

7 Zusammenfassung Chemie - Kinetik II

Allgemeines Reaktionskinetik

Das *Kollisionsmodell* sagt aus, dass eine chemische Reaktion stattfinden kann, wenn Moleküle miteinander kollidieren. Jedoch muss nicht jede Kollision zu einer Reaktion führen, da:

- die beiden Moleküle benötigen die richtige Orientierung zueinander (*Orientierungsfaktor*).
- die Kollisionsenergie muss grösser sein als die Aktivierungsenergie E_a der Reaktion.

Wenn wir davon ausgehen dass eine Kollision notwendig ist damit eine chemische Reaktion stattfinden kann, können wir uns leicht vorstellen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit steigt, wenn die Anzahl an Kollisionen pro Zeiteinheit zunimmt. Um die Anzahl an Kollisionen zu beeinflussen, können wir die folgenden Parameter verändern:

(1) Temperatur:

Mit steigender Temperatur nimmt die durchschnittliche Geschwindigkeit der Moleküle zu, was zu einer erhöhten Anzahl an Kollisionen führt. Des Weiteren wird die kinetische Energie der Teilchen erhöht.

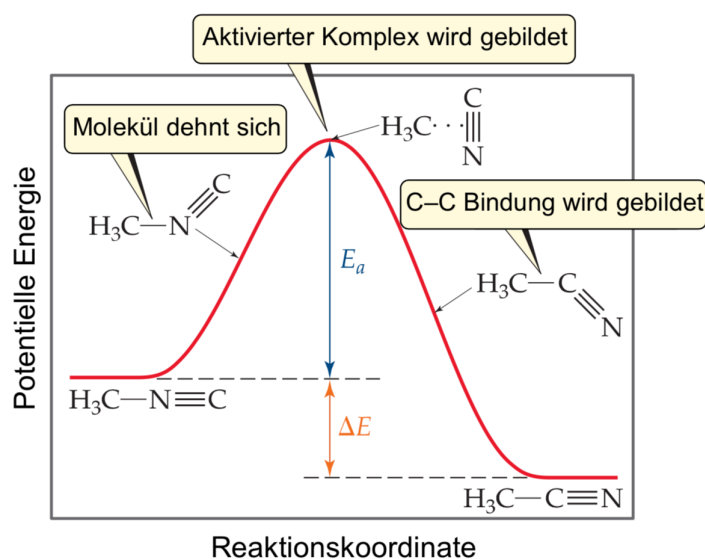
(2) Konzentration:

Je grösser die Konzentration einer Spezies, desto mehr Teilchen sind vorhanden. Dies führt zu einer Erhöhung der Anzahl an Kollisionspartner und dadurch zu einer Erhöhung der Anzahl an Kollisionen.

Die Aktivierungsenergie E_a

Damit eine chemische Reaktion stattfinden kann, muss eine energetische Barriere überwunden werden - die sogenannte *Aktivierungsenergie* E_a .

Ob die Aktivierungsenergie einer Reaktion überwunden werden kann, hängt von der kinetischen Energie der Kollisionspartner ab. Ist diese gross genug, kann die Energiebarriere überwunden werden und die Reaktion findet statt.



Kommentare zum Energieprofil:

Mit der Hilfe eines Energieprofil können Aussagen über die Geschwindigkeit einer Reaktion getroffen werden und ob es sich um eine Reaktion handelt, welche Energie an die Umgebung abgibt (*exotherm*) bzw. aufnimmt (*endotherm*).

1. *Reaktionsgeschwindigkeit:*

Je kleiner die Aktivierungsenergie E_a einer Reaktion, desto schneller ist die Reaktion.

2. *Exotherme Reaktion:*

Eine exotherme Reaktion liegt vor, wenn die Energie der Produkte niedriger ist, als die Energie der Edukte.

3. *Endotherme Reaktion:*

Eine endotherme Reaktion liegt vor, wenn die Energie der Produkte höher ist, als die Energie der Edukte.

Arrhenius-Gleichung

Die Arrhenius-Gleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstant k

$$k(T) = A \underbrace{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}_{:=f}$$

Dabei setzt sich diese aus zwei Teilen zusammen:

i. Präexponentieller Faktor A :

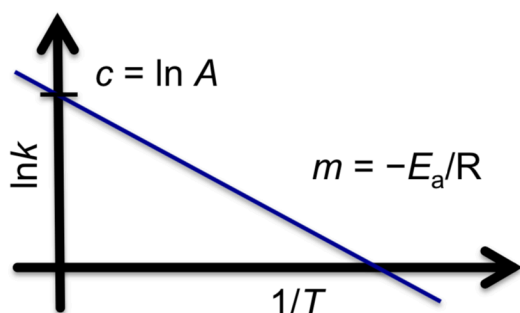
Der Frequenzfaktor berücksichtigt die Anzahl an Kollisionen pro Sekunde sowie den Anteil an Kollisionen mit korrekter Orientierung. Er wird als temperaturunabhängig betrachtet^a.

ii. Exponentieller Teil f^b :

Beschreibt den Anteil an Molekülen, welche höherer Energie E sind, als die Aktivierungsenergie E_a ($E > E_a$).

Grafische Ermittlung der Aktivierungsenergie:

Grafisch kann die Aktivierungsenergie E_a mittels eines $\ln(k(T))$ vs. $1/T$ Graphen ermittelt werden. Dafür muss die Arrhenius-Gleichung linearisiert werden. Anschliessend lässt sich E_a aus der Steigung der Gerade berechnen:



$$\ln(k) = \underbrace{-\frac{E_a}{R}}_m \frac{1}{T} + \ln(A)$$

^aDies stimmt jedoch nur für nicht zu grosse ΔT

^bHergeleitet aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung.

