



Physikalische Chemie, Universität des Saarlandes

**Grundvorlesung Physikalische Chemie: Dynamik und Kinetik  
im Wintersemester 2020/21**

PD Dr. Till Biskup

— Glossar zu Vorlesung 01: „Einführung“ —

---

*Hinweis: Die nachfolgend genannten Begriffe und Definitionen erheben keinen Anspruch auf formale Korrektheit, sondern dienen lediglich dem besseren Verständnis der in der Vorlesung behandelten Themen und sind im jeweiligen Kontext zu sehen. Mehrfache, voneinander abweichende Definitionen in unterschiedlichen Kontexten sind daher möglich. Fremdsprachige Begriffe werden nach Möglichkeit übersetzt, erscheinen aber ggf. unter ihrem ursprünglichen Namen in der Liste. Verweise auf andere Begriffe innerhalb des Glossars sind durch das vorangestellte Symbol  $\uparrow$  gekennzeichnet.*

**Aktivität**  $a$ , thermodynamische Größe mit der Dimension Zahl, die anstelle der Stoffkonzentration verwendet wird, so dass die für ideale Mischungen abgeleiteten Zusammenhänge für die Stoffkonzentration auch für reale Mischungen gelten.

**Attochemie** Bezeichnung für den Teilbereich der  $\uparrow$ Physikalischen Chemie, der sich mit Vorgängen auf der Attosekunden-Zeitskala ( $1 \times 10^{-18}$  s) befasst. Vgl. [1, 2] und  $\uparrow$ Femtochemie

**Bildungsgeschwindigkeit**  $v_n(t) = \frac{dn_i}{dt}$ , Geschwindigkeit, mit der die Komponente  $i$  gebildet wird. Vgl.  $\uparrow$ Zerfallsgeschwindigkeit

**Blitzlichtphotolyse** in der chemischen Kinetik eingesetzte Untersuchungsmethode, die durch einen kurzen Lichtpuls eine Änderung bewirkt, die sich anschließend zeitaufgelöst beobachten lässt. Für die Entwicklung der Methodik wurde Norrish und Porter 1967 der Nobelpreis für Chemie verliehen ([3, 4]), sie ist der Ausgangspunkt aller schnellen optischen spektroskopischen Methoden, die mittlerweile in den Femto- und Attosekundenbereich vordringen (vgl.  $\uparrow$ Femtochemie,  $\uparrow$ Attochemie).

**Edukt** an einer chemischen Reaktion teilnehmende Substanz, die als Ausgangsstoff für  $\uparrow$ Produkte gilt; auch als Reaktant bezeichnet.

**Entropie**  $S$ , fundamentale thermodynamische Zustandsgröße mit der SI-Einheit  $[S] = \text{JK}^{-1}$ , deren Zahlenwert bei allen innerhalb eines Systems spontan ablaufenden Prozessen zunimmt.

**Femtochemie** Bezeichnung für den Teilbereich der  $\uparrow$ Physikalischen Chemie, der sich mit Vorgängen auf der Femtosekunden-Zeitskala ( $1 \times 10^{-15}$  s) befasst. Wurde in dieser Form von A. Zewail (Nobelpreis 1999, [5, 6]) zumindest bekannt gemacht. Vgl.  $\uparrow$ Attochemie

**Freeze-quench** Methode zum schnellen Abstoppen einer chemischen Reaktion, indem kleine Mengen des Reaktionsgemischs auf eine vorgekühlte Oberfläche aufgesprüht werden; momentan kürzeste erreichbare Zeiten im Bereich von  $1 \times 10^{-4}$  s

**geschlossenes System** thermodynamischer Fachbegriff für ein System, das über seine Grenzen mit der Umwelt *keine* Stoffe austauscht, aber durchaus Energie (z.B. in Form von Wärme)

**Gibbs-Energie**  $G$ , freie Enthalpie, thermodynamische Zustandsgröße mit der Dimension Energie; liefert für isotherme und isobare Prozesse ein Kriterium für die Richtung, in die der Prozess freiwillig abläuft ( $\Delta G < 0$ ); unter diesem Umständen ist das thermodynamische Gleichgewicht erreicht, wenn  $G$  minimal ist.

**Größenordnung** bei einer physikalischen Größe die Zehnerpotenz bzgl. ihrer Basiseinheit

**heterogene Katalyse** Form der Katalyse, bei der Katalysator und reagierende Substanzen (im Gegensatz zur homogenen Katalyse) in *unterschiedlichen* Phasen vorliegen.

