

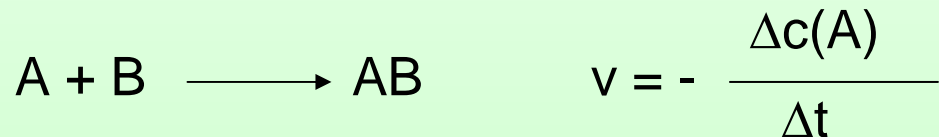
REAKTIONSKINETIK

Reaktionskinetik

Reaktionskinetik: - Geschwindigkeit chemischer Reaktionen
- Untersuchung (bzw. Bestimmung) der Reaktionsmechanismen

Anwendung: - Vorgänge in den lebenden Organismen
- technische Verfahren

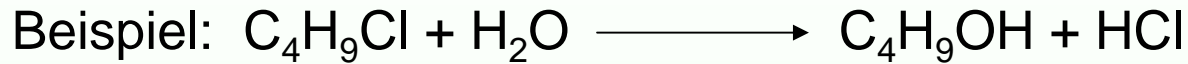
1. **Definition** der Reaktionsgeschwindigkeit
Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit



$$v = - \frac{dc(A)}{dt} = - \frac{dc(B)}{dt} = \frac{dc(AB)}{dt}$$

Einheit: mol /dm³.s

Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit während der Reaktion



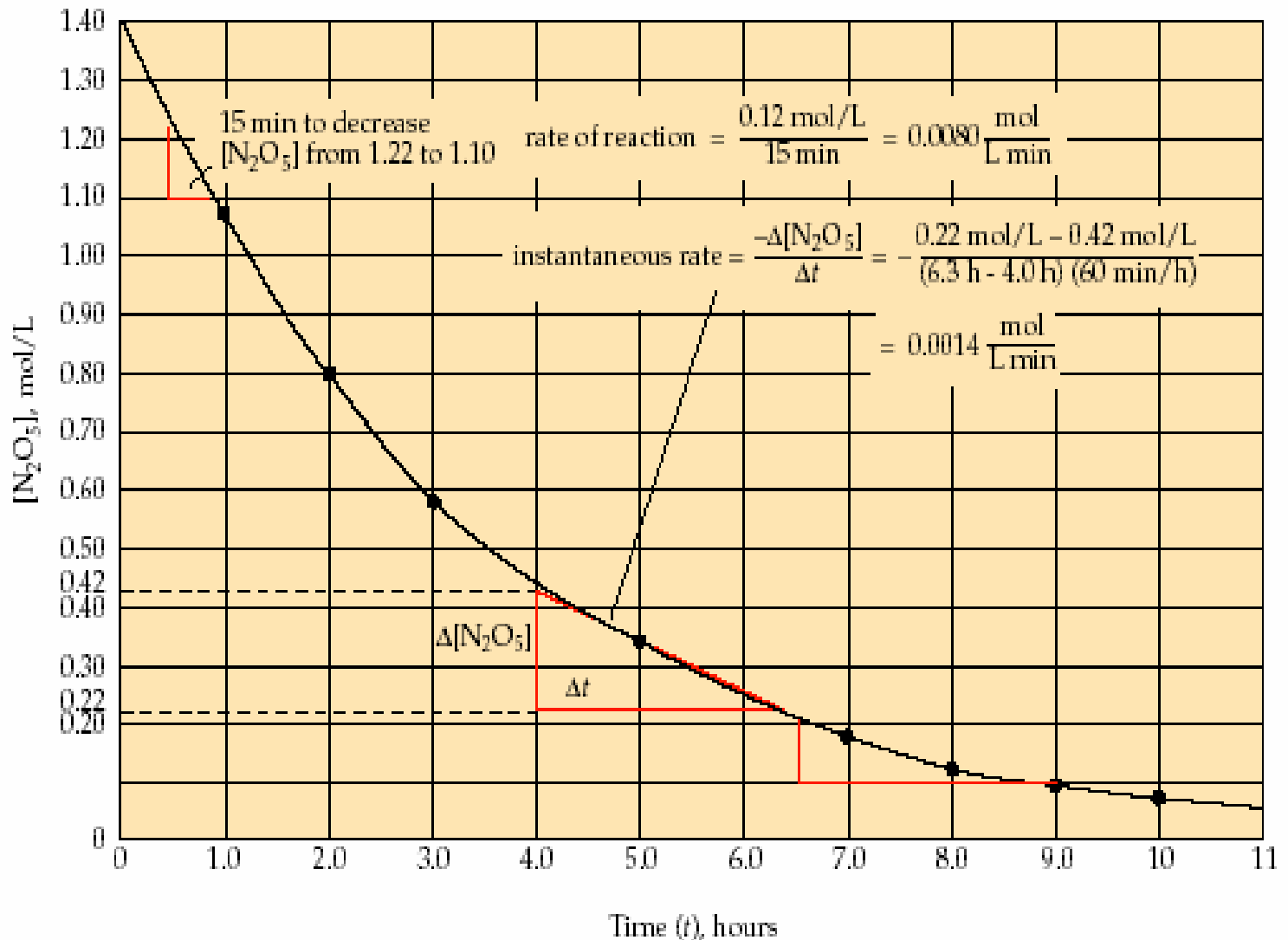
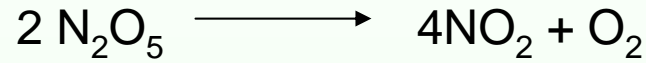
Zeit	$c(\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl})$ mol/dm^3	v $\text{mol/dm}^3\text{s}$
0	0,1000	
		$1,90 \cdot 10^{-4}$
50	0,0905	
		$1,70 \cdot 10^{-4}$
100	0,0820	
		$1,58 \cdot 10^{-4}$
150	0,0741	
		$1,40 \cdot 10^{-4}$
200	0,0671	
		$1,22 \cdot 10^{-4}$
300	0,0549	
		$1,01 \cdot 10^{-4}$
400	0,0448	
		$0,80 \cdot 10^{-4}$
500	0,0368	
		$0,56 \cdot 10^{-4}$
800	0,0200	

- Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt im Laufe der Reaktion ab!

