

WS 2022/2023 PC 1

(Physikalische Chemie PC 1,2)

VL Di	11:10 – 12:40 ASB 028 (bis 1.11.2022)
VL Do	9:20 – 10:50 CHE 089
VL Fr	7:30 – 9:00 HSZ 002 (ab 11.11.2022)

sieben Wochen (also bis 25.11.2022)

Übung Mi 9:20 – 10:50 Prof. Nikolai Gaponik et al.

Übungsaufgaben: OPAL

alles Weitere ebenfalls dort (ggf. Hygienekonzept, Gruppen, Termine, ggf. streaming links etc.)

<https://bildungsportal.sachsen.de/opal/auth/RepositoryEntry/23046750254>

Praktikum im WS (Dr. Vladimir Lesnyak) läuft bereits

eine Klausur 120 min, dazu Praktikum

- **Seminar " Physikalische Chemie 1, Teil 2" im Wintersemester 2022/23**
- Die Veranstaltungen finden **in Präsenz statt**.
Termin: Mittwochs, 2.DS (ab 9:20).
- **Erste Veranstaltung am 12.10.22.**
- **Melden Sie sich bitte zu den Übungsgruppen auf der OPAL Seite an.** Die Kommunikation zwischen den Übungsgruppenleitern und Ihnen läuft **lediglich über OPAL!**
- **Es wird in WiSe nur zwei Seminargruppen geben. Bitte tragen Sie sich entsprechend in die Gruppen A oder B ein, wenn Sie vorher in Gruppe C oder D waren.**
- Link zu OPAL Seite des PC1-Seminars:
- <https://bildungsportal.sachsen.de/opal/auth/RepositoryEntry/1968242700>
- **Übungsleiter:**
Gruppe A (CHE/182): Herr Nikolai Gaponik
Gruppe B (HSZ/103): Frau M. Sc. Nadia Metzkwow
- Die Raumzuweisung könnte noch kurzfristig geändert werden! In diesem Fall informieren wir die betroffenen Gruppen umgehend über OPAL.
- **Semesterverlauf:**
- Die Rechenübungen werden am Ende der vorherigen Woche auf der OPAL Seite hochgeladen und im entsprechenden Seminar am Mittwoch geübt. **Wir gehen davon aus, dass Sie vorab selbst versuchen, die Aufgaben zu lösen und die Seminarzeit nutzen, um mögliche Schwierigkeiten zu klären und Fragen zu stellen.**
Um eine effektivere Zusammenarbeit zu gewährleisten, können Sie Ihre Fragen zu den Übungsaufgaben bzw. den jeweiligen Lösungen per E-Mail an Ihre Übungsgruppenleiter stellen.

Modulnummer BA-CH-PCI	Modulname Physikalische Chemie	Verantwortlicher Dozent Prof. Eychmüller
Inhalte und Qualifikationsziele	Das Modul umfasst Grundlagen der physikalischen Chemie insbesondere zu den Themen Kinetische Gastheorie, Grundlagen der Thermodynamik und Phasengleichgewichte, Phasengrenzen/Oberflächen, Elektrochemie und Kinetik. Die Studierenden besitzen ein physikalisch-chemisches Verständnis und beherrschen die Arbeitsweisen der physikalischen Chemie und können die Zusammenhänge zwischen chemischen Vorgängen und physikalischen Erscheinungen sowie den Einfluss physikalischer Größen auf chemisch-technische Prozesse und umweltrelevante Reaktionen einschätzen.	
Lehr- und Lernformen	Vorlesung 8 SWS, Seminar 2 SWS, Praktikum 8 SWS und Selbststudium.	
Voraussetzungen für die Teilnahme	Es werden die Kompetenzen des Moduls BA-CH-ACI vorausgesetzt.	
Verwendbarkeit	Das Modul ist ein Pflichtmodul im Bachelorstudiengang Chemie und es schafft Voraussetzungen für die Module BA-CH-PCIII, BA-CH-OCI, BA-CH-TC, BA-CH-BC, BA-CH-MC und BA-CH-ACII.	
Voraussetzungen für die Vergabe von Leistungspunkten	Die Leistungspunkte werden erworben, wenn die Modulprüfung bestanden ist. Die Modulprüfung besteht aus einer Klausurarbeit (PL1; 180 Minuten), einer Klausurarbeit (PL2; 120 Minuten) und einem Laborpraktikum (PL3).	
Leistungspunkte und Noten	Durch das Modul können 18 Leistungspunkte erworben werden. Die Modulnote ergibt sich aus dem gewichteten Durchschnitt der Noten der Prüfungsleistungen wie folgt: $0,5 \times \text{PL1} + 0,3 \times \text{PL2} + 0,2 \times \text{PL3}$.	
Häufigkeit des Moduls	Das Modul wird jedes Jahr beginnend im Sommersemester angeboten.	
Arbeitsaufwand	Der Arbeitsaufwand beträgt insgesamt 540 Stunden.	
Dauer des Moduls	Das Modul erstreckt sich über zwei Semester.	

Literatur:

- 1) Peter W. Atkins, Julio de Paula, James J. Keeler: Physikalische Chemie, 6. Auflage, WILEY-VCH, 85.- EUR (ca. 1230 S.)
- 2) Peter Atkins, Julio de Paula, James Keeler: Atkins` Physical Chemistry, 11th Edition, Oxford University Press, etwa 75.- EUR (ca. 910 S., paperback)
- 3) Peter W. Atkins, Julio de Paula: Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 5. Auflage, WILEY-VCH, 69.90 EUR (ca. 690 S.)
- 4) Gerd Wedler, Hans-Joachim Freund: Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie, 7. Auflage, WILEY-VCH, 99.- EUR
(inkl. 350 Übungsaufgaben, ca. 970 S.)

auch im Paket mit Arbeitsbüchern

Kurze Wiederholung:

13. Reaktionskinetik

13.1. Die Geschwindigkeit von Reaktionen, empirisch

13.1.1. Grundlagen

Def.: Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist definiert als

$$v = (1/\nu_j)d[J]/dt$$

mit ν_j = stöchiometrischer Koeffizient der Substanz J

Def.: Ein Geschwindigkeitsgesetz ist ein Ausdruck, der die Geschwindigkeit einer Reaktion in Abhängigkeit aller Konzentrationen der im Reaktionsgemisch enthaltenen Substanzen beschreibt

$$v = f([A], [B], \dots).$$

Es wird in der Regel experimentell bestimmt und kann nicht einfach aus der Reaktionsgleichung hergeleitet werden!

Def.: Ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu einer oder mehreren Konzentration(en), bezeichnet man den Proportionalitätsfaktor als Geschwindigkeitskonstante k . Sie ist unabhängig von der Konzentration, aber abhängig von der Temperatur.

Def.: Die Potenz, in der die Konzentration eines bestimmten Teilchens im Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion erscheint, ist die Ordnung der Reaktion in Bezug auf das Teilchen.

Die gesamte Reaktionsordnung einer Reaktion ist die Summe der Ordnungen bezüglich aller beteiligten Substanzen.

13.1.2. Die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes

- a) All Reaktanden bis auf einen im großen Überschuß → Isoliermethode
- b) Verfahren der Anfangsgeschwindigkeiten

13.1.3. Integrierte Geschwindigkeitsgesetze

(Geschwindigkeitsgesetze sind Differentialgleichungen!)

13.1.3.1. Reaktionen erster Ordnung

Def.: Unter der Halbwertszeit $t_{1/2}$ versteht man die Zeit, in der die Konzentration einer Substanz auf die Hälfte ihres Anfangswertes abgenommen hat.

Def.: Unter der Lebensdauer τ versteht man die Zeit, in der die Konzentration einer Substanz auf $1/e$ ihres Anfangswertes abgenommen hat.

Satz: Für eine Reaktion erster Ordnung ist die Halbwertszeit (und die Lebensdauer) unabhängig von der Anfangskonzentration. ⁸

13.2. Die Geschwindigkeit von Reaktionen, theoretisch

13.2.1. Elementarreaktionen

Def.: Die meisten Reaktionen verlaufen als Folge mehrerer Schritte, der sogenannten Elementarreaktionen.

Def.: Die Molekularität einer Elementarreaktion entspricht der Anzahl von Teilchen, die zusammentreffen müssen, damit die Reaktion stattfinden kann.

In der Regel: Molekularität \neq Reaktionsordnung!

Satz: Unimolekulare Reaktionen folgen einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, bimolekulare Reaktionen einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung

13.2.2. Aufeinanderfolgende Elementarreaktionen

Def.: Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in einem Reaktionsmechanismus bezeichnet man denjenigen mit der kleinsten Geschwindigkeitskonstante (also den langsamsten).

Def.: Als Näherung der quasistationären Zustände (Quasistationarität, Bodenstein-Näherung) bezeichnet man das Vorgehen, in einem Reaktionsmechanismus die Änderungen der Konzentrationen von Zwischenprodukten null zu setzen:

$$d[\text{Zwischenprodukt}]/dt \approx 0$$

Außerdem muss die Konzentration der Zwischenprodukte klein bleiben.

