

Universität Oldenburg - Praktikum der Technischen Chemie

Kinetik homogener Reaktionen - Formalkinetik

1 Einleitung

Unter chemischer Kinetik versteht man die Lehre von der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen sowie die quantitative Interpretation von Meßdaten auf der Basis plausibler Reaktionsschemata. Die Erstellung solcher Reaktionsmechanismen und der experimentelle Nachweis entscheidender Zwischenstufen - zum Teil mit Hilfe sehr aufwendiger physikalischer Meßtechniken - ist ein klassisches Arbeitsgebiet der Physikalischen Chemie. Um widerspruchsfreie und nicht durch Störeinflüsse, wie z. B. Verunreinigungen, verfälschte Daten über einen Reaktionsmechanismus zu erhalten, wird in der physikalisch-chemischen Kinetik oftmals unter extremen Bedingungen gearbeitet. Solche ungewöhnlichen Bedingungen sind vor allem kleine Konzentrationen (bevorzugt unendliche Verdünnung) und geringe Drücke. Arbeiten in Hoch- bzw. Ultrahochvakuum ist durchaus nicht ungewöhnlich, wenn es sich um Gasreaktionen handelt. Bei der Untersuchung heterogen-katalytischer Reaktionen werden i. allg. extrem saubere Substanzen (z. B. aufgedampfte Metallfilme) angewandt. Die unter solchen Bedingungen erhaltenen kinetischen Informationen sind auf technische Prozesse selten unmittelbar anwendbar. Ferner können durch die im Reaktor vorhandenen hohe Konzentrationen an Reaktanden und Produkten und deren technischen Reinheiten eine Vielzahl von Folge- und Parallelreaktionen auftreten, die in physikalisch-chemischen Untersuchungen nicht beobachtet werden. Außerdem sind in der Technischen Chemie industriell herstellbare Katalysatoren zu verwenden. Eine Gegenüberstellung der in der Physikalischen und Technischen Chemie üblicherweise vorliegenden Bedingungen gibt Tab. 1.

Tab.1: Gegenüberstellung der Arbeitsbedingungen in Physikalischer und Technischer Chemie

Physikalische Chemie	Technische Chemie
Kleine Konzentrationen (unendliche Verdünnung) kleine Drücke (HV, UHV) saubere Substanzen, definierte Katalysatoroberflächen (Einkristalle, Filme)	hohe Konzentrationen (an Reaktanden und Produkten) hohe Drücke technische Substanzen, insbesondere technische Katalysatoren

Die in der Physikalischen Chemie gewonnenen kinetischen Beziehungen sind nicht bzw. nur in Ausnahmen zur Auslegung von Reaktoren bei technischen Betriebsbedingungen anwendbar. Dennoch ist die Kenntnis und die Erfassung der chemischen Kinetik unter technisch relevanten Bedingungen für die Prozessentwicklung von überragender Bedeutung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist die Größe, die für eine vorgegebene Produktionshöhe das Reaktordesign festlegt. Dabei soll in mathematisch möglichst einfacher und handlicher Form die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den wesentlichen Prozeßvariablen erfasst werden.

Um kinetische Zusammenhänge unter technischen Bedingungen mathematisch zu beschreiben, kann man einerseits die gemessenen Abhängigkeiten in beliebigen mathematischen Funktionen - bevorzugt Polynomen - empirisch korrelieren. Andererseits kann man die prinzipielle Struktur der aus der Physikalischen Chemie bekannten kinetischen Gesetze aufrecht erhalten, aber darauf verzichten, die auftretenden Parameter im physikalisch Sinne zu interpretieren. So sind die Reaktionsordnungen nicht mehr aus dem Schema der Elementarschritte ableitbar, sondern als Anpassungsgrößen aufzufassen, die eher formal die Konzentrationsabhängigkeiten erfassen. Ebenso wird die Aktivierungsenergie fast immer eine "scheinbare Aktivierungsenergie" darstellen, die nicht als Energiebarriere gedeutet werden sollte, sondern ein Maß für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit darstellt. Die Größe k_0 ist nicht als Stoß- oder Frequenzfaktor zu interpretieren und wird, ohne physikalische Deutungen vorzunehmen, als präexponentieller Faktor bezeichnet. Diese formalkinetischen Interpretationen sind in der Regel für die Auslegung technischer Reaktoren ausreichend. In dem hier vorliegenden Skript **Formalkinetik** wird der zweite Weg (Beibehaltung der Struktur der physikalisch-chemischen Zusammenhänge) vorgestellt. Dabei werden folgende Klassifizierungen zu Grunde gelegt:

- Nach Anzahl der auftretenden Phasen wird zwischen **homogenen** (nur eine Phase tritt auf) und **heterogenen** (zwei oder mehr Phasen sind an der Reaktion beteiligt) unterschieden. Der Begriff "inhomogen" besagt, dass innerhalb einer Phase die Stoffeigenschaften nicht einheitlich sind.
- Ein weiteres Klassifizierungsmerkmal zeigt an, ob zur Beschleunigung der Reaktion ein Katalysator verwendet wird oder nicht.

