

3.0 Kinetik chemischer Reaktionen [*Mikrokinetik*]

3.1 Wichtige Grundbegriffe und Definitionen

■ Zweck der *Reaktionskinetik*

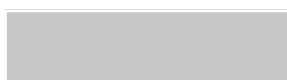
- *liefern von Daten* mit deren Hilfe reale Reaktoren (d.h. in der industriellen Praxis) *dimensioniert* (ausgelegt), *betrieben*, *geregelt* und *optimiert* werden können
- quantitative Angabe von *Reaktionsgeschwindigkeiten* r_j aller *wesentlicher* Schlüsselreaktionen j eines chemischen Prozesses insbesondere in Abhängigkeit von *Konzentrationen* c_i , *Temperatur* T und eventuell weiterer Einflussgrößen und zwar innerhalb eines *bestimmten Konzentrations- und Temperaturbereichs* mit *angemessener Genauigkeit*

■ Lösungswege / Methoden der Reaktionskinetik

- die erforderlichen reaktionskinetischen Gesetze werden i. A. *nicht* über die molekularen Reaktionsmechanismen gesucht (da sie i. A. für technische Reaktionen **nicht** vorliegen), sondern es wird ein *direkter Weg* angestrebt
- wesentliche *Konzepte* sind:
Reaktionsordnung, (Reaktions-) Geschwindigkeitskonstante, Aktivierungsenergie, aktivierte Zentren, quasistationärer Zustand, geschwindigkeitsbestimmender Schritt bzw. geschwindigkeitsbestimmendes Zentrum
- **Algorithmen** stehen für *Teilabschnitte* des direkten Weges zur Verfügung:
 - bei Identifizierung aller Reaktionskomponenten lässt sich ein *stöchiometrisches Schema* aufstellen. Es gibt die *Anzahl* und *Art* der chemischen Reaktionen an, die für die Existenz aller Komponenten ausreichend ist.
 - mit Hilfe *reaktionskinetischer Messungen* und dem stöchiometrischen Schema lassen sich die *Anzahl* und *Art* der *linear unabhängigen Reaktionen teilweise* festlegen. Hierfür sind weitere *chemische Kenntnisse* und *experimentelle Untersuchungen* erforderlich, wie z. B. die Produktverteilung, Einsatz von Tracern, Änderung der Konzentrationen von Zwischenprodukten die gezielt zugeführt werden oder Anwendungen moderner Methoden des *partiellen Gleichgewichtes* und der *kontrollierten Desaktivierung* (Löwe, 1980)
 - das *Ziel* ist die Aufstellung eines (hypothetischen) *Reaktionsnetzwerkes*, das den Ablauf der beteiligten Reaktionen beschreibt.

■ *formalkinetische* Behandlung von Reaktionssystemen

- es ist durchaus nicht selten, dass die ermittelten, *pseudokinetischen* Konstanten den *elementarkinetischen* Theorien widersprechen:
Beispiele sind:
 - $\tilde{E}_A(T)$
 - $k(c_{i,in} \text{ bzw. } c_i)$ oder $n(c_{i,in} \text{ bzw. } c_i)$
- bei *technischen* Reaktionen, (meist komplexe und/oder *mehrphasige* Reaktionssysteme), wird die RG $r(c_i, T)$ *wesentlich* von lokalen *Transportvorgängen* und *fluidodynamischen* Vorgängen beeinflusst (\rightarrow *Makrokinetik*, Kap. TC II -1)
 \Rightarrow die *eigentliche Aufgabe* der *chemischen Reaktionstechnik* ist:
 - das *Eliminieren* der *makrokinetischen* Einflüsse für Experimente, die zur Aufstellung eines Reaktionsmechanismus durchgeführt werden *oder*
 - die *makrokinetischen* Einflussgrößen auf die RG r_j quantitativ zu beschreiben und für die Dimensionierung technischer Reaktoren zu verwenden



3.1.1 Mikrokinetik

Zeitlicher Ablauf chemischer Reaktionen zwischen den Molekülen, *ohne* Einfluss von Transportphänomenen, d. h. die eigentliche *Reaktionskinetik*:

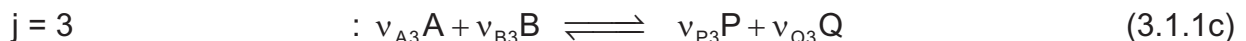
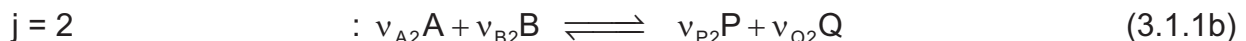
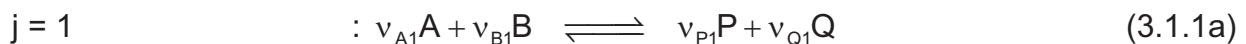
- Physikalische Chemie: *Reaktionskinetik*
 - mit der *Stoßtheorie* bzw. der *Theorie des Übergangszustandes* können einzelne Schritte *homogener* Reaktionen bezüglich der *Reaktionsgeschwindigkeiten* r prinzipiell *theoretisch* berechnet werden (so genannte *Elementar* - Reaktionen)
 - bei Reaktionen in *reiner Phase* des *Reaktanden*: i. A. gute Vorausberechnung von r möglich
 - bei Reaktionen in einem *Lösungsmittel* bzw. *technischen Reaktionsgemisch*: i. A. (große) Abweichungen von $r_{\text{theor.}}$ und r_{exp} (Einfluss des LM führt i. A. zu einem unterschiedlichen Reaktionsmechanismus)
 \Rightarrow für *Reaktorberechnungen* (\rightarrow Kap. 4 und TC II - 1,2,4,5) ist die RG r stets experimentell (\rightarrow Kap. TC II - 3) zu bestimmen
 - *Mikrokinetik* (*Mikroreaktionskinetik*) befasst sich allein mit Reaktionen in *einer* Phase (z. B. gasförmige oder flüssige), d. h. mit *homogenen Reaktionen*
 - *Formalkinetik* (\rightarrow Kap. 3.1.4)
der eigentliche ("wirkliche") Reaktionsmechanismus ist für die chemische Reaktionstechnik i. A. von geringer Bedeutung. Es "genügt" für die Reaktorauslegung die zeitabhängigen Konzentrationsmessungen – innerhalb eines bestimmten Konzentrations-, Temperatur- und Druckbereichs – ausreichend genau (quantitativ) zu beschreiben
- Nachteile : *Extrapolationen* sind nur sehr eingeschränkt möglich, die z. B. zum Scale-up von Reaktoren erforderlich sind
- *Modellfreie Reaktionskinetik*

3.1.2 Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit

■ *komplexes* Reaktionsgemisch, d. h. in einem *Reaktionsnetzwerk* laufen ab [(*homogenes*) Einphasensystem]:

$j = 1, 2, \dots, M$ (stöchiometrisch unabhängige) *Reaktionen* (M : Rang R_v der stöchiometrischen Koeffizientenmatrix N_v , mit $M=R_v$) jeweils zwischen
 $i = 1, 2, \dots, N$ *Komponenten* (A, B, ..., P, Q, ...)

für $i \equiv A, B, C, \dots, P, Q, R$ (Reaktionskomponenten) lassen sich die komplexen Reaktionen formulieren als:



v_{ij} : *stöchiometrische Koeffizienten*
 $v_{ij} < 0$: für $i = A, B, C, \dots$ (Edukte) (3.1.2a)

$v_{ij} > 0$: für $i = P, Q, R, \dots$ (Produkte) (3.1.2b)



• **Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R_i**

$$R_i \equiv \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \neq r_i \tag{3.1.3a}$$

R_i [mol/(s m³)] : Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit einer Komponente i, die angibt welche Stoffmenge n_i des Stoffes i sich pro Zeit- und Volumeneinheit infolge des Ablaufes aller j stöchiometrisch unabhängiger Reaktionen umgesetzt oder gebildet haben

für $V = \text{const.}$ (z. B. *nicht* bei Hydrierungen, Oxidationsreaktionen in der Gasphase):

$$R_i \equiv \frac{dc_i}{dt} \tag{3.1.3b}$$

V [m³] : Reaktionsvolumen, d. h. Volumen V der Reaktionsmasse: näherungsweise, z. B. bei Gasreaktionen ist: $V \approx V_R$, d.h. Volumen V des reagierenden Gasgemisches \approx Reaktorvolumen

Bedeutung von R_i :

- aus gemessenen Stoffmengenänderungen $\frac{dn_i}{dt}$ bzw. gemessenen Konzentrationsänderungen $\frac{dc_i}{dt}$ lässt sich R_i ermitteln \Rightarrow
- aus experimentell bestimmten R_i lassen sich die *Reaktionsgeschwindigkeiten* r_j der Teilreaktionen j berechnen:

$\frac{dc_i}{dt} = R_i = \sum_{j=1}^M v_{ij} r_j$

DGL-System: *differenzielle* Stoffmengenbilanzen für *jede* Komponente $i = A, B, \dots, P, Q$ bei j Reaktionen; es ist über alle j Reaktionen zu summieren, in denen die jeweilige Komponente i beteiligt ist

$\tag{3.1.4a}$

Mit c_i aus Tab. 2.2 (Kap. 2.1) folgt die *chemische Produktions- / Bildungsrate* \dot{m}_i / V pro Volumeneinheit der Spezies i:

$$R_i = \frac{d}{dt} \left(\frac{m_i}{\tilde{M}_i V} \right) = \frac{\dot{m}_i}{V \tilde{M}_i}$$

oder mit Gl. (3.1.4a)

$$\frac{\dot{m}_i}{V} = \tilde{M}_i \sum_{j=1}^M v_{ij} r_j \tag{3.1.4b}$$

- (*Äquivalent-*)*Reaktionsgeschwindigkeit* r_j (der Teilreaktion j) [Reaktion läuft in einem diskontinuierlichen Reaktor (\rightarrow Kap. 4.0) ab]

$$r_j \equiv \frac{1}{v_{ij}} \frac{1}{V} \frac{dn_{ij}}{dt} = \frac{1}{v_{ij}} \frac{1}{V} \frac{d}{dt} (c_{ij} V) = \frac{1}{v_{ij}} \frac{1}{V} \left[V \frac{dc_{ij}}{dt} + c_{ij} \frac{dV}{dt} \right] \tag{3.1.5a}$$

oder für $V = \text{const.}$ $dV / dt = 0$

$$r_j \equiv \frac{1}{v_{ij}} \frac{dc_{ij}}{dt} \tag{3.1.5b}$$



- $\frac{dn_{ij}}{dt}$: zeitliche Änderung der Stoffmenge n_{ij} der Komponente i infolge der Reaktion j :
: *nicht* messbar bei komplexen Reaktionen
- $\frac{dc_{ij}}{dt}$: zeitliche Konzentrationsänderung der Komponente i infolge der Reaktion j :
: *nicht* messbar
- r_j [mol/(s m³)] : *intensive* Größe (massen- bzw. volumenunabhängig, nicht additiv):
: *messbar* über Gl. (3.1.4a)

■ **RG r_j und Reaktionslaufzahl λ_j**
aus den Gln. (3.1.5a), (2.1.11b) folgt:

$$\boxed{r_j = \frac{d\lambda_j}{dt}} \tag{3.1.5c}$$

■ Reaktionsgemisch in dem *eine single* Reaktion ($j = 1$) abläuft, d. h. es liegt *kein* Reaktionsnetzwerk vor [(*homogenes*) Einphasensystem]:
 $j = 1$ Reaktion:



$$v_A < 0, v_B < 0 \quad : \text{für } i \equiv \text{Edukte A, B} \tag{3.1.7a}$$

$$v_P > 0, v_Q > 0 \quad : \text{für } i \equiv \text{Produkte P, Q} \tag{3.1.7b}$$

- *Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R_j* :
(\rightarrow Gln. (3.1.3))
aus Gl. (3.1.4a) folgt für $j = 1$ die einfache Beziehung:

$$\boxed{\frac{dc_i}{dt}} = R_i = \boxed{v_i r} \tag{3.1.8}$$

- *Reaktionsgeschwindigkeit r bzw. r_R (Äquivalentreaktionsgeschwindigkeit)*
[Reaktion läuft in einem diskontinuierlichen Reaktor ab]

$$\boxed{r \equiv \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}}, \quad r \equiv r_R \tag{3.1.9a}$$

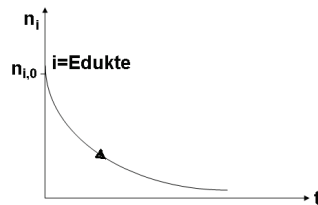
für $i = A, B, \dots, P, Q$ ($i = 1, 2, \dots, N$ Komponenten)

oder für $V = \text{const.}$:

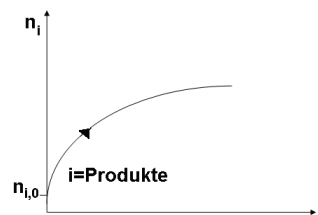
$$r \equiv \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} \tag{3.1.9b}$$

- $r > 0$: für *jede* Reaktionskomponente i nach Gl. (3.1.9a):

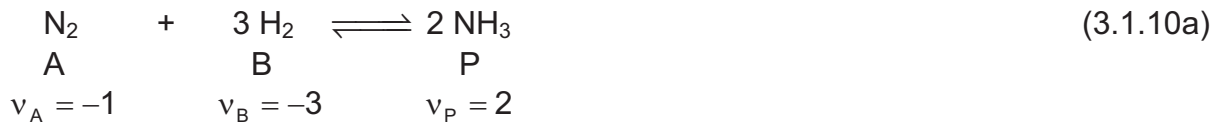
$$\frac{dn_i}{dt} < 0, v_i < 0 \quad : \text{für } i \equiv \text{Edukte}$$



$$\frac{dn_i}{dt} > 0, v_i > 0 \quad : \text{für } i \equiv \text{Produkte}$$



- Beispiel



nach Gl. (3.1.9b):

$$r \equiv \frac{1}{(-1)} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_P}{dt} \quad (3.1.10b)$$

mit Gl. (3.1.3b):

$$r \equiv -R_A = -\frac{R_B}{3} = \frac{R_P}{2} \quad (3.1.10c)$$

- **Verallgemeinerung** der Gln. (3.1.10):
aus den Gln. (3.1.6), (3.1.9a) folgt:

$$r \equiv \frac{1}{v_A} \frac{1}{R_A} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{v_B} \frac{1}{R_B} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{v_P} \frac{1}{R_P} \frac{dn_P}{dt} = \frac{1}{v_Q} \frac{1}{R_Q} \frac{dn_Q}{dt} \quad (3.1.11a)$$

mit Gl. (3.1.3a) folgt aus Gl. (3.1.11a):

$$r \equiv \frac{R_A}{v_A} = \frac{R_B}{v_B} = \frac{R_P}{v_P} = \frac{R_Q}{v_Q} \quad (3.1.11b)$$

- aus Gln. (3.1.9) lässt sich definieren:

$$\frac{dc_i}{dt} \equiv R_i \equiv v_i r \equiv r_i \quad (3.1.11c)$$

$r_i < 0$ oder > 0 : auf die Komponente i bezogene RG

⇒ z. B. für $V = \text{const.}$:

$$r_i \equiv \frac{dc_i}{dt} \quad : \text{ Zerfallsgeschwindigkeit oder Abbaurrate der Komponente } i, \quad (3.1.11d)$$

$i = A, B, C, \dots$ (Edukte)

$$r_i \equiv \frac{dc_i}{dt} \quad : \text{ Bildungsgeschwindigkeit oder Bildungsrate der Komponente } i, \quad (3.1.11e)$$

$i = P, Q, R, \dots$ (Produkte)

- **RG r und Reaktionslaufzahl λ**

aus Gln. (3.1.5c), (2.1.11b) folgt für $j = 1$:

$$r = \frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} \Rightarrow \frac{dc_i}{dt} = v_i \frac{d\lambda}{dt} \quad (3.1.11f)$$

- Die Definitionen von r (→ Gl. (3.1.9a)) hängen vom Reaktorgrundtyp (→ *Idealreaktoren*, Kap. 4.0) wie folgt ab:

▲ BR (ideale Vermischung), instationär

$$r \equiv \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} \frac{d(n_i - n_{i,0})}{dt} \quad (3.1.9a)$$

mit $r = f(t) \neq f(x, y, z)$

▲ CSTR (ideale Vermischung), stationär

$$r \equiv \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} (\dot{n}_i - \dot{n}_{i,in}) \quad (3.1.12a)$$

\dot{n} [mol/s] : Stoffmengenströme

mit $r \neq f(x, y, z, t)$



▲ PFTR (keine axiale Dispersion), stationär

$$r \equiv \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\bar{x}} \quad (3.1.12b)$$

$$\bar{x} \equiv \frac{X}{L}$$

mit $r = f(x) \neq f(t)$

- nach den IUPAC - Richtlinien (1970) ist definiert worden:

$$r' \equiv \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (3.1.13)$$

r' [mol/s] : wahre bzw. absolute Reaktionsgeschwindigkeit jedoch ohne Bezugsgröße (z. B. V)

für technische Reaktoren daher *nicht* zweckmäßig

⇒ Einführung einer Bezugsgröße in Gl. (3.1.13):

- Bezugsgrößen bei *homogenen* (Einphasen-) Systemen

▲ Volumen V der Reaktionsmasse (→ Gl. (3.1.9a))

▲ Volumen kann sich mit dem Umsatz U_A stark ändern (z. B. bei Gasreaktionen)

⇒ $V = f(U_A, p, T)$ (→ Gl. (2.2.5d))

▲ Masse m des Reaktionsgemisches

$$r_m \equiv \frac{1}{v_i} \frac{1}{m} \frac{dn_i}{dt} \quad (3.1.14)$$

▲ ändert sich die Dichte ρ der Reaktionsmasse, lässt sich zeigen, dass gilt:

$$r_p = r_c - \frac{c_i}{v_i} \frac{d\rho}{\rho dt} \quad \rho = f(t) \quad (3.1.15a)$$

wenn sich die Dichte $\rho = f(t)$ der Reaktionsmasse mit der Zeit t (d. h. mit fortschreitender Reaktion) ändert.

aus Gl. (3.1.15a) folgt:

allein für $\rho = \text{const.} \neq f(t)$ ist:

$$r_p = r_c = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (3.1.15b)$$

- Bezugsgrößen bei *heterogenen* (Mehrphasen-) Systemen
die RG r wird mit *anderen* Bezugsgrößen definiert:

▲ Fluid- / Feststoff - Reaktionen

$$r_s \equiv \frac{1}{v_i} \frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt} \quad (3.1.16a)$$

$$r_s \quad [\text{mol}/(\text{s m}^2)]$$

A [m²] : feste Oberfläche, Phasengrenzfläche zwischen den Edukten Fluid und Feststoff, wobei gilt:

$A \downarrow$ wenn $U \uparrow$, d.h. $A = f(U)$, d.h.

