

Dynamik und Kinetik

Zeitabhängige Prozesse jenseits des Gleichgewichts

02. Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitsgesetze

PD Dr. Till Biskup

Physikalische Chemie

Universität des Saarlandes

Wintersemester 2020/21





- Die Ableitung einfacher Geschwindigkeitsgesetze setzt eine Reihe von (gerechtfertigten) Vereinfachungen voraus.
- Die Geschwindigkeitsgesetze sind Differentialgleichungen, deren Lösung ihre Integration erfordert.
- Über die Reaktionsordnung lassen sich Reaktionsmechanismen ausschließen, aber nicht nachweisen (Falsifikationskriterium).
- Mechanistisch hochkomplexe Reaktionen folgen häufig einfachen Geschwindigkeitsgesetzen.
- Die Reaktionsordnung lässt sich aus Messdaten ermitteln, am Einfachsten durch grafische Auftragung.

“ *Chemie ist das Studium der Umwandlung von Stoffen.*

Die Kenntnis der Geschwindigkeit oder der Zeitabhängigkeit einer chemischen Umwandlung ist daher von grundsätzlicher Bedeutung für die erfolgreiche Synthese neuer Materialien und für die Nutzung der durch eine Reaktion freigesetzten Energie.

Während des letzten Jahrhunderts ist deutlich geworden, daß alle makroskopischen chemischen Prozesse aus chemischen Elementarreaktionen bestehen, die ihrerseits einfach eine Folge von Zusammenstößen zwischen Atomen oder Molekülen sind.

– ...

“ Um die Zeitabhängigkeit einer chemischen Reaktion verstehen zu lernen, waren Reaktionskinetiker immer schon bestrebt, alle chemischen Elementarreaktionen, die an einem makroskopischen chemischen Prozeß beteiligt sind, zu identifizieren und ihre jeweiligen Geschwindigkeiten zu bestimmen.

– Y. T. Lee (Nobel-Vortrag)

- ☛ Verständnis der Kinetik ist essentiell für die Chemie.
- ☛ Grundlage sind (einfache) Elementarreaktionen, die letztlich auf Stößen zwischen Atomen/Molekülen beruhen.
- ☛ Ziel: mechanistisches Verständnis chemischer Reaktionen

Auf dem Weg zum Geschwindigkeitsgesetz

Reaktionen erster bis dritter Ordnung

Spezialfälle: Nullte Ordnung und radioaktiver Zerfall

Bestimmung der Reaktionsordnung und -geschwindigkeit

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

- ▶ geschlossenes System: kein Stoffaustausch mit der Umgebung
- ▶ konstante Temperatur
- ▶ Reaktion unidirektional: läuft nur in Richtung der Produkte ab
- ▶ Reaktion durch direkte Wechselwirkung der beteiligten Moleküle (Elementarreaktion)



Elementarreaktion

chemische Reaktion ohne Intermediate, die in einem einzigen Schritt und über einen einzigen Übergangszustand abläuft. Elementarreaktionen können uni-, bi- und in sehr seltenen Fällen trimolekular sein. Die Molekularität ist dabei von der Reaktionsordnung verschieden.

Definition der Reaktionsvariable x analog zur Umsatzvariable ξ :

$$x = \frac{\xi}{V} \qquad [x] = \text{mol m}^{-3} \qquad (3)$$

Die Änderung der Reaktionsvariable x ist mit den Konzentrationsänderungen beim Ablauf der Reaktion verknüpft:

$$dx = \frac{d[A]}{\nu_A} = \frac{d[B]}{\nu_B} = \frac{d[C]}{\nu_C} = \frac{d[D]}{\nu_D} \qquad (4)$$

bzw. allgemein

$$dx = \frac{d[i]}{\nu_i} = \frac{dc_i}{\nu_i} \qquad (5)$$

Damit gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit $v_x(t)$ einer Reaktion in Abhängigkeit von der Reaktionsvariable x :

Geschwindigkeitsgesetz einer chemischen Reaktion

$$v_x(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}. \quad (6)$$

- ☛ mathematisch: Differentialgleichung erster Ordnung (Lösung über Integration, Details später)
- ☛ Gilt allgemein, kann aber beliebig komplex werden.
- ☛ Zunächst Beschränkung auf Spezialfälle (Elementarreaktionen)

Annahmen

- ▶ Reaktion unidirektional (nur in Richtung der Produkte)
- ▶ Reaktion vollständig
- ☛ Geschwindigkeit nur von der Konzentration der Edukte (Reaktanten) abhängig

vereinfachtes Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{dx}{dt} = k \prod_i c_i^{m_i} \quad (7)$$

- ☛ Reaktion durch Aufeinandertreffen von Teilchen
- ☛ unabhängige Ereignisse, deshalb multiplikativ verknüpft

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dc_i}{dt} = k[A]^a[B]^b \dots \quad (8)$$

k Geschwindigkeitskonstante, Geschwindigkeitskoeffizient

a, b Ordnung der Reaktion bezüglich der Komponente i

Geschwindigkeitskonstante

- ▶ konzentrationsunabhängig
- ▶ in der Regel als zeitunabhängig angenommen
- ▶ hängt stark von Parametern wie der Temperatur T ab (wird später behandelt werden)

Die Gesamtordnung n der Reaktion oder *Reaktionsordnung* ist die Summe der Ordnungen bzgl. der einzelnen Komponenten:

$$n = \sum_i m_i = a + b + \dots \quad (9)$$

- ☛ hat nichts mit der Zahl an der Reaktion beteiligter Edukte zu tun
- ☛ lässt sich *nicht* aus der Reaktionsgleichung herleiten

