

Dynamik und Kinetik

Zeitabhängige Prozesse jenseits des Gleichgewichts

04. Formale Kinetik komplizierterer Reaktionen

PD Dr. Till Biskup

Physikalische Chemie

Universität des Saarlandes

Wintersemester 2020/21





- 🔑 Im Gleichgewicht müssen ein beliebiger molekularer Prozess und seine Umkehrung mit derselben Geschwindigkeit ablaufen.
- 🔑 Für Geschwindigkeitsgesetze komplizierterer Reaktionen lassen sich nur in Spezialfällen analytische Lösungen angeben.
- 🔑 Bei Parallelreaktionen dominiert die Reaktion mit der größeren Geschwindigkeitskonstante die Gesamtreaktion.
- 🔑 Bei Folgereaktionen ist die Reaktivität des Zwischenprodukts entscheidend für den Ablauf der Gesamtreaktion.
- 🔑 Die Gleichungen für Folgereaktionen vereinfachen sich stark unter der Bodensteinschen Quasistationaritätsbedingung.

Mikroskopische Reversibilität

Parallelreaktionen

Folgereaktionen

Quasistationarität

mikroskopische Reversibilität

Ein makroskopisches System befindet sich nur dann im Gleichgewicht, wenn alle mikroskopischen Elementarprozesse, die darin ablaufen können, im Gleichgewicht vorliegen.

-  mikroskopische Prozesse sind umkehrbar (Zeitumkehrinvarianz)
-  laufen in beiden Richtungen mit identischer Geschwindigkeit ab

Zeitumkehrinvarianz (*T-symmetry*)

Eigenschaft der meisten physikalischen Gesetze, gegenüber einer Umkehrung der Zeit invariant zu sein

- ☛ mikroskopische Reversibilität lässt sich sinngemäß auf gekoppelte makroskopische Gleichgewichte übertragen

detailliertes Gleichgewicht

Im Gleichgewicht sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für einen beliebigen Elementarprozess und seine Umkehrung gleich groß.

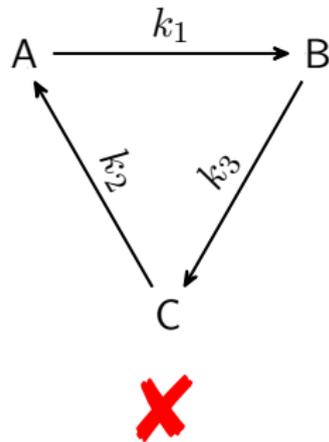
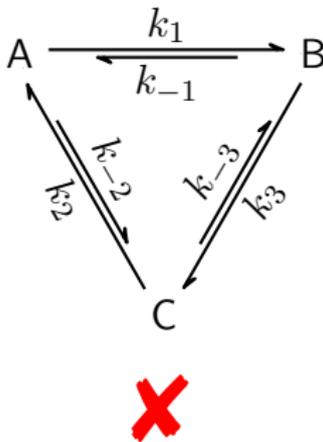
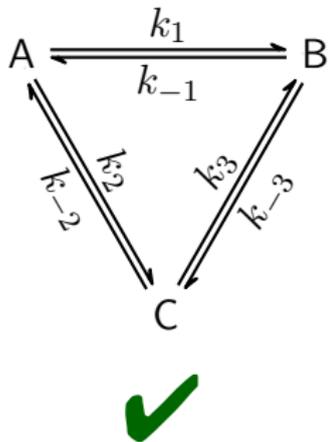
Folge für chemische Gleichgewichte

$$K = \prod_i K_i \quad (1)$$

K_i – Gleichgewichtskonstanten der Teilgleichgewichte

“ Corresponding to every individual process there is a reverse process, and in a state of equilibrium the average rate of every process is equal to the average rate of its reverse process.

– Gilbert N. Lewis



Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 11(1925):179–184

Mikroskopische Reversibilität

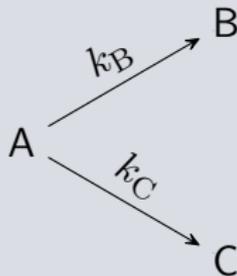
Parallelreaktionen

Folgereaktionen

Quasistationarität

Parallelreaktion

parallele Reaktionsmöglichkeiten desselben Edukts (hier: A) zu unterschiedlichen Produkten (hier: B, C) mit den zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten k_B, k_C :



- 📌 Konzentration der Produkte hängt vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_B und k_C ab

drei Fälle grundsätzlich unterscheidbar

- ▶ $k_B \approx k_C$
Beide Produkte A und B werden zu ähnlichen Anteilen gebildet.
 - ▶ $k_B \ll k_C$
Es wird quasi nur Produkt C gebildet.
 - ▶ $k_B \gg k_C$
Es wird quasi nur Produkt B gebildet.
- 👉 schnellste Reaktion entscheidend für den Reaktionsweg und die Gesamtgeschwindigkeit

Annahmen

- ▶ vollständig ablaufende Reaktionen
- ▶ Reaktionen erster Ordnung

Geschwindigkeitsgesetz für den Abbau des Eduktes A

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_B[A] + k_C[A] = (k_B + k_C)[A] \quad (2)$$

