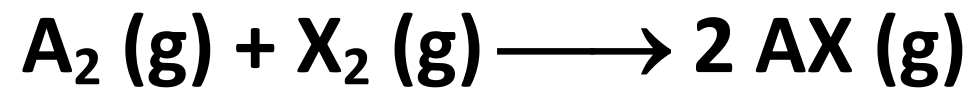
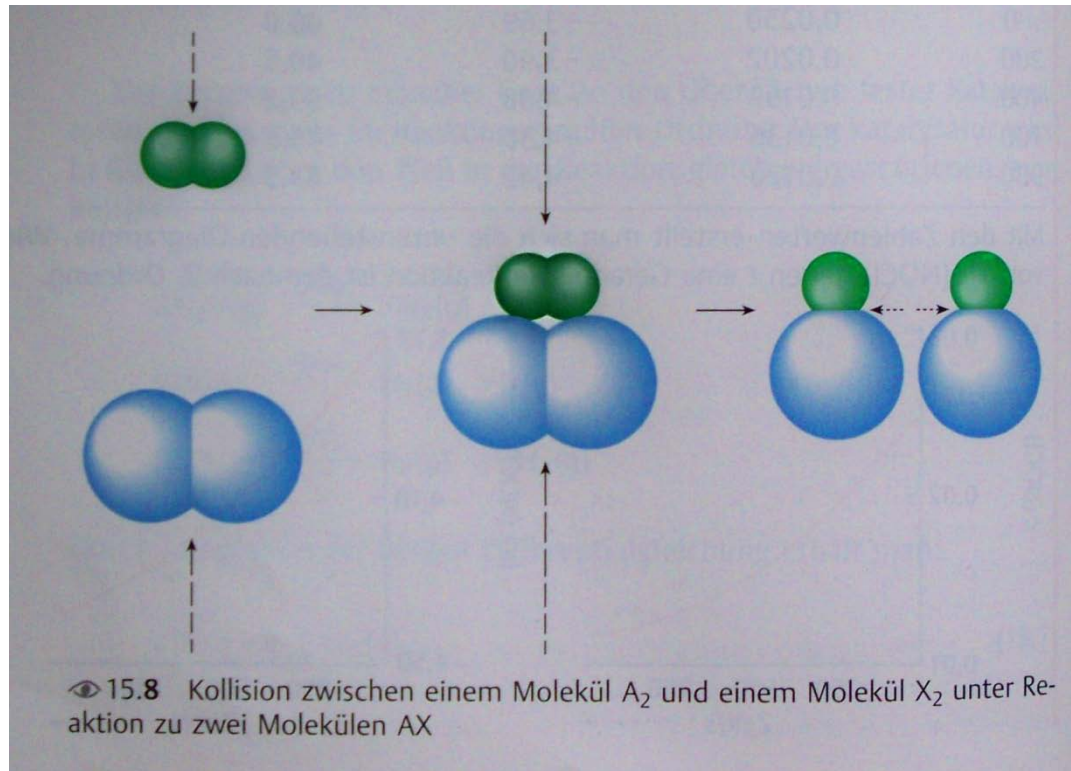


Kinetik

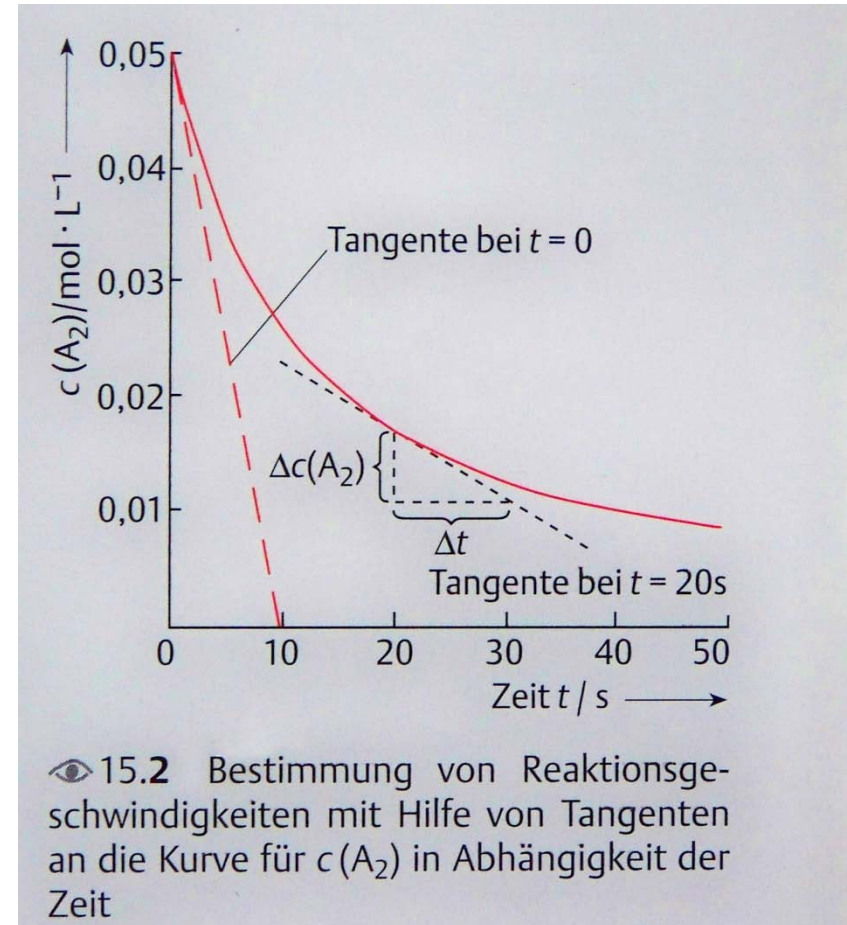
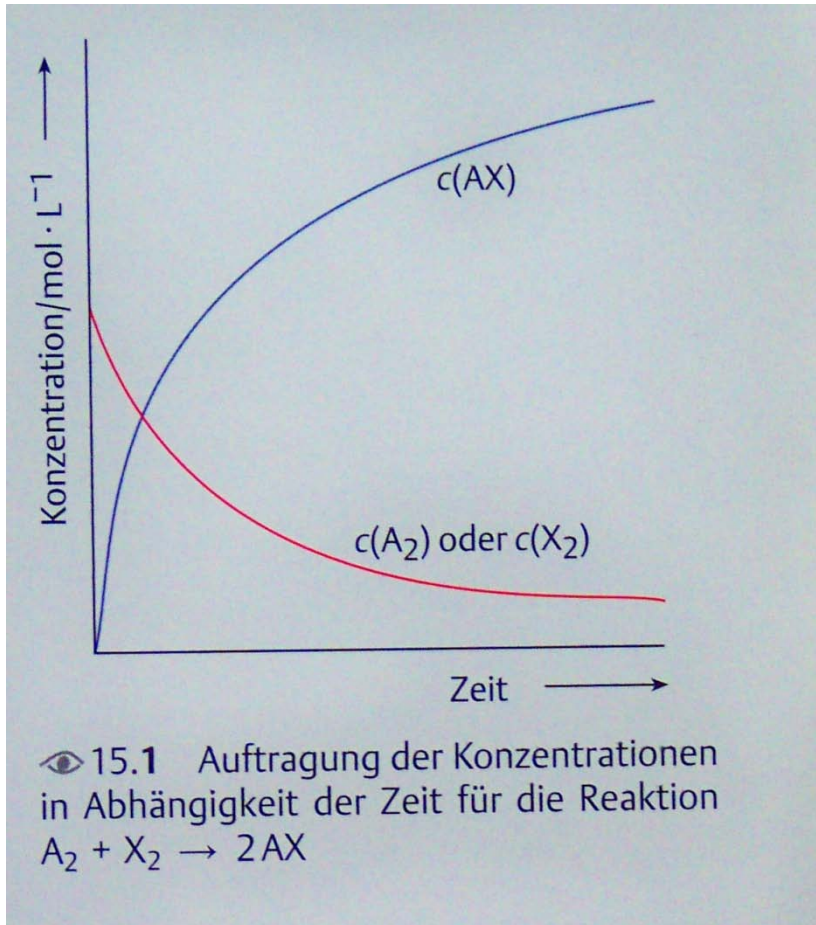
Reaktionskinetik ist die Lehre von der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.

Reaktionsmechanismen sind detaillierte Beschreibungen, wie eine Reaktion abläuft.