Die Einheit der Geschwindigkeitskonstante k hängt von der Reaktionsordnung n ab und ist allgemein gegeben zu:

$$[k] = \text{mol}^{1-n} \text{s}^{-1} \quad (10)$$

Reaktionsordnung

- ▶ ergibt sich formal aus dem Geschwindigkeitsgesetz
- ▶ nur für Reaktionen definiert, die einem Geschwindigkeitsgesetz wie oben definiert folgen
- ▶ lässt sich empirisch ermitteln (z.B. durch grafische Auftragung).
- ▶ kann, muss aber nicht ganzzahlig sein (allgemein: reell)

Molekularität

- ▶ mechanistischer Begriff
- ▶ Zahl der an einem Reaktionsschritt beteiligten Moleküle
- ▶ für Elementarreaktionen identisch mit der Reaktionsordnung

Auf dem Weg zum Geschwindigkeitsgesetz

Reaktionen erster bis dritter Ordnung

Spezialfälle: Nullte Ordnung und radioaktiver Zerfall

Bestimmung der Reaktionsordnung und -geschwindigkeit

Das Programm

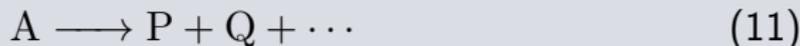
- ▶ formale Definition der Reaktionen erster bis dritter Ordnung
- ▶ Aufstellung der Geschwindigkeitsgesetze
- ▶ Integration der Geschwindigkeitsgesetze

Das Vorgehen

- ▶ detailliert, inklusive vieler Zwischenschritte
- ▶ mit Erklärung getroffener Annahmen
- 👉 Lehrbücher liefern meist nur die Ergebnisse, aber selten die notwendigen Zwischenschritte.

Reaktion erster Ordnung

Reaktion, deren Geschwindigkeit nur von der Konzentration **eines Edukts** abhängt, formal also Reaktionen des folgenden Typs:



Geschwindigkeitsgesetz in seiner differentiellen Form:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (12)$$

- Das Minuszeichen folgt aus der Tatsache, dass wir die *Abnahme* der Konzentration des Eduktes A betrachten.

Messbare Größen

- ▶ Konzentration $[A]$ (bzw. allgemein $[i]$) und Zeit t

Gesucht

- ▶ Geschwindigkeitsgesetz als Funktion der Konzentrationen

Vorgehen

- ▶ Integration des Geschwindigkeitsgesetzes (Zeitgesetz)

Zeitgesetz einer Reaktion erster Ordnung

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-kt) \quad (13)$$

☞ Integration erfordert **Separation der Variablen**



Differentiale dx , dy , ... sind eigentlich nur Symbole ... aber:

Satz von der Separation der Variablen (anschaulich):

- 1 Schreibe die Ableitung konsequent $\frac{dy}{dx}$.
- 2 Bringe alle Terme, in denen ein x vorkommt – einschließlich des dx – auf die rechte, und alle anderen – einschließlich des dy – auf die linke Seite, unter Anwendung gewöhnlicher Bruchrechnung.
- 3 Ergebnis: links im Zähler ein dy , rechts im Zähler ein dx
- 4 Setze einfach vor beide Seiten ein Integralsymbol und integriere.
- 5 Löse die Gleichung gegebenenfalls nach y auf.
- 6 Ermittle die Integrationskonstante c mithilfe der Anfangsbedingung.

Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion erster Ordnung
in differentieller Form:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (14)$$

Separation der Variablen:

$$-d[A] = k[A] \cdot dt \quad (15)$$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt \quad (16)$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \quad (17)$$

Anschließende unbestimmte Integration beider Seiten

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = \int -k dt = -k \int dt \quad (18)$$

ergibt aufgrund der Integrationsregeln und unter Berücksichtigung wichtiger Integrale

$$\ln[A] = -kt + c \quad (19)$$

mit der Integrationskonstanten c .

- ☛ Integrationskonstante wird aus den Anfangsbedingungen bestimmt.
- ☛ Anfangsbedingungen: $[A] = [A]_0$ für $t = 0$



Integrationsregeln

$$\int k \cdot f(x) dx = k \cdot \int f(x) dx$$

$$\int_a^b f(x) dx = F(x) \Big|_a^b = F(b) - F(a)$$

Einige wichtige unbestimmte Integrale (c ist eine Konstante)

$$\int a \cdot dx = ax + c$$

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + c$$

$$\int x^{-1} dx = \int \frac{dx}{x} = \ln(x) + c$$

$$\int x^{-2} dx = \int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + c$$

Einsetzen der Anfangsbedingungen ($[A] = [A]_0$ für $t = 0$):

$$\ln [A]_0 = -k \cdot 0 + c = c \quad (20)$$

Abermaliges Einsetzen des Ergebnisses in Gl. (19) ergibt:

$$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0 \quad (21)$$

Unter Anwendung der Logarithmengesetze ergibt sich:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (22)$$



Logarithmengesetze

$$\log(a \cdot b) = \log a + \log b$$

$$\log\left(\frac{a}{b}\right) = \log a - \log b$$

$$\log a^b = b \cdot \log a$$

$$\log \sqrt[b]{a} = \frac{1}{b} \log a$$

gesucht

- ▶ Konzentration $[A]$ zur Zeit t

Lösung

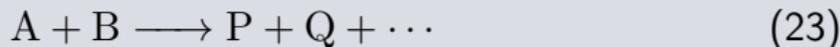
- ▶ Potentieren des Zeitgesetzes

Zeitgesetz für Reaktionen erster Ordnung

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-kt)$$

Reaktion zweiter Ordnung

Reaktion, deren Geschwindigkeit nur von den Konzentrationen **zweier Edukte** abhängt, formal also Reaktionen des folgenden Typs:



Für den *Fall gleicher Ausgangskonzentrationen*, also $[A]_0 = [B]_0$, gilt:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2 \quad (24)$$

- Das Minuszeichen folgt aus der Tatsache, dass wir die *Abnahme* der Konzentration der Edukte A bzw. B betrachten.

