

10 Chemische Kinetik

10.1 Prinzip von Le Chatelier - Braun

Übt man auf ein System im Gleichgewicht Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht so, daß der Zwang gemindert wird.

Die Änderung der Gleichgewichtslage bei einer chemischen Reaktion kann bedingt sein

- durch Änderung der Partialdrücke bzw. Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer
- durch Änderung der Reaktionstemperatur
- bei Reaktionen mit Änderung der Gesamtstoffmenge gasförmiger Reaktionspartner durch Änderung des Gesamtdrucks.

Beispiel zur Konzentrationsänderung: Die Herstellung von Schwefeltrioxid:



Da in idealen Gasmischungen die Partialdrücke den Molzahlen proportional sind,

$$p = \sum_i p_i \quad ; \quad p_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT \quad (2)$$

gibt man das MWG häufig in molaren Konzentrationen $c_i = n_i/V$ bzw in dimensionsloser Form, bezogen auf eine Standardkonzentration $c^\ominus = 1 \text{ mol} * \text{dm}^{-3}$ an:

$$K_c = \frac{[SO_3]}{[SO_2][O_2]^{1/2}} \quad ; \quad [Y_i] = \frac{c_i}{c^\ominus} \quad (3)$$

Schreibt man dies Gleichgewicht

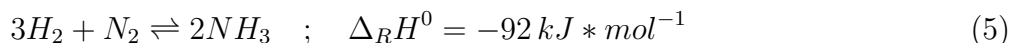
$$\frac{[SO_3]}{[SO_2]} = K_c [O_2]^{1/2} \quad (4)$$

so sieht man, daß bei der Erhöhung der O_2 - Konzentration auch das Verhältnis $[SO_3]/[SO_2]$ erhöhen muß. Der Sauerstoffüberschuß bewirkt also eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung auf das Reaktionsprodukt SO_3 .

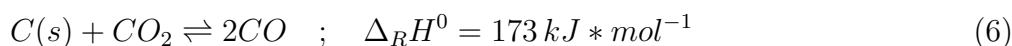
Einer Temperaturerhöhung wird entgegengewirkt, wenn sich das Gleichgewicht so verschiebt, daß bei der Reaktion mehr Wärme verbraucht wird. Bei exothermen Reaktionen führt eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht in die Richtung der Ausgangsstoffe, bei endothermen Reaktionen in die Richtung der Endprodukte.

Beispiele zur Wirkung der Temperaturerhöhung auf das Gleichgewicht:

a) Ammoniakherstellung:



b) Reaktion von festem Kohlenstoff mit Kohlendioxid:



Bei Erhöhung der Temperatur: a) Ammoniak zerfällt mehr in die Ausgangsstoffe, b) es wird mehr Kohlenmonoxid gebildet.

Die thermodynamische Begründung liefert die van't Hoff'sche Gleichung:

$$\frac{d(\ln(K_p(T)))}{dT} = \frac{\Delta_R H^o(T)}{RT^2} \quad (7)$$

Diese Beziehung entsteht aus der Gibbs - Helmholtz'schen Differentialgleichung

$$-\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{H}{T^2} \quad \text{aus} \quad G = H - TS \quad \text{und} \quad S = -\left(\frac{\partial(G)}{\partial T}\right)_p \quad (8)$$

die auch für

$$\Delta_R G_T^o = -RT \ln(K_p(T)) \quad (9)$$

gilt. In einer ersten Näherung kann man die Temperaturabhängigkeit der Standard - Reaktion - enthalpie vernachlässigen:

$$\Delta_R H^o(T) \approx \Delta_R H^o \quad (10)$$

Dann ist

$$\ln\left(\frac{K(T_2)}{K(T_1)}\right) = -\frac{\Delta_R H^o}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (11)$$

Bei Reaktionen mit Molzahländerung der gasförmigen Komponenten verschiebt sich durch Druckerhöhung das Gleichgewicht in Richtung der Seite mit der kleineren Stoffmenge, bei der Ammoniakherstellung also in Richtung des Endprodukts NH_3 .