Integration

$$[A] = [A]_0 \exp(- (k_B + k_C)t) \quad (3)$$

- ☛ analog zum Geschwindigkeitsgesetz für eine Elementarreaktion erster Ordnung

Überprüfung: Integration durch Separation der Variablen

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_B + k_C)[A]$$

$$-\frac{d[A]}{(k_B + k_C)[A]} = dt \quad (4)$$

$$-\frac{1}{k_B + k_C} \frac{d[A]}{[A]} = dt \quad (5)$$

$$-\frac{1}{k_B + k_C} \int \frac{d[A]}{[A]} = \int dt \quad (6)$$

Anfangsbedingungen: $[A] = [A]_0$ für $t = 0$

$$-\frac{1}{k_B + k_C} \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_{t=0}^t dt \quad (7)$$

$$-\frac{1}{k_B + k_C} (\ln [A] - \ln [A]_0) = t \quad (8)$$

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -(k_B + k_C)t \quad (9)$$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \exp \left(- (k_B + k_C)t \right) \quad (10)$$

$$[A] = [A]_0 \exp \left(- (k_B + k_C)t \right)$$

Nächster Schritt

- ▶ Geschwindigkeitsgesetz für die Konzentration [B] der Komponente B

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[A] \quad (11)$$

Einsetzen der Lösung für [A]:

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 \exp(- (k_B + k_C)t) \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_B[A]_0 \exp(- (k_B + k_C)t) \end{aligned} \quad (12)$$

Integration über Separation der Variablen

$$\begin{aligned}\frac{d[B]}{dt} &= k_B[A]_0 \exp(- (k_B + k_C)t) \\ \frac{d[B]}{k_B[A]_0} &= \exp(- (k_B + k_C)t) dt\end{aligned}\quad (13)$$

$$\frac{1}{k_B[A]_0} \int_{[B]_0}^{[B]} d[B] = \int_{t=0}^t \exp(- (k_B + k_C)t) dt \quad (14)$$

Anfangsbedingung: $[B]_0 = 0$ für $t = 0$

- ▶ linke Seite trivial
- ▶ rechte Seite über allgemeine Integrationsregeln lösbar

$$\frac{1}{k_B[A]_0} \int_{[B]_0}^{[B]} d[B] = \int_{t=0}^t \exp(- (k_B + k_C)t) dt$$

linke Seite – $[B]_0 = 0$ für $t = 0$

$$\int_{[B]_0}^{[B]} d[B] = [B] - [B]_0 = [B] \quad (15)$$

rechte Seite – allgemeinen Regeln zur Integration

$$\int \exp(-ax) dx = -\frac{1}{a} \exp(-ax) \quad (16)$$

Mit $a = (k_B + k_C)$ ergibt sich

$$\frac{1}{k_B[A]_0} [B] = -\frac{1}{k_B + k_C} \left(\exp(- (k_B + k_C)t) \right) \Big|_{t=0}^t \quad (17)$$

für $t = 0$ folgt $\exp(0) = 1$

$$\frac{1}{k_B[A]_0} [B] = -\frac{1}{k_B + k_C} \left(\exp(- (k_B + k_C)t) - 1 \right) \quad (18)$$

Ausklammern von -1

$$\frac{1}{k_B[A]_0} [B] = \frac{1}{k_B + k_C} \left(1 - \exp(- (k_B + k_C)t) \right) \quad (19)$$

Nenner auf die rechte Seite bringen

$$[B] = \frac{k_B [A]_0}{k_B + k_C} \left(1 - \exp \left(- (k_B + k_C)t \right) \right) \quad (20)$$

Vereinfachung: Ausmultiplizieren von $[A]_0$

$$[B] = \frac{k_B}{k_B + k_C} \left([A]_0 - \underbrace{[A]_0 \exp \left(- (k_B + k_C)t \right)}_{[A]} \right) \quad (21)$$

$$[A] = [A]_0 \exp \left(- (k_B + k_C)t \right)$$

$$[B] = \frac{k_B}{k_B + k_C} ([A]_0 - [A]) \quad (22)$$

Letzter Schritt

- ▶ Beziehung für die Konzentration $[C]$ der Komponente C

$$\frac{d[C]}{dt} = k_C[A] \quad (23)$$

Einsetzen der Lösung für $[A]$

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 \exp(- (k_B + k_C)t) \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_C[A]_0 \exp(- (k_B + k_C)t) \end{aligned} \quad (24)$$

Integration über Separation der Variablen

$$\frac{d[C]}{k_C[A]_0} = \exp(- (k_B + k_C)t) \quad (25)$$

$$\frac{1}{k_C[A]_0} \int_{[C]_0}^{[C]} d[C] = \int_{t=0}^t \exp(- (k_B + k_C)t) \quad (26)$$

Anfangsbedingung: $[C]_0 = 0$ für $t = 0$

- ▶ linke Seite trivial
- ▶ rechte Seite analog zur Lösung für [B]

Ergebnis der Integration

$$[C] = \frac{k_C [A]_0}{k_B + k_C} \left(1 - \exp \left(- (k_B + k_C) t \right) \right) \quad (27)$$

Vereinfachung: Ausmultiplizieren von $[A]_0$

$$[C] = \frac{k_C}{k_B + k_C} \left([A]_0 - \underbrace{[A]_0 \exp \left(- (k_B + k_C) t \right)}_{[A]} \right) \quad (28)$$

$$[C] = \frac{k_C}{k_B + k_C} ([A]_0 - [A]) \quad (29)$$

☛ Sieht (fast) so aus wie die Lösung für $[B]$...

