

Dynamik und Kinetik

Zeitabhängige Prozesse jenseits des Gleichgewichts

01. Einführung

PD Dr. Till Biskup

Physikalische Chemie

Universität des Saarlandes

Wintersemester 2020/21





- Die Kinetik führt die Zeit t als Variable in die Betrachtungsweise der Physikalischen Chemie ein.
- Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich unterschiedlich definieren. Sie unterscheiden sich in ihren Einheiten (und Zahlenwerten).
- Die betrachteten Zeitskalen umfassen viele Größenordnungen, vom Alter des Universums bis zur Bewegung von Elektronen.
- Erst durch die Entwicklung gepulster Laser wurden viele Fragestellungen der Kinetik experimentell zugänglich.
- Im Zentrum der Kinetik steht die Untersuchung sowohl der Reaktionsgeschwindigkeit als auch des Reaktionsmechanismus.

Kinetik im Kontext der Physikalischen Chemie

Einführung in die chemische Kinetik

Betrachtete Zeitskalen und experimentelle Methoden

Überblick über die Themen der Vorlesung

Was ist Wissenschaft?

Ein kurzer Ausflug – und keine formale Antwort



“ *If I have seen further
it is by standing on y^e shoulders of giants.*

– Sir Isaac Newton

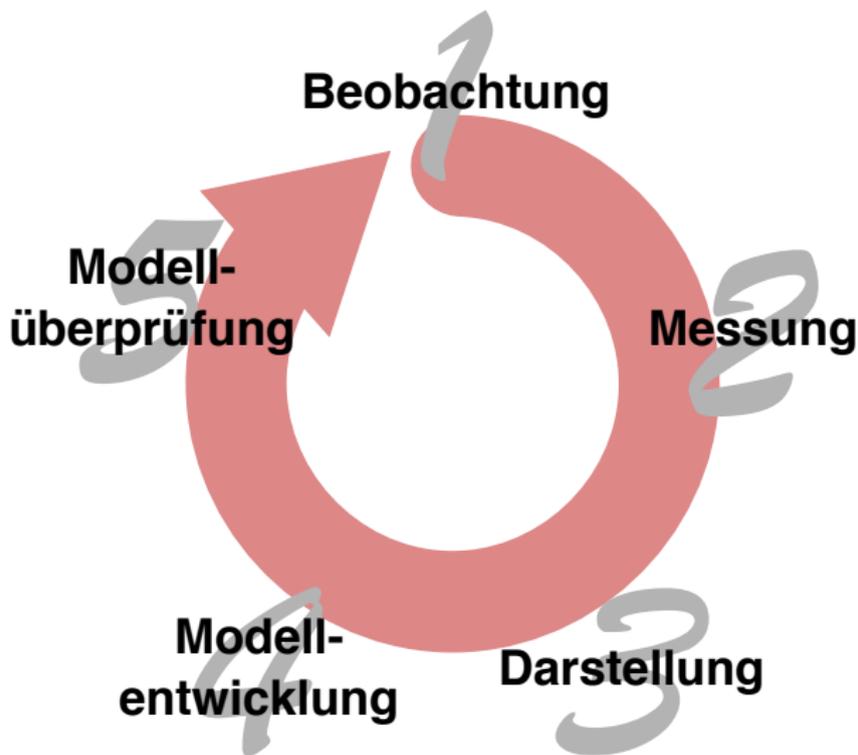
Was ist der Kern von Wissenschaft?

- ▶ Erkenntnisgewinn
- ▶ Unabhängigkeit vom Betrachter/Experimentator
- ▶ gegründet auf den Erkenntnissen früherer Generationen
- ▶ überprüfbar, nachvollziehbar, ggf. reproduzierbar

Sir Isaac Newton: Brief an Robert Hooke, 5. Februar 1676

Was ist Wissenschaft?