Zeitgesetz für Reaktionen zweiter Ordnung

Spezialfall: $[A]_0 = [B]_0$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (25)$$

Vorgehen

- ▶ Separation der Variablen
- ▶ Integration

☛ diesmal (zur Übung):
bestimmtes Integral, Grenzen: $[A]_0$ und $[A]$ bzw. $t(0) = 0$ und t

Zunächst werden wie gehabt die Variablen voneinander separiert:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (26)$$

$$-d[A] = k[A]^2 dt \quad (27)$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt \quad (28)$$

Bestimmte Integration in den Grenzen $[A]_0$ und $[A]$ bzw. $t(0) = 0$ und t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{t(0)}^t k dt \quad (29)$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_{t(0)}^t dt \quad \int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + c \quad (30)$$

$$-\left(-\frac{1}{[A]}\right) \Big|_{[A]_0}^{[A]} = kt \Big|_{t(0)}^t \quad \int_a^b = F(b) - F(a) \quad (31)$$

$$-\left(-\frac{1}{[A]} - \left(-\frac{1}{[A]_0}\right)\right) = k(t - 0) \quad (32)$$

Integriertes Geschwindigkeitsgesetz für $[A]_0 = [B]_0$:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (33)$$

Allgemeiner Fall einer Reaktion zweiter Ordnung:

$$[A]_0 \neq [B]_0$$

Definition der Konzentration $[i]$ einer beliebigen an der Reaktion beteiligten Komponente i mit Hilfe der Umsatzvariable x :

$$[i] = [i]_0 + \nu_i x \quad (34)$$

mit der Anfangskonzentration $[i]_0$ zum Zeitpunkt $t = 0$.

Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion zweiter Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B] = k([A]_0 + \nu_A x)([B]_0 + \nu_B x) \quad (35)$$

Vorgehen zur Bestimmung des Zeitgesetzes wie gehabt:

- 1 Separation der Variablen
- 2 Integration

Separation der Variablen

$$\frac{dx}{([A]_0 + \nu_A x)([B]_0 + \nu_B x)} = k dt \quad (36)$$

Integration

- ▶ rechte Seite: trivial
- ▶ linke Seite: Partialbruchzerlegung und anschließende Substitution



Zerlegung eines Bruches, dessen Nenner aus einem Produkt besteht, in zwei Brüche, deren Nenner jeweils ein Faktor des Produkts sind.

$$\frac{1}{(a+cx)(b+dx)} = \frac{A}{a+cx} + \frac{B}{b+dx}$$
$$\frac{A}{a+cx} + \frac{B}{b+dx} = \frac{A(b+dx) + B(a+cx)}{(a+cx)(b+dx)}$$

Der direkte Vergleich der beiden Gleichungen ergibt für den Zähler:

$$1 = A(b+dx) + B(a+cx)$$
$$A = \frac{1}{b - \frac{d}{c}a} \quad \text{für} \quad x = -\frac{a}{c}$$
$$B = \frac{1}{a - \frac{c}{d}b} \quad \text{für} \quad x = -\frac{b}{d}$$

Partialbruchzerlegung gemäß allgemeinem Schema:

$$\frac{1}{([A]_0 + \nu_A x)([B]_0 + \nu_B x)} = \frac{P}{([A]_0 + \nu_A x)} + \frac{Q}{([B]_0 + \nu_B x)} \quad (37)$$

Bestimmung von P , Q : Erweiterung liefert ursprünglichen Hauptnenner:

$$\frac{P}{([A]_0 + \nu_A x)} + \frac{Q}{([B]_0 + \nu_B x)} = \frac{P([B]_0 + \nu_B x) + Q([A]_0 + \nu_A x)}{([A]_0 + \nu_A x)([B]_0 + \nu_B x)} \quad (38)$$

Direkter Vergleich der beiden Gleichungen ergibt für den Zähler:

$$1 = P([B]_0 + \nu_B x) + Q([A]_0 + \nu_A x) \quad (39)$$

Bestimmung der Koeffizienten P und Q

$$1 = P([B]_0 + \nu_B x) + Q([A]_0 + \nu_A x)$$

Lösung: durch geschickte Wahl von x jeweils einen Klammerausdruck zu Null setzen, d.h. die Nullstellen des folgenden Polynoms finden:

$$0 = ([A]_0 + \nu_A x)([B]_0 + \nu_B x) \quad (40)$$

$$0 = [A]_0 + \nu_A x \quad \text{für} \quad x = -\frac{[A]_0}{\nu_A} \quad (41)$$

$$0 = [B]_0 + \nu_B x \quad \text{für} \quad x = -\frac{[B]_0}{\nu_B} \quad (42)$$

Damit ergibt sich für die Koeffizienten P und Q entsprechend:

$$P = \frac{1}{[B]_0 - \frac{\nu_B}{\nu_A}[A]_0} \quad \text{und} \quad Q = \frac{1}{[A]_0 - \frac{\nu_A}{\nu_B}[B]_0} \quad (43)$$

Damit ergibt sich für das Integral des linken Teils aus Gl. (36) durch Einsetzen:

$$\int \frac{dx}{([A]_0 + \nu_A x)([B]_0 + \nu_B x)} = \frac{1}{[B]_0 - \frac{\nu_B}{\nu_A}[A]_0} \int \frac{dx}{[A]_0 + \nu_A x} + \frac{1}{[A]_0 - \frac{\nu_A}{\nu_B}[B]_0} \int \frac{dx}{[B]_0 - \nu_B x} \quad (44)$$