Demzufolge wird unterschieden zwischen:

- ***homogene nicht-katalysierte Reaktionen:***

z.B.: thermisches Cracken, weitere thermische Spaltungen (Spaltung von Dichlorethylen in Vinylchlorid und HCl), Chlorierung von Kohlenwasserstoffen;

- ***homogene katalysierte Reaktionen:***

z.B.: viele Reaktionen in flüssiger Phase (Säure-Base-Katalyse, Reaktionen an Übergangsmetallkomplexen);

- ***heterogene nicht-katalysierte Reaktionen:***

z.B.: Verbrennen, Rösten von Erzen, chemische Adsorption;

- ***heterogene katalysierte Reaktionen*** *:

hierzu zählen ca. 90 % aller in der chemischen Industrie durchgeführten Reaktionen, z.B.: NH_3 - und $MeOH$ -Synthese, Oxidation von NH_3 zu NO sowie von SO_2 zu SO_3 , Fetthydrierung

Aufgabe:

Wiederholen Sie aus der PC die Begriffe Elementarreaktion, Molekularität und Ordnung! Informieren Sie sich, nach welchem kinetischen Gesetz die Bildung von HJ und HBr aus den Elementen erfolgt und prüfen Sie, ob die Separation nach Gl. (3) anwendbar ist!

* Die "Reaktionskinetik heterogener Systeme" wird in einem gesonderten Praktikumsskript behandelt. In diesem Skript werden die formalkinetischen Gesetze homogener Reaktionen vorgestellt.

2 Definition und allgemeine Struktur kinetischer Gesetze

Unter der **Reaktionsgeschwindigkeit** versteht man die zeitliche Änderung der Molzahl der betrachteten Komponente A [#]bezogen auf einen den Reaktionsort charakterisierenden Parameter ξ :

$$r_A = \frac{1}{\xi} \cdot \frac{dn_A}{dt} \quad (1)$$

In homogenen (einphasigen) Systemen ist der Reaktionsort das Volumen der Phase, so dass gilt:

$$r_A = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{dc_A}{dt} \quad (2)$$

In heterogenen Systemen ist es üblich, die zeitliche Änderung der Stoffmenge auf Größen wie Phasengrenzfläche, Katalysatormasse, Katalysatorvolumen, Katalysatoroberfläche, Wandfläche etc. zu beziehen.

Beachte: *Heterogene Systeme sind in der Praxis häufig anzutreffen. Es ist deshalb besonders darauf zu achten, wie r_A definiert ist und was ξ darstellt. Oft unterscheiden sich Literaturwerte für r_A nur deshalb, weil unterschiedliche Größen für ξ gewählt wurden.*

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von zahlreichen Parametern abhängig. Stark vereinfachend - aber für technische Zwecke oft ausreichend - läßt sich r_A durch folgenden Ansatz darstellen:

$$r_A = \Phi(n_i) \Psi(T, \text{Katalysator}, \varepsilon, \eta, \dots) \quad (3)$$

Dabei stellt $\Phi(n_i)$ bzw. $\Phi(c_i)$, $\Phi(p_i)$ eine von den Stoffmengen (Konzentrationen, Aktivitäten, Partialdrücken) abhängige Funktion dar und wird äußerer Mechanismus genannt. Die Funktion $\Psi(T, \text{Kat.}, \dots)$ wird als innerer Mechanismus bezeichnet. Es ist üblich, dass diese Funktion zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r zusammengefaßt wird. Man beachte aber stets, dass $k_r = k(T, \text{Umgebung})$ ist.

Weitere wichtige Begriffe in der Reaktionskinetik sind der **Umsatz**, die **Ausbeute** und die **Selektivität**. Der **Umsatz** ist die in bestimmter Zeit umgesetzte Stoffmenge an Edukt j bezogen auf die eingesetzte Menge dieser Komponente:

$$X = \frac{n_{j0} - n_j}{n_{j0}} \quad (4)$$

In der Regel wird für die Formulierung des Umsatzes die Schlüsselkomponente (stöchiometrische Unterschusskomponente $\hat{=} n_{j0} / |v_j| \Rightarrow \text{Minimum}$) verwendet. Bei abweichendem Vorgehen wird durch Verwendung eines Index angegeben, auf welche Komponente sich der Umsatz bezieht.

Die Begriffe Ausbeute und Selektivität werden unter Einbeziehung der Stöchiometrie definiert. Die **Ausbeute** ist die gebildete Stoffmenge an Produkt i bezogen auf die eingesetzte Menge (Edukt) an Schlüsselkomponente k :

$$Y_{ik} = \frac{n_i - n_{i0}}{n_{k0}} \cdot \frac{|v_k|}{v_i} \quad (5)$$

[#] I. allg. ist r_A auf die Schlüsselkomponente A (der unter Berücksichtigung der Stöchiometrie im Unterschub vorliegende Ausgangsstoff) bezogen und daher stets negativ.

Die **Selektivität** ist die gebildete Stoffmenge an Produkt i bezogen auf die umgesetzte Stoffmenge an Schlüsselkomponente k :

$$S_{ik} = \frac{Y_{ik}}{X} = \frac{n_i - n_{i0}}{n_{k0} - n_k} \cdot \frac{|v_k|}{v_i} \quad (6)$$

Weitere, mehr in der industriellen Praxis verwendete Begriffe sind:

- Die **Raum-Zeit-Ausbeute** (bzw. Reaktorkapazität) = Massenstrom an Schlüsselkomponente dividiert durch das Reaktorvolumen:

$$RZA = \frac{\dot{m}_k}{V_R} \quad (7)$$

oft wird für das Reaktorvolumen die eingesetzte Katalysatormasse verwendet, so dass auch hierbei auf die verwendete Einheit zu achten ist!

