

## VIII. 2 Reaktionsordnung

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot \dots$$

Geschwindigkeitsgesetz

$$(v = k \cdot c)$$

$k$ : Geschwindigkeitskonstante

$$v = k \cdot c \quad 1. \text{ Ordnung}$$

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B \quad 2. \text{ Ordnung}$$

$$v = k \cdot c_A^2 \cdot c_B \quad 3. \text{ Ordnung}$$

( $a, b, c, \dots$  Ordnungen bzgl. der Substanzen  $A, B, \dots$ )

$a + b + c + \dots$  Gesamtordnung

auch nicht ganze Zahlen:  $v = k \cdot c_A^{1/2} \cdot c_B$

→ Ordnung:  $\frac{3}{2}$

auch 0. Ordnung:  $v = k$

→ heterogener Katalysator (Katalysator in fester Phase)



Oberfläche des Katalysators bestimmt die

Reaktionsgeschwindigkeit :  $v = \text{const}$   
 $v = k$

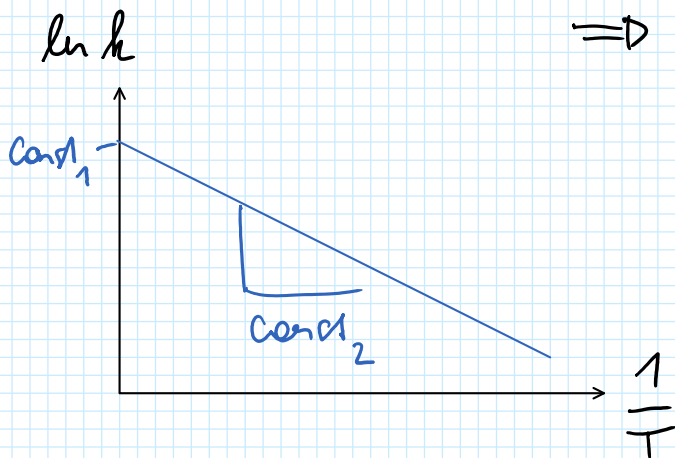
### VIII . 3 Temperaturabhängigkeit

$k$  steigt mit  $T$  ( $k \neq \text{const}$ )

1889 Arrhenius :  $\ln k = \text{const}_1 - \text{const}_2 \cdot \frac{1}{T}$

Abhängigkeit von  $k(T)$

$\Rightarrow$  eine Gerade (bei  
Auftragung gegen  $\frac{1}{T}$ )



Arrheniusgleichung :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$k$  : Geschw. konstante

