

Dynamik und Kinetik

Zeitabhängige Prozesse jenseits des Gleichgewichts

03. Reversible Reaktionen und Temperaturabhängigkeit

PD Dr. Till Biskup

Physikalische Chemie

Universität des Saarlandes

Wintersemester 2020/21





- 🔑 Thermodynamisch befinden sich chemische Reaktionen immer in einem Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten.



- 🔑 Thermodynamisch befinden sich chemische Reaktionen immer in einem Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten.
- 🔑 Das Massenwirkungsgesetz verknüpft Kinetik und Thermodynamik und hat darüber hinaus praktische Relevanz.



- 🔑 Thermodynamisch befinden sich chemische Reaktionen immer in einem Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten.
- 🔑 Das Massenwirkungsgesetz verknüpft Kinetik und Thermodynamik und hat darüber hinaus praktische Relevanz.
- 🔑 Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich nur fernab des thermodynamischen Gleichgewichtes gut bestimmen.



- ❏ Thermodynamisch befinden sich chemische Reaktionen immer in einem Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten.
- ❏ Das Massenwirkungsgesetz verknüpft Kinetik und Thermodynamik und hat darüber hinaus praktische Relevanz.
- ❏ Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich nur fernab des thermodynamischen Gleichgewichtes gut bestimmen.
- ❏ Die Arrhenius-Gleichung stellt eine einfache Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur auf.



- 🔑 Thermodynamisch befinden sich chemische Reaktionen immer in einem Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten.
- 🔑 Das Massenwirkungsgesetz verknüpft Kinetik und Thermodynamik und hat darüber hinaus praktische Relevanz.
- 🔑 Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich nur fernab des thermodynamischen Gleichgewichtes gut bestimmen.
- 🔑 Die Arrhenius-Gleichung stellt eine einfache Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur auf.
- 🔑 Die Arrhenius-Parameter erlauben eine erste einfache mechanistische Interpretation der Temperaturabhängigkeit.

Reversible Reaktionen erster Ordnung

Reversible Reaktionen zweiter Ordnung

Bedeutung für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Bislang zwei wesentliche Annahmen:

- ▶ unidirektionale Reaktion fernab des Gleichgewichts, ohne Einfluss der Produkte
- ▶ Temperatur konstant

Bislang zwei wesentliche Annahmen:

- ▶ unidirektionale Reaktion fernab des Gleichgewichts, ohne Einfluss der Produkte
- ▶ Temperatur konstant

Problem

- ▶ beide Annahmen wenig realistisch
- ▶ erste Annahme aus thermodynamischer Sicht sogar falsch

Bislang zwei wesentliche Annahmen:

- ▶ unidirektionale Reaktion fernab des Gleichgewichts, ohne Einfluss der Produkte
- ▶ Temperatur konstant

Problem

- ▶ beide Annahmen wenig realistisch
- ▶ erste Annahme aus thermodynamischer Sicht sogar falsch

Rechtfertigung

- ▶ Vereinfachung zur Herleitung der Geschwindigkeitsgesetze der Elementarreaktionen

Bislang zwei wesentliche Annahmen:

- ▶ unidirektionale Reaktion fernab des Gleichgewichts, ohne Einfluss der Produkte
- ▶ Temperatur konstant

Problem

- ▶ beide Annahmen wenig realistisch
- ▶ erste Annahme aus thermodynamischer Sicht sogar falsch

Rechtfertigung

- ▶ Vereinfachung zur Herleitung der Geschwindigkeitsgesetze der Elementarreaktionen
- ☞ Beide Annahmen sollen im Folgenden gelockert werden.

Triebkraft einer Reaktion aus Sicht der Thermodynamik:

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

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:

$$K = \frac{a_C^{|\nu_C|} \cdot a_D^{|\nu_D|}}{a_A^{|\nu_A|} \cdot a_B^{|\nu_B|}} \quad (1)$$

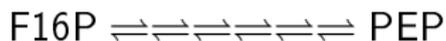
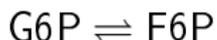
K Gleichgewichtskonstante

a_i (relative) Aktivitäten der Komponenten i

ν_i stöchiometrische Faktoren der Komponenten i

Beispiel aus der Biochemie: Glykolyse

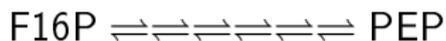
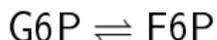
Glucose



Pyruvat

Beispiel aus der Biochemie: Glykolyse

Glucose



Pyruvat

☛ Der Metabolismus funktioniert wie die Staustufen auf einem Fluss.

Für eine reversible Reaktion erster Ordnung lässt sich allgemein als Reaktionsgleichung aufstellen:



Für eine reversible Reaktion erster Ordnung lässt sich allgemein als Reaktionsgleichung aufstellen:

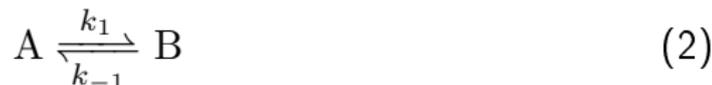


Hin- und Rückreaktion sind erster Ordnung, entsprechend gilt:

$$v_A = k_1[A] \quad (3)$$

$$v_B = k_{-1}[B] \quad (4)$$

Für eine reversible Reaktion erster Ordnung lässt sich allgemein als Reaktionsgleichung aufstellen:



Hin- und Rückreaktion sind erster Ordnung, entsprechend gilt:

$$v_A = k_1[A] \quad (3)$$

$$v_B = k_{-1}[B] \quad (4)$$

Die Gesamtänderung von [A] ist daher gegeben zu:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \quad (5)$$

Unter der Voraussetzung, dass $[A] = [A]_0$ für $t = 0$ und $[B]_0 = 0$, gilt für alle Zeiten t :

$$[A] + [B] = [A]_0 \quad (6)$$

und damit durch Umstellen natürlich auch

$$[B] = [A]_0 - [A] \quad (7)$$

Unter der Voraussetzung, dass $[A] = [A]_0$ für $t = 0$ und $[B]_0 = 0$, gilt für alle Zeiten t :

$$[A] + [B] = [A]_0 \quad (6)$$

und damit durch Umstellen natürlich auch

$$[B] = [A]_0 - [A] \quad (7)$$

Durch Einsetzen erhält man

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}([A]_0 - [A]) \quad (8)$$

$$= -k_1[A] + k_{-1}[A]_0 - k_{-1}[A] \quad (9)$$

$$= -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0 \quad (10)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0$$

“ Dies ist wieder eine Differenzialgleichung erster Ordnung; ihre Lösung lautet (wie man durch Differenzieren einfach überprüfen kann)

– Atkins, 4. Auflage

$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

Mögliches Vorgehen zur Lösung der Differenzialgleichung:

- 1 Separation der Variablen
- 2 Substitution (inkl. Differenziation)
- 3 Integration

Mögliches Vorgehen zur Lösung der Differenzialgleichung:

- 1 Separation der Variablen
- 2 Substitution (inkl. Differenziation)
- 3 Integration

Separation der Variablen

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0 \quad (11)$$

$$d[A] = (-(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0)dt \quad (12)$$

$$\frac{d[A]}{-(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0} = dt \quad (13)$$

Substitution und Differenziation nach $d[A]$

$$\int \frac{d[A]}{-(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0} = \int dt \quad \int \frac{dx}{x} = \ln x$$

Substitution und Differenziation nach $d[A]$

$$\int \frac{d[A]}{-(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0} = \int dt \quad \int \frac{dx}{x} = \ln x$$

$$u = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0 \quad (14)$$

$$\frac{du}{d[A]} = -(k_1 + k_{-1}) \quad (15)$$

$$d[A] = -\frac{1}{k_1 + k_{-1}} du \quad (16)$$

Einsetzen und unbestimmte Integration

$$-\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \int \frac{du}{u} = \int dt \quad (17)$$

$$-\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln (- (k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0) = t + c \quad (18)$$