- Die **Reaktorbelastung** (auch als Raumgeschwindigkeit oder Space Velocity bezeichnet) = in den Reaktor eingeleiteter Volumenstrom bezogen auf das Reaktorvolumen:

$$SV = \frac{\dot{V}_0}{V_R} \quad (8)$$

3 Kinetische Gesetze homogener Reaktionen

3.1 Einfache nicht-katalysierte Reaktionen

Gl. (3) ist aufgrund der Definition der Reaktionsgeschwindigkeit eine Differentialgleichung. Für die Auswertung kinetischer Daten (Ermittlung der Ordnungen und der Geschwindigkeitskonstanten) und die Auslegung von Reaktoren (Bestimmung der Reaktions- und Verweilzeit, des Reaktorvolumens etc.) sind die differentiellen Zeitgesetze zu integrieren. Die verschiedenen Formen der integrierten Zeitgesetze findet man in den Lehrbüchern der PC bzw. der chemischen Kinetik. In der Praxis sind sehr häufig Reaktionen 2. Ordnung anzutreffen, d. h.

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_r \cdot c_A \cdot c_B \quad (9)$$

k_r ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante; der Index A bedeutet Reaktand A und der Index B Reaktand B .

Aufgabe:

Zeigen Sie, dass die Oxidation von NO (für die folgende Konzentrationsabhängigkeit ermittelt wurde: $-r_{NO} = k_r \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{O_2}$) über zwei bimolekulare Teilschritte abläuft!

Bei der Integration differentieller Zeitgesetze sind die Stöchiometrie (zur mathematischen Entkopplung, d. h. zur Substitution der Überschußkomponente) und die Ausgangskonzentrationen zu berücksichtigen. Die Stöchiometrie einer irreversiblen Zweikomponentenreaktion läßt sich stets wie folgt schreiben



Somit gilt stets:

$$c_{A0} - c_A = \frac{1}{|\nu_B|} \cdot (c_{B0} - c_B) \quad (11)$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_r \cdot c_A \cdot [c_{B0} - |\nu_B| \cdot (c_{A0} - c_A)] \quad (12)$$

Diese Gleichung läßt sich durch Variablentrennung lösen. Es ist jedoch üblich, als Variable für den Reaktionsfortschritt den Umsatz zu verwenden. Für volumenkonstante Reaktionen lassen sich in der Gl. (4) die Stoffmengen durch Konzentrationsterme ersetzen.

$$X = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} \quad (13)$$

Damit ergibt sich aus Gl. (13)

$$\frac{dX}{dt} = k_r \cdot c_{A0} \cdot (1 - X) \cdot (\varphi - |\nu_B| X) \quad (14)$$

$$\text{mit } \varphi = c_{B0}/c_{A0}. \quad (15)$$

Die Integration von

$$\int_0^X \frac{dX}{(1 - X) \cdot (\varphi - |\nu_B| X)} = k_r \cdot c_{A0} \cdot t \quad (16)$$

erfolgt über Partialbruchzerlegung und führt zu

$$\frac{1}{\varphi - |\nu_B|} \ln \frac{\varphi - |\nu_B| X}{\varphi (1 - X)} = k_B \cdot c_{A0} \cdot t \quad (17)$$

wobei zu beachten ist, dass $\varphi > |\nu_B|$. Für $\varphi = |\nu_B|$, d. h. das Verhältnis der Eingangskonzentrationen entspricht der Stöchiometrie, folgt:

$$\frac{X}{1 - X} = |\nu_B| k_r \cdot c_{A0} \cdot t \quad (18)$$

Bei der Integration von differentiellen Zeitgesetzen sind die Stöchiometrie und das Verhältnis der Anfangskonzentrationen zu beachten.

Aufgabe:

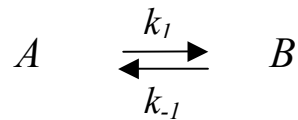
Schreiben Sie Gl. (17) und (18) in Konzentrationen um und schlagen Sie Plots vor zur Ermittlung von k aus Konzentrations-Zeit- bzw. Umsatz-Zeit-Datenpaaren.

3.2 Komplexe nicht-katalysierte Reaktionen

Bei den komplexen Reaktionen laufen zwei oder mehr einfache Reaktionen gleichzeitig ab. Unter komplexen Reaktionen (oft auch als zusammengesetzte Reaktionen bezeichnet) werden also Folge- und Parallelreaktionen verstanden. Wie einleitend beschrieben, treten diese bevorzugt bei hohen Edukt- und Produktkonzentrationen und bei Verwendung technischer Katalysatoren auf. Zwar wird durch das Auftreten eines komplexen Reaktionsverlaufs die Berechnung des Umsatzes nicht beeinflusst, doch kann eine Parallelreaktion die Stöchiometrie derart verschieben, dass ein anderes Edukt zur Schlüsselkomponente (stöchiometrische Unterschubkomponente) wird. In

die Berechnungen der Ausbeute gehen komplexe Reaktionsabläufe unmittelbar ein; die Definition der Selektivität macht nur bei dem Vorliegen von Folge- und Parallelreaktionen einen Sinn.

Eine Sonderstellung nehmen dabei die **reversiblen Reaktionen** ein. Diese Reaktionen stellen eine Kombination von Hin- und Rückreaktion dar



Die Lage des Gleichgewichts, und damit letztlich die Triebkraft für das Ablaufen der Hin- bzw. der Rückreaktion, wird durch die Thermodynamik beschrieben. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich durch folgende Gleichung berechnen:

$$-r_A = k_1 c_A - k_{-1} c_B \quad (19)$$

Ähnlich wird der Reaktionsfortschritt bei **Parallelreaktionen** erfaßt. Für Reaktionen 1.Ordnung gilt:



$$-r_A = (k_1 + k_2) \cdot c_A \quad (21)$$

Die Integration dieser Gleichung führt mit $t = 0 \Rightarrow c_A = c_{A0}$ zu

$$c_A = c_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_2)t} \quad (22)$$

Für das Reaktionsprodukt B errechnet sich:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 \cdot c_A = k_1 \cdot c_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_2)t} \quad (23)$$

Die Integration ergibt

$$c_B = c_{B0} + \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad (24)$$

Auch für die **Folgereaktionen** soll das Beispiel von Reaktionen jeweils 1.Ordnung angeführt werden.