Direkter Vergleich der Lösungen für [B] und [C]

$$[B] = \frac{k_B}{k_B + k_C} ([A]_0 - [A])$$

$$[C] = \frac{k_C}{k_B + k_C} ([A]_0 - [A])$$

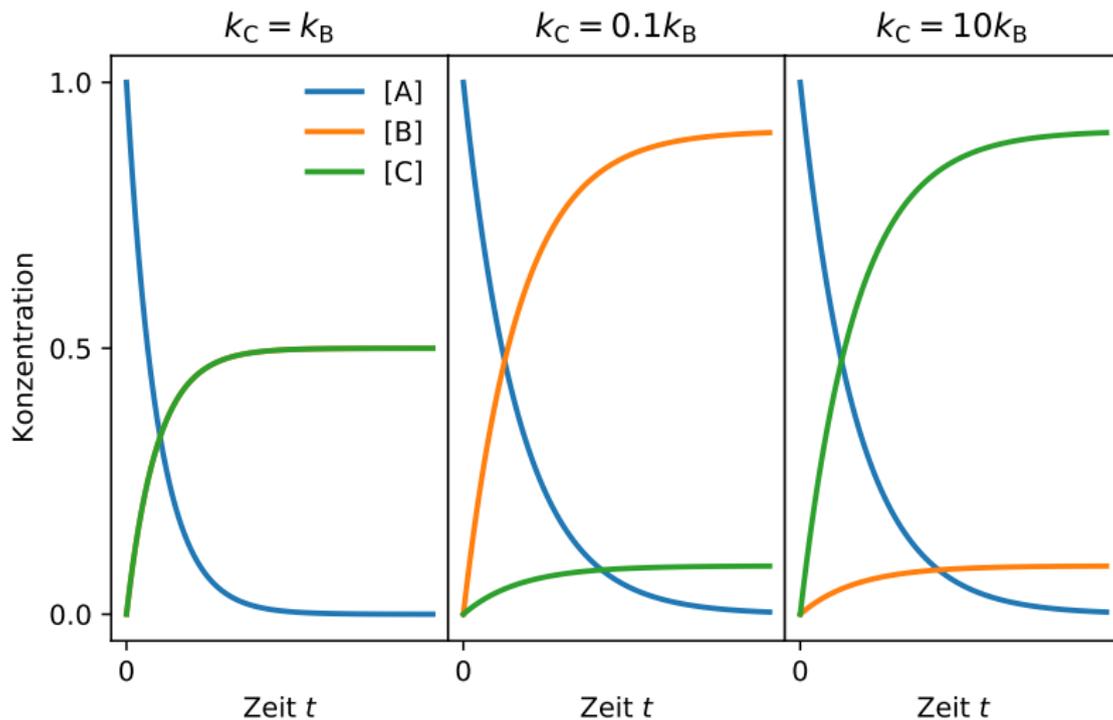
☛ subtiler Unterschied: Geschwindigkeitskonstante im Zähler

Quantitative Diskussion

$$k_B \approx k_C \quad \rightarrow \quad [B] \approx [C]$$

$$k_B \ll k_C \quad \rightarrow \quad [B] \ll [C]$$

$$k_B \gg k_C \quad \rightarrow \quad [B] \gg [C]$$



Voraussetzungen der hergeleiteten Geschwindigkeitsgesetze

- ▶ geschlossenes System
- ▶ unidirektionale Reaktionen erster Ordnung
- ▶ Anfangsbedingungen $[B]_0 = 0$ und $[C]_0 = 0$ für $t = 0$

Relevanz

- ▶ häufig Parallelreaktionen, aber ein gewünschtes Produkt
- ▶ Kontrolle der Geschwindigkeitskonstanten erlaubt Ausbeutenerhöhung des gewünschten Produkts

❓ Frage

Wie lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten kontrollieren?

Mikroskopische Reversibilität

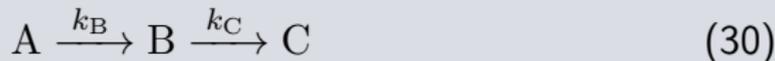
Parallelreaktionen

Folgereaktionen

Quasistationarität

Folgereaktion

Reaktion eines Eduktes A über ein Intermediat B zu einem Produkt C mit den zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten k_B, k_C :



- ▶ hier: Abfolge zweier unidirektionaler Reaktionen erster Ordnung
- ▶ gegenüber der Parallelreaktion scheinbar nur wenig komplexer
- ▶ aber: führt zu inhomogenen Differenzialgleichungen

Voraussetzungen

- ▶ geschlossenes System
- ▶ irreversible Reaktionen erster Ordnung
- ▶ $[A]_0 \neq 0$ und $[B]_0 = [C]_0 = 0$ für $t = 0$

Geschwindigkeitsgesetze

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_B[A] \quad (31)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[A] - k_C[B] \quad (32)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_C[B] \quad (33)$$

Zeitabhängigkeit von [A]

- ▶ Geschwindigkeitsgesetz identisch mit jenem der Elementarreaktion erster Ordnung
- ▶ mathematisch: gewöhnliche homogene lineare Differenzialgleichung (DGL) erster Ordnung
- ▶ Lösung sofort angebar

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_B[A]$$
$$[A] = [A]_0 \exp(-k_B t) \quad (34)$$

- ▶ Prototyp für gewöhnliche homogene lineare DGL erster Ordnung



gewöhnliche homogene lineare Differenzialgleichung erster Ordnung

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{dy}{dx} = y'(x) = -a \cdot f(x) = -ay \quad (35)$$

Terminologie

gewöhnlich nur normale, keine partiellen Ableitungen

homogen rechte Seite lediglich Summe von Ableitungen von $f(x)$,
keine weitere Funktion $g(x)$ als Summand

linear rechte Seite lineare Funktion von x

1. Ordnung nur erste Ableitung, $\frac{d}{dx}$



Lösung durch Separation der Variablen

$$\int \frac{dy}{dx} = -a \int dx \quad (36)$$

anschließende Integration nach y bzw. x

$$\ln |y| = -ax + c_0 \quad (37)$$

$$|y| = \exp(c_0) \exp(-ax) \quad (38)$$

$$y = c \exp(-ax) \quad \text{mit} \quad c = \pm \exp(c_0) \quad (39)$$

Zusammenfassung

$$\frac{dy}{dx} = -ay \quad y = c \exp(-ax)$$



Bestimmung der Konstante c

Anfangsbedingungen: $y = y_0$ für $x = x_0$

$$y(x_0) = y_0 = c \exp(-ax_0) \quad (40)$$

$$c = y_0 \exp(ax_0) \quad (41)$$

$$\begin{aligned} y(x) &= y_0 \exp(ax_0) \exp(-ax) \\ &= y_0 \exp(ax_0 - ax) \end{aligned}$$

$$y(x) = y_0 \exp(-a(x - x_0)) \quad (42)$$

- ☛ bekanntes Ergebnis, hier formal hergeleitet
- ☛ wichtig für die Lösung inhomogener linearer Differenzialgleichungen erster Ordnung



