

Contents

1	Motivation und Abgrenzung zur Thermodynamik	2
2	Grundbegriffe	2
2.1	Definition der Reaktionsgeschwindigkeit	2
2.2	Formulierung eines allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz	2
2.3	Die Molekularität	3
3	Einfache Geschwindigkeitsgesetze	3
3.1	Reaktionen 0.Ordnung	3
3.2	Reaktionen 1.Ordnung	4
3.3	Reaktion 2.Ordnung	5
3.3.1	Variante 1	5
3.4	Experimentelle Untersuchungsmethoden Prinzipielle Voraussetzungen	7
3.4.1	Unterscheidung in zwei grundlegende Messmethoden	8
3.5	Bestimmung der Reaktionsordnung	8
3.5.1	Integrationsmethode	9
3.5.2	Halbwertszeitmethode	9
3.5.3	Isolationsmethode	9
3.5.4	Methode der Anfangsgeschwindigkeit	9
3.6	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	9
4	Kinetik Komplexer Reaktionen	10
4.1	Reversible Reaktionen	10

1 Motivation und Abgrenzung zur Thermodynamik

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

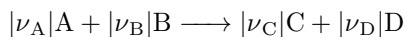
Nutzen der Reaktionskinetik:

- 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



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 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}}\right]$

2.2 Formulierung eines allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz

Elementarreaktionen laufen in einem Schritt ohne Zwischenstufen ab.

Für diese lässt sich das **Geschwindigkeitsgesetz** mithilfe eines Produkt Ansatzes formulieren.

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

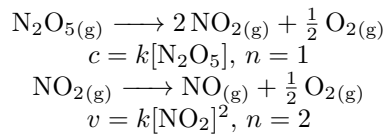
Die Exponenten α, β, \dots nennen wir **Partialordnung** bezüglich der Reaktanten A, B, ...

Die Summe

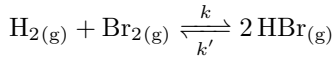
$$n = \alpha + \beta + \dots$$

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.



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



$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{[\text{Br}_2 + k'[\text{HBr}]]}$$

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

$k(T)$ ist

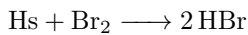
- I. Temperaturabhängig
- II. unabhängig von der Konzentration
- III. ihre Dimension (Einheit) hängt von der Reaktionsordnung ab.

2.3 Die Molekularität

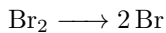
Chemische Reaktionen laufen über mehrere Einzelschritte, sogenannte Elementarreaktionen ab.

Die Zahl der Moleküle die an einem Einzelschritt beteiligt sind heißt **Molekularität**

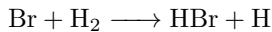
Bsp.: Gesamtreaktion:



Einzelschritte:



Ein Molekül zerfällt → unimolekulare Reaktion.



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 PH_3 an einem heißen W-Draht bei hohem Druck.

Reaktion: $\text{A} \xrightarrow{k} \text{P}$

Geschwindigkeitsgesetz:

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

(hier: $\nu_A = -1$)

$$v : \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right]$$

$$k : \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right]$$

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: $A \xrightarrow{k} P$

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

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:

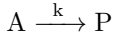
$$\frac{[A(t=0)]}{2} = [A(t=0)]e^{-kt_{\frac{1}{2}}}$$

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

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

Die Halbwertszeit von Reaktionen 1. Ordnung ist unabhängig von der Anfangskonzentration.

Wie verändert sich die Produktkonzentration mit der Zeit?