**in situ** lateinisch für „unmittelbar am Ort“; bei Messmethoden, z.B. in der chemischen Kinetik, Bezeichnung für Messungen direkt in der Probe, oft durch spektroskopische oder elektrochemische Methoden

**IR-Chemilumineszenz** Methodik zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen, die sich die spontane Emission schwingungsangeregter Zustände im IR-Bereich zunutze macht. So lassen sich Informationen zur Potentialhyperfläche einer chemischen Reaktion erhalten. Für die Entwicklung der Methodik wurde Polanyi 1986 der Nobelpreis für Chemie verliehen [7, 8].

**Kinetik** f. „Lehre von den Bewegungen physikalischer Systeme unter dem Einfluß von Kräften“ (19. Jh.), gelehrte Neubildung zu griech. *kīnētikós* (κίνητικός) „bewegend, beweglich“, *kīnēin* (κινεῖν) „in Bewegung setzen“; dazu kinetisch Adj. (19. Jh.). [9]

**Lambert-Beer-Gesetz** zentraler Zusammenhang in der Spektroskopie zwischen Intensitätsabschwächung von Strahlung beim Durchgang durch eine Substanz in Abhängigkeit von Konzentration der Substanz und optischer Weglänge

**Massenwirkungsgesetz** Gesetzmäßigkeit, die für eine reversible chemische Reaktion die Definition einer Gleichgewichtskonstanten  $K$  als Quotient aus dem Produkt der Aktivitäten der Edukte und dem Produkt der Aktivitäten der Produkte ermöglicht. Diese Gleichgewichtskonstante hat einen festen Wert, weil die Hin- und Rückreaktion im Gleichgewicht gleich schnell sind.

**Molekularstrahl-Methode** Methode zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Hierbei werden Strahlen von beschleunigten Molekülen im Vakuum gekreuzt und winkelabhängig

die Resultate von elastischen, inelastischen und reaktiven Stößen untersucht. Für die Entwicklung der Methode wurde 1986 der Nobelpreis für Chemie an Herschbach [10, 11] und Lee [12, 13] verliehen.

**Physikalische Chemie** Ordnung des experimentell gewonnenen Erfahrungsmaterials mithilfe der theoretischen, numerischen und experimentellen Methoden der Physik und der Theoretischen Chemie, Auffinden qualitativer Zusammenhänge und Aufstellen quantitativer Beziehungen. [vgl. 14, S. XXIII]

**Produkt** an einer chemischen Reaktion teilnehmende Substanz, die durch Reaktion aus einem oder mehreren  $\uparrow$ Edukten entsteht.

**Reaktant** anderer Begriff für  $\uparrow$ Edukt, siehe auch  $\uparrow$ Produkt (Hinweis: wird oft fälschlich am Wortende mit „d“ geschrieben)

**Reaktionsgeschwindigkeit**  $v(t)$ , Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion; die Bestimmung der R. gehört zu den Kernaufgaben der chemischen Kinetik. Es gibt unterschiedliche Definitionen der R., die dann oftmals durch ein Subskript gekennzeichnet werden:  $v_{\xi}(t)$ ,  $v_n(t)$ ,  $v_c(t)$ ; vgl.  $\uparrow$ Bildungsgeschwindigkeit,  $\uparrow$ Zerfallsgeschwindigkeit,  $\uparrow$ Umsatzgeschwindigkeit

**Reaktionslaufzahl** alter Begriff für  $\uparrow$ Umsatzvariable, sollte nach IUPAC nicht mehr verwendet werden (trotz Verwendung in [15] und [16]).

**Relaxationsmethoden** Untersuchungsmethoden zur chemischen Kinetik, die darauf beruhen, das Reaktionsgemisch kurzzeitig aus dem Gleichgewicht zu bringen und dann zeitabhängig die Einstellung des neuen Gleichgewichts zu beobachten. Möglichkeiten sind Temperatursprünge, z.B. durch Entladung eines Kondensators über die Probenkammer. Erreichbare Zeitaufösungen liegen im Bereich von Mikrosekunden. Für die Entwicklung der Methodik wurde Eigen 1967 der Nobelpreis für Chemie verliehen [17].

**stöchiometrische Gleichung** quantitative Gleichung einer chemischen Reaktion, die sich der  $\uparrow$ stöchiometrischen Faktoren bedient

**stöchiometrischer Faktor**  $\nu$  Vorfaktor vor den  $\uparrow$ Edukten und  $\uparrow$ Produkten einer  $\uparrow$ stöchiometrischen Gleichung; Konvention: stöchiometrische Faktoren der  $\uparrow$ Eduke sind negativ, jene der Produkte positiv (weshalb sie in der  $\uparrow$ stöchiometrischen Gleichung häufig mit Betragstrichen erscheinen)

**Strömungsmethoden** Untersuchungsmethoden der chemischen Kinetik, die auf der Durchmischung von Reaktanten (in flüssiger Phase) beruhen. Die maximal erreichbare Zeitauflösung liegt im Millisekunden-Bereich. Erst durch die Entwicklung von  $\uparrow$ Relaxationsmethoden und der  $\uparrow$ Blitzlichtphotolyse wurden kürzere Zeitskalen experimentell zugänglich.

