

# 1 Einführung

Die chemische Kinetik als Teilgebiet der physikalischen Chemie (neben Thermodynamik, Elektrochemie, Spektroskopie und theoretischer Chemie) beschäftigt sich mit dem zeitlichen Ablauf von chemischen Reaktionen. Sie ist die Lehre von der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen und der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Reaktionsbedingungen:

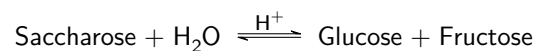
- Konzentrationen der beteiligten Stoffe
- Temperatur
- Katalysatoren
- Lösungsmittel
- Ionenstärke
- elektrochemisches Potential
- Licht
- Teilchenstrahlung

Sie stellt sich auch die Frage nach dem Reaktionsmechanismus (ein Schritt, mehrere Schritte  $\Rightarrow$  langsamster Schritt) und die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität.

Die RGT-Regel besagt, dass im Bereich der Zimmertemperatur eine Erhöhung der Temperatur um 10 K zu einer Verdopplung bis Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

## 1.1 Historie

### 1.1.1 Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812-1864)



## 1.2 Ordnungsprinzipien von chemischen Reaktionen

1. nach dem Reaktionsort
  - (a) homogene Reaktionen (Reaktionen in einer Phase)
    - i. Gasphasenreaktionen
    - ii. Reaktionen in Flüssigkeiten
    - iii. Festkörperreaktionen (Zement)
  - (b) heterogene Reaktionen (Reaktionen an Phasengrenzflächen)
    - i. Fest-Gas-Reaktionen (Ammoniak-Synthese)

- ii. Fest-Flüssig-Reaktionen (Reaktionen an Elektroden)
- iii. Flüssig-Gas-Reaktionen (Hydrolyse von SO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>)

2. nach den Reaktionsbedingungen

- (a) elektrochemische Reaktionen (Einfluss des elektrochemischen Potentials)
- (b) photochemische Reaktionen (Einfluss von elektromagnetischer Strahlung)
- (c) katalytische Reaktionen (Einfluss von Katalysatoren)

3. nach dem Reaktionsmechanismus

- (a) einfache Reaktionen
- (b) komplexe Reaktionen
  - i. parallele Reaktionen
  - ii. sequentielle Reaktionen
  - iii. Kettenreaktionen

4. nach dem Geschwindigkeitsrahmen

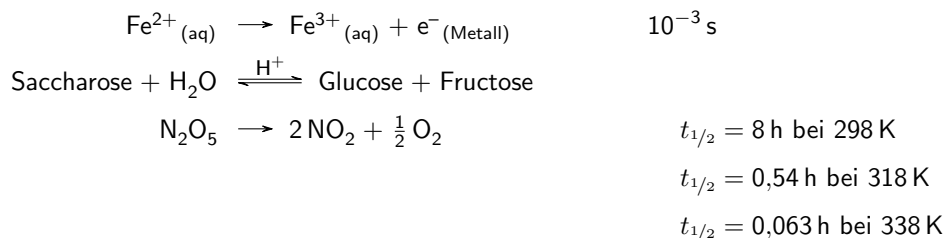
- (a) sehr schnelle Reaktionen (Femto- bis Nanosekundenbereich)



- (b) schnelle Reaktionen (Millisekunden bis Stunden)



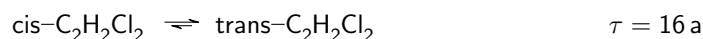
- (c) mittelschnelle Reaktionen



- (d) langsame Reaktionen (Stunden bis Tage)

Zerfall von Benzol in der Atmosphäre

- (e) sehr langsame Reaktionen (Jahre)

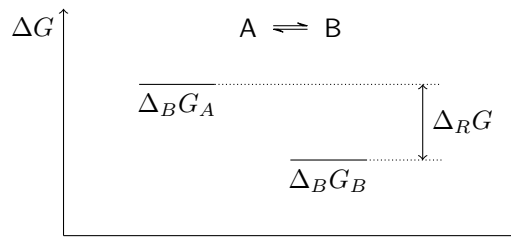


FCKW haben in der Atmosphäre eine Lebensdauer von über 100 Jahren. Dabei ist die Lebensdauer  $\tau$  definiert als die Zeit, nach der die Konzentration eines Stoffes auf den Anteil  $\frac{c_0}{e}$  abgefallen ist.

## 1.3 Voraussetzungen für den Ablauf von chemischen Reaktionen

### 1.3.1 Thermodynamischer Aspekt

Die Reaktion muss energetisch (thermodynamisch) möglich sein. Entscheidend ist hierbei das die freie Enthalpie (GIBBS-Potential)  $\Delta G$ .



### Zustand im Nicht-Gleichgewicht

Im Nicht-Gleichgewicht beträgt  $\Delta G$ :

$$\begin{aligned}\Delta_R G &= \Delta_R G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{c_B}{c_A} \neq 0 \\ &= \mu_B^\circ - \mu_A^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{c_B}{c_A}\end{aligned}$$

Reagiert A freiwillig zu B, so gilt  $\Delta_R G < 0$ .

### Zustand im Gleichgewicht

$$\begin{aligned}\Delta_R G &= \Delta_R G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{c_{B,eq}}{c_{A,eq}} \\ \Delta_R G &= \Delta_R G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K\end{aligned}$$

Da im Gleichgewicht  $\Delta_R G = 0$  gilt, folgt:

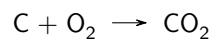
$$\begin{aligned}\Delta_R G^\circ &= -R \cdot T \cdot \ln K \\ K &= e^{-\frac{\Delta_R G^\circ}{R \cdot T}}\end{aligned}$$

### Zusammenfassung

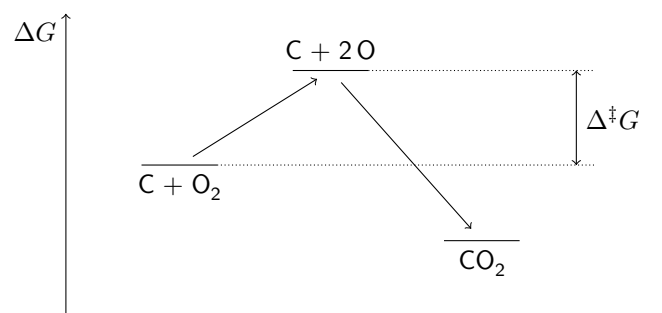
Es ist also im Nicht-Gleichgewicht  $\Delta_R G$  negativ, im Gleichgewicht ist  $\Delta_R G$  null. Außerdem gibt es die Affinität  $A = -\Delta_R G$ , die im Nicht-Gleichgewicht positiv und im Gleichgewicht null ist.

### 1.3.2 Kinetischer Aspekt

Die Reaktion muss kinetisch möglich sein. Beispielsweise ist die Reaktion



thermodynamisch möglich, jedoch kinetisch gehemmt sind, da eine große Energiebarriere (Zwischenzustand) zwischen den beiden Zuständen liegt und eine Aktivierung nötig ist.

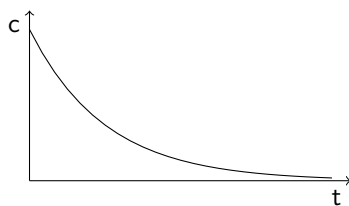


Übungsaufgaben sind zu finden unter <http://www.uni-leipzig.de/~pci/pc1/lehre.htm>

## 2 Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Zeitgesetze)

### 2.1 Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

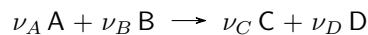
Bezieht man die Reaktionsgeschwindigkeit beispielsweise auf ein Edukt, so ergibt sich:



$$r = -\frac{\Delta c}{\Delta t} \text{ (mittlere Geschwindigkeit)}$$

$$r = -\frac{dc}{dt} \text{ (momentane Geschwindigkeit)}$$

Für eine Reaktion



wird zunächst eine Vorzeichenkonvention für Stöchiometriefaktoren  $\nu_i$  eingeführt (negativ für Edukte, positiv für Produkte). Damit alle Reaktionsgeschwindigkeit gleich sind, wird nun definiert:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt}$$

Dies führt zu:

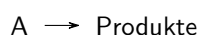
$$r = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \cdot \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \cdot \frac{dc_D}{dt}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann statt auf die Konzentration auch auf die Teilchenzahl bezogen werden:

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} \\ &= \frac{1}{\nu_i \cdot V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i \cdot V \cdot N_A} \cdot \frac{dN_i}{dt} \end{aligned}$$

### 2.2 Reaktionen erster Ordnung

Nimmt man beispielsweise eine Zerfallsreaktion:

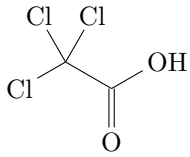
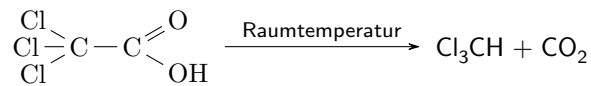


so ist die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A$$

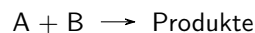
mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  in der Einheit  $\frac{1}{s}$ . Die Reaktion wird als Reaktion erster Ordnung bezeichnet, da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur ersten Potenz der Konzentration des Eduktes ist.

