

# Kinetik

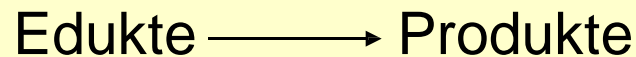
- Kinetik:**
- a) Reaktionsgeschwindigkeit (zeitlicher Verlauf)
  - b) Reaktionsweg (Mechanismus)

## Klassifizierung chem. Reaktionen nach kinetischen Aspekten

- a) Reaktionsmolekularität:  
wie viele Teilchen sind beteiligt?
- b) Reaktionsordnung:  
wie hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Edukte ab?

# Reaktionsgeschwindigkeit

Reaktionsgeschwindigkeit ist die zeitliche Änderung der Menge eines Stoffes, der durch die betreffende Reaktion verbraucht oder erzeugt wird



Durchschnittsgeschwindigkeit  $v = -\frac{\Delta c(\text{Edukte})}{\Delta t} = \frac{\Delta c(\text{Produkte})}{\Delta t}$

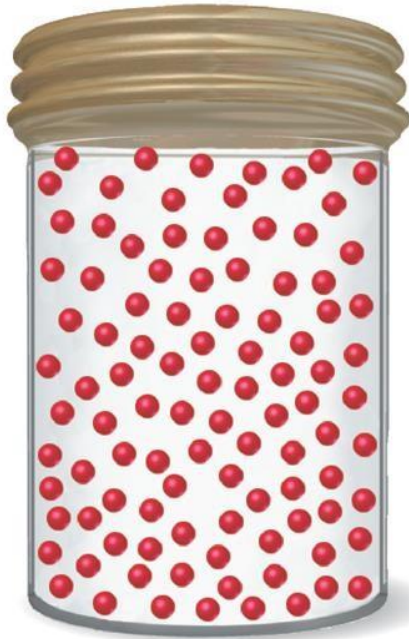
Momentangeschwindigkeit  $v = -\frac{dc(\text{Edukte})}{dt} = \frac{dc(\text{Produkte})}{dt}$

c = Konzentration in mol pro Liter

# Reaktionsgeschwindigkeit

*Beispiel: A reagiert zu B*

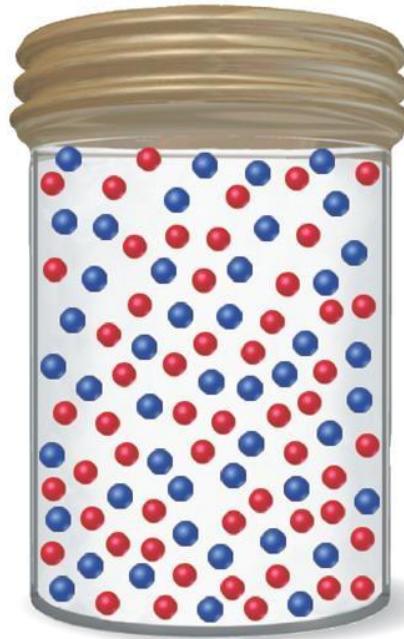
0 s 



1,00 mol A  
0 mol B

(a)

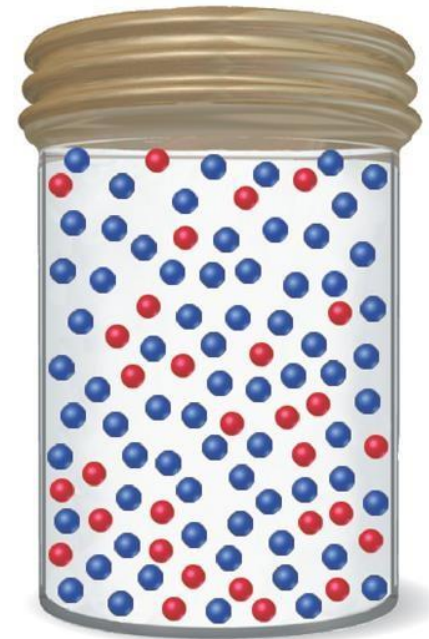
20 s 



0,54 mol A  
0,46 mol B

(b)