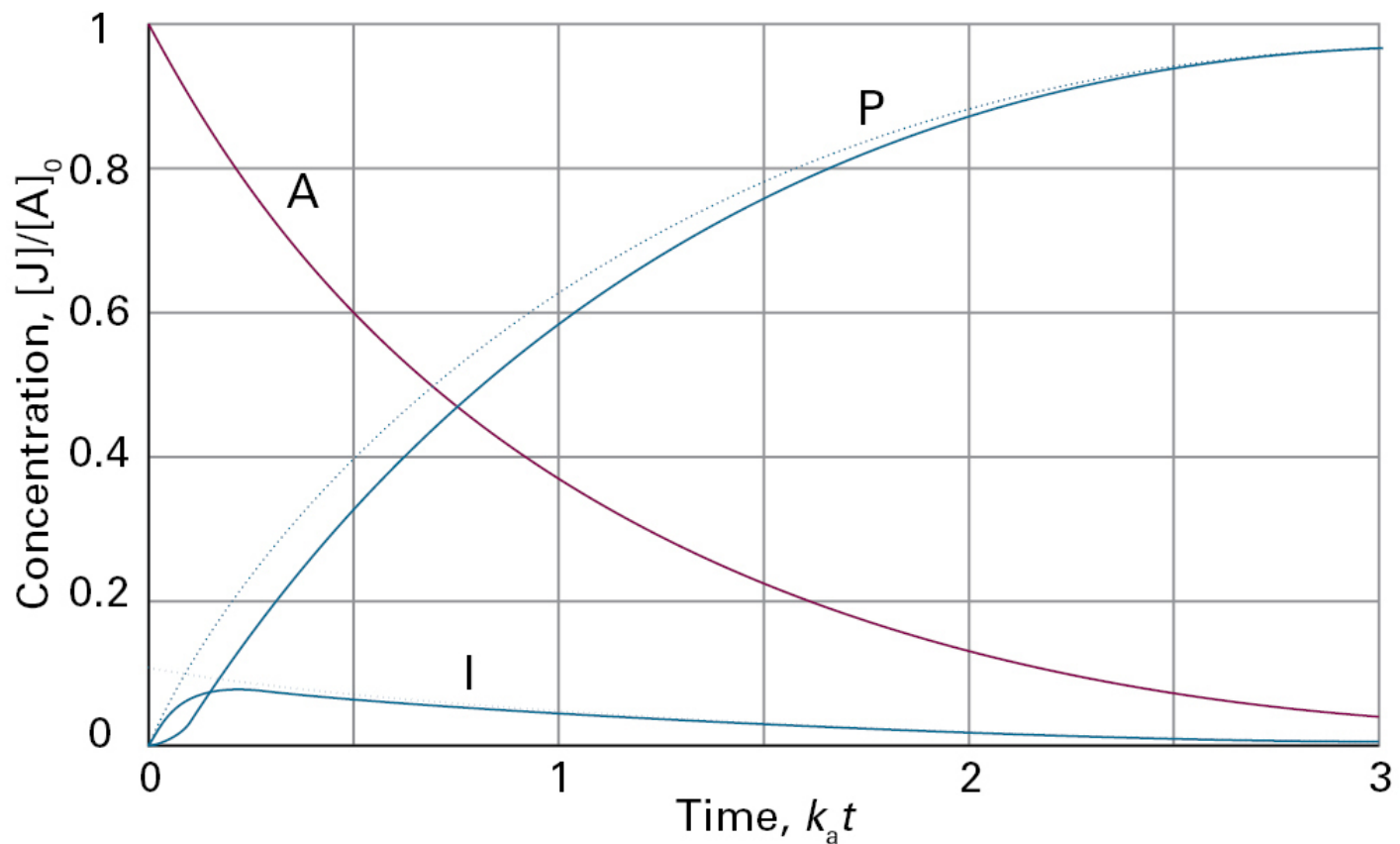


Figure 20E.3 A comparison of the exact result for the concentrations of a consecutive reaction and the concentrations obtained by using the steady-state approximation (dotted lines) for $k_b = 20k_a$. (The curve for [A] is unchanged.)

Bis hierher waren wir im SS 2022 gekommen

Schema für die Herleitung von Reaktionsmechanismen:

- i) Welche Zwischenprodukte kommen vor?
- ii) Ausdrücke für die Nettobildungsgeschwindigkeiten herleiten
- iii) Quasistationarität annehmen
- iv) Ausdrücke der Art [Zwischenprodukt] = f([A], [B], [C]...) bilden
- v) Einsetzen

13.2.3. Vorgelagerte Gleichgewichte

Def.: Man nennt ein Gleichgewicht zwischen Reaktanden und einem Zwischenprodukt ein vorgelagertes Gleichgewicht.

13.2.4. Der Michaelis-Menten-Mechanismus (enzymatische Katalyse)

Man beobachtet experimentell: die Geschwindigkeit einer enzymkatalysierten Reaktion eines Substrates S zu einem Produkt P hängt von der Konzentration des Enzyms E ab, obwohl das Enzym unverändert aus der Reaktion hervorgeht (s.a. Definition eines Katalysators).



Leonor Michaelis (1875 – 1949)

LEONOR MICHAELIS HAUS

benannt nach dem bekannten deutschen Biochemiker und Mitbegründer der Enzymkinetik.

Leonor Michaelis (1875–1949), jüdischer Abstammung, war von 1908 bis 1922 als außerordentlicher Professor an der Berliner Universität tätig. Zusammen mit Maud Menten entwickelte er die Theorie zur Enzymkinetik, die als Michaelis-Menten-Kinetik bekannt ist.

Dieses Gebäude trug bis 2009 den Namen des Biochemikers Emil Abderhalden (1877–1950), der durch seine Arbeiten zu den "Abwehrfermenten" vor allem in Deutschland bekannt war. Bereits 1914 haben Michaelis und andere Arbeitsgruppen zeigen können, dass die "Abderhaldenreaktion" auf Trugschlüssen basierte. Abderhalden hat jedoch seinen Irrtum zeitlebens nie zurückgenommen.

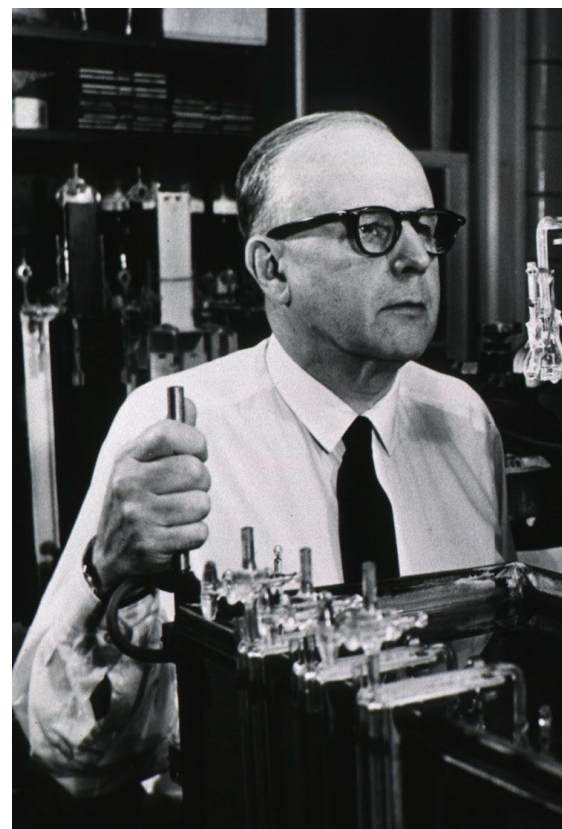
Da Leonor Michaelis in Deutschland der berufliche Aufstieg verwehrt blieb, emigrierte er über Japan in die USA, wo er ab 1929 Mitglied des Rockefeller Instituts in New York war. Durch die Namensänderung will das Institut für Biologie dokumentieren, dass uneingeschränkte Redlichkeit die Richtschnur wissenschaftlichen Handelns sein muss.



Maud Leonora Menten (1879 – 1960)



Hans Lineweaver (1907–2009)



Dean Burk (1904–1988)

18. 11. 2022, 7:30, HSZ 002

Dr. Holger Althues, Fraunhofer IWS

„Moderne Batterieforschung“

13.2.5. Der Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus

Für unimolekulare Reaktionen



stellt man experimentell eine Druckabhängigkeit der Reaktionsordnung fest: bei hohen Drücken verläuft die Reaktion nach erster Ordnung, bei niedrigen Drücken nach zweiter Ordnung

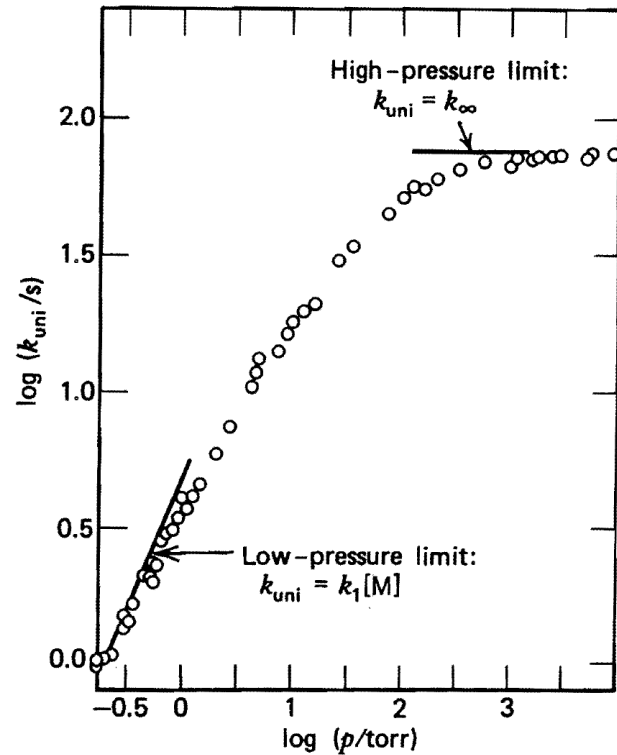
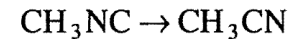
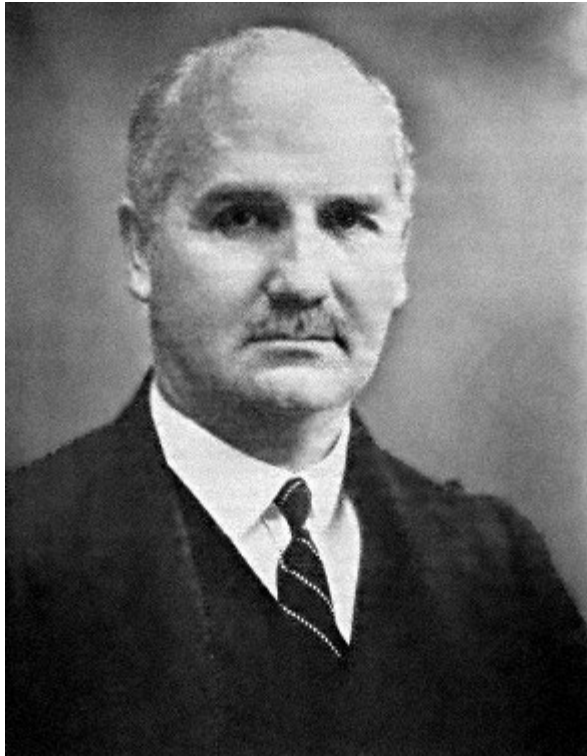


Figure 30.26 Effective unimolecular rate coefficient for the reaction



at 199.4°C. From R. E. Weston, Jr., and H. A. Schwarz, *Chemical Kinetics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1972), p. 120. The low-pressure and high-pressure limiting curves are of the form predicted by Eq. 30.172.