Kollision zwischen einem Molekül A_2 und einem Molekül X_2 unter Bildung von zwei Molekülen HX



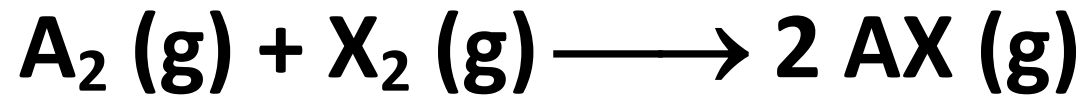
Reaktionsgeschwindigkeit



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

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

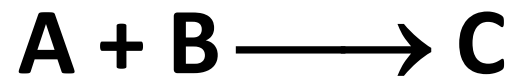
$$v(\mathbf{A}_2) = v(\mathbf{X}_2) = -\frac{dc(\mathbf{A}_2)}{dt} = -\frac{dc(\mathbf{X}_2)}{dt}$$



$$v(\text{AX}) = -2v(\text{A}_2) = -2v(\text{X}_2)$$

$$\frac{1}{2} \frac{dc(\text{AX})}{dt} = - \frac{dc(\text{A}_2)}{dt} = - \frac{dc(\text{X}_2)}{dt}$$

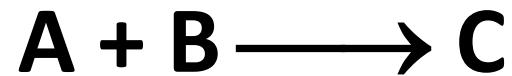
Geschwindigkeitsgesetz: Mathematische Gleichung, welche die Reaktionsgeschwindigkeit mit den Konzentrationen der Reaktanden verbindet.



$$\frac{dc(\mathbf{C})}{dt} = -\frac{dc(\mathbf{A})}{dt} = -\frac{dc(\mathbf{B})}{dt} = k \cdot c^x(\mathbf{A}) \cdot c^y(\mathbf{B})$$

Reaktionsordnung: Summe der Exponenten

Bestimmung von Geschwindigkeitsgesetzen anhand von Anfangsgeschwindigkeiten:



Folgende Anfangsgeschwindigkeiten wurden bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen von A und B gemessen:

Experiment-Nr.	$c_0(\text{A})$ in mol/L (M)	$c_0(\text{B})$ in mol/L (M)	Anfangsgeschwindigkeit in mol/L·s (M/s)
1	0.100	0.100	$4.0 \cdot 10^{-5}$
2	0.100	0.200	$4.0 \cdot 10^{-5}$
3	0.200	0.100	$16.0 \cdot 10^{-5}$

Aufgaben:

- a) Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes
- b) Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k (mit korrekter Masseinheit)
- c) Berechnung der Anfangsgeschwindigkeit für

$$c_0(\text{A}) = 0.050 \text{ M und } c_0(\text{B}) = 0.100 \text{ M}$$

$$v = k \cdot c^x(\text{A}) \cdot c^y(\text{B})$$

a) Vergleich Exp. 1 mit Exp. 2:

$c_0(\text{A}) = \text{const.}$ $c_0(\text{B})$ wird verdoppelt

Die Anfangsgeschwindigkeit ist konstant. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nullter Ordnung bezüglich $c(\text{B})$.

Vergleich Exp. 1 mit Exp. 3:

$c_0(\text{A})$ wird verdoppelt. $c_0(\text{B}) = \text{const.}$

Die Anfangsgeschwindigkeit ist vervierfacht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zweiter Ordnung bezüglich $c(\text{A})$.

$$v = k \cdot c^2(\text{A}) \cdot c^0(\text{B}) = k \cdot c^2(\text{A})$$

b) Nutzung der Daten aus Experiment 1

$$k = \frac{v}{c^2(A)} = \frac{4.0 \cdot 10^{-5} M \cdot s^{-1}}{(0.100M)^2} = 4.0 \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot s^{-1}$$

c)

$$v = k \cdot c^2(A) = 4.0 \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot s^{-1} \cdot (0.050M)^2$$

$$v = 1.0 \cdot 10^{-5} M \cdot s^{-1}$$

Reaktionen erster Ordnung: $A \longrightarrow B$

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

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

$$\int_{c_0(A)}^{c(A)} \frac{dc(A)}{c(A)} = -\int_0^t k \cdot dt$$

$$\ln c(\mathbf{A}) - \ln c_0(\mathbf{A}) = -k \cdot (t - 0)$$

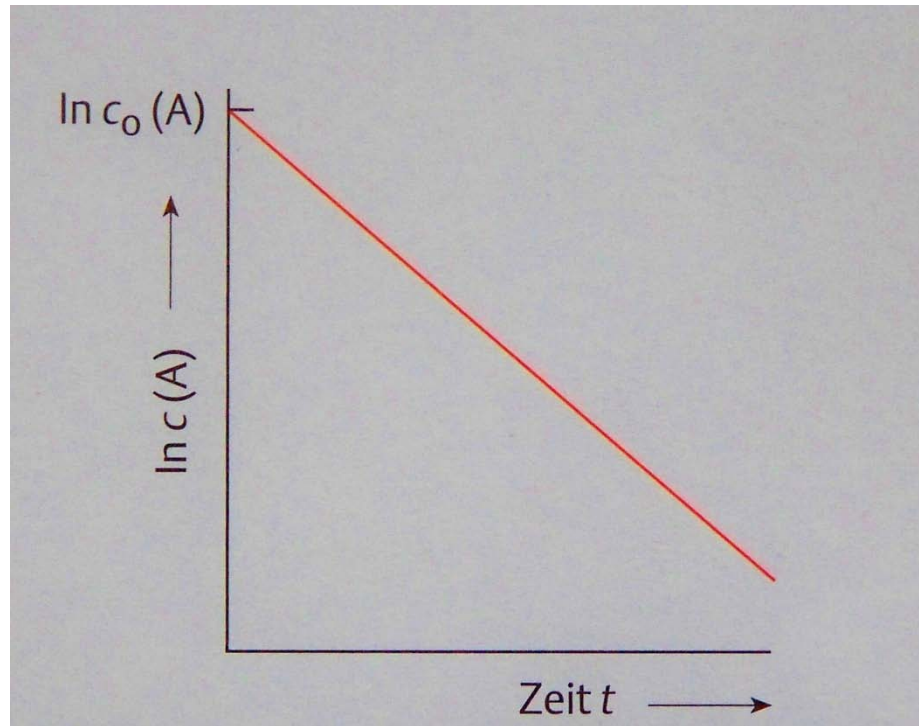
$$\ln c(\mathbf{A}) = -k \cdot t + \ln c_0(\mathbf{A})$$

$$\ln \frac{c(\mathbf{A})}{c_0(\mathbf{A})} = -k \cdot t$$

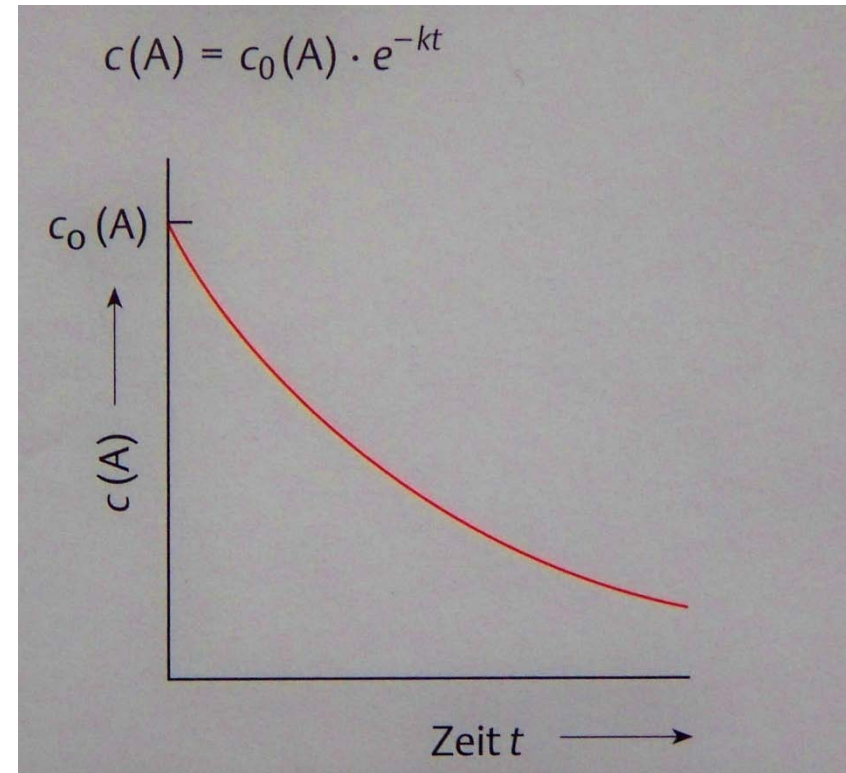
$$\frac{c(\mathbf{A})}{c_0(\mathbf{A})} = e^{-k \cdot t}$$