Zu lösende Integrale:

$$\int \frac{dx}{[A]_0 + \nu_A x} \quad \text{und} \quad \int \frac{dx}{[B]_0 - \nu_B x}$$

Vorgehen: Substitution

$$[A]_0 + \nu_A x = u \qquad [B]_0 - \nu_B x = v \qquad (45)$$

- ☛ auch die Terme dx müssen ersetzt werden
- ☛ Substitutionen entsprechend nach dx ableiten

Allgemein gilt für die Ableitung einer Summe

$$\frac{d}{dx}f(x) = \frac{d}{dx}u(x) + \frac{d}{dx}v(x) \quad \text{mit} \quad f(x) = u(x) + v(x)$$

Damit ergibt sich für u :

$$\frac{du}{dx} = ([A]_0 + \nu_A x) \frac{d}{dx} = 0 + \nu_A \quad (46)$$

und nach Umstellen

$$du = \nu_A dx \quad dv = \nu_B dx \quad (47)$$

$$dx = \frac{1}{\nu_A} du \quad dx = \frac{1}{\nu_B} dv \quad (48)$$

Einsetzen von dx und u bzw. v ergibt für das Integral:

$$\frac{1}{[B]_0 - \frac{\nu_B}{\nu_A}[A]_0} \frac{1}{\nu_A} \int \frac{du}{u} + \frac{1}{[A]_0 - \frac{\nu_A}{\nu_B}[B]_0} \frac{1}{\nu_B} \int \frac{dv}{v} \quad (49)$$

und da gilt:

$$\int \frac{dx}{x} = \ln(x)$$

nach Multiplikation der Vorfaktoren und Resubstituierung von u und v entsprechend:

$$\frac{1}{\nu_A[B]_0 - \nu_B[A]_0} \ln([A]_0 + \nu_A x) + \frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln([B]_0 + \nu_B x) \quad (50)$$

Ein paar Vereinfachungen

Formale Multiplikation von $\frac{-1}{-1}$ und Anwendung der Logarithmengesetze



$$\begin{aligned} & \frac{-1}{-1} \frac{1}{\nu_A[B]_0 - \nu_B[A]_0} \ln([A]_0 + \nu_A x) + \frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln([B]_0 + \nu_B x) \\ & - \frac{1}{-(\nu_A[B]_0 - \nu_B[A]_0)} \ln([A]_0 + \nu_A x) + \frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln([B]_0 + \nu_B x) \\ & - \frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln([A]_0 + \nu_A x) + \frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln([B]_0 + \nu_B x) \\ & \frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln([B]_0 + \nu_B x) - \frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln([A]_0 + \nu_A x) \\ & \frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln\left(\frac{[B]_0 + \nu_B x}{[A]_0 + \nu_A x}\right) \end{aligned}$$

Damit ergibt sich formal für das integrierte Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung:

$$\frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln \left(\frac{[B]_0 + \nu_B x}{[A]_0 + \nu_A x} \right) = kt + c. \quad (51)$$

Die Konstante c lässt sich wie üblich aus den Anfangsbedingungen ermitteln. Für $t = 0$ gilt $x = 0$ und damit:

$$c = \frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln \left(\frac{[B]_0}{[A]_0} \right) \quad (52)$$

Einsetzen, vereinfachen und Anwendung der Logarithmengesetze ergibt:

$$\frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln \left(\frac{[B]_0 + \nu_B x}{[A]_0 + \nu_A x} \right) = kt + \frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln \left(\frac{[B]_0}{[A]_0} \right)$$

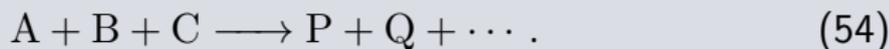
$$\frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln \left(\frac{[B]_0 + \nu_B x}{[A]_0 + \nu_A x} \right) - \frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln \left(\frac{[B]_0}{[A]_0} \right) = kt$$

Zeitgesetz für Reaktionen zweiter Ordnung (allgemein)

$$\frac{1}{\nu_B[A]_0 - \nu_A[B]_0} \ln \left(\frac{[A]_0 [B]_0 + \nu_B x}{[B]_0 [A]_0 + \nu_A x} \right) = kt \quad (53)$$

Reaktion dritter Ordnung

Reaktion, deren Geschwindigkeit von den Konzentrationen dreier Edukte abhängt, formal also Reaktionen des folgenden Typs:



Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen dritter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k ([A]_0 + \nu_A x) ([B]_0 + \nu_B x) ([C]_0 + \nu_C x) \quad (55)$$

Annahme:

Anfangskonzentrationen der Edukte im stöchiometrischen Verhältnis:

$$\frac{[A]_0}{\nu_A} = \frac{[B]_0}{\nu_B} = \frac{[C]_0}{\nu_C} = -a \quad (56)$$

Umstellen:

$$[A]_0 = -a\nu_A \quad [B]_0 = -a\nu_B \quad [C]_0 = -a\nu_C \quad (57)$$

Einsetzen in Gl. (55):

$$\frac{dx}{dt} = k(-a\nu_A + \nu_A x)(-a\nu_B + \nu_B x)(-a\nu_C + \nu_C x) \quad (58)$$

Ausklammern der ν_i und Zusammenfassen der Terme

$$\frac{dx}{dt} = k\nu_A\nu_B\nu_C(x - a)^3 \quad (59)$$

Vorgehen wie gehabt: Variablen separieren, anschließend integrieren:

$$\frac{dx}{(x-a)^3} = k\nu_A\nu_B\nu_C dt \quad (60)$$

$$\int \frac{dx}{(x-a)^3} = k\nu_A\nu_B\nu_C \int dt \quad (61)$$

Die allgemeine Regel zum Integrieren von Potenzen lautet:

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + c \quad (62)$$

und damit für $n = -3$

$$\int x^{-3} dx = \frac{x^{-2}}{-2} + c = -\frac{1}{2} \frac{1}{x^2} + c \quad (63)$$

Anwendung auf das Geschwindigkeitsgesetz dritter Ordnung:

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{(x-a)^2} = k\nu_A\nu_B\nu_C t + c \quad (64)$$

Bestimmung von c aus den Anfangsbedingungen $x(t) = 0$ für $t = 0$:

$$c = -\frac{1}{2} \frac{1}{(0-a)^2} = -\frac{1}{2} \frac{1}{a^2} \quad (65)$$

Einsetzen und Umstellen:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{(x-a)^2} \right) = k\nu_A\nu_B\nu_C t \quad (66)$$

$$\frac{1}{a^2} - \frac{1}{(x-a)^2} = 2k\nu_A\nu_B\nu_C t \quad (67)$$

Annahme: Verhältnisse der Anfangskonzentrationen $[i]_0$ entsprechen den stöchiometrischen Faktoren ν_i

$$[i] = [i]_0 + \nu_i x \quad [A] = [A]_0 + \nu_A x \quad x = \frac{[A] - [A]_0}{\nu_A} \quad (68)$$

$$-a = \frac{[A]_0}{\nu_A} \quad (69)$$

Die so erhaltenen Terme für x und a lassen sich nun einsetzen:

$$\frac{1}{\left(\frac{[A]_0}{\nu_A}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{[A] - [A]_0}{\nu_A} + \frac{[A]_0}{\nu_A}\right)^2} = 2k\nu_A\nu_B\nu_C t \quad (70)$$

Mit etwas Rechnung erkennt man schnell, dass sich der linke Teil vereinfachen und ein Faktor ν_A^2 ausklammern lässt:

$$\frac{1}{\left(\frac{[A]_0}{\nu_A}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{[A] - [A]_0 + [A]_0}{\nu_A}\right)^2} = \frac{1}{\left(\frac{[A]_0}{\nu_A}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{[A]}{\nu_A}\right)^2} = \nu_A^2 \left(\frac{1}{[A]_0^2} - \frac{1}{[A]^2} \right)$$

Integriertes Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion dritter Ordnung

$$\frac{1}{[A]_0^2} - \frac{1}{[A]^2} = 2k \frac{\nu_A \nu_B \nu_C}{\nu_A^2} t = 2k \frac{\nu_B \nu_C}{\nu_A} t \quad (71)$$

Für den speziellen Fall, dass $\nu_A = \nu_B = \nu_C = -1$, gilt entsprechend:

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2kt \quad (72)$$

Im allgemeinen Fall gilt (s.o.):

$$\frac{1}{[A]_0^2} - \frac{1}{[A]^2} = 2k \frac{\nu_A \nu_B \nu_C}{\nu_A^2} t = 2k \frac{\nu_B \nu_C}{\nu_A} t$$

- ☛ Summanden auf der linken Seite vertauschen, da sich das Vorzeichen aufgrund der drei negativen stöchiometrischen Vorfaktoren vertauscht.

Reaktion erster Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Reaktion zweiter Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B] = k([A]_0 + \nu_A x)([B]_0 + \nu_B x)$$

Reaktion dritter Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B][C] = k([A]_0 + \nu_A x)([B]_0 + \nu_B x)([C]_0 + \nu_C x)$$

Reaktion erster Ordnung

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-kt)$$

Reaktion zweiter Ordnung

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

Reaktion dritter Ordnung

$$\frac{1}{[A]_0^2} - \frac{1}{[A]^2} = 2k \frac{\nu_A \nu_B \nu_C}{\nu_A^2} t = 2k \frac{\nu_B \nu_C}{\nu_A} t$$

Auf dem Weg zum Geschwindigkeitsgesetz

Reaktionen erster bis dritter Ordnung

Spezialfälle: Nullte Ordnung und radioaktiver Zerfall

Bestimmung der Reaktionsordnung und -geschwindigkeit

Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion nullter Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k \quad (73)$$

Analog zum Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion dritter Ordnung ließe sich auch schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = k\nu_A^0(x - a)^0 = k \quad (74)$$

☞ deutlich, warum es eine Reaktion nullter Ordnung ist

Gesucht

- ▶ integriertes Zeitgesetz der Reaktion nullter Ordnung

Bewährtes Vorgehen

- 1 Separation der Variablen
- 2 Integration

$$dx = kdt \quad (75)$$

$$\int dx = k \int dt \quad (76)$$

$$x = kt \quad (77)$$

Allgemeiner Zusammenhang zwischen der Reaktionsvariable x und den Konzentrationen der beteiligten Komponenten i :

$$[i] = [i]_0 + \nu_i x \qquad x = \frac{[i] - [i]_0}{\nu_i}$$

Einsetzen von

$$i = A \quad \text{und} \quad \nu_A = -1$$

Zeitgesetz einer Reaktion nullter Ordnung

$$[A] - [A]_0 = -kt \qquad (78)$$

Besonderheit von Reaktionen nullter Ordnung

- ▶ Geschwindigkeit konzentrationsunabhängig

Limitationen

- ▶ gelten formal nicht in geschlossenen Systemen
- ▶ Edukt muss ständig nachgeliefert werden

Relevanz und Beispiele

- ▶ heterogene Katalyse an Oberflächen
 - Adsorption an Katalysator schnell gegenüber Reaktion
- ▶ enzymkatalysierte Reaktionen
 - Substrat in hohem Überschuss vorhanden

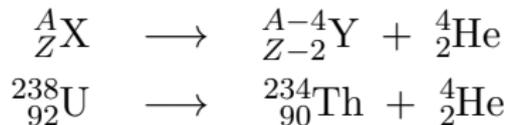
Radioaktiver Zerfall

Spontane Umwandlung eines instabilen Atomkerns unter Aussendung von Strahlung. Der Kern wandelt sich dabei unter Aussendung von Teilchen in einen anderen Kern um oder ändert unter Energieabgabe seinen Zustand.