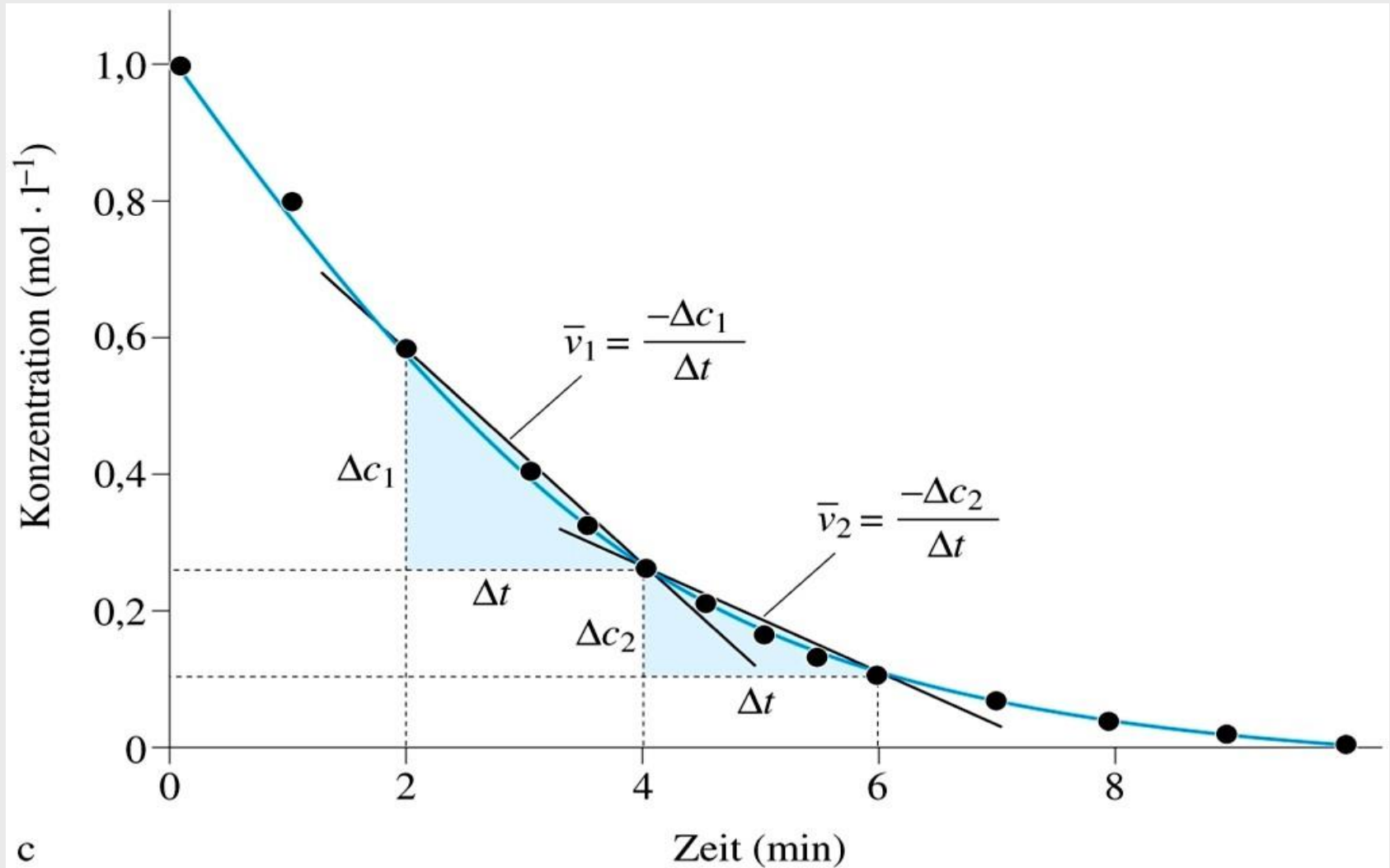
40 s 



0,30 mol A  
0,70 mol B

(c)