Geschwindigkeitsgesetze

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_B[A] \qquad [A] = [A]_0 \exp(-k_B t) \quad \checkmark$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[A] - k_C[B] \qquad [B] = ?$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_C[B]$$

- ☛ Geschwindigkeitsgesetz für [B] ist eine *inhomogene* gewöhnliche lineare DGL erster Ordnung

Satz

Die allgemeine Lösung $y(x)$ einer inhomogenen gewöhnlichen linearen Differenzialgleichung

$$y'(x) = -f(x)y(x) + g(x)$$

ist gleich der Summe der allgemeinen Lösung $y_h(x)$ der zugehörigen homogenen Differenzialgleichung $y'(x) = -f(x)y(x)$ und einer partikulären (speziellen) Lösung $y_p(x)$ der inhomogenen Differenzialgleichung, d.h.

$$y(x) = y_h(x) + y_p(x) .$$

Vorgehen zur Lösung einer inhomogenen linearen Differenzialgleichung

- 1 Bestimme die allgemeine Lösung der zugehörigen homogenen Differenzialgleichung.
- 2 Ermittle eine partikuläre (spezielle) Lösung der inhomogenen Gleichung und addiere sie zur allgemeinen Lösung der homogenen Differenzialgleichung.

Frage

- ▶ Wie bestimmt man eine partikuläre (spezielle) Lösung der inhomogenen Differenzialgleichung?

Mögliche Strategie

- ▶ Variation der Konstanten (Lagrange)



gewöhnliche inhomogene lineare Differenzialgleichung erster Ordnung

$$\frac{dy}{dx} = y'(x) = a(x)y(x) + b(x) \quad (43)$$

mit der Inhomogenität $b(x)$

zugehörige homogene Differenzialgleichung

$$\frac{dy}{dx} = y'(x) = a(x)y(x) \quad (44)$$

☛ homogene Differenzialgleichung lösen (Variation der Konstanten)



Sei A eine Stammfunktion von a , so dass gilt:

$$A(x) = \int_{x_0}^x a(t) dt \quad (45)$$

wobei x_0 eine geeignete Randbedingung sein muss, ergibt sich für die homogenen Differenzialgleichung

$$\frac{dy}{dx} = y'(x) = a(x)y(x)$$

die Lösung

$$y(x) = c \exp(A(x)) \quad (46)$$

wobei c aus den Anfangsbedingungen bestimmt werden muss.



Ansatz zur Lösung der inhomogenen Differenzialgleichung

$$y(x) = c(x) \exp(A(x)) \quad (47)$$

unter Einführung der Funktion $c(x)$

Überprüfung: Ansatz ableiten (Produktregel!)

$$y'(x) = a(x) \underbrace{c(x) \exp(A(x))}_{y(x)} + c'(x) \exp(A(x)) \quad (48)$$

Umformen

$$y'(x) = a(x)y(x) + c'(x) \exp(A(x)) \quad (49)$$



Vergleich mit der ursprünglichen inhomogenen Differenzialgleichung

$$y'(x) = a(x)y(x) + b(x)$$

$$y'(x) = a(x)y(x) + c'(x) \exp(A(x))$$

gewählter Ansatz kann nur dann eine Lösung sein, wenn gilt

$$b(x) = c'(x) \exp(A(x)) \quad (50)$$

$$c'(x) = b(x) \exp(-A(x)) \quad (51)$$

Ansatz enthält die Funktion $c(x)$, nicht deren Ableitung $c'(x)$

- ☛ $c'(x)$ integrieren
- ☛ anschließend $c(x)$ in Ansatz einsetzen



Integration in den Grenzen x_0, x

$$c(x) = \int_{x_0}^x b(t) \exp(-A(t)) dt \quad (52)$$

- ☛ nur an einer speziellen Lösung interessiert
- ☛ $x_0 = 0$

Einsetzen von $c(x)$ in den Ansatz

$$y_p(x) = \exp(A(x)) \int_{x_0}^x b(t) \exp(-A(t)) dt \quad (53)$$

partikuläre (spezielle) Lösung mit $y_p(x_0) = 0$



allgemeine Lösung der inhomogenen Differenzialgleichung

$$y(x) = y_h(x) + y_p(x) \quad (54)$$

Einsetzen und Ausklammern:

$$y(x) = c \exp(A(x)) + \exp(A(x)) \int_{x_0}^x b(t) \exp(-A(t)) dt \quad (55)$$

Lösung der inhomogenen Differenzialgleichung

$$y(x) = \exp(A(x)) \left(\int_{x_0}^x b(t) \exp(-A(t)) dt + c \right) \quad (56)$$

☛ c aus den Anfangsbedingungen bestimmen

Differenzialgleichung für die Konzentration [B]