Für dieses Reaktionssystem lauten die drei Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 \cdot c_A \quad (28)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B \quad (26)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 \cdot c_B \quad (27)$$

Wenn $c_{B0} = c_{C0} = 0$ ergibt die Integration:

$$c_A = c_{A0} \cdot e^{-k_1 t} \quad (28)$$

$$c_B = \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_1 - k_2} \left[e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t} \right] \quad (29)$$

$$c_C = c_{A0} \left[1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right] \quad (30)$$

Die entsprechenden Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 1 dargestellt. Es wird deutlich, dass der Konzentrationsverlauf des Zwischenprodukts B ein Maximum durchläuft. Die Höhe dieses Maximums ist vom Verhältnis k_1/k_2 abhängig.

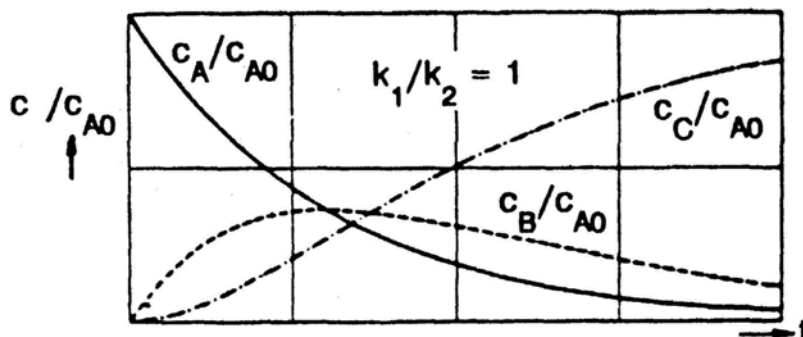


Abb.1: Konzentrationsverläufe des Edukts, Zwischen- und Endprodukts bei Vorliegen einer Folgereaktion

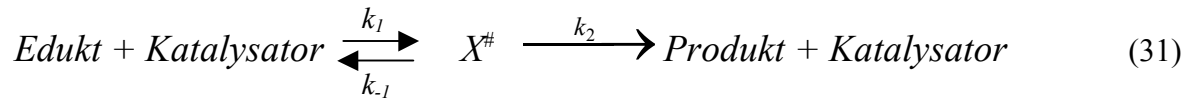
Im allgemeinen ist das Zwischenprodukt B die zu produzierende Verbindung sein (dieses ist der Regelfall bei Oxydationen und Hydrierungen organischer Verbindungen) muss die Reaktionszeit (bzw. die mittlere Verweilzeit bei kontinuierlicher Prozeßführung) so gewählt werden, dass entweder die maximale Konzentration an B oder aber (zur Verbesserung der Selektivität) bei noch ausreichender Ausbeute an B die Bildung von C möglichst klein bleiben sollte. Dies bedeutet, dass die Reaktion während der "Induktionsperiode" für die Bildung von C abgebrochen wird. In den Rechenübungen zur Technischen Chemie sind entsprechende Aufgaben zu lösen.

3.3 Homogene katalysierte Reaktionen

Um die Reaktorleistung zu optimieren, ist es für die Durchführung technischer Reaktionen wichtig, hohe (aber stets noch kontrollierbare) Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen. Hohe Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich nicht nur durch Arbeiten bei hohen Konzentrationen bzw. Drücken erreichen, sondern ebenfalls durch Parameter, die den inneren Mechanismus charakterisieren. Insbesondere die Variation der Temperatur und die Auswahl der Katalysatoren sind wichtige Parameter, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen bzw. gewünschte Selektivitäten zu erzielen.

Während bei der heterogenen Katalyse die Reaktion über die Ausbildung von Adsorptionskomplexen (also nach Adsorption mindestens eines der Edukte am katalytisch aktiven Zentrum einer

festen Oberfläche) erfolgt, geschieht dieses bei der homogenen Katalyse über einen aktiven Komplex $X^\#$ zwischen dem Reaktanden und dem gelösten Katalysator:



Bei der Ableitung des Reaktionsschemas wird angenommen, dass die Gleichgewichtseinstellung schnell ist gegenüber der Weiterreaktion von $X^\#$ zu Produkt und Katalysator. Wird weiterhin angenommen, dass die Weiterreaktion 1. Ordnung ist, gilt:

$$r = k_2 \cdot c_{X^\#} \quad (32)$$

Die Konzentration des aktiven Komplexes ergibt sich aus der Gleichgewichtskonstanten K des ersten Reaktionsschritts:

$$K = \frac{c_{X^\#}}{(c_{Kat,0} - c_{X^\#}) \cdot c_A} \quad (33)$$

bzw.

$$c_{X^\#} = \frac{K \cdot c_{Kat,0} \cdot c_A}{1 + K \cdot c_A} \quad (34)$$

Damit errechnet sich folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$$r = k_2 \frac{K \cdot c_{Kat,0} \cdot c_A}{1 + K \cdot c_A} = \frac{k_2 \cdot c_{Kat,0} \cdot c_A}{1/K + c_A} \quad (35)$$

Diese Beziehung wird nicht nur für eine Vielzahl homogen katalysierter Reaktionen angewendet, sondern ist weitverbreitet bei der kinetischen Beschreibung von Enzymreaktionen und wird dabei als Michaelis-Menten-Kinetik bezeichnet. Die Größe $1/K$ heißt dann Michaelis-Menten-Parameter k_M .