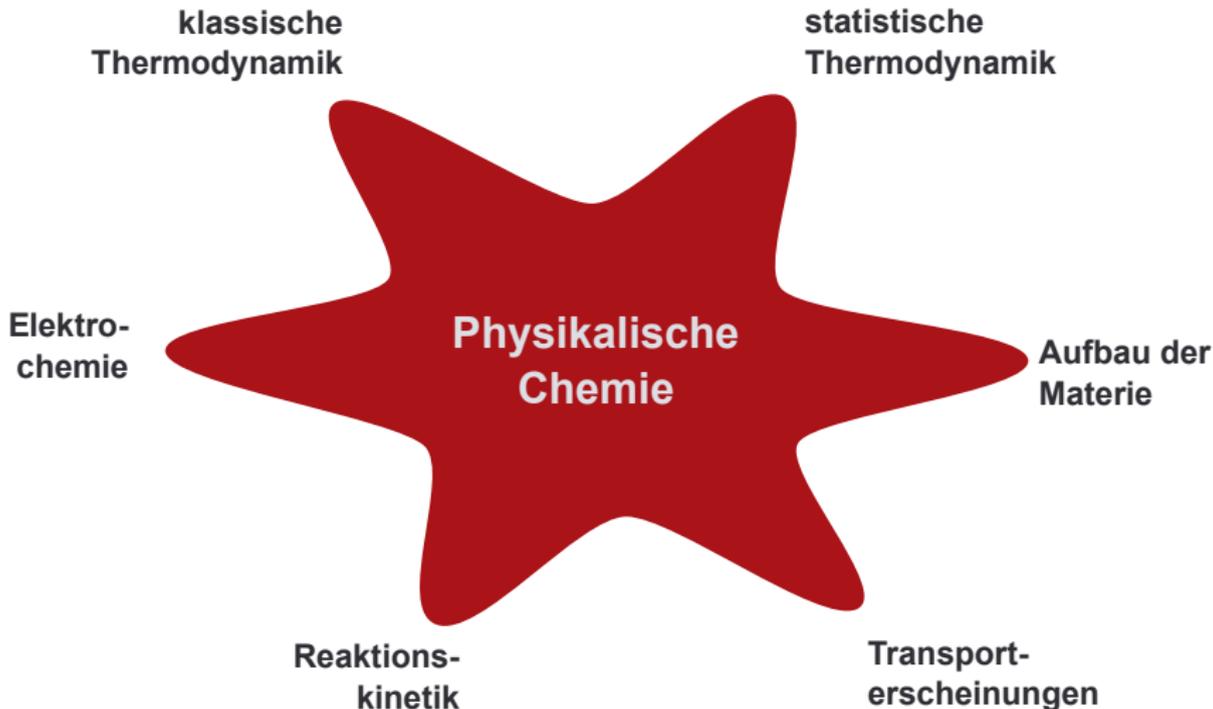
Das Vorgehen in den experimentellen Wissenschaften



Physikalische Chemie

- ▶ Ordnung des experimentell gewonnenen Erfahrungsmaterials mit Hilfe der theoretischen, numerischen und experimentellen Methoden der Physik und der Theoretischen Chemie,
- ▶ Auffinden qualitativer Zusammenhänge und
- ▶ Aufstellen quantitativer Beziehungen

 Verständnis der Grundlagen und Hintergründe



Kinetik

f. „Lehre von den Bewegungen physikalischer Systeme unter dem Einfluß von Kräften“ (19. Jh.), gelehrte Neubildung zu griech. *kīnētikós* (*κινητικός*) „bewegend, beweglich“, *kīnéin* (*κινεῖν*) „in Bewegung setzen“; dazu kinetisch Adj. (19. Jh.).

- ▶ Thermodynamik: kann eine Reaktion ablaufen?
- ▶ Kinetik: Wie schnell läuft eine Reaktion ab?
- ☛ Die Kinetik führt die Zeit t als Variable in die Betrachtungsweise der Physikalischen Chemie ein.