$T$  : Temperatur

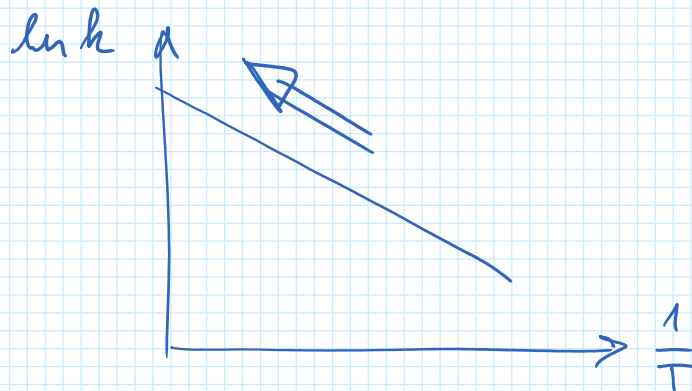
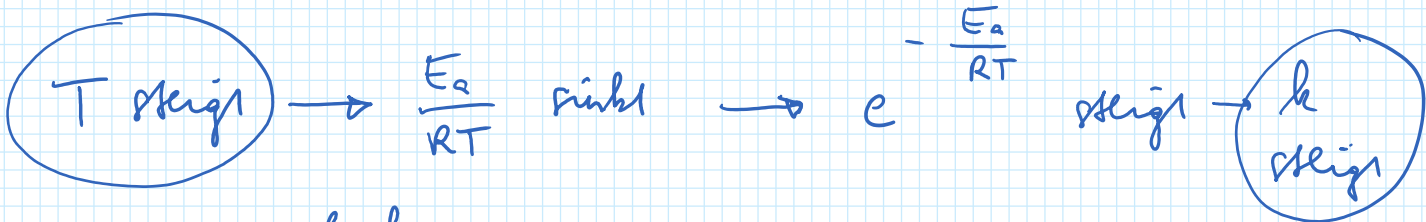
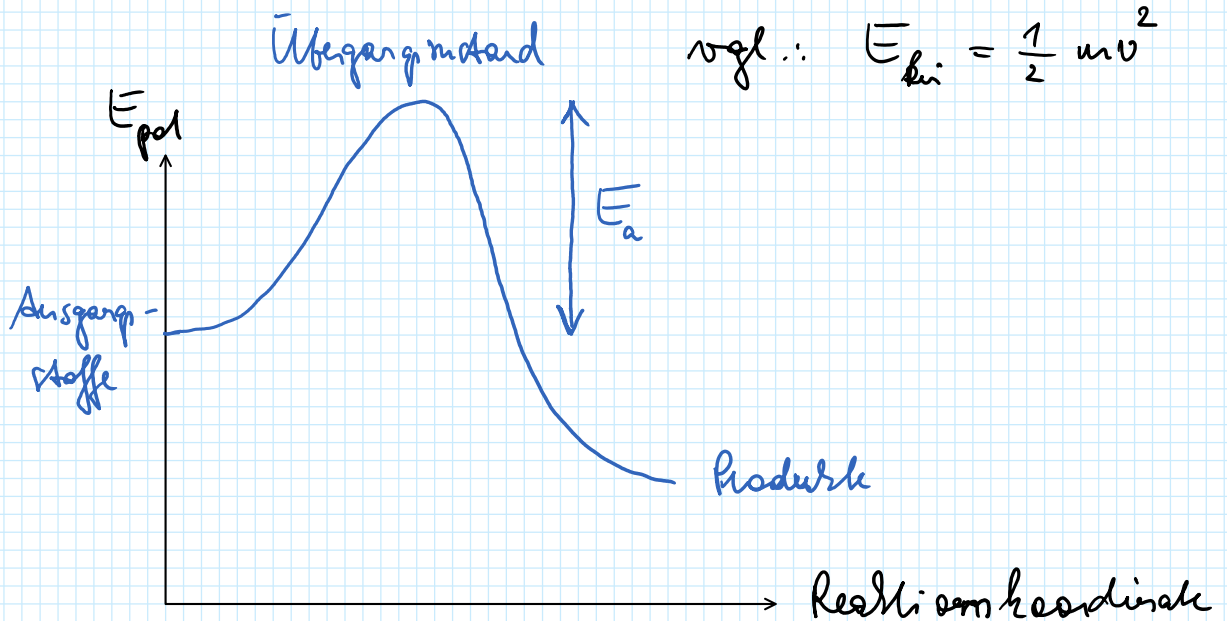
R: Gaskonstante

A: Frequenzfaktor ( $T \rightarrow \infty: A = k$ )