3.4 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

In Abbildung 2 sind die Möglichkeiten für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (r_A bzw. k_r) dargestellt. Der Fall A wird bei der überwiegenden Mehrzahl aller chemischen Reaktionen beobachtet. Danach steigt r_A exponentiell mit der Temperatur an. Fall B gilt qualitativ für explosionsartig verlaufende Reaktionen. Im Fall C durchläuft r_A ein Maximum. Das ist typisch für Enzymreaktionen und für autokatalytische Reaktionen. Eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, wie in Fall D dargestellt, wird selten beobachtet und deutet auf ein vorgelegertes temperaturabhängiges Gleichgewicht hin (Bsp. Oxidation von NO).

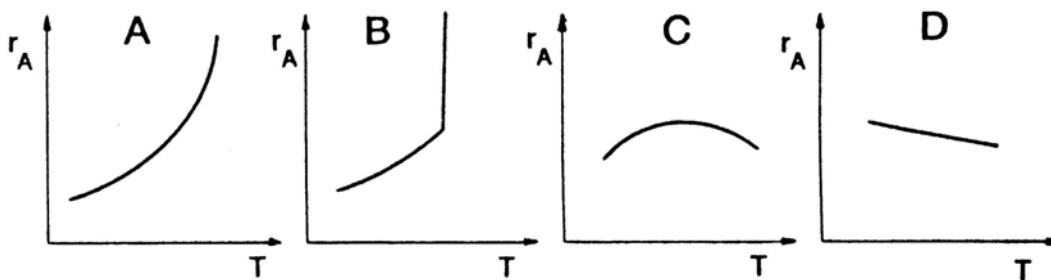


Abb.2: Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur ($r_A = f(T)$)

Da im Fall A (exponentieller Anstieg von r_A mit T) bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten die Edukte sehr schnell verbraucht werden (und somit der äußere Mechanismus bestimmend wird), steigt r_A nicht bis ins Unendliche. Es resultiert ein Abflachen des Kurvenverlaufs und damit eine s-förmige Kurve. Es kommt der formalkinetischen Betrachtungsweise sehr entgegen, dass eine derartige Temperaturabhängigkeit mathematisch recht einfach durch die in der Physikalischen Chemie verbreitete Arrhenius-Gleichung erfasst wird. Für die k gilt demnach:

$$k_r = k_0 \cdot e^{-E_A/R \cdot T} \quad (36)$$

Der präexponentielle Faktor k_0 ist nach der Stoßtheorie leicht temperaturabhängig ($k_0 \propto \sqrt{T}$). In der Formalkinetik wird dies bewusst außer Acht gelassen. Als Maß für die Temperaturabhängigkeit der Reaktion bzw. die Steuerbarkeit von r_A durch Variation der Temperatur wird nur E_A verwendet. Den Verlauf k_r/k_0 in Abhängigkeit von T zeigt Abb. 3. Weitverbreitet ist die logarithmische Darstellung im sogenannten Arrhenius-Diagramm, das sich zur Ermittlung der Aktivierungsenergie eignet. Es ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $\alpha = -E_A/R$ (Abbildung 4).

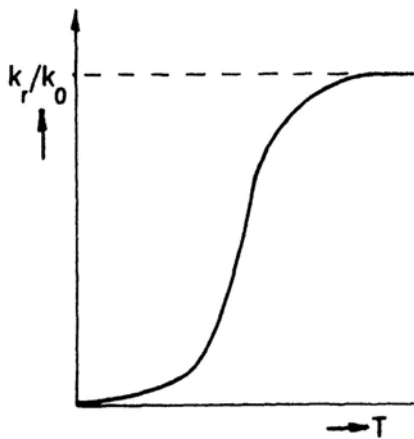


Abb. 3: Verlauf von k_r/k_0 in Abhängigkeit von T

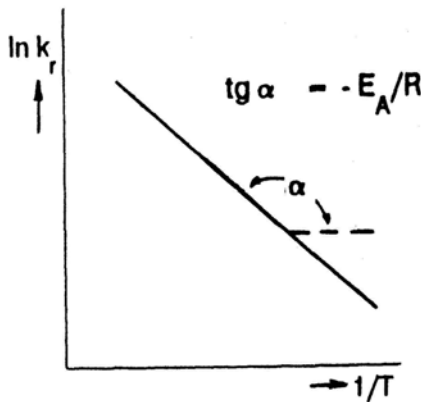


Abb. 4: Arrhenius-Diagramm

Aufgabe:

a) Zeichnen Sie die k_r/k_0 gegen T -Kurve für eine Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von 60 kJ/mol im Temperaturbereich von 300 bis 1000 K und bestimmen Sie die Steigung im Wendepunkt!

b) Zeichnen Sie ein Diagramm, in dem das Verhältnis $r_A(T+10)/r_A(T)$ gegen die Aktivierungsenergie (20 - 200 kJ/mol) für verschiedene Temperaturen (300, 400, 500, 1000 K) aufgetragen ist!

Abweichungen von der Geraden im Arrhenius-Diagramm treten bei Mechanismus-Änderungen auf. Beispiele dafür sind in Abb. 5 dargestellt. In Abb. 5 a läuft bei tiefen Temperaturen die Reaktion heterogen katalysiert ab, während bei hohen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit der homogenen Reaktion überwiegt. Ein Beispiel für das in Abb. 5 a gezeigte Verhalten stellt die Beseitigung von NO_x durch Umsetzung mit Aktivkohle dar, wobei bei tiefen Temperaturen ($T < 400 \text{ }^\circ\text{C}$) die Reaktion durch die in der Aktivkohle enthaltenen Mineralstoffe katalysiert wird.

