



Physikalische Chemie, Universität des Saarlandes

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

PD Dr. Till Biskup

— Glossar zu Vorlesung 06: „Kettenreaktionen und Polymerisationen“ —

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.

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

Detonation \uparrow Explosion, bei der sich die Reaktionsfront mit Überschallgeschwindigkeit im Medium ausbreitet

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, $\frac{d^n y}{dx^n}$.

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.

Explosion Freisetzung großer Energiemengen in kurzer Zeit in Form eines starken Temperatur- und Druckanstiegs, der zu starker Volumenvergrößerung und damit Beschleunigung von Materie führt; bei chemisch ver-

ursachten Explosionen unterscheidet man \uparrow Explosionen durch Kettenverzweigung und \uparrow Wärmeexplosionen

Explosion durch Kettenverzweigung durch exponentielle Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit durch \uparrow Kettenverzweigung bei einer \uparrow Kettenreaktion ausgelöste \uparrow Explosion

Explosionsgebiete Bereiche im p, T -Diagramm (Druck vs. Temperatur), in denen es zu einem explosionsartigen Fortschritt (\uparrow Explosion) einer chemischen Reaktion kommt; es werden \uparrow Explosion durch Kettenverzweigung und \uparrow Wärmeexplosion unterschieden.

Explosionsgrenze Linie im p, T -Diagramm (Druck vs. Temperatur), die Gebiete explosiven Ablaufs von solchen nichtexplosiven Ablaufs einer chemischen Reaktion abgrenzt

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

Impulserhaltung für ein gegebenes System ist der Impuls (Produkt aus Masse und Geschwindigkeit) konstant. Im Fall zweier sich beim Stoß vereinigender Teilchen müssen also Geschwin-

digkeit und Bewegungsrichtung des Schwerpunktes beider stoßender Teilchen mit denen des gebildeten Teilchens identisch sein.

Inhibierung Verlangsamung der Produktbildung durch Konkurrenzreaktionen; führt bei \uparrow Kettenreaktionen *nicht* zum \uparrow Kettenabbruch, da nicht alle \uparrow Kettenträger vernichtet werden.

Kernspaltung kernphysikalischer Prozess, bei dem ein Atomkern unter Energiefreisetzung in zwei oder mehr kleinere Kerne zerlegt wird; tritt erst bei genügend schweren Nukliden (ab ^{232}Th) auf. Erstmals von Otto Hahn und Fritz Straßmann 1938 experimentell nachgewiesen [2, 3] und von Lise Meitner und Otto Frisch 1939 theoretisch gedeutet [4].

Kettenabbruch Durch Rekombination der \uparrow Kettenträger vermittelter Abbruch der \uparrow Kettenreaktion; eliminiert die Kettenträger

Kettenfortpflanzung Reaktionsschritt innerhalb einer \uparrow Kettenreaktion, bei dem aus einem Zwischenprodukt (\uparrow Kettenträger) ein weiteres Zwischenprodukt (Kettenträger) erzeugt wird, so dass die Konzentration der Kettenträger konstant bleibt; kann aus mehreren \uparrow Elementarreaktionen zusammengesetzt sein

Kettenlänge mittlere Zyklenzahl einer \uparrow Kettenreaktion bis zum \uparrow Kettenabbruch

Kettenreaktion Reaktion, bei der ein in einem Schritt gebildetes Zwischenprodukt im nächsten Schritt ein weiteres Zwischenprodukt bildet. Erstmals von Christiansen [5], Herzfeld [6] und Polányi [7] zur Erklärung der Reaktion von Brom und Wasserstoff zu Bromwasserstoff vorgeschlagen.

Kettenstart erster Schritt einer \uparrow Kettenreaktion, bei dem die \uparrow Kettenträger initial gebildet werden; im Fall homolytischer Spaltung durch thermische oder lichtinduzierte Bindungsbrüche vermittelt

Kettenträger reaktives Zwischenprodukt in einer \uparrow Kettenreaktion, das während der Reaktion nachgebildet wird; typische Kettenträger in chemischen Kettenreaktionen sind \uparrow Radikale

oder Ionen; bei der Kernspaltung übernehmen Neutronen die Rolle als Kettenträger.

