

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. ³

13.1.3.2. Reaktionen zweiter Ordnung

Satz: Die Halbwertszeit einer Reaktion zweiter Ordnung ist

$$t_{1/2} = 1/k[A_0]$$

und somit abhängig von der Ausgangskonzentration.

Table 20B.3 Integrated rate laws

Order	Reaction	Rate law*	$t_{1/2}$
0	$A \rightarrow P$	$v = k_r$ $k_r t = x$ for $0 \leq x \leq [A]_0$	$[A]_0 / 2k_r$
1	$A \rightarrow P$	$v = k_r [A]$ $k_r t = \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}$	$(\ln 2) / k_r$
2	$A \rightarrow P$	$v = k_r [A]^2$ $k_r t = \frac{x}{[A]_0([A]_0 - x)}$	$1 / k_r [A]_0$
	$A + B \rightarrow P$	$v = k_r [A][B]$ $k_r t = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	$A + 2 B \rightarrow P$	$v = k_r [A][B]$ $k_r t = \frac{1}{[B]_0 - 2[A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	$A \rightarrow P$ with autocatalysis	$v = k_r [A][P]$ $k_r t = \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \ln \frac{[A]_0([P]_0 + x)}{([A]_0 - x)[P]_0}$	
3	$A + 2 B \rightarrow P$	$v = k_r [A][B]^2$ $k_r t = \frac{2x}{(2[A]_0 - [B]_0)([B]_0 - 2x)[B]_0} + \frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
$n \geq 2$	$A \rightarrow P$	$v = k_r [A]^n$ $k_r t = \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{([A]_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right\}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_r [A]_0^{n-1}}$

 * $x = [P]$ and $v = dx/dt$

Heinz Mauser: *Formale Kinetik*. Bertelsmann Universitätsverlag,
Düsseldorf 1974, ISBN 3-571-19188-9

13.1.4. Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten

Satz: Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vieler Reaktionen lässt sich mit der Arrhenius-Gleichung beschreiben:

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

mit: A = Frequenzfaktor („präexponentieller Faktor“)

E_a = Aktivierungsenergie

(gemeinsam werden diese Größen auch Arrhenius-Parameter genannt)

→ Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ liefert eine Gerade mit der Steigung $-E_a/R$ und dem Achsenabschnitt $\ln A$



Svante August Arrhenius (1859 – 1927)

1903 Nobelpreis für Chemie „... in
*Anerkennung des außerordentlichen
Verdienstes, das er sich durch seine Theorie
über die elektrolytische Dissoziation um die
Entwicklung der Chemie erworben hat“*

(vorläufige) Interpretation:

- i) Die Aktivierungsenergie ist die Energie, die Reaktanden haben müssen, damit sie miteinander reagieren und Produkte bilden können.

Einschub: Besetzung von Energieniveaus (statistische Thermodynamik)

Def.: Die mittlere Anzahl der Teilchen in einem (Energie-)Zustand nennt man Besetzungszahl oder Population dieses Zustands.

Diese Besetzung ist temperaturabhängig:

bei $T = 0 \text{ K}$ ist lediglich der tiefste Zustand besetzt, je höher die Temperatur ist, umso mehr Zustände sind erreichbar.

Satz: Die Besetzungszahlen von Zuständen unterschiedlicher Energie berechnet man mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung:

$$N_i/N_j = \exp((-E_i - E_j)/kT)$$

mit N_i = Anzahl Teilchen mit Energie E_i

N_j = Anzahl Teilchen mit Energie E_j

k = Boltzmannkonstante

Weiter mit der Interpretation:

- ii) Damit wird der Term $\exp(-E_a/RT)$ zu dem Bruchteil aller Stöße, die in einer Gasphasenreaktion tatsächlich zur Reaktion führt.
- iii) Der Faktor A lässt sich interpretieren als die Zahl der Stöße, die überhaupt stattfinden.
- iv) Ebenso lässt sich A als das Hochtemperaturlimit von k interpretieren (z.B. geht ein Bindungsbruch maximal so schnell wie eine Molekülschwingung).

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).



Ludwig Eduard Boltzmann (1844 – 1906)
Boltzmann wurde insgesamt fünfmal für den Physiknobelpreis vorgeschlagen, 1903 vom Chemiker Adolf von Baeyer (Nobelpreis 1905), 1905 und 1906 von Max Planck (Nobelpreis 1918), 1906 von Philipp Lenard, der im Jahr zuvor selber den Nobelpreis erhalten hatte, und vom Chirurgen Vinzenz Czerny.