$$c(\mathbf{A}) = c_0(\mathbf{A}) \cdot e^{-k \cdot t}$$

Auftragung von $\ln c(A)$ gegen t



Auftragung von $c(A)$ gegen t

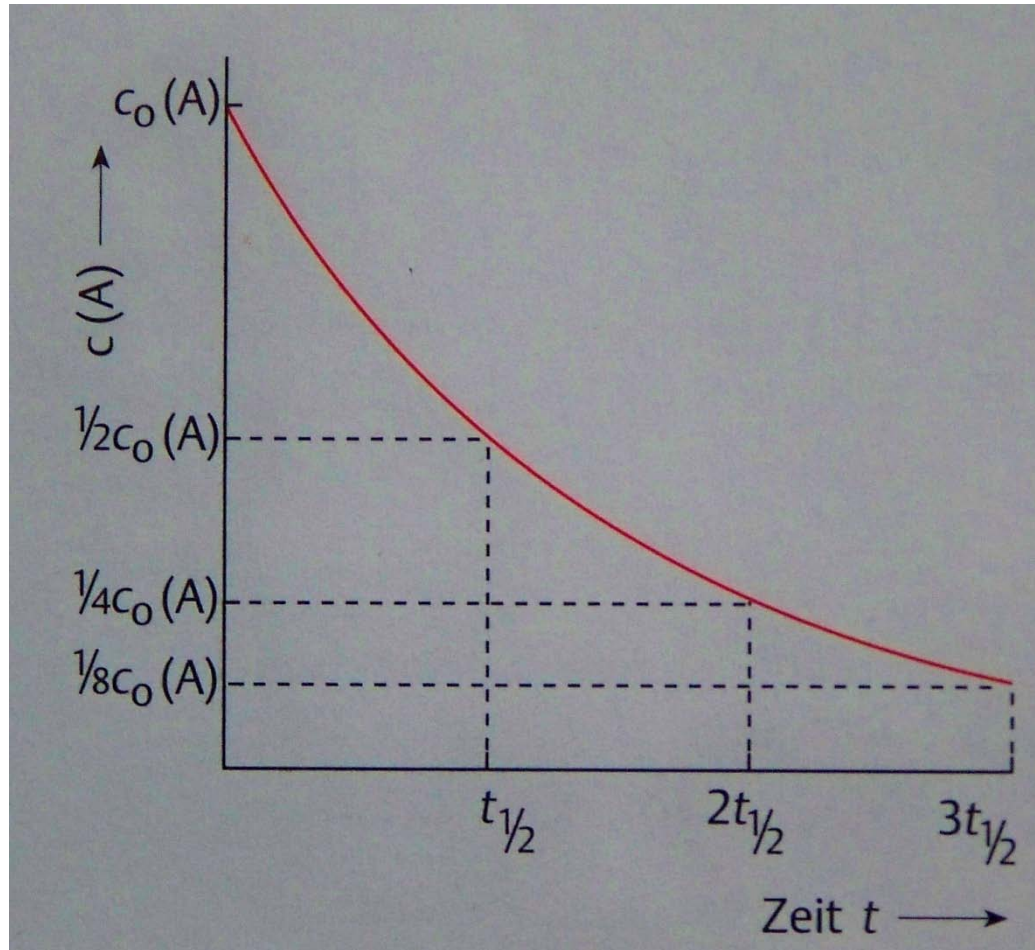


Halbwertszeit $t_{1/2}$: Reaktionszeit, nach der die Hälfte der Reaktanden umgesetzt ist.

$$c(A) = \frac{1}{2} c_0(A)$$

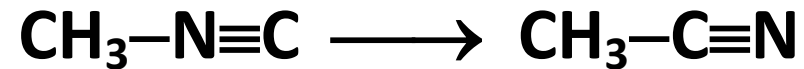
$$\ln \frac{\frac{1}{2} c_0(A)}{c_0(A)} = -k \cdot t_{1/2} \qquad -\frac{1}{k} \cdot \ln \frac{\frac{1}{2} c_0(A)}{c_0(A)} = t_{1/2}$$

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



$t_{1/2}$ ist nicht konzentrationsabhängig.

**Beispiel : Umlagerungsreaktion von Methylisonitril in
Acetonitril**



Gegeben: Reaktion erster Ordnung

Partialdrücke $p(\text{CH}_3\text{NC})$ bei 198°C

Gesucht: k , $t_{1/2}$

Geschwindigkeitsgesetz:

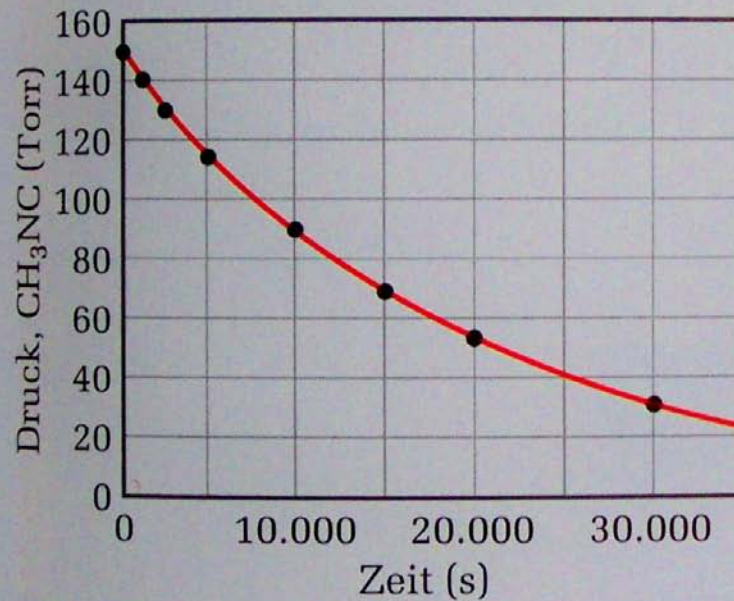
$$-\frac{dc(\text{CH}_3\text{NC})}{dt} = k \cdot c(\text{CH}_3\text{NC})$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

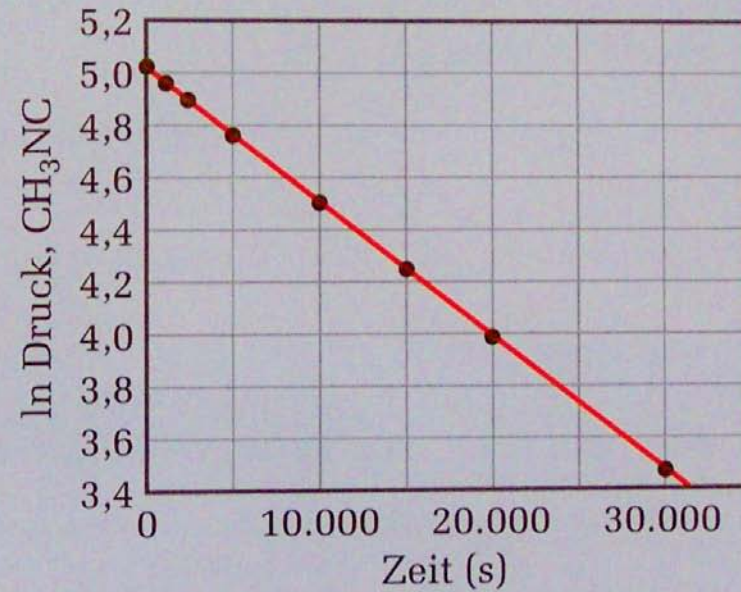
$$-\frac{dp(\text{CH}_3\text{NC})}{RTdt} = k \cdot \frac{p}{RT} (\text{CH}_3\text{NC})$$

$$-\frac{dp(\text{CH}_3\text{NC})}{dt} = k \cdot p(\text{CH}_3\text{NC})$$

$$\ln p(\text{CH}_3\text{NC}) = -k \cdot t + \ln p_0(\text{CH}_3\text{NC})$$



(a)