Erste erfolgreiche Erklärung für unimolekulare Reaktionen durch Lindemann 1922.



Frederick Alexander Lindemann, 1st Viscount Cherwell (1886 – 1957)



Sir Cyril Norman Hinshelwood (1897 – 1967, NP 1956) ²⁰

https://www.rsc.org/events/detail/45655/unimolecular-reactions-faraday-discussion?utm_content=Unimolecular-early-bird&utm_source=house-list&utm_medium=email&utm_campaign=E21FD#speakers

→ Die zusammengesetzte Geschwindigkeitskonstante hat also ebenfalls eine Arrhenius-ähnliche Form mit der Aktivierungsenergie

$$E_a = E_{a,a} + E_{a,b} - E_{a,a'}$$

i) für $E_{a,a} + E_{a,b} > E_{a,a'}$ → k steigt mit steigender Temperatur

ii) für $E_{a,a} + E_{a,b} < E_{a,a'}$ → k sinkt mit steigender Temperatur

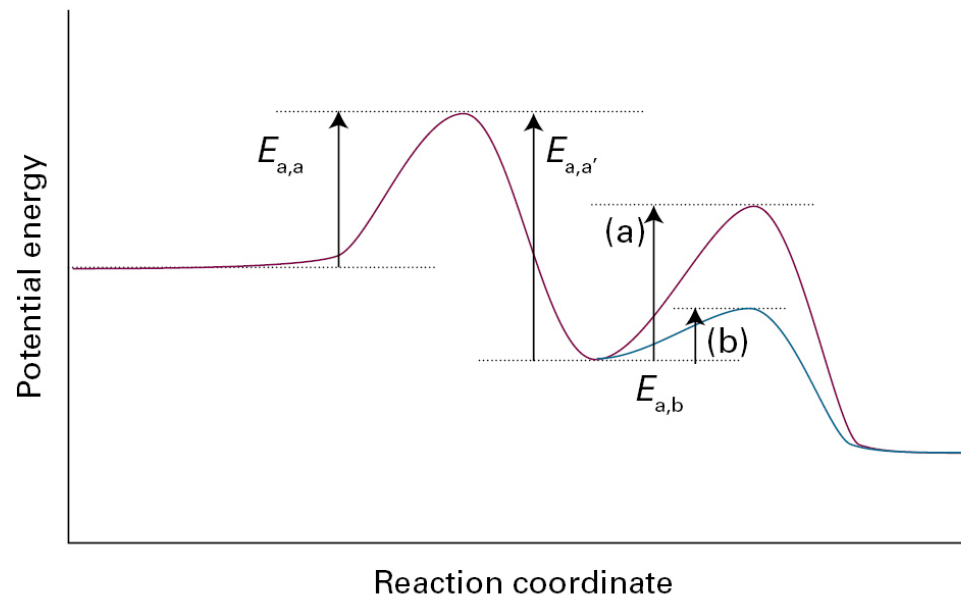


Table 25.4 Arrhenius parameters

First-order reactions	A/s^{-1}	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
Cyclopropane \rightarrow propene	1.58×10^{15}	272
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	3.98×10^{13}	160
cis-CHD=CHD \rightarrow trans-CHD=CHD	3.16×10^{12}	256
Cyclobutane \rightarrow 2C ₂ H ₄	3.98×10^{15}	261
C ₂ H ₅ I \rightarrow C ₂ H ₄ + HI	2.51×10^{13}	209
C ₂ H ₆ \rightarrow 2CH ₃	2.51×10^{17}	384
2N ₂ O ₅ \rightarrow 4NO ₂ + O ₂	4.94×10^{13}	103
N ₂ O \rightarrow N ₂ + O	7.94×10^{11}	250
C ₂ H ₅ \rightarrow C ₂ H ₄ + H	1.0×10^{13}	167
Second-order, gas-phase	$A/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
O + N ₂ \rightarrow NO + N	1×10^{11}	315
OH + H ₂ \rightarrow H ₂ O + H	8×10^{10}	42
Cl + H ₂ \rightarrow HCl + H	8×10^{10}	23
2CH ₃ \rightarrow C ₂ H ₆	2×10^{10}	ca 0
NO + Cl ₂ \rightarrow NOCl + Cl	4.0×10^9	85
SO + O ₂ \rightarrow SO ₂ + O	3×10^8	27
CH ₃ + C ₂ H ₆ \rightarrow CH ₄ + C ₂ H ₅	2×10^8	44
C ₆ H ₅ + H ₂ \rightarrow C ₆ H ₆ + H	1×10^8	ca 25
Second-order, solution	$A/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
C ₂ H ₅ ONa + CH ₃ I in ethanol	2.42×10^{11}	81.6
C ₂ H ₅ Br + OH ⁻	4.30×10^{11}	89.5
C ₂ H ₅ I + C ₂ H ₅ O ⁻ in ethanol	1.49×10^{11}	86.6
CH ₃ I + C ₂ H ₅ O ⁻ in ethanol	2.42×10^{11}	81.6
C ₂ H ₅ Br + OH ⁻ in ethanol	4.30×10^{11}	89.5
CO ₂ + OH ⁻ in water	1.5×10^{10}	38
CH ₃ I + S ₂ O ₃ ²⁻ in water	2.19×10^{12}	78.7
Sucrose + H ₂ O in acidic water	1.50×10^{15}	107.9
(CH ₃) ₂ CCl solvolysis		
in water	7.1×10^{16}	100
in methanol	2.3×10^{13}	107
in ethanol	3.0×10^{13}	112
in acetic acid	4.3×10^{13}	111
in chloroform	1.4×10^4	45
C ₆ H ₅ NH ₂ + C ₆ H ₅ COCH ₂ Br in benzene	91	34

Data: Principally J. Nicholas, *Chemical kinetics*, Harper & Row, New York (1976) and A.A. Frost and R.G. Pearson, *Kinetics and mechanism*, Wiley, New York (1981).

13.3. komplexere Reaktionen

13.3.1. Kettenreaktionen

Def.: Bei einer Kettenreaktion entsteht in einem Schritt ein Zwischenprodukt, welches weiterreagiert und ein weiteres Zwischenprodukt bildet, welches weiterreagiert etc.. Eine Kettenreaktion beginnt mit der Bildung der Kettenträger in der Startreaktion, schreitet fort durch Kettenwachstum und/oder Verzweigungsreaktionen und wird beendet durch eine Abbruchreaktion.

Es kann auch zu Inhibierungsreaktionen (Angriff eines Kettenträgers auf ein Produktmolekül) oder zu Abfangreaktionen (Reaktion von Kettenträgern mit Gefäßwänden oder fremden, nicht zur Reaktion gehörenden Teilchen) kommen.

[CONTRIBUTION FROM THE DEPARTMENTS OF CHEMISTRY AND PHYSICS OF THE JOHNS HOPKINS UNIVERSITY]

The Thermal Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of Free Radicals. VI. The Mechanism of Some Chain Reactions

BY F. O. RICE AND K. F. HERZFELD

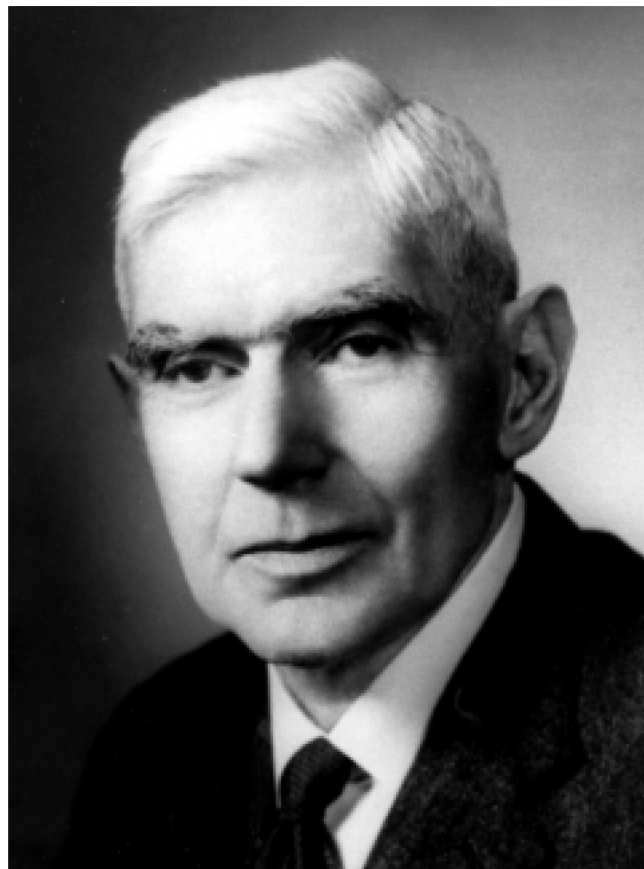
J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 284 - 289

REACTION MECHANISM

No.	Chemical equation	Velocity constant	Heat of activation	
			<i>E</i>	<i>E'</i>
(1)	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCO}$	k_1, k_1'	70	8
(2)	$\text{HCO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}$	k_2, k_2'		
(3)	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$	k_3, k_3'		
(4)	} chain $\text{CH}_3\text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}$ $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}$	k_4, k_4'	10	
(5)		k_5, k_5'	15	
(6)	$2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$	k_6, k_6'	8	
(7)	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCH}_3$	k_7, k_7'	8	
(8)	$2\text{CH}_3\text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCOCH}_3$	k_8, k_8'	8	45

It will be shown here that a rate proportional to the 1.5 power of the concentration follows directly from the theory of free radicals, as does also the composition of the products, as well as the heat of activation of the reaction.