Aus der Beziehung zwischen Gibbs'scher Reaktionsenergie $\Delta_R G$ und der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S \quad (12)$$

sieht man, daß bei niedrigen Temperaturen $\Delta_R G \approx \Delta_R H$, ist, so daß in diesem Falle nur exotherme Reaktionen freiwillig ablaufen. Bei sehr hohen Temperaturen ist $T\Delta_R S \gg \Delta_R H$ und deshalb $\Delta_R G \approx -T\Delta_R S$. Deshalb können bei sehr hohen Temperaturen nur solche Reaktionen freiwillig ablaufen, bei denen die Entropie der Endstoffe größer ist als die der Ausgangsstoffe.

Beispiele (nach Riedel): a) $\Delta_R H_{298}^o < 0$ und $T\Delta_R S_{298}^o > 0$ (Angaben in $kJ * mol^{-1}$):

| Reaktion | $\Delta_R H_{298}^o$ | $-298 * \Delta_R S_{298}^o$ | $-1300 * \Delta_R S_{298}^o$ | $\lg(K_p(298))$ | $\lg(K_p(1300))$ |
|--|----------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------|------------------|
| $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = HCl$ | -92.4 | -3.0 | -13.0 | 16.7 | 4.2 |
| $C + O_2 = CO_2$ | -393.8 | -0.9 | -3.8 | 69.2 | 15.9 |

Das Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur in Richtung der Ausgangsstoffe, jedoch bis zu hohen T sind die Verbindungen thermodynamisch stabil.

Beispiele: b) $\Delta_R H_{298}^o > 0$ und $T\Delta_R S_{298}^o < 0$

| Reaktion | $\Delta_R H_{298}^{\circ}$ | $-298 * \Delta_R S_{298}^{\circ}$ | $-1300 * \Delta_R S_{298}^{\circ}$ | $\lg(K_p(298))$ | $\lg(K_p(1300))$ |
|--|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|------------------|
| $\frac{1}{2}Cl_2 + \frac{1}{2}O_2 = ClO_2$ | 102.6 | 17.9 | 77.9 | -21.1 | -7.2 |
| $\frac{3}{2}O_2 = O_3$ | 142.8 | 20.5 | 89.4 | -28.6 | -9.3 |
| $\frac{1}{2}N_2 + O_2 = NO_2$ | 33.2 | 18.1 | 79.2 | -9.0 | -4.5 |

Das Gleichgewicht liegt bei allen Temperaturen weitgehend bei den Ausgangsstoffen. Die Endprodukte ClO_2 , O_3 und NO_2 sind thermodynamisch instabil und existieren bei tiefen Temperaturen nur, weil die Zersetzungsgeschwindigkeit so klein ist. Wird bei höherer Temperatur diese Zersetzungsgeschwindigkeit hinreichend groß, zerfallen diese Verbindungen sehr rasch oder sogar explosionsartig.

Beispiele: c) $\Delta_R H_{298}^{\circ}$ und $T\Delta_R S_{298}^{\circ}$ haben das gleiche Vorzeichen:

c1) $\Delta_R H_{298}^{\circ} > 0$ und $T\Delta_R S_{298}^{\circ} > 0$

| Reaktion | $\Delta_R H_{298}^{\circ}$ | $-298 * \Delta_R S_{298}^{\circ}$ | $-1300 * \Delta_R S_{298}^{\circ}$ | $\lg(K_p(298))$ | $\lg(K_p(1300))$ |
|--|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|------------------|
| $\frac{1}{2}H_2 = 2H$ | 218.1 | -14.7 | -64.2 | -35.6 | -6.2 |
| $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 = NO$ | 90.3 | -3.7 | -16.1 | -15.2 | -3.0 |
| $\frac{1}{2}CO_2 + \frac{1}{2}C = CO$ | 86.3 | -26.2 | -114.4 | -10.5 | 1.1 |

c2) $\Delta_R H_{298}^{\circ} < 0$ und $T\Delta_R S_{298}^{\circ} < 0$

| Reaktion | $\Delta_R H_{298}^{\circ}$ | $-298 * \Delta_R S_{298}^{\circ}$ | $-1300 * \Delta_R S_{298}^{\circ}$ | $\lg(K_p(298))$ | $\lg(K_p(1300))$ |
|--|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|------------------|
| $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$ | -46.1 | 29.6 | 129.1 | 2.9 | -3.3 |
| $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ | -242.1 | 13.2 | 57.7 | 40.1 | 7.4 |

Wenn $\Delta_R H_{298}^{\circ}$ und $T\Delta_R S_{298}^{\circ}$ das gleiche Vorzeichen haben, wirken sie gegensätzlich auf die Gleichgewichtslage. Je nach Temperatur können die Ausgangs- oder Endstoffe thermodynamisch stabil sein. Bei tiefen Temperaturen bestimmt $\Delta_R H_{298}^{\circ}$, bei hohen T bestimmt $T\Delta_R S_{298}^{\circ}$ die Lage des Gleichgewichts.