## Beispiel



## 2.3 Reaktionen zweiter Ordnung mit zwei Edukten

Nimmt man eine Reaktion

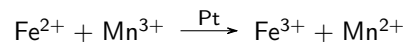


dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration beider Edukte:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B$$

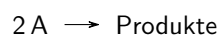
Die Reaktion ist bezüglich beider Stoffe jeweils erster Ordnung. Insgesamt (Gesamtordnung) ist die Reaktion zweiter Ordnung. Die Einheit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist  $\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$ .

## Beispiel



## 2.4 Reaktionen zweiter Ordnung mit einem Edukt

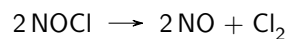
Eine Reaktion



ist doppelt abhängig von der Konzentration des Stoffes A:

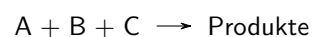
$$r = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_A = k \cdot c_A^2$$

## Beispiel



## 2.5 Reaktionen dritter Ordnung

Eine Reaktion



ist etwa um einen Faktor 100 bis 1000 unwahrscheinlicher als eine Reaktion zweiter Ordnung. Reaktionen dritter Ordnung kommen deshalb nur extrem selten vor.

## Beispiel

In der Gasphase reagieren zwei Moleküle miteinander, wobei ein inerte Stoßpartner benötigt wird, der die dabei frei werdende Energie als kinetische Energie aufnimmt.

## 2.6 Reaktionen nullter Ordnung

Es gibt auch Reaktionen

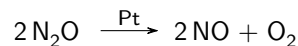


die in einem weiten Konzentrationsbereich unabhängig von der Konzentration des Eduktes ist.

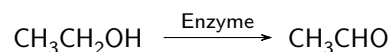
$$r = k \cdot c_A^0 = k$$

## Beispiele

Die Geschwindigkeit katalytischer Reaktionen, die an einer Katalysatoroberfläche ablaufen, wird häufig durch die Anzahl freier Plätze an der Oberfläche limitiert:



Der Alkoholabbau

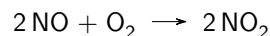


wird von der Menge an dafür zur Verfügung stehenden Enzymen bestimmt. Ein Mann baut etwa  $0,100 \frac{\text{g}}{\text{kg h}}$ , eine Frau etwa  $0,085 \frac{\text{g}}{\text{kg h}}$  ab.

## 2.7 Reaktionsmechanismus und Stöchiometrie von Reaktionen

### Beispiel

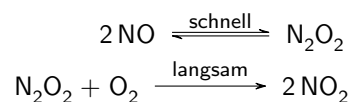
In der Reaktion



wurde das Zeitgesetz

$$r = \frac{1}{2} \frac{dc(\text{NO}_2)}{dt} = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$$

gefunden. Allerdings sinkt die Geschwindigkeit mit steigender Temperatur und es wurde ein Zwischenprodukt  $\text{N}_2\text{O}_2$  gefunden. Eine Erklärung hierfür ist der zweischrittige Mechanismus:



Dort ist der zweite Schritt der geschwindigkeitsbestimmende, also:

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

Die Reaktion müsste also zweiter Ordnung sein. Das vorgelagerte Gleichgewicht kann jedoch durch die Gleichung

$$K = \frac{c(\text{N}_2\text{O}_2)}{c(\text{NO})^2}$$

beschrieben werden. Umstellen nach  $c(\text{N}_2\text{O}_2)$  und Einsetzen liefert:

$$r = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$$

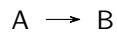
Auch die mit steigender Temperatur sinkende Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich mit diesem Mechanismus erklären, da das vorgelagerte Gleichgewicht bei steigender Temperatur stark auf die Seite des NO verschoben wird und so im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt weniger  $\text{N}_2\text{O}_2$  zur Verfügung steht.

### Folgerung

Von der Bruttoreaktionsgleichung kann man nicht auf den Reaktionsmechanismus schließen. Selbst die beobachtete Reaktionsordnung lässt im Allgemeinen keine Schlussfolgerung auf den Mechanismus der Reaktion zu.

## 2.8 Integration der differentiellen Zeitgesetze

### 2.8.1 Reaktion erster Ordnung



$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A$$

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A(t)} \frac{dc_A}{c_A} = - \int_{t=0}^t k dt$$

$$\ln c_A \Big|_{c_{A,0}}^{c_A} = -k \cdot t \Big|_0^t$$

$$\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -k \cdot t$$

$$c_A = c_{A,0} \cdot e^{-k \cdot t}$$

$$c_B = c_{A,0} \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$$

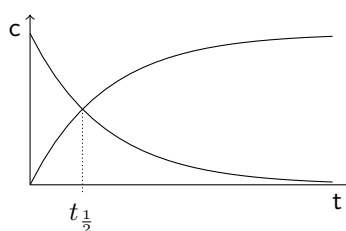
Die Halbwertszeit  $t_{\frac{1}{2}}$  ist dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration auf die Hälfte der Ausgangskonzentration abgefallen ist.

$$\frac{1}{2}c_{A,0} = c_{A,0} \cdot e^{-k \cdot t_{\frac{1}{2}}}$$

$$2 = e^{k \cdot t_{\frac{1}{2}}}$$

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

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



## 2.9 Experimentelle Methoden der chemischen Kinetik

### 2.9.1 Ermittlung der Ordnung einer Reaktion

Eine Möglichkeit ist die Probiermethode, eine andere ist die Bestimmung der Ordnung mittels differentiellem Zeitgesetz aus dem Zusammenhang

$$\log r = \log k + n \cdot \log c_i$$

Ist dieser für zwei  $c_i$  bekannt, so kann durch Subtraktion die Ordnung aus

$$\log \frac{r_1}{r_2} = n \cdot \log \frac{c_{i1}}{c_{i2}}$$
$$n = \frac{\log \frac{c_{i1}}{c_{i2}}}{\log \frac{r_1}{r_2}}$$

erhalten werden

### 2.9.2 Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nach

$$r = k \cdot c_i^n$$

von der Konzentration der Komponente  $i$  ab. Die Auswertung experimenteller Ergebnisse für  $r$  und  $c_i^0$  erfolgt grafisch, indem  $t$  gegen  $\ln \frac{c_i^0}{c_i}$  aufgetragen wird, um auf eine Reaktion 1. Ordnung zu prüfen,  $t$  gegen  $\frac{1}{c_i}$  aufgetragen wird, um auf eine Reaktion 2. Ordnung zu prüfen. . .

### 2.9.3 Vereinfachung von Zeitgesetzen

#### Methode der Pseudoordnung

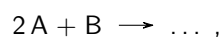
Für eine Reaktion, die dem Zeitgesetz zweiter Ordnung

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B$$

folgt, kann die Konzentration von B sehr groß gewählt werden (Überschussmethode, Methode der Pseudoordnung). Dann kann davon ausgegangen werden, dass  $c_B$  über eine lange Zeit konstant bleibt, sodass die Reaktion sich wie eine Reaktion erster Ordnung verhält. Die Reaktion ist dann Pseudo-1.-Ordnung.

