



Physikalische Chemie, Universität des Saarlandes

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

PD Dr. Till Biskup

— Glossar zu Vorlesung 04: „Formale Kinetik komplizierterer Reaktionen“ —

*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.

**detailliertes Gleichgewicht** Im Gleichgewicht sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für einen beliebigen  $\uparrow$ Elementarprozess und seine Umkehrung gleich groß.

**Differenzialgleichung** mathematische Gleichung für eine gesuchte Funktion einer oder mehrerer Variablen, in der auch Ableitungen dieser Funktion vorkommen; die Ordnung einer Differenzialgleichung entspricht der höchsten in der Gleichung vorkommenden Ableitung,  $\frac{d^n y}{dx^n}$ .

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

**Elementarprozess** Wechselwirkung einzelner Teilchen; zu unterscheiden von der  $\uparrow$ Elementarreaktion; in der Kinetik elastische (Austausch von Translationsenergie), inelastische (Anregung innerer Freiheitsgrade) oder reaktive Stoßprozesse

**Elementarreaktion** chemische Reaktion ohne Intermediate, die in einem einzigen Schritt

und über einen einzigen Übergangszustand abläuft. E. können uni-, bi- und in sehr seltenen Fällen trimolekular sein ( $\uparrow$ Molekularität). Die  $\uparrow$ Molekularität ist dabei von der  $\uparrow$ Reaktionsordnung verschieden. Der Begriff der E. lässt sich sinngemäß auf physikalisch-chemische Primärprozesse und Kernreaktionen erweitern.

**Folgereaktion** schrittweise Reaktion von  $\uparrow$ Edukten über  $\uparrow$ Intermediate zu  $\uparrow$ Produkten

**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)

**Geschwindigkeitsgesetz** auch: Zeitgesetz für die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen  $c_i$  der an einer chemischen Reaktion beteiligten Komponente  $i$ , zumindest für  $\uparrow$ Elementarreaktionen eine  $\uparrow$ Differentialgleichung erster Ordnung

**gewöhnliche Differenzialgleichung** Differenzialgleichung, in der nur normale, aber keine partiellen Ableitungen auftreten

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

**homogene Differenzialgleichung** Differenzialgleichung, in der lediglich die Summe von Ableitungen einer Funktion, aber keine weiteren Funktionen als Summanden auftauchen

**Intermediat** Zwischenprodukt, an einer chemischen Reaktion teilnehmende Substanz, die als Zwischenstufe zwischen  $\uparrow$ Edukten und  $\uparrow$ Produkten fungiert

**lineare Differenzialgleichung** Differenzialgleichung, die eine lineare Funktion der Variablen ist

**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.

**mikroskopische Reversibilität** Ein makroskopisches System befindet sich nur dann im Gleichgewicht, wenn alle mikroskopischen  $\uparrow$ Elementarprozesse, die darin ablaufen können, im Gleichgewicht vorliegen. Schließt ein, dass diese Prozesse umkehrbar sind und in beiden Richtungen mit der identischen Geschwindigkeit ablaufen.

**Molekularität** Zahl der Teilchen, die am wesentlichen Reaktionsschritt beteiligt sind; vgl.  $\uparrow$ unimolekular,  $\uparrow$ bimolekular,  $\uparrow$ trimolekular

**Ordnung** bei einer Differenzialgleichung identisch mit der höchsten auftretenden Ableitung

**Parallelreaktion** parallele Reaktionsmöglichkeit von  $\uparrow$ Edukten zu unterschiedlichen  $\uparrow$ Produkten

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

## Literatur

- [1] Max Bodenstein. Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten. *Zeitschrift für Physikali-*

**Quasistationarität** Annahme, dass sich eine Systemgröße über die Zeit quasi nicht ändert; in die Kinetik von Bodenstein [1] eingeführt und hier auf die Konzentration kurzlebiger Intermediate angewandt; vereinfacht die Beschreibung der  $\uparrow$ Geschwindigkeitsgesetze ganz erheblich. Voraussetzung ist, dass die Änderung der Intermediatkonzentration ebenso wie ihr Betrag klein gegenüber den anderen Konzentrationsänderungen bzw. deren Beträgen ist.

**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.  $\uparrow$ Umsatzgeschwindigkeit

**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  $\uparrow$ Geschwindigkeitsgesetz auftauchen. Nur  $\uparrow$ 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).

**Zeitumkehrinvarianz** engl. *T-symmetry*, Eigenschaft der meisten physikalischen Gesetze, gegenüber einer Umkehrung der Zeit invariant zu sein: Ein physikalischer Vorgang ist zeitumkehrinvariant, wenn er prinzipiell auch zeitlich umgekehrt, also rückwärts, ablaufen kann.

**Zwischenprodukt**  $\uparrow$ Intermediat

*sche Chemie* 85 (1913), S. 329–397. DOI: 10.1515/zpch-1913-8512.