

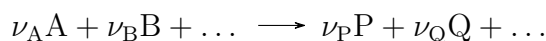
6 Zusammenfassung Chemie - Kinetik I

Damit eine Reaktion stattfinden kann, müssen die Reaktanden in einer bestimmten Orientierung miteinander kollidieren und die Kollisionsenergie muss grösser sein, als die Energiebarriere der Reaktion.

Chemische Reaktionsgeschwindigkeit und das Geschwindigkeitsgesetz

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion wird mittels der Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben. Sie beschreibt die Veränderung der Konzentration von Reaktanden/ Produkten pro Zeit.

Allgemein gilt für eine beliebige Reaktion^a:



Daraus erhalten wir einen Ausdruck für die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit r^b :

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \dots = \frac{1}{\nu_P} \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{1}{\nu_Q} \frac{\Delta[Q]}{\Delta t} = \dots$$

Schauen wir uns nun infinitesimale kleine Zeitabschnitte an $\Delta t \rightarrow 0$ erhalten wir folgenden Ausdruck:

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_P} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{\nu_Q} \frac{d[Q]}{dt} = \dots$$

Experimentell wurde festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion direkt proportional zu den Konzentrationen seiner Reaktanden (Edukte) ist - dieser Zusammenhang wird mathematisch mittels dem Geschwindigkeitsgesetz ausgedrückt:

$$r = k[A]^{m_1}[B]^{m_2} \dots$$

wobei:

k	Geschwindigkeitskoeffizient - abhängig von T
m_i	Reaktionsordnung bezüglich des Stoffes i

Wichtig: Geschwindigkeitsgesetze (- koeffizienten) müssen experimentell bestimmt werden, da sie nicht aus der Stöchiometrie bestimmt werden können.

Die Reaktionsordnung für die gesamte Reaktion berechnet sich aus der Summe aller Reaktionsordnungen der einzelnen Stoffe i :

$$\text{Reaktionsordnung} = \sum_{i=1}^n m_i$$

^a ν_i : stöchiometrischer Koeffizient

^bEinheit von $r = \text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1} = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{M s}^{-1}$

Möchte man nun das Konzentrationsprofil eines Stoffes i erhalten, muss das Geschwindigkeitsgesetz bestimmt integriert werden. Je nach Reaktionsbedingungen können Vereinfachungen getroffen werden.

Bsp: *Reaktion 1. Ordnung* - $A \longrightarrow B$

$$-\frac{1}{1} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \Leftrightarrow \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k dt \quad \Leftrightarrow \quad \ln \left(\frac{[A]_t}{[A]_0} \right) = -kt$$

Nun stellen wir um nach $[A]$ und erhalten den folgenden Ausdruck für unser Konzentrationsprofile der Spezies A:

$$[A]_t = [A]_0 \exp \{-kt\}$$

Bemerkung: Für euch sind die Konzentrationsprofile von Reaktionen nullter, erster, pseudo-erster und zweiter Ordnung relevant. Die integrierten Ausdrücke findet ihr auf eurer Zusammenfassung.

Konzentrationsprofile von Reaktionen

(A) Reaktion Nullter Ordnung

Reaktionen 0. Ordnung sind typisch für enzymatische Reaktionen, oder für Gase die auf Feststoffoberflächen Zerfallsreaktionen durchlaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Konzentration des Stoffes i .

$$r = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k \quad \xrightarrow{\Delta t \rightarrow 0} \quad r = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad \xrightarrow{\text{integrieren}} \quad [A]_t = -kt + [A]_0$$

(B) Reaktion Erster Ordnung - $A \longrightarrow B$

Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitsgesetz \rightarrow Konzentrationsprofil:

$$r = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \quad \xrightarrow{\Delta t \rightarrow 0} \quad r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \xrightarrow{\text{integrieren}} \quad [A]_t = [A]_0 \exp \{-kt\}$$

Bem:

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Konzentration und der Zeit.

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

Trägt man nun den Konzentrationsverlauf versus Zeit auf, so handelt es sich bei der Steigung der Gerade um k - der Geschwindigkeitskoeffizient.

(C) Reaktion Pseudo-Erster Ordnung - $A + B \longrightarrow C$ mit $[B] = \text{konst.}$

Wenn einer der Reaktanden im Überschuss vorliegt kann angenommen werden, dass seine Konzentration nahezu konstant bleibt während der Reaktion. Als Resultat kann das Geschwindigkeitsgesetz

$$r = k[A][B] \quad \text{mit } [B] \gg [A]$$

zu folgendem vereinfacht werden

$$r = k[A][B]_0 = k'[A] \quad \text{wobei } k' = k[B]_0$$

k' effektiver Geschwindigkeitskoeffizient

Integriert man das obige Geschwindigkeitsgesetz wird folgender Ausdruck für die Konzentration von Stoff A erhalten:

$$[A]_t = [A]_0 \exp \{-k't\}$$

(D) Reaktion Zweiter Ordnung

(1) Für $A + A \rightarrow C$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \xrightarrow{\text{integrieren}} \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

(2) Für $A + B \rightarrow C$:

$$\ln \left(\frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} \right) = ([B]_0 - [A]_0)kt$$

Ermittlung von Reaktionsordnungen mit Hilfe von experimentellen Daten

(A) Reaktion Erster Ordnung

Das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion erster Ordnung kann linearisiert werden

$$[A]_t = [A]_0 \exp \{-kt\} \xrightarrow{\text{Linearisierung}} \ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

Die erhaltene Gleichung sagt uns, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus der Konzentration und der Zeit gibt. Dies können wir nutzen um graphisch festzustellen, ob es sich bei der gemessenen Reaktion, um eine Reaktion erster Ordnung handelt.

