (k_f \cdot c_{A0} - k_b \cdot c_{B0})$

$$\frac{dx}{\alpha - \beta \cdot x} = dt$$

Integriertes Geschwindigkeitsgesetz: $\int_0^x \frac{1}{\alpha - \beta \cdot \xi} d\xi = \int_0^t 1 du \rightarrow \frac{-\ln(\alpha - x \cdot \beta)}{\beta} + \frac{\ln(\alpha)}{\beta} = t$

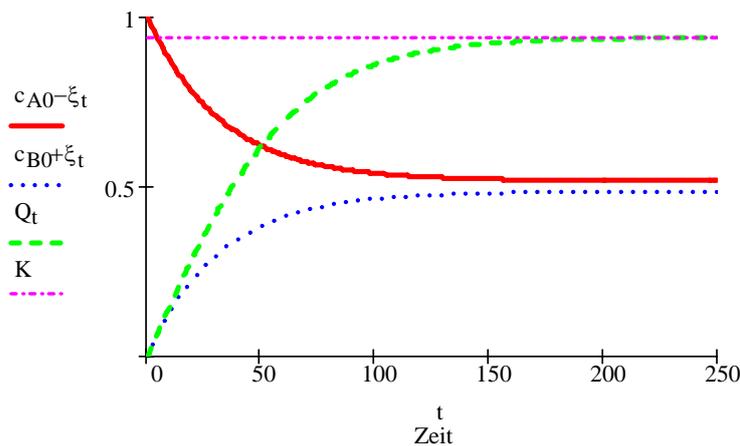
Symbolic "Solve for variable x and Simplify": $\frac{-(\exp(\ln(\alpha) - t \cdot \beta) - \alpha)}{\beta}$

Integriertes Geschwindigkeitsgesetz: $x(t, \alpha, \beta) := \frac{\alpha}{\beta} \cdot (1 - e^{-\beta \cdot t})$

Zahlenbeispiel. $c_{A0} := 1$ $c_{B0} := 0.0$ $t := 0..250$ $k_f := 1.5 \cdot 10^{-2}$ $k_b := 1.6 \cdot 10^{-2}$

Integriertes Geschwindigkeitsgesetz: $\xi_t := \frac{k_f \cdot c_{A0} - k_b \cdot c_{B0}}{k_f + k_b} \cdot [1 - e^{-[t \cdot (k_f + k_b)]}]$

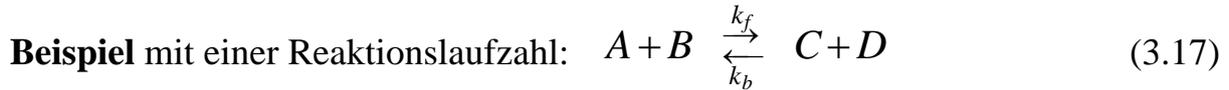
Gleichgewichtskonstante $K := \frac{k_f}{k_b}$ Reaktionsquotient Q: $Q_t := \frac{c_{B0} + \xi_t}{c_{A0} - \xi_t}$



Bei $r = 1 \dots R^*$ linear unabhängigen Reaktionen gilt für jede einzelne Reaktion r :

$$\frac{d\xi_r}{dt} = v_{rf} - v_{rb} = 0 \text{ bei } t \rightarrow \infty \text{ und damit: } v_{rf} - v_{rb} = 0 \quad \forall r = 1, 2, \dots, R^* \quad (3.16)$$

Das heisst, dass im Gleichgewicht die Konzentrationen aller Reaktionspartner konstant bleiben.



Es gelte:

Vorwärtsreaktion: $v_f = k_f[A][B]$

Rückreaktion: $v_b = k_b[C][D]$

Gleichgewichtsbedingung: $\frac{d\xi}{dt} = v_f - v_b = 0$ bei $t \rightarrow \infty$

Daraus erhalten wir: $k_f[A]_\infty[B]_\infty = k_b[C]_\infty[D]_\infty$

Eine kleine Umformung liefert die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[C]_\infty[D]_\infty}{[A]_\infty[B]_\infty} \quad (3.18)$$

Wir zeigen nun anhand des Beispiels (3.19), dass für eine Folge von Reaktionen deren Ordnung durch die Stöchiometrie gegeben ist, die Gleichgewichtskonstante K als Produkt der Geschwindigkeitskonstanten auftritt.



$$\mathbf{v} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{d\xi_1}{dt} \\ \frac{d\xi_2}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \mathbf{0}$$

$$v_{1f} = k_{1f}[A][B]$$

$$v_{1b} = k_{1b}[C][D]$$

$$v_{2f} = k_{2f}[C]$$

$$v_{2b} = k_{2b}[E][F]$$

Gleichgewichtsbedingung:

$$v_{1f} = v_{1b}$$

$$v_{2f} = v_{2b}$$

Aufgabe: Überlegen Sie sich, weshalb die Dimension von v_{2f} gleich jener von v_{2b} ist.

Damit finden wir:

$$K_1 = \frac{k_{1f}}{k_{1b}} = \frac{[C]_{\infty}[D]_{\infty}}{[A]_{\infty}[B]_{\infty}}$$

$$K_2 = \frac{k_{2f}}{k_{2b} \cdot M} = \frac{[E]_{\infty}[F]_{\infty}}{[C]_{\infty} \cdot M}$$

$$K = K_1 K_2 = \frac{k_{1f}}{k_{1b}} \frac{k_{2f}}{k_{2b} \cdot M} = \frac{[C]_{\infty}[D]_{\infty}}{[A]_{\infty}[B]_{\infty}} \frac{[E]_{\infty}[F]_{\infty}}{[C]_{\infty} \cdot M} = \frac{[D]_{\infty}[E]_{\infty}[F]_{\infty}}{[A]_{\infty}[B]_{\infty} \cdot M} \quad (3.20)$$

Verallgemeinerung: Setzt sich die Gesamtreaktion aus einer Folge von Schritten zusammen, so ist die Gleichgewichtskonstante gleich dem Produkt der Quotienten der einzelnen Schritte:

$$K = \prod_{r=1}^{R^*} \frac{k_{fr}}{k_{br}} \cdot M^n \quad (3.21)$$

Der Exponent n vom M muss so gewählt werden, dass K dimensionslos wird.

3.2.1 Markowsche Ketten

Die folgende Betrachtungsweise führt auf die sogenannten Markowschen Ketten. Die Methode bringt bei einfachen Reaktionen wenig oder gar keine Vorteile. Bei komplexeren Problemen erweisen sich die Markowschen Ketten als mächtiges Instrument. Wir untersuchen die Reaktion



die dem Geschwindigkeitsgesetz $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$ folgt, das auch als $\frac{d[B]}{dt} = k[A]$ geschrieben werden kann. Dieses Geschwindigkeitsgesetz wird jetzt als Differenzengleichung geschrieben, was physikalisch gesehen korrekter ist:

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

Die Zeitschritte Δt werden so klein gewählt, dass die Differenzengleichung immer genügend exakt erfüllt ist. Wir schreiben:

$$\Delta[A] = -(k\Delta t)[A] \quad (3.23)$$

Mit $\Delta[A] = A_{i+1} - A_i$ folgt daraus:

$$A_{i+1} - A_i = -(k\Delta t)A_i \quad \text{und} \quad B_{i+1} - B_i = (k\Delta t)A_i$$

Nach $i+1$ Zeitschritten gilt also für die Konzentrationen von A und B :

$$A_{i+1} = -(k\Delta t)A_i + A_i = (1 - k\Delta t)A_i \quad \text{und} \quad B_{i+1} = (k\Delta t)A_i + B_i$$

$$\text{Wir definieren: } p = k\Delta t \quad (3.24)$$

und nennen p die Wahrscheinlichkeit dafür, dass A_i nach B_i reagiert. Einsetzen:

$$A_{i+1} = (1 - p)A_i \quad \text{und} \quad B_{i+1} = pA_i + B_i$$

Dieses Ergebnis kann wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} A_{i+1} & B_{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_i & B_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1-p & p \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1-p)A_i & pA_i + B_i \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

Weil für die Zeit $t=t_{i+1}$ gilt: $t_{i+1}=i\Delta t+\Delta t=(i+1)\Delta t$, können durch sukzessive Anwendung der Gleichung (3.25) die Konzentrationen von A und B zu jedem Zeitpunkt t aus den Anfangskonzentrationen A_0 und B_0 wie folgt berechnet werden:

$$\begin{pmatrix} [A](t) & [B](t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_0 & B_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1-p & p \\ 0 & 1 \end{pmatrix}^{i+1} \quad (3.26)$$

Bevor wir diese Gleichung numerisch überprüfen, soll auch die Rückreaktion miteinbezogen werden.



$$\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -k_f[A] + k_b[B]$$

Analoge Überlegungen wie im vorangehenden Beispiel führen zu:

$$A_{i+1} - A_i = -(k_f\Delta t)A_i + (k_b\Delta t)B_i$$

$$A_{i+1} - A_i = -p_f A_i + p_b B_i \quad (3.28)$$

$$A_{i+1} = (1-p_f)A_i + p_b B_i \quad B_{i+1} = p_f A_i + (1-p_b)B_i$$

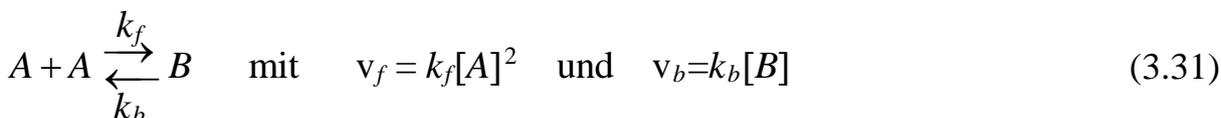
Somit gilt:

$$\begin{pmatrix} A_{i+1} & B_{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_i & B_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1-p_f & p_f \\ p_b & 1-p_b \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

$$\begin{pmatrix} [A](t) & [B](t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_0 & B_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1-p_f & p_f \\ p_b & 1-p_b \end{pmatrix}^{i+1} \quad (3.30)$$

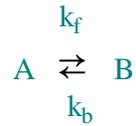
Die Gleichungen (3.26) und (3.30) nennt man **homogene Markow-Ketten**. Homogen heissen sie, weil die Markow-Matrizen $\begin{pmatrix} 1-p & p \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ bzw. $\begin{pmatrix} 1-p_f & p_f \\ p_b & 1-p_b \end{pmatrix}$ weder von Konzentrationen noch von der Zeit abhängen.

Im Mathcad Programm Kinetik_03-05.mcd vergleichen wir die numerische Behandlung dieses Problems mit Hilfe von Markow-Matrizen mit der analytische Lösung. In Kinetik_03-06.mcd wird die Kinetik der Reaktion



bei der eine inhomogene Markow Matrix auftritt, behandelt.

Markow Kette einer Kinetik 1. Ordnung:



Kinetik_03-05.mcd

$$c^{(0)} := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad i := 0.. Ntime$$

Markow-Kette:

$$p_f := k_f \cdot \Delta t \quad p_b := k_b \cdot \Delta t$$

$$M := \begin{pmatrix} 1 - p_f & p_f \\ p_b & 1 - p_b \end{pmatrix}$$

$$c^{(i+1)} := M^T \cdot c^{(i)}$$

$$K := \frac{k_f}{k_b} \quad c_{g_i} := \frac{c_{1,i}}{c_{0,i}}$$

Lösung der Differentialgleichung:

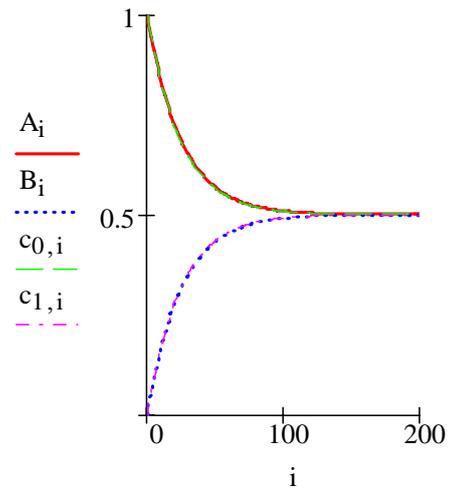
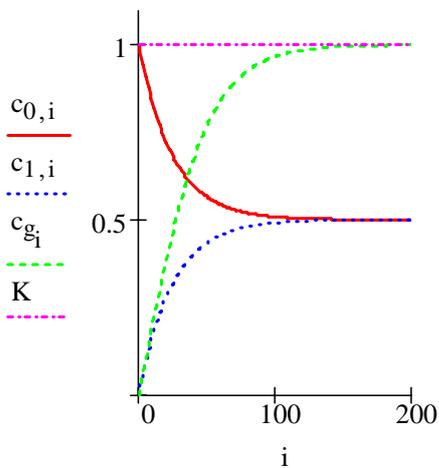
$$\frac{d}{dt} \xi := v_f - v_b$$

$$\frac{d}{dt} \xi := k_f \cdot A_0 - (k_f + k_b) \cdot \xi$$

$$\xi_i := c_{0,0} \cdot \frac{k_f}{k_f + k_b} \cdot \left[1 - e^{-i \cdot \Delta t \cdot (k_f + k_b)} \right]$$

$$A_i := c_{0,0} - \xi_i$$

$$B_i := \xi_i$$



Parameter:

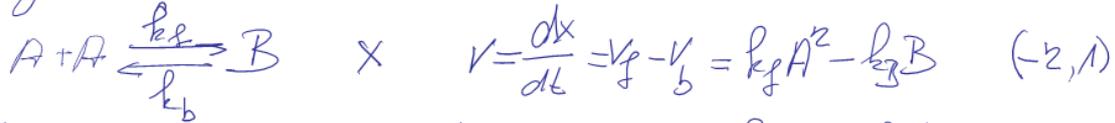
$$\Delta t \equiv 2 \cdot 10^{-3}$$

$$Ntime \equiv 200$$

$$k_f \equiv 10$$

$$k_b \equiv 10$$

Zu Mathead Kinetik_03-06



$$\begin{pmatrix} \Delta A \\ \Delta B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \end{pmatrix} \times \Rightarrow \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \end{pmatrix} \frac{dx}{dt} = \begin{pmatrix} -2k_f A^2 + 2k_b B \\ k_f A^2 - k_b B \end{pmatrix} \quad d \rightarrow \Delta$$

$$\begin{pmatrix} \Delta A \\ \Delta B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2k_f A^2 + 2k_b B \\ k_f A^2 - k_b B \end{pmatrix} \Delta t = \begin{pmatrix} -2k_f \Delta t A^2 + 2k_b \Delta t B \\ k_f \Delta t A^2 - k_b \Delta t B \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} p_f = k_f \Delta t \\ p_b = k_b \Delta t \end{matrix}$$

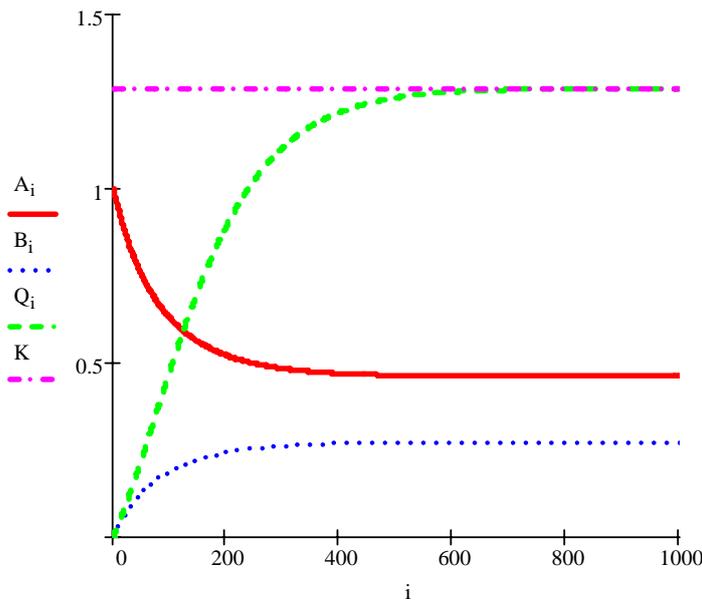
$$\begin{pmatrix} A_{i+1} - A_i \\ B_{i+1} - B_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2p_f A_i^2 + 2p_b B_i \\ p_f A_i^2 - p_b B_i \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{matrix} A_{i+1} = (1 - 2p_f A_i) A_i + 2p_b B_i \\ B_{i+1} = p_f A_i^2 + (1 - p_b) B_i \end{matrix}$$

$$\begin{pmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 - 2p_f A_i & 2p_b \\ p_f A_i & 1 - p_b \end{pmatrix}}_{MT(A_i)} \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{\begin{pmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \end{pmatrix} = MT(A_i) \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix}}}$$

$$p_f := k_f \Delta t \quad p_b := k_b \Delta t \quad i := 0..i_{\text{time}}$$

$$MT(A) := \begin{pmatrix} 1 - 2p_f A & 2p_b \\ p_f A & 1 - p_b \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \end{pmatrix} := MT(A_i) \cdot \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix}$$

$$Q_i := \frac{B_i}{(A_i)^2} \quad K := \frac{k_f}{k_b}$$

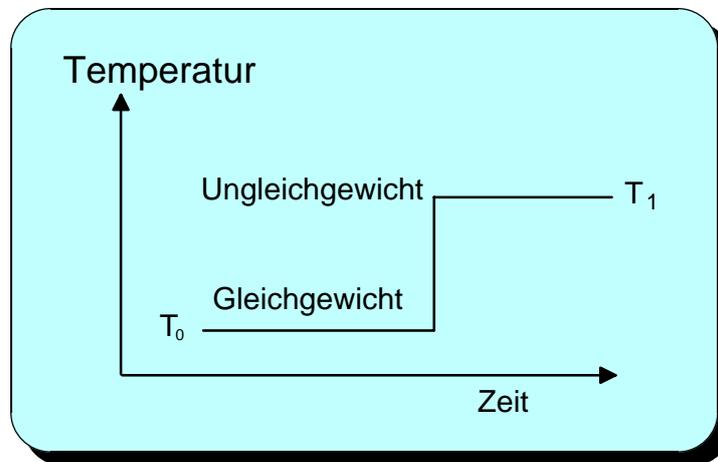


$$\Delta t \equiv 20 \cdot 10^{-3} \quad k_f \equiv 0.18 \quad k_b \equiv 0.14 \quad i_{\text{time}} \equiv 1000 \quad A_0 \equiv 1 \quad B_0 \equiv 0$$

3.2.2 Relaxationszeit

Wir wollen den Begriff *Relaxationszeit* anhand eines Experiments einführen. Dazu eignet sich die Temperatursprungmethode. Aus der Thermodynamik ist bekannt, dass die Gleichgewichtskonstante K entsprechend der Gleichung (3.32) von der Temperatur abhängt. Eine experimentelle Methode zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten besteht darin, dass ein Gleichgewicht durch Anbringen eines plötzlichen Temperaturanstiegs gestört und die Einstellung des Gleichgewichts bei der neuen Temperatur verfolgt wird. Diese Experimentiertechnik heisst Temperatursprungmethode.

$$\ln(K) = -\frac{\Delta G^\theta}{RT} = -\frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R} \quad (3.32)$$



Wir betrachten wiederum die Reaktion $A \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} B$

Bei der Anfangstemperatur T_0 herrscht Gleichgewicht, so dass gilt:

$$\ln(K_{T_0}) = \ln\left(\frac{[B]_{T_0}}{[A]_{T_0}}\right) = -\frac{\Delta H^\theta}{RT_0} + \frac{\Delta S^\theta}{R} = \ln\left(\frac{k_f^0}{k_b^0}\right) \quad (3.33)$$

Zur Zeit $t=0$ werde die Temperatur plötzlich von T_0 nach T_1 erhöht. Der neue Gleichgewichtszustand, der sich nach einer gewissen Zeit wieder einstellt, ist durch die folgende Gleichung charakterisiert:

$$\ln(K_{T_1}) = \ln\left(\frac{[B]_{T_1}}{[A]_{T_1}}\right) = -\frac{\Delta H^\theta}{RT_1} + \frac{\Delta S^\theta}{R} = \ln\left(\frac{k_f^1}{k_b^1}\right) \quad (3.34)$$

In (3.33) und (3.34) haben wir die Gleichgewichtskonzentrationen bei den Temperaturen T_0 und T_1 mit $[A]_{T_0}, [B]_{T_0}$ und $[A]_{T_1}, [B]_{T_1}$ bezeichnet. Die Differenz zwischen den Gleichgewichtskonzentrationen von A bei den beiden Temperaturen bezeichnen wir mit x_0 und die Umsatzvariable mit x :

$$[A]_{T_1} - [A]_{T_0} = x_0; \quad [A](t) - [A]_{T_1} = -x; \quad [B](t) - [B]_{T_1} = x \quad (3.35)$$

$$\frac{dx}{dt} = v_f - v_b = k_f^1[A] - k_b^1[B] = k_f^1([A]_{T_1} - x) - k_b^1([B]_{T_1} + x) \quad (3.36)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_f^1[A]_{T_1} - k_b^1[B]_{T_1} - (k_f^1 + k_b^1)x = -(k_f^1 + k_b^1)x \quad (3.37)$$

Diese Gleichung gilt, weil im Gleichgewicht bei der Temperatur T_1 die Beziehung $k_f^1[A]_{T_1} - k_b^1[B]_{T_1} = 0$ erfüllt ist. Damit können wir schreiben:

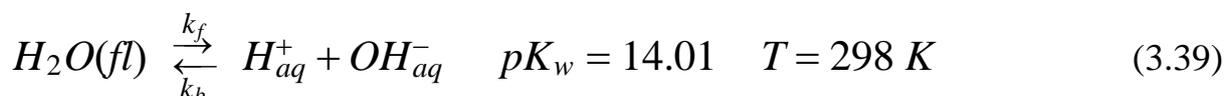
$$x(t) = x_0 e^{-t/\tau} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\tau} = k_f^1 + k_b^1 \quad (3.38)$$

τ wird **Relaxationszeit** genannt.

Aus der Relaxationszeit τ und der Gleichgewichtskonstanten K_{T_1} können die Geschwindigkeitskonstanten k_f^1 und k_b^1 ermittelt werden.

Bemerkung: Temperatursprünge von 5-10 K können in etwa 10^{-7} s erzeugt werden, z.B. mit einem Laserpuls oder mit einer elektrischen Entladung über leitend gemachten Proben.

Beispiel: Eine wichtige Reaktion, die in beide Richtungen läuft und die mit der Temperatursprungmethode untersucht werden kann, ist die Dissoziation von Wasser:



für welche bei 25 °C eine Relaxationszeit τ von 37 μ s beobachtet wurde.

- Was heisst das?
- Wie gross sind die Geschwindigkeitskonstanten k_f und k_b bei 298 K?

Wir versehen die Gleichgewichtskonzentrationen mit dem Index e , also z.B.

$$K_w = \frac{[H^+]_e}{M} \cdot \frac{[OH^-]_e}{M} \quad (3.40)$$

$$\text{Geschwindigkeitsgesetz:} \quad \frac{dx}{dt} = v_f - v_b = k_f[H_2O] - k_b[H^+][OH^-] \quad (3.41)$$

$$\text{Gleichgewichtsbedingung:} \quad \frac{k_f}{k_b} = \frac{[H^+]_e[OH^-]_e}{[H_2O]_e} = KM \quad (3.42)$$

$$\text{Zusammenhang zwischen } K \text{ und } K_w: \quad K = \frac{K_w}{[H_2O]_e/M} \quad (3.43)$$

$$\text{Stöchiometrie:} \quad \Delta A = NS^t x \quad \text{d.h.} \quad \begin{pmatrix} [H_2O] - [H_2O]_e \\ [H^+] - [H^+]_e \\ [OH^-] - [OH^-]_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} x \quad (3.44)$$

Einsetzen der Umsatzvariablen in das Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{dx}{dt} = k_f([H_2O]_e - x) - k_b([H^+]_e + x)([OH^-]_e + x) \quad (3.45)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_f[H_2O]_e - k_b[H^+]_e[OH^-]_e - k_f x - k_b x^2 - k_b x([H^+]_e + [OH^-]_e)$$

Die Summe der ersten beiden Glieder in dieser Gleichung ist null. Somit folgt:

$$\frac{dx}{dt} = -x(k_f + k_b([H^+]_e + [OH^-]_e)) - k_b x^2 \quad (3.46)$$

Da x bei Temperatursprungmethoden klein ist gegen 1, können Terme in x^2 vernachlässigt werden. Wir schreiben deshalb:

$$\frac{dx}{dt} \cong -x \frac{1}{\tau} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\tau} = k_f + k_b([H^+]_e + [OH^-]_e) \quad (3.47)$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen können durch K_w und K ersetzt werden.

1. Schritt: $\frac{1}{\tau} = k_b(KM + [H^+]_e + [OH^-]_e)$

2. Schritt: $[H^+]_e = [OH^-]_e$ in reinem Wasser!

$$K_w = [H^+]_e[OH^-]_e/M^2 = [H^+]_e^2/M^2$$

3. Schritt: $\frac{1}{\tau} = k_b(KM + 2K_w^{1/2}M) = k_b(K + 2K_w^{1/2})M \quad (3.48)$

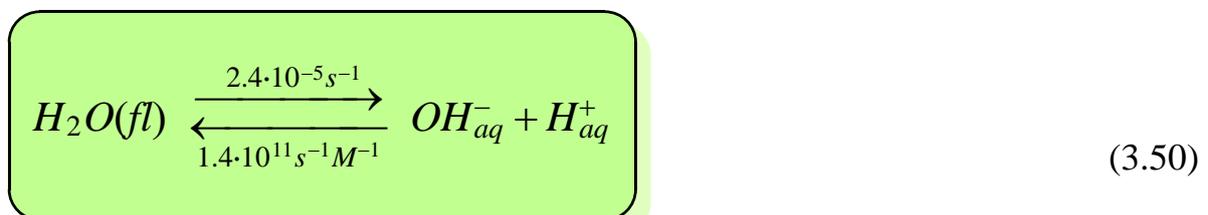
Damit haben wir die Information beieinander, um aus $pK_w=14.01$ und $\tau = 37 \mu s$ auf k_b und k_f zu schliessen.

$$pK_w = 14.01 \rightarrow K_w = 0.98 \cdot 10^{-14} \rightarrow K = \frac{0.98 \cdot 10^{-14}}{55.6}$$

$$\frac{1}{\tau} = k_b \left(\frac{0.98 \cdot 10^{-14}}{55.6} + 2 \cdot \sqrt{0.98 \cdot 10^{-14}} \right) \cdot M \cong 2 \cdot 10^{-7} k_b \cdot M$$

$$k_b = \frac{1}{2 \cdot 10^{-7} M \cdot 37 \cdot 10^{-6} s} = 1.4 \cdot 10^{11} s^{-1} M^{-1}$$

$$k_f = \frac{0.98 \cdot 10^{-14}}{55.6} M \cdot 1.4 \cdot 10^{11} s^{-1} M^{-1} = 2.4 \cdot 10^{-5} s^{-1} \quad (3.49)$$



$$v_f = k_f[H_2O] = 2.4 \times 10^{-5} s^{-1} \times 55.6 M = 1.33 \times 10^{-3} Ms^{-1}$$

$$v_b = k_b[HO^-][H^+] = 1.4 \times 10^{11} s^{-1} M^{-1} \times 10^{-14} M^2 = 1.4 \times 10^{-3} Ms^{-1}$$

(Die beiden Geschwindigkeiten sollten exakt gleich gross sein. Die Unterschiede sind auf Mess- und Rundungsfehler zurückzuführen.)

3.2.3 Monte Carlo Simulation

Einführung in grundlegende Begriffe der Monte Carlo Simulation für die Beschreibung der Kinetik von Chemischen Reaktionen

Die Monte-Carlo-Methode ist ein statistisches Verfahren zur numerischen Bestimmung von Näherungslösungen komplexer mathematischer, deterministischer Probleme. Diese werden nicht vollständig durchgerechnet, sondern nach einem entsprechend konstruierten stochastischen Modell (Programm) mit Zufallszahlen exemplarisch simuliert. Die Menge aller Werte, die eine Zufallsvariable annehmen kann, wird dabei durch eine geeignete Stichprobe ersetzt.

Es gibt viele Prozesse in der chemischen Kinetik deren mathematische Beschreibung so schwierig ist, dass sie in zunehmendem Masse mit Hilfe von numerischen Methoden studiert werden.

Die Monte Carlo Methode (MC Methode) hat dabei wegen des Rechenaufwands bis vor kurzem eine untergeordnete Rolle gespielt. Dank zunehmend schneller und billiger werdenden Rechnern ist das jetzt anders.

Ziel dieses Kurses ist es, anhand eines MathCAD Programms mit Hilfe von einfachen Beispielen grundlegende Elemente des Monte Carlo Verfahrens einzuführen. Dabei bietet MathCAD die Möglichkeit, auf einfache Art Parameter abzuändern um so auf interaktivem Weg zu erfahren, wie eine MC Simulation funktioniert, wie sie eingesetzt werden kann und auf was es für die Erreichung einer geforderten Genauigkeit für die Simulation eines bestimmten Prozesses ankommt.

Das Monte Carlo Programm besteht aus den folgenden Teilen:	MC_Hauptprogramm.mcd *
	MC_Zufallszahlen.mcd *
	MC_ProgrPi.mcd *
	MC_Einfachexponentiell.mcd *
	MC_Einfachexp-Fit.mcd
	MC_Zweifachexponentiell.mcd
	MC_Energieübertragung.mcd
	MC_Mittlerer_Weg-Eindimensional.mcd
	MC_Diffusion-Eindimensional.mcd
	MC_Aufgabe
	MC_Lösung der Aufgabe

Nur die mit einem * versehenen Programme gehören zur Vorlesung "Chemische Kinetik".

Die verschiedenen Teile sind unabhängig voneinander gestaltet, so dass jeder Teil selbständig verwendet werden kann. Das hat den Vorteil, dass Sie nach Belieben jedes Problem einzeln studieren können.

Ich empfehle jedoch, dass Sie bei einer ersten Durcharbeitung des Stoffs die Kapitel trotzdem in der vorgegebenen Reihenfolge durchgehen.

1. Zufallszahlen und Erklärung der Monte Carlo Methode anhand eines geometrischen Beispiels.

Als Einführung wird ein Problem aus der Geometrie gelöst. Es besteht darin, den Zahlenwert von π zu berechnen.

Die Idee ist, dass diese Aufgaben zunächst der Reihe nach durcharbeiten und dann, je nach Bedarf einzeln benutzen. Durch Doppelklick auf eine gelb markierte Region starten Sie ein Unterprogramm, in dem Sie Parameter ändern können und aus dem Sie durch Doppelklick auf eine grün markierte Region wieder zum Hauptprogramm zurückkehren können. Doppelklick auf eine violett markierte Region öffnet ein POPOP Unterprogramm.

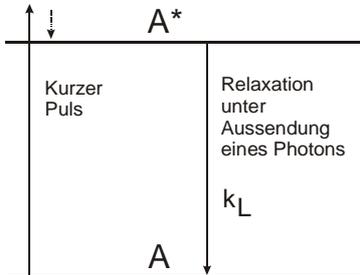
Program Pi. Berechnung der Zahl π mit Hilfe der Monte Carlo Methode.

Zufallszahlen

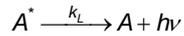
Nachdem wir anhand der Unterprogramme **Pi** und **Zufallszahlen** das Prinzip einer Monte Carlo Berechnung verstanden haben, wollen wir lernen, wie ein einfaches kinetisches Experiment mit Hilfe einer MC Rechnung simuliert werden kann.

2. Simulation einer Kinetik 1. Ordnung anhand einer Lumineszenzabklingkinetik

Eine Lösung von Farbstoffmolekülen F werde mit einem sehr kurzen Lichtblitz belichtet; die Pulsdauer sei 1 ps. Dabei werden viele Farbstoffmoleküle in einen elektronisch angeregten Zustand A^* versetzt. Aus diesem Zustand relaxieren die Moleküle mit einer Halbwertszeit τ wieder in den Grundzustand unter Abgabe eines Photons. Diesen Prozess nennen wir Lumineszenz. Die Kinetik des Relaxationsprozesses kann am einfachsten durch Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Lumineszenzintensität gemessen werden.



Jedes elektronisch angeregte Molekül A^* relaxiert mit gleicher Wahrscheinlichkeit in den Grundzustand A:



k_L ist die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion.

Im Mittel ist die Anzahl $-\Delta A^*$ an elektronisch angeregten Molekülen, die in den Grundzustand übergehen, zu jedem Zeitpunkt proportional zur Anzahl an elektronisch angeregten Molekülen A^* :

$$-\Delta A^* = k_L A^* \Delta t \quad \text{bzw.} \quad -\frac{(\Delta A^* / A^*)}{\Delta t} = k_L$$

Das heisst, dass der relative Anteil $-(\Delta A^* / A^*)$, der im Zeitintervall Δt abklingt konstant ist.

Das heisst wiederum, dass die Anzahl Photonen, die als Funktion der Zeit von einem Ensemble an elektronisch angeregten Molekülen A^* ausgesandt werden, einem Exponentialgesetz folgen:

$$I(t)^* = I(0)e^{-k_L t}$$

Genauere Überlegungen zeigen, dass die Relaxation von A^* statistischer Art ist und dass entsprechend Fluktuationen auftreten.

MC_Erklärung 1

Das wollen wir mit Hilfe einer MC-Methode im folgenden Programm simulieren:

Einfaches Fluoreszenzabklingverhalten

3. Ermittlung von Parametern aus experimentellen Daten, erklärt anhand einer Kinetik 1. Ordnung

Fit einer einfachexponentiellen Abklingkinetik

4. Simulation einer zweifach exponentiellen Lumineszenzabklingkinetik und Ermittlung von drei Parametern aus experimentellen Daten

Ist in diesem Teil, der zur Kinetik Vorlesung gehört, nicht vorhanden.

5. Verteilung vom Molekülen in einer grossen Anzahl von Röhren

Verteilung in Röhren

6. Diffusion von Molekülen in einer Dimension

Ist in diesem Teil, der zur Kinetik Vorlesung gehört, nicht vorhanden.

Program Pi. Berechnung der Zahl π mit Hilfe der Monte Carlo Methode.

Wir zeichnen zunächst einen Kreis in ein Quadrat, dessen Längen gleich dem Durchmesser des Kreises sind.

$$\alpha := 0, .01.. 2 \cdot \pi \quad x(\alpha) := \cos(\alpha) \quad y(\alpha) := \sin(\alpha)$$

Die Idee besteht nun darin, mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators N Zahlenpaare (A,B) zwischen $(-r,-r)$ und $(+r,+r)$ zu generieren.

Zahlenpaare für die gilt: $\sqrt{A^2 + B^2} < r$ bezeichnen wir als Treffer, da sie innerhalb des Kreises liegen.

Das Verhältnis der Fläche des Kreises (πr^2) zur Fläche des Quadrats $(2r)^2$ entspricht ungefähr dem Verhältnis der Anzahl Treffer T und der Gesamtzahl an Versuchen N :

$$\frac{A_{\text{Kreis}}}{A_{\text{Quadrat}}} = \frac{\pi r^2}{(2r)^2} = \frac{\pi}{4} \cong \frac{\text{Anzahl Treffer}}{\text{Anzahl Versuche}} = \frac{T}{N} \quad \pi \cong \frac{4T}{N}$$

Wir erwarten, dass T/N umso genauer dem Verhältnis $\pi/4$ entspricht, je grösser die Zahl der Versuche N ist.

Verschiebung des Koordinatenursprungs, so dass alle Zahlen positiv werden, und Festlegung des Kreisdurchmessers:

Wir setzen $2r = 1$ und generieren entsprechend Zufallszahlenpaare, deren Werte zwischen $(0,0)$ und $(1,1)$ liegen.

$A := \text{runif}(N, 0, 1)$
 $B := \text{runif}(N, 0, 1)$

// N ist die Anzahl (A,B) Zahlenpaare. N ist frei wählbar.
 Je grösser N ist, umso länger dauert die Rechnung.

// A, B der Befehl $\text{runif}(N, 0, 1)$ liefert N Zufallszahlen, deren Wert zwischen 0 und 1 liegt.

```

 $\pi^p(n) :=$ 
  T ← 0
  for i ∈ 0.. n - 1
    x ← Ai
    y ← Bi
    T ← T + 1 if x2 + y2 < 1
  4 · T
  n
  
```

// $\pi^p(n)$ Mit $\pi^p(n)$ bezeichnen wir die Funktion, die die Zufallszahlenpaare (A,B) darauf testet, ob der Wert $\sqrt{A^2 + B^2} < 1$ ist, ob also ein Treffer vorliegt.

Die Anzahl Treffer wird mit 4 multipliziert und dieser Wert durch die Anzahl Versuche n dividiert, um so eine Näherung für π zu erhalten. Das Ergebnis wird in $\pi^p(n)$ abgelegt, damit wir den Verlauf der Rechnung mit zunehmender Anzahl Versuche n verfolgen können.

Das Intervall Err gibt die angestrebte Genauigkeit an.

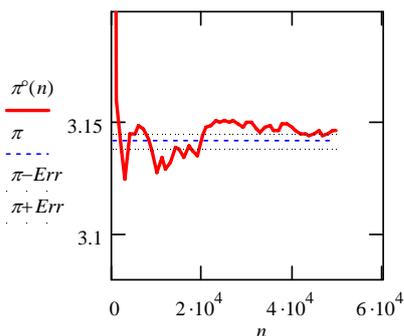
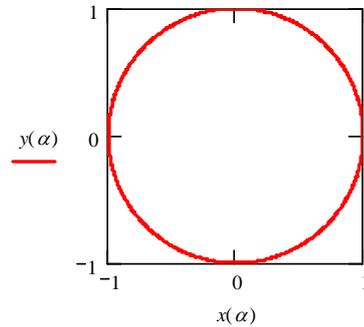
$$Err := 0.001 \cdot \pi \quad n := 10, 10^3 .. N \quad N \equiv 5 \cdot 10^4$$

Der Graph links zeigt den Verlauf des Schätzwertes für π mit zunehmender Anzahl Versuche.

Der erste Wert wird nach 100 Versuchen eingetragen ($n = 100$) und nacher wird nach je 900 weiteren Versuchen ein Wert eingetragen.

Das Intervall Err entspricht der angestrebten Genauigkeit.

[Zurück zum Hauptprogramm](#)

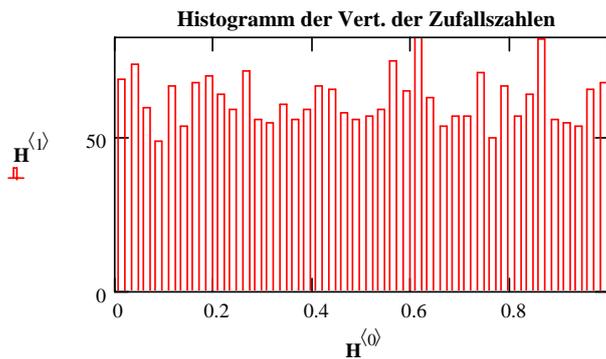
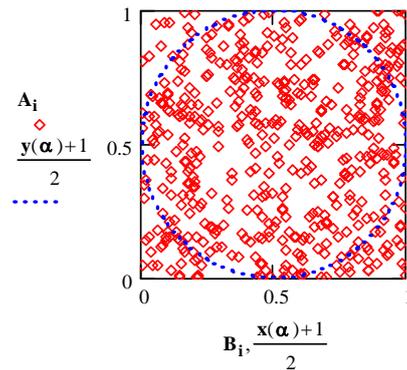
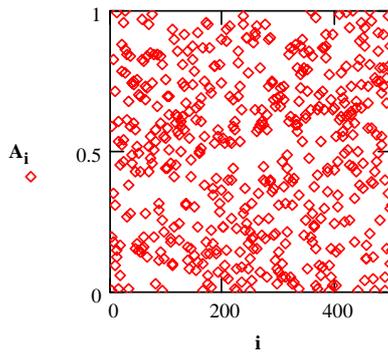


Zufallszahlen

Einige Vorbereitungen:

 $N_i := 500$ $i := 0..N_i$ // N_i ist die Anzahl (A,B) Zahlenpaare, die dargestellt werden sollen. **Ni ist frei wählbar, darf aber nicht grösser als Nn sein.** N_n können Sie weiterunten wählen// N_n ist die Anzahl (A,B) Zahlenpaare **N ist frei wählbar.**
Je grösser N ist, umso länger dauert die Rechnung. $mesh$ können Sie weiterunten wählen// $mesh$ ist die Anzahl Intervalle (Breite der Balken) für die Berechnung des Histogramms $A := runif(N_n, 0, 1)$ // A, B der Befehl $runif(N, 0, 1)$ liefert N Zufallszahlen, deren Werte gleichförmig zwischen 0 und 1 verteilt sind. $B := runif(N_n, 0, 1)$ $H := histogram(mesh, A)$ // H diese Funktion erzeugt eine Matrix, die aus zwei Spalten $(H^{(0)}, H^{(1)})$ mit $mesh$ Zeilen besteht, die die Verteilung der Zufallszahlen A beschreiben. $lnH := histogram(mesh, -ln(A))$ // lnH dasselbe wie H für $-ln(A)$.

Wir zeichnen zunächst einen Kreis in ein Quadrat, dessen Längen gleich dem Durchmesser des Kreises sind.

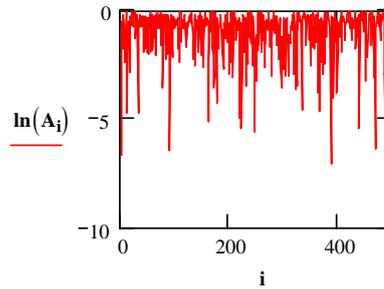
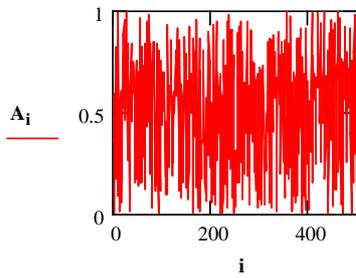
 $\alpha := 0, .01..2 \cdot \pi$ $x(\alpha) := \cos(\alpha)$ $y(\alpha) := \sin(\alpha)$ **(A) Gleichmässig verteilte Zufallszahlen**Wir illustrieren in den ersten beiden Graphen die mit dem Befehl "runif(N,0,1)" erzeugten Zufallszahlen für die ersten N_i Versuche.Dann stellen wir N_i Zahlenwerte, die mit $A := runif(N_n, 0, 1)$ erzeugt werden, in einem Histogramm dar.

Das Histogramm zeigt, dass die Zufallszahlen gleichmässig zwischen 0 und 1 liegen.

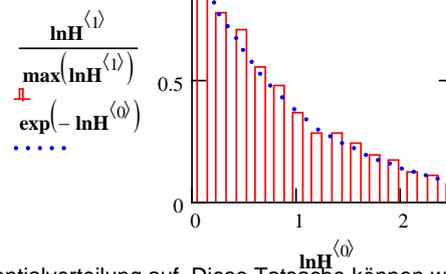
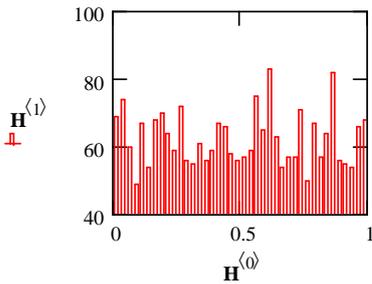
Sie können die Schwankungen sehr gut erkennen, wenn Sie verschiedene Wert für N_n wählen ($N_n > N_i$). $N_n \equiv 2500$ $mesh \equiv 40$

(B) Exponentiell verteilte Zufallszahlen

An dieser Stelle wollen wir die Eigenschaften des Logarithmus der gleichmässig zwischen 0 und 1 verteilten Zufallszahlen untersuchen. Wir vergleichen die Zahlenwerte $A = \text{runif}(Nn, 0, 1)$ mit $\ln[A]$.



Top



Feststellung: Die Zufallszahlen $\ln[A]$ weisen eine Exponentialverteilung auf. Diese Tatsache können wir bei der Simulation von kinetischen Reaktionen, die einem Exponentialgesetz folgen, verwenden.

Mathcad kennt auch eine einfachere Art, eine Zufallszahlen mit einer Exponentialverteilung zu generieren, nämlich die Funktion **rexp(Anzahl Zufallszahlen, Parameter)** :

$$\alpha := 2.5$$

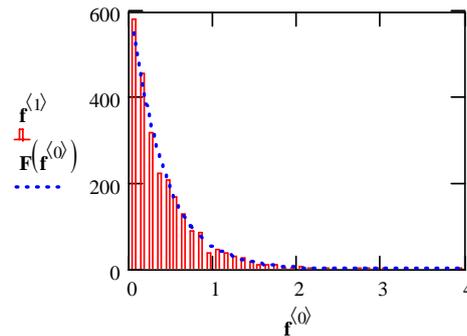
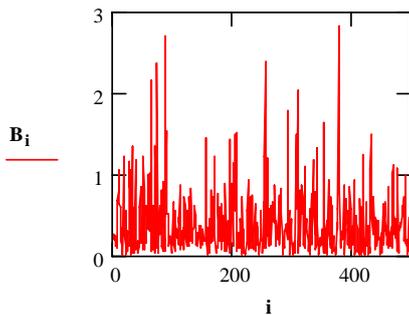
$$B := \text{rexp}(Nn, \alpha)$$

$$f := \text{histogram}(\text{mesh}, B)$$

Exponential Fit-Funktion:

$$h := \frac{\text{ceil}(\max(B)) - \text{floor}(\min(B))}{\text{mesh}}$$

$$F(x) := Nn \cdot h \cdot \text{dexp}(x, \alpha)$$



Top

Einfaches Fluoreszenzabklingverhalten.

[Zurück zum Hauptprogramm](#)

In diesem Programm wird im Detail erklärt, wie ein einfachexponentielles Gesetz mit Hilfe eines Zufallsgenerators simuliert werden kann. Als Beispiel wählen wir eine einfachexponentielle Lumineszenzkinetik eines Farbstoffs. Die Überlegungen sind jedoch allgemeiner Art und können auf jedes System übertragen werden, dessen Verhalten stochastischer Natur ist. Andere Beispiele als die Lumineszenz eines Moleküls sind monomolekulare chemische Reaktionen oder der radioaktive Zerfall eines Isotops.

Wir verwenden die im Teil B) des Programms Zufallszahlen gemachte Beobachtung, dass der Logarithmus der mit Hilfe von $\text{runif}(N,1,0)$ erzeugten Zufallszahlen eine Exponentialverteilung aufweist um das Lumineszenzabklingverhalten eines Farbstoffs zu simulieren

$$k_L := \frac{1}{\tau}$$

k_L ist die Geschwindigkeitskonstante in ns^{-1} .

$$\Delta t := 0.02$$

Entspricht dem Zeitintervall Δt in ns, in dem Daten jeweils für einen Messpunkt akumuliert werden ($\Delta t = \text{Kanalbreite}$).

$$N_{\text{Kanäle}} := 500$$

$N_{\text{Kanäle}}$ bezeichnet die Anzahl gleichgrosser Zeitintervalle Δt , in denen Messpunkte registriert werden.

$$N_{\text{Ereignisse}} := 20000$$

Anzahl Einzelereignisse die für die Simulation verwendet werden. Im Prinzip gilt: je grösser diese Zahl ist, desto kleiner wird das statistische Rauschen.

$$A_i := \text{runif}(N_{\text{Ereignisse}}, 0, 1)$$

Mit diesem Befehl werden $N_{\text{Ereignisse}}$ Zufallszahlen zwischen 0 und +1 erzeugt.

$$i := 0.. N_{\text{Kanäle}} - 1$$

Falls die gewählte Zeiteinheit Nanosekunden ist, so entspricht das Zeitintervall Δt gerade 0.02 ns und die gesamte Zeit während der die Kinetik untersucht wird ist gleich $N_{\text{Kanäle}} \times \Delta t$.

$$t_i := 0 + \Delta t \cdot i$$

$$\tau := \frac{1}{k_L}$$

τ ist die Luminezenzlebensdauer.

Die Verteilung der Abklingzeiten t_{abkling} , nach der die einzelnen $A_i \xrightarrow{k_L} A_i + h\nu$ Ereignisse stattfinden ist, entsprechend den Ergebnissen des Unterprogramms Zufallszahlen, $t_{\text{abkling}} = -\tau \ln A_i$

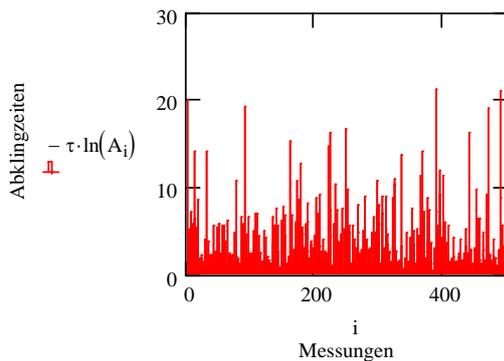
Wir unterteilen die Zeit in gleiche Zeitintervalle Δt und verwenden $K = \text{trunc}\left(\frac{t_{\text{abkling}}}{\Delta t}\right)$

für die Definition des Kanals, in dem im Zeitintervall $(t_{\text{abkling}} - \frac{\Delta t}{2}, t_{\text{abkling}} + \frac{\Delta t}{2})$ die Zerfälle ΔI_K

der Ereignisse $A_i \xrightarrow{k_L} A_i + h\nu$ gespeichert werden.

(Die Funktion $\text{trunc}(x)$ liefert die grösste ganze Zahl von x .)

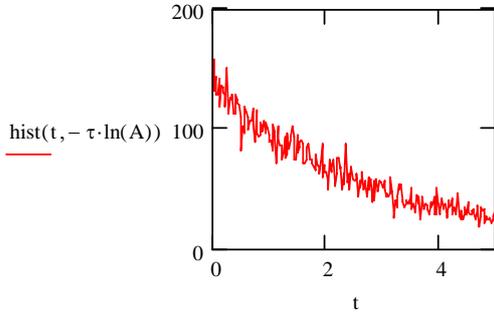
Das Experiment wird so oft wiederholt, bis die einzelnen Kanäle mit einer statistisch signifikanten Anzahl Ereignissen gefüllt sind. Diese Darstellung entspricht einem physikalischen Messverfahren, das unter dem Namen "Single Photon Counting" bekannt ist.



Als nächstes müssen wir ermitteln, wieviele Ereignisse in jedem Zeitintervall

$(t_{abkling} - \frac{\Delta t}{2}, t_{abkling} + \frac{\Delta t}{2})$ stattgefunden haben, bzw in jedem Kanal gespeichert sind.

Das können wir durch Berechnung eines Histogramms tun:



Um ein besseres Verständnis zu erhalten, wollen wir die experimentellen Daten nicht diesem Histogramm entnehmen, sondern in dem folgendem kleinen Programm erzeugen.

Dieses kleine Programm ordnet die Zufallsereignisse (-Zahlen) entsprechend ihrer Häufigkeit den Kanälen $k = 0, 1, 2, \dots, N_{\text{Kanäle}} - 1$ zu und speichert sie im jeweiligen "Messpunkt" ExpData_k .

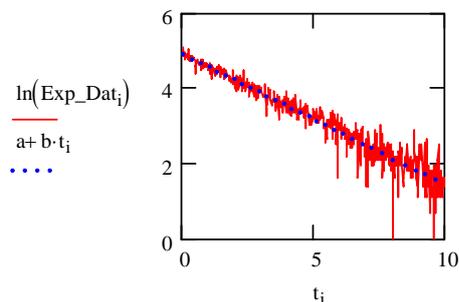
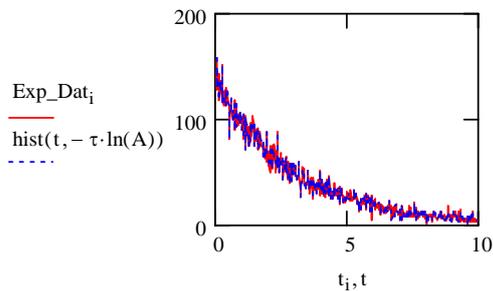
Die "Messpunkte" Exp_Dat_k entsprechen Lumineszenzintensitäten zur Zeit $t_{abkling} = k \Delta t$.

```

Exp_Dat := | i ← 0
            | ExpDataNKanäle ← 0
            | while i < NEreignisse
            |   | k ← trunc( $\frac{-\tau \cdot \ln(A_i)}{\Delta t}$ )
            |   | (ExpDatak ← ExpDatak + 1) if k < NKanäle
            |   | i ← i + 1
            | ExpData
    
```

Mit Hilfe einer linearen Regression untersuchen wir, ob der Logarithmus der "Intensitäten", aufgetragen gegen die Zeit, eine Gerade ergibt, wie das für ein exponentielles Abklingverhalten gefordert wird.

$$v_{y_i} := \ln(\text{Exp_Dat}_i) \quad b := \text{slope}(t, v_y) \quad a := \text{intercept}(t, v_y) \quad b = -0.349$$



Top

Das Ergebnis zeigt, dass die oben erzeugten "experimentellen Daten" die richtige Eigenschaft aufweisen.

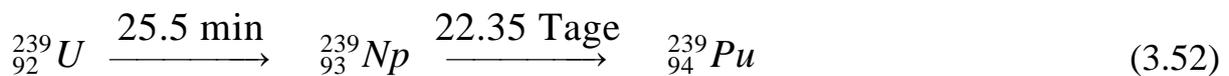
3.3 Folgereaktionen

Folgereaktionen sind Reaktionen, die in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten ablaufen. Das einfachste Beispiel einer Folgereaktion ist:



Wir beschreiben die Kinetik dieser Reaktion sowohl **analytisch als auch numerisch**. Sie eignet sich auch dazu, die Begriffe: **geschwindigkeitsbestimmender Schritt** und **stationärer Zustand** einzuführen.

Ein Beispiel aus der Physik, das exakt dem Schema (3.51) folgt, ist der Zerfall von ${}_{92}^{239}\text{U}$.



$$\begin{pmatrix} \Delta n_A \\ \Delta n_B \\ \Delta n_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_A - n_{A_0} \\ n_B - n_{B_0} \\ n_C - n_{C_0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_1 \\ x_1 - x_2 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad (3.53)$$

$$\frac{dx_1}{dt} = v_{1f} = k_a n_A = k_a (n_{A_0} - x_1) \quad (3.54)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = v_{2f} = k_b n_B = k_b (x_1 - x_2 + n_{B_0}) \quad (3.55)$$

Die Gleichungen (3.54) und (3.55) bilden ein lineares Differentialgleichungssystem, mit den Anfangsbedingungen: $x_1(t=0) = 0$ und $x_2(t=0) = 0$.

Die Umsatzvariablen x_1 und x_2 können nur positive Werte annehmen:

$$\begin{array}{l} 0 \leq x_1 \leq n_{A_0} \\ 0 \leq x_2 \leq n_{A_0} + n_{B_0} \end{array} \quad (3.56)$$

Die weitere Rechnung führen wir in Kinetik_03-07.mcd und Kinetik_03-08.mcd durch. In diesen Programmen werden die analytische und eine numerische Lösung vorgestellt.

Zwei Folgereaktionen $A \rightarrow B \rightarrow C$

Kinetik_03-07.mcd

System mit zwei Reaktionsfreiheitsgraden.

Differential-Gleichungssystem

$$\frac{d}{dt} \xi_1 = k_a \cdot (A_0 - \xi_1)$$

$$\frac{d}{dt} \xi_2 = k_b \cdot (\xi_1 - \xi_2 + B_0)$$

Der Lösungsweg ist bei trivialen Schritten etwas gekürzt wiedergegeben.

$$\int_0^{\xi_1} \frac{1}{A_0 - x_1} dx_1 = \int_0^t k_a du$$

$$(-\exp(-k_a \cdot t) + 1) \cdot A_0$$

Lösung der 1. DGL:

$$\xi_1(t, k_a, A_0) \equiv A_0 \cdot (1 - e^{-k_a \cdot t})$$

2. DGL:

$$\frac{d}{dt} \xi_2 + k_b \cdot \xi_2 = k_b \cdot \xi_1 + k_b \cdot B_0$$

ξ_1 substituieren und Ergebnis einsetzen liefert:

$$k_b \cdot \xi_1 + k_b \cdot B_0$$

$$[(-\exp(-k_a \cdot t) + 1) \cdot A_0 + B_0] \cdot k_b$$

Das ist eine inhomogene lineare Differentialgleichung erster Ordnung.

$$\frac{d}{dt} \xi_2 + k_b \cdot \xi_2 = [(-\exp(-k_a \cdot t) + 1) \cdot A_0 + B_0] \cdot k_b$$

Satz: Das allgemeine Integral einer inhomogenen linearen Differentialgleichung DGL $y' + f(x)y = g(x)$ ist gleich dem allgemeinen Integral der zugehörigen homogenen DGL $y' + f(x)y = 0$ plus einem partikulären Integral der inhomogenen DGL.