Einsetzen und unbestimmte Integration

$$-\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \int \frac{du}{u} = \int dt \quad (17)$$

$$-\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \left(- (k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0 \right) = t + c \quad (18)$$

Bestimmung der Integrationskonstanten c

Anfangsbedingungen: $t = 0$ und damit $[A] = [A]_0$

$$-\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \left(- (k_1 + k_{-1})[A]_0 + k_{-1}[A]_0 \right) = 0 + c = c \quad (19)$$

Vereinfachung

Das Argument des Logarithmus lässt sich durch Ausmultiplizieren des linken Terms noch deutlich vereinfachen:

$$\begin{aligned} -(k_1 + k_{-1})[A]_0 + k_{-1}[A]_0 &= -k_1[A]_0 - k_{-1}[A]_0 + k_{-1}[A]_0 \\ &= -k_1[A]_0 \end{aligned} \quad (20)$$

Vereinfachung

Das Argument des Logarithmus lässt sich durch Ausmultiplizieren des linken Terms noch deutlich vereinfachen:

$$\begin{aligned} -(k_1 + k_{-1})[A]_0 + k_{-1}[A]_0 &= -k_1[A]_0 - k_{-1}[A]_0 + k_{-1}[A]_0 \\ &= -k_1[A]_0 \end{aligned} \quad (20)$$

Entsprechend ergibt sich für die Integrationskonstante c :

$$-\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln(-k_1[A]_0) = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln(k_1[A]_0) = c \quad (21)$$

Vereinfachung

Das Argument des Logarithmus lässt sich durch Ausmultiplizieren des linken Terms noch deutlich vereinfachen:

$$\begin{aligned} -(k_1 + k_{-1})[A]_0 + k_{-1}[A]_0 &= -k_1[A]_0 - k_{-1}[A]_0 + k_{-1}[A]_0 \\ &= -k_1[A]_0 \end{aligned} \quad (20)$$

Entsprechend ergibt sich für die Integrationskonstante c :

$$-\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln(-k_1[A]_0) = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln(k_1[A]_0) = c \quad (21)$$

☛ Einsetzen in die Lösung der Differenzialgleichung

Einsetzen in die Lösung der Differenzialgleichung

$$-\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln(- (k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0) = t + c$$

$$\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln(k_1[A]_0) = c$$

Einsetzen in die Lösung der Differenzialgleichung

$$-\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \left(- (k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0 \right) = t + c$$
$$\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln(k_1[A]_0) = c$$

Herausziehen von -1 aus dem Logarithmus auf der linken Seite:

$$\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \left((k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0 \right) = t + \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln(k_1[A]_0) \quad (22)$$

Umstellen, Ausklammern und Ausnutzen der Logarithmengesetze:

$$\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \left((k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0 \right) - \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln(k_1[A]_0) = t \quad (23)$$

$$\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \left(\frac{(k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0}{k_1[A]_0} \right) = t \quad (24)$$

Umstellen, Ausklammern und Ausnutzen der Logarithmengesetze:

$$\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \left((k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0 \right) - \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln(k_1[A]_0) = t \quad (23)$$

$$\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \left(\frac{(k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0}{k_1[A]_0} \right) = t \quad (24)$$

👉 Ziel der ganzen Übung: eine Beziehung für $[A]$

Spoiler:
$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

Vorfaktor auf die andere Seite bringen, anschließend exponenzieren:

$$\ln \left(\frac{(k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0}{k_1[A]_0} \right) = -(k_1 + k_{-1})t \quad (25)$$

$$\frac{(k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0}{k_1[A]_0} = e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (26)$$

Vorfaktor auf die andere Seite bringen, anschließend exponentizieren:

$$\ln \left(\frac{(k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0}{k_1[A]_0} \right) = -(k_1 + k_{-1})t \quad (25)$$

$$\frac{(k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0}{k_1[A]_0} = e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (26)$$

Weitere Umstellungen, Ausklammern von $[A]_0$ auf der rechten Seite:

$$(k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0 = k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t} [A]_0 \quad (27)$$

$$(k_1 + k_{-1})[A] = k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t} [A]_0 + k_{-1}[A]_0 \quad (28)$$

$$(k_1 + k_{-1})[A] = \left(k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t} \right) [A]_0 \quad (29)$$

$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \quad (30)$$

Ergebnis

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0$$
$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

Ergebnis

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0$$
$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

Anmerkungen

- ▶ Sicherlich gibt es auch andere Varianten, diese Differenzialgleichung zu lösen.
- ▶ Hier zwei wichtige Bedingungen vorausgesetzt:
 $[A] = [A]_0$ für $t = 0$ und $[B]_0 = 0$

Ergebnis

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0$$
$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

Anmerkungen

- ▶ Sicherlich gibt es auch andere Varianten, diese Differenzialgleichung zu lösen.
- ▶ Hier zwei wichtige Bedingungen vorausgesetzt:
 $[A] = [A]_0$ für $t = 0$ und $[B]_0 = 0$
- ☛ Nächster Schritt: Beziehung für $[B]$ herleiten

Unter der Voraussetzung, dass $[A] = [A]_0$ für $t = 0$ und $[B]_0 = 0$, gilt für alle Zeiten t :

$$[A] + [B] = [A]_0$$

$$[B] = [A]_0 - [A]$$

Unter der Voraussetzung, dass $[A] = [A]_0$ für $t = 0$ und $[B]_0 = 0$, gilt für alle Zeiten t :

$$[A] + [B] = [A]_0 \qquad [B] = [A]_0 - [A]$$

Einsetzen in die Lösung der Differenzialgleichung und Umstellen:

$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \qquad (31)$$

$$[A]_0 - [B] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \qquad (32)$$

$$[B] = -\frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 + [A]_0 \qquad (33)$$

Vereinfachung

- ▶ Erweitern des rechten Terms auf der rechten Seite (auch: Multiplikation mit einer – beliebig komplizierten – Eins)
- ▶ gemeinsamer Hauptnenner und Zusammenfassung

$$[B] = -\frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 + \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \quad (34)$$

$$[B] = \frac{-k_{-1} - k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t} + k_1 + k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \quad (35)$$

$$[B] = \frac{k_1 - k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \quad (36)$$

Direkter Vergleich der beiden Gleichungen für [A] und [B]

$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

$$[B] = \frac{k_1 - k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

Direkter Vergleich der beiden Gleichungen für [A] und [B]