Karl Ferdinand Herzfeld (1892 – 1978)



Karl F. Herzfeld

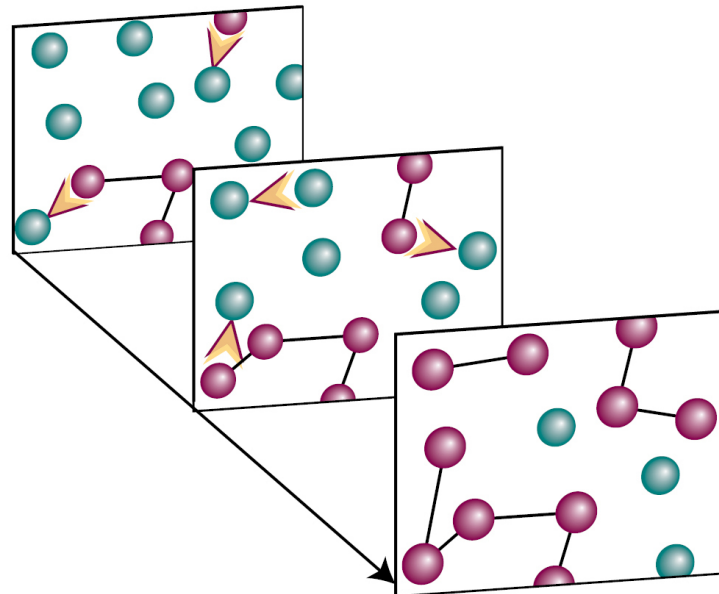


Francis O. Rice (1890 – 1989)

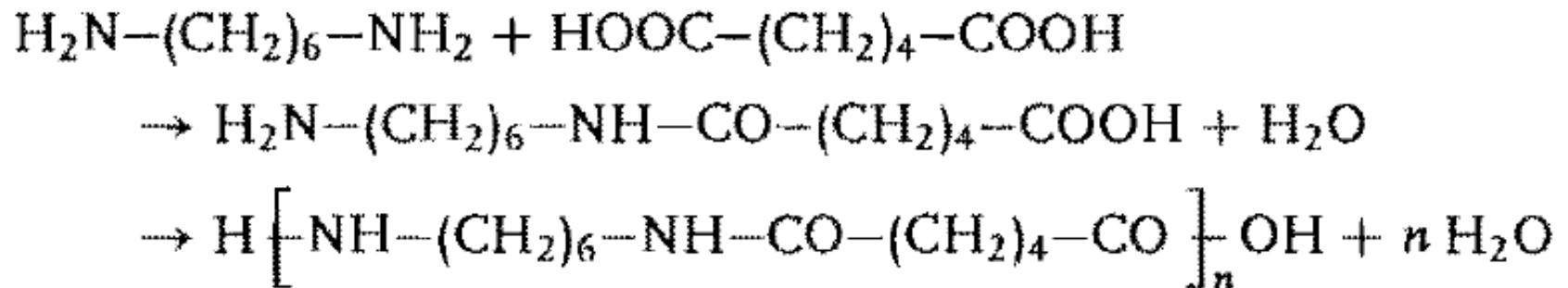
13.3.2. Polymerisationskinetik

13.3.2.1. schrittweise Polymerisation (Polyaddition, Polykondensation)

Def.: Bei einer schrittweisen Polymerisation können zwei beliebige Monomere in der Lösung miteinander reagieren und neue Ketten beginnen



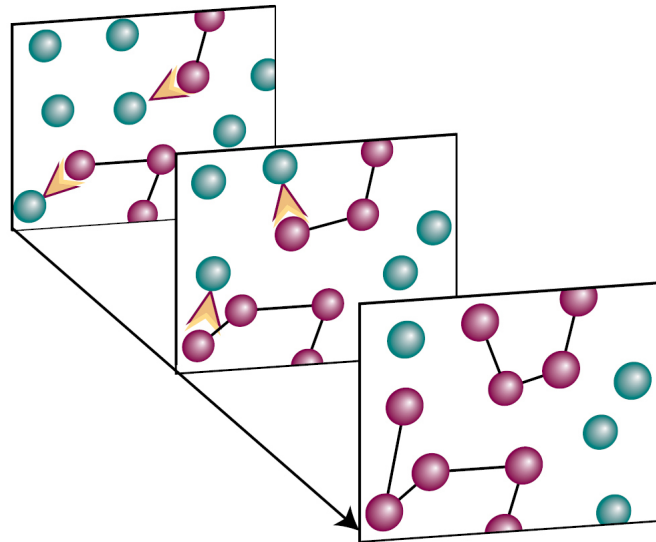
z.B.



Folgerung: Bei der schrittweisen Polymerisation, die nicht auf bereits wachsende Ketten beschränkt ist, werden die Monomere nach relativ kurzer Zeit verbraucht sein, und die Molmasse des Produktes wird über die Reaktionszeit zunehmen.

Def.: Unter dem Polymerisationsgrad versteht man die mittlere Anzahl Monomereinheiten je Polymermolekül.

Def.: Bei einer Kettenpolymerisation reagiert ein aktives Monomer M mit einem weiteren Monomer zu einem Dimer, welches wiederum mit einem Monomer ein Trimer bildet und so weiter.



Folgerung: Bei einer Kettenpolymerisation bilden sich schnell lange Polymerketten, und eine lange Reaktionszeit beeinflusst lediglich die Ausbeute, nicht aber die Molmasse.

Satz: Die Geschwindigkeit einer Kettenpolymerisation ist proportional zur Wurzel aus der Initiatorkonzentration:

$$v = k[I]^{1/2}[M]$$

→ Vorlesungen von Profs. Voit, Jordan, Fery

13.3.3. Explosionen

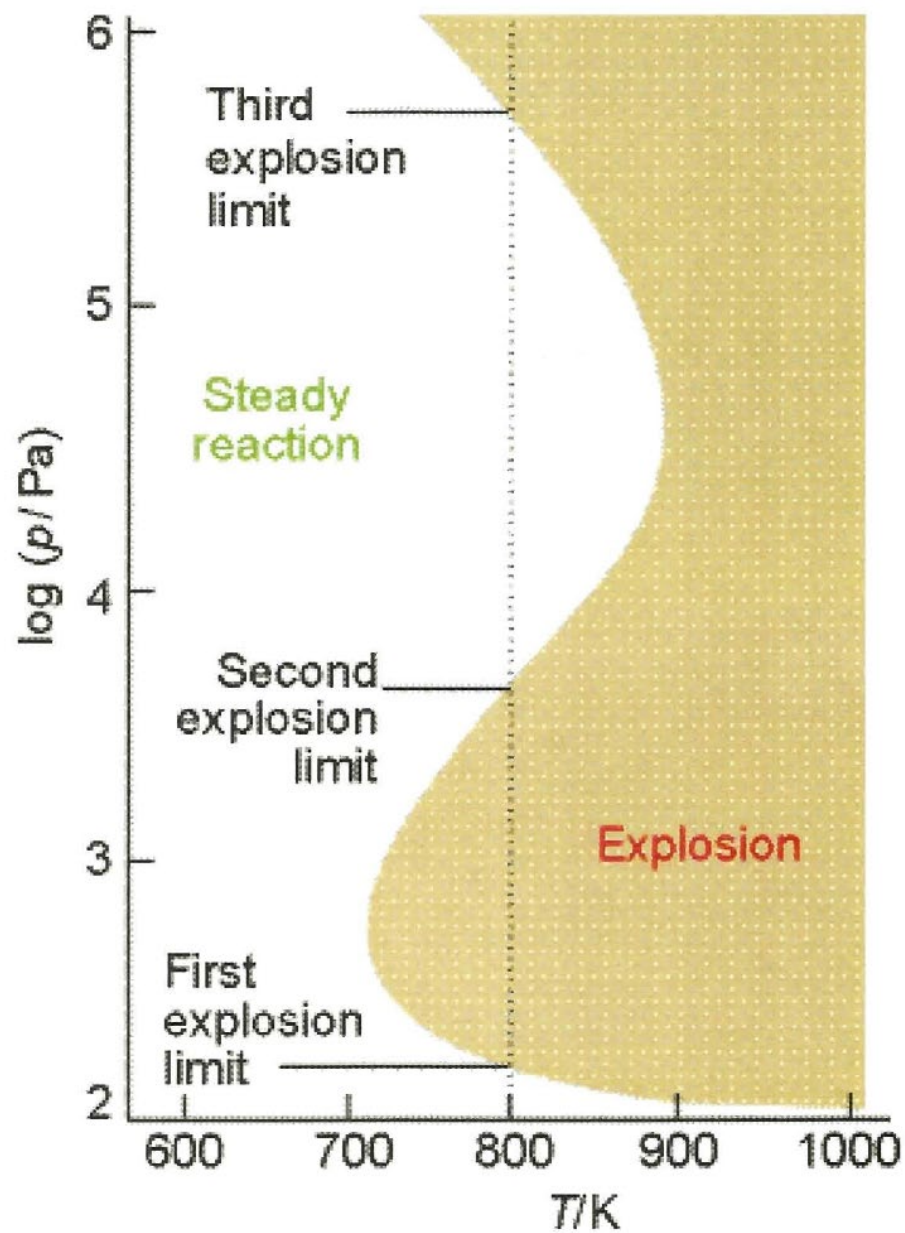
Def.: Thermische Explosionen entstehen durch eine starke Beschleunigung der Reaktion mit steigender Temperatur.