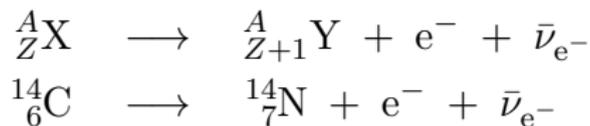
Typische Beispiele:

- ▶ α -Zerfall: Aussendung von Heliumkernen
- ▶ β^- -Zerfall: Aussendung von Elektronen
- ▶ γ -Zerfall: Aussendung energiereicher Strahlung

α -Zerfall



β -Zerfall



- ☛ Sieht aus wie eine (Elementar-)Reaktion erster Ordnung
- ☛ Was ist die Besonderheit am radioaktiven Zerfall?

Was macht den radioaktive Zerfall besonders?

- ▶ Häufig kleine Mengen des radioaktiven Ausgangsstoffs
- ▶ Häufig relativ geringe Aktivität, d.h. wenige Ereignisse (Zerfälle pro Zeiteinheit)
- ☛ Führt zur Poisson-Statistik statt zur Gauß-Verteilung
- ▶ Typischerweise Betrachtung von Teilchenzahlen N_i statt Stoffmengen n_i oder Konzentrationen $c_i = \frac{n_i}{V}$

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

$$N_i = n_i N_A$$

$$N_i = c_i V N_A$$

- ▶ Angabe von **Halbwertszeit** $t_{1/2}$ statt Geschwindigkeitskonstante k

Auf dem Weg zum Geschwindigkeitsgesetz

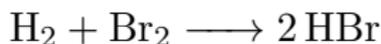
Reaktionen erster bis dritter Ordnung

Spezialfälle: Nullte Ordnung und radioaktiver Zerfall

Bestimmung der Reaktionsordnung und -geschwindigkeit

- ▶ Nicht für jede Reaktion lässt sich eine Reaktionsordnung bzw. lassen sich Reaktionsordnungen für alle Komponenten bestimmen.
- ▶ Eine einfache, ganzzahlige Reaktionsordnung erlaubt keinerlei Rückschluss auf den konkreten Reaktionsmechanismus.
- ▶ Es können nur Reaktionsmechanismen, die zu Geschwindigkeitsgesetzen mit anderer als der empirisch bestimmten Ordnung führen, ausgeschlossen werden.
- ▶ Viele unterschiedliche (komplexe) Reaktionsmechanismen führen phänomenologisch auf einfache, ganzzahlige Reaktionsordnungen.
- 👉 Verdeutlicht die Bedeutung der Elementarreaktionen und ihrer Geschwindigkeitsgesetze für die Praxis

Kinetik der Bromwasserstoffbildung



Geschwindigkeitsgesetz (Bodenstein, 1906)

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'[\text{HBr}][\text{Br}_2]}$$

Entspricht *nicht* der allgemeinen Form

$$\frac{dx}{dt} = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b \dots$$

☛ *Keine* Gesamtreaktionsordnung bestimmbar!

Halbwertszeit

$t_{1/2}$, Zeit, in der die Konzentration $[i]$ einer Komponente i sich gegenüber der Ausgangskonzentration $[i]_0$ halbiert hat.
Kann aus den Zeitgesetzen für die Reaktionen bestimmt werden.

Lebensdauer

τ , Mittelwert der Lebensdauern aller Moleküle, die eine Reaktion eingehen. Für Reaktionen nullter Ordnung identisch mit der Halbwertszeit, für Reaktionen erster Ordnung die Zeit, in der die Konzentration $[i]$ einer Komponente i auf $1/e$ der Ausgangskonzentration $[i]_0$ abgenommen hat.

Zeitgesetz einer Reaktion erster Ordnung:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Für die Halbwertszeit $t_{1/2}$ gilt gemäß Definition:

$$[A] = \frac{1}{2}[A]_0 \quad \text{für} \quad t = t_{1/2} \quad (79)$$

Einsetzen und Anwendung der Logarithmengesetze:

$$\ln \frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} = \ln \frac{1}{2} = \underbrace{\ln 1}_0 - \ln 2 = -kt \quad (80)$$

$$t = \frac{\ln 2}{k} \quad (81)$$

Halbwertszeiten $t_{1/2}$ für die Reaktionen nullter bis dritter Ordnung:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k} [A]_0 \quad 0. \text{ Ordnung} \quad (82)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad 1. \text{ Ordnung} \quad (83)$$