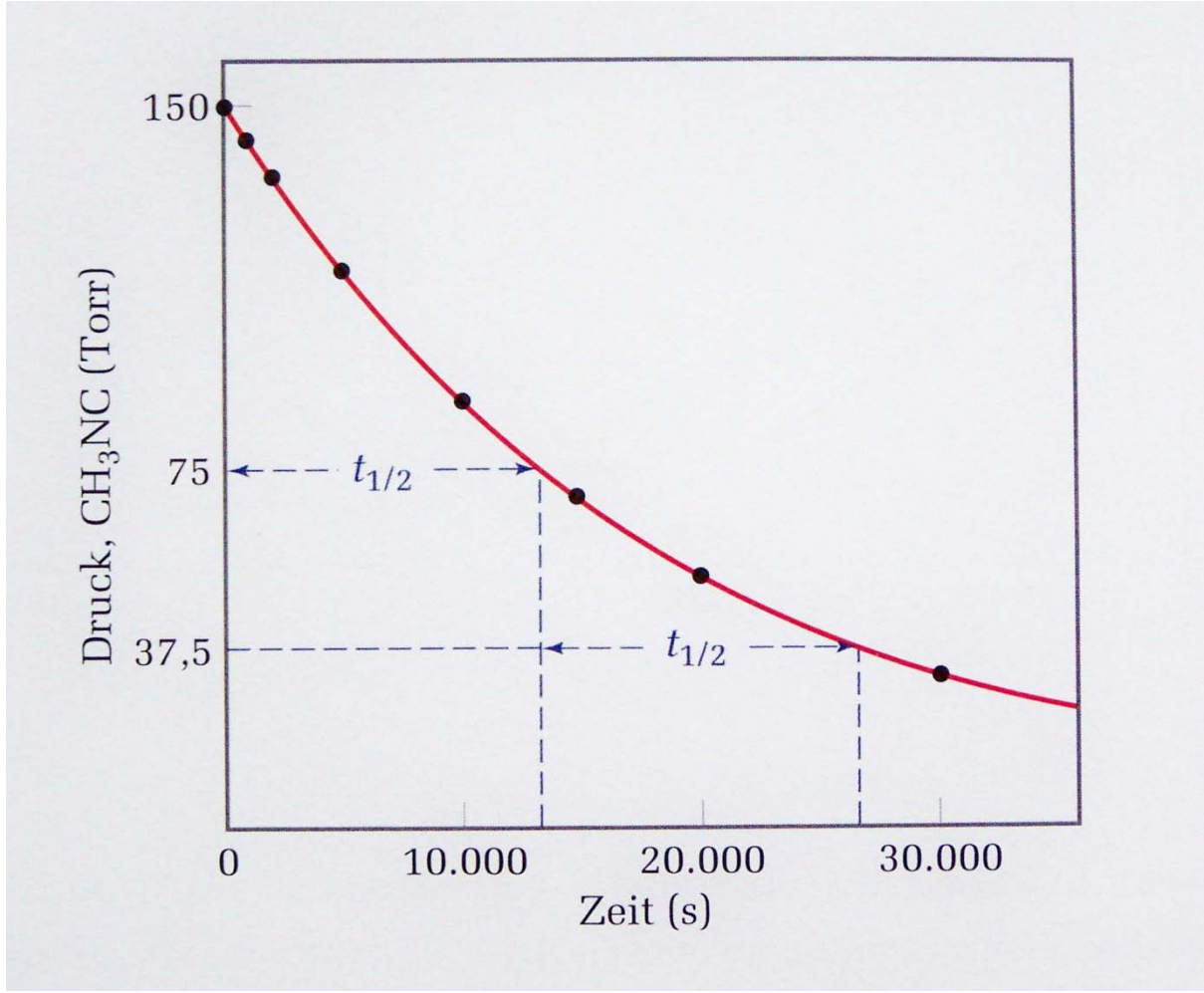
(b)

Die Steigung der Geraden in Graphik (b) beträgt $-k$.

$$-k = \frac{3.45 - 5.0}{30000s^{-1}} = -5.2 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

$$k = 5.2 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{5.2 \cdot 10^{-5} s^{-1}} = 13300s$$



Reaktion zweiter Ordnung

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

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

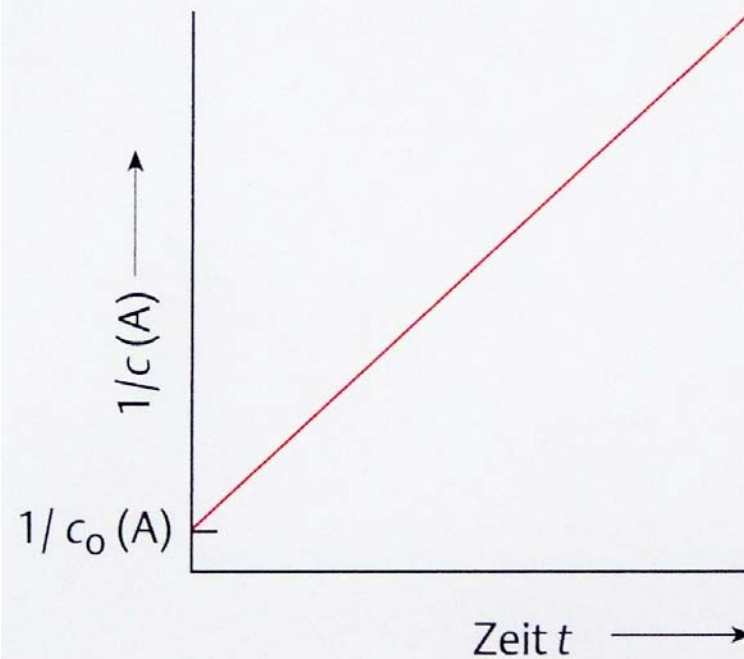
$$\int_{c_0(A)}^{c(A)} \frac{dc(A)}{c^2(A)} = - \int_0^t k \cdot dt$$

$$-\left(\frac{1}{c(A)} - \frac{1}{c_0(A)}\right) = -k \cdot (t - 0)$$

$$\frac{1}{c(A)} - \frac{1}{c_0(A)} = k \cdot t$$

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

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



👁 15.6 Auftragung von $1/c(A)$ gegen die Zeit t für eine Reaktion 2. Ordnung. Für jede Art Reaktion 2. Ordnung ergibt sich eine Gerade dieser Art

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

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

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

$t_{1/2}$ ist konzentrationsabhängig.

Bestimmung der Reaktionsordnung aus dem integrierten Geschwindigkeitsgesetz

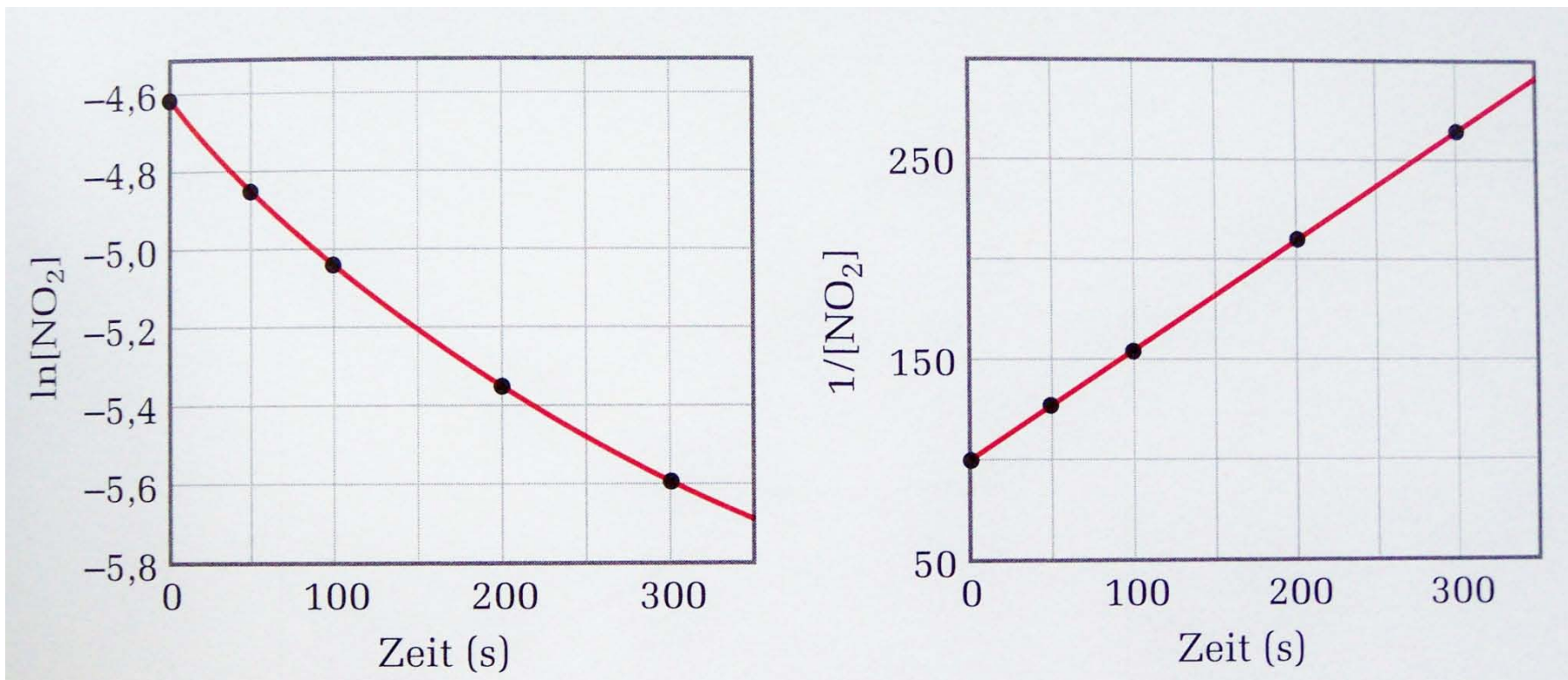


Zeit t (s)	c (NO ₂) (M)	$\ln c$ (NO ₂)	$1/c$ (NO ₂)
0.0	0.01000	-4.610	100
50.0	0.00787	-4.845	127
100.0	0.00649	-5.038	154
200.0	0.00481	-5.337	208
300.0	0.00380	-5.573	263