$E_a$ : Aktivierungsenergie

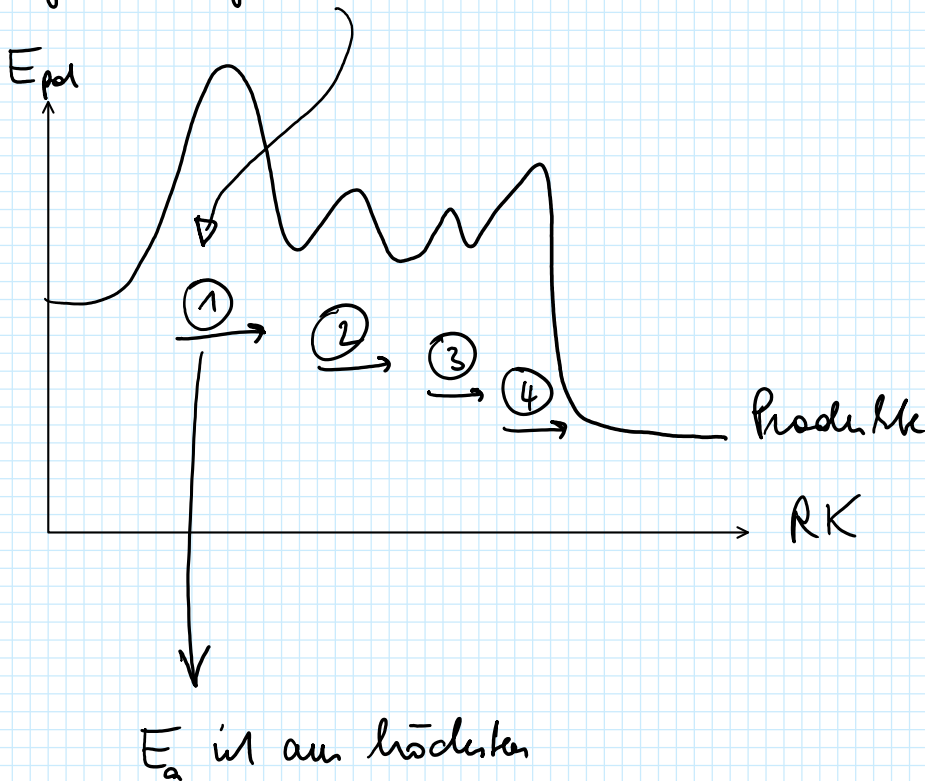
Anm.: Maxwell-Boltzmann Verteilung

bei hohen  $v$  wird  $f(v)$  von  $e^{-\frac{1}{2} \frac{m_{\text{mol}}}{RT} v^2}$  dominiert



## "geschwindigkeitsbestimmende Schritt"

(Reaktion aus mehreren Teilschritten)



Wichtig: Konzentrationen  $c_j$  während der Reaktion!

→ thermodynamisch kontrollierte Reaktion

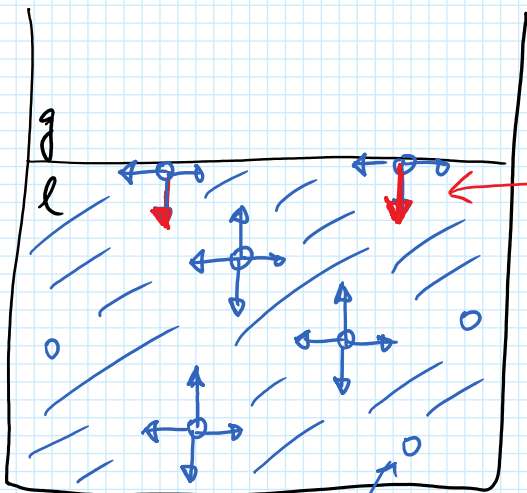
→ kinetisch kontrollierte Reaktion

→ räumliche Anordnung: verschiedene  $k$  Werte je nach räumlicher Anordnung

## IX Oberflächen

= Grenzfläche fest-gas oder fest-flüssig

# IX. 1 Grenzflächenspannung



Kraft nach unten

$$dW = \gamma \cdot dA$$

Teilchen  
(Moleküle)

Grenzflächenspannung  $\left[ \frac{J}{m^2} \right]$

→ Grenzfläche wird minimiert!  
(kleine Gesamtenergie)