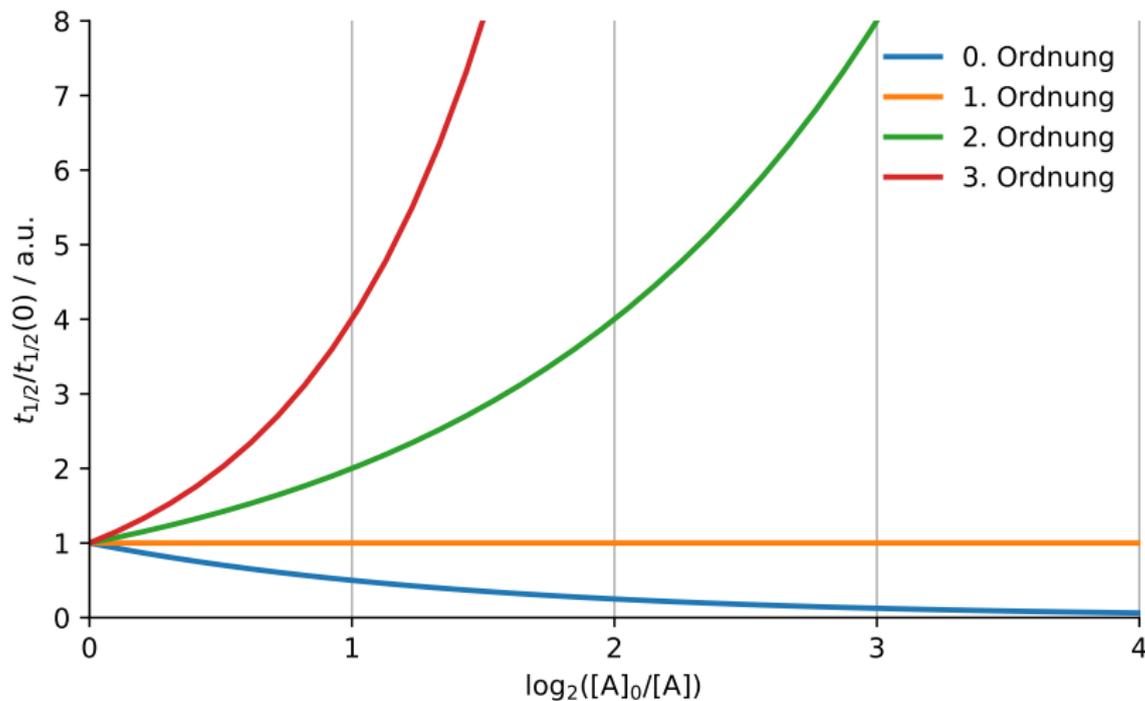
$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{1}{[A]_0} \quad 2. \text{ Ordnung} \quad (84)$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k} \frac{1}{[A]_0^2} \quad 3. \text{ Ordnung} \quad (85)$$

- ☛ Nur die Halbwertszeit für eine Reaktion erster Ordnung ist unabhängig von der Ausgangskonzentration der Edukte.
- ☛ relevant für das Verschwinden von Schadstoffen aus der Umwelt

Halbwertszeiten $t_{1/2}$

Grafische Auftragung gegen die anteilige Eduktkonzentration



Einfach zu messende Größen

- ▶ Reaktionsfortschritt (Konzentration einer Komponente, ...)
- ▶ Zeit
- ☛ Auftragung der Messwerte entsprechend der jeweiligen linearisierten Geschwindigkeits- bzw. Zeitgesetze

allgemeine Form der Geradengleichung

$$f(x) = a \cdot x + c \quad (86)$$

mit dem Anstieg a und dem Schnittpunkt c mit der y -Achse.

linearisierte Zeitgesetze der Reaktionen nullter bis dritter Ordnung:

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad 0. \text{ Ordnung} \quad (87)$$

$$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0 \quad 1. \text{ Ordnung} \quad (88)$$

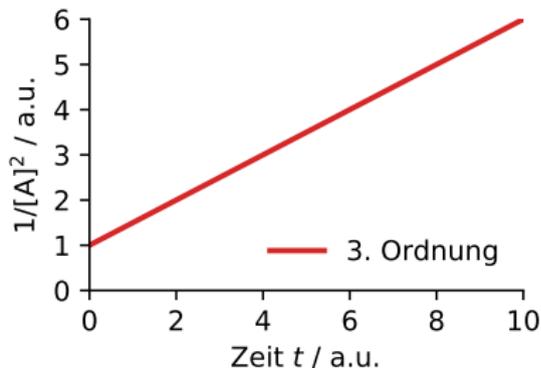
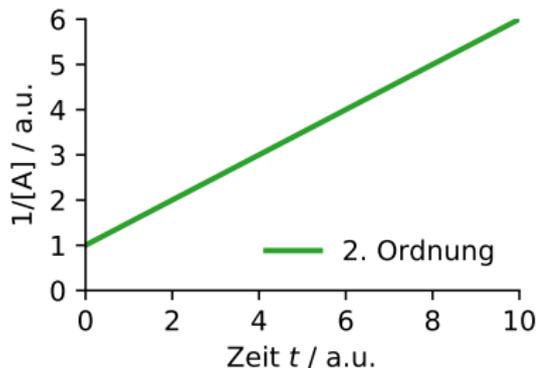
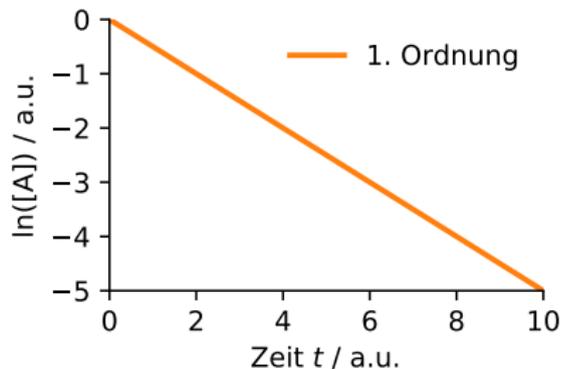
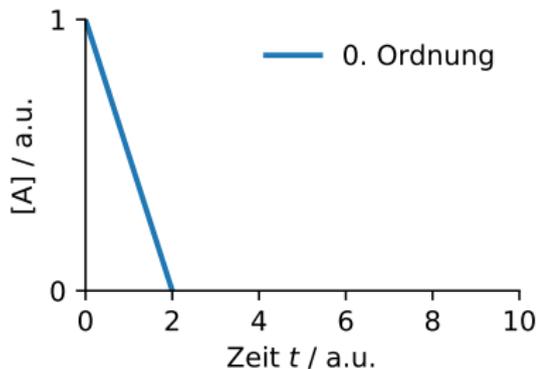
$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad 2. \text{ Ordnung} \quad (89)$$

$$\frac{1}{[A]^2} = kt + \frac{1}{[A]_0^2} \quad 3. \text{ Ordnung} \quad (90)$$

- ☛ Auftragung des konzentrationsabhängigen Terms gegen die Zeit t
- ☛ Ergibt eine der Darstellungen einen linearen Verlauf der Messwerte, so hat man die zugehörige Reaktionsordnung gefunden.