Linearisierung nach erster bzw. zweiter Ordnung

$$\ln c(\text{NO}_2) = -k \cdot t + \ln p_0(\text{NO}_2)$$

$$\frac{1}{c(\text{NO}_2)} = k \cdot t + \frac{1}{c_0(\text{NO}_2)}$$



Die Reaktion ist zweiter Ordnung.

Reaktionen nullter Ordnung

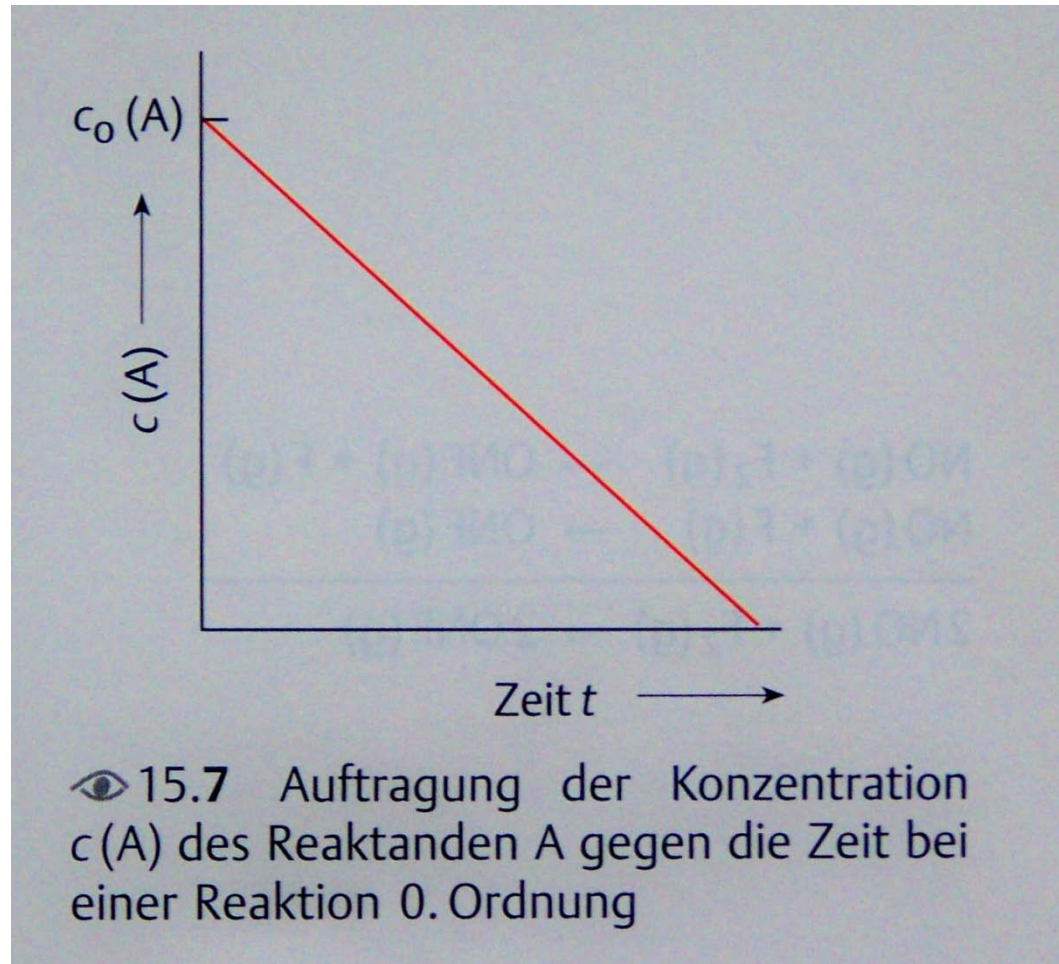
$$-\frac{dc(\text{A})}{dt} = k$$

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

$$\int_{c_0(\text{A})}^{c(\text{A})} dc(\text{A}) = - \int_0^t k \cdot dt$$

$$c(\text{A}) - c_0(\text{A}) = -k \cdot (t - 0)$$

$$c(\mathbf{A}) = -k \cdot t + c_0(\mathbf{A})$$



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

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

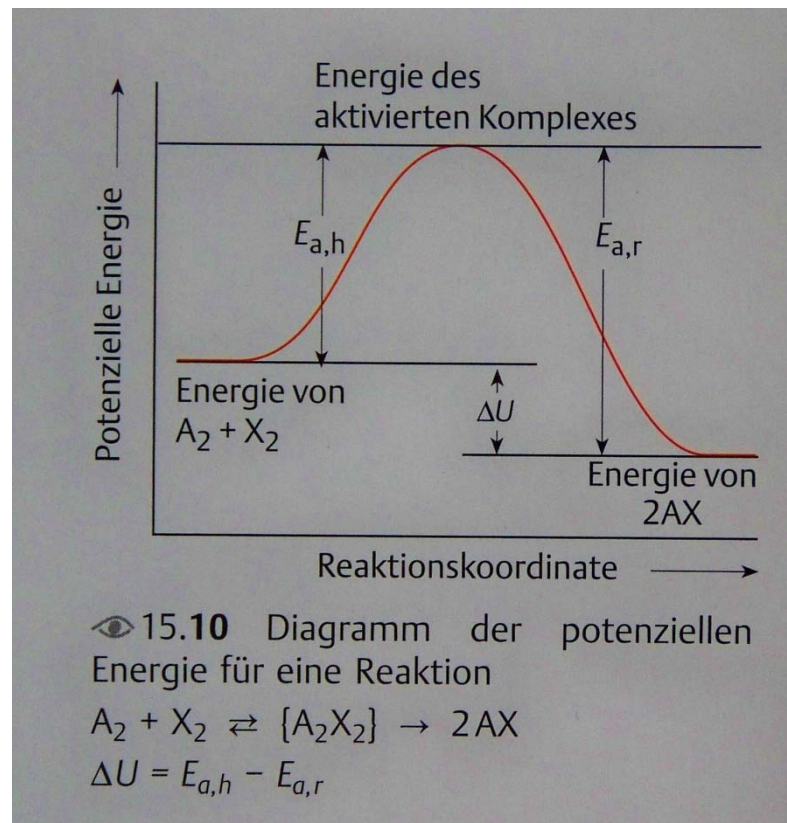
$$\frac{c_0(\text{A})}{2k} = t_{1/2}$$

$t_{1/2}$ ist konzentrationsabhängig.