# Reaktionsgeschwindigkeit



→ je steiler der Kurvenverlauf, desto höher die Reaktionsgeschwindigkeit

# Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

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

Die **Geschwindigkeit**  $v$  einer chemischen Reaktion hängt von den **Konzentrationen**, dem **Druck** und der **Temperatur** ab.

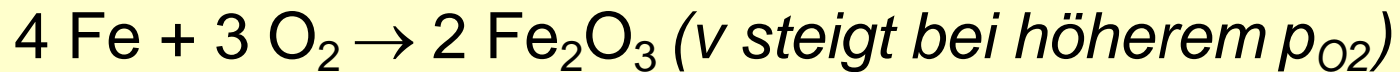
Je **höher** die **Anfangskonzentrationen** sind, desto **schneller** läuft eine Reaktion ab.

Je **höher** die Temperatur, desto **schneller** verläuft eine Reaktion.

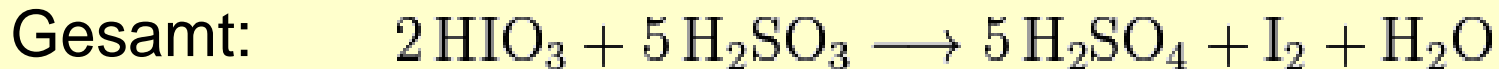
$$v \propto k \qquad k \propto e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

## Konzentrationsabhängigkeit: Fe+O<sub>2</sub> / Landolt-Reaktion

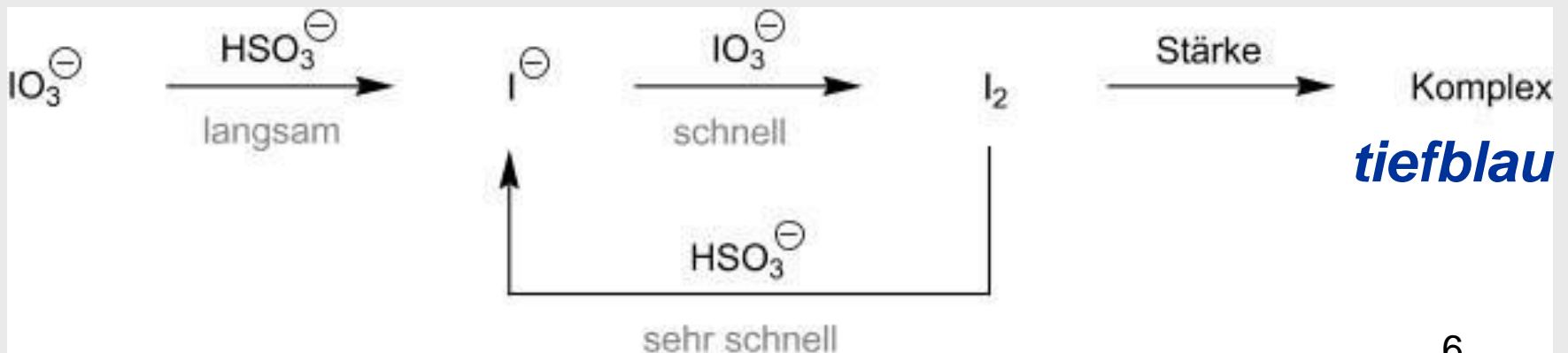
$v = k \cdot c(A)^x \cdot c(B)^y \cdot \dots$  mit  $k$  = Geschwindigkeitskonstante