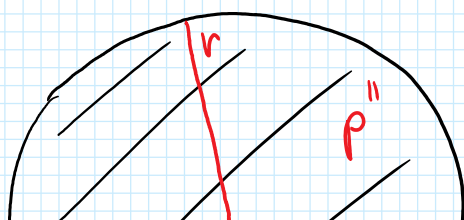
Grenzflächenspannung

→ obere Grenzfläche  
(Glas)

→ Kugel (Schwimm-  
blase)  $\hat{=}$   
minimale Oberfläche

Bsp.: Wasserläufer

## Gekrümmte Grenzfläche



Dicke:

$$p' \neq p''$$



$p + p$   
(wg. Grenzflächenspannung)

Kraft von innen:  
(auf Grenzfläche)

$$p'' \cdot A = p'' \cdot 4\pi r^2$$

Kraft von außen:

$$p' \cdot 4\pi r^2 + \text{Kraft aus Grenzflächen-  
spannung}$$

$$F = \frac{dW}{dr} = \gamma dA$$



$$F = \frac{\gamma dA}{dr}$$

$$= \frac{8\pi \gamma r dr}{dr}$$

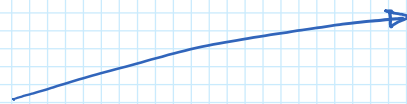
$$F = 8\pi \gamma r$$

(aus Grenzflächenspannung)

$$A = 4\pi r^2$$

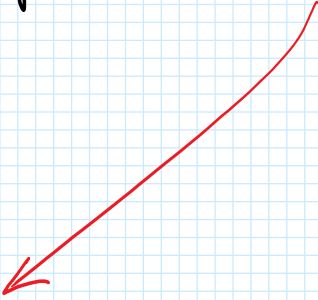
$$\frac{dA}{dr} = 8\pi r$$

$$dA = 8\pi r dr$$



$$\left. \begin{array}{l} \text{Kraft von innen: } p'' \cdot 4\pi r^2 \\ \text{Kraft von außen: } p' \cdot 4\pi r^2 + 8\pi \gamma r \end{array} \right\}$$

im Gleichgewicht  
gleich groß  
/


$$p'' 4\pi r^2 = p' 4\pi r^2 + 8\pi \gamma r$$

$$(p'' - p') r^2 = 2\gamma r$$

$$p'' - p' = \frac{2\gamma}{r}$$

Gleichung von Young und Laplace

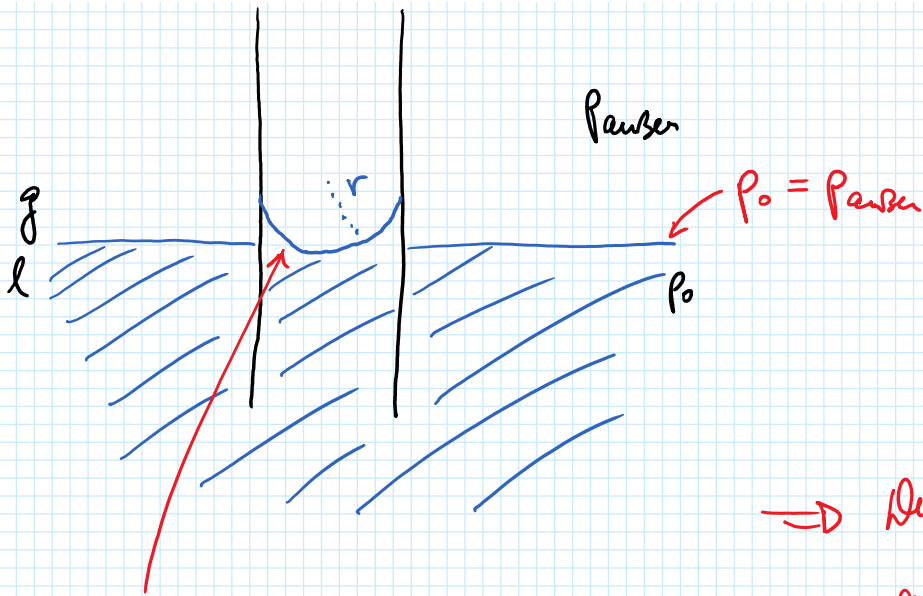
Durchdifferenz

$$\rightarrow \left. \begin{array}{l} \gamma > 0 \\ r > 0 \end{array} \right\} p'' > p' !$$