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[A] - k_C[B]$$

Lösung für [A] einsetzen

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[A]_0 \exp(-k_B t) - k_C[B] \quad (57)$$

homogene Komponente der inhomogenen Differenzialgleichung

$$\left(\frac{d[B]}{dt} \right)_h = -k_C[B] \quad (58)$$

allgemeine Lösung der homogenen Differenzialgleichung

$$[B]_h = c \exp(-k_C t) \quad (59)$$

Integrationskonstante c ergibt sich aus den Anfangsbedingungen

Ansatz für die Lösung der inhomogenen Differenzialgleichung

$$[B] = c(t) \exp(-k_C t) \quad (60)$$

- ▶ gleicht der Lösung der homogenen Differenzialgleichung bis auf die Variation der Konstanten
- ▶ muss abgeleitet werden (Produktregel beachten)

$$\frac{d[B]}{dt} = c'(t) \exp(-k_C t) + (-k_C) c(t) \exp(-k_C t) \quad (61)$$

$$= c'(t) \exp(-k_C t) - k_C \underbrace{c(t) \exp(-k_C t)}_{[B]} \quad (62)$$

Vergleich mit der inhomogenen Differenzialgleichung

$$\begin{aligned}\frac{d[B]}{dt} &= k_B[A]_0 \exp(-k_B t) - k_C[B] \\ \frac{d[B]}{dt} &= c'(t) \exp(-k_C t) - k_C[B]\end{aligned}$$

ergibt zwingend, dass

$$c'(t) \exp(-k_C t) = k_B[A]_0 \exp(-k_B t) \quad (63)$$

und damit für $c'(t)$ durch einfaches Umstellen

$$c'(t) = \exp(k_C t) k_B[A]_0 \exp(-k_B t) \quad (64)$$

$$c'(t) = \exp(k_C t) k_B [A]_0 \exp(-k_B t)$$

Vereinfachen: Exponenten zusammenfassen (u.a. Herausziehen von -1)

$$c'(t) = k_B [A]_0 \exp(- (k_B - k_C) t) \quad (65)$$

Integrieren: Im Ansatz taucht $c(t)$ auf, nicht $c'(t)$

$$c(t) = \int k_B [A]_0 \exp(- (k_B - k_C) t) dt$$
$$c(t) = -\frac{k_B [A]_0}{k_B - k_C} \exp(- (k_B - k_C) t) + c \quad (66)$$

☛ Hier nur an spezieller Lösung interessiert, deshalb $c = 0$

Einsetzen des Terms für $c(t)$ in den Ansatz

$$c(t) = -\frac{k_B[A]_0}{k_B - k_C} \exp\left(- (k_B - k_C)t\right)$$
$$[B] = c(t) \exp(-k_C t)$$

partikuläre (spezielle) Lösung:

$$[B]_p = -\frac{k_B[A]_0}{k_B - k_C} \exp\left(- (k_B - k_C)t\right) \exp(-k_C t) \quad (67)$$

$$= -\frac{k_B[A]_0}{k_B - k_C} \exp(-k_B t + k_C t - k_C t)$$

$$[B]_p = -\frac{k_B[A]_0}{k_B - k_C} \exp(-k_B t) \quad (68)$$

Lösung der inhomogenen Differenzialgleichung

$$[B] = [B]_h + [B]_p \quad (69)$$

$$[B]_h = c \exp(-k_C t) \quad (70)$$

$$[B]_p = -\frac{k_B [A]_0}{k_B - k_C} \exp(-k_B t) \quad (71)$$

- ☛ Lösung der homogenen Differenzialgleichung enthält c
- ☛ Bestimmung von c aus der Gleichung für $c(t)$ durch Ausnutzen der Anfangsbedingung $c(t) = 0$ für $t = 0$

$$c(t) = -\frac{k_B[A]_0}{k_B - k_C} \exp(- (k_B - k_C)t) + c$$

Anfangsbedingung: $c(t) = 0$ für $t = 0$

$$c(t=0) = 0 = -\frac{k_B[A]_0}{k_B - k_C} \underbrace{\exp(- (k_B - k_C)t)}_{=1 \text{ für } t=0} + c \quad (72)$$

$$c = \frac{k_B[A]_0}{k_B - k_C} \quad (73)$$

☛ Einsetzen in die Lösung für die inhomogene Differenzialgleichung

Einsetzen der Lösungen inklusive der Konstanten c

$$[B] = [B]_h + [B]_p$$

$$[B] = c \exp(-k_C t) - \frac{k_B [A]_0}{k_B - k_C} \exp(-k_B t)$$

$$= \frac{k_B [A]_0}{k_B - k_C} \exp(-k_C t) - \frac{k_B [A]_0}{k_B - k_C} \exp(-k_B t)$$

$$[B] = \frac{k_B [A]_0}{k_B - k_C} (\exp(-k_C t) - \exp(-k_B t)) \quad (74)$$

Ergebnis (-1 ausklammern)

$$[B] = \frac{k_B [A]_0}{k_C - k_B} (\exp(-k_B t) - \exp(-k_C t)) \quad (75)$$



Geschwindigkeitsgesetze

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_B[A] \quad [A] = [A]_0 e^{-k_B t} \quad \checkmark$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[A] - k_C[B] \quad [B] = \frac{k_B[A]_0}{k_C - k_B} \left(e^{-k_B t} - e^{-k_C t} \right) \quad \checkmark$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_C[B] \quad [C] = \text{?}$$

☛ letzter Schritt: Geschwindigkeitsgesetz für [C]

Aus der Bilanz

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C] \quad (76)$$

lässt sich durch Umstellen und Einsetzen schließlich $[C]$ berechnen:

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B] \quad (77)$$

$$[C] = [A]_0 - [A]_0 e^{-k_B t} - \frac{k_B [A]_0}{k_C - k_B} \left(e^{-k_B t} - e^{-k_C t} \right) \quad (78)$$

Hier kann nun zunächst $[A]_0$ ausgeklammert werden:

$$[C] = [A]_0 \left(1 - e^{-k_B t} - \frac{k_B}{k_C - k_B} \left(e^{-k_B t} - e^{-k_C t} \right) \right) \quad (79)$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 - e^{-k_B t} - \frac{k_B}{k_C - k_B} \left(e^{-k_B t} - e^{-k_C t} \right) \right)$$