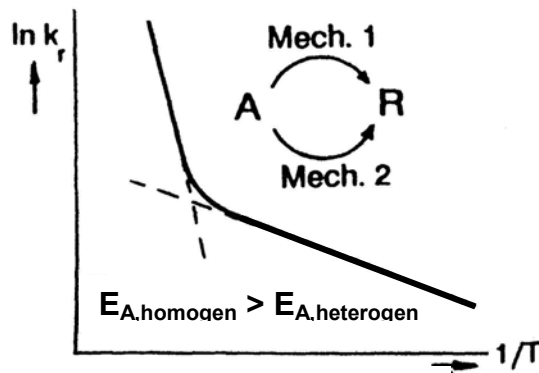


Abb. 5 a: Arrhenius-Diagramm bei Änderung des Mechanismus

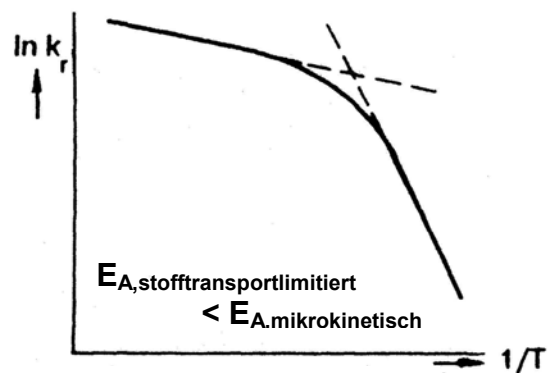


Abb. 5 b: Arrhenius-Diagramm bei Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts

Einen Abfall der Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur, wie er aus Abb. 5 b hervorgeht, deutet darauf hin, dass bei heterogen-katalysierten Prozessen makrokinetische Stofftransportlimitierungen (z.B. Porendiffusionshemmung) auftreten. Hier sei auf die Praktikumsskripte „Heterogen katalysierte Reaktionen“ und „Gas/Flüssigkeits-Reaktionen“ verwiesen.

4 Experimentelle Ermittlung kinetischer Gesetze

Für die Ermittlung kinetischer Gesetze wurden sowohl diskontinuierlich (batch) als auch kontinuierlich betriebenen Apparaturen entwickelt. Im allgemeinen ist der Aufbau diskontinuierlich betriebener Laborapparaturen leichter als ein kontinuierlicher Betrieb. Allerdings können Effekte, die durch das Rückmischungsverhalten bei kontinuierlicher Fahrweise bedingt sind, nicht gemessen werden. Darüber hinaus limitiert die zeitliche Abreaktion (ohne Nachdosierung von Edukten) die Versuchsdauer, so dass Langzeitversuche, wie sie zum Beispiel für die Untersuchungen zur Initialphase von Katalysatoren oder zur Katalysatoralterung notwendig sind, nicht durchgeführt werden können. Schließlich wird auch bei hohen Temperaturen und exzessiven Aufheiz- und Abkühlzeiten die Durchführung von batchweise durchgeführten Untersuchungen gegenüber der kontinuierlichen Fahrweise erschwert.

Bei diskontinuierlich durchgeführten, kinetischen Untersuchungen werden die Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der Zeit gemessen ($c_A = f(t)$). Um aus derartigen Meßdaten die Reaktionsordnungen zu bestimmen, muss die differentielle Änderung der Konzentration bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der aktuellen Konzentration ermittelt werden ($-dc_A/dt = f(c_A)$). Dies erfolgt üblicherweise mittels:

- a) der differentiellen Methode
- b) der integralen Methode

Differentielle Methode

An die Meßkurve ($c_A = f(t)$) werden möglichst viele Tangenten angelegt (siehe Abbildung 6), deren Steigung gleich dc_A/dt zum Zeitpunkt t ist. Ausgehend von kinetischen Ansatz

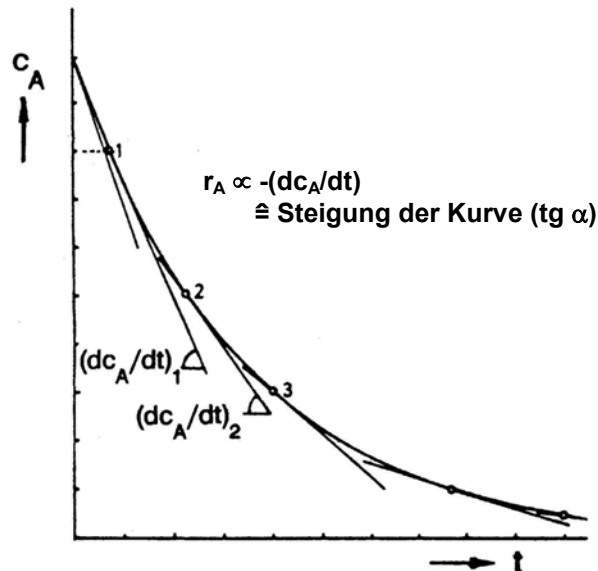
$$-dc_A/dt = k_r \cdot (c_A)^n \quad (37)$$

bzw.

$$\ln\left(-\frac{dc_A}{dt}\right) = \ln k_r + n \cdot \ln c_A \quad (38)$$

lässt sich aus der Auftragung $\ln(-dc_A/dt)$ gegen $\ln c_A$ aus dem Ordinatenabschnitt $\ln k$ und aus der Steigung der Geraden die Reaktionsordnung ablesen.