13.1.5. Reaktionen in der Nähe des Gleichgewichts

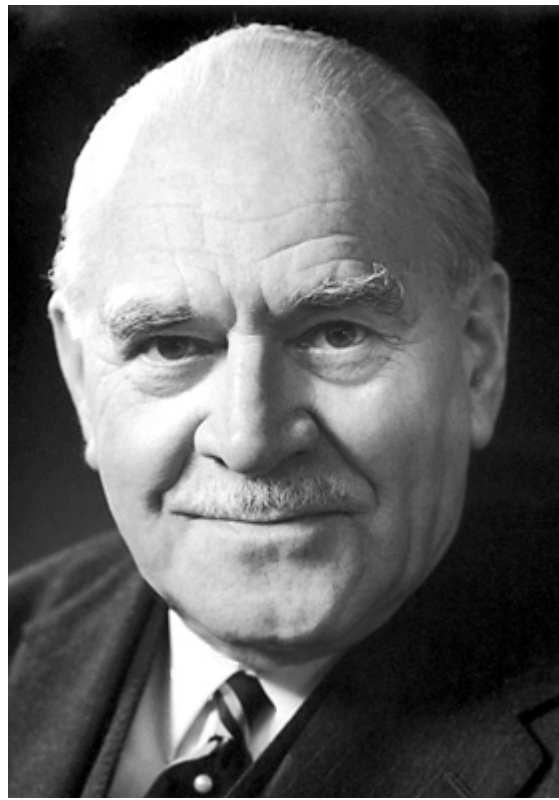
Praktische Bedeutung: bei Kenntnis einer Geschwindigkeitskonstante und der Gleichgewichtskonstante, lässt sich die zweite Geschwindigkeitskonstante ausrechnen.

Anmerkung: Befindet sich ein System im Gleichgewicht (Gleichgewichtskonstante K) und man lenkt dieses Gleichgewicht kurzfristig aus (Temperatursprung, Drucksprung, Blitzlichtphotolyse etc.) kann man aus der Verfolgung der Relaxation (Rückkehr ins Gleichgewicht oder Einstellung eines neuen Gleichgewichts) auf die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion schließen.

(Nobelpreise 1967 für Porter, Norrish und Eigen für „Relaxationsmethoden“)



Manfred Eigen (1927 - 2019)



**Ronald George Wreyford Norrish
(1897 – 1978)**



**George Hornidge Porter, Baron Porter
of Luddenham (1920 – 2002)**

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.



Max Ernst August Bodenstein (1871 – 1942)