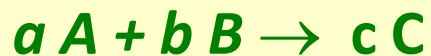
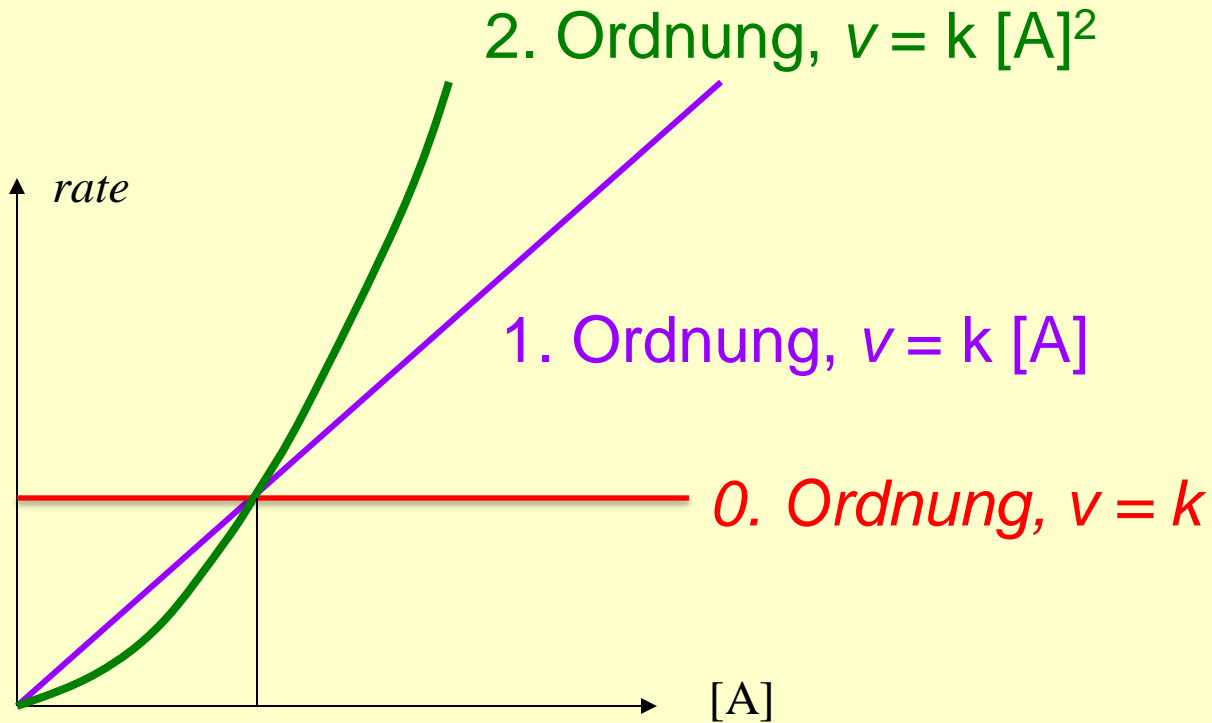
Landolt-Reaktion:



*( $v$  steigt für höhere  $[\text{IO}_3^-]$  und  $[\text{SO}_3^{2-}]$ )*

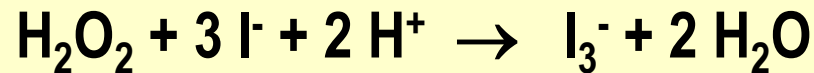


# Geschwindigkeit chemischer Reaktionen



$$v = -1/a \, d[A]/dt = -1/b \, d[B]/dt = 1/c \, d[C]/dt = k [A]^x [B]^y$$

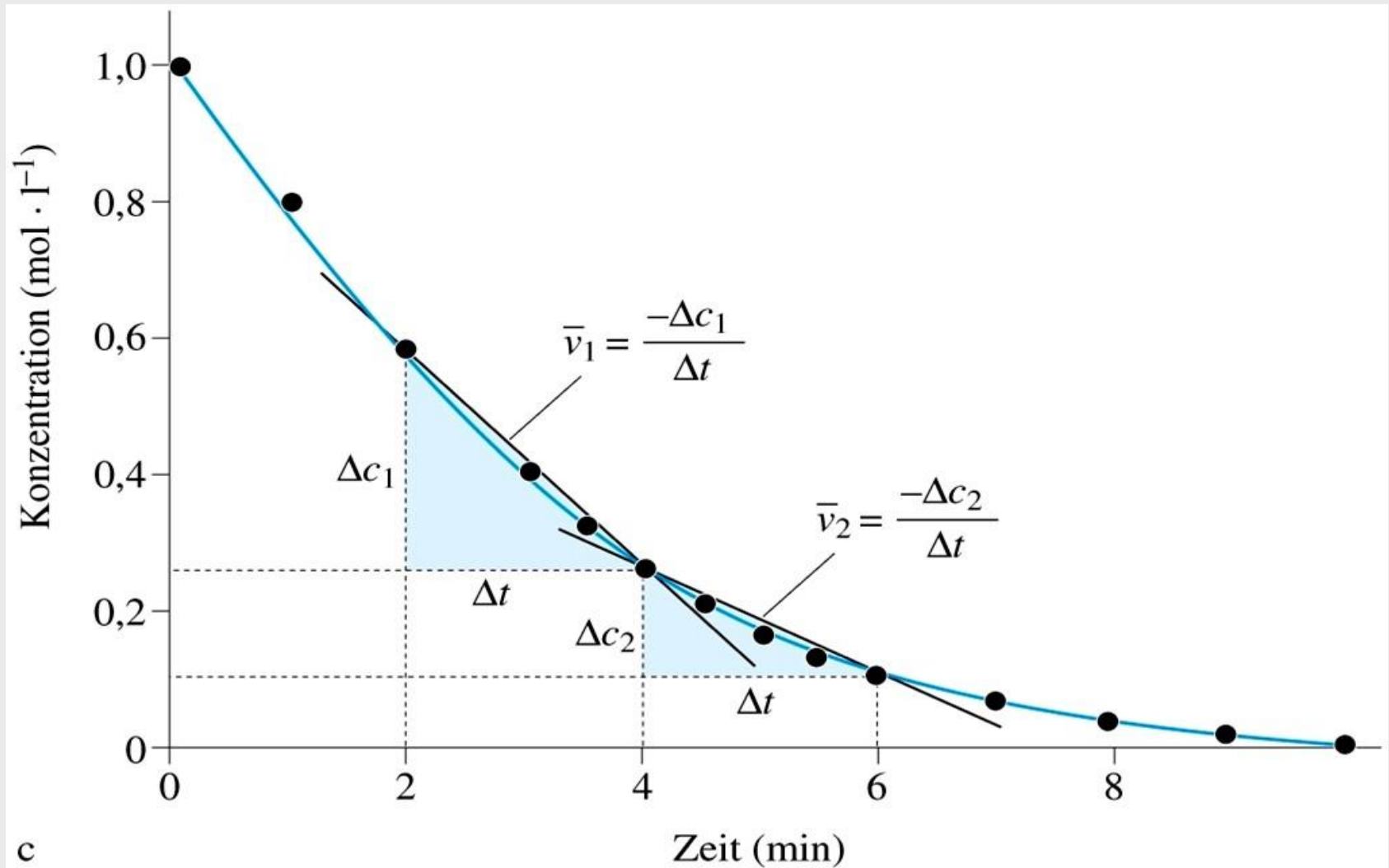
Schätzen Sie die Ordnungen und die Geschwindigkeitskonstante  $k$  anhand der für die Reaktion beobachteten Ergebnisse? Was ist die Rate, wenn  $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{I}^-] = [\text{H}^+] = 1,0 \text{ M}$ ?