→ kleines  $r$  : große Durchdifferenz

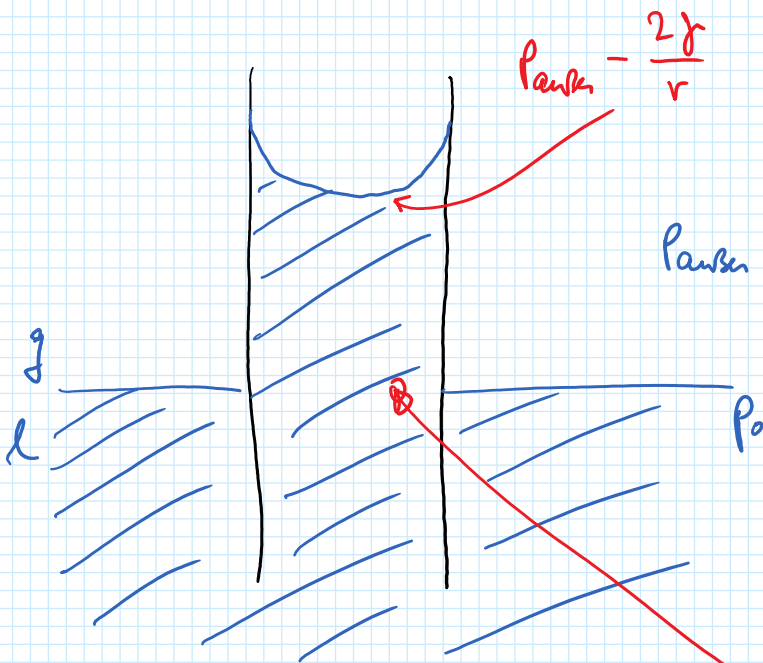
→  $r \rightarrow \infty$  :  $p' = p''$  (ebene Grenzfläche)

↓  
Kapillareffekt (in dünnen Röhren)



$$P_{\text{ansen}} - \frac{2\gamma}{r}$$

→ Druckdifferenz wird ausgeglichen

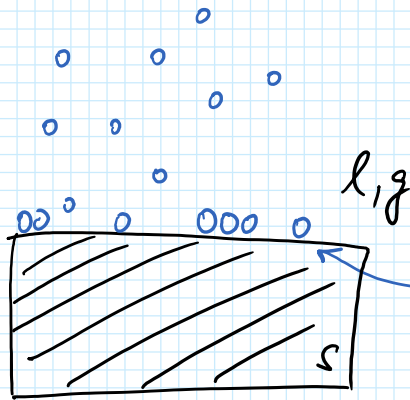


$$P_{\text{ansen}} - \frac{2\gamma}{r} + \underbrace{\rho g h}_{\text{hydrostatischer Druck}} = P_0 !!$$

(Gleichgewicht)



# IX . 2 Adsorption an Oberflächen



Bedeckung  $\theta = \frac{\text{Anzahl besetzte Adsorptionsstellen}}{\text{Anzahl vorhandener Adsorptionsstellen}}$

$\theta = 1$  (eine komplette Lage)