#### Methode der äquivalenten Konzentrationen

Alternativ können die Komponenten stöchiometrisch gemischt werden (Methode der äquivalenten Anfangskonzentrationen). Beispielsweise kann für eine Reaktion



die dem Zeitgesetz dritter Ordnung folgt  $c_A^0 = 2c_B^0$  gewählt werden. Dann gilt:

$$x = \frac{c_A^0 - c_A}{2} = c_B^0 - c_B ,$$



sodass

$$c_B = c_B^0 + \frac{c_A - c_B^0}{2}$$

Dies führt dann zu

$$r = k \cdot c_A^2 \cdot c_B$$

#### 2.9.4 Verwendung konzentrationsproportionaler Größen

- Extinktion  $E$

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

- Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes um den Winkel  $\alpha$

$$\alpha = \alpha_0 \cdot c \cdot d$$

- Leitfähigkeit

$$\begin{aligned} \kappa &= \kappa_0 \cdot c \cdot d \\ &= \Lambda \cdot c \cdot \frac{A}{l} \end{aligned}$$

- Partialdruck eines idealen Gases

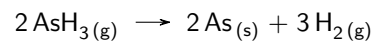
$$c = \frac{p}{R \cdot T}$$

Für alle Größen gilt

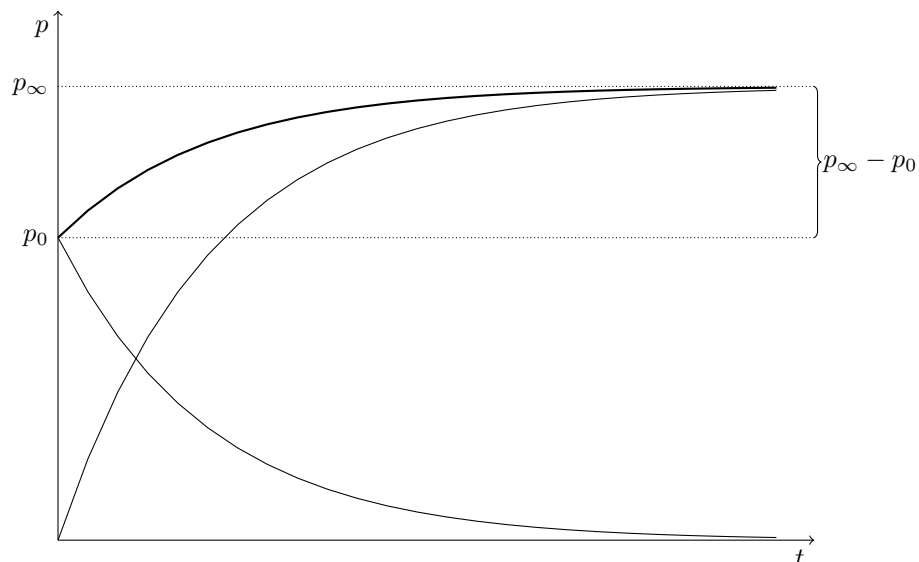
$$\frac{c_i}{c_i^0} = \frac{\lambda_t - \lambda_{t \rightarrow \infty}}{\lambda_{t=0} - \lambda_{t \rightarrow \infty}}$$

#### Beispiel

Arsenwasserstoff zerfällt nach



Im Laufe der Reaktion nimmt dabei der Druck zu.



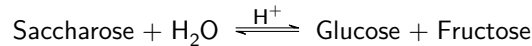
### 3 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

#### 3.1 RGT-Regel

Die empirische RGT-Regel (Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel) besagt, dass sich die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion bei Erhöhung der Temperatur um 10 K verdoppelt bis vervierfacht.

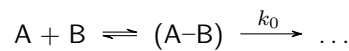
#### 3.2 Historie

Svante ARRHENIUS stellte sich Ende des 19. Jahrhundert die Frage, warum die von Wilhemly untersuchte Reaktion



eine von der  $\text{H}^+$ -Konzentration abhängige Reaktionsgeschwindigkeit hat. Die Untersuchung erfolgte in Leipzig, wo die ersten Thermostate zur Verfügung standen.

Die Geschwindigkeit der Reaktion



ist direkt abhängig nach

$$r = k_0 \cdot c^\ddagger,$$

wobei unter der Annahme, dass der erste Schritt viel schneller ist, gilt:

$$K = \frac{c^\ddagger}{c_A \cdot c_B},$$

sodass

$$\begin{aligned} &= k_0 \cdot K \cdot c_A \cdot c_B \\ &= k_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}} \cdot c_A \cdot c_B \\ &= A \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}} \cdot c_A \cdot c_B \\ &= k \cdot c_A \cdot c_B \end{aligned}$$

Der Zusammenhang zwischen  $k$  und  $T$  ist sigmoidal. Der Wendepunkt liegt bei  $\frac{E_A}{2R}$ , meist jenseits von 3000 K. Experimentell lässt sich  $\Delta G^\ddagger$  nach

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{\Delta G^\ddagger}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Gegeben sei eine Reaktion, die bei 310 K doppelt so schnell abläuft wie bei 300 K. Gesucht ist die Aktivierungsenergie. Es gilt:

$$\begin{aligned} k_2 &= 2 \cdot k_1 \\ A \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T_2}} &= 2A \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T_1}} \\ e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T_2}} &= 2e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T_1}} \\ e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T_2}} \cdot e^{\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T_1}} &= 2 \\ e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} &= 2 \\ \Delta G^\ddagger &= \frac{R \cdot \ln 2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \end{aligned}$$

### 3.3 Grund für die Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen

Die Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktion folgt aus dem energetischen Unterschied zwischen der Energie der Edukte und der Energie des Übergangszustandes. Bei erhöhter Temperatur ist die Besetzungswahrscheinlichkeit des Übergangszustandes höher.

### 3.4 Modellkonzepte für Systeme mit Energiebarrieren

- Katalyse
- Lösungsmiteleinfluss auf chemische Reaktionen
- Elektrochemie: Energiebarriere in der elektrochemischen Doppelschicht
- Kernspaltung und -fusion
- Diffusion von Ionen in Transportproteinen
- Energetik von Phasenzuständen (OSTWALDSche Stufenregel für Kristallzustände)
  - $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HgS} + 2\text{HCl}$   
Das frisch ausgefällte Quecksilber(II)-sulfid ist schwarz, wird jedoch nach langem Stehenlassen rot und kommt in der Natur auch nur rot vor.
  - Phosphor kristallisiert weiß, wird später rot, letztlich schwarz.

## 4 Lösungsmiteleinfluss auf die Geschwindigkeit von Reaktionen

### 4.1 Polarität von Lösungsmitteln

Lösungsmittelmoleküle sind elektrische (permanente oder induzierte) Dipole. Ein Maß für die Polarität eines Lösungsmittels ist die (relative) Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ . Die Kapazität eines Plattenkondensators ergibt sich per Definition nach

$$C = \frac{Q}{U}$$

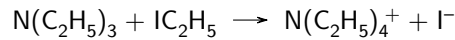
Es gibt jedoch auch die Abhängigkeit vom Elektrolyten

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d}$$

Stoff	$\epsilon_r$
H <sub>2</sub> O	80
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	35,6

### 4.1.1 Reaktion von Triethylamin mit Ethyliodid

Die Reaktion

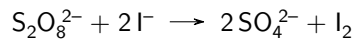


verläuft über einen Zwischenzustand, in dem das Elektronenpaar des Triethylamins an das C des Ethyliodids angreift. In dem Maß, in dem die Bindung zwischen N und C stärker wird, wird die Bindung zwischen C und I geschwächt. Der Zwischenzustand ist also polar. Eine Kompensation der elektrischen Ladung ist durch polare Lösungsmittel möglich.

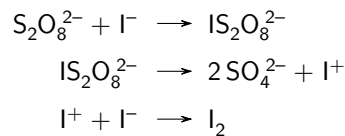
	$\epsilon_r$	$\frac{E_A}{\text{kJ/mol}}$	
${}^n\text{C}_6\text{H}_{14}$	1,9	64	langsame Reaktion
$\text{C}_6\text{H}_6$	2,3	54	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	5,5	49,5	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	35,6	45,5	schnelle Reaktion

### 4.1.2 Reaktionen mit ionischen Übergangszuständen

Die Reaktion



läuft in folgenden Stufen ab:



Die Aktivierungsenergie der Reaktion setzt sich aus der Aktivierungsenergie und der COULOMB-Energie zusammen:

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger &= \Delta G^{\ddagger, \ominus} + \Delta G_c \\ \Delta G^\ddagger &= \Delta G^{\ddagger, \ominus} + \frac{z_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot z_{\text{I}^-} \cdot e^2 \cdot N_A}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot d} \end{aligned}$$

Damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit

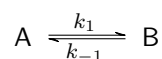
$$\begin{aligned} k &= A \cdot e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger, \ominus}}{R \cdot T}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_c}{R \cdot T}} \\ k &= k_0 \cdot \exp\left(-\frac{z_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot z_{\text{I}^-} \cdot e^2 \cdot N_A}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot d \cdot R \cdot T}\right) \\ \ln \frac{k}{k_0} &= -\frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{z_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot z_{\text{I}^-} \cdot e^2 \cdot N_A}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot d \cdot R \cdot T} \end{aligned}$$

Daraus folgt, dass polare Übergangszustände mit gleichnamigen Ladungen durch polarere Lösungsmittel begünstigt werden, Übergangszustände mit entgegengesetzten Ladungen benachteiligt.