Homogene DGL: $\frac{d}{dt} \xi_2 + k_b \cdot \xi_2 = 0$ Lösung: $\xi_{2h} = e^{-k_b \cdot t}$

Eine partikuläre Lösung kann man wie folgt "erraten". Bei $d\xi_2/dt=0$ gilt

$$0 + k_b \cdot \xi_2 = [(-\exp(-k_a \cdot t) + 1) \cdot A_0 + B_0] \cdot k_b \quad \text{Daraus vermuten, dass gilt:}$$

$$\xi_{2p} = A_0 \cdot \left(\frac{B_0}{A_0} + 1 + \alpha \cdot e^{-k_a \cdot t} \right) \quad \text{einsetzen in:} \quad \frac{d}{dt} \xi_2 + k_b \cdot \xi_2 = [(-\exp(-k_a \cdot t) + 1) \cdot A_0 + B_0] \cdot k_b$$

$$-A_0 \cdot \alpha \cdot k_a \cdot \exp(-k_a \cdot t) + k_b \cdot A_0 \cdot \left(\frac{B_0}{A_0} + 1 + \alpha \cdot \exp(-k_a \cdot t) \right) = [(-\exp(-k_a \cdot t) + 1) \cdot A_0 + B_0] \cdot k_b$$

Damit haben wir eine partikuläre Lösung gefunden.: $\alpha = \frac{-k_b}{(-k_a + k_b)}$

Kinetik_03-07.mcd **Fortsetzung 1**

Nächster Schritt: $\xi_2 = \xi_{2p} + C \cdot \xi_{2h}$

$$\xi_2 = A_0 \cdot \left(\frac{B_0}{A_0} + 1 + \alpha \cdot \exp(-k_a \cdot t) \right) + C \cdot \exp(-k_b \cdot t)$$

Die Unbekannte C können wir an der Stelle t=0 ermitteln.

$$0 = A_0 \cdot \left(\frac{B_0}{A_0} + 1 + \alpha \cdot 1 \right) + C \cdot 1$$

$$C = -B_0 - A_0 \cdot (1 + \alpha)$$

$$\xi_2 = A_0 \cdot \left(\frac{B_0}{A_0} + 1 + \alpha \cdot \exp(-k_a \cdot t) + \frac{C}{A_0} \cdot \exp(-k_b \cdot t) \right)$$

$$\xi_2 = A_0 \cdot \left[\frac{B_0}{A_0} + 1 + \alpha \cdot \exp(-k_a \cdot t) + \frac{[-B_0 - (1 + \alpha) \cdot A_0]}{A_0} \cdot \exp(-k_b \cdot t) \right]$$

Einsetzen und etwas umformen liefert die Lösung für x_2 :

$$\xi_2 = A_0 \cdot \left[1 + \frac{B_0}{A_0} - \frac{k_b}{k_b - k_a} \cdot \exp(-k_a \cdot t) + \left(\frac{k_a}{k_b - k_a} - \frac{B_0}{A_0} \right) \cdot \exp(-k_b \cdot t) \right]$$

Die Lösungen lauten somit:

$$\xi_1(t, k_a, A_0) \equiv A_0 \cdot (1 - e^{-k_a \cdot t})$$

$$\xi_2(t, k_a, k_b, A_0, B_0) \equiv A_0 \cdot \left[1 + \frac{B_0}{A_0} - \frac{k_b}{k_b - k_a} \cdot e^{-k_a \cdot t} + \left(\frac{k_a}{k_b - k_a} - \frac{B_0}{A_0} \right) \cdot e^{-k_b \cdot t} \right]$$

Für die allgemeine numerische Auswertung dieses Gleichungssystems lohnt es sich einige Abkürzungen einzuführen.

Die folgende Auswertung bezieht sich auf $A_0=1$ und $B_0=0$.

Aufgabe: Erweitern Sie das Programm so, dass B_0 frei wählbar wird, mit $A_0+B_0=1$.

Kinetik_03-07.mcd Fortsetzung 2

Zahlenbeispiel:

$i := 0..3$

$j := 0..101$

$\theta_j := t \cdot k_a$

reduzierte Zeit

$\theta_j := 0.07 \cdot j$

$\Delta_i := 10^{(-2..+i)}$

$\Delta_i := \frac{(k_b - k_a)^i}{k_a}$

Abkürzung

$\xi_{1,j} := (1 - e^{-\theta_j}) \cdot A_0$

$\xi_{2(i,j)} := A_0 \left[1 + \frac{e^{-\theta_j}}{\Delta_i} \cdot (e^{-\theta_j \cdot \Delta_i} - 1 - \Delta_i) \right]$

$A_{t_j} := A_0 - \xi_{1,j}$

$B_{t(i,j)} := \xi_{1,j} - \xi_{2(i,j)}$

$C_{t(i,j)} := \xi_{2(i,j)}$

-----Die folgenden Definitionen dienen nur der grafischen Darstellung-----

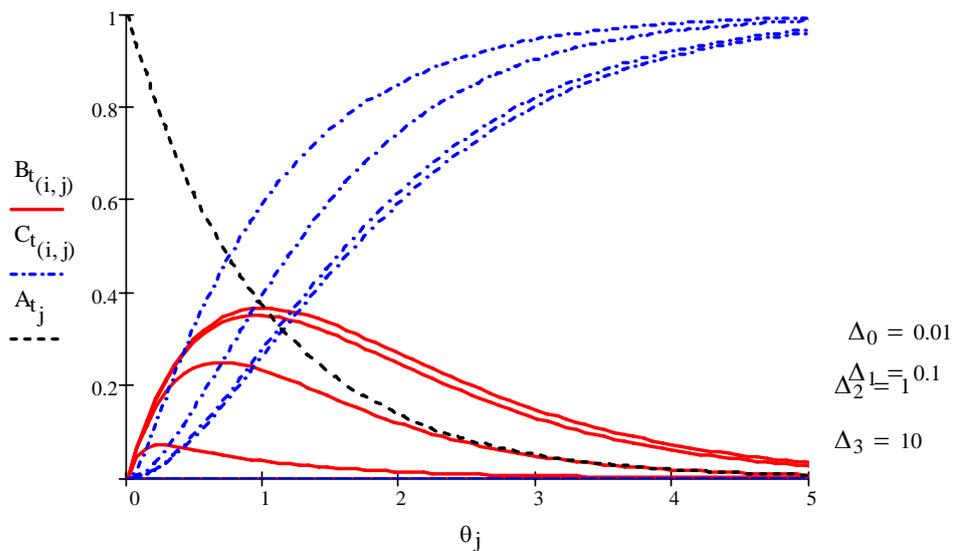
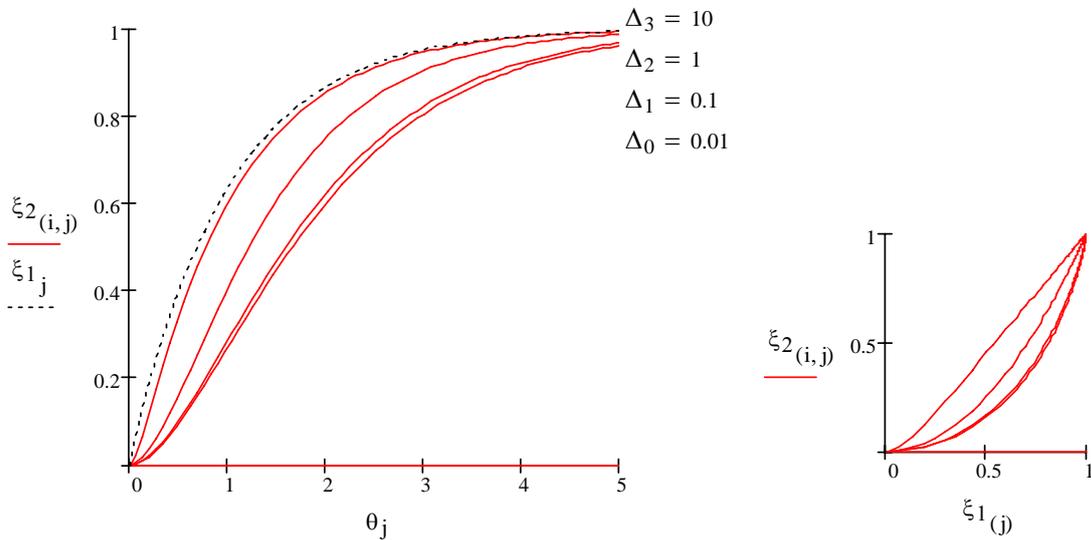
$\xi_{2(i,101)} := 0.0$

$\xi_{1,101} := 2$

$A_0 \equiv 1$

$B_{t(i,101)} := 0.0$

$C_{t(i,101)} := 0.0$



Zwei Folgereaktionen $A \rightarrow B \rightarrow C$

Numerische Lösung

Kinetik_03-08

Gleiches Problem wie Kinetik_03-07.mcd, die Lösung erfolgt jedoch numerisch und die Anfangsbedingungen sind frei wählbar.

Anfangspunkt ... $\text{startt} := 0$ Die Zeit ist als reduzierte Zeit aufzufassen:
 $t = \text{Zeit} \cdot k_a$

Schrittzahl ... $\text{npoints} := 100$ $\Delta := \frac{(k_b - k_a)^{\frac{1}{2}}}{k_a}$ Abkürzung

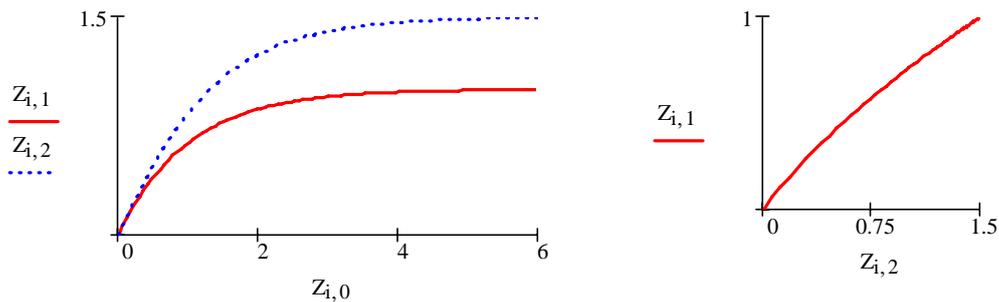
Anfangsbedingungen... $\xi^{(0)} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

Ableitungen ... $F(t, \xi) := \begin{bmatrix} (A_0 - \xi_0) \\ (1 + \Delta) \cdot (\xi_0 - \xi_1 + B_0) \end{bmatrix}$

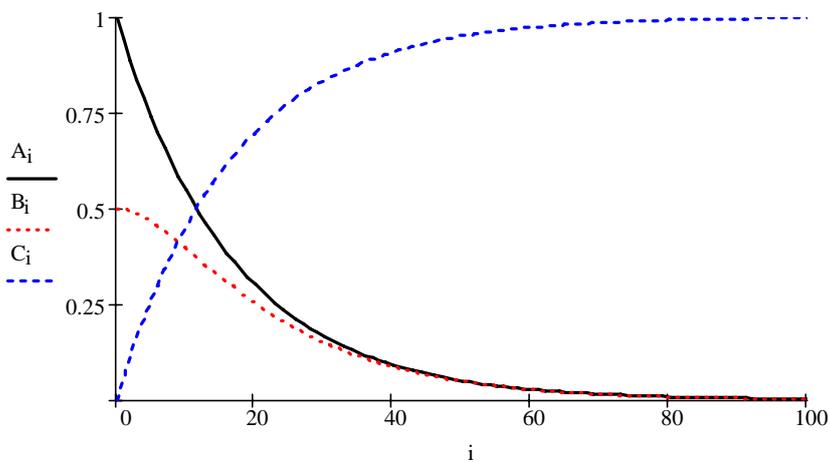
Runge Kutta: $Z := \text{rkfixed}(\xi, \text{startt}, \text{endt}, \text{npoints}, F)$

$i := 0.. \text{npoints}$ $A_i := A_0 - Z_{i,1}$ $B_i := Z_{i,1} - Z_{i,2} + B_0$ $C_i := Z_{i,1} + C_0$

Ergebnis:-----



Wähle Parameter: $\Delta \equiv 10^{0.01}$ $A_0 \equiv 1.0$ $B_0 \equiv .50$ $C_0 \equiv 1.5 - A_0 - B_0$ $\text{endt} \equiv 6$



3.3.1 Geschwindigkeitsbestimmender Schritt und stationärer Zustand

Ist einer der beiden Schritte in



viel langsamer als der andere, so bestimmt er allein die Geschwindigkeit, mit der A zerfällt, bzw. C gebildet wird. Man spricht dann vom **geschwindigkeitsbestimmenden Schritt**.

Es gelte: $k_b \gg k_a$ (3.58)

Das integrierte Geschwindigkeitsgesetz kennen wir bereits. Es lautet:

$$x_1(t) = A_0(1 - e^{-k_a t})$$

$$x_2(t) = A_0 \left(1 + \frac{B_0}{A_0} - \frac{k_b}{k_b - k_a} e^{-k_a t} + \left(\frac{k_a}{k_b - k_a} - \frac{B_0}{A_0} \right) e^{-k_b t} \right) \quad (3.59)$$

Wenn wir (3.58) verwenden, so folgt zunächst:

$$x_2(t) = A_0 \left(1 + \frac{B_0}{A_0} - e^{-k_a t} + \left(\frac{k_a}{k_b} - \frac{B_0}{A_0} \right) e^{-k_b t} \right) \quad (3.60)$$

Weil in dieser Gleichung der Vorfaktor $\left(\frac{k_a}{k_b} - \frac{B_0}{A_0} \right)$ wegen (3.58) kleiner als eins ist und $e^{-k_b t}$ im Vergleich zu $e^{-k_a t}$ sehr schnell abfällt, so dass der Term in $e^{-k_b t}$ nach einer kurzen Einschwingperiode vernachlässigbar wird, gilt:

$$x_2(t) = A_0 \left(\frac{B_0}{A_0} + 1 - e^{-k_a t} \right) = A_0(1 - e^{-k_a t}) + B_0 = x_1(t) + B_0 \quad (3.61)$$

Damit klar, dass das System (3.57) nur noch einen Freiheitsgrad aufweist, so dass nach einer kurzen Einschwingperiode gilt:

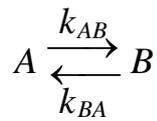
$$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = [A]_0 \begin{pmatrix} e^{-k_a t} \\ 0 \\ 1 - e^{-k_a t} \end{pmatrix} \quad (3.62)$$

Diese Gleichung drückt aus, dass die Bildungsrate von C gleich dem Verschwinden von A ist. v_{1f} ist der **geschwindigkeitsbestimmende Schritt**.

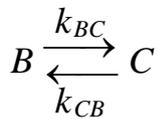
Sind während der überwiegenden Dauer einer Reaktion die Konzentrationen aller Zwischenprodukte konstant, so spricht man von einem **stationären Zustand**. Im soeben besprochenen Fall ist die Konzentration von B während der ganzen Zeit nach dem Einschwingen konstant und zwar etwa gleich null. Damit ist das System in Bezug auf B **stationär** und es gilt:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx_1}{dt} - \frac{dx_2}{dt} = 0 \quad (3.62)$$

3.3.2 Folgereaktionen in beiden Richtungen



(3.63)

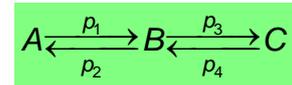


Wir untersuchen die Kinetik dieser Reaktion mit Hilfe einer Markow Kette.

Markow Kette einer Folgereaktionen: $A \begin{array}{c} \xrightarrow{k_{AB}} \\ \xleftarrow{k_{BA}} \end{array} B \quad B \begin{array}{c} \xrightarrow{k_{BC}} \\ \xleftarrow{k_{CB}} \end{array} C$ Kinetik_03-09.mcd

$j := 0..n_{\text{time}} \quad p_1 := k_{AB} \cdot dt \quad p_2 := k_{BA} \cdot dt \quad p_3 := k_{BC} \cdot dt \quad p_4 := k_{CB} \cdot dt$

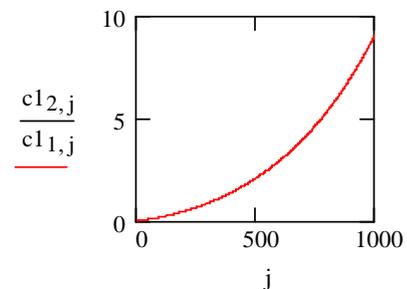
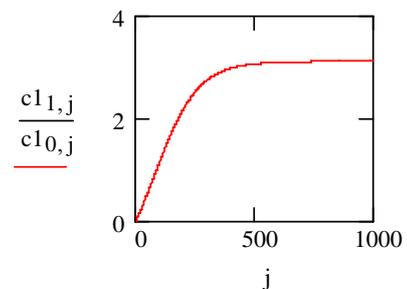
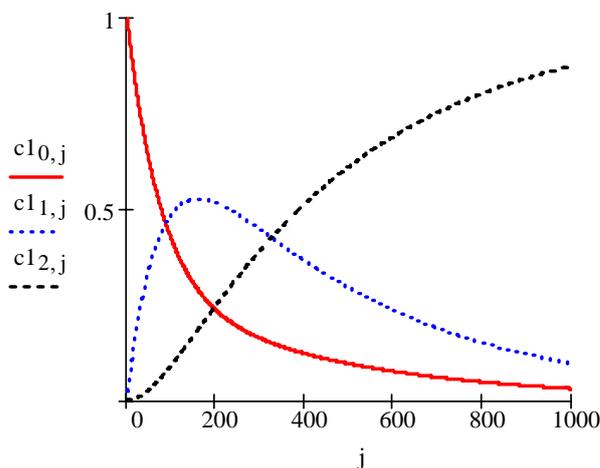
$$(A \ B \ C) \cdot \begin{pmatrix} 1-p_1 & p_1 & 0 \\ p_2 & 1-p_2-p_3 & p_3 \\ 0 & p_4 & 1-p_4 \end{pmatrix}$$



$$\left[(1-p_1) \cdot A + B \cdot p_2 \quad A \cdot p_1 + B \cdot (1-p_2-p_3) + C \cdot p_4 \quad B \cdot p_3 + C \cdot (1-p_4) \right]$$

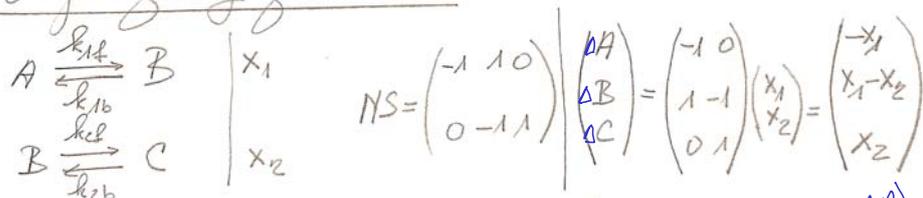
$$M := \begin{pmatrix} 1-p_1 & p_1 & 0 \\ p_2 & 1-p_2-p_3 & p_3 \\ 0 & p_4 & 1-p_4 \end{pmatrix} \quad c1^{(0)} := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$c1^{(j+1)} := M^T \cdot c1^{(j)}$$



Parameter: $dt \equiv 5 \cdot 10^{-3}$ $k_{AB} \equiv 2$ $k_{BA} \equiv .5$ $k_{BC} \equiv 0.6$ $k_{CB} \equiv .002$ $n_{\text{time}} \equiv 1000$

Ergänzung zu 3.3.2



$$\begin{aligned}
 v_1 &= v_{1f} - v_{1b} = k_{1f}[A] - k_{1b}[B] = \frac{dx_1}{dt} \\
 v_2 &= v_{2f} - v_{2b} = k_{2f}[B] - k_{2b}[C] = \frac{dx_2}{dt}
 \end{aligned}
 \quad
 \text{Bemerkung} \quad \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \Delta A \\ \Delta B \\ \Delta C \end{pmatrix} = \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -dx_1/dt \\ dx_1/dt - dx_2/dt \\ dx_2/dt \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_{1f}[A] + k_{1b}[B] \\ k_{1f}[A] - k_{1b}[B] - k_{2f}[B] + k_{2b}[C] \\ k_{2f}[B] - k_{2b}[C] \end{pmatrix} \cdot dt$$

$$dt \rightarrow \Delta, d \rightarrow \Delta$$

$$\begin{pmatrix} \Delta A \\ \Delta B \\ \Delta C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\overbrace{k_{1f} \Delta t}^{P_{1f}} [A] + \overbrace{k_{1b} \Delta t}^{P_{1b}} [B] \\ \overbrace{k_{1f} \Delta t}^{P_{1f}} [A] - \overbrace{k_{1b} \Delta t}^{P_{1b}} [B] - \overbrace{k_{2f} \Delta t}^{P_{2f}} [B] + \overbrace{k_{2b} \Delta t}^{P_{2b}} [C] \\ \overbrace{k_{2f} \Delta t}^{P_{2f}} [B] - \overbrace{k_{2b} \Delta t}^{P_{2b}} [C] \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \Delta A \\ \Delta B \\ \Delta C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -P_{1f}[A] + P_{1b}[B] \\ P_{1f}[A] - (P_{1b} + P_{2f})[B] + P_{2b}[C] \\ P_{2f}[B] - P_{2b}[C] \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta A &\rightarrow A_{i+1} - A_i \\
 \Delta B &\rightarrow B_{i+1} - B_i \\
 \Delta C &\rightarrow C_{i+1} - C_i
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [A] &\rightarrow A_i \\
 [B] &\rightarrow B_i \\
 [C] &\rightarrow C_i
 \end{aligned}$$

$$A_{i+1} = A_i - P_{1f} A_i + P_{1b} B_i$$

$$B_{i+1} = B_i + P_{1f} A_i - (P_{1b} + P_{2f}) B_i + P_{2b} C_i$$

$$C_{i+1} = C_i + P_{2f} B_i - P_{2b} C_i$$

→

$$\begin{pmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \\ C_{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 - P_{1f}) & P_{1b} & 0 \\ P_{1f} & (1 - P_{1b} - P_{2f}) & P_{2b} \\ 0 & P_{2f} & (1 - P_{2b}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \\ C_i \end{pmatrix}$$

$$\text{Bemerkung: } \begin{pmatrix} 1 - P_{1f} & P_{1b} & 0 \\ P_{1f} & 1 - P_{1b} - P_{2f} & P_{2b} \\ 0 & P_{2f} & 1 - P_{2b} \end{pmatrix}^T \quad \text{liefert: } \begin{pmatrix} 1 - P_{1f} & P_{1b} & 0 \\ P_{1f} & 1 - P_{1b} - P_{2f} & P_{2b} \\ 0 & P_{2f} & 1 - P_{2b} \end{pmatrix}$$

3.4 Übungen

3.1 Mathcad Programmierübung.

a) Programmieren Sie eine Funktion Auswahl(A,B), die nach Eingabe von Zahlenwerten für A und B folgendes Ergebnis liefert:

$$\begin{array}{ll} A \neq B & \text{Auswahl}(A,B) = 1 \\ A = B & \text{Auswahl}(A,B) = 0 \end{array}$$

b) Programmieren Sie eine Funktion f(x) die Zahlen x im Intervall -10.0, -9.90, ...9.90, 10.0 in drei Kategorien: $x < -1.0$, $-1.0 \leq x \leq 1.0$ und $x > 1.0$ ordnet, so dass $f(x) = -1$, $f(x) = x$ und $f(x) = 1$ ist.

Tragen Sie f(x) gegen x auf.

c) Erzeugen Sie Zufallszahlen im Intervall -1 bis 1. Zeichnen Sie ein Histogramm. Wieviele Zahlen sind grösser als Null, wieviele gleich Null und wieviele kleiner als Null?

3.2 Die Änderung des Partialdrucks von Azomethan wurde bei 600 K als Funktion der Zeit wie folgt gemessen:

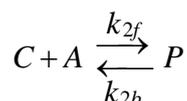
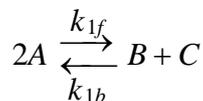
Zeit t/s	0	1000	2000	3000	4000
Druck p/Torr	820	572	399	278	194

Die Reaktionsgleichung lautet:



Suchen Sie das Geschwindigkeitsgesetz dieser Reaktion und bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante.

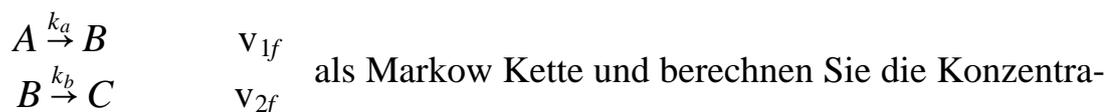
3.3 Untersuchen Sie die Folgereaktionen ($k_{2f} \gg k_{2b}$):



(a) Erstellen Sie die Markowmatrix.

(b) Erstellen Sie ein Mathcadprogramm basierend auf der Markowmatrix und berechnen Sie die Bildung des Produkts P für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten. (c) Unter welchen Voraussetzungen kann ein vorgelagertes Gleichgewicht angenommen werden?

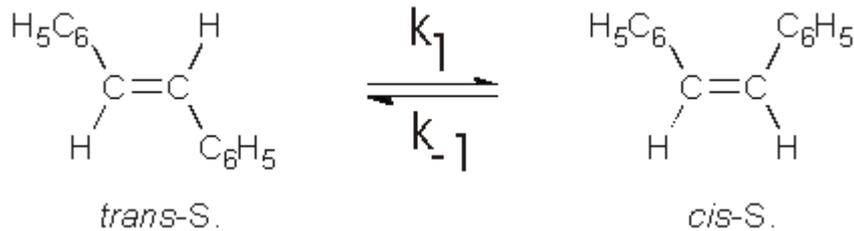
3.4 Erstellen Sie ein Mathcad Programm für die Reaktion



tionen von A, B und C als Funktion der Zeit, für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten.

3.5 Simulieren Sie Messdaten einer Kinetik 1. und einer Kinetik 2. Ordnung.

3.6 Trans-Stilben kann durch Belichtung in die weniger stabile cis-Form überführt werden. Für die Rückreaktion wurde bei Raumtemperatur die Menge an CIS (% cis-Form) zur Zeit t gemessen. Bestimmen Sie aus den unten angegebenen Daten die Geschwindigkeitskonstanten und die Gleichgewichtskonstante.



Zeit [s]	0,	20,	50,	80,	120,	170,	2000
% CIS	100,	92.5,	82.3,	73.6,	63.7,	53.8,	17.1

3.7 Die Temperatur von reinem Wasser werde sehr schnell von T_0 (= 298.15 K) auf T_1 (= 303.15 K) erhöht.

Um wieviel ändert die Konzentration von $\text{H}^+(\text{aq})$ bzw $\text{OH}^-(\text{aq})$ nach der Einstellung des neuen Gleichgewichts bei T_1 .

3.8 Berechnen Sie die Zahl π mit Hilfe der Monte Carlo Methode.

3.9 Leiten Sie die im Abschnitt 3.3.2 in Kinetik_03-09.mcd verwendete Markowmatrix her.

4. Beeinflussung der Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen

Wir wissen aus Erfahrung, dass die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von der Temperatur, vom Druck, vom Lösungsmittel und oft dramatisch von Zusatzstoffen (Katalysatoren, Inhibitoren) abhängt. Manche Reaktionen können durch Initialzündler ausgelöst werden und laufen dann explosionsartig ab.

4.1 Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Geschwindigkeit der meisten Reaktionen nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Damit nimmt auch die Geschwindigkeitskonstante k mit zunehmender Temperatur zu. Bereits 1889 hatte Arrhenius^{*)} gefunden, dass die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k für alle damals bekannten Datensätze wie folgt ausgedrückt werden kann:

$$\ln\left(\frac{k}{k_0}\right) = \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{oder} \quad k = A e^{-E_a/RT} \quad (4.1)$$

A und E_a sind die Arrheniusparameter. Sie werden als **Frequenzfaktor** und als **Aktivierungsenergie** bezeichnet. k_0 und A_0 sind Einheitsgrößen, deren Dimension von der Ordnung der Reaktion abhängt. Gleichung (4.1) läßt sich auf viele Reaktionen in der Gasphase und in kondensierten Phasen anwenden; mitunter treten aber Abweichungen auf, wenn Reaktionen über einen größeren Temperaturbereich untersucht werden. Ein Beispiel zur Bestimmung der Arrheniusparameter aus experimentellen Daten wird in Aufgabe 4.1 behandelt.

Tabelle 4.1: Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien einiger Reaktionen.

Reaktion	A/s^{-1} $A/(mol^{-1}s^{-1})$	$E_a/(kJ \times mol^{-1})$	Ordnung
$CH_3-NC \rightarrow CH_3-CN$	3.98×10^{13}	160.0	1
$2N_2O_4 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	4.94×10^{13}	103.4	1
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	8×10^{10}	42.0	2
$NaOC_2H_5 + CH_3I \rightarrow CH_3-OC_2H_5$	2.42×10^{11}	81.6	2

In Fällen, in denen (4.1) die Temperaturabhängigkeit nicht mit ausreichender Genauigkeit beschreibt, kann — in Anlehnung an die van't Hoff Gleichung

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta_R H^\theta}{RT^2} \quad A \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} B \quad K = \frac{k_f}{k_b} \quad \left(\frac{\partial \ln(k_f/k_b)}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta_R H^\theta}{RT^2} \quad (4.2)$$

— die Temperaturabhängigkeit von E_a wie folgt ausgedrückt werden:

$$E_a = RT^2 \left(\frac{\partial \ln(k/k_0)}{\partial T}\right)_V \quad (4.3)$$

^{*)} Svante August Arrhenius (1859–1927), Prof. für Physik, Stockholm. Arbeitsgebiete: Theorie der elektrolytischen Dissoziation, Geophysik, Reaktionskinetik (Arrhenius Gleichung), Aktivitätskoeffizienten; Arrhenius benutzte als erster die Bezeichnung Immunchemie (1907). Er erhielt den Nobelpreis für Chemie 1903 für seine Arbeiten zur elektrolytischen Dissoziation.

Nobel Centennial Essays

A Century of Chemical Dynamics Traced through the Nobel Prizes

W

1903: Svante Arrhenius

by J. Van Houten

Nobel Prize in Chemistry 1903 Svante August Arrhenius (1859–1927)

in recognition of the extraordinary services he has rendered to the advancement of chemistry by his electrolytic theory of dissociation

This is the second of a series of 13 articles about Nobel laureates in chemical dynamics; the first discussed Jacobus van't Hoff's contribution to our understanding of the nature of molecules in solution and to the study of solution-phase reaction dynamics (1).^W

Svante Arrhenius won the Nobel Prize in 1903 for his electrolytic theory of dissociation, which extended van't Hoff's ideas about the nature of molecules in solution into the realm of aqueous salts, and acids and bases. However, Arrhenius's ionic dissociation theory was initially considered quite controversial, and his 1884 doctoral dissertation, *Recherches sur la Conductibilité Galvanique des Électrolytes* (Investigations on the Galvanic Conductivity of Electrolytes) received the lowest possible passing grade, "not without merit", at the University of Uppsala (2).

Svante Arrhenius was the first Swede to win a Nobel Prize in any field. Although he was recognized for his electrolytic theory of dissociation, his name is most familiar to modern chemistry students because of its association with a definition of acids and bases and through the equation that relates reaction rate constants to activation energies and temperature. Both of Arrhenius's contributions, the electrolytic theory and the activation energy concept, are important to the development of the concepts of chemical dynamics.

Arrhenius studied with Jacobus van't Hoff and with Wilhelm Ostwald (whose work that received the 1909 Nobel Prize will be described next in this series). The 1901 Nobel presentation speech for van't Hoff included a hint regarding the connection between the work of van't Hoff and Arrhenius with references to "other investigators, including those in our country [Sweden]" (3). The mention of other investigators in the presentation speech for van't Hoff shows that the connections between the work of van't Hoff and Arrhenius were recognized in 1901. The notion of ionic dissociation had been described qualitatively much earlier by another Swedish scientist, Jöns Berzelius (1779–1848). Although Berzelius died eleven years before Arrhenius was born, the relationship between the work of those two Swedish chemists is implicit in the concluding sentence of the 1903 Nobel presentation speech for Arrhenius. It refers to Arrhenius as "the compatriot of Berzelius who rehabilitated the fundamental notion of his theory" (4). Based on the glowing references to Berzelius appearing in the Nobel

citations for Arrhenius in 1903 and for Wilhelm Ostwald in 1909, one could hypothesize that the Royal Swedish Academy would have liked to award a Nobel Prize to award a Nobel Prize to Berzelius were there not a specific prohibition of posthumous awards.

During his doctoral studies with Erik Edlund in Stockholm in the 1880s, Arrhenius began developing his theory of electrolytic dissociation while investigating the passage of electrical current through solutions. Arrhenius proposed that salts were ionized in solution and that the movement of those ions was responsible for carrying the electrical charge. Arrhenius's theory of dissociation showed why the freezing point depression of solutions of electrolytes were integer multiples larger than for non-electrolytes at the same concentration, and how the van't Hoff equation could be modified to apply to electrolyte solutions. That modification, which came to be known as the "van't Hoff *i* factor", extended van't Hoff's ideas about the nature of molecules in solution into the realm of aqueous salts and acids and bases, showing how van't Hoff's principles of chemical dynamics could be applied to ionic solutions.

Arrhenius is also remembered for extending his theory of ionic dissociation to solutions of acids and bases, giving us the well-known "Arrhenius definition" of acids and bases as substances that dissociate in water to form hydrogen ions and hydroxide ions, respectively. The Nobel presentation for Arrhenius continues by saying that his "theory also claimed that when an acid and a base react upon one another, water is the primary product and salt the secondary, and not reversely, as was then generally believed. Ideas so contrary to those current at that time could not be accepted immediately. A struggle lasting more than ten years and an enormous number of new experiments were required before the new theory was accepted by everyone" (4). Now, almost a century later, the Arrhenius definition remains as the first organizing principle of acid–base theory taught in all introductory chemistry courses.

The conclusion of Arrhenius's presentation speech recognizes the connection between the work of Arrhenius and that of his predecessors van't Hoff and Berzelius. "One of the



Svante Arrhenius

Photo: Aaron Inlde collection

Nobel Centennial Essays

most important consequences of Arrhenius's theory was the completion of the great generalizations for which the first Nobel Prize for Chemistry was awarded to van't Hoff. Without the support of Arrhenius's theory, that of van't Hoff would never have gained general recognition. The names of Arrhenius and van't Hoff will go down in history of chemistry as marking the modern period of this science and it is for this reason that the Academy, despite the fact that the experimental basis of the theory of dissociation belongs to physics, did not hesitate to award the Nobel Prize for Chemistry to Arrhenius (4).

Arrhenius was considered for the physics as well as for the chemistry prize in 1903. His 1903 Nobel presentation speech states: "During this long battle over Arrhenius's theory of dissociation tremendous advances were made in chemistry and ever closer links were established between chemistry and physics—to the great benefit of both sciences" (4). In 1905 the Royal Swedish Academy of Sciences established a Nobel Institute for Physical Chemistry with Arrhenius as its first chief (4). Arrhenius went on to become chairman of the Nobel Committee for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, and in that capacity gave the presentation speech for Albert Einstein in 1921 (5) and for Niels Bohr in 1922 (6).

Arrhenius's interest in another branch of physics is illustrated by his theory regarding the effect of atmospheric CO₂ on climate. In 1908 he argued that the greenhouse effect from the combustion of coal and petroleum was warming the globe (2). This presages the 1995 chemistry Nobel Prize awarded to Paul Crutzen, Mario Molina, and Sherwood Rowland for their work in atmospheric chemistry.

The work for which Arrhenius was recognized with the Nobel Prize in 1903 is, of course, just part of his contribution to the study of chemical reaction dynamics. He is much better remembered today for the so-called "Arrhenius equation", $k = Ae^{-E_a/RT}$, first published in 1889 (2), which is so central to our current understanding of reaction rates in terms of activation energies and collision geometries. It remains at the heart of the teaching of chemical kinetics today, but Arrhenius's Nobel citation makes no mention of that aspect of his work. Of course he is not the only person to

have won the Nobel Prize for something other than that for which he is now best remembered. Albert Einstein was awarded the physics Nobel Prize in 1921 "for his discovery of the law of the photoelectric effect" (5), not for the theory of relativity nor for the famous equation describing the mass-energy relationship, $E = mc^2$, that is now inextricably linked to his name. It is interesting that Arrhenius served as chairman of the committee that selected Einstein for the physics Nobel Prize; and it is ironic that both Arrhenius and Einstein are each best remembered for two theories that were not the subjects of their prizes.

Supplemental Material

A list of all recipients of the Nobel Prize in Chemistry, their affiliations, and work for which the award was made is available in this issue of *JCE Online*.

Literature Cited

1. Van Houten, J. J. *Chem. Educ.* **2001**, 78, 1570–1573.
2. Woodrow Wilson Leadership Program in Chemistry—History of Chemistry, Arrhenius. <http://www.woodrow.org/teachers/chemistry/institutes/1992/Arrhenius.html> (accessed June 2001).
3. Nobel e-Museum—van't Hoff (with links to Prize Presentation and Biography pages). <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1901/index.html> (accessed June 2001).
4. Nobel e-Museum—Arrhenius (with links to Prize Presentation and Biography pages). <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1903/index.html> (accessed June 2001).
5. Nobel e-Museum—Einstein 1921 Physics Nobel Prize Presentation. <http://www.nobel.se/physics/laureates/1921/press.html> (accessed June 2001).
6. Nobel e-Museum—Bohr 1922 Physics Nobel Prize Presentation. <http://www.nobel.se/physics/laureates/1922/press.html> (accessed June 2001).

Josh Van Houten is a member of the Department of Chemistry, Saint Michael's College, Colchester, VT 05439; jvanhouten@smcvt.edu.

4.1.1 Freie Aktivierungsenthalpie, Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie

Glasstone, Laidler, Eyring und andere haben um 1935 herum gefunden, dass die Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen wie folgt ausgedrückt werden kann

$$k = B e^{-\Delta_R G^\ddagger / RT} \quad (4.4)$$

wobei $\Delta_R G^\ddagger$ als freie Aktivierungsenthalpie bezeichnet wird. B ist ein Parameter, dessen Wert proportional zur Temperatur ist. Die Beziehung (4.4), die sich als äusserst nützlich erwiesen hat, kann mit Hilfe der Vorstellung des sogenannten "aktivierten Komplexes" plausibel gemacht werden. Aus diesem Grund spricht man von der *Theorie des Übergangszustandes*. Die Herleitung der Gleichung (4.4) beruht auf drei Hypothesen.

Wir behandeln eine bimolekulare Reaktion:



1. Hypothese:

Bei der Reaktion zwischen zwei Reaktionspartnern A und B wird ein aktivierter Komplex C^\ddagger gebildet, der mit der Geschwindigkeit $k^\ddagger[C^\ddagger]$ in die Produkte P zerfällt.



2. Hypothese:

Der erste Schritt kann als vorgelagertes Gleichgewicht beschrieben werden, so dass gilt:

$$K = \frac{a_{C^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} M \frac{\gamma_{C^\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B} \quad (4.6a)$$

$$K^\ddagger = \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} M \quad (4.6b)$$

$$K\gamma = \frac{\gamma_{C^\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B} \quad (4.6c)$$

Dabei kann K als Gleichgewichtskonstante aufgefasst werden:

$$\Delta_R G^\ddagger = -RT \ln K = -RT \ln K^\ddagger K_\gamma \quad (4.7a)$$

Wir wollen vereinfachend annehmen, dass K_γ ungefähr gleich 1 ist. Diese Vereinfachung werden wir im Abschnitt 4.4 wieder fallen lassen. Für $K_\gamma = 1$ gilt:

$$\Delta_R G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (4.7b)$$

Für den Zerfall von C^\ddagger nach P gilt:

$$\frac{d[P]}{dt} = k^\ddagger [C^\ddagger] \quad (4.8)$$

Auflösen der Gleichung (4.6b) nach $[C^\ddagger]$ und einsetzen in (4.8) führt zu:

$$\frac{d[P]}{dt} = k^\ddagger K^\ddagger \frac{[A][B]}{M} = k \frac{[A][B]}{M} \Rightarrow k = k^\ddagger K^\ddagger \quad (4.9)$$

Die Dimension von k^\ddagger und von k ist s^{-1} .

3. Hypothese:

Die Theorie des aktivierten Komplexes geht davon aus, dass der Zerfall von C^\ddagger nach P durch die energieärmste Schwingung der Frequenz ν , die zu den Produkten führt, begrenzt ist:



Man nimmt meist an, dass jede Schwingung erfolgreich sei und zu einem Zerfall von C^\ddagger nach P führe. Es gibt jedoch auch wichtige Fälle, bei denen nur ein Bruchteil der Schwingungen von C^\ddagger nach P führt (z.B. Elektronenübertragung). Deshalb wird der **Durchlässigkeitsfaktor** κ eingeführt, der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Die Geschwindigkeitskonstante k^\ddagger wird als Produkt von κ und ν **angesetzt**.

$$k^\ddagger = \kappa \nu \quad (4.11)$$

Da ν eine kleine Frequenz ist, die bei Raumtemperatur thermisch angeregt ist, kann man sie für viele Zwecke durch $k_B T/h$ ersetzen (k_B = Boltzmann Konstante und h = Planck'sche Konstante). Man kann k somit auf folgende Art ausdrücken:

$$k = \frac{k_B T}{h} \kappa K^\ddagger \quad (4.12)$$

Auswertung der drei Hypothesen.

Wir setzen (4.7b) in (4.12) ein und erhalten:

$$k = \frac{k_B T}{h} \kappa e^{-\Delta_R G^\ddagger / RT} \quad (4.13)$$

$$\text{Die Dimension von } \frac{k_B T}{h} \kappa \text{ ist } \frac{JK^{-1}K}{Js} 1 = s^{-1} \quad (4.14)$$

Die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten k ist s^{-1} , wie bereits aus (4.8) und (4.9) hervorgeht. Der Zerfall des aktivierten Komplexes C^\ddagger ist erster Ordnung. Wir benötigen deshalb eine formale Ergänzung, um Konflikte mit falschen Dimensionen zu vermeiden, und schreiben:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{\kappa}{(C^\emptyset)^{m-1}} e^{-\Delta_R G^\ddagger / RT} \quad (4.15)$$

Wobei C^\emptyset die Dimension der verwendeten Konzentrationseinheit ist und m die Ordnung der Reaktion. Für eine bimolekulare Reaktion in der Gasphase gilt zum Beispiel, unter der Annahme, dass die ideale Gasgleichung verwendet werden kann, $C^\emptyset = \frac{1 \text{ mol}}{V} = \frac{p^\emptyset}{RT}$. Es ist für viele Zwecke praktisch, den Vorfaktor wie folgt zusammenzufassen:

$$B = \frac{k_B T}{h} \frac{\kappa}{(C^\emptyset)^{m-1}}$$

$$\text{Die Einheitsgrösse von B ist: } B_0 = \frac{1}{s(C^\emptyset)^{m-1}} \quad (4.16)$$

Die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ kann als Summe der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und dem Entropiebeitrag $T\Delta_R S$ geschrieben werden:

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S \quad (4.17)$$

Entsprechendes gilt für die Freie Aktivierungsenthalpie

$$\Delta_R G^\# = \Delta_R H^\# - T \Delta_R S^\# \quad (4.18)$$

Die Gleichung (4.4), bzw. (4.15), kann somit wie folgt geschrieben werden:

$$k = B e^{-\Delta_R G^\# / RT} = B e^{\Delta_R S^\# / R} e^{-\Delta_R H^\# / RT} \quad (4.19)$$

Interpretation der Gleichungen (4.15) bzw. (4.19)

Die Entropieänderung setzt sich entsprechend (4.5) aus 3 Beiträgen zusammen:

$$\Delta_R S^\# = S_{C^\#} - S_A - S_B \quad (4.20)$$

Wir erwarten, dass der aktivierte Komplex $C^\#$ einen höheren Organisationsgrad aufweist, als die Summe von A und B . Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass $\Delta_R S^\#$ negativ wird. Aus der Grösse der Aktivierungsentropie können Rückschlüsse über die Komplexität des Übergangszustandes gezogen werden. In eher seltenen Fällen wird $\Delta_R S^\#$ positiv. Positive Werte sollten deshalb hinterfragt werden, weil das Vorzeichen von $\Delta_R S^\#$ wichtige Auskunft über den Mechanismus der Reaktion beinhaltet.

Reaktionen in kondensierter Phase: Wir suchen den Zusammenhang zwischen der Gleichung (4.19) und der Arrheniusgleichung (4.1). Bei Reaktionen in kondensierter Phase ist die Volumenkontraktion oft so unbedeutend, dass in guter Näherung $\Delta_R H^\# \cong \Delta_R U^\#$ gesetzt werden kann. Das heisst, dass wir zwischen den beiden Grössen nicht unterscheiden müssen. Wir schreiben (4.19) in etwas anderer Form:

$$\ln \frac{k}{k_0} = \ln \frac{B}{B_0} - \frac{\Delta_R G^\#}{RT} \quad (4.21)$$

Den Zusammenhang zur Arrheniusgleichung (4.1) finden wir durch sinngemässe Anwendung der Analogie (4.3) zur van't Hoff Gleichung.

$$E_a = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k / k_0}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln B / B_0}{\partial T} \right)_V - T^2 \left(\frac{\partial \Delta_R G^\# / T}{\partial T} \right)_V \quad (4.22)$$

Wenn wir uns jetzt an die Gibbs-Helmholz Gleichung erinnern und diese sinngemäss auf $\Delta G^\#$ anwenden,

$$\left(\frac{\partial \Delta_R G^\# / T}{\partial T} \right)_V = - \frac{\Delta_R H^\#}{T^2} \quad (4.23)$$

und

$$\frac{\partial \ln(B/B_0)}{\partial T} = \frac{\partial \ln(const \cdot T)}{\partial T} = \frac{1}{T} \quad (4.24)$$

einsetzen, so folgt:

$$E_a = RT + \Delta_R H^\# \quad \text{bzw.} \quad \Delta_R H^\# = E_a - RT \quad (4.25)$$

Einsetzen dieses Ergebnisses in (4.19) liefert:

$$k = B e^{\Delta_R S^\ddagger/R} e^{-(E_a - RT)/RT} \quad (4.26)$$

woraus folgt:

$$k = B e^1 e^{\Delta_R S^\ddagger/R} e^{-E_a/RT} \quad (4.27)$$

Diese Gleichung entspricht der Arrheniusgleichung mit:

$$\frac{A}{A_0/k_0} = B e^1 e^{\Delta_R S^\ddagger/R} \quad (4.28)$$

Das heisst, dass dem Frequenzfaktor A eine ähnliche Bedeutung zukommt, wie der Aktivierungsenergie.

Reaktionen in Gasphase: In Gasphase muss der pV Term berücksichtigt werden.

$$\Delta_R H = \Delta_R U + pV$$

Unter der Voraussetzung, dass die ideale Gasgleichung anwendbar ist, gilt: $pV = RT$ und damit $\Delta H = \Delta U + RT$. Entsprechend gilt:

$$\begin{aligned} \Delta_R H^\ddagger &= H_{C^\ddagger} - H_A - H_B \\ &= U_{C^\ddagger} + RT - (U_A + RT) - (U_B + RT) = \Delta_R U^\ddagger - RT \end{aligned} \quad (4.29)$$

Aus der formalen Definition der Aktivierungsenergie $\left(\frac{\partial \ln k/k_0}{\partial T}\right)_V = \frac{E_a}{RT^2}$ folgt auch hier (4.25). Einsetzen von (4.29) in (4.25) führt zu:

$$E_a = \Delta_R H^\ddagger + 2RT \quad (4.30)$$

Wir fassen die Gleichungen (4.25) und (4.30) zusammen:

$$\Delta_R H^\ddagger = E_a - mRT \quad \begin{array}{l} m = 1 \text{ in Lösung} \\ m = 2 \text{ in Gasphase} \end{array} \quad (4.31)$$

Damit können wir den Zusammenhang zwischen der Theorie des aktivierten Komplexes und der Arrheniusgleichung allgemein ausdrücken:

$$k = B e^{\Delta_R S^\ddagger/R} e^{-\Delta_R H^\ddagger/RT}$$

$$k = B e^m e^{\Delta_R S^\ddagger/R} e^{-E_a/RT}$$

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \text{mit} \quad A = B e^m e^{\Delta_R S^\ddagger/R} \quad \text{und} \quad B = \frac{k_B T}{h} \frac{\kappa}{(C^\ominus)^{m-1}} \quad (4.32)$$

Aktivierungsenthalpie $\Delta_R H^\ddagger$ und Aktivierungsentropie $\Delta_R S^\ddagger$ haben also recht viel gemeinsam mit der Aktivierungsenergie E_a und dem Frequenzfaktor A . Für $\Delta_R S^\ddagger$ können wir aus (4.32) noch den folgenden Ausdruck gewinnen:

$$\Delta_R S^\ddagger = R(\ln \frac{A}{B} - m) \quad (4.33)$$

Wir haben jetzt die wichtigsten Formeln bereitgestellt und wollen einige Anwendungen studieren.

Beispiel: Berechnen Sie $\Delta_R G^\ddagger$, $\Delta_R H^\ddagger$ und $\Delta_R S^\ddagger$ für die Hydrierung von Ethen zu Ethan bei 355 °C wenn gilt: $E_a/(kJ/mol) = 180$, $A/(M^{-1}s^{-1}) = 1.24 \cdot 10^6$.

Lösung: $\Delta_R H^\ddagger = E_a - 2RT = (180 - 2 \cdot 8.31 \cdot 628 \cdot 10^{-3}) kJ/mol = 170 kJ/mol$

In Gasphase gilt für eine bimolekulare Reaktion: $B = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^\ominus}$, p^\ominus ist der Standard Druck, 1 bar. Da wir über den Transmissionsfaktor keine Information haben, setzen wir ihn gleich 1.

$$\Delta_R S^\ddagger = 8.31 JK^{-1} mol^{-1} \left(\ln \left[\frac{h}{k_B T} \frac{p^\ominus}{RT} 1.24 \cdot 10^6 \right] - 2 \right) = -222 JK^{-1} mol^{-1}$$

Das ist eine grosse negative Aktivierungsentropie, die darauf hindeutet, dass der aktivierte Komplex einen wenig wahrscheinlichen Ordnungszustand aufweist.

Für $\Delta_R G^\ddagger$ erhalten wir: $\Delta_R G^\ddagger = \Delta_R H^\ddagger - T \Delta_R S^\ddagger = 308 kJ/mol$.

4.1.2 Reaktionen pseudo erster Ordnung:

Wir untersuchen die Reaktion:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B] \quad \text{mit} \quad k = \kappa \frac{k_B T}{h \cdot C^\ominus} e^{\Delta_R S^\ddagger/R} e^{-\Delta_R H^\ddagger/RT} \quad (4.44)$$

und nehmen an, B sei in grossem Überschuss vorhanden. Das heisst, dass die Konzentration von B während der ganzen Reaktionsdauer beinahe konstant bleibt. Unter dieser Voraussetzung gilt:

$$\frac{d[P]}{dt} = k'[A] \quad \text{wobei} \quad k' = k[B]$$

Damit entspricht das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion erster Ordnung und wir sprechen von einer Reaktion *pseudo erster Ordnung* für die mit $[B] = \text{konstant} = [B]_0$ gilt:

$$k' = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\Delta_R S^\ddagger/R} e^{-\Delta_R H^\ddagger/RT} [B]_0 \quad (4.45)$$

Bemerkung: Bei den meisten monomolekularen Reaktionen wirkt ein Inertgas oder das Lösungsmittel als Stosspartner B . Der Stosspartner ändert seine Konzentration nicht und geht deshalb als Konstante ein. Bei Reaktionen in Gasphase erwarten wir deshalb den folgenden Zusammenhang von k mit dem Partialdruck p_B von B : $k' = kp_B$.

Die Aktivierungsentropie ist in der Regel negativ. Das heisst, dass sie in der Regel zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Ausnahmen von dieser Regel findet man etwa bei monomolekularen Dissoziationen:



oder bei Reaktionen von Kationen mit Anionen:



Wenn wir von diesen Ausnahmen absehen, so gelingt eine Abschätzung der maximalen Geschwindigkeit von Reaktionen als Funktion der Aktivierungsenthalpie, indem $\Delta_R S^\ddagger = 0$ gesetzt wird. Weil laut Voraussetzung $0 \leq \kappa \leq 1$ gilt, setzen wir für die Abschätzung der maximalen Geschwindigkeitskonstanten k_{max} den

Transmissionsfaktor κ gleich 1.

$$k_{\max} = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta_R H^\# / RT} \quad (4.48)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\max}} = \frac{h \ln 2}{k_B T} \cdot e^{\Delta_R H^\# / RT}$$

Multiplikation mit $\tau_0^{-1} = 1 s^{-1}$ und logarithmieren:

$$\log \frac{\tau_{1/2}}{\tau_0} = \log \frac{h \ln 2}{\tau_0 \cdot k_B T} + \frac{\Delta_R H^\#}{T} \frac{\log e}{R} \quad (4.49)$$

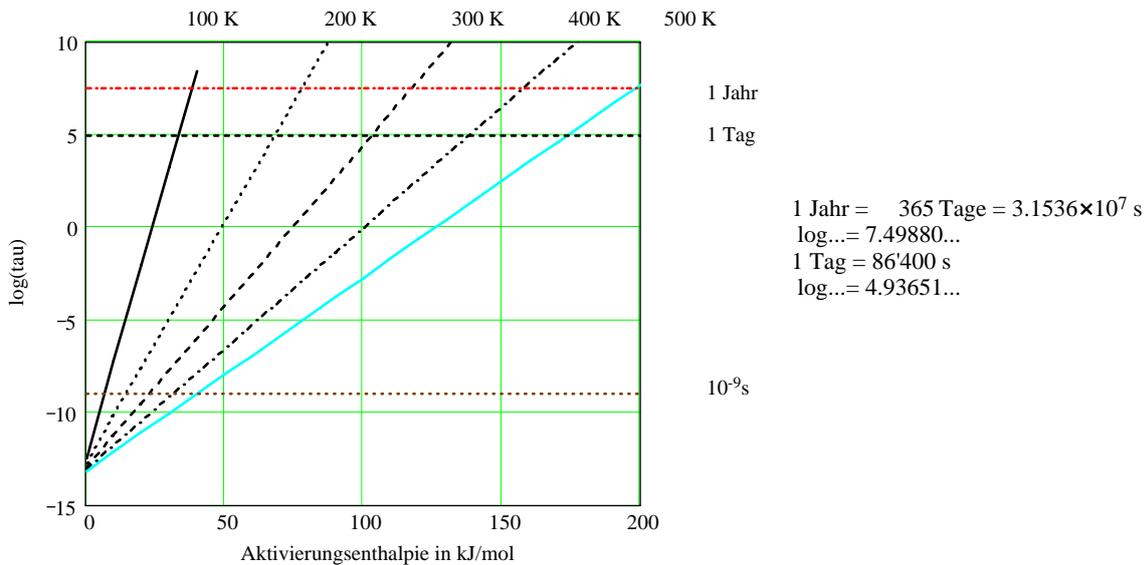
Diese Gleichung ist in Kinetik_04-01.MCD ausgewertet.

HALBWERTSZEIT ALS FUNKTION DER AKTIVIERUNGS-ENTHALPIE Kinetik_04-01.mcd

Konstanten: $h \equiv 6.62608 \cdot 10^{-34} \cdot \text{J} \cdot \text{s}$ $k_B \equiv 1.38066 \cdot 10^{-23} \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ $N_A \equiv 6.02214 \cdot 10^{23}$

$\tau_0 \equiv 1 \cdot \text{s}$ $a := \ln(2) \cdot \frac{h}{k_B \cdot \tau_0}$ $b := \frac{\log(e)}{k_B \cdot N_A}$ $j := 0..20$ $i := 0..4$

$T_i := 100 \cdot (i + 1) \cdot \text{K}$ $\Delta H_j := j \cdot 10 \cdot (10^3 \cdot \text{J})$ $\text{Log} \tau_{(i,j)} := \log\left(\frac{a}{T_i}\right) + \frac{\Delta H_j}{T_i} \cdot b$



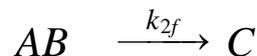
4.1.3 Einige Beispiele

Tabelle 4.2: Geschwindigkeitsgesetze und Geschwindigkeitskonstanten

Reaktion	Geschwindigkeitsgesetz	T /K	<i>k</i>
Gasphase			
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	$k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	500	$4.3 \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
		600	4.4×10^{-4}
		700	6.3×10^{-2}
		800	26
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$k[\text{HI}]^2$	500	6.4×10^{-9}
		600	9.7×10^{-6}
		700	1.8×10^{-3}
		800	9.7×10^{-2}
$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}_5]$	298	$3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
		318	5.1×10^{-4}
		328	1.7×10^{-3}
$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	1000	0.76 s^{-1}
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$k[\text{NO}_2]^2$	573	$0.54 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$	$k[\text{C}_2\text{H}_6]$	973	$5.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
Cyclopropan \rightarrow Propen	$k[\text{C-propan}]$	773	$6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
Wässrige Lösung			
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$k[\text{H}^+][\text{OH}^-]$	298	$1.5 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$	$k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$	298	$2.8 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Säure}} 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}][\text{H}^+]$	298	$1.8 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

4.2 Vorgelagertes Gleichgewicht und stationärer Zustand

Dem Begriff *vorgelagertes Gleichgewicht* sind wir bei der 1. Hypothese der Theorie des Übergangszustands begegnet. Vorgelagerte Gleichgewichte spielen bei der Beschreibung der Kinetik von komplexen Systemen eine Rolle. Sie treten bei der Diskussion von katalysierten Reaktionen häufig auf. Das folgende Beispiel dient dazu, den Begriff zu definieren und zu illustrieren.



Zusammenhang zwischen den Konzentrationen und den Umsatzvariablen:

$$\begin{pmatrix} [A] - [A]_0 \\ [B] - [B]_0 \\ [AB] \\ [C] - [C]_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_1 \\ -x_1 \\ x_1 - x_2 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad (4.51)$$

Geschwindigkeitsgesetz:

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{dx_1}{dt} = v_{1f} - v_{1b} = k_{1f}[A][B] - k_{1b}[AB] \\ v_2 &= \frac{dx_2}{dt} = v_{2f} - v_{2b} = k_{2f}[AB] - 0 \end{aligned} \quad (4.52)$$

Substitution der Konzentrationen von A, B, C und AB durch die Umsatzvariablen:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= k_{1f}([A]_0 - x_1)([B]_0 - x_1) - k_{1b}(x_1 - x_2) \\ \frac{dx_2}{dt} &= k_{2f}(x_1 - x_2) \end{aligned} \quad (4.53)$$

Die Beschreibung wird durch die Einführung einer reduzierten Zeit einfacher. Wir definieren: $\theta = t k_{1b}$ und $K = k_{1f}/k_{1b}$ sowie $k = k_{2f}/k_{1b}$, was zu einer Gleichung führt, die nur noch zwei Konstanten enthält:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{d\theta} &= K([A]_0 - x_1)([B]_0 - x_1) - (x_1 - x_2) \\ \frac{dx_2}{d\theta} &= k(x_1 - x_2) \end{aligned} \quad (4.54)$$

Dieses Differentialgleichungssystem kann analytisch gelöst werden. Der Rechenaufwand dazu ist jedoch erheblich. Wir wählen deshalb die numerische Lösung in Kinetik_04-02.mcd.

