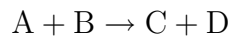


1 Kinetik chemischer Reaktionen

1.1 Reaktionsgleichungen

Eine chemische Reaktion ist die Umwandlung von chemischen Stoffen, z.B. Stoff A reagiert mit Stoff B und man erhält die beiden Stoffe C und D. Die Beschreibung einer Reaktion erfolgt durch eine **Reaktionsgleichung**



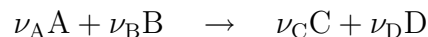
Die Stoffe auf der linken Seite heissen **Edukte**, die auf der rechten Seite heissen **Produkte**, zusammen einfach **Reaktionspartner**.

Chemische Stoffe liegen in makroskopischen Mengen (Stoffportion) vor, man kann diese z.B. durch ihre Masse beschreiben. Da sich bei Reaktionen herausgestellt hat, dass Stoffe immer in bestimmten Massenverhältnissen miteinander reagieren, kam man zur Vorstellung, dass chemische Stoffe aus Teilchen, den Molekülen, bestehen, und man eine Stoffportion durch die Zahl der Teilchen, aus der sie besteht, beschreiben kann. Diese physikalische Grösse heisst die **Stoffmenge**, ihre Einheit ist das **Mol**. Ein Mol enthält genau N_A Teilchen, das sind 6.022×10^{23} Teilchen.

Wenn sich herausstellt, dass z.B. immer 1 Mol A mit 2 Mol B reagiert, schreibt man das als

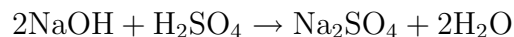


Allgemein



Die Zahlen ν_A , etc. heissen **stöchiometrische Koeffizienten**, es sind immer natürliche Zahlen, die 1 schreibt man nicht.

Chemische Reaktionen sind dadurch charakterisiert, dass die Summe der Masse von Edukten und Produkten weder zu- noch abnehmen darf (Erhaltungssatz der Materie bei chemischen Reaktionen). Wenn man noch beachtet, dass Moleküle aus Atomen bestehen, und Atome bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen sich nicht verändern dürfen, gilt auch noch der Erhaltungssatz der Teilchenzahl (eigentlich Erhaltungssatz für die Zahl der Atome in den beteiligten Molekülen. Diese Erhaltungssätze kann man aus einer Reaktionsgleichung herauslesen.



Die Zahl der Atome jeder Spezies ist auf beiden Seiten gleich, die Reaktionsgleichung ist ausbalanziert. Nur ausbalancierte Reaktionsgleichungen können die Basis einer Beschreibung der Kinetik sein.

Eine Reaktionsgleichung kann man auf 2 Arten interpretieren:

- 1) ν_A Mol des Stoffs A reagieren mit ν_B Mol des Stoffs B und ergeben ν_C Mol C und ν_D Mol D.

- 2) ν_A Moleküle A reagieren mit ν_B Molekülen B und ergeben ν_C Moleküle C und ν_D Moleküle D.

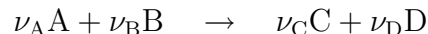
Achtung! Die zweite Interpretation ist trügerisch, da sie den Eindruck vermittelt, man wisse, was bei einer Reaktion tatsächlich geschieht. Das ist aber oft nicht der Fall. Bei einer Reaktion zwischen Eduktmolekülen müssen sich diese nämlich gleichzeitig räumlich sehr nahe kommen. Die Wahrscheinlichkeit dafür wird immer geringer, je grösser die Zahl der beteiligten Moleküle ist.

Das ist dann ein Zeichen dafür, dass die chemische Reaktion, so wie sie in der Reaktionsgleichung beschrieben wird, eine **komplexe Reaktion** ist, die sich aus mehreren **Elementarreaktionen** zusammensetzt. Die Zahl der bei einer Elementarreaktion tatsächlich beteiligten Moleküle nennt man die **Molekularität** der Reaktion, man spricht von unimolekularen, bimolekularen, trimolekularen etc. Reaktionen.

1.2 Die Rate einer Reaktion

Die chemische Kinetik befasst sich mit dem zeitlichen Verlauf chemischer Reaktionen. Die Kinetik einer komplexen Reaktion ist immer beschreibbar, wenn die Kinetik aller Elementarreaktionen bekannt ist, sonst muss man versuchen, sie experimentell (durch Messungen) zu bestimmen.

Wenn sich bei einer Reaktion eine Stoffmenge in der Zeit ändert, kann sie zu- oder abnehmen. Ich verwende jetzt folgende Schreibweise: die Zeitabhängigkeit der Stoffmenge des Stoffs A drücke ich durch $A(t)$ aus, die Stoffmenge zur Zeit $t = 0$, also beim Start der Reaktion, durch A_0 , usw. In einer Reaktion



hat man 4 beteiligte Stoffe, aber ihre zeitliche Änderung, die **Rate**, ist einfach zu beschreiben, es ist

$$R = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dA}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dB}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dC}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dD}{dt}$$

Edukte haben negatives Vorzeichen, Produkte haben positives.

Die Rate aller Elementarreaktionen, aber auch mancher komplexer Reaktionen ist direkt proportional zum Produkt der Potenzen der Stoffmengen der Edukte

$$R = k A^a B^b \dots$$

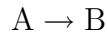
Die Zahlen a, b, \dots heissen die Ordnungen der Reaktion in Bezug auf A, in Bezug auf B etc. Bei komplexen Reaktionen können sie Bruchzahlen sein. Die Summe aller Ordnungen ist die Gesamtordnung der Reaktion. Die Proportionalitätskonstante k heisst die **Geschwindigkeitskonstante**. Sie hat eine physikalische Dimension, die von der Gesamtordnung der Reaktion abhängt.