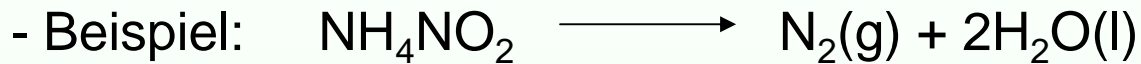
- Für bestimmtes Δt Zeitintervall: mittlere Geschwindigkeit

$$\left(v = \frac{\Delta c}{\Delta t} \right)$$

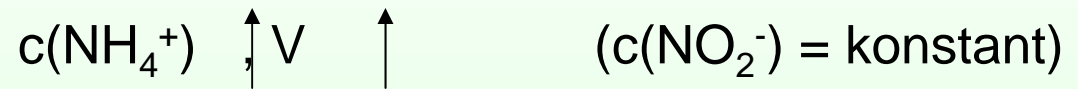
Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit. Konzentrationsänderung In Abhängigkeit der Zeit



Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration



experimentelle Beobachtung:



- quantitative Beziehung:

$$v = k \cdot \text{c}(\text{NH}_4^+) \cdot \text{c}(\text{NO}_2^-) \quad k = \text{Konstante}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Konzentration der Reaktanden proportional!

Geschwindigkeitsgesetz

- in allgemeiner Form:

$$v = k \cdot c(A)^s \cdot c(B)^t \cdot (c)^u \cdot \dots \quad \text{Geschwindigkeitsgesetz}$$

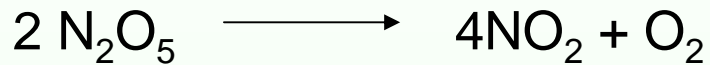
s, t, u, ...: **Reaktionsordnung** (für die einzelnen Reaktanden)

s + t + u + ... = **(Brutto)Reaktionsordnung**: die Summe der Exponenten, mit denen die Konzentrationen im Geschwindigkeitsgesetz auftreten

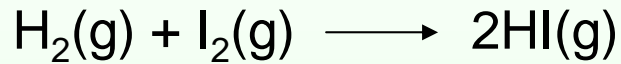
k = Geschwindigkeitskonstante,

- charakteristisch für die jeweilige Reaktion,
- muß experimentell bestimmt werden,
- abhängig von der Temperatur

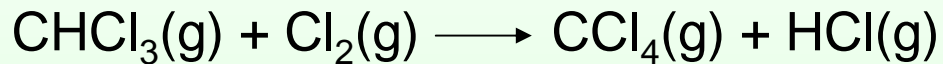
Beispiele



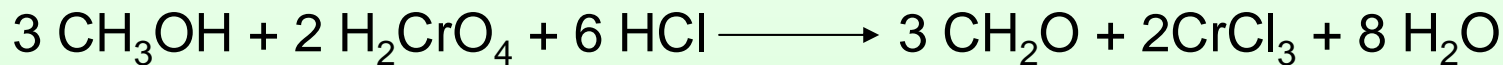
$$v = k \cdot c(\text{N}_2\text{O}_5)$$



$$v = k \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$$



$$v = k \cdot c(\text{CHCl}_3) \cdot c(\text{Cl}_2)^{1/2}$$



$$v = k \cdot c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}_2\text{CrO}_4) \cdot (\text{HCl})^2$$