Die Bedingung des **vorgelagerten Gleichgewichts** ist erfüllt, wenn

$$v_1 = \frac{dx_1}{dt} = v_{1f} - v_{1b} = k_{1f}[A][B] - k_{1b}[AB] \cong 0 \quad (4.55)$$

während der überwiegenden Reaktionszeit erfüllt ist. Im exemplarischen Fall ist der

Reaktionsquotient Q zeitunabhängig und gleich der Gleichgewichtskonstanten:

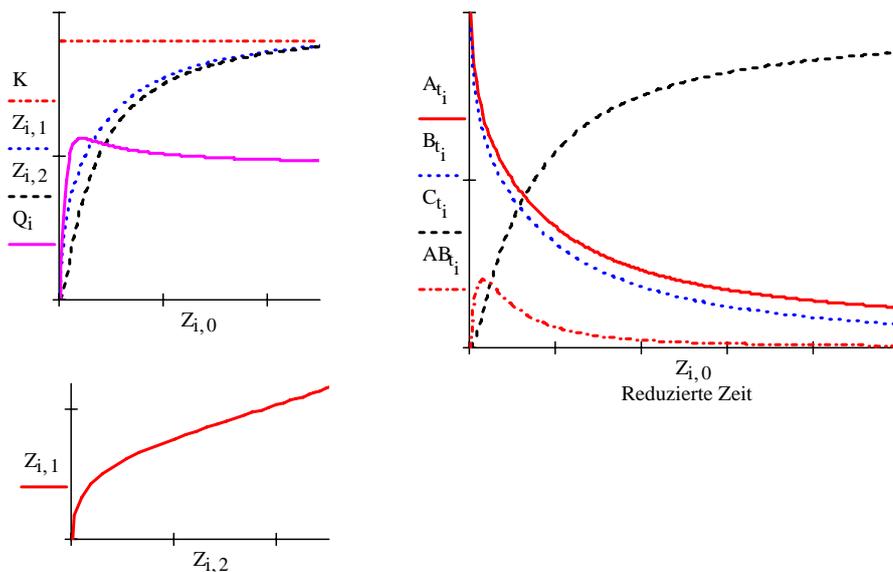
$$Q(t) = \frac{k_{1f}}{k_{1b}} = K \quad (4.56)$$

Anhand der in Kinetik_04-02.mcd gegebenen numerischen Lösung ist leicht herauszufinden, wann (4.56) erfüllt ist. Wir erkennen anhand dieser Lösung, dass die Bedingung

$$Q(t) = \frac{[AB](t)}{[A](t)[B](t)} \cong \text{konstant} \quad (4.57)$$

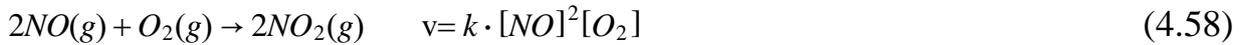
nach einer Einschwingzeit relativ leicht zu erfüllen ist, während Abweichungen von der Bedingung $Q(t) = K$ häufig sind.

Kinetik_04-2.mcd	Vorgelagertes Gleichgewicht $A+B \rightleftharpoons AB \rightarrow C$	
Definitionen:	$K := \frac{k_{1f}}{k_{1b}}$	$k := \frac{k_{2f}}{k_{1b}}$ Reduzierte Zeit ϑ : $\vartheta = \text{Zeit} \cdot k_{1b}$
Anfangspunkt ...	startt := 0	
Schrittzahl ...	npoints := 200	$i := 0 \dots \text{npoints}$
Anfangsbedingungen ...	$\xi^{(0)} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	
Ableitungen ...	$F(t, \xi) := \begin{bmatrix} (A_0 - \xi_0) \cdot (B_0 - \xi_0) \cdot K - \xi_0 + \xi_1 \\ k \cdot (\xi_0 - \xi_1) \end{bmatrix}$	
$Z := \text{rkfixed}(\xi, \text{startt}, \text{endt}, \text{npoints}, F)$		
$A_{t_i} := A_0 - Z_{i,1}$	$B_{t_i} := B_0 - Z_{i,1}$	$AB_{t_i} := Z_{i,1} - Z_{i,2}$
$C_{t_i} := Z_{i,2} + C_0$	Reaktionsquotient Q :	$Q_i := \frac{(AB_{t_i})}{(A_{t_i} \cdot B_{t_i})}$
Parameter, bei denen die Bedingung für vorgelagertes Gleichgewicht nicht erfüllt ist.		
$A_0 \equiv 1$	$B_0 \equiv 0.95$	$C_0 \equiv 0$ $K \equiv 0.9$ $k \equiv .95$ $\text{endt} \equiv 25$

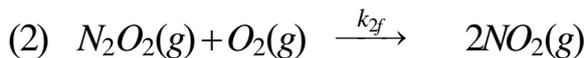
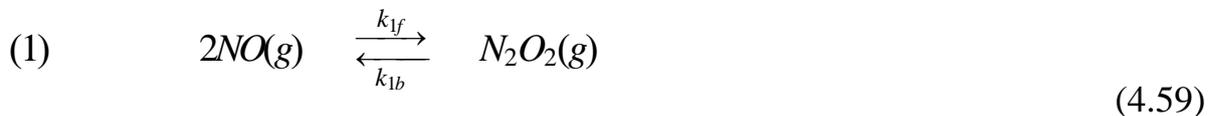


4.2.1 Anwendungen zum vorgelagerten Gleichgewicht

Als eine Anwendung wollen wir die Reaktion (2.52) untersuchen, bei der wir einer Gesamt-Ordnung 3 begegnet waren.



Eine denkbare Erklärung für dieses Zeitgesetz 3. Ordnung wäre, dass 3 Teilchen simultan zusammenstossen. Gegen diese Erklärung spricht jedoch, dass Dreierstöße eine geringe Wahrscheinlichkeit haben. Im weiteren ist die eigenartige Beobachtung gemacht worden, dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion mit zunehmender Temperatur **abnimmt**. Diese Beobachtung deutet auf einen komplexeren Reaktionsmechanismus hin, weil bei einfachen Reaktionen die Geschwindigkeit mit zunehmender Temperatur steigt. Ein Reaktionsmechanismus, der allen Beobachtungen Rechnung trägt, wurde wie folgt formuliert:



(1) ist ein vorgelagertes Gleichgewicht:

$$K = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \cdot M = \frac{k_{1f}}{k_{1b}} \cdot M \quad (4.60)$$

Für (2) gilt:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_{2f} [N_2O_2] [O_2] \quad (4.61)$$

Substitution von N_2O_2 mit Hilfe von (4.60) liefert:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_{2f} K [NO]^2 [O_2] \quad (4.62)$$

Wie wir gleich sehen werden, ist dieser Mechanismus mit der *anormalen* Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit verträglich. Wenn wir die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie (4.3) verwenden

$$E_a = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k/k_0}{\partial T} \right)_V \quad (4.63)$$

$k = k_{2f} K$ durch die Einheitsgrößen dividieren und ausschreiben:

$$\frac{k}{k_0} = \frac{k_{2f}}{k_{2f}^0} \cdot \frac{k_{1f}}{k_{1f}^0} \cdot \frac{k_{1b}^0}{k_{1b}}$$

so folgt:

$$E_a = RT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{k_{2f}}{k_{2f}^0} \cdot \frac{k_{1f}}{k_{1f}^0} \cdot \frac{k_{1b}^0}{k_{1b}} \right) \right)_V \quad (4.64)$$

$$E_a = RT^2 \left(\left(\frac{\partial \ln(k_{2f}/k_{2f}^0)}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial \ln(k_{1f}/k_{1f}^0)}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial \ln(k_{1b}/k_{1b}^0)}{\partial T} \right)_V \right) \quad (4.65)$$

Wir setzen, entsprechend Gleichung (4.1):

$\ln(k_{1f}/k_{1f}^0) = \ln(A_{1f}/A_{1f}^0) - \frac{\varepsilon_{1f}}{RT}$ etc. und vernachlässigen die Temperaturabhängigkeit der Frequenzfaktoren A :

$$E_a = RT^2 \left(\frac{\varepsilon_{2f}}{RT^2} + \frac{\varepsilon_{1f}}{RT^2} - \frac{\varepsilon_{1b}}{RT^2} \right)$$

Daraus folgt:

$$E_a = \varepsilon_{2f} + \varepsilon_{1f} - \varepsilon_{1b} \quad (4.66)$$

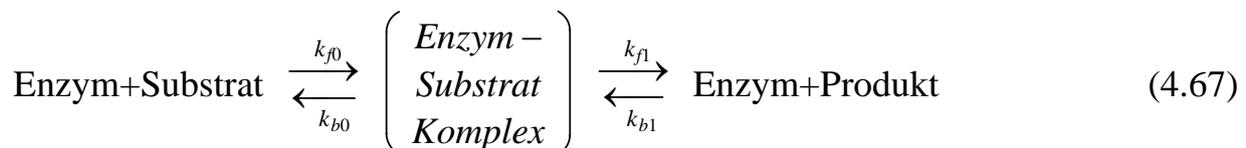
Falls $\varepsilon_{1b} > \varepsilon_{1f} + \varepsilon_{2f}$ wird E_a negativ, was zu dem beobachteten *anormalen* Temperaturverhalten führt.

4.2.2 Anwendungen zum stationären Zustand

Als Anwendung wollen wir die unter dem Namen *Michaelis-Menten* bekannte Enzymkinetik untersuchen. Enzyme sind definitionsgemäss Biokatalysatoren. Sie können deshalb durch ihre reaktionsbeschleunigende Wirkung nachgewiesen werden.

Die mollekularen Wirkungsmechanismen von Enzymen werden im einzelnen auch heute noch diskutiert. Im wesentlichen besteht der erste Schritt einer enzymatischen Katalyse in der Bildung eines Komplexes zwischen Enzym und Substrat (Enzym-Substrat-Komplex), der sich nach einer gewissen Zeit unter Freiwerden des Reaktionsproduktes und des ursprünglichen Enzyms wieder zersetzt, worauf der Cyclus aus Kombination und Spaltung erneut beginnen kann (bei „trägen“ Enzymen einmal pro s, bei „schnellen“ wie der Katalase ca. 100'000 mal). Diese 1913 von Michaelis und Menten aufgestellte „Enzym-Substrat-Theorie“ ist auch heute noch die grundlegende Arbeitshypothese der Enzymologie. Auf ihr beruht auch die zur Beschreibung der Enzymkinetik verwendete *Michaelis-Menten-Gleichung*. Zur Spezifität des Enzym-Substrat-Komplexes gibt es zwei verschiedene Theorien: Nach der bereits 1894 von Emil Fischer formulierten Schlüssel-Schloß-Theorie liegt das aktive Zentrum als starre, räumlich präformierte Matrix vor, die nur solche Substrate bindet, die zu ihrer Eigenstruktur wie ein Schlüssel zum Schloß passen. Eine modernere und zutreffendere Formulierung von Koshland (1958) ist als Anpassungstheorie bekannt geworden. Demnach sind Enzym und Substrat in der Lage, gegenseitige Strukturveränderungen (Konformationsänderungen) zu induzieren, die zu komplementären und im Sinne der Katalyse aktiveren Zuständen führen, während der Enzym-Substrat-Komplex ausgebildet wird.

Das Reaktionsschema für enzymkatalysierte Reaktionen kann wie folgt geschrieben werden:





Die 1913 von Michaelis u. Menten getroffenen Annahmen zur Auswertung dieser Reaktionsgleichung lauten:

- Die Katalysatorkonzentration sei klein gegenüber $[S]+[P]$.
- Die Rückreaktion sei vernachlässigbar, $v_{b1} \ll v_{f1}$.
- Die Konzentration von ES werde durch die folgende Bedingung für einen stationären Zustand bestimmt: $\frac{d[ES]}{dt} = 0$.

Wir wollen der Frage nachgehen, unter welchen Bedingungen diese Hypothesen gerechtfertigt sind, und wann sie zusammenbrechen.

Eine analytische Lösung der sich ergebenden Differentialgleichungen ist zwar bekannt aber sehr kompliziert. Aus diesem Grund studieren wir im Programm Kinetik_04-03.mcd eine numerische Lösung. In Kinetik_04-04.mcd wird eine "konventionelle" Auswertung einer Enzymkinetik vorgestellt und in Kinetik_04-05.mcd die moderne Version einer Auswertung.

Ergänzung zur Bedingung für stationäres Verhalten:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_{f0}[E][S] - (k_{b0} + k_{f1})[ES] + k_{b1}[E][P] = 0$$

Falls $k_{b1}[E][P]$ vernachlässigbar klein ist, so vereinfacht sich die Bedingung zu:

$$k_{f0}[E][S] - (k_{b0} + k_{f1})[ES] = 0$$

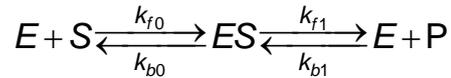
Woraus folgt: $\frac{[ES]}{[E][S]} = \frac{k_{f0}}{k_{b0} + k_{f1}} = \frac{K}{1 + Kk_{f10}}$

Dabei haben wir die folgenden Bezeichnungen verwendet:

$$K = \frac{k_{f0}}{k_{b0}} \quad \text{und} \quad k_{f10} = \frac{k_{f1}}{k_{f0}}$$

Allgemeine Lösung der Enzym-Substrat Kinetik.

Kinetik_04-03.MCD



Im folgenden werden die Konzentrationen nicht mehr in Klammern geschrieben.
Die Dimension der Stöchiometriematrix ist 2, das System verfügt über 2 Freiheitsgrade.

Stöchiometriematrix: $N = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$ $x = \begin{pmatrix} x_0 \\ x_1 \end{pmatrix}$

$$N^T \cdot x = \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_0 \\ x_1 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} (E - E_0) \\ (S - S_0) \\ ES \\ (P - P_0) \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} -x_0 + x_1 \\ -x_0 \\ x_0 - x_1 \\ x_1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} E &= E_0 - x_0 + x_1 \\ S &= S_0 - x_0 \\ ES &= x_0 - x_1 \\ P &= P_0 + x_1 \end{aligned}$$

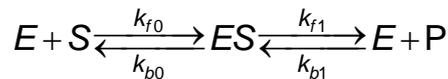
Geschwindigkeitsgesetz:

$$\begin{aligned} v_0 &= v_{f0} - v_{b0} & v_0 &= k_{f0} \cdot E \cdot S - k_{b0} \cdot ES & \frac{d}{dt} x_0 &= v_0 \\ v_1 &= v_{f1} - v_{b1} & v_1 &= k_{f1} \cdot ES - k_{b1} \cdot E \cdot P & \frac{d}{dt} x_1 &= v_1 \end{aligned}$$

Damit haben wir zwei Differentialgleichungen in den beiden Umsatzvariablen

$$\frac{d}{dt} x_0 = k_{f0} \cdot E \cdot S - k_{b0} \cdot ES$$

$$\frac{d}{dt} x_1 = k_{f1} \cdot ES - k_{b1} \cdot E \cdot P$$



Substitution der Konzentrationen durch die Umsatzvariablen liefert:

$$\frac{d}{dt} x_0 = k_{f0} \cdot (x_0)^2 - (k_{f0} \cdot x_1 + k_{f0} \cdot E_0 + k_{f0} \cdot S_0 + k_{b0}) \cdot x_0 + (k_{f0} \cdot S_0 + k_{b0}) \cdot x_1 + k_{f0} \cdot E_0 \cdot S_0$$

$$\frac{d}{dt} x_1 = k_{f1} \cdot (x_0 - x_1) - k_{b1} \cdot (E_0 - x_0 + x_1) \cdot (P_0 + x_1)$$

Eine der Geschwindigkeitskonstanten kann durch Einführen der reduzierten Zeit

$\theta = t \cdot k_{f0}$ eliminiert werden. Mit den Abkürzungen:

$k_{b1f0} = k_{b1}/k_{f0}$, $k_{f10} = k_{f1}/k_{f0}$ und $K = k_{f0}/k_{b0}$ folgt:

$$\frac{d}{d\theta} x_0 = (x_0)^2 - x_0 \cdot x_1 - \left(S_0 + \frac{1}{K} \right) \cdot (x_0 - x_1) + E_0 \cdot (S_0 - x_0)$$

$$\frac{d}{d\theta} x_1 = k_{f10} \cdot (x_0 - x_1) - k_{b1f0} \cdot (E_0 - x_0 + x_1) \cdot (P_0 + x_1)$$

Zeit ... startt := 0 Anfangsbedingungen: $x^{(0)} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
 Anzahl Schritte: j := 0..Npoints

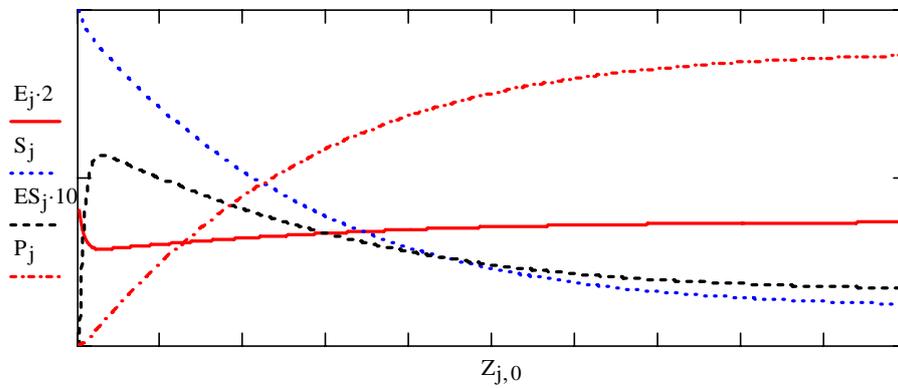
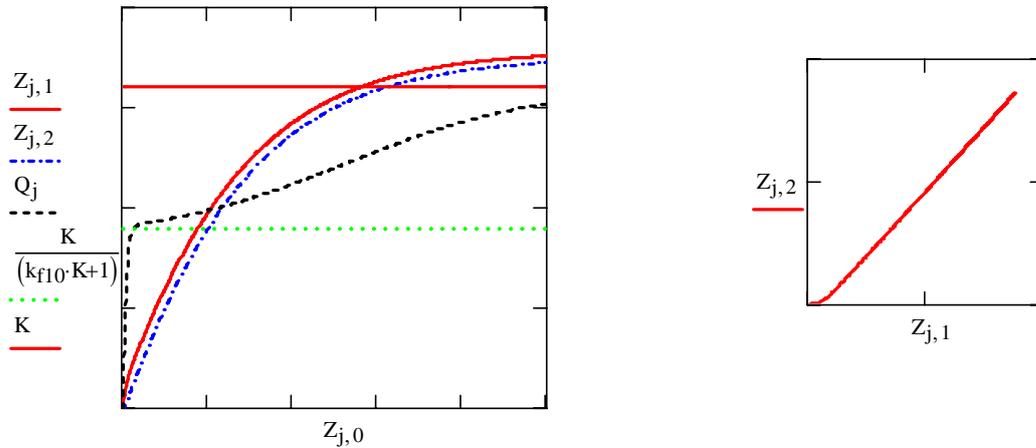
Ableitungen ...

$$F(\theta, x) := \begin{bmatrix} (x_0)^2 - x_0 \cdot x_1 - (x_0 - x_1) \cdot \left(S_0 + \frac{1}{K} \right) + E_0 \cdot (S_0 - x_0) \\ k_{f10} \cdot (x_0 - x_1) + k_{b1f0} \cdot (x_0 - x_1 - E_0) \cdot (P_0 + x_1) \end{bmatrix}$$

Runge-Kutta: Z := rkfixed(x, startt, endt, Npoints, F)

Umrechnen auf Konzentration von S, E, ES und P:-----

$$E_j := E_0 - Z_{(j,1)} + Z_{(j,2)} \quad S_j := S_0 - Z_{(j,1)} \quad ES_j := Z_{(j,1)} - Z_{(j,2)} \quad Q_j := \frac{ES_j}{(E_j \cdot S_j)} \quad P_j := P_0 + Z_{(j,2)}$$



$S_0 \equiv 1$ $E_0 \equiv 0.2$ $P_0 \equiv 0.002$ $K \equiv 0.8$ $k_{f10} \equiv 1$ $k_{b1f0} \equiv 0.1$ $endt \equiv 50$ $Npoints \equiv 500$

Dieses kleine Programm erzeugt "Mess-Daten",
die in Kinetik_04-04.mcd ausgewertet werden.

Kinetik_04-04-DAT.mcd

Geschwindigkeitsgesetz: $\frac{d}{dt}P := \frac{k \cdot E_0 \cdot (S_0 - P)}{K + (S_0 - P)}$ ■

$$\int_0^x \frac{K + (S_0 - P)}{k \cdot E_0 \cdot (S_0 - P)} dP = \int_0^t 1 d\tau$$

$$\frac{(x - K \cdot \ln(-x + S_0))}{(k \cdot E_0)} + K \cdot \frac{\ln(S_0)}{(k \cdot E_0)} = t$$

$$S_0 - W \left[\frac{1}{K} \cdot \exp \left[\frac{(S_0 + K \cdot \ln(S_0) - t \cdot k \cdot E_0)}{K} \right] \right] \cdot K$$

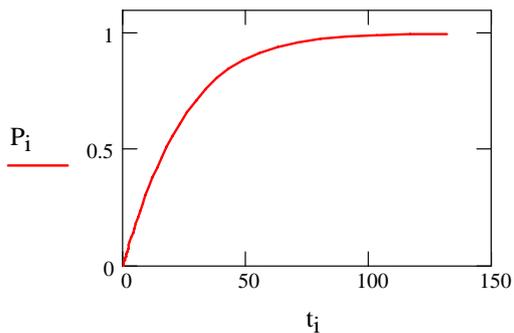
Messwerte: $E_0 := 0.01$ $k := 15$

$S_0 := 1$ $K := 3$

Zeitschritte: $i := 0 .. 40$ $t_i := 1.13^i - .999$ Startwert: $x := 1$

$$f(t) := \frac{1}{K} \cdot \exp \left[\frac{(S_0 + K \cdot \ln(S_0) - t \cdot k \cdot E_0)}{K} \right]$$

$$X_i := \text{root}(x \cdot e^x - f(t_i), x) \quad P_i := S_0 - X_i \cdot K$$



$$\text{DAT}_{0,i} := t_i$$

$$\text{DAT}_{1,i} := P_i$$

Abspeichern der Daten: `WRITEPRN("ENZDAT") := DAT`

Dieses Programm ermittelt die Parameter aus einem in Kinetik_04-04-dat.MCD generierten "Mess-Daten-Satz".

Kinetik_04-04.mcd

Geschwindigkeitsgesetz: $\frac{d}{dt}P := E_0 \cdot \frac{k_{f1}}{K_M + S} \cdot S$ ■

Wir schreiben diese Gleichung wie folgt:

$$\frac{d}{dt}P := \frac{k \cdot E_0 \cdot (S_0 - P)}{K + (S_0 - P)}$$

Messwerte:.....

Parameter:

$$E_0 := 0.01$$

$$S_0 := 1$$

Einlesen von P und t Werten:

NEW_DAT := READPRN("ENZDAT.prn")

$$t := (\text{NEW_DAT}^T)^{\langle 0 \rangle}$$

$$P := (\text{NEW_DAT}^T)^{\langle 1 \rangle}$$

$$N := \text{length}(P)$$

$$i := 0 .. N - 1$$

$$N = 41.0000$$

1. Schätzwerte:

$$k := 10$$

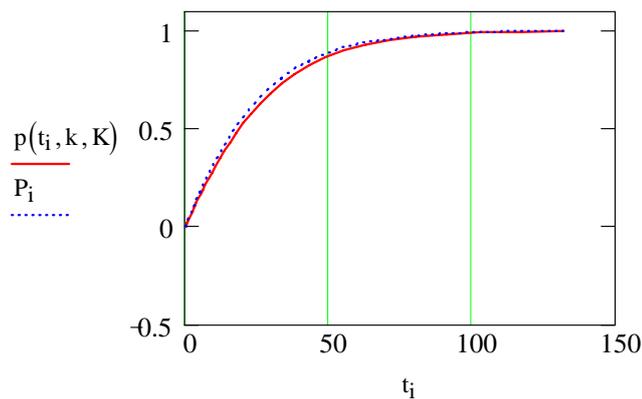
$$K := 2$$

Startwert:

$$x := 1$$

$$f(t, k, K) := \frac{1}{K} \cdot \exp\left[\frac{(S_0 + K \cdot \ln(S_0) - t \cdot k \cdot E_0)}{K}\right]$$

$$p(t, k, K) := S_0 - K \cdot \text{root}(x \cdot e^x - f(t, k, K), x)$$



Lösung des Problems mit **genfit, das** die 1. Ableitungen der Fkt. nach den Parametern verlangt.

Funktion:

$$PP(t, k, K) := S_0 - W \left[\frac{1}{K} \cdot \exp\left[\frac{(S_0 + K \cdot \ln(S_0) - t \cdot k \cdot E_0)}{K}\right] \right] \cdot K$$

Erste Ableitung der Funktion nach k:

$$F_k(k, K) := \frac{W \left[\frac{1}{K} \cdot \exp\left[\frac{(S_0 + K \cdot \ln(S_0) - t \cdot k \cdot E_0)}{K}\right] \right]}{\left[1 + W \left[\frac{1}{K} \cdot \exp\left[\frac{(S_0 + K \cdot \ln(S_0) - t \cdot k \cdot E_0)}{K}\right] \right] \right]} \cdot t \cdot E_0$$

Definition der Parameter:

$$\kappa := \begin{pmatrix} k \\ K \end{pmatrix}$$

Hilfsfunktion 1:

$$F(t, \kappa) := \frac{1}{\kappa_1} \cdot \exp \left[\frac{(S_0 + \kappa_1 \cdot \ln(S_0) - t \cdot \kappa_0 \cdot E_0)}{\kappa_1} \right]$$

Hilfsfunktion 2:

$$w_1(t, \kappa) := \text{root}(x \cdot e^x - F(t, \kappa), x)$$

Gesuchte Funktion:

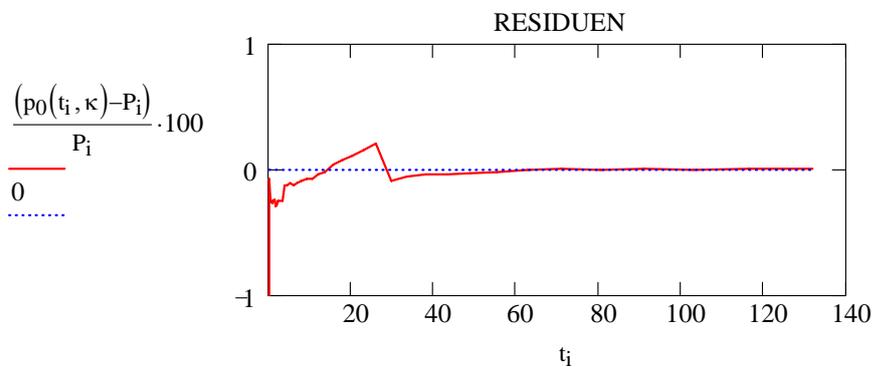
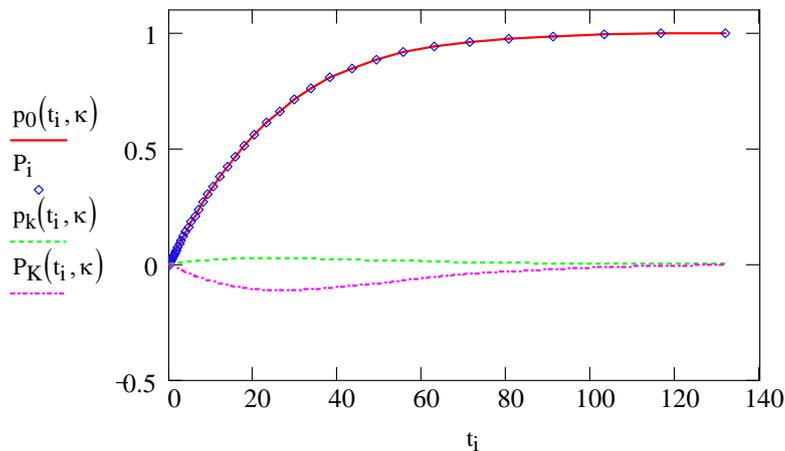
$$p_0(t, \kappa) := S_0 - \kappa_1 \cdot w_1(t, \kappa)$$

Erste Ableitung der gesuchten Funktion nach k:

$$p_k(t, \kappa) := \frac{w_1(t, \kappa)}{(1 + w_1(t, \kappa))} \cdot t \cdot E_0$$

Erste Ableitung der Funktion nach K:

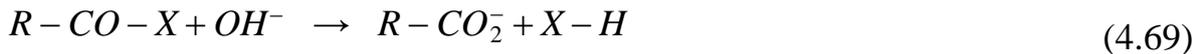
$$p_K(t, \kappa) := \frac{-w_1(t, \kappa)}{\kappa_1} \cdot \frac{(-S_0 + t \cdot \kappa_0 \cdot E_0 + \kappa_1 \cdot w_1(t, \kappa))}{(1 + w_1(t, \kappa))}$$

Fit-Funktion: $FP(t, \kappa) := \begin{pmatrix} p_0(t, \kappa) \\ p_k(t, \kappa) \\ p_K(t, \kappa) \end{pmatrix}$ Schätzwerte: $\kappa_{\text{guess}} := \begin{pmatrix} k \\ K \end{pmatrix} \quad \kappa_{\text{guess}} = \begin{pmatrix} 10.00 \\ 2.00 \end{pmatrix}$ Fit: $\begin{pmatrix} \kappa_0 \\ \kappa_1 \end{pmatrix} := \text{genfit}(t, P, \kappa_{\text{guess}}, FP)$ Ergebnis: $\begin{pmatrix} \kappa_0 \\ \kappa_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 14.76 \\ 2.95 \end{pmatrix}$ 

4.3 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck

Die Druckabhängigkeit von Reaktionen in Gasphase kann in erster Näherung über die ideale Gasgleichung erfasst werden. Interessanterweise wird auch in Lösungen, deren Kompressibilität sehr gering ist, ein Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Dabei kann es sich sowohl um eine Beschleunigung als auch um eine Verzögerung handeln. Der Effekt fällt oft viel deutlicher aus, als man aufgrund der Volumenänderung erwarten könnte.

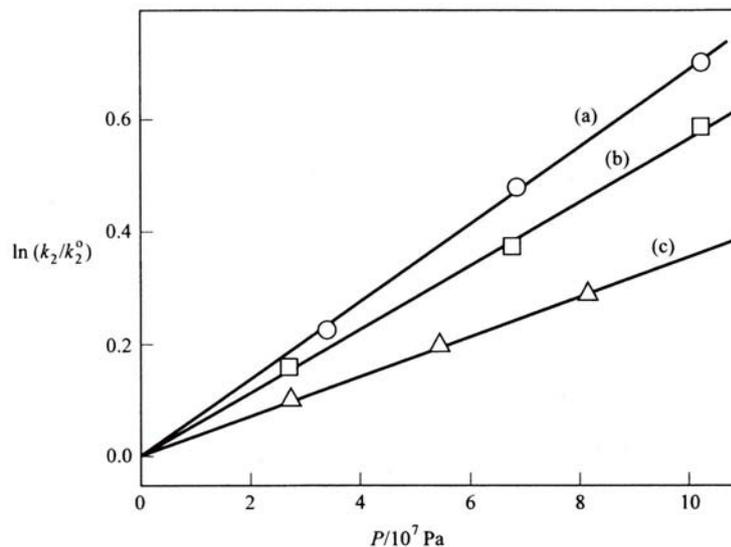
Als Beispiel betrachten wir die Hydrolysereaktion



für die drei Fälle: (a) $R = C_2H_5$, $X = NH_2$; (b) $R = CH_3$, $X = NH_2$; (c) $R = C_2H_5$, $X = OCH_3$. Die Reaktion ist 2. Ordnung, so dass gilt:

$$v = k[R - CO - X][OH^-] \quad (4.70)$$

In Figur 4.1 sind die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen bei Raumtemperatur im Druckbereich 10^7 Pa ($1 \text{ bar} = 10^5$ Pa) aufgetragen.



Figur 4.1: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse der Amide (a) und (b) und des Esters (c) vom Druck, der auf die Lösung ausgeübt wird, gemessen bei Raumtemperatur in Wasser.

Um zu verstehen, woher diese beachtliche Druckabhängigkeit kommt, schreiben wir (4.19) wie folgt:

$$k/B_0 = \frac{B}{B_0} e^{-\Delta_R G^\# / RT} = \frac{B}{B_0} e^{\Delta_R S^\# / R} e^{-\Delta_R H^\# / RT} \quad (4.71)$$

$$\ln(k/B_0) = \ln(B/B_0) - \Delta_R G^\# / RT \quad (4.72)$$

$$\left(\frac{\partial \ln(k/B_0)}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln(B/B_0)}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial (\Delta_R G^\# / RT)}{\partial p} \right)_T \quad (4.73)$$

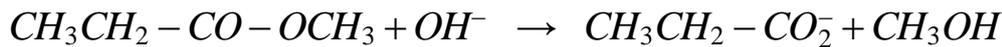
Da B nicht vom Druck abhängt und weil

$$\left(\frac{\partial \Delta_R G^\#}{\partial p}\right)_T = \Delta V^\# \quad (4.74)$$

gilt, finden wir:

$$\left(\frac{\partial \ln(k/B_0)}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^\#}{RT} \quad (4.75)$$

$\Delta V^\#$ wird als Aktivierungsvolumen der Reaktion bezeichnet. Gleichung (4.75) besagt, dass die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion mit zunehmendem Druck grösser wird, wenn $\Delta V^\#$ negativ ist, d.h. wenn im aktivierten Zustand ein kleineres Volumen als im Ausgangszustand beansprucht wird. Gibt es dagegen eine Volumenvergrößerung, wenn der aktivierte Komplex gebildet wird, so hat der Druck den entgegengesetzten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Gleichung (4.75) liefert auch gerade die Vorschrift, wie $\Delta V^\#$ bestimmt werden kann. So erhalten wir z.B. aus Figur 4.1 für die Reaktion



ein negatives Aktivierungsvolumen:

$$\Delta V^\# = -RT \left(\frac{\partial \ln(k/B_0)}{\partial p}\right)_{T=298K} = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 298K \frac{0.24}{6.00 \times 10^7 \text{ Nm}^{-2}}$$

$$\Delta V^\# = -9.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = -9.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Nicht immer werden so perfekte Geraden wie in Figur 4.1 dargestellt erhalten. Eine Abschätzung des Aktivierungsvolumens ist in der Regel auch dann wenigstens für gewisse Druckbereiche möglich.

In Tabelle 4.2 sind einige Aktivierungsvolumina und -entropien zusammengestellt.

Tabelle 4.3: Aktivierungsvolumina und Aktivierungsentropien bei 298 K

Reaktion	Lösungs- mittel	ΔV^\ddagger $cm^3 mol^{-1}$	$\Delta_R S^\ddagger$ $cal grad^{-1} mol^{-1}$
$Co(NH_3)_5Br^{2+} + OH^- \rightarrow Co(NH_3)_5OH^{2+} + Br^-$	H ₂ O	8.5	22
$(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)N^+ Br^- \rightarrow$ $(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)N + C_2H_5Br$	H ₂ O	3	15
$CH_2BrCOOCH_3 + S_2O_3^{2-} \rightarrow$ $CH_2(S_2O_3^-)COOCH_3 + Br^-$	H ₂ O	3	6
Sucrose + H ₂ O $\xrightarrow{H^+}$ Glucose + Fructose	H ₂ O	2	8
$C_2H_5O^- + C_2H_5J \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + J^-$	C ₂ H ₅ OH	-4	-10
$CH_2ClCOO^- + OH^- \rightarrow CH_2(OH)COO^- + Cl^-$	H ₂ O	-6.1	-12
$CH_2BrCOO^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow CH_2(S_2O_3^-)COO^- + Br^-$	H ₂ O	-4.8	-17
$CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + CH_3OH$	H ₂ O	-8.7	-10
$CH_3CONH_2 + H_2O \xrightarrow{OH^-} CH_3COOH + NH_3$	H ₂ O	-14.2	-34
$C_5H_5N + C_2H_5J \rightarrow C_5H_5(C_2H_5)N^+ J^-$	CH ₃ COCH ₃	-16.8	-35
$C_6H_5CCl_3 \rightarrow C_6H_5CCl_2^+ + Cl^-$	80% C ₂ H ₅ OH	-14.5	-35

Die meisten der bisher untersuchten Reaktionen können in Bezug auf das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger und die Aktivierungsentropie $\Delta_R S^\ddagger$ in drei grosse Klassen eingeteilt werden:

Bimolekulare Reaktionen mit negativem $\Delta_R S^\ddagger$: Solche Reaktionen werden durch den Druck erheblich beschleunigt. Das heisst, dass ihr Aktivierungsvolumen negativ ist.

Bimolekulare Reaktionen mit kleinem $\Delta_R S^\ddagger$ ($\Delta_R S^\ddagger \approx 0$): Die Geschwindigkeit solcher Reaktionen hängt kaum vom Druck ab. Ihr Aktivierungsvolumen ist klein.

Reaktionen mit grossem positivem $\Delta_R S^\ddagger$: Diese Reaktionen werden durch Anlegen von Druck verzögert. Ihr Aktivierungsvolumen ist positiv.

4.4 Reaktionen zwischen Ionen in Lösung

Reaktionen zwischen Ionen können sehr schnell ablaufen und sind manchmal diffusionskontrolliert. Bei vielen Ionenreaktionen werden jedoch hohe Aktivierungsbarrieren beobachtet. Die damit verbundene freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger kann in drei Beiträge aufgeteilt werden:

$$\Delta_R G^\ddagger = \Delta G_r^\ddagger + \Delta G_{es}^\ddagger + \Delta G_s^\ddagger \quad k = B e^{-\frac{\Delta_R G^\ddagger}{RT}} \quad (4.76)$$

ΔG_r^\ddagger = freie Aktivierungsenthalpie in Abwesenheit von elektrostatischen Beiträgen.

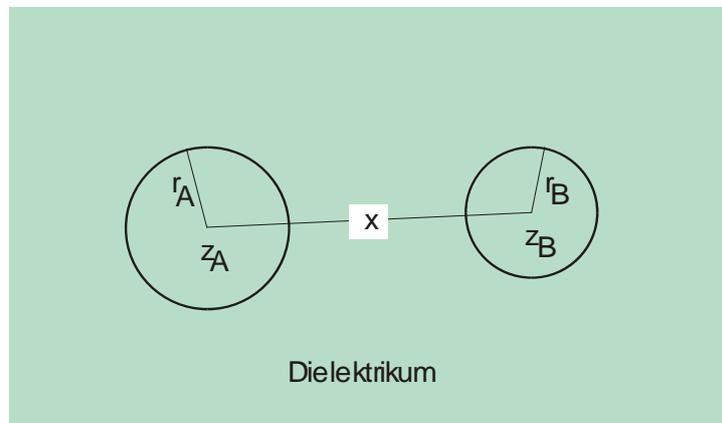
ΔG_{es}^\ddagger = freie Aktivierungsenthalpie, die auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Ionen zurückzuführen ist.

ΔG_s^\ddagger = freie Aktivierungsenthalpie, die auf Ionen-Lösungsmittel Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

Den Einfluss von ΔG_{es}^\ddagger und ΔG_s^\ddagger kann man anhand von einfachen Überlegungen abschätzen. Wir beginnen mit ΔG_{es}^\ddagger .

4.4.1 Einfluss der Ionenladung und der Dielektrizitätskonstanten auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Modell: Die Ionen im Lösungsmittel der Dielektrizitätskonstanten ϵ werden als geladene Kugeln beschrieben.



Figur 4.2: Modell zur Beschreibung des Einflusses der Dielektrizitätskonstanten ϵ auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen zwei Ionen.

Die zwischen zwei Ionen A^{z_A} und B^{z_B} im Abstand x wirkende Kraft F ist dann (ϵ_r = relative Dielektrizitätskonstante):

$$F = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon x^2} \quad \text{mit} \quad \epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad (4.77)$$

Daraus kann die Arbeit berechnet werden, die umgesetzt wird, wenn sich die beiden Ionen aus ∞ grossem Abstand auf d_{AB} nähern. Diese Arbeit ist gerade gleich der Änderung der freien Enthalpie:

$$\Delta G_{es}^{\#} = -N_A \int_{\infty}^{d_{AB}} \text{Kraft} \times d\text{Weg} = -N_A \int_{\infty}^{d_{AB}} \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon x^2} dx = -N_A \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon} \int_{\infty}^{d_{AB}} \frac{dx}{x^2}$$

$$\Delta G_{es}^{\#} = -N_A \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon} \left[\frac{-1}{x} \right]_{\infty}^{d_{AB}} = -N_A \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon} \left(\frac{1}{\infty} - \frac{1}{d_{AB}} \right)$$

$$\Delta G_{es}^{\#} = N_A \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon d_{AB}} = 1.39 \times 10^{-4} \frac{\text{Jm}}{\text{mol}} \frac{z_A z_B}{\epsilon_r d_{AB}} \quad (4.78)$$

Für Wasser mit ϵ_r (25 °C) = 78.54 gilt:

$$\Delta G_{es}^{\#}(\text{H}_2\text{O}) = 17.7 \frac{z_A z_B \text{ kJ } \overset{\circ}{\text{Å}}}{d_{AB} \text{ mol}} \quad (4.79)$$

Es ist einfach, daraus die zugehörige Aktivierungsentropie $\Delta S_{es}^{\#}$ zu berechnen:

$$\Delta S_{es}^{\#} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{es}^{\#}}{\partial T} \right) = N_A \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon_r d_{AB}} \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \quad (4.80)$$

Bemerkung:

$$\Delta S_{es}^{\#} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{es}^{\#}}{\partial T} \right) = - \frac{\partial}{\partial T} N_A \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon} \frac{1}{d_{AB}} = -N_A \frac{z_A z_B e^2}{4\pi d_{AB}} \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\epsilon} = N_A \frac{z_A z_B e^2}{4\pi d_{AB} \epsilon} \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\epsilon} = \frac{-1}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} = \frac{-1}{\epsilon} \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}$$

Zahlenbeispiel: $\left(\frac{\partial \ln \epsilon_r}{\partial T} \right)_{\text{H}_2\text{O}} = -4.6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

Der Abstand d_{AB} beträgt einige zehntel nm. Wir setzen hier: $d_{AB} = 0.2 \text{ nm}$

Die Dielektrizitätskonstante von Wasser bei RT ist: $\epsilon_r = 78.54$

Einsetzen dieser Zahlenwerte in (4.80) liefert:

$$\Delta S_{es}^{\#}(\text{H}_2\text{O}) = -z_A z_B \frac{40 \text{ J}}{\text{K mol}} \quad (4.81)$$

Weil $\left(\frac{\partial \ln \epsilon_r}{\partial T} \right)$ in der Regel negative Werte annimmt, folgt aus (4.79) und (4.80):

$\Delta G_{es}^{\#}$ ist **positiv** und $\Delta S_{es}^{\#}$ ist **negativ** für Ionen **gleicher** Ladung.

$\Delta G_{es}^{\#}$ ist **negativ** und $\Delta S_{es}^{\#}$ **positiv** für Ionen **ungleicher** Ladung.

Man kann die Formeln (4.32) und (4.80) dazu verwenden, den Unterschied im Frequenzfaktor mit variierendem $z_A z_B$ abzuschätzen:

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{\kappa}{(C^\theta)} e e^{\frac{\Delta_R S^{\#}}{R}}, \text{ wobei für die gleichen Bedingungen wie (4.81) gilt:}$$

$$\frac{\Delta_R S^{\#}}{R} \approx \frac{\Delta S_{es}^{\#}}{R} = -\frac{z_A z_B}{R} 40 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} = -4.86 z_A z_B$$

Damit können wir schreiben:

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{\kappa}{(C^\ominus)} e^{10^{-2.1} z_A z_B} \quad (4.82)$$

Aufgabe: Geben Sie A für $\kappa = 1$ in der Form

$A = \text{Zahl} \cdot \text{Einheit} \cdot T \times 10^{-2.1 z_A z_B}$ an.

Tabelle 4.4: Einige Daten für Reaktionen in Wasser bei 25 °C.

Reaktanden	$z_A z_B$	A_{exp} $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\Delta_R S_{\text{exp}}^\#$ $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{es}}^\#$ berechnet	A
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{CSN}^-$	-3	10^{16}	125		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^-$	-2	$5 \cdot 10^{14}$	92		
$\text{ClO}^- + \text{ClO}_2^-$	1	$9 \cdot 10^5$	-82		
$\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2	10^5	-71		
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	4	20	-167		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+}$	4	10^5	-100		

Dieser Vergleich zeigt, dass $\Delta S_{\text{es}}^\#$ einen wichtigen Anteil von

$$\Delta_R S^\# = \Delta S_r^\# + \Delta S_{\text{es}}^\# + \Delta S_s^\# \text{ erfasst.}$$

Wird $\Delta G_{\text{es}}^\#$ in $\Delta_R G^\#$ (4.76) substituiert, so kann der Einfluss der Ionenladungen und der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeitskonstante abgeschätzt werden. Wir setzen κ gleich 1.

$$\ln \frac{k}{k_0} = -\frac{\Delta_R G^\# - \Delta G_{\text{es}}^\#}{RT} + \ln \frac{B}{B_0} - \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon d_{AB} k_B T} \quad (4.83)$$

Für $\epsilon \rightarrow \infty$ folgt $\Delta G_{\text{es}}^\# \rightarrow 0$. Das führt mit $k(\epsilon \rightarrow \infty) = k_\infty$ zu:

$$\ln \frac{k}{k_\infty} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{AB} k_B T} \frac{z_A z_B}{\epsilon_r} \quad (4.84)$$

Bei 300 K und $d_{AB} = 0.4$ nm erhält man aus dieser Formel:

$$\ln \frac{k}{k_\infty} = -140 \frac{z_A z_B}{\epsilon_r} \quad (4.85)$$

Aufgabe: Prüfen Sie, ob der Vorfaktor in Gleichung (4.85) stimmt.

Das ist ein wichtiges Ergebnis. Es zeigt, dass je nachdem ob die Ionen ungleiche oder gleiche Ladung tragen, die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Dielektrizitätskonstanten zu bzw. abnimmt.

Tabelle 4.5: Einige Dielektrizitätskonstanten:

Substanz	Dielektrizitätskonstante	Temperatur
Helium	1.06	2.06 K
n-Pentan	1.84	298 K
CCl ₄	2.24	298 K
CH ₃ OCH ₃	5.02	203 K
C ₂ H ₆ O	41.0	228 K
C ₂ H ₆ O	24.30	298 K
H ₂ O	78.54	303 K

4.4.2 Einfluss der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Auch der Einfluss der Ionenstärke kann mit Hilfe der Theorie des Aktivierten Komplexes verstanden werden. Wir betrachten die folgende bimolekulare Reaktion zwischen zwei Ionen A^{z_A} und B^{z_B}



Gleichgewichtskonstanten von ionischen Systemen müssen immer mit Hilfe der Aktivitäten a_i ausgedrückt werden:

$$K = \frac{a_{C^\#}}{a_A a_B} \quad \text{mit } a_i = [A_i] \gamma_i \quad (4.87)$$

Wir schreiben für den Quotienten der Aktivitätskoeffizienten γ_i : $K_\gamma = \frac{\gamma_{C^\#}}{\gamma_A \gamma_B}$

Für $K^\#$ gilt:

$$K^\# = \frac{[C^\#]M}{[A][B]} \quad (4.88)$$

$$\text{Ionenstärke } I = 0 \text{ (d.h. } \gamma_i = 1) \quad \frac{dP}{dt} = k^\# C^\# = k^0 \frac{[A][B]}{M} \quad (4.89)$$

k^0 entspricht somit der Geschwindigkeitskonstante bei $K_\gamma = 1$. Analog wie in (4.9) gilt: $k^0 = k^\# K^\#$.

Bei einer Ionenstärke $I > 0$ (d.h. $\gamma_i < 1$) müssen wir an die Stelle von k^0 schreiben:

$$k = k^\# \frac{K^\#}{K_\gamma} \quad (4.90)$$

woraus folgt:

$$\frac{k}{k^0} = \frac{1}{K_\gamma} = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C} \quad (4.91)$$

Die Aktivitätskoeffizienten können mit Hilfe der Debye-Hückel Formel

$$\log_{10} \gamma_J = -A z_J^2 I^{1/2} \quad (4.92)$$

berechnet werden. Dabei ist I die dimensionslose Ionenstärke und b_i sind die Ionenkonzentrationen, ausgedrückt in Molalitäten:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \left(\frac{b_i}{b^\circ} \right) \quad (4.93)$$

Der Faktor A hat in Wasser bei Raumtemperatur den Wert: $A = 0.509$.

Einsetzen und Umformen führt zu:

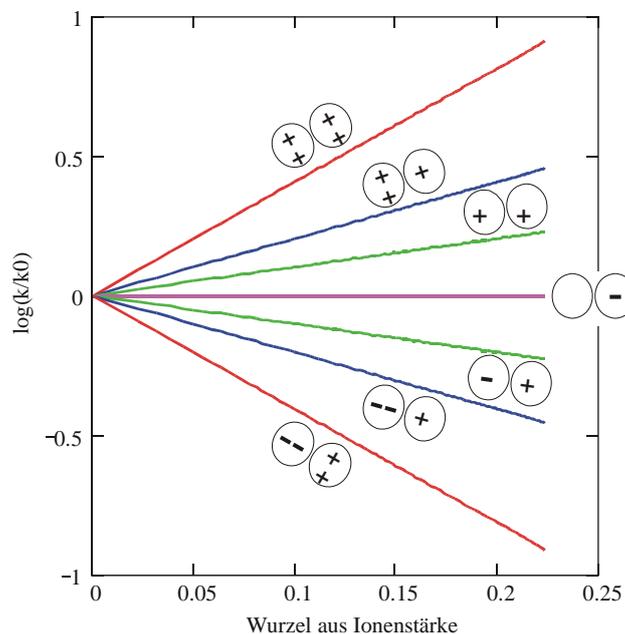
$$\log_{10} \frac{k}{k^0} = \log_{10} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C} = -A I^{1/2} (z_A^2 + z_B^2 - z_C^2) \quad (4.94)$$

Wegen $z_C^2 = (z_A + z_B)^2$ erhalten wir:

$$\log_{10} \frac{k}{k^0} = 2A I^{1/2} z_A z_B \quad (4.95)$$

Diese Gleichung zeigt, wie die Geschwindigkeit von Reaktionen zwischen Ionen von der Ionenstärke abhängt. Diese Abhängigkeit heisst **kinetischer Salzeffekt**. Figur 4.3 zeigt den kinetischen Salzeffekt für Reaktionen in Wasser bei 298 K, berechnet nach dieser Gleichung.

Konsequenzen: Bei Ionenreaktionen muss man zusammen mit der Geschwindigkeitskonstanten auch die Ionenstärke angeben. Reaktionen zwischen gleichartig geladenen Ionen werden durch Erhöhung der Ionenstärke beschleunigt. Reaktionen zwischen ungleichartig geladenen Ionen werden durch Erhöhung der Ionenstärke verlangsamt.



Figur 4.3: Einfluss der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen geladenen Reaktanden.

Bei grosser Ionenstärke sollte an Stelle der Gleichung (4.92) das Ergebnis der erweiterten Hückel Theorie für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten verwendet werden.

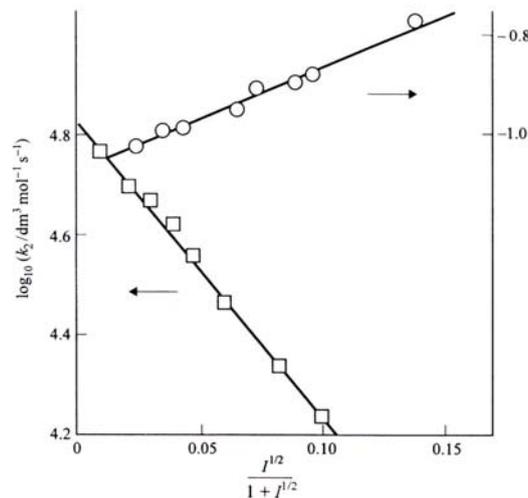
$$\log_{10} \gamma_J = -A z_J^2 \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad (4.96)$$

Einsetzen dieser Gleichung in

$\log_{10} \frac{k}{k^0} = \log_{10} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C}$ führt zu:

$$\log_{10} \frac{k}{k^0} = 2A z_A z_B \frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} \quad (4.97)$$

Ein Beispiel dazu ist in Figur 4.4 für die Reaktionen $I^- + S_2O_8^{2-}$ und $Fe^{2+} + Co(C_2O_4)_3^{3-}$ in wässriger Lösung gezeigt.



Figur 4.4: Einfluss der Ionenstärke auf die Geschwindigkeitskonstanten der folgenden Reaktionen (in Wasser, bei Raumtemperatur):
Kreise, rechte Skala: $I^- + S_2O_8^{2-}$; Rechtecke, linke Skala: $Fe^{2+} + Co(C_2O_4)_3^{3-}$

4.5 Katalyse

Viele chemische Reaktionen werden beschleunigt, wenn dem Reaktionsgemisch eine Substanz beigelegt wird, die durch die eigentliche Reaktion nicht verbraucht wird. Beispiele dazu sind etwa der Abbau von Stärke zu Zuckern, der durch die Beigabe von Säuren beeinflusst wird, die Zersetzung von Wasserstoffperoxid durch Beigabe von Eisenionen oder Bromid- oder Iodid-Ionen und der Einfluss von Platin auf die Hydrierung von Ethen. Den zur Zeit wohl höchsten Bekanntheitsgrad besitzt der Kraftfahrzeugabgas-Katalysator. Auf enzymkatalysierte Reaktionen wurde in 4.2.1 hingewiesen.

Der Begriff "Katalysator" wurde bereits 1835 von Berzelius geprägt. Die 1895 von Wilhelm Ostwald eingeführte Definition für einen Katalysator lautet:

Katalysatoren sind Stoffe, die die Aktivierungsenergie zum Ablauf einer bestimmten Reaktion herabsetzen und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, ohne bei der Reaktion verbraucht zu werden; ein Katalysator geht unverändert aus der Reaktion hervor.

Es lohnt sich an dieser Stelle einen Originaltext von Wilhelm Ostwald aus dem

Jahr 1911 (Die Mühlen des Lebens) nachzulesen.

Achtes Kapitel.

Die Verbrennung des Kohlenstoffes im Lebewesen.

Wir wollen nun einer gegebenen Menge Kohlenstoff auf ihrem Wege durch den Tier- und Pflanzenkörper, sowie durch die atmosphärische Luft folgen. Wir nehmen an, daß wir eine gewisse Menge von einem Pflanzenstoff, etwa Zucker oder Öl, haben, der dann von einem Tiere als Nahrung aufgenommen wird. Das Tier ist beständig wärmer als seine Umgebung. Bei Warmblütern, Säugetieren und Vögeln, ist das in einem sehr hohen Maße der Fall, aber auch die sogenannten Kaltblüter zeigen immer eine Temperatur, die um einige Grade höher ist, als die ihrer Umgebung von Luft oder Wasser, in der sie leben. Stellt man sich die Frage, woher diese Wärme kommen mag, so liegt die Vermutung nahe genug, daß es sich um einen Verbrennungsvorgang handelt, durch den die Wärme gebildet wird, gerade ebenso wie wir durch Verbrennen von Pflanzenkörpern, dem Holz der gegenwärtig lebenden Pflanzen oder den Überresten vorweltlicher Pflanzen, wie sie in der Braunkohle und Steinkohle vorhanden sind, Wärme erzeugen. Wenn wir solche Pflanzenkörper im Ofen verbrennen, so entwickeln sich entsprechende Wärmemengen, die um so größer sind, je größere Mengen dieser Stoffe hier verbrennen. Wir können also den Körper der Tiere als eine Art Ofen betrachten. Wir finden eine weitere Ähnlichkeit mit einem Ofen darin, daß die Kohle oder das Holz im Ofen nicht brennen will, wenn keine Luft hinzutreten kann. Ebenso können Tiere und Menschen nicht leben, wenn ihnen die Luft abgeschnitten wird. Man überzeugt sich durch entsprechende Versuche leicht, daß es sich nur um den Sauerstoffgehalt der Luft handelt, nicht um den Stickstoff, der beigemischt ist. Die Notwendigkeit der Luft, d. h. des Sauerstoffs, ist so groß, daß die meisten Tiere auch nur wenige Minuten hindurch den Mangel an Luft nicht ertragen können, ohne zugrunde zu gehen.

Natürlich ist die Ähnlichkeit, so groß sie ist, noch kein Beweis. Wir haben aber die Mittel an der Hand, den Beweis tatsächlich zu führen. Welche Stoffe entstehen bei der Verbrennung des Öls oder des Zuckers oder ähnlicher Pflanzenkörper?

Wir wissen es bereits aus den einfachen Versuchen, die früher beschrieben worden sind, daß Wasser in Gestalt von Wasserdampf entsteht und außerdem gasförmiges Kohlendioxyd. Wir wiederholen nun genau dieselben Versuche mit der Luft, welche wir aus unseren Lungen ausatmen. Wir hauchen in ein kaltes trockenes Glas hinein. Jedermann weiß, daß aus dem Hauch ein Beschlag von Wassertröpfchen sich an dem Glase bildet, der ebenso aussieht, wie der Beschlag von Wassertröpfchen, welcher dadurch entsteht, daß man eine Flamme einer Kerze oder eines ähnlichen Stoffes in das Glas hineinhält. Ferner müssen wir nachsehen, ob sich Kohlendioxyd in der Luft befindet, welche wir ausatmen. Zu diesem Zwecke blasen wir vermittle einer Röhre die Luft aus unseren Lungen in ein Glas mit Kalkwasser hinein und wir beobachten in der That, daß in wenigen Augenblicken das Wasser die wohlbekannte weiße Trübung annimmt, daß also die Reaktion oder das Erkennungszeichen des Kohlendioxyd auch der Atemluft eigen ist. Wir überzeugen uns derart, daß wirklich die Ähnlichkeit zwischen der Verbrennung solcher Stoffe etwa in einem Ofen und zwischen dem Vorgang, der in unserm Körper vor sich geht, nach allen Richtungen vorhanden ist. Sowohl die Wärmeentwicklung läßt sich nachweisen, wie auch die Entstehung der Verbrennungsprodukte.

Nur in einer Beziehung besteht ein sehr großer Unterschied. Während die Temperatur im Ofen sehr hoch ist (800—1000°), so ist die Temperatur im Körper des Menschen und des Tieres nur niedrig, bis etwa 36° je nach der Natur des betreffenden Geschöpfes, und wir erreichen jedenfalls bei weitem nicht die hohen Temperaturen, bei welchen Öl oder Holz oder ähnliche Stoffe anfangen zu brennen. Wir haben also im tierischen Körper die Tatsache einer Verbrennung bei niedriger Temperatur vor uns und diese Tatsache ist das letzte Hindernis, um die Theorie der Verbrennung für die Vorgänge, welche im tierischen Körper stattfinden, ohne weiters anzunehmen.

In der That hat die Aufklärung dieser Tatsache noch eine sehr laue und schwierige Arbeit beansprucht, nachdem man schon längst in bezug auf die Hauptsache im klaren gewesen war. Erst in den letzten Jahrzehnten ist die Forschung soweit gekommen, daß sie wissenschaftliche Klarheit darüber gewonnen und im einzelnen nachgewiesen hat, wie solche chemische Vorgänge, die gewöhnlich nur bei hoher Temperatur schnell genug stattfinden, doch bei niedriger auch verlaufen können, ohne daß man auch nur an einer einzigen Stelle eine höhere Temperatur nachweisen kann.

