



Physikalische Chemie, Universität des Saarlandes

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

PD Dr. Till Biskup

— Glossar zu Vorlesung 03: „Reversible Reaktionen und Temperaturabhängigkeit“ —

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.

aktivierter Komplex Anordnung von Atomen, die ungefähr dem Maximum der potentiellen Energie in der Auftragung der potentiellen Energie gegen die \uparrow Reaktionskoordinate entspricht; vgl. \uparrow Übergangszustand

Aktivierungsenergie E_A , Parameter der \uparrow Arrhenius-Gleichung, Energie, die (zusätzlich) aufgewendet werden muss, um eine Reaktion ablaufen zu lassen

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.

Arrhenius-Gleichung von Svante Arrhenius 1886 [1] aufgestellte Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion.

Arrhenius-Parameter empirisch bestimmbare Parameter der \uparrow Arrhenius-Gleichung, namentlich der \uparrow Frequenzfaktor und die \uparrow Aktivierungsenergie

Avogadro-Konstante N_A , manchmal auch als Loschmidtsche Konstante bezeichnet, Zahl der Teilchen in 1 Mol Stoffmenge mit dem Wert $N_A = 6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (seit 2019 exakt)

Boltzmann-Konstante k_B , von Max Planck eingeführte und nach Ludwig Boltzmann benannte Naturkonstante mit der Einheit Energie/Temperatur; der Wert beträgt (seit 2019 exakt): $k_B = 1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

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

Frequenzfaktor auch präexponentieller Faktor genannt, empirisch bestimmbarer Parameter der \uparrow Arrhenius-Gleichung

Gleichgewichtskonstante K , Verhältnis der \uparrow Aktivitäten der \uparrow Produkte und \uparrow Edukte einer chemischen Reaktion; ergibt sich aus dem \uparrow Massenwirkungsgesetz

Loschmidtsche Konstante in der deutschen Literatur oftmals synonym zur \uparrow Avogadro-Konstante verwendet

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

präexponentieller Faktor ↑Frequenzfaktor, empirisch bestimmbarer Parameter der ↑Arrhenius-Gleichung

Produkt an einer chemischen Reaktion teilnehmende Substanz, die durch Reaktion aus einem oder mehreren ↑Edukten entsteht.

Reaktant anderer Begriff für ↑Edukt, siehe auch ↑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. ↑Umsatzgeschwindigkeit

Reaktionskoordinate eindimensionale Koordinate, die den Fortschritt einer chemischen Elementarreaktion entlang des Reaktionsweges beschreibt, Sammelbegriff für alle Bewegungen (z.B. Änderungen der Abstände, Bindungswinkel), die direkt an der Produktbildung beteiligt sind

Reaktionsordnung auch Gesamtordnung einer Reaktion, Summe der Reaktionsordnungen m_i bezüglich der beteiligten Komponenten i , die als Exponenten der Konzentrationen $[i]$ der Komponenten i im ↑Geschwindigkeitsgesetz auftauchen. Nur ↑Elementarreaktionen haben immer eine R., im allgemeinen Fall lässt sich einer chemischen Reaktion nicht unbedingt eine R. zuweisen. Die R. ist oft eine einfache Zahl, aber allgemein beliebig reell (bzw. im Rahmen der Messgenauigkeit rational).

Reaktionsvariable x , der ↑Umsatzvariable entsprechende Konzentration, die für alle an einer Re-

aktion beteiligten Komponenten identisch ist. Ihre Änderung ist mit den Konzentrationsänderungen aller einzelnen Komponenten einer Reaktion verknüpft. Der Vorteil ist, dass sich so Geschwindigkeiten von Konzentrationsänderungen (↑Reaktionsgeschwindigkeiten $v_c(t)$) ohne Festlegung auf eine Komponente formulieren lassen.

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 [2].

Übergangszustand Konfiguration der Atome von Reaktionspartnern einer chemischen Reaktion am Maximum der potentiellen Energie in der Auftragung der potentiellen Energie gegen die ↑Reaktionskoordinate; vgl. ↑aktivierter Komplex

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

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

Literatur

[1] Svante Arrhenius. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 4 (1889), S. 226–

[2] Manfred Eigen. Die “unmeßbar” schnellen Reaktionen (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie* 80 (1968), S. 892–906.

248. DOI: <https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0416>.