10.2 Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

Der Ablauf einer chemischen Reaktion wird auch durch die Kinetik der Reaktion bestimmt. Thermodynamisch mögliche Reaktionen können mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufen. Beispiele:



Das Gleichgewicht liegt bei beiden Reaktionen auf der Seite der Endstoffe. Während jedoch Fluor und Wasserstoff sehr schnell miteinander reagieren und Fluorwasserstoff bilden, reagieren H_2 und Cl_2 so langsam miteinander, daß sich das Gleichgewicht unter Normalbedingungen nicht einstellt.

Man kann die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen:

- durch Temperaturerhöhung (die Geschwindigkeit wächst etwa um das 2-4 - fache bei einer Erhöhung um $\Delta T = 10 K$).
- durch Konzentrationsänderung (in reinem Sauerstoff erfolgt Oxidation schneller als in Luft).
- durch Katalysatoren.

Als Beispiel für die Untersuchung der Zeitgesetze bei chemischen Reaktionen wird zunächst eine Isomerisierungsreaktion vom Typ



betrachtet.

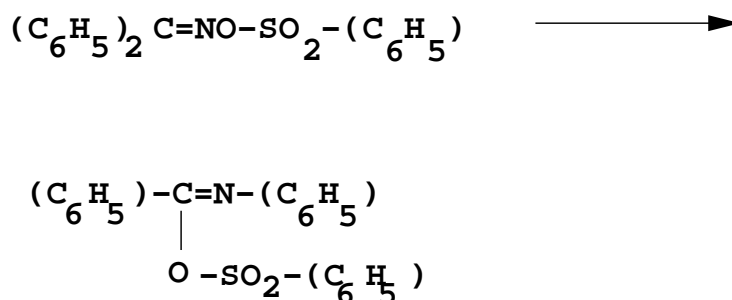


Abb. 10.1 Beispiel einer Isomerisationsreaktion vom Typ $A \rightarrow B$

Die Konzentration von A, c_A , nimmt ab. die Konzentration von B, c_B , nimmt zu. Das Experiment zeigt, daß die Änderung der Konzentration von A mit der Zeit $\frac{dc_A(t)}{dt}$ proportional der bei der Zeit t noch vorhandenen Konzentration des Ausgangsstoffes $c_A(t)$ ist:

$$r_A = -\frac{dc_A(t)}{dt} = kc_A(t) \quad ; \quad c_A(t=0) = c_A^0 = a \quad (16)$$

k ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. Nach Einführung der Umsatzvariablen $x(t) = c_A^0 - c_A(t)$ hat man als differentielles Zeitgesetz der Reaktion eine lineare Differentialgleichung 1. Ordnung

$$\frac{dx(t)}{dt} = k(a - x(t)) \quad ; \quad x(t=0) = 0 \quad (17)$$

Komplexere Reaktionen sind vom Typ



Beispiel : Basische Esterhydrolyse:

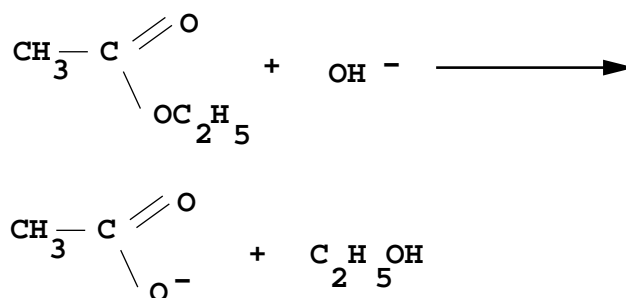


Abb. 10.2 Basische Esterhydrolyse als Beispiel einer Isomerisationsreaktion vom Typ $A + B \rightarrow C + D$