Wir können uns auf die Einzelheiten dieser merkwürdigen Vorgänge an dieser Stelle nicht einlassen. Ich will nur auf eine wohlbekannte Tatsache hinweisen, welche ein Beispiel für einen derartigen Vorgang gibt. Jedermann weiß, daß wenn Leuchtgas aus dem Brenner strömt, ohne daß man eine Flamme daran hält, dieses Leuchtgas sich mit der Luft vermischt, ohne sich zu entzünden, obwohl es ja in der Luft brennbar ist. Es sind also die chemischen Bedingungen einer Verbrennung vorhanden, ohne daß sie eintritt. Ebenjowenig entzünden sich ja auch die anderen brennbaren Stoffe, Öl, Weingeist, Steinöl oder Holz an der Luft, obwohl sie brennbar sind. Alle diese Stoffe verbrennen nur, wenn sie sich bei hoher Temperatur befinden. Dazu ist nur nötig, daß einige Teile von ihnen auf irgendeine Weise, etwa durch die Flamme eines Zündhölzchens erwärmt werden. Dann entsteht nämlich durch die Verbrennung selbst so viel Wärme, daß auch die angrenzenden Teile bis auf die „Entzündungstemperatur“, d. h. die Temperatur gelangen, bei welcher sich der chemische Vorgang der Verbindung mit Sauerstoff schnell genug fortsetzt, um sich dauernd im Gange zu halten. Wird dagegen die Stelle soweit abgekühlt, daß die Geschwindigkeit des Verbindungsvorganges zu klein wird, so hört diese selbsttätige Fortsetzung auf und der brennende Körper „erlischt“. Hierauf beruht alles Auslöschen, sei es durch Wasser, sei es durch Ausblasen.

Nun lassen wir aber Leuchtgas in die Luft ausströmen und halten eine sogenannte Zündpille hinein, wie man sie benutzt, um ein selbsttätiges Anzünden des Gases an einem unbequem erreichbaren Brenner hervorzubringen. Sobald das Gas mit der Zündpille in Berührung kommt, wird sie glühend und das Gas entzündet sich alsbald an diesem glühenden Körper. Wir haben hier also die Tatsache, daß das Leuchtgas, welches für sich mit Luft gemischt nicht brennt, doch verbrennt und die Zündpille erhitzt, wenn es mit dieser in Berührung kommt. Die Zündpille enthält nämlich eine kleine Menge von dem Metall Platin und dieses Metall hat die Eigenschaft, daß es die Verbrennung des Gases mit der Luft, welche sonst erst bei hoher Temperatur stattfindet, schon bei gewöhnlicher Temperatur in Gang bringen kann.

Dies ist keineswegs das einzige Beispiel für diese merkwürdigen Erscheinungen, vielmehr ist, wie sich erst in neuerer Zeit herausgestellt hat, die ganze Chemie erfüllt von derartigen Vorgängen, bei denen durch die Gegenwart eines fremden Stoffes der chemische Verbindungsvorgang zwischen gegebenen Stoffen beschleunigt wird,

die zwar sich verbinden können, es aber erst bei höherer Temperatur in sichtbarer Weise tun. Die Aufklärung dieser Tatsachen beruht darauf, daß jene Verbindungsvorgänge, also auch die Verbrennung, bei gewöhnlicher Temperatur tatsächlich stattfinden, aber in so außerordentlich geringem Maße, daß es vollkommen unmöglich ist, mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln in absehbarer Zeit irgendwelche Produkte dieser Vorgänge zu sammeln. Erhöht man die Temperatur stufenweise, so kommt man in Gebiete, bei welchen man zwar mit bloßem Auge und ohne besondere Hilfsmittel nichts Besonderes sehen kann, wo man aber durch feinere chemische Hilfsmittel schon erkennen kann, daß die Verbrennung vor sich geht. Und je höher die Temperatur steigt, um so schneller werden solche Vorgänge, bis sie schließlich mit einer solchen Schnelligkeit erfolgen, daß man ohne weitere Maßnahmen mit bloßem Auge durch die entstehende Flamme und die örtliche starke Temperaturerhöhung erkennen kann, daß tatsächlich die Verbindung stattfindet. Solche Stoffe wie das Platin in der Zündpille und die anderen ähnlich wirkenden haben die besondere Eigenschaft, daß sie gewisse Vorgänge, welche an und für sich stattfinden können und auch tatsächlich stattfinden, nur mit außerordentlicher Langsamkeit, sehr stark beschleunigen und dadurch bei niedriger Temperatur Vorgänge hervorbringen, wie sie sonst erst bei viel höheren Temperaturen eintreten würden.

Solche Stoffe heißen Katalysatoren. Sie wirken auf die chemischen Vorgänge ungefähr so, wie das Öl auf eine Maschine, deren Teile rauh sind und stark aneinander reiben. Während die Maschine bei gegebener Kraft nicht von der Stelle gehen will, solange dieser Zustand besteht, wird sie sofort beweglich, sobald man die rauhen Teile mit Öl glättet und dadurch die Geschwindigkeit der Bewegung erhöht. Es ist wichtig, daß man auch bei den Katalysatoren diesen Gesichtspunkt festhalten kann. Denn sie haben niemals die Eigenschaft Vorgänge zu ermöglichen, die an und für sich nicht stattfinden könnten, sondern sie haben immer nur die Eigenschaft, daß sie an und für sich mögliche und wirkliche Vorgänge auf ein anderes Tempo bringen, daß sie sozusagen das Pendel ihrer Uhr in mehr oder weniger starkem Maße verkürzen oder unter Umständen wohl auch verlängern. Der Körper des Menschen und der Tiere und, wie wir gleich hinzufügen können, auch der Körper der Pflanzen, bildet nun eine große Menge derartiger katalytischer Stoffe. Insbesondere befinden sich in allen Geweben der Tiere solche Stoffe, die die Nahrungsmittel, die durch die Lymphe und das Blut in alle Pro-

vinzen des Körpers getragen werden, mit dem vorhandenen Sauerstoff verbinden und sie dadurch verbrennen.

Es findet also wirklich im Innern des Körpers ein Verbrennungsvorgang statt, der sämtliche Eigenschaften eines gewöhnlichen Verbrennungsvorganges besitzt, nur daß durch die Hilfe der Katalysatoren die Verbrennung, anstatt bei 800 und mehr Grad einzutreten, schon bei der Temperatur des Körpers eintritt.

Aber auch hier geschieht die Verbrennung um so schneller, je höher die Temperatur ist und je stärker die Katalysatoren wirken. So rühren beispielsweise die hohen Temperaturen im Fieber daher, daß der Mensch in diesem Zustande mehr von seinen Stoffen verbrennt, als im normalen Zustande. Dadurch steigt einerseits die Temperatur und findet andererseits die wohlbekannte Schwächung und Erschöpfung des fieberkranken Organismus infolge des übernormal gesteigerten Verbrauches statt.

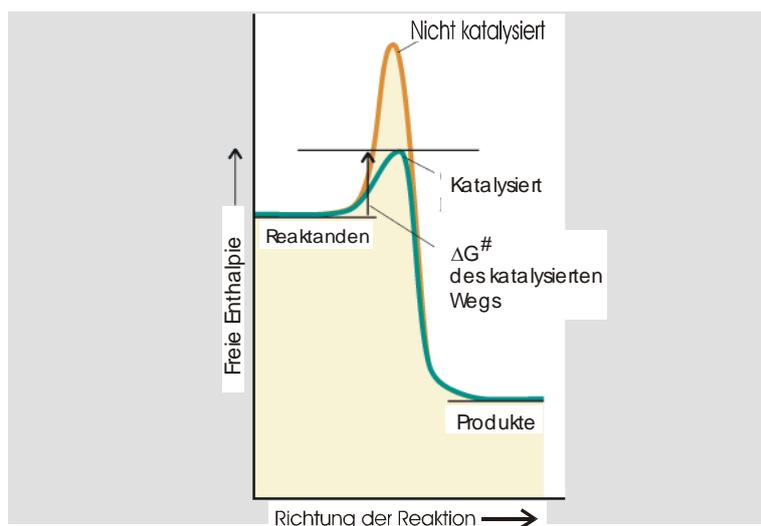
Eine etwas strenger gefasste aber auch abstraktere Definition als diejenige von Ostwald lautet:

Ein Katalysator ist eine Substanz, die die Geschwindigkeit einer Reaktion verändert ohne die integrale Änderung der Freien Standard-Enthalpie zu modifizieren. Daraus folgt, dass ein Katalysator keinen Einfluss auf die Gleichgewichtslage hat.

Charakteristisch für diese Definitionen ist, dass nichts über die Menge an Katalysator ausgesagt wird. Oft ist es so, dass kleine Mengen an Katalysatoren ausreichen. Die Menge ist aber kein Charakteristikum eines Katalysators.

(Jöns Jacob Freiherr von Berzelius (1779–1848), Prof. für Chemie, Stockholm. Arbeitsgebiete: Atomgewichtsbestimmung, Tabelle der Atomgewichte mit Sauerstoff als Bezugselement ($O = 100$), Begründung der Elementaranalyse, Entdeckung von Selen, Silicium, Thorium, Zirkonium, Aufstellung einer dualistischen elektrochemischen Theorie und des Isomeriebegriffs, Isolierung der Fleischmilchsäure (1808), des Caseins und Fibrins (1812), Einführung der heutigen chemischen Zeichensprache, des Begriffs der „Organischen Chemie“ und des Begriffs "Katalyse (1835)).

Wenn die Aktivierungsenergie einer Reaktion gross ist, dann werden bei Raumtemperatur nur wenige Moleküle genügend Energie haben, um reagieren zu können. Ein Katalysator setzt die Aktivierungsenergie herab — bzw. die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta_R G^\ddagger$ —. Das erfolgt dadurch, dass er einen andern Reaktionsweg ermöglicht, so dass der langsame und damit **geschwindigkeitsbestimmende** Schritt der nicht katalysierten Reaktion vermieden wird. Es resultiert eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit in derselben Richtung, bei gleichbleibender Temperatur. Die Wirkungsweise eines Katalysators ist in Figur 4.5 illustriert.



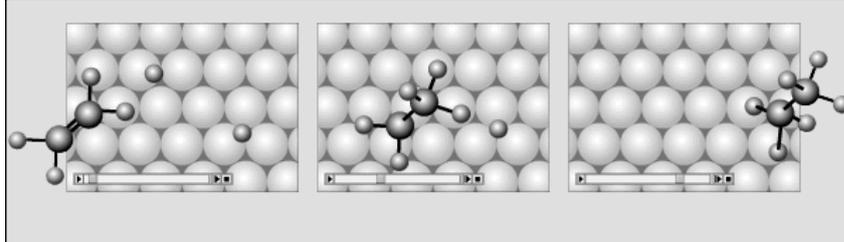
Figur 4.5. Wirkungsweise eines Katalysators.

Ein Katalysator beeinflusst die Geschwindigkeit einer Reaktion, **nicht** jedoch die Gleichgewichtslage.

4.5.1 Einige Beispiele

Beispiel 1: Der in Aufgabe 4.12 besprochene enzymkatalysierte Abbau von Sucrose ist ein gutes Beispiel. Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist im Grenzfall direkt proportional zu der Enzymkonzentration E_0 .

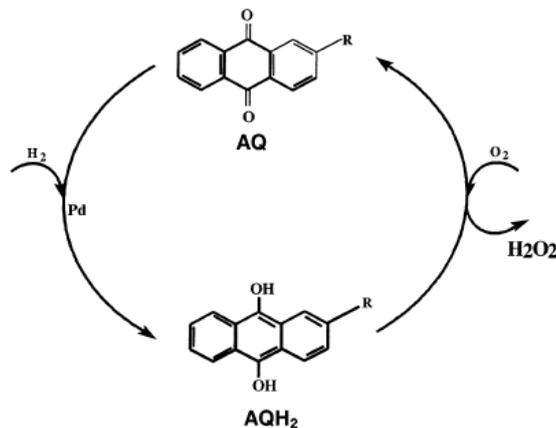
Beispiel 2: Ein anderes Beispiel ist die in Figur 4.6 illustrierte Katalyse der Hydrierung von Ethen zu Ethan.



Figur 4.6. Wirkungsweise eines metallischen Katalysators wie Pd, Pt, Ni auf die Hydrierung von Ethen.

Frage: Werden H_2 und O_2 in einem sauberen Gefäss im Verhältnis 2:1 gemischt, so passiert nichts. Bei Zugabe von etwas Platinschwarz, reagiert das Gemisch explosionsartig! Weshalb reagieren H_2 und O_2 in reinem Zustand nicht spontan?

Beispiel 3: Ein interessantes Beispiel ist die Synthese von Wasserstoffperoxid, von dem jährlich etwa 2 Millionen Tonnen produziert werden. Der grösste Teil davon wird nach verschiedenen Varianten des Anthrachinon-Verfahrens hergestellt (Riedl und Pfeleiderer, 1935):



$R = C_2H_5, C(CH_3)_3, CH_2-C(CH_3)_3, CH(CH_3)-n-C_3H_7$ oder Mischungen.

Die organischen „Reaktionsträger“ werden in einem komplexen Lösungsmittel-Gemisch aus Aromaten (als Chinon-Löser), und polaren Verbindungen, z. B. Methylcyclohexanolacetat (als Hydrochinon-Löser), im Kreislauf geführt; das durch Oxidation mit Luft bei 30–80 °C/500 kPa gebildete H_2O_2 wird mit Wasser extrahiert. Dabei fällt eine ca. 15–35 %ige H_2O_2 Lösung an.

H₂O₂ in CO₂: Sustainable Production and Green Reactions

DAN HÂNCU,[†] JORDAN GREEN,[‡] AND ERIC J. BECKMAN*

Chemical Engineering Department, Benedum Hall 1249, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania 15261, and Chemical Engineering Department, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania 15261

Received June 26, 2001

ABSTRACT

Hydrogen peroxide is a “green” oxidant whose relatively high cost has prevented it from being applied to commodity chemical processing. Interestingly, those attributes of the current H₂O₂ process that contribute to the high cost also contribute to its nonsustainable features. We have consequently explored the generation of hydrogen peroxide both by the AQ route and directly from hydrogen and oxygen using liquid CO₂ as the solvent, because CO₂ provides some unique advantages to H₂O₂ synthesis.

Introduction

Hydrogen peroxide is widely accepted as a green oxidant, because it is relatively nontoxic and breaks down readily in the environment to benign byproducts.¹ However, the process by which most of the world’s H₂O₂ is produced (the anthraquinone, or AQ process) employs multiple unit operations, generates considerable waste and requires significant energy input, lowering the sustainability of the process and raising the production cost. Hydrogen peroxide is a green alternative to conventional oxidants, but its cost limits its application to higher value operations or areas where replacement of chlorinated oxidants produces a powerful market pull, as in paper bleaching.

The sequential hydrogenation and oxidation of an alkyl anthraquinone is currently used to produce over 95% of the world’s hydrogen peroxide. A 2-alkyl anthraquinone is dissolved in a mixture of an aromatic plus a long-chain

Eric Beckman received his B.S. degree in chemical engineering from MIT in 1980. Following a short industrial career (first at Monsanto’s Plastics & Resins Division, then Union Carbide’s Silicones and Urethane Intermediates Group), he attended the University of Massachusetts-Amherst, where he received a Ph.D. in polymer science & engineering under the direction of Roger Porter. Following a postdoctoral appointment at Battelle’s Pacific Northwest Laboratories, he joined the University of Pittsburgh in 1989, where he is currently Bayer Professor of Chemical Engineering. Dr. Beckman’s group has published over 150 papers (and 15 patents) on design of highly CO₂-soluble polymers, use of CO₂ as both solvent and raw material in chemical processing, and design of polymers for use in medical applications. He currently supervises a research group of 10 graduate students and postdoctoral researchers.

Dan Hâncu received his B.S. in chemical engineering from the University of Bucharest in 1994, then M.S. (1997) and Ph.D. (1999) degrees in chemical engineering from the University of Pittsburgh under the direction of Eric Beckman. From 1999 to 2001, Dr. Hâncu worked for Lyondell Chemical Co. (Newtown Square, PA) on development of new propylene oxide processes. Dr. Hâncu recently (2002) moved to GE (Shenectady, NY), where his responsibilities will include investigating combinatorial approaches to catalyst development.

Jordan Green is an undergraduate student in the chemical engineering department at Carnegie-Mellon University.

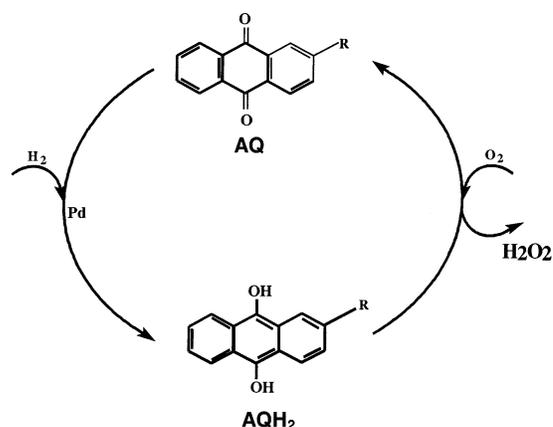


FIGURE 1. Chemical (top) and process (bottom) schematic representations for the production of hydrogen peroxide using the sequential hydrogenation and oxidation of an alkyl anthraquinone.

alcohol (the “working solution”) and then is hydrogenated over a palladium catalyst in a 3-phase reactor (see Figure 1). The resulting anthrahydroquinone is oxidized by air in a subsequent reactor (2-phase, no catalyst), producing hydrogen peroxide and regenerating the anthraquinone. The H₂O₂ is stripped from the working solution into water in a counter-current column, producing (typically) 30 wt % H₂O₂, which is then distilled to remove impurities introduced during the production process and also to raise the concentration. The AQ process has supplanted all of its competitors (electrochemical, secondary alcohol oxidation), because it generates H₂O₂ continuously at mild temperatures (40–60 °C) while preventing contact between H₂ and O₂ during production. The AQ process, however, suffers from innate inefficiencies owing to transport limitations in both reactors and organic contamination of the product during recovery by liquid–liquid extraction. Diffusional limitations to reaction mandate use of larger equipment and higher temperatures than are desired. Control of hydrogen/AQ stoichiometry and anthraquinone residence time during hydrogenation is difficult, promoting byproduct formation. Overhydrogenation of the AQ and the solvent during the process cycle requires constant disposal of nonreactive byproducts and AQ makeup. Contact between the water and working solution in the stripping column cross-contaminates the phases; this, plus a nonoptimal partition coefficient (of H₂O₂ between organic and aqueous phases), mandates use of distillation to both concentrate and purify H₂O₂, a major energy sink in the process.²

Gelbein³ has estimated that of the \$175/lb-mol cost of hydrogen peroxide, perhaps \$2/lb-mol derives from the cost of the O₂ and H₂, but \$5.40/lb-mol is needed for solvent and anthraquinone makeup and \$1.50/lb-mol for energy. Because H₂O₂ plants incorporate numerous unit operations, they have relatively large capital costs (and, hence, fixed costs of over \$7.00/lb-mol of H₂O₂). An

* To whom correspondence should be addressed.

[†] Current Address: Lyondell Chemical Company. Phone: (610) 359-7602. E-mail: dan.hancu@lyondell.com.

[‡] Carnegie-Mellon University.

Beispiel 4: Für Demonstrationszwecke geeigneter ist die durch Bromid- oder Iodidionen katalysierte Zersetzung von H_2O_2 .

Reines Wasserstoffperoxid ist eine farblose, mit Wasser mischbare und in vielen organischen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit, die bei $150,2\text{ }^\circ\text{C}$ siedet. In wässriger Lösung werden Wasserstoff-Brückenbindungen ausgebildet, welche diejenigen in den reinen Komponenten an Stärke übertreffen. Sehr reines H_2O_2 ist bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ beständig, doch nimmt die Zersetzungs-Neigung mit steigender Temperatur zu, insbesondere bei Anwesenheit von Spuren katalytisch wirkender organischer und anorganischer Substanzen (z.B. Schwermetall-Salzen).



Die Zersetzung kann explosionsartig erfolgen, während 90 %ige oder verdünntere wässrige Lösungen bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ nicht zur Detonation gebracht werden können. Hingegen zerfällt in Wasser gelöstes H_2O_2 in Gegenwart von Staub, Schwermetallen und Alkalien (z. B. Ammoniak oder den aus Glas freiwerdenden Alkalien) allmählich in Wasser und Sauerstoff. Die Zersetzungsreaktion verläuft über freie Radikale



Um den Zerfall des H_2O_2 während der Aufbewahrung zu verzögern, gibt man wässrigen Lösungen kleine Mengen von *Stabilisatoren* zu, z. B. Natriumphosphate und -stannate. Chelat-Bildner bilden mit Schwermetall-Salzen Komplexverbindungen, so daß diese das H_2O_2 nicht mehr zersetzen können.

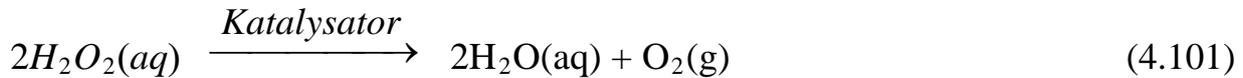


Figur 4.7. Demonstration der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid in 30 % iger wässriger Lösung. Zu einer 30 %igen wässrigen Lösung wird etwas KBr (oder KI) gegeben. Die Gasbildung kann anhand des Ballons beobachtet werden. Vorsicht! die Reaktion ist exotherm, dadurch wird die Lösung warm und die Reaktion läuft immer schneller ab.

Die folgende Zersetzungsreaktion läuft in sehr reiner Lösung nicht oder nur äußerst langsam ab.

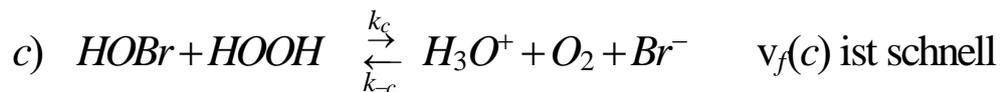
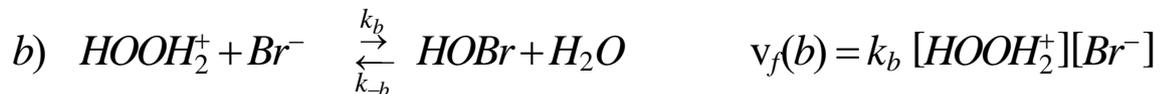
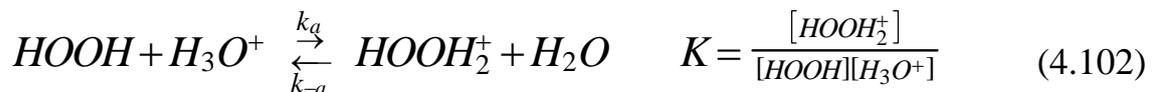


Katalysatoren wie etwa KI, KBr, Pt-Schwarz, MnO₂, Blut, etc. wirken bereits in kleinen Mengen beschleunigend.



Reaktionsmechanismus:

a) Vorgelagertes Gleichgewicht:

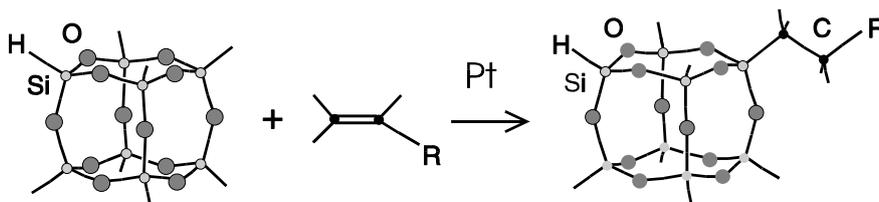


Da *HOBr* im Schritt c) augenblicklich zerfällt, ist $v_f(b)$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Damit gilt für die Bildungsrate von O_2 :

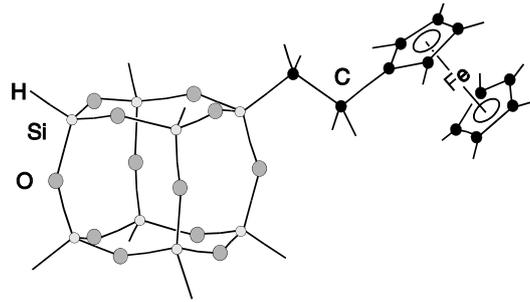
$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_b [HOOH_2^+][Br^-] = k_b K [H_2O_2][H_3O^+][Br^-] \quad (4.103)$$

Das heisst, dass die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional zur Konzentration an Bromidionen ist. Sie ist aber auch direkt proportional zur H_3O^+ Konzentration und somit auch säurekatalysiert.

Beispiel 5: Als weiteres Beispiel wählen wir eine Laborsynthese. Die folgende Hydrosilylierung einer Siliziumverbindung kann ohne geeigneten Katalysator nicht durchgeführt werden. Als Katalysator kann Platin in geeigneter Form dienen. Es sind auch andere Katalysatoren für Hydrosilylierungsreaktionen bekannt.



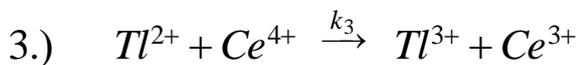
Eine metallorganische Siliziumverbindung, die auf diesem Weg hergestellt werden kann, ist z.B. (G. Calzaferri und Roman Imhof, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992, 3391; ibid 1994, 3123):



Beispiel 6: Die Redoxreaktion zwischen Cer- und Thallium-Ionen in wässriger Lösung gemäss



läuft extrem langsam ab. Das Problem ist, dass 2 Elektronen aufs Mal übertragen werden müssen und dass die Reaktion $Ce^{4+} + Tl^+ = Ce^{3+} + Tl^{2+}$ nur sehr langsam abläuft. Die Reaktion wird durch Zusatz von Ag^+ beschleunigt. Dabei laufen die folgenden Reaktionen ab, bei denen jeweils nur ein Elektron übertragen wird:



Die Geschwindigkeit der Bildung von Tl^{3+} kann wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{d[Tl^{3+}]}{dt} = k_3[Tl^{2+}][Ce^{4+}] \quad (4.106)$$

Das Tl^{2+} , das im 2.) Schritt gebildet wird, sorgt dafür, dass Tl^{3+} im dritten Schritt sehr schnell via eine Eielektronenübertragung entstehen kann. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Reaktion 2.). Somit gilt:

$$\frac{d[Tl^{3+}]}{dt} = k_2[Ag^{2+}][Tl^+] \quad (4.107)$$

Nach einer kurzen Einschaltperiode bleibt die Konzentration des zweiten Zwischenprodukts, Ag^{2+} , konstant. Damit können wir schreiben:

$$\frac{d[Ag^{2+}]}{dt} = k_1[Ag^+][Ce^{4+}] - k_{-1}[Ag^{2+}][Ce^{3+}] - k_2[Ag^{2+}][Tl^+] = 0 \quad (4.108)$$

$$[Ag^{2+}] = \frac{k_1[Ag^+][Ce^{4+}]}{k_{-1}[Ce^{3+}] + k_2[Tl^+]} \quad (4.109)$$

und finden

$$\frac{d[Tl^{3+}]}{dt} = k_2 \frac{k_1 [Ag^+] [Ce^{4+}]}{k_{-1} [Ce^{3+}] + k_2 [Tl^+]} [Tl^+] \quad (4.110)$$

$$\frac{d[Tl^{3+}]}{dt} = k_1 k_2 \frac{[Ce^{4+}] [Tl^+]}{k_{-1} [Ce^{3+}] + k_2 [Tl^+]} [Ag^+] \quad (4.111)$$

Die Bildungsgeschwindigkeit von Tl^{3+} ist also direkt proportional zur Silberionenkonzentration. Ag^+ wird in der Reaktion nicht verbraucht. Ag^+ Ionen können auch andere Redoxreaktionen katalysieren, wobei Ag^{2+} als Zwischenprodukt auftritt.

Silberionen zeigen sehr oft katalytische Eigenschaften. Das hängt damit zusammen, dass sie in der Regel nur labile Komplexe mit dem Lösungsmittel (Wasser, DMSO etc.) und auch mit vielen Reaktanden zeigen. Das heisst, dass für eine Änderung ihrer Solvathülle nur wenig Energie aufgewendet werden muss. Ähnliches gilt für Cu^+ Ionen, die allerdings in wässriger Umgebung instabil sind.

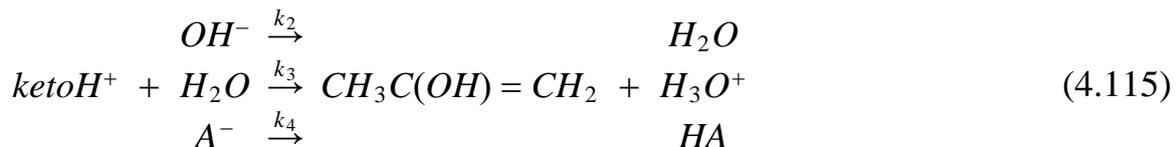
Beispiel 7: Es gibt zahlreiche Beispiele für Reaktionen, deren Geschwindigkeit durch Zugabe einer Brönsted Säure oder Base erheblich beeinflusst werden kann. Ein klassisches Beispiel einer säurekatalysierten Reaktion ist die Halogenierung von Aceton $CH_3COCH_3 + X_2 \rightleftharpoons CH_3CCH_2X + HX$, die über das Enol läuft, dessen Bildung sowohl säure- als auch basekatalysiert ist:



Protonierungsreaktionen sind oft sehr schnell, so dass sie als vorgelagertes Gleichgewicht behandelt werden können:

$$K = \frac{[ketoH^+]}{[keto][H^+]} M \quad (4.114)$$

Für die Bildung des Enols, muss von einer der beiden Methylgruppen ein Proton abgespalten werden. Als Protonenakzeptoren können verschiedene Spezies fungieren:



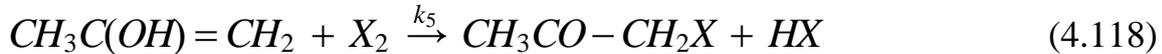
Die Geschwindigkeit der Bildung des Enols ist gleich der Summe der Geschwindigkeiten dieser drei Reaktionen:

$$\frac{d[eno]}{dt} = k_2 [ketoH^+] [OH^-] + k_3 [ketoH^+] + k_4 [ketoH^+] [A^-] \quad (4.116)$$

Vorklammern von $[ketoH^+]$:

$$\frac{d[enol]}{dt} = [ketoH^+] \{k_2[OH^-] + k_3 + k_4[A^-]\} \quad (4.117)$$

Die Reaktion



verläuft für X_2 gleich Br_2 und I_2 sehr schnell. Ihre Geschwindigkeit wird durch die Verfügbarkeit des Enols bestimmt. Dadurch gilt für die Geschwindigkeit der Halogenierung:

$$\frac{d[keto-X]}{dt} = \frac{d[enol]}{dt} \quad (4.119)$$

Wegen $[ketoH^+] = K [keto][H^+]M^{-1}$ folgt:

$$\frac{d[keto-X]}{dt} = KM^{-1}[keto] \{k_2[OH^-][H^+] + k_3[H^+] + k_4[A^-][H^+]\} \quad (4.120)$$

Es lohnt sich, das Ionenprodukt von Wasser ($K_w = [H^+][OH^-]M^{-2}$) und die Säurekonstante von HA ($K_a = ([A^-][H^+])/([HA]M)$) zu verwenden:

$$\frac{d[keto-X]}{dt} = K[keto] \{k_2K_wM + k_3[H^+] + k_4K_a[HA]\} \quad (4.121)$$

Wir fassen die 6 Konstanten in dieser Gleichung wie folgt zusammen:

$k_O = Kk_2K_wM$; $k_{H^+} = k_3K$; $k_{HA} = k_4KK_a$. Das führt zu dem folgenden Ausdruck:

$$\frac{d[keto-X]}{dt} = [keto](k_O + k_{H^+}[H^+] + k_{HA}[HA]) \quad (4.122)$$

Die Halogenierung von Aceton wird auch durch Basen katalysiert. In diesem Fall wurde das folgende Geschwindigkeitsgesetz gefunden:

$$\frac{d[keto-X]}{dt} = [keto](k + k_{OH^-}[OH^-] + k_{B^-}[B^-]) \quad (4.123)$$

Diese beiden Gleichungen wollen wir wie folgt zusammenfassen:

$$v = (k' + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-])[Edukt] \quad (4.124)$$

Daraus wird ersichtlich, dass je nach pH Wert des Reaktionsgemischs, der Säure- bzw. der Base-katalysierte Mechanismus dominiert.

Frage: Wie ist k' definiert?

$$\frac{d[P]}{dt} = k [A][P] \quad (4.125)$$

Die Reaktion kann erst dann starten, wenn etwas P zugegeben wird oder auf einem anderen Weg gebildet worden ist.

Worin besteht die Autokatalyse bei der Titration von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat?

Für eine Reaktion



ist das denkbar einfachste Autokatalyse-Schema:



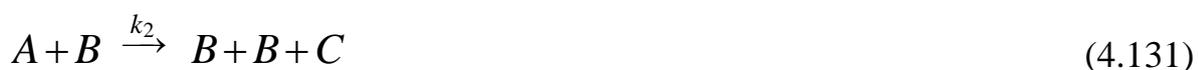
Unter Verwendung der Umsatzvariablen x schreiben wir:

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x)x \quad (4.128)$$

Die Geschwindigkeit wird bei $x = [A]_0/2$ maximal. Wenn zu Beginn jedoch überhaupt kein B vorhanden ist, so findet keine Reaktion statt. Nehmen wir jedoch an, dass zu Beginn der Reaktion ganz wenig B vorhanden sei, so gilt an Stelle von (4.115):

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x)([B]_0 + x) \quad (4.129)$$

Falls eine autokatalysierte Reaktion auch startet, wenn die Anfangskonzentration von B gleich null ist, so gilt das folgende Reaktionsschema:

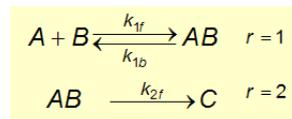


Unter dieser Bedingung gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x) + k_2([A]_0 - x)x \quad (4.132)$$

4.6 Übungen

Aufgabe 4.0: Untersuchen Sie die Kinetik der folgenden Reaktion mit Hilfe eines Mathcadprogramms.



$$\begin{array}{l}
 \frac{dx_1}{d\theta} = K([A]_0 - x_1)([B]_0 - x_1) - (x_1 - x_2) \\
 \frac{dx_2}{d\theta} = k(x_1 - x_2)
 \end{array}$$

Bezeichnungen: $K := \frac{k_{1f}}{k_{1b}}$ $k := \frac{k_{2f}}{k_{1b}}$ θ definieren wir als redzierte Zeit: $\theta = t/k_{1b}$

Lösen Sie das Differentialgleichungssystem mit Hilfe der Funktion `rkfixed(y, x1, x2, npoints, D)`

`rkfixed(y, x1, x2, npoints, D)` returns a matrix in which (1) the first column contains the points at which the solution is evaluated and (2) the remaining column contains the corresponding values of the solution and its first n-1 derivatives

Suchen Sie Bedingungen, für die die Annahme, dass die erste Reaktion ein vorgelagertes Gleichgewicht bildet, erfüllt ist.

Vernünftige Werte mit denen Sie anfangen können sind z.B.:

Schrittzahl ... startt := 0 npoints := 200 i := 0..npoints

Anfangsbedingungen ... $x^{(0)} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

$A_0 \equiv 1$ $B_0 \equiv 0.8$ $C_0 \equiv 0$ $K \equiv 1.1$ $k \equiv .5$ endt $\equiv 25$

4.1:



Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Acetaldehyd wurde zwischen 700 und 1000 K untersucht. Die Kinetik ist 2. Ordnung in $[\text{CH}_3\text{CHO}]$.

Bei den Temperaturen T wurden die in k angegebenen Geschwindigkeitskonstanten in $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ gefunden.

Bestimmen Sie die Aktivierungsenergie in E_a in J/mol und den Frequenzfaktor A in $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

T := $\begin{pmatrix} 700 \\ 730 \\ 760 \\ 790 \\ 810 \\ 840 \\ 910 \\ 1000 \end{pmatrix}$ k := $\begin{pmatrix} 0.011 \\ 0.035 \\ 0.105 \\ 0.343 \\ 0.789 \\ 2.17 \\ 20.0 \\ 145 \end{pmatrix}$ i := 0..7

4.2: Berechnen Sie für die in Tabelle 4.1 gegebenen Reaktionen (a) die Geschwindigkeitskonstanten bei 25 °C und bei 100 °C und (b) die Zeit nach der die Anfangskonzentration auf die Hälfte abgenommen hat, wenn mit reinen Edukten gestartet wird.

4.3: Vielfach wird als "Faustregel" angegeben, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C verdoppelt. Diskutieren Sie die Grundlage dieser Regel.

4.4: Untersuchen Sie, um wieviel die Halbwertszeit einer Reaktion erster Ordnung mit der Temperatur ändert, wenn die Aktivierungsenthalpie 50 kJ/mol, 100 kJ/mol und 150 kJ/mol beträgt. Erstellen Sie einen zu Kinetik_04-01.mcd analogen Plot indem sie die Aktivierungsentropie z.B. gleich null setzen.

4.5: Tragen Sie die in Tabelle 4.3 angegebenen Werte für das Aktivierungsvolumen gegen die Aktivierungsentropie auf und diskutieren Sie das Ergebnis.

4.6: Für B = Bromphenolblau und A = Acidodikarbonat sind bei Raumtemperatur die in der untenstehenden Tabelle zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der Dielektrizitätskonstanten gemessen worden. Untersuchen Sie, ob diese Daten mit der in 4.4.1 beschriebenen Theorie verträglich sind



ϵ_r	27.0	35.0	45.0	55.0	60.0	65.0	70.0	75.0	79.0
B: $\log \frac{k_{eff}}{k_0}$					-0.99	0.20	0.75	1.17	1.40
A: $\log \frac{k_{eff}}{k_0}$	12.95	12.22	11.58	11.14		10.73			10.34

4.7: Die Geschwindigkeitskonstante für die basische Hydrolyse von $[CoBr(NH_3)_5]^{2+}$ hängt von der Ionenstärke ab. Was können wir aufgrund der in der Tabelle angegebenen Daten, die in Wasser bei RT gelten, über die Ladung des aktivierten Komplexes im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aussagen?

$I/(mol/kg)$	0.0050	0.0100	0.0150	0.0200	0.0250	0.0300
k_2/k_2^0	0.7180	0.6310	0.5620	0.5150	0.4750	0.4470

4.8: Berechnen Sie für die in Tabelle 4.4 angegebenen Reaktionen die Aktivierungsentropie und den Arrheniusfaktor. Ergänzen Sie die Tabelle mit den berechneten Werten und diskutieren Sie Ihr Ergebnis.

4.9: Was für säure- und basekatalysierte Reaktionen kennen Sie? Es gibt Reaktionen, die sowohl säure- als auch basekatalysiert ablaufen. Für solche Reaktionen kann die Geschwindigkeit für die Bildung der Produkte häufig wie folgt formuliert werden:

$$v = (k' + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-])[Edukt]$$

Skizzieren Sie den Verlauf der Geschwindigkeit einer solchen Reaktion als Funktion des pH.

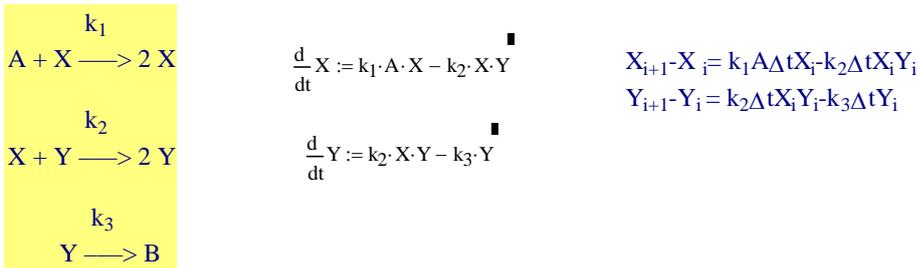
4.10: (a) Berechnen Sie den zeitlichen Verlauf der Konzentration von A, wenn die autokatalytische Reaktion (4.127) entsprechend $\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x)([B]_0 + x)$ (4.130/131) abläuft, für $k_1 = 1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $[A]_0 = 0.1 \text{ M}$ bei verschiedenen Anfangskonzentrationen von $[B]_0$.

(b) Berechnen Sie den zeitlichen Verlauf der Konzentration von A nach (4.119) für selbstgewählte Parameter.

Aufgabe 4.11: Das Lotka-Volterra System als Markow Kette.

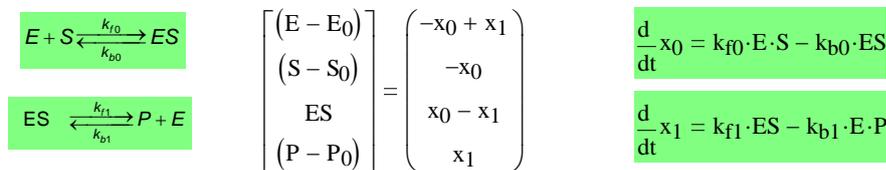
Aufgabe: Erstellen Sie eine Markowkette, berechnen Sie $X(t)$ und $Y(t)$, tragen Sie $X(t)$ gegen $Y(t)$ auf, ebenso $X(t)$ und $Y(t)$ gegen t . Diskutieren Sie ihr Ergebnis.

Vorgabe: A werde kontinuierlich zugeführt, so dass die Konzentration von A konstant bleibt
Reaktionsgleichung, Zeitgesetz und Differenzgleichung.



4.12 Aufgabe zur Michaelis-Menten Kinetik.

1. Teil der Aufgabe Prüfen Sie die Argumente, die zur Definition der sogenannten Michaelis-Menten Konstanten K_M führen.



Nach Michaelis-Menten gilt, dass die Konzentration an freiem Enzym konstant ist, das heisst:

$\frac{d[E]}{dt} = 0$, was automatisch $\frac{d[ES]}{dt} = 0$ zur Folge hat.

Daraus folgt: $\frac{dx_1}{dt} - \frac{dx_0}{dt} := 0 \Rightarrow k_{f1} \cdot ES - k_{b1} \cdot E \cdot P - (k_{f0} \cdot E \cdot S - k_{b0} \cdot ES) = 0$

Eine weitere Annahme, die als gerechtfertigt betrachtet wird, ist, dass die Rückreaktion vernachlässigbar sei, dass also gilt: $k_{b1} \cdot E \cdot P = 0$ und $\frac{dP}{dt} = k_{f1} \cdot ES$

Somit gilt: $k_{f1} \cdot ES - k_{f0} \cdot E \cdot S + k_{b0} \cdot ES = 0$

Woraus folgt: $\frac{ES}{E \cdot S} = \frac{k_{f0}}{k_{f1} + k_{b0}} \Rightarrow \frac{k_{f0}}{k_{f1} + k_{b0}} := \frac{K}{1 + K \cdot k_{f10}} \quad K := \frac{k_{f0}}{k_{b0}}$

Einsetzen der Bedingung: $E_0 = E + ES$

und Auflösen nach der Konzentration des Enzym-Substratkomplexes ES:

$ES := E_0 \cdot \frac{k_{f0}}{k_{f1} + k_{b1} + k_{f0} \cdot S} \cdot S \Rightarrow ES := E_0 \cdot \frac{S}{K_M + S}$ mit: $K_M := \frac{k_{b0} + k_{f1}}{k_{f0}}$

Dieses Ergebnis wird in $\frac{dP}{dt} = k_{f1} \cdot ES$ eingesetzt:

$$\frac{d}{dt}P := E_0 \cdot \frac{k_{f1}}{K_M + S} \cdot S$$

Die Enzymkinetik hängt unter den gemachten Voraussetzungen linear von der zugegebenen Enzymmenge E_0 ab.

K_M heisst *Michaelis-Menten* Konstante.

Klassische Auswertung der Michaelis-Menten Gleichung:

Mit den Bezeichnungen: $v := \frac{d}{dt}P$ $a := \frac{K_M}{E_0 \cdot k_{f1}}$ $b := \frac{1}{E_0 \cdot k_{f1}}$ folgt: $\frac{S}{v} = a + b \cdot S$

Die Auswertung dieser Gleichung besteht nun darin, dass für verschiedene Substratkonzentrationen S die **Anfangsgeschwindigkeiten** v gemessen werden:

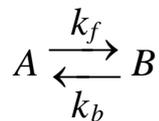
Methode der Anfangsgeschwindigkeit!

Experimentelle Daten für den enzymatischen Abbau von Sucrose S :

$$S \equiv \begin{pmatrix} 0.0292 \\ 0.0584 \\ 0.0876 \\ 0.1170 \\ 0.1460 \\ 0.1750 \\ 0.2340 \end{pmatrix} \quad v \equiv \begin{pmatrix} 0.182 \\ 0.265 \\ 0.311 \\ 0.330 \\ 0.349 \\ 0.372 \\ 0.371 \end{pmatrix}$$

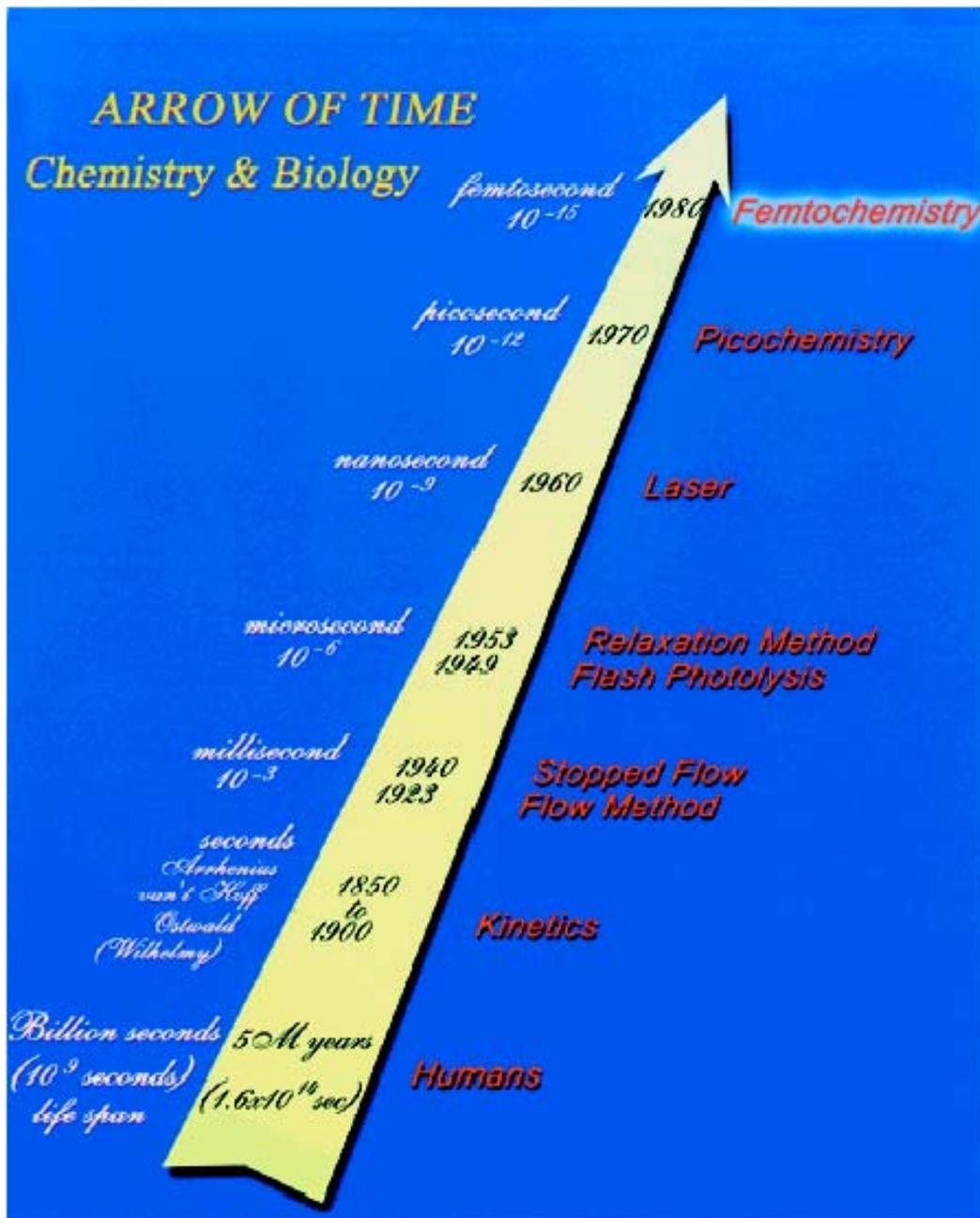
2. Teil der Aufgabe Ermitteln Sie aus diesen Daten die Michaelis-Menten Konstante K_M .

4.13: Geben Sie eine Begründung für die Gleichung (4.3), indem Sie die Geschwindigkeitskonstanten und die Gleichgewichtskonstante der folgenden Reaktion zu einander in Beziehung setzen:



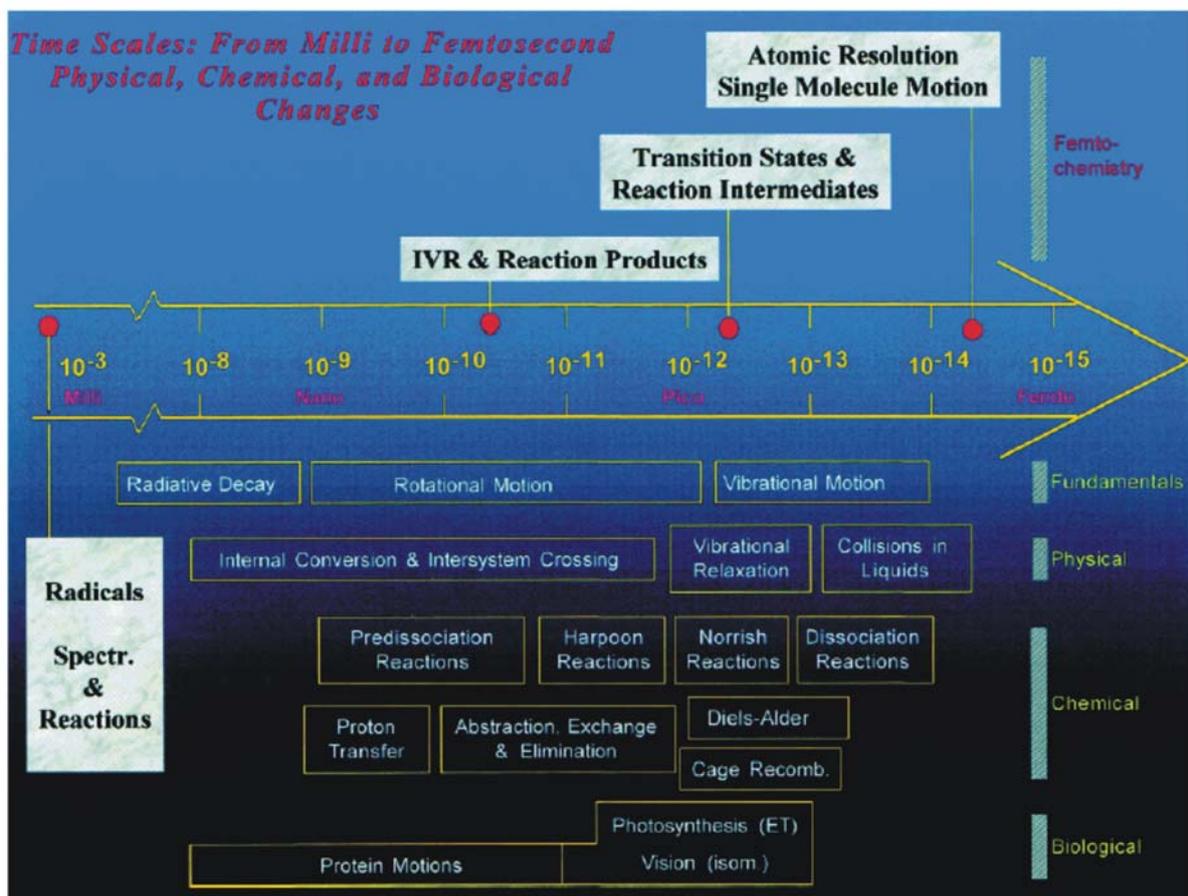
5 Mechanistische Aspekte

Der Zeitbereich, in dem Chemische Reaktionen ablaufen, reicht von geologischen Zeiträumen bis in den Femtosekundenbereich. Der ganze Bereich ist direkter Beobachtung zugänglich geworden. Das ist in Figur 5.1 illustriert.



Figur 5.1: Zeitpfeil in Chemie und Biologie; einige Entwicklungsschritte in einem Jahrhundert (Zewail, J. Phys. Chem. A **2000**, *104*, 5660).

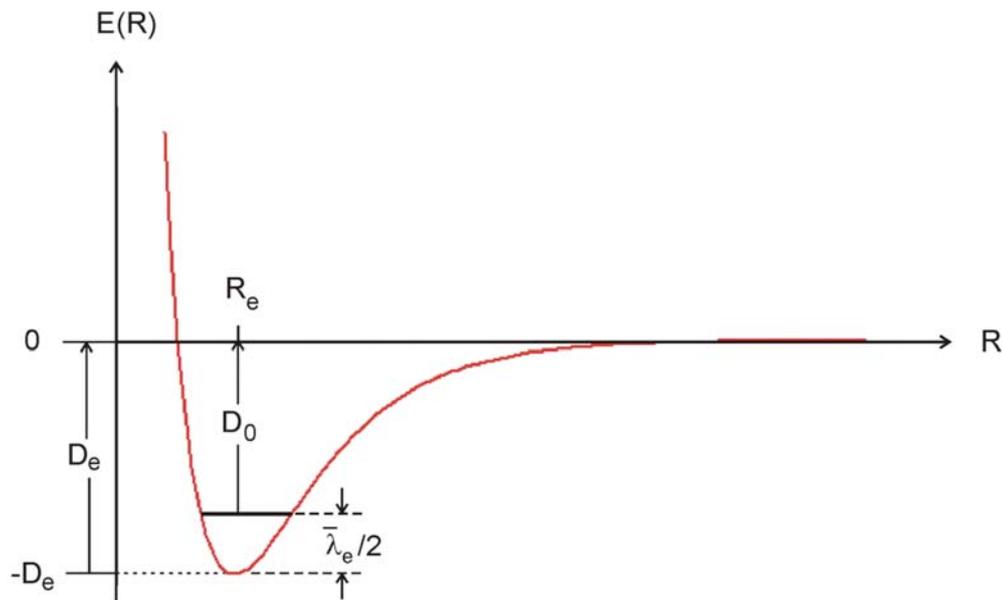
Figur 5.2 zeigt eine Übersicht von Prozessen, die im 10^{-3} bis 10^{-15} Sekunden Bereich ablaufen. Je nach System sind die einen oder andern Prozesse von Bedeutung. So spielen z.B. Rotationsszustände von Molekülen in der Gasphase - insbesondere bei niedrigen Drucken - eine wichtige Rolle. In Lösungen gehen sie in die viel langsamere Rotationsdiffusion über. So beträgt z.B. die Rotationsdauer von Fluorescein in Wasser bei Raumtemperatur etwa 0.3 ns, in reinem Glycering bereits mehr als 300 ns. Wir können deshalb im Folgenden nur einige Aspekte herausgreifen. Wir werden Energiehyperflächen einführen, Ergebnisse der einfachsten Stosstheorie herleiten, den Isotopeneffekt studieren und eine Kurzbeschreibung des vor allem von Zewail geprägten Begriffs der "Femtosekundenchemie" besprechen.



Figur 5.2: Zeitskala relevanter physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse. Die grundsätzliche Limite der Schwingungsfrequenzen definiert den Bereich der sogenannten "Femtochemie" (Zewail, J. Phys. Chem. A **2000**, *104*, 5660).

5.1 Energiehyperflächen

Was ist eine Energiehyperfläche? Unter einer Energiehyperfläche verstehen wir in der Chemie die Energie eines Moleküls bei verschiedenen Abständen und Winkeln zwischen den Atomen (bzw. den Atomkernen). Der einfachste Fall liegt bei zwei Atomen vor. Hier gibt es nur eine Streckkoordinate. Ein typischer Verlauf der Energie als Funktion des Bindungsabstands ist in Figur 5.3 gezeigt. Es handelt sich um eine zweidimensionale Energiehyperfläche. Die zwei Dimensionen sind die Energie und der Abstand. Das Molekül weist einen Schwingungsfreiheitsgrad auf.



Figur 5.3: Typischer Verlauf der Energie eines zweiatomigen Moleküls A-B als Funktion des Abstands.