$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

$$[B] = \frac{k_1 - k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

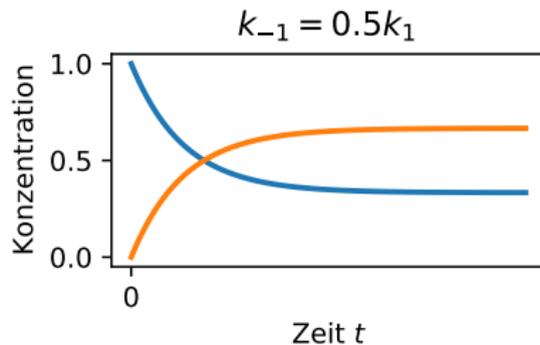
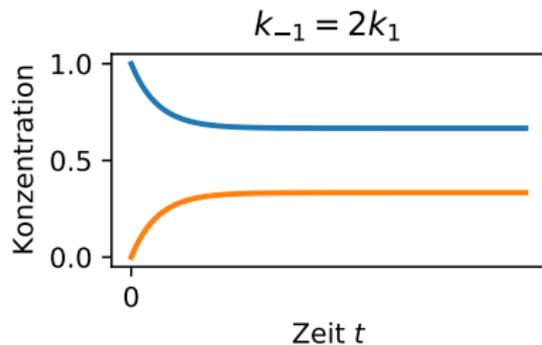
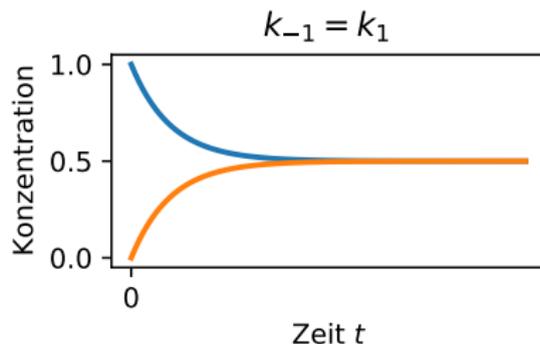
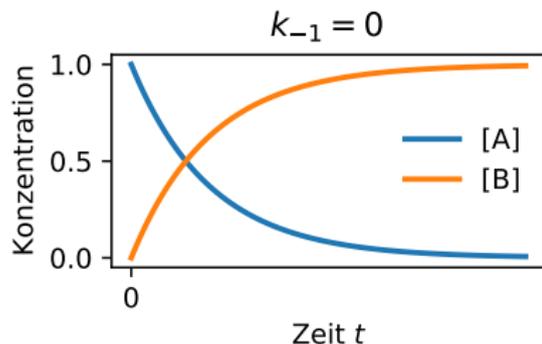
- ▶ subtile, aber entscheidende Unterschiede
- ▶ heben sich in leicht anderer Schreibweise klarer hervor

$$[A] = \frac{[A]_0}{k_1 + k_{-1}} \left(k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t} \right)$$

$$[B] = \frac{[A]_0}{k_1 + k_{-1}} \left(k_1 - k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t} \right)$$

Reversible Reaktionen erster Ordnung

Situation für unterschiedliche Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten



vollständig ablaufende Reaktion

$$[A] = [A]_{\infty} = 0 \text{ für } t = \infty$$

Reversible Reaktion

$$[A]_{\infty} \neq 0 \text{ für } t = \infty$$

vollständig ablaufende Reaktion

$$[A] = [A]_{\infty} = 0 \text{ für } t = \infty$$

Reversible Reaktion

$$[A]_{\infty} \neq 0 \text{ für } t = \infty$$

Charakteristika reversibler Reaktionen

- ▶ Der Netto-Umsatz der Reaktion ist nicht dann am Ende, wenn alles Edukt $[A]$ umgesetzt wurde, sondern wenn das Gleichgewicht von Hin- und Rückreaktion erreicht wurde.
- ▶ Für $t \rightarrow \infty$ streben die Konzentrationen von Edukt und Produkt ihren Gleichgewichtswerten $[A]_{\text{eq}}, [B]_{\text{eq}}$ zu.

vollständig ablaufende Reaktion

$$[A] = [A]_{\infty} = 0 \text{ für } t = \infty$$

Reversible Reaktion

$$[A]_{\infty} \neq 0 \text{ für } t = \infty$$

Charakteristika reversibler Reaktionen

- ▶ Der Netto-Umsatz der Reaktion ist nicht dann am Ende, wenn alles Edukt $[A]$ umgesetzt wurde, sondern wenn das Gleichgewicht von Hin- und Rückreaktion erreicht wurde.
- ▶ Für $t \rightarrow \infty$ streben die Konzentrationen von Edukt und Produkt ihren Gleichgewichtswerten $[A]_{\text{eq}}, [B]_{\text{eq}}$ zu.
- ☛ Nächste Aufgabe:
Beziehungen für $[A]_{\text{eq}}, [B]_{\text{eq}}$ herleiten

Allgemeine Beziehung für [A] und [B]

$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

$$[B] = \frac{k_1 - k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

Allgemeine Beziehung für [A] und [B]

$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

$$[B] = \frac{k_1 - k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

Da $\exp(-x) \rightarrow 0$ für $x \rightarrow \infty$:

$$[A]_{\text{eq}} = [A]_{\infty} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \quad (37)$$

$$[B]_{\text{eq}} = [A]_0 - [A]_{\text{eq}} = [B]_{\infty} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \quad (38)$$

Gleichgewichtskonstante K

- ▶ lässt sich näherungsweise aus dem Verhältnis (Quotient) der Gleichgewichtskonzentrationen von Produkt und Edukt bestimmen

Gleichgewichtskonstante K

- ▶ lässt sich näherungsweise aus dem Verhältnis (Quotient) der Gleichgewichtskonzentrationen von Produkt und Edukt bestimmen

Einsetzen der Beziehungen für $[A]_{\text{eq}}$ und $[B]_{\text{eq}}$:

$$K = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{\frac{k_1}{k_1+k_{-1}}[A]_0}{\frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}}[A]_0} \quad (39)$$

$$K = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (40)$$

Gleichgewichtskonstante K

- ▶ lässt sich näherungsweise aus dem Verhältnis (Quotient) der Gleichgewichtskonzentrationen von Produkt und Edukt bestimmen

Einsetzen der Beziehungen für $[A]_{\text{eq}}$ und $[B]_{\text{eq}}$:

$$K = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{\frac{k_1}{k_1+k_{-1}}[A]_0}{\frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}}[A]_0} \quad (39)$$

$$K = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (40)$$

☛ formal identisch mit dem *Massenwirkungsgesetz*

Massenwirkungsgesetz (aus der Kinetik abgeleitet)

$$K = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Massenwirkungsgesetz (aus der Kinetik abgeleitet)

$$K = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

zweifache Bedeutung

theoretisch verknüpft Thermodynamik (Gleichgewichtskonstante K) mit Kinetik (Geschwindigkeitskonstanten k)

praktisch Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten K und einer Geschwindigkeitskonstanten erlaubt Berechnung der anderen Geschwindigkeitskonstante

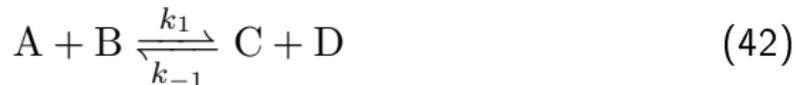
Reversible Reaktionen erster Ordnung

Reversible Reaktionen zweiter Ordnung

Bedeutung für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Für eine reversible Reaktion zweiter Ordnung lässt sich allgemein als Reaktionsgleichung aufstellen:



Für eine reversible Reaktion zweiter Ordnung lässt sich allgemein als Reaktionsgleichung aufstellen:



Hin- und Rückreaktion sind zweiter Ordnung, entsprechend gilt:

$$v_A = v_B = k_1[A][B] \quad (43)$$

$$v_C = v_D = k_{-1}[C][D] \quad (44)$$

Für eine reversible Reaktion zweiter Ordnung lässt sich allgemein als Reaktionsgleichung aufstellen:



Hin- und Rückreaktion sind zweiter Ordnung, entsprechend gilt:

$$v_A = v_B = k_1[A][B] \quad (43)$$

$$v_C = v_D = k_{-1}[C][D] \quad (44)$$

Entsprechend lässt sich das Geschwindigkeitsgesetz aufstellen:

$$v_x(t) = \frac{dx}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C][D] \quad (45)$$

- ▶ Diesmal keine Herleitung der Beziehungen für die Konzentrationen der Edukte bzw. Produkte
- ▶ alternative Sicht auf das chemische Gleichgewicht, die anschließend noch wichtig wird

- ▶ Diesmal keine Herleitung der Beziehungen für die Konzentrationen der Edukte bzw. Produkte
- ▶ alternative Sicht auf das chemische Gleichgewicht, die anschließend noch wichtig wird

chemisches Gleichgewicht

Reaktionsvariable x ändert sich nicht mehr mit der Zeit:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=x_{\text{eq}}} \stackrel{!}{=} 0 \quad (46)$$

☛ Der Index „eq“ weist auf die Gleichgewichtsbedingung hin.

