Contents

1 Motivation und Abgrenzung zur Thermodynamik

Chemische Reaktion	
Thermodynamik	Kinetik
Gibt es diese Reaktion?	Wie schnell findet diese statt?
Lage des Gleichgewichts	Geschwindigkeit der Reaktion
$\downarrow$	und über welche Zweichenstufen wird das GGW erreicht?
In welche Richtung läuft eine Reation ab?	Neue Variable Zeit t
Verknüpfung über das Massenwirkungsgesetz	

Nutzen der Reaktionskinetik:

I. Kenntnis über die Dauer einer Reaktion

II. Möglichkeit die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen

III. Aufklärung von Reaktionsmechanismen

2 Grundbegriffe

2.1 Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

Der Reaktionsfortgang einer allgemeinen chemischen Reaktion

$$|\nu_{\mathrm{A}}|\mathrm{A} + |\nu_{\mathrm{B}}|\mathrm{B} \longrightarrow |\nu_{\mathrm{C}}|\mathrm{C} + |\nu_{\mathrm{D}}|\mathrm{D}$$

Kann eindeutig über die Reaktionslaufzahl ξ beschrieben werden, es gilt:

$$d\xi = \frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D}$$

Für Reaktanten (Edukte) negativ, da sie wegreagieren, bzw. deren Stoffmenge abnimmt und für die Produkte positiv.
Beziehungsweise mit $c = \frac{n}{V}$:

$$\frac{d\xi}{V} = \frac{d[A]}{\nu_A} = \frac{d[B]}{\nu_B} = \frac{d[C]}{\nu_C} = \frac{d[D]}{\nu_D}$$

ξ ist mit der Reaktionsvariablen x gemäß $x = \frac{\xi}{V}$ verknüpft.
Daher gilt:

$$dx = \frac{d[A]}{\nu_A} = \frac{d[B]}{\nu_B} = \frac{d[C]}{\nu_C} = \frac{d[D]}{\nu_D}$$

ξ und x ermöglichen es Änderungen von Stoffmengen bzw. Konzentrationen ohne Festlegung auf eine bestimmte Komponente zu formulieren.
Die Reaktionsgeschwindigkeit v entspricht der zeitlichen Änderung der Reaktionslaufzahl:

$$v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_A}\frac{d[A]}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_D}\frac{d[D]}{dt}$$

v in $[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{l \cdot s}}]$

2.2 Formuliereung eines allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz

Elementarreaktionen laufen in einem Schritt ohne Zwischenstufen ab.
Für diese lässt sich das Geschwindigkeitsgesetz mithilfe eines Produkt Ansatzes formulieren.

$$v = k(T)[A]^{\alpha}[B]^{\beta}\dots$$

Die Exponenten $\alpha, \beta, \dots$ nennen wir Partialordnung bezüglich der Reaktanten A,B,....
Die Summe

$$n = \alpha + \beta + \dots$$

heißt Gesamtordnung
Achtung: Die Reaktionsordnung und die Partialordnung sind experimentelle Größen. Sie haben in der Regel keinen Bezug zu den stöchiometrischen Koeffizienten. Nur für Elementarreaktionen kann $\alpha = |\nu_A|$, $\beta = |\nu_B|$ usw. angenommen werden.
Bsp.

$$\mathrm{N_2O_{5\,(g)}} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO_{2\,(g)}} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_{2\,(g)}}$$
$$c = k[\mathrm{N_2O_5}],\ n = 1$$
$$\mathrm{NO_{2\,(g)}} \longrightarrow \mathrm{NO_{(g)}} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_{2\,(g)}}$$
$$v = k[\mathrm{NO_2}]^2,\ n = 2$$

Es gibt auf Reaktionen für die der Begriff "Ordnung" nicht anwendbar ist.
Bsp.:

$$\mathrm{H_{2\,(g)}} + \mathrm{Br_{2\,(g)}} \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} 2\,\mathrm{HBr_{(g)}}$$

$$v = \frac{k[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{\frac{3}{2}}}{[\mathrm{Br_2} + k'[\mathrm{HBr}]]}$$

$k(T)$ ist die (Reaktions-)Geschwindigkeitskonstante
$k(T)$ ist

I. Temperaturabhängig

II. unabhängig von der Konzentration

III. ihre Dimension (Einheit) hängt von der Reaktionsordnung ab.

2.3 Die Molekularität

Chemische Reaktionen laufen über mehrere Einzelschritte, sogenannte Elementarreaktionen ab.
Die Zahl der Moleküle die an einem Einzelschritt beteiligt sind heißt Molekularität
Bsp.: Gesamtreaktion:

$$\mathrm{Hs} + \mathrm{Br_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{HBr}$$

Einzelschritte:

$$\mathrm{Br_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{Br}$$

Ein Molekül zerfällt → unimolekulare Reaktion.

$$\mathrm{Br} + \mathrm{H_2} \longrightarrow \mathrm{HBr} + \mathrm{H}$$

Zwei Moleküle stoßen zusammen → bimolekulare Reaktion
Achtung: Molekularität und Reaktionsordnung sind im Allgemeinen nicht identisch. Nur bei Elementarreaktionen stimmen sie überein. Die Reaktionsordnung ist eine experimentelle Größe, die Molekularität eine theoretische Größe.
Die Wahrscheinlichkeit, dass mehrere Moleküle gleichzeitig zusammenstoßen nimmt mit deren Anzahl ab.
↪ Tri- und höhermolekulare Reaktionen äußerst selten.
Hinweis: Bei Komplexeren Reaktionen wird häufig die Molekularität des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes als Molekularität der Reaktion bezeichnet.