Differentielle Zeitgesetze: Wieder zeigt das Experiment: Die Abnahme der Konzentration eines Ausgangsstoffes zur Zeit t ist proportional der Konzentration jedes der beiden Ausgangsstoffe zu dieser Zeit:

$$-\frac{dc_A(t)}{dt} \sim c_A(t) \sim c_B(t) \quad ; \quad -\frac{dc_B(t)}{dt} \sim c_A(t) \sim c_B(t) \quad (19)$$

Hieraus findet man die Gleichungen:

$$r_A = -\frac{dc_A(t)}{dt} = kc_A(t)c_B(t) \quad ; \quad r_B = -\frac{dc_B(t)}{dt} = kc_A(t)c_B(t) \quad (20)$$

Anfangsbedingungen:

$$c_A(t=0) = c_A^0 = a \quad ; \quad c_B(t=0) = c_B^0 = b \quad (21)$$

Einführung einer Umsatzvariablen $x(t)$:

$$x(t) = a - c_A(t) = b - c_B(t) \quad ; \quad x(0) = 0 \quad (22)$$

Nichtlineare Differentialgl. 1. Ordnung - beschreibt eine Reaktion 2. Ordnung

$$\frac{dx(t)}{dt} = k(a - x(t))(b - x(t)) \quad (23)$$

Die Integration der Differentialgleichungen liefert die integralen Zeitgesetze der chemischen Kinetik.

Beispiel: Reaktion 1. Ordnung

$$\frac{dx(t)}{dt} = k(a - x(t)) \quad (24)$$

Trennung der Variablen:

$$\frac{dx}{a - x} = kdt \quad (25)$$

$$\int \frac{dx}{a - x} = -\ln(a - x) + C_1 = \int kdt = kt + C_2 \quad (26)$$

$$\ln(a - x) = -kt + C \quad (27)$$

Bestimmung der Konstanten, explizite Lösung für die Umsatzvariable:

$$x(t=0) = 0 \rightarrow C = \ln(a) = \ln(c_A^0) \quad (28)$$

$$x(t) = a[1 - \exp(-kt)] \quad (29)$$

Lösungen für die Konzentrationsvariablen:

$$c_A(t) = a - x(t) \quad ; \quad c_B(t) = x(t) \quad ; \quad c_A^0 = a \quad (30)$$

$$c_B(t) = c_A^0[1 - \exp(-kt)] \quad ; \quad c_A(t) = c_A^0 \exp(-kt) \quad (31)$$

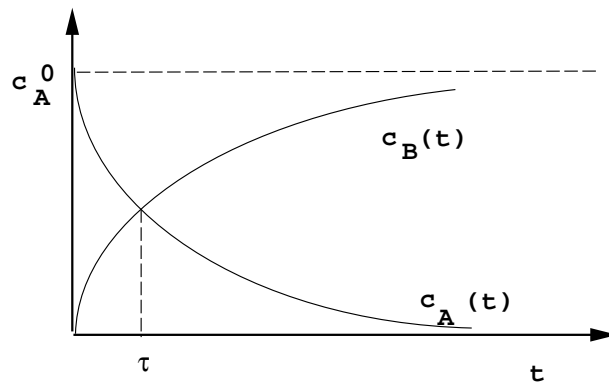


Abb. 10.3 Integrales Zeitgesetz für eine Reaktion erster Ordnung

Die integralen Zeitgesetze für Reaktionen erster Ordnung haben Exponentialcharakter. Halbwertszeit τ : - die Zeit, in der die Hälfte der Anfangskonzentration umgesetzt ist

$$c_A(t = \tau) = \frac{1}{2}c_A^0 \quad ; \quad \tau = \frac{\ln(2)}{k} \quad (32)$$

Reaktionen 2. Ordnung: 1. Beispiel:



Konzentrationen und Umsatzvariable:

$$c_A(t) \quad ; \quad c_A(t = 0) = c_A^0 = a \quad ; \quad x(t) = a - c_A(t) \quad (34)$$