Einsetzen in das Zeitgesetz

$$\frac{dx}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C][D]$$

$$0 = k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} - k_{-1}[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}} \quad (47)$$

$$k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} = k_{-1}[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}} \quad (48)$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} = K \quad (49)$$

Einsetzen in das Zeitgesetz

$$\frac{dx}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C][D]$$

$$0 = k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} - k_{-1}[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}} \quad (47)$$

$$k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} = k_{-1}[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}} \quad (48)$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} = K \quad (49)$$

☛ K ist die (thermodynamische) Gleichgewichtskonstante

Einsetzen in das Zeitgesetz

$$\frac{dx}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C][D]$$

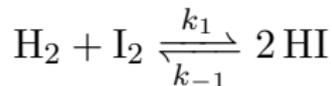
$$0 = k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} - k_{-1}[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}} \quad (47)$$

$$k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} = k_{-1}[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}} \quad (48)$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} = K \quad (49)$$

- K ist die (thermodynamische) Gleichgewichtskonstante
- Gleichung entspricht formal dem Massenwirkungsgesetz

Beispiel: Bildung von Iodwasserstoff (Bodenstein)



- ▶ Hin- und Rückreaktion jeweils Reaktion zweiter Ordnung
- ▶ Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K aus Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten k_1, k_{-1}

$$\frac{[\text{HI}]_{\text{eq}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{eq}}[\text{I}]_{\text{eq}}} = K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

☞ aber: eigentlicher Reaktionsmechanismus weitaus komplexer

Reversible Reaktionen erster Ordnung

Reversible Reaktionen zweiter Ordnung

Bedeutung für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Wesentliche Annahmen zur Definition der Elementarreaktionen:

- ▶ unidirektionale Reaktion, kein Einfluss der Produkte
- ▶ Temperatur konstant

Wesentliche Annahmen zur Definition der Elementarreaktionen:

- ▶ unidirektionale Reaktion, kein Einfluss der Produkte
- ▶ Temperatur konstant

Thermodynamik und empirische Kinetik:

- ▶ Chemische Reaktionen sind immer Gleichgewichtsreaktionen.
- ▶ Chemische Reaktionen sind oft temperaturabhängig.

Wesentliche Annahmen zur Definition der Elementarreaktionen:

- ▶ unidirektionale Reaktion, kein Einfluss der Produkte
- ▶ Temperatur konstant

Thermodynamik und empirische Kinetik:

- ▶ Chemische Reaktionen sind immer Gleichgewichtsreaktionen.
- ▶ Chemische Reaktionen sind oft temperaturabhängig.

Hinweise für kinetische Untersuchungen:

- ▶ fern des Gleichgewichtes (und bei konstanten Temperaturen)
- ▶ Ausschließen von Rückreaktionen und Temperatureinflüssen
- ▶ Temperatureinfluss separat untersuchen (immer nur ein Parameter)

Wie erzeugt man Nichtgleichgewichtszustände?

- ▶ anfangs nur Edukte, keine Produkte
- ▶ Produkte kontinuierlich entfernen

Wie erzeugt man Nichtgleichgewichtszustände?

- ▶ anfangs nur Edukte, keine Produkte
- ▶ Produkte kontinuierlich entfernen
- ☛ nur für langsame Prozesse möglich
- ☛ beste Zeitauflösung: ca. $1 \times 10^{-3} \text{ s}$

Wie erzeugt man Nichtgleichgewichtszustände?

- ▶ anfangs nur Edukte, keine Produkte
- ▶ Produkte kontinuierlich entfernen
- ☞ nur für langsame Prozesse möglich
- ☞ beste Zeitauflösung: ca. 1×10^{-3} s

Wie erzeugt man *schnell* Nichtgleichgewichtszustände?

- ▶ sprunghafte Änderung einer thermodynamischen Größe
- ▶ sehr schnelle Erzeugung eines angeregten Zustands

Wie erzeugt man Nichtgleichgewichtszustände?

- ▶ anfangs nur Edukte, keine Produkte
- ▶ Produkte kontinuierlich entfernen
- ☞ nur für langsame Prozesse möglich
- ☞ beste Zeitauflösung: ca. 1×10^{-3} s

Wie erzeugt man *schnell* Nichtgleichgewichtszustände?

- ▶ sprunghafte Änderung einer thermodynamischen Größe
- ▶ sehr schnelle Erzeugung eines angeregten Zustands
- ☞ Relaxationsmethoden (Eigen)
- ☞ Blitzlicht-Photolyse (Norrish & Porter)

Relaxationsmethoden (Eigen)

- ▶ schnelle Auslenkung aus dem Gleichgewicht (schnell gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit)
- ▶ Beispiele: Temperatursprung (mit Pulslaser bis ca. 1×10^{-9} s), Drucksprung (bis ca. 1×10^{-6} s)

Relaxationsmethoden (Eigen)

- ▶ schnelle Auslenkung aus dem Gleichgewicht (schnell gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit)
- ▶ Beispiele: Temperatursprung (mit Pulslaser bis ca. 1×10^{-9} s), Drucksprung (bis ca. 1×10^{-6} s)

Verknüpfung von Thermodynamik und Kinetik

$$K = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \left(\frac{dx}{dt} \right)_{x=x_{\text{eq}}} \stackrel{!}{=} 0$$

Relaxationsmethoden (Eigen)

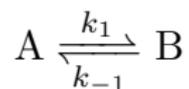
- ▶ schnelle Auslenkung aus dem Gleichgewicht (schnell gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit)
- ▶ Beispiele: Temperatursprung (mit Puls laser bis ca. 1×10^{-9} s), Drucksprung (bis ca. 1×10^{-6} s)

Verknüpfung von Thermodynamik und Kinetik

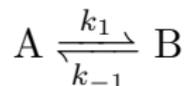
$$K = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \left(\frac{dx}{dt} \right)_{x=x_{\text{eq}}} \stackrel{!}{=} 0$$

- ☛ K hängt von Systemgrößen ab (Temperatur, Druck, ...)
- ☛ Auslenkung aus dem Gleichgewicht setzt chemische Reaktionen in Richtung neuem Gleichgewicht in Gang

Einfaches Beispiel:



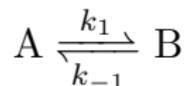
Einfaches Beispiel:



Für das Gleichgewicht gilt:

$$k_1[A]_{\text{eq}} = k_{-1}[B]_{\text{eq}} \quad (50)$$

Einfaches Beispiel:



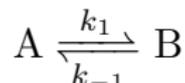
Für das Gleichgewicht gilt:

$$k_1[A]_{\text{eq}} = k_{-1}[B]_{\text{eq}} \quad (50)$$

Für die Auslenkung vom Gleichgewicht gelte:

$$[A] = x + [A]_{\text{eq}} \quad [B] = [B]_{\text{eq}} - x \quad (51)$$

Einfaches Beispiel:



Für das Gleichgewicht gilt:

$$k_1[A]_{\text{eq}} = k_{-1}[B]_{\text{eq}} \quad (50)$$

Für die Auslenkung vom Gleichgewicht gelte:

$$[A] = x + [A]_{\text{eq}} \quad [B] = [B]_{\text{eq}} - x \quad (51)$$

und damit:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] = -k_1([A]_{\text{eq}} + x) + k_{-1}([B]_{\text{eq}} - x) \quad (52)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1([A]_{\text{eq}} + x) + k_{-1}([B]_{\text{eq}} - x)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1([A]_{\text{eq}} + x) + k_{-1}([B]_{\text{eq}} - x)$$

Ausmultiplizieren und Umstellen

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A]_{\text{eq}} - k_1x + k_{-1}[B]_{\text{eq}} - k_{-1}x \\ &= -k_1[A]_{\text{eq}} + k_{-1}[B]_{\text{eq}} - k_1x - k_{-1}x\end{aligned}\tag{53}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1([A]_{\text{eq}} + x) + k_{-1}([B]_{\text{eq}} - x)$$