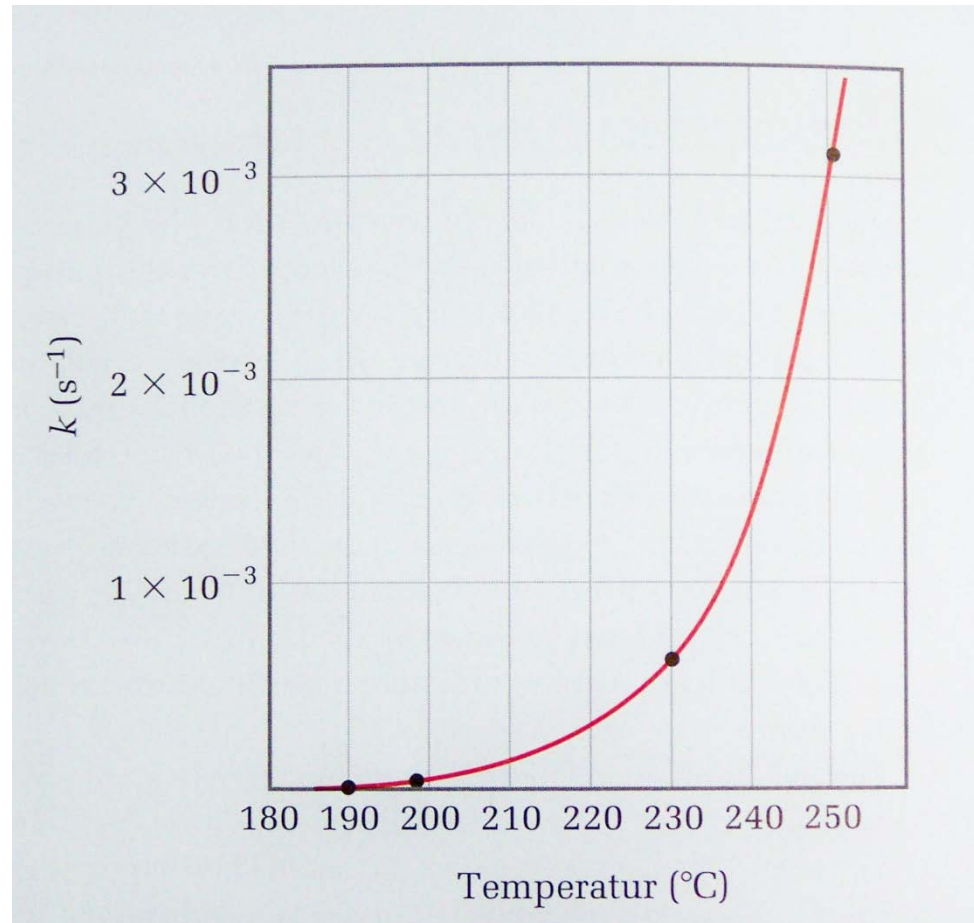
Charakteristische Beziehungen

Ordnung	Geschwindigkeitsgesetz (Einheit von k)	Zeitabhängigkeit der Konzentration	Lineare Beziehung	Halbwertszeit
0.	$-\frac{dc(A)}{dt} = k$ $(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \text{M} \cdot \text{s}^{-1})$	$c(A) = -k \cdot t + c_0(A)$	$c(A)$ gegen t	$\frac{c_0(A)}{2k} = t_{1/2}$
1.	$-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)$ (s^{-1})	$\ln \frac{c(A)}{c_0(A)} = -k \cdot t$	$\ln c(A)$ gegen t	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$
2.	$-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c^2(A)$ $(\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} = \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\frac{1}{c(A)} = k \cdot t + \frac{1}{c_0(A)}$	$1/c(A)$ gegen t	$\frac{1}{k \cdot c_0(A)} = t_{1/2}$

Aktivierungsenergie E_a : Differenz der potentiellen Energie der Reaktanden und der potentiellen Energie des aktivierten Komplexes:



Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k



Arrhenius-Gleichung

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

A: reaktionsspezifische Konstante

R: Gaskonstante

Berechnung der Aktivierungsenergie aus zwei Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für zwei Temperaturen T_1 und T_2 :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_1} \qquad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_2}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_2} - \left(\ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_1} \right)$$

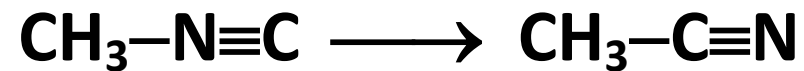
$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_2} + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_1}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

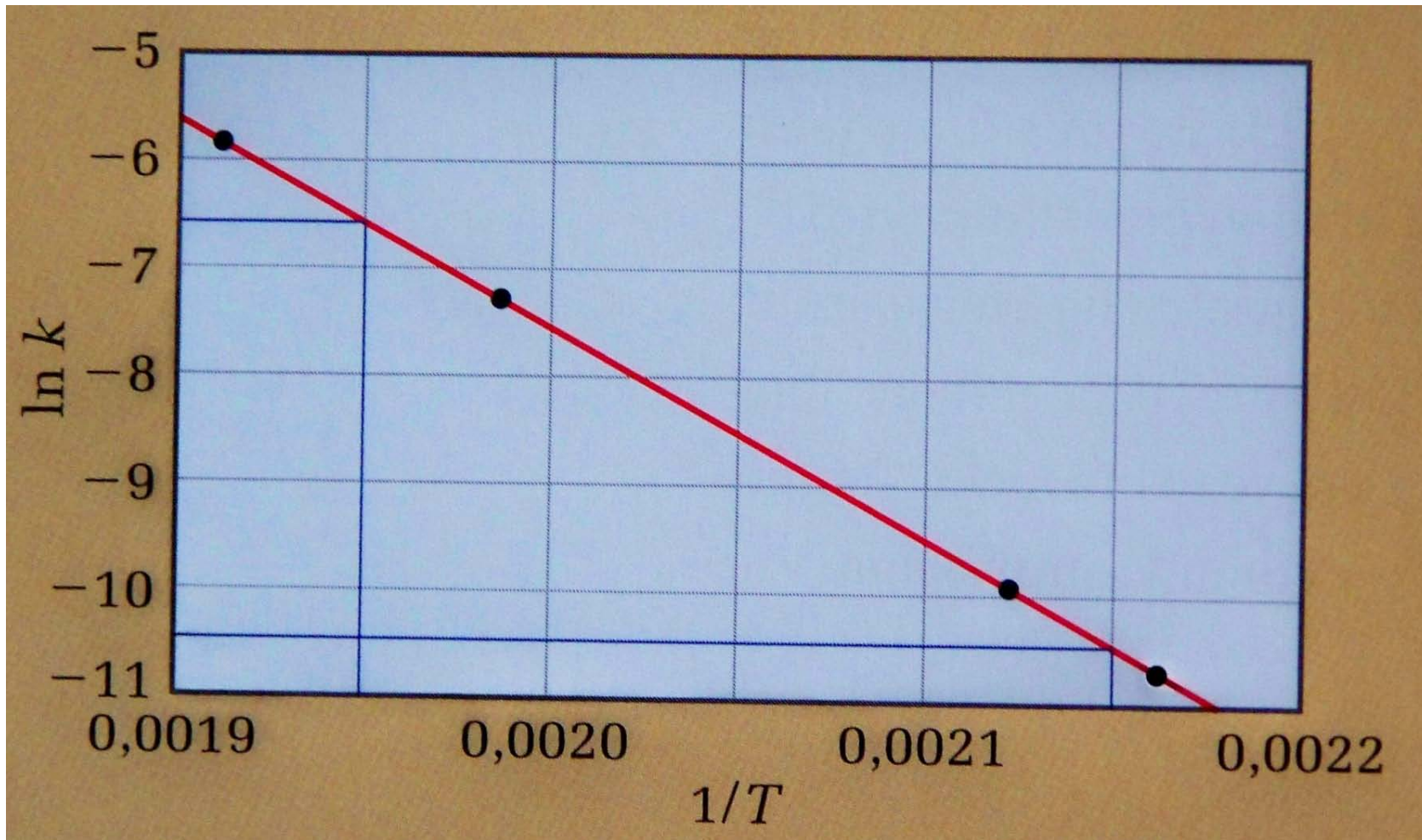
$$E_a = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Beispiel : Umlagerungsreaktion von Methylisonitril in Acetonitril



Temp. (°C)	k (s ⁻¹)	T (K)	$1/T$ (K ⁻¹)	$\ln k$
189.7	$2.52 \cdot 10^{-5}$	462.9	$2.160 \cdot 10^{-3}$	-10.589
198.9	$5.25 \cdot 10^{-5}$	472.1	$2.118 \cdot 10^{-3}$	-9.855
230.3	$6.30 \cdot 10^{-4}$	503.5	$1.986 \cdot 10^{-3}$	-7.370
251.2	$3.16 \cdot 10^{-3}$	524.4	$1.907 \cdot 10^{-3}$	-5.757

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$



$$\textit{Steigung} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-6.6 - (-10.4)}{0.00195\text{K}^{-1} - 0.00215\text{K}^{-1}} = -1.9 \cdot 10^4\text{K}$$

$$\textit{Steigung} = -\frac{E_a}{R} = -1.9 \cdot 10^4\text{K}$$

$$E_a = -(\textit{Steigung}) \cdot R = -(-1.9 \cdot 10^4\text{K}) \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$E_a \approx 160\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Berechnung von k für eine beliebige Temperatur

ges.: k_2 bei der Temperatur $T_2 = 430.0 \text{ K}$

geg.: $k_1 = 2.52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei $T_1 = 462.9 \text{ K}$ (s.Tabelle), $E_a = 160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{2.52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = \frac{160000 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \cdot \left(\frac{1}{462.9 \text{ K}} - \frac{1}{430.0 \text{ K}} \right) = -3.18$$

$$\frac{k_2}{2.52 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}} = e^{-3.18} = 4.15 \cdot 10^{-2}$$