Abb.6: Konzentrations-Zeitverlauf und Anwendung der differentiellen Methode zur Bestimmung der Reaktionskinetik



Integrale Methode

Zur Lösung der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ist die Kenntnis der gesuchten Reaktionsordnung erforderlich. Bei Anwendung der integralen Methode werden Reaktionsordnungen nach dem Prinzip "trial and error" eingesetzt und deren Richtigkeit nach Lösen des Integrals überprüft. Dieses geschieht durch die Überführung der Lösung in eine Geradengleichung und entsprechende graphische Auftragung der experimentell ermittelten Daten.

Die experimentelle Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit gelingt in der Regel durch eine Meßserie, bei der isotherme Einzelmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. Diese Vorgehensweise scheitert, wenn die Kinetik in einem Temperaturbereich bestimmt werden soll, in dem die Reaktion im Vergleich zur Aufheizzeit (die notwendig ist, um die Reaktionsmasse auf die entsprechende Temperatur zu erwärmen) schnell ist. In derartigen Fällen müssen entweder kontinuierliche oder "thermokinetic" Meßverfahren angewendet werden.

Aufgabe

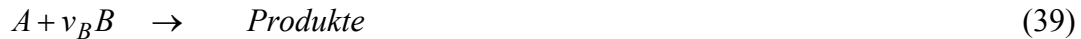
Ermitteln Sie für eine Reaktion 1.Ordnung ($r = k_r c_A$) und eine Reaktion 2.Ordnung ($r = k_r c_A c_B$ mit $\nu_A = \nu_B$ und $c_{A0} = c_{B0}$) die Ausdrücke, die die Gleichung (37) zur Geradengleichung machen!

5 Thermokinetic Meßverfahren zur Ermittlung kinetischer Daten

Chemischen Umsetzungen sind in der Regel mit Wärmeeffekten verbunden. Sofern definierte Wärmeaustauschbedingungen vorliegen, kann der Fortschritt einer Reaktion und deren Geschwindigkeit durch Messung der Wärmetönung bzw. der Temperatur erfolgen. Solche Meßverfahren werden als thermokinetic Methoden bezeichnet. Diese Meßtechniken sind schnell und informationsreich, apparativ wenig aufwendig und bei hohen Konzentrationen einsetzbar. Oft werden die Messungen unter adiabatischen Bedingungen unter Verwendung von Calorimetern durchgeführt. Die Auswertung der Meßdaten birgt allerdings die Gefahr von Parameterinteraktionen in sich. Ferner sind beim Vorliegen von komplexen Reaktionen differenzierte Aussagen

nur durch umfangreiche Versuchsreihen (zum Beispiel unter Variation der Anfangskonzentrationen) möglich.

Die Prinzipien der thermokinetischen Verfahren sollen im folgenden für eine Reaktion



mit $r_A = k_r c_A^n c_B^m$ hergeleitet werden.

Messungen unter adiabatischen Bedingungen (Satzbetrieb)

Die Wärmebilanz für den Reaktor mit den zur Zeit $t = 0$ vorgelegten und vermischten Reaktanden lautet :

$$\underbrace{(\rho \cdot c_p + W) \frac{dT}{dt}}_{\text{Wärmeakkumulation}} = \underbrace{(-\Delta_R h) \cdot k_r \cdot c_A^n \cdot c_B^m}_{\text{entwickelte Reaktionswärme}} \quad (40)$$

Dabei stellt W die effektive Wärmekapazität des Reaktionsgefäßes bezogen auf das vorliegende Reaktionsvolumen V_R dar (W in J/K cm^3). Die in Gl. (40) auftretenden Konzentrationen können unter adiabatischen Bedingungen unter Berücksichtigung der Stöchiometrie durch T substituiert werden. Es gilt

$$c_{A0} - c_A = \frac{\rho \cdot c_p + W}{(-\Delta_R h)} (T - T_0) = \frac{\rho \cdot c_p + W}{(-\Delta_R h)} \Delta T \quad (41)$$

und

$$c_{A0} - c_A = (c_{B0} - c_B) / |\nu_B| \quad (42)$$

Bei vollständiger Abreaktion der Schlüsselkomponente (irreversible Reaktion, $c_A \Rightarrow 0 \text{ mol/cm}^3$) ergibt sich aus Gl. (45) die adiabatische Grenztemperatur

$$\Delta T_{ad} = c_{A0} \frac{(-\Delta_R h)}{\rho \cdot c_p + W} \quad (43)$$

Aus den Gleichungen 41, 42 und 43 errechnet sich:

$$c_A = c_{A0} \left(1 - \frac{\Delta T}{\Delta T_{ad}} \right) \quad (44)$$

$$c_B = c_{B0} \left(1 - \varepsilon \frac{\Delta T}{\Delta T_{ad}} \right) \quad (45)$$

$$\text{mit } \varepsilon = |\nu_B| \frac{c_{A0}}{c_{B0}}$$

Einsetzen der in Gl. (40) ergibt:

$$\frac{dT}{dt} = k_r \cdot \Delta T_{ad} \cdot c_{A0}^{n-1} \left(1 - \frac{\Delta T}{\Delta T_{ad}} \right)^n \cdot c_{B0}^m \left(1 - \varepsilon \frac{\Delta T}{\Delta T_{ad}} \right)^m \quad (46)$$

bzw. bei Einführen der dimensionslosen Temperatur θ

$$\theta = \Delta T / \Delta T_{ad} \quad (47)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_r \cdot c_{A0}^{n-1} \cdot c_{B0}^m \cdot (1-\theta)^n \cdot (1-\varepsilon\theta)^m \quad (48)$$