Es ist wichtig, dass zwischen dem Minimum des Potentialtopfs und der Dissoziationsenergie unterschieden wird:

- D_0 = Dissoziationenergie
- D_e = Tiefe des Potentialtopfs (der Index „e“ steht für „equilibrium“)
- $\frac{\hbar \nu_e}{2}$ = Nullpunkt-Schwingungsenergie
- R_e = Bindungsabstand (im Gleichgewicht)

Die Nullpunkt-Schwingungsenergie ist eine Folge der Heisenberg'schen Unschärferelation $\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$, die es nicht erlaubt, gleichzeitig den Impuls und den Ort eines Teilchens exakt zu kennen ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$). Eine Folge davon ist, dass die Dissoziationsenergie D_0 kleiner ist, als die Tiefe des Potentialtopfs:

$$D_e = D_0 + \frac{\bar{v}_e}{2} \quad (5.1)$$

Die Schwingungsfrequenz ν_e der Grundschiwingung eines zweiatomigen Moleküls kann entsprechend dem Hook'schen Gesetz aus der Kraftkonstanten k und der reduzierten Masse μ berechnet werden:

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5.2)$$

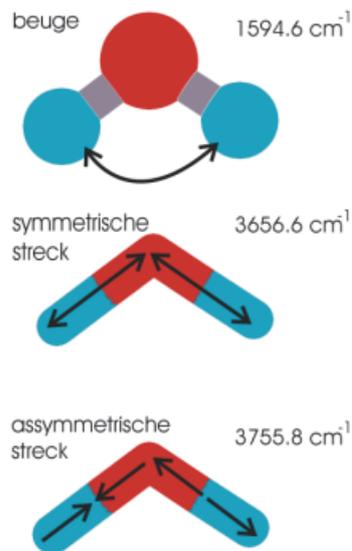
oder in Wellenzahlen ausgedrückt (c = Lichtgeschwindigkeit):

$$\bar{\nu}_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5.3)$$

Die reduzierte Masse μ eines A—B Moleküls berechnet sich aus den Massen der Atome m_A und m_B wie folgt:

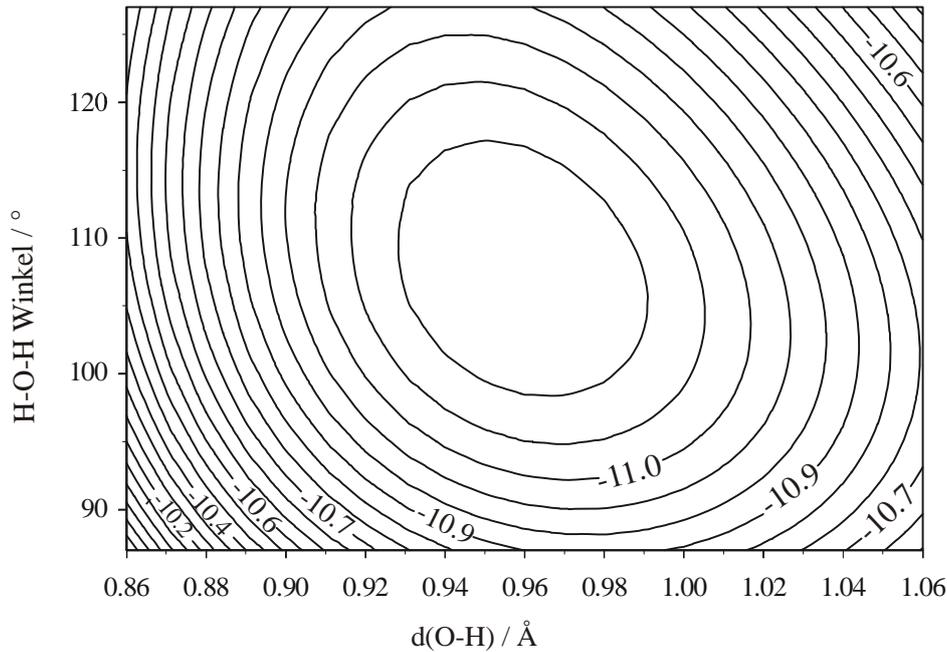
$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (5.4)$$

Ein dreiatomiges Molekül weist bereits drei Schwingungsfreiheitsgrade auf ($3N-6$). Wir nehmen als Beispiel das Wassermolekül, dessen Grundschiwingungen in Figur 5.4 angegeben sind.



Figur 5.4: Die drei Grundschiwingungen des H₂O Moleküls.

Reaktionswege können jedenfalls in ihrer Anfangsphase entlang den in Figur 5.4 gezeichneten Normalkoordinaten beschrieben werden. Ein anderes Bild liefert die Darstellung der Energie als Funktion der Bindungswinkel und Bindungslänge wie es für Wasser in Figur 5.5 gezeigt ist. Hierbei handelt es sich um eine dreidimensionale Energiehyperfläche bei der eine Koordinate der H—O—H Bindungswinkel, eine die O—H Bindungslänge und eine die Energie ist.



Figur 5.5: Berechnete Energiehyperfläche des Wassermoleküls für die Beuge- und für die symmetrische Streckbewegung. Die Energien sind in eV angegeben. Das experimentelle Minimum des Potentialtopfs liegt bei $d(\text{O} - \text{H}) = 0.96 \text{ \AA}$ und $\alpha(\text{H} - \text{O} - \text{H}) = 105.2^\circ$.

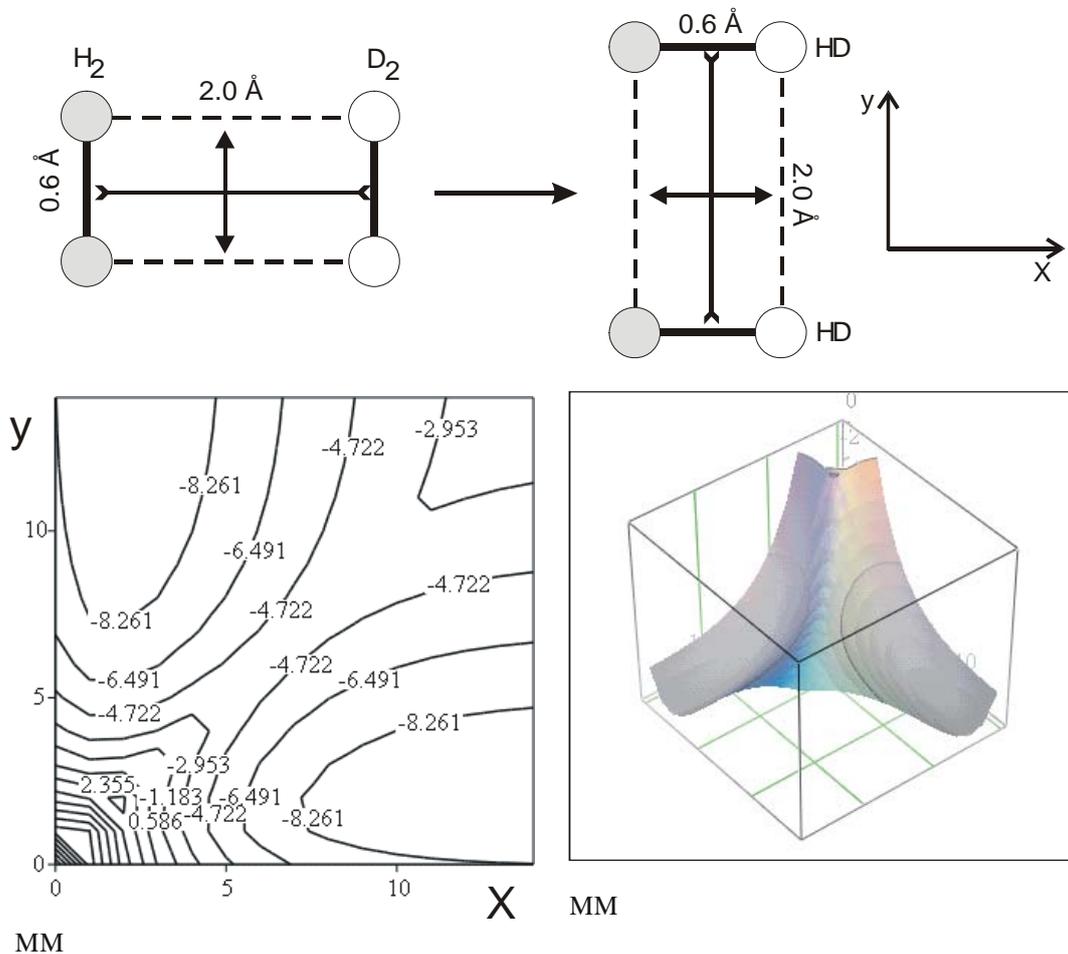
Als nächstes wollen wir eine Energiehyperfläche von zwei Molekülen anschauen und anhand dieser Hyperfläche entscheiden, ob die beiden Moleküle bei Raumtemperatur miteinander reagieren oder nicht. Wir wählen die Isotopenaustauschreaktion von Wasserstoff:



Ein aus vier Atomen zusammengesetztes System weist $3 \times 4 - 6 = 6$ Freiheitsgrade auf. Die gesamte Hyperfläche ist also 7 dimensional und wir können nur Schnitte zeichnen.

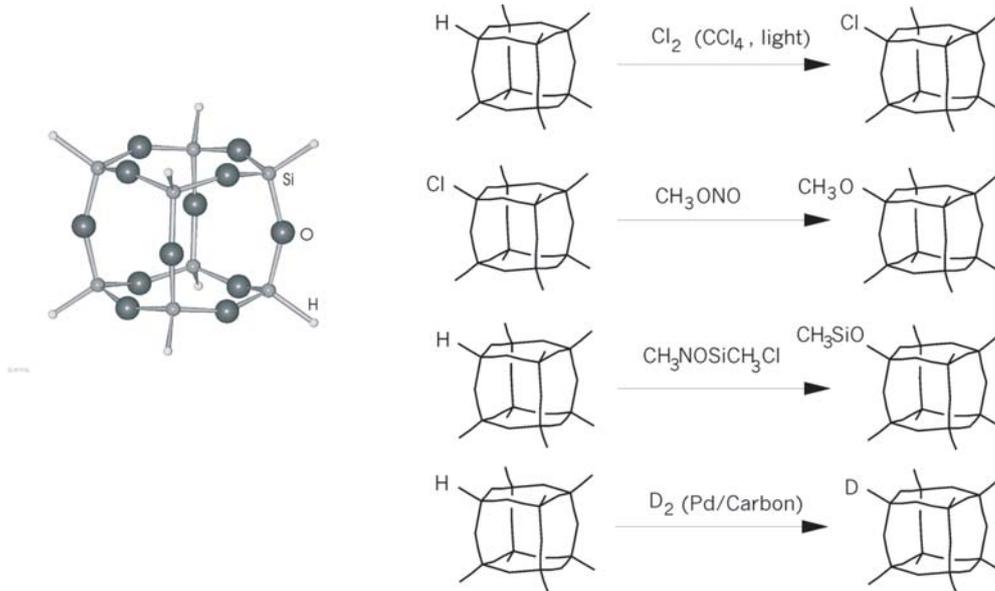
Wir zeigen den in Figur 5.6 oben erklärten Reaktionsweg, bei dem alle Atome in der Ebene bleiben. Die Bindungsabstände werden von 0.6 \AA bis 2.0 \AA variiert (der Gleichgewichtsabstand von H_2 bzw. D_2 beträgt 0.741 \AA). Ein Vergleich mit der in 4.1.2 erklärten Abschätzung von Halbwertszeiten zeigt, dass diese Reaktion auch bei höheren Temperaturen nicht abläuft. Das gleiche Ergebnis findet man für die ganze 7 dimensionale Hyperfläche. Das heisst, dass der Isotopenaustausch $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ bei tiefen und mittleren Temperaturen ohne Katalysator nicht stattfindet.

- Fragen: a) Was ist der Grund für diese sehr hohe Aktivierungsenergie?
 b) Was für Substanzen schlagen Sie als mögliche Katalysatoren vor?



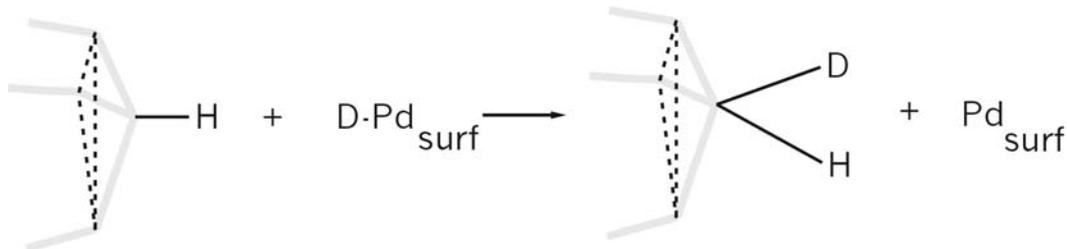
Figur 5.6: Berechnete Potentialhyperfläche der Reaktion $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ für den oben skizzierten Reaktionsweg bei dem alle Atome in der Ebene bleiben; von 0.6 Å bis 2.0 Å. Die Energie ist in eV angegeben (1eV entspricht 96.485 kJ/mol).

$H_8Si_8O_{12}$ ist ein farbloses, stabiles Moelkül, das etwas unterhalb von 100 °C sublimiert und bei 250 °C schmilzt. Seine Struktur und einige bekannte Substitutionsreaktionen sind in Figur 5.7 gezeigt. Die Frage die uns beschäftigen soll ist, gibt es einen Weg für diese Substitutionsreaktionen unter Erhaltung der Käfigstruktur? Mit seinen 28 Atomen weist $H_8Si_8O_{12}$ bereits 78 Freiheitsgrade auf. Hinzunahme der Reaktionspartner führt zu noch mehr Freiheitsgraden. Selbst wenn es gelänge, die Energiehyperfläche exakt zu rechnen (was heute noch nicht möglich ist, aber vielleicht in einigen Jahren machbar wird), ist das Problem bereits derart vieldimensional, dass Vereinfachungen angebracht sind.



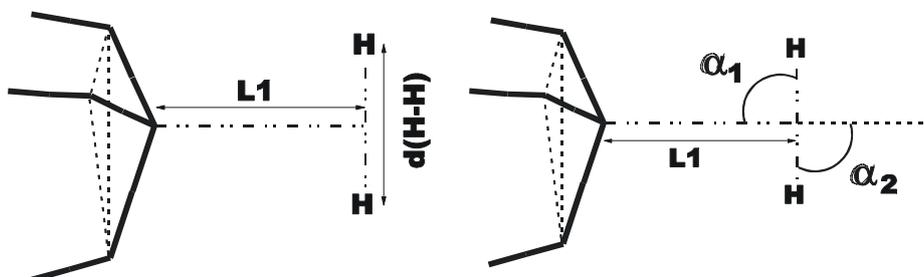
Figur 5.7: Strukturformel von $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ und einige bekannte Substitutionsreaktionen.

Eine Untersuchung des Reaktionswegs des Deuteriumaustauschs legt nahe, dass dieser über das in Figur 5.8 gezeigt Zwischenprodukt führt (G. Calzaferri und R. Hoffmann, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1991, 917).

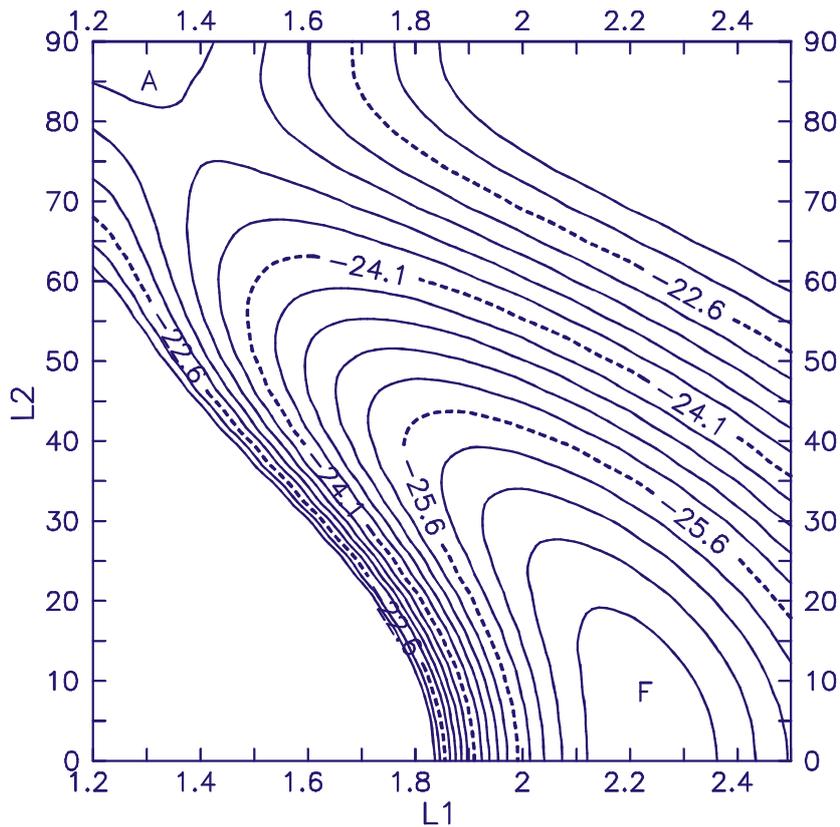


Figur 5.8: Zwischenprodukt A, das bei der Deuterierung von $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ auftritt.

Die Weiterreaktion dieses Zwischenprodukts kann anhand der Energiehyperfläche in Figur 5.10 verstanden werden.

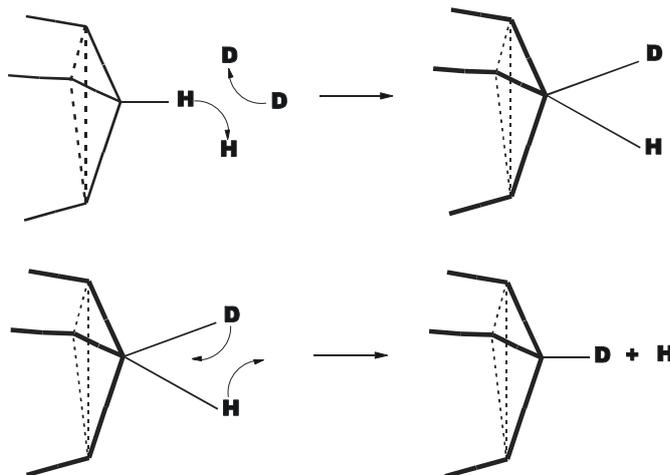


Figur 5.9: Reaktionskoordinaten, die für die Erzeugung der Hyperfläche in Figur 5.10 verwendet wurden.



Figur 5.10: Energiehyperfläche, die die Reaktion des Zwischenprodukts A zum deuterierten Produkt zeigt. Der Reaktionsweg L_2 entspricht der Koordinate in Figur 5.9 (rechts) für $(\alpha_1, \alpha_2) = (90^\circ - \delta, 90^\circ - \delta)$. Die Energiedifferenz zwischen zwei Höhenlinien beträgt 0.3 eV.

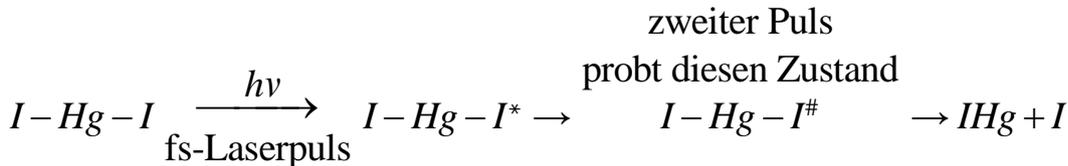
Der Reaktionsmechanismus kann gesamthalt wie in Figur 5.11 gezeigt beschrieben werden. Es wird vermutet, dass die übrigen in 5.7 gezeigten Substitutionsreaktionen nach einem analogen Mechanismus ablaufen.



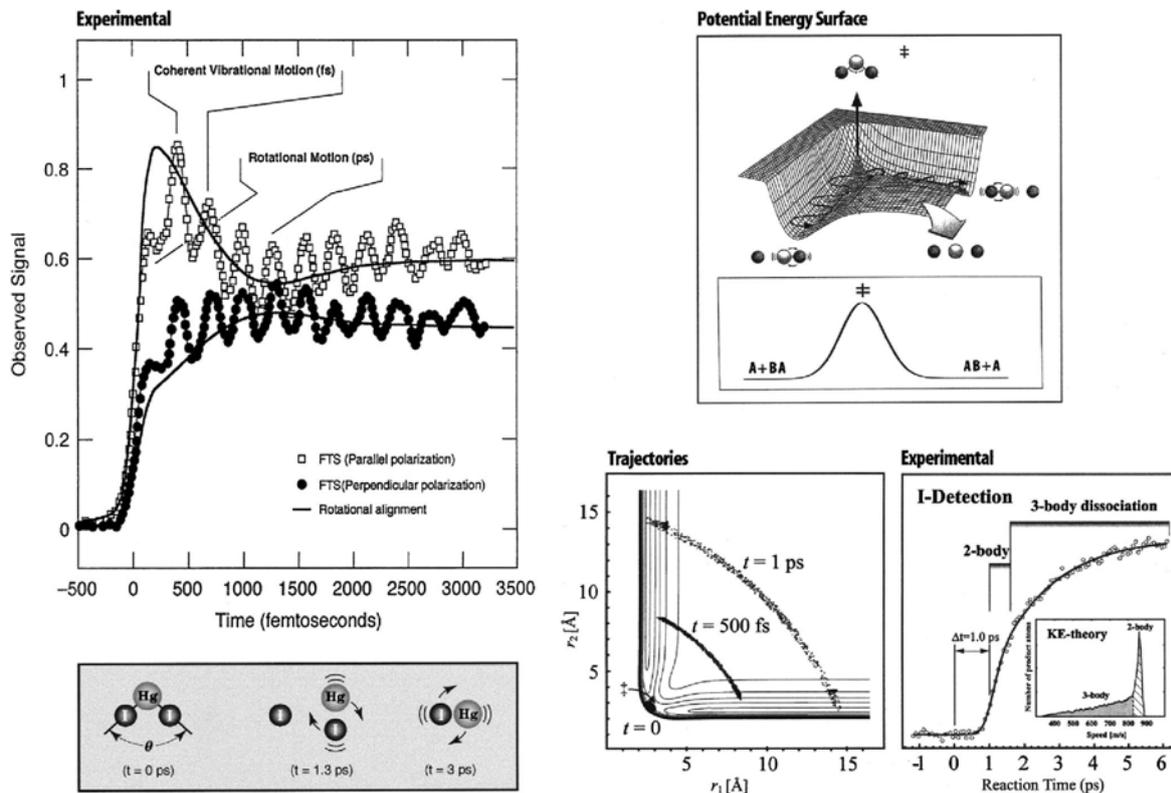
Figur 5.11: Reaktionsmechanismus der Pd-katalysierten Deuterierung von $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$.

Nach diesen Ausführungen stellt sich nicht nur die Frage, ob und wie man Zwischenprodukte "sehen" kann, sondern noch ambitionärer: "Kann man den ÜBERGANGSZUSTAND einer Reaktion sehen?"

Diese Frage konnte zum ersten Mal vor etwas mehr als 10 Jahren mit JA beantwortet werden, zumindest für gewisse Fälle. Figur 5.12 zeigt Details der Reaktion



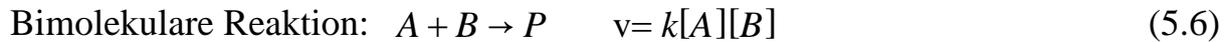
bei der mit einem ersten 50 fs Puls (bei 310 nm) elektronisch angeregte HgI_2 Moleküle (im Molekularstrahl) erzeugt wurden. Ein zweiter mit kleiner Zeitverzögerung nachgeschickter 50 fs Puls (390-620 nm) diente der Analyse des Reaktanden. Dadurch gelang eine der ersten direkten Beobachtungen eines "Sattelpunkt-Übergangszustandes" für ein ABA System.



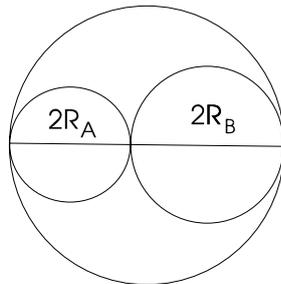
Figur 5.12: Femtochemie der $IHgI$ Reaktion mit "Sattelpunkt-Übergangszustand". Das experimentelle Ergebnis links oben zeigt koherente Schwingungs- und Rotationsmoden. Rechts sind klassische Trajektorien und experimentelle Ergebnisse gezeigt (Zewail, J. Phys. Chem. A **2000**, *104*, 5660). FTS = Femtosecond transfer state, LIF = laser induced fluorescence.

5.2 Stosstheorie

Der einfachste Zugang zu einem qualitativen Verständnis des Frequenzfaktors in der Arrheniusgleichung ist die im Folgenden erklärte Stosstheorie.



Wir wollen versuchen, die Geschwindigkeitskonstante k aus der Stosstheorie zu berechnen?



Z_{AB} = Stossdichte = Anzahl A—B Stöße pro Volumen und Zeiteinheit.

Für den Erwartungswert der Relativ-Geschwindigkeit zwischen zwei Molekülen A und B gilt:

$$\langle v_{rel} \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^{1/2}$$

μ ist die reduzierte Masse von A...B, N_A die Avogadro'sche Zahl, k_B die Boltzmann Konstante, T die Temperatur in Kelvin.

Man kann zeigen, dass gilt:

$$Z_{AB} = \sigma \langle v_{rel} \rangle N_A^2 [A][B] \quad \text{mit} \quad \sigma = \pi(R_A + R_B)^2 \quad (5.7)$$

σ ist gleich dem Stossquerschnitt, R_A und R_B sind die Radien der Stosspartner.

Für den Erwartungswert der Geschwindigkeit eines Moleküls der Masse m gilt:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

Die *Annahme der Stosstheorie* ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit gleich der Stossdichte ist, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit f dafür, dass der Stoss mit genügender Energie erfolgt.

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{Z_{AB}}{N_A} \cdot f \quad (5.8)$$

f = Anteil an Kollisionen, deren Schwellwert die Energie ϵ_a übersteigt.

Aus der Boltzmann-Verteilung für die Translation erhält man für f :

$$f = e^{-\epsilon_a/k_B T} \quad (5.9)$$

Die Boltzmann Verteilung der Translation ist: $f(\varepsilon) = \frac{1}{k_B T} \cdot e^{-\varepsilon/k_B T}$

In dieser Formel ist $\frac{1}{k_B T}$ eine Normierungskonstante. f erhält man durch Integration von $f(\varepsilon)$ von ε_a bis Unendlich:

$$f = \int_{\varepsilon_a}^{\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{k_B T} \int_{\varepsilon_a}^{\infty} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon = e^{-\varepsilon_a/k_B T}$$

Einsetzen von (5.7) und (5.9) in (5.8) führt zu:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{Z_{AB}}{N_A} e^{-\varepsilon_a/k_B T} = -\sigma \langle v_{rel} \rangle N_A e^{-\varepsilon_a/k_B T} [A][B] \quad (5.10)$$

Aus dieser Gleichung und aus (5.6) erhalten wir den gesuchten Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante k :

$$k = \sigma \langle v_{rel} \rangle N_A e^{-\varepsilon_a/k_B T} \quad (5.11)$$

Diesen Ausdruck können wir mit der Arrheniusgleichung vergleichen. Dazu wollen wir die Arrhenius-Aktivierungsenergie mit E_a^{exp} bezeichnen, da es sich um eine rein experimentelle Grösse handelt:

$$k(T) = A e^{-E_a^{exp}/RT} \quad (5.12)$$

Durch Vergleich von (5.11) und (5.12) finden wir A: $A = ??$

Den Zusammenhang zwischen E_a und E_a^{exp} finden wir mit Hilfe der Gleichung (4.3):

$$E_a^{exp} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k/k_0}{\partial T} \right)_V = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\frac{\sigma}{k_0} \langle v_{rel} \rangle N_A e^{-E_a/RT} \right]$$

$$E_a^{exp} = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left(\frac{\sigma}{k_0} \langle v_{rel} \rangle N_A \right) - \frac{E_a}{RT} \right] = RT^2 \left[\frac{1}{2} \frac{1}{T} + \frac{E_a}{RT^2} \right]$$

$$E_a^{exp} = E_a + \frac{RT}{2} \quad (5.13)$$

Das heisst, dass nach der Stosstheorie die Arrheniusaktivierungsenergie eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur zeigt. Der Arrhenius Frequenzfaktor hängt von der Wurzel aus der Temperatur ab; im Gegensatz zum Faktor B (Gleichung 4.16) der proportional zu T ist.

Bemerkung: Es ist gleichgültig, ob man $\frac{\varepsilon_a}{k_B T}$ oder $\frac{E_a}{RT}$ verwendet, man muss lediglich die Energieeinheit der entsprechenden Wahl anpassen:

$$\frac{\varepsilon_a}{k_B T} = \frac{N_A}{N_A} \frac{\varepsilon_a}{k_B T} = \frac{E_a}{RT}$$

Gleichung (5.11) liefert die Möglichkeit, den Arrheniusfaktor für Gasphasenreaktionen zu berechnen.

Tabelle 5.1

Reaktion	A/(M ⁻¹ s ⁻¹) experimentell	A/(M ⁻¹ s ⁻¹) Gleichung (5.11)	E _a /(kJ/mol)	A _{exp} /A _{ber.}
2NOCl → 2NO + Cl ₂	9.4 · 10 ⁹	5.9 · 10 ¹⁰	102	0.16
2ClO → Cl ₂ + O ₂	6.3 · 10 ⁷	2.5 · 10 ¹⁰	0	2.05 · 10 ⁻³
H ₂ + C ₂ H ₂ → C ₂ H ₆	1.24 · 10 ⁶	7.3 · 10 ¹¹	180	1.7 · 10 ⁻⁶
K + Br ₂ → KBr + Br	1.0 · 10 ¹²	2.1 · 10 ¹¹	0	4.8

Beobachtung: Berechnete Arrheniusfaktoren sind im Vergleich zu den experimentellen Werten fast immer zu gross.

Die Reaktion von K mit Br₂ stellt eine der wenigen Ausnahmen dar, die den Namen "Harpoon-Mechanismus" hervorgerufen hat.

Harpoon-Mechanismus: Bei einem bestimmten Abstand fliegt das Valenzelektron von K auf das Br₂, daraufhin fliegen K⁺ und Br₂⁻ aufeinander zu.

Die Tatsache, dass berechnete Arrheniusfaktoren in der Regel zu gross sind, bedeutet, dass die berechneten Wirkungsquerschnitte σ zu gross sind und durch die reaktiven Querschnitte σ^* ersetzt werden müssen.

Den Zusammenhang zwischen σ und σ^* formuliert man wie folgt:

$$\sigma^* = P \cdot \sigma \quad (5.14)$$

P wird **sterischer Faktor** genannt.

Regel: Je komplexer die Struktur der reagierenden Moleküle ist, desto kleiner wird P .

Anstelle von (5.11) schreiben wir jetzt:

$$k = \sigma^* \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_a/R_B T} \quad \text{und} \quad A = \sigma^* \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A \quad (5.11b)$$

Dies führt zur Gleichung:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] = -P \frac{Z_{AB}}{N_A} f \quad (5.15)$$

P = Spezifische Eigenschaft der Reaktanden

Z_{AB} = Transporteigenschaft

f = Energiekriterium

Tabelle 5.2. Einige Stossquerschnitte und Van der Waals Konstanten

Gas	He	Ne	Ar	H ₂	N ₂	O ₂	Cl ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆
σ/nm^2	.21	.24	.36	.27	.43	.40	.9362	.46	.64	.88
$b/(10^{-2} \text{ Lmol}^{-1})$	2.370	1.709	3.219	2.661	3.913	3.183	5.622	3.985	4.267	4.278	5.714	11.54

Beispiel zur Stosstheorie: Für die Reaktion

wurde bei 628 K experimentell der Arrheniusfaktor $A=1.24 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ gefunden. Wie gross ist der sterische Faktor P ?

Aus $\sigma(\text{H}_2) = 0.27 \text{ nm}^2$ und $\sigma(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.64 \text{ nm}^2$ erhält man einen mittleren Wirkungsquerschnitt von $\bar{\sigma} = 0.46 \text{ nm}^2$

$$\mu = \frac{m_{\text{H}_2} m_{\text{C}_2\text{H}_4}}{m_{\text{H}_2} + m_{\text{C}_2\text{H}_4}}$$

$$\mu := \frac{2 \cdot 28}{30} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \quad \mu = 1.867 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

$$\left[\frac{8}{\pi} \cdot \left(\frac{8.314510 \cdot \frac{\text{joule}}{\text{mole} \cdot \text{K}} \cdot 300\text{K}}{\mu} \right) \right]^{0.5} = 1.845 \times 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\left[\frac{8}{\pi} \cdot \left(\frac{8.314510 \cdot \frac{\text{joule}}{\text{mole} \cdot \text{K}} \cdot 300\text{K}}{\mu} \right) \right]^{0.5} \cdot 0.46 \cdot 10^{-18} \cdot \text{m}^2 \cdot (6.0221367 \cdot 10^{23} \cdot \text{mole}^{-1}) = 5.11 \times 10^{11} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

$$\langle v_{\text{rel}} \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^{1/2}} = 1.845 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$$

Mit diesen Werten und den Gleichungen (5.13) und (5.14) erhalten wir:

$$A = \sigma P \left(\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{\mu} \right)^{1/2} N_A = P \cdot 7.37 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Vergleich des experimentellen Frequenzfaktors A_{exp} mit dem berechneten Wert A_{calc} liefert den gesuchten sterischen Faktor P :

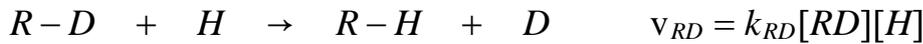
$$\frac{A_{\text{calc}}}{A_{\text{exp}}} = P \frac{7.37 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}}{1.24 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}} = 1 \quad \Rightarrow \quad P = 1.7 \cdot 10^{-6}$$

Zusatzaufgabe: Überlegen Sie sich, weshalb P so stark von 1 abweicht.

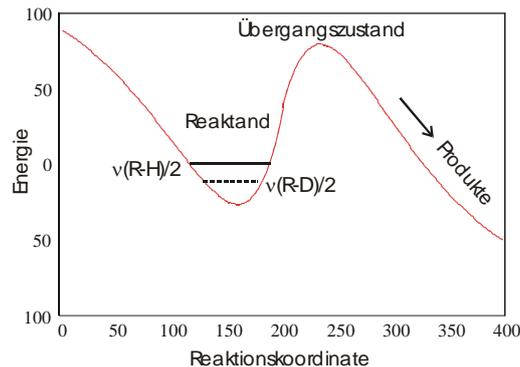
Hinweis: zeichnen Sie mögliche Stosskomplexe.

5.3 Der kinetische Isotopeneffekt

Wir betrachten Reaktionen vom Typ:



und nehmen an, dass die Energiebarriere durch die Valenzschwingung der gebrochenen Bindung im Ausgangsstoff kontrolliert wird, wie in Figur 5.13 skizziert.



Figur 5.13: Einfluss der Deuterierung auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Valenzschwingung der gebrochenen Bindungen im Ausgangsstoff die Höhe der Energiebarriere bestimmt.

Wir vergleichen die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_{RH} und k_{RD} mit Hilfe der Arrheniusgleichung (5.12).

$$\frac{k_{RH}}{k_{RD}} = \frac{A_{RH}}{A_{RD}} \frac{e^{-E_a(RH)/RT}}{e^{-E_a(RD)/RT}} \quad (5.18)$$

Der Frequenzfaktor unterscheidet sich für die beiden Fälle um die Quadratwurzel aus der reduzierten Masse.

$$\frac{A_{RH}}{A_{RD}} = \sqrt{\frac{\mu_{RD}}{\mu_{RH}}}$$

Damit gilt:

$$\frac{k_{RH}}{k_{RD}} = \sqrt{\frac{\mu_{RD}}{\mu_{RH}}} \frac{e^{-E(RH)/RT}}{e^{-E(RD)/RT}} = \sqrt{\frac{\mu_{RD}}{\mu_{RH}}} e^{(E(RD)-E(RH))/RT} \quad (5.19)$$

Der Unterschied der Aktivierungsenergie zwischen zwei isotopen Molekülen im Schwingungsgrundzustand ist gleich der Differenz ihrer Nullpunkt-Schwingungsenergien, was wegen $\Delta E = h\nu$ heisst:

$$E(RD) - E(RH) \cong \frac{h}{2}(v_{R-H} - v_{R-D})N_L \quad (5.20)$$

$\frac{1}{2}v_{R-D}$ und $\frac{1}{2}v_{R-H}$ sind die Nullpunkt-Schwingungsenergien der R—D und der R—H Streckfrequenzen, die mit

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

beschrieben werden. In dieser Gleichung ist f die Kraftkonstante (Dimension kg s^{-2}), die für die R—H und für die R—D Bindungen gleich gross ist. μ ist die reduzierte Masse: $\mu_{RH} = (M_R M_H)/(M_R + M_H)$, $\mu_{RD} = (M_R M_D)/(M_R + M_D)$. Wenn die Masse von R deutlich grösser ist als jene von H, bzw. D, so gilt die Vereinfachung: $\mu \cong M_H$ bzw. $\mu \cong M_D$. Dann können wir schreiben:

$$\frac{\nu_{R-H}}{\nu_{R-D}} \cong \left(\frac{M_D}{M_H}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2} \quad (5.21)$$

Damit finden wir:

$$\frac{k_{R-H}}{k_{R-D}} = \sqrt{2} e^{\frac{h}{2}(\nu_{(R-H)} - \nu_{(R-D)})/k_B T} = \sqrt{2} e^{\frac{h}{2}\nu_{(R-H)}(1 - \frac{1}{\sqrt{2}})/k_B T}$$

Die Frequenz ν wird oft in Wellenzahlen $\bar{\nu} = \nu/c$ ausgedrückt, wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist.

$$\frac{k_{R-H}}{k_{R-D}} = \sqrt{2} e^{\frac{\sqrt{2}-1}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{hc}{k_B T} \cdot \bar{\nu}_{(R-H)}} \quad (5.22)$$

Bei Raumtemperatur ist $\frac{hc}{k_B T} = \frac{1}{207 \text{ cm}^{-1}}$ und wir können eine praktische Näherungsformel angeben:

$$\frac{k_{R-H}}{k_{R-D}} = \sqrt{2} e^{7.07 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \bar{\nu}_{(R-H)}} \quad (5.23)$$

5.3.1 Einfache Beispiele

Bei Raumtemperatur finden wir für H-Substitution in C-H bzw. Si-H durch D:

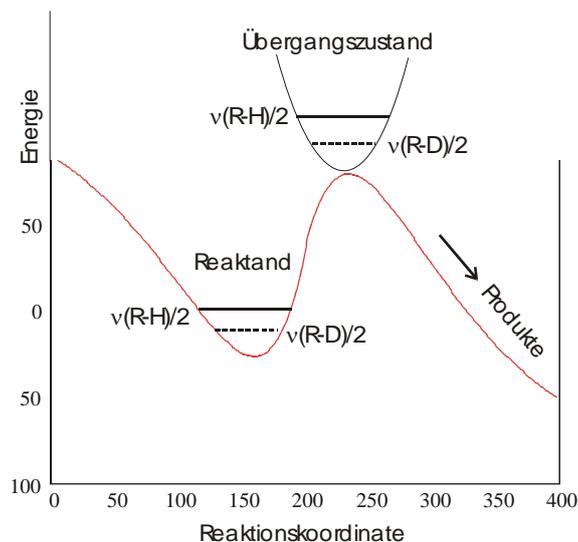
$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{C-H} \approx 2900 \text{ cm}^{-1} &\rightarrow \frac{k_{C-H}}{k_{C-D}} = 8.3\sqrt{2} \\ \bar{\nu}_{Si-H} \approx 2300 \text{ cm}^{-1} &\rightarrow \frac{k_{Si-H}}{k_{Si-D}} = 5\sqrt{2} \end{aligned} \quad (5.24)$$

Werden in Gleichung (5.23) anstelle der R—H, R—D Streckfrequenzen jene von $^{12}\text{C—H}$, $^{13}\text{C—H}$ betrachtet, so folgt:

$$\frac{k_{^{12}\text{C-H}}}{k_{^{13}\text{C-H}}} = 1.02 \quad (5.24)$$

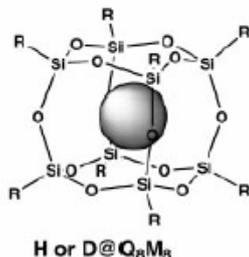
Auch dieser Isotopeneffekt ist oft nicht vernachlässigbar und kann zu erwünschter oder unerwünschter Anreicherung einer Spezies führen.

Figur 5.14 illustriert Fälle bei denen die Schwingungen im Übergangszustand explizit in die Überlegungen miteinbezogen werden müssen. In diesen Fällen wird der Isotopeneffekt in der Regel kleiner. Sie können mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes beschrieben werden. Dazu sind allerdings Ergebnisse aus der Statistischen Thermodynamik erforderlich, die Ihnen noch nicht zur Verfügung stehen und die wir deshalb weglassen. Eine gute Einführung in die Statistische Thermodynamik finden Sie in "Physical Chemistry" von Atkins.



Figur 5.14: Einfluss einer Deuterierung auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Verhältnisse im Übergangszustand in die Rechnung einbezogen werden müssen. Der Isotopeneffekt wird in diesen Fällen in der Regel kleiner.

Im folgenden Abschnitt wird anhand der unten gezeigten Käfigverbindung die Flucht des gefangenen D Atoms aus dem Käfig beschrieben.



H or D@C₈M₈

Which escapes faster, H or D?

Thermal Detrapping Rates of Atomic Hydrogen and Atomic Deuterium Trapped in Double Four-Ring Si₈O₁₂ Cages Measured Simultaneously Using EPR

Yuki Hayashino,^[a] Toshiyuki Isobe,^[b] and
Yoshihisa Matsuda*^[a]

KEYWORDS:

EPR spectroscopy · host–guest chemistry · hydrogen · isotope effects · thermal detrapping

A hydrogen atom trapped in a trimethylsilylated octasilsesquioxane molecule, Q₈M₈ [(CH₃)₃SiO]₈Si₈O₁₂, is stable at room temperature.^[1] The trapped hydrogen atom escapes rapidly by heating at over 373 K. Päch and Stöber reported that the activation energy for the thermal decay process of H trapped in the solid Q₈M₈ was estimated to be 109.6 ± 3.1 kJ mol⁻¹ (343 K ≤ T ≤ 387 K).^[2] In theoretical studies, using the B3LYP method of the density functional theory on the hydrogen-detrapping process of HT₈ (H₈Si₈O₁₂), the calculated activation energies were 98.6 (B3LYP) and 128.7 kJ mol⁻¹ (MP2).^[3] The samples described above are considered to constitute a simple system of isolated atomic particles.

We reported recently that encapsulation of atomic deuterium in the D4R cage of Q₈M₈ is readily achieved using a deuterated organic solvent.^[4] Then, we prepared a sample that encapsulates both H and D atoms separately in the D4R cages of Q₈M₈ molecules (H@Q₈M₈ and D@Q₈M₈). This sample has the virtue of allowing us to simultaneously detect atomic hydrogen and deuterium using EPR. To investigate which of the atomic hydrogen isotopes escapes from the D4R cage faster, not only experimentally but also theoretically, should be of general interest. In this work, we report the experimental results of a kinetic study on the thermal detrapping processes of H@Q₈M₈ and D@Q₈M₈, focusing on the activation energies of the detrapping processes of atomic hydrogen and atomic deuterium. In this regard, we verified whether the absolute rate theory could be successfully applied on their frequency factors.

Figure 1 shows an EPR spectrum recorded at room temperature of a γ -irradiated and subsequently recrystallized polycrystalline sample. The spectrum displays a hyperfine doublet due to

[a] Prof. Dr. Y. Matsuda, Y. Hayashino
Kyushu University
Department of Chemistry
Graduate School of Sciences
Higashi-ku, Fukuoka, 812-8581 (Japan)
Fax: (+81) 92-642-2570
E-mail: matsuscc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

[b] Prof. Dr. T. Isobe
Kyushu University
Graduate School of Social and Cultural Studies
Chuo-ku, Fukuoka, 810-8560 (Japan)

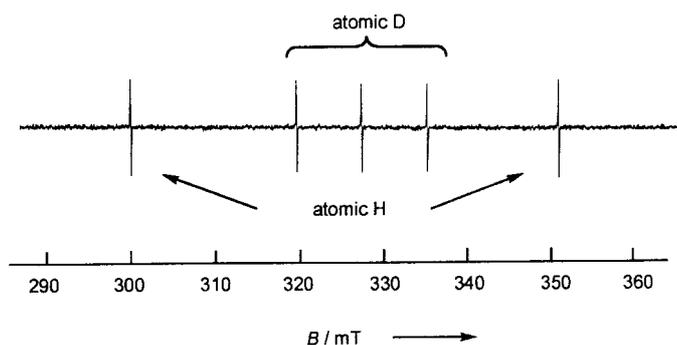


Figure 1. EPR spectrum at room temperature of atomic hydrogen and atomic deuterium in Q_8M_8 D4R cages.

H atoms ($I = 1/2$, $A_H = 1415.02$ MHz) and a triplet due to D atoms ($I = 1$, $A_D = 217.6$ MHz).^[4, 5] Since both EPR signal intensities are almost equal, the spin concentration ratio between the atomic hydrogen and the atomic deuterium is estimated to be about 2:3. The above signal intensity ratio was suitable for observing the thermal detrapping phenomena, namely, to simultaneously measure a reduction in intensities for the atomic hydrogen and the atomic deuterium. The time dependence of the signal intensities for both trapped atoms was determined at five elevated temperatures: 353.5, 358.5, 368.4, 373.4, and 383.3 K (Figure 2). The data at each temperature were fitted with a single exponential function $y = a \exp(-kt)$. They were extremely well described by first-order kinetics.^[2] Table 1 shows calculated rate constants k at several temperatures T . The detrapping activation energy E_a and the frequency factor A for the detrapping processes of hydrogen isotopes were determined using the Arrhenius Equation (1).

$$k = A \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (1)$$

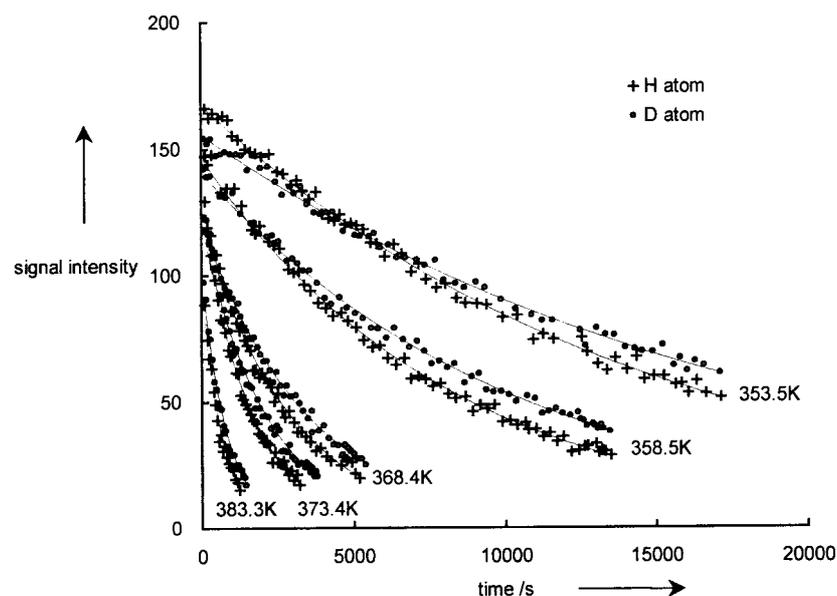


Figure 2. Thermal decay of H atoms and D atoms trapped in Q_8M_8 D4R cages.

T [K]	k_H [s^{-1}]	k_D [s^{-1}]
353.5	6.90×10^{-5}	5.48×10^{-5}
358.5	1.22×10^{-4}	9.68×10^{-5}
368.4	3.48×10^{-4}	2.90×10^{-4}
373.4	6.13×10^{-4}	4.73×10^{-4}
383.3	1.49×10^{-3}	1.20×10^{-3}

Arrhenius plots are shown in Figure 3, where $\ln k$ is plotted as a function of $1/T$ for the hydrogen and the deuterium atoms, resulting in two clearly parallel lines. This suggests first, that the

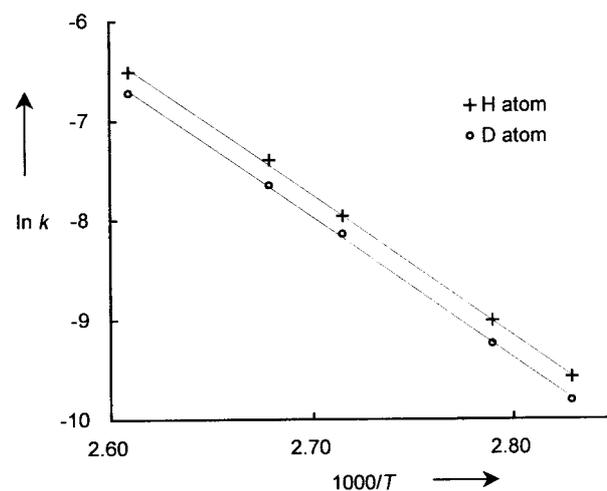


Figure 3. Plot of $\ln k$ versus $1/T$ for the detrapping reaction of H and D atoms in Q_8M_8 D4R cages.

values of both activation energies of the detrapping processes, which are obtained from the slope of each straight line, are nearly equal. Second, their frequency factors are different, indicating the presence of an isotope effect. The estimated values of the detrapping activation energy and the frequency factor are given in Table 2, together with correlation coefficients. The detrapping activation energies for H and D were found to be almost equal regardless of the difference in their masses and evaluated to be 117 kJ mol^{-1} . The high value for H may be due to the fact that the encapsulated hydrogen is able to stay in the D4R cage for several months at room temperature.^[1] Using this value, their rate constant k and lifetime $\tau = 1/k$ at room temperature can be estimated from the Arrhenius equation for both species. For other systems, activation energies of about $59 - 94 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the thermally induced decrease in the H \cdot signal in aluminum fluoride powder matrices are reported by Scholz et al. in the study of a storage matrix for atomic hydrogen.^[6]

The frequency factors for the hydrogen and deuterium atoms were 1.27×10^{13} and $1.11 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, respectively. The detrapping rate con-

Table 2. Arrhenius parameters of H and D atom release

	A [s ⁻¹]	E _a [kJ mol ⁻¹]	R
H@Q ₈ M ₈ → H + Q ₈ M ₈	1.27 × 10 ¹³	116.8	0.9997
D@Q ₈ M ₈ → D + Q ₈ M ₈	1.11 × 10 ¹³	117.1	0.9998

stant and the frequency factor were clearly larger for the atomic hydrogen than for the atomic deuterium. According to the absolute rate theory in chemical kinetics proposed by Eyring et al.,^[7] the frequency factor A in the Arrhenius equation corresponds to $(1/\pi\beta\hbar)\sinh(0.5\beta\hbar\omega)$ for the system investigated and may be approximated with $\omega/2\pi$ ($=\nu$), where $\beta = 1/kT$, $\hbar = h/2\pi$, and $\omega = 2\pi\nu$. The isotope effect should be represented theoretically by Equation (2).

$$\frac{\nu_{\text{H}}}{\nu_{\text{D}}} = \sqrt{\frac{m_{\text{D}}}{m_{\text{H}}}} = \sqrt{2} \quad (2)$$

However, the experimental value of $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$, obtained from the ratio of frequency factors $A_{\text{H}}/A_{\text{D}}$, was 1.14. A small deviation from the theoretical value is probably explained by anharmonicity. At this stage, a comparison between experimental and theoretical results is in good agreement.

This kinetic study on the isotope effect is an unprecedented experimental example in the system that consists of the movement of a single particle. Further close experimental and theoretical investigations are under way.

Experimental Section

Q₈M₈ (400 mg) in powder form was placed in a 20 mL vial, and [D₁₂]cyclohexane (1 g, ISOTEC, 99.6 atom %) was added. The vial was kept covered with a polypropylene cap, and was irradiated with 301.2 kGy of ⁶⁰Co γ-ray at room temperature. All irradiated specimens were collected together and then recrystallized with hexane. The polycrystalline sample obtained (100 mg) was transferred into an EPR tube with an outside diameter of 5 mm. EPR measurements were carried out using a JEOL JES RE-1X X-band spectrometer, equipped with a variable temperature apparatus JEOL ES-DVT2, in the temperature range 353–383 K. All EPR measurements were carried out at a microwave power of 10 μW (below microwave saturation, max. 0.2 mW) and a field modulation width of 0.1 mT. Peak-to-peak derivative amplitudes were measured to determine the signal intensities. In the measurement using EPR, the highest field signal (352 ± 0.75 mT) of hydrogen atoms and the highest field signal (336 ± 0.75 mT) of deuterium atoms were recorded alternatively in the sweep time of about 1 min. After a constant temperature was set, the time point corresponding to the center of the EPR signal was defined as the decay time *t*. The intensities of the EPR signal for the hydrogen and the deuterium atoms, which remained in the D4R cages, were determined and their thermal decay curves were obtained.

We would like to thank Dr. T. Okai and Mr. K. Matsumoto at the Institute for Irradiation and Analysis of Quantum Radiation, Kyushu University, for their valuable technical assistance in performing γ-ray irradiation.

- [1] R. Sasamori, Y. Okaue, T. Isobe, Y. Matsuda, *Science* **1994**, *265*, 1691–1693.
- [2] M. Päch, R. Stößer, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8360–8365.
- [3] M. Mattori, K. Mogi, Y. Sakai, T. Isobe, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10868–10872.
- [4] Y. Hayashino, T. Isobe, Y. Matsuda, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2218–2219.
- [5] H. Dilger, E. Roduner, R. Scheuermann, J. Major, M. Schefzik, R. Stößer, M. Päch, D. G. Fleming, *Physica B (Amsterdam)* **2000**, *289/290*, 482–486.
- [6] G. Scholz, R. Stößer, J. A. Momand, A. Zehl, J. Klein, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2570–2573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2516–2519.
- [7] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, NY, **1941**.

Received: June 25, 2001 [Z252]

[a] Prof. C.-L. Bai, P. Wu, Dr. Q. Zeng, S. Xu, Prof. C. Wang, Dr. S. Yin
Center for Molecular Sciences
Institute of Chemistry
Chinese Academy of Sciences
Beijing 100080 (China)
Fax: (+86) 10-62557908
E-mail: clbai@infoc3.icas.ac.cn

5.4 Femtochemie

PRESSEMITTEILUNG 12. OKTOBER 1999

Die Königlich Schwedische Akademie der Wissenschaften hat den **Nobelpreis in Chemie für das Jahr 1999** verliehen an

Professor **Ahmed H. Zewail**, California Institute of Technology, Pasadena, USA weil er nachgewiesen hat, dass man mit Hilfe schneller Laser-Technik sehen kann, wie sich Atome während einer chemischen Reaktion in einem Molekül bewegen.

Der diesjährige Nobelpreisträger in Chemie wird preisgekrönt für seine bahnbrechenden Untersuchungen grundlegender chemischer Reaktionen, die mit Hilfe ultrakurzer Laserblitze in dem Zeitraum unternommen werden, in dem sie tatsächlich ablaufen. Zewail's Leistungen bedeuteten eine Revolution in der Chemie und in angrenzenden Wissenschaftsbereichen, da diese Art von Untersuchungen es ermöglicht, wichtige Reaktionen zu verstehen und vorauszusagen.

Die Entwicklung der Femtochemie wird preisgekrönt

Was wäre ein Fussballspiel im Fernsehen ohne die Zeitlupe, die im Nachhinein die Bewegungen der Spieler und des Balls nachvollzieht, wenn ein Tor gefallen ist. Dasselbe gilt für chemische Reaktionen. Die Neugier der Chemiker darauf, chemischen Reaktionen bis in kleinste Einzelheiten folgen zu können, hat immer ausgeklügeltere Methoden hervorgebracht. Der diesjährige Nobelpreisträger Ahmed H. Zewail hat Atome und Moleküle mit Hilfe einer "Zeitlupe" während einer Reaktion untersucht und gesehen, was eigentlich geschieht, wenn chemische Verbindungen zerbrechen und neue entstehen.

Zewail hat sich einer Technik bedient, die man als die schnellste Kamera der Welt beschreiben kann. Sie läuft darauf hinaus, dass man so kurze Laserblitze benutzt, dass man den Zeitraum erreicht, in dem die Reaktionen tatsächlich stattfinden, nämlich Femtosekunden (fs). Eine Femtosekunde entspricht 10^{-15} Sekunden, d.h. 0,000000000000001 Sekunden; im Verhältnis zu einer Sekunde ist dies genauso wenig wie eine Sekunde im Verhältnis zu 32 Millionen Jahren. Dieses Gebiet im Bereich der physikalischen Chemie hat den Namen Femtochemie erhalten.

Mit Hilfe der Femtochemie kann man verstehen, warum bestimmte chemische Reaktionen stattfinden, andere aber nicht. Man kann auch erklären, warum die Geschwindigkeit der Reaktionen und ihr Wirkungsgrad von der Temperatur abhängig sind. Rundum auf der Welt untersuchen Wissenschaftler mit Hilfe der Femtosekundenspektroskopie diesen Prozess in Gasen, Flüssigkeiten und in festen Materialien, auf Oberflächen und in Polymeren. Die Anwendungsbereiche umspannen die Funktion von Katalysatoren und die Konstruktion molekularer elektronischer Komponenten bis hin zu den feinsten Mechanismen der Lebensprozesse und in Zukunft der Herstellung von Arzneimitteln.

Wie schnell verlaufen chemische Reaktionen?

Wie wir alle wissen, können chemische Reaktionen mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen - man braucht nur rostende Nägel mit explodierendem Dynamit zu vergleichen! Gemeinsam für die meisten Reaktionen ist jedoch, dass sich ihre Geschwindigkeit vergrößert, wenn sich die Temperatur erhöht, d.h. wenn die Bewegung der Moleküle heftiger wird. Daher haben die Wissenschaftler seit langem geglaubt, dass ein Molekül zuerst "aktiviert", sozusagen mit einem Tritt über eine Grenze befördert werden muss, um zu reagieren. Wenn zwei Moleküle zusammenstossen, so geschieht gewöhnlich nichts, sie prallen lediglich aneinander ab. Aber wenn die Temperatur hoch genug ist, dann ist der Zusammenprall so heftig, dass sie miteinander reagieren und sich neue Moleküle bilden. Wenn ein Molekül so einen kräftigen "Temperaturtritt" bekommen hat, reagiert es unerhört schnell, wobei sich chemische Verbindungen auflösen und neue entstehen. Dies gilt auch für Reaktionen, die langsam verlaufen, so zum Beispiel bei einem Nagel, der rostet. Der Unterschied besteht nur darin, dass die "Temperaturtritte" in einer langsamen Reaktion seltener eintreffen als in einer schnellen.

Die Grenze wird von den Kräften bestimmt, die die Atome im Molekül, d.h. den chemischen Verbindungen, zusammenhalten; man kann sie in etwa mit der Gravitationsgrenze vergleichen, die eine Mondrakete von der Erde überwinden muss, ehe sie vom Kraftfeld des Mondes eingefangen wird. Aber über den Weg eines Moleküls über diese Grenze und über sein eigentliches Aussehen, wenn es gerade den höchsten Punkt, den sogenannten "Übergangszustand", erreicht hat, wusste man bis in die jüngste Gegenwart nicht viel.

Hundert Jahre Forschung

Svante Arrhenius, der Chemie-Nobelpreisträger des Jahres 1903, der seinerseits von van't Hoff, dem ersten Chemie-Nobelpreisträger aus dem Jahr 1901, angeregt worden war, beschrieb vor mehr als hundert Jahren eine einfache Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur. Aber sie galt für viele Moleküle auf einmal, d.h. für makroskopische Systeme, und über verhältnismässig lange Zeiträume. Erst in den 30er Jahren formulierten H. Eyring und M. Polanyi eine Theorie, die auf Reaktionen in mikroskopischen Systemen mit einzelnen Molekülen baute. In dieser Theorie nahm man an, dass der Übergangszustand in dem Zeitraum, der für molekulare Schwingungen gilt, sehr schnell überwunden würde. Dass man jemals Experimente in so kurzen Zeitabständen machen könnte, davon konnte man damals nicht einmal träumen.