Reaktionen

- erster Ordnung,
- zweiter Ordnung,....,
- bruchzahliger Ordnung

Geschwindigkeitsgesetze

Reaktionen erster Ordnung

$$v = - \frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)$$

Integrieren

$$\ln c(A)_t = \ln c(A)_0 - kt$$

Reaktionen zweiter Ordnung

$$v = - \frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A) \cdot c(B)$$

wenn $c(A) = c(B) = c$

$$v = - \frac{dc}{dt} = k \cdot c^2$$

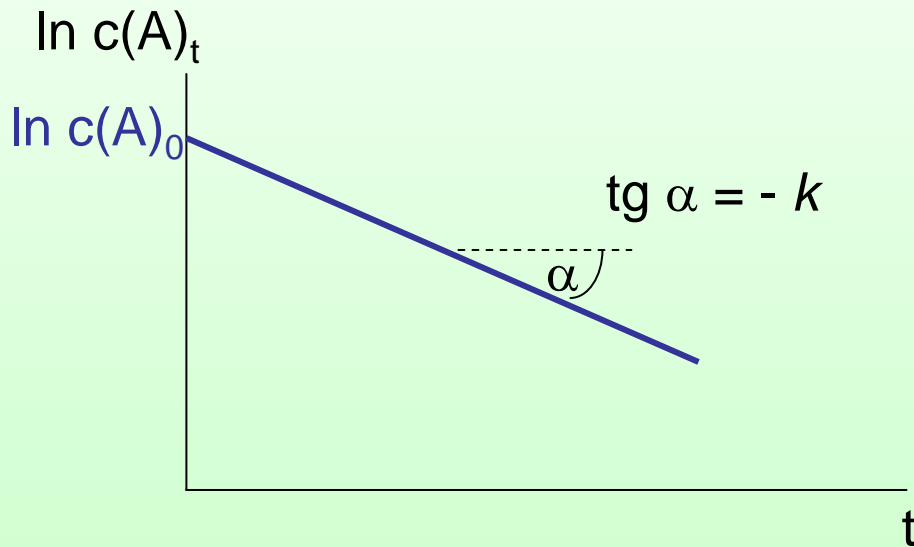
Integrieren

$$1/c = 1/c_0 + kt$$

Geschwindigkeitsgesetz

Reaktionen erster Ordnung

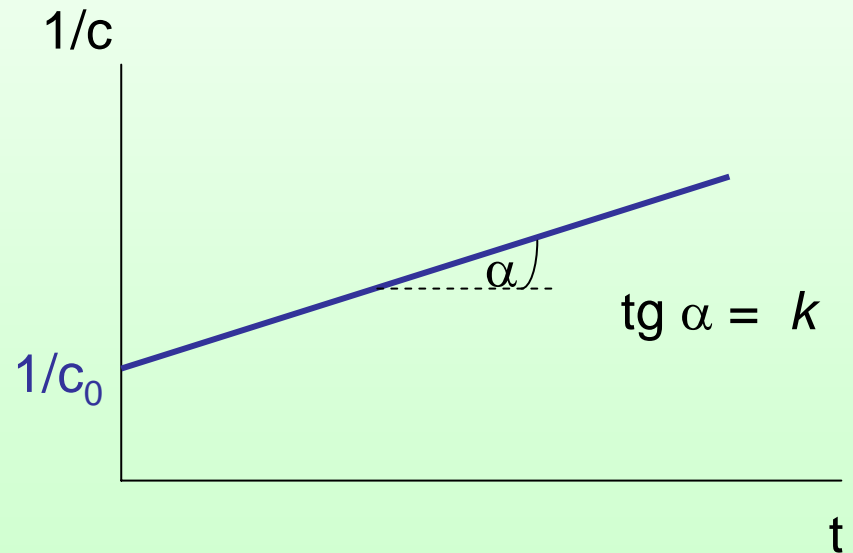
$$\ln c(A)_t = \ln c(A)_0 - kt$$



$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c(A)_0}{c(A)_t}$$

Reaktionen zweiter Ordnung

$$1/c = 1/c_0 + kt$$



$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$$

Halbwertszeit ($t_{1/2}$):

Zeitdauer, nach der die Hälfte des Reaktanden umgesetzt ist (c_0 auf $c_0/2$ abnimmt).

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c(A)_0}{c(A)_t}$$

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$$

Reaktionen erster Ordnung:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

$t_{1/2}$: ist somit von der Konzentration *unabhängig*

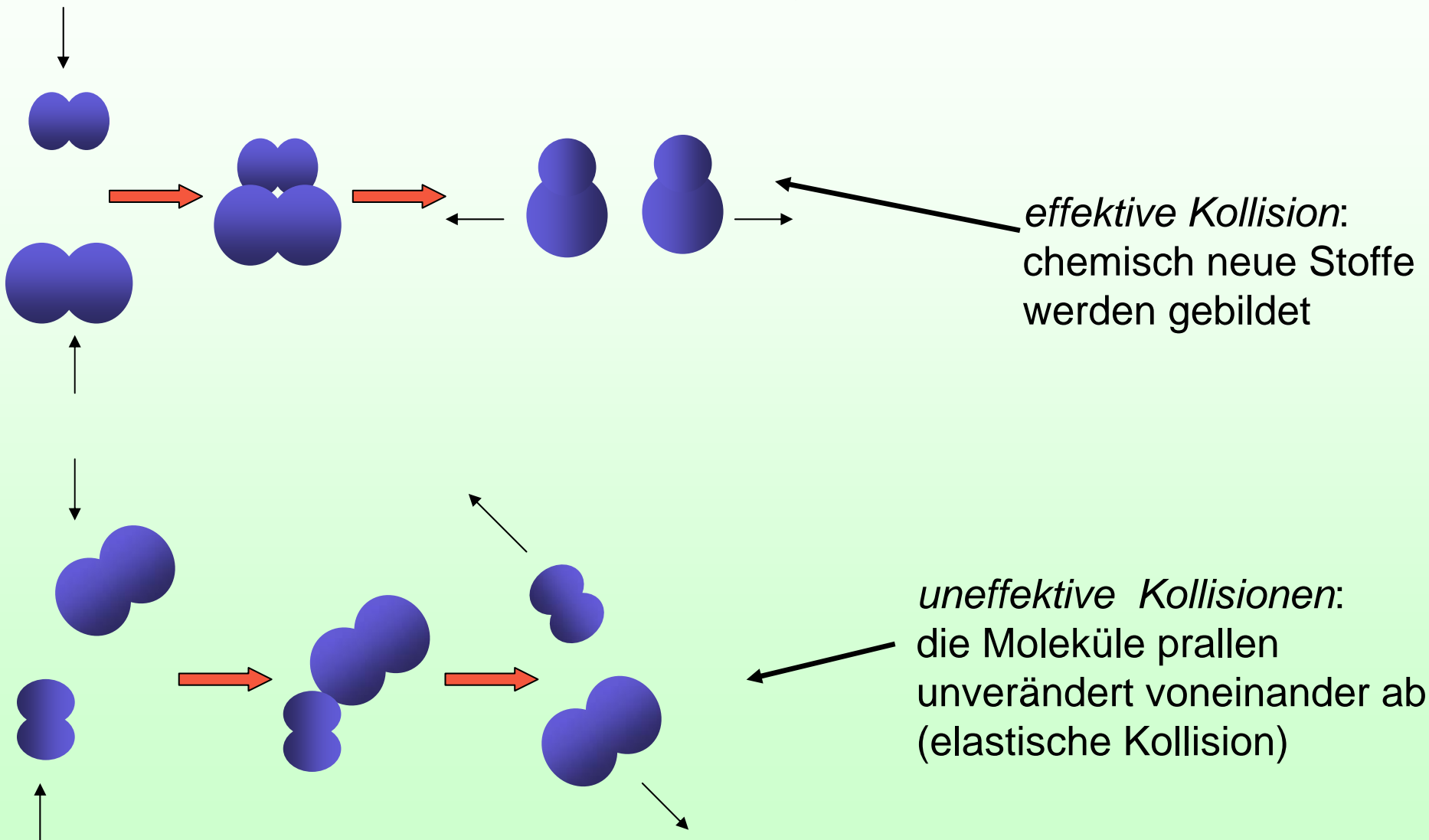
Reaktionen zweiter Ordnung:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}$$