Differentielles Zeitgesetz: Differentialgleichung 1. Ordnung, nichtlinear:

$$\frac{dx(t)}{dt} = k[a - x(t)]^2 \quad ; \quad x(t = 0) = 0 \quad (35)$$

Integration der Dgl. durch Trennung der Variablen:

$$\frac{dx}{(a - x)^2} = k dt \quad (36)$$

$$\int \frac{dx}{(a - x)^2} = \frac{1}{a - x} + C_1 = \int k dt = kt + C_2 \quad (37)$$

$$\frac{1}{a - x} = kt + C \quad (38)$$

Die Lösung zur speziellen Anfangsbedingung

$$x(t = 0) = 0 \quad ; \quad C = \frac{1}{a} \quad (39)$$

liefert das integrale Zeitgesetz

$$\frac{x}{a(a - x)} = kt \quad (40)$$

Reaktionen 2. Ordnung: 2. Beispiel:



Konzentrationen und Umsatzvariable:

$$c_A(t) \quad ; \quad c_A(t=0) = c_A^0 = a \quad ; \quad x(t) = a - c_A(t) \quad (42)$$

$$c_B(t) \quad ; \quad c_B(t=0) = c_B^0 = b \quad ; \quad x(t) = b - c_B(t) \quad (43)$$

Differentielles Zeitgesetz: Differentialgleichung 1. Ordnung, nichtlinear; Anfangsbedingung

$$\frac{dx(t)}{dt} = k[a - x(t)][b - x(t)] \quad ; \quad x(t=0) = 0 \quad (44)$$

Integration der Dgl. durch Trennung der Variablen:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt \quad (45)$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int k dt = kt + C_2 \quad (46)$$

Partialbruchzerlegung des Integranden der linken Seite:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x} \quad ; \quad A = \frac{1}{b-a} \quad ; \quad B = \frac{1}{a-b} \quad (47)$$

$$\frac{1}{b-a} \int \frac{dx}{a-x} + \frac{1}{a-b} \int \frac{dx}{b-x} = \frac{1}{a-b} \ln \left(\frac{a-x}{b-x} \right) + C_1 \quad (48)$$

Die Anfangsbedingung $x(t=0) = 0$ liefert für die Konstante $C = C_2 - C_1$

$$C = \frac{1}{a-b} \ln \left(\frac{a}{b} \right) \quad (49)$$

und damit das integrale Zeitgesetz

$$\ln \left(\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right) = (a-b)kt \quad (50)$$

Hierbei muß betont werden, daß man von der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung i.a. nicht auf die Form des Zeitgesetzes schließen kann. Diese ist aus unabhängigen experimentellen Untersuchungen über den Umsatz reagierender Stoffe zu verschiedenen Zeitpunkten des Reaktionsablaufs zu erschließen.

10.3 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Die Geschwindigkeit der meisten chemischen Reaktionen nimmt mit steigender Temperatur zu. S. Arrhenius hat 1889 die erste Beschreibung dieser Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ gegeben.

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (51)$$

In dieser Gleichung ist E_a die molare Aktivierungsenergie, d.i. die Höhe einer Energiebarriere, die auf dem Reaktionsweg für die Bildung eines Zwischenzustands, des aktivierten Komplexes, aufgebracht werden muß. Diese Relation ist von Eyring und Mitarbeitern in den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts mit der Theorie des Übergangszustandes genauer analysiert worden. Die Lebensdauern dieser Zwischenzustände sind im allgemeinen sehr kurz, sie konnten erst mit den Methoden der Femtosekunden - Laserspektroskopie in den letzten 10 Jahren beobachtet werden (A. Zewail - Nobelpreis für Chemie 1999)

Beispiel: Die Bildung von Jodwasserstoff HI aus Wasserstoff H_2 und Jod I_2 .