A kann sich verringern mit zunehmendem Umsatz U

$$r_m \equiv \frac{1}{v_i} \frac{1}{m_s} \frac{dn_i}{dt} \quad (3.1.16b)$$

$$r_m \quad [\text{mol}/(\text{s kg})]$$

m_s [kg] : Masse des Feststoffs (Edukt)

▲ (heterogen) *katalytische* Reaktionen: Gas / Feststoffkatalytische Reaktionen

$$r_k \equiv \frac{1}{v_i} \frac{1}{m_{\text{Kat}}} \frac{dn_i}{dt} \quad (3.1.16c)$$

$$r_k \quad [\text{mol}/(\text{s m}^2)]$$

m_{Kat} [kg] : Masse an Katalysator

oder

$$r_k \equiv \frac{1}{v_i} \frac{1}{A_{\text{Kat}}} \frac{dn_i}{dt} \quad (3.1.16d)$$

$$r_k \quad [\text{mol}/(\text{s m}^2)]$$



$A_{\text{Kat}} \text{ [m}^2\text{]}$: aktive Katalysatoroberfläche



- weitere wichtige Begriffe

$$- a \equiv \frac{A}{V} \quad (3.1.17a)$$

a [1/m] : volumenbezogene Austauschfläche
 A [m²] : äußere Oberfläche von Katalysatorpartikeln oder Phasengrenzfläche bei festen Eduktoberflächen (Gas / Feststoff-Reaktionen)
 V [m³] : Volumen der Katalysator- oder Eduktteilchen

$$- a_m \equiv \frac{A}{m_{\text{Kat}}} \quad (3.1.17b)$$

a_m [m²/kg] : (massen)spezifische Austauschfläche
 A [m²] : äußere Oberfläche der Katalysatorpartikeln mit der Masse m_{Kat}

$$- \rho_m \equiv \frac{m_{\text{Kat}}}{V} \quad (3.1.17c)$$

ρ_m [kg/m³] : Schüttdichte der Katalysatorpartikeln mit der Masse m_{Kat}
 V [m³] : Reaktorvolumen

$$- \rho_{m,\text{sc}} \equiv \frac{m_{\text{Kat}}}{(1 - \varepsilon_{\text{zw}}) V_R} = \frac{\rho_m}{1 - \varepsilon_{\text{zw}}} \quad (3.1.17d)$$

mit

$$\varepsilon_{\text{zw}} \equiv \frac{V_f}{V_f + V_s} \equiv \frac{V_f}{V} \quad (3.1.17e)$$

$\rho_{m,\text{sc}}$ [kg/m³] : scheinbare Dichte der Katalysatorpartikeln
 ε_{zw} : relatives Kornzwischenraumvolumen (Leerraumanteil) bei Festbett-Reaktoren
 V_f [m³] : Volumen der fluiden Phase
 V_s [m³] : Volumen der festen Phase (z. B. Katalysator); $V_s = V - V_f$

aus Gl. (3.1.17e) folgt:

$$1 - \varepsilon_{\text{zw}} \equiv \frac{V_s}{V} \quad (3.1.17f)$$

$1 - \varepsilon_{\text{zw}}$: relativer Volumenanteil der Feststoffphase

- Zusammenhänge zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten, die mit unterschiedlichen Bezugsgrößen definiert sind aus den Gln. (3.1.9a), (3.1.16a), (3.1.16c) folgt:

$$V r = A r_S = m_{\text{Kat}} r_m \quad (3.1.18a)$$

oder mit $V \equiv V_R$ unter Berücksichtigung der Definitionen (3.17a), (3.17c):

$$r = a r_S = \rho_m r_m \quad (3.1.18b)$$

mit Gl. (3.1.17d) folgt aus Gl. (3.1.18b):

$$r = (1 - \varepsilon_{\text{zw}}) \rho_m r_m \quad (3.1.18c)$$

aus Gln. (3.1.16a), (3.1.16c) folgt mit Gl. (3.1.17b):

$$r_m = a_m r_S \quad (3.1.18d)$$



- effektive RG

▲ r : bezieht sich auf ein *differentielles* Volumenelement: in einphasigen Reaktionssystemen

r_{eff} : über *größere* Volumenelemente (z. B. Katalysatorpartikel) *gemittelte* RG: in *mehrphasigen* Reaktionssystemen

$$r_{eff} = f \left(\underbrace{\beta, D, \mathcal{D}}_{\text{ortsgemittelte Stofftransportkoeffizienten}} ; \underbrace{\alpha, \lambda / (\rho c_p)}_{\text{ortsgemittelte Wärmetransportkoeffizienten}} \right)$$

- β [m/s] : Stoffübergangskoeffizient
- α [W/(m² K)] : Wärmeübergangskoeffizient
- λ [W/(m K)] : Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
- D [m²/s] : Diffusionskoeffizient
- \mathcal{D} [m²/s] : Dispersionskoeffizient

lokale (ortsabhängige) Transportkoeffizienten können nur mit drastisch vereinfachten Annahmen in r_{eff} berücksichtigt werden

$$\text{▲ } r_{eff} \equiv \frac{1}{V_i} \frac{1}{V} \left(\frac{dn_i}{dt} \right)_{eff} \tag{3.1.19a}$$

r_{eff} [mol/(s m³)] : beobachtbare (*messbare*) effektive RG [bezogen auf die bulk Phase]

$$r_{eff,s} \equiv \frac{1}{V_i} \frac{1}{A} \left(\frac{dn_i}{dt} \right)_{eff} \tag{3.1.19b}$$

$r_{eff,s}$ [mol/(s m²)]

A [m²] : z. B. *äußere* Katalysatoroberfläche

▲ für r_{eff} und $r_{eff,s}$ gelten die völlig analogen Zusammenhänge wie durch die Gln. (3.1.18b, c, d) formuliert:

$$r_{eff} = a r_{eff,s} = \rho_m a_m r_{eff,s} = (1 - \epsilon_{zw}) \rho_{m,sc} a_m r_s \tag{3.1.20}$$

■ Einflussgrößen

● wichtige Einflussgrößen auf die RG r sind:

- Konzentrationen c_i
 - ▲ $f(c_i)$ ist abhängig vom *Reaktionsmechanismus*
 - ▲ bei *komplexen* Reaktionen : Berücksichtigung von *Schlüssel*komponenten

- Reaktionstemperatur T
 $k(T)$: häufig nach *Arrhenius*

- $f(p)$: prinzipiell nach

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V^*}{RT} \tag{3.1.21}$$

p [Pa] : *Gesamtdruck*

ΔV^* [m³] : *Aktivierungsvolumen*

$\Delta V^* > 0$ oder < 0

ΔV^* ist häufig recht klein $\Rightarrow k(p)$ wird (meist) vernachlässigt

$$\Rightarrow r = f(c_i, T, p) \tag{3.1.22}$$

die *Form* der Funktion f kann allein für so genannte *Elementar* - Reaktionen *näherungsweise* berechnet werden. Die *Form* der Funktion f ist *unabhängig* vom Reaktortyp

● grundsätzliche Einflussgrößen auf die RG r_{eff} (*Makrokinetik*, s. TC II -1) sind:

- die Größen, c_i , T , p über die RG r (*Mikrokinetik*)
- Stoff-, Wärme- und Impulstransportkoeffizienten (s. oben), d. h. Transportgeschwindigkeit der Reaktionspartner in (Diffusions-) Grenzschichten, die i. A. die RG r_{eff} *vermindern*
- Phasengrenzfläche a pro Volumeneinheit, Schüttdichte ρ_m , Stückgröße, Porenstruktur, Reaktionsfähigkeit fester Edukte
- *turbulente Schwankungen* z. B. c_i' , T' , u'



3.1.3 Geschwindigkeitsgleichungen (Formalkinetik)

3.1.3.1 Reaktionsordnung und Molekularität

■ Reaktionsordnung

selbst bei *homogenen* Reaktionen ist die RG r abhängig von:

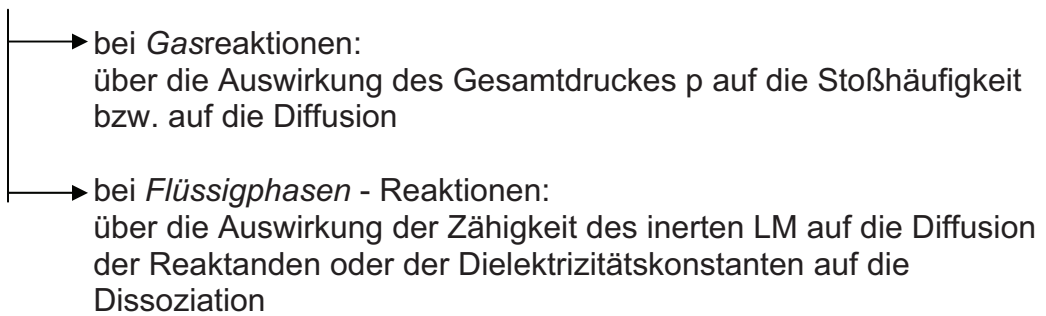
$$r = f(k(T), c_i \text{ bzw. } a_i) \tag{3.1.23}$$

a_i : Aktivität der Komponente i

mit

$i = \text{Edukte, Produkte, Katalysatoren, Inhibitoren sowie Inertstoffe und z. B.}$

Reaktorwände



- bei allen *einfachen* Reaktionen sowie bei vielen zusammengesetzten Reaktionen lässt sich folgende(s) r *Geschwindigkeitsgleichung (rate equation) / -gesetz / -ansatz* bzw. *Zeitgesetz* im Sinne einer *Formalkinetik* angeben:

$$r(T, c_i) = k(T) \prod_i c_i^{n_i} \text{ (Potenzansatz)*} \tag{3.1.24a}$$

$i \equiv A, B, C, \dots P, Q, R$

$\prod_i c_i^{n_i}$: Geschwindigkeitsausdruck

n_i : Reaktionsordnung (Teilordnung) bezüglich der Komponente i : *positive, negative, ganze oder gebrochene Zahlen*; i. a. *empirisch*; allein bei *Elementarreaktionen* Übereinstimmung mit der \rightarrow *Molekularität*

$n \equiv \sum_i n_i$: Gesamtordnung der Reaktion

k $\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)^{1-n} \frac{1}{\text{s}} \right]$: (Reaktions-) Geschwindigkeits"konstante" ($f(T)$; konstant bezüglich Konzentrationen c_i)

* es gibt auch *hyperbolische* Geschwindigkeitsansätze: z.B. bei heterogener Katalyse

• Beispiele

$r = k(T)c_A^{n_A}$: Reaktionen der Gesamtordnung $n_A \equiv n$ (3.1.24b)
Typ 1

$n \equiv n_A = 1$ 1. Ordnung $r = k(T)c_A$
 $n \equiv n_A = 2$ 2. Ordnung $r = k(T)c_A^2$

$r = k(T)c_A^{n_A} c_B^{n_B}$: Reaktionen der Gesamtordnung $n \equiv n_A + n_B$ (3.1.24c)
Typ 2

$r = k(T)c_A c_B$: $n_A = 1$; $n_B = 1$ $\Rightarrow n = 2$

$r = k(T)c_A^{0.5} c_B^{1.5}$: $n_A = 0.5$; $n_B = 1.5$ $\Rightarrow n = 2$

$r = k(T)c_A^{-0.5} c_B^{2.5}$: $n_A = -0.5$; $n_B = 2.5$ $\Rightarrow n = 2$
⏟
Teilordnungen



■ **Molekularität**

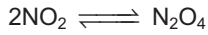
● **Definition und Eigenschaften**

- Anzahl der Moleküle, die *gleichzeitig* zusammenstoßen müssen, um die chemische (Elementar- oder Ur-) Reaktion zu ermöglichen.
- die Molekularität kann auf 2 bis 3 eingeschränkt werden (→ Stoßtheorie)
- nur für *einfache* Reaktionen gültig, d. h. i. A. *nicht* anwendbar bei *komplexen* Reaktionen

- die Molekularität stimmt allein bei den so genannten *Elementarreaktionen* mit der Reaktionsordnung n überein

● *typische so genannte Brutto - Reaktionen*

- Bildung von HNO₃ durch Auswaschen *nitroser Gase* [NO₂, (NO₂)₂]:



experimentell gilt:

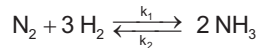
$$r = k_1 c_{\text{N}_2\text{O}_4} - k_2 c_{\text{N}_2\text{O}_4}^{1/4} c_{\text{NO}}^{1/2} \tag{3.1.25b}$$

$$\Rightarrow n_A = 1 \neq |v_A| \quad n_B = 0 \neq |v_B| \quad n_P = \frac{1}{4} \neq |v_P| \quad n_Q = \frac{1}{2} \neq |v_Q|$$

⇒ die Reaktionsordnungen n_i , d. h. damit auch die Formalkinetik, lassen sich also i. A. *nicht* aus der stöchiometrischen Umsatzgleichung folgern

nach der Stoßtheorie : Reaktion (3.1.25a) müsste als ein 5-er Stoßprozess ablaufen: jedoch völlig falsch, da extrem *unwahrscheinlich*

- Ammoniak - Synthese



Temkin - Gleichung (Adsorption von N₂; Kat.-Oberfläche mit N-Atomen bedeckt):

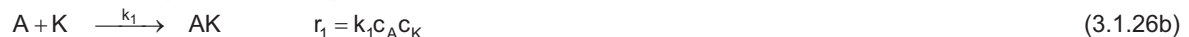
$$r = k_1 p_{\text{N}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha}, \quad 0.5 < \alpha < 0.75$$

● Berechnung einer Formalkinetik durch *Zerlegung in Elementarreaktionen*:

homogen katalysierte Reaktion:



wird zerlegt in (K ≡ Katalysator):



Anwendung des *Bodenstein*'schen *Stationaritätsprinzip* für die kurzlebige Zwischenverbindung

i ≡ AK (*Bodenstein* - Körper) in sehr geringer Konzentration:

nach Gl. (3.1.4a) ist:

$$\frac{dc_{\text{AK}}}{dt} = r_1 - r_2 - r_3 = 0 \Rightarrow$$

$$c_{\text{AK}} = \frac{k_1 c_A c_K}{k_2 + k_3 c_B} \tag{3.1.26e}$$

für die RG r ergibt sich aus der 3. Elementarreaktion ($v_P = 1$):

$$r \equiv \frac{dc_P}{dt} = r_3 \tag{3.1.26f}$$

aus den Gln. (3.1.26d, e, f) folgt der Geschwindigkeitsansatz bzw. die Formalkinetik:

$$r = \frac{k_1 k_3 c_A c_B c_K}{k_2 + k_3 c_B} \tag{3.1.26g}$$



- in der *chemischen Technik*:
stets Reaktionsbedingungen (z. B. hochkonzentrierte Lösungen, technische Rohstoffe), die eine Zerlegung in Elementarreaktionen i. A. *nicht* zulassen
⇒ Messungen sind Basis für die Formalkinetik
⇒ möglichst einfache kinetische Ansätze (*Modellreduktion*)

3.1.3.2 Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz

■ Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r_0 und *dimensionslose* Reaktionsgeschwindigkeit $\Phi(U)$

Gesucht wird eine formal einfache Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten $r(c_i, T)$. Z. B. wichtig zur Auswertung von Labormessungen und zur Beurteilung des *thermischen* Auslegung (→ Kap. TC II - 2) von Reaktoren

Lösung:

die Konzentrationsabhängigkeit der Formalkinetik wird auf eine *Abhängigkeit vom* relativen Umsatz U (→ Kap. 2.2) zurückgeführt

die *Formalkinetik*

$$r = r(c_i, T) \quad (3.1.27)$$

kann mit den Relationen $c_i(U)$, die in Kap. 2.2 behandelt wurden, umgeformt werden zu:

$$r = r_0 \Phi(U) \quad (3.1.28)$$

oder

$$\Phi(U) \equiv \frac{r}{r_0}$$

$$r_0(t) \equiv k(T)f(c_{A,in}) \text{ bzw. } \equiv k(T)f(c_{A,0})$$

: *Anfangsreaktionsgeschwindigkeit* bei den *Zulaufbedingungen*, d. h. beim Umsatz $U = 0$, wobei $\Phi(U = 0) = 1$ ist; in *vielen* Fällen, z. B. bei einer Reaktion mit $n = 2$, lässt sich ein *Arrheniusgesetz* (s. Gl. (3.1.35a) für $k(T)$) anwenden:

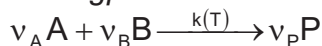
$$k(T) = k_\infty \exp\left(-\frac{\tilde{E}_A}{RT}\right); r_0 = k_\infty f(c_{A,in}) \exp\left(-\frac{\tilde{E}_A}{RT}\right) \equiv r_{0,\infty} \exp\left(-\frac{\tilde{E}_A}{RT}\right) \quad (3.1.29)$$

⇒ $\Phi(U)$ ist dann $\neq f(T)$

$\Phi(U)$: *dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit*, enthält bei *isothermem* Betrieb als einzige *Variable* den Umsatz U neben allein konstanten Parametern (→ Tab. 3.1)

● *Anwendungen* von Gl. (3.1.28)

○ *Flüssigphasenreaktionen*



Es gilt, entsprechend den Gln. (2.1.13f), (2.1.13g), (2.1.13i) und Gl. (2.2.15) mit $U \equiv U_{rel}$ am Beispiel von *conti*-Reaktoren:

$$c_A = c_{A,in} (1 - U) \quad (3.1.30a)$$

$$c_B = c_{B,in} (1 - \lambda_E U) \quad (3.1.30b)$$

$$c_P = \frac{\nu_P}{-\nu_A} c_{A,in} U \quad (3.1.30c)$$

mit $\lambda_E = \frac{\nu_B c_{A,in}}{\nu_A c_{B,in}}$: Einsatzverhältnis bzw. Zulaufzusammensetzung

(s. auch Gl. (2.2.13b))



- *Reaktion 1. Ordnung* ($n = 1$) :
 $r = k(T) c_A$ mit Gl. (3.1.30a) folgt:
 $= \underbrace{k(T) c_{A,in}}_{r_0} \underbrace{(1-U)}_{\Phi(U)} \Rightarrow$

$r_0 \equiv k(T) c_{A,in}$ und (3.1.31a)

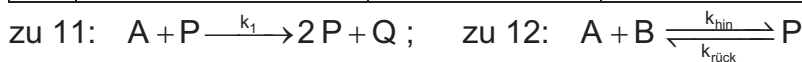
$\Phi(U) \equiv 1 - U$ (3.1.31b)

Entsprechende r_0 und $\Phi(U)$ für einige andere Geschwindigkeitsgleichungen sind in *Tab. 3.1* enthalten.