Exp.	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{I}^-]$	$[\text{H}^+]$	Anfangsgeschw. ( $\text{M s}^{-1}$ )
1	0.010	0.010	0.0050	$1.15\text{e-}6$
2	0.020	0.010	0.0050	$2.30\text{e-}6$
3	0.010	0.020	0.0050	$2.30\text{e-}6$
4	0.010	0.010	0.0100	$1.15\text{e-}6$



# Reaktionsgeschwindigkeit



→ je steiler der Kurvenverlauf, desto höher die Reaktionsgeschwindigkeit

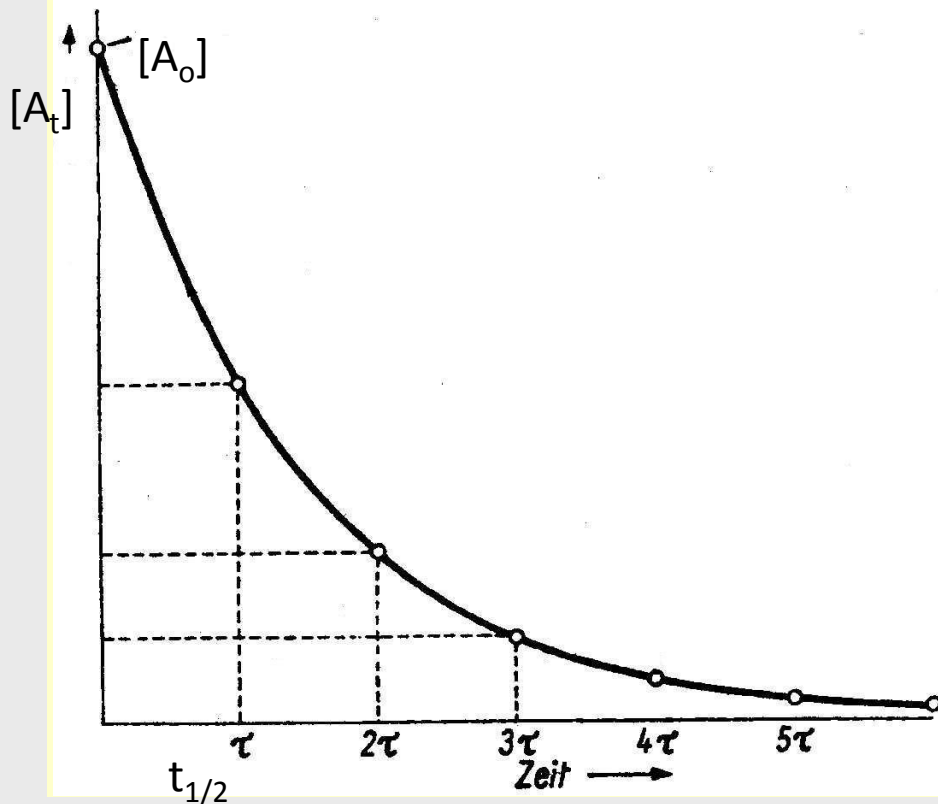