Kettenübertragung Vorgang bei der Kettenreaktion, bei der eine Kette beendet und eine neue gestartet wird; kommt u.a. bei der Kettenpolymerisation vor

Kettenverzweigung Elementarreaktion im Verlauf einer \uparrow Kettenreaktion, bei der mehr als ein \uparrow Kettenträger entsteht

kinetische Kettenlänge Verhältnis der Zahl verbrauchter Monomere zur Zahl der bei der Startreaktion gebildeten aktiven Teilchen

lineare Kettenreaktion \uparrow Kettenreaktion, bei der bei Verbrauch eines \uparrow Kettenträgers genau ein neuer Kettenträger gebildet wird; vgl. \uparrow verzweigte Kettenreaktion

Molekularität Zahl der Teilchen, die am wesentlichen Reaktionsschritt beteiligt sind

Polymerisationsgrad $\langle n \rangle$, mittlere Zahl der Monomereinheiten pro Polymermolekül

Pyrolyse thermische Zersetzung unter Abwesenheit von Sauerstoff

Quasistationarität Annahme, dass sich eine Systemgröße über die Zeit quasi nicht ändert; in die Kinetik von Bodenstein [8] 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.

Radikal Teilchen mit ungepaartem Elektron, meist sehr reaktiv; tritt bei der \uparrow radikalischen Kettenreaktion als \uparrow Kettenträger auf

radikalische Kettenreaktion \uparrow Kettenreaktion, bei der die \uparrow Kettenträger \uparrow Radikale 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 \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).

Rekombination bei der \uparrow radikalischen Kettenreaktion die Vereinigung zweier \uparrow Radikale zu einer nichtradikalischen Einheit

thermische Explosion vgl. \uparrow Wärmeexplosion

Thermolyse durch Wärmezufuhr und dadurch angeregte zwischenmolekulare Stöße ausgelöste

Literatur

- [1] Svante Arrhenius. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 4 (1889), S. 226–248. DOI: <https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0416>.
- [2] Otto Hahn und Fritz Strassmann. Über den Nachweis und das Verhalten der bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle. *Naturwissenschaften* 27 (1939), S. 11–15.
- [3] Otto Hahn und Fritz Strassmann. Nachweis der Entstehung aktiver Bariumisotope aus Uran und Thorium durch Neutronenbestrahlung; Nachweis weiterer aktiver Bruchstücke bei der Uranspaltung. *Naturwissenschaften* 27 (1939), S. 89–95.
- [4] Lise Meitner und O. R. Frisch. Disintegration of Uranium by neutrons: A new type of nuclear reaction. *Nature* 143 (1939), S. 239–240.
- Reaktion
- verzweigte Kettenreaktion** \uparrow Kettenreaktion, bei der bei Verbrauch eines \uparrow Kettenträgers mehr als ein neuer Kettenträger gebildet wird, was zum lawinenartigen Anstieg von Kettenträgern führt (\uparrow Explosion durch Kettenverzweigung); vgl. \uparrow lineare Kettenreaktion
- Wärmeexplosion** thermische Explosion, durch Wärmestau und damit verbundene (exponentielle) Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit (\uparrow Arrhenius-Gleichung) verursachte \uparrow Explosion; theoretisch begründet von N. Semenov (Semjonow, Semenov) [9]
- [5] J. A. Christiansen. On the reaction between Hydrogen and Bromine. *Matematisk-fysiske meddelelser Kongelige Danske Videnskabernes Selskab* 1 (1919), S. 14.
- [6] Karl F. Herzfeld. Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in Gasen. *Annalen der Physik* 364 (1919), S. 635–667. DOI: [10.1002/andp.19193641504](https://doi.org/10.1002/andp.19193641504).
- [7] M. Polányi. Reaktionsisochore und Reaktionsgeschwindigkeit vom Standpunkte der Statistik. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 26 (1920), S. 49–54. DOI: [10.1002/bbpc.19200260302](https://doi.org/10.1002/bbpc.19200260302).
- [8] Max Bodenstein. Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 85 (1913), S. 329–397. DOI: [10.1515/zpch-1913-8512](https://doi.org/10.1515/zpch-1913-8512).
- [9] N. Semenov. Zur Theorie des Verbrennungsprozesses. *Zeitschrift für Physik* 48 (1928), S. 571–582.