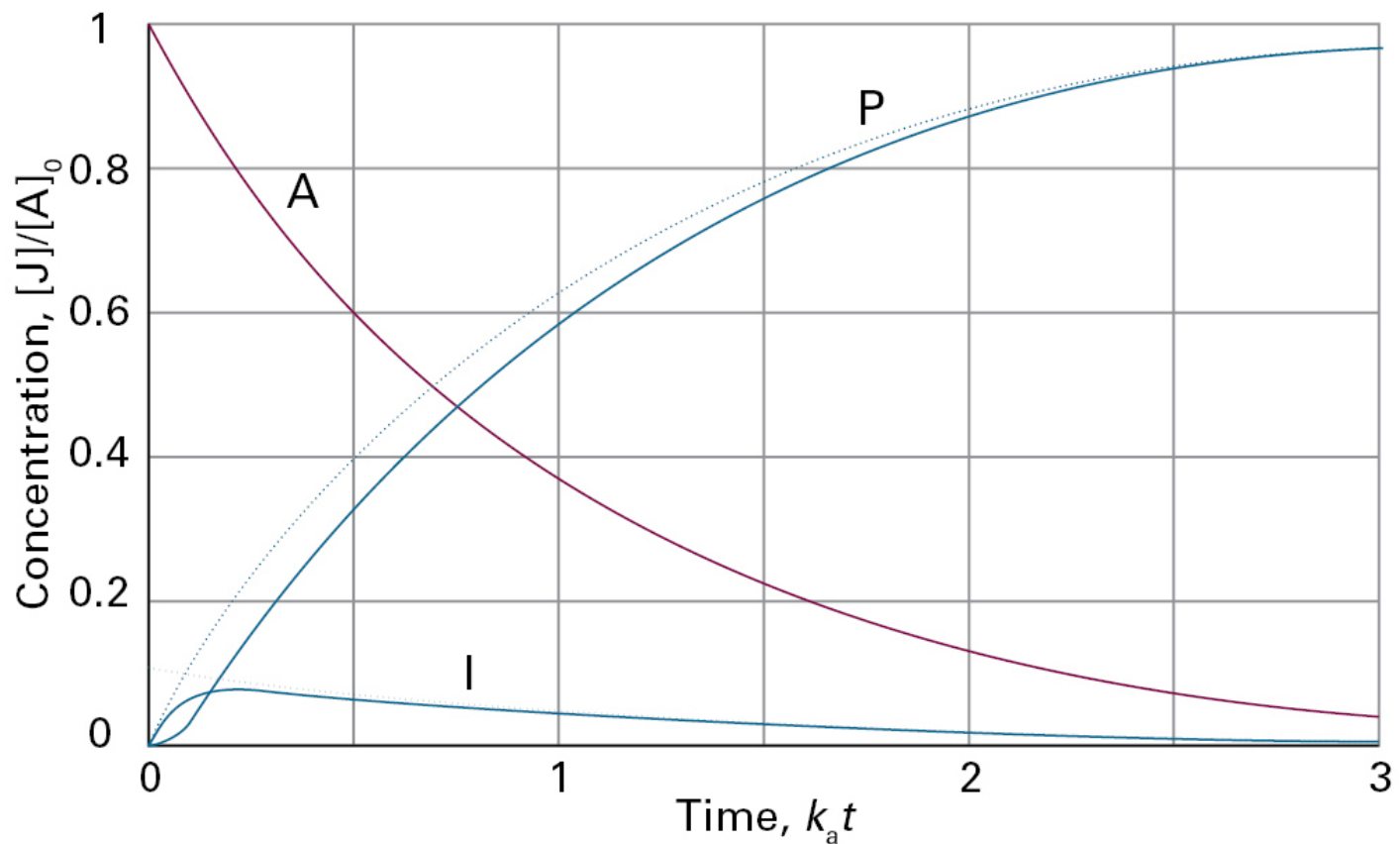


Figure 20E.3 A comparison of the exact result for the concentrations of a consecutive reaction and the concentrations obtained by using the steady-state approximation (dotted lines) for $k_b = 20k_a$. (The curve for [A] is unchanged.)

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.

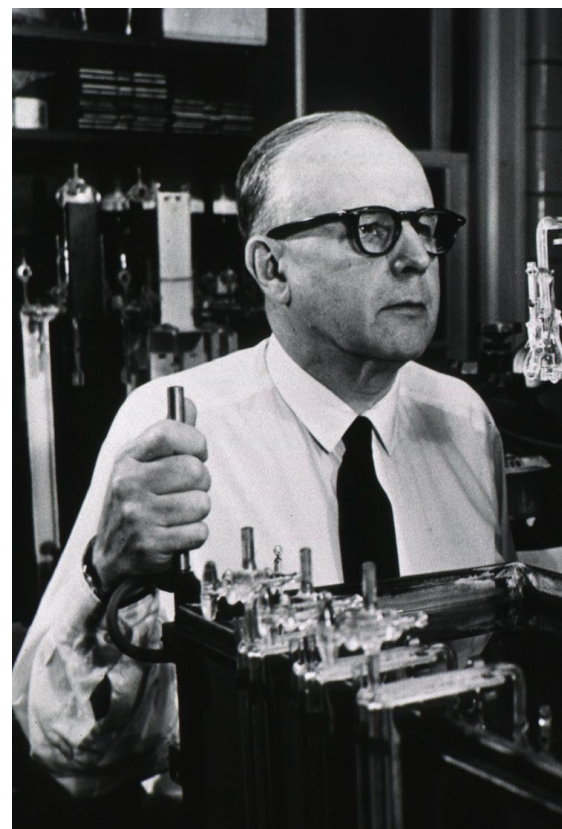
Da Leonor Michaelis in Deutschland der berufliche Aufstieg verwehrt blieb, emigrierte er über Japan in die USA, wo er ab 1929 Mitglied des Rockefeller Instituts in New York war. Durch die Namensänderung will das Institut für Biologie dokumentieren, dass uneingeschränkte Redlichkeit die Richtschnur wissenschaftlichen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



Maud Leonora Menten (1879 – 1960)



Hans Lineweaver (1907–2009)



Dean Burk (1904–1988)