$t_{1/2}$: ist der Konzentration c_0 *umgekehrt proportional*

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Kollisionstheorie: Zusammenstoß der reagierenden Moleküle

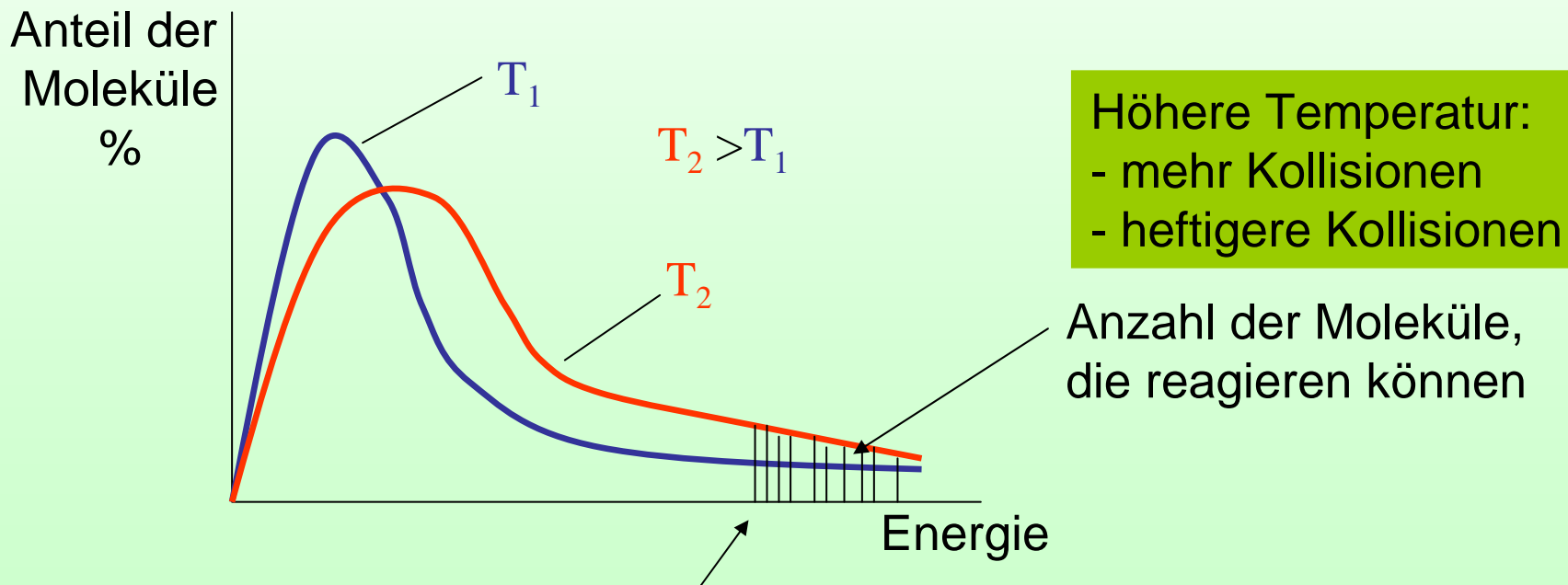


Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Bei allen chemischen Reaktionen nimmt die Geschw. mit steigender Temperatur zu.