Def.: Eine Explosion durch Kettenverzweigung tritt auf, wenn eine Kettenreaktion viele Verzweigungsreaktionen enthält.

Wärmestau: freiwerdende Wärme kann nicht schnell genug abgeführt werden (durch Leitung oder Strahlung)

→ Temperatur nimmt zu

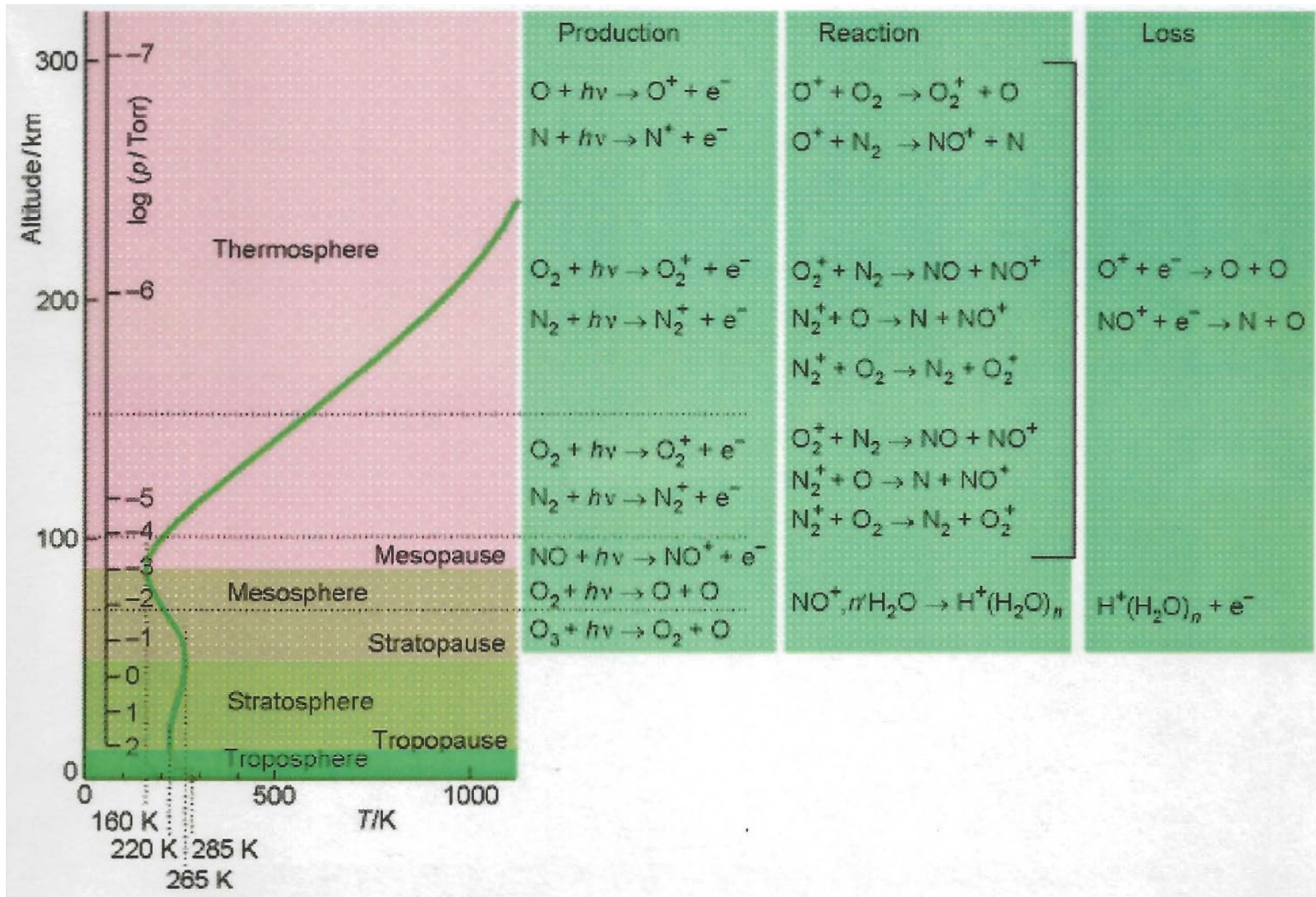
→ Geschwindigkeit nimmt zu etc.!



13.3.4. Photochemische Reaktionen in der Gasphase

Primary absorption	$S + h\nu \rightarrow S^*$
Excited-state absorption	$S^* + h\nu \rightarrow S^{**}$
	$T^* + h\nu \rightarrow T^{**}$
Fluorescence	$S^* \rightarrow S + h\nu$
Stimulated emission	$S^* + h\nu \rightarrow S + 2 h\nu$
Intersystem crossing (ISC)	$S^* \rightarrow T^*$
Phosphorescence	$T^* \rightarrow S + h\nu$
Internal conversion (IC)	$S^* \rightarrow S$
Collision-induced emission	$S^* + M \rightarrow S + M + h\nu$
	$T^* + M \rightarrow S + M$
Collisional deactivation	$S^* + M \rightarrow S + M$
	$T^* + M \rightarrow S + M$
Electronic energy transfer:	
Singlet-singlet	$S^* + S \rightarrow S + S^*$
Triplet-triplet	$T^* + T \rightarrow T + T^*$
Excimer formation	$S^* + S \rightarrow (SS)^*$
Energy pooling	
Singlet-singlet	$S^* + S^* \rightarrow S^{**} + S$
Triplet-triplet	$T^* + T^* \rightarrow S^{**} + S$

* Denotes an excited state, S a singlet state, T a triplet state, and M is a third-body.



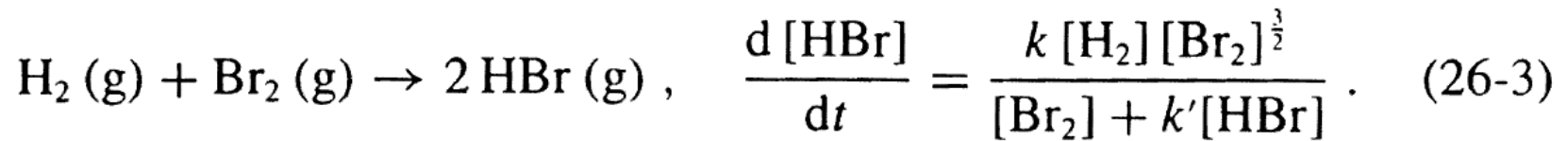
Oberhalb von etwa 10 und unterhalb von etwa 150 km Höhe werden Temperatur und Zusammensetzung in so starkem Maß von photochemischen Reaktionen bestimmt, dass man diesen Bereich auch Chemosphäre nennt.

Die wichtigste Reaktion ist die Bildung des Ozons (Schicht mit einem Partialdruck des Ozons von etwa 150 nbar (5 ppm) in 25 km Höhe).

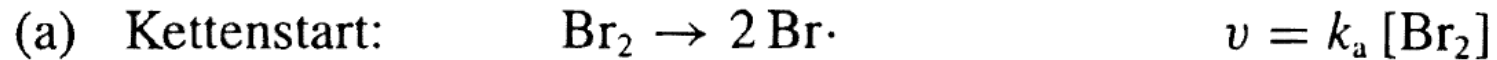
Tab. 4-26. Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen in der Chemosphäre. (Nach McEwan, N. J., Phillips, L. F., *Chemistry of the Atmosphere*. Edward Arnold, London 1975.)

Nr.	Reaktion	Geschwindigkeitskonstante	Temperaturbereich in K
I. Termolekulare Reaktionen: Geschwindigkeitskonstanten in Einheiten von $10^{-33} \text{ cm}^6/\text{s}$			
1	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$360 (K/T) \exp(-170K/T)$	300-1000
2	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$0.11 \exp(510K/T)$	200- 250
3	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$6.7 \exp(290K/T)$	200- 400
4	$\text{O} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	$3.0 \exp(940K/T)$	200- 500
II. Bimolekulare Reaktionen: Geschwindigkeitskonstanten in Einheiten von $10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$			
5	$\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	26	300
6	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$42 \exp(-350K/T)$	290- 800
7	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	$420 \exp(-950K/T)$	290- 800
8	$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	$19 \exp(-2300K/T)$	220-1000
9	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	38	300-2000
10	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$0.030 (T/K) \exp(-4480K/T)$	400-2000
11	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	9.1	230- 550
12	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	350	300
13	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$0.011 (T/K) \exp(-3150K/T)$	300-3000
14	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	27	300-5000
15	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$10 \exp(-550K/T)$	300-2000
16	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1.6 \exp(-1000K/T)$	220- 450
17	$\text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{O}$	$45 \exp(-2830K/T)$	280- 320
18	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	$0.1 \exp(-1250K/T)$	225- 300
19	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$30 \exp(-500K/T)$	300-1000
20	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	$47 \exp(-16500K/T)$	300- 800