Ausmultiplizieren und Umstellen

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A]_{\text{eq}} - k_1x + k_{-1}[B]_{\text{eq}} - k_{-1}x \\ &= -k_1[A]_{\text{eq}} + k_{-1}[B]_{\text{eq}} - k_1x - k_{-1}x\end{aligned}\tag{53}$$

Rückbesinnung auf die Gleichgewichtsbedingung:

$$k_1[A]_{\text{eq}} = k_{-1}[B]_{\text{eq}}\tag{54}$$

$$k_1[A]_{\text{eq}} - k_{-1}[B]_{\text{eq}} = 0 = -k_1[A]_{\text{eq}} + k_{-1}[B]_{\text{eq}}\tag{55}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1([A]_{\text{eq}} + x) + k_{-1}([B]_{\text{eq}} - x)$$

Ausmultiplizieren und Umstellen

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A]_{\text{eq}} - k_1x + k_{-1}[B]_{\text{eq}} - k_{-1}x \\ &= -k_1[A]_{\text{eq}} + k_{-1}[B]_{\text{eq}} - k_1x - k_{-1}x\end{aligned}\quad (53)$$

Rückbesinnung auf die Gleichgewichtsbedingung:

$$k_1[A]_{\text{eq}} = k_{-1}[B]_{\text{eq}} \quad (54)$$

$$k_1[A]_{\text{eq}} - k_{-1}[B]_{\text{eq}} = 0 = -k_1[A]_{\text{eq}} + k_{-1}[B]_{\text{eq}} \quad (55)$$

☛ Terme mit den Gleichgewichtskonzentrationen heben sich auf

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1x - k_{-1}x = -(k_1 + k_{-1})x \quad (56)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1x - k_{-1}x = -(k_1 + k_{-1})x \quad (56)$$

- Sieht aus wie das Geschwindigkeitsgesetz für die Elementarreaktion erster Ordnung (mit bekannter Lösung)!

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1x - k_{-1}x = -(k_1 + k_{-1})x \quad (56)$$

- Sieht aus wie das Geschwindigkeitsgesetz für die Elementarreaktion erster Ordnung (mit bekannter Lösung)!

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad [A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_{-1})x \quad x = x_0 \exp(- (k_1 + k_{-1})t) \quad (57)$$

Ergebnis: Relaxation ist immer ein Prozess erster Ordnung

$$x = x_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\tau} = k_1 + k_{-1} \quad (58)$$

τ Relaxationszeit

x_0 Auslenkung des Systems aus dem Gleichgewicht unmittelbar nach der Auslenkung

x Entfernung vom Gleichgewicht zum Zeitpunkt t

Ergebnis: Relaxation ist immer ein Prozess erster Ordnung

$$x = x_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\tau} = k_1 + k_{-1} \quad (58)$$

τ Relaxationszeit

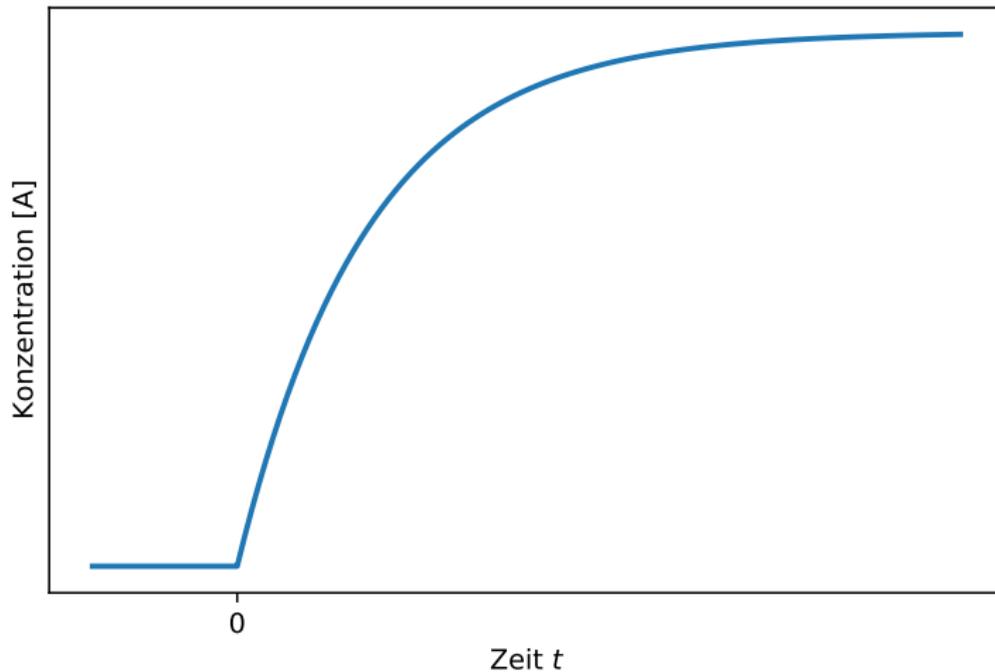
x_0 Auslenkung des Systems aus dem Gleichgewicht unmittelbar nach der Auslenkung

x Entfernung vom Gleichgewicht zum Zeitpunkt t

- Rückkehr ins Gleichgewicht (τ) abhängig von der Größe der beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_{-1}

Rückkehr ins Gleichgewicht

Relaxation als Prozess erster Ordnung



Bedeutung für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

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

- ▶ K bestimmbar im Gleichgewicht (beliebig langsame Methoden!)
- ▶ $\frac{dx}{dt}$ messbar (z.B. photometrisch)
- ▶ τ aus linearer Auftragung von $\ln x$ gegen t bestimmbar

Bedeutung für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

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

- ▶ K bestimmbar im Gleichgewicht (beliebig langsame Methoden!)
- ▶ $\frac{dx}{dt}$ messbar (z.B. photometrisch)
- ▶ τ aus linearer Auftragung von $\ln x$ gegen t bestimmbar
- ☛ k_1, k_{-1} bestimmbar aus der Messung von τ und K im neuen Gleichgewicht

Bedeutung für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

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

- ▶ K bestimmbar im Gleichgewicht (beliebig langsame Methoden!)
- ▶ $\frac{dx}{dt}$ messbar (z.B. photometrisch)
- ▶ τ aus linearer Auftragung von $\ln x$ gegen t bestimmbar

- ☛ k_1, k_{-1} bestimmbar aus der Messung von τ und K im neuen Gleichgewicht
- ☛ Relaxation immer Prozess erster Ordnung, unabhängig von der Ordnung der Reaktion

Reversible Reaktionen erster Ordnung

Reversible Reaktionen zweiter Ordnung

Bedeutung für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Frage

Warum lagern Sie bestimmte Lebensmittel im Kühlschrank?
Wieso verlängert das deren Haltbar- und damit Essbarkeit?
Was erwarten Sie daraus für den Einfluss der Temperatur
auf die Reaktionsgeschwindigkeit?

Frage

Warum lagern Sie bestimmte Lebensmittel im Kühlschrank?
Wieso verlängert das deren Haltbar- und damit Essbarkeit?
Was erwarten Sie daraus für den Einfluss der Temperatur
auf die Reaktionsgeschwindigkeit?

Wie stark verändert sich die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen
für einen Temperaturunterschied von 10 K (für Temperaturen nahe
der Raumtemperatur) typischerweise? Schätzen Sie . . .

Frage

Warum lagern Sie bestimmte Lebensmittel im Kühlschrank?
Wieso verlängert das deren Haltbar- und damit Essbarkeit?
Was erwarten Sie daraus für den Einfluss der Temperatur
auf die Reaktionsgeschwindigkeit?

Wie stark verändert sich die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen
für einen Temperaturunterschied von 10 K (für Temperaturen nahe
der Raumtemperatur) typischerweise? Schätzen Sie ...