Gl. (46) bzw. (48) bildet die Grundlage der Auswertung der experimentell ermittelten Temperatur-Zeit-Verläufen bei Vorliegen von adiabatischen Bedingungen. Sind die Ordnungen bekannt, dann ergeben die dT/dt -Werte (zum Beispiel durch Anlegen von Tangenten zu ermitteln) und die dazugehörigen Temperaturen die temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

$$k(T) = \frac{dT/dt}{c_{A0}^{n-1} \cdot c_{B0}^m \cdot \left(1 - \frac{\Delta T}{\Delta T_{ad}}\right)^n \cdot \left(1 - \varepsilon \frac{\Delta T}{\Delta T_{ad}}\right)^m \Delta T_{ad}} \quad (49)$$

Durch Auftragung der $k(T)$ -Werte im Arrhenius-Diagramm erhält man die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor. Aus ΔT_{ad} folgt die Reaktionsenthalpie. Auch die Ordnungen m und n können ermittelt werden, indem diese (entsprechend der integralen Methode) solange variiert werden, bis sich die geforderte Gerade ergibt. Somit können durch Aufnahme einer T - t -Kurve m , n , k_0 , E_A und $\Delta_R h$ ermittelt werden. Die gesamte Auswertung erfolgt am besten mit einem Computer, ist aber extrem empfindlich gegenüber Parametersensitivitäten (gegenseitige Beeinflussung der zu bestimmenden Parameter während der rechnerischen Anpassung). Die durch rechnerische Fehlerquadratminimierung erzielten Ergebnisse beschreiben sehr oft „Nebenminima“, so dass eine Bewertung unter der Zuhilfenahme geeigneter graphischer Methoden unumgänglich ist.

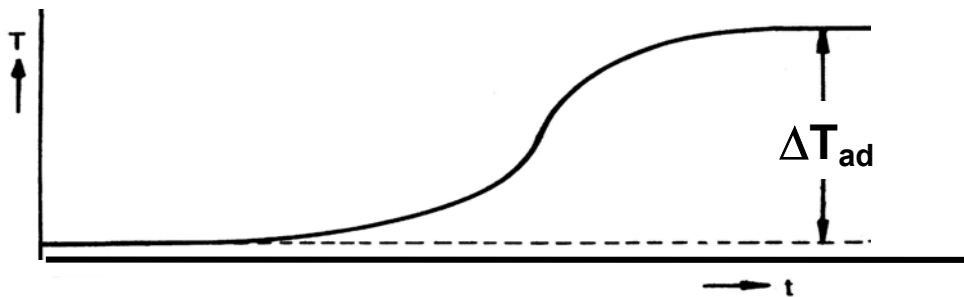


Abb. 7: Temperatur-Zeit-Verlauf bei adiabatischen Bedingungen

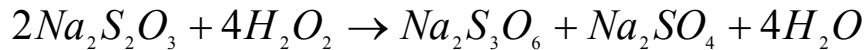
Versuch Makrokinetik

Aufgabenstellung:

Ermitteln Sie die Kinetik, d. h.

- die Reaktionsordnungen
- den präexponentiellen Faktor
- die Aktivierungsenergie

der Reaktion



nach dem adiabatischen Meßverfahren, wobei für die Anfangskonzentrationen stets das aus der Reaktionsgleichung ersichtliche stöchiometrische Verhältnis anzuwenden ist. Die Reaktionsenthalpie beträgt:

$$-\Delta_R h = 298 \text{ kJ/mol.}$$

Hinweis: Die Reaktion ist produktionstechnisch ohne Bedeutung. Wegen der hohen Wärmetönung wird sie jedoch gerne als Modellreaktion herangezogen.

Das Protokoll sollte folgende Angaben enthalten:

die Anfangskonzentrationen c_{A0} , c_{B0} ; die Anfangstemperatur; die adiabatische Temperaturerhöhung; das Arrhenius-Diagramm und die Aktivierungsenergie; Reaktionsordnungen sowie den präexponentiellen Faktor

Versuchsanleitung:

Als Reaktor dient ein mit Rührer versehenes Dewar-Gefäß. Es wird $Na_2S_2O_3$ -Lösung vorgelegt. Nach Abwarten von Temperaturkonstanz (gemessen über ein *Fe/Konstantan*-Thermoelement und auf dem Schreiber registriert) wird die H_2O_2 -Lösung möglichst schnell (aber quantitativ!) zugegeben. Das Gesamtreaktionsvolumen (H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$) soll etwa 500 ml betragen. Der Temperaturanstieg wird über das gegen 0 °C (Wasser/Eis) kompensierte Thermoelement gemessen und auf einem Schreiber registriert. Die Vorschubgeschwindigkeit des Schreibers wird vorgegeben, so dass Sie das für die Auswertung notwendige dT/dt möglichst genau ermitteln kann. Wenn die Temperatur nicht mehr ansteigt, ist die Reaktion beendet.

Bei der Versuchsdurchführung ist folgendes zu beachten:

1. Schutzbrille tragen!
2. Beim Pipettieren Peleus-Ball verwenden!
3. Die Lösungen sollten vor dem Zusammengeben etwa gleiche Temperatur (Raumtemperatur) haben.
4. Wählen Sie die Anfangskonzentration der Reaktionslösungen so, dass die adiabatische Temperaturerhöhung zwischen 40 und 60 K liegt.
5. Besorgen Sie sich eine Eichkurve, um die Thermospannungen in Temperaturen umzurechnen.