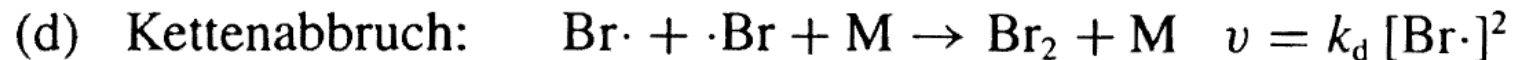
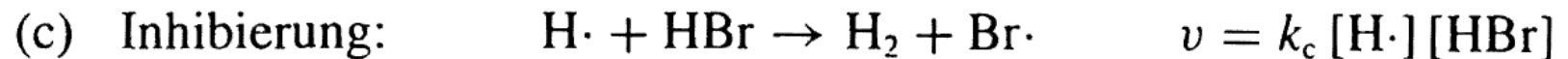
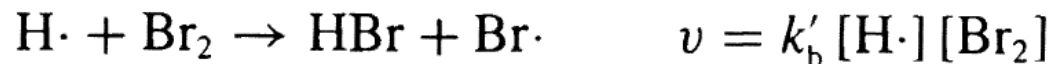
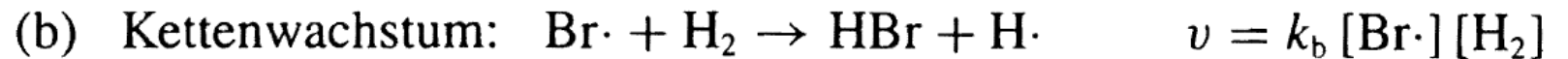
Erinnerung:



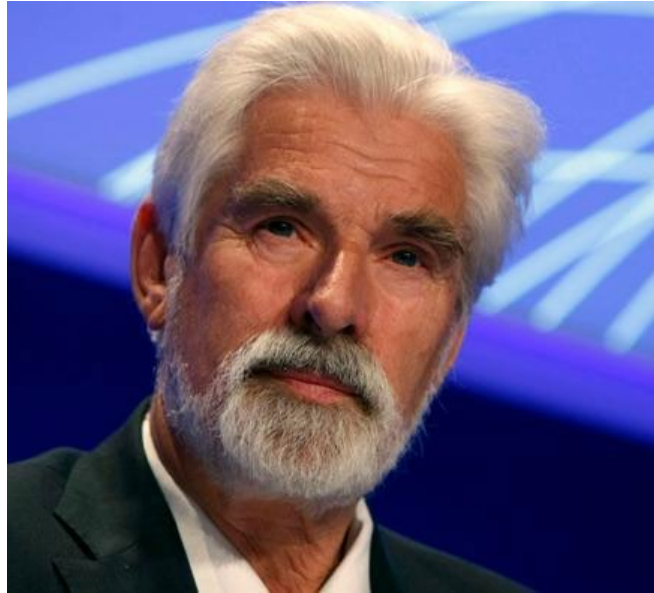
Zur Erklärung dieses Geschwindigkeitsgesetzes wurde der folgende Radikalkettenmechanismus vorgeschlagen:



Bei kleinen Drücken ist diese Reaktion bimolekular und zweiter Ordnung bezüglich Br_2 .



Die hier diskutierten Reaktionszyklen und ihre gegenseitige Beeinflussung können teilweise in Modellexperimenten nachvollzogen werden (vgl. **Versuch 14**). Sie stellen jedoch grobe (manchmal zu grobe) Vereinfachungen der Vorgänge im natürlichen Photoreaktor Atmosphäre dar, der ein offenes System darstellt, in ständigem Kontakt mit der Hydrosphäre, Pedosphäre und Biosphäre steht und der Tag-Nacht Periodizität sowie dem Wettergeschehen unterliegt. *G. Mégie* warnt zurecht: *"Da die Kopplung zwischen Dynamik, Chemie und Strahlung so komplex ist, ist das einzig wirkliche Laboratorium, wo theoretische Vorhersagen effektiv getestet werden können, die Atmosphäre selbst"*.



Klaus Hasselmann *1931, NP für Physik 2021

„für bahnbrechende Beiträge zum Verständnis komplexer physikalischer Systeme“
(gemeinsam mit Syukuro Manabe und Giorgio Parisi)

z.B. 1988: „In 30 bis 100 Jahren, je nachdem, wieviel fossiles Brennmaterial wir verbrauchen, wird auf uns eine ganz erhebliche Klimaänderung zukommen. Klimazonen werden sich verschieben, Niederschläge anders verteilen. Dann wird man nicht mehr von Zufallsergebnissen reden können. Man sollte sich bewusst werden, dass wir in eine Situation hineinkommen, wo es keine Umkehr mehr gibt. Wir müssen vor allem versuchen, mit Öl und Kohle sparsam umzugehen, denn das Kohlendioxid ist wesentlich an der Treibhauswirkung schuld.“



Reinhard Zellner (* 1944)

Atmosphärenchemie
auch CO₂
Klimawandel

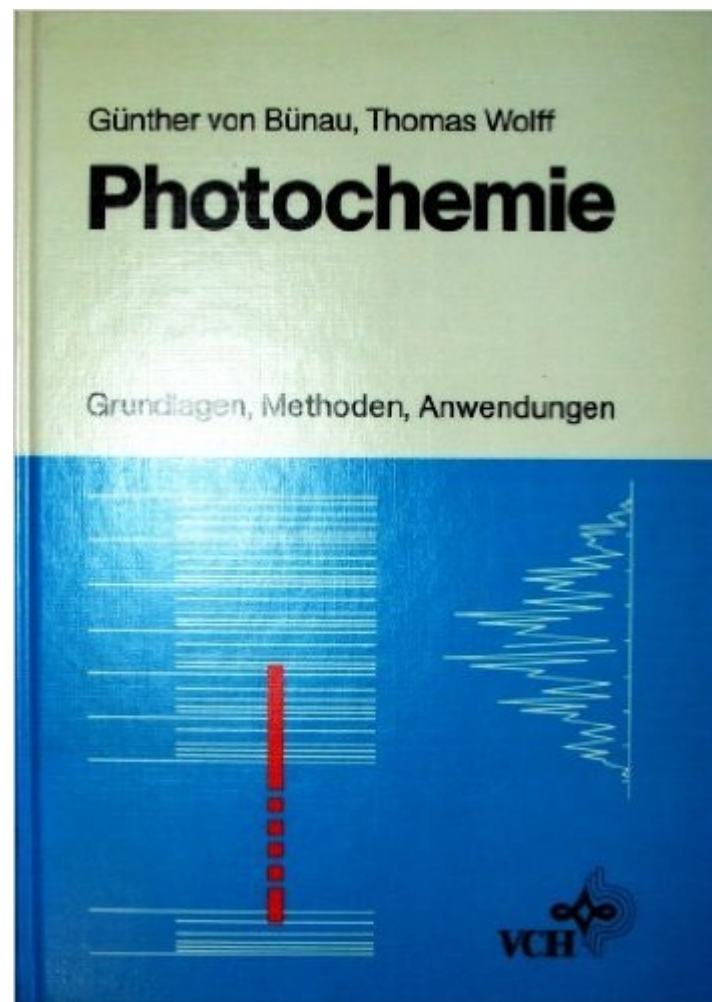


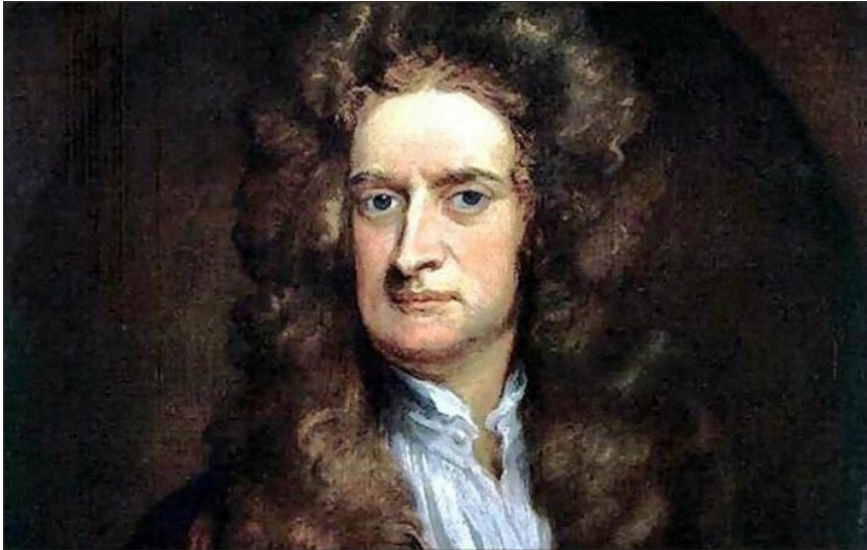
Paul Josef Crutzen (1933)
1995 Nobelpreis für Chemie

THE ATMOSPHERE AFTER A NUCLEAR-WAR –
TWILIGHT AT NOON
CRUTZEN, PJ; BIRKS, JW
AMBIO 11 (1982) 114 - 125



Thomas Wolff (*1948)



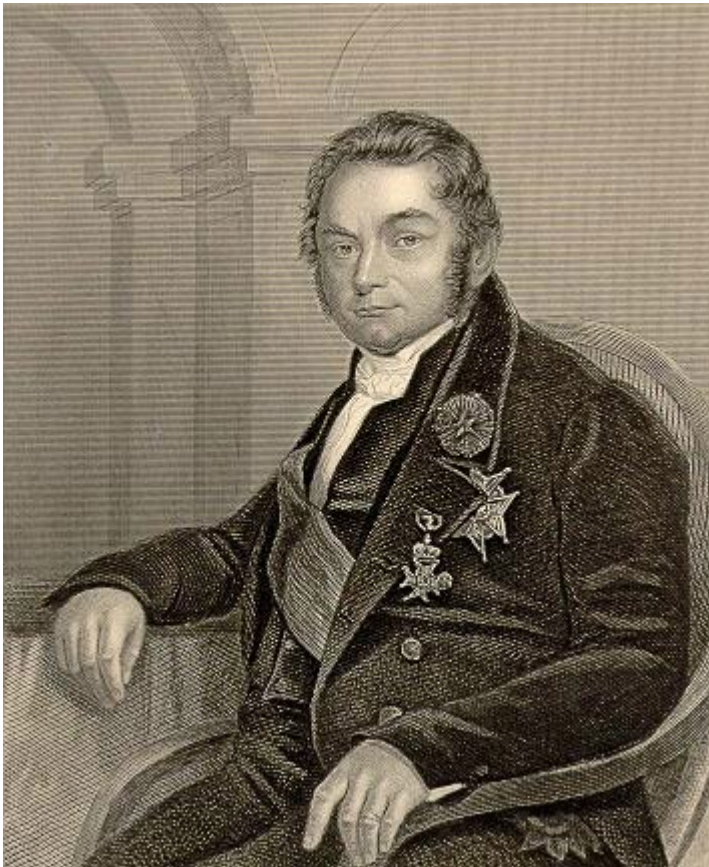


Sir Isaac Newton (1643^{greg.} - 1727^{greg.})

Aufgrund seiner Leistungen, vor allem auf den Gebieten der Physik und Mathematik, gilt Sir Isaac Newton als einer der bedeutendsten Wissenschaftler aller Zeiten.