„Kinetik“, in: Wolfgang Pfeifer et al., Etymologisches Wörterbuch des Deutschen (1993), digitalisierte und von Wolfgang Pfeifer überarbeitete Version im Digitalen Wörterbuch der deutschen Sprache, <https://www.dwds.de/wb/etymwb/Kinetik>, abgerufen am 26.10.2020.

Kinetik im Kontext der Physikalischen Chemie

Einführung in die chemische Kinetik

Betrachtete Zeitskalen und experimentelle Methoden

Überblick über die Themen der Vorlesung

Chemie: chemische Reaktion von Edukten (Reaktanten, hier: A, B) zu Produkten (hier: C, D):



Für ein geschlossenes System (ohne Stoffaustausch) gilt allgemein (stöchiometrische Gleichung):



ν_i stöchiometrische Faktoren

i Komponenten, $i = \{A, B, C, D, \dots\}$

Konvention stöchiometrische Faktoren der Edukte negativ,
jene der Produkte positiv

Triebkraft einer Reaktion aus Sicht der Thermodynamik:

- ▶ Maximierung der Entropie
- ▶ geschlossenes System: Minimierung der Gibbs-Energie (ΔG)

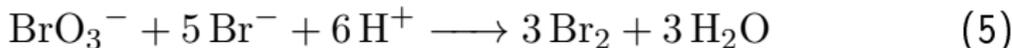
Wichtig: Wir haben es immer mit **Gleichgewichten** zu tun.

Lassen sich mit Hilfe des **Massenwirkungsgesetzes** ausdrücken:

$$K = \frac{a_C^{|\nu_C|} \cdot a_D^{|\nu_D|}}{a_A^{|\nu_A|} \cdot a_B^{|\nu_B|}} \quad (3)$$

K Gleichgewichtskonstante

a_i (relative) Aktivitäten der Komponenten i



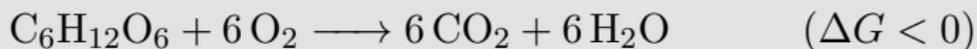
Thermodynamisch liegt in allen genannten Fällen das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte ($\Delta G < 0$).

Aufgabe: Stöchiometrische Faktoren

Geben Sie für die drei oben gegebenen stöchiometrischen Gleichungen die jeweiligen stöchiometrischen Faktoren an. Achten Sie dabei auf die korrekten Vorzeichen (gemäß Konvention).

Aufgabe:

Wenn ich Zucker ($C_6H_{12}O_6$) an Luft (ca. 20% O_2) stehen lasse, warum reagiert er dann nicht spontan zu CO_2 und H_2O ?



Stimmt etwa mit der Thermodynamik etwas nicht?

- Gesucht: eine Möglichkeit, die *zeitliche Komponente*, also die *Geschwindigkeit einer Reaktion*, zu berücksichtigen.
- Zunächst: allgemein den Fortschritt einer Reaktion beschreiben

Chemische Reaktion:



Fortschritt („Geschwindigkeit“) einer Reaktion:

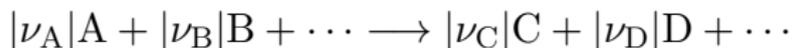
$$\frac{dn_i}{dt} = v_n(t) \quad [n_i] = \text{mol} \quad (7)$$

n_i Stoffmenge der Komponente i

t Zeit

Problem: zahlenmäßig unterschiedliche Ergebnisse für jede Komponente i gemäß des zugehörigen stöchiometrischen Faktors ν_i

stöchiometrische Gleichung:



Verhältnisse der Änderungen der Stoffmengen, $n_i^0 - n_i$,
verhalten sich wie die Verhältnisse der stöchiometrischen Faktoren:

$$\frac{n_A^0 - n_A}{n_B^0 - n_B} = \frac{\nu_A}{\nu_B} \quad ; \quad \frac{n_C^0 - n_C}{n_D^0 - n_D} = \frac{\nu_C}{\nu_D} \quad (8)$$