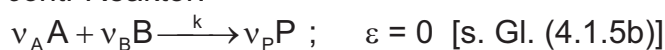
Die grafischen Verläufe $\Phi(U)$ für einige dieser Ansätze sind in *Abb.3.1 - 3.4* dargestellt.

Es zeigt sich, dass die typischen Verläufe $\Phi(U)$ für verschiedene Formalkinetiken *alle* (Ausnahme: autokatalytische Reaktionen) *ziemlich ähnlich* sind.

Nr.	Geschwindigkeitsgleichung	r_0	$\Phi(U)$	zusätzliche Parameter
1	$r = k c_A^{-1}$	$k c_{A,in}^{-1}$	$(1 - U)^{-1}$	
2	$r = k$	k	1	
3	$r = k c_A^{1/2}$	$k c_{A,in}^{1/2}$	$(1 - U)^{1/2}$	
4	$r = k c_A$	$k c_{A,in}$	$(1 - U)$	
5	$r = k c_A^2$	$k c_{A,in}^2$	$(1 - U)^2$	
6	$r = k c_A^n$	$k c_{A,in}^n$	$(1 - U)^n$	
7	$r = k c_A c_B$	$k c_{A,in} c_{B,in}$	$(1 - U) (1 - \lambda_E U)$	$\lambda_E = \frac{v_B c_{A,in}}{v_A c_{B,in}}$
8	$r = \frac{k_1 k_3 c_{Kat} c_A c_B}{k_2 + k_3 c_B}$	$\frac{k_1 k_3 c_{Kat} c_{A,in} c_{B,in}}{k_2 + k_3 c_{B,in}}$	$\frac{(1 - U)(1 - \lambda_E U)}{1 - a_4 \lambda_E U}$	$a_4 = \frac{k_3 c_{B,in}}{k_2 + k_3 c_{B,in}}$ $c_{Kat} = \text{const.}$
9	$r = \frac{k c_A c_B}{1 + b(T) c_A}$	$\frac{k c_{A,in} c_{B,in}}{1 + b(T) c_{A,in}}$	$\frac{(1 - U)(1 - \lambda_E U)}{(1 - a_1 U)}$	$a_1 \equiv \frac{b(T) c_{A,in}}{1 + b(T) c_{A,in}}$
10	$r = k \frac{c_A c_B^2}{1 + b(T) c_A c_B}$	$k \frac{c_{A,in} c_{B,in}^2}{1 + b(T) c_{A,in} c_{B,in}}$	$\frac{(1 - U) (1 - \lambda_E U)^2}{1 - a_2 (1 + \lambda_E) U + a_2 \lambda_E U^2}$	$a_2 \equiv \frac{b(T) c_{A,in} c_{B,in}^2}{1 + b(T) c_{A,in} c_{B,in}}$
11	Autokatalyse-Reaktion $r = (k_0 + k_1 c_P) c_A c_B$	$k_0 c_{A,in} c_{B,in}$	$(1 + a_3 U) (1 - U) (1 - \lambda_E U)$	$a_3 = \frac{k_1}{k_0} c_{A,in}$
12	reversible Reaktion $r = k_{hin} (c_A c_B - \frac{c_P}{K_c})$	$k_{hin} c_{A,in} c_{B,in}$	$(1 - \frac{U}{U_{gl}}) (1 - \lambda_E U_{gl} U)$	$K_c c_{B,in} = \frac{U_{gl}}{(1 - U_{gl}) (1 - \lambda_E U_{gl})}$



Tab. 3.1 Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten r_0 und dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeiten $\Phi(U)$ sowie zusätzliche Parameter für unterschiedliche Geschwindigkeitsgleichungen bei *Flüssigphasen - Reaktionen* in einem *conti*-Reaktor:



- k_0 : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der *unkatalysierten* irreversiblen Reaktion
- k_1 : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der *autokatalysierten* irreversiblen Reaktion
- $K_c \equiv \frac{k_{hin}}{k_{rue}}$: Massenwirkungskonstante einer *reversiblen* Reaktion mit $j = 2$ Reaktionen (*Hin-* und *Rückreaktion*)
- $b(T)$: temperaturabhängiger Adsorptionskoeffizient
- λ_E : Einsatzverhältnis, s. Gl. (2.2.13b)

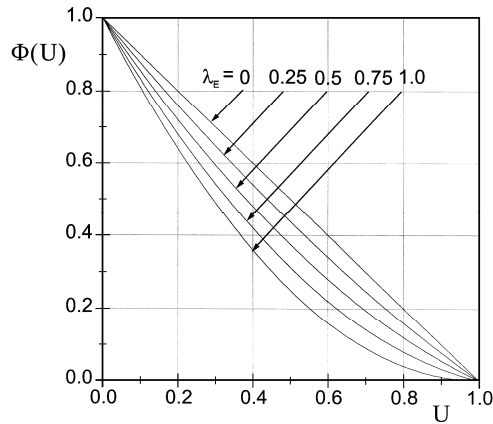


Abb. 3.1 dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit $\Phi(U) = (1-U)(1-\lambda_E U)$ für verschiedene Werte von λ_E (Nr. 7 in Tab. 3.1)

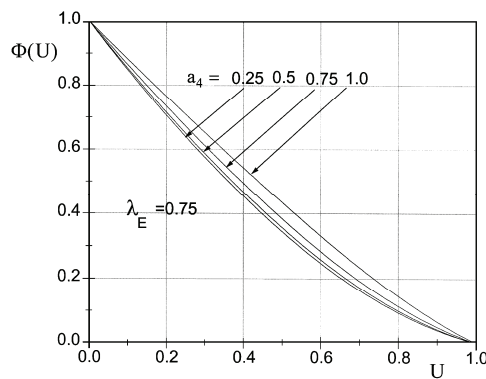


Abb. 3.2 dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit $\Phi(U) = \frac{(1-U)(1-\lambda_E U)}{(1-a_4 \lambda_E U)}$ für verschiedene Werte von a_4 (Nr.8 in Tab. 3.1)

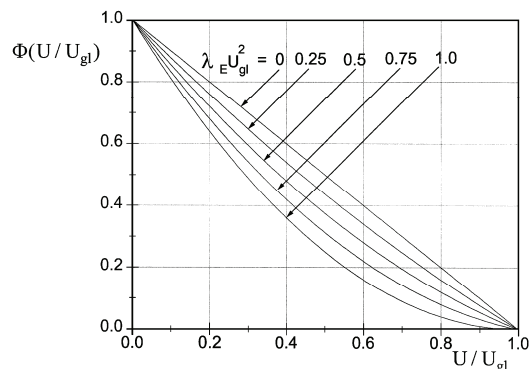


Abb. 3.3 dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit für eine reversible Reaktion der Ordnung $n = 2$

$$\Phi(U) = (1 - \lambda_E U_{gl} U) \left(1 - \frac{U}{U_{gl}} \right) \quad (\text{Nr. 12 in Tab. 3.1})$$



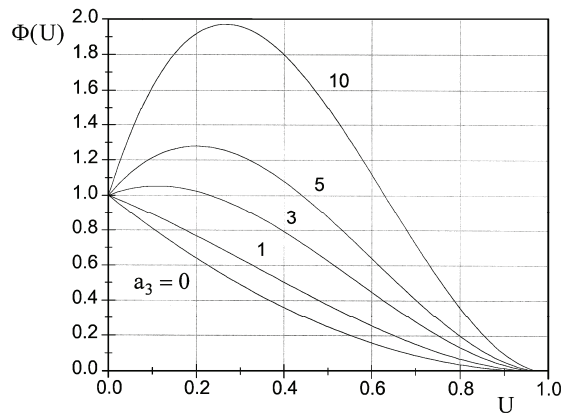
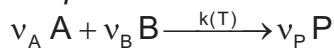


Abb. 3.4 dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit $\Phi(U) = (1 + a_3 U) (1 - U)^2$ für eine Autokatalyse - Reaktion (Nr.11 in Tab 3.1, für $\lambda_E = 1$)

• *Gasphasenreaktionen*



Formalkinetik: $r = r(p_i, T)$

für $p_i(U)$ gilt, bei annähernd konstantem Gesamtdruck p , entsprechend Gl. (2.2.23c):

$$p_A(U) = p_{A,in} \frac{1 - U}{1 + \frac{\sum_i v_i \tilde{y}_{A,in}}{|v_A|} U} \quad (3.1.32a)$$

$$p_B(U) = p_{B,in} \frac{1 - \lambda_E U}{1 + \frac{\sum_i v_i \tilde{y}_{A,in}}{|v_A|} U} \quad (3.1.32b)$$

$$\lambda_E \equiv \frac{v_B p_{A,in}}{v_A p_{B,in}} \quad (3.1.32c)$$

- *Reaktion 1. Ordnung* ($n = 1$):

$$r = k(T) p_A \text{ mit Gl. (3.1.32a) folgt:} \quad (3.1.33a)$$

$$(3.1.33b)$$

$$\equiv r_0 \Phi(U) \quad (3.1.33c)$$

Entsprechende r_0 und $\Phi(U)$ für einige andere Geschwindigkeitsgleichungen sind in *Tab. 3.2* enthalten.

Die grafischen Verläufe $\Phi(U)$ für eine ausgewählte Gasphasenreaktion sind in *Abb. 3.5* dargestellt.



Nr.	Geschwindigkeitsgleichung	r_0	$\Phi(U)$	zusätzliche Parameter
1	$r = k p_A$	$k p_{A,in}$	$\frac{1-U}{1 + \frac{\sum v_i}{ v_A } \tilde{y}_{A,in} U}$	
2	$r = k p_A p_B$	$k p_{A,in} p_{B,in}$	$\frac{(1-U)(1 - \lambda_E U)}{\left(1 + \frac{\sum v_i}{ v_A } \tilde{y}_{A,in} U\right)^2}$	
3	$r = k \frac{b(T) p_A}{1 + b(T) p_A}$	$k \frac{b(T) p_{A,in}}{1 + b(T) p_{A,in}}$	$\frac{1-U}{1 - a_5 U}$	$a_5 = \frac{b(T) p_{A,in} + \frac{\sum v_i}{ v_A } \tilde{y}_{A,in}}{1 + b(T) p_{A,in}}$

Tab.3.2 Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten r_0 und dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeiten $\Phi(U)$ für unterschiedliche Geschwindigkeitsgleichungen bei Gasphasenreaktionen in einem *conti*-Reaktor : $v_A A + v_B B \xrightarrow{k} v_P P$

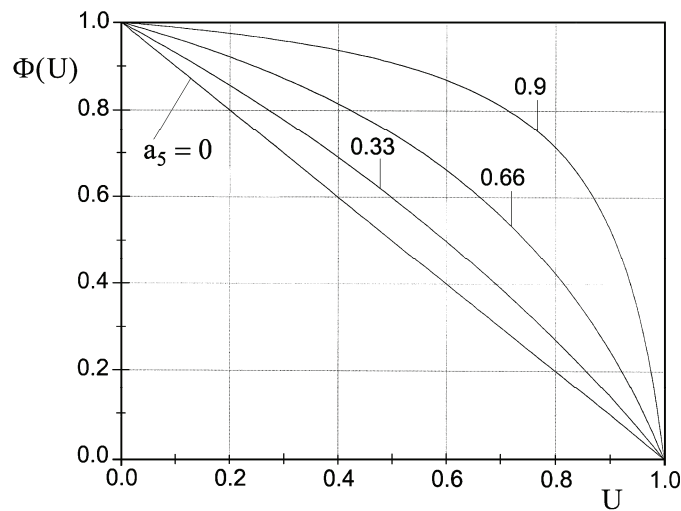


Abb.3.5 dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit $\Phi(U) = \frac{1-U}{1-a_5 U}$ für verschiedene Werte von a_5 (für Reaktion Nr.3 in Tab. 3.2)

■ **Approximationsfunktionen**

die gefundenen Beziehungen $\Phi(U)$ sind oft zu kompliziert für eine Reaktormodellierung
 ⇒ *Approximationsfunktionen* für $\Phi(U)$: bei *gewöhnlichen* Reaktionskinetiken (keine Autokatalysen) gilt als Approximation:

$$\Phi(U) = (1-U)^{n_{eff}} \quad : \quad \text{bei irreversiblen Reaktionen} \quad (3.1.34a)$$

$$\Phi(U) = \left(1 - \frac{U}{U_{gl}}\right)^{n_{eff}} \quad : \quad \text{bei reversiblen Reaktionen} \quad (3.1.34b)$$

n_{eff} : Approximationsparameter, effektive Reaktionsordnung; wird bestimmt durch Anpassung an die exakte Funktion $\Phi(U)$

Die Verläufe $\Phi(U)$ nach Gl. (3.1.34a) für verschiedene Parameter n_{eff} sind in *Abb. 3.6* dargestellt.



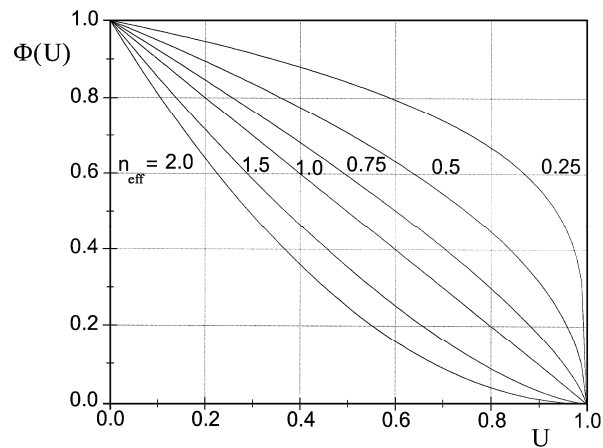


Abb. 3.6 Approximationsfunktionen $\Phi(U) = (1-U)^{n_{\text{eff}}}$ mit n_{eff} als Parameter bei gewöhnlichen Geschwindigkeitsgleichungen

Beispiel:

Approximation an den korrekten kinetischen Ansatz $\Phi(U)$ für eine homogene Katalyse in flüssiger Phase: nach Nr. 9 von Tab. 3.1 ist:

$$\Phi(U) = \frac{(1-U)(1-\lambda_E U)}{1-a_1 U} \equiv (1-U)^{n_{\text{eff}}} \quad (3.1.34c)$$

In Abhängigkeit der *Originalparameter* λ_E und a_1 (müssen bekannt sein oder gemessen werden) ist der erforderliche *Approximationsparameter*, d. h. die effektive Reaktionsordnung n_{eff} in Abb. 3.7 dargestellt:

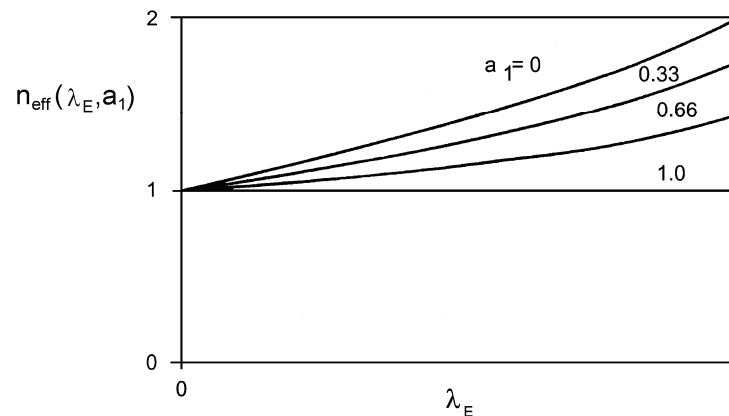


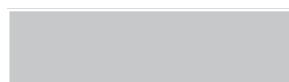
Abb. 3.7 Abhängigkeit der effektiven Reaktionsordnung von den Originalparametern λ_E und a_1 der exakten Reaktionsgeschwindigkeit $\Phi(U)$ nach Gl. (3.1.34c) zur Ermittlung von n_{eff}

3.1.3.3 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

■ **Experimentelle Befunde**

- je höher T umso größer $r(T) \sim k(T)$
van't Hoff: für $\Delta T \approx 10 \text{ K}$: z. B. *Temperaturerhöhung*

$$\text{bei } \vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Rightarrow 2 < \frac{k_2}{k_1} < 50$$



bei $\vartheta = 600\text{ °C} \Rightarrow 1.1 < \underbrace{\frac{k_2}{k_1}}_{\text{Reaktions- beschleunigung}} < 1.6$

- chemische Reaktionen haben allein dann eine $RG > 0$, wenn eine *Mindestenergie* zugeführt wird : *Arrhenius-Gesetz* bzw. -Ansatz (1889):

$$k(T) = k_\infty e^{-\frac{\tilde{E}_A}{RT}} = k_\infty e^{-\frac{T_A}{T}} \tag{3.1.35a}$$

$T_A \equiv \frac{\tilde{E}_A}{\tilde{R}}$: Aktivierungstemperatur in K

oder

$$\ln k(T) = \ln k_\infty - \frac{\tilde{E}_A}{\tilde{R}T} \tag{3.1.35b}$$

worin bedeuten:

k_∞ : Häufigkeits-, Frequenzfaktor, maximale Geschwindigkeitskonstante für $T \rightarrow \infty$ oder $1/T \rightarrow 0$

$20 \lesssim \tilde{E}_A \lesssim 420\text{ kJ/mol}$: Aktivierungsenergie (Mindestenergie, die für den Ablauf einer chemischen Reaktion erforderlich ist)

$\tilde{R}T$: thermische Energie bei der Temperatur T

zur Ermittlung von \tilde{E}_A :

- grafisch bzw. durch lineare Regression nach Gl. (3.1.35b)

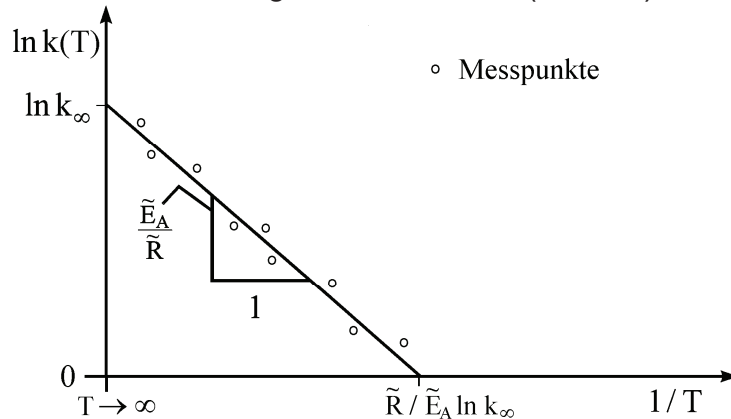


Abb. 3.8 Arrhenius - Diagramm bzw. Arrhenius - Gerade nach Gl. (3.1.35b) für eine *single* Reaktion ohne Limitierung durch Stofftransportvorgänge