Was bedeutet das für wechselwarme Tiere und deren Stoffwechsel?
Wären Dinosaurier im heutigen Klima überlebensfähig?

Welcher Parameter ist für die Temperaturabhängigkeit verantwortlich?

Geschwindigkeitsgesetze der Reaktionen erster bis dritter Ordnung

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

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

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

Welcher Parameter ist für die Temperaturabhängigkeit verantwortlich?

Geschwindigkeitsgesetze der Reaktionen erster bis dritter Ordnung

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

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

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

- ▶ Konzentrationen können nicht temperaturabhängig sein.

Welcher Parameter ist für die Temperaturabhängigkeit verantwortlich?

Geschwindigkeitsgesetze der Reaktionen erster bis dritter Ordnung

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

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

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

- ▶ Konzentrationen können nicht temperaturabhängig sein.
- ▶ Nur die Geschwindigkeitskonstante k kommt in Betracht.

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit

Quantitativer Zusammenhang aufgrund empirischer Daten



Svante Arrhenius (1889; NB 1903)

quantitativer Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund empirischer Daten



Arrhenius, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 4(1889):226–248

Svante Arrhenius (1889; NB 1903)

quantitativer Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund empirischer Daten



genereller Zusammenhang zwischen der (absoluten) Temperatur T (in K) und der Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion:

$$k = k_0 e^{-A/T} \quad (59)$$

Svante Arrhenius (1889; NB 1903)

quantitativer Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund empirischer Daten



genereller Zusammenhang zwischen der (absoluten) Temperatur T (in K) und der Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion:

$$k = k_0 e^{-A/T} \quad (59)$$

➡ Bedeutung der Parameter k_0 und A noch zu diskutieren

Svante Arrhenius (1889; NB 1903)

quantitativer Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund empirischer Daten



genereller Zusammenhang zwischen der (absoluten) Temperatur T (in K) und der Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion:

$$k = k_0 e^{-A/T} \quad (59)$$

- ☛ Bedeutung der Parameter k_0 und A noch zu diskutieren
- ☛ entspricht noch nicht ganz der heute gebräuchlichen Form

Erweiterung des Exponenten mit der Boltzmann-Konstante k_B :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{k_B A}{k_B T}\right) \quad (60)$$

- ▶ Exponent muss einheitenlos sein
- ▶ $k_B A$ muss die Dimension einer Energie haben

Erweiterung des Exponenten mit der Boltzmann-Konstante k_B :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{k_B A}{k_B T}\right) \quad (60)$$

- ▶ Exponent muss einheitenlos sein
- ▶ $k_B A$ muss die Dimension einer Energie haben

$$\varepsilon_A = k_B A \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{k_B T}\right) \quad (61)$$

Erweiterung des Exponenten mit der Boltzmann-Konstante k_B :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{k_B A}{k_B T}\right) \quad (60)$$

- ▶ Exponent muss einheitenlos sein
- ▶ $k_B A$ muss die Dimension einer Energie haben

$$\varepsilon_A = k_B A \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{k_B T}\right) \quad (61)$$

Exkurs in die statistische Thermodynamik

- ▶ Exponentialterm gibt den Bruchteil der Teilchen (Moleküle) an, die eine Energie $\geq \varepsilon_A$ besitzen



Übergang vom mikroskopischen zum makroskopischen Bild

- ▶ Betrachtung von Systemen statt einzelnen Teilchen
- ▶ Erweiterung des Exponenten mit der Avogadro-Konstante N_A

Übergang vom mikroskopischen zum makroskopischen Bild

- ▶ Betrachtung von Systemen statt einzelnen Teilchen
- ▶ Erweiterung des Exponenten mit der Avogadro-Konstante N_A

Zusammenhang zwischen Boltzmann-Konstante k_B ,
Avogadro-Konstante N_A und universeller Gaskonstante R

$$R = N_A \cdot k_B \quad (62)$$



Übergang vom mikroskopischen zum makroskopischen Bild

- ▶ Betrachtung von Systemen statt einzelnen Teilchen
- ▶ Erweiterung des Exponenten mit der Avogadro-Konstante N_A

Zusammenhang zwischen Boltzmann-Konstante k_B ,
Avogadro-Konstante N_A und universeller Gaskonstante R

$$R = N_A \cdot k_B \quad (62)$$

Einsetzen in den Exponentialterm

$$\frac{\varepsilon_A}{k_B T} = \frac{N_A \varepsilon_A}{N_A k_B T} = \frac{E_A}{RT} \quad (63)$$

Arrhenius-Gleichung

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (64)$$

E_A Aktivierungsenergie

k_0 präexponentieller Faktor oder *Frequenzfaktor*

Arrhenius-Gleichung

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (64)$$

E_A Aktivierungsenergie

k_0 präexponentieller Faktor oder *Frequenzfaktor*

Auswertung experimenteller Daten: logarithmierte Form

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (65)$$

Arrhenius-Gleichung

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (64)$$

E_A Aktivierungsenergie

k_0 präexponentieller Faktor oder *Frequenzfaktor*

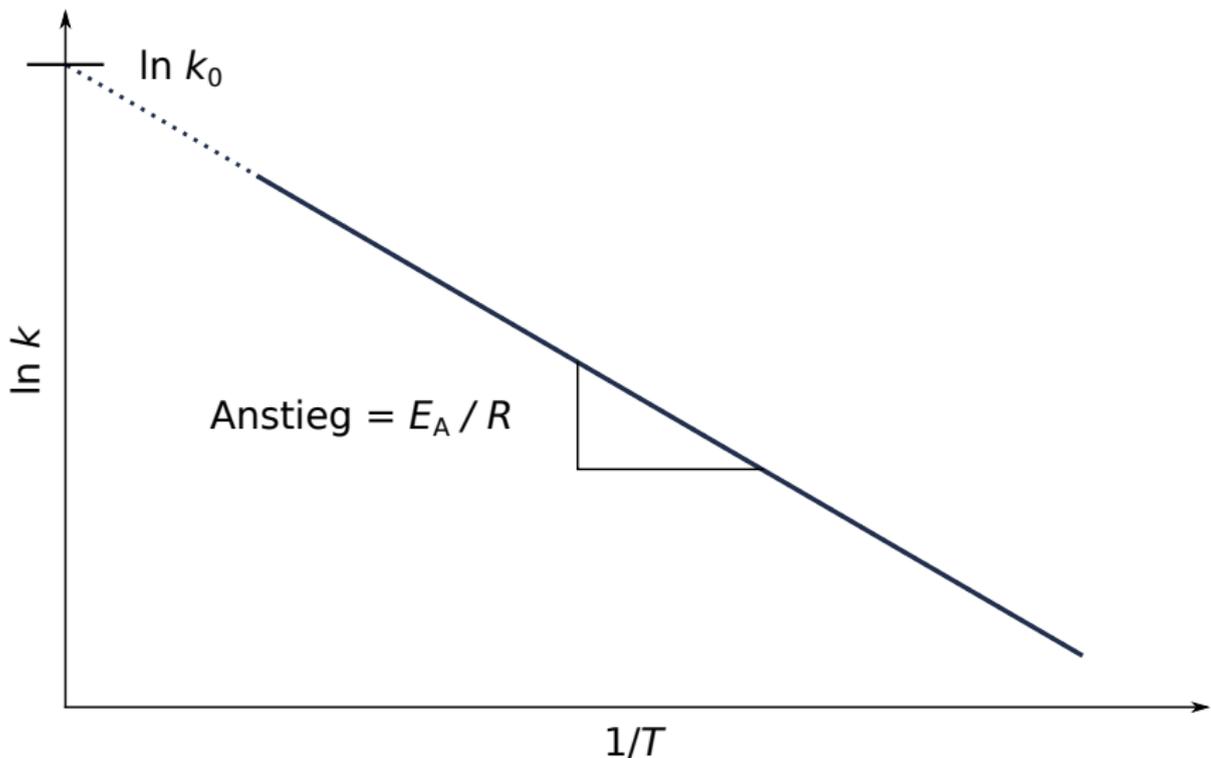
Auswertung experimenteller Daten: logarithmierte Form

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (65)$$

☛ Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ (oder in der Praxis $10^3/T$)

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit

Logarithmische Auftragung zur Bestimmung der Arrhenius-Parameter



Bedeutung der Arrhenius-Gleichung

1 empirisch

- Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k für beliebige andere Temperaturen durch Inter-/Extrapolation vorhandener Daten
- E_A Maß für die Temperaturabhängigkeit von k .