Für $t = 0$, $[P] = 0$, $[A] = [A(t=0)]$

Für $t = t$, $[A] = [A(t=0)] - [P]$

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

$$\frac{d[P]}{dt} = k([A(t=0)] - [P]) \text{ mit } \nu_P = 1$$

$$\int_0^{[P]} \frac{d[P]}{[A(t=0)] - [P]} = k \int_0^t dt$$

$$[-\ln([A(t=0)] - [P])]_0^{[P]} = k[t]_0^t$$

$$-\ln([A(t=0)] - [P]) + \ln([A(t=0)] - [0]) = k(t - 0)$$

$$\ln \frac{[A(t=0)]}{[A(t=0)] - [P]} = kt$$

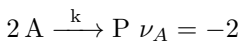
$$\frac{[A(t=0)]}{[A(t=0)] - [P]} = e^{kt}$$

$$[A(t=0)]e^{-kt} = [A(t=0)] - [P]$$

$$[P] = [A(t=0)](1 - e^{-kt})$$

3.3 Reaktion 2. Ordnung

3.3.1 Variante 1



Geschwindigkeitsgesetz:

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

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

$$k : \left[\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]$$

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:

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

Umformen nach $[A]$:

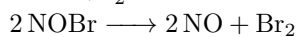
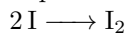
$$\begin{aligned}\frac{1}{[A]} &= 2kt + \frac{1}{[A(t=0)]} \\ &= \frac{2kt[A(t=0)] + 1}{[A(t=0)]} \\ [A] &= \frac{[A(t=0)]}{1 + 2kt[A(t=0)]}\end{aligned}$$

Nach der Halbwertszeit:

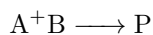
$$\begin{aligned}\frac{1}{\frac{[A(t=0)]}{2}} - \frac{1}{[A(t=0)]} &= 2kt_{\frac{1}{2}} \\ t_{\frac{1}{2}} &= \frac{1}{2k[A(t=0)]}\end{aligned}$$

Umgekehrt proportional zur Anfangskonzentration

Bsp.:



Variante 2



Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$$

Variante 2a:

$$[A(t=0)] = [B(t=0)]$$

daraus folgt $[A] = [B]$ zu jedem Zeitpunkt t

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

integriertes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\begin{aligned}\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A(t=0)]} &= kt \\ [A] &= \frac{[A(t=0)]}{1 + [A(t=0)]kt}\end{aligned}$$

Halbwertszeit:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A(t=0)]}$$

Merke:

Für eine Reaktion $\text{A} \longrightarrow \text{P}$ n -ter Ordnung gilt:

$$t_{\frac{1}{2}} \tilde{k}^{-1} [A(t=0)]^{-(n-1)}$$

Variante 2b:

$$[A(t=0)] \neq [B(t=0)]$$

Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$$

Unter zur Hilfenahme der Reaktionsvariable x

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

und

$$[B] = [B(t=0)] - x$$

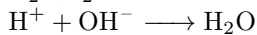
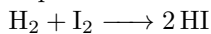
Mit

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\gamma_A} \frac{d[A]}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = k([A(t=0)] - x)([B(t=0)] - x)$$

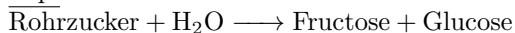
$$\begin{aligned} & \frac{1}{[A(t=0)] - [B(t=0)]} \left(\int_0^x \frac{dx}{[B(t=0)] - x} - \int_0^x \frac{dx}{[A(t=0)] - x} \right) \\ &= \frac{1}{[A(t=0)] - [B(t=0)]} (-\ln([B(t=0)] - x) + \ln[B(t=0)] + \ln([A(t=0)] - x) - \ln[A(t=0)]) \\ &\Rightarrow \frac{1}{[A(t=0)] - [B(t=0)]} \ln \left(\frac{[B(t=0)]([A(t=0)] - x)}{([B(t=0)] - x)[A(t=0)]} \right) = kt \end{aligned}$$

Bsp.:



Sonderfall: Reaktion pseudo erster Ordnung

Bsp: Rohrzuckerinversion



Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[RZ]}{dt} = -k[RZ][\text{H}_2\text{O}]$$