- rechnerisch aus mindestens 2 bekannten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_1(T_1)$, $k_2(T_2)$ bei 2 verschiedenen Temperaturen T_1 , T_2 :

$$k_1(T_1) = k_\infty e^{-\frac{\tilde{E}_A}{RT_1}} \tag{3.1.36a}$$

$$k_2(T_2) = k_\infty e^{-\frac{\tilde{E}_A}{RT_2}} \tag{3.1.36b}$$

\Rightarrow



$$\tilde{E}_A = \frac{\tilde{R} \ln \frac{k_1(T_1)}{k_2(T_2)}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (3.1.36c)$$



- **Bemerkungen** zu Gl. (3.1.35a)
 - → Abb. 3.10 und 3.11
 - *Transportlimitierung* von Reaktionen (→ Abb. 3.12 und 3.13)
- bei hohen Temperaturen ist: $k(T) \gg \beta$ bzw. $\frac{1}{k} \ll \frac{1}{\beta}$; d. h. Reaktionswiderstände ($1/k$) sind gegenüber Transportwiderständen (z. B. Stoffübergangswiderstand ($1/\beta$)) zu vernachlässigen
- ⇒ bei hohen Temperaturen (k groß) kann es zu einer Transportlimitierung von Reaktionen kommen
- \tilde{E}_A als "Überwinden" eines *Energieberges*

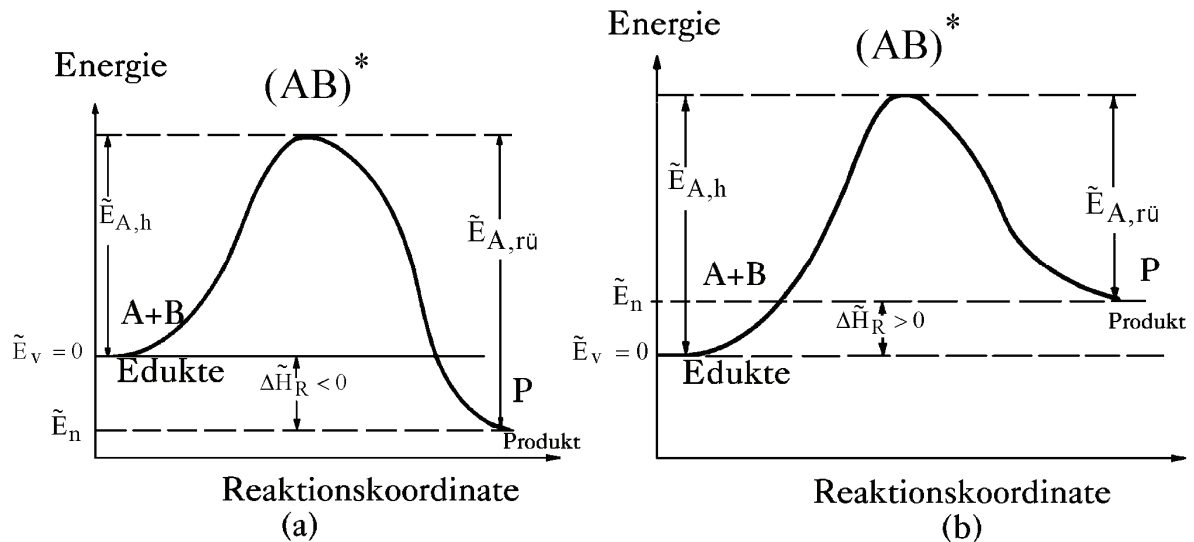
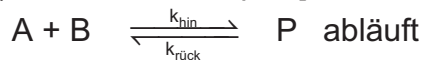


Abb. 3.9 Energieberg den die Edukt- / Produktmoleküle überwinden müssen [(AB): aktivierter Komplex], wenn die Reaktion:



- (a) *exotherm* : $\Delta \tilde{h}_R \equiv \tilde{E}_n - \tilde{E}_v \equiv \tilde{E}_{A,\text{hin}} - \tilde{E}_{A,\text{rück}} < 0$
- (b) *endotherm* : $\Delta \tilde{h}_R \equiv \tilde{E}_n - \tilde{E}_v \equiv \tilde{E}_{A,\text{hin}} - \tilde{E}_{A,\text{rück}} > 0$
- \tilde{E}_v : molare Energie der Eduktmoleküle *vor* der Reaktion
- \tilde{E}_n : molare Energie *nach* der Reaktion
- $\tilde{E}_{A,\text{hin}}$: molare Aktivierungsenergie für die *exotherme* ($\Delta \tilde{h}_R < 0$) *Hin*reaktion
- $\tilde{E}_{A,\text{rück}}$: molare Aktivierungsenergie für die *endotherme* ($\Delta \tilde{h}_R > 0$) *Rück*reaktion

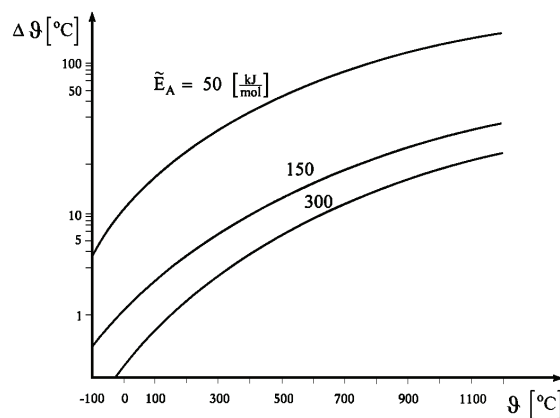


Abb. 3.10 erforderliche Temperaturerhöhung $\Delta T = \Delta \theta$, die zu einer *Verdopplung* der Geschwindigkeitskonstanten k führt:

$$\frac{k_2(T_2)}{k_1(T_1)} = 2 \text{ für } T_2 - T_1 \equiv \Delta T = \Delta \theta \text{ in Abhängigkeit von } T \text{ (bzw. } \theta) \text{ und } \tilde{E}_A$$



Folgerungen aus Abb. 3.10 bzw. entsprechend Gl. (3.1.35a):

- ▲ je größer \tilde{E}_A umso stärker ist die Abhängigkeit $k(T)$
- ▲ ΔT ist umso größer, je *kleiner* \tilde{E}_A : je kleiner \tilde{E}_A umso geringer ist die Temperaturabhängigkeit, also größeres ΔT erforderlich.
- ▲ die Abhängigkeit $k(T)$ wird *schwächer* bei *höheren* Temperaturen T , wobei der Wert von k zunimmt, wenn T größer ist

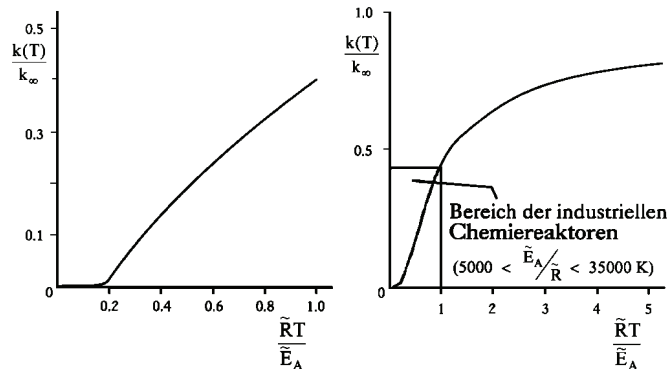


Abb. 3.11 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ bei verschiedenen Aktivierungsenergien \tilde{E}_A

Folgerungen:

- ▲ je kleiner \tilde{E}_A : umso größer ist k bei $T = \text{const.}$
 - ▲ je größer \tilde{E}_A : umso kleiner ist k bei $T = \text{const.}$
- } je höher T umso kleiner ist dieser Effekt
- ▲ bei hohen Temperaturen : die Steigung $\frac{dk}{dT}$ wird flacher, d. h. die Abhängigkeit $k(T)$ wird schwächer
 - ▲ bei *sehr* hohen Temperaturen : $k(T)$ nähert sich einem maximalen *Grenzwert* k_∞ , der allerdings in der Verfahrenstechnik stark unterschritten wird

- **Interpretation von k mit der Eyringschen Theorie** des *aktivierten Komplexes* (Theorie des Übergangszustandes, statistische Thermodynamik) danach ist:

$$k(T) = \frac{\tilde{R}T}{N_A h} e^{-\frac{\Delta\tilde{G}_\ddagger^*}{\tilde{R}T}} \quad \text{oder} \quad (3.1.37a)$$

$$k(T) = \frac{\tilde{R}T}{N_A h} e^{\frac{\Delta\tilde{S}_\ddagger^*}{\tilde{R}}} e^{-\frac{\Delta\tilde{h}_\ddagger^*}{\tilde{R}T}} \quad (3.1.37b)$$

in Gl. (3.1.37), *Eyringsche Gleichung*, bedeuten:

$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$: *Avogadrosche Konstante*

$\tilde{R} = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$: *universelle Gaskonstante*

$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$: *Plancksche Konstante*

$\Delta\tilde{S}_\ddagger^*$ [Jmol⁻¹] : *Standard - Aktivierungsentropie*

$\Delta\tilde{h}_\ddagger^*$ [Jmol⁻¹] : *Standard - Aktivierungsenthalpie*

$\Delta\tilde{G}_\ddagger^*$ [Jmol⁻¹] : *Freie Standard - Aktivierungsenthalpie; $\Delta\tilde{G}_\ddagger^* \equiv \Delta\tilde{h}_\ddagger^* - T\Delta\tilde{S}_\ddagger^*$*

⇒ aus den Gl. (3.1.35a) und (3.1.37b) folgt durch Logarithmieren und Differenzieren nach T

$$\tilde{E}_A \equiv \Delta\tilde{h}_\ddagger^* + \tilde{R}T \quad \text{für kondensierte Reaktionssysteme} \quad (3.1.38a)$$



und aus Gl. (3.1.38a), Gl. (3.1.37b) sowie Vergleich mit Gl. (3.1.35a)

$$k_{\infty} = \frac{e\tilde{R}T}{N_A h} e^{\frac{\Delta\tilde{S}_{\varrho}^*}{R}} \tag{3.1.38b}$$

Für Gas-Reaktionen lässt sich aus Gln. (3.1.37a) und (3.1.35a) zeigen, dass gilt:

$$\tilde{E}_A \equiv \Delta\tilde{h}_{\varrho}^* + \left(1 - \sum_i \nu_i\right) \tilde{R}T \tag{3.1.39a}$$

und

$$k_{\infty} = \frac{\tilde{R}T}{N_A h} e^{\frac{\Delta\tilde{S}_{\varrho}^*}{R}} e^{\left(1 - \sum_i \nu_i\right)} \tag{3.1.39b}$$

- **Interpretation von k mit der Stoßtheorie**

$$k(T) = \underbrace{Z(T)a_6}_{k_{\infty}} e^{-\frac{\tilde{E}_a}{R T}} \tag{3.1.40a}$$

mit

$$Z(T) \sim \sqrt{T} \tag{3.1.40b}$$

$a_6 \ll 1$: sterischer Faktor oder Wahrscheinlichkeitsfaktor
 (da bei komplizierten Molekülen $k_{\infty, \text{Stoßtheorie}} \gg k_{\infty, \text{exp.}}$ gefunden wird, muss a_6 auf $\approx 10^{-6}$ vermindert werden)

$$\tilde{E}_a = \tilde{E}_A - \frac{1}{2} \tilde{R}T \approx \tilde{E}_A$$

↓ : Aktivierungsenergie \tilde{E}_a nach der Stoßtheorie

da $\tilde{E}_A \gg \tilde{R}T/2$

- **Vergleich der Stoßtheorie mit der Eyringschen Theorie**

durch Koeffizientenvergleich von Gl. (3.1.40a) mit Gln. (3.1.38b), (3.1.39b) folgt:

$$Z(T) \equiv \frac{\tilde{R}T}{N_A h} \sim T \tag{3.1.40c}$$

$$a_6 \equiv e^{\frac{\Delta\tilde{S}_{\varrho}^*}{R}} e \tag{3.1.40d}$$

$$a_6 \equiv e^{\frac{\Delta\tilde{S}_{\varrho}^*}{R}} e^{\left(1 - \sum_i \nu_i\right)} \tag{3.1.40e}$$

- **physikalische Bedeutung des präexponentiellen Faktors k_{∞}**

▲ bei *monomolekularen* Reaktionen (z. B. $n = 1$)

$$\frac{1}{k_{\infty}} \equiv \bar{\tau}_A$$

$\bar{\tau}_A$ [s] : mittlere Lebensdauer eines (aktivierten) Moleküls A; aus den üblichen Schwingungsfrequenzen der an der Bindung beteiligten Moleküle folgt:
 $10^{14} \leq k_{\infty} \leq 10^{15} \text{ s}^{-1}$

▲ bei *bimolekularen* Reaktionen (z. B. $n = 2$) $k_{\infty} \hat{=}$ Stoßhäufigkeit;
 aus der kinetischen Gastheorie folgt: $10^{13} \leq k_{\infty} \leq 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

▲ bei *trimolekularen* Reaktionen (z. B. $n = 3$): Reaktionen bei denen ein 3. Partner (Stoßpartner) die Reaktionsenthalpie der exothermen Reaktion aufnimmt

▲ **scheinbare Arrheniusche Aktivierungsenergie \tilde{E}_A und wahre Aktivierungsenergie $\tilde{E}_{A,w}$**

bei der *Extrapolation* auf Temperaturen weit außerhalb des Bereiches mit Daten über die RG r bzw. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k können mit den Gln. (3.1.36a, b) *Probleme* entstehen:

- bei *deutlich anderen* Temperaturen existiert häufig ein neuer Reaktionsmechanismus
- präexponentieller Faktor k_{∞} wird temperaturabhängig: $k_{\infty}(T)$
 dies trifft insbesondere für *Atom- und Radikalreaktionen*, d. h. z. B. für *Elementarreaktionen* bei *Flammenreaktionen* zu, bei denen $\tilde{E}_{A,w}$ i. A. sehr klein ist, so dass sich k bereits bei mäßig hohen Temperaturen von k_{∞} nur *wenig* unterscheidet:

⇒



$$k(T) = \frac{A \cdot T^b}{k_{\infty}(T)} e^{-\frac{\tilde{E}_{A,w}}{RT}} \quad : \text{z.B. bei Flammenreaktionen} \quad (3.1.40f)$$

oder

$$\ln k(T) = \ln A + b \ln T - \left(\frac{\tilde{E}_{A,w}}{RT} \right) \quad (3.1.40g)$$

für $b \leq 1$ folgt durch Differentiation der Gln. (3.1.40g), (3.1.35b) nach T und Koeffizientenvergleich:

$$\tilde{E}_{A,w} = \tilde{E}_A - b \tilde{R}T \quad (3.1.40h)$$

$\tilde{E}_{A,w}$: wahre Aktivierungsenergie ($< \tilde{E}_A$)

\tilde{E}_A : (scheinbare) Aktivierungsenergie nach Arrhenius

- Interpretation von k mit der Quantenmechanik

• komplexe Reaktionen

- Bruttoaktivierungsenergie $\tilde{E}_{A,ges}$

bei komplexen Reaktionen setzt sich die Geschwindigkeitskonstante k_{ges} multiplikativ aus den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_2, \dots, k_j

der Reaktionen j zusammen:

$$k_{ges} = \prod_j k_j^{m_j} \quad (3.1.41)$$

m_j [-] : empirischer Faktor (häufig z. B. ± 1 oder $\pm 1/2$)

infolge Gl. (3.1.35a) ergibt sich aus Gl. (3.1.41):

$$\tilde{E}_{A,ges} = \sum_j m_j \tilde{E}_{A,j} \quad (3.1.42)$$

$\tilde{E}_{A,ges}$: Bruttoaktivierungsenergie (der Gesamtreaktion), die sich additiv aus den einzelnen $\tilde{E}_{A,j}$ zusammensetzt

$\tilde{E}_{A,j}$: Aktivierungsenergie der Reaktion j

▲ Beispiele

$$- k_{ges} = \frac{k_1 k_2}{k_3} \Rightarrow \tilde{E}_{A,ges} = \tilde{E}_{A,1} + \tilde{E}_{A,2} - \tilde{E}_{A,3} \quad (3.1.43)$$

$$- k_{ges} = \frac{k_1 k_2}{\sqrt{k_3}} \Rightarrow \tilde{E}_{A,ges} = \tilde{E}_{A,1} + \tilde{E}_{A,2} - \frac{1}{2} \tilde{E}_{A,3} \quad (3.1.44)$$



- Abweichungen von der Arrheniusschen Temperaturabhängigkeit $k(T)$

Nr.	Temperaturabhängigkeit $k(T)$	Bemerkungen
1		<p><i>häufigster</i> Fall: Temperaturabhängigkeit nach ARRHENIUS z. B. bei einfachen, irreversiblen <i>single</i>-Reaktionen (a) bei feststoffkatalysierten Reaktionen</p>
2		<p>Verlauf bei <i>Explosionen</i>, d. h. bei Kettenreaktionen</p>
3		<p>Verlauf bei <i>heterogen katalysierten</i> Reaktionen, bei <i>reversiblen</i> Reaktionen sowie bei Enzymreaktionen</p>
4		<p>Verlauf bei Reaktionen mit <i>vorgelagerten</i> Gleichgewichten, die sich schnell einstellen z. B. $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ u. a. bei der technischen HNO_3-<i>Synthese</i> mit dem vorgelagerten Gleichgewicht: $2\text{NO} \rightleftharpoons (\text{NO})_2$: schnell</p>
5		<p>endotherme Oxidation von Kohlenstoff $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ Rückreaktion (<i>Boudouard</i>-Gleichgewicht)</p>

Tab. 3.3 Verschiedene Typen der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(T) \equiv k_{\text{ges}}(T)$:

Nr.1 : i. A. bei *einfachen* (single-) Reaktionen

Nr.2 bis 5 : bei *komplexen* Reaktionen



- $k(T)$ bei *Parallelreaktionen*

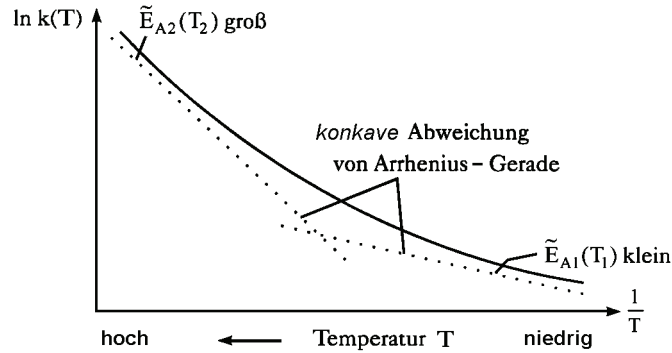
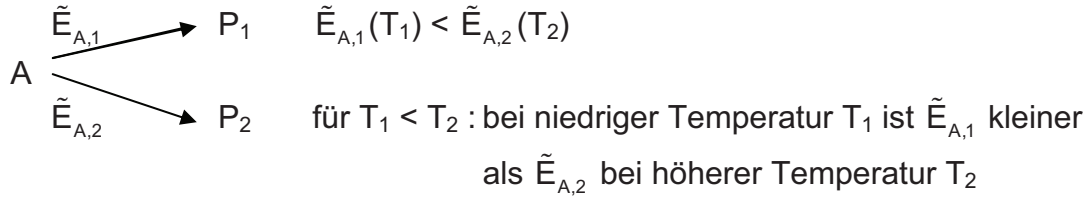


Abb. 3.12 Abweichung von Arrhenius-Diagramm für eine *Parallelreaktion* oder für teils *nichtkatalytisch* teils *katalytisch* verlaufende Reaktion

▲ *Interpretation I*

- Parallelreaktionen:
Die *schnellere* Einzelreaktion bestimmt die Gesamtgeschwindigkeit
⇒ bei hohen Temperaturen wird Einzelreaktion 2 (mit großer $\tilde{E}_{A,2}$) dominieren, die bei niedrigen Temperaturen noch sehr langsam abläuft
- wenn nur *eine* (nicht-katalytische) Reaktion abläufe:
mit zunehmender Temperatur T würde \tilde{E}_A größer werden
⇒ *Widerspruch*, da \tilde{E}_A i. A. nicht bzw. nur *wenig* von T abhängt

▲ *Interpretation II*

- bei *höheren* Temperaturen ($\tilde{E}_{A,2}$ groß) verläuft die Reaktion *homogen* (nichtkatalytisch)
- bei *niedrigen* Temperaturen ($\tilde{E}_{A,1}$ klein) verläuft die Reaktion *katalytisch* z. B. als Wandreaktion

- $k(T)$ bei *Folgereaktionen* oder bei *transportlimitierten Reaktionen*

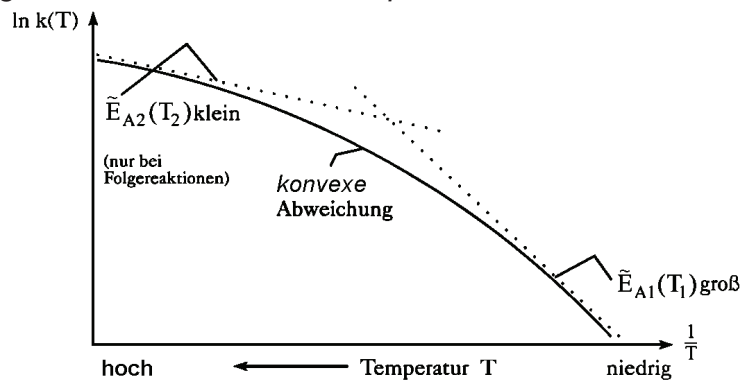
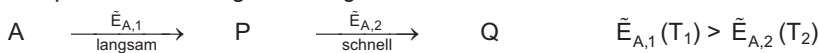


Abb. 3.13 Abweichung von Arrhenius-Diagramm für eine *Folgereaktion* oder für eine *transportlimitierte* Reaktion

▲ *Interpretation I*: es liegt eine *Folgereaktion* vor



für $T_1 < T_2$: bei niedriger Temperatur T_1 ist $\tilde{E}_{A,1}$ größer als $\tilde{E}_{A,2}$ bei höherer Temperatur T_2 ; die *langsamere* Einzelreaktion bestimmt die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit



⇒ mit zunehmender Temperatur wird Teilreaktion 2 immer schneller, da $\tilde{E}_{A,2} < \tilde{E}_{A,1}$, d. h.

Teilreaktion 1 ist bestimmend, da langsamer.

▲ *Interpretation II:*

es liegt eine *stofftransportbestimmte* Reaktion vor
aus Abb. 3.13 folgt:

mit zunehmender Temperatur T wird E_A *scheinbar* kleiner (→ Kap. TC II - 1)

⇒ bei hohen Temperaturen T :

schnelle Reaktion, d. h. $k \gg \beta$ ($1/k \ll 1/\beta$), (β : Stoffübergangskoeffizient)

⇒ Stoffübergangswiderstand $1/\beta$ dominiert, d. h. Stoffübergang erniedrigt die effektive RG
(→ Kap. TC II - 1)

tritt häufig auf bei *heterogenen* Katalysereaktionen

3.2 Klassifizierung chemischer Reaktionen

eine *Klassifizierung* chemischer Reaktionen kann nach sehr unterschiedlichen Kriterien erfolgen:

■ bei Berücksichtigung vorwiegend *stofflicher* Aspekte

- *organische* Synthesen
- *anorganische* Synthesen

oder bei Verwendung von *Sammelbegriffen*, z. B.:

- Hydrierungen
- Nitrierungen
- Alkylierungen

■ bei Berücksichtigung von Aspekten, die für die *Dimensionierung* und Auswahl von *Reaktoren* sowie deren *Betriebsbedingungen* entscheidend sind:

- Art der *Aktivierung* chemischer Reaktionen
- *Phasenverhältnisse* im Reaktionsraum
- *Reaktionsablauf*

3.2.1 Art der Aktivierung chemischer Reaktionen

Aktivierungsprinzip

: Art und Weise wie eine chemische Reaktion zum Ablauf gebracht wird, d. h. wie die Aktivierungsschwelle

(Aktivierungsenergie \tilde{E}_A) überwunden wird:

die Edukte müssen durch Zuführen einer *bestimmten Energiemenge* aktiviert werden

■ **(alleinige) thermische Aktivierung**

viele technische Reaktionen werden durch Zufuhr von Wärmeenergie - bis zum Erreichen einer bestimmten Temperatur (Anspringtemperatur) - gezündet.

Die meisten thermisch aktivierten Reaktionen laufen bei hohen Temperaturen und unter Normaldruck ab. Die Reaktionszeit liegt zwischen Bruchteilen von Sekunden (Flammenreaktionen) und einigen Stunden bis Tagen (Brennprozesse).

zu dieser Gruppe von Reaktionen zählen insbesondere die:

- Nitrierungen von KW
- Chlorierungen von KW
- Sulfurierungen von KW
- Hydrolysen (Verseifungen)
- Polyadditionen
- Polykondensationen

und die in *Tab. 3.4* zusammengestellten Prozesse:



Verfahren	Reaktionstemperaturen [K]
<i>Brennprozesse</i>	
• Brennen von Kalk	1200 bis 1300
• Herstellen von Zement	1400 bis 1700
<i>Erzaufbereitung</i>	
• Rösten von sulfidischen Erzen	900 bis 1150
<i>Kohleveredlung</i>	
• Verschwelung von Braunkohle	800 bis 1000
• Vergasung von Koks	1100 bis 1400
<i>Karbidherstellung</i>	
<i>Thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen (Pyrolysen)</i>	
• Mitteltemperaturpyrolyse zur Ethylenherzeugung	1100 bis 1200
• Pyrolyse von 1,2 - Dichlorethan zu Vinylchlorid	700 bis 850
<i>Flammenreaktionen</i>	
• Hochtemperaturpyrolyse	1800 bis 2800
• Chlorknallgasreaktion	900 bis 1100
• Öldruckvergasung	1400 bis 1900
<i>Sonstige Reaktionen</i>	
• Methanchlorierung	650 bis 800
• Hydrolyse von Fetten	400 bis 550
• Sulfurierung und Nitrierung von Aromaten	350 bis 400

Tab. 3.4 technische Beispiele thermisch aktivierter Reaktionen

■ katalytische Aktivierung

zahlreiche technische Synthesen werden katalytisch durchgeführt; d. h. durch *Katalysatoren* aktiviert:

- *homogen* katalysierte Reaktionen (→ Tab. 3.5)
- *heterogen* katalysierte Reaktionen (→ TC II - Tab. 1.1a-c)

Reaktion	Produkt	Katalysator	Bedingungen		RZA t-Produkt · h ⁻¹ · m ⁻³ - Reaktions- volumen	Reaktor
			T (°C)	p (MPa)		
Oxidation von <i>p</i> -Xylol	Terephthal- säure	Co/Mn-Salze + Bromid	100–180	0.1–1.0	1	Blasensäule
Oxidation von Ethylen	Acetaldehyd	PdCl ₂ /CuCl ₂	100	0.3	n.b. *	Blasensäule
Hydro- formylierung von Olefinen	R–CH ₂ – CH ₂ –CHO	[CoH(CO) ₄]	110–180	20–35	0.1	Flüssig- phasen- reaktor
Polymerisation von Ethylen	(C ₂ H ₄) _x	α-TiCl ₄ / Al(C ₂ H ₅) ₃	70–160	0.2–2.5	0.3	Rührkessel

* nicht bekannt.

Tab. 3.5 Homogen katalysierte Verfahren (Richtwerte für Bedingungen und Raum-Zeit-Ausbeuten sowie Reaktoren)

■ Initiator- Aktivierung

alle *Polymerisationsreaktionen* (ausgenommen sind die thermisch aktivierten Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen) werden durch Initiatoren / Reaktionsstarter in Gang gesetzt, die in sehr geringen Konzentrationen im Reaktionsgemisch vorliegen:

- *Polymerisationen* zählen zu den *Kettenwachstumsreaktionen* deren charakteristische Parameter in *Tab. 3.6a* enthalten sind:

Parameter	Reaktionstyp				
	radikalische Polymerisation	ionische Polymerisation			koordinative Metallkomplex-Polymerisation
Aktivierungsenergie [kJ/mol]	75 bis 125	8 bis 20			60 bis 105
Polymerisationstemperatur [K]	268 bis 573	195 bis 353			263 bis 423
Reagierende Bindungen	C=C	C=C	C=O	Ringöffnung	C=C
Polymerisationsenthalpie [kJ/mol] *)	63 bis 120	63 bis 100	50	8 bis 25	50 bis 100
Reinheitsanforderungen an Monomeres und Lösungsmittel	normal	sehr hoch			äußerst hoch
Initiatoren (bzw. Katalysatoren)	Peroxide, Azoverbindungen, Redox-Systeme	Basische Verbindungen, z. B. Alkyle, Amide (Anionische P.), Protonen- o. Lewis-Säuren (Kationische P.)			Ziegler-Natta-Katalysatoren z. B. TiCl ₄ / Al(C ₂ H ₅) ₃

Tab. 3.6a Charakteristische Parameter der verschiedenen Polymerisations-Typen

*) $\Delta h_i \equiv \frac{10^3}{M_i} \Delta \tilde{h}_i$

Δh_i in kJ/kg, $\Delta \tilde{h}_i$ in kJ/mol, M_i in g/mol
 ↳ *spezifische* Reaktionsenthalpie
 ↳ *molare* Reaktionsenthalpie

Beispiel: $\tilde{M}_{C_2H_4} = 28 \text{ g/mol}$; $\Delta \tilde{h}_{C_2H_4} = 101.5 \text{ kJ/mol}$;

$$\Delta h_{C_2H_4} = \frac{10^3}{28} 101.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \approx 3624 \text{ kJ/kg}$$

Monomeres	Substanz-Polymerisation	Lösungsmittel-Polymerisation	Emulsions-polymerisation	Suspensions-polymerisation	Fällungs-polymerisation
Ethylen	R	-	-	-	ZN
Propylen und höhere Olefine	ZN	-	-	-	ZN
Vinylchlorid	R	-	R	R	-
Styrol	R	R, A	R	R	R
Vinylacetat	R	R	R	R	-
Acrylsäure- und Methacrylsäurederivat	R	R	R	R	-
Isopren, Butadien	A	ZN	R	R	-
Trioxan	K	-	-	-	K
Formaldehyd	A	-	-	-	A
R - radikalisch			K - kationisch		
ZN - Ziegler-Natta-Katalysator			A - anionisch		

Tab. 3.6b Polymerisationsmechanismen und Polymerisationstechnologien einiger technisch wichtiger Monomere

- nach dem Prinzip der *heterogenen Gaskatalyse* erfolgt die technische Herstellung von: PE (Mitteldruckverfahren) und PP
- *Stufenwachstumsreaktionen* der Aufbau der Polymere erfolgt *stufenweise*, wobei jeder Reaktionsschritt zu einem stabilen Zwischenprodukt führt
 - Polyaddition
 - Polykondensation
 alle Stufenwachstumsreaktionen werden *thermisch* oder *katalytisch* gestartet. Nur bei *extrem hohen* Umsätzen $U \leq 1$ werden hohe Polymerisationsgrade erreicht.



Beispiele:

- reversible Polykondensationen : Polyamide, Polyester
- irreversible Polykondensationen : Pheno- und Aminoplaste
- Polyadditionen : Polyurethane

■ **elektrochemische Aktivierung**

den Edukten (Elektrolyt werden *Elektronen zugeführt* (*Reduktion* an der Kathode) oder *abgeführt* (*Oxidation* an der Anode):

- **Vorteile** elektrochemischer Reaktionen
 - hohe Selektivität
 - hohe Reinheit der (Elektrolyse-) Produkte
 - i. A. niedrige Reaktionstemperaturen zwischen 300 K und 400 K (Ausnahmen: Schmelzflusselektrolysen, die zwischen 900 K und 1500 K ablaufen)
 - Variationen von r_{eff} in weiten Bereichen durch Änderung der Elektrodenüberspannung bei konstanter Temperatur und ohne Selektivitätsabnahme
- **Nachteile**
 - hohe Energieverluste infolge des hohen ohmschen Widerstands des Elektrolyten, der Elektrodenüberspannungen sowie der Leitungsverluste
 - entstehende Abwärme (bei rel. niedrigem Temperaturniveau) kann i. A. nicht weiter genutzt werden
 - großer Platzbedarf
 - hohe Investitionskosten

Elektrolyse	Produkte
wässrige Elektrolyse Chloralkali - Elektrolyse Herstellung von Alkalichloraten Chlorwasserstoff - Elektrolyse Elektrolyse von Wasser Metallabscheidung aus Sulfatlösungen	Chlor, Alkalilauge, Wasserstoff Alkalichlorat, Wasserstoff Chlor, Wasserstoff Wasserstoff, Sauerstoff Kupfer, Zinn, Zink
Schmelzfluss-Elektrolyse Alkalichlorid - Elektrolyse Elektrolyse von Aluminiumoxid Elektrolyse von Erdalkalichloriden Elektrolyse von Seltenerdchloriden Elektrolyse zur Herstellung von Fluor	Chlor, Lithium, Natrium, Kalium Aluminium Chlor, Magnesium, Calcium, Beryllium Chlor, SE - Metalle Wasserstoff, Fluor
Organische Elektrosynthesen Kathodische Hydromerisierung von Acrylnitril Elektrosynthese von Tetraalkylblei *) Elektrolyse von Monomethyladipat (Adipinsäuremonomethylester) Kathodische Reduktion von Salicylsäure	Adipinsäuredinitril $Pb(CH_3)_4$, $Pb(C_2H_5)_4$ Dimethylsebacat (Sebacinsäuredimethylester) Salicylaldehyd

Tab. 3.7 technisch wichtige Elektrolysen

*) seit Einführung der bleifreien Kraftstoffe spielt diese Synthese keine Rolle mehr

■ **biochemische Aktivierung**

Zufuhr von Enzymen oder Mikroorganismen

Industrielles Verfahren	Produkt	Produktbildungstyp	Stoffwechsel
Herstellung von Hefe	Hefe	(1)	aerob
Herstellung von Sprit (Ethanol)	Alkohol	(2)	anaerob
Herstellung von Antibiotika	Penicilline	(3)	aerob
Herstellung von Dickungsmitteln	Dextrane	(4)	aerob
Biotransformationen	Zwischenprodukte	(5)	aerob/anaerob
Anreicherung von Erzen	Kupfer	(6)	aerob

Tab. 3.8 Auswahl industriell genutzter biochemischer Verfahren



zu Tab. 3.8

- (1) Verfahren zur Biomassegewinnung
- (2) Verfahren zur Gewinnung primärer Stoffwechselprodukte
- (3) Verfahren zur Gewinnung sekundärer Stoffwechselprodukte
- (4) Verfahren zur Gewinnung polymerer Substanzen
- (5) mikrobielle Zwischensynthesen
- (6) hydrometallurgische Prozesse

■ Photochemische Aktivierung

Zufuhr von Photonen : jedes absorbierte Photon (Edukt) erzeugt eine Elementarreaktion

es laufen folgende Prozesse ab:

- chemische Reaktion
- Fluoreszenzemission
- Wärmeabgabe durch Zusammenstöße mit Nachbarmolekülen
- strahlungslose Desaktivierung zum Triplettzustand

$$r_{\text{eff}} = f(c_i, \text{Anzahl } N_{\text{Ph}} \text{ und Wellenlängen der absorbierten Photonen, } x, y, z)$$

technische Beispiele:

- natürliche Photosynthese : pflanzlicher Stoffwechsel
- technische Synthese (bisher beschränkt auf sehr wertvolle Produkte oder auf Prozesse mit höheren Quantenausbeuten (10^3 bis 10^6):
 - Vitamin D aus Ergosterin
 - (radikalische) Kettenreaktionen:
 - ▲ Chlorierung von Benzol zu den Isomeren des Hexachlorocyclohexans
 - ▲ Halogenierung, Sulfochlorierung und Sulfoxidation von Paraffinen
 - ▲ Addition von Halogenen an Benzen und Camphen
 - ▲ Addition von Schwefelwasserstoff an Olefine
 - ▲ Photonitrosierung (Photooximierung) von Cyclohexan (\rightarrow Caprolactam, Perlon) und Cyclododecan
 - ▲ lichtinduzierte Polymerisationen (z. B. Acrylate, Methacrylate, Vinylverbindungen)
 - ▲ Typ - I - Oxidation von Trichlorethen zu Dichloracetylchlorid bzw. von Tetrachlorethen zu Trichloracetylchlorid
 - ▲ Vernetzende Fotopolymerisation zur Herstellung selbsthärtender Lacke und Buchdruckfarben sowie Photopolymerer Hochdruckplatten
 - Vorteile photochemischer Reaktionen
 - ▲ niedrige Reaktionstemperaturen ($0 < \vartheta < 100 \text{ }^\circ\text{C}$)
 - ▲ $p = 1 \text{ bar}$
 - ▲ Photoinitiatoren mit sehr geringer Aktivierungsenergie ($0.3 < \tilde{E}_A < 20 \text{ kJ/mol}$)
 - ▲ hohe Selektivitäten durch gezielte Anregung bestimmter chemischer Bindungen
 - ▲ Einsparung von Verfahrensstufen zur Herstellung bestimmter Produkte
 - ▲ Steuerung der RG r_{eff} durch Zu- und Abschalten der technischen Lichtquelle (Strahler) \rightarrow Automatisierbarkeit photochemischer Prozesse
 - ▲ häufig fallen Produkte in hoher Reinheit an
 - Nachteile photochemischer Reaktionen
 - ▲ mangelhafte Verfügbarkeit industrieller Strahler mit regelbarer Intensität in eng begrenzten Wellenlängenbereichen
 - ▲ Produktionsbedingte Schwankungen der optischen Eigenschaften, z. B. Wandablagerungen am Strahler, Veränderungen der Emissionsstärke der Lampen, spektrale Verschiebungen der Strahlungsenergieverteilung der Strahler
 - ▲ fertigungstechnische Schwierigkeiten bei der Herstellung großer Apparateile mit konstanten optischen Eigenschaften
 - ▲ die Konzentrations- und Temperaturprofile im Reaktor werden durch die Strahlungsintensitätsprofile überlagert
 - \Rightarrow Zahl der Einflussgrößen auf den Reaktionsablauf nimmt zu
 - \Rightarrow Anforderungen an Experimentiertechnik und numerischer Auswertung der Versuchsergebnisse können sehr groß werden
 - ▲ bei kleinen Quantenausbeuten werden die Energiekosten pro Masseneinheit Produkt hoch
 - ▲ bei stark undurchlässigen Reaktionsgemischen läuft die Reaktion nur in einer dünnen Schicht am Strahler ab \rightarrow *Bandreaktor* günstiger als ein Vollraumreaktor

■ plasmachemische Aktivierung

Erzeugung eines *Plasmas* im Lichtbogen oder durch Hochfrequenzentladungen
wichtige Teilschritte plasmachemischer Reaktionen:

- Erzeugung des Plasmastrahls
- Einbringen und Vermischen der Edukte mit dem Plasmastrahl
- Abschrecken der Reaktionsprodukte

technische Beispiele

- Plasmaverfahren zur Herstellung von Ethin aus KWs (Hoechst WLP - Verfahren (Wasserstoff - Lichtbogen - Pyrolyse))
- Herstellung von Ozon

■ tribochemische Aktivierung

durch Zufuhr von Reibungs- und Stoßenergie kann es bei Festkörpern zur *Tribolumineszenz* oder zur *Exoelektronenemission* kommen, wodurch chemische Reaktionen in Gang gesetzt werden können:

die RG $r_{\text{eff}} \neq f(T) \sim E_{\text{mech}}$

E_{mech} : zugeführte mechanische Energie

technische Beispiele

- Herstellung von Bleioxid aus Blei in Stahlmühlen
- Wirkung von Additiven in Schmierstoffen
- *Tribogalvanik* : Erzeugung metallischer Schichten aus Metallsalzlösungen durch Einwirkung mechanischer Prozesse
- aktivierte Feststoffe als *Katalysatoren* (*gemahlene Eisenoxide*) für die technische Gasentschwefelung
- Entwicklung neuer Baustoffe mit extremen Festigkeitseigenschaften
- Herstellung von *Carbonylen* ohne Anwendung extremer Druck- und Temperaturbedingungen mit der *Tribochemie*

■ kombinierte Aktivierung

3.2.2 Phasenverhältnisse im Reaktionsraum

es ist folgende Klassifizierung zweckmäßig:

- 1.0 Reaktionen in einer Phase**
 - 1.1 Gasphasenreaktionen
 - 1.2 Flüssigphasenreaktionen
- 2.0 Mehrphasenreaktionen (heterogene Reaktionen)**
 - 2.1 *Reaktionen an / in festen Stoffen*
 - 2.1.1 Katalytische Fluid / Feststoff Reaktionen**
 - 2.1.1.1 Gas / Feststoffkatalysierte Reaktionen (**heterogene Gaskatalyse**)
 - 2.1.1.2 Flüssigkeit / Feststoffkatalysierte Reaktionen
 - 2.1.1.3 Gas / Flüssigkeit / Feststoffkatalysierte Reaktionen (**Dreiphasenreaktionen**)
 - 2.1.2 Nichtkatalytische Fluid / Feststoff Reaktionen**
 - 2.1.2.1 Gas / Feststoff Reaktionen
 - 2.1.2.2 Flüssigkeit / Feststoffreaktionen
 - 2.1.2.3 Gas / Flüssigkeit / Feststoff Reaktion (**Dreiphasenreaktionen**)
 - 2.1.3 Nichtkatalytische Feststoff/Feststoff Reaktionen**
 - 2.2 *heterogene Fluid / Fluid Reaktionen*
 - 2.2.1 Gas / Flüssigkeit Reaktion (Chemisorption)
 - 2.2.2 Flüssigkeit / Flüssigkeit Reaktion

zu 1.1 Gasphasenreaktionen

- Verbrennungsreaktionen gasförmiger KWs (→ Energiewirtschaft)
- Chlorknallgasreaktion (→ HCl)
- Chlorierung, Nitrierung niederer KWs



- Mitteltemperatur - Pyrolyse (MTP) zur Olefinherstellung
- Hochtemperatur - Pyrolyse (HTP) zur Ethenherstellung

zu 1.2 Flüssigphasenreaktion

- Hydrolyse von Ethenoxid zu Ethenglykol
- die meisten Säure - Base - Katalysen
- Substanzpolymerisation (z. B. Styrol)
- Lösungspolymerisationen (z. B. Butadien, Isopren)

zu 2.0 heterogene Mehrphasenreaktionen

Makrokinetik (→ Kap. TC II - 1)

3.2.3 Reaktionsablauf

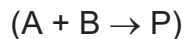
Der Ablauf einer chemischen Reaktion im *reaktionskinetischen Regime* wird i. A. bestimmt durch:

die *Temperatur T*, den *Systemdruck p*, die *Konzentration c_i* der Reaktanden sowie beispielsweise durch die *Katalysatoraktivität*, eine *Lichtintensität* oder die *Badspannung* bei Elektrolysen.

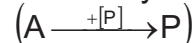
Neben diesen Abhängigkeiten, insbesondere von Temperatur und Konzentrationen, ist die *Kompliziertheit* des Reaktionsablaufes ein wichtiges Merkmal:

1.0 Grundtypen

1.1 einfache vollständig verlaufende (irreversible) Reaktionen

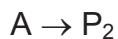
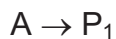


1.1.1 autokatalytische Reaktionen



1.2 zusammengesetzte (komplexe) Reaktionen

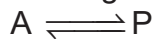
1.2.1 Parallelreaktionen:



1.2.2 Folgereaktionen (*offene Folgen*):



1.2.3 Gleichgewichts- oder reversible (unvollständig verlaufende) Reaktionen



2.0 Kombinationen der Grundtypen (Reaktionsnetzwerke)

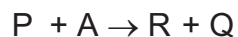
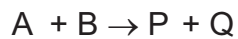
2.1 Parallel- und Folgereaktionen sowie auch mit zusätzlichen Polymerisationsreaktionen

2.2 konkurrierende Folgereaktionen



$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\}$$

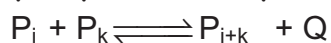
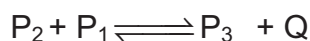
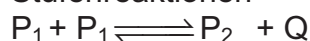
oder



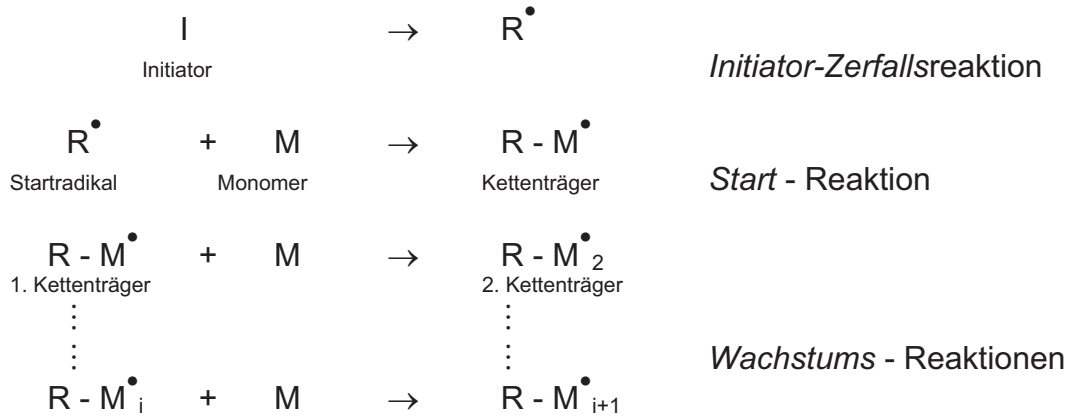
2.3 komplexe Reaktionen mit reversiblen Teilreaktionen



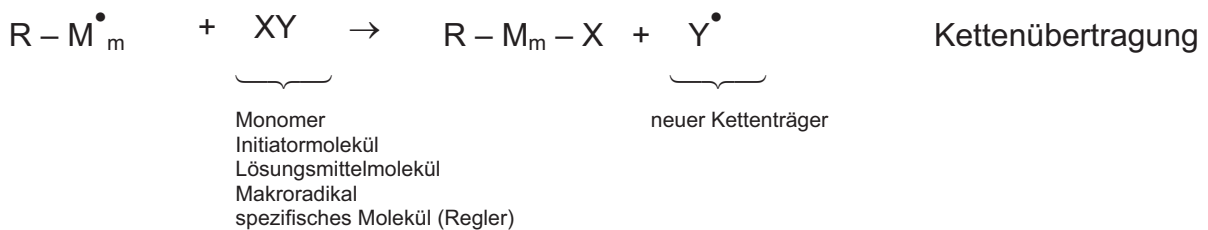
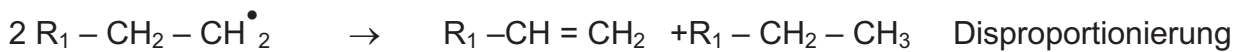
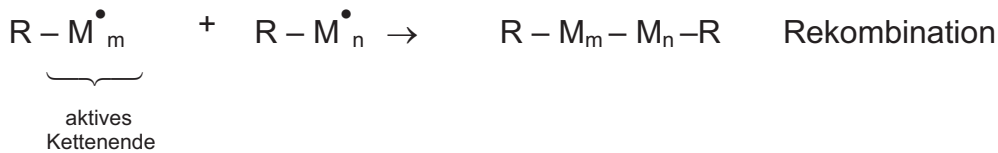
2.4 Stufenreaktionen



2.5 Kettenreaktionen *ohne* Verzweigung (*geschlossene* Folgen)



Kettenabbruch - Reaktionen:



2.6 Kettenreaktion *mit* Verzweigung (*geschlossene* Folgen)

es treten zu den in 2.5 erwähnten Reaktionen die so genannten *Verzweigungs-* Reaktionen auf, bei denen für *ein* verbrauchtes Radikal *mehr* als ein neues Radikal gebildet wird. Z. B.:



■ in der chemischen Technik:

- häufig liegen noch *wesentlich* kompliziertere Reaktionssysteme (so genannte *Reaktionsnetzwerke*) vor als die bisher erwähnten:
- dies ist i. A. durch das Auftreten *vieler Nebenprodukte* zu erkennen
- ⇒ sehr aufwendige Untersuchungen erforderlich
- ⇒ *mehrere Elementarreaktionen* werden zu *einer Bruttoreaktion* zusammengefasst



Reaktionstyp	Beispiel	Konzentrationsverlauf	Bemerkung
Einfache Reaktion	$A + B \rightarrow P$ $C_P + C_B = C_{B,in}$ $C_P + C_A = C_{A,in}$		Reaktion verläuft <i>irreversibel</i> bis zum vollständigen Umsatz $U_B = 1$ der Unterschusskomponente B ($C_{A,in} > C_{B,in}$)
Gleichgewichtsreaktion	$A + B \rightleftharpoons P$		Es stellt sich ein druck- und temperaturabhängiges <i>Gleichgewicht</i> ein
Parallelreaktion	$A \begin{matrix} \xrightarrow{r_1} Q \\ \xrightarrow{r_2} P \end{matrix}$		<i>Teilreaktionen</i> verlaufen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ($r_1 \neq r_2$)
Folgereaktion	$A \xrightarrow{r_1} P \xrightarrow{r_2} Q$		Es treten <i>Zwischenprodukte</i> auf, die weiter reagieren: $r_2 / r_1 \approx 1$, oder $r_2 / r_1 \gg 1$, oder $r_2 / r_1 \ll 1$
Autokatalyse	$A \xrightarrow{[P]} P$		Die Reaktion wird durch das entstehende <i>Produkt beschleunigt</i> z.B. $r = k C_A C_P$

Tab. 3.9: Konzentrationsverläufe $c_i(t)$ in Abhängigkeit vom Reaktionstyp

3.3 Homogene Gas- und Flüssigkeitsreaktionen

- theoretische Berechnung der RG r (bzw. r_R) einzelner Teilschritte homogener Reaktionen (Elementarreaktionen) möglich mit: (→Physikalische Chemie):

- einfache Stoßtheorie nach *Lewis* (1918)
- Theorie des aktivierten Komplexes (Übergangszustandes) nach *Evans / Polanyi* und *Eyring* (1935 / 1937)
- *Fukui* - Modell der Grenzorbital - Wechselwirkung (1970)

- RG r in der *flüssigen* Phase:

$$(r_{\text{theor.}} \approx r_{\text{exp.}})$$

verläuft die Reaktion in der *reinen* Phase des *Reaktanden*, dann ergibt sich häufig die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Häufigkeitsfaktor k_∞) aus der Stoßtheorie:

$$k_{\infty,l} \approx \frac{V_g}{V_l} k_{\infty,g} \left(\frac{V_g}{V_l} \approx 1000 \right), \text{ d. h. die RG } r \text{ ist in flüssiger Phase ca. 1000-fach größer}$$

als in der Gasphase

- RG r in einem *LM* bzw. *technischen Reaktionsgemisch* bereits große Abweichungen in einem Lösungsmittel (LM):
 $r_{\text{theor.}} \neq r_{\text{exp.}}$
 Einfluss des LM kann Reaktionsmechanismus ändern
- *RG r* für *Reaktorberechnung* die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_j müssen i. A. stets *experimentell* bestimmt werden
- Zur folgenden Berechnung der Konzentrations-Zeit-Verläufe $c_i(t)$ werden die folgenden (*einschränkenden*) Annahmen gemacht:
 - isotherme Reaktionen ohne Volumenänderungen ($V = \text{const.}$) der Reaktionsmasse bei konstantem Druck p
 - die Reaktion wird meist als *Elementarreaktion* betrachtet
 - die Reaktionen laufen in einem *BR* ab
 - die formulierten Geschwindigkeitsgleichungen (unten) gelten i. A. nur in einem *bestimmten* Konzentrations-, Temperatur- oder Druckbereich. Extrapolation auf andere Reaktionsbedingungen sind i. A. *nicht* möglich
 - im Folgenden wird auch die *dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit* $\Phi(U)$ verwendet, die in den Tabellen 3.1, 4.2, 4.4 für einige Geschwindigkeitsgleichungen enthalten ist.
 - es werden keine *komplexe* Reaktionen, sondern nur *single* Reaktionen betrachtet.

3.3.1 Reaktionen der Ordnung $n = 0$

- *Vorkommen*

bei *heterogenen* Reaktionen, im Sättigungsbereich (d. h. bei hohen Drücken bei einem Bedeckungsgrad $\Theta \approx 1$) der *äußeren* Katalysatoroberfläche



nach Gln. (3.1.24) ist ($n_A = n = 0$):

$$\boxed{r} = kc_A^n = kc_A^0 = \boxed{k} \quad (3.3.1)$$

die RG r ist $\neq f(c_A) = \text{const.}$



nach Gl. (3.1.4a) folgt für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit

R_A ($i \equiv A, j = 1$):

$$R_A = \frac{dc_A}{dt} = v_A r \quad (3.3.2a)$$

oder mit Gl. (3.3.1):

$$R_A = \frac{dc_A}{dt} = v_A k \quad (3.3.2b)$$

$$k \quad [\text{mol}/(\text{m}^3 \text{ s})]$$

bestimmte Integration von DGL (3.3.2b):

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} dc_A = v_A k \int_0^t dt \quad (3.3.2c)$$

oder

$$c_A(t) = c_{A,0} - (-v_A) kt \quad (3.3.2d)$$

$$v_A < 0$$

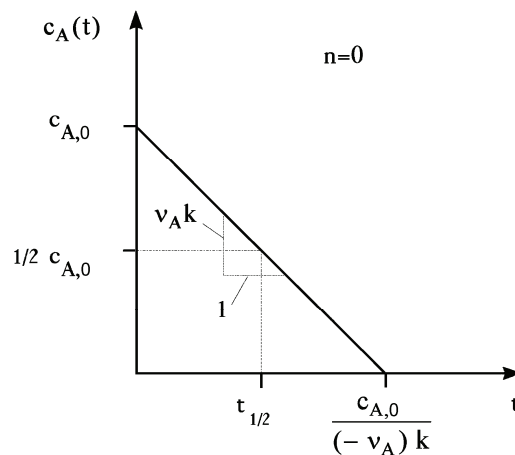


Abb. 3.14 Konzentrations- / Zeitverlauf $c_A(t)$ nach Gl. (3.3.2d) für eine Reaktion der Ordnung $n = 0$; grafische Ermittlung von k