**Umsatzgeschwindigkeit**  $v_{\xi}(t) = \frac{d\xi}{dt}$ , zeitliche Änderung der  $\uparrow$ Umsatzvariable; oft auch als  $\uparrow$ Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet

**Umsatzvariable**  $\xi$  (alte Bezeichnung:  $\uparrow$ Reaktionslaufzahl), für alle an einer Reaktion beteiligten Komponenten gleiche Kennzahl für den Fortschritt einer Reaktion, erlaubt die Definition einer von der Komponente unabhängigen  $\uparrow$ Reaktionsgeschwindigkeit (genauer:  $\uparrow$ Umsatzgeschwindigkeit)

**Wissenschaft** Auf den Erkenntnisgewinn ausgerichtete, systematisches menschliches Unterfangen, das in der Regel eine Reihe von Kriterien erfüllt bzw. erfüllen sollte: Unabhängigkeit vom Beobachtenden bzw. Durchführenden, gegründet auf den Erkenntnissen früherer Generationen, sowie überprüfbar, nachvollziehbar und ggf. reproduzierbar.

**Zerfallsgeschwindigkeit**  $v_n(t) = \frac{dn_i}{dt}$ , Geschwindigkeit, mit der die Komponente  $i$  zerfällt. Vgl.  $\uparrow$ Bildungsgeschwindigkeit

## Literatur

- [1] Stefanie Gräfe. Trendbericht Physikalische Chemie: Chemie auf der Attosekunden-Zeitskala. *Nachrichten aus der Chemie* 68.5 (2020), S. 54–57.
- [2] Mauro Nisoli u. a. Attosecond electron dynamics in molecules. *Chemical Reviews* 117 (2017), S. 10760–10825.
- [3] R. G. W. Norrish. Untersuchungen einiger schneller Reaktionen in Gasen durch Blitzlichtphotolyse und kinetische Spektroskopie (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie* 80 (1968), S. 868–881.
- [4] G. Porter. Die Blitzlichtphotolyse und einige ihrer Anwendungen (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie* 80 (1968), S. 882–891.
- [5] Ahmed H. Zewail. Femtochemie: Studium der Dynamik der chemischen Bindung auf atomarer Skala mit Hilfe ultrakurzer Laserpulse (Nobel-Aufsatz). *Angewandte Chemie* 112 (2000), S. 2688–2738.
- [6] Ahmed H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition English* 39 (2000), S. 2586–2631.
- [7] John C. Polanyi. Einige Konzepte der Reaktionsdynamik (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie* 99 (1987), S. 981–1001.
- [8] John C. Polanyi. Some concepts in reaction dynamics (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition English* 26 (1987), S. 952–971.
- [9] *Kinetik*. In: *Etymologisches Wörterbuch des Deutschen (1993), digitalisierte und von Wolfgang Pfeifer überarbeitete Version im Digitalen Wörterbuch der deutschen Sprache*. Hrsg. von Wolfgang Pfeifer et al. URL: <https://www.dwds.de/wb/etymwb/Kinetik> (besucht am 26. 10. 2020).
- [10] Dudley R. Herschbach. Molekulare Dynamik chemischer Elementarreaktionen (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie* 99 (1987), S. 1251–1275.
- [11] Dudley R. Herschbach. Molecular dynamics of elementary chemical reactions (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition English* 26 (1987), S. 1221–1243.
- [12] Yuan Tseh Lee. Molekularstrahluntersuchungen chemischer Elementarprozesse (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie* 99 (1987), S. 967–980.
- [13] Yuan Tseh Lee. Molecular beam studies of elementary chemical processes (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition English* 26 (1987), S. 939–951.
- [14] Gerd Wedler und Hans-Joachim Freund. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 6. vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [15] Gerd Wedler und Hans-Joachim Freund. *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. 7. wesentlich überarbeitete und erweiterte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2018.
- [16] Peter W. Atkins und Julio de Paula. *Physikalische Chemie*. 5. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- [17] Manfred Eigen. Die "unmeßbar" schnellen Reaktionen (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie* 80 (1968), S. 892–906.