☛ zwei Terme von $\exp(-k_B t)$ in der Klammer

Zusammenfassen: ausmultiplizieren und mit $k_C - k_B$ erweitern

$$1 - e^{-k_B t} - \frac{k_B}{k_C - k_B} e^{-k_B t} - \frac{k_B}{k_C - k_B} e^{-k_C t} \quad (80)$$

$$1 - \left(\frac{k_C - k_B}{k_C - k_B} \right) e^{-k_B t} - \frac{k_B}{k_C - k_B} e^{-k_B t} - \frac{k_B}{k_C - k_B} e^{-k_C t} \quad (81)$$

Zusammenfassen der Vorfaktoren von $\exp(-k_B t)$

$$-\left(\frac{k_C - k_B}{k_C - k_B}\right) - \frac{k_B}{k_C - k_B} = \frac{-k_C + k_B}{k_C - k_B} - \frac{k_B}{k_C - k_B} \quad (82)$$

$$= \frac{-k_C + k_B - k_B}{k_C - k_B} = -\frac{k_C}{k_C - k_B} \quad (83)$$

Ergebnis für [C]

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_C}{k_C - k_B} e^{-k_B t} + \frac{k_B}{k_C - k_B} e^{-k_C t} \right) \quad (84)$$

Zusammenfassung

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_B[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[A] - k_C[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_C[B]$$

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_B t)$$

$$[B] = \frac{k_B [A]_0}{k_C - k_B} (\exp(-k_B t) - \exp(-k_C t))$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_C}{k_C - k_B} \exp(-k_B t) + \frac{k_B}{k_C - k_B} \exp(-k_C t) \right)$$

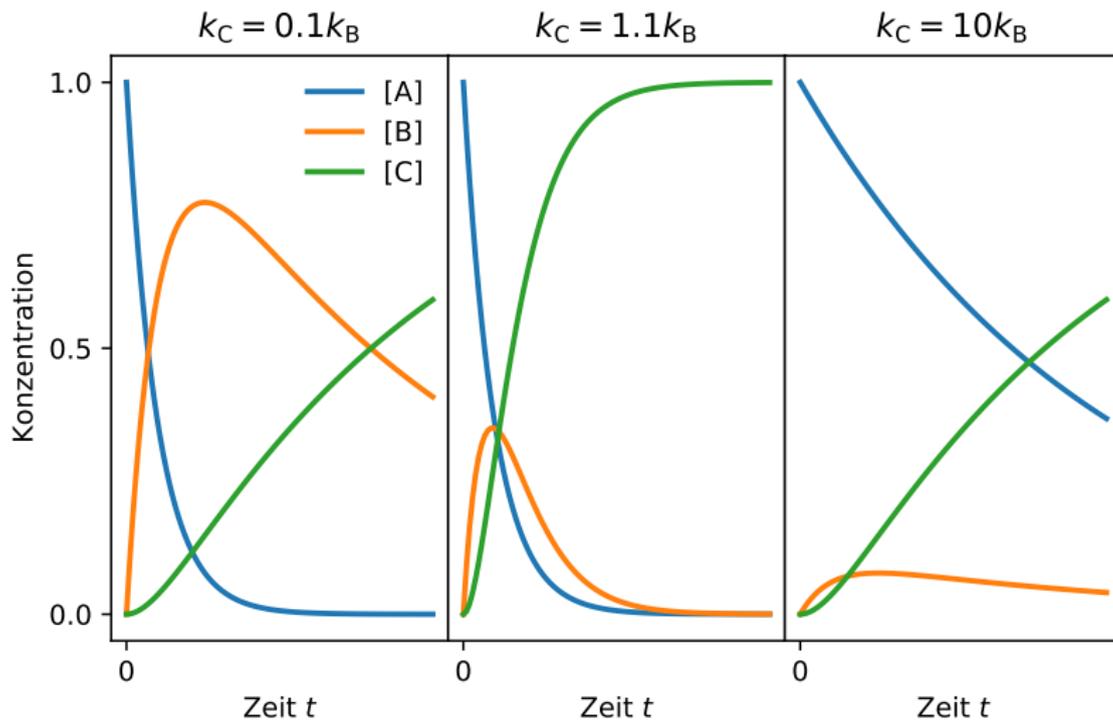
Strategie zur Lösung der Differenzialgleichungen

- ▶ [A]
 - identisch mit unidirektionaler Reaktion erster Ordnung
- ▶ [B]
 - inhomogene lineare DGL erster Ordnung: Variation der Konstanten
- ▶ [C]
 - Bilanzgleichung, Einsetzen der Lösungen für [A] und [B]

Voraussetzungen

- ▶ vollständig unidirektionale (irreversible) Reaktionen
- ▶ Anfangsbedingungen: $[B]_0 = [C]_0 = 0$

- ☞ Darstellung für unterschiedliche Verhältnisse von k_B zu k_C



Besonderer Fall: $k_B = k_C$

- ▶ Beziehung für $[B]$ nicht definiert (Division durch Null)
- ▶ Grenzwertbetrachtung liefert Erkenntnisse

Grenzwertbetrachtung für $(k_C - k_B) \rightarrow 0$

$$\lim_{(k_C - k_B) \rightarrow 0} [B] = \lim_{k_C \rightarrow k_B} [B] \quad (85)$$

$$\lim_{k_C \rightarrow k_B} [B] = \lim_{k_C \rightarrow k_B} \frac{k_B [A]_0}{k_C - k_B} (e^{-k_B t} - e^{-k_C t}) \quad (86)$$

$$\lim_{k_C \rightarrow k_B} e^{-k_B t} - e^{-k_C t} = \lim_{k_C \rightarrow k_B} e^{-k_B t} - e^{-k_B t} = 0 \quad (87)$$