Bedeutung der Arrhenius-Gleichung

1 empirisch

- Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k für beliebige andere Temperaturen durch Inter-/Extrapolation vorhandener Daten
- E_A Maß für die Temperaturabhängigkeit von k .

2 theoretisch

- ermöglicht einfaches (naives) Bild zur Erklärung, warum auch thermodynamisch erlaubte Reaktionen ($\Delta G < 0$) nicht unter allen Bedingungen immer ablaufen
- wird gleich noch etwas näher ausgeführt ...

Bedeutung der Arrhenius-Gleichung

1 empirisch

- Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k für beliebige andere Temperaturen durch Inter-/Extrapolation vorhandener Daten
- E_A Maß für die Temperaturabhängigkeit von k .

2 theoretisch

- ermöglicht einfaches (naives) Bild zur Erklärung, warum auch thermodynamisch erlaubte Reaktionen ($\Delta G < 0$) nicht unter allen Bedingungen immer ablaufen
- wird gleich noch etwas näher ausgeführt ...

☛ hohe Aktivierungsenergie gleichbedeutend mit einer starken Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Spezialfälle

- ▶ $E_A = 0$
 - Reaktionsgeschwindigkeit temperaturunabhängig
 - Arrhenius-Diagramm ergibt eine horizontale Gerade. (Konstante)

Spezialfälle

- ▶ $E_A = 0$
 - Reaktionsgeschwindigkeit temperaturunabhängig
 - Arrhenius-Diagramm ergibt eine horizontale Gerade. (Konstante)
- ▶ $E_A < 0$
 - formal negative Aktivierungsenergie
 - Hinweis auf einen komplexen Reaktionsmechanismus
 - Arrhenius-Diagramm ergibt eine ansteigende Gerade.

Spezialfälle

- ▶ $E_A = 0$
 - Reaktionsgeschwindigkeit temperaturunabhängig
 - Arrhenius-Diagramm ergibt eine horizontale Gerade. (Konstante)
- ▶ $E_A < 0$
 - formal negative Aktivierungsenergie
 - Hinweis auf einen komplexen Reaktionsmechanismus
 - Arrhenius-Diagramm ergibt eine ansteigende Gerade.

☛ in allen Fällen linearer Zusammenhang im Arrhenius-Diagramm

Spezialfälle

- ▶ $E_A = 0$
 - Reaktionsgeschwindigkeit temperaturunabhängig
 - Arrhenius-Diagramm ergibt eine horizontale Gerade. (Konstante)

 - ▶ $E_A < 0$
 - formal negative Aktivierungsenergie
 - Hinweis auf einen komplexen Reaktionsmechanismus
 - Arrhenius-Diagramm ergibt eine ansteigende Gerade.
- ☛ in allen Fällen linearer Zusammenhang im Arrhenius-Diagramm
- ☛ empirisch nicht immer gegeben

Spezialfälle

- ▶ $E_A = 0$
 - Reaktionsgeschwindigkeit temperaturunabhängig
 - Arrhenius-Diagramm ergibt eine horizontale Gerade. (Konstante)

- ▶ $E_A < 0$
 - formal negative Aktivierungsenergie
 - Hinweis auf einen komplexen Reaktionsmechanismus
 - Arrhenius-Diagramm ergibt eine ansteigende Gerade.

- ☛ in allen Fällen linearer Zusammenhang im Arrhenius-Diagramm
- ☛ empirisch nicht immer gegeben
- ☛ Was muss passieren, damit der Zusammenhang nichtlinear wird?

Bisherige Annahme

- ▶ Aktivierungsenergie E_A temperaturunabhängig, $\frac{dE_A}{dT} = 0$
- ▶ linearer Zusammenhang im Arrhenius-Diagramm

Bisherige Annahme

- ▶ Aktivierungsenergie E_A temperaturunabhängig, $\frac{dE_A}{dT} = 0$
- ▶ linearer Zusammenhang im Arrhenius-Diagramm

Empirischer Befund

- ▶ zuweilen nichtlinearer Zusammenhang im Arrhenius-Diagramm
- ▶ Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie, $\frac{dE_A}{dT} \neq 0$

Bisherige Annahme

- ▶ Aktivierungsenergie E_A temperaturunabhängig, $\frac{dE_A}{dT} = 0$
- ▶ linearer Zusammenhang im Arrhenius-Diagramm

Empirischer Befund

- ▶ zuweilen nichtlinearer Zusammenhang im Arrhenius-Diagramm
- ▶ Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie, $\frac{dE_A}{dT} \neq 0$

Wie lässt sich trotzdem die Aktivierungsenergie bestimmen?

- ▶ Aktivierungsenergie ergibt sich aus dem Anstieg
- ▶ Anstieg ist nichts anderes als die erste Ableitung...

Bisherige Annahme

- ▶ Aktivierungsenergie E_A temperaturunabhängig, $\frac{dE_A}{dT} = 0$
- ▶ linearer Zusammenhang im Arrhenius-Diagramm

Empirischer Befund

- ▶ zuweilen nichtlinearer Zusammenhang im Arrhenius-Diagramm
- ▶ Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie, $\frac{dE_A}{dT} \neq 0$

Wie lässt sich trotzdem die Aktivierungsenergie bestimmen?

- ▶ Aktivierungsenergie ergibt sich aus dem Anstieg
- ▶ Anstieg ist nichts anderes als die erste Ableitung...
- ☛ Arrhenius-Gleichung ableiten!

Differenzieren der Arrhenius-Gleichung

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \left(\ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \right) \frac{d}{dT} \quad (66)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = (-1) \cdot -\frac{E_A}{RT^2} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (67)$$

$$E_A = RT^2 \left(\frac{d \ln k}{dT} \right) = -R \left(\frac{d \ln k}{d(1/T)} \right) \quad (68)$$

Differenzieren der Arrhenius-Gleichung

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \left(\ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \right) \frac{d}{dT} \quad (66)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = (-1) \cdot -\frac{E_A}{RT^2} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (67)$$

$$E_A = RT^2 \left(\frac{d \ln k}{dT} \right) = -R \left(\frac{d \ln k}{d(1/T)} \right) \quad (68)$$

- rechter Term in Klammern gleichbedeutend mit dem Anstieg in einem Punkt bei der Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$.