## 5 Reaktionsmechanismen komplexer Reaktion

### 5.1 Reversible Reaktionen

Das einfachste Beispiel für eine reversible Reaktion ist



Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit allgemein definiert als

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = +\frac{dc_B}{dt}$$

und damit im Spezialfall

$$r = r_1 - r_{-1} = k_1 \cdot c_A - k_{-1} \cdot c_B$$

Im Gleichgewicht wäre dann

$$r = 0$$

$$r_1 - r_{-1} = 0$$

$$k_1 \cdot c_{A, \text{eq}} - k_{-1} \cdot c_{B, \text{eq}} = 0$$

$$\frac{c_{B, \text{eq}}}{c_{A, \text{eq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

mit der Gleichgewichtskonstante  $K$ . Das chemische Gleichgewicht wird damit ein Sonderfall des Nicht-Gleichgewichts. Die Beziehung wurde erstmal 1869 von GULDBERG und WAAGE abgeleitet.

Priv.-Doz. Dr. Klaus-Dieter Schulze  
 „Einführung in die Physikalische Chemie“  
 Vorlesung am 24.05.2013

Aus den beiden Gleichungen für die Gleichgewichtskonstante  $K$  folgt

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_{B, \text{eq}}}{c_{A, \text{eq}}}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} + 1 = \frac{c_{B, \text{eq}}}{c_{A, \text{eq}}} + 1$$

$$\frac{k_1 + k_{-1}}{k_{-1}} = \frac{c_{B, \text{eq}} + c_{A, \text{eq}}}{c_{A, \text{eq}}}$$

$$\frac{k_1 + k_{-1}}{k_{-1}} = \frac{c_{A,0}}{c_{A, \text{eq}}}$$

$$c_{A, \text{eq}} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} \cdot c_{A,0}$$

Diesen Zusammenhang können wir bei der Integration des Zeitgesetzes verwenden:

$$\begin{aligned} -\frac{dc_A}{dt} &= k_1 \cdot c_A - k_{-1} \cdot c_B \\ &= k_1 \cdot c_A - k_{-1} \cdot (c_{A,0} - c_A) \\ &= (k_1 + k_{-1}) \cdot c_A + k_{-1} \cdot c_{A,0} \\ &= (k_1 + k_{-1}) \cdot \left( c_A + \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} \cdot c_{A,0} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A + \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} \cdot c_{A,0}} &= (k_1 + k_{-1}) \cdot \int_0^t dt \\ -\ln \left( c_A + \frac{k_{-1} \cdot c_{A,0}}{k_1 + k_{-1}} \right) \Big|_{c_{A,0}}^{c_A} &= (k_1 + k_{-1}) \cdot t \\ -\ln (c_A - c_{A, \text{eq}}) \Big|_{c_{A,0}}^{c_A} &= (k_1 + k_{-1}) \cdot t \\ \ln \frac{c_A - c_{A, \text{eq}}}{c_{A,0} - c_{A, \text{eq}}} &= -(k_1 + k_{-1}) \cdot t \\ c_A &= c_{A, \text{eq}} + (c_{A,0} - c_{A, \text{eq}}) \cdot e^{-(k_1 + k_{-1}) \cdot t} \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$c_B = (c_{A,0} - c_{A,eq}) \cdot (1 - e^{-(k_1+k_{-1}) \cdot t})$$

Es gibt nun drei mögliche Fälle:

- $k_1 > k_{-1}$ : Im Gleichgewicht liegt mehr B vor als A. Lag am Anfang nur A vor, so kennzeichnet der Schnittpunkt der beiden Konzentrationskurven die Halbwertszeit.
- $k_1 = k_{-1}$ : Im Gleichgewicht liegt genauso viel B wie A vor. Die Kurven schneiden sich erst im Unendlichen.
- $k_1 < k_{-1}$ : Im Gleichgewicht liegt weiterhin mehr A als B vor. Liegt am Anfang nur A, so schneiden sich die beiden Kurven nicht.

Aus dieser Betrachtung ergibt sich, dass die Berechnung der Halbwertszeit hier wenig sinnvoll ist. Es wird deshalb die Relaxationszeit  $\tau$  definiert:

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$$

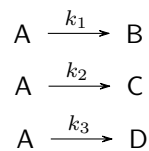
Für lineare Regression ist folgende Formulierung günstig:

$$\ln \frac{c_{A,0} - c_{A,eq}}{c_A - c_{A,eq}} = (k_1 + k_{-1}) \cdot t$$

Bei Auftragung des Logarithmus auf der linken Seite gegen die Zeit ergibt sich als Anstieg der Geraden  $k_1 + k_{-1}$ .

## 5.2 Parallel-Reaktionen

Als Beispiel dienen hier die folgenden drei parallel ablaufenden Reaktionen:

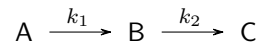


Die Zeitgesetze lauten hier:

$$\begin{aligned} -\frac{dc_A}{dt} &= (k_1 + k_2 + k_3) \cdot c_A \\ c_A &= c_{A,0} \cdot e^{-(k_1+k_2+k_3) \cdot t} \\ +\frac{dc_B}{dt} &= k_1 \cdot c_A \\ +\frac{dc_B}{dt} &= k_1 \cdot c_{A,0} \cdot e^{-(k_1+k_2+k_3) \cdot t} \\ \int_0^{c_B} dc_B &= \int_0^t k_1 \cdot c_{A,0} \cdot e^{-(k_1+k_2+k_3) \cdot t} dt \\ c_B &= \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \cdot c_{A,0} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3) \cdot t}) \\ c_C &= \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \cdot c_{A,0} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3) \cdot t}) \\ c_D &= \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3} \cdot c_{A,0} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3) \cdot t}) \end{aligned}$$

Für den Fall, dass die Rückreaktionen vernachlässigbar sind, ist zu erkennen, dass die Kinetik die Zusammensetzung des Stoffgemisches festlegt. Beispiel für eine Parallelreaktion ist die Substitution von Toluol an der Seitenkette (Siedehitze, Sonnenlicht) beziehungsweise am aromatischen Kern (Kälte, Katalysator).

### 5.3 Sequentielle Reaktionen – Folgereaktionen



Hier gilt

$$\begin{aligned} + \frac{dc_A}{dt} &= -k_1 \cdot c_A \\ c_A &= c_{A,0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \\ + \frac{dc_B}{dt} &= k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B \\ \frac{dc_B}{dt} + k_2 \cdot c_B &= k_1 \cdot c_A \\ \frac{dc_B}{dt} + k_2 \cdot c_B &= k_1 \cdot c_{A,0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \end{aligned}$$

Lösung der homogenen Differentialgleichung ist

$$c_B^H = c_{A,0} \cdot e^{-k_2 \cdot t}$$

Daraus folgt die Lösung der inhomogenen Differentialgleichung

$$c_B = K(t) \cdot c_B^H$$

Aus

$$\frac{dc_B}{dt} + k_2 \cdot c_B = k_1 \cdot c_{A,0} \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

wird dann

$$\begin{aligned} \frac{dK(t)}{dt} \cdot c_{A,0} \cdot e^{-k_2 \cdot t} - K(t) \cdot k_2 \cdot c_{A,0} \cdot e^{-k_2 \cdot t} + k_2 \cdot c_B &= k_1 \cdot c_{A,0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \\ \frac{dK(t)}{dt} \cdot c_{A,0} \cdot e^{-k_2 \cdot t} &= k_1 \cdot c_{A,0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \\ dK &= \int_0^t \frac{k_1 \cdot c_{A,0} \cdot e^{-k_1 \cdot t}}{c_{B,0} \cdot e^{-k_2 \cdot t}} dt \\ K(t) &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} \cdot \left( e^{(k_2 - k_1) \cdot t} - 1 \right) \end{aligned}$$

Das bedeutet für

$$\begin{aligned} c_B &= K(t) \cdot c_B^H \\ &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} \cdot \left( e^{(k_1 + k_2) \cdot t} - 1 \right) \cdot c_{A,0} \cdot e^{-k_2 \cdot t} \\ &= c_{A,0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left( e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t} \right) \end{aligned}$$

Wird B sehr viel schneller gebildet als verbraucht ( $k_1 \gg k_2$ ), wird am Anfang praktisch alles A in B umgesetzt und dann das Produkt nach einem Gesetz Pseudo-1.-Ordnung gebildet. Ist  $k_2 \gg k_1$ , so wird nur sehr wenig B gebildet, sodass sich die Konzentration kaum mit der Zeit ändert und in guter Näherung  $\frac{dc_B}{dt} \approx 0$  (Quasistationaritätsprinzip nach BODENSTEIN) angenommen werden kann. Anwendung findet das Quasistationaritätsprinzip beispielsweise bei nukleophilen Substitutionen.