Diffusion: Bewegung auf der Oberfläche

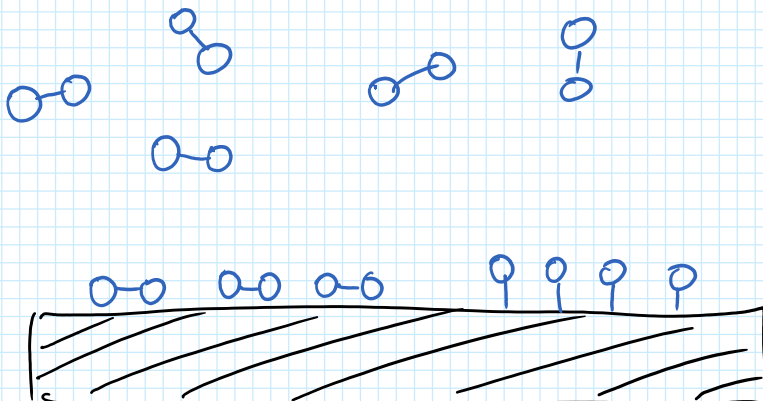
Desorption: Verlassen der Oberfläche

2 Arten: 1) Physisorption: Schwache Bindung

$$(\Delta_{\text{Ads}} H \approx \Delta_{\text{Kondensation}} H)$$

2) Chemisorption: Starke Bindung

(Fragmentierung des Adsorbats)



Physisorption

Chemisorption

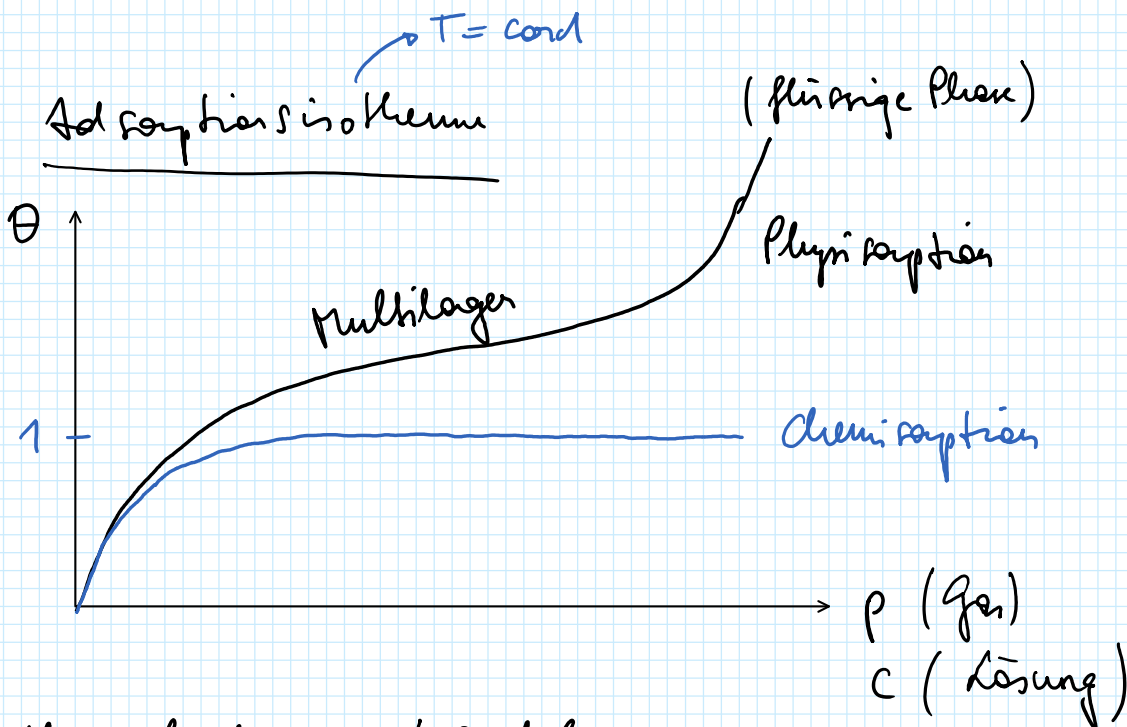
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G < 0 \quad (\text{freiwillig})$$