Dafür müssen die Werte von $\ln [A]_t$ auf die y -Achse aufgetragen werden und die Zeit t auf die x -Achse. Handelt es sich nun um eine Reaktion erster Ordnung, müssen die Datenpunkte nahezu auf einer Gerade liegen (Beispiel in Abbildung 1).

(B) Reaktion Zweiter Ordnung - Fall: $A + A \rightarrow C$

Für diesen Fall einer Reaktion zweiter Ordnung, können wir direkt sehen, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen $1/[A]_t$ und der Zeit t gibt.

Tragen wir nun $1/[A]_t$ auf die y -Achse und die Zeit t auf die x -Achse, würden wir erneut erwarten, dass die Messpunkte auf einer Gerade liegen. (Beispiel Abbildung 1 - hier sehen wir, dass dies nicht der Fall ist \rightarrow es handelt sich nicht um einer Reaktion zweiter Ordnung.)

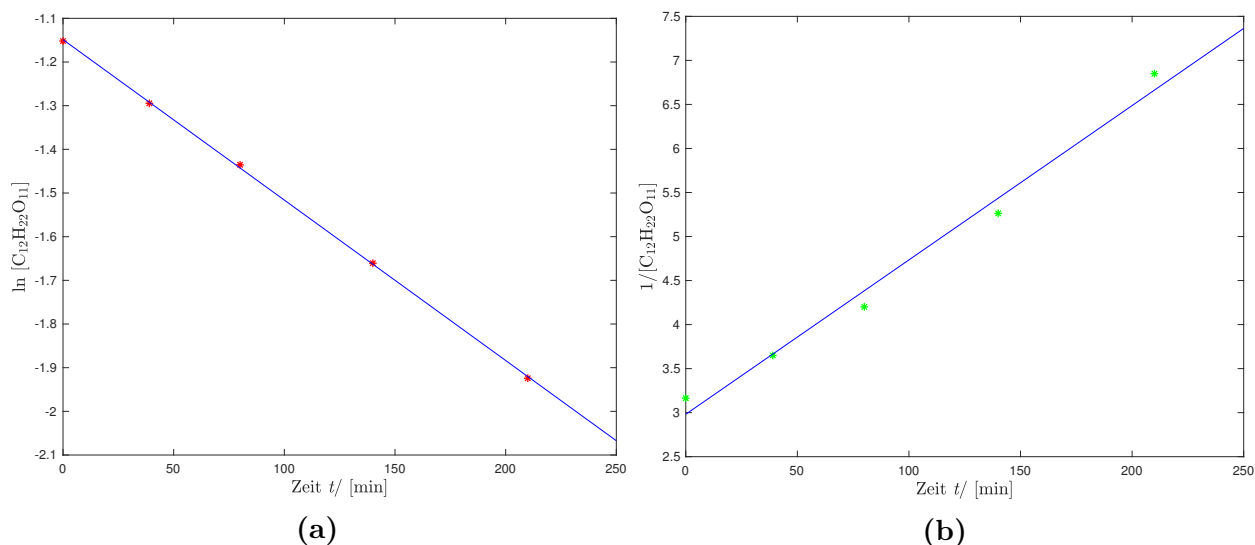


Abbildung 1: In Abbildung (a) werden die Konzentrationsdaten auf eine Reaktion erster Ordnung getestet. In Abbildung (b) wurde die Konzentrationsdaten für eine Reaktion zweiter Ordnung aufgetragen. Man kann schnell erkennen, dass die roten Datenpunkte (a) besser auf der eingezeichneten Gerade liegen, als die Messpunkte in Abbildung (b). Daraus können wir schliessen, dass wir es mit einer Reaktion erster Ordnung zu tun haben.

Halbwertszeit

Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ einer Reaktion ist definiert als die Zeit, die benötigt wird bis die Konzentration eines Reaktanden auf die Hälfte seines Anfangswert gesunken ist. Sie berechnet sich wie folgt:

- a. Für eine Reaktion 1. Ordnung:

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

- b. Für eine Reaktion 2. Ordnung der Form $A \longrightarrow B$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Messen von Reaktionsgeschwindigkeiten

Es gibt mehrer Möglichkeiten die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion zu bestimmen. Eine davon beruht auf dem *Lamber-Beersche Gesetz*:

$$A = \epsilon c l$$

A	Absorption
ϵ	Extinktionskoeffizient
c	Konzentration
l	Pfadlänge

Mittels eines UV-Spektrums lässt sich der zeitliche Verlauf der Konzentration verfolgen.