Für einen differentiellen Umsatz gilt entsprechend:

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} \quad (9)$$

Problem: zahlenmäßig unterschiedliche Ergebnisse für $\frac{dn_i}{dt}$ für jede Komponente i gemäß des zugehörigen stöchiometrischen Faktors ν_i

Lösung: Einführung der **Umsatzvariable** ξ
(alte Bezeichnung: Reaktionslaufzahl):

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad [\xi] = \text{mol} \quad (10)$$

Damit lässt sich nun allgemein eine **Reaktionsgeschwindigkeit** (genauer: Umsatzgeschwindigkeit) angeben:

$$v_\xi(t) = \frac{d\xi}{dt} \quad (11)$$

Wiederholung

Das griechische Alphabet



<i>A</i>	α	Alpha	<i>N</i>	ν	Ny
<i>B</i>	β	Beta	Ξ	ξ	Xi
Γ	γ	Gamma	<i>O</i>	o	Omikron
Δ	δ	Delta	Π	π	Pi
<i>E</i>	ϵ, ε	Epsilon	<i>R</i>	ρ, ϱ	Rho
<i>Z</i>	ζ	Zeta	Σ	σ, ς	Sigma
<i>H</i>	η	Eta	<i>T</i>	τ	Tau
Θ	θ, ϑ	Theta	<i>Y</i>	υ	Ypsilon
<i>I</i>	ι	Jota	Φ	ϕ, φ	Phi
<i>K</i>	κ	Kappa	<i>X</i>	χ	Chi
Λ	λ	Lambda	Ψ	ψ	Psi
<i>M</i>	μ	My	Ω	ω	Omega

Problem: Umsatzvariable ξ lässt sich schwer experimentell bestimmen.

Aber: Verknüpfung mit der Änderung der Stoffmenge n_i :

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad \text{und damit} \quad \frac{d\xi}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{dn_i}{dt} \quad \frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} \quad (12)$$

Annahme: zeitlich konstantes Volumen V , d.h. $\frac{dV}{dt} = 0$

Verknüpfung mit der Konzentration c_i der Komponente i :

$$\frac{d\xi}{dt} \frac{1}{V} = \nu_i^{-1} \frac{d(n_i/V)}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{dc_i}{dt} \quad \text{mit} \quad c_i = [i] = \frac{n_i}{V} \quad (13)$$

- ☛ Unterschiedliche Möglichkeiten, eine „Reaktionsgeschwindigkeit“ zu definieren

Begriffsdefinitionen nach Wedler

$$v_{\xi}(t) = \frac{d\xi}{dt} \quad \text{Reaktionsgeschwindigkeit}$$

$$v_n(t) = \frac{dn_i}{dt} \quad \text{Bildungs-/Zerfallsgeschwindigkeit von } i$$

$$v_c(t) = \nu_i^{-1} \frac{dc_i}{dt} \quad \text{Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung von } i$$

Alternative Begrifflichkeiten:

$v_{\xi}(t)$ Umsatzgeschwindigkeit

$v_c(t)$ Reaktionsgeschwindigkeit

- ☛ unterschiedliche Einheiten der Größen
- ☛ im Kontext darauf achten, welche Größe verwendet wird

Aufgabe: Einheiten der Reaktionsgeschwindigkeiten

Welche Einheiten haben die jeweiligen „Reaktionsgeschwindigkeiten“?

$$v_{\xi}(t) = \frac{d\xi}{dt} \qquad [v_{\xi}(t)] =$$

$$v_n(t) = \frac{dn_i}{dt} \qquad [v_n(t)] =$$

$$v_c(t) = \nu_i^{-1} \frac{dc_i}{dt} \qquad [v_c(t)] =$$

Hinweis: Verwenden Sie SI-Einheiten.

