

Dynamik und Kinetik

Zeitabhängige Prozesse jenseits des Gleichgewichts

06. Kettenreaktionen und Polymerisationen

PD Dr. Till Biskup

Physikalische Chemie

Universität des Saarlandes

Wintersemester 2020/21





- Die Aufklärung des Mechanismus der Bromwasserstoff-Bildung ist ein Musterbeispiel guter wissenschaftlicher Praxis.
- Verzweigte Kettenreaktionen haben immer die Tendenz, zum explosiven Ablauf der Reaktion zu führen.
- Es gibt zwei Mechanismen für chemische Explosionen, deren physikalische Voraussetzungen unterschiedlich sind.
- Kettenpolymerisationen sind lineare Kettenreaktionen, die zu hohen Polymerisationsgraden führen.
- Schrittweise Polymerisation und Kettenpolymerisation lassen sich unterschiedlich kinetisch kontrollieren.

Lineare Kettenreaktionen

Verzweigte Kettenreaktionen und Explosionen

Kettenpolymerisation

Schrittweise Polymerisation

Allgemeines Schema der Bildung von Halogenwasserstoffen



X – Halogenatom

- ▶ Von Bodenstein und Mitarbeitern früh im 20. Jahrhundert experimentell untersucht
- ▶ Wesentliche Beiträge zur chemischen Reaktionskinetik

? Frage

Warum hat Bodenstein diese Art von Reaktionen ausgewählt, um grundlegende Fragestellungen der Kinetik zu bearbeiten?

Reaktion von Iod und Wasserstoff zu Iodwasserstoff:



Das zugehörige (empirische) Zeitgesetz (Bodenstein, 1899)

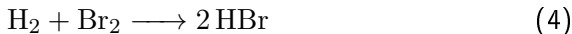
$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2] \quad (3)$$

- ☛ Zeitgesetz einer Elementarreaktion zweiter Ordnung
- ☛ Aber: sagt *nichts* über den Mechanismus aus

Rückgriff auf frühere Vorlesung

Von Bodenstein für die Bestimmung des Gleichgewichts verwendet

Reaktion von Brom und Wasserstoff zu Bromwasserstoff:



Das zugehörige (empirische) Zeitgesetz (Bodenstein/Lind, 1907)

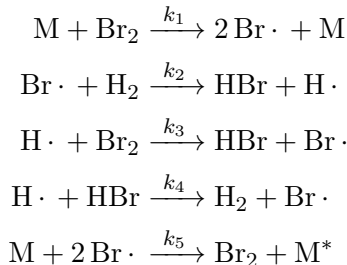
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (5)$$

- ☛ kompliziertes Zeitgesetz ohne klar bestimmbarere Reaktionsordnung
- ☛ klarer Hinweis auf einen deutlich komplexeren Reaktionsverlauf

Frage

Und jetzt? Wie würde man weiter vorgehen wollen?

Vorschlag von Christiansen, Herzfeld und Polányi (1919/20):



- ☛ komplexes Reaktionsschema mit einigen Besonderheiten
- ☛ Intermediate werden während der Reaktion nachgebildet (!)

J. A. Christiansen, *Mat. Fys. Medd. K. Dan. Vidensk. Selsk.* 1(1919):14

K. F. Herzfeld, *Ann. Physik* 364(1919):635–667

M. Polányi, *Z. Elektrochem.* 26(1920):49–54

Kettenreaktion

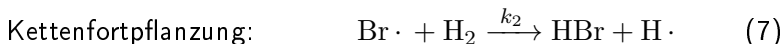
Reaktion, bei der ein in einem Schritt gebildetes Zwischenprodukt im nächsten Schritt ein weiteres Zwischenprodukt bildet.
Erstmalig von Christiansen, Herzfeld und Polányi vorgeschlagen.

Kettenträger

reaktives Zwischenprodukt in einer Kettenreaktion, das während der Reaktion nachgebildet wird; typische Kettenträger in chemischen Kettenreaktionen sind Radikale oder Ionen; bei der Kernspaltung übernehmen Neutronen die Rolle als Kettenträger.

 [Genauerer Blick auf den CHP-Mechanismus](#)

Der CHP-Mechanismus für die Reaktion von Brom und Wasserstoff:



M – (inertes) Stoßpartner für Kettenstart und -Abbruch

- vier Arten von Elementarreaktionen unterscheidbar
- weiteres Vorgehen: Geschwindigkeitsgesetze aufstellen und mit empirischem Befund (Bodenstein/Lind) überprüfen

Kettenstart

erster Schritt einer Kettenreaktion, bei dem die Kettenträger initial gebildet werden; im Fall homolytischer Spaltung durch thermische oder lichtinduzierte Bindungsbrüche vermittelt

Kettenfortpflanzung

Reaktionsschritt innerhalb einer Kettenreaktion, bei dem aus einem Zwischenprodukt (Kettenträger) ein weiteres Zwischenprodukt (Kettenträger) erzeugt wird, so dass die Konzentration der Kettenträger konstant bleibt; kann aus mehreren Elementarreaktionen zusammengesetzt sein

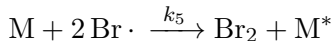
Inhibierung

Verlangsamung der Produktbildung durch Konkurrenzreaktionen; führt bei Kettenreaktionen *nicht* zum Kettenabbruch, da nicht alle Kettenträger vernichtet werden.