Linearisierte Zeitgesetze

Reaktionen nullter bis dritter Ordnung



Ziel: Berechnung der Konzentration eines Eduktes für einen Zeitpunkt t

Geschwindigkeitsgesetze entsprechend umgestellt:

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad 0. \text{ Ordnung} \quad (91)$$

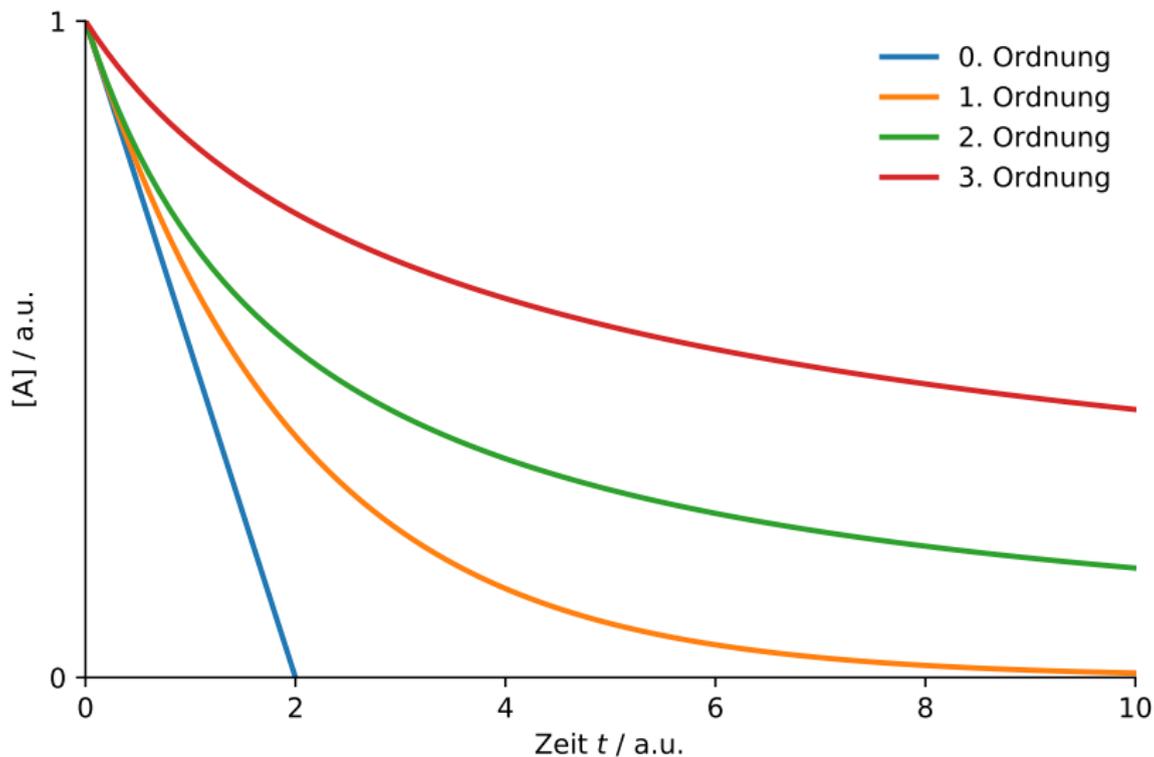
$$[A] = [A]_0 \exp(-kt) \quad 1. \text{ Ordnung} \quad (92)$$

$$[A] = \frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}} \quad 2. \text{ Ordnung} \quad (93)$$

$$[A] = \sqrt{\frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0^2}}} \quad 3. \text{ Ordnung} \quad (94)$$

Reaktionsgeschwindigkeiten

Abnahme der Eduktkonzentrationen



Anwendungsgebiete der Kinetik

- ▶ Aufklärung von Reaktionsmechanismen
u.a. durch Bestimmung der Reaktionsordnung
- ▶ Optimierung technischer Prozesse:
Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten und Konzentrationen

Bestimmung der Reaktionsordnung

- ▶ Vergleich mit linearisierten Zeitgesetzen
erlaubt Bestimmung ganzzahliger Reaktionsordnungen
- ▶ Verallgemeinerung für beliebige Reaktionsordnungen möglich
- ▶ Halbwertszeit als halbquantitativer Ansatz



- 🔑 Die Ableitung einfacher Geschwindigkeitsgesetze setzt eine Reihe von (gerechtfertigten) Vereinfachungen voraus.
- 🔑 Die Geschwindigkeitsgesetze sind Differentialgleichungen, deren Lösung ihre Integration erfordert.
- 🔑 Über die Reaktionsordnung lassen sich Reaktionsmechanismen ausschließen, aber nicht nachweisen (Falsifikationskriterium).
- 🔑 Mechanistisch hochkomplexe Reaktionen folgen häufig einfachen Geschwindigkeitsgesetzen.
- 🔑 Die Reaktionsordnung lässt sich aus Messdaten ermitteln, am Einfachsten durch grafische Auftragung.