Da H_2O als Lösungsmittel im großen Überschuss vorliegt, ist dessen Konzentration zeitlich nahezu konstant und kann in die Geschwindigkeitskonstante mit einbezogen werden

$$\Rightarrow \frac{d[RZ]}{dt} = -k'[RZ]$$

3.4 Experimentelle Untersuchungsmethoden Prinzipielle Voraussetzungen

0. Messung einer Größe λ_i die direkt mit der Konzentration $[i]$ einer bestimmten Reaktionskomponente i korreliert.

1. Zeitskala der Messung muss kurz sein im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit

Faustregel: $t_{\text{Mess}} < t_{\frac{1}{2}}$

2. Beginn der Reaktion muss klar definiert sein

3.4.1 Unterscheidung in zwei grundlegende Messmethoden

a) Diskontinuierliche Methode (ex-gita)

Probe wird aus laufender Reaktion entnommen und anschließend analysiert

Vorteil: direkte Konzentrationsbestimmung

Nachteil: Reaktion schreitet zwischen Probenahme und Analyse weiter fort → Methode ist nur für langsame Reaktionen geeignet.

Möglichkeiten um den Reaktionsfortschritt zu hemmen:

- Absenken der Temperatur ("Einfrieren")
- Beseitigung eines Reaktionspartners durch chem. Reaktion bzw. Inhibitor.
- Starkes verdünnen (Quenchen)

Bsp.:

Chemische Methoden:

Gravimetrie

Titrimetrie

Instrumentelle Methoden:

Massenspektrometrie

Gaschromatographie

b) Kontinuierliche Methode (in-situ / in-operando)

Konzentration wird unmittelbar am laufenden Reaktionssystem gemessen.

Vorteil:

- Keine Probenentnahme - auch schnellere Reaktionen können untersucht werden

Nachteil:

- indirekte Konzentrationsbestimmung
- Nebenprodukte können stören

↔ Abhilfe durch Kombination mehrerer

Bsp:

Klassische Methoden: Druckmessung, Volumenmessung, Polarimetrie, Refraktometrie, Kaloremetrie, Leitfähigkeit

Spektroskopische Methoden: IR/Raman-Spektroskopie, MMR-Spektroskopie, ...

Praktisches Vorgehen für den Fall, dass die Konzentration nicht unmittelbar aus der gemessenen Größe λ extrahiert werden kann, am Beispiel:



Initiierung der Reaktion durch:

- a) Durchmischung → Strömungsmethode
Stopped-Flow-Methode (nur für vergleichsweise langsame Reaktionen geeignet)
- b) Relaxationsmethode → Temperatur- oder Drucksprung
- c) Photolyse → Blitzlichtphotolyse, Laser-Puls
- d) Puls-Radiolyse

Details siehe Folie

3.5 Bestimmung der Reaktionsordnung

Kenntnis der Reaktionsordnung ermöglicht Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus

3.5.1 Integrationsmethode

Gemessene Reaktandenkonzentration wird in geeigneter Weise ($[A], \ln[A], [A]^{-1}$) gemäß der integrierten Geschwindigkeitsgesetze über die Zeit t aufgetragen.

0.Ordnung: $[A] = [A(t=0)] - kt$

1.Ordnung: $\ln \frac{[A]}{[A(t=0)]} = -kt$

2. Ordnung: $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A(t=0)] + kt}$

3.5.2 Halbwertszeitmethode

Messung der Halbwertszeit bei Variation der Anfangskonzentration $[A(t=0)]$

$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}}$ verändert sich proportional zu $[A(t=0)]$

\hookrightarrow Reaktion 0. Ordnung ($t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A(t=0)]}{2k}$)

$t_{\frac{1}{2}}$ ist unabhängig von $[A(t=0)]$

\hookrightarrow Reaktion 1. Ordnung ($t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$)

$t_{\frac{1}{2}}$ verhält sich umgekehrt proportional zu $[A(t=0)]$

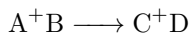
\hookrightarrow Reaktion 2. Ordnung ($t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A(t=0)]}$)

allgemein: für eine Reaktion n -ter Ordnung:

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

3.5.3 Isolationsmethode

Für Reaktionen mit mehreren Reaktanden, Beispiel:



$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^\alpha[B]^\beta$$

$\rightarrow [B]$ wird in großem Überschuss zugegeben, sodass sich dessen Konzentration während der Reaktion (zumindest zu Beginn) quasi nicht ändert.

Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht sich zu:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k'[A]^\alpha$$

(vgl. Reaktion pseudo-erster Ordnung)

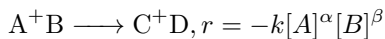
\rightarrow Bestimmung der Partialordnung α mit der Integrations- oder der Halbwertszeitmethode.

Anschließend das gleiche für $[B]$ zur Bestimmung von β .

3.5.4 Methode der Anfangsgeschwindigkeit

Reaktionsgeschwindigkeit wird nur zu Beginn der Reaktion gemessen wenn noch kaum Reaktand verbraucht wurde.

Beispielreaktion:



$[A(t=0)]$ wird variiert, Veränderung von B wird vernachlässigt

$\hookrightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k * [A]^\alpha$

$$\log \frac{d[A]}{dt} = -\log k' - \alpha \log [A]$$

3.6 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Arrhenius-Gleichung:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Die Gleichung wurde empirisch abgeleitet, kann inzwischen aber im Rahmen der Stoßtheorie und/oder der Theorie des Übergangszustandes erklärt werden (\rightarrow Statistische Thermodynamik)

A ist der präexponentieller Faktor / Frequenzfaktor:

Er hängt von der Stoßhäufigkeit und Orientierung der Reaktanten ab (\rightarrow entropisch)

E_A ist die Aktivierungsenergie

Mindestenergie die 1 mol Teilchen für die Reaktion benötigen

$e^{-\frac{E_A}{RT}}$ ist der Bruchteil der Teilchen, die bei dieser Temperatur die benötigte Aktivierungsenergie besitzen (Boltzmannverteilung)

Bestimmung der Arrheniusparameter (E_A, A)

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k bei verschiedenen Temperaturen T :

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

Abweichung vom "Arrhenius-Verhalten" deutet auf kompliziertere Reaktionsmechanismen hin (siehe Folien)

4 Kinetik Komplexer Reaktionen

Komplexe Reaktionen sind aus mehreren Elementarreaktionen zusammengesetzt \rightarrow Reaktionsmechanismen
Grundtypen:

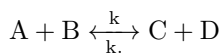
- Reversible Reaktion
- Parallelreaktionen
- Folgereaktionen

Kombination

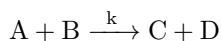
- Folgereaktion mit reversiblen Teilschritt
vorgelagertes GGW $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$
nachgelagertes GGW $A \rightarrow B \rightleftharpoons C$
- Geschlossene Folgereaktion
 $A+B \rightarrow C+D$
 $D+E \rightarrow A+C$
Somit Bruttoreaktion: $B+E \rightarrow 2C$
- Folgereaktion mit Parallelreaktion
- und viele mehr

4.1 Reversible Reaktionen

Im Allgemeinen laufen chemische Reaktionen nicht vollständig ab, sondern es stellt sich ein Gleichgewicht ein:

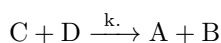


Hinreaktion:



$$\begin{aligned} r &= \left(\frac{dx}{dt} \right) \\ &= k[A][B] \\ &= k([A(t=0)] + \gamma_A x)([B(t=0)] - \gamma_B x) \end{aligned}$$

Rückreaktion:



$$\begin{aligned} r &= k.[C][D] \\ &= k.(\gamma_C x)(\gamma_D x) \end{aligned}$$

Gesamtreaktion:

$$r = k[A][B] - k.[C][D]$$