☛ Konzentration von B verschwindet für $k_C \rightarrow k_B$

Reduktion des Reaktionsschemas für $[B] = 0$



Zeitlicher Verlauf für $[C]$

$$\begin{aligned} [C] &= [A]_0 - [A] \\ &= [A]_0 - [A]_0 \exp(-k_B t) \end{aligned} \quad (88)$$

$$[C] = [A]_0 (1 - \exp(-k_B t)) \quad (89)$$

Anfangsbedingungen: $[A] = [A]_0$ und $[C] = [C]_0 = 0$ für $t = 0$

☛ weiterer Spezialfall: $k_C \gg k_B$ (nächster Abschnitt)

Mikroskopische Reversibilität

Parallelreaktionen

Folgereaktionen

Quasistationarität

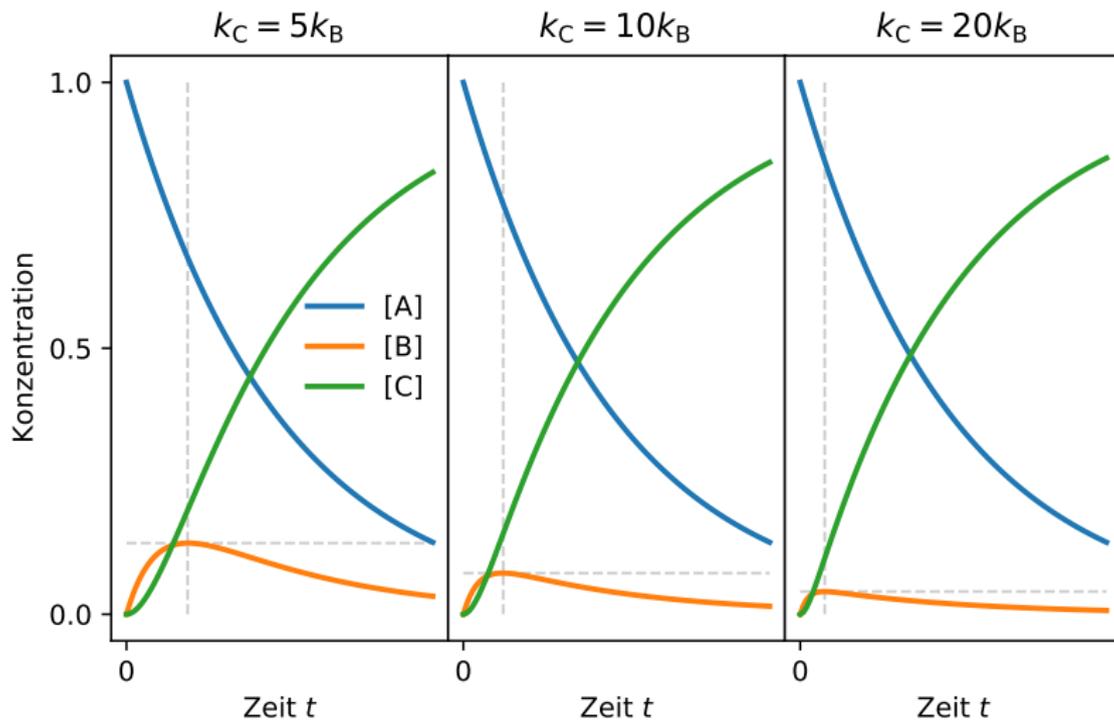


Zeitabhängigkeit der Konzentration [B] des Intermediates B

$$[B] = \frac{k_B[A]_0}{k_C - k_B} (\exp(-k_B t) - \exp(-k_C t))$$

zwei Trends für im Verhältnis zu k_B immer größer werdendes k_C

- ▶ Maximum von [B] wird kleiner
Grund: Vorfaktor wird kleiner
- ▶ Maximum von [B] verschiebt sich zu früheren Zeiten
Grund: Dominanz des Terms $-\exp(-k_C t)$
- ☛ Trends lassen sich gut grafisch wiedergeben



Sehr reaktives Intermediat B: $k_C \gg k_B$

- ▶ [B] stets sehr klein
- ▶ zeitliche Änderung $\frac{d[B]}{dt}$ ebenfalls sehr klein
Ausnahme: Anstieg bis zum Maximum
- ☛ Die Bezeichnung „klein“ ist nicht absolut zu sehen, sondern stets relativ zu den anderen Reaktionsteilnehmern.

Beobachtete Trends für $k_C \gg k_B$

- ▶ Maximum von [B] für $k_C \gg k_B$ sehr schnell erreicht
- ☛ $\frac{d[B]}{dt}$ in guter Näherung vernachlässigbar



Bodensteinsche Quasistationaritätsbedingung

$$\frac{d[B]}{dt} \approx 0 \quad \text{für} \quad k_C \gg k_B \quad (91)$$

Bedeutung

- ▶ starke Vereinfachung der Behandlung insbesondere komplizierterer Geschwindigkeitsgesetze
- 👉 Anwendung auf das vorher diskutierte Beispiel zweier aufeinander folgender irreversibler Reaktionen erster Ordnung

Anwendung der Bodensteinschen Quasistationaritätsbedingung

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[A] - k_C[B] \approx 0 \quad (92)$$

$$k_C[B] = k_B[A] \quad (93)$$

$$[B] = \frac{k_B}{k_C}[A] \quad (94)$$

Einsetzen in die Beziehung für [C]

$$\begin{aligned} \frac{d[C]}{dt} &= k_C[B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_C \frac{k_B}{k_C}[A] = k_B[A] \end{aligned} \quad (95)$$