# 1. Ordnung- Monomolekulare Reaktionen

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

$$\ln[A] = -k \cdot t + \ln[A_0]$$

$$\ln[A_0]/[A] = k t$$

$$\frac{0,693}{k} = t_{1/2}$$



k: Geschwindigkeitskonstante

[A<sub>0</sub>]: Anfangskonzentration

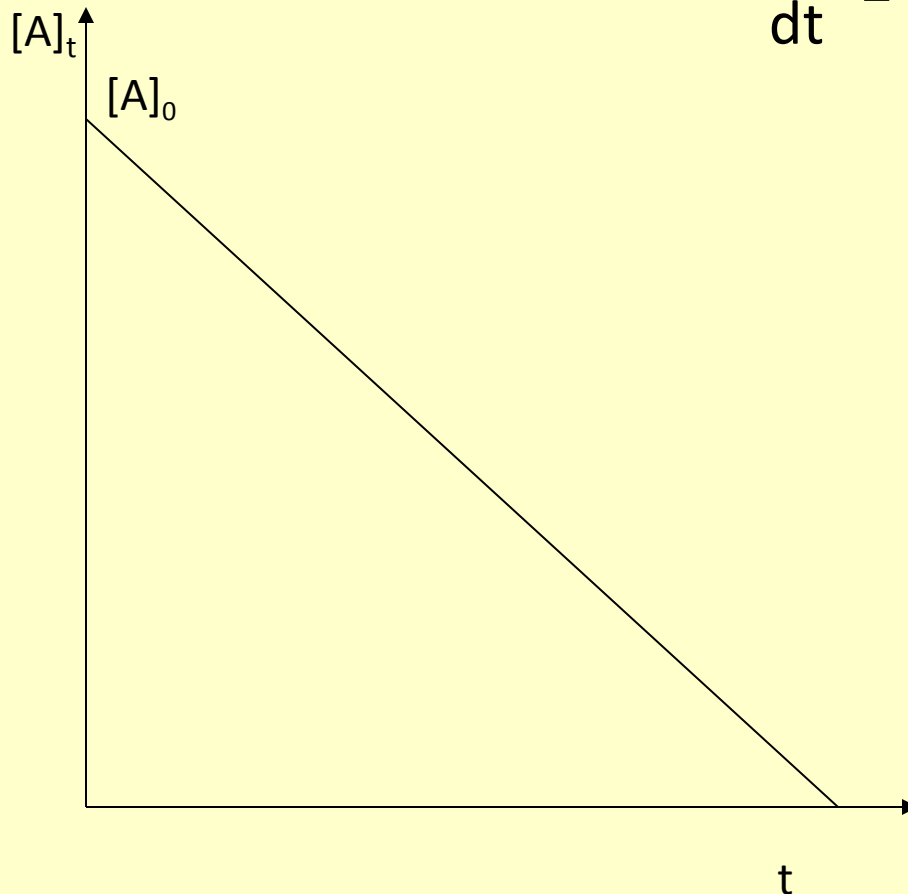
[A]: Konzentration

t: Zeit

$t_{1/2}$ : Halbwertszeit

Halbwertszeit ist unabhängig von  
[A<sub>0</sub>]