Kinetik im Kontext der Physikalischen Chemie

Einführung in die chemische Kinetik

Betrachtete Zeitskalen und experimentelle Methoden

Überblick über die Themen der Vorlesung

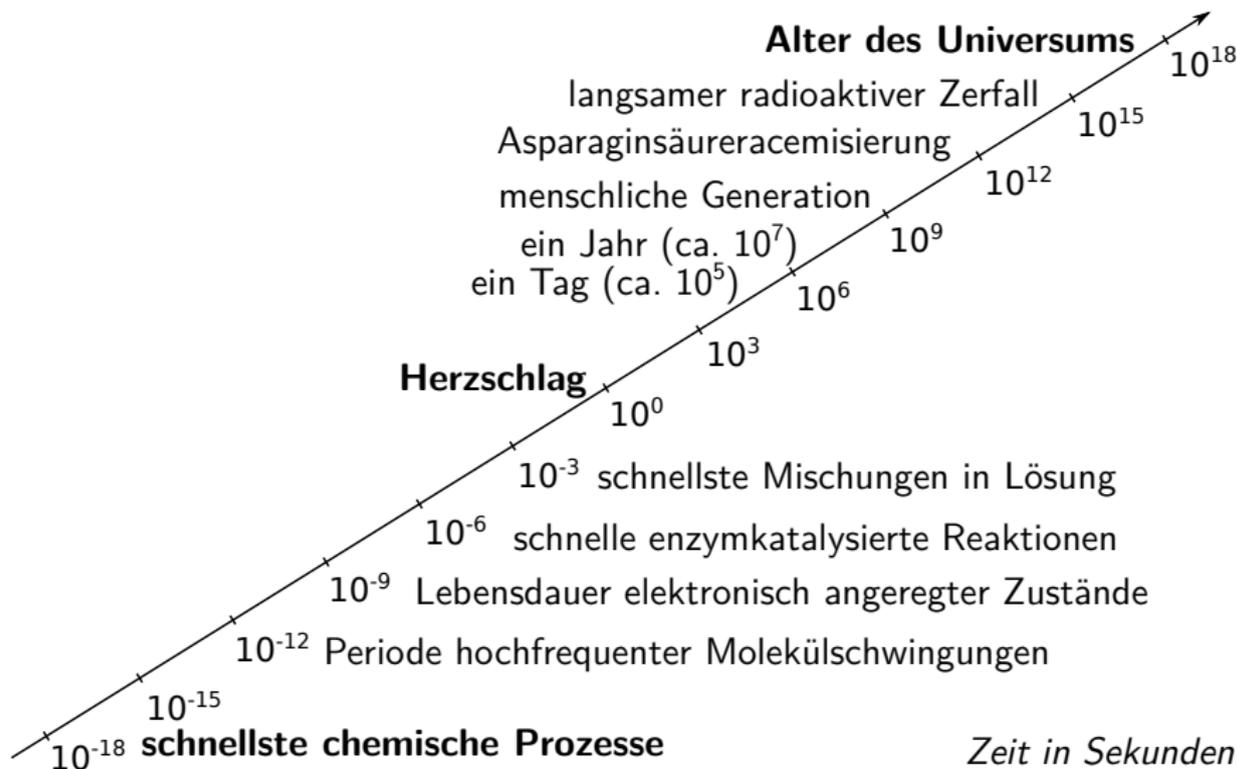
Aufgabe: Alter des Universums in Sekunden

Schätzen Sie spontan ab, wie alt das Universums in Sekunden (!) ist. Hier kommt es lediglich auf die Größenordnung (Zehnerpotenz) an.

Aufgabe: Dauer eines Jahres in Sekunden

Schätzen Sie ab, wie viele Sekunden ein Jahr hat (Größenordnung), ohne konkret zu rechnen.