Berücksichtigung der Beziehung für $[A]$ (homogene DGL)

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 \exp(-k_B t) \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_B [A] = k_B [A]_0 \exp(-k_B t) \end{aligned} \quad (96)$$

Integration

$$[C] = -[A]_0 \exp(-k_B t) + c \quad (97)$$

Anfangsbedingung: $[C] = [C]_0 = 0$ für $t = t_0 = 0$

$$0 = -[A]_0 \exp(-k_B t_0) + c \quad (98)$$

$$c = [A]_0 \exp(-k_B \cdot 0) = [A]_0 \quad (99)$$

Einsetzen

$$\begin{aligned} [C] &= -[A]_0 \exp(-k_B t) + [A]_0 \\ &= [A]_0 (1 - \exp(-k_B t)) \end{aligned} \tag{100}$$

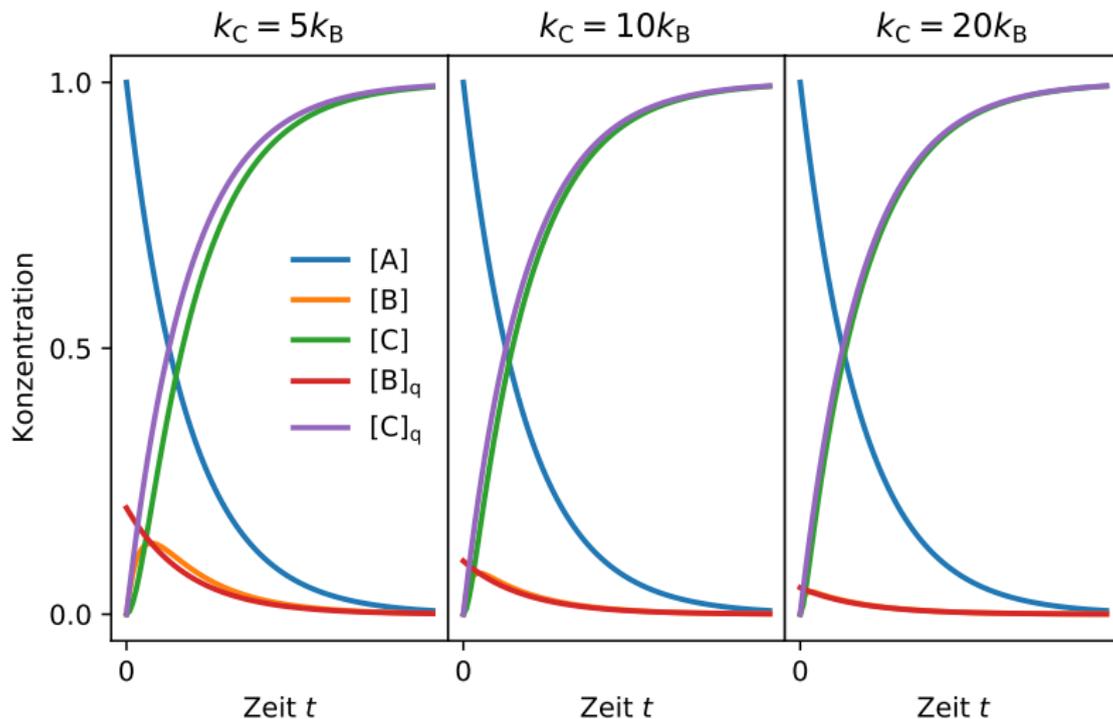
Vergleich mit irreversibler Reaktion erster Ordnung, $A \longrightarrow C$

$$[C] = [A]_0 (1 - \exp(-k_B t))$$

- ☛ Lösungen sind identisch
- ☛ Bodensteinsche Quasistationaritätsbedingung identisch mit der Situation für $k_B = k_C$

Bodensteinsche Quasistationaritätsbedingung

Grafischer Vergleich mit der exakten Lösung



Bodensteinsche Quasistationaritätsbedingung

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_B t)$$

$$[B] = \frac{k_B}{k_C} [A]$$

$$[C] = [A]_0 (1 - \exp(-k_B t))$$

exakte Lösung

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_B t)$$

$$[B] = \frac{k_B [A]_0}{k_C - k_B} (\exp(-k_B t) - \exp(-k_C t))$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_C}{k_C - k_B} \exp(-k_B t) + \frac{k_B}{k_C - k_B} \exp(-k_C t) \right)$$

Bedeutung der Bodensteinschen Quasistationaritätsbedingung

- ▶ vereinfacht komplexe Beziehungen auf mitunter dramatische Weise
- ☛ konkrete Anwendbarkeit immer vom Kontext abhängig

Weiterer Unterschied zur exakten Lösung

$$[B] = \frac{k_B}{k_C} [A]$$

$$[B]_0 = \frac{k_B}{k_C} [A]_0 \stackrel{!}{\neq} 0$$

- ☛ Anfangsbedingungen unterscheiden sich
- ☛ Unterschiede umso kleiner, je größer k_C/k_B



- 🔑 Im Gleichgewicht müssen ein beliebiger molekularer Prozess und seine Umkehrung mit derselben Geschwindigkeit ablaufen.
- 🔑 Für Geschwindigkeitsgesetze komplizierterer Reaktionen lassen sich nur in Spezialfällen analytische Lösungen angeben.
- 🔑 Bei Parallelreaktionen dominiert die Reaktion mit der größeren Geschwindigkeitskonstante die Gesamtreaktion.
- 🔑 Bei Folgereaktionen ist die Reaktivität des Zwischenprodukts entscheidend für den Ablauf der Gesamtreaktion.
- 🔑 Die Gleichungen für Folgereaktionen vereinfachen sich stark unter der Bodensteinschen Quasistationaritätsbedingung.