Kettenabbruch

Durch Rekombination der Kettenträger vermittelter Abbruch der Kettenreaktion; eliminiert die Kettenträger

Kettenabbruch-Reaktion im CHP-Mechanismus



Frage

Warum benötigt der Kettenabbruch bei der Reaktion zweier Brom-Radikale einen zusätzlichen Stoßpartner? Gilt das grundsätzlich für die Desaktivierung von Radikalen durch Zweierstöße?

Impulserhaltung

Für ein gegebenes System ist der Impuls ($p = mv$) konstant.

Aus dem Reaktionsschema des CHP-Mechanismus lassen sich sofort die Geschwindigkeitsgesetze herleiten:



- 👉 Gesucht: Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von HBr
- 👉 Hinweis: stöchiometrische Faktoren der Edukte sind *negativ*

Nettobildungsgeschwindigkeit von Bromwasserstoff:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] \quad (16)$$

- ▶ Summe aus Kettenfortpflanzungs- und Inhibitionsschritten
- ▶ Differenzialgleichung ohne geschlossene analytische Lösung
- 👉 numerische Lösung oder Näherungslösung unter Wahl geschickter Annahmen

Frage

Welche Näherung ließe sich hier mit welcher Begründung einführen?
Auf welche Zusammenhänge müsste sie angewandt werden?

- ▶ zwei bei der Kettenreaktion auftretende Intermediate: $\text{Br}\cdot$ und $\text{H}\cdot$
- ▶ Annahme: kurzlebig, da hochreaktiv
- ☛ Bodensteinsche Quasistationaritätsbedingung für die Konzentrationen dieser beiden Intermediate anwenden

Nettobildungsgeschwindigkeiten der beiden Intermediate:

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = & 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] \\ & + k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] - k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}^*] \end{aligned} \quad (18)$$

- ☛ ergeben sich aus den Geschwindigkeitsgesetzen der Teilreaktionen

Quasistationaritätsbedingung für die beiden Intermediate:

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = 0 \qquad \frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 0 \qquad (19)$$

Kettenfortpflanzung: $\text{H}\cdot$ und $\text{Br}\cdot$ ständig ineinander umgewandelt:

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = -\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} \qquad (20)$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} + \frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 0 \qquad (21)$$

- ☛ Gleichungen für die Nettobildungsgeschwindigkeiten der beiden Intermediate lassen sich aufaddieren
- ☛ starke Vereinfachung der Gleichungen

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} &= k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] \\ \frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} &= 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] \\ &\quad + k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] - k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}^*]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] \\ + 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] \\ + k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] - k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}^*] = 0\end{aligned} \quad (22)$$

$$2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}^*] = 0 \quad (23)$$

$$2k_1[\text{Br}_2] - k_5[\text{Br}\cdot]^2 = 0 \quad (24)$$

Begründung für letzten Schritt: M und M^{*} letztlich chemisch identisch

Damit lässt sich jetzt sofort eine Beziehung für $\text{Br}\cdot$ herleiten:

$$2k_1[\text{Br}_2] - k_5[\text{Br}\cdot]^2 = 0$$
$$k_5[\text{Br}\cdot]^2 = 2k_1[\text{Br}_2] \quad (25)$$

$$[\text{Br}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[\text{Br}_2]^{1/2} \quad (26)$$

Aus dem Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von $\text{H}\cdot$ lässt sich durch Umstellen ebenso eine Beziehung für $[\text{H}\cdot]$ herleiten:

$$k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] = 0 \quad (27)$$

$$[\text{H}\cdot](k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]) = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] \quad (28)$$

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \quad (29)$$

Ergebnis bisher:

$$[\text{Br}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{Br}_2]^{1/2}$$
$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_2 [\text{Br}\cdot] [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}$$

Durch Einsetzen der Beziehung für $\text{Br}\cdot$ ergibt sich:

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (30)$$

- Einsetzen der Beziehungen für die Intermediatkonzentrationen in das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung des Produktes HBr

Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung des Produktes HBr:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}]$$

Allerdings empfiehlt es sich hier, zunächst den Term $[\text{H}\cdot]$ auf der rechten Seite auszuklammern und erst dann einzusetzen:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + [\text{H}\cdot](k_3[\text{Br}_2] - k_4[\text{HBr}]) \quad (31)$$

$$\begin{aligned} &= k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] \\ &+ \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} (k_3[\text{Br}_2] - k_4[\text{HBr}]) \end{aligned} \quad (32)$$

Gemeinsamer Hauptnenner durch Erweiterung des linken Summanden:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = & \frac{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] \\ & + \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} (k_3[\text{Br}_2] - k_4[\text{HBr}]) \end{aligned} \quad (33)$$

Ausklammern des vormals linken Summanden:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] \left(k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2] - k_4[\text{HBr}] \right)}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \quad (34)$$



Zusammenfassen der Terme in Klammern im Zähler

Zusammenfassen der Terme in Klammern im Zähler

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] (2k_3 [\text{Br}_2])}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (35)$$

$$= \frac{k_3 \cdot 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]}{k_3 ([\text{Br}_2] + \frac{k_4}{k_3} [\text{HBr}])} \quad (36)$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + \frac{k_4}{k_3} [\text{HBr}]} \quad (37)$$

- ▶ Potenzgesetze beachten: $[\text{Br}]^{1/2} [\text{Br}] = [\text{Br}]^{3/2}$
- ☛ hat bereits die gleiche Form wie das empirisch von Bodenstein gefundene Geschwindigkeitsgesetz

Assoziieren der phänomenologischen Geschwindigkeiten k und k' mit

$$k = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \qquad k' = \frac{k_4}{k_3} \qquad (38)$$

ergibt das Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]} \qquad (39)$$

identisch mit dem empirischen Geschwindigkeitsgesetz

? Frage

Was lässt sich aus diesem Geschwindigkeitsgesetz ablesen?

Geschwindigkeitsgesetz für die HBr-Bildung: ein zweiter Blick

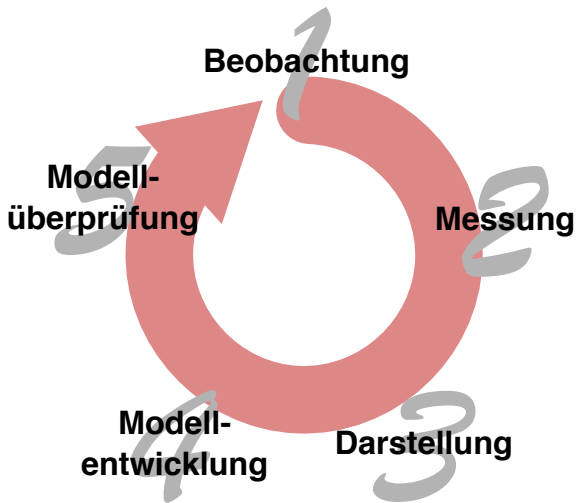
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$

- ▶ Konzentration des Produktes, [HBr], taucht im Nenner auf
- ▶ Geschwindigkeit verringert sich mit fortschreitender Reaktion
- ▶ Produkt hemmt die Reaktion (Inhibierung)

Aus dem CHP-Mechanismus heraus sofort ersichtlich:



- ▶ Edukt Br_2 und Produkt HBr konkurrieren um Kettenträger $\text{H}\cdot$.



Lineare Kettenreaktionen

Verzweigte Kettenreaktionen und Explosionen

Kettenpolymerisation

Schrittweise Polymerisation

lineare Kettenreaktionen

- ▶ Zahl der Kettenträger über den Reaktionsverlauf konstant

verzweigte Kettenreaktionen

- ▶ Zahl der Kettenträger nimmt im Reaktionsverlauf zu.

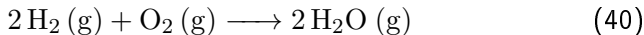
Kettenverzweigung

(Folge von) Elementarreaktion(en) im Verlauf einer Kettenreaktion, bei der mehr als ein Kettenträger entsteht

Frage

Was ist eine mögliche Folge verzweigter Kettenreaktionen?

Prototypisches Beispiel: Knallgas-Reaktion:



- ▶ weithin bekannt
- ▶ sieht sehr einfach aus
- ▶ Mechanismus kompliziert, nicht vollständig aufgeklärt

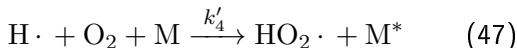
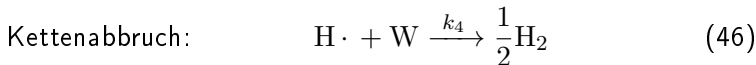
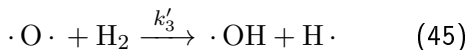
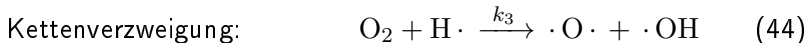
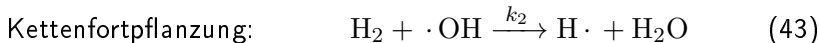
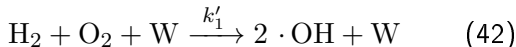
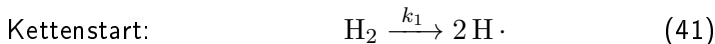
gesicherte Fakten

- ▶ verzweigte Kettenreaktion

Frage

Reagiert ein Knallgasgemisch nach Zündung immer explosionsartig?

Einige an der Knallgasreaktion beteiligte Reaktionsschritte:



W – Wände des Reaktionsraumes; M – (inert)er Stoßpartner

Anmerkungen

- ▶ drei radikalische Spezies als Kettenträger: $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{O}\cdot$ und $\cdot\text{OH}$
- ▶ $\text{HO}_2\cdot$ entstehen in der Abbruchreaktion, eher reaktionsträge
- ▶ alle Radikale werden durch Interaktion mit Wänden inaktiviert
- ▶ $\text{HO}_2\cdot$ sonst Ausgangspunkt weiterer Reaktionen u.a. zu H_2O_2

Voraussetzungen für Explosion

- ▶ Verzweigung dominiert über Kettenabbruch
- ▶ letztlich makroskopische Parameter: Druck, Temperatur
- ☞ formal für Knallgasreaktion herleitbar
- ☞ Kriterium für Explosionsbeginn: schneller Anstieg von $[\text{H}\cdot]$
- ☞ nur $\text{H}\cdot$, weil $\cdot\text{OH}$ und $\cdot\text{O}\cdot$ sehr reaktiv

Sei die Bildungsgeschwindigkeit v_{rad} von Radikalen gleich jener der $\text{H}\cdot$ -Radikale, dann gilt mit der Geschwindigkeit v_{S} des Kettenstarts:

$$v_{\text{rad}} = \frac{d\text{H}\cdot}{dt} = v_{\text{S}} + k_2[\cdot\text{OH}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k'_3[\cdot\text{O}\cdot][\text{H}_2] - k_4[\text{H}\cdot] - k'_4[\text{H}\cdot][\text{O}_2][\text{M}] \quad (48)$$

Für die Bildungsgeschwindigkeiten der Intermediate ergibt sich:

$$\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = -k_2[\cdot\text{OH}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k'_3[\cdot\text{O}\cdot][\text{H}_2] \quad (49)$$

$$\frac{d[\cdot\text{O}\cdot]}{dt} = k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2] - k'_3[\cdot\text{O}\cdot][\text{H}_2] \quad (50)$$

$[\cdot\text{OH}]$ und $[\cdot\text{O}\cdot]$ hochreaktiv, deshalb Konzentration verhältnismäßig klein, Konzentrationsänderung vernachlässigbar

☛ Bodensteinsche Quasistationaritätsbedingung erfüllt

$$\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = 0 \qquad \frac{d[\cdot\text{O}\cdot]}{dt} = 0 \qquad (51)$$

Damit lassen sich die Gleichungen durch Umstellen lösen.

$$\frac{d[\cdot\text{O}\cdot]}{dt} = 0 = k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2] - k'_3[\cdot\text{O}\cdot][\text{H}_2] \qquad (52)$$

$$k'_3[\cdot\text{O}\cdot][\text{H}_2] = k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2] \qquad (53)$$

$$[\cdot\text{O}\cdot] = \frac{k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2]}{k'_3[\text{H}_2]} \qquad (54)$$

$$\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = 0 = -k_2[\cdot\text{OH}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k'_3[\cdot\text{O}\cdot][\text{H}_2] \quad (55)$$

$$k_2[\cdot\text{OH}][\text{H}_2] = k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k'_3[\cdot\text{O}\cdot][\text{H}_2] \quad (56)$$

$$[\cdot\text{OH}] = \frac{k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k'_3[\cdot\text{O}\cdot][\text{H}_2]}{k_2[\text{H}_2]} \quad (57)$$

$$[\cdot\text{OH}] = \frac{k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k'_3[\text{H}_2] \frac{k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2]}{k'_3[\text{H}_2]}}{k_2[\text{H}_2]} \quad (58)$$

$$[\cdot\text{OH}] = \frac{k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2]}{k_2[\text{H}_2]} = \frac{2k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2]}{k_2[\text{H}_2]} \quad (59)$$

Die Ergebnisse lauten also entsprechend:

$$[\cdot\text{O}\cdot] = \frac{k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2]}{k'_3[\text{H}_2]} \quad (60)$$

$$[\cdot\text{OH}] = \frac{2k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2]}{k_2[\text{H}_2]} \quad (61)$$

Einsetzen in die Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von $[\text{H}\cdot]$

$$\begin{aligned} v_{\text{rad}} = \frac{d\text{H}\cdot}{dt} &= v_{\text{S}} + k_2[\cdot\text{OH}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{O}_2] \\ &\quad + k'_3[\cdot\text{O}\cdot][\text{H}_2] - k_4[\text{H}\cdot] - k'_4[\text{H}\cdot][\text{O}_2][\text{M}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}v_{\text{rad}} &= \frac{dH \cdot}{dt} = v_S + k_2[\cdot\text{OH}][\text{H}_2] - k_3[\text{H} \cdot][\text{O}_2] \\ &\quad + k'_3[\cdot\text{O} \cdot][\text{H}_2] - k_4[\text{H} \cdot] - k'_4[\text{H} \cdot][\text{O}_2][\text{M}] \\ &= v_S + k_2[\text{H}_2] \frac{2k_3[\text{H} \cdot][\text{O}_2]}{k_2[\text{H}_2]} - k_3[\text{H} \cdot][\text{O}_2] \\ &\quad + k'_3[\text{H}_2] \frac{k_3[\text{H} \cdot][\text{O}_2]}{k'_3[\text{H}_2]} - k_4[\text{H} \cdot] - k'_4[\text{H} \cdot][\text{O}_2][\text{M}]\end{aligned} \tag{62}$$

$$\begin{aligned}&= v_S + 2k_3[\text{H} \cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{H} \cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{H} \cdot][\text{O}_2] \\ &\quad - k_4[\text{H} \cdot] - k'_4[\text{H} \cdot][\text{O}_2][\text{M}]\end{aligned} \tag{63}$$

$$= v_S + 2k_3[\text{H} \cdot][\text{O}_2] - k_4[\text{H} \cdot] - k'_4[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}] \tag{64}$$

$$v_{\text{rad}} = v_S + \left(2k_3[\text{O}_2] - k_4 - k'_4[\text{O}_2][\text{M}]\right)[\text{H} \cdot] \tag{65}$$

In einem weiteren Schritt fasst man die Ratenkonstanten für die Verzweigung zu k_V und für den Abbruch zu k_A zusammen:

$$k_V = 2k_3[\text{O}_2] \qquad k_A = k_4 + k'_4[\text{O}_2][\text{M}] \qquad (66)$$

Damit ergibt sich für die Konzentration der $[\text{H}\cdot]$ -Radikale, die oben als Indikator für die Explosionsgrenze festgelegt wurden:

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = v_S + (k_V - k_A)[\text{H}\cdot] \qquad (67)$$

Fallunterscheidung:

- ▶ Kettenabbruch dominiert, $k_V < k_A$
- ▶ Kettenverzweigung dominiert, $k_V > k_A$

Fall 1: Kettenabbruch dominiert, $k_V < k_A$

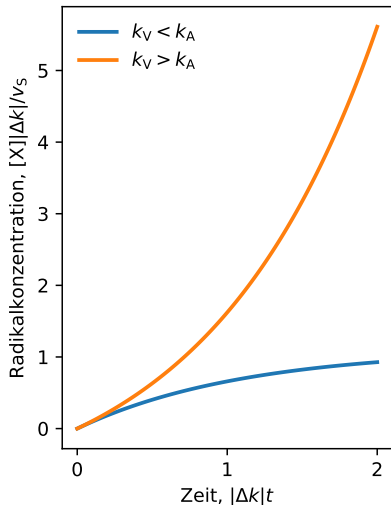
$$[\text{H}\cdot] = \frac{v_S}{k_A - k_V} \left(1 - \exp \left(- (k_A - k_V)t \right) \right) \quad (68)$$

- ▶ im Fall niedriger O_2 -Konzentration
- ▶ Verbrennung von Wasserstoff

Fall 2: Verzweigung dominiert, $k_V > k_A$

$$[\text{H}\cdot] = \frac{v_S}{k_V - k_A} \left(\exp \left((k_V - k_A)t \right) - 1 \right) \quad (69)$$

- ▶ im Fall hoher O_2 -Konzentration
- ▶ explosionsartiger Reaktionsfortschritt



$$\Delta k = k_V - k_A$$

Fall 1: $k_V < k_A$

$$[\text{H}\cdot] \frac{v_S}{|\Delta k|} = 1 - \exp(-|\Delta k|t)$$

Fall 2: $k_V > k_A$

$$[\text{H}\cdot] \frac{v_S}{|\Delta k|} = \exp(|\Delta k|t) - 1$$


Hinweis

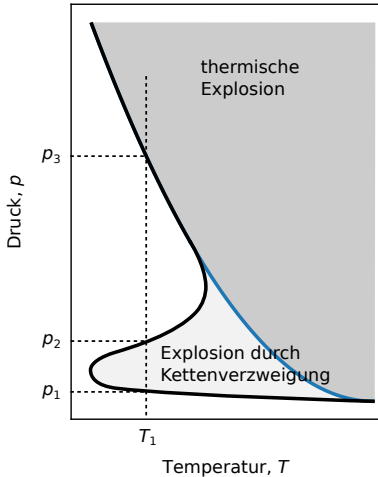
- ▶ Annahme eines quasistationären Zustands für eine Explosion zugegeben etwas fragwürdig
- ▶ entscheidend: Abschätzung liefert Hinweise, warum es unterschiedliche Regime gibt

Regime

- ▶ ruhige Verbrennung
- ▶ lawinenartige Zunahme der Kettenträger, Explosion

Fragen

- ▶ Basieren Explosionen immer auf verzweigten Kettenreaktionen?
- ▶ Welche Bedingungen müssen für Explosionen gegeben sein?
- ▶  Genauere Betrachtung der Explosionsregime



drei Explosionsgrenzen

- ▶ $p < p_1$: keine Explosion
- ▶ $p_1 < p < p_2$: Explosion
- ▶ $p_2 < p < p_3$: keine Explosion
- ▶ $p > p_3$: Explosion

zwei Explosionsregime

- ▶ Kettenreaktion
- ▶ thermisch

erste Explosionsgrenze, $p = p_1$

- ▶ Kettenreaktion mit $k_V > k_A$
- ▶ für k_A hauptsächlich Wandeffekte relevant, deshalb großer Einfluss der Dimension des Reaktionsgefäßes

zweite Explosionsgrenze, $p = p_2$

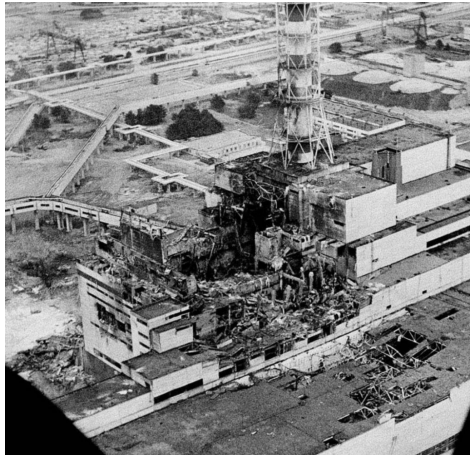
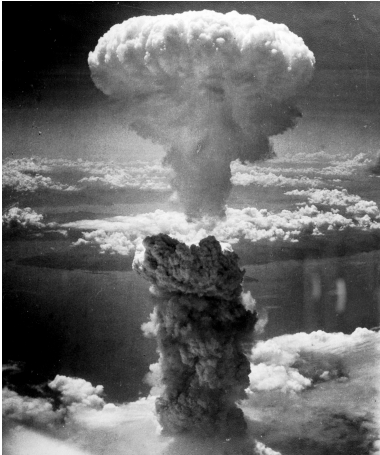
- ▶ Inaktivierung der Kettenträger durch Stöße
- ▶ Knallgasreaktion: verstärkte Bildung von $\text{HO}_2 \cdot$
trimolekulare Reaktion unter Beteiligung des Stoßpartners M

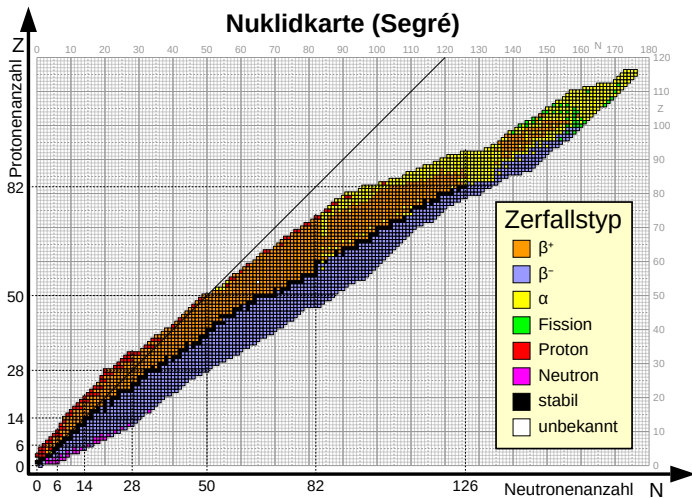
dritte Explosionsgrenze, $p = p_3$

- ▶ Wärmestau: Energie nicht mehr schnell genug ableitbar
- ▶ Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit steigender Temperatur, selbstverstärkender Prozess

Kernspaltung

Eine Form der Kettenreaktion mit Verzweigung





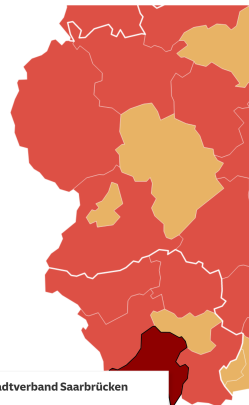
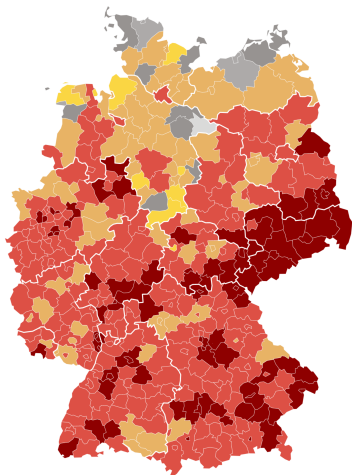
Ausbreitung einer Pandemie

Eine (komplizierte) Form der Kettenreaktion mit Verzweigung



Neue Fälle verg. 7 Tage pro 100.000 Einwohner

■ bis 5 ■ bis 20 ■ bis 35 ■ bis 50 ■ >50 ■ >100 ■ >200



LK Stadtverband Saarbrücken

- In den vergangenen sieben Tagen **217,8** neue Fälle pro 100.000 Einwohner (insgesamt 5494 bestätigte Fälle)
- Offizielle, ggf. abweichende Inzidenz laut RKI: **176,1**
- 161 Tote (Sterblichkeitsrate: 2,93 Prozent)

Daten von SZ.de/RKI; Stand: 09.12.2020, 10:00 Uhr

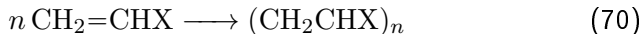
Lineare Kettenreaktionen

Verzweigte Kettenreaktionen und Explosionen

Kettenpolymerisation

Schrittweise Polymerisation

Allgemeines Schema der Ketten- oder Additionspolymerisation:



Häufig gefundenes Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation:

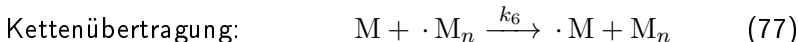
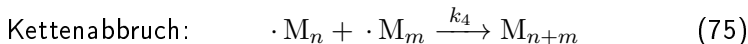
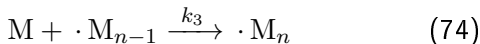
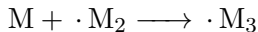
$$v = k[\text{I}]^{1/2}[\text{M}] \quad (71)$$

$[\text{I}]$ – Konzentration des Initiators; $[\text{M}]$ – Konzentration des Monomers

Drei essentielle Schritte:

- 1 Kettenstart
- 2 Kettenwachstum
- 3 Kettenabbruch

Allgemeines Schema der Kettenpolymerisation



Ziel:

- ▶ Geschwindigkeitsgesetz für die Polymerisation

vereinfachende Annahmen:

- ▶ Geschwindigkeit des Kettenwachstums unabhängig von der Kettenlänge
- ▶ Kettenabbruchmechanismen kinetisch äquivalent (Rekombination, Disproportionierung)
- ▶ Rate des Kettenabbruchs unabhängig von der Kettenlänge
- ▶ geschwindigkeitsbestimmender Schritt:
Entstehung der Radikale aus dem Initiator I

- ☛ Prozesse lassen sich in drei Ratenkonstanten zusammenfassen:
Kettenstart (k_S), Kettenwachstum (k_W), Kettenabbruch (k_A)

Radikalerzeugung aus Initiator: geschwindigkeitsbestimmend

$$\frac{d[\cdot M]}{dt} = 2fk_S[I] \quad \text{mit} \quad 0 \leq f \leq 1 \quad (78)$$

f – Bruchteil der Radikale, die ein Monomer radikalisieren (Kettenstart)

Kettenabbruch: bimolekulare Reaktion:

$$v_A = k_A[\cdot M]^2 \quad (79)$$

Rekombination/Disproportionierung: vernichten zwei Radikale

$$\frac{d[\cdot M]}{dt} = -2k_A[\cdot M]^2 \quad (80)$$

Quasistationarität für die Konzentration der Radikale:

$$\frac{d[\cdot M]}{dt} = 2fk_S[I] - 2k_A[\cdot M]^2 = 0 \quad (81)$$

Beziehung für die Konzentration der Radikale:

$$2fk_S[I] - 2k_A[\cdot M]^2 = 0$$
$$2k_A[\cdot M]^2 = 2fk_S[I] \quad (82)$$

$$[\cdot M]^2 = \frac{fk_S}{k_A}[I] \quad (83)$$

$$[\cdot M] = \left(\frac{fk_S}{k_A} \right)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (84)$$

Geschwindigkeit des Kettenwachstums und damit der Polymerisation:

$$v_W = -\frac{d[M]}{dt} = k_W[M][\cdot M] \quad (85)$$

Einsetzen der abgeleiteten Beziehung für $[\cdot M]$:

$$v_W = k_W \left(\frac{fk_S}{k_A} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (86)$$

☛ Form stimmt mit dem empirischen Geschwindigkeitsgesetz überein
phänomenologische Geschwindigkeitskonstante k :

$$k = k_W \left(\frac{fk_S}{k_A} \right)^{1/2} \quad (87)$$

kinetische Kettenlänge, ν

Verhältnis der Zahl verbrauchter Monomere zur Zahl der bei der Startreaktion gebildeten aktiven Teilchen; aktive Teilchen können dabei Radikale oder Ionen sein.

- ▶ wichtiges Charakteristikum von Kettenpolymerisationen
- ▶ mit Hilfe der Geschwindigkeit des Kettenwachstums ausdrückbar
- ☛ Wichtig: Monomere werden genauso schnell verbraucht, wie die Ketten wachsen.
- ☛ Quasistationarität für Radikalkonzentration:
Rate der Radikalbildung gleich Rate des Kettenabbruchs

Geschwindigkeit v_W des Kettenwachstums, v_A des Kettenabbruchs:

$$\nu = \frac{v_W}{v_A} = \frac{k_W [\cdot M][M]}{2k_A [\cdot M]^2} = \frac{k_W [M]}{2k_A [\cdot M]} \quad (88)$$

Einsetzen der oben abgeleiteten Beziehung für $[\cdot M]$:

$$\nu = \frac{k_W [M]}{2k_A \left(\frac{fk_S}{k_A}\right)^{1/2} [I]^{1/2}} \quad (89)$$

$$= \frac{k_W [M]}{2(fk_S k_A)^{1/2} [I]^{1/2}} \quad (90)$$

$$\nu = k \frac{[M]}{\sqrt{[I]}} \quad \text{mit} \quad k = \frac{1}{2} \frac{k_W}{\sqrt{fk_S k_A}} \quad (91)$$

Annahme: Rekombination dominierend bei Kettenabbruch

mittlere Anzahl $\langle n \rangle$ der Monomereinheiten pro Polymermolekül:

$$\langle n \rangle = 2\nu = 2k \frac{[M]}{\sqrt{[I]}} \quad \text{mit} \quad k = \frac{1}{2} \frac{k_W}{\sqrt{fk_S k_A}} \quad (92)$$

Parameter für kinetische Kontrolle des Polymerisationsgrades

- ▶ Konzentration des Initiators, $[I]$
- ▶ Geschwindigkeitskonstante der Startreaktion, k_S

kinetische Kontrolle des Polymerisationsgrades

Je langsamer der Kettenstart und je geringer die Initiatorkonzentration, desto größer die Kettenlänge/mittlere Molmasse des Polymers.

Lineare Kettenreaktionen

Verzweigte Kettenreaktionen und Explosionen

Kettenpolymerisation

Schrittweise Polymerisation

Schrittweise Polymerisation

- ▶ auch: Stufenwachstumsreaktion, Stufenwachstumspolymerisation
- ▶ *keine* Kettenreaktion

zwei große Klassen schrittweiser Polymerisationen:

- ▶ Polykondensation
- ▶ Polyaddition

Kettenpolymerisation

- ▶ Monomer reagiert immer nur mit einer Kette
- ▶ Wachstum auf existierende Ketten beschränkt

schrittweise Polymerisation

- ▶ beliebige Mono- und Oligomere reagieren miteinander

Voraussetzung für schrittweise Polymerisationen:

- ▶ funktionale Gruppen A und B, die miteinander reagieren können
- ▶ bimolekulare Reaktion

Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (93)$$

und da immer eine Gruppe A mit einer Gruppe B reagieren muss:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (94)$$

Annahme

- ▶ Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Kettenlänge
- ▶ k also während der gesamten Reaktion konstant

Zeitgesetz für die Elementarreaktion zweiter Ordnung:

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0} \quad (95)$$

Anteil p der bereits reagiert habenden Monomere:

$$p = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{kt[A]_0}{1 + kt[A]_0} \quad (96)$$

Polymerisationsgrad (mittlere Zahl der Monomereinheiten pro Polymer)

$$\langle n \rangle = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1-p} \quad (97)$$

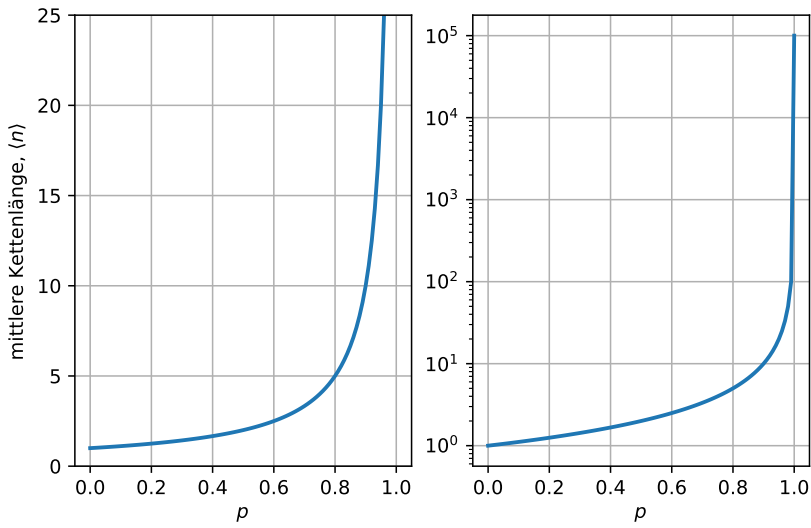
Polymerisationsgrad als Funktion der Geschwindigkeitskonstante k :

$$\langle n \rangle = 1 + kt[A]_0 \quad (98)$$

Polymerisationsgrad der schrittweisen Polymerisation

Kettenlänge proportional zur Dauer der Reaktion.

Aber: Polymerisationsgrad wird erst für sehr hohe Ausbeuten groß





- Die Aufklärung des Mechanismus der Bromwasserstoff-Bildung ist ein Musterbeispiel guter wissenschaftlicher Praxis.
- Verzweigte Kettenreaktionen haben immer die Tendenz, zum explosiven Ablauf der Reaktion zu führen.
- Es gibt zwei Mechanismen für chemische Explosionen, deren physikalische Voraussetzungen unterschiedlich sind.
- Kettenpolymerisationen sind lineare Kettenreaktionen, die zu hohen Polymerisationsgraden führen.
- Schrittweise Polymerisation und Kettenpolymerisation lassen sich unterschiedlich kinetisch kontrollieren.