### 5.4 Kettenreaktionen

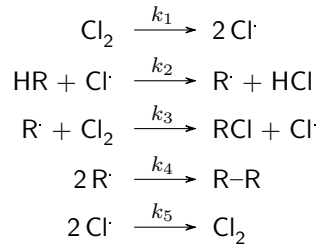
1. Startreaktion erzeugt Kettenträger (Radikale)
2. Fortpflanzungsreaktion setzt die Kette fort (interessant: Zahl der Kettenzyklen)
3. Kettenabbruch durch Rekombination zweier Radikale

### 5.4.1 Chlorierung von Kohlenwasserstoffen

Chlorierungen von Kohlenwasserstoffen laufen nach der Bruttogleichung



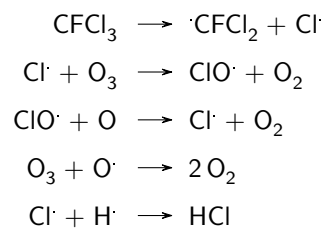
praktisch nicht ab. Sie können jedoch in einer Kettenreaktion gebildet werden:



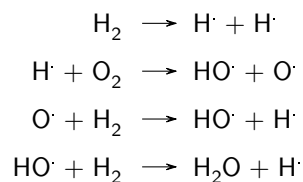
Für  $k_5 = 0$  (sinnvoll, da Licht eingestrahlt wird, um  $k_1$  zu erhöhen, was die Rekombination von  $\text{Cl}_2$  verhindert) folgt:

$$\frac{dc_{\text{RCl}}}{dt} = k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot c_{\text{Cl}_2}^{3/2}$$

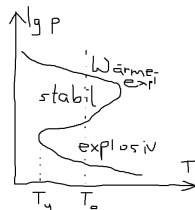
### 5.4.2 Ozonschicht



### Verzweigte Kettenreaktionen: Knallgas



Bei dieser Reaktion kommt es bei gegebener Temperatur mit Erhöhung des Drucks zunächst zur Explosion, bei höheren Drücken erreicht man wieder eine stabile Zone, in der es zur Stößen zwischen drei Teilchen (Wasserstoff, Sauerstoff und dritter Stoßpartner) – der Dreierstoßdeaktivierung. Oberhalb dieses Drucks kommt es jedoch wieder zur Wärmeexplosion.



### Ableitung der Bildungsgeschwindigkeit von RCl

trivial



## 5.5 Simulation des zeitlichen Ablaufs komplexer Reaktionen

Hier geht es hauptsächlich um die numerische Lösung der differentiellen Zeitgesetzen (numerische Integration).

$$\begin{aligned}\frac{dc}{dt} &= f(t, c) \\ \int_{c_i}^{c_{i+1}} dc &= \int_{t_i}^{t_{i+1}} f(t, c) \cdot dt \\ c_{i+1} - c_i &\approx f(t_i, c_i) \cdot (t_{i+1} - t_i) \\ c_{i+1} &\approx c_i + c' \cdot \Delta t\end{aligned}$$

Dabei ist  $c' \approx -k \cdot c_i$ , sodass

$$c_{i+1} \approx c_i - k \cdot c_i \cdot \Delta t$$

Eine Verbesserung lässt sich mit dem RUNGE-KUTTER-Verfahren erreichen. Danach ist

$$c_{i+1} = c_i + \frac{1}{6} \cdot (c'_i + 4c'_{i+\frac{1}{2}} + c'_{i+1})$$

## 6 Katalyse

Katalysatoren gehen temporäre Verbindungen mit den Reaktanden ein, wodurch sich der Reaktionsmechanismus ändert. Mit dem veränderten Reaktionsmechanismus verbunden ist eine Veränderung (Absenkung) der Aktivierungsenergie. Die Lage des Gleichgewichts wird jedoch nicht beeinflusst. Die folgt aus der Betrachtung

$$\begin{aligned}K &= \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} \\ &= \frac{A_{\rightarrow} \cdot \exp\left(\frac{-(E_{A,\rightarrow} - \Delta E_A)}{R \cdot T}\right)}{A_{\leftarrow} \cdot \exp\left(\frac{-(E_{A,\leftarrow} - \Delta E_A)}{R \cdot T}\right)} \\ &= \frac{A_{\rightarrow}}{A_{\leftarrow}} \cdot \exp\left(\frac{-(E_{A,\rightarrow} - E_{A,\leftarrow})}{R \cdot T}\right) \\ &= \frac{A_{\rightarrow}}{A_{\leftarrow}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G}{R \cdot T}\right)\end{aligned}$$

Katalyse wirkt meist selektiv. Es gibt keinen einheitlichen Mechanismus für die Katalyse – jede Reaktion muss separat betrachtet werden. Katalysatoren sind beispielsweise  $H^+$ ,  $OH^-$ , Metalle, Metalloxide, Zeolithe.

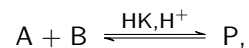
### 6.1 Einteilung katalytischer Reaktionen

- nach der Wirkung des Katalysators
  - positive (eigentliche) Katalyse (Beschleunigung)
  - negative Katalyse (Inhibition)

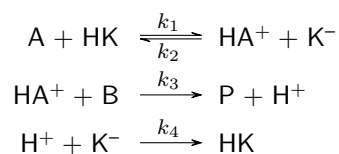
- Autokatalyse
- Ort, an dem die Reaktion stattfindet
  - homogen (innerhalb einer Phase)
  - heterogen (an Grenzflächen)
  - mikroheterogen (Enzymreaktionen)

## 6.2 Homogene Katalyse

Der Mechanismus der Esterbildung



die durch Säuren (Katalysatorsäure HK) katalysiert wird, ist:



Nun können verschiedene Fälle untersucht werden:

1. Die Abreaktion von  $HA^+$  ist geschwindigkeitsbestimmend ( $k_1 \gg k_3 \ll k_2$ ). Dann gilt:

$$\begin{aligned} r &= k_3 \cdot c_{HA^+} \cdot c_B \\ &= k_3 \cdot \left( \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{c_A \cdot c_{H_3O^+}}{c_{H_2O}} \right) \cdot c_B \\ &= k_s \cdot c_A \cdot c_B \end{aligned}$$

2. Die Protonierung von A ist geschwindigkeitsbestimmend und der Umfang ihrer Rückreaktion ist vernachlässigbar ( $k_1 \ll k_3 \gg k_2$ ):

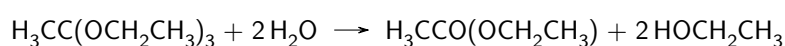
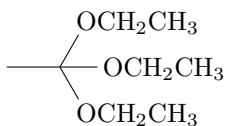
$$\begin{aligned} r &= k_1 \cdot c_{HK} \cdot c_A \\ r &= k_a \cdot c_A \end{aligned}$$

Kommen beide Reaktionen sowie die direkte Reaktion ( $k_0$ ) nebeneinander vor, so kann man sich die Gesamtgeschwindigkeitskonstante als

$$\begin{aligned} k &= k_0 + k_s + k_a \\ &= k_0 + k_{H^+} \cdot c_{H^+} + k_1 \cdot c_{HK} \end{aligned}$$

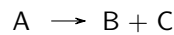
vorstellen. Aus experimentellen Daten können alle Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden.