Aber Zewail widmete sich gerade dieser Frage zielbewusst. Gegen Ende der 80er Jahre führte er eine Serie von Experimenten durch, die die Geburt des Forschungsgebiets bedeutete, das Femtochemie genannt wird. Im Prinzip läuft es dabei darauf hinaus, mit einer Hochgeschwindigkeitskamera Moleküle während des Ablaufs chemischer Reaktionen abzubilden und ein Bild von ihnen genau dann einzufangen, wenn sie sich im Übergangszustand befinden. Die Kamera baute auf neuentwickelte Lasertechnik mit Lichtblitzen von einigen -zig Femtosekunden auf. Die Zeit, die Atome benötigen, um in einem Molekül eine Schwingung auszuführen, beträgt im Normalfall 10-100 fs. Dass chemische Reaktionen im gleichen Zeitraum ablaufen sollten in dem Atome in den Molekülen hinundherschaukeln, kann man mit zwei Trapezkünstlern vergleichen, die aufeinander in demselben Zeitraum "reagieren", in dem ihre Trapeze hinundherpendeln.

Was sah man nun, wenn man die Zeitauflösung nach und nach verbesserte? Die ersten Erfolge bestanden aus Entdeckungen von Stoffen, sogenannten Intermediären, die sich auf dem Weg zwischen den ursprünglichen Stoffen und den Schlussprodukten bildeten. Anfänglich handelte es sich um vergleichsweise stabile Moleküle oder Molekülfragmente. Jede Verbesserung der Zeitauflösung führte dazu, dass man neue Glieder einer Reaktionskette, in Gestalt immer kurzlebigerer Intermediärer in das Puzzle einfügen konnte, um dadurch den Reaktionsmechanismus zu verstehen.

Die Leistung, für die Zewail der Nobelpreis verliehen wird, bedeutet, dass wir das Ende des Weges erreicht haben: schneller als gehabt können keine chemischen Reaktionen stattfinden. Mit der Femtosekundenspektroskopie können wir zum ersten Mal in Zeitlupe beobachten, was bei dem Übergang über die Reaktionsgrenze geschieht, und damit auch den mechanistischen Hintergrund verstehen, sowohl der Formel für die Temperaturabhängigkeit von Arrhenius als auch der Formeln, für die van't Hoff den Nobelpreis erhielt.

Die Femtochemie in der Praxis

Bei der Femtosekundenspektroskopie mischt man die ursprünglichen Stoffe in Form von Molekularstrahlen in einer Vakuumkammer. Danach lässt man einen ultraschnellen Laser zwei Pulse hineinschiessen: zuerst einen starken Pumpimpuls, der das Molekül trifft und es in einen höheren Energiezustand versetzt, und danach einen schwächeren Probpuls mit einer Wellenlänge, die darauf eingestellt ist, das Molekül in seiner ursprünglichen Form oder in einer veränderten Form zu entdecken. Der Pumpimpuls gibt den Startschuss für die Reaktion, während der Probpuls untersucht, was geschieht. Indem man das Zeitintervall zwischen Pump- und Probpuls verändert, kann man sehen, wie schnell sich das ursprüngliche Molekül verwandelt. Die neuen Erscheinungsformen, die das Molekül annimmt, wenn sich sein Energieniveau erhöht - und vielleicht den einen oder anderen Übergangszustand überschreitet - haben Spektren, die man wie Fingerabdrücke benutzen kann. Das Zeitintervall zwischen den Pump- und Probpulsen kann man auf einfache Art dadurch verändern, dass

man den Probpuls mit Hilfe von Spiegeln einen Umweg nehmen lässt. Aber es handelt sich nicht um lange Umwege: das Licht legt die Strecke von 0,03 mm in 100 fs zurück.

Um besser zu verstehen, was passiert, vergleicht man zum Abschluss die Fingerabdrücke und den zeitlichen Ablauf mit theoretischen Simulationen, die auf den Resultaten quantenmechanischer Berechnungen der Spektren und Energien für die Moleküle in ihren verschiedenen Zuständen gründen.

Die ersten Versuche

In seinem ersten Versuch untersuchte Zewail den Zerfall von Jodcyanid: $\text{ICN} \rightarrow \text{I} + \text{CN}$. Der Forschungsgruppe gelang es, den Übergangszustand genau in dem Augenblick zu beobachten, als die I-C-Verbindung im Begriff war zu zerbrechen; die Reaktion lief in insgesamt 200 Femtosekunden ab.

In einem anderen wichtigen Experiment untersuchte Zewail die Spaltung von Natriumjodid (NaI): $\text{NaI} \rightarrow \text{Na} + \text{I}$. Der Pump-Puls erhöht das Energieniveau des Ionenpaars Na^+I^- , bei dem der Gleichgewichtsabstand 2.8 \AA zwischen den Atomkernen besteht (Abb. 1), zu einer aktivierten Form $[\text{NaI}]^*$, die dann eine kovalente Bindung erhält. Indessen veränderten sich die Eigenschaften, wenn das Molekül schwingt; liegen die Atomkerne in ihren äussersten Wendelagen 10^{-15} \AA auseinander, so ist die Elektronenstruktur ionisch, während sie also bei kurzem Abstand kovalent ist. An einem bestimmten Punkt während des Schwingungszyklus, wenn die Atomkerne gerade $6,9 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind, ist die Wahrscheinlichkeit gross, dass die Moleküle entweder in ihren Grundzustand zurückfallen oder in Natrium- und Jodatome zerfallen.

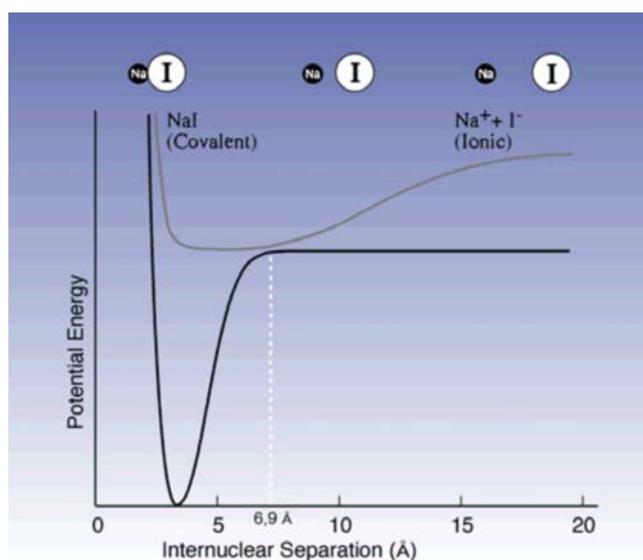
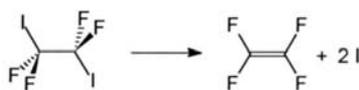


Abb. 1: Potentialenergiekurven, die den ursprünglichen Zustand sowie den Zustand mit einem erhöhten Energieniveau für NaI zeigen. Die obere Kurve zeigt die Molekülschwingungen des NaI bei erhöhtem Energieniveau. Wenn der Abstand zwischen dem Natrium-Kern und dem Jod-Kern kurz ist, dominiert die kovalente Bindung, während die Ionen-Bindung bei längerer Entfernung vorherrscht. Die Schwingungen können mit einer Kugel verglichen werden, die in einer Schale hinundherrollt. Wenn der Punkt $6,9 \text{ \AA}$ überschritten wird, besteht die Chance, dass die Kugel zur unteren Kurve hinunterfällt. Dort kann sie in der Grube links (zurück zum Grundzustand) landen oder nach rechts hinausfliegen, d.h. in Natrium- und Jodatome zerfallen.

Zewail untersuchte auch die Reaktion zwischen Wasserstoff und Kohlendioxid: $\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$ eine Reaktion, die in der Atmosphäre und bei Verbrennung geschieht. Er wies nach, dass die Reaktion über einen relativ langlebigen Zustand HOCO (1000 fs) abläuft. Die Frage, warum bestimmte chemische Verbindungen reaktionsfreudiger sind als andere und was geschieht, wenn man zwei gleichartige Verbindungen in einem Molekül hat - werden sie gleichzeitig zerbrechen oder jeweils eine nach der anderen -, hat viele Chemiker beschäftigt. Um eine Antwort auf diese Art von Fragen zu erhalten, untersuchten Zewail und seine

Mitarbeiter den Zerfall der Moleküle Tetrafluordijodethan ($C_2I_2F_4$), in Tetrafluoräthylen (C_2F_4) und zwei Jodatome (I):



Sie entdeckten, dass die beiden C-I-Bindungen jeweils eine nach der anderen zerbrochen wurden, obwohl sie im ursprünglichen Molekül gleichwertig waren.

Forschung ist vor allem dann interessant, wenn die Resultate unerwartet sind. Zewail untersuchte die, wie man meinen kann, einfache Reaktion zwischen Benzol, einem Ring mit sechs Kohlenatomen (C_6H_6), und Jod (I_2), einem Molekül, das aus zwei Jodatomen besteht. Wenn die beiden Moleküle einander nahe genug kommen, bilden sie einen Komplex. Durch den Laserblitz wird erreicht, dass ein Elektron vom Benzol in das Jod-Molekül geschossen wird, das dadurch negativ, das Benzol dagegen positiv geladen wird. Die negativen und positiven Ladungen haben zur Folge, dass Benzol und das nächste Jodatome sich gegenseitig schnell anziehen. Die Bindung zwischen den beiden Jodatomen dehnt sich aus, wenn eins der beiden vom Benzol angezogen wird; das eine Atom löst sich dann und fliegt weg. All das geschieht binnen 750 fs. Zewail entdeckte indessen, dass das nicht die einzige Art und Weise ist, wie einzelne Jodatome gebildet werden können: manchmal fällt das Elektron auf das Benzol zurück. Aber in dem Augenblick ist es für die Jodatome bereits zu spät: wie ein ausgedehntes Gummiband, das zerreisst, zerbricht die Bindung zwischen den beiden Atomen, und sie fliegen beide in verschiedene Richtung.

Forschungsexplosion

Eine häufig untersuchte Modellreaktion im Bereich der organischen Chemie ist die Ringöffnung des Cyclobutans, um Äthylen zu erhalten, oder die Umkehrung: zwei Äthylenmoleküle, die sich zu Cyclobutan vereinigen. Man kann sich denken, dass die Reaktion direkt über einen Übergangszustand mit einer einfachen Aktivierungsgrenze abläuft, wie es das Schema zur Linken in Abbildung 2 zeigt. Alternativ könnte dies auch durch ein Zweischristsystem in der Weise geschehen, wie das Schema zur Rechten zeigt, indem zuerst eine Bindung zerbrochen und Tetrametylen als Zwischenprodukt gebildet wird. Tetrametylen wird seinerseits nach der Überwindung einer weiteren Aktivierungsgrenze in das endgültige Produkt verwandelt. Zewail und seine Mitarbeiter konnten mit Hilfe der Femtosekundenspektroskopie nachweisen, dass sich das Zwischenprodukt in der Tat bildete und dass es eine Lebenslänge von 700 fs hatte.

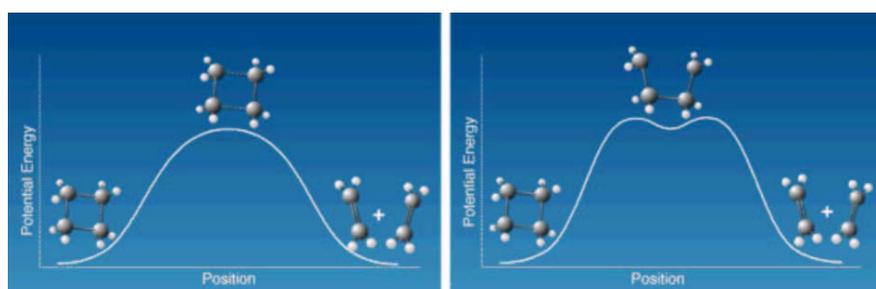
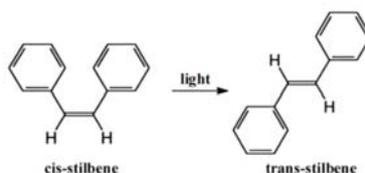


Abb. 2: Wie verläuft eigentlich die Reaktion vom Molekül Cyclobutan zu zwei Äthylen-Molekülen? Die Figur links zeigt, wie die Lagenenergie variiert, wenn die beiden Bindungen gestreckt werden und zerbrechen. Die Figur rechts zeigt den gleichen Prozess, wenn eine Bindung nach der anderen zerbrochen wird.

Eine andere Art der Reaktion, die mit Hilfe der Femtosekundentechnik untersucht werden kann, ist die durch Licht verursachte Umwandlung eines Moleküls von einer Struktur zu einer anderen, die sogenannte Fotoisomerisierung. Die Umwandlung des Moleküls Stilben, das u.a. aus zwei Benzolringen besteht, zwischen den Formen Cis und Trans wurde von Zewail und seinen Mitarbeitern beobachtet.



Sie zogen die Schlussfolgerung, dass sich die beiden Benzolringe während des Prozesses zueinander synchron drehen. In jüngster Zeit hat man ein ähnliches Verhalten auch bei dem Molekül Retinal beobachtet, dem Farbstoff in Rodopsin, dem Pigment in den Augenstäbchen. Der grundlegende fotochemische Schritt für unsere Wahrnehmung des Lichts ist die Cis-Trans-Verwandlung um eine Doppelbindung in Retinal. Mit Hilfe der Femtosekunden-spektroskopie haben andere Forscher entdeckt, dass der Prozess in 200 fs abläuft und dass eine gewisse Schwingung beim Reaktionsprozess bestehenbleibt. Die Geschwindigkeit der Reaktion deutet darauf hin, dass die Energie des absorbierten Photons zuerst nicht umverteilt wird, sondern direkt zur aktuellen Doppelbindung lokalisiert wird. Dies würde den hohen Wirkungsgrad (70%) der Umwandlung und damit die gute Nachtsehfähigkeit des Auges erklären. Ein weiteres, biologisch wichtiges Beispiel für die Erklärung effektiver Energieumwandlung durch die Femtochemie gilt für die Chlorophyllmoleküle, die in der Fotosynthese das Licht einfangen.

Studien im Femtosekundenbereich werden rundum in der Welt betrieben, nicht nur an Molekülstrahlen, sondern auch an Prozessen auf Oberflächen, so zum Beispiel um Katalysatoren zu verstehen und zu verbessern, in Flüssigkeiten und Lösungsmitteln, um hier die Mechanismen der Lösung von Stoffen und chemische Reaktionen zwischen ihnen in einer Lösung zu verstehen, sowie bei Polymeren, um zum Beispiel neues Elektronikmaterial zu entwickeln. Kenntnisse der chemischen Reaktionsmechanismen sind ebenfalls wichtig, um Reaktionen zu steuern. Oft folgt auf eine gewünschte chemische Reaktion eine Reihe unvorhergesehener, konkurrierender Reaktionen, die zu einer Mischung von Produkten führt und damit zu einem Bedarf an Trennung und Reinigung. Wenn man dagegen die Reaktion dadurch kontrollieren kann, dass man Reaktivität in ausgewählten Verbindungen in Gang bringen kann, könnte man auch dies vermeiden.

Die Femtochemie hat unsere Sicht auf chemische Reaktionen grundlegend verändert. Mit Ausgangspunkt in einem Prozess, der mit relativ dunklen Metaphern wie "Aktivierung" und "Übergangszustand" beschrieben wurde, können wir heute die Bewegungen der individuellen Atome so sehen, wie wir sie uns vorstellen. Sie sind nicht länger unsichtbar. Das ist der Grund dafür, dass die Forschung im Bereich der Femtochemie, für die der diesjährige Preisträger den Anstoß gab, eine explosive Entwicklung genommen hat. Mit der schnellsten Kamera der Welt in Händen setzt nur die Phantasie Grenzen für neue Probleme, die es anzugreifen gilt.

Lesetips

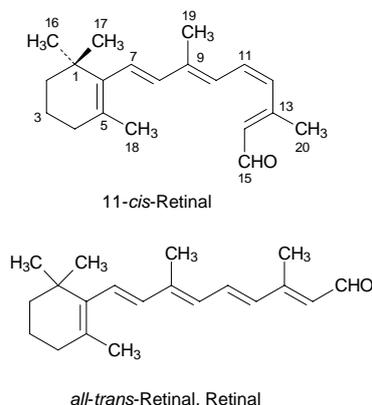
- M.A. El-Sayed, I. Tanaka und Y. Molin "Ultrafast Processes in Chemistry and Photobiology", Blackwell Science (1995), 306 pp, ISBN 0-86542-893-X.
- S. Pedersen, J.L. Herek und A.H. Zewail "The Validity of the Diradical Hypothesis: Direct Femtosecond Studies of the Transition-State Structures". *Science* Vol 266 (1994), 1359-1364.
- A.H. Zewail "The Birth of Molecules", *Scientific American*, December 1990, p 40-46
- V.K. Jain "The World's Fastest Camera", *The World and I*, October 1995. p 156-163.
- Nobel Symposium: Femtochemistry & Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-Scale Resolution (Editor: V. Sundström) World Scientific, Singapore 1996.

Ahmed H. Zewail wurde 1946 in Ägypten geboren, wo er auch aufwuchs. Er begann seine Studien an der Universität von Alexandria und studierte danach in den USA. 1974 promovierte er an der University of Pennsylvania. Nach zwei Jahren an der University of California in Berkeley erhielt er eine Anstellung am California Institute of Technology, wo er seit 1990 die Linus Pauling-Professur in Chemikalischer Physik bekleidet. Zewail ist ägyptischer und amerikanischer Staatsangehöriger.

5.5 Der Sehprozess

Der Sehprozeß ist ein Musterbeispiel einer sehr komplexen Kinetik. Er wird in der Netzhaut (Retina) durch eine photochemische cis-trans Isomerisierung initiiert. Im *Rhodopsin* wandelt sich die Schiffische Base des **11-cis-Retinal** in ihr **all-trans-Gegenstück** um (Figur 5.15), woraufhin über mehrere Intermediate all-trans-Retinal und Opsin freigesetzt werden. (Alle Stämme, die sehen können – Wirbeltiere, Gliedertiere, Weichtiere – verwenden 11-cis-Retinal als Sehchromophor.)

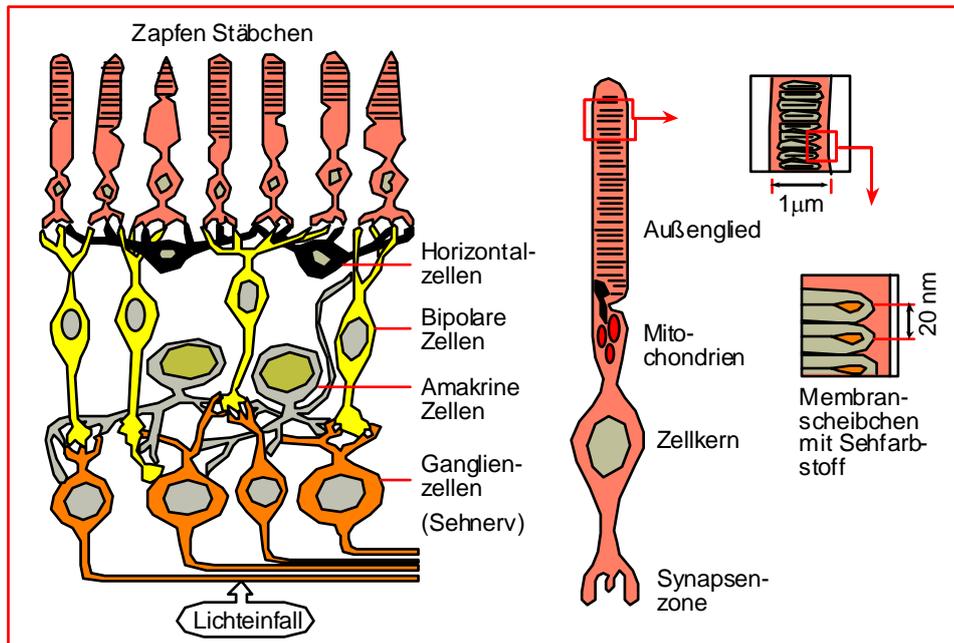
Zur Aufrechterhaltung des Sehprozesses muß anschließend das 11-cis-Retinal wiederhergestellt werden, was über den Sehcyclus geschieht: Das all-trans-Retinal wird zunächst zum all-trans-Retinol (Vitamin A) reduziert und danach verestert. Dieser all-trans-Retinylester wird wahrscheinlich direkt in das 11-cis-Retinol umgewandelt, wobei die zur Isomerisierung benötigte Energie durch die Hydrolyse der Esterbindung gewonnen wird. Durch Oxidation wird schließlich das 11-cis-Retinal zurückgebildet und reagiert mit Opsin weiter zum Rhodopsin. Siehe dazu z.B. *Primary Events in Dim Light Vision: A Chemical and Spectroscopic Approach Toward Understanding Protein/Chromophore Interactions in Rhodopsin*, N. Fishkin, N. Berova, K. Nakanishi, *The Chemical Record*, 4 (2004) 120-135.



Figur 5.15: Retinal (Vitamin-A1-Aldehyd, $C_{20}H_{28}O$, orangefarbene Kristalle). Alle 16 möglichen Stereoisomere, von denen die all-trans-Form das stabilste ist, sind bekannt. Retinal bildet in Form einer Schiffischen Base an Opsine gebunden die Sehpigmente Rhodopsin und Iodopsin sowie das andere Funktionen wahrnehmende Bakteriorhodopsin. 11-cis-Retinal kommt nur in Augen sehender Lebewesen vor.

Figur 1.3 zeigt einen schematischen Aufbau des Sehapparates. Die Netzhaut enthält die Sinneszellen für Licht (Photorezeptoren), die Stäbchen und Zapfen. Die Stäbchen ermöglichen das schwarz-weiße Sehen bei schlechter Beleuchtung, die Zapfen farbiges Sehen bei heller Beleuchtung. Auf der Netzhaut sind diese beiden Rezeptortypen unterschiedlich verteilt. Während sich an der Stelle des schärfsten Sehens ausschließlich Zapfen finden, sind die Stäbchen in der Peripherie der Netzhaut angeordnet. Die Photorezeptoren arbeiten nach

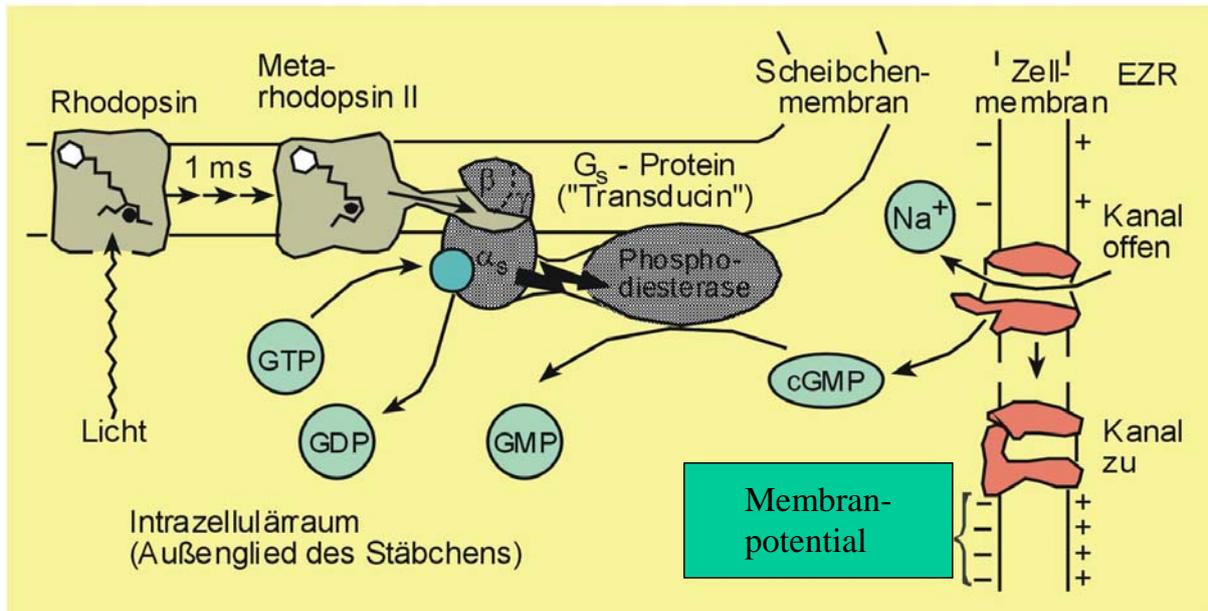
dem Prinzip eines Photonen-Zählers. Dabei ist die Empfindlichkeit einer Sehzelle hoch genug, um einzelne Lichtquanten zu erkennen.



Figur 5.16: Als Sehprozess bezeichnen wir die Wahrnehmung visueller Reize. Dazu gehören die Beeinflussung des Lichteintritts durch den optischen Apparat des Auges, die Umwandlung der Lichtreize (Photonen) in nervale elektrische Aktivität (Transduktion) und deren Verarbeitung im zentralen Nervensystem. Bei den Wirbeltieren, also auch dem Menschen, durchdringt das durch die blendenartige Pupille ins Auge einfallende Licht Hornhaut, Kammerwasser, Linse und Glaskörper. Durch diesen optischen Apparat aus mehreren lichtbrechenden Oberflächen wird ein umgekehrtes verkleinertes Bild auf die Netzhaut geworfen.

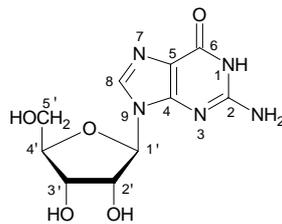
Die Umwandlung von Lichtreizen zu elektrischen Signalen (Transduktion) wird über die Sehfärbstoffe, die in den Zapfen und Stäbchen enthalten sind, vermittelt. In scheibchenförmigen Einfaltungen der Zellmembran der Stäbchen befindet sich das **Rhodopsin**, das aus einem Protein-Anteil (Opsin) und dem 11-cis-Retinal besteht. Die Lichtabsorption führt zu einer Konformationsänderung mit Umlagerung am C-Atom 11 des Aldehyds.

Die Lichtabsorption des Rhodopsins erstreckt sich über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich, daher sind mit den Stäbchen verschiedene Wellenlängen (Farben) nicht zu unterscheiden. Die Zapfen hingegen sind in drei Typen mit unterschiedlichen Sehfärbstoffen (11-cis-Retinal mit verschiedenen Protein-Anteilen) vorhanden, die jeweils nur Licht eines engen Wellenlängenbereichs absorbieren. Mit den drei Zapfentypen, die jeder durch eine der drei Grundfarben grün, gelb u. blauviolett erregt werden, ist Farbsehen möglich.



Figur 5.17: Transduktionsprozeß in den Stäbchen. Die Aktivierung eines Rhodopsin-Moleküls kann zur Hydrolyse von bis zu 106 Molekülen cGMP führen. Infolge der Herabsetzung der intrazellulären cGMP-Konzentration dissoziiert cGMP von Kationenkanälen der Zellmembran ab, die es bis dahin offengehalten hat. Durch den Schluß der Kanäle kommt es zu einer Erhöhung des Membranpotentials. Bei Dunkelheit ohne Lichtreiz fließt ein Dunkelstrom durch die Membran, der durch die Verringerung der Ionenleitfähigkeit abnimmt. Das Metarhodopsin II wird dann durch Phosphorylierung und Anlagerung eines Proteins (Arrestin) inaktiviert.

GMP = Guanosinmonophosphat; cGMP entsteht durch Ausbildung einer Phosphodiester-Brücke zwischen der 3'- u. 5'-Hydroxy-Gruppe des Guanosins:



Die Transduktionsmechanismen lassen aus dem Lichtreiz ein Rezeptorpotential in Form eines Membranpotentials entstehen, das in einem gewissen Bereich der Reizstärke proportional ist. Das Rezeptorpotential wird von den Sinneszellen auf weitere Neurone der Netzhaut weitergeleitet. Über die sogenannte bipolaren Zellen wird die Erregung auf die Ganglienzellen übertragen. Jede dieser Ganglienzellen hat ein bestimmtes Netzhautareal, von dessen Photorezeptoren sie Impulse empfängt. Diese werden zur hinteren Großhirnrinde weitergeleitet, wo die integrativen Prozesse stattfinden, die zur bewußten Wahrnehmung führen.

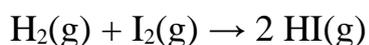
5.6 Übungen

5.1 Wie weit wandert Licht im Vakuum in 1 s, 1 ms, 1 μ s, 1 ns, 1 ps, 1 fs? Welche räumliche Ausdehnung hat ein 10 fs Laserpuls?

5.2 Geben Sie eine Erklärung für die grosse Aktivierungsenergie der Reaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2 \text{HD}$.

5.3 Eine wichtige Grösse der Stosstheorie ist der Anteil an Kollisionen, deren kinetische Energie in Stossrichtung mindestens E_A beträgt. (1): Wie gross ist dieser Bruchteil bei 300 K und bei 1000 K, wenn a) $E_A = 100 \text{ kJ/mol}$ und b) $E_A = 10 \text{ kJ/mol}$ beträgt. (2): Wie stark nehmen die Bruchteile bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 K zu?

5.4 Verwenden Sie die einfache Stosstheorie für Gasphasenreaktionen um einen theoretischen Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion:



im Temperaturbereich 500 K - 800 K zu berechnen, unter der Annahme, dass die Reaktion bimolekular verlaufe. Der Stossquerschnitt beträgt 0.38 nm^2 . Die Aktivierungsenergie beträgt: $E_a = 168 \text{ kJ/mol}$.

Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit den experimentellen Werten.

5.5 Erzeugen Sie mit Hilfe von Mathcad ein Morsepotential für H_2 , C_2 , Cl_2 .

5.6 Erzeugen Sie mit Hilfe von bindenden Morsepotentialen Energiehyperflächen.

5.7 Bei Raumtemperatur finden wir für H-Substitution in C-H bzw. Si-H durch D:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{\text{C-H}} \approx 2900 \text{ cm}^{-1} &\rightarrow \frac{k_{\text{C-H}}}{k_{\text{C-D}}} = 8.3\sqrt{2} \\ \bar{\nu}_{\text{Si-H}} \approx 2300 \text{ cm}^{-1} &\rightarrow \frac{k_{\text{Si-H}}}{k_{\text{Si-D}}} = 5\sqrt{2} \end{aligned} \quad (5.24)$$

Wie gross ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei 200 K und wie gross bei 500 K?

6. Transport

Es gibt verschiedene Ursachen die dazu führen, dass sich Moleküle vom augenblicklich eingenommenen Platz wegbewegen. Zunächst einmal ist es die thermische Bewegung die dazu führt, dass Moleküle versuchen den ganzen zur Verfügung stehenden Raum auszufüllen. Bei etwas grösseren Teilchen führt dies zur sogenannten Braunschen Bewegung, die auf Stösse durch kleinere Teilchen zurückzuführen ist. Beide Bewegungsarten sind rein zufälliger Art für die es keine Vorzugsrichtung gibt. Änderungen des chemischen und des elektrochemischen Potentials als Funktion einer Ortskoordinate haben zur Folge, dass die Moleküle eine Kraft erfahren, die proportional zur Änderung des Potentials mit dem Ort ist. Analoges gilt für elektromagnetische Felder und Gravitation. Konvektion als Folge eines Temperatur- oder Druckgradienten, oder als Folge einer mechanischen Einwirkung (z.B. Rühren) führt zu mannigfachen Transportvorgängen. In diesem Kapitel werden die thermische Bewegung und die Auswirkungen der Änderung des chemischen Potentials mit dem Ort studiert.

Wir wollen zunächst prüfen, ob die Translationsbewegungen von Molekülen mit Hilfe der klassischer Mechanik beschrieben werden kann. Nach de Broglie gilt der folgende Zusammenhang zwischen dem Impuls p und der Wellenlänge eines Teilchens:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (6.1)$$

Wenn wir den Impuls als Masse m mal Geschwindigkeit v schreiben und nach der Wellenlänge auflösen, so gilt:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (6.2)$$

Für ein Wasserstoffmolekül (dem leichtesten Molekül, das es gibt), das sich bei Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von etwa 1000 m/s bewegt, folgt:

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}}{3.3 \times 10^{-27} \text{ kg} \cdot 1000 \text{ m/s}} = 2 \times 10^{-10} \text{ m} = 2 \text{ \AA} \quad (6.3)$$

Die Wellenlänge ist klein gegenüber den Abmessungen von makroskopischen Behältern, so dass die thermische Bewegung mit Hilfe der klassischen Mechanik beschrieben werden kann. Wird ein H_2 oder ein H-Atom in einen sehr kleinen Käfig gesperrt oder bei sehr tiefer Temperatur untersucht, so trifft diese Annahme ev. nicht mehr zu. Wir wollen hier von solchen Fällen absehen.

6.1 Thermische Bewegung

Wir müssen im Folgenden zwischen dem Begriff der mittleren quadratischen Verschiebung $\bar{l} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_i^N \Delta x_i^2}$ und dem Erwartungswert (oder Schwerpunkt)

$$\langle l^n \rangle = \int_0^\infty l^n f(l) dl \quad (6.4)$$

einer Grösse l unterscheiden. $f(l)$ ist die normierte Verteilungsfunktion von l . Wir werden die beiden Begriffe sprachlich nicht immer streng unterscheiden, sie aber formelmässig durch die entsprechenden Symbole $\overline{\text{Wert}}$ bzw. $\langle \text{Wert} \rangle$ kennzeichnen.

Im Fall einer Normalverteilung werden \overline{l} und $\sqrt{\langle l^2 \rangle}$ gleich gross.

Für den Erwartungswert der Geschwindigkeit eines Moleküls der Masse m gilt:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (6.5)$$

Für die Berechnung der Stosszahl zwischen Teilchen der Masse m_1 und m_2 , ist der Erwartungswert der Relativgeschwindigkeit $\langle v_{rel} \rangle$ zwischen den beiden Teilchensorten massgebend. Sie unterscheidet sich von (6.5) nur darin, dass die Masse durch die reduzierte Masse $\mu = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$ ersetzt werden muss:

$$\langle v_{rel} \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^{1/2} \quad (6.6)$$

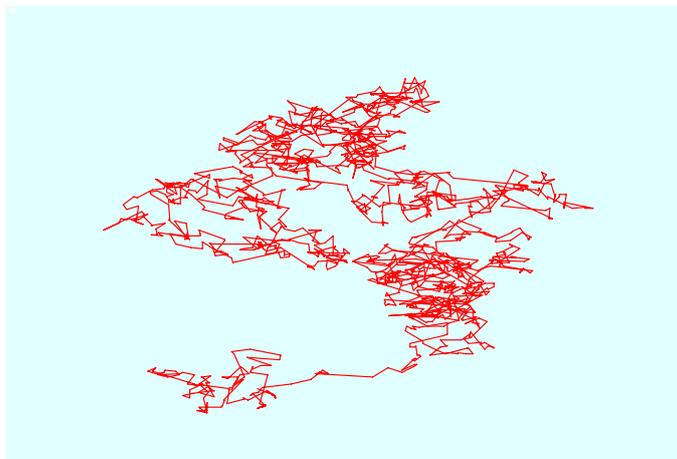
Für $m_1 = m_2$ ist $\mu = m/2$ woraus für diesen Fall folgt:

$$\langle v_{rel} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle \quad (6.6a)$$

Beispiel zur mittleren Geschwindigkeit: Ein Sauerstoffmolekül weist bei 25 °C eine mittlere Geschwindigkeit von

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \left(\frac{8.3145 \text{ J/(K mol)} \cdot 298 \text{ K}}{32 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}} \right)^{1/2} = 444 \text{ m/s} \quad (6.7)$$

auf. Trotzdem wird es z.B. bei einem bar Druck in einer Sekunde eine viel kürzere Distanz als 444 m zurücklegen, weil es nämlich mit andern Molekülen zusammenstösst, was dazu führt, dass es dauernd die Richtung wechseln muss. Daraus ergibt sich ein Zickzack Weg, wie er in Figur 6.1 dargestellt ist.



Figur 6.1: Zickzack Weg eines Teilchen, das mit andern Teilchen zusammenstösst und dadurch dauernd die eigene Richtung wechseln muss.

Wie gross ist die erwartete freie Weglänge $\langle l \rangle$, die ein Teilchen zurücklegen kann, ohne auf ein nächstes Teilchen zu stossen?

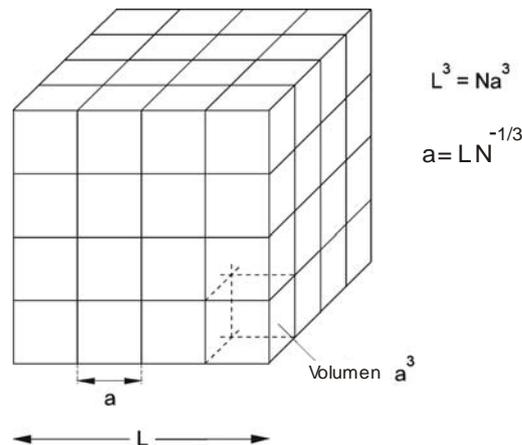
Welche mittlere Distanz $\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle}$ legt ein Teilchen pro Zeiteinheit Δt zurück?

Bevor wir die freie Weglänge ausrechnen, wollen wir nach dem Abstand a zwischen zwei Teilchen fragen. Wir stellen uns dazu vor, dass die N Teilchen gleichmässig in einem Würfel der Länge L verteilt seien (Fig. 6.2). Dann gilt $L^3 = Na^3$. Verwenden wir das ideale Gasgesetz ($nRT = pV$ bzw. $Nk_B T = pV$), so folgt:

$$a = \left(\frac{L^3}{N} \right)^{1/3} = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} = \left(\frac{k_B T}{p} \right)^{1/3} \quad (6.8)$$

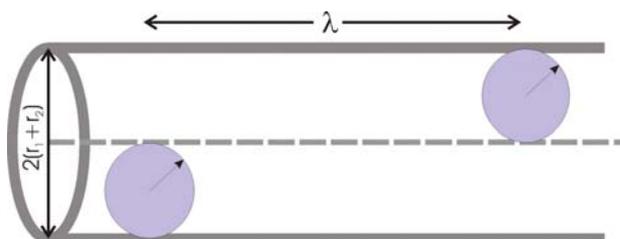
Bei einem Druck von einem bar beträgt der mittlere Abstand a zwischen zwei Teilchen bei Raumtemperatur demnach

$$a = \sqrt[3]{\frac{1.381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} 300 \text{ K}}{10^5 \text{ Nm}^{-2}}} = 3.45 \cdot 10^{-9} \text{ m} \quad (6.8a)$$



Figur 6.2: Abstand zwischen zwei Molekülen in einem Gas unter der Annahme, dass sich alle Moleküle auf den Plätzen eines primitiven kubischen Gitters befinden.

Die freie Weglänge l ist viel grösser als a , weil die Teilchen sehr häufig aneinander vorbeifliegen. Wir nehmen vereinfachend an, dass alle Teilchen am Ort verharren, ausser einem und dass jedes Teilchen eine Kugel vom Radius r sei. Das Stossvolumen entspricht dann einem Zylinder der Länge l und dem Durchmesser $2(r_1 + r_2)$:



Wir untersuchen den Fall $r_1 = r_2 = r$ und können somit schreiben:

$$V_{\text{Stoss}} = \pi(2r)^2 l \quad (6.9)$$

$\pi(2r)^2$ wird als Stossquerschnitt σ bezeichnet. Das Volumen V_{Stoss} ist auch gleich V/N , da sich insgesamt N Teilchen im Volumen V befinden. Daraus erhalten wir: $l = V/(\sigma N)$. Da sich nicht nur ein Teilchen bewegt, sondern alle N Teilchen, wird die freie Weglänge um den Faktor $2^{1/2}$ kleiner. Bei der freien Weglänge handelt es sich um einen Erwartungswert, somit schreiben wir:

$$\langle l \rangle = \frac{V}{\sqrt{2} \sigma N} \quad (6.10a)$$

Unter Verwendung der Gleichung für ideale Gase ($Nk_B T = pV$) erhalten wir:

$$\langle l \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma p} \quad (6.10b)$$

$\langle l \rangle$ ist die mittlere freie Weglänge, die ein Teilchen zwischen zwei Stößen zurücklegt. Da das herausgegriffene Molekül mit einer Frequenz z mit andern Molekülen stösst, können wir auch schreiben:

$$\langle l \rangle = \frac{\langle v \rangle}{z} \quad (6.10c)$$

Liegt ein Gemisch von zwei Teilchensorten 1 und 2 vor, so müssen die unterschiedliche Masse und der unterschiedliche Durchmesser der Teilchen berücksichtigt werden. Wir beschreiben jetzt Teilchen der Sorte 1, die sich in einem Bad von Teilchen der Sorte 2 bewegen. Der Erwartungswert der freien Weglänge der Teilchensorte 1 ist dann:

$$\langle l_1 \rangle = \frac{V}{\sigma N} \frac{1}{\sqrt{1+m_1/m_2}} \quad \text{mit} \quad \sigma = \pi(r_1+r_2)^2 \quad (6.11)$$

Aus der Geschwindigkeit $\langle v_1 \rangle$ und der freien Weglänge kann die Anzahl Stösse A_s , die ein Molekül in einem Zeitintervall Δt erfährt, berechnet werden. Der im Zeitintervall zurückgelegte Weg s der Teilchensorte 1 ist gleich ihrer Geschwindigkeit mal Δt . Sie ist auch gleich der freien Weglänge mal die Anzahl Stösse:

$$s_1 = \langle v_1 \rangle \Delta t = \langle l_1 \rangle A_s \quad \Rightarrow \quad A_s = \frac{\langle v_1 \rangle \Delta t}{\langle l_1 \rangle} \quad (6.12)$$

Daraus erhalten wir für die Stossfrequenz $z_1 = A_s/\Delta t$:

$$z_1 = \frac{\langle v_1 \rangle}{\langle l_1 \rangle} = \frac{\sqrt{\frac{8}{\pi}} \left(\frac{k_B T}{m_1} \right)^{1/2}}{\frac{V}{\sigma N_2} \frac{1}{\sqrt{1+m_1/m_2}}} = \sigma \sqrt{\frac{8}{\pi}} \left(\frac{k_B T}{m_1} \right)^{1/2} \sqrt{1+m_1/m_2} \frac{N_2}{V} \quad (6.13)$$

Falls nur eine Teilchensorte A vorliegt, so erhalten wir mit $[A] = N/V$ aus (6.10c):

$$z = \sqrt{2} \sigma \left(\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} [A] \quad (6.13a)$$

Um an den Abschnitt 5.2 anzuknüpfen, wo Stöße zwischen den Reaktionspartnern A und B diskutiert werden, stellen wir fest, dass für die Stosshäufigkeit eines einzelnen Moleküls A mit allen B Molekülen gilt:

$$z = \sigma \langle v_{rel} \rangle N_A [B] \quad (6.13b)$$

Für die Stöße von allen Molekülen A mit Molekülen B gilt somit:

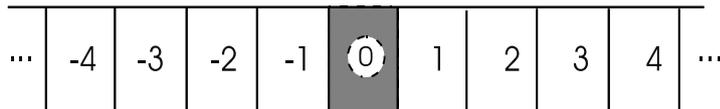
$$z_{AB} = \sigma \langle v_{rel} \rangle N_A^2 [B][A] \quad (6.13c)$$

6.1.1 Mittlere Verschiebung

Wir wollen jetzt der Frage "Welche mittlere Distanz $\langle \Delta x \rangle$ legt ein Teilchen pro Zeiteinheit Δt zurück?" nachgehen. Dazu machen wir das "Computorexperiment" Kinetik_06-01.mcd.

Mittlerer Weg Δx den ein Teilchen im Zeitintervall Δt zurücklegt.

Wir untersuchen das Verhalten von Teilchen in unendlich langen geraden Röhren, die in Zellen unterteilt sind. Jede Röhre enthalte exakt ein Teilchen. Zu jedem Zeitpunkt verschieben sich die Teilchen je mit gleicher Wahrscheinlichkeit um eine Position nach links oder nach rechts. Die Anzahl untersuchter Röhren sei ausreichend gross, so dass die erhaltene Aussage statistisch signifikant ist. Die Ausgangsposition der Teilchen zur Zeit $t = 0$ erhält die Nummer 0, die Positionen links davon werden mit negativen Zahlen nummeriert, diejenigen rechts mit positiven Zahlen.



VORGABEN:.....

Zeitschritte:

$$t := 0 .. t_{\max}$$

Nummerierung der Röhren:

$$\text{Röhre} := 0 .. N_{\text{Röhren}}$$

Während eines Zeitschritts verschiebt sich ein Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit w nach rechts oder nach links oder es bleibt mit $2w-1$ an Ort.

$w :=$ Wahrscheinlichkeit

Position der Teilchen zur Zeit $t=0$:

$$\text{Position}_{0, \text{Röhre}} := 0$$

RECHNUNG:.....

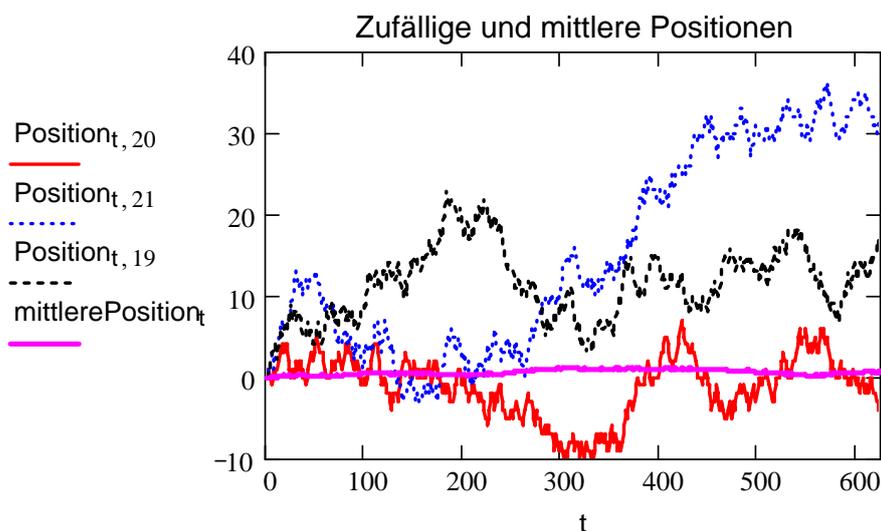
Wir berechnen jetzt die Positionen der Teilchen in den Röhren nach t Zeitschritten mit Hilfe eines Zufallsgenerators:

$$\text{Position}_{t+1, \text{Röhre}} := \left(\begin{array}{l} g \leftarrow \text{rnd}(1) \\ -1 \text{ if } g < w \\ 1 \text{ if } g > 1 - w \\ 0 \text{ otherwise} \end{array} \right) + \text{Position}_{t, \text{Röhre}}$$

AUSWERTUNG DER INFORMATION:.....

Wir kennen jetzt die Position der Teilchen in allen Zylindern zu jedem Zeitpunkt von $t = 0$ bis $t = t_{\max}$ und können daraus die mittlere Position, den mittleren zurückgelegten Weg und die Population der einzelnen Zellen ausrechnen.

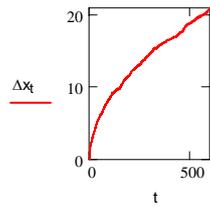
Mittlere Position der Teilchen in den Röhren zur Zeit t :
$$\text{mittlerePosition}_t := \frac{1}{N_{\text{Röhren}}} \cdot \left(\sum_{\text{Röhre}} \text{Position}_{t, \text{Röhre}} \right)$$



6.7

Mittlerer zurückgelegter Weg der Teilchen:

$$\Delta x_t := \sqrt{\frac{1}{N_{\text{Röhren}}} \cdot \sum_{\text{Röhre}} (\text{Position}_{t, \text{Röhre}})^2}$$

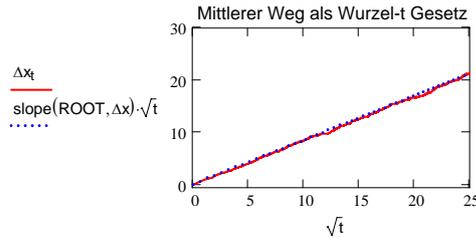


Der mittlere zurückgelegte Weg als Funktion der Zeit erweckt den Eindruck einer $t^{1/2}$ Funktion.

Arbeitshypothese: $\Delta x_t \propto t^{1/2}$
Wir prüfen diese Hypothese!

Falls der mittlere zurückgelegte Weg als Funktion der Zeit proportional zu $t^{1/2}$ ist, so ergibt eine Auftragung gegen $t^{1/2}$ eine Gerade.

$$\text{ROOT}_t := \sqrt{t}$$



Falls die $t^{1/2}$ Hypothese korrekt ist, so erwarten wir, dass die Übereinstimmung mit zunehmender Anzahl Versuche immer besser wird.

Überprüfen Sie diese Feststellung, indem Sie die Rechnung für verschiedene Anzahlen von Röhren, unterschiedliche Zeiten und andere Wahrscheinlichkeiten für die Schritte durchführen. (Lange Zeiten und eine grosse Zahl von Röhren können zu sehr langen Rechenzeiten führen!) Beachten Sie auch, dass $2w$ kleiner gleich 1 sein muss.

Parameter: $N_{\text{Röhren}} \equiv 500$ $t_{\text{max}} \equiv 625$ Wahrscheinlichkeit $\equiv \frac{1}{3}$

Es gibt eine weitere Möglichkeit zu prüfen, ob das Wurzel-t Gesetz tatsächlich erfüllt ist. Ein solches Gesetz verlangt nämlich, dass die Verteilung der Teilchen auf die Plätze (=Zellen) in den Röhren einer Gaussverteilung entspricht. Wir prüfen die Verteilung indem wir für jede Röhre z.B je 60 Zellen links und rechts der Position 0 herausgreifen und für jede Position die Anzahl entsprechend besetzter Röhren auflisten. Das liefert die Verteilung der besetzten Plätze.

Nummerierung der Zellen: zelle := -60..60

Die Population der einzelnen Zellen zur Zeit t kann wie folgt festgestellt werden:

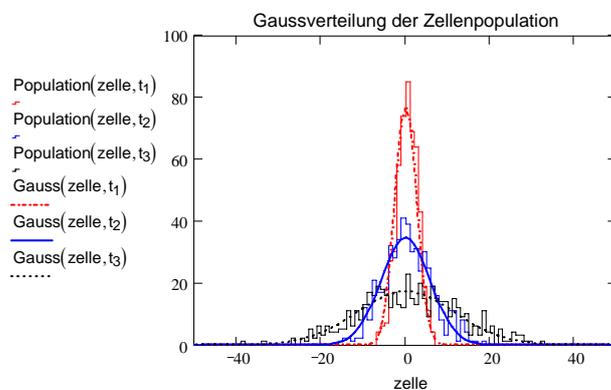
$$\text{Population}(\text{zelle}, t) := \sum_{\text{Röhre}} (\text{Position}_{t, \text{Röhre}} = \text{zelle})$$

Und für eine Gaussverteilung gilt:

$$\text{Gauss}(\text{zelle}, t) := \frac{N_{\text{Röhren}}}{\sqrt{4 \cdot \pi \cdot w \cdot t}} \cdot e^{-\frac{\text{zelle}^2}{4 \cdot w \cdot t}}$$

Zeiten, frei wählbar zwischen ($0 < t < t_{\text{max}}$):

$$t_1 := 10 \quad t_2 := 50 \quad t_3 := 200$$



Qualitative Beobachtung: Nach 10 Zeitschritten ist die Verteilung noch sehr eng. Mit zunehmender Dauer wird die Verteilung immer breiter. Sie kann aber immer durch eine Gaussverteilung mit konstant bleibenden Parametern simuliert werden.

Das "Computerexperiment" in Kinetik_06-01.mcd führt zum Schluss, dass die mittlere Distanz $\sqrt{\overline{\Delta x^2}}$, die ein Teilchen pro Zeiteinheit Δt zurücklegt, der folgenden Gesetzmässigkeit gehorcht:

$$\overline{\Delta x^2} = \sigma \Delta t \quad (6.14)$$

und dass die Verteilungsfunktion eine Gaussfunktion ist, die wir wie folgt schreiben wollen :

$$Gauss(x, t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi t}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2 t}} \quad (6.15)$$

Dabei haben wir die Zellen-Nummer durch x ersetzt und den Term w durch die Standardabweichung $\sigma^2/2$. Auf die Angabe der Anzahl Röhren wird verzichtet, um die Funktion allgemein zu halten. (Die Funktion ist normiert, wenn von $-\infty$ bis $+\infty$ integriert wird). Die Tatsache, dass eine Normalverteilung vorliegt, heisst, dass die mittlere quadratische Verschiebung und der Erwartungswert gleich gross sind:

$$\overline{\Delta x^2} = \langle x^2 \rangle \quad (6.16)$$

Die Proportionalitätskonstante σ nimmt z.B. für Elektronen die entlang einer Kette hüpfen einen andern Wert an, als für ein Molekül das in der Röhre von Ort zu Ort hüpfet. Solange aber keine spezifischen Wechselwirkungen auftreten, ist der Unterschied nur durch die Masse gegeben. Wir wollen uns das wie folgt überlegen, wobei analoge Voraussetzungen wie in Kinetik_06-01.mcd gelten. Ein Teilchen springe in zufälligen Bewegungen in $-x$ oder in $+x$ Richtung jeweils um den Betrag der freien Weglänge l , die wir als konstant annehmen. Das heisst, dass Δx bei jedem Sprung um $+l$ oder um $-l$ ändert. Die Verschiebung nach j Sprüngen sei Δx_j . Entsprechend nach $j-1$ Sprüngen Δx_{j-1} . Somit können wir schreiben:

$$\Delta x_j^2 = (\Delta x_{j-1} \pm l)^2 = \Delta x_{j-1}^2 \pm 2\Delta x_{j-1}l + l^2 \quad (6.17)$$

Da nicht alle Verschiebungen gleich gross sind, ist der Mittelwert zu bilden. Dabei fällt das mittlere Glied heraus und wir erhalten:

$$\overline{\Delta x_j^2} = \overline{\Delta x_{j-1}^2} + l^2 \quad (6.18)$$

Analog gilt für Δx_{j-1} :

$$\overline{\Delta x_{j-1}^2} = \overline{\Delta x_{j-2}^2} + l^2 \quad (6.19)$$

Zusammenzählen aller Schritte liefert:

$$\overline{\Delta x_j^2} = j l^2 \quad (6.20)$$

Wenn wir jetzt die freie Weglänge durch den Erwartungswert $\langle l \rangle$ ersetzen und uns überlegen, dass der zurückgelegte Weg $j \langle l \rangle$ im Zeitintervall Δt gleich dem Erwartungswert der Geschwindigkeit mal Δt ist, finden wir:

$$j \langle l \rangle = \langle v \rangle \Delta t \quad (6.21)$$

Auflösen nach j und Einsetzen in den Ausdruck für $\langle \Delta x_j^2 \rangle$ liefert, unter Berücksichtigung dass wir den Index j jetzt nicht mehr benötigen:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{\langle l^2 \rangle}{\langle l \rangle} \langle v \rangle \Delta t \quad (6.22)$$

Diese Gleichung enthält die gesuchte Information über σ in Gleichung (6.14):

$$\sigma = \frac{\langle l^2 \rangle}{\langle l \rangle} \langle v \rangle \quad (6.23)$$

Wie gross ist das Verhältnis $\frac{\langle l^2 \rangle}{\langle l \rangle}$?

Um diese Frage zu beantworten benötigen wir die Verteilungsfunktion $f(l)$, über die gemittelt werden muss; vgl. (6.4). Wir betrachten N_0 Teilchen, die eine zufällige Bewegung ausführen und dabei immer wieder mit andern Teilchen zusammenstossen. Im Wegbereich l und $l+d\lambda$ ist die Abnahme der Anzahl Teilchen die nicht stossen direkt proportional zur Anteil Teilchen, die noch nicht gestossen haben:

$$dN = -aN d\lambda \quad \text{bzw.} \quad \frac{dN}{d\lambda} = -aN \quad (6.24)$$

wobei a eine Konstante ist (Analogie: Kinetik erster Ordnung). Die Anzahl Teilchen N , die eine Distanz l ohne Stoss zurückgelegt haben, erhalten wir durch Integration von 0 bis l :

$$\int_{N_0}^{N(l)} \frac{dN}{N} = -a \int_0^l d\lambda \quad (6.25a)$$

$$N(l) = N_0 e^{-al} \quad (6.25b)$$

Die Anzahl Teilchen, die im Intervall l und $l+d\lambda$ stossen, ist demnach:

$$dN = -aN_0 e^{-al} d\lambda \quad (6.26)$$

Das heisst, dass $aN_0 e^{-al}$ die Verteilung der freien Weglänge ist. Damit gilt:

$$\frac{\langle l^2 \rangle}{\langle l \rangle} = \frac{\int_0^\infty \lambda^2 a N_0 e^{-a\lambda} d\lambda}{\int_0^\infty \lambda a N_0 e^{-a\lambda} d\lambda} = 2 \langle l \rangle \quad (6.27)$$

Somit erhalten wir für die Teilchensorte 1:

$$\overline{\Delta x_1^2} = 2 \langle l_1 \rangle \langle v_1 \rangle \Delta t \quad (6.28)$$

Für den dreidimensionalen Fall müssen wir lediglich durch die drei Raumrichtungen dividieren.

$$\overline{\Delta x_1^2} = \frac{2}{3} \langle l_1 \rangle \langle v \rangle \Delta t \quad (6.29)$$

Diese Gleichung gilt allgemein. Wir betrachten jetzt nur eine Teilchensorte. Einsetzen der Werte für $\langle l_1 \rangle \langle v \rangle$ (Gleichungen (6.10) und (6.5)) liefert für $m_1 = m_2 = m$:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{2}{3} \frac{V/N}{\sigma \sqrt{2}} \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}} \Delta t = \frac{2}{3} \frac{V/N}{\sigma \sqrt{2}} \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}} \Delta t \quad (6.30)$$

Diese Gleichung können wir auch wie folgt schreiben:

$$\overline{\Delta x^2} = 2 \cdot \text{konstante} \cdot \Delta t \quad \text{konstante} = \frac{V/N}{3\sigma \sqrt{2}} \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}} \quad (6.30a)$$

Die Konstante wird als Diffusionskoeffizient D bezeichnet:

$$\overline{\Delta x^2} = 2D \Delta t \quad \text{Einstein-Smoluchowski Gleichung} \quad (6.31)$$

Die Dimension von D ist m^2/s . In der chemischen Literatur wird oft auch mit cm^2/s gearbeitet

$$D = \frac{1}{3} \langle l \rangle \langle v \rangle \quad (6.31a)$$

Für die bisher diskutierten Moleküle in der Gasphase können wir den Diffusionskoeffizienten einer Teilchensorte 1, die sich in Teilchen der Sorte 2 bewegen, wie folgt abschätzen:

$$D_1 = \frac{1}{3} \langle l_1 \rangle \langle v \rangle = \frac{V/N_2}{3\sigma \sqrt{1+m_1/m_2}} \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m_1}} \quad (6.32a)$$

Für $m_1 \ll m_2$ geht nur die Masse der leichten Partikel ein.