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

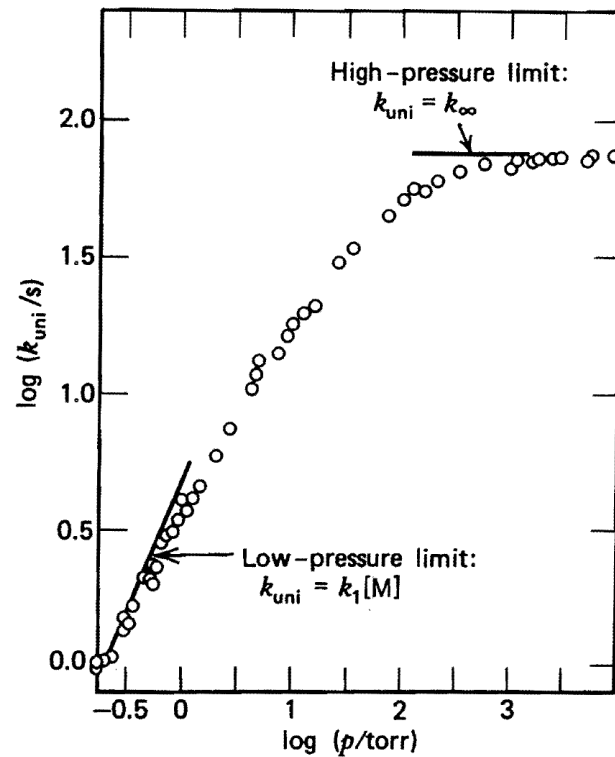
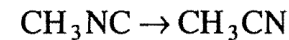
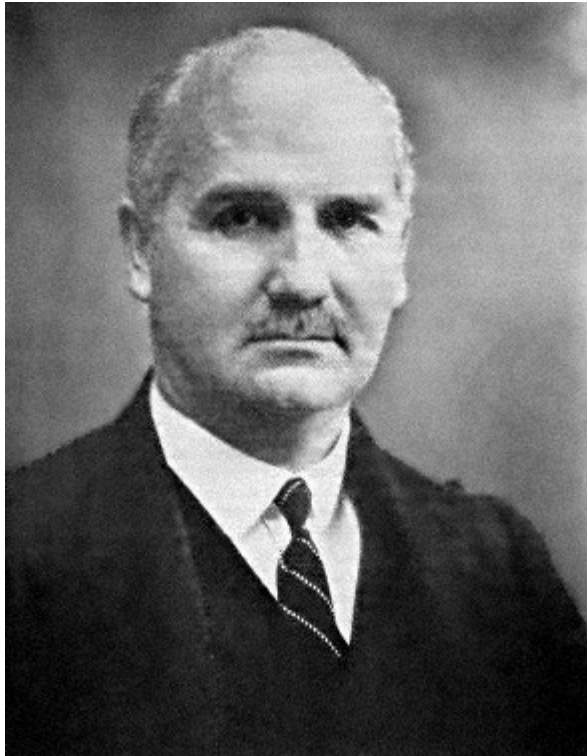


Figure 30.26 Effective unimolecular rate coefficient for the reaction



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) ²⁵

→ 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

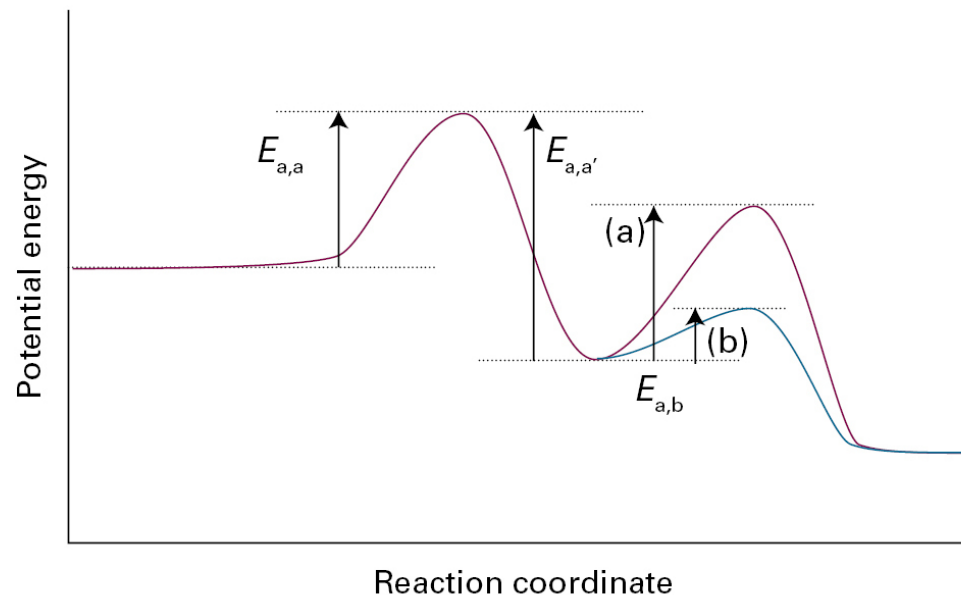


Table 25.4 Arrhenius parameters

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).