### 6.2.1 Beispiel: Hydrolyse von ortho-Essigsäureethylester

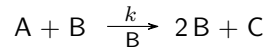


## 6.3 Autokatalyse

Die Reaktion



laufe ohne Katalysator nur sehr langsam ab, werde aber von B katalysiert, sodass:



Es gilt:

$$r = k \cdot c_A \cdot c_B$$

$$c_A = c_{A,0} - x_A$$

$$c_B = c_{B,0} + x_B$$

Einsetzen liefert

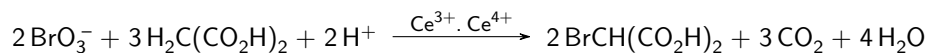
$$r = k \cdot (c_{A,0} - x_A) \cdot (c_{B,0} + x_B)$$

Die  $c(t)$ -Kurve verläuft annähernd sigmoidal, die  $r(t)$ -Kurve annähernd wie die GAUSS-Kurve.

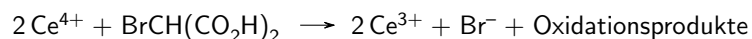
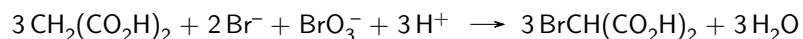
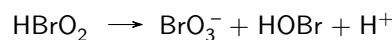
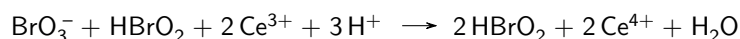
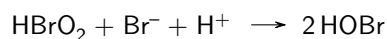
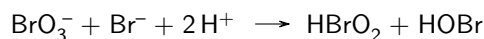
Es handelt sich bei dieser Reaktion um ein System mit Rückkopplung, was zu Schwingungen (Oszillationen) von Konzentrationen führen kann.

### 6.3.1 Beispiel: Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

Es läuft die Bruttoreaktion



ab, wobei sich während der Reaktion das Redoxpotential stark verändert, sodass die Farbe zwischen gelb ( $\text{Ce}^{4+}$ ) und farblos ( $\text{Ce}^{3+}$ ) oszilliert. Mit Ferroin (Redox-Indikator) ergibt sich eine Oszillation zwischen blau und rot.

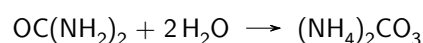


### 6.3.2 Beispiel: Briggs-Reaktion

Hier reagiert Malonsäure mit Kaliumiodat und Wasserstoffperoxid in Schwefelsäure. Als Indikator für das Iod dient Stärke. Die Farbe oszilliert zwischen hellgelb (kaum Iod) und blauschwarz (viel Iod).

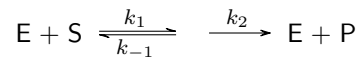
## 6.4 Enzymkinetik (Michaelis-Menton-Kinetik)

Enzyme sind große Moleküle mit molaren Massen im Bereich von  $10^4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \dots 10^5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  (Durchmesser im Bereich von 10 nm... 100 nm). Ein Beispiel ist die Urease, die nach



Harnstoff in Ammoniumcarbonat abbaut.

Eine Enzymreaktion kann allgemein als



aufgefasst werden, sodass sich die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet nach

$$r = \frac{dc_P}{dt} = k_2 \cdot c_{ES}$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{dc_{ES}}{dt} &= k_1 \cdot c_E \cdot c_S - k_{-1} \cdot c_{ES} + k_2 \cdot c_{ES} \approx 0 \\ c_{ES} &= \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot c_E \cdot c_S \end{aligned}$$

Es ist weiterhin bekannt, dass

$$c_{E,0} = c_E + c_{ES} ,$$

sodass

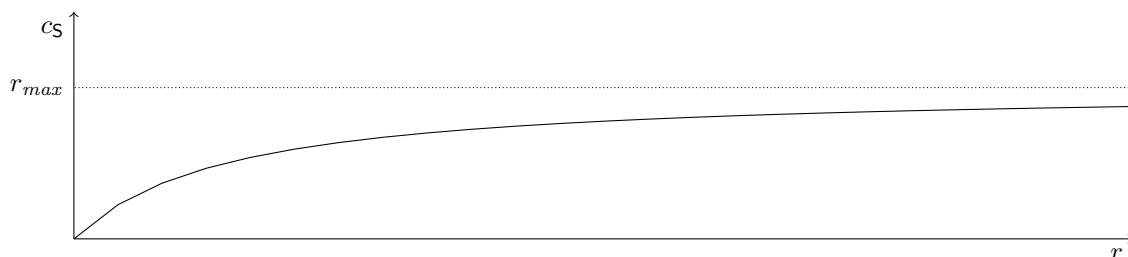
$$\begin{aligned} c_{ES} &= \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot (c_{E,0} - c_{ES}) \cdot c_S \\ c_{ES} \cdot (k_{-1} + k_2) &= k_1 \cdot c_{E,0} \cdot c_S - k_1 \cdot c_{ES} \cdot c_S \\ c_{ES} &= \frac{k_1 \cdot c_{E,0} \cdot c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot c_S} \\ &= \frac{c_{E,0} \cdot c_S}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + c_S} \end{aligned}$$

Dabei ist  $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$  bei gegebenen Bedingungen (Temperatur, Druck) konstant. Bezeichnet wird der Term als MICHAELIS-MENTON-Konstante  $K_m$

$$c_{ES} = \frac{c_{E,0} \cdot c_S}{K_m + c_S}$$

Einsetzen dieses Zusammenhangs in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt:

$$r = \frac{dc_P}{dt} = k_2 \cdot \frac{c_{E,0} \cdot c_S}{K_m + c_S}$$



Es gilt

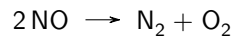
$$r_{max} = \frac{dc_P}{dt} = k_2 \cdot c_{E,0}$$

Für Urease beträgt diese maximale Reaktionsgeschwindigkeit (*turn over number*, TON)  $10^4 \frac{1}{s}$ .

Enzyme können durch Inhibitoren in ihrer Wirksamkeit eingeschränkt werden. Man unterscheidet in kompetitive und allosterische Inhibition. Bei kompetitiver Hemmung dockt der Inhibitor an der gleichen Stelle an wie das Substrat. Bei allosterischer Hemmung dockt der Inhibitor an einer anderen Stelle an, was zu einer Veränderung der Konformation (beziehungsweise der sterischen Eigenschaften) führt, die ein Andocken des Substrates erschwert.

## 7 Heterogene Reaktionen

Eine heterogene Reaktion kann man sich allgemein so vorstellen, dass ein Edukt an eine Phasengrenze diffundiert, dort absorbiert werden, reagiert, wieder desorbiert und schließlich abdiffundiert. Ein Beispiel für eine heterogene Reaktion ist



### 7.1 Diffusion

Edukte wandern in die Nähe der Phasengrenze (Diffusionsgrenzschicht). Je nachdem, wie schnell sie dort reagieren, kann die Konzentration der Edukte in der Grenzschicht nahe der Konzentration der Edukte im Volumen sein (langsame Reaktion) oder nahezu null betragen (schnelle Reaktion). Der Konzentrationsunterschied führt nach

$$\mu = R \cdot T \cdot \ln a$$
$$\frac{d\mu}{dc} \approx \frac{R \cdot T}{c}$$

Der Gradient des chemischen Potential ist die Ursache für die Diffusion, sodass

$$v_{diff} \propto \frac{dc}{dx}$$
$$= -D \cdot \frac{dc}{dx}$$

Dieser Zusammenhang ist bekannt als 1. FICKSches Diffusionsgesetz. Auch die Polarografie nutzt diesen Umstand. Je höher das Potential ist, desto höher ist die Reaktionsgeschwindigkeit und damit der fließende Strom.