Für $m_1 = m_2$ folgt:

$$D = \frac{V/N}{3\sigma \sqrt{2}} \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}} \quad \text{bzw.} \quad D = \frac{1}{3} \langle l \rangle \langle v \rangle \quad (6.32b)$$

Beispiel: Der Diffusionskoeffizient von Br_2 in Stickstoff beträgt bei Raumtemperatur und einem bar $0.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. $0.8 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Jener von H_2 in einem H_2/Br_2 Gemisch ist $3.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. $3.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

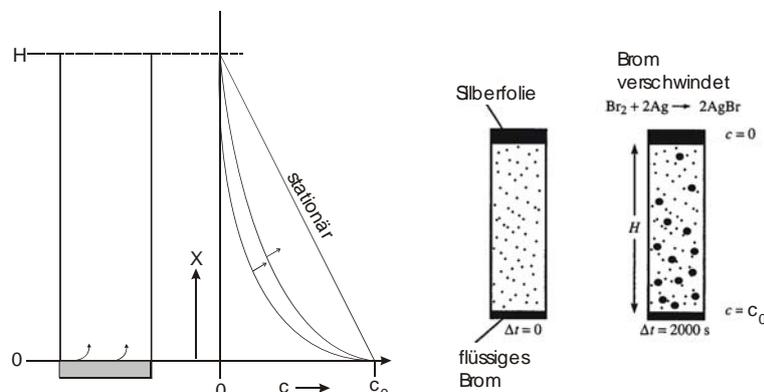
($r(\text{Br}_2) = 312 \text{ pm}$, $r(\text{N}_2) = 190 \text{ pm}$, $r(\text{H}_2) = 138 \text{ pm}$, $r(\text{O}_2) = 178 \text{ pm}$)..

6.1.2 Erstes Fick'sches Gesetz

Wir stellen uns einen thermostatisierten zylindrischen Behälter vom Querschnitt A vor, der eine Flüssigkeit Fl enthält die mit Stickstoffgas überschichtet ist. Das Niveau der Flüssigkeit werde konstant auf der Höhe $x = 0$ gehalten. Die Flüssigkeit verdampft dauernd, so dass die Konzentration der Substanz Fl unmittelbar über der Flüssigkeit durch den Dampfdruck von Fl gegeben ist. An der Stelle $x = H$ wird die Substanz Fl , die dort ankommt, sofort abgefangen, so dass ihre Konzentration an dieser Stelle immer gleich null ist. Nach kurzer Zeit wird sich ein stationärer Zustand einstellen, der dadurch charakterisiert ist, dass gilt: $\frac{\Delta c}{\Delta x} = \text{konstant}$

Welchen Wert nimmt die Konstante an?

Wieviele Moleküle Δn wandern pro Zeiteinheit von $x = 0$ bis $x = H$, d.h. wie gross ist $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ bzw. $\frac{dn}{dt}$?



Figur 6.3: Diffusion eines Gases durch einen mit Stickstoff gefüllten Zylinder. Die verdampfende Flüssigkeit unterhält einen konstanten Fluss. Bei $x = H$ werde jedes ankommende Molekül quantitativ abgefangen. Rechts ist ein Beispiel gezeigt, wie ein solches Experiment im Labor realisiert werden könnte.

Im **stationären** Fall gilt: $\frac{dc}{dx} = \text{konstant}$

Das heisst: $\frac{\Delta c}{\Delta x} = -\frac{c_0 - c_H}{H}$ was wir wegen $c_H = 0$ auch als $\frac{\Delta c}{\Delta x} = -\frac{c_0}{H}$ schreiben können. Für die Konzentration an der Stelle x gilt entsprechend:

$$c(x) = c_0 \frac{H-x}{H} \quad (6.33)$$

Die Anzahl Moleküle Δn , die sich in einer Schicht zwischen H und $H-x$ befinden, ist:

$$\Delta n = \frac{c(x)}{2} A \cdot (H-x) = \frac{c_0}{2H} A \cdot (H-x)^2 \quad (6.34)$$

Die mittlere quadratische Verschiebung der Moleküle in dieser Schicht kann durch die im Mittel notwendige Zeit Δt ausgedrückt werden, die die Moleküle benötigen, um den entsprechenden Weg zurückzulegen:

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\Delta t \quad (6.35)$$

Das führt mit $\Delta x = H-x$ zu:

$$\Delta n = \frac{c_0}{H} A D \Delta t \quad (6.36)$$

Die Anzahl Moleküle, die pro Zeiteinheit einen Querschnitt A des Zylinders (z.B. an der Stelle x) durchwandern, ist demnach:

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = A D \frac{c_0}{H} \quad (6.37a)$$

Die Konzentration c_0 kann aus dem Dampfdruck der Flüssigkeit berechnet werden. Den Diffusionskoeffizienten erhalten wir aus dem Wirkungsquerschnitt und der Masse der Moleküle von Fl und den Stickstoffmolekülen. Wir werden ein entsprechendes Problem in Aufgabe 6.7 lösen.

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{-c_0}{H}$$

Damit können wir auch schreiben:

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -A D \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (6.37b)$$

Die Menge Stoff, die pro Zeiteinheit durch eine Fläche fließt, wird als Fluss J dieses Stoffs bezeichnet. Der Fluss J kann als Anzahl Moleküle, als Anzahl mol oder auch als Masse pro Flächen- und Zeiteinheit angegeben werden.

$$J = \frac{\text{Teilchen}}{m^2s} \text{ oder } J = \frac{\text{mol}}{m^2s} \text{ oder } J = \frac{\text{kg}}{m^2s} \quad (6.38)$$

Im vorliegenden Zusammenhang arbeiten wir mit Teilchenzahlen und schreiben:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} \quad (6.39)$$

Für stationäre Bedingungen ist der Fluss proportional zum Konzentrationsgradienten. Wenn wir das Koordinatensystem auf die übliche Art wählen gilt:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (6.40)$$

Gleichsetzen mit (6.39) und umformen liefert das erste Fick'sche Gesetz:

$$\frac{dn}{dt} = -AD \frac{dc}{dx} \quad (6.41)$$

Das erste Fick'sche Gesetz sagt aus, dass die Menge Substanz die durch den Querschnitt A fließt, proportional ist zum Querschnitt A , zum Diffusionskoeffizienten D und zum Konzentrationsgradienten. Weil der Diffusionskoeffizient

direkt proportional zu $\langle v_{rel} \rangle$ und $\langle l \rangle$ ist, wird der Transport umso schneller, je schneller sich die Moleküle bewegen und je grösser die ohne Stösse zurückgelegte Wegstrecke ist.

Die Gleichungen (6.40) und (6.41) lauten für die Teilchensorte i , die sich in einem Lösungsmittel bewegt, wie folgt:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (6.40a)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = -AD_i \frac{dc_i}{dx} \quad (6.41)$$

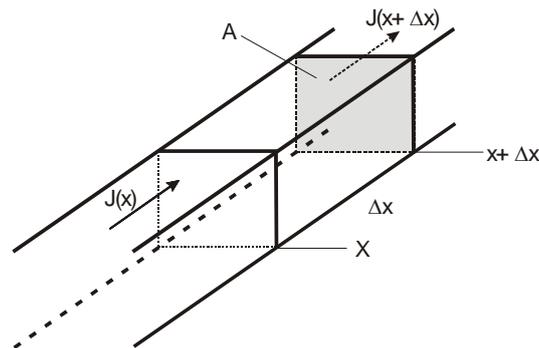
Eine allgemeinere Grösse als der Gradient der Konzentration ist der Gradient des chemischen Potentials. Exakter gilt deshalb, dass der Fluss proportional zum Gradienten des chemischen Potentials ist. Wir schreiben für den Fluss J_i der i -ten Molekülsorte:

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (6.42)$$

Für ein ideales Gas mit $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\ominus}\right)$ gehen die beiden Gleichungen ineinander über (Aufgabe 6.7).

6.1.3 Zweites Fick'sches Gesetz

Wir betrachten Figur 6.4 und fragen: Wie gross ist die Konzentrationsänderung im Volumen $A\Delta x$ pro Zeiteinheit? $\frac{\Delta c}{\Delta t} = ?$



Figur 6.4: Skizze zur Herleitung des 2. Fickschen Gesetzes.

$$\text{Bilanz: } \Delta w = \text{Zustrom} - \text{Abfluss} = J(x)A\Delta t - J(x + \Delta x)A\Delta t \quad (6.43a)$$

Somit gilt für die Änderung der Konzentration Δc im Volumenelement $A\Delta x$:

$$\Delta c = \frac{\Delta w}{A\Delta x} = \frac{J(x)A\Delta t - J(x + \Delta x)A\Delta t}{A\Delta x} = -\frac{J(x + \Delta x) - J(x)}{\Delta x} \Delta t \quad (6.43b)$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{J(x + \Delta x) - J(x)}{\Delta x} \quad (6.43c)$$

Damit können wir schreiben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad \text{oder in allgemeiner Form: } \boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div}J} \quad \text{Kontinuitätsgleichung}$$

Das 2. Ficksche Gesetz in einer Dimension lautet:

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}} \quad (6.44)$$

6.2 Diffusion in Flüssigkeiten

Moleküle in Flüssigkeiten wechseln ihren Ort dauernd, analog wie Moleküle in einem Gas. Sie weisen die gleiche Translationsenergie

$$\varepsilon_T = \frac{3}{2} k_B T \quad (6.45)$$

auf und haben den gleichen Erwartungswert für die Geschwindigkeit $\langle v \rangle$. Ihre mittlere freie Weglänge $\langle l \rangle$ hingegen ist viel kleiner, weil sie infolge der grösseren Packungsdichte viel öfter stossen; vgl. dazu Figur 6.5. Der Abstand zwischen zwei Molekülen in flüssigem Wasser beträgt etwa

$$^3\sqrt{18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \frac{1}{6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}} \simeq 0.3 \text{ nm} \quad (6.46)$$

Die freie Weglänge $\langle l \rangle$ ist noch kleiner als der mittlere Abstand s_a , im Gegensatz zur Gasphase. Das heisst, dass sie in der Grössenordnung von 0.1 nm liegt. Daraus können wir die Stossfrequenz abschätzen:

$$z = \frac{\langle v \rangle}{\langle l \rangle} \quad (6.47)$$

$$\underline{R} := 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \underline{T} := 300 \text{ K} \quad M_{\text{H}_2\text{O}} := 18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

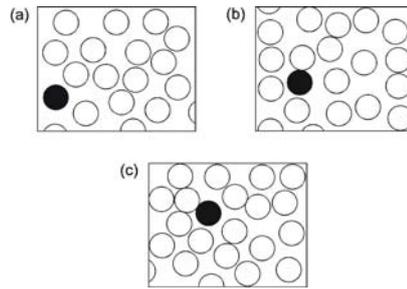
$$v_{\text{H}_2\text{O}} := \sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad v_{\text{H}_2\text{O}} = 593.9 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$z \simeq \frac{600 \text{ m/s}}{10^{-10} \text{ m}} = 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ bis } 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad (6.47)$$

In der Gasphase finden wir bei 1 bar und Raumtemperatur etwa 10^{10} Stösse pro Sekunde. Eine Folge aus der Tatsache, dass Moleküle in flüssiger Phase viel häufiger stossen, ist, dass sie entsprechend mehr Zeit benötigen, um einen bestimmten Weg zurückzulegen. Eine Partikel muss oft stossen, bevor sie einen Ortswechsel vornehmen kann.

Wenn ein Teilchen seine Position ändert, so wandert es in kondensierter Phase im Mittel um die Wegstrecke s_a , wobei in kondensierter Phase auch geradem

dem mittleren Abstand zwischen zwei unmittelbar benachbarten Molekülen entspricht.



Figur 6.5: Ortswechsel eines Teilchens in einer Flüssigkeit.

Wir nehmen an, dass nur nach jedem ξ -ten Stoß ein Ortswechsel erfolge. Die Anzahl Positionswechsel j ist dann gleich der Stoßfrequenz z dividiert durch die Anzahl Stöße ξ , die für einen Ortswechsel notwendig sind, multipliziert mit dem betrachteten Zeitintervall Δt :

$$j = \frac{z}{\xi} \Delta t \quad (6.48)$$

Die mittlere quadratische Verschiebung wird dementsprechend kleiner. Aufgrund des früher Gesagten gilt im Dreidimensionalen:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{1}{3} j \langle l^2 \rangle \quad (6.48a)$$

Wenn wir die mittlere quadratische freie Weglänge gleich s_a^2 setzen,

$$\langle l^2 \rangle = s_a^2 \quad (6.48b)$$

so folgt, dass die mittlere quadratische Verschiebung proportional ist zur Anzahl der erfolgreichen Stöße, multipliziert mit dem Abstand zwischen zwei benachbarten Molekülen, multipliziert mit dem betrachteten Zeitintervall:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{1}{3} \frac{z}{\xi} s_a^2 \Delta t \quad (6.49)$$

Der Vergleich mit der Einstein-Smoluchowski Gleichung (6.31) führt zu folgendem Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten:

$$\boxed{D = \frac{\overline{\Delta x^2}}{2\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{z}{\xi} s_a^2} \quad (6.50)$$

Beispiel: Der Diffusionskoeffizient von Wasser in Wasser bei Raumtemperatur beträgt:

$D \approx 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Den Abstand zwischen zwei Wassermolekülen haben wir in (6.46) mit $s_a \approx 0.3 \text{ nm}$ abgeschätzt. Wieviele Stöße ξ muss ein Wassermolekül im Mittel ausführen, bevor es seinen Platz wechselt?

$$\xi = \frac{1}{6} \frac{z}{D} s_a^2 = \frac{(10^{12} \text{ bis } 10^{13} \text{ s}^{-1})}{6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} (0.3 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2 = 15 \text{ bis } 150 \quad (6.51)$$

Ein Wassermolekül muss also im Mittel etwa 15 bis 150 mal stossen, bevor es seinen Platz wechselt.

Der Diffusionskoeffizient und damit auch die Anzahl Stösse, die ein Platzwechsel erfordert, hängt von intramolekularen Wechselwirkungen ab. Diese kann in Lösungen durch die Viskosität η ausgedrückt werden. Unter Verwendung des Stokes'schen Gesetzes, nach welchem für die Reibkraft F die auf eine Kugel vom Radius r wirkt, wenn sich diese in einem Medium der Viskosität η mit der Geschwindigkeit u bewegt,

$$F = 6\pi\eta ru \quad (6.52)$$

hat Einstein (Ann. Physik, 17, 1905, 549-560) folgende Beziehung für den Diffusionskoeffizienten von kugelförmigen Teilchen gefunden:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad \text{Stokes-Einstein} \quad (6.53)$$

Die Viskosität wird in $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$ angegeben. Häufig werden die älteren Einheiten Poise oder centiPoise (cP) verwendet:

$$1 \text{ Poise} = 1 \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 0.1 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

Die Viskosität von Wasser bei 300 K ist 0.0089 Poise, jene von reinem Glycerin beträgt 9.54 Poise. Beispiel für ein Teilchen von ca. 1 nm Durchmesser:

$$k_B := 1.380658 \cdot 10^{-23} \cdot \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad T := 300 \text{ K}$$

$$\eta := 0.00089 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \quad r := 0.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$D := \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad D = 4.938 \times 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Anwendungen der Gleichung (6.53) werden in den Übungen besprochen.

Was wissen Sie über Viskosität?

.....

6.3 Diffusionskontrollierte Reaktionen in Lösungen

Begegnungen zwischen Reaktanden in Lösungen laufen im Vergleich zur Gasphase recht verschieden ab. Die Moleküle müssen ihren Weg durch das Lösungsmittel bahnen, was zur Folge hat, dass die Stossfrequenz zwischen den Reaktanden viel geringer ist, als in Gasen. Hingegen bleiben die Teilchen länger beieinander, wenn sie einmal gestossen haben, was man als **Käfigeffekt** bezeichnet. Wir betrachten die folgende bimolekulare Reaktion:



$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[AB] - k_2[AB] \quad (6.55)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[AB] \quad (6.56)$$

Im quasistationären Fall gilt: $\frac{d[AB]}{dt} = 0$

$$\Rightarrow [AB] = \frac{k_1}{k_2+k_{-1}} [A][B] \quad (6.57)$$

$$\Rightarrow \frac{d[P]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_2+k_{-1}} [A][B] \quad (6.58)$$

$$\Rightarrow k = k_2 \frac{k_1}{k_2+k_{-1}} \quad (6.59)$$

Somit gilt für den quasistationären Fall:

$$\boxed{\frac{d[P]}{dt} = k[A][B]} \quad (6.60)$$

Grenzfälle:*a) Diffusionskontrollierte Reaktion*

k_1 sei gleich der Geschwindigkeitskonstanten k_d , die das diffusionskontrollierte Zusammenstossen von A und B beschreibt ($k_1 = k_d$). Die Rückreaktion von AB nach A + B:



sei viel langsamer, als die Produktbildung:



Das heisst, dass gilt: $k_2 \gg k_{-1} \Rightarrow k \cong k_2 \frac{k_d}{k_2} = k_d$ (6.62)

Zahlenbeispiel: Unter Anwendung der Stokes-Einstein Gleichung findet man für kugelförmige Moleküle, dass die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante in einem Lösungsmittel der Viskosität η wie folgt berechnet werden kann (die Herleitung dieser Gleichung wird in der Aufgabe (6.13) besprochen:

$$k_d = \frac{8}{3} N_A \frac{k_B T}{\eta} \quad (6.63)$$

Bei der diffusionskontrollierten Reaktion wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Reaktanden diffundieren.

Wie gross ist k_d in Wasser bei 25 °C?

$$k_d = \frac{8}{3} \frac{RT}{\eta} = \frac{8}{3} \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 300 \text{ K}}{8.9 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}} = 7.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (6.63a)$$

b) Aktivierungskontrollierte Reaktion ($k_1 = k_d$):

$$k_2 \ll k_{-1} \Rightarrow k \cong k_2 \frac{k_d}{k_{-1}} = k_2 K \quad (6.64)$$

K ist die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Begegnungspaares AB:



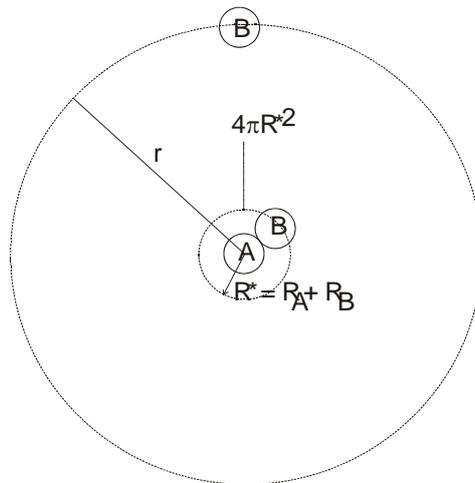
6.3.1 Diffusion und Reaktion

Wir können die Geschwindigkeit einer diffusionskontrollierten Reaktion berechnen, indem wir untersuchen, wie schnell 2 Reaktanden zusammendiffundieren.



Das folgende Gedankenexperiment bietet sich an:

A sei ein fixiertes Molekül in einem Lösungsmittel, das mobile Moleküle B enthalte. A sei eine irreversible Senke für B.



Figur 6.6: Gedankenexperiment: Kugel vom Radius r und der Fläche $4\pi r^2$.

Der molare Fluss J von B durch die Kugel-Fläche ist gleich der Anzahl mol von B Molekülen, die pro ΔA und Δt durchgehen.

$$J_B = \frac{\text{Anzahl Teilchen}}{\Delta A \cdot \Delta t} \quad (6.67)$$

Gesamtfluss j von Teilchen:

$$j = J \cdot \text{Fläche der Kugelschale} = J 4\pi r^2$$

Wir verwenden für den Diffusionskoeffizienten von B Gleichung (6.53):

$$D_B = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Welche Einheit hat der Diffusionskoeffizient?

I. Ficksches Gesetz (6.40). J ist proportional zum Konzentrationsgradienten. Mit dem gewählten Koordinatenursprung (Vorzeichen!) gilt:

$$J_B = D_B N_A \frac{d[B]}{dr} \quad (6.68)$$

Damit gilt:

$$j_B = 4\pi r^2 D_B N_A \frac{d[B]}{dr} \quad (6.69)$$

Durch Integration dieser Gleichung kann die Konzentration von B für jeden Abstand berechnet werden.

Randwert: Bei $r \rightarrow \infty$ gilt: $[B]_\infty = \text{Bulk-Konzentration}$

Der Netto-Gesamtfluss j_B durch eine Kugelschale ist immer derselbe, gleichgültig, wie gross die Kugel ist, weil keine Reaktion passiert, bis sich A und B berühren. j_B ist somit unabhängig von r . Somit folgt aus (6.69):

$$\int_{[B](R)}^{[B]_\infty} d[B] = \frac{j_B}{4\pi D_B N_A} \int_R^\infty \frac{dr}{r^2} \quad (6.70)$$

$$\int \frac{1}{r^2} dr \rightarrow \frac{-1}{r} \quad \int_a^b \frac{1}{r^2} dr \rightarrow \frac{-1}{b} + \frac{1}{a}$$

Ausführen der Integration ergibt die Konzentration von B an der Stelle R :

$$[B](R) = [B]_\infty - \frac{j_B}{4\pi D_B R N_A} \quad (6.71)$$

Wie gross ist j_B ?

Bei einem kritischen Abstand $R = R^*$ berühren sich die Reaktanden. Die Reaktion findet statt und B wird aufgebraucht! Falls wir mit R_A den Reaktionsradius von A bezeichnen und mit R_B jenen von B , so wird $R^* = R_A + R_B$.

Bei $R = R^*$ gilt $[B](R^*) = 0$

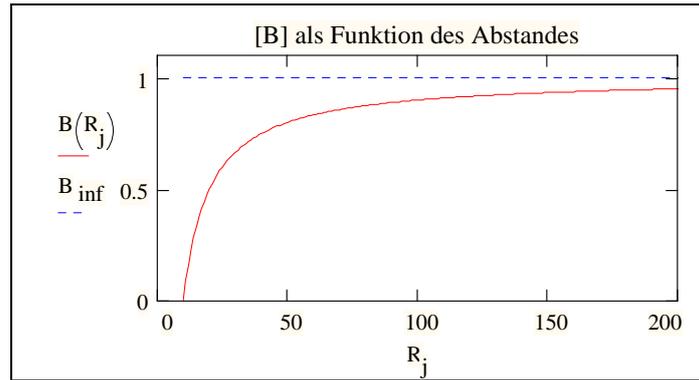
Weil zwischen $R = \infty$ und $R > R_A$ keine Moleküle B gebildet oder vernichtet werden, ist j an jeder Stelle R ($\infty > R \geq R^*$) gleich gross, wie bereits erwähnt. Somit kann durch Einsetzen von $[B](R_A)$ ein allgemeingültiger Ausdruck für j_B gewonnen werden :

$$j_B = 4\pi R^* D_B N_A [B]_\infty \quad (6.72)$$

$j_B = \text{Anzahl Moleküle } B, \text{ die pro Zeiteinheit durch jede Kugelschale mit Zentrum } A \text{ wandern. Einsetzen in (6.71) führt zu:}$

$$[B](R) = [B]_\infty \left(1 - \frac{R^*}{R}\right) \quad \text{mit } \frac{R^*}{R} = 1 \text{ für } R < R^* \quad (6.73)$$

Dieses Ergebnis ist in Figur 6.7 illustriert:



Figur 6.7: Konzentration von B als Funktion des Abstandes.

Die Geschwindigkeit der diffusionskontrollierten Reaktion $A + B \rightarrow AB$ ist gleich dem Fluss der B -Teilchen auf alle A -Teilchen in der Probe. Eine Probe vom Volumen V enthält $N_A[A]V$ Teilchen A . Der gesamte Fluss der Teilchen B in Richtung der Teilchen A ist proportional zur Anzahl A -Teilchen:

$$jN_A[A]V = 4\pi R^* D_B N_A^2 V[A][B]_\infty \quad (6.74)$$

Der Fluss von B ist als Teilchenzahl ausgedrückt. Multiplikation mit $1/(N_A V)$ liefert mol/l . Damit können wir die Bildungsrate von AB wie folgt ausdrücken:

$$\frac{d[AB]}{dt} = j_B[A] = 4\pi R^* D_B N_A [A][B]_\infty \quad (6.75)$$

Wir wollen jetzt die Bedingung, A sei festgehalten, aufheben. Man kann zeigen, dass das lediglich eine Neuinterpretation des Diffusionskoeffizienten verlangt:

$$D_B \rightarrow D = D_B + D_A \quad (6.76)$$

Das führt zu:

$$\frac{d[AB]}{dt} = 4\pi R^* D N_A [A][B] \quad (6.77)$$

(Die Konzentration von B ist jetzt überall gleich gross, so dass der Index ∞ entfällt.)

$$\boxed{\frac{d[AB]}{dt} = k_d [A][B] \text{ mit } k_d = 4\pi R^* D \cdot N_A} \quad (6.78)$$

6.4 Nachtrag: Einige Ergebnisse der kinetischen Gastheorie

Die kinetische Gastheorie basiert im wesentlichen auf 3 Hypothesen:

1. Ein Gas besteht aus einer Ansammlung von Teilchen, die sich in ständiger, ungeordneter Bewegung befinden.
2. Die Teilchen können als Kugeln der Masse m aufgefasst werden, deren Eigenvolumen im Vergleich zum Gasvolumen, das sie einnehmen, vernachlässigbar klein ist.
3. Die einzige Wechselwirkung zwischen den Teilchen sind die gegenseitigen elastischen Stöße.

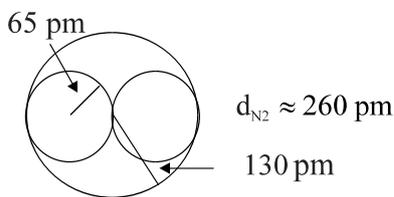
Begriff: Als mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$ bezeichnet man die durchschnittliche Strecke, die ein Gasteilchen zwischen 2 Stößen ungehindert durchfliegt.

$$\lambda_x = \sqrt{2Dt}$$

Wir bezeichnen mit τ die mittlere Zeit zwischen 2 Stößen

$$\Rightarrow \bar{\lambda} = \sqrt{2D\tau}$$

$$\bar{\lambda}_{\text{Luft}}(1 \text{ atm}, 20^\circ \text{C}) \approx 70 \text{ nm}$$



Aufgabe: Vergleichen Sie den Durchmesser eines N_2 Moleküls mit $\bar{\lambda}_{\text{Luft}}$. Atomradius von N , $r_{\text{N}} = 65 \text{ pm}$.

Lösung:
$$\frac{\bar{\lambda}_{\text{Luft}}}{d_{\text{N}_2}} = \frac{70 \text{ nm}}{260 \text{ pm} \cdot 10^{-3} \text{ nm/pm}} = \frac{700}{2.6} = 269$$

6.4.1 Molekülgeschwindigkeit

Schallgeschwindigkeit C_s

Durch eine Orgelpfeife werden hintereinander Wasserstoff, Kohlendioxid und Luft geblasen. Was kann dabei beobachtet werden?

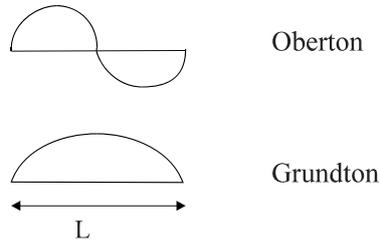
Schallgeschwindigkeit: $C_s = \left(\gamma \cdot \frac{RT}{M_m} \right)^{1/2} \quad \gamma = \frac{5}{3} \text{ (für ideale Gase)}$

Wie gross ist die Schallgeschwindigkeit in Luft? $M_m(\text{Luft}) = 29 \text{ g/mol}$

$$C_s(\text{Luft}) = \left(\frac{5}{3} \cdot \frac{8.31 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{29 \text{ g/mol} \cdot 10^{-3} \text{ kg/g}} \right)^{1/2} = 374 \text{ m/s}$$

experimentell:	0 °C	331 m/s
	20 °C	344 m/s
	100 °C	386 m/s

Wellenlänge der Schallwelle: $\lambda = \frac{2\pi}{\omega} C_s$ oder $\lambda = \frac{C_s}{\nu}$



Stehende Welle in einer Pfeife:

$$\lambda = L$$

$$\lambda = 2L$$

Grundton ν_0 : $2L = \frac{C_s}{\nu_0} \Rightarrow \nu_0 = \frac{1}{2L} \cdot C_s$

daraus folgt: $\nu_0 = \frac{1}{2L} \left(\frac{5}{3} \frac{RT}{M_m} \right)^{1/2}$

Für Gase mit unterschiedlicher Molmasse folgt daraus:

$$\frac{\nu_0(M_{m_1})}{\nu_0(M_{m_2})} = \left(\frac{M_{m_2}}{M_{m_1}} \right)^{1/2} \Rightarrow \nu_0(M_{m_1}) = \nu_0(M_{m_2}) \left(\frac{M_{m_2}}{M_{m_1}} \right)^{1/2}$$

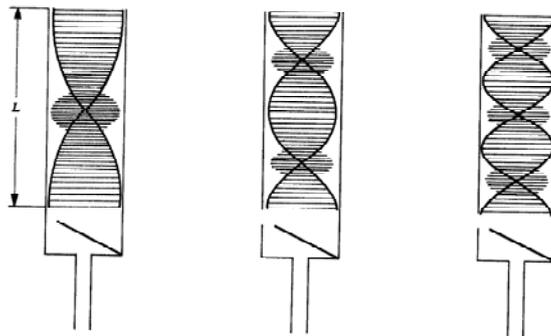
Für Luft gilt: $\nu_0(\text{Luft}) = \frac{1}{2L} C_s(\text{Luft}) = \frac{1}{2L} \cdot 344 \frac{m}{s}$

Für $L = 0.1 \text{ m}$ folgt $\nu_0(\text{Luft}) = 1720 \text{ Hz}$

$$\nu_0(H_2) = \sqrt{\frac{29}{2}} \cdot \nu_0(\text{Luft}) = 3.8 \cdot 1720 \text{ Hz} = 6536 \text{ Hz}$$

$$\nu_0(CO_2) = \sqrt{\frac{2}{44}} \nu_0(H_2) = 0.21 \cdot 6536 \text{ Hz} = 1393 \text{ Hz}$$

Obertöne: $\nu_n = n\nu_0$, eine Oktave entspricht $n=1$.



Der Hörbereich des Menschen liegt zwischen 20 Hz und 20'000 Hz.

Der Normalton a' wurde 1939 auf 440 Hz festgelegt.

6.4.2 Mittlere Geschwindigkeit von Molekülen

$$\bar{v} = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle}$$

1. $pV = nRT$
 $\frac{N}{m^2} m^3 = \text{mol J K}^{-1} \text{mol}^{-1} K = J$ (Energieeinheit)
 \Rightarrow Der Energieinhalt eines idealen Gases beträgt $E = pV$

$$E = nRT$$

2. Aus den Hypothesen der kinetischen Theorie von Gasen folgt:
ein ideales Gas hat nur kinetische Energie

$$\varepsilon \propto \frac{m}{2} \langle v_x^2 \rangle$$

a) Aus $\bar{v}^2 = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ folgt: $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \bar{v}^2$

- b) Bei einem elastischen Stoss gegen eine Wand ändert der Impuls von mv_x nach $-mv_x$, also um $2mv_x$

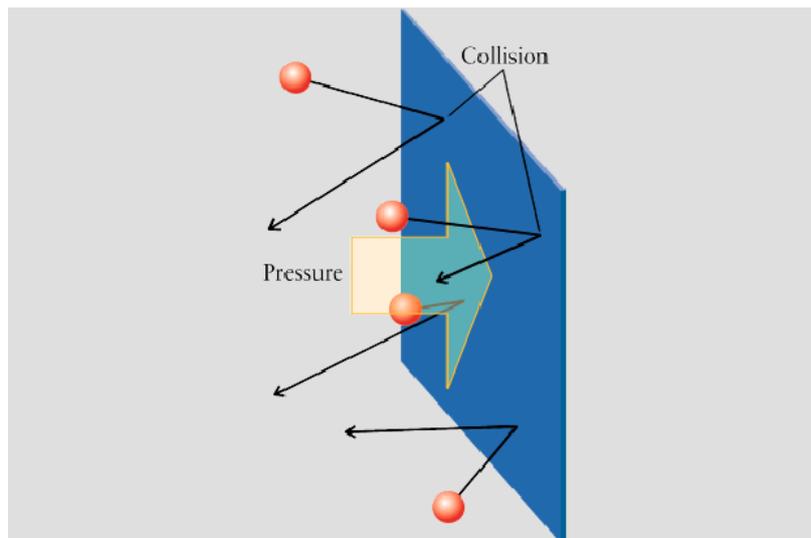
$$\Rightarrow \varepsilon = \frac{m}{3} \bar{v}^2; \quad n = \frac{N}{N_L}; \quad M_m = N_L m$$

$$\Rightarrow E = N \cdot \varepsilon = N \cdot \frac{m}{3} \bar{v}^2 \Rightarrow E = \frac{1}{3} n M_m \bar{v}^2$$

Aus $\left. \begin{array}{l} E = nRT \\ E = \frac{1}{3} n M_m \bar{v}^2 \end{array} \right\}$ folgt $\frac{1}{3} M_m \bar{v}^2 = RT$ und daraus $\bar{v} = \sqrt{3 \frac{RT}{M_m}}$

Beispiel: Wie gross ist die Geschwindigkeit von CO₂ Molekülen bei Raumtemperatur?

$$\bar{v}_{CO_2} = \left(\frac{3 \cdot 8.3145 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K}}{44 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}} \right)^{1/2} = 411 \text{ m/s}$$



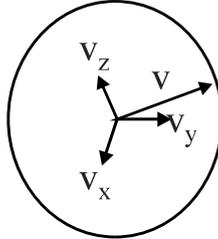
Figur 6.8: Illustration der Ursache des Drucks, den ein Gas auf eine Wand ausübt.

6.4.3 Geschwindigkeitsverteilung nach Maxwell

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

Diese Gleichung ist richtig, weil die Verteilungsfunktion nur von der Geschwindigkeit v und nicht von den Komponenten abhängt.

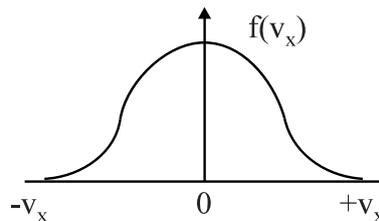
$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$



Gesucht: Eine Funktion, die die Eigenschaft $f(a)f(b)f(c) = f(a + b + c)$ aufweist!

Gefunden: $e^a e^b e^c = e^{a+b+c}$

Vermutung: $f(v_x) = K \cdot e^{-\xi \cdot v_x^2}$



Normierung: $\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1$

$$\int_{-\infty}^{\infty} K e^{-\xi v_x^2} dv_x = K \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi v_x^2} dv_x = K \left(\frac{\pi}{\xi} \right)^{1/2} = 1$$

Ergebnis (1): $K = \left(\frac{\xi}{\pi} \right)^{1/2}$

Zur Erinnerung: $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \bar{v}^2$ und $\varepsilon = \frac{m}{3} \bar{v}^2$

$$\left. \begin{array}{l} E = nRT \\ E = \frac{1}{3} n M_m \bar{v}^2 \end{array} \right\} nRT = \frac{1}{3} n M_m \bar{v}^2 \quad \text{Somit gilt: } RT = \frac{1}{3} M_m \bar{v}^2$$

Division durch N_L : $k_B T = \frac{1}{3} m \bar{v}^2$

$$k_B = \frac{R}{N_L} \quad \text{ist die Boltzmann - Konstante}$$

Aus $\frac{1}{3} \bar{v}^2 = \frac{k_B T}{m}$ folgt:

Ergebnis (2): $\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \left(\frac{\zeta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta v_x^2} dv_x$$

Ergebnis (3): $\langle v_x^2 \rangle = \left(\frac{\zeta}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\zeta v_x^2} dv_x = \left(\frac{\zeta}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\zeta^3}\right)^{1/2} = \frac{1}{2\zeta}$

Kombination von (2) und (3): $\Rightarrow \frac{1}{2\zeta} = \frac{k_B T}{m}$ Daraus folgt:

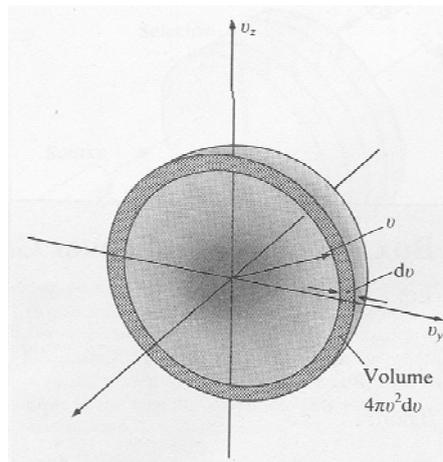
Ergebnis (4): $\zeta = \frac{1}{2} \frac{m}{k_B T}$

Einsetzen von (1) und (4) in die Vermutung für $f(v_x)$ führt zu der Geschwindigkeitsverteilung entlang der x - Achse:

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}}$$

oder unter Verwendung von $M_m = N_L m$ und $R = N_L k_B$

$$f(v_x) = \left(\frac{M_m}{2\pi R T}\right)^{1/2} e^{-\frac{M_m v_x^2}{2R T}}$$



$$\begin{aligned} f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \\ &= \mathcal{O}(v) \cdot dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

Transformation von $dv_x dv_y dv_z$ nach der oben skizzierten Kugelschale $4\pi v^2 dv$ (Analogie zu $4\pi r^2 dr$) führt zu:

$$f(v) dv = \mathcal{O}(v) \cdot 4\pi v^2 dv$$

Damit haben wir die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$ von einem Gasmolekül im Raum gefunden:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \cdot v^2 e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2}$$

Der Erwartungswert der Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ kann nach dem üblichen Verfahren zur Berechnung von Erwartungswerten wie folgt ermittelt werden:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \left(\frac{RT}{M_m} \right)^{1/2}$$

Zusammenfassung:

Für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v^* gilt: $\left(\frac{df(v)}{dv} \right) = 0$. Daraus folgt:

$$v^* = \sqrt{2} \left(\frac{RT}{M_m} \right)^{1/2}$$

Für die mittlere (quadratische) Geschwindigkeit \bar{v} folgt gilt:

$$\bar{v} = \sqrt{3} \left(\frac{RT}{M_m} \right)^{1/2}$$

Für den Erwartungswert der Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ gilt:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \left(\frac{RT}{M_m} \right)^{1/2}$$

Für die Schallgeschwindigkeit findet man:

$$C_s = \sqrt{\frac{5}{3}} \left(\frac{RT}{M_m} \right)^{1/2}$$

Übersicht:

$$\left. \begin{array}{l} v^* = \sqrt{2} \\ \bar{v} = \sqrt{3} \\ \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \\ C_s = \sqrt{\frac{5}{3}} \end{array} \right\} \cdot \left(\frac{RT}{M_m} \right)^{1/2}$$

Das heisst, dass für jede Geschwindigkeitsangabe folgende Proportionalität gilt:

$$\sqrt{\frac{T}{M_m}}$$

Eine numerische Auswertung der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung ist in MAXW.mcd auf den folgenden beiden Seiten illustriert.

Geschwindigkeitsverteilung nach Maxwell

$F(x)$ sei die Verteilungsfunktion von x und x könne Werte zwischen $-\infty$ und $+\infty$ annehmen. Dann ist der Erwartungswert $\langle x^2 \rangle$ gegeben durch:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x) dx$$

Die drei Geschwindigkeitskomponenten v_x , v_y und v_z jedes Moleküls sind unabhängig von- einander. Das heisst, dass für die Verteilungsfunktion der Geschwindigkeiten $f(v_x, v_y, v_z)$ gilt:

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

Aus der zufälligen Bewegung der Teilchen folgt weiter, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül einen bestimmten Satz von Geschwindigkeitskomponenten (v_x, v_y, v_z) aufweist, nicht von der Richtung abhängt. Damit gilt:

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = f(v_x^2+v_y^2+v_z^2).$$

Geschwindigkeitsverteilung entlang der x-Achse:

$$f(v_x, M, T) := \left(\frac{M}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{-M \cdot v_x^2}{2 \cdot R \cdot T} \right)$$

Geschwindigkeitsverteilung im Raum:

$$F(v, M, T) := 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{M}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot \exp\left(\frac{-M \cdot v^2}{2 \cdot R \cdot T} \right)$$

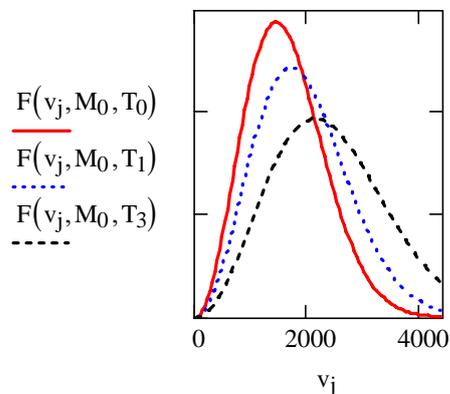
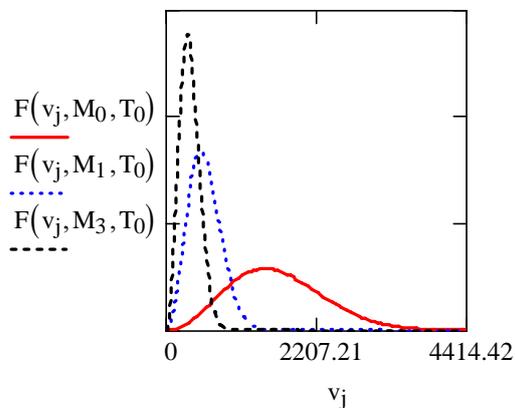
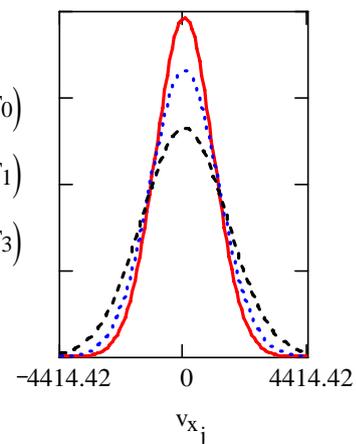
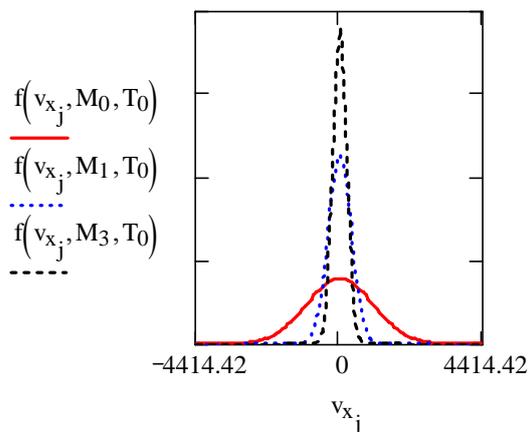
$$R \equiv 8.3145 \quad N_{\text{Punkte}} := 100 \quad j := 0.. N_{\text{Punkte}} - 1 \quad m := 0.. 3$$

Temperaturbereich in K: $T_m := 250 + 100 \cdot m$

Massenbereich in kg/mol: $M_m := (15 \cdot m + 2) \cdot 10^{-3}$

Geschwindigkeitsbereich in m/s: $v_{x\text{max}} := 10 \cdot \left(3 \cdot \frac{R \cdot T_0}{M_2} \right)^{0.5}$ $\Delta v := \frac{2 \cdot v_{x\text{max}}}{N_{\text{Punkte}}}$

$$v_{x_j} := -v_{x\text{max}} + j \cdot \Delta v \quad v_j := 0 + j \cdot \frac{\Delta v}{2}$$



6.5 Übungen

Einige Wechselwirkungsradien: ($r(\text{Br}_2)=312\text{pm}$, $r(\text{N}_2)=190\text{pm}$, $r(\text{H}_2)=138\text{pm}$).

Aufgabe 6.1

- Berechnen Sie die freie Weglänge $\langle l \rangle$ von H_2 Molekülen (1 bar, 50°C).
- Berechnen Sie die freie Weglänge $\langle l \rangle$ von einigen H_2 Molekülen, die sich in einem Br_2 Gas (1 bar, 50°C) bewegen.
- Berechnen Sie die freie Weglänge $\langle l \rangle$ von einigen Br_2 Molekülen, die sich in einem N_2 Gas (1 bar, 50°C) bewegen.

Aufgabe 6.2

Vergleichen Sie die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ von Stickstoffmolekülen bei 20°C und bei einem bar sowie bei 10^{-6} bar mit der freien Weglänge $\langle l \rangle$.

Aufgabe 6.3

- Wie oft stösst ein herausgegriffenes H_2 Molekül pro Sekunde bei Raumtemperatur (bei 1 bar und bei 10^{-6} bar) mit irgendwelchen H_2 Molekülen.
- Untersuchen Sie, ob die Funktion (6.15) normiert ist.

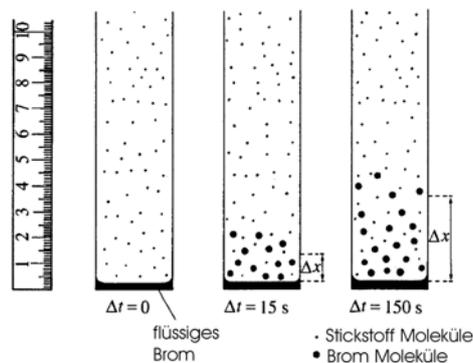
Aufgabe 6.4

Der Diffusionskoeffizient D von Br_2 in Stickstoff beträgt bei Raumtemperatur und einem bar $0.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ bzw. $0.8 \times 10^{-1} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Jener von H_2 in einem H_2/Br_2 Gemisch ist $3.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ bzw. $3.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

- Berechnen Sie D von N_2 bei Raumtemperatur und 1 bar.
- Wie gross sind die Diffusionskoeffizienten von Br_2 , N_2 und H_2 bei 10^{-3} bar?

Aufgabe 6.5

Wir untersuchen den Transport von Br_2 Molekülen in Stickstoff (1 bar) mit Hilfe des unten skizzierten Experiments.



Zur Zeit $\Delta t = 0$ liegen nur N_2 (1 bar) und flüssiges Br_2 bei 20°C vor. Das Br_2 verdampft. Berechnen Sie, wie weit die Br_2 Moleküle nach 15 s, nach 150 s und nach 1500 s gewandert sind.

Aufgabe 6.6

Wir untersuchen das in Figur 6.3 erklärte Experiment. Die Zylinderhöhe betrage 10 cm. Als Flüssigkeit wählen wir Br_2 , das entsprechend Figur 6.3(rechts) unten verdampft und oben quantitativ wegreakiert. Die Temperatur betrage 25°C und der Stickstoffdruck sein 1 bar.

- Wie lange braucht ein Brommolekül im Mittel um die Strecke von $x = 0$ bis $x = H$ zurückzulegen?
- Wie gross ist die Bromkonzentration $c(0)$ an der Stelle $x = 0$, wenn der Dampfdruck von Brom 100 mbar beträgt?
- Wieviele Brommoleküle passieren pro Sekunde den Zylinderquerschnitt an einer Stelle x , wenn dieser 1 cm^2 beträgt?
- Wie lange dauert es bis 1 g Brom verdampft ist und mit der Silberfolie zu AgBr reagiert hat?

Aufgabe 6.7

Wir haben gezeigt, dass $J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt}$ für stationäre Bedingungen mit $J = -D \frac{dc}{dx}$ zu

$$\frac{dn}{dt} = -AD \frac{dc}{dx} \text{ führt.}$$

Zeigen Sie, dass für ein ideales Gas mit $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)$

$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx}$ zu einer analogen Gleichung führt.

Wie muss der Koeffizient L_i interpretiert werden.

Aufgabe 6.8

In einem Konzentrationsgradienten einer idealen Lösung ist die thermodynamische Kraft gegeben durch

$$\Delta F = -\frac{RT}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{p,T}$$

Die Konzentration des gelösten Stoffes als Funktion der Länge x eines Behälters ändere nach

$$c(x) = c_0 e^{-x/l_0}$$

Berechnen Sie die Thermodynamische Kraft F bei Raumtemperatur. Die Konzentration sei nach jeweils 20 cm auf $1/e$ gesunken.

Aufgabe 6.9 (Braunsche Bewegung)

Wir beobachten im Mikroskop bei Raumtemperatur eine in Wasser suspendierte Kugel und notieren ihre Position nach 0 s, 30 s, 60 s und 8100 s.

Das Experiment werde etwa 100 Mal wiederholt und die mittlere Verschiebung

$$\bar{l} = \sqrt{\overline{\Delta x^2}} \text{ bestimmt. Wie gross sind } \overline{\Delta x^2} \text{ und } \sqrt{\overline{\Delta x^2}}$$

bei den erwähnten Zeiten, wenn der Durchmesser der Kugel $2\ \mu\text{m}$ beträgt?

Aufgabe 6.10: Bakteriophage dockt an ein Bakterium an.

Ein Bakteriophage ($d = 200 \text{ nm}$) attackiere eine Bakterie ($d = 2 \text{ }\mu\text{m}$) in Wasser bei Raumtemperatur.

Nach 20 Minuten Reaktionszeit habe der Bakteriophage die Bakterie zerstört und gleichzeitig 200 Tochterphagen produziert.

Wie lange dauert es, bis die nächste Bakterie, die sich in einem Abstand von $5 \text{ }\mu\text{m}$ befindet, infiziert wird?

Aufgabe 6.11

Entfernung eines Überschusses an Thiosulfat von einer Photplatte mittels Diffusion. Wie lange muss eine Photplatte bei 300 K mit einer Thiosulfatlösung der Konzentration c_0 gewaschen werden, wenn ihre Dicke $d = 0.2 \text{ mm}$ beträgt und wir verlangen, dass die Thiosulfatkonzentration bei $x = d$ mindestens 99% von c_0 beträgt. Der Radius des Thiosulfatanions betrage 120 pm .

Aufgabe 6.12

Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der diffusionskontrollierten Reaktion



bei Raumtemperatur in einem Lösungsmittel der Viskosität 1 cP . Um wieviel ändert die Geschwindigkeitskonstante, wenn die Viskosität des Lösungsmittel vervierfacht wird?

Aufgabe 6.13

Berechnen Sie k_d unter Verwendung der Stokes-Einstein Beziehung für D_A , D_B für zwei Moleküle von etwa gleicher Grösse bei Raumtemperatur.

a) Formel für $k_d = ?$

b) k_d für $R_A = R_B = \frac{1}{2}R^*$; $\eta = 0.3 \text{ cP}, 1 \text{ cP}, 1000 \text{ cP}$

c) Wie gross schätzen Sie D für Naphthalin in Lösungsmitteln dieser Viskositäten?

Hinweise: $D_A = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_A}$ $D_B = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_B}$

$$k_d = \frac{4\pi \cdot k_B T \cdot N_A}{6\pi\eta} \cdot R^* \left(\frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_B} \right)$$

$$k_d = \frac{4}{6} N_A \frac{k_B T}{\eta} R^* \left(\frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_B} \right)$$

$$R_A = R_B = R \rightarrow k_d = \frac{8}{6} N_A \frac{k_B T}{\eta} \cdot \frac{R^*}{R}$$

$$R = \frac{1}{2} R^*$$

$$\rightarrow k_d = \frac{8}{3} N_A \frac{k_B T}{\eta} \quad \text{oder} \quad k_d = \frac{8}{3} \cdot \frac{RT}{\eta}$$

Zahlenwerte:

$$k_d' = \frac{8}{3} \frac{8.314 \text{ kg} \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{molK}} \cdot 300 \text{ K}}{10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}} \cdot 10^3 \frac{\text{l}}{\text{m}^3} = 6.67 \cdot 10^9 \cdot \text{s}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

$$k_d = k_d'/\eta \text{ in cP} = 6.65 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot [\text{cP}]/\eta \text{ in cP}$$

Bemerkung: Falls D eines Moleküls bekannt ist, so kann $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$ dazu verwendet werden, den effektiven Radius des Moleküls auszurechnen.

5. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen;*
von A. Einstein.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brownschen Molekularbewegung“ identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten wirklich beobachten läßt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgröße möglich. Erwiese sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

§ 1. Über den suspendierten Teilchen zuzuschreibenden osmotischen Druck.

Im Teilvolumen V^* einer Flüssigkeit vom Gesamtvolumen V seien z -Gramm-Moleküle eines Nichtelektrolyten gelöst. Ist das Volumen V^* durch eine für das Lösungsmittel, nicht aber für die gelöste Substanz durchlässige Wand vom reinen Lösungs-

mittel getrennt, so wirkt auf diese Wand der sogenannte osmotische Druck, welcher bei genügend großen Werten von V^*/z der Gleichung genügt:

$$p V^* = R T z .$$

Sind hingegen statt der gelösten Substanz in dem Teilvolumen V^* der Flüssigkeit kleine suspendierte Körper vorhanden, welche ebenfalls nicht durch die für das Lösungsmittel durchlässige Wand hindurchtreten können, so hat man nach der klassischen Theorie der Thermodynamik — wenigstens bei Vernachlässigung der uns hier nicht interessierenden Schwerkraft — nicht zu erwarten, daß auf die Wand eine Kraft wirke; denn die „freie Energie“ des Systems scheint nach der üblichen Auffassung nicht von der Lage der Wand und der suspendierten Körper abzuhängen, sondern nur von den Gesamtmassen und Qualitäten der suspendierten Substanz, der Flüssigkeit und der Wand, sowie von Druck und Temperatur. Es kämen allerdings für die Berechnung der freien Energie noch Energie und Entropie der Grenzflächen in Betracht (Kapillarkräfte); hiervon können wir jedoch absehen, indem bei den ins Auge zu fassenden Lagenänderungen der Wand und der suspendierten Körper Änderungen der Größe und Beschaffenheit der Berührungsflächen nicht eintreten mögen.

Vom Standpunkte der molekularkinetischen Wärmetheorie aus kommt man aber zu einer anderen Auffassung. Nach dieser Theorie unterscheidet sich eingelöstes Molekül von einem suspendierten Körper *lediglich* durch die Größe, und man sieht nicht ein, warum einer Anzahl suspendierter Körper nicht derselbe osmotische Druck entsprechen sollte, wie der nämlichen Anzahl gelöster Moleküle. Man wird anzunehmen haben, daß die suspendierten Körper infolge der Molekularbewegung der Flüssigkeit eine wenn auch sehr langsame ungeordnete Bewegung in der Flüssigkeit ausführen; werden sie durch die Wand verhindert, das Volumen V^* zu verlassen, so werden sie auf die Wand Kräfte ausüben, ebenso wie gelöste Moleküle. Sind also n suspendierte Körper im Volumen V^* , also $n/V^* = v$ in der Volumeneinheit vorhanden, und sind benachbarte unter ihnen genügend weit voneinander entfernt, so wird ihnen ein osmotischer Druck p entsprechen von der Größe:

$$p = \frac{R T}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{R T}{N} \cdot \nu,$$

wobei N die Anzahl der in einem Gramm-Molekül enthaltenen wirklichen Moleküle bedeutet. Im nächsten Paragraph soll gezeigt werden, daß die molekularkinetische Theorie der Wärme wirklich zu dieser erweiterten Auffassung des osmotischen Druckes führt.

§ 2. Der osmotische Druck vom Standpunkte der molekularkinetischen Theorie der Wärme.¹⁾

Sind $p_1 p_2 \dots p_l$ Zustandsvariable eines physikalischen Systems, welche den momentanen Zustand desselben vollkommen bestimmen (z. B. die Koordinaten und Geschwindigkeitskomponenten aller Atome des Systems) und ist das vollständige System der Veränderungsgleichungen dieser Zustandsvariablen von der Form

$$\frac{\partial p_\nu}{\partial t} = \varphi_\nu(p_1 \dots p_l) (\nu = 1, 2 \dots l)$$

gegeben, wobei $\sum \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial p_\nu} = 0$, so ist die Entropie des Systems durch den Ausdruck gegeben:

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + 2 \kappa \lg \int e^{-\frac{E}{2 \kappa T}} dp_1 \dots dp_l.$$

Hierbei bedeutet T die absolute Temperatur, \bar{E} die Energie des Systems, E die Energie als Funktion der p_ν . Das Integral ist über alle mit den Bedingungen des Problems vereinbaren Wertekombinationen der p_ν zu erstrecken. κ ist mit der oben erwähnten Konstanten N durch die Relation $2 \kappa N = R$ verbunden. Für die freie Energie F erhalten wir daher:

$$F = -\frac{R}{N} T \lg \int e^{-\frac{E N}{R T}} dp_1 \dots dp_l = -\frac{R T}{N} \lg B.$$

1) In diesem Paragraph sind die Arbeiten des Verfassers über die Grundlagen der Thermodynamik als bekannt vorausgesetzt (vgl. Ann. d. Phys. 9. p. 417. 1902; 11. p. 170. 1903). Für das Verständnis der Resultate der vorliegenden Arbeit ist die Kenntnis jener Arbeiten sowie dieses Paragraphen der vorliegenden Arbeit entbehrlich.

Wir denken uns nun eine in dem Volumen V eingeschlossene Flüssigkeit; in dem Teilvolumen V^* von V mögen sich n gelöste Moleküle bez. suspendierte Körper befinden, welche im Volumen V^* durch eine semipermeable Wand festgehalten seien; es werden hierdurch die Integrationsgrenzen des in den Ausdrücken für S und F auftretenden Integrales B beeinflußt. Das Gesamtvolumen der gelösten Moleküle bez. suspendierten Körper sei klein gegen V^* . Dies System werde im Sinne der erwähnten Theorie durch die Zustandsvariablen $p_1 \dots p_l$ vollständig dargestellt.

Wäre nun auch das molekulare Bild bis in alle Einzelheiten festgelegt, so böte doch die Ausrechnung des Integrales B solche Schwierigkeiten, daß an eine exakte Berechnung von F kaum gedacht werden könnte. Wir brauchen jedoch hier nur zu wissen, wie F von der Größe des Volumens V^* abhängt, in welchem alle gelösten Moleküle bez. suspendierten Körper (im folgenden kurz „Teilchen“ genannt) enthalten sind.