$$\Delta S < 0 \quad \text{bei Adsorption}$$

$$\Delta H < 0 \quad \text{muss gelten!}$$

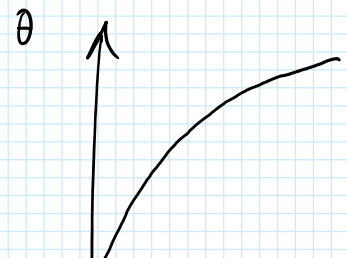
( $\Delta_{\text{Ads}} H$  ist immer negativ  $\rightarrow$  Ads. ist exotherm)



theor. Beschreibung / Modellierung  
Langevin Isotherme

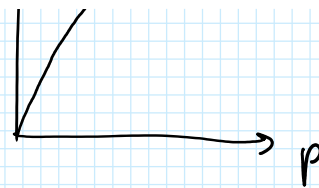
$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{Kp}$$

(  $K = \frac{k_{\text{Adsorption}}}{a}$  )

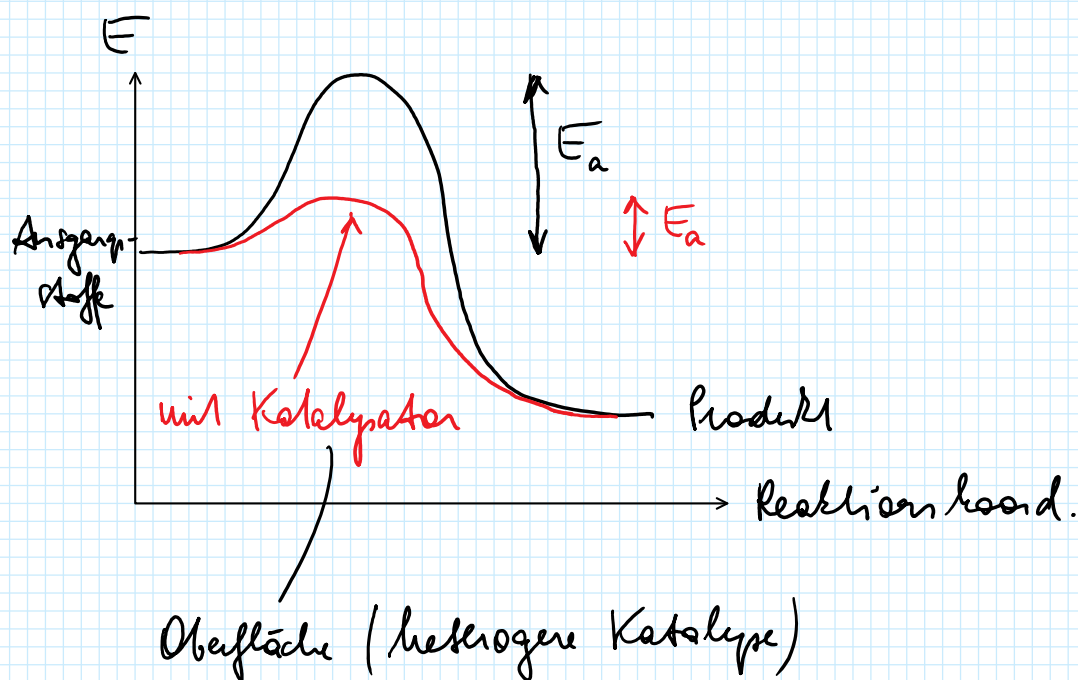


$$K = \frac{k_{\text{Adsorption}}}{k_{\text{Desorption}}}$$

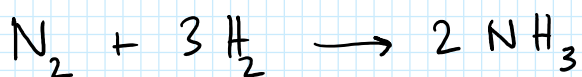
( $k$ : Geschwindigkeitskonstante)



## IX.4 Heterogene Katalyse



## Haber-Bosch-Prozess



1909 Fritz Haber (Nobelpreis 1919)



Ende 20. Jhd1 Gerhard Ertl (Nobelpreis 2007)

⇒ Folie Nr. 27