Arrhenius-Gleichung und Arrhenius-Parameter

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

E_A Aktivierungsenergie

k_0 präexponentieller Faktor oder *Frequenzfaktor*

Arrhenius-Gleichung und Arrhenius-Parameter

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

E_A Aktivierungsenergie

k_0 präexponentieller Faktor oder *Frequenzfaktor*

- Betrachtung des Verlaufs der potentiellen Energie der an einer Reaktion beteiligten Moleküle als Funktion der Reaktionskoordinate

Arrhenius-Gleichung und Arrhenius-Parameter

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

E_A Aktivierungsenergie

k_0 präexponentieller Faktor oder *Frequenzfaktor*

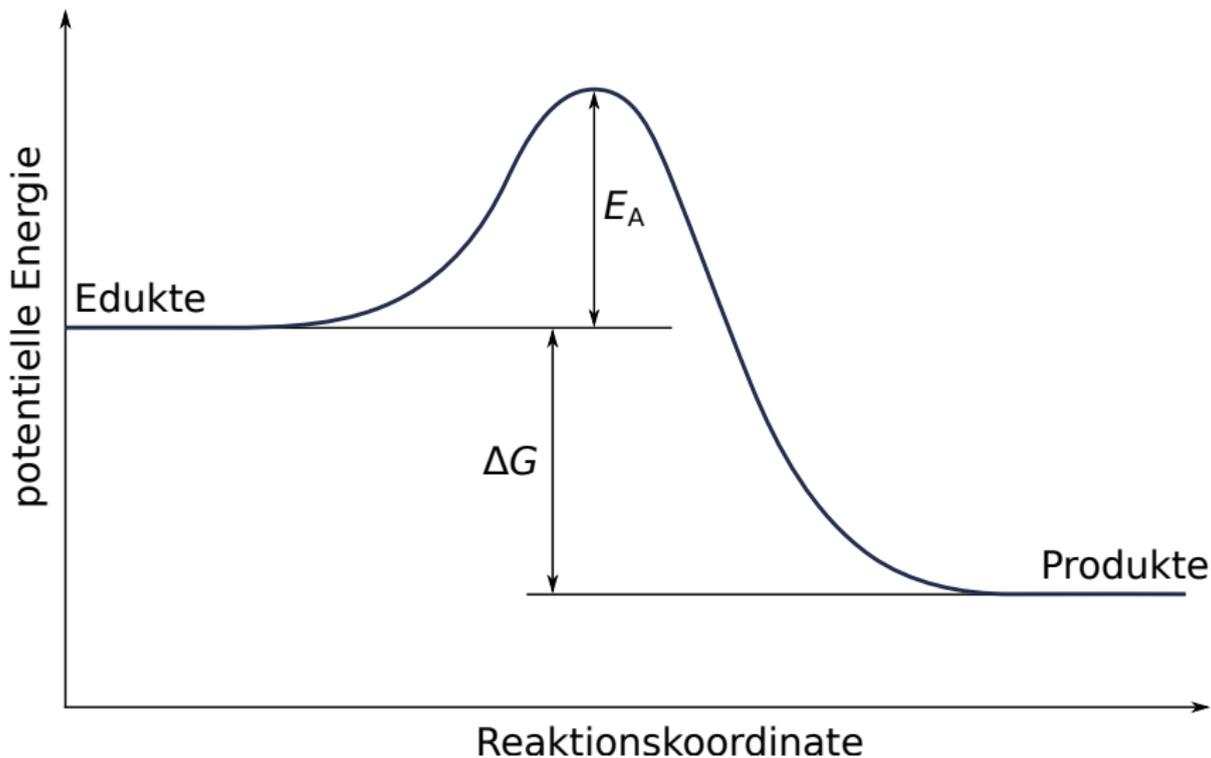
- ☛ Betrachtung des Verlaufs der potentiellen Energie der an einer Reaktion beteiligten Moleküle als Funktion der Reaktionskoordinate

Reaktionskoordinate

alle Bewegungen, die unmittelbar am Reaktionsgeschehen beteiligt sind

Interpretation der Arrhenius-Parameter

Potentielle Energie als Funktion der Reaktionskoordinate



Einfaches mechanistisches Bild chemischer Reaktionen

- ▶ Reaktionen werden durch Stöße der beteiligten Moleküle initiiert.

Einfaches mechanistisches Bild chemischer Reaktionen

- ▶ Reaktionen werden durch Stöße der beteiligten Moleküle initiiert.

Bedeutung der Arrhenius-Parameter

- ▶ Aktivierungsenergie E_A : kinetische Energie der Edukte, die für die Reaktion mindestens notwendig ist
- ▶ Frequenzfaktor k_0 : Maß für die Stoßhäufigkeit, unabhängig von der Energie der Stöße
- ▶ Produkt aus E_A und k_0 : Häufigkeit *erfolgreicher Stöße*

Einfaches mechanistisches Bild chemischer Reaktionen

- ▶ Reaktionen werden durch Stöße der beteiligten Moleküle initiiert.

Bedeutung der Arrhenius-Parameter

- ▶ Aktivierungsenergie E_A : kinetische Energie der Edukte, die für die Reaktion mindestens notwendig ist
 - ▶ Frequenzfaktor k_0 : Maß für die Stoßhäufigkeit, unabhängig von der Energie der Stöße
 - ▶ Produkt aus E_A und k_0 : Häufigkeit *erfolgreicher Stöße*
- ☞ einfaches Bild, gilt so nur für die Gasphase

Einfaches mechanistisches Bild chemischer Reaktionen

- ▶ Reaktionen werden durch Stöße der beteiligten Moleküle initiiert.

Bedeutung der Arrhenius-Parameter

- ▶ Aktivierungsenergie E_A : kinetische Energie der Edukte, die für die Reaktion mindestens notwendig ist
 - ▶ Frequenzfaktor k_0 : Maß für die Stoßhäufigkeit, unabhängig von der Energie der Stöße
 - ▶ Produkt aus E_A und k_0 : Häufigkeit *erfolgreicher Stöße*
-
- ☛ einfaches Bild, gilt so nur für die Gasphase
 - ☛ Details werden in späteren Vorlesungen betrachtet

aktivierter Komplex

Anordnung von Atomen, die ungefähr dem Maximum der potentiellen Energie in der Auftragung der potentiellen Energie gegen die Reaktionskoordinate entspricht

aktivierter Komplex

Anordnung von Atomen, die ungefähr dem Maximum der potentiellen Energie in der Auftragung der potentiellen Energie gegen die Reaktionskoordinate entspricht

Übergangszustand

Konfiguration der Atome von Reaktionspartnern einer chemischen Reaktion am Maximum der potentiellen Energie in der Auftragung der potentiellen Energie gegen die Reaktionskoordinate

aktivierter Komplex

Anordnung von Atomen, die ungefähr dem Maximum der potentiellen Energie in der Auftragung der potentiellen Energie gegen die Reaktionskoordinate entspricht

Übergangszustand

Konfiguration der Atome von Reaktionspartnern einer chemischen Reaktion am Maximum der potentiellen Energie in der Auftragung der potentiellen Energie gegen die Reaktionskoordinate

 Begriffe werden häufig synonym verwendet



- 🔑 Thermodynamisch befinden sich chemische Reaktionen immer in einem Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten.



- ❏ Thermodynamisch befinden sich chemische Reaktionen immer in einem Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten.
- ❏ Das Massenwirkungsgesetz verknüpft Kinetik und Thermodynamik und hat darüber hinaus praktische Relevanz.



- 🔑 Thermodynamisch befinden sich chemische Reaktionen immer in einem Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten.
- 🔑 Das Massenwirkungsgesetz verknüpft Kinetik und Thermodynamik und hat darüber hinaus praktische Relevanz.
- 🔑 Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich nur fernab des thermodynamischen Gleichgewichtes gut bestimmen.



- ❏ Thermodynamisch befinden sich chemische Reaktionen immer in einem Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten.
- ❏ Das Massenwirkungsgesetz verknüpft Kinetik und Thermodynamik und hat darüber hinaus praktische Relevanz.
- ❏ Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich nur fernab des thermodynamischen Gleichgewichtes gut bestimmen.
- ❏ Die Arrhenius-Gleichung stellt eine einfache Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur auf.



- 🔑 Thermodynamisch befinden sich chemische Reaktionen immer in einem Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten.
- 🔑 Das Massenwirkungsgesetz verknüpft Kinetik und Thermodynamik und hat darüber hinaus praktische Relevanz.
- 🔑 Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich nur fernab des thermodynamischen Gleichgewichtes gut bestimmen.
- 🔑 Die Arrhenius-Gleichung stellt eine einfache Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur auf.
- 🔑 Die Arrhenius-Parameter erlauben eine erste einfache mechanistische Interpretation der Temperaturabhängigkeit.