Berechnen Sie anschließend überschlagsmäßig im Kopf, wie viele Sekunden ein Jahr hat (ohne Taschenrechner!), und vergleichen Sie die Zahl mit ihrer Schätzung.



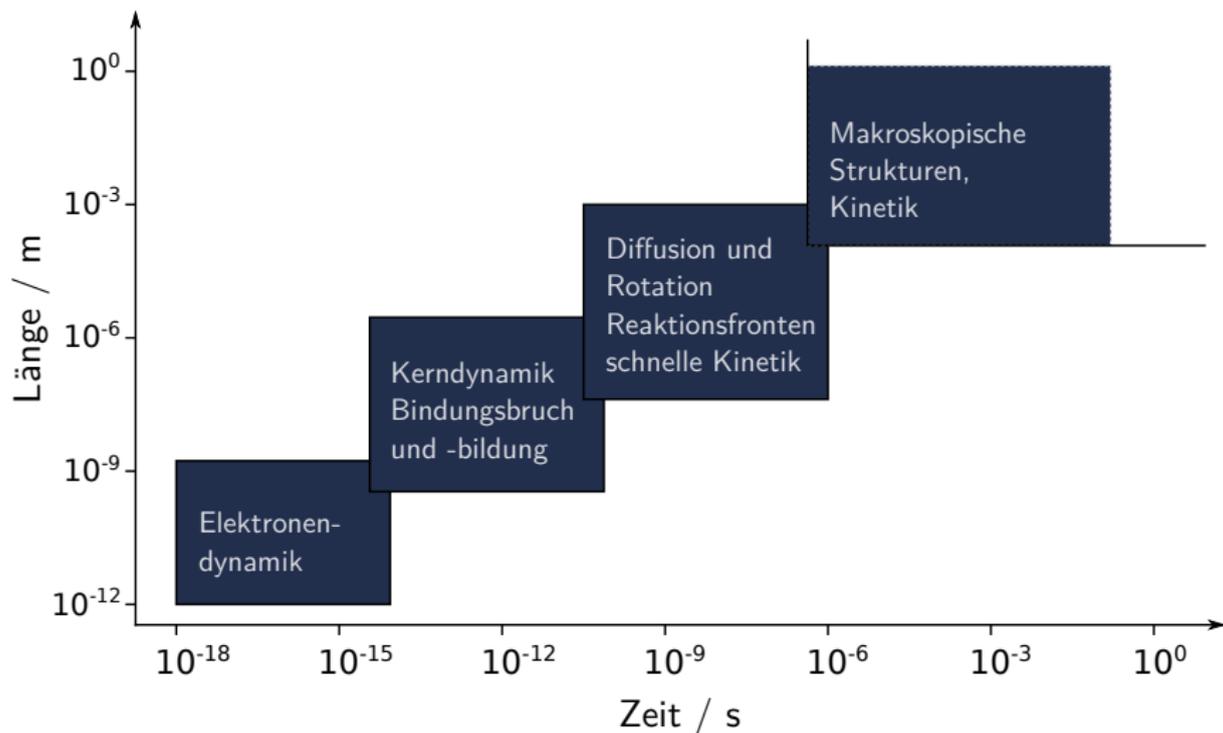
Vielfaches	Präfix		Vielfaches	Präfix	
	Name	Symbol		Name	Symbol
10^{18}	Exa	E	10^{-18}	Atto	a
10^{15}	Peta	P	10^{-15}	Femto	f
10^{12}	Tera	T	10^{-12}	Piko	p
10^9	Giga	G	10^{-9}	Nano	n
10^6	Mega	M	10^{-6}	Mikro	μ
10^3	Kilo	k	10^{-3}	Milli	m
10^2	Hekto	h	10^{-2}	Zenti	c
10^1	Deka	da	10^{-1}	Dezi	d

Aufgabe: Lichtgeschwindigkeit

- ▶ Welche Strecke legt das Licht in einer Nanosekunde zurück?
- ▶ Was bedeutet das für die physikalische Grenze der Taktgeschwindigkeit von Mikroprozessoren?
- ▶ Welche Signallaufzeit erwarten Sie (mindestens) für ein elektrisches Signal durch ein sechs Meter langes Kabel?
- ▶ Welche Zeit benötigt Licht zur Durchquerung eines H-Atoms?