Halbwertszeit $t_{1/2}$ (DT 50, Disappearance Time)

aus Gl. (3.3.2d) folgt für $c_A(t_{1/2}) = c_{A,0}/2$:

$$t_{1/2} = \frac{c_{A,0}}{(-v_A) 2k} \quad (3.3.2e)$$

■ dimensionslose Formalkinetik

$$r(U) = r_o \Phi(U) \quad (3.1.28)$$

mit Gl. (3.3.1) erhält man durch Koeffizientenvergleich:

$$r_o = k \quad (3.3.3a)$$

$$\Phi(U) = 1 \Rightarrow \quad (3.3.3b)$$

$$r = k \quad (3.3.3c)$$



Mit Gln. (3.3.3c), (3.1.4a) für $j = 1$ folgt:

$$\frac{dc_A}{dt} = \boxed{-c_{A,0} \frac{dU}{dt} = v_A r} = v_A k \quad \text{oder} \quad \frac{dU}{dt} = \frac{(-v_A)}{c_{A,0}} k \quad (3.3.3d)$$

$$\text{oder} \quad \int_0^U dU = \frac{(-v_A)}{c_{A,0}} k \int_0^t dt \quad \text{oder} \quad \boxed{U(t) = \frac{(-v_A)}{c_{A,0}} kt} \equiv \boxed{1 - \frac{c_A(t)}{c_{A,0}}} \quad (3.3.3e)$$

$$\frac{dU}{dt} = \frac{(-v_A)}{c_{A,0}} r(t) \Rightarrow \boxed{U(t) = \frac{(-v_A)}{c_{A,0}} \int_0^t r(t) dt}$$

3.3.2 Reaktionen der Ordnung $n = 1$

■ Vorkommen / Bedeutung

viele technische Reaktionen, z. B. Isomerisierung von KWs oder Zerfalls- bzw. Crackreaktionen verlaufen *formal* nach erster Ordnung bzw. nach *pseudo - erster* Ordnung:

wie bereits erwähnt verläuft eine Reaktion mit $n = 1$ allerdings nur in seltenen Fällen als *Elementar* - Reaktion

⇒ sie verläuft vielmehr über Zwischenstufen die zunächst zu einer komplexen Geschwindigkeitsgleichung führen. In *vielen Fällen* kann er jedoch so *vereinfacht* werden, dass eine Geschwindigkeitsgleichung der Ordnung $n = 1$ resultiert (Lindemann, (1922))

Beispiele für exakt $n = 1$:

- radioaktiver Zerfall (Kernreaktionen) [$N = N_0 e^{-\lambda t}$; $\tau = 1/\lambda$: Lebensdauer]
- $N_2O_5 \xrightarrow{k} N_2O_4 + 1/2 O_2$ (in CCl_4 bei $45^\circ C$)
- $CH_3OCH_3 \longrightarrow CH_4 + H_2 + CO$

■ $v_A A \xrightarrow{k} v_P P$

nach Gln. (3.1.24) ist ($n_A = n = 1$):

$$\boxed{r = kc_A} \quad (3.3.4)$$

aus Gln. (3.1.4a), (3.3.4) folgt für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R_A ($i \equiv A, j = 1$):

$$R_A = \frac{dc_A}{dt} = v_A r = \boxed{v_A kc_A} \quad (3.3.5a)$$

k [1/s]

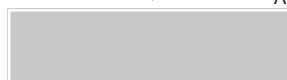
Integration von DGL (3.3.5a):

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = v_A k \int_0^t dt \quad (3.3.5b)$$

$$\text{oder} \quad \ln c_A(t) = \ln c_{A,0} - (-v_A) kt \quad v_A < 0 \quad (3.3.5c)$$

$$\text{bzw.} \quad \boxed{c_A(t) = c_{A,0} e^{-(v_A) kt}} \quad , \quad v_A < 0 \quad (3.3.5d)$$

Aus Gl. (3.3.5d) lässt sich aufgrund von $\ln c_A(t) = \ln c_{A,0} - (-v_A) kt$ die Geschwindigkeitskonstante k [aus Steigung] grafisch bestimmen, wenn $c_A(t)$ - Messungen vorliegen.



Halbwertszeit $t_{1/2}$

für $c_A(t) = c_{A,0} / 2$ folgt aus Gl. (3.3.5d):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{(-v_A) k} \neq f(c_{A,0}) \tag{3.3.6}$$

unabhängig von Anfangskonzentration $c_{A,0}$

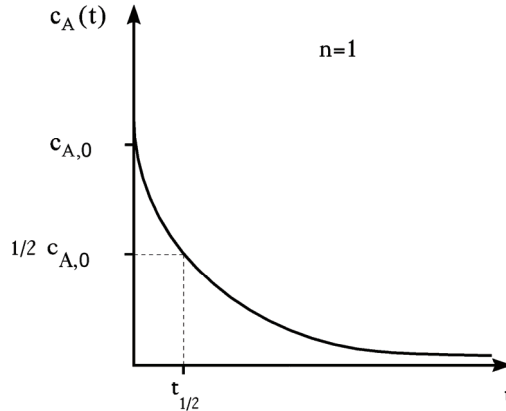
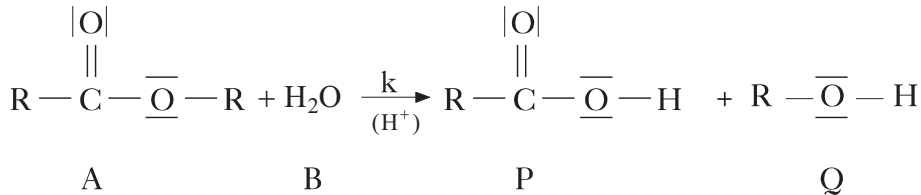


Abb. 3.15 Konzentrations- / Zeit - Verlauf $c_A(t)$ nach Gl. (3.3.5d) für eine Reaktion der Ordnung $n = 1$

■ Reaktionen pseudo - erster Ordnung

Beispiele:

- Rohrzucker + Wasser $\xrightarrow{(H^+)}$ (α) - D - Glucose + (α) - D - Fructose
- Esterverseifung (Esterhydrolyse) in saurem Medium:



$$r = k c_A c_B \tag{3.3.7a}$$

infolge des großen Überschusses an H_2O , d. h. es ist $c_{B,0} \gg c_{A,0}$, ändert sich c_B praktisch nicht während der Reaktion, d. h. $c_B \approx c_{B,0} = \text{const.}$:

$$r = \underbrace{kc_{B,0}}_{k'} c_A \equiv k' c_A \tag{3.3.7b}$$

mit

$$k' \equiv kc_{B,0} \tag{3.3.7c}$$

$$k \quad [m^3 / (mol \cdot s)]$$

$$k' \quad [1/s]$$

oder aus Gln. (3.3.7b), (3.3.2a):

$$R_A = \frac{dc_A}{dt} = v_A k' c_A, \hat{=} \text{Gl. (3.3.5a)} \tag{3.3.7d}$$



■ dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit

$$r = r_0 \Phi(U) \quad (3.1.28)$$

aus Gln. (3.3.4), (3.1.30a) folgt:

$$r = k c_A = k c_{A,0} (1-U) \quad (3.3.8a)$$

aus Gln. (3.1.28), (3.3.4) folgt durch Koeffizientenvergleich:

$$r_0 = k c_{A,0} \quad (3.3.8b)$$

$$\Phi(U) = 1-U \quad (3.3.8c)$$

Mit Gln. (3.3.8a), (3.1.4a) für $j = 1$ folgt:

$$\frac{dc_A}{dt} = -c_{A,0} \frac{dU}{dt} = v_A r = v_A k c_{A,0} (1-U) \quad \text{oder} \quad \int_0^U \frac{dU}{1-U} = -v_A k \int_0^t dt$$

$$\text{oder} \quad \boxed{U(t) = 1 - e^{-(v_A)kt}} \quad \boxed{= 1 - \frac{c_A(t)}{c_{A,0}}} \quad (3.3.8d)$$

→ Tab. 4.7

3.3.3 Reaktionen der Ordnung $n = 2$

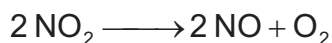
■ Vorkommen

viele technische Reaktionen verlaufen *formal* häufig mit der *Gesamtordnung* $n = 2$ ab.

Allerdings ist der Geschwindigkeitsansatz oft ziemlich kompliziert, da der bimolekulare Schritt nur Teil eines komplexen Reaktionsmechanismus ist

technische Beispiele sind:

- Dimerisierung (Typ1) olefinischer KWs (z. B. von Butadien)
- Hydrierung / Chlorierung (Typ2) olefinischer KWs
- *alkalische* Esterverseifung (Esterhydrolyse)
- *Zerfall* von NO_2 :



- für *Typ 1* gilt nach Gln. (3.1.24) [$n_A = n = 2$]:

$$\boxed{r = k c_A^2} : \text{hier wird die chemische Reaktion } \textit{nicht} \text{ als} \quad (3.3.10)$$

Elementarreaktion betrachtet

aus Gln. (3.1.4a), (3.3.10) folgt für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit

R_A ($i \equiv A, j = 1$):

$$R_A = \frac{dc_A}{dt} = v_A r = \boxed{v_A k c_A^2} \quad (3.3.11a)$$

$$k \quad [\text{m}^3/(\text{mol s})]$$

bestimmte Integration der DGL (3.3.11a) führt zu:



$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = v_A k \int_0^t dt \quad (3.3.11b)$$

oder

$$\frac{1}{c_A(t)} = (-v_A) k t + \frac{1}{c_{A,0}} \quad (3.3.12a)$$

und mit $c_P(t) = \frac{v_P}{(-v_A)} (c_{A,0} - c_A(t))$ nach Gl. (2.1.13h), wenn $c_{P,0} = 0$ gilt:

$$\frac{c_{A,0}}{c_P(t)} = \frac{1}{v_P} \frac{1}{k t c_{A,0}} + \frac{(-v_A)}{v_P} \quad (3.3.12b)$$

Nach Gl. (3.3.12a) lässt sich k *grafisch* bestimmen, wenn $c_A(t)$ - Messungen vorliegen.

Halbwertszeit $t_{1/2}$

für $c_A(t) = c_{A,0} / 2$ folgt aus Gl. (3.3.12a):

$$t_{1/2} = \frac{1}{(-v_A) k c_{A,0}} \quad (3.3.13)$$

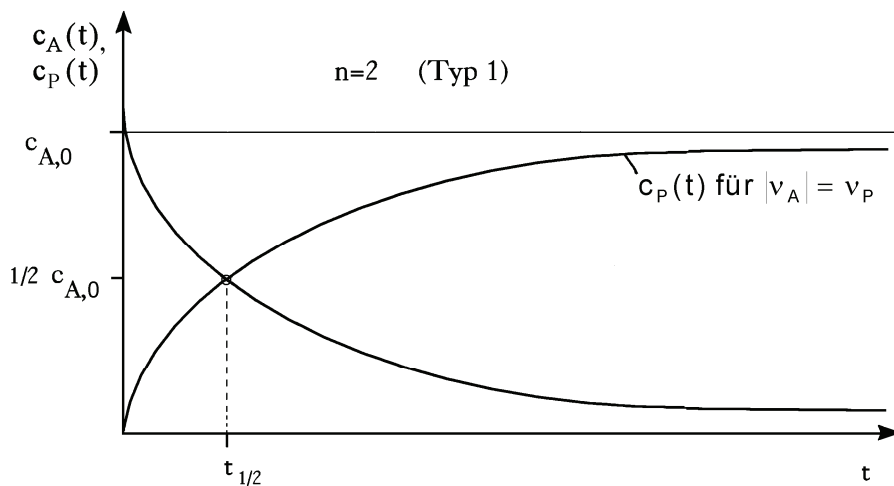


Abb. 3.16 Konzentrations- / Zeit- Verlauf $c_A(t)$ nach Gl. (3.3.12a) für eine Reaktion der Ordnung $n = 2$ (Typ1)

- für *Typ 2* gilt nach Gl. (3.1.24) [$n_A = n_B = 1$]:

$$r = k c_A c_B \quad (3.3.14)$$

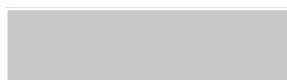
aus Gln. (3.1.4a), (3.3.14) folgt für R_A, R_B ($i \equiv A, i \equiv B, j = 1$):

$$R_A \equiv \frac{dc_A}{dt} = v_A r = v_A k c_A c_B \quad (3.3.15a)$$

$$R_B \equiv \frac{dc_B}{dt} = v_B r = v_B k c_A c_B \quad (3.3.15b)$$

$$k \quad [m^3 / (mol s)]$$

die DGLs (3.3.15a, b) sind für $v_A = v_B$ identisch



zur *Integration*, z. B. der DGL (3.3.15a), muss c_B durch c_A (oder c_A durch c_B) ausgedrückt werden (*allgemeiner* Fall):

nach Gl. (2.1.13e) gilt die stöchiometrische Bilanz:

$$c_{B,0} - c_B = \frac{(-v_B)}{(-v_A)} (c_{A,0} - c_A) \quad (2.1.13e)$$

oder es werden, soweit realistisch, *vereinfachende* Annahmen gemacht:

- *Sonderfall 1:*

$$c_{A,0} = c_{B,0} \Rightarrow \text{aus Gl. (2.1.13e)}$$

$$c_B = \frac{(-v_B)}{(-v_A)} c_A \quad (3.3.16a)$$

- *Sonderfall 2:*

eines der Edukte, z. B. *B*, liegt im großen Überschuss vor, d. h. es ist:

$$c_{B,0} \gg c_{A,0} \Rightarrow c_B \approx c_{B,0} \approx \text{const.} \quad (3.3.16b)$$

- *Integration* von DGL (3.3.15a) im *allgemeinen* Fall aus Gln. (3.3.15a), (2.1.13e) folgt:

$$\boxed{-\frac{dc_A}{dt} = (-v_B) k c_A^2 + [(-v_A) c_{B,0} - (-v_B) c_{A,0}] k c_A} \quad (3.3.17a)$$

Lösung [Partialbruchzerlegung, s. *Bronstein*] von Gl. (3.3.17a):

$$\frac{c_A(t)}{c_{A,0}} = \frac{[(-v_A) c_{B,0} - (-v_B) c_{A,0}] \exp\left(\frac{[(-v_B) c_{A,0} - (-v_A) c_{B,0}] kt}{c_{A,0}}\right)}{(-v_A) c_{B,0} - (-v_B) c_{A,0} \exp\left(\frac{[(-v_B) c_{A,0} - (-v_A) c_{B,0}] kt}{c_{A,0}}\right)} \quad (3.3.17b)$$

- *Integration* von DGL (3.3.15a) für **Sonderfall 1** aus Gln. (3.3.15a), (3.3.16a) folgt:

$$\frac{dc_A}{dt} = v_B k c_A^2 \quad (3.3.18a)$$

Lösung von DGL. (3.3.18a) analog Gl. (3.3.12a):

$$\boxed{\frac{1}{c_A(t)} = (-v_B) kt + \frac{1}{c_{A,0}}} \quad (3.3.18b)$$

und mit Gl. (3.3.16a):

$$\boxed{\frac{1}{c_B(t)} = (-v_A) kt + \frac{(-v_A)}{(-v_B) c_{A,0}} \frac{1}{c_{A,0}}} \quad (3.3.18c)$$

sowie für $c_Q(t)$ analog Gl. (2.1.13j) für $i \equiv Q$ und $c_{Q,0} = 0$

$$c_Q(t) = \frac{v_Q}{(-v_A)} (c_{A,0} - c_A(t)) \quad (3.3.19a)$$

aus Gln. (3.3.18b, 3.3.19a) folgt:



$$\frac{c_{A,0}}{c_Q(t)} = \frac{(-v_A)}{(-v_B)} \frac{1}{v_Q} \frac{1}{k t c_{A,0}} + \frac{(-v_A)}{v_Q} \quad (3.3.19b)$$

- *Integration* von DGL (3.3.15a) für **Sonderfall 2** aus Gln. (3.3.15a), (3.3.16b) folgt ($c_B \approx c_{B,0} = \text{const.}$):

$$\frac{dc_A}{dA} = v_A \underbrace{k c_{B,0}}_{k'} c_A \equiv v_A k' c_A \quad (3.3.20a)$$

$$\text{mit } k' \equiv k c_{B,0} \quad (3.3.20b)$$

$$k' \quad [1/s]$$

Lösung von DGL (3.3.20a) ist analog Gl. (3.3.5d):

$$c_A(t) = c_{A,0} e^{-(v_A) k' t} \quad (3.3.20c)$$

■ Einführung der *Reaktionslaufzahl* λ



$$r = k c_A c_B \quad (3.3.14)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = v_A r = v_A k c_A c_B \quad (3.3.15a)$$

mit Gl. (3.1.11f) folgt aus Gl. (3.3.15a):

$$\frac{1}{v_A} \frac{dc_A}{dt} \equiv \frac{d\lambda}{dt} = k c_A c_B \quad (3.3.20d)$$

mit den Gln. (2.1.13a, b) für c_A, c_B folgt aus Gl. (3.3.20d):

$$\frac{d\lambda}{dt} = k (c_{A,0} + v_A \lambda) (c_{B,0} + v_B \lambda) \quad (3.3.20e)$$

Integration [Partialbruchzerlegung s. *Bronstein*] der DGL (3.3.20e) ist *bedeutend einfacher* als die von DGL (3.3.17a).

Mit Partialbruchzerlegung folgt:

$$\int_0^\lambda \frac{d\lambda(t)}{[c_{A,0} + v_A \lambda(t)][c_{B,0} + v_B \lambda(t)]} \equiv k \int_0^t dt$$

■ dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit

$$r = r_0 \Phi(U) \quad (3.1.28)$$

• Typ 2, *Sonderfall 1*

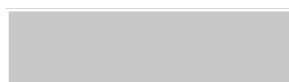
aus Gln. (3.3.14), (3.1.30a), (3.3.16a) ergibt sich:

$$r = \frac{(-v_B)}{(-v_A)} k c_A^2 = \frac{(-v_B)}{(-v_A)} k c_{A,0}^2 (1-U)^2 \quad (3.3.21a)$$

aus den Gln. (3.1.28), (3.3.21a) folgt durch Koeffizientenvergleich:

$$r_0 \equiv \frac{(-v_B)}{(-v_A)} k c_{A,0}^2 \quad (3.3.21b)$$

$$\Phi(U) \equiv (1-U)^2 \quad (3.3.21c)$$



Mit Gln. (3.3.21a), (3.1.4a) für $j = 1$ folgt:

$$\frac{dc_A}{dt} = -c_{A,0} \frac{dU}{dt} = v_A r = v_A \frac{(-v_B)}{(-v_A)} k c_{A,0}^2 (1-U)^2$$

$$\frac{dU}{dt} = (-v_B) k c_{A,0} (1-U)^2 \quad \text{oder} \quad \boxed{U(t) = \frac{v_B k c_{A,0} t}{1 + v_B k c_{A,0} t}} \quad (3.3.21d)$$

- *allgemeiner Fall* (Typ 2)

aus den Gln. (3.3.14), (3.1.30a, b) folgt:

$$r = k c_A c_B = \underbrace{k c_{A,0} c_{B,0}}_{r_0} \underbrace{(1-U)(1-\lambda_E U)}_{\Phi(U)} \quad (3.3.22a)$$

aus den Gln. (3.1.28), (3.3.22a) folgt durch Koeffizientenvergleich:

$$r_0 \equiv k c_{A,0} c_{B,0} \quad (3.3.22b)$$

$$\Phi(U) \equiv (1-U)(1-\lambda_E U) \quad (3.3.22c)$$

Mit Gln. (3.3.22a), (3.1.4a) folgt:

$$\frac{dU}{dt} = (-v_A) k c_{B,0} (1-U)(1-\lambda_E U) \quad (3.3.22d)$$

3.3.4 Reaktionen der Ordnung $n = 3$

■ *Vorkommen / Bedeutung*

trimolekulare Reaktionen sind ziemlich selten, da Dreierstöße wesentlich unwahrscheinlicher sind als Zweierstöße. Allerdings gibt es wichtige Reaktionen die nur als Dreierstöße ablaufen:

die *Rekombination* freier Atome bzw. Radikale (z. B. bei Polymerisationen) in der Gasphase bei denen ein direkter Stoßpartner erforderlich ist um die Energie abzuführen.