### 7.2 Adsorption

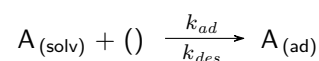
Das Analogon der Konzentration im Volumen für die Oberfläche ist die Adsorptionsdichte  $\Gamma$

$$\Gamma = \frac{n}{A} \approx 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2} \dots 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$$

Weiterhin gibt es den Bedeckungsgrad  $\Theta$ , der das Verhältnis

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}}$$

Es interessiert nun der Bedeckungsgrad  $\Theta$  in Abhängigkeit von der Konzentration der Teilchen im Volumen. Die Adsorption (Desorption) kann als Reaktion



aufgefasst werden. Dann ergibt sich

$$\begin{aligned} r &= r_{ad} - r_{des} \\ &= k_{ad} \cdot c_A \cdot \Gamma_{()} - k_{des} \cdot \Gamma_A \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht gilt

$$k_{ad} \cdot c_A \cdot \Gamma_{()} = k_{des} \cdot \Gamma_A$$

mit  $\Gamma_{()} = \Gamma_{max} - \Gamma_A$ , sodass

$$\begin{aligned} k_{ad} \cdot c_A \cdot (\Gamma_{max} - \Gamma_A) &= k_{des} \cdot \Gamma_A \\ k_{ad} \cdot c_A \cdot \left(1 - \frac{\Gamma_A}{\Gamma_{max}}\right) &= k_{des} \cdot \frac{\Gamma_A}{\Gamma_{max}} \\ k_{ad} \cdot c_A \cdot (1 - \Theta) &= k_{des} \cdot \Theta \end{aligned}$$

Umstellen liefert

$$\begin{aligned} \Theta &= k_{ad} \cdot c_A k_{ad} \cdot c_A + k_{des} \\ &= \frac{\frac{k_{ad}}{k_{des}} \cdot c_A}{\frac{k_{ad}}{k_{des}} \cdot c_A + 1} \end{aligned}$$

mit der Gleichgewichtskonstante  $K_{ad} = \frac{k_{ad}}{k_{des}}$

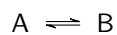
$$\Theta = \frac{K_{ad} \cdot c_A}{K_{ad} \cdot c_A + 1}$$

Für eine gegebene Temperatur wird  $\Theta(c)$  als Adsorptionsisotherme nach Irving LANGMUIR bezeichnet. Der Kurvenverlauf ist wie bei der MICHAELIS-MENTON-Kinetik.

## 7.3 Mechanismen und Zeitgesetze für Oberflächen-Reaktionen

### 7.3.1 Ein Edukt

Die Reaktion



verlaufe katalysiert an einer Oberfläche:



Man nehme an, dass die Reaktion gegenüber Ad- und Desorption langsam verlaufe. Dann gilt:

$$\begin{aligned} K_A &= \frac{\Gamma_A}{p_A \cdot \Gamma_{()}} \\ K_B &= \frac{\Gamma_B}{p_B \cdot \Gamma_{()}} \\ r &= k_3 \cdot \Gamma_A - k_4 \cdot \Gamma_B \end{aligned}$$

Einsetzen ergibt

$$r = k_3 \cdot K_A \cdot p_A \cdot \Gamma_0 - k_4 \cdot K_B \cdot p_B \cdot \Gamma_0$$
$$r = \Gamma_0 \cdot (k_3 \cdot K_A \cdot p_A - k_4 \cdot K_B \cdot p_B)$$

Weiterhin gilt

$$\Gamma_0 = \Gamma_0 + \Gamma_A + \Gamma_B$$

Einsetzen der Zusammenhänge für  $K_A$  und  $K_B$  liefert:

$$\Gamma_0 = \Gamma_0 + K_A \cdot p_A \cdot \Gamma_0 + K_B \cdot p_B \cdot \Gamma_0$$
$$\Gamma_0 = \Gamma_0 \cdot (1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B)$$

Einsetzen dieses Zusammenhanges ergibt

$$r = \frac{\Gamma_0 \cdot (k_3 \cdot K_A \cdot p_A - k_4 \cdot K_B \cdot p_B)}{1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B}$$

Je nach Reaktionsbedingungen vereinfacht sich dieser Zusammenhang, beispielsweise für  $1 \gg K_A \cdot p_A \gg K_B \cdot p_B$  zu

$$r \approx \Gamma_0 \cdot k_3 \cdot K_A \cdot p_A$$

### 7.3.2 Adduktbildung aus zwei adsorbierten Edukten

Hier gilt

$$r = k_{LH} \cdot \Gamma_A \cdot \Gamma_B$$

mit der LANGMUIR-HINSHELWOOD-Konstante  $k_{LH}$

### 7.3.3 Adduktbildung aus einem adsorbierten und einem gelösten Edukt

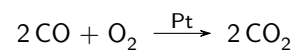
Hier gilt

$$r = k_{ER} \cdot \Gamma_A \cdot p_B$$

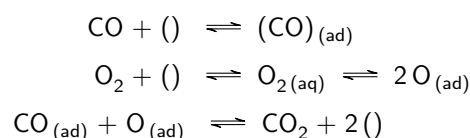
mit der ELEY-RIDEAL-Konstante  $k_{ER}$

### 7.3.4 Abgaskatalyse

Die Reaktion



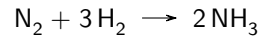
läuft nicht ab, wenn die Katalysatoroberfläche mit CO gesättigt und dann  $\text{O}_2$  darüber geleitet wird. Es ist deshalb folgender Mechanismus zu erwarten:



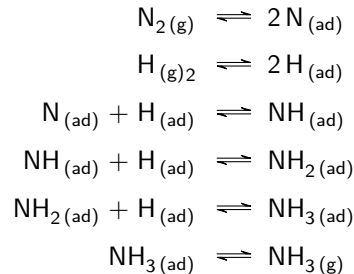
Es stellt sich heraus, dass die Reaktion eine oszillierende ist.

### 7.3.5 Ammoniak-Synthese

Die Reaktion



ist thermodynamisch günstig, aber aufgrund der extremen Stabilität der N≡N-Bindung kinetisch gehemmt. Die Reaktion läuft am Katalysator wie folgt ab:



Wilhelm Ostwald (1853-1932, Nobelpreis 1909) stellte erstmals fest, dass Wasserstoff an der Luft zu geringen Mengen Ammoniak reagiert, bekam jedoch aufgrund angeblich Irreproduzierbarkeit kein Patent. Fritz Haber (1868-1934, Nobelpreis 1918) untersuchte die Reaktion genauer und Carl Bosch (1874-1940, Nobelpreis 1931) machte sie industriell nutzbar. Alwin Mittasch (1869-1953) führte an 2500 verschiedenen Materialien Versuche durch und fand als optimalen Katalysator einen auf Basis von fein verteiltem Fe mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO,  $\text{K}_2\text{O}$ . Da sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und CaO Strukturpromotoren (begünstigen für die Katalyse günstige Struktur),  $\text{K}_2\text{O}$  ist ein elektronischer Promotor. Die  $\text{K}^+$ -Ionen begünstigen die Adsorption von  $\text{N}_2$ .

Stickstofffixierung wird auch von einigen Bakterien an FeMo-, P-, 4 Fe · 4 S-Clustern durchgeführt.

## 8 Elektroschemische Kinetik

Elektrochemische Reaktionen sind Reaktionen, die an Oberflächen (Elektroden) ablaufen. In der sogenannten HELMHOLTZschen Doppelschicht sind an die Elektrode  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle angelagert.

$\Delta\varphi$  wird als (Durchtritts-)Überspannung bezeichnet.

$$\begin{aligned} \Delta G_{an} &= \Delta G_a^\ominus - \alpha \cdot z \cdot F \\ \Delta G_{kat} &= \Delta G_k^\ominus + (1 - \alpha) \cdot z \cdot F \end{aligned}$$

Mit  $k = k^{00} \cdot e^{-\frac{\Delta G}{R \cdot T}}$  folgt

$$\begin{aligned} k_{an} &= k_{an}^{00} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{an}^\ominus}{R \cdot T}} \cdot e^{+\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}} \\ k_{an}^0 &\cdot e^{+\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}} \end{aligned}$$

Analog gilt für die Kathode

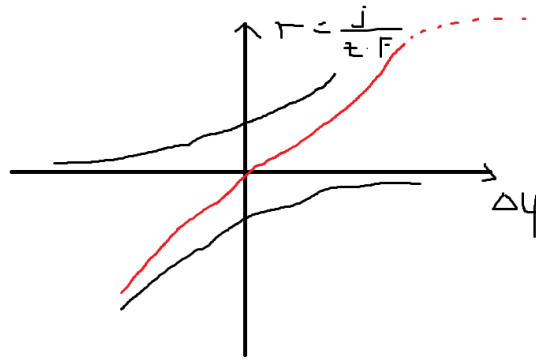
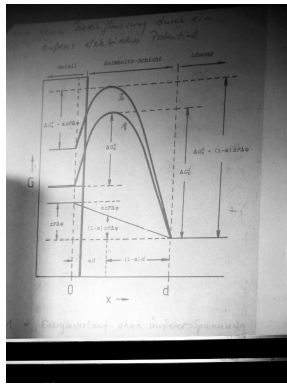
$$k_{kat} = k_{kat}^0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}}$$