- Di. 1.11., 11:10 (offensichtlich) PC1,2 (ASB 028)
- Do. 3.11., 9:20 PC2 (CHE 089)
- Di. 8.11., 11:10 PC1,2 (ASB 028)
- Do. 10.11., 9:20 PC1,2 (CHE 089)
- Fr. 11.11., 7:30 PC1,2 (HSZ 002)
- Di. 15.11., 11:10 PC1,2 (ASB 028)
- Do. 17.11., 9:20 PC2 (CHE 089)
- Fr. 18.11., 7:30 PC1,2 (HSZ 002, Holger Althues)
- Di. 22.11., 11.10 PC2 (ASB 028)
- Do. 24.11., 9:20 PC1,2 (CHE 089)
- Fr. 25.11., 7:30 PC1,2 (HSZ 002)

13.3.5. Katalyse



Jöns Jakob Berzelius (1779 – 1848)
Namensgeber 1835

Def.: Katalysatoren sind Stoffe, deren Zusatz bereits in geringen Mengen die Geschwindigkeit einer Reaktion beeinflusst. Sie liegen vor und nach der Reaktion in gleicher Menge und chemisch unverändert vor. Es bilden sich i.a. bei der Reaktion Zwischenprodukte, die unter Rückbildung des Katalysators zerfallen.

Satz: Der Katalysator fällt aus der summarischen Reaktionsgleichung heraus. ΔG^\ominus ist für die nicht katalysierte und die katalysierte Reaktion identisch.

Folgerung: Durch die Verwendung eines Katalysators kann das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten nicht beeinflusst werden, ein Katalysator hat lediglich Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Satz: Die Selektivität eines Katalysators beruht darauf, dass ein Reaktionsweg vor anderen bevorzugt wird, indem von den möglichen Parallelreaktionen die eine oder die andere stark beschleunigt wird.

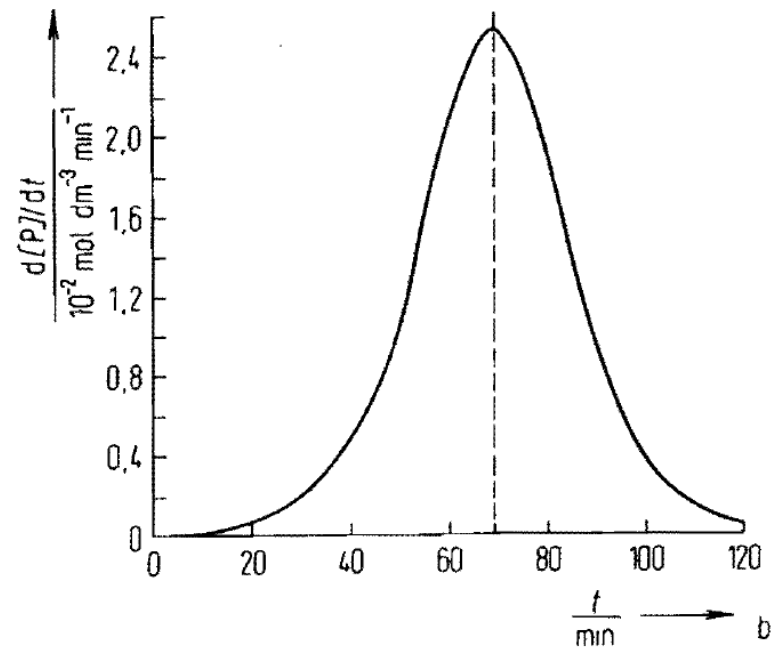
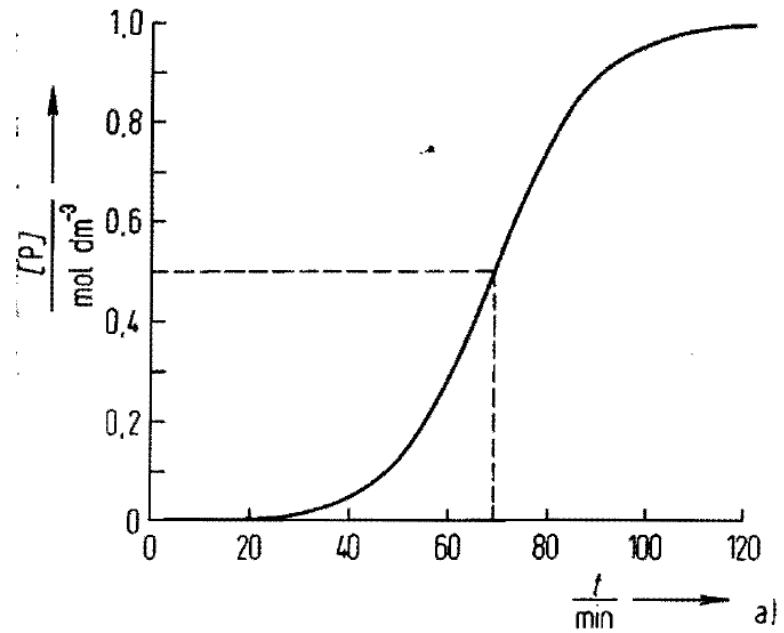
13.3.5.1. Homogene Katalysatoren

Def.: Als homogene Katalysatoren bezeichnet man solche, die in der gleichen Phase wie die Reaktionsmischung vorliegen (z.B. eine Säure in einer wässrigen Reaktionslösung).



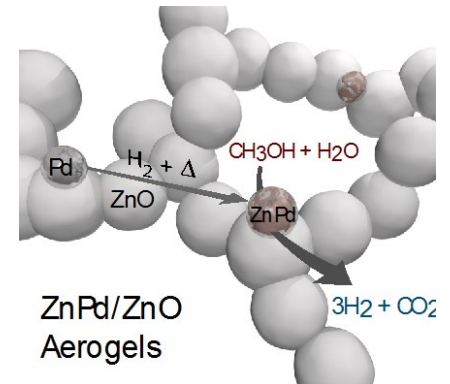
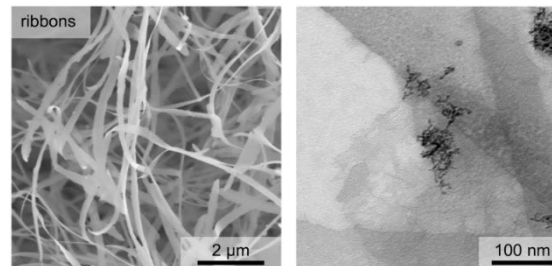
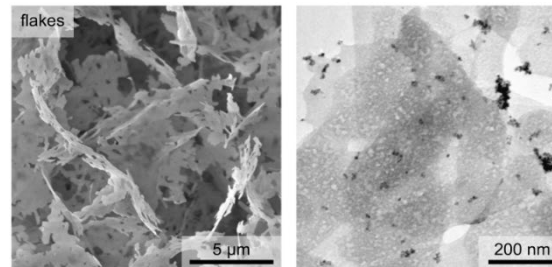
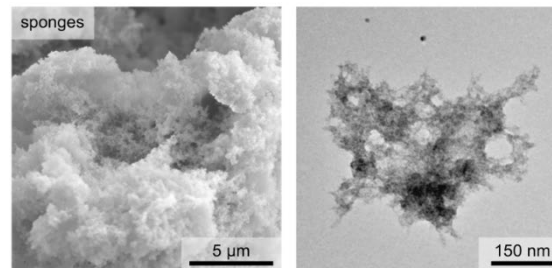
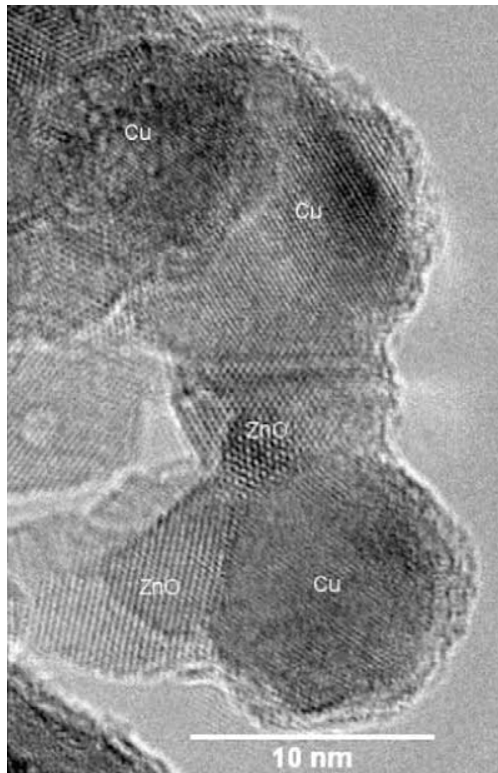
Benjamin List (*1968), Nobelpreis Chemie 2021 (asymmetrische Organokatalyse)