3 Einfache Geschwindigkeitsgesetze

3.1 Reaktionen 0.Ordnung

Reaktionen die unabhängig von der Reaktionskonzentration sind.
Typisches Beispiel:
Katalytische Reaktionen bei denen der Reaktant im Überschuss vorliegt, z.B. Zersetzung $\mathrm{PH_3}$ an einem heißen W-Draht bei hohem Druck.
Reaktion: $\mathrm{A} \xrightarrow{\mathrm{k}} \mathrm{P}$
Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = \frac{1}{\nu_A}\frac{d[A]}{dt} = k$$

(hier:$\nu_A = -1$)
$v : \left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{l \cdot s}}\right]$
$k : \left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{l \cdot s}}\right]$

Zeitlicher Verlauf der Reaktantenkonzentration?
→ Lösung der Differentialgleichung:

1) Separation der Variablen

2) Integration

$$\begin{aligned}
\frac{d[A]}{dt} &= -k_t \\
\int_{[A(t=0)]}^{[A]} d[A] &= -k \int_0^t dt \\
[[A]]_{[A(t=0)]}^{[A]} &= -k[t]_0^t \\
[A] - [A(t=0)] &= -k(t-0)
\end{aligned}$$

Integriertes Geschwindigkeitsgesetz:

$$[A] = [A(t=0)] - kt$$

Die Halbwertszeit $t_{\frac{1}{2}}$ ist häufig eine nützliche Größe, sie entspricht der Zeit nach der gerade die Hälfte der Ausgangskonzentration umgesetzt wurde.
Für $t_{\frac{1}{2}}$ gilt: $[A] = \frac{[A(t=0)]}{2}$
Setzt man dies in das integrierte Geschwindigkeitsgesetz ein, so erhält man:

$$\begin{aligned}
\frac{[A(t=0)]}{2} &= [A(t=0)] - kt_{\frac{1}{2}} \\
f_{\frac{1}{2}} &= \frac{[A(t=0)]}{2k}
\end{aligned}$$

3.2 Reaktionen 1.Ordnung

Linearer Zusammenhang zwischen Reaktantenkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit.
Typisches Beispiel: Radioaktiver Zerfall.
Reaktion: A $\xrightarrow{\text{k}}$ P

$$\begin{aligned}
v &= -\frac{d[A]}{dt} \\
&= k[A]
\end{aligned}$$

Integration:

$$\begin{aligned}
\int_{[A(t=0)]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} &= -k \int_0^t dt \\
[\ln[A]]_{[A(t=0)]}^{[A]} &= -k[t]_0^t \\
\ln[A] - \ln[A(t=0)] &= -k(t-0)
\end{aligned}$$

Integriertes geschwindigkeitsgesetz:

$$\begin{aligned}
\ln\frac{[A]}{[A(t=0)]} &= -kt \\
[A] &= [A(t=0)]e^{-kt}
\end{aligned}$$

Halbwertszeit $t_{\frac{1}{2}}$ durch Einsetzen von $[A] = \frac{[A(t=0)]}{2}$ in das integrierte Geschwindigkeitsgesetz bei Reaktionen 1. Ordnung, erhält man:

$$\frac{[A(t=0)]}{2} = [A(t=0)]e^{-kt_{\frac{1}{2}}}$$
$$\ln[A(t=0)] - \ln 2 = \ln[A(t=0)] - kt_{\frac{1}{2}}$$
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

Die Halbwertszeit von Reaktionen 1.Ordnung ist unabhängig von der Anfangskonzentration.
Wie verändert sich die Produkt konzentration mit der Zeit?
$\mathrm{A} \xrightarrow{\mathrm{k}} \mathrm{P}$
Für $t = 0$, $[P] = 0$, $[A] = [A(t = 0)]$
Für $t = t$, $[A] = [A(t = 0)] - [P]$

$$v = \frac{1}{\nu_A}\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\nu_p}\frac{d[P]}{dt} = k[A]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k([A(t=0)] - [P]) \text{ mit } \nu_P = 1$$
$$\int_0^{[P]} \frac{d[P]}{[A(t=0)] - [P]} = k\int_0^t dt$$
$$[-\ln\left([A(t=0)] - [P]\right)]_0^{[P]} = k[t]_0^t$$
$$-\ln\left([A(t=0)] - [P]\right) + \ln([A(t=0)] - [0]) = k(t-0)$$
$$\ln\frac{[A(t=0)]}{[A(t=0)] - [P]} = kt$$
$$\frac{[A(t=0)]}{[A(t=0)] - [P]} = e^{kt}$$
$$[A(t=0)]e^{-kt} = [A(t=0)] - [P]$$
$$[P] = [A(t=0)]\left(1 - e^{-kt}\right)$$

3.3 Reaktion 2.Ordnung

3.3.1 Variante 1

$2\,\mathrm{A} \xrightarrow{\mathrm{k}} \mathrm{P}$ $\nu_A = -2$
Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$
$$\frac{d[A]}{dt} = -2k[A]^2$$

$k : [\frac{\mathrm{l}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{s}}]$
Integration:

$$\int_{[A(t=0)]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -2k\int_0^t dt$$
$$\left[-\frac{1}{[A]}\right]_{[A(t=0)]}^{[A]} = -2k[t]_0^t$$

Integriertes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A(t=0)]} = 2kt$$