Nicht jeder Zusammenstoß von H_2 und zwei I - Atomen (Die I_2 - Moleküle zerfallen in einem ersten Reaktionsschritt sehr schnell in I - Atome) führt zur Bildung von zwei HI - Molekülen. Tatsächlich führt nur ein Teil der Zusammenstöße zur Reaktion. Zwei Faktoren beeinflussen die Geschwindigkeitskonstante k , die Aktivierungsenergie E_a und ein sterischer Faktor, bedingt durch den Wettbewerb zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften in den Wechselwirkungen zwischen H_2 und I . Es werden nur solche Moleküle miteinander reagieren, die beim Zusammenstoß den um die Energie E_a höheren aktiven Zwischenzustand bilden. Bei ungünstiger räumlicher Anordnung bildet sich trotz ausreichender Aktivierungsenergie kein aktivierter Komplex und damit kein HI - Molekül.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch E_a um den Faktor $\exp(-\frac{E_a}{RT})$ verkleinert. Je kleiner E_a und je größer T , umso erfolgreicher die Zusammenstöße, die zur Reaktion führen. Dabei geht es um die Verteilung der Teilchen nach ihrer Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur (Maxwell - Boltzmann'sche Geschwindigkeitsverteilung). Der Faktor $x(T) = \exp(-\frac{E_a}{RT})$ gibt den Bruchteil der Zusammenstöße an, bei denen die Energie größer oder gleich der Aktivierungsenergie ist.

Ein prinzipieller Verlauf der Energie entlang eines Reaktionspfades bei einer exothermen Reaktion ist in der folgenden Abbildung gegeben:

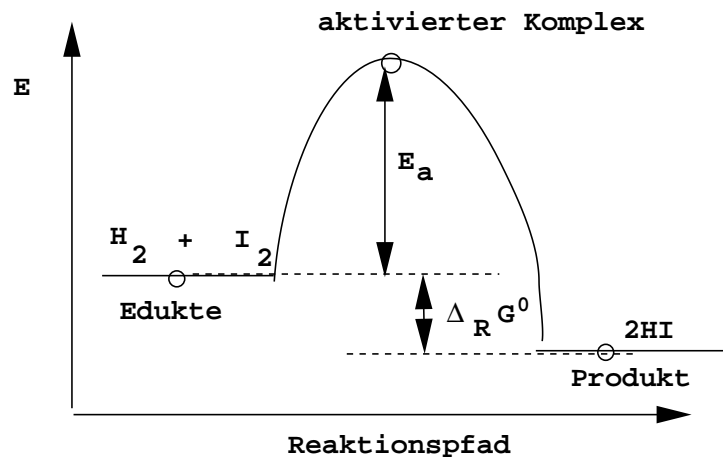


Abb. 10.4 - Zum aktivierten Komplex - prinzipieller Verlauf der Energie entlang eines Reaktionspfades

Für den Zerfall von HI findet man mit $E_a = 184 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}$, die Werte $x(300 \text{ K}) = 10^{-32}$, $x(600 \text{ K}) = 10^{-16}$, $x(900 \text{ K}) = 10^{-11}$. Der präexponentielle Faktor ist $k_0 = 10^{11} \text{ dm}^3 * \text{mol}^{-1} * \text{s}^{-1}$. Bei einer Anfangskonzentration von $1 \text{ mol} * \text{dm}^{-3}$ HI würde das Gleichgewicht in $t = 10^{-11} \text{ s}$ erreicht, wenn alle Zusammenstöße zur Reaktion führen würden. Die Aktivierungsenergie verringert die Reaktionsgeschwindigkeit so drastisch, daß bei $T = 300 \text{ K}$ praktisch keine Reaktion stattfindet. Bei $T = 600 \text{ K}$ zerfallen 10^{-5} mol pro dm^3 und Sekunde, und bei $T = 900 \text{ K}$ wird das Gleichgewicht etwa nach einer Sekunde erreicht.

10.4 Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht

Beispiel:



Im Gleichgewicht muß die Reaktionsrate der Bildungsreaktion r_{Bild} gleich der Reaktionsrate der Zerfallsreaktion r_{Zerf} sein:

$$r_{Bild} = k_{Bild}[H_2][I_2] = r_{Zerf} = k_{Zerf}[HI]^2 \quad (54)$$

Hieraus:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{k_{Bild}}{k_{Zerf}} = K_c \quad (55)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_c ist der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten von Bildungs- und Zerfallsreaktion (kinetische Deutung des Massenwirkungsgesetzes). Mit

$$k_{Bild} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{a,Bild}}{RT}\right) \quad ; \quad k_{Zerf} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{a,Zerf}}{RT}\right) \quad (56)$$

hat man

$$K_c = \frac{k_{Bild}}{k_{Zerf}} = \exp\left(-\frac{E_{a,Bild} - E_{a,Zerf}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^0(T)}{RT}\right) \quad (57)$$

Man sieht, daß die Gibbs'sche Standard - Reaktionsenergie $\Delta_R G^0(T)$ gleich der Differenz der Aktivierungsenergien für Hin - und Rückreaktion ist.