Hinweis: Gehen Sie hier von der Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 aus:

$$c_0 \approx 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$



Was soll untersucht werden?

- ▶ Reaktionsgeschwindigkeit (quantitativ)
- ▶ Reaktionsmechanismus (qualitativ)

Was ist die Messgröße?

- ▶ Konzentration
- ▶ Volumen, Druck, Leitfähigkeit
- ▶ ...

Wie schnell laufen die relevanten Prozesse ab?

- ▶ \geq Minuten
- ▶ Millisekunden bis Minute
- ▶ $<$ Millisekunden

Wie schnell kann ich die Reaktion starten?

- ▶ Mischung: Millisekunden
- ▶ Relaxationsmethoden: Mikrosekunden
- ▶ optische Methoden: bis zu Attosekunden (?)

Wie schnell kann ich die Reaktion stoppen?

- ▶ flüssiger Stickstoff: Sekunden
- ▶ *Freeze-quench*: Millisekunden ($>100 \mu\text{s}$)

- ☛ Schnelle Prozesse ($<100 \mu\text{s}$) lassen sich nur *in situ* verfolgen.
- ☛ meist spektroskopische Methoden (Lambert-Beer-Gesetz)



- 1967 Norrish und Porter (Blitzlichtphotolyse)
Eigen (Relaxationsmethoden)
- 1986 Herschbach, Lee (gekreuzte Molekularstrahlen)
Polanyi (IR-Chemilumineszenz)
- 1999 Zewail (Femtosekundenspektroskopie)
- 2007 Ertl (Mechanismen der heterogenen Katalyse)

Kinetik im Kontext der Physikalischen Chemie

Einführung in die chemische Kinetik

Betrachtete Zeitskalen und experimentelle Methoden

Überblick über die Themen der Vorlesung

- 1 Geschwindigkeit chemischer Reaktionen: makroskopisches Bild
 - Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitsgesetze
 - Gleichgewichtsnäherung und Temperaturabhängigkeit
 - formale Kinetik komplizierter Reaktionen
 - Reaktionsmechanismen
- 2 Reaktionsdynamik: mikroskopisches Bild
 - Stoßtheorie
 - Übergangszustand
- 3 Reaktionen in kondensierter Phase
 - Kinetik von Reaktionen in Lösung
 - Kinetik heterogener Reaktionen
- 4 Katalyse
 - homogene Katalyse und Enzymkinetik
 - heterogene Katalyse

Grundsätzlich:

- ▶ Grundvorlesung: keine Spezialliteratur notwendig
- ▶ Lehrbücher der Physikalischen Chemie ausreichend

Atkins Peter W. Atkins und Julio de Paula:
Physikalische Chemie

5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2013

Wedler Gerd Wedler und Hans-Joachim Freund:
Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie
7. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2018

- ☞ Die Bücher haben unterschiedliche Herangehensweisen.
- ☞ Immer versuchen nachzuvollziehen und zu verstehen



- Die Kinetik führt die Zeit t als Variable in die Betrachtungsweise der Physikalischen Chemie ein.
- Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich unterschiedlich definieren. Sie unterscheiden sich in ihren Einheiten (und Zahlenwerten).
- Die betrachteten Zeitskalen umfassen viele Größenordnungen, vom Alter des Universums bis zur Bewegung von Elektronen.
- Erst durch die Entwicklung gepulster Laser wurden viele Fragestellungen der Kinetik experimentell zugänglich.
- Im Zentrum der Kinetik steht die Untersuchung sowohl der Reaktionsgeschwindigkeit als auch des Reaktionsmechanismus.