# 0. Ordnung



$$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

$$[A] = -k \cdot t + [A_0]$$

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

$k$ : Geschwindigkeitskonstante

$[A_0]$ : Anfangskonzentration

$[A]$ : Konzentration

$t$ : Zeit

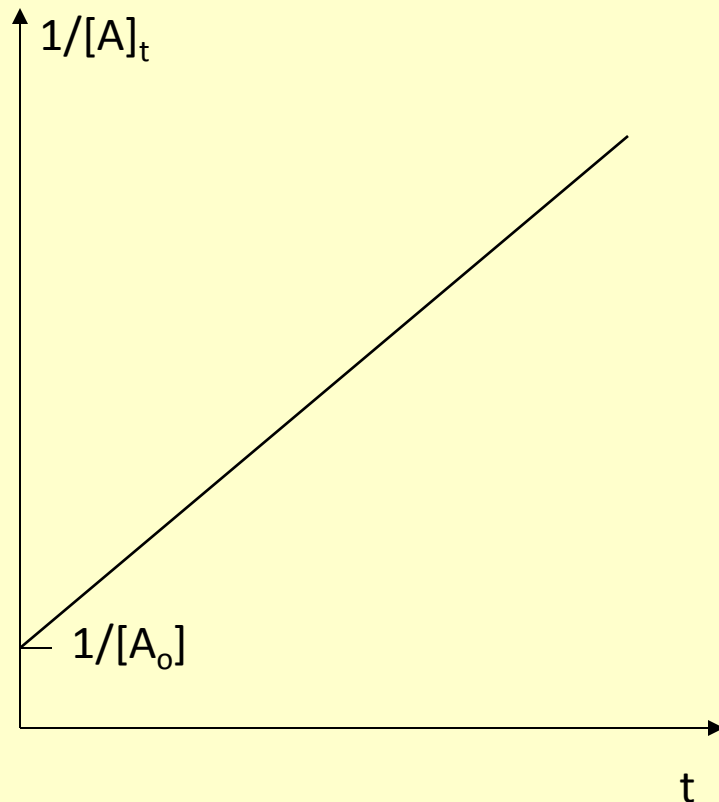
$t_{1/2}$ : Halbwertszeit

Halbwertszeit nimmt mit  $[A_0]$  zu

## 2. Ordnung- Monomolekulare Reaktionen

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

$$\left( \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \right) = k t$$



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

$k$ : Geschwindigkeitskonstante

$[A_0]$ : Anfangskonzentration

$[A]$ : Konzentration

$t$ : Zeit

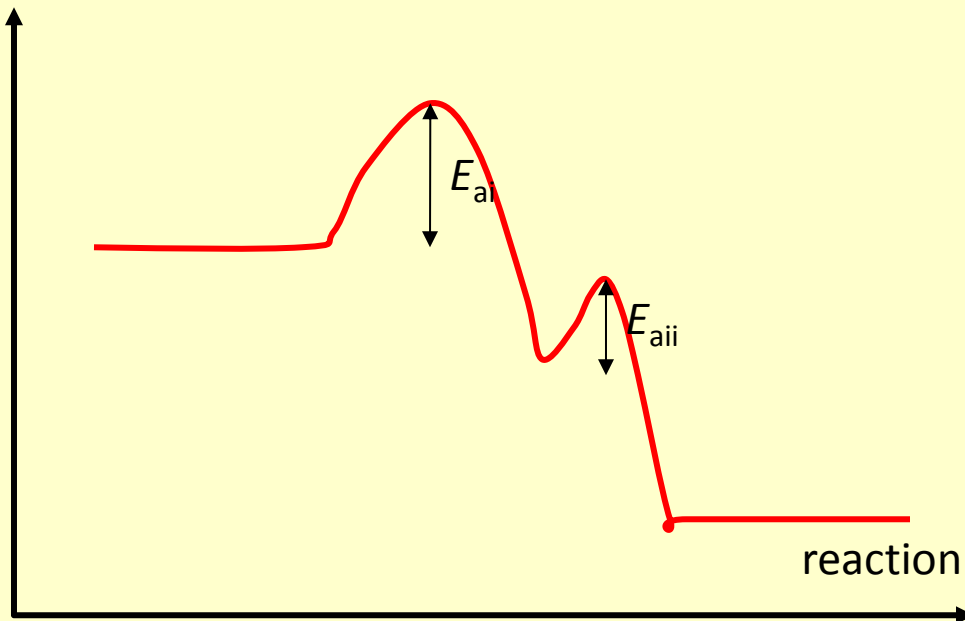
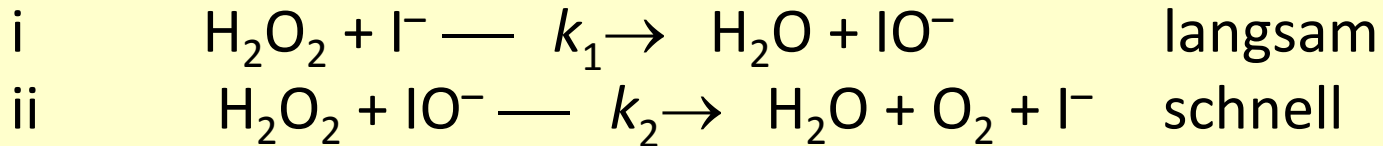
$t_{1/2}$ : Halbwertszeit

Halbwertszeit

nimmt mit  $[A_0]$

ab

# Beobachtete Reaktionsordnung erlaubt keinen zwingenden Rückschluss auf Reaktionsmechanismus