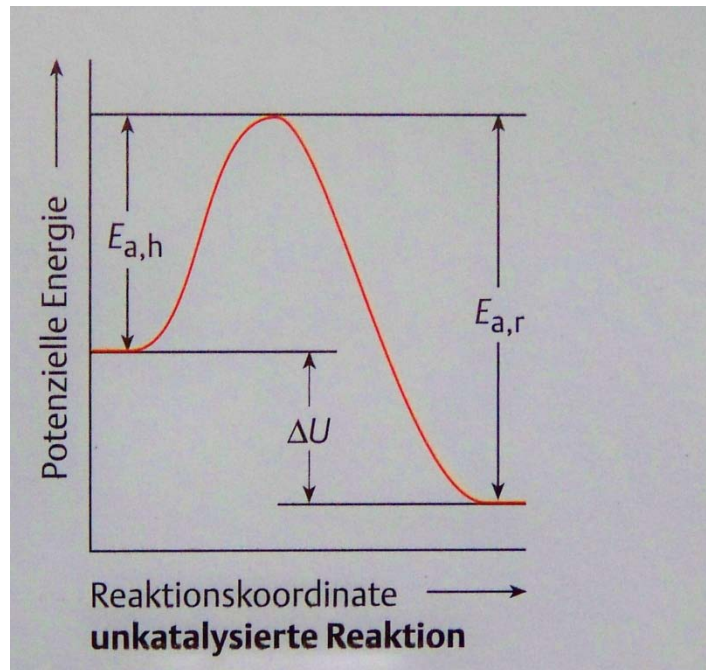
$$k_2 = 4.15 \cdot 10^{-2} \cdot 2.52 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1} = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$$

Da k exponentiell von T abhängt, bedingt eine kleine Änderung von T eine relativ grosse Änderung von k .

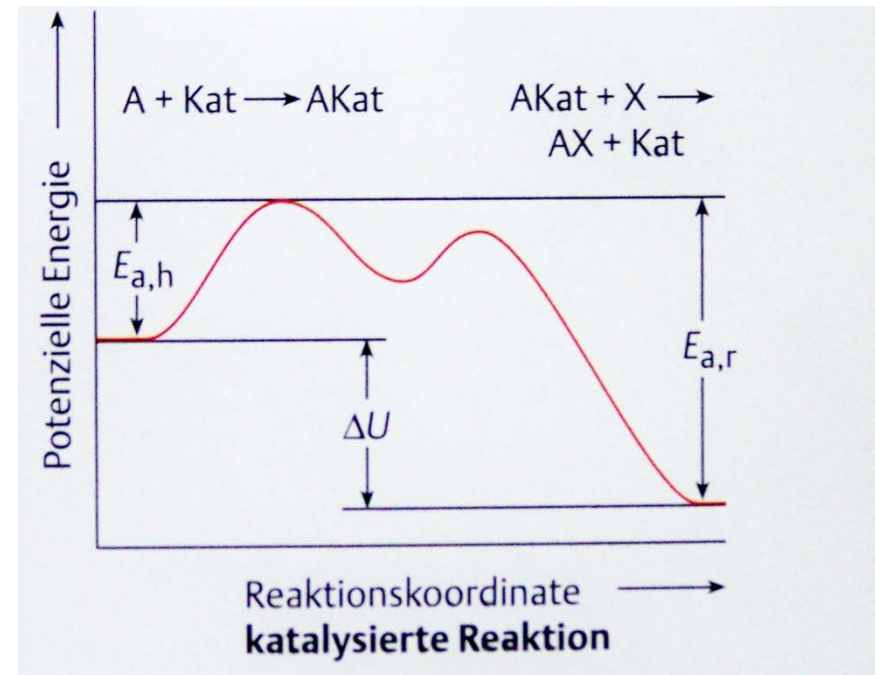
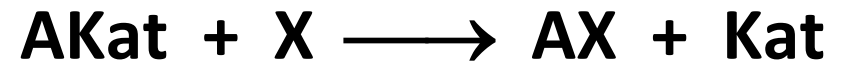
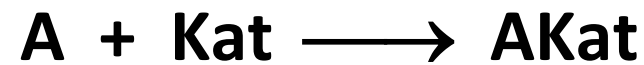
Bei $E_a = 60 \text{ kJ/mol}$ führt eine Erhöhung der Temperatur von 300 K auf 310 K zu einer Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit.

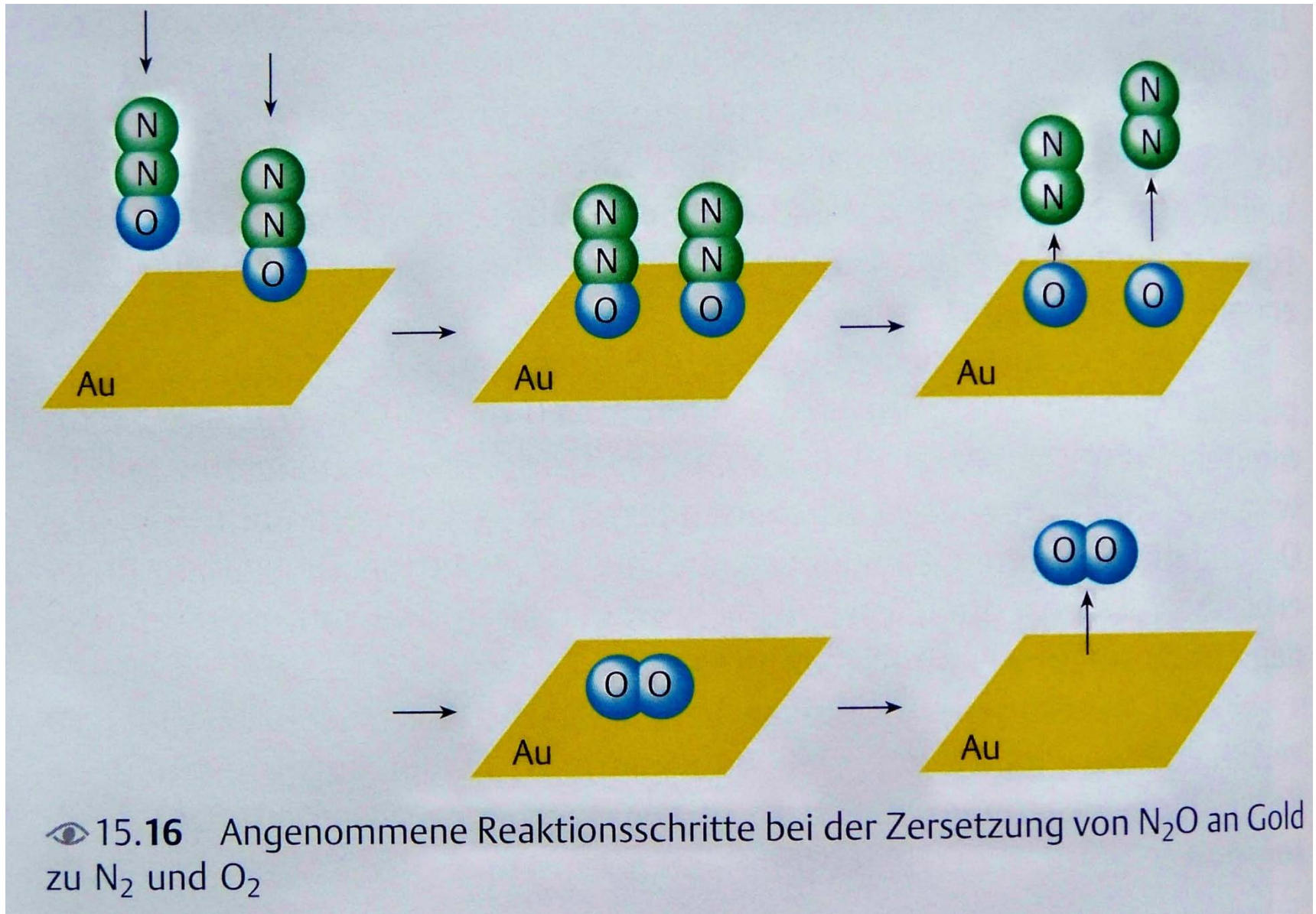
Katalyse

Unkatalysierte Reaktion:



Katalysierte Reaktion:





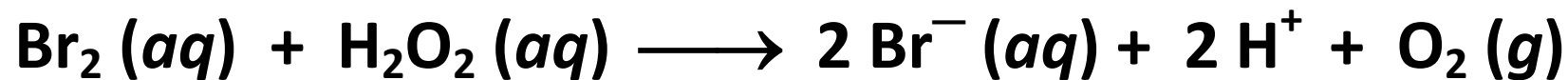
👁 15.16 Angenommene Reaktionsschritte bei der Zersetzung von N_2O an Gold zu N_2 und O_2

Zersetzung von Wasserstoffperoxid

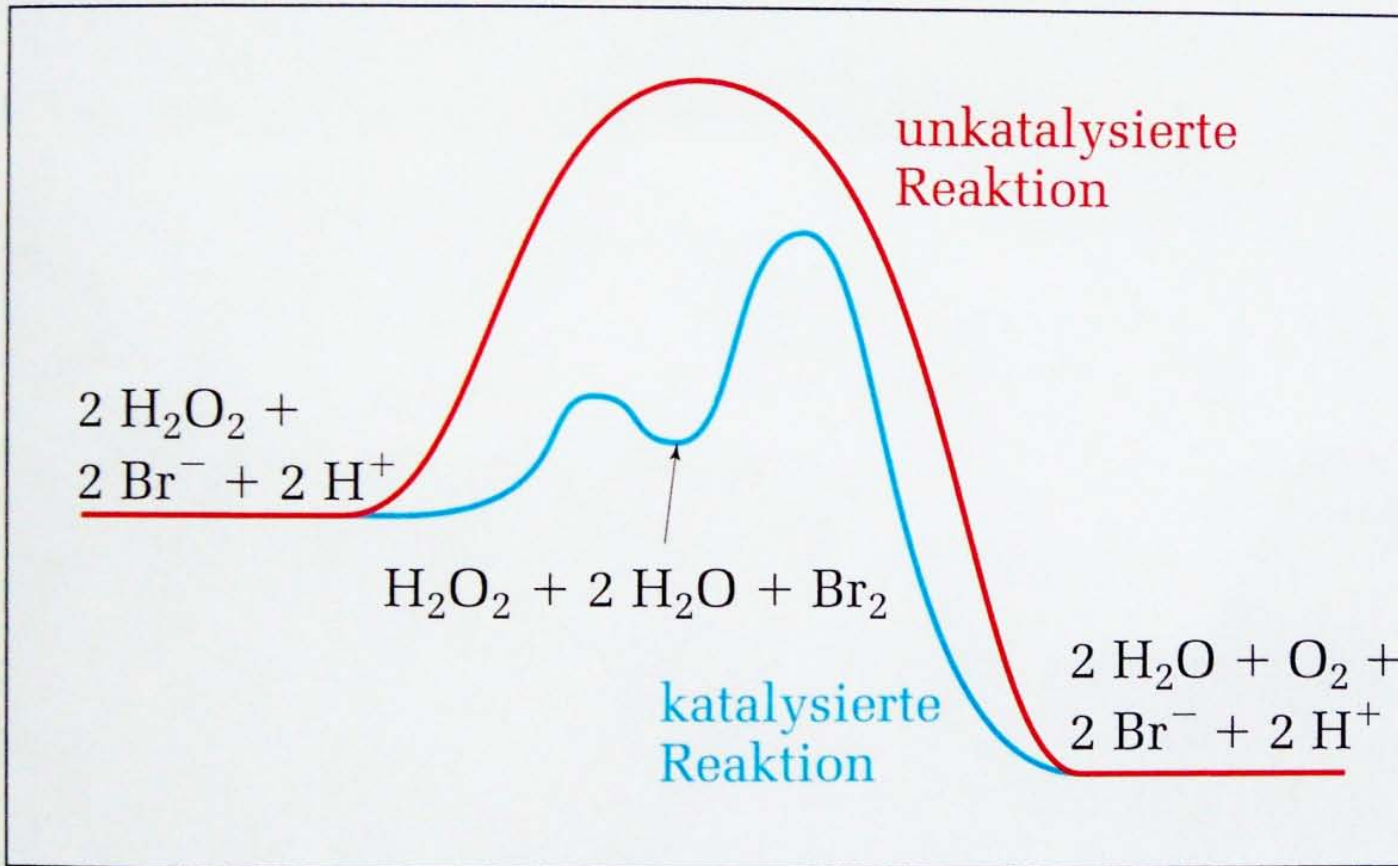
Unkatalysiert: langsame Reaktion



Katalyse mit Bromid-Ionen: schnelle Reaktion

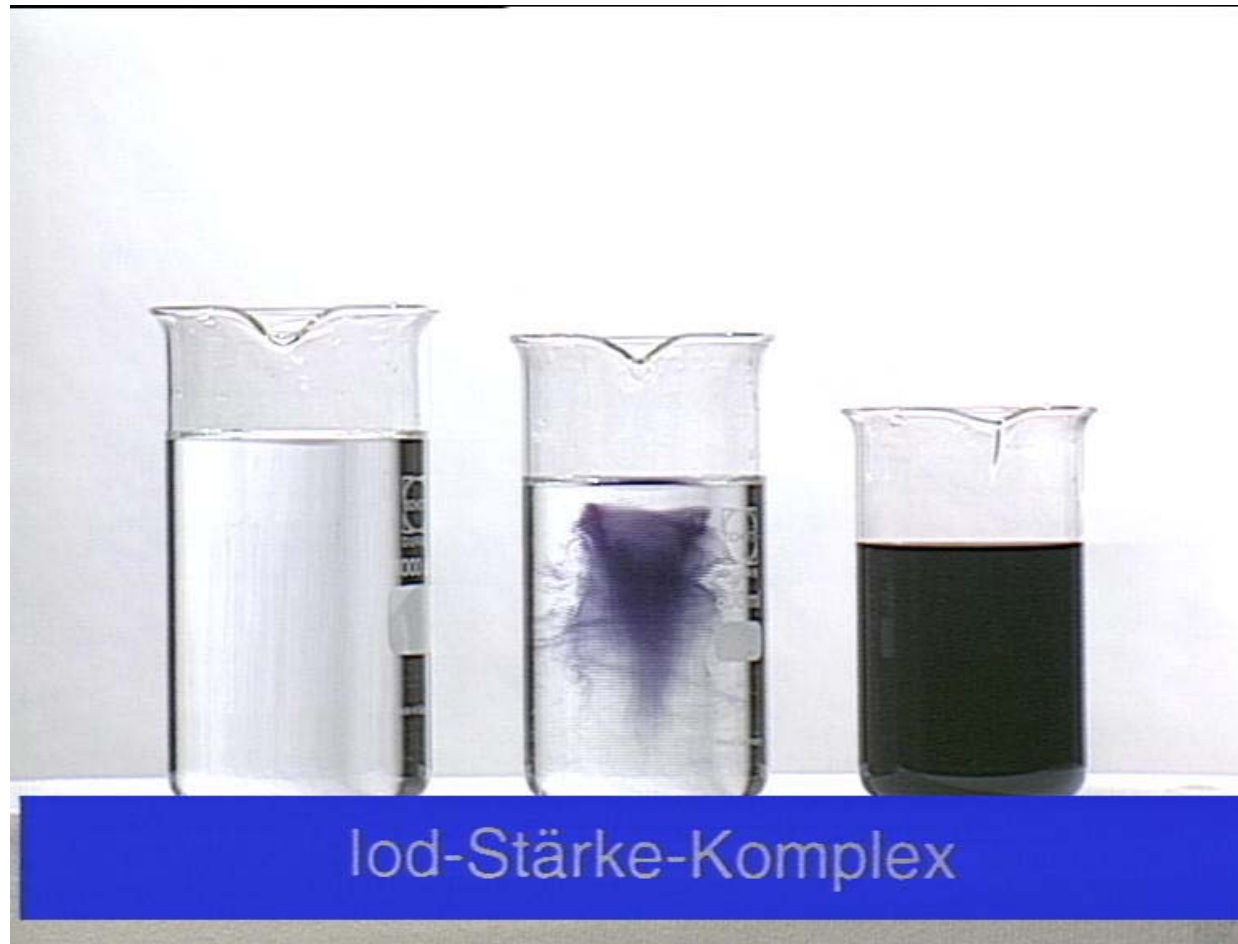


potenzielle Energie



Reaktionsweg

Landolt-Reaktion



<https://www.cci.ethz.ch/mainmov.html?picnum=-1&language=0&expnum=98&ismovie=-1>

Katalytische Oxidation von Ammoniak



<https://www.cci.ethz.ch/mainmov.html?picnum=-1&language=0&expnum=59&ismovie=-1>