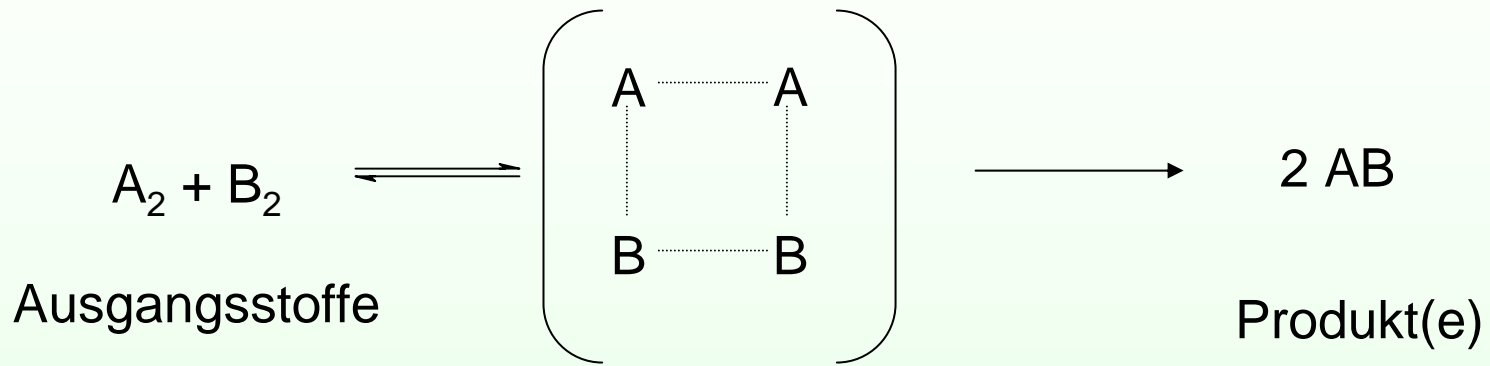
Erklärung

- Nach der Maxwell-Boltzmannschen Verteilung besitzt nur ein Bruchteil der Moleküle die Mindestenergie, die zu der Reaktion benötigt ist.
- Anteil der energiereichsten Moleküle nimmt mit steigender Temperatur sehr stark an.

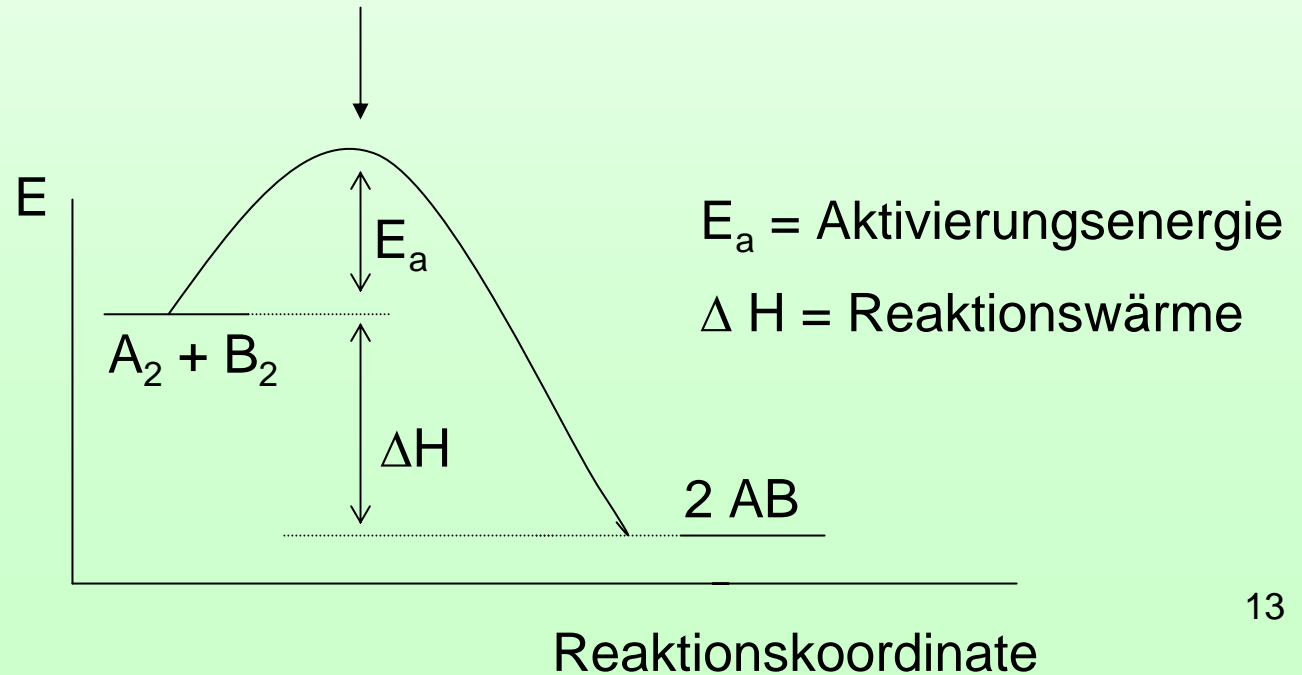


Mindestenergie um eine
Reaktion zu bewirken

Theorie der Übergangszustands



Übergangszustand
(aktivierter Komplex)