Wir nennen x_1, y_1, z_1 die rechtwinkligen Koordinaten des Schwerpunktes des ersten Teilchens, x_2, y_2, z_2 die des zweiten etc., x_n, y_n, z_n die des letzten Teilchens und geben für die Schwerpunkte der Teilchen die unendlich kleinen parallelepipedförmigen Gebiete $dx_1 dy_1 dz_1, dx_2 dy_2 dz_2 \dots dx_n dy_n dz_n$, welche alle in V^* gelegen seien. Gesucht sei der Wert des im Ausdruck für F auftretenden Integrales mit der Beschränkung, daß die Teilchenschwerpunkte in den ihnen soeben zugewiesenen Gebieten liegen. Dies Integral läßt sich jedenfalls auf die Form

$$dB = dx_1 dy_1 \dots dz_n \cdot J$$

bringen, wobei J von $dx_1 dy_1$ etc., sowie von V^* , d. h. von der Lage der semipermeablen Wand, unabhängig ist. J ist aber auch unabhängig von der speziellen Wahl der Lagen der Schwerpunktsgebiete und von dem Werte von V^* , wie sogleich gezeigt werden soll. Sei nämlich ein zweites System von unendlich kleinen Gebieten für die Teilchenschwerpunkte gegeben und bezeichnet durch $dx'_1 dy'_1 dz'_1, dx'_2 dy'_2 dz'_2 \dots dx'_n dy'_n dz'_n$, welche Gebiete sich von den ursprünglich gegebenen nur durch ihre Lage, nicht aber durch ihre Größe unterscheiden mögen und ebenfalls alle in V^* enthalten seien, so gilt analog:

$$dB' = dx'_1 dy'_1 \dots dz'_n \cdot J',$$

wobei

$$dx_1 dy_1 \dots dz_n = dx'_1 dy'_1 \dots dz'_n.$$

Es ist also:

$$\frac{dB}{dB'} = \frac{J}{J'}.$$

Aus der in den zitierten Arbeiten gegebenen molekularen Theorie der Wärme läßt sich aber leicht folgern¹⁾, daß dB/B bez. dB'/B gleich ist der Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in einem beliebig herausgegriffenen Zeitpunkte die Teilchenschwerpunkte in den Gebieten $(dx_1 \dots dz_n)$ bez. in den Gebieten $(dx'_1 \dots dz'_n)$ befinden. Sind nun die Bewegungen der einzelnen Teilchen (mit genügender Annäherung) voneinander unabhängig, ist die Flüssigkeit homogen und wirken auf die Teilchen keine Kräfte, so müssen bei gleicher Größe der Gebiete die den beiden Gebietssystemen zukommenden Wahrscheinlichkeiten einander gleich sein, so daß gilt:

$$\frac{dB}{B} = \frac{dB'}{B}.$$

Aus dieser und aus der zuletzt gefundenen Gleichung folgt aber

$$J = J'.$$

Es ist somit erwiesen, daß J weder von V^* noch von $x_1, y_1 \dots z_n$ abhängig ist. Durch Integration erhält man

$$B = \int J dx_1 \dots dz_n = J V^{*n}$$

und daraus

$$F = - \frac{RT}{N} \{ \lg J + n \lg V^* \}$$

und

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{RT}{N} \nu.$$

Durch diese Betrachtung ist gezeigt, daß die Existenz des osmotischen Druckes eine Konsequenz der molekularkinetischen Theorie der Wärme ist, und daß nach dieser Theorie gelöste Moleküle und suspendierte Körper von gleicher Anzahl sich in bezug auf osmotischen Druck bei großer Verdünnung vollkommen gleich verhalten.

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 11. p. 170. 1903.

§ 3. Theorie der Diffusion kleiner suspendierter Kugeln.

In einer Flüssigkeit seien suspendierte Teilchen regellos verteilt. Wir wollen den dynamischen Gleichgewichtszustand derselben untersuchen unter der Voraussetzung, daß auf die einzelnen Teilchen eine Kraft K wirkt, welche vom Orte, nicht aber von der Zeit abhängt. Der Einfachheit halber werde angenommen, daß die Kraft überall die Richtung der X -Achse habe.

Es sei ν die Anzahl der suspendierten Teilchen pro Volumeneinheit, so ist im Falle des thermodynamischen Gleichgewichtes ν eine solche Funktion von x , daß für eine beliebige virtuelle Verrückung δx der suspendierten Substanz die Variation der freien Energie verschwindet. Man hat also:

$$\delta F = \delta E - T \delta S = 0.$$

Es werde angenommen, daß die Flüssigkeit senkrecht zur X -Achse den Querschnitt 1 habe und durch die Ebenen $x=0$ und $x=l$ begrenzt sei. Man hat dann:

$$\delta E = - \int_0^l K \nu \delta x dx$$

und

$$\delta S = \int_0^l R \frac{\nu}{N} \frac{\partial \delta x}{\partial x} dx = - \frac{R}{N} \int_0^l \frac{\partial \nu}{\partial x} \delta x dx.$$

Die gesuchte Gleichgewichtsbedingung ist also:

$$(1) \quad -K \nu + \frac{RT}{N} \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0$$

oder

$$K \nu - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

Die letzte Gleichung sagt aus, daß der Kraft K durch osmotische Druckkräfte das Gleichgewicht geleistet wird.

Die Gleichung (1) benutzen wir, um den Diffusionskoeffizienten der suspendierten Substanz zu ermitteln. Wir können den eben betrachteten dynamischen Gleichgewichtszustand als

die Superposition zweier in umgekehrtem Sinne verlaufender Prozesse auffassen, nämlich

1. einer Bewegung der suspendierten Substanz unter der Wirkung der auf jedes einzelne suspendierte Teilchen wirkenden Kraft K ,

2. eines Diffusionsvorganges, welcher als Folge der ungeordneten Bewegungen der Teilchen infolge der Molekularbewegung der Wärme aufzufassen ist.

Haben die suspendierten Teilchen Kugelform (Kugelradius P) und besitzt die Flüssigkeit den Reibungskoeffizienten k , so erteilt die Kraft K dem einzelnen Teilchen die Geschwindigkeit¹⁾

$$\frac{K}{6 \pi k P},$$

und es treten durch die Querschnittseinheit pro Zeiteinheit

$$\frac{\nu K}{6 \pi k P}$$

Teilchen hindurch.

Bezeichnet ferner D den Diffusionskoeffizienten der suspendierten Substanz und μ die Masse eines Teilchens, so treten pro Zeiteinheit infolge der Diffusion

$$- D \frac{\partial (\mu \nu)}{\partial x} \text{ Gramm}$$

oder

$$- D \frac{\partial \nu}{\partial x}$$

Teilchen durch die Querschnittseinheit. Da dynamisches Gleichgewicht herrschen soll, so muß sein:

$$(2) \quad \frac{\nu K}{6 \pi k P} - D \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0.$$

Aus den beiden für das dynamische Gleichgewicht gefundenen Bedingungen (1) und (2) kann man den Diffusionskoeffizienten berechnen. Man erhält:

$$D = \frac{R T}{N} \frac{1}{6 \pi k P}.$$

Der Diffusionskoeffizient der suspendierten Substanz hängt also

1) Vgl. z. B. G. Kirchhoff, Vorlesungen über Mechanik, 26. Vorlesung § 4.

außer von universellen Konstanten und der absoluten Temperatur nur vom Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit und von der Größe der suspendierten Teilchen ab.

§ 4. Über die ungeordnete Bewegung von in einer Flüssigkeit suspendierten Teilchen und deren Beziehung zur Diffusion.

Wir gehen nun dazu über, die ungeordneten Bewegungen genauer zu untersuchen, welche, von der Molekularbewegung der Wärme hervorgerufen, Anlaß zu der im letzten Paragraphen untersuchten Diffusion geben.

Es muß offenbar angenommen werden, daß jedes einzelne Teilchen eine Bewegung ausführe, welche unabhängig ist von der Bewegung aller anderen Teilchen; es werden auch die Bewegungen eines und desselben Teilchens in verschiedenen Zeitintervallen als voneinander unabhängige Vorgänge aufzufassen sein, solange wir diese Zeitintervalle nicht zu klein gewählt denken.

Wir führen ein Zeitintervall τ in die Betrachtung ein, welches sehr klein sei gegen die beobachtbaren Zeitintervalle, aber doch so groß, daß die in zwei aufeinanderfolgenden Zeitintervallen τ von einem Teilchen ausgeführten Bewegungen als voneinander unabhängige Ereignisse aufzufassen sind.

Seien nun in einer Flüssigkeit im ganzen n suspendierte Teilchen vorhanden. In einem Zeitintervall τ werden sich die X -Koordinaten der einzelnen Teilchen um Δ vergrößern, wobei Δ für jedes Teilchen einen anderen (positiven oder negativen) Wert hat. Es wird für Δ ein gewisses Häufigkeitsgesetz gelten; die Anzahl dn der Teilchen, welche in dem Zeitintervall τ eine Verschiebung erfahren, welche zwischen Δ und $\Delta + d\Delta$ liegt, wird durch eine Gleichung von der Form

$$dn = n \varphi(\Delta) d\Delta$$

ausdrückbar sein, wobei

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta = 1$$

und φ nur für sehr kleine Werte von Δ von Null verschieden ist und die Bedingung

$$\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta)$$

erfüllt.

Wir untersuchen nun, wie der Diffusionskoeffizient von φ abhängt, wobei wir uns wieder auf den Fall beschränken, daß die Anzahl ν der Teilchen pro Volumeneinheit nur von x und t abhängt.

Es sei $\nu = f(x, t)$ die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit, wir berechnen die Verteilung der Teilchen zur Zeit $t + \tau$ aus deren Verteilung zur Zeit t . Aus der Definition der Funktion $\varphi(\Delta)$ ergibt sich leicht die Anzahl der Teilchen, welche sich zur Zeit $t + \tau$ zwischen zwei zur X -Achse senkrechten Ebenen mit den Abszissen x und $x + dx$ befinden. Man erhält:

$$f(x, t + \tau) dx = dx \cdot \int_{\Delta = -\infty}^{\Delta = +\infty} f(x + \Delta) \varphi(\Delta) d\Delta.$$

Nun können wir aber, da τ sehr klein ist, setzen:

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t}.$$

Ferner entwickeln wir $f(x + \Delta, t)$ nach Potenzen von Δ :

$$f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} \dots \text{in inf.}$$

Diese Entwicklung können wir unter dem Integral vornehmen, da zu letzterem nur sehr kleine Werte von Δ etwas beitragen. Wir erhalten:

$$\begin{aligned} f + \frac{\partial f}{\partial t} \cdot \tau &= f \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \varphi(\Delta) d\Delta \\ &\quad + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta \dots \end{aligned}$$

Auf der rechten Seite verschwindet wegen $\varphi(x) = \varphi(-x)$ das zweite, vierte etc. Glied, während von dem ersten, dritten, fünften etc. Gliede jedes folgende gegen das vorhergehende sehr klein ist. Wir erhalten aus dieser Gleichung, indem wir berücksichtigen, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta = 1,$$

und indem wir

$$\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta = D$$

setzen und nur das erste und dritte Glied der rechten Seite berücksichtigen:

$$(1) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}.$$

Dies ist die bekannte Differentialgleichung der Diffusion, und man erkennt, daß D der Diffusionskoeffizient ist.

An diese Entwicklung läßt sich noch eine wichtige Überlegung anknüpfen. Wir haben angenommen, daß die einzelnen Teilchen alle auf dasselbe Koordinatensystem bezogen seien. Dies ist jedoch nicht nötig, da die Bewegungen der einzelnen Teilchen voneinander unabhängig sind. Wir wollen nun die Bewegung jedes Teilchens auf ein Koordinatensystem beziehen, dessen Ursprung mit der Lage des Schwerpunktes des betreffenden Teilchens zur Zeit $t = 0$ zusammenfällt, mit dem Unterschiede, daß jetzt $f(x, t) dx$ die Anzahl der Teilchen bedeutet, deren X -Koordinaten von der Zeit $t = 0$ bis zur Zeit $t = t$ um eine Größe *gewachsen* ist, welche zwischen x und $x + dx$ liegt. Auch in diesem Falle ändert sich also die Funktion f gemäß Gleichung (1). Ferner muß offenbar für $x \geq 0$ und $t = 0$

$$f(x, t) = 0 \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t) dx = n$$

sein. Das Problem, welches mit dem Problem der Diffusion von einem Punkte aus (unter Vernachlässigung der Wechselwirkung der diffundierenden Teilchen) übereinstimmt, ist nun mathematisch vollkommen bestimmt; seine Lösung ist:

$$f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi D}} \frac{e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{\sqrt{t}}.$$

Die Häufigkeitsverteilung der in einer beliebigen Zeit t erfolgten Lagenänderungen ist also dieselbe wie die der zu-

fälligen Fehler, was zu vermuten war. Von Bedeutung aber ist, wie die Konstante im Exponenten mit dem Diffusionskoeffizienten zusammenhängt. Wir berechnen nun mit Hilfe dieser Gleichung die Verrückung λ_x in Richtung der X-Achse, welche ein Teilchen im Mittel erfährt, oder — genauer ausgedrückt — die Wurzel aus dem arithmetischen Mittel der Quadrate der Verrückungen in Richtung der X-Achse; es ist:

$$\lambda_x = \sqrt{x^2} = \sqrt{2 D t}.$$

Die mittlere Verschiebung ist also proportional der Quadratwurzel aus der Zeit. Man kann leicht zeigen, daß die Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der *Gesamtverschiebungen* der Teilchen den Wert $\lambda_x \sqrt{3}$ besitzt.

§ 5. Formel für die mittlere Verschiebung suspendierter Teilchen. Eine neue Methode zur Bestimmung der wahren Größe der Atome.

In § 3 haben wir für den Diffusionskoeffizienten D eines in einer Flüssigkeit in Form von kleinen Kugeln vom Radius P suspendierten Stoffes den Wert gefunden:

$$D = \frac{R T}{N} \frac{1}{6 \pi k P}.$$

Ferner fanden wir in § 4 für den Mittelwert der Verschiebungen der Teilchen in Richtung der X-Achse in der Zeit t :

$$\lambda_x = \sqrt{2 D t}.$$

Durch Eliminieren von D erhalten wir:

$$\lambda_x = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{R T}{N} \frac{1}{3 \pi k P}}.$$

Diese Gleichung läßt erkennen, wie λ_x von T , k und P abhängen muß.

Wir wollen berechnen, wie groß λ_x für eine Sekunde ist, wenn N gemäß den Resultaten der kinetischen Gastheorie $6 \cdot 10^{23}$ gesetzt wird; es sei als Flüssigkeit Wasser von 17°C . gewählt ($k = 1,35 \cdot 10^{-2}$) und der Teilchendurchmesser sei 0,001 mm. Man erhält:

$$\lambda_x = 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 0,8 \text{ Mikron}.$$

Die mittlere Verschiebung in 1 Min. wäre also ca. 6 Mikron.

Umgekehrt läßt sich die gefundene Beziehung zur Bestimmung von N benutzen. Man erhält:

$$N = \frac{t}{\lambda_x^2} \cdot \frac{R T}{3 \pi k P}.$$

Möge es bald einem Forscher gelingen, die hier aufgeworfene, für die Theorie der Wärme wichtige Frage zu entscheiden!

Bern, Mai 1905.

(Eingegangen 11. Mai 1905.)

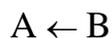
7. Oszillierende Reaktionen

Autokatalytische Reaktionen geben Anlass zu faszinierenden Erscheinungen im Labor und in der Natur. Zu diesen gehören sogenannte "Uhr Reaktionen" (clock reactions), wie etwa die Jod-Uhr oder die dazu verwandte "Old Nassau reaction", bei denen im Verlauf einer scheinbar unspektakulär verlaufenden Reaktion mehrmals plötzliche Farbwechsel beobachtet werden. Noch unverständlicher scheinen Reaktionen zu sein, bei denen über lange Zeit periodische Konzentrationsschwankungen, die auch zu faszinierenden räumlichen Erscheinungen führen können, entweder visuell oder mit Hilfe von Messinstrumenten beobachtet werden. Solche periodische Konzentrationsschwankungen sind viel häufiger als man bis vor wenigen Jahren noch geglaubt hatte. Wir wollen uns hier zunächst die Frage stellen:

7.1 Was kann eigentlich oszillieren?

Um diese Frage zu beantworten wollen wir uns die Aussage der Thermodynamik über die Richtung eines spontanen Prozesses in Erinnerung rufen. Wir untersuche ein geschlossenes System. Das Kriterium $dG_{T,p} < 0$ bzw. $\Delta G_{T,p} < 0$ für die Richtung eines spontanen Prozesses können wir so interpretieren, dass chemische Reaktionen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck dann freiwillig ablaufen, wenn sie mit einer Abnahme der Freien Enthalpie des geschlossenen Systems verbunden sind.

Als Beispiel diene die einfachst mögliche Reaktion



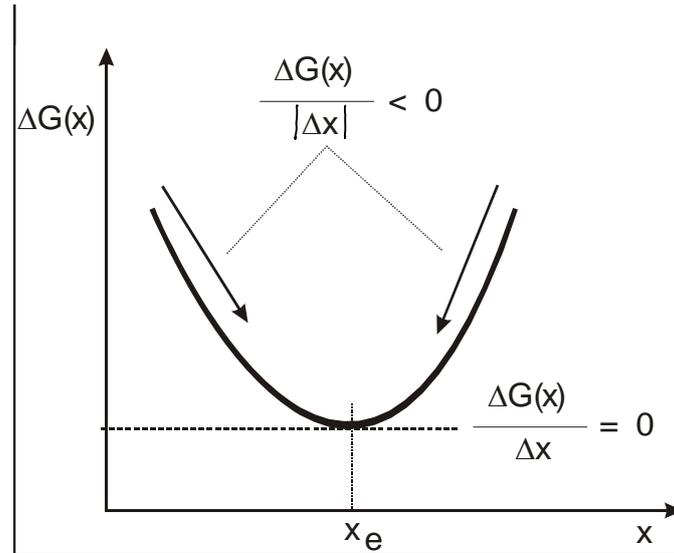
unter isothermen und isobaren Bedingungen (das entspricht einem thermostatisierten Reaktionsgefäß). Die Anfangskonzentrationen seien $[A]_0$ und $[B]_0$. Die Änderung der Konzentrationen wird mit der Reaktionsvariablen x ausgedrückt:

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

$$[B] = [B]_0 + x$$

$$\text{Reaktionsquotient: } Q(x) = \frac{[B]}{[A]} = \frac{[B]_0 + x}{[A]_0 - x} \quad (7.2)$$

Die Freie Enthalpie $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$ hängt von den Konzentrationsverhältnissen ab, was wir symbolisch durch $G(x)$ ausdrücken. Eine Reaktion findet dann statt, wenn $dG_{T,p} < 0$ erfüllt ist. Wir veranschaulichen diese Bedingung in Figur 7.1.



Figur 7.1: Verlauf der Freien Enthalpie entlang der Umsatzvariablen x . Bei $x = x_e$ ändert die Konzentration nicht mehr, da jede Änderung die Bedingung $dG_{T,p} < 0$ verletzen würde. Das System befindet sich bei $x = x_e$ im Gleichgewicht.

Bei konstanter Temperatur und Druck ist in einem geschlossenen System das Minimum der Freien Enthalpie wie in Figur 7.1 gezeigt. Manchmal verläuft die Annäherung an das Gleichgewicht aus kinetischen Gründen sehr langsam. Ganz abgesehen davon, wie schnell sich das Gleichgewicht einstellt, kann keine Reaktion über den Punkt des thermodynamischen Gleichgewichts hinaus verlaufen. Das wäre eine Verletzung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik.

Schlussfolgerung: Es kann in Reaktion (7.1) niemals dazu kommen, dass die Konzentrationen von A und B um den Wert $x = x_e$, der dem eingestellten Gleichgewicht entspricht, oszillieren. Die gleichen Argumente gelten auch für komplexere Reaktionen die aus mehreren Teilschritten zusammengesetzt sind. Das heisst, dass Oszillationen nicht um das Gleichgewicht herum auftreten, sondern weitab vom chemischen Gleichgewicht. Besonders einfach ist es Oszillationen in einem offenen System aufrecht zu erhalten.

Eine autokatalytische Reaktion, die zudem oszillatorisches Verhalten zeigt, ist von A.J. Lotka bereits 1910 (Zeitschrift für physikalische Chemie, 72, 1910, 508) vorgeschlagen worden. Diese Kinetik ist als Räuber-Beute Modell bekannt. Sie beruht auf den folgenden Annahmen:

- a) $\xrightarrow{H} A$ H(asen) strömen ins Revier und bilden die Population A.
- b) $A + F \xrightarrow{k_1} 2F$ F(üchse) fressen Hasen und pflanzen sich fort.
- a) $F \xrightarrow{k_2}$ F(üchse) sterben oder verlassen das Revier.

Weil H konstant gehalten wird (unendlich grosses Reservoir), ist der Zustrom von A konstant und gleich H. Wichtig ist der "autokatalytische" Schritt b): je mehr Füchse es gibt, desto mehr werden erzeugt. Das geht nur solange gut, wie es genügend Futter (Hasen) gibt. Da wir uns nicht um das Schicksal der Füchse die das Revier verlassen kümmern müssen, kann die Kinetik des System wie folgt beschrieben werden:

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

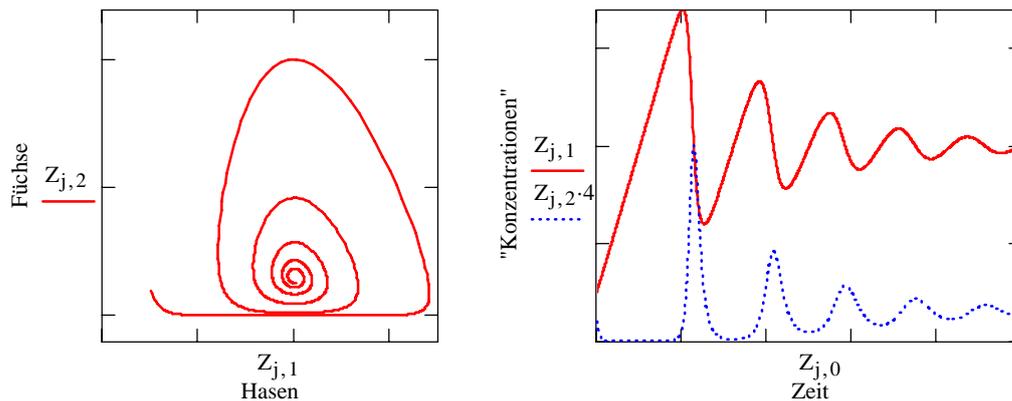
$$\cdot \frac{1}{k_1} \Rightarrow \dot{u}_0 = h - u_0 \cdot u_1$$

$$\frac{d[F]}{dt} = k_1[A][F] - k_2[F]$$

$$\cdot \frac{1}{k_1} \Rightarrow \dot{u}_1 = u_0 \cdot u_1 - k \cdot u_1$$

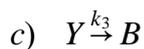
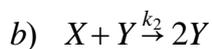
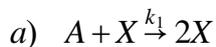
Eine numerische Lösung dieser gekoppelten Differentialgleichungen ist in Kinetik_07-01.mcd gegeben. Zur Vereinfachung dividieren wir beide Gleichungen durch die Konstante k_1 und führen folgende Bezeichnungen ein: $h=H/k_1$, $u_0=[A]$ und $u_1=[F]$, $k=k_2/k_1$, Zeit = t/k_1 .

Zeitintervall ...	startt := 0	Kinetik_07-01.mcd
Anzahl Schritte:	j := 0..npoints	
Anfangsbedingungen:	$u^{(0)} := \begin{pmatrix} A_0 \\ F_0 \end{pmatrix}$	
Ableitungen ...	$F(t, u) := \begin{pmatrix} h - u_1 \cdot u_0 \\ u_0 \cdot u_1 - k \cdot u_1 \end{pmatrix}$	
Runge-Kutta:	Z := rkfixed(u, startt, endt, npoints, F)	
Wähle Parameter:	h ≡ 0.006 F ₀ ≡ 0.01 A ₀ ≡ 0.1 k ≡ .4 endt ≡ 500 npoints ≡ 1000	



Figur 7.2: Räuber Beute Modell von Lotka, Kinetik_07-01.mcd.

Dieses Schema ist noch zu einfach, als dass es bereits eine in der Natur beobachtete Reaktion beschreiben könnte. Die als Lotka-Volterra bekannte Reaktion ist eine Erweiterung des Räuber-Beute Modells und kann wie folgt formuliert werden:



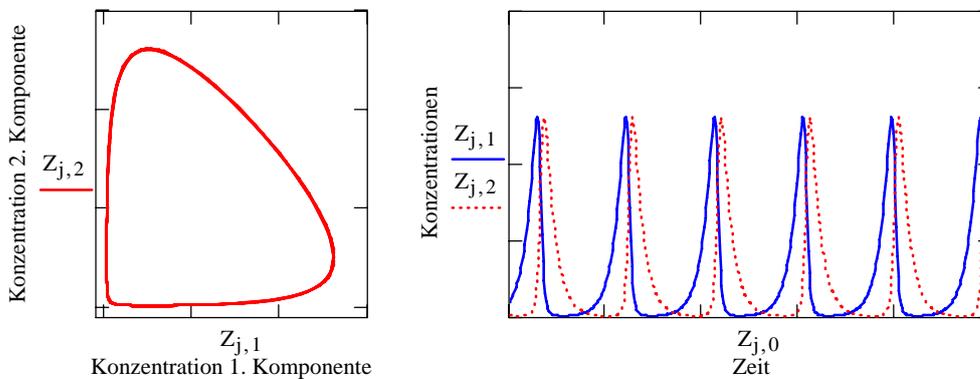
Die Schritte a) und b) verlaufen autokatalytisch. Die Konzentration von A wird durch entsprechende Einstellung des Zuflusses konstant gehalten. Das Produkt B hat keinen Einfluss auf die Kinetik. Als Variablen bleiben die Konzentrationen der beiden Zwischenprodukte X und Y und wir können die folgenden Differentialgleichungen aufschreiben:

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

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][Y] - k_3[Y]$$

Die numerische Lösung dieses Differentialgleichungssystems ist in Kinetik_07-02.mcd gegeben. Analog wie im vorangehenden Beispiel dividieren wir beide Gleichungen durch die Konstante $k_1[A]$ und führen entsprechende Bezeichnungen ein.

Zeitintervall ...	startt bis endt
Anzahl Schritte...	$j := 0..npoints$
Anfangsbedingungen:	$u^{(0)} := \begin{pmatrix} 1 \\ 0.1 \end{pmatrix}$
Ableitungen:	$F(t, u) := \begin{pmatrix} u_0 - u_1 \cdot u_0 \cdot a \\ -u_1 \cdot b + u_0 \cdot u_1 \cdot a \end{pmatrix}$
Runge-Kutta :	$Z := rkfixed(u, startt, endt, npoints, F)$
Parameter:	$a \equiv 0.4 \quad b \equiv 1 \quad startt \equiv 10 \quad endt \equiv 60 \quad npoints \equiv 500$



Die Trajektorien sind stabil, aber nicht asymptotisch stabil.

Figur 7.3: Das Lotka-Volterra Modell ist einer Erweiterung des Räuber Beute Modells, Kinetik_07-02.mcd.

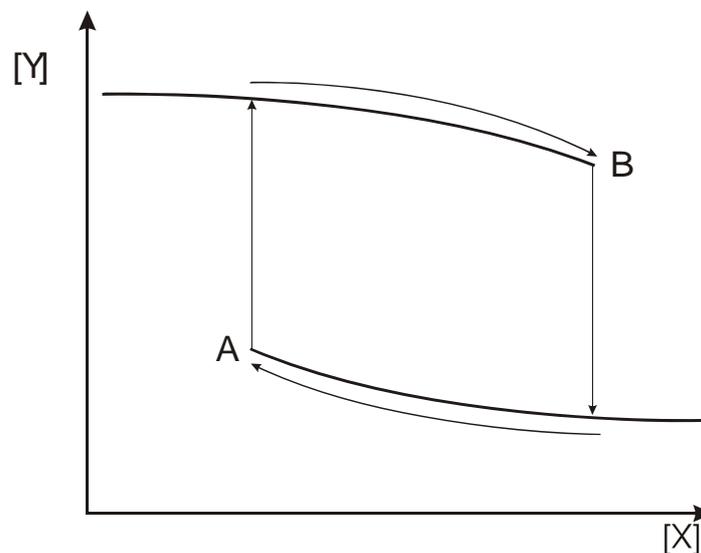
Anhand dieser beiden Beispiele wird klar, dass autokatalytische Reaktionen zu oszillatorischem Verhalten führen können. Chemische Reaktionen die diesen beiden Beispielen gehorchen, sind allerdings nicht bekannt.

Wir möchten mehr über die eigentliche Ursache für das Auftreten von Oszillationen wissen, als nur, dass sie irgendwie mit dem Vorhandensein einer Autokatalyse im Reaktionsmechanismus zusammenhängen. Genauere Untersuchungen (Ilya Prigogine, Nobelpreis für Chemie 1977) haben zum Ergebnis geführt, dass für eine bestimmte Klasse von Systemen drei Bedingungen erfüllt sein müssen, damit Oszillationen auftreten können:

- Die Reaktion muss weit vom Gleichgewicht entfernt sein.
- Der Reaktionsmechanismus muss autokatalytische Schritte enthalten.
- Das System muss in zwei stationären Zuständen existieren können.

Die letzte Bedingung wird als Bistabilität bezeichnet. Wir betrachten zur veranschaulichung der Bistabilität ein chemisches System, das zwei Zwischenprodukte X und Y enthält. Wenn die Konzentration von Y im System gross ist und wir X hinzugeben, so soll die Konzentration von Y langsam

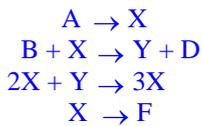
abnehmen, wie etwa in der oberen Kurve in Figur 7.4. Wenn umgekehrt die Konzentration von X gross ist und wir Y zugeben, so soll die Konzentration von Y langsam ansteigen. Egal aus welcher Richtung wir jedoch kommen, wird immer ein Punkt erreicht (A bzw. B), an welchem der Zustand des Systems plötzlich von der einen zur andern Kurve springt (ähnlich wie eine unterkühlte Flüssigkeit, die irgendwann plötzlich kristallisiert). Die beiden Kurvenäste stellen die beiden Zustände des bistabilen Systems dar. Keiner von beiden ist ein Gleichgewichtszustand im thermodynamischen Sinn: Das System ist im Gegenteil in beiden Fällen weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt. Die Konzentrationen von X und Y ergeben sich aus dem kontinuierlichen Strom von Reaktanden in den Reaktor und von Produkten aus dem Reaktor.



Figur 7.4: Chemische Oszillationen können in einem bistabilen System auftreten, wenn eine dritte Substanz Z vorliegt, die mit Y zu X reagieren kann. Das System wechselt dann periodisch zwischen der oberen und der unteren Kurve.

Ein Reaktionsschema, das alle Kriterien erfüllt, ist der sogenannte Brüsselator, der in der Gruppe von Ylya Prigogine in Brüssel erdacht wurde. Er ist in Figur 7.5 beschrieben.

Das als **Brüsselator** bezeichnete trimolekulare Modell ist sehr gut untersucht worden.



A und B werden von aussen kontrolliert werden. Das heisst, A und B werden konstant gehalten, variabel sind X und Y. Das führt zu den Geschwindigkeitsgesetzen:

$$\frac{d}{dt} X := A - B \cdot X + X^2 \cdot Y - X$$

$$\frac{d}{dt} Y := B \cdot X - X^2 \cdot Y$$

Besonders interessant an diesem System ist, dass es bei vorgegebenem A und B unabhängig von den Anfangskonzentrationen von X und Y nach einer gewissen Zeit immer die gleichen periodischen Konzentrationsschwankungen durchläuft. Man nennt diese zu mehreren Ausgangszuständen gehörende Bahn auch Grenzzirkel; die Dauer einer Periode hängt von A und B ab. Dieses Verhalten im folgenden Programm illustriert, in dem X durch u_0 und Y durch u_1 substituiert worden sind.

Für das Auftreten von Oszillationen müssen drei Bedingungen erfüllt sein:

- Die Reaktion muss weit entfernt vom Gleichgewicht sein.
- Die Reaktion muss einen autokatalytischen Schritt enthalten.
- In dem System müssen zwei stationäre Zustände auftreten.

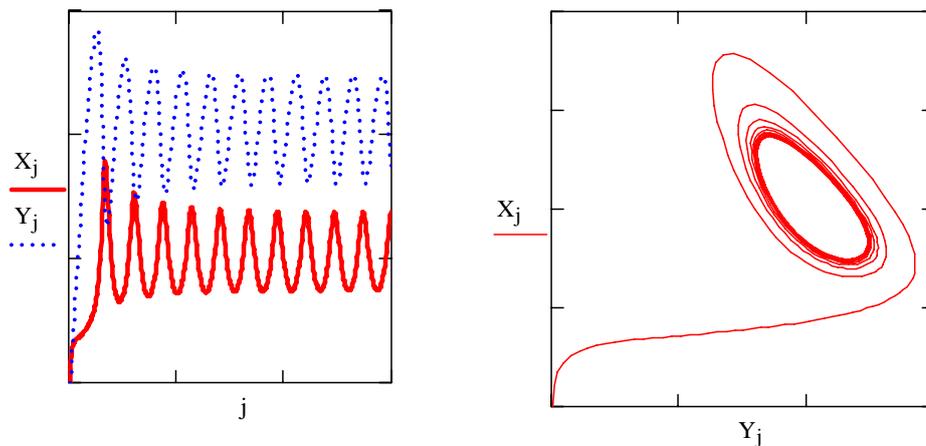
Eine detaillierte Diskussion solcher Gleichungen finden Sie z.B. in: "EXPLORING COMPLEXITY" von G. Nicolis und I. Prigogine, Verlag R. Piper GmbH & Co München, 1989.

Anzahl Schritte und Parameter: npoints := np A := a B := b

Anfangsbedingungen: $u^{(0)} := \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix}$ j := 0.. npoints

Differentialgleichungssystem: $F(t, u) := \begin{bmatrix} A - B \cdot u_0 + (u_0)^2 \cdot u_1 - u_0 \\ B \cdot u_0 - (u_0)^2 \cdot u_1 \end{bmatrix}$

Runge-Kutta: Z := rkfixed(u, startt, endt, npoints, F)
 $X_j := Z_{j,1}$ $Y_j := Z_{j,2}$



Parameter: startt ≡ 0 endt ≡ 600 $x_0 \equiv 0$ $y_0 \equiv 0$ a ≡ .99 b ≡ 2.05 np ≡ 5000

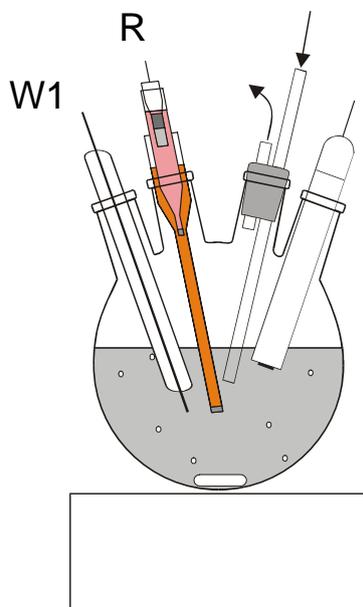
Figur 7.5: Der Brüsselator, Kinetik_07-03.mcd.

Eines der immer wieder faszinierenden Beispiele ist

7.2 Die Belousov-Zhabotinskii Reaktion

(vgl. z.B. R.J. Field, J. Chem. Education 49 (1972) 309) die in mehreren mehreren Varianten beobachtet werden kann. In einem bewährten Experiment können Oszillationen anhand der Farbänderungen eines Redoxindikators und gleichzeitig mit Hilfe von Sensoren beobachten.

Die Belousov-Zhabotinskii Reaktion ist im wesentlichen eine durch Cer-Ionen katalysierte Oxidation von Malonsäure $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ mit Bromat BrO_3^- zu CO_2 und HCOOH , wobei Bromat zu Bromid reduziert wird. Bei dieser Reaktion treten zeitliche Schwankungen im $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ Konzentrationsverhältnis in Kombination mit einer Zu- und Abnahme der Br^- Konzentration auf. Diese Oszillationen können durch Zugabe eines Redoxindikators (Ferroin) oder mit Hilfe von Sensoren, die das $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ Paar (Pt-Elektrode) und die Br^- Konzentration (Ionsensitive Elektrode) detektieren.



Versuchsdurchführung:

40 mL 1.5 M Malonsäure Lösung

32 mL 0.5 M KBrO_3 Lösung

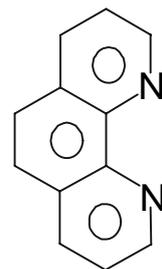
80 mL 1.5 M H_2SO_4 Lösung

10 mL 0.3 M KBr Lösung

werden ins Reaktionsgefäß gegeben und gerührt. Bei der Zugabe des Bromids entsteht etwas Brom, das die Reaktionslösung leicht gelb färbt. Einleiten von Stickstoff beschleunigt den Bromabbau. Sobald die Reaktionslösung farblos ist, werden 0.5 mL Ferroin-Indikator Lösung und 50 mg Ammoniumcer(IV)sulfat Dihydrat zugegeben. Nach ca. 12 Minuten ist das Ammoniumcer(IV)sulfat gelöst und die Oszillationen können starten.

Ferroin: $[\text{Fe}^{+2}\text{L}_3]^{2+}$ rot
 $[\text{Fe}^{+3}\text{L}_3]^{3+}$ blau

L =



Die Sensoren messen $\ln([\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}])$ und $\ln([\text{Br}^-])$

Ein typisches Messergebnis ist in Figur 7.6 gezeigt.

Experimentelle Beobachtung in einer Belousov-Zhabotinskii-Reaktion

Messdaten:

```
m := READPRN("BELU_mcdvor.dat")
rows(m) = 304          i := 0..rows(m) - 1
messpt := m<0>        kanal1 := m<1>        kanal2 := m<2>
```

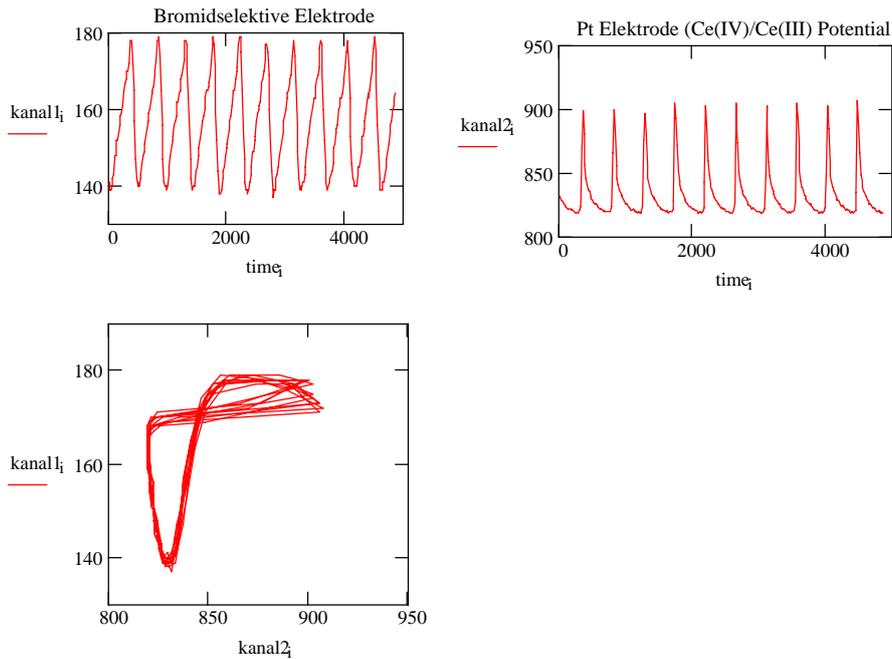
Messdauer [s]:

```
totaltime := 4874
```

Zeit pro Messpunkt [s]:

```
tperpoint := totaltime / rows(m)
timeq := i * tperpoint
```

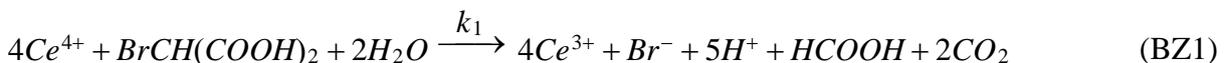
Zeitlicher Verlauf der Elektrodenpotentiale:



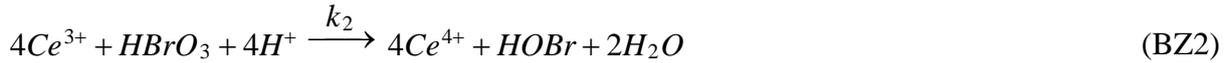
Figur 7.6: Elektrochemische Beobachtung der Oszillationen der $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ und der $[Br^-]$, Kinetik_07-04.mcd

Simulation der Belousov-Zhabotinskii Reaktion.

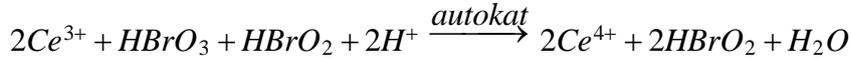
Das Zustandekommen der Oszillationen der Belousov-Zhabotinskii Reaktion kann mit Hilfe des folgenden etwas vereinfachten kinetischen Modells beschrieben werden. Die Reaktion läuft ab, wenn man zu einer schwefelsauren Lösung von Malonsäure und Bromat eine Lösung von $Ce(SO_4)_2$ hinzufügt. Die Malonsäure und Bromat müssen in grossem Ueberschuss vorliegen. Dabei wird zunächst Brommalonsäure gebildet. Weil diese Reaktion für das Auftreten der Oszillationen unwesentlich ist, beginnen wir bei der Simulation mit der Brommalonsäure. Dann läuft zunächst die folgende Reaktion ab:



Ce^{4+} wird zu Ce^{3+} reduziert, und die Brommalonsäure wird oxidiert. Die Ce^{4+} Konzentration nimmt dadurch zunächst ab. In dem Mass, in dem Ce^{3+} gebildet wird, sollte die Reaktion



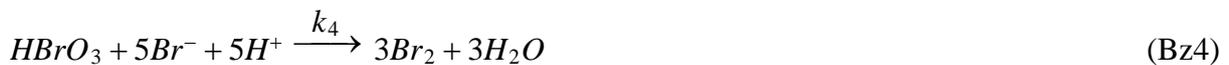
einsetzen. Dies ist zunächst nicht der Fall. Die in (BZ1) entstehenden Bromidionen blockieren diese Reaktion, weil (BZ2) nach dem folgenden **autokatalytischen** Mechanismus abläuft



Das für die Autokatalyse wesentliche Zwischenprodukt HBrO_2 wird durch die Bromidionen gemäss (BZ3) abgebaut.

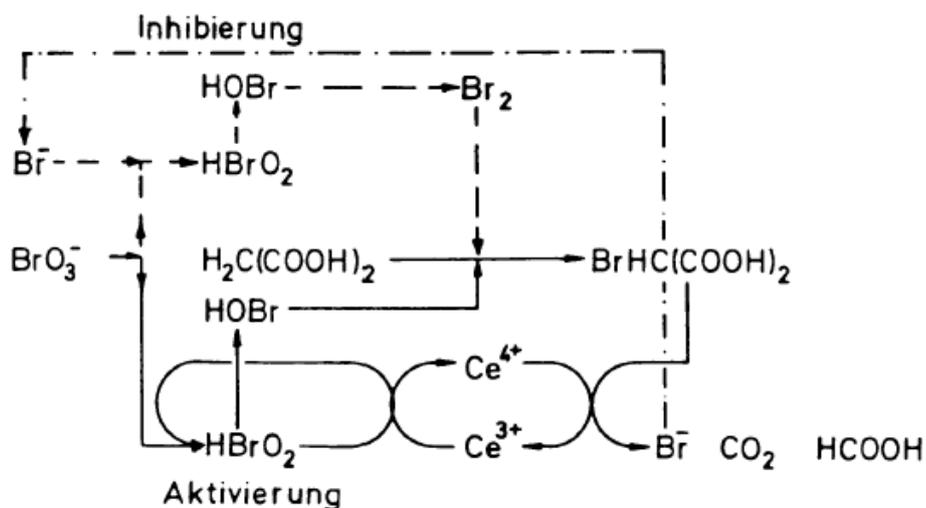


Mit abnehmender Ce^{4+} Konzentration wird nach (BZ1) immer weniger Br^- gebildet. Das noch vorhandene Bromid reagiert mit dem Bromat gemäss



Sobald die Bromidkonzentration einen kritischen Wert **ckrit** unterschreitet, setzt die Reaktion (BZ2) ein, wodurch die Ce^{4+} -Konzentration ansteigt, ebenso wieder die Bromidkonzentration gemäss (BZ1). Sie übersteigt schliesslich den kritischen Wert **ckrit**, die Reaktion (BZ2) wird wieder blockiert, und das Spiel kann von vorne beginnen. Die Oszillationen hören auf, sobald die Vorräte an Brommalonsäure und Bromat aufgebraucht sind. Die in (BZ3) und (BZ4) entstehenden Produkte HOBr und Br_2 treten nur in geringer Konzentration auf, weil sie mit Brommalonsäure weiterreagieren. Da Brommalonsäure und Bromat in grossem Ueberschuss vorliegen, kann man die Reaktionen (BZ1) und (BZ2) als Reaktionen 1. Ordnung formulieren:

GEKOPPELTES REAKTIONSSYSTEM



$$\frac{d}{dt} \text{Ce(IV)} := -k_1 \cdot \text{Ce(IV)} \quad \text{für Reaktion (BZ1)}$$

$$\frac{d}{dt} \text{Ce(IV)} := k_2 \cdot \text{Ce(III)} \quad \text{für Reaktion (BZ2)}$$

Laufen beide Reaktionen gleichzeitig ab, dann ist

$$\frac{d}{dt} \text{Ce(IV)} := -k_1 \cdot \text{Ce(IV)} + k_2 \cdot \text{Ce(III)} \quad \text{(BZ5)}$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit der Bromidionen gilt

$$\frac{d}{dt} \text{Bromid} := k_1 \cdot \text{Ce(IV)} - k_3 \cdot \text{Bromid} - k_4 \cdot \text{Bromid} \quad \text{(BZ6)}$$

Die Bedingungen werden so gewählt, dass bei $t=0$ gilt: $[\text{Br}] > c_{\text{krit}}$. Damit fallen in (BZ5) + (BZ6) je das 2. Glied der rechten Seite weg. Sobald c_{krit} unterschritten wird, laufen (BZ5) und (BZ6) vollständig ab.

Bezeichnungen: $U_0 = \text{Ce}^{4+}$ $U_1 = \text{Br}^-$ $U_2 = \text{Ce}^{3+}$ $Z_{j,1} = \text{Ce}^{4+}$ Z

Anfangskonzentrationen in mol/L: $c_{\text{Ce}4_0} \equiv 1 \cdot 10^{-4}$ $c_{\text{Br}_0} \equiv 1.1 \cdot 10^{-6}$ $c_{\text{krit}} \equiv 0.8 \cdot 10^{-6}$

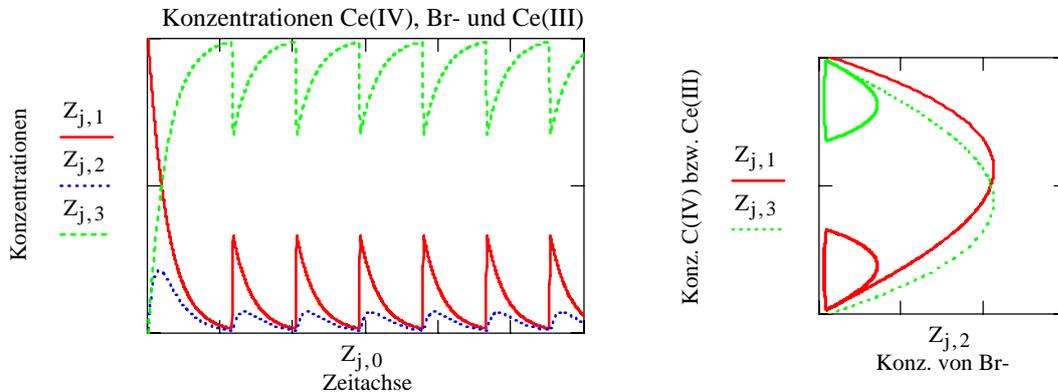
Startzeit, Endzeit, Anzahl Schritte: $\text{startt} := 0$ $\text{endt} := 300$ $\text{npoints} := 3000$

$$U^{(0)} := \begin{pmatrix} c_{\text{Ce}4_0} \\ c_{\text{Br}_0} \\ 0 \end{pmatrix} \quad F(t, U) := \begin{cases} \text{if}(U_1 > c_{\text{krit}}, -\kappa_1 \cdot U_0, -\kappa_1 \cdot U_0 + \kappa_2 \cdot U_2) \\ \text{if}[U_1 > c_{\text{krit}}, \kappa_1 \cdot U_0 - \kappa_4 \cdot U_1, \kappa_1 \cdot U_0 - (\kappa_3 + \kappa_4) \cdot U_1] \\ \text{if}(U_1 \geq c_{\text{krit}}, \kappa_1 \cdot U_0, \kappa_1 \cdot U_0 - \kappa_2 \cdot U_2) \end{cases}$$

$Z := \text{rkfixed}(U, \text{startt}, \text{endt}, \text{npoints}, F)$

$j := 0 \dots \text{npoints}$

Geschwindigkeitskonstanten: $\kappa_1 \equiv 0.075$ $\kappa_2 \equiv 0.4$ $\kappa_3 \equiv 2$ $\kappa_4 \equiv 0.2$



Figur 7.7: Simulation der Belousov-Zhabotinskii Reaktion, Kinetik_07-05.mcd.

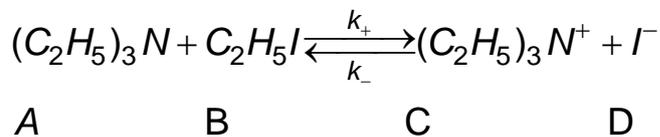
7.3 Systeme fern vom Gleichgewicht mit zeitlichen und räumlichen

Strukturen

Eine chemische Reaktion in homogener Phase beginnt in einem Zustand, der weit vom Gleichgewicht entfernt liegt. Da die reagierenden Teilchen homogen über die ganze Lösung verteilt sind, treten kein makroskopischer Materietransport (Diffusion, Konvektion) und kein Energietransport zwischen verschiedenen Bereichen der Lösung auf, so dass das Prinzip des lokalen Gleichgewichtes angewendet werden kann. Dieses Prinzip besagt, dass für ein beliebig kleines Teilvolumen der Lösung die Gesetzmäßigkeiten der thermodynamischen Zustandsfunktionen gültig sind. Die angenommene Reaktion verläuft bis zum stabilen Gleichgewicht, wenn die Gibbsche Energie der Gesamtreaktion negativ ist.

$$\Delta_R G < 0$$

Betrachtet man eine einfache chemische Reaktion



mit

$$\Delta_R G = \Delta G_C + \Delta G_D - \Delta G_A - \Delta G_B$$

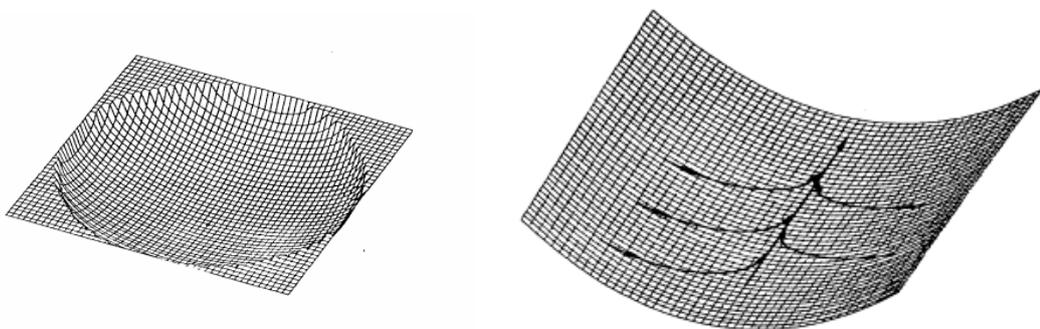
und dem differentiellen Zeitgesetz

$$v = k_+ [A] \cdot [B] - k_- [C] \cdot [D]$$

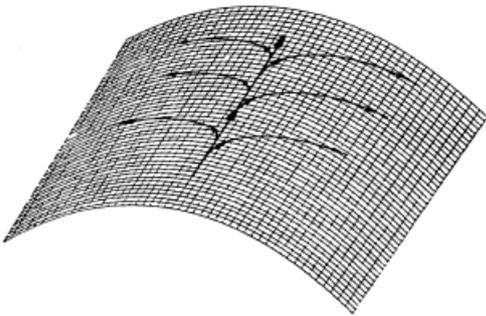
lässt sich zeigen, dass sich das System, vom Zustand a_0 und b_0 ausgehend, monoton bis zum Gleichgewicht ändert

$$\Delta_R G = 0 \quad \text{und} \quad v = 0$$

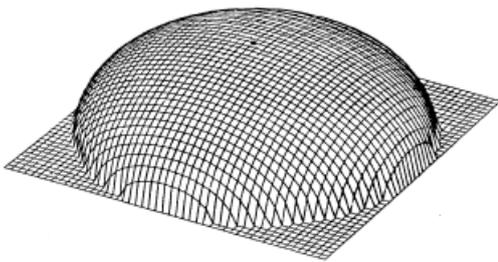
In einer geometrisch einfachen dreidimensionalen Fläche kann man dieses monotone Verhalten in der Bewegung eines Bildpunktes auf dieser Fläche plausibel zu machen



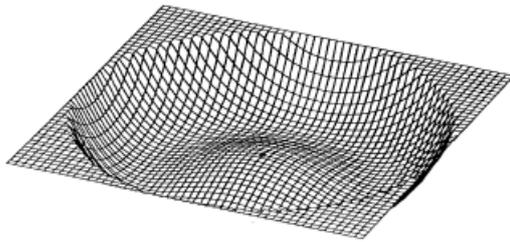
Jeder Zustand, den das System im Verlauf seiner Existenz einnimmt, ist ein Punkt im "Phasenraum". Die Verbindung aller dieser Punkte ist eine Trajektorie. Trajektorien sind deterministisch, was bedeutet, dass sich keine zwei Trajektorien beliebig im Phasenraum schneiden können. Der Punkt, in dem alle Trajektorien enden, entspricht dem Gleichgewichtszustand. Er ist ein stabiler stationärer Punkt im Phasenraum. Da sich das System stets oberhalb des absoluten Nullpunktes aufhält, ist es ständigen, statistisch auftretenden Fluktuationen, das heißt, kleinen, mikroskopischen Zustandsänderungen, bedingt durch die thermische Energie $k \cdot T$, ausgesetzt. Die Auswirkungen dieser Fluktuationen auf die Trajektorien hängen davon ab, ob eine Trajektorie stabil oder instabil ist. Eine Trajektorie heißt dann stabil, wenn eine zweite Trajektorie, beginnend bei einem dicht benachbarten Punkt, der ersten Trajektorie beliebig nahe kommt. Hier bleiben Fluktuationen im mikroskopischen Bereich und schwingen wieder in den Gleichgewichtszustand zurück. Umgekehrt führt eine mikroskopische Fluktuation auf einer instabilen Trajektorie zu einer makroskopischen Zustandsänderung des Systems.



Ebenso kann es einen instabilen stationären Punkt geben, von dem alle Trajektorien wegstreben.



Zurückkehrend zum Verhalten chemischer Reaktionen kann man beobachten, dass bei komplizierten Reaktionen, die aus dem Wechselspiel verschiedener Teilreaktionen entstehen, sich das Bild des Phasenraumes mit einem einzigen stabilen stationären Punkt ganz dramatisch ändern kann. Wird der stabile stationäre Punkt durch einen speziellen Effekt angehoben und damit instabil, so entwickelt sich ein zusammenhängendes stabiles Gebiet um diesen stationären Punkt, ein sogenannter stabiler Grenzzyklus.



Das System kann sich von der Ausgangssituation bis zu einem Punkt auf dem Grenzzyklus hinbewegen. Wird das System dann durch einen genügend großen äußeren Reiz (Störung) angestoßen, so bewegt es sich innerhalb des Grenzzyklus auf die andere Seite und eventuell auch wieder zurück. Das System zeigt Bistabilität, wobei das Umklappen auslösbar ist. Wird die Störung im Innern des Systems immer wieder von neuem aufgebaut, so vollführt das System Oszillationen entlang dem stabilen Grenzzyklus. Eine wesentliche Eigenschaft der Oszillationen und der Bistabilität ist, dass sich die Zustandsänderung gleichzeitig über große makroskopische Bereiche des Systems erstreckt. Es ist ein kooperativer Effekt. Viele Systeme, die zeitliche Oszillationen zeigen, sind auch in der Lage, räumliche Oszillationen und Strukturen auszubilden. Eine Liste mit oszillierenden Systemen aus verschiedenen Wissensbereichen, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, ist unten angegeben:

Systeme fern vom Gleichgewicht mit zeitlichen und räumlichen Strukturen

(nicht oszillierende Systeme besitzen zumindest die Eigenschaft der auslösbaren Bistabilität)

1.) Chemische Systeme

Belousov-Zhabotinskii Reaktion

Bray Reaktion

Zersetzung von Dithionit

Thermochemische, anisotherm Reaktionen in der Gasphase: Oxidation von Kohlenwasserstoffen

Elektrochemische Oszillationen: Elektrodenreaktionen Oszillationen an Membransystemen: Theorell-Oszillator

2.) Biologische Systeme

Oszillationen an Zellmembranen

Reizauslösung und Reizübertragung

Oszillierende Enzymreaktionen

3.) Physikalische Systeme

Wirbelstrukturen in turbulenten Strömungen

Strukturen auf Flüssigkeitsoberflächen kurz unterhalb des Siedepunktes (Bénard-Strukturen)

4.) Geologische und astronomische Systeme

Wolkenformationen Luft- und Wasserströmungen,

Druck- Temperaturstrukturen galaktische Nebel

5.) Soziologische und wirtschaftliche Systeme

Epidemien

Populationsoszillationen

Angebot-Nachfrage-Oszillationen

7.4 Übungen

Aufgabe 7.1 Studieren Sie das Lotka und das Lotka-Volterra System, indem Sie die Parameter in Kinetik_07-01.MCD und Kinetik_07-02.MCD verändern. Vorsicht: numerische Lösungen können zu "numerischem Rauschen" führen.

Aufgabe 7.2 Studieren Sie den Brusselator und die Belousov-Zhabotinskii Simulation, indem Sie die Parameter in Kinetik_07-03 und Kinetik_07-05 vorsichtig verändern.