Reaktionsmechanismen

Der Begriff einer *Elementarreaktion* - eine Einstufen-Reaktion

- Eine Elementarreaktion ist ein einzelner, nicht weiter teilbarer Schritt in einem Reaktionsmechanismus.
- Wichtig:
Die Molekularität einer Elementarreaktion entspricht der Stöchiometrie der Reaktion.
- Sobald wir die Molekularität einer Elementarreaktion kennen, kennen wir auch die Reaktionsordnung.

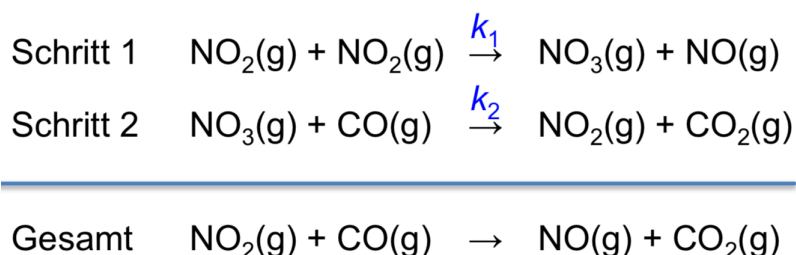
Geschwindigkeitsgesetze für Elementarreaktionen

Molekularität	Elementarreaktion	Geschwindigkeitsgesetz
unimolekular	$A \longrightarrow \text{Produkte}$	$\text{Rate} = k[A]$
bimolekular	$A + A \longrightarrow \text{Produkte}$	$\text{Rate} = k[A]^2$
bimolekular	$A + B \longrightarrow \text{Produkte}$	$\text{Rate} = k[A][B]$
trimolekular	$A + A + A \longrightarrow \text{Produkte}$	$\text{Rate} = k[A]^3$
trimolekular	$A + A + B \longrightarrow \text{Produkte}$	$\text{Rate} = k[A]^2[B]$
trimolekular	$A + B + C \longrightarrow \text{Produkte}$	$\text{Rate} = k[A][B][C]$

Mehrstuken-Reaktionen

Viele Reaktionsgleichungen zeigen lediglich die Stöchiometrie der Gesamtreaktion. Deshalb können wir das Geschwindigkeitsgesetz nicht direkt aus der Reaktionsgleichung ableiten, da dies nur für Elementarreaktionen möglich ist.^c

Beispiel:



Es finden zwei bimolekulare Elementarreaktionen statt. Dabei führt die erste Elementarreaktion zur Bildung des *Intermediat* NO_3 , welcher später mit CO in einer zweiten Elementarreaktion zu den Produkten reagiert.

Nun besitzt jede Elementarreaktion seine eigene Geschwindigkeitskonstante, was dazu führt, dass Elementarreaktionen unterschiedlich schnell ablaufen. Dabei ist es wichtig zu wissen, dass

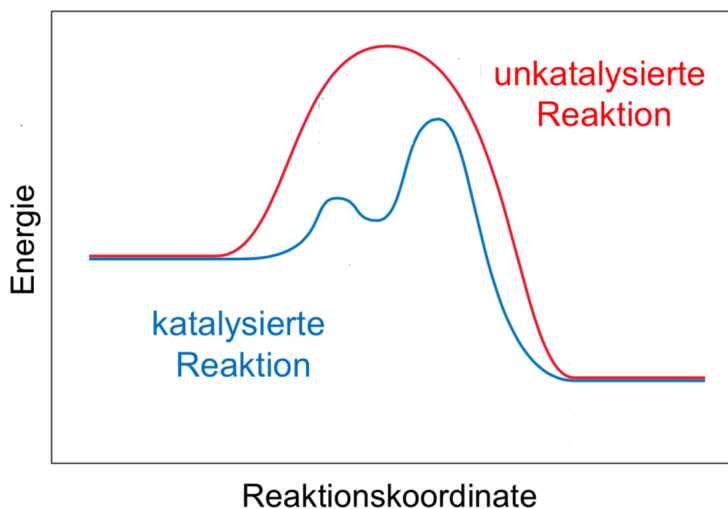
^cReminder: Geschwindigkeitsgesetze können normalerweise ausschliesslich experimentell bestimmt werden. Es sei denn, wir haben es mit einer Elementarreaktion zu tun.

die Geschwindigkeit der langsamsten Elementarreaktion die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion festlegt. Der Schritt eines Reaktionsmechanismus mit der langsamsten Elementarreaktion wird als *geschwindigkeitsbestimmender Schritt* bezeichnet. Dieser dominiert ebenfalls das Geschwindigkeitsgesetz der Gesamtreaktion.

Katalyse

Katalysatoren sind Reaktionspartner, welche einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben und die Reaktion unverändert verlassen. Ein Katalysator kann:

1. einen neuen Mechanismus mit kleinerer E_a ermöglichen.



2. zu einer anderen Orientierung der Reaktanden beitragen, wodurch A verändert wird.

Arten von Katalyse

In der Katalyse werden drei unterschiedliche Arten von Katalysatoren unterschieden:

1. *Heterogene Katalyse*:
Der Katalysator und die Edukte befinden sich in zwei unterschiedlichen Aggregatzuständen. (Bsp. Ammoniak Synthese - Gas wird über einen Eisenkatalysator geleitet.)
2. *Homogene Katalyse*:
Der Katalysator und die Edukte befinden sich im gleichen Aggregatzustand.
3. *Enzymatische Katalyse*:
Enzymatische Katalyse funktioniert nach dem *Schlüssel-Schloss-Prinzip*, was bedeutet, dass enzymatische Katalysatoren sehr spezifisch für einzelne Substrate sind. Enzymatische Katalyse findet vor allem Anwendung in biochemischen Prozessen.