V7

21.5.2019

Note Title

8. Kettenreaktionen

- häufig (g), (l)
- reaktive Reaktionsintermediate (Radikale, Ionen ...)

Mechanismus

$$A \longrightarrow n\,X \qquad \text{Initiation / Start}$$

$$\left.\begin{aligned} X + A &\longrightarrow P + Y \\ Y + B &\longrightarrow P + X \end{aligned}\right\} \text{Propagation/Wachstum}$$

→ linear?

"closed circle" → $[X]' + [Y]' = 0$

$$\left.\begin{aligned} &n\,X \\ &m\,Y \\ &X + Y \\ &\vdots \end{aligned}\right\} \longrightarrow \text{Abbruch}$$

wird. 2 Kettenträger

A. Pyrolyse (Gasphase)

$$H_3C-CHO \longrightarrow CH_4 + CO$$

(C–C bond: 360 kJ/mol) $\quad E_A = 200\ \text{kJ/mol}$

Rice, Herzfeld: Radikale als Intermediate

Initiation: $H_3C-COH \xrightarrow{k_1} \cdot CH_3 + \cdot CHO$ → $(CO + H\cdot)$

Propagation: $H_3C-COH + \cdot CH_3 \xrightarrow{k_2} CH_4 + H_3CCO\cdot$ ← Kettenträger

$H_3CCO\cdot \xrightarrow{k_3} CO + \cdot CH_3$

Abbruch: $\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_6$ (Nebenprodukt)

QS: $[CH_3]' \approx 0, \quad [H_3CCO\cdot]' \approx 0$

Ansatz: $[CH_3]' + [H_3CCO]' \approx 0$

$$= k_1 \cdot [H_3C-COH] - 2k_4 [CH_3]^2 \approx 0$$

$$\Longrightarrow [CH_3] = \left(\frac{k_1}{2k_4} \cdot [H_3C-COH]\right)^{1/2}$$

$$\Longrightarrow [CH_4]' = \underbrace{k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}}_{k_{obs}} \cdot [H_3C-COH]^{3/2}$$

- k_4 inhibiert
- $\neq k_3$

Aktivierungsenergie $k_{obs} \Longrightarrow E_A = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4) \approx 205\ kJ/mol$

$E_2 \sim 35\ kJ/mol$, $E_1 \sim 340\ kJ/mol$, $E_4 \sim 0\ kJ/mol$

Kettenlänge

$$\gamma = \frac{v_{ges}}{v_{ini}} = k_2 \cdot \sqrt{\frac{1}{2k_1k_4}}\,[CH_3COH]^{1/2} \quad \sim 10^3 - 10^6$$

Nebenreaktionen (LAIDLER, Norrish)

Beob: $v_0 \sim [H_3CCOH]^{3/2} \rightsquigarrow v_{(t)} \sim [H_3CCOH]^2$

↳ CH_4, CO (ebenso Fremdgase N_2, CO_2)

$$H_3C\cdot + \cdot CH_3 + X \longrightarrow C_2H_6 + X$$

(....)

⟹ zusätzliche Abbruchreaktion ↳ $v_A \sim [CH_3]^2$ ⟹ Erhöhung der RO um 1/2

(LAIDLER-Theorie)

A. Halogenierung $X_2 + H_2 \rightarrow HX + HX$ ‖ thermisch, photochemisch

$$Br_2\ (+M) \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} Br\cdot + Br\cdot\ (+M)$$

Propagation:

$$Br\cdot + H_2 \overset{k_2}{\rightleftharpoons} HBr + H\cdot$$
$$H\cdot + Br_2 \longrightarrow HBr + Br\cdot$$

k_{-2}, $\sim [HBr]$

$$\Longrightarrow [HBr]' = \frac{2k_2[H_2]\sqrt{K_1}\,[Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + \left(\frac{k_{-2}}{k_3}\right)[HBr]}$$

(↳ Ü#6)

zu $t=0$: $[HBr]' = 2k_2\sqrt{K_1}\,[H_2][Br_2]^{1/2}$ $\gamma \sim 10^3$ (700K)

$Cl_2 + H_2$

- k_{-2} sehr klein
- Einfluß von O_2: $H\cdot + O_2 \rightarrow HO_2\cdot$; $Cl\cdot + O_2 \rightarrow ClO_2\cdot$
- Abbruch: $Cl\cdot + X \rightarrow$ (weniger: $Cl\cdot + \cdot Cl \not\rightarrow Cl_2$)

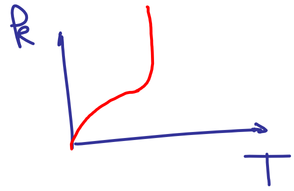
⟹ $[HCl]' \sim [H_2][Cl_2]^1$ $\gamma \sim 10^6 - 10^8$

$I_2 + H_2$ bimolekular? (bei $T\uparrow$ auch Kettenreaktion)

VERGLEICH: $\gamma_{Cl_2} > \gamma_{Br_2}\ (> \gamma_{I_2})$; Inhibition;

	E
$H_2 + Cl\cdot$	4.4 kJ/mol
$Br\cdot$	70 "
$I\cdot$	138 "