Andererseits gibt es *nicht wenige* Brutto - Reaktionen deren Geschwindigkeitsgleichung von *formal* der Gesamtordnung $n = 3$ ist, aber meistens *keinen* Dreierstoß - Reaktionsmechanismus aufweisen:



- für *Typ 1* gilt nach Gln. (3.1.24a) [$n_A = n = 3$]:

$$\boxed{r = k c_A^3} \quad (3.3.25)$$



aus den Gln. (3.1.4a), (3.3.25) folgt für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R_A ($i \equiv A, j = 1$):

$$R_A \equiv \frac{dc_A}{dt} = v_A r = v_A k c_A^3 \quad (3.3.26a)$$

$$k \quad [m^6 / (mol^2 s)]$$

Integration der DGL (3.3.26a):

$$\int_{c_{A,in}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^3} = v_A k \int_0^t dt \quad (3.3.26b)$$

oder

$$\frac{1}{c_A^2(t)} = 2(-v_A)kt + \frac{1}{c_{A,0}^2} \quad (3.3.27)$$

Nach Gl. (3.3.27) lässt sich aus einem $1/c_A^2(t) - t$ - Diagramm k (aus Steigung) bestimmen.

Halbwertszeit $t_{1/2}$

für $c_A(t) = \frac{c_{A,0}}{2}$ folgt aus Gl. (3.3.27):

$$t_{1/2} = \frac{3}{2(-v_A)k c_{A,0}^2} \quad (3.3.28)$$

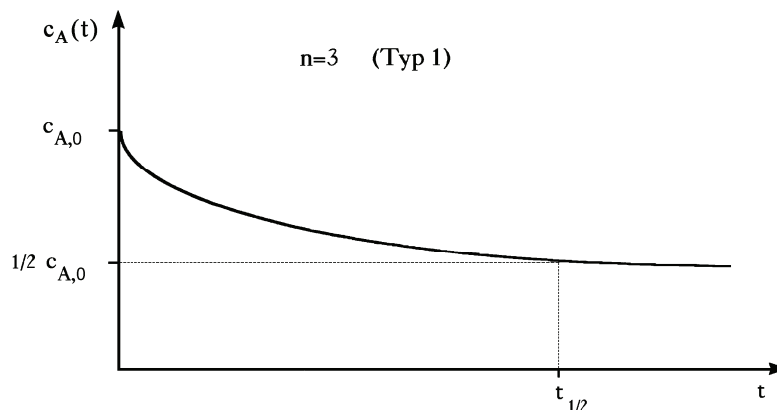


Abb. 3.17 Konzentrations- / Zeit - Verlauf $c_A(t)$ nach Gl. (3.3.27) für eine Reaktion der Ordnung $n = 3$ (Typ1)

- Typ 2

nach Gln. (3.1.24b) gilt [$n_A = 2, n_B = 1$]:

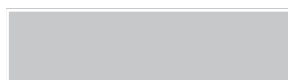
$$r = k c_A^2 c_B \quad (3.3.29)$$

aus den Gln. (3.1.4a), (3.3.29) folgt für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten R_A, R_B ($i \equiv A, i \equiv B, j = 1$):

$$R_A \equiv \frac{dc_A}{dt} = v_A r = v_A k c_A^2 c_B \quad (3.3.30a)$$

$$R_B \equiv \frac{dc_B}{dt} = v_B r = v_B k c_A^2 c_B \quad (3.3.30b)$$

$$k \quad [m^6 / (mol^2 s)]$$



für die Integration von DGL (3.3.30a) gelten entsprechend *analoge* Überlegungen wie für die Integration der DGL (3.3.15a):

- Integration von DGL (3.3.30a) im *allgemeinen* Fall:
aus Gln. (3.3.30a), (2.1.13e) folgt:

$$\boxed{-\frac{dc_A}{dt} = (-v_B) k c_A^3 + [(-v_A) c_{B,0} - (-v_B) c_{A,0}] k c_A^2} \quad (3.3.30c)$$

Lösung von DGL (3.3.30c) ist explizit nicht angebar \Rightarrow nur *numerische* Lösung.

spezielle Sonderfälle:

z. B. für $v_A = -2$ und $v_B = -1$, $v_P = 1$, d. h. für $2A + B \xrightarrow{k} P$ erhält man als Lösung von DGL (3.3.30c)

$$\frac{1}{2c_{B,0} - c_{A,0}} \left[\frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0} c_A} + \frac{1}{2c_{B,0} - c_{A,0}} \ln \frac{c_{B,0} c_A}{c_{A,0} c_B} \right] = kt \quad (3.3.30d)$$

für $2c_{B,0} \neq c_{A,0}$

- ▲ *Sonderfall 1* (B liegt in großem Überschuss vor)

$$c_{B,0} \gg c_{A,0} \Rightarrow c_B \approx c_{B,0} = \text{const.}$$

aus Gl (3.3.29) folgt also:

$$r = kc_{B,0}c_A^2 \equiv k'c_A^2 \quad : \text{pseudo 2. Ordnung bezüglich A} \quad (3.3.31a)$$

$$k' \equiv k c_{B,0}$$

$$k' \quad [m^3 / (mol s)]$$

- ▲ *Sonderfall 2* (A liegt in großem Überschuss vor)

$$c_{A,0} \gg c_{B,0} \Rightarrow c_A \approx c_{A,0} = \text{const.}$$

aus Gl (3.3.29) folgt also:

$$r = kc_{A,0}^2c_B \equiv k'c_B^2 \quad : \text{pseudo 2. Ordnung bezüglich B} \quad (3.3.31b)$$

$$k' \equiv k c_{A,0}^2$$

$$k' \quad [1/s]$$

- *Typ 3*



$$v_A = v_B = v_C = -1$$

nach Gln. (3.1.24c) [$n_A = n_B = n_C = 1$] gilt:

$$\boxed{r = k c_A c_B c_C} \quad (3.3.32)$$

aus den Gln. (3.1.4a), (3.3.32) folgt für R_A, R_B, R_C ($i \equiv A, i \equiv B, i \equiv C, j = 1$):

$$R_A = R_B = R_C \text{ oder}$$

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = v_A r = -k c_A c_B c_C \quad (3.3.33a)$$

nach Gln. (2.1.13a, b) gilt:

$$c_A = c_{A,0} - \lambda \quad (3.3.34a)$$

$$c_B = c_{B,0} - \lambda \quad (3.3.34b)$$



und entsprechend gilt für c_C :

$$c_C = c_{C,0} - \lambda \quad (3.3.34c)$$

Gln. (3.3.34a bis c) in Gl. (3.3.33a), ergibt:

$$\frac{d\lambda}{dt} = k (c_{A,0} - \lambda)(c_{B,0} - \lambda)(c_{C,0} - \lambda) \quad (3.3.33b)$$

Integration der DGL (3.3.33b) über *Partialbruchzerlegung* ergibt:

$$\frac{1}{(c_{C,0} - c_{A,0})(c_{B,0} - c_{A,0})} \ln \frac{c_{A,0}}{c_A} - \frac{1}{(c_{C,0} - c_{B,0})(c_{B,0} - c_{A,0})} \ln \frac{c_{B,0}}{c_B} + \frac{1}{(c_{C,0} - c_{B,0})(c_{C,0} - c_{A,0})} \ln \frac{c_{C,0}}{c_C} = kt \quad (3.3.33c)$$

▲ Bemerkung zu Gl. (3.3.33c)

- Gl. (3.3.33c) *nur gültig*, wenn erfüllt ist:

$$c_{C,0} \neq c_{A,0}$$

$$c_{C,0} \neq c_{B,0}$$

$$c_{B,0} \neq c_{A,0}$$

⇒

Gl. (3.3.33c) wird ungültig, wenn zwei der Anfangskonzentrationen *gleich* sind

- für $c_{A,0} = c_{B,0} = c_{C,0}$ folgt aus den Gln. (3.3.34a bis c):

$$c_A = c_B = c_C \Rightarrow \text{aus Gl. (3.3.32)}$$

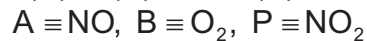
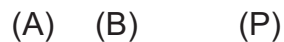
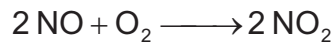
$$r = k c_A^3 \quad (\text{Typ 1})$$

(3.3.25)

■ formal *negative* Aktivierungsenergie \tilde{E}_A

● *Vorkommen*

bei formal trimolekularen Reaktionen:



wenn dem geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt ein sich *schnell* einstellendes *Gleichgewicht vorgelagert* ist

für solche Reaktionen kann die Aktivierungsenergie \tilde{E}_A scheinbar negativ sein,

d. h. $\tilde{E}_A < 0$ (→ Nr. 4, Tab. 3.3)



$$r = k p_A^2 p_B \quad (3.3.36a)$$

anderer Reaktionsmechanismus ist möglich, wenn die Moleküle A *dimerisieren* können:



$$\Delta \tilde{h}_{R,298}^\phi < 0$$

und



$$r_1 = k_1 p_{A_2} p_B \quad (3.3.36b)$$



aus Gl. (3.3.37a) folgt:

$$K_p \equiv \frac{p_{A_2}}{p_A^2} \quad (3.3.38)$$

Gl. (3.3.38) in (3.3.36b):

$$r_1 = k_1 K_p p_A^2 p_B \quad (3.3.36c)$$

aus den Gln. (3.3.36a), (3.3.36c) folgt durch Koeffizientenvergleich:

$$k(T) = k_1(T) K_p(T) \quad (3.3.39a)$$

mit den *Arrhenius* - Ansätzen nach Gl. (3.1.35b) gilt:

$$k(T) = k_\infty e^{-\frac{\tilde{E}_A}{RT}} \quad (3.3.39b)$$

$$k_1(T) = k_{\infty,1} e^{-\frac{\tilde{E}_{A,1}}{RT}} \quad (3.3.39c)$$

und der Gleichung für $K_p(T)$:

$$K_p(T) = e^{\frac{(-\Delta\tilde{h}_{R,298}^\phi)}{RT}} e^{\frac{\Delta\tilde{S}_{R,298}^\phi}{R}} \quad (3.3.40)$$

Gln. (3.3.40), (3.3.39b, c) in Gl. (3.3.39a) ergibt:

$$e^{-\frac{1}{RT} \tilde{E}_A} = \frac{k_{\infty,1} e^{\frac{\Delta\tilde{S}_{R,298}^\phi}{R}}}{k_\infty} e^{-\frac{1}{RT} [\tilde{E}_{A,1} - (-\Delta\tilde{h}_{R,298}^\phi)]} \quad (3.3.41a)$$

oder

$$\tilde{E}_A = \tilde{E}_{A,1} - (-\Delta\tilde{h}_{R,298}^\phi) \quad (3.3.41b)$$

$\Rightarrow E_A < 0$, wenn gilt:

$$\tilde{E}_{A,1} < \underbrace{(-\Delta\tilde{h}_{R,298}^\phi)}_{< 0} \quad (3.3.41c)$$

die (*scheinbare*) Aktivierungsenergie \tilde{E}_A nach Gl. (3.3.41b) der Reaktion (3.3.35)

ist also *negativ*, wenn die Beziehung (3.3.41c) für eine *exotherme*

Dimerenbildung Gl. (3.3.37a) erfüllt ist

■ dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit

$$r = r_o \Phi(U) \quad (3.1.28)$$

• Typ 1

$$r = k c_A^3 \quad (3.3.25)$$

mit Gl. (3.1.30a) folgt aus Gl. (3.3.25):

$$r = k c_{A,0}^3 (1-U)^3 \quad (3.3.42)$$

aus den Gln. (3.3.42), (3.1.28) folgt durch Koeffizientenvergleich:

$$r_o \equiv k c_{A,0}^3 \quad (3.3.43a)$$



$$\Phi(U) \equiv (1-U)^3 \quad (3.3.43b)$$

- *Typ 2*

$$r = k c_A^2 c_B \quad (3.3.29)$$

mit den Gln. (3.1.30a, 1b) folgt aus Gl. (3.3.29):

$$r = k c_{A,0}^2 (1-U)^2 c_{B,0} (1-\lambda_E U) \quad (3.3.44)$$

aus den Gln. (3.3.44), (3.1.28) folgt durch Koeffizientenvergleich:

$$r_o \equiv k c_{A,0}^2 c_{B,0} \quad (3.3.45a)$$

$$\Phi(U) \equiv (1-U)^2 (1-\lambda_E U) \quad (3.3.45b)$$

- *Typ 3*

$$r = k c_A c_B c_C \quad (3.3.32)$$

analog zu Gl. (3.1.30b) ergibt sich für c_C Gl. (2.1.25c):

$$c_C = c_{C,0} \left(1 - \frac{v_C}{v_A} \frac{c_{A,0}}{c_{C,0}} U \right) \quad (3.3.46a)$$

oder

$$c_C \equiv c_{C,0} (1 - \lambda_{E,C} U) \quad (3.3.46b)$$

mit

$$\lambda_{E,C} \equiv \frac{(-v_C) c_{A,0}}{(-v_A) c_{C,0}} \quad (\rightarrow \text{analog Gl. (2.1.25c)}) \quad (3.3.46c)$$

mit den Gln. (3.1.30a, b), (3.3.33b) folgt aus Gl. (3.3.32):

$$r = k c_{A,0} (1-U) c_{B,0} (1-\lambda_E U) c_{C,0} (1-\lambda_{E,C} U) \quad (3.3.47)$$

aus den Gln. (3.3.47), (3.1.28) folgt durch Koeffizientenvergleich:

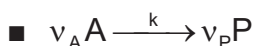
$$r_o \equiv k c_{A,0} c_{B,0} c_{C,0} \quad (3.3.48a)$$

$$\Phi(U) \equiv (1-U)(1-\lambda_E U)(1-\lambda_{E,C} U) \quad (3.3.48b)$$

3.3.5 Reaktionen der Ordnung n

- *Vorkommen / Bedeutung*

Reaktionen der Ordnung $n > 3$ sind extrem selten und kommen praktisch *nicht* vor; allerdings haben zahlreiche Reaktionen formal Geschwindigkeitsgleichungen vom *Typ* der Ordnung n



nach Gl. (3.1.24) ist ($n_A = n$):

$$r = k c_A^n \quad (3.3.49)$$

aus den Gln. (3.1.4a), (3.3.49) folgt für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit $R_A (i \equiv A, j = 1)$:



$$R_A \equiv \frac{dc_A}{dt} = v_A k c_A^n \tag{3.3.50a}$$

$$k \left[\left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^{n-1} \frac{1}{\text{s}} \right]$$

Integration von DGL (3.3.50a):

$$\int_{c_{A,in}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} = v_A k \int_0^t dt \tag{3.3.50b}$$

oder

$$\frac{1}{1-n} \left[\frac{1}{c_A(t)^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,in}^{n-1}} \right] = (-v_A)kt \quad n \neq 1$$

bzw.

$$\frac{1}{c_A(t)^{n-1}} = (-v_A)(n-1)kt + \frac{1}{c_{A,in}^{n-1}} \quad n \neq 1 \tag{3.3.50c}$$

Halbwertszeit $t_{1/2}$

für $c_A(t) = c_{A,in} / 2$ folgt aus Gl. (3.3.50c):

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(-v_A)(n-1)k c_{A,in}^{n-1}} \quad n \neq 1 \tag{3.3.51}$$

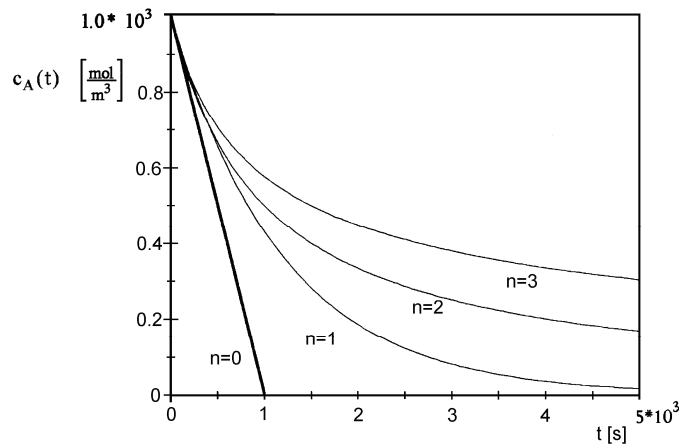


Abb. 3.18 Konzentrations- / Zeitverläufe $c_A(t)$ für Reaktionen der Ordnungen $n = 0, n = 1, n = 2$ und $n = 3$ nach den Gln. (3.3.2d), (3.3.5d), (3.3.12a) und (3.3.27) mit den Daten:

$$c_{A,0} = 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}, \quad v_A = -1, \quad k = 10^{-6} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^{n-1} \frac{1}{\text{s}}$$

• **Folgerungen** aus Abb. 3.18

- für alle $n > 0$ (außer $n = 0$) ist die Reaktion erst nach der Zeit $t \rightarrow \infty$ beendet
- Reaktion ist umso langsamer beendet, je größer n

- Startgeschwindigkeit (Anfangs - RG) $r_o(t \rightarrow 0) = \left. \frac{dc_A}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = \text{const. für alle } n;$

r bleibt allein bei $n = 0$ konstant.



- je größer n , umso größer ist die Abweichung $r < r_0$ und umso schneller nimmt die RG $r(t) = -\frac{dc_A(t)}{dt}$ ab bzw. umso *kleiner* wird RG $r(t)$, d. h. umso geringere Umsätze $U(t) \approx \int_0^t r(t) dt$ werden erzielt.