10.5 Metastabile Systeme und kinetisch gehemmte Reaktionen

Bei den Reaktionen



und



liegt das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite. Sehr hohe Aktivierungsenergien bedingen jedoch sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeiten. Deshalb sind Knallgas (H_2/O_2) und Chlorknallgas (H_2/Cl_2) bei Normaltemperaturen als Mischung beständig und reagieren nicht miteinander. Sie lassen sich aber durch Aktivierung zur Reaktion bringen und in den stabilen Gleichgewichtszustand (Wasser, Salzsäure) überführen.

Aktivierung kann durch Energiezufuhr zur Überwindung des Aktivierungsberges oder durch Katalysatoren zur Absenkung des Aktivierungsberges erfolgen. Energiezufuhr in Form von kurzwelligem Licht ($\lambda < 480 \text{ nm}$) löst die Startreaktion bei Chlorknallgas, den Zerfall des Cl_2 Moleküls, aus (Aktivierungsenergie $E_a = 243 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}$).



Danach setzt eine Kettenreaktion ein



die bis zu 10^6 Moleküle erfassen kann. Kettenabbruch erfolgt durch



Bei Bestrahlung von Chlorknallgas mit blauem Licht wird also eine Explosion hervorgerufen, bei der durch rasch ablaufende exotherme Reaktionsfolgen keine Ableitung der Reaktionswärme erfolgt. Die resultierende Temperaturerhöhung bewirkt eine weitere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Anwesenheit eines Platin - Katalysators bewirkt eine Aufhebung der kinetischen Hemmung und eine explosionsartige Reaktion beim Knallgas.

Katalysatoren sind anwesend bei einer Reaktion, werden aber nicht verbraucht. Sie verändern den Mechanismus der Reaktion, indem sie die Aktivierungsenergie herabsetzen:

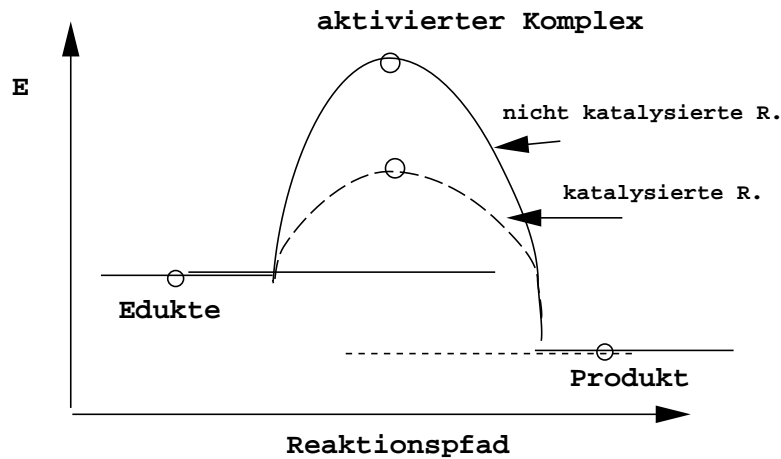


Abb. 10.5 - Zur Wirkung von Katalysatoren bei einer Reaktion

Bei der Schwefelsäure - Herstellung (Bleikammer - Verfahren) wird z.B. SO_2 zu SO_3 oxidiert. Diese Reaktion wird durch die Anwesenheit von NO katalytisch beschleunigt.



Die Bruttoreaktion ist



Die Teilreaktionen (1) und (2) verlaufen schneller als die direkte Reaktion (3).

Man unterscheidet homogene Katalyse (reagierende Stoffe und Katalysator in der gleichen Phase) und heterogene Katalyse, bei der reagierende Stoffe und Katalysatoren in verschiedenen Phasen vorliegen. Gasreaktionen und Reaktionen in Lösungen werden häufig durch feste Katalysatoren mit großen Oberflächen beschleunigt. Platin - Katalysatoren beschleunigen die meisten Reaktionen mit H_2 . Durch Chemisorption wird die $H - H$ - Bindung gelöst und die Aktivierungsenergie stark herabgesetzt.