Daraus folgt

$$r = k_{an}^0 \cdot c_{ox} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}} - k_{kat}^0 \cdot c_{red} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}}$$

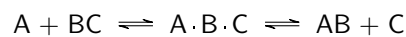
Dabei hängt  $r$  direkt mit dem fließenden Strom  $j = z \cdot F \cdot r$  zusammen





## 9 Theorie (Vorberechnung) der Reaktionsgeschwindigkeiten

### 9.1 Theorie des Übergangszustandes



$$r = \frac{dc_{AB}}{dt} = \frac{c^\ddagger}{\tau}$$

Dabei ist  $\tau$  die Zeit, die ein Teilchen zum Durchlaufen des Übergangszustandes benötigt.

$$r = c^\ddagger \cdot \nu^\ddagger$$

mit

$$K^\ddagger = \frac{c^\ddagger}{c_A \cdot c_B}$$

$$r = c_A \cdot c_B \cdot K^\ddagger \cdot \nu^\ddagger$$

Dabei gilt

$$K^\ddagger = \frac{c^\ddagger}{c_A \cdot c_B} = \frac{Q^\ddagger}{Q_A \cdot Q_{BC}}$$

mit den Zustandssummen der Edukte A und BC aus der statistischen Thermodynamik. Moleküle mit  $N$  Atomen haben dabei  $3N$  Freiheitsgrade. Ein nicht-lineares Molekül hat drei Freiheitsgrade der Translation und der Rotation sowie  $3N - 6$  Freiheitsgrade der Vibration. Dabei ist

$$Q = Q_t \cdot Q_r \cdot Q_v \cdot Q_e$$

mit dem elektronischen Anteil  $Q_e$  und

$$Q_v = \prod_i Q_{v,i}$$

$$Q_{v,i} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \cdot \nu_i}{R \cdot T}}}$$

Einsetzen liefert

$$K^\ddagger = \frac{Q_0^\ddagger \cdot Q_{v,crit}}{Q_A \cdot Q_{BC}} = K_0^\ddagger \cdot Q_{v,crit}$$

Dabei ist

$$Q_{v,crit} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \cdot \nu^\ddagger}{R \cdot T}}}$$

$\nu^\ddagger$  wird im Moment des Zerfalls des Übergangskomplexes sehr klein, sodass

$$\frac{h \cdot \nu^\ddagger}{R \cdot T} \ll 1$$

In diesem Bereich lässt sich  $e^{-\frac{h \cdot \nu^\ddagger}{R \cdot T}}$  durch  $1 - \frac{h \cdot \nu^\ddagger}{R \cdot T}$  annähern, sodass:

$$Q_{v,crit} = \frac{1}{\frac{h \cdot \nu^\ddagger}{R \cdot T}}$$

Damit wird

$$K^\ddagger = K_0^\ddagger \cdot \frac{k_B \cdot T}{h \cdot \nu^\ddagger}$$

und damit

$$r = c_A \cdot c_B \cdot K_0^\ddagger \cdot \frac{k_B \cdot T}{h \cdot \nu^\ddagger} \cdot \nu^\ddagger$$

$$r = c_A \cdot c_B \cdot K_0^\ddagger \cdot \frac{k_B \cdot T}{h}$$

$$k = K_0^\ddagger \cdot \frac{k_B \cdot T}{h}$$

Dies wird als EYRING-Gleichung bezeichnet. Mit der VAN 'T HOFF-Gleichung folgt

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}}$$

und mit der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger}{R \cdot T}}$$

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}}$$

Vergleich mit der ARRHENIUS-Gleichung liefert

$$A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \stackrel{!}{=} \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}}$$

Logarithmieren liefert

$$\ln A - \frac{E_A}{R \cdot T} \stackrel{!}{=} \ln \frac{k_B}{h} + \ln T + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}$$

Bei Differentiation nach der Temperatur ergibt sich

$$\frac{E_A}{R} \stackrel{!}{=} \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T^2}$$

$$E_A = R \cdot T + \Delta H^\ddagger$$

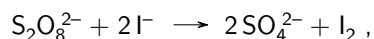
Setzt man diesen Zusammenhang wiederum in den Theorienvergleich ein, so ergibt sich

$$A = \frac{k_B \cdot T \cdot e}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

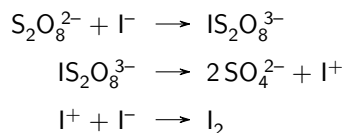
Die Energie des Übergangszustandes kann in Abhängigkeit von den Bindungsabständen A–B und B–C dargestellt werden. Die Darstellung erfolgt auf einer Potentialhyperfläche.

### 9.1.1 Ermittlung von Aktivierungsentropien

Bei der Reaktion



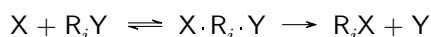
die nach



ablaufen könnte, erscheint der erste Schritt unwahrscheinlich, da sich die beiden negativ geladenen Teilchen abstoßen müssen. Die Tatsache, dass die Aktivierungsentropie stark negativ ist, deutet jedoch darauf hin, dass die Reaktion tatsächlich über einen solchen Übergangszustand abläuft.

### 9.1.2 Einfluss von Substituenten auf die Reaktivität organischer Moleküle

Reaktionen der Form



können beschrieben werden durch

$$\begin{aligned}k_i &= \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K_{0,i}^\ddagger \\ \ln k_i &= \ln \frac{k_B \cdot T}{h} + \ln K_{0,i}^\ddagger,\end{aligned}$$

wobei die Reaktion umso besser verlaufen sollte, wenn das organische Edukt leicht dissoziiert, also folgende Gleichgewichtskonstante groß ist:

$$K_i = \frac{c_{\text{R}_i^+} \cdot c_{\text{Y}^-}}{c_{\text{R}_i\text{Y}}},$$

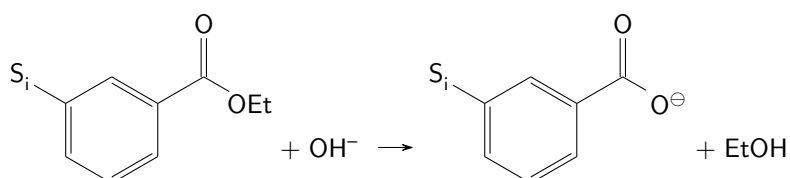
also gilt

$$K_{0,i}^\ddagger = K_i^a$$

mit einem näher zu bestimmenden Faktor  $a$ . Es folgt

$$\begin{aligned}\ln k_i &= \ln \frac{k_B \cdot T}{h} + a \cdot \ln K_i \\ \lg k_i &= b + a \cdot \lg K_i\end{aligned}$$

Ein Beispiel ist die alkalische Hydrolyse von substituierten Benzoesäurealkylestern (Alkylbenzoaten)



Es stellt sich heraus, dass die Reaktion umso besser verläuft, stärker elektronenziehend der Substituent  $\text{S}_i$  ist. Für die Dissoziationsfähigkeit der Bindung zwischen Benzoat und Alkylrest ist die Säurekonstante der Benzoesäure aussagekräftig.

$$\lg k_i = b + \rho \cdot \lg K_i$$

$$\lg k_0 = b + \rho \cdot \lg K_0$$

Es gilt also

$$\lg \frac{k_i}{k_0} = \rho \cdot \lg \frac{K_i}{K_0}$$

Diese Gleichung wird als HAMMETT-Gleichung bezeichnet.  $\rho$  ist positiv für nukleophile Reaktionen und negativ für elektrophile Reaktionen, es kann experimentell bestimmt werden.

Elektronische Effekte von Substituenten können unterteilt werden in mesomere und induktive Effekte. Eine Aminogruppe übt einen +M-Effekt (und einen –I-Effekt) aus, eine Nitrogruppe einen –M- und –I-Effekt aus. Halogene üben –I- und +M-Effekte aus (beide schwächer für höhere Homologe).

## 10 Schlusswort

„Damit bin ich durch. Sie sehen, die chemische Kinetik hat viel mit chemischen Reaktionen zu tun und chemische Reaktionen sind natürlich wichtig für den Chemiker.“

$$r = f(c, T, \text{Lösungsmittel}, \text{Katalysator}, E, \text{Substituent})$$

Nicht in der Vorlesung behandelt wurden der Einfluss von Licht- und Teilchenstrahlung.