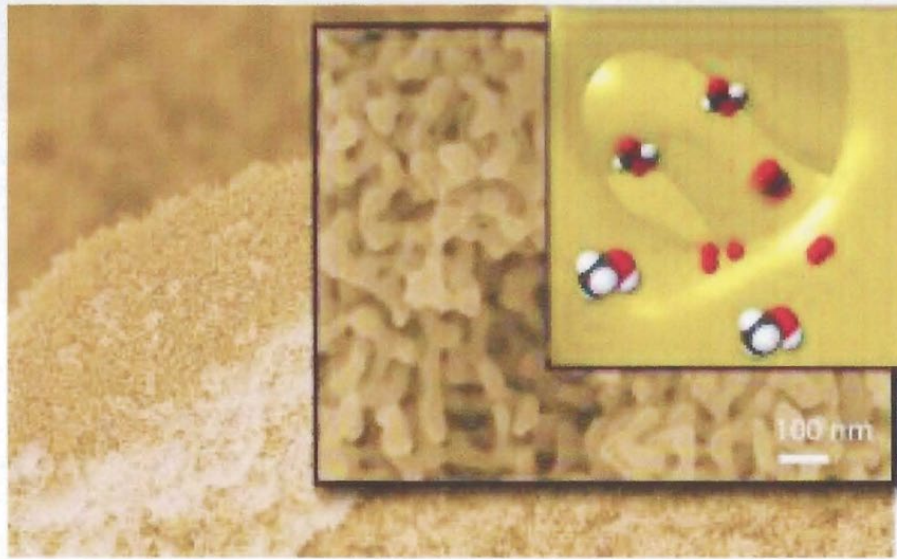
Def.: Unter Autokatalyse versteht man die Erscheinung, dass eine Reaktion durch ihre Produkte beschleunigt wird.



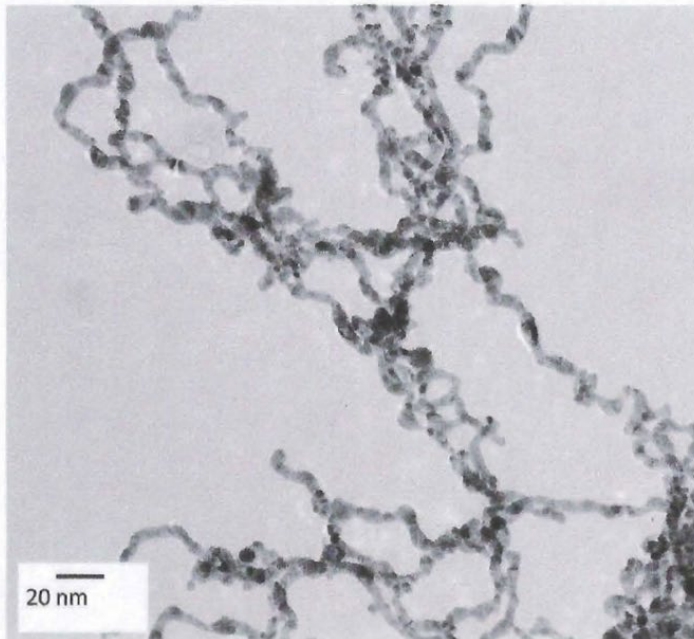
13.3.5.2. Heterogene Katalyse

Def.: Als heterogene Katalysatoren bezeichnet man solche, die nicht in der gleichen Phase wie die Reaktionsmischung vorliegen (z.B. fester Katalysator und flüssige oder gasförmige Reaktionsmischung).





M. Bäumer, Bremen



PC, TUD

Die fünf Schritte einer heterogen katalytischen Reaktion sind:

- i) Die Diffusion der Reaktanden zum Katalysator
- ii) Die Adsorption der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche
- iii) Die Reaktion zwischen den Reaktanden
- iv) Die Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
- v) Die Diffusion der Produkte vom Katalysator fort

Man unterscheidet (mindestens) zwei Mechanismen der heterogenen Katalyse:

a) Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (1921):

Ein A- und ein B-Molekül werden adsorbiert. Entweder desorbieren sie wieder, oder sie setzen sich zu adsorbiertem P um, das entweder wieder adsorbiertes A und B bilden kann oder desorbiert.

b) Eley-Rideal-Mechanismus (1938):

Es wird nur ein A-Molekül adsorbiert. Ein B-Molekül nähert sich diesem, bildet mit ihm einen Adsorptionskomplex, der sich in das Produkt P umwandelt, welches dann schließlich desorbieren kann.

Adsorption an Festkörperoberflächen

Ausmaß und Art der Adsorption hängen von mehreren Faktoren ab:

1. von der chemischen Natur des zu adsorbierenden Stoffes, des sog. *Adsorptivs*. So können aus einem Gemisch einige Komponenten adsorbiert, andere nicht adsorbiert werden (*selektive Adsorption*).
2. von der chemischen Natur des *Adsorbens*, d. h. des adsorbierenden Stoffes.
3. von der Oberflächenentwicklung des Adsorbens.
4. von der Struktur der Oberfläche. Verschiedene kristallographische Ebenen ein und desselben Adsorbens können unterschiedliche Adsorptionseigenschaften haben (*Flächenspezifität* der Adsorption).
5. vom Druck des Adsorptivs in der Gasphase.
6. von der Temperatur.
7. von der Gegenwart anderer Adsorptive. Da manche *Adsorbate* (So nennt man den von Adsorbens und Adsorptiv gebildeten Adsorptionskomplex.) fest, andere schwach gebunden sind, können erstere die letzteren vom Adsorbens verdrängen (*Verdrängungsadsorption*).

Eine relativ einfache und gleichzeitig gute Beschreibung liefert die Langmuirsche Adsorptionsisotherme:

Def.: Der Verlauf des Bedeckungsgrades Θ

(Θ = Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen/Anzahl der vorhandenen Adsorptionsstellen) einer Oberfläche als Funktion des Partialdrucks (der Konzentration) des Adsorbates (bei Wedler: Adsorptivs) bei konstanter Temperatur wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet.

Langmuir (1918)

Voraussetzungen:

- 1) monomolekulare Adsorbatschicht
- 2) feste Zahl von Adsorptionsstellen
- 3) ΔH_{ads} für alle Stellen gleich
- 4) keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen

Andere Adsorptionsisothermen:

Freundlich (ΔH_{ads} abhängig von der Belegung)

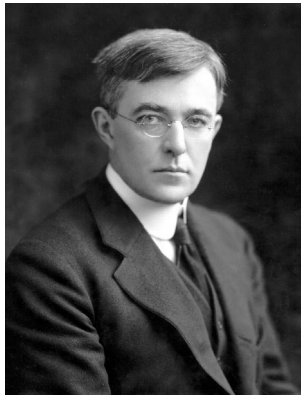
BET (Brunauer, Emmett, Teller) (Mehrschichtadsorption)



Sir Eric Keightley Rideal (1890 – 1974)



Daniel Douglas Eley
(*1914 - 2015)



Irving Langmuir
1881 – 1957,
NP Chemie 1932



Fast die ganze chemische Industrie hängt von Katalysatoren ab!

Probleme:

- Vergiftung der Katalysatoren
- Preis
- Lebensdauer

Theorie:

- Elektronische Struktur des Katalysators (Festkörper)
- Elektronische Struktur der Reaktanden (lokalisierte Bindungen)
- Reaktand auf der Oberfläche: Überlapp der lokalisierten Bindungen der Reaktanden mit den delokalisierten Bändern des Katalysators

FEATURE ARTICLE

Outstanding Mechanistic Questions in Heterogeneous Catalysis

Francisco Zaera[†]

Department of Chemistry, University of California, Riverside, California 92521

Received: December 20, 2001; In Final Form: February 13, 2002

109 Zitate (10/2018), z.B.

Cite this: *Chem. Soc. Rev.*, 2014,
43, 7624

New advances in the use of infrared absorption spectroscopy for the characterization of heterogeneous catalytic reactions

Francisco Zaera

Nobelpreise im Bereich Katalyse

- 1909 Wilhelm Ostwald „als Anerkennung für seine Arbeiten über die Katalyse sowie für seine grundlegenden Untersuchungen über chemische Gleichgewichtsverhältnisse und Reaktionsgeschwindigkeiten“
- 1912 Paul Sabatier „für seine Methode, organische Verbindungen bei Gegenwart fein verteilter Metalle zu hydrieren, wodurch der Fortschritt der organischen Chemie in den letzten Jahren in hohem Grad gefördert worden ist“
- 1918 Fritz Haber „für die Synthese von Ammoniak aus dessen Elementen“ (Haber-Bosch-Verfahren)
- 1932 Irving Langmuir „für seine Entdeckungen und Forschungen im Bereich der Oberflächenchemie“
- 1946 James Batcheller Sumner „für seine Entdeckung der Kristallisierbarkeit von Enzymen“
- 1963 Karl Ziegler, Giulio Natta „für ihre Entdeckungen auf dem Gebiet der Chemie und der Technologie der Hochpolymeren“ (Ziegler-Natta-Verfahren)
- 1975 John W. Cornforth „für seine Arbeiten über die Stereochemie von Enzym-Katalyse-Reaktionen“
- 2001 William S. Knowles, Ryoji Noyori „für ihre Arbeiten über chiral katalysierende Hydrierungsreaktionen“ Barry Sharpless „für seine Arbeiten über chiral katalysierende Oxidationsreaktionen“ (Sharpless-Epoxidierung)
- 2005 Yves Chauvin, Robert Grubbs, Richard R. Schrock „für die Entwicklung der Metathese-Methode in der organischen Synthese“
- 2007 Gerhard Ertl „für seine Studien von chemischen Verfahren auf festen Oberflächen“
- 2010 Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi, Akira Suzuki „für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen in organischer Synthese“
- 2021 Benjamin List, David MacMillan „für die Entwicklung der asymmetrischen Organokatalyse“⁶³



Gerhard Ertl (*1936), Nobelpreis für Chemie 2007
(Studien von chemischen Prozessen auf Festkörperoberflächen)