Nach einem Zuwachs der Zeit Δt hat das Edukt A einen negativen Zuwachs $\Delta A = -\nu_A R \Delta t$ (Abnahme), ein Produkt C den positiven Zuwachs $\Delta C = \nu_C R \Delta t$.

2 Unimolekulare Reaktionen

2.1 Ohne Rückreaktion

Das sind Reaktionen, bei denen nur ein Eduktmolekül in Produktmoleküle umgewandelt wird. Die einfachste unimolekulare Reaktion ist eine Isomerisierung



bei der Stoff A abnimmt und Stoff B zunimmt.

Die Rate der Reaktion ist

$$R = -\frac{dA}{dt}(t) = kA(t) \quad \text{oder einfach} \quad \frac{dA}{dt}(t) = -kA(t)$$

die Reaktion ist also von 1. Ordnung in A und auch gesamt von 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante hat die Dimension einer reziproken Zeit, Einheit s^{-1} . Ganz offensichtlich muss wegen der Erhaltung der Teilchenzahl gelten

$$A(t) + B(t) = A_0 + B_0$$

und wenn, was oft der Fall ist, beim Start der Reaktion kein Stoff B vorliegt, dann ist $A(t) + B(t) = A_0$ oder $B(t) = A_0 - A(t)$. Die Abnahme der Stoffmenge von A in der endlichen Zeit Δt ist

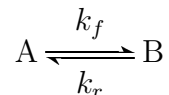
$$\begin{aligned}\Delta A &= A(t + \Delta t) - A(t) = -kA(t)\Delta t \\ A(t + \Delta t) &= A(t) - kA(t)\Delta t\end{aligned}$$

und die Änderung von B ist wegen $B = A_0 - A$ eine Zunahme.

Die DG kann mit dem Euler Verfahren integriert werden.

Wenn nach genügend langer Zeit alles A in B umgewandelt wird, spricht man von einer vollständigen Umsetzung oder die Reaktion verläuft vollständig. Die Reaktion ist irreversibel.

Mit Rückreaktion



Wird allerdings Stoff B wieder in A umgewandelt, und verlaufen diese beiden Reaktionen nebeneinander, dann hat man es mit einer reversiblen Reaktion zu tun, es findet keine vollständige Umsetzung von A statt, sondern es liegen A und B gleichzeitig in makroskopischen Mengen vor. Man spricht von einem **chemischen Gleichgewicht**. Die Reaktion $A \rightarrow B$ heisst **Hinreaktion**, die Reaktion $A \leftarrow B$ heisst **Rückreaktion**. Solche Reaktionen sind komplex.

Die Änderung von A besteht in diesem Fall aus einer Abnahme proportional zu A in der Hinreaktion und einer Zunahme proportional zu B in der Rückreaktion, die beiden Änderungen addieren sich (Extensivität der Masse bzw. Stoffmenge).

$$\frac{dA}{dt}(t) = -k_f A(t) + k_r B(t)$$

Wieder soll gelten, dass $A(t) + B(t) = A_0 + B_0$ und das gibt

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dt}(t) &= -k_f A(t) + k_r (A_0 + B_0 - A(t)) \\ \frac{dA}{dt}(t) &= -(k_f + k_r)A(t) + k_r (A_0 + B_0)\end{aligned}$$

und wieder ist $B(t) = A_0 + B_0 - A(t)$.

3 Bimolekulare Reaktionen

3.1 Ohne Rückreaktion



ist eine elementare bimolekulare Reaktion mit der Rate

$$\frac{dA}{dt}(t) = -kA(t)B(t)$$

sie ist von jeweils 1. Ordnung in A sowie in B und gesamt von 2. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante hat die Dimension Stoffmenge pro Zeit, die Einheit ist mol s^{-1} .

Um die DG lösen zu können, muss man B durch A ausdrücken. Das geschieht wieder mit Erhaltungssätzen.

Es muss der Zuwachs von A gleich gross sein, wie der Zuwachs von B, daher muss immer gelten

$$A_0 - A(t) = B_0 - B(t)$$

und daraus folgt $B(t) = A(t) + B_0 - A_0$. Einsetzen gibt

$$\frac{dA}{dt}(t) = -kA(t)(A(t) + B_0 - A_0)$$

Wenn zu Beginn der Reaktion gleich viel Stoff A wie B vorliegt, lautet die DG

$$\frac{dA}{dt}(t) = -kA^2(t)$$

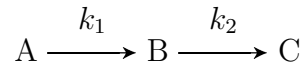
Liegt ein Stoff in grossem Überschuss vor, also z.B. $B_0 \gg A_0$, dann ist $B_0 - A_0 \approx B_0$ und auch $B_0 \pm A \approx B_0$. Das gibt dann

$$\frac{dA}{dt}(t) = -kA(t)B_0$$

und das sieht aus wie eine Reaktion 1. Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten kB_0 .

4 Konsekutive Reaktionen

Wenn das Reaktionsprodukt einer Reaktion Edukt einer folgenden (konsekutiven) Reaktion ist, dann hat man einen weiteren Fall einer komplexen Reaktion



Es ist

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dt}(t) &= -k_1 A(t) \\ \frac{dB}{dt}(t) &= k_1 A(t) - k_2 B(t)\end{aligned}$$

Stoff B ist kein Produkt, sondern ein Intermediat.

Wir gehen davon aus, dass am Beginn der Reaktion nur Stoff A vorliegt, es gilt daher der Erhaltungssatz $A_0 = A + B + C$.

Die Stoffmenge C ist somit $C = A_0 - A - B$. Man muss also die beiden Differentialgleichungen für A und B mit dem Euler Verfahren lösen, die 3. für C ergibt sich aus dem Erhaltungssatz.