



Physikalische Chemie, Universität des Saarlandes

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

PD Dr. Till Biskup

— Glossar zu Vorlesung 05: „Lindemann-Mechanismus und vorgelagertes Gleichgewicht“ —

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.

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

bimolekular \uparrow Elementarreaktion, bei der zwei Teilchen am wesentlichen Reaktionsschritt beteiligt sind. Die \uparrow Molekularität ist zwei.

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.

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

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

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)

geschwindigkeitsbestimmender Schritt langsamster für die Produktbildung kritischer Schritt in einem Reaktionsmechanismus, bestimmt entsprechend die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion

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

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

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

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.

Molekularität Zahl der Teilchen, die am wesentlichen Reaktionsschritt beteiligt sind

monomolekular \uparrow unimolekular

Produkt an einer chemischen Reaktion teilnehmende Substanz, die durch Reaktion aus ei-

nem oder mehreren \uparrow Edukten entsteht.

Quasistationarität Annahme, dass sich eine Systemgröße über die Zeit quasi nicht ändert; in die Kinetik von Bodenstein [2] 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)

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).

unimolekular auch: \uparrow monomolekular, \uparrow Elementarreaktion, bei der nur ein Teilchen am wesentlichen Reaktionsschritt beteiligt ist. Die \uparrow Molekularität ist eins.

Literatur

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

[2] Max Bodenstein. Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 85 (1913), S. 329–397. DOI: 10.1515/zpch-1913-8512.

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