

Vorlesung

„Allgemeine und Anorganische Chemie für Human-, Zahn-, und Veterinärmediziner“

Vorlesung 9

Energetik und Kinetik chemischer Reaktionen

Energetik/Thermodynamik: Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik; Begriffe: Enthalpie ΔH , Bildungsenthalpie, Standardbildungsenthalpie, Der Satz von Hess; Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik; Gibbs-Helmholtz-Gleichung; Begriffe: Entropie, freie Standardenthalpie

Chemische Kinetik: Reaktionsgeschwindigkeit; Reaktionsordnung; Reaktionsmechanismen; Begriffe: Aktivierungsenergie, Übergangszustand; Arrhenius-Gleichung; Katalyse

Energetik / Thermodynamik:

- Lehre von den Energieänderungen im Verlauf physikalischer und chemischer Vorgänge.
- Erlaubt Aussagen darüber, ob Reaktionen unter gegebenen Bedingungen ablaufen können.
- Die Thermodynamik erlaubt **keine Aussagen zur Geschwindigkeit**, mit der eine Reaktion abläuft.

Man betrachtet in der Thermodynamik (Energetik) verschiedene Arten von Systemen:

System	Wand des Systems ist durchlässig für	
	Materie	Energie
Abgeschlossenes, isoliertes System	-	-
Geschlossenes System	-	X
Offenes System	X	X

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

Für isolierte, abgeschlossene Systeme:

Die Summe aller Energien des Systems ist konstant.

Für geschlossene Systeme (für Energie durchlässig, für Materie undurchlässig):

Eine Änderung der inneren Energie des Systems kann durch Übertragung von Arbeitsbeträgen oder Wärmemengen hervorgerufen werden.

- aus dem System oder in das System kann Energie nur in Form von **Wärme Q** oder **Arbeit A** übertragen werden.

d.h. $\Delta U = \Delta Q + \Delta A$

It. Definition bekommen ΔQ und ΔU einen negativen Wert, wenn sie aus dem System entnommen werden.

Arbeit wird bei chemischen Systemen meist als Volumenarbeit geleistet (d.h. wenn Gase entstehen, wird der **Druck konstant** gehalten:

- $p = \text{konstant} = \text{isobare Reaktionsführung}$

$$A_{\text{Vol}} = -p \Delta V$$

d.h.

$$\Delta U = Q - p \Delta V$$

(bei Volumenzunahme ist V positiv, bei Volumenabnahme negativ)

Die bei **isobaren Vorgängen** auftretende **Reaktionswärme** wird **Enthalpie H** genannt.

d.h.

$$\Delta U = \Delta H - p \Delta V$$

oder

$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$	1. Hauptsatz der Thermodynamik
------------------------------------	---------------------------------------

- ist ΔH **negativ** $\Rightarrow$ **exotherme Reaktion**
- ist ΔH **positiv** $\Rightarrow$ **endotherme Reaktion**

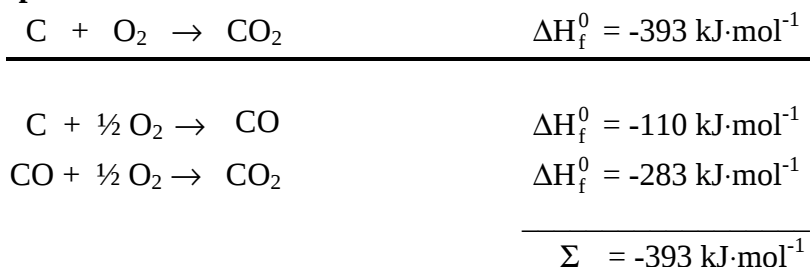
Begriffe:

- **Enthalpie** $= \Delta H =$
 - Reaktionswärme einer isotherm und isobar geführten Reaktion
 - oft werden die für die konkreten Reaktionstypen charakteristischen Begriffe verwendet (Neutralisations-, Solvations-, Mischungs-, Schmelzenthalpie u.s.w.)
- **Bildungsenthalpie**
 - ist die Reaktionswärme, die bei der Bildung von Molekülen unter Standardbedingungen (25°C, 1 atm) aus den Elementen auftritt.
 - **Definition:** Die **stabilste Form eines Elements** unter Standardbedingungen hat die **Enthalpie = 0**.
- **Standardbildungsenthalpie** $= \Delta H_f^0 =$
 - Reaktionswärme, die bei der Bildung von 1 mol einer Verbindung aus den Elementen auftritt
 - z.B. Standardbildungsenthalpie von CO_2 : $\Delta H_f^0 = -393 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - Reaktion: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

Satz von Hess: Die Reaktionsenthalpie ist unabhängig vom Reaktionsweg.

- Die Reaktionsenthalpie ist nur von Anfangs- und Endpunkt abhängig.

Beispiel:



- Bei Reaktionen von Flüssigkeiten und Feststoffen sind Volumenänderungen so gering, daß sie vernachlässigt werden können.

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

- Bei Gasreaktionen kann sich das Volumen stark ändern (d.h. unterschiedliche Stoffmengen der gasförmigen Reaktanden $\equiv V_1$ und der Reaktionsprodukte $\equiv V_2$). Nach der Zustandsgleichung eines idealen Gases ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$) gilt:

$pV_2 = n_2 RT$	(Produkte)
$pV_1 = n_1 RT$	(Reaktanden)
$p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1) RT$ $p\Delta V = \Delta n RT$	

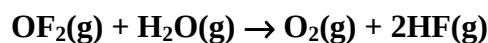
d.h. $\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$

Δn = Stoffmenge

R = Gaskonstante

T = absolute Temperatur

Rechenbeispiel: Wie groß sind ΔH^0 und ΔU^0 für die Reaktion



gegeben: Standardbildungsenthalpien $\Delta H_f^0(\text{OF}_2) = +23,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta H_f^0(\text{HF}) = -268,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Berechnung der Standardreaktionsenthalpie ΔH^0 :

Es gilt: $\Delta H^0 = \Delta H_f^0(\text{Produkte}) - \Delta H_f^0(\text{Reaktanden})$
 (geschlossenes System)

d.h. $\Delta H^0 = 2 \Delta H_f^0(\text{HF}) - \Delta H_f^0(\text{OF}_2) - \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})$

$$= 2(-268,6) - 23,0 + 241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\underline{\underline{= -318,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}}$$

Berechnung der Standardreaktionsenergie ΔU^0 :

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 - \Delta n RT$$

$$= -318,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - \left(\underset{(\Delta n)}{1 \text{ mol}} \cdot \underset{R}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} \cdot \underset{T}{298,2 \text{ K}} \right)$$

$$= -318,4 - 2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\underline{\underline{= -320,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}}$$

- d.h. die Unterschiede zwischen ΔH und ΔU sind meist sehr klein

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

- **Der 1. Hauptsatz** der Thermodynamik macht nur Aussagen über die **Energiebilanz von Vorgängen**. Er sagt nichts aus über die Triebkräfte und ob sie freiwillig ablaufen.
- Zentrale Bedeutung für den 2. Hauptsatz hat eine thermodynamische Funktion **S**, die man **Entropie** nennt.
- **Entropie:**
 - Maß für die Unordnung in einem System
 - Je größer seine Unordnung ist, desto größer ist die Entropie eines Systems.

2. Hauptsatz:

Bei einer spontanen Zustandsänderung vergrößert sich die Entropie.

- Freiwillig stellt sich somit immer nur ein Zustand geringerer Ordnung (höher Entropie) ein.

Gibbs – Helmholtz – Gleichung				
ΔG	=	ΔH	-	$T \cdot \Delta S$
↑		↑	↑	↑
freie Enthalpie		Enthalpie	absolute Temperatur	Entropie

Die freie Enthalpie ist ein Maß dafür, ob eine Reaktion freiwillig, d.h. ohne Energiezufuhr von außen abläuft.

Reaktion mit $\Delta G \leq 0$ laufen freiwillig ab $\Rightarrow$ **exergonisch**
exergon

Reaktion mit $\Delta G \geq 0$ laufen nicht freiwillig ab $\Rightarrow$ **endergonisch**
endergon

Reaktion mit $\Delta G = 0$ $\Rightarrow$ Gleichgewichtslage

Aus der *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* ergibt sich:

Die Triebkraft einer Reaktion ist durch die freie Enthalpie ΔG charakterisiert. Sie ist um so größer, je stärker die Wärmeentwicklung einer Reaktion ist ($\Delta G \leq 0$) und je größer die Entropiezunahme ist ($\Delta S \geq 0$).

Merke! Begriffe wie **exergonisch** und **endergonisch** beziehen sich auf die **freie Enthalpie G**.

Die Begriffe **exotherm** und **endotherm** beziehen sich auf die **Enthalpie H**.

- Eine endotherme Reaktion kann nur exergonisch werden, wenn der Entropiebetrag $|T \cdot \Delta S|$ den Betrag von $|\Delta H|$ übersteigt.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

- Aus der *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie (Freiwilligkeit einer Reaktion)

⇒ Bei 25°C ist ΔH meist erheblich größer als $T \cdot \Delta S$, d.h. exotherme Reaktionen verlaufen bei dieser Temperatur meist freiwillig, unabhängig von der Entropieänderung im System.

⇒ Bei hohen Temperaturen kann der Term $T \cdot \Delta S$ dominieren (Einfluß der Vorzeichen von ΔH und ΔS auf den freiwilligen Ablauf einer Reaktion).

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$	
-	+	-	Reaktion läuft stets freiwillig ab
+	-	+	Reaktion läuft nicht freiwillig ab
-	-	- bei niedrigem T + bei hohem T	Reaktion läuft bei niedrigen Temperaturen freiwillig ab, bei hohen Temperaturen nicht
+	+	+ bei niedrigem T - bei hohem T	Reaktion läuft bei hohen Temperaturen freiwillig ab, bei niedrigen Temperaturen nicht

Freie Standardenthalpie

- Die **freie Standard-Reaktionsenthalpie**, ΔG^0 , ist die **freie Reaktionsenthalpie bei 101,3 kPa**.
- Die **freie Standard-Bildungsenthalpie**, ΔG_f^0 , ist als die Reaktionsenthalpie definiert, wenn 1 mol der Verbindung aus den Elementen in ihren Standardzuständen entsteht.

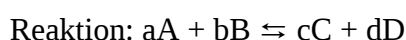
Gleichgewicht und freie Reaktionsenthalpie

- Die freie Enthalpie G hängt mit der freien Standard-Enthalpie G^0 (Gibbs, freie Standard-energie) über die Beziehung

$$G = G^0 + RT \ln a \quad a = \text{Aktivität} \equiv \text{effektive Konzentration}$$

zusammen.

- Bei einer Reaktion hängt die Änderung der freien Enthalpie ΔG von den Konzentrationen der Reaktionspartner ab.



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{c^c(c)^* c^d(D)^*}{c^a(A)^* c^b(B)^*} = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

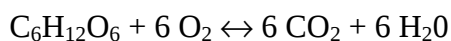
*c = aktuelle Konzentrationen
Q = Reaktionsquotient

Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn $\Delta G = 0$, d.h., wenn im logarithmischen Glied der Reaktionsquotient Q durch die Konstante K ersetzt werden kann.

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K \text{ bzw. } \Delta G^0 = -RT \ln K$$

- die Beziehung wird oft zur experimentellen Bestimmung von ΔG^0 benutzt (über die Bestimmung von K).

Beispiel: Verbrennung von Glucose (biochemisch)



$$\Delta G^0 = -2881 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0 = -2827 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

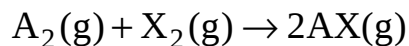
$$\Delta S^0 = +180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Verbrennung von Glucose verläuft also stark exergonisch.

Chemische Reaktionskinetik

Reaktionskinetik - Lehre von der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen
- gibt Aufschluß über den Reaktionsmechanismus

Reaktionsgeschwindigkeit

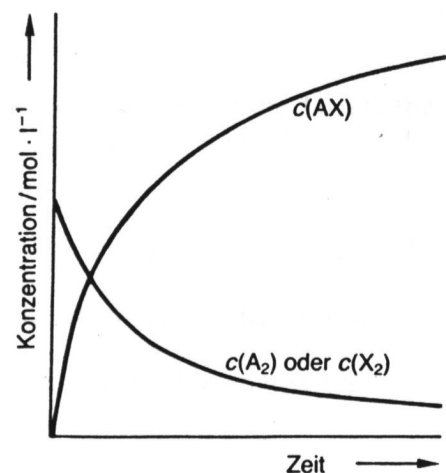


- Während der Reaktion nehmen die Konzentrationen von A und X kontinuierlich ab.
- Es entsteht AX, dessen Konzentration also ständig zunimmt.
- Reaktionsgeschwindigkeit v ist ein Maß dafür, wie schnell diese Konzentrationsänderungen stattfinden.

$$v(\text{AX}) = \frac{\Delta c(\text{AX})}{\Delta t}$$

Da die Geschwindigkeit veränderlich ist, ist die Verwendung der Differentiale exakter.

$$v(\text{AX}) = \frac{dc(\text{AX})}{dt}$$



Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in der Regel in der Einheit $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ angegeben.

- Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich in der Regel mit der Zeit (siehe Abb.).

Problem Konzentrationsmessung:

- muß wiederholt während der Reaktion zu definierten Zeitpunkten möglich sein
- darf den Reaktionsablauf nicht stören
- dabei oft gemessene Eigenschaften: Druck, Farbe, elektr. Leitfähigkeit, Volumen, Viskosität

Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

- Meist hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der reagierenden Stoffe ab
- Eine mathematische Gleichung, die die Konzentration der Reaktanden mit der Reaktionsgeschwindigkeit in Beziehung setzt, nennt man **Geschwindigkeitsgesetz**.
z.B. $AX \rightarrow A + B$ $v(AX) = -k \cdot c(AX)$
- Die Proportionalitätskonstante **k** nennt man **Geschwindigkeitskonstante**.
- Die Art der Gleichung und der Wert von k müssen experimentell bestimmt werden.
- Der Zahlenwert von k hängt von der Temperatur und von der Substanz ab, auf die sich die Konzentrationsänderung bezieht.
- Die Summe der Exponenten der Konzentrationsparameter im Geschwindigkeitsgesetz nennt man **Reaktionsordnung**.

Beispiele:



$$v(\text{N}_2\text{O}_5) = -k \cdot c(\text{N}_2\text{O}_5)$$

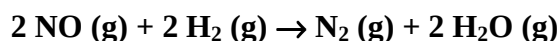
- Die Geschwindigkeit ist direkt proportional zur N_2O_5 -Konzentration
- Exponent von c=1, d.h. es ist eine Reaktion **erster Ordnung**.



$$v(\text{NO}_2) = -k \cdot c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{HCl})$$

- Die Geschwindigkeit ist dem Produkt der Konzentrationen von NO_2 und HCl proportional (wenn die Konzentrationen beider Reaktanden verdoppelt wird, vervierfacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit).

Die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich NO_2 , erster Ordnung bezüglich HCl; **insgesamt jedoch zweiter Ordnung**.



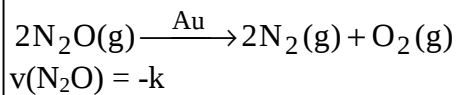
$$v = -k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{H}_2)$$

- Die Geschwindigkeit ist proportional zum Produkt der NO-Konzentration im Quadrat und der H_2 -Konzentration.
- Die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich H_2 , zweiter Ordnung bezüglich NO; **insgesamt jedoch dritter Ordnung**.

Geschwindigkeitsgesetze und damit auch die Reaktionsordnung können nicht aus Reaktionsgleichungen abgeleitet werden – sie müssen experimentell bestimmt werden.

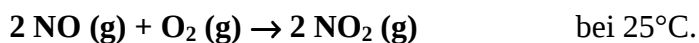
Die Reaktionsordnung muß nicht ganzzahlig sein. Sie kann auch Null sein.

Beispiel für eine Reaktion **nullter Ordnung**:



Experimentelle Bestimmung von Geschwindigkeitsgesetz, Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante:

Die Zahlen in der Tabelle beziehen sich auf die Reaktion



Wie lautet das Geschwindigkeitsgesetz und welchen Wert hat die Geschwindigkeitskonstante?

Experiment	Anfangskonzentration		Anfangsgeschwindigkeit $v(\text{NO}_2)/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
	$c(\text{NO})/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$c(\text{O}_2)/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	
A	$1\cdot 10^{-3}$	$1\cdot 10^{-3}$	$7\cdot 10^{-6}$
B	$1\cdot 10^{-3}$	$2\cdot 10^{-3}$	$14\cdot 10^{-6}$
C	$1\cdot 10^{-3}$	$3\cdot 10^{-3}$	$21\cdot 10^{-6}$
D	$2\cdot 10^{-3}$	$3\cdot 10^{-3}$	$84\cdot 10^{-6}$
E	$3\cdot 10^{-3}$	$3\cdot 10^{-3}$	$189\cdot 10^{-6}$

Ausgangsgleichung: $v(\text{NO}_2) = k \cdot c^x(\text{NO}) \cdot c^y(\text{O}_2)$

- Experiment A, B, C: $c(\text{NO})$ konstant; Experiment B: $c(\text{O}_2)$ und $v(\text{NO}_2)$ verdoppelt; Experiment C: $c(\text{O}_2)$ und $v(\text{NO}_2)$ verdreifacht $\Rightarrow y = 1$
- Experiment C, D, E: $c(\text{O}_2)$ konstant; Experiment D: $c(\text{NO})$ verdoppelt; Experiment E: $c(\text{NO})$ verdreifacht; $v(\text{NO}_2)$ ist gegenüber Experiment C bei Experiment D vervierfacht und in Experiment E verneunfacht $\Rightarrow x = 2$
- $\Rightarrow$ Geschwindigkeitsgesetz: $v(\text{NO}_2) = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$
- Zahlenwert von k kann aus den Werten irgendeines der Experimente berechnet werden

Beispiel für Experiment A:

$$7\cdot 10^{-6} \text{ mol}/(1\cdot\text{s}) = k \cdot (1\cdot 10^{-3} \text{ mol/l})^2 \cdot (1\cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$$

$$k = \frac{7 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}} = 7 \cdot 10^3 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Zeitabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

- Das Geschwindigkeitsgesetz gibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Reaktanden wieder.
- Die Gleichung läßt sich umformen, so daß die Konzentrationen in Beziehung zur abgelaufenen Zeit stehen.

Reaktionen erster Ordnung

$$v(A) = \frac{dc(A)}{dt} = -k \cdot c(A)$$

$$\frac{dc(A)}{c(A)} = -k \cdot dt$$

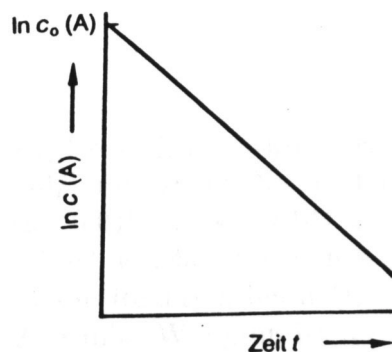
$$\text{Integration: } \ln c(A) = -kt + \ln c_0(A) \quad (1)$$

$\ln c_0(A)$ = Integrationskonstante

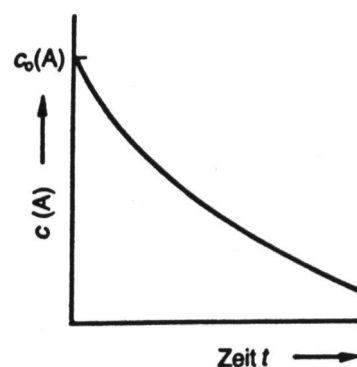
$c_0(A)$ = Anfangskonzentration zur Zeit $t = 0$

- Durch Umformung der Gleichung (1) läßt sich die Zeitabhängigkeit der Konzentration $c(A)$ bestimmen: $\ln \frac{c(A)}{c_0(A)} = -k \cdot t \quad (2)$

$$\ln c(A) = -kt + \ln c_0(A)$$



$$c(A) = c_0(A) e^{-kt}$$



- Die Reaktionszeit, nach der die Hälfte des Reaktanden umgesetzt ist, nennt man die **Halbwertszeit** $t_{1/2}$ ($c(A) = \frac{1}{2} c_0(A)$).

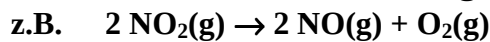
$$\ln \frac{\frac{1}{2} c_0(A)}{c_0(A)} = -k \cdot t_{1/2} \quad (3)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k}$$

d.h. bei Reaktionen **1.Ordnung** ist die Halbwertszeit **unabhängig von der Konzentration** des Reaktanden.

- Diese regelmäßige Konzentrationsabnahme ist charakteristisch für Reaktionen erster Ordnung.

Reaktionen zweiter Ordnung



(insofern ein Spezialfall, da nur ein Reaktand vorhanden ist)

$$v(\text{NO}_2) = -k \cdot c^2(\text{NO}_2)$$

allg. Geschwindigkeitsgesetz:

$$v(A) = \frac{dc(A)}{dt} = -k \cdot c^2(A)$$

Durch Integration erhält man:

$$\frac{1}{c(A)} = k \cdot t + \frac{1}{c_0(A)} \quad (4)$$

$c_0(A)$ ist die Anfangskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$, d.h. der Kehrwert der Konzentration

ist proportional zur Zeit $\left(\frac{1}{c(A)} \sim t \right)$

- Die Auftragung von $1/c(A)$ gegen t ergibt eine Gerade mit der Steigung k und dem Ordinatenabschnitt $1/c_0(A)$.

•

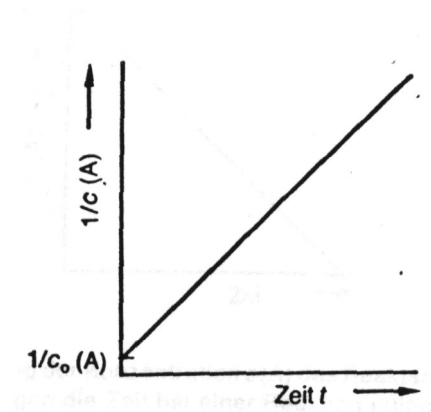
Halbwertszeit:

- Folgt aus Gl.(4), wenn $c(A) = \frac{1}{2} c_0(A)$

$$\frac{1}{\frac{1}{2} c_0(A)} = k \cdot t_{1/2} + \frac{1}{c_0(A)}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0(A)} \quad (5)$$

d.h., die Halbwertszeit einer Reaktion zweiter Ordnung ist **nicht** konzentrationsunabhängig

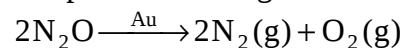


Reaktionen nullter Ordnung

Bei Reaktionen nullter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Konzentration der Reaktanden abhängig

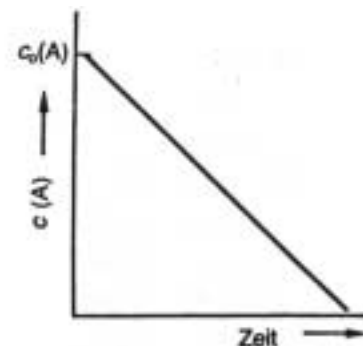
$$\begin{aligned} v(A) &= \frac{dc(A)}{dt} \\ &= -k \cdot c_0(A) = -k \end{aligned}$$

- Beispiel: Zersetzung von Gasen an Oberflächen



$$c(A) = -k \cdot t + c_0(A) \quad (6)$$

- Die Auftragung der Konzentration $c(A)$ gegen t ergibt eine Gerade mit der Steigung $-k$ und dem Ordinatenabschnitt $c_0(A)$



Halbwertszeit:

- ergibt sich aus Gl. (6), durch Einsetzen von $c(A) = \frac{1}{2} c_0(A)$

$$\frac{1}{2} c_0(A) = -k \cdot t_{1/2} + c_0(A)$$

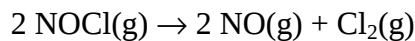
$$t_{1/2} = \frac{c_0(A)}{2k} \quad (7)$$

Charakteristische Beziehungen für Reaktionen nullter, erster und zweiter Ordnung

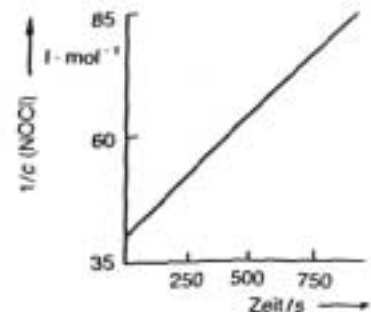
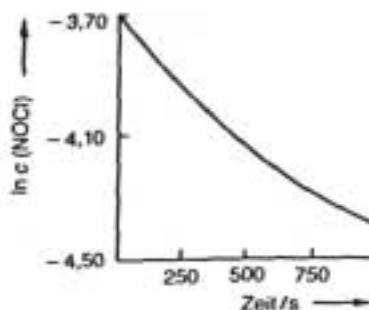
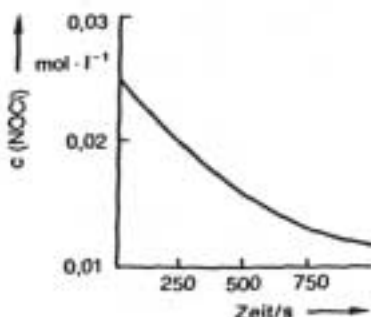
Ordnung	Geschwindigkeitsgesetz	Zeitabhängigkeit der Konzentration	Lineare Beziehung	Halbwertszeit
0.	$v = -k$	$c(A) = -k \cdot t + c_0(A)$	$c(A)$ gegen t	$c_0(a) / (2k)$
1.	$v = -k \cdot c(A)$	$\ln \frac{c_0(A)}{c(A)} = k \cdot t$	$\ln c(A)$ gegen t	$0,693 / k$
2.	$v = -k \cdot c^2(A)$	$\frac{1}{c(A)} = k \cdot t + \frac{1}{c_0(A)}$	$1/c(A)$ gegen t	$1 / (k \cdot c_0(A))$

Rechenbeispiel:

Bei der Zersetzung von NOCl(g) bei 200°C wurden die folgenden tabellierten Meßwerte erhalten. Welche ist die Reaktionsordnung?



t/s	c(NOCl)/ mol·l ⁻¹	ln c(NOCl) (berechnet aus c(NOCl))	1/ c(NOCl) (berechnet aus c(NOCl))
0	0,0250	-3,69	40,0
200	0,0202	-3,90	49,5
400	0,0169	-4,08	59,2
700	0,0136	-4,30	73,5
900	0,0120	-4,42	83,3



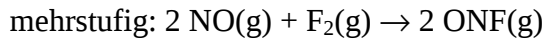
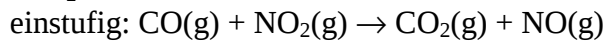
- Auftragen von c , $\ln c$ und $1/c$ gegen t
- nur gegen $1/c$ gegen t ergibt eine Gerade; d.h., die Reaktion ist zweiter Ordnung

$$\left(\frac{1}{c(A)} = k \cdot t + \frac{1}{c_0(A)} \right)$$

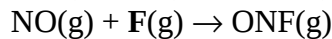
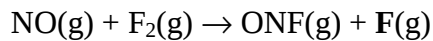
Reaktionsmechanismus

- beschreibt den Ablauf der chemischen Umsetzung als **einstufige Reaktionen** oder als **Folge von Reaktionen** (mehrstufige Prozesse mit mehreren Teilschritten)

- Beispiele:**



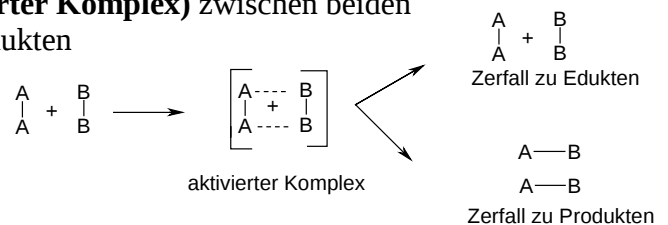
Teilschritte:



F(g) ist ein **Zwischenprodukt** oder eine **Zwischenstufe** und tritt in der Bruttogleichung nicht auf.

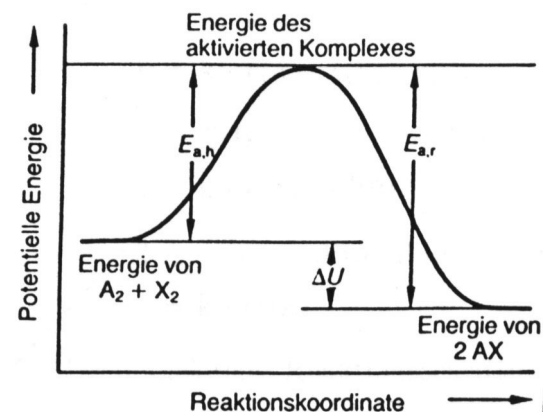
Übergangszustand

- diskutiert einen **Übergangszustand (aktivierter Komplex)** zwischen beiden Reaktionspartnern, der entweder zu den Produkten weiterreagiert oder wieder zu den Ausgangsstoffen zerfällt.



Energiediagramm der Reaktion (exotherm)

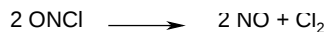
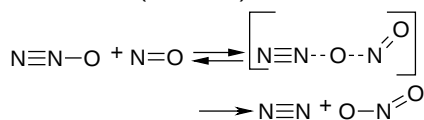
- Die Differenz zwischen der potentiellen Energie der Reaktanten und der Energie des aktivierten Komplexes nennt man **Aktivierungsenergie** (Enthalpie).
- Ist die bei der Reaktion freigesetzte Enthalpie größer als die Aktivierungsenergie, dann ist die Reaktion exotherm (bei Betrachtung der freien Energie exergon).



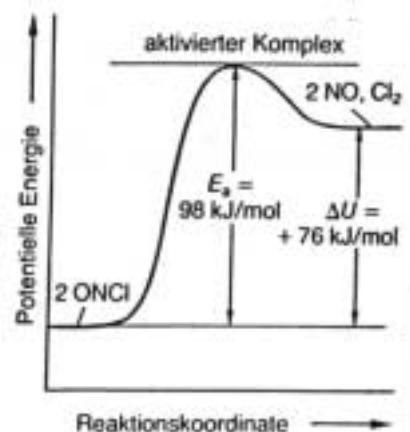
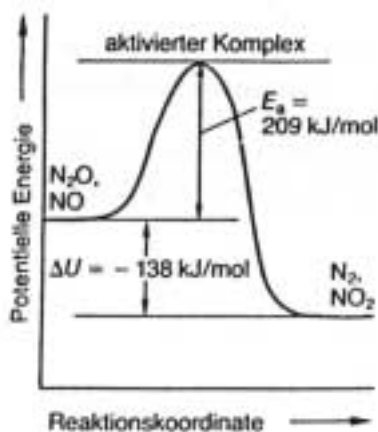
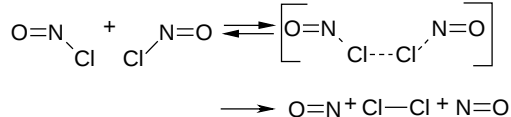
Beispiele:



(exotherm)

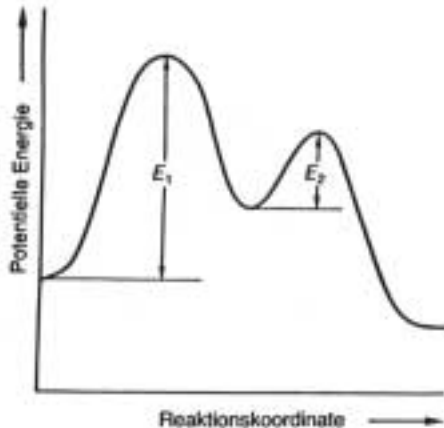


(endotherm)



Komplexe Reaktionen

- Reaktionen mit mehreren (parallel oder nacheinander ablaufenden) Reaktionsschritten.
- Reaktionsmechanismen sind Hypothesen, die sich aus experimentellen Daten (Geschwindigkeitsgesetzen, Nachweisen von Zwischenprodukten) ergeben.
- Der **langsamste Teilschritt** von komplexen Reaktionen ist der **geschwindigkeitsbestimmende Schritt**.
- Jeder Teilschritt einer mehrstufigen Reaktion hat einen Übergangszustand und einer Aktivierungsenergie

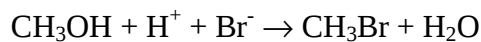


-Aktivierungsenergie im ersten Schritt ist größer als im zweiten.

-Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion wird dadurch bestimmt, wie schnell die reagierenden Moleküle die 1. Energiebarriere überwinden.

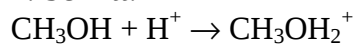
Beispiel: Reaktion von Methanol mit Bromwasserstoffsäure

Gesamtreaktion:



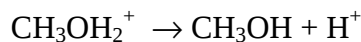
$$v = k \cdot c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Br}^-)$$

1. Schritt:



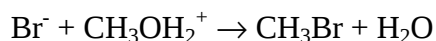
$$v_1 = k_1 \cdot c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}^+)$$

2. Schritt:

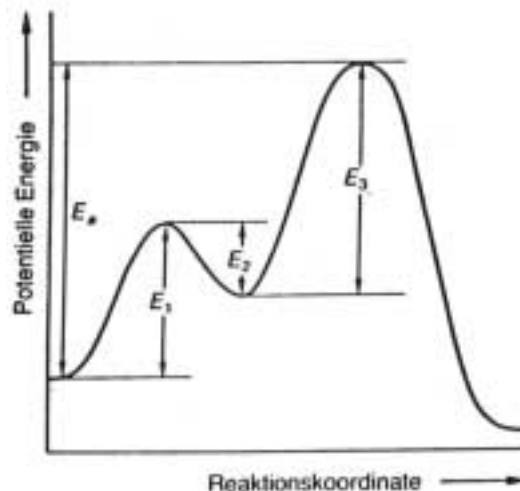


$$v_2 = k_2 \cdot c(\text{CH}_3\text{OH}_2^+)$$

3. Schritt:



$$v_3 = k_3 \cdot c(\text{CH}_3\text{OH}_2^+) \cdot c(\text{Br}^-)$$



Der dritte Schritt ist der langsamste, d.h. der **geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt**

$$v = v_3 = k_3 \cdot c(\text{CH}_3\text{OH}_2^+) \cdot c(\text{Br}^-)$$

Der unbekannte Wert von $c(\text{CH}_3\text{OH}_2^+)$ kann eliminiert werden:

- $c(\text{CH}_3\text{OH}_2^+)$ stellt sich auf einen konstanten Wert ein (wird so schnell gebildet, wie es verbraucht wird)
- Bildungsgeschwindigkeit: $v_B = v_1 = k_1 \cdot c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}^+)$
- Zerfallsgeschwindigkeit: $v_R = v_2 + v_3 = k_2 \cdot c(\text{CH}_3\text{OH}_2^+) + k_3 \cdot c(\text{CH}_3\text{OH}_2^+) \cdot c(\text{Br}^-)$
 $k_3 < k_2$, d.h. das Glied $k_3 \cdot c(\text{CH}_3\text{OH}_2^+) \cdot c(\text{Br}^-)$ kann vernachlässigt werden.
- $v_B = v_R = k_1 \cdot c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}^+) = k_2 \cdot c(\text{CH}_3\text{OH}_2^+)$

$$c(\text{CH}_3\text{OH}_2^+) = \frac{k_1}{k_2} c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}^+)$$
- durch Substitution in das Geschwindigkeitsgesetz ergibt sich:

$$v = v_3 = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Br}^-)$$

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

- Die Geschwindigkeitskonstante k ändert sich mit der Temperatur gemäß der **Arrhenius-Gleichung**

•

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT}$$

A = Konstante, die für die jeweilige Reaktion charakteristisch ist

R = ideale Gaskonstante

T = (absolute) Temperatur

Katalyse

- Ein Katalysator ist eine chemische Substanz, die die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht (oder in Ausnahmefällen verlangsamt), ohne selbst verbraucht zu werden.
- Ein Katalysator verändert:
 - den Reaktionsmechanismus
 - die Aktivierungsenergie (erniedrigt sie)
- Die niedrigere Aktivierungsenergie bedingt die höhere Reaktionsgeschwindigkeit

Ein Katalysator beeinflusst nicht: - Die Energiebilanz der Reaktion

- Bei reversiblen Reaktionen die Lage des Gleichgewichts (d.h. die Aktivierungsenergie der Hinreaktion wird in gleicher Weise gesenkt wie die Aktivierungsenergie der Rückreaktion)

Beispiel:

Energiediagramme für den Ablauf einer Reaktion ohne und mit Katalysator