Arrhenius-Gleichung

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

k = R.geschwindigkeitskonstante

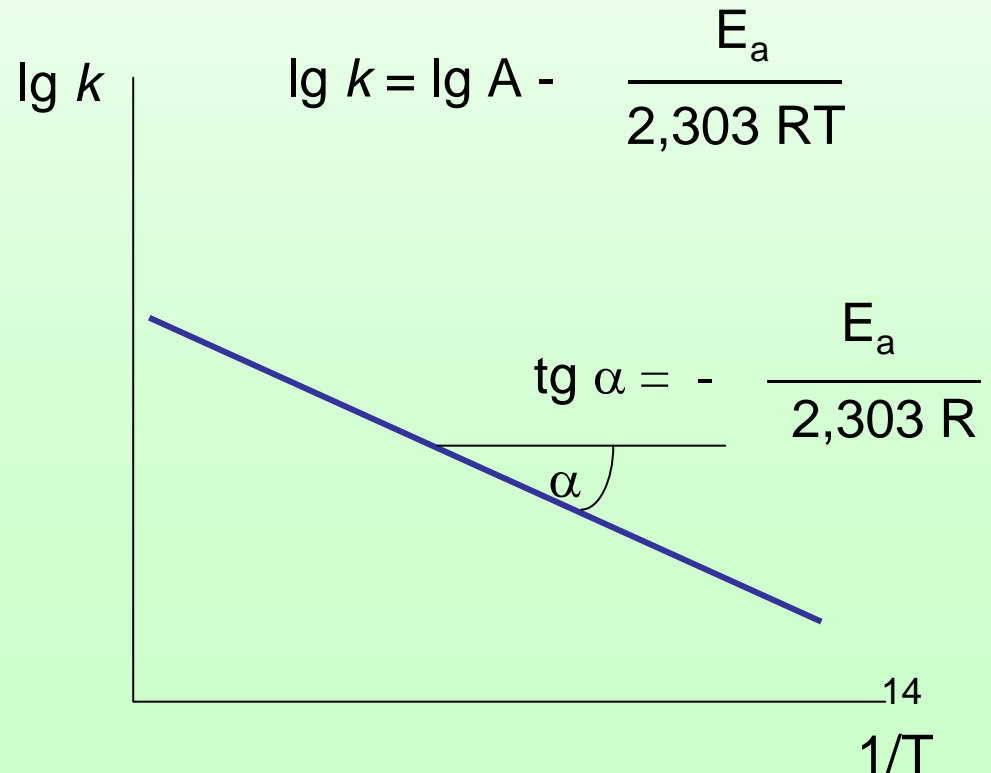
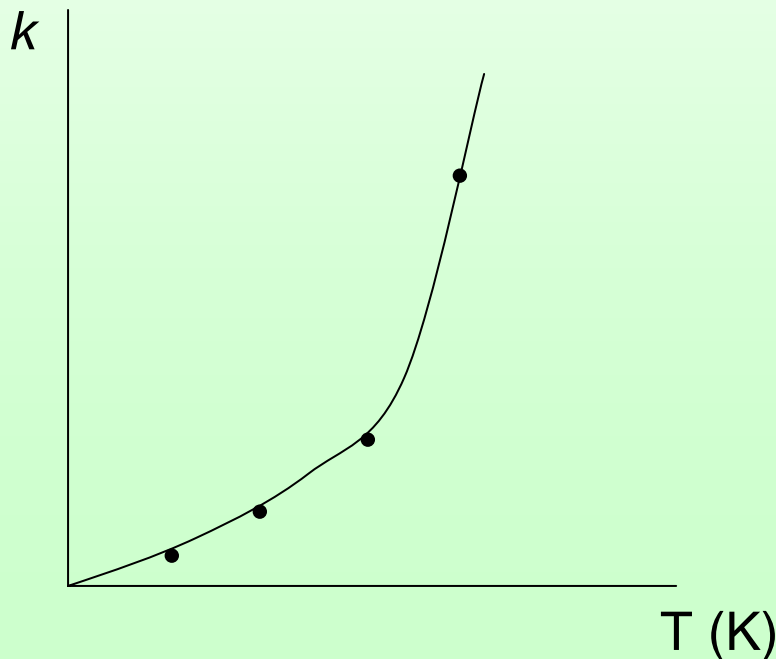
E_a = Aktivierungsenergie

A = Konstante (charakteristisch für die jeweilige Reaktion)

R = ideale Gaskonstante

T = absolute Temperatur

graphische Darstellung:



REAKTIONSMECHANISMEN

Reaktionsmechanismus:

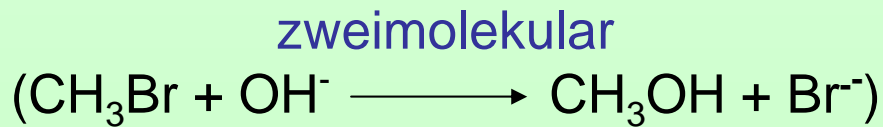
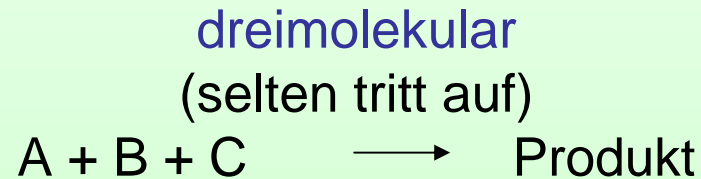
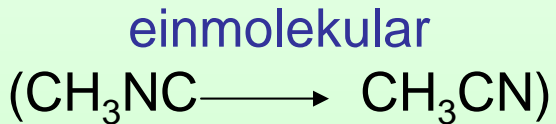
- Hypothese zur Erklärung des Reaktionsgeschwindigkeits-
gesetzes
- Erklärung der Änderungen auf Grund der Bindungen und
Elektronenverschiebungen
- Erkenntnis der einzelnen Reaktionsschritte

REAKTIONSMECHANISMEN

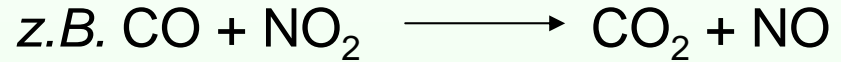
Einteilung der Reaktionen nach dem Mechanismus

einstufig
(einfach)

mehrstufig



REAKTIONSMECHANISMEN



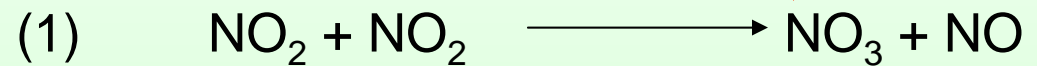
nach den Versuchen: $v = k \cdot c^2(\text{NO}_2)$

(1) Geschwindigkeits-
bestimmender
(langsamer) Schritt

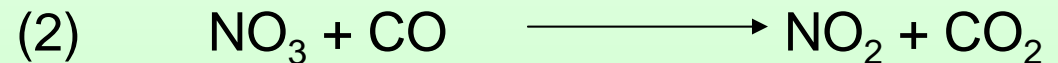
Teilreaktionen

Mechanismus:

Zwischenprodukt



$$v_1 = k_1 \cdot c^2(\text{NO}_2)$$



$$v_2 = k_2 \cdot c(\text{NO}_3) \cdot c(\text{CO})$$

(2) schneller Schritt

Katalyse

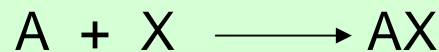
ein Stoff (Katalysator) beschleunigt die Reaktion

Katalysator: ist ein Stoff, dessen Anwesenheit die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht, ohne daß er selbst verbraucht wird.

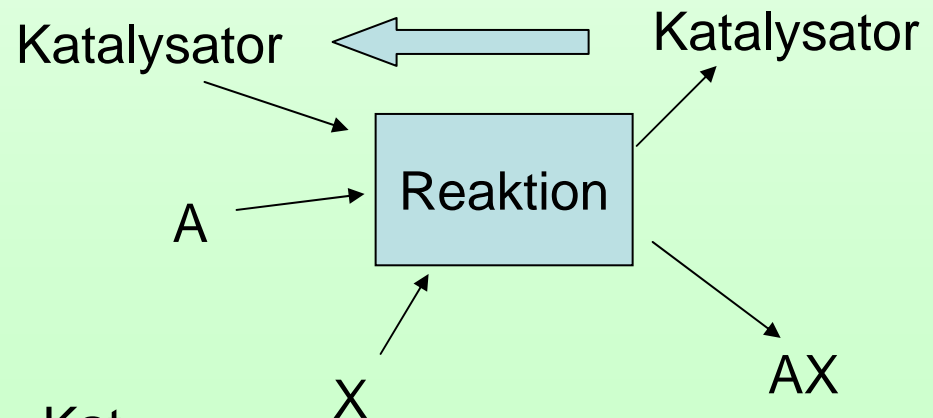
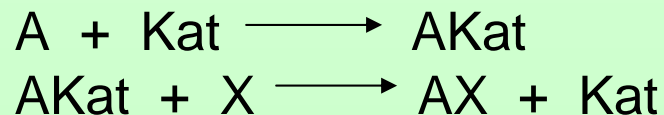
Eigenschaften

- nach der Reaktion wird er zurückerhalten
- kleine Menge ist ausreichend

unkatalysierte Reaktion:



katalysierte Reaktion:



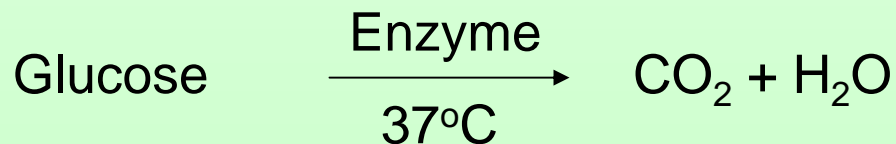
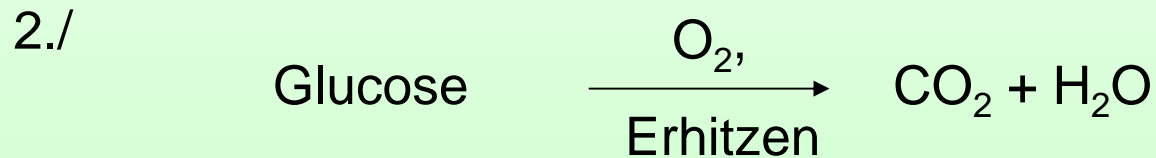
Katalyse

Beispiele:



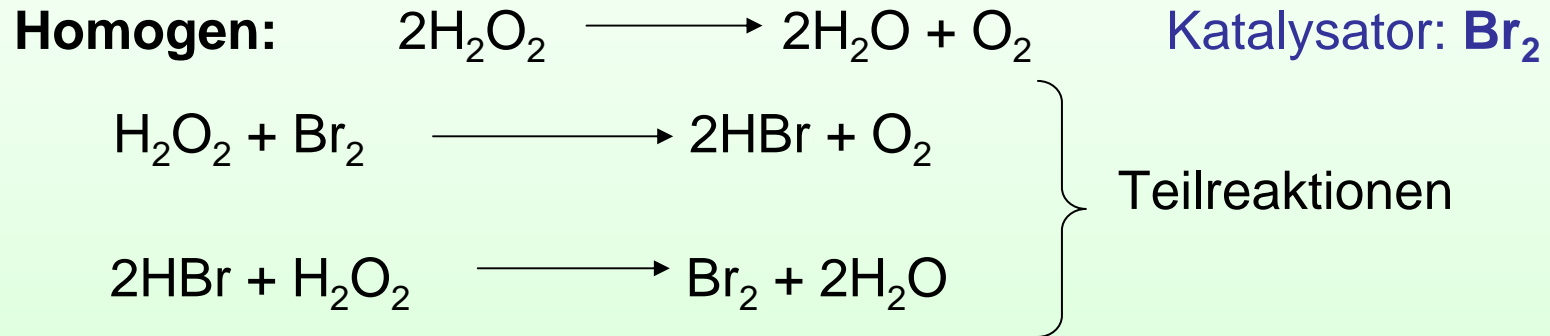
MnO₂ zugesetzt

schneller Vorgang

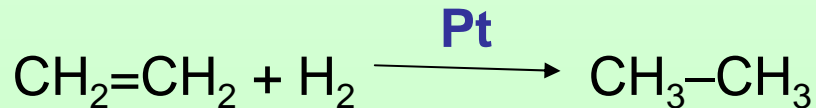


Homogene und heterogene Katalyse

Reaktionsbeschleunigung durch einen Katalysator, der in der *gleichen* Phase, wie die Reaktanden vorliegt.



Heterogen:

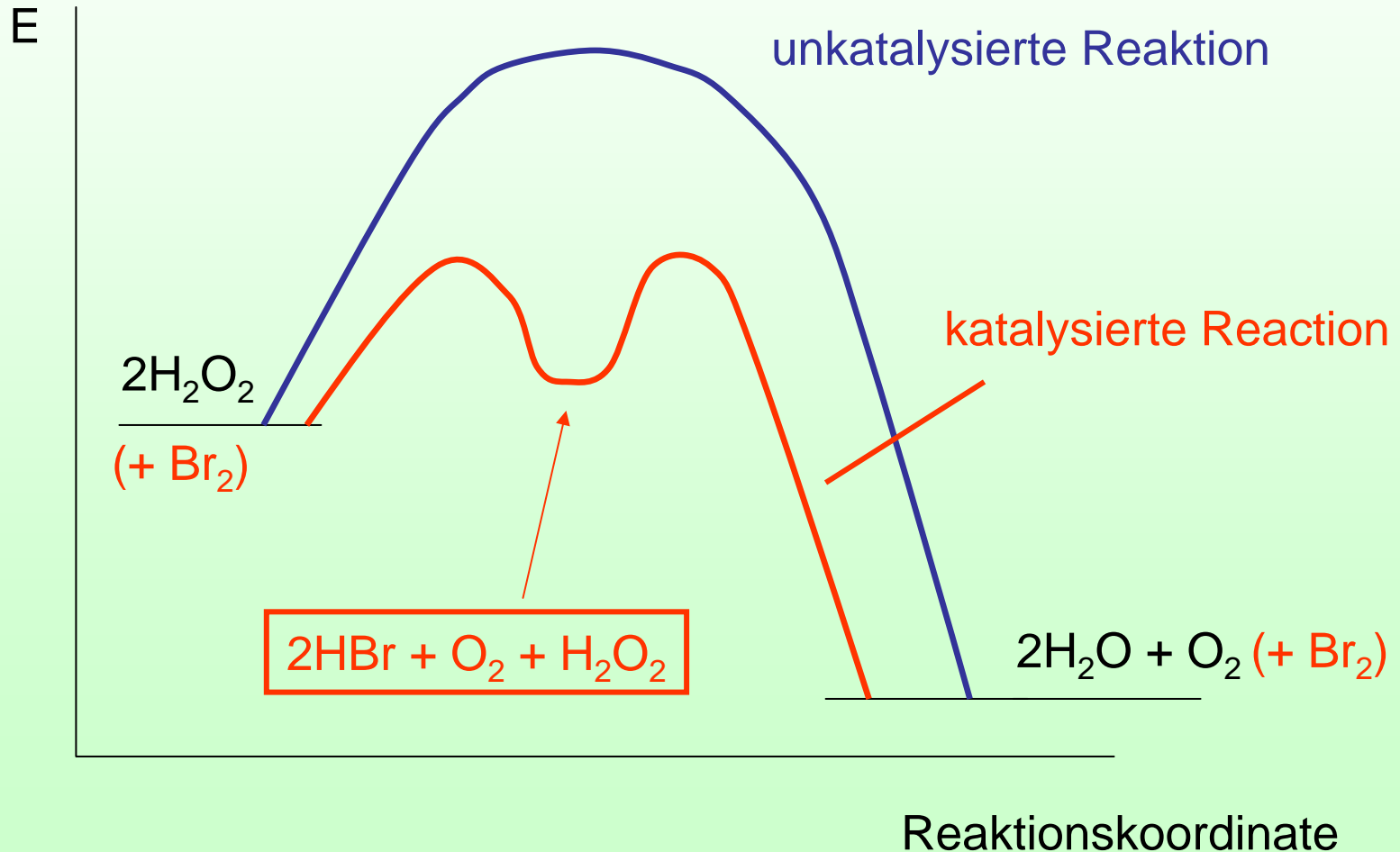


Katalysator liegt in einer *anderen* Phase, als die Reaktanden vor.

Erklärung für die katalytische Wirkung

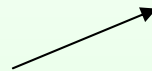
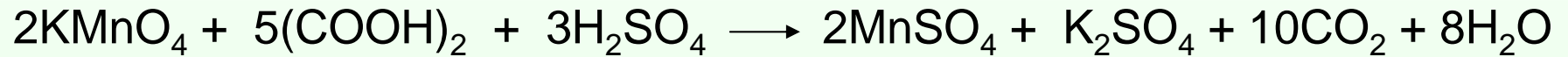
Der Katalysator

- erniedrigt die Aktivierungsenergie (E_a)
- öffnet neue Reaktionswege



Autokatalyse

Die Reaktion ist durch ein Reaktionsprodukt katalysiert.



Mn²⁺ Ionen wirken katalytisch

- **Inhibitor** („negative Katalysatoren“)

e.g. antioxidants (e.g. 2,6-di*terc*.butyl-4-methyl-phenol)

Verhindert die biochemische Abspaltung von Lebensmittel

- **Katalysatorgifte:**

verhindert die Wirkung der Katalysatoren

Katalytische Prozesse in der Industrie

- CO + H₂ (Synthesegas)
- Herstellung von SO₃
- Herstellung von Ammonia, Salpetersäure

Abgaskatalysator