C. Explosion

(Kettenreaktion mit Verzweigung; $T\uparrow \rightarrow$ thermisch 

)

$$\boxed{2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O}$$

$$H_2 \xrightarrow{v_s} H\bullet + \bullet H$$

$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	(1)
$O_2 + H \rightarrow O + OH$	(2)
$H_2 + O \rightarrow OH + H$	(3)
$H + W \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + W$ (Abbruch, Wandreaktion, linear)	(4)
$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ (Abbruch, Gasphasenreaktion)	(5)

KINETIK

$$[H\bullet]' = v_s + k_1[H_2][OH] + k_3[H_2][O] - k_2[O_2][H] - k_4[H] - k_5[H][O_2][M]$$

$$[\bullet OH]' = +k_2[O_2][H] + k_3[H_2][O] - k_1[H_2][OH]$$

$$[\bullet O\bullet]' = k_2[O_2][H] - k_3[H_2][O] \quad / \cdot 2$$

$$\Rightarrow \underbrace{\left([H\bullet]' + [OH\bullet]' + 2\cdot[O]'\right)}_{C_n'} = v_s + (\underbrace{2k_2[O_2]}_{\text{Verzweigung}} - \underbrace{k_4 - k_5[H][O_2]}_{\text{Abbruch}})[H\bullet]$$

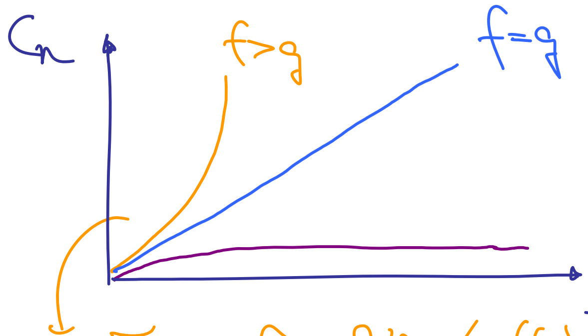
$$= v_s + (f - g)\cdot C_n$$

$$\Rightarrow C_n' = v_s + (f-g)\cdot C_n$$

$$\Rightarrow \boxed{C_n(t) = \frac{v_s}{g-f}\left(1 - e^{(f-g)t}\right)}$$

(allg. Anwendung)

UND: $v = \tilde{k}\cdot C_n$

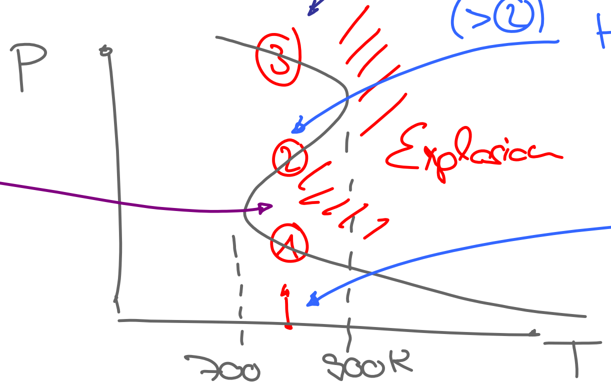


$\left(v = \tilde{k}\,\underbrace{v_s\cdot t}_{C_n}\right)$

$g > f$: $t \to \infty$: $v = \tilde{k}\cdot C_n = \frac{\tilde{k}v_s}{g-f} = \text{const}$

$v = \tilde{k}C_n \approx \tilde{k}\cdot\frac{v_s}{f-g}\cdot\left(e^{(f-g)t}\right)$

p,T-Diagramm



Kettenverzweigung

Explosion

thermisch? (>③) $HO_2\bullet + H_2 \longrightarrow H_2O_2 + H\bullet$

(>②) $H\bullet + O_2 + M \longrightarrow HO_2\bullet$ "reaktionsträge"

$H + W \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ (freie Weglänge)

D. Kettenpolymerisationen

Styrol etc.

Start: $? \xrightarrow{v_S} R_1^\bullet$

$\sum [R_i]^! = 0$ ⇐ [Wachstum: $R_{1\ldots n}^\bullet + M \xrightarrow{k_W} R_{(1\ldots n)+1}^\bullet$

Abbruch: $R_{(1\ldots n)}^\bullet + {}^\bullet R_{(1\ldots m)} \xrightarrow{k_A} R_{(n+m)}$

QS. (für alle $[R_i]'$)

$$\Rightarrow v_S = k_A \left(\sum [R_i]\right)^2$$

$$v_W = -[M]' = k_W \sum_{i=1}^{n} [R_i][M] = k_W \left(\frac{v_S}{k_A}\right)^{1/2} [M]$$

Startreaktion: (1) $M + M \xrightarrow[k_1]{\Delta} R_1^\bullet + {}^\bullet R_1$ (Styrol)

$$v_1 = \frac{1}{2}[R_1^\bullet]' = k_1 [M]^2 \Rightarrow v_S = [R_1^\bullet]' = 2k_1[M]^2$$

$$\Rightarrow v_W = k_W \cdot \left(\frac{2k_1}{k_A}\right)^{1/2} [M]^2$$

(2) mit Licht: $M \xrightarrow{I} R_1^\bullet$ $\quad [I] = \frac{\text{Einstein}}{L \cdot s}$

(Ethen, $\lambda = 180\,nm$) $\quad v_1 = v_S = I$

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