

Dynamik und Kinetik

Zeitabhängige Prozesse jenseits des Gleichgewichts

09. Kinetik von Reaktionen in Lösung

PD Dr. Till Biskup

Physikalische Chemie

Universität des Saarlandes

Wintersemester 2020/21





- ❏ Viele chemische Reaktionen laufen in kondensierter Phase ab. Entsprechend relevant ist die Betrachtung ihrer Kinetik.
- ❏ Stofftransport in Gas- und kondensierter Phase unterscheidet sich grundlegend – und daher die Reaktionsgeschwindigkeit.
- ❏ In bewegten Flüssigkeiten tritt zur Diffusion die Konvektion als Komponente des Stofftransports hinzu.
- ❏ In Lösung wird zwischen diffusions- und aktivierungskontrollierten Reaktionen unterschieden.
- ❏ Die Stoffbilanzgleichung verallgemeinert die Diffusionsgleichung um den Beitrag chemischer Reaktionen.

- 1 Geschwindigkeit chemischer Reaktionen: makroskopisches Bild
 - Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitsgesetze
 - Gleichgewichtsnäherung und Temperaturabhängigkeit
 - formale Kinetik komplizierterer Reaktionen
 - Reaktionsmechanismen
- 2 Reaktionsdynamik: mikroskopisches Bild
 - Stoßtheorie
 - Theorie des Übergangszustandes
- 3 **Reaktionen in kondensierter Phase**
 - Kinetik von Reaktionen in Lösung
 - Kinetik heterogener Reaktionen
- 4 Katalyse
 - homogene Katalyse und Enzymkinetik
 - heterogene Katalyse

Unterschiede zwischen Gasphase und kondensierter Phase

Stofftransport in der kondensierten Phase

Diffusions- und aktivierungskontrollierte Reaktionen

Stoffbilanzgleichung

Frage

Welche Faktoren beeinflussen allgemein die Geschwindigkeit polymolekularer (im Unterschied zu unimolekularen) Reaktionen?

- ▶ Rückgriff auf molekulare Reaktionsdynamik (mikroskopisches Bild)
- ▶ grundlegende Frage – mit bisherigem Wissen beantwortbar

Anmerkungen

- ▶ „polymolekular“ hier als Gegensatz zu „unimolekular“
- ▶ Mehrheit der chemischen Reaktionen setzt im mikroskopischen Bild auf Ebene der Elementarreaktionen das Zusammentreffen von (mindestens) zwei Reaktionspartnern voraus

Gasphase: zwei wesentliche Faktoren

- ▶ Wahrscheinlichkeit, dass sich die Reaktionspartner treffen
- ▶ Wahrscheinlichkeit, dass es beim Aufeinandertreffen zur Reaktion kommt
- ☞ gilt grundsätzlich genauso für die Lösung
- ☞ aber: Wahrscheinlichkeiten unterschiedlich

Lösung: Wahrscheinlichkeiten dominierende Faktoren

- ▶ Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens durch **Transporteigenschaften** bestimmt
- ▶ Wahrscheinlichkeit der Reaktion ggf. durch **Lösungsmittel** mitbestimmt

? Frage

Wodurch unterscheiden sich Gas- und kondensierte Phase grundlegend?
Welche Eigenschaften haben Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit?
Welche Eigenschaft ist konstituierend für ein ideales Gas?

wesentliche Unterschiede

- ▶ Dichte des Mediums
- ▶ Wechselwirkung zwischen den Teilchen

wesentliches Charakteristikum des idealen Gases

- ▶ keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen

Frage

Wie groß ist die mittlere freie Weglänge eines Teilchens in einem als ideal angenommenen Gas bzw. in Wasser unter Standardbedingungen? Schätzen Sie in Vielfachen von Teilchendurchmessern. Wie ließe sich die mittlere freie Weglänge berechnen?

Berechnung der mittleren freien Weglänge

- ▶ Von der Dichte ausgehend die Teilchenzahl pro Volumen berechnen
- ▶ daraus das pro Teilchen verfügbare Volumen berechnen
- ▶ mittlerer Teilchenabstand: Raumdiagonale des Würfels des resultierenden Volumens abzüglich des Teilchendurchmessers

Phänomenologische Betrachtung

- ▶ Gasphase unter Standardbedingungen
 - Raumerfüllung bei ca. ein Promille
 - mittlere freie Weglänge bei ca. einhundert Teilchendurchmessern
 - einfache Modelle möglich: kinetische Gastheorie
- ▶ flüssiges Wasser unter Standardbedingungen
 - Raumerfüllung bei ca. fünfzig Prozent
 - quasi keine freie Translationsbewegung
 - Transportphänomene dominieren alles

Ergebnis

- ▶ Transportphänomene in kondensierter Phase nicht vernachlässigbar
- ▶ komplett andere Dynamik als in der Gasphase
- ▶ deutlich komplexere Modelle

Käfigeffekt

Reaktionspartner in Lösung trennen sich im Vergleich zur Situation in der Gasphase nur langsam, da die umgebenden Lösungsmittelteilchen die Bewegung stark einschränken.

Zeitskalen in einem Lösungsmittelkäfig bei durchschnittlicher Viskosität

1×10^{-10} s durchschnittliche Aufenthaltsdauer eines Moleküls

1×10^{-13} s durchschnittliche Schwingungsdauer eines Moleküls

- viele Stöße zwischen Reaktanten im selben Lösungsmittelkäfig
- fundamentaler Unterschied zur Gasphase:
mehrfache Stöße derselben Reaktanten quasi ausgeschlossen

“ War es schon bei Reaktionen in der Gasphase kaum möglich, eine in sich geschlossene Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit zu entwickeln, so sind die Verhältnisse bei Reaktionen in Lösung noch wesentlich komplizierter.

– Wedler und Freund

Fahrplan

- ▶ Stofftransport in der kondensierten Phase (im Vgl. zur Gasphase)
- ▶ Kinetik bimolekularer Reaktionen in Lösung

? Frage

Warum sich dann überhaupt mit Reaktionen in Lösung beschäftigen?

Unterschiede zwischen Gasphase und kondensierter Phase

Stofftransport in der kondensierten Phase

Diffusions- und aktivierungskontrollierte Reaktionen

Stoffbilanzgleichung

Frage

Welche Voraussetzungen müssen grundsätzlich gegeben sein, damit es zu Transportphänomenen kommt?

Gradient

Verlauf der Änderung einer Größe auf einer bestimmten Strecke, mathematisch die Ableitung der Größe nach der Strecke.

Fluss

Durchtritt von Materie oder Energie durch eine Fläche aufgrund eines anliegenden Gradienten.

Voraussetzungen für Transportphänomene

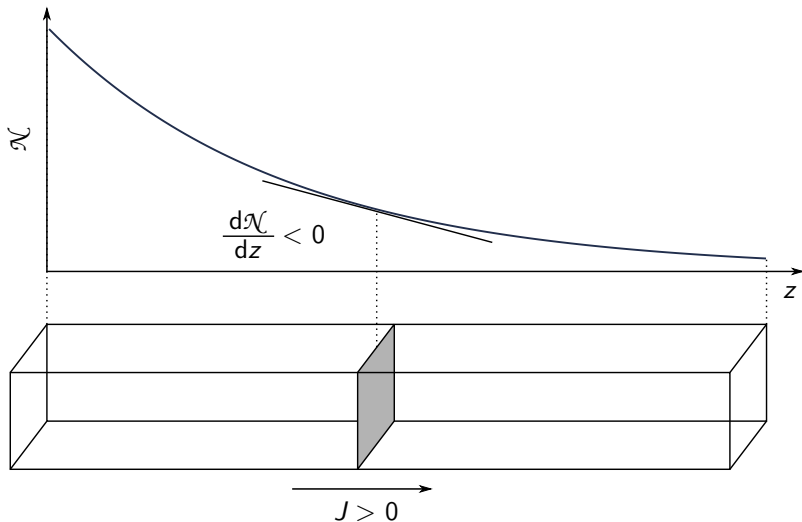
Gradienten sind uns aus dem Alltag vertraut



Kartendaten: © OpenStreetMap-Mitwirkende, SRTM | Kartendarstellung: © OpenTopoMap (CC-BY-SA)

Voraussetzungen für Transportphänomene

Definition des Flusses J über den Gradienten der Zahlendichte \mathcal{N}



Erstes Ficksches Gesetz (allgemeine Formulierung)

Der Fluss einer Größe ist proportional der ersten Ableitung (Gradient) einer verwandten Größe nach dem Ort.

- Materiefluss parallel zur z -Achse proportional zur Steilheit des Konzentrationsanstiegs (Konzentrationsgradienten)

$$J(\text{Materie}) \propto \frac{d\mathcal{N}}{dz} \quad [J] = \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \quad (1)$$

mit der Zahlendichte \mathcal{N} der Teilchen.

$$\frac{d\mathcal{N}}{dz} = 0 \quad \Rightarrow \quad J = 0 \quad (2)$$

Proportionalitätskoeffizient D des Stofftransportes: Diffusionskoeffizient

$$J(\text{Materie}) = -D \frac{dN}{dz} \quad [D] = \text{m}^2 \text{s}^{-1} \quad (3)$$

Vorzeichen des Flusses J

$J > 0$ Transport in positive z -Richtung

$J < 0$ Transport in negative z -Richtung

- ☛ Materiefluss normalerweise von hoher zu niedriger Konzentration, also gegen den Gradienten

$$\frac{dN}{dz} < 0 \quad \Rightarrow \quad J > 0 \quad \Rightarrow \quad D < 0 \quad (4)$$

Analog: Energiefluss durch Temperaturgradienten

$$J(\text{Energie}) = -\kappa \frac{dT}{dz} \quad [\kappa] = \text{J K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (5)$$

Wärmeleitfähigkeitskoeffizient κ , absoluten Temperatur T

Analog: Fluss des Impulses \mathbf{p} durch Geschwindigkeitsgradienten

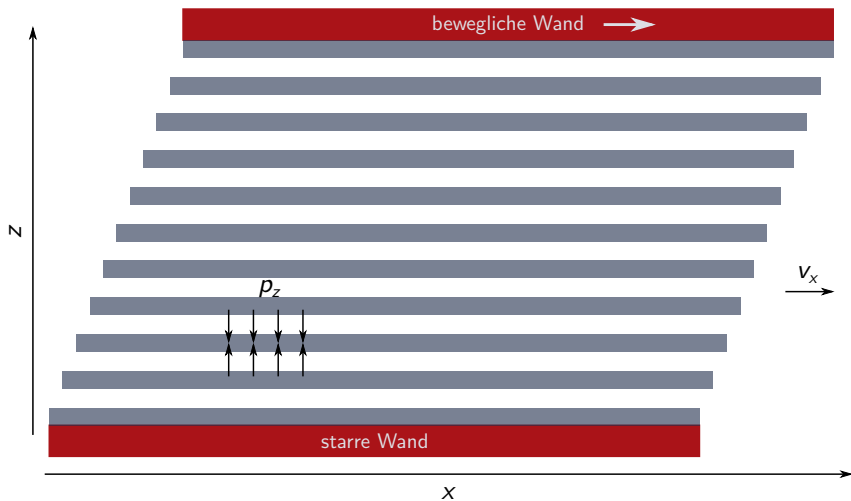
$$J(\mathbf{p}_x) = -\eta \frac{dv_x}{dz} \quad [\eta] = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (6)$$

Viskosität η

- Voraussetzung: Newtonsche Flüssigkeit
linearer Geschwindigkeitsgradient in laminarer Strömung

Newtonsche Flüssigkeit

Zur Definition der Viskosität



Nächster Schritt: zeitabhängige Diffusionsprozesse

- ▶ zeitliche Entwicklung der Inhomogenitäten

Diffusionsgleichung – zweites Ficksches Gesetz

Zusammenhang zwischen räumlicher Variation der Konzentration einer Substanz und der Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (8)$$

- ☞ Lässt sich aus dem ersten Fickschen Gesetz herleiten

Erstes Ficksches Gesetz

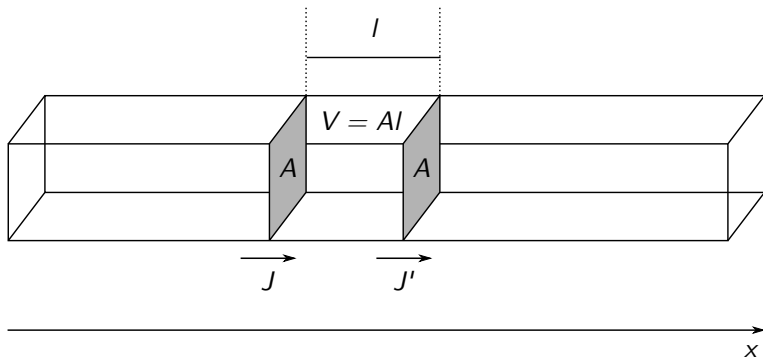
Materiefluss aufgrund eines *statischen* Konzentrationsgradienten

Modell zur Erklärung

- ▶ Quader mit Querschnitt A , Ausdehnung $x + l$, Volumen $V = Al$
- ▶ Einstrom J von Materie durch $A(x)$
- ▶ Ausstrom J' von Materie durch $A(x + l)$
- ▶ Konzentration $c = n/V$
- ▶ Stoffmenge n der in dt eindiffundierenden Teilchen: $JAdt$
- ▶ Stoffmenge n der in dt ausdiffundierenden Teilchen: $J'Adt$

Diffusionsgleichung – zweites Ficksches Gesetz

Zeitabhängige Diffusionsprozesse



Konzentrationszunahme im Quader durch Einstrom J :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J A dt}{A l dt} = \frac{J}{l} \quad c = \frac{n}{V} = \frac{J A dt}{A l} \quad (9)$$

Konzentrationsabnahme im Quader durch Ausstrom J' :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J' A dt}{A l dt} = \frac{J'}{l} \quad (10)$$

Gesamtänderung der Konzentration im Quader:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J}{l} - \frac{J'}{l} = \frac{J - J'}{l} \quad (11)$$

☛ erstes Ficksches Gesetz für J einsetzen

Einsetzen des ersten Fickschen Gesetzes

$$J - J' = -D \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial c'}{\partial x} \quad (12)$$

$$= -D \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \left[c + \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) l \right] \quad (13)$$

$$= -D \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} l \quad (14)$$

$$= D l \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (15)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J - J'}{l} = D l \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \frac{1}{l} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (16)$$

Aussagen der Diffusionsgleichung

- ▶ Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung proportional zur zweiten Ableitung der Konzentration nach dem Ort
- ▶ Je stärker der Konzentrationsgradient, desto größer die zeitliche Änderung
- ▶ mathematische Formulierung des intuitiven Gedankens: „Die Natur gleicht aus.“

Erweiterung der Diffusionsgleichung

- ▶ Diffusion nicht einziger Beitrag zum Transport
- ▶ Flüssigkeit selbst kann sich bewegen
- ▶ Erweiterung um zusätzliche Terme

Konvektion

Strömungstransport, Transport physikalischer Zustandsgrößen in strömenden Gasen oder Flüssigkeiten. Physikalische Zustandsgrößen sind dabei beispielsweise mitgeführte Wärme, Materie oder Impuls.

Konvektionsfluss

Teilchenfluss J durch eine Fläche A im Zeitintervall Δt aufgrund einer Strömung mit Geschwindigkeit v unter *Vernachlässigung der Diffusion*

$$J = \frac{cAv\Delta t}{A\Delta t} = cv \quad (17)$$

Zeitliche Konzentrationsänderung aufgrund von Konvektion

- ▶ gleiche Argumentation wie oben
- ▶ Betrachtung von Ein- und Ausstrom eines Quaders

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J - J'}{l} = \left\{ c - \left[c + \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) l \right] \right\} \frac{v}{l} = -v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (18)$$

$$J - J' = cv - c'v = \left\{ c - \left[c + \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) l \right] \right\} v = -\frac{\partial c}{\partial x} lv \quad (19)$$

Kombination von Diffusion und Konvektion

- ▶ Konzentrationsänderung an einem Punkt ist die Summe der Beiträge von Diffusion und Konvektion

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (20)$$

- ▶ Differenzialgleichung zweiter Ordnung bzgl. des Ortes
- ▶ Differenzialgleichung erster Ordnung bzgl. der Zeit
- ☛ Lösungen schwierig, nur für Spezialfälle analytisch möglich
- ☛ zwei Spezialfälle nachfolgend gezeigt (ohne Herleitung)

Lösungen der Diffusionsgleichung

allgemeine Voraussetzungen

- ▶ zwei Randbedingungen für die Ortsvariablen
- ▶ eine Randbedingung für die Zeit

Zwei Forderungen

- ▶ Konzentration muss überall endlich sein
- ▶ Stoffmenge n_0 ist konstant
- ▶ Fluss muss an den Begrenzungen des Systems verschwinden

Fall 1: linearer Konzentrationsverlauf in x -Richtung

- ▶ gelöster Stoff anfangs komplett an einer der Begrenzungsflächen des Behälters als dünne Schicht aufgebracht

Anfangsbedingung

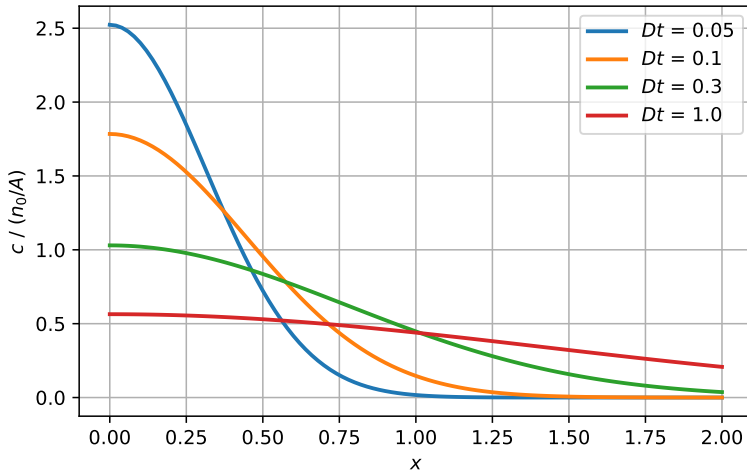
- ▶ für $t = 0$ sind alle N_0 Teilchen innerhalb einer Fläche A in der yz -Ebene (entsprechend $x = 0$).

Konzentration an Punkt x zur Zeit t :

$$c(x, t) = \frac{n_0}{A(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (21)$$

Verallgemeinerte Diffusionsgleichung

Konzentrationsprofile über die Zeit



Fall 2: radialer Konzentrationsverlauf entlang r

- ▶ gelöster Stoff anfangs komplett in einem Punkt in einem dreidimensionalen Behälter lokalisiert

Anfangsbedingung

- ▶ für $t = 0$ sind alle N_0 Teilchen innerhalb einer Kugel mit Radius $r = 0$ konzentriert

Konzentration beim Radius r zur Zeit t :

$$c(r, t) = \frac{n_0}{8(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (22)$$

mittlere Strecke eines diffundierenden Teilchen in der Zeit t :

$$\langle x \rangle = 2 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (23)$$

quadratisch gemittelter Abstand vom Ausgangsort:

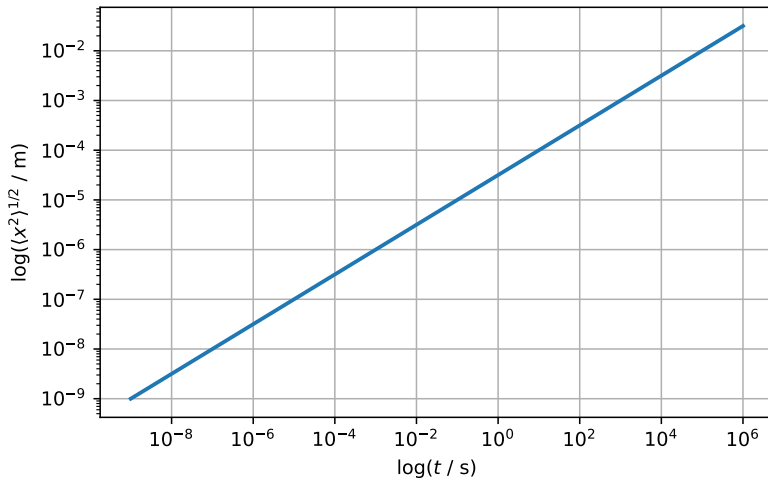
$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2} \quad (24)$$

reales Beispiel

- ▶ typischer Diffusionskoeffizient: $D = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- ▶ durch Diffusion zurückgelegte Strecke: ca. 1 cm pro Tag
- ☞ Lösungen werden meist gerührt (!)
Durchmischung durch Konvektion statt Diffusion

Diffusionswahrscheinlichkeit

Diffusion ist ein extrem langsamer Prozess



$$1 \text{ d} \approx 1 \times 10^5 \text{ s}$$

Unterschiede zwischen Gasphase und kondensierter Phase

Stofftransport in der kondensierten Phase

Diffusions- und aktivierungskontrollierte Reaktionen

Stoffbilanzgleichung

Allgemeiner Fall einer bimolekularen Reaktion:



? Frage

Warum mal wieder bimolekulare Reaktionen als Beispiel?

- ▶ viele relevante Reaktionen laufen letztlich elementar bimolekular ab
- ▶ es gibt wenige echte trimolekulare Elementarreaktionen
- ▶ Das einfachste mögliche Modell eines Sachverhaltes ist zu seiner grundlegenden Erklärung immer zu bevorzugen.

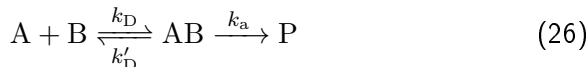
Bimolekulare Reaktion lässt sich in zwei Teilschritte unterteilen:

- ▶ Reaktanten müssen aufeinandertreffen
- ▶ Reaktanten müssen miteinander reagieren

Grund für die Unterteilung: komplexe Sachverhalte

- ▶ Transporteigenschaften in Flüssigkeiten
- ▶ Käfigeffekt

Ergebnis



- ☞ Formal identisch zu Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht
- ☞ AB ist *kein* aktivierter Komplex (!)

Bildung von AB: Prozess erster Ordnung bzgl. beider Partner



Geschwindigkeitskonstante k_D

- ▶ abhängig von den Diffusionseigenschaften von A und B

zwei mögliche Schicksale für AB:



- ☛ vereinfachende Annahme: Prozesse pseudo-erster Ordnung
- ☛ Lösungsmittel könnte strenggenommen auch eine Rolle spielen.

Konzentration [AB] des Stoßpaares

$$\frac{d[\text{AB}]}{dt} = k_{\text{D}}[\text{A}][\text{B}] - k'_{\text{D}}[\text{AB}] - k_{\text{a}}[\text{AB}] \quad (30)$$

? Frage

Welche Näherung lässt sich hier einmal mehr anwenden? Warum?

- ▶ Bodensteinsche Quasistationaritätsbedingung
- ▶ Gleichgewicht zwischen Edukten und Stoßpaar

- ☞ Auflösen nach [AB]
- ☞ Einsetzen in Geschwindigkeitsgesetz für Produktbildung

Auflösen nach [AB]

$$\frac{d[\text{AB}]}{dt} = k_{\text{D}}[\text{A}][\text{B}] - k'_{\text{D}}[\text{AB}] - k_{\text{a}}[\text{AB}] \approx 0 \quad (31)$$

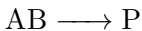
$$0 = k_{\text{D}}[\text{A}][\text{B}] - [\text{AB}](k'_{\text{D}} + k_{\text{a}}) \quad (32)$$

$$[\text{AB}](k'_{\text{D}} + k_{\text{a}}) = k_{\text{D}}[\text{A}][\text{B}] \quad (33)$$

$$[\text{AB}] = \frac{k_{\text{D}}[\text{A}][\text{B}]}{k_{\text{a}} + k'_{\text{D}}} \quad (34)$$

- ☛ Einsetzen in Gleichung für die Produktbildung
- ☛ Geschwindigkeitsgesetz für die Gesamtreaktion

Produktbildung



$$v = k_a[AB]$$

Geschwindigkeit der Produktbildung:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a[AB] \qquad [AB] = \frac{k_D[A][B]}{k_a + k'_D} \qquad (35)$$

$$= k_a \frac{k_D[A][B]}{k_a + k'_D} \qquad (36)$$

$$= k_2[A][B] \qquad k_2 = \frac{k_a k_D}{k_a + k'_D} \qquad (37)$$

☛ Fallunterscheidung: Welcher Teilschritt ist schneller?

Fallunterscheidung

- 1 $k'_D \ll k_a$: Stoßpaar reagiert viel schneller zum Produkt als es in Reaktanten dissoziiert, **diffusionskontrollierte Reaktion**

$$k_2 = \frac{k_a k_D}{k_a + k'_D} \approx \frac{k_a k_D}{k_a} = k_D \quad (38)$$

- 2 $k'_D \gg k_a$: Stoßpaar dissoziiert schneller in Reaktanten als es zum Produkt reagiert, **aktivierungskontrollierte Reaktion**

$$k_2 = \frac{k_a k_D}{k_a + k'_D} \approx \frac{k_a k_D}{k'_D} = k_a K \quad (39)$$

Geschwindigkeit einer diffusionskontrollierten Reaktion

- ▶ relevante Größe:
Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanten aufeinander zu
- ▶ Reaktion tritt beim Abstand R^* zwischen den Reaktanten ein

Geschwindigkeitskonstante k_D einer diffusionskontrollierten Reaktion

$$k_D = 4\pi R^* D N_A \qquad D = D_A + D_B \qquad (40)$$

D_i Diffusionskoeffizient des Reaktanten i , R^* kritischer Abstand

- ☞ folgt aus der radialen Diffusionsgleichung
- ☞ soll nachfolgend hergeleitet werden

Radiale Diffusionsgleichung für die Bewegung in drei Raumrichtungen

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = D_B \nabla^2[B] \quad (41)$$

Für die Konzentration [B] im stationären Zustand gilt:

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad \nabla^2[B]_r = 0 \quad (42)$$

In Kugelkoordinaten ist ∇^2 gegeben zu:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (43)$$

und damit ergibt sich:

$$\frac{d^2[B]_r}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d[B]_r}{dr} = 0 \quad (44)$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet:

$$[B]_r = a + \frac{b}{r} \quad (45)$$

Randbedingungen zur Festlegung der Konstanten a und b :

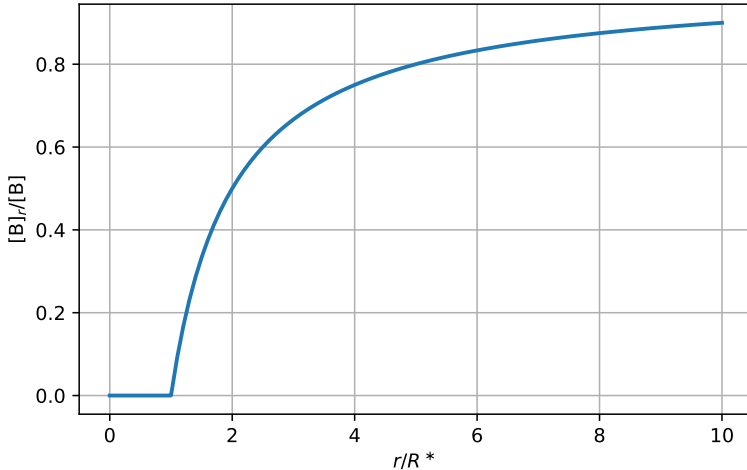
$$[B]_r \rightarrow [B] \quad \text{für} \quad r \rightarrow \infty \quad [B] = 0 \quad \text{für} \quad r = R^* \quad (46)$$

Daraus folgt:

$$a = [B] \quad b = -R^*[B] \quad (47)$$

und damit für $r \geq R^*$:

$$[B]_r = \left(1 - \frac{R^*}{r}\right) [B] \quad (48)$$



Reaktionsgeschwindigkeit v

$$v = 4\pi R^{*2} J \quad (49)$$

- ▶ (molarer) Fluss J des Reaktanten B zum Reaktanten A, multipliziert mit einer Kugeloberfläche mit dem Radius R^*

Erstes Ficksche Gesetz

$$J = D_B \left(\frac{d[B]_r}{dr} \right)_{r=R^*} = D_B \frac{[B]}{R^*} \quad (50)$$

- ▶ Fluss J proportional zum Konzentrationsgradienten am Radius R^*
- ▶ Grund für den Vorzeichenwechsel:
Fluss in Richtung abnehmender Werte von r (zu A hin).

Einsetzen in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v = 4\pi R^* D_B [B] \quad (51)$$

- Reaktionsgeschwindigkeit entspricht dem mittleren Fluss von Molekülen B zu allen Molekülen A in der Probe

Anzahl von Molekülen des Reaktanten A mit der Konzentration [A]

$$N(A) = N_A [A] V \quad (52)$$

mit Avogadro-Konstante N_A und Volumen V

gesamter Fluss von B zu A (Stoffmenge pro Zeit):

$$J_{B \rightarrow A} = 4\pi R^* D_B N_A [A] [B] V \quad (53)$$

- ▶ bislang nur Bewegung von B zu A betrachtet
- ▶ beide Reaktanten bewegen sich durch die Lösung
- ☛ D_B durch $D = D_A + D_B$ ersetzen

Stoffmenge pro Zeit

$$v = 4\pi R^* J \qquad J = 4\pi R^* D N_A [A][B] V \qquad (54)$$

Konzentration pro Zeit (durch Volumen dividieren)

$$v = k_D [A][B] \qquad k_D = 4\pi R^* D N_A \qquad (55)$$

Letzter Schritt

- ▶ Verknüpfung von k_D mit der Viskosität η des Lösungsmittels

Einstein-Smoluchowski-Gleichung

$$D = \mu k_B T \quad (56)$$

- ▶ Verknüpfung von D mit der Beweglichkeit μ eines Teilchens

In Bereichen niedriger Reynolds-Zahl (laminare Strömung) gilt:

$$\mu = \frac{1}{\gamma} \quad (57)$$

mit dem Strömungskoeffizienten γ

Stokes-Gleichung

$$\gamma = 6\pi\eta r \quad (58)$$

- ▶ für kugelförmige Teilchen mit Radius r und Viskosität η

Stokes-Einstein-Gleichung

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (59)$$

- ▶ Verknüpfung von Diffusionskoeffizient und Viskosität

Vereinfachungen

- ▶ Radien r_i der Reaktanten i gleichsetzen
- ▶ Radien r_i mit halbem kritischem Radius R^* gleichsetzen

$$r_A = r_B = \frac{1}{2}R^* \quad (60)$$

Begründung

- ▶ alle verwendeten Beziehungen sind nur Näherungen
 - ▶ zusätzlicher Fehler ist klein
- ☛ k_D mit der Viskosität des Mediums in Beziehung setzen

Einsetzen ergibt unter Berücksichtigung von $D = D_A + D_B$:

$$k_D = 4\pi R^* (D_A + D_B) N_A = 4\pi R^* N_A \left(\frac{k_B T}{6\pi\eta R^*} + \frac{k_B T}{6\pi\eta R^*} \right) \quad (61)$$

$$= 4\pi R^* N_A 2 \frac{k_B T}{6\pi\eta R^*} = 8\pi N_A \frac{k_B T}{6\pi\eta} = \frac{8N_A k_B T}{3\eta} \quad (62)$$

$$k_D = \frac{8RT}{3\eta} \quad (63)$$

- Hier wurde statt der Boltzmann-Konstante k_B die Gaskonstante R über die bekannte Beziehung $R = N_A k_B$ eingesetzt.

Unterschiede zwischen Gasphase und kondensierter Phase

Stofftransport in der kondensierten Phase

Diffusions- und aktivierungskontrollierte Reaktionen

Stoffbilanzgleichung

Konzentrationsänderung durch Diffusion und Konvektion:

$$\frac{\partial[\text{J}]}{\partial t} = D \frac{\partial^2[\text{J}]}{\partial x^2} - v \frac{\partial[\text{J}]}{\partial x} \quad (64)$$

Konzentrationsänderung durch chemische Reaktion:

$$\frac{\partial[\text{J}]}{\partial t} = -k_{\text{R}}[\text{J}] \quad (65)$$

Generalisierte Diffusionsgleichung: **Stoffbilanzgleichung**

$$\frac{\partial[\text{J}]}{\partial t} = \overbrace{D \frac{\partial^2[\text{J}]}{\partial x^2}}^{\text{Diffusion}} - \overbrace{v \frac{\partial[\text{J}]}{\partial x}}^{\text{Konvektion}} - \overbrace{k_{\text{R}}[\text{J}]}^{\text{Reaktion}} \quad (66)$$

Lösungen der Stoffbilanzgleichung

- ▶ partielle Differenzialgleichung zweiter Ordnung
- ▶ Lösungen kompliziert und im Allgemeinen nicht analytisch möglich
- ☛ in der Regel numerische Lösungen
- ☛ erlauben die Berücksichtigung realer Geometrien

Relevanz der Stoffbilanzgleichung

- ▶ beschreibt zeitabhängige Konzentration einer Substanz als Funktion von Stofftransport und Reaktion
- ▶ Anwendung in der technischen Chemie und Prozessoptimierung



- ❏ Viele chemische Reaktionen laufen in kondensierter Phase ab. Entsprechend relevant ist die Betrachtung ihrer Kinetik.
- ❏ Stofftransport in Gas- und kondensierter Phase unterscheidet sich grundlegend – und daher die Reaktionsgeschwindigkeit.
- ❏ In bewegten Flüssigkeiten tritt zur Diffusion die Konvektion als Komponente des Stofftransports hinzu.
- ❏ In Lösung wird zwischen diffusions- und aktivierungskontrollierten Reaktionen unterschieden.
- ❏ Die Stoffbilanzgleichung verallgemeinert die Diffusionsgleichung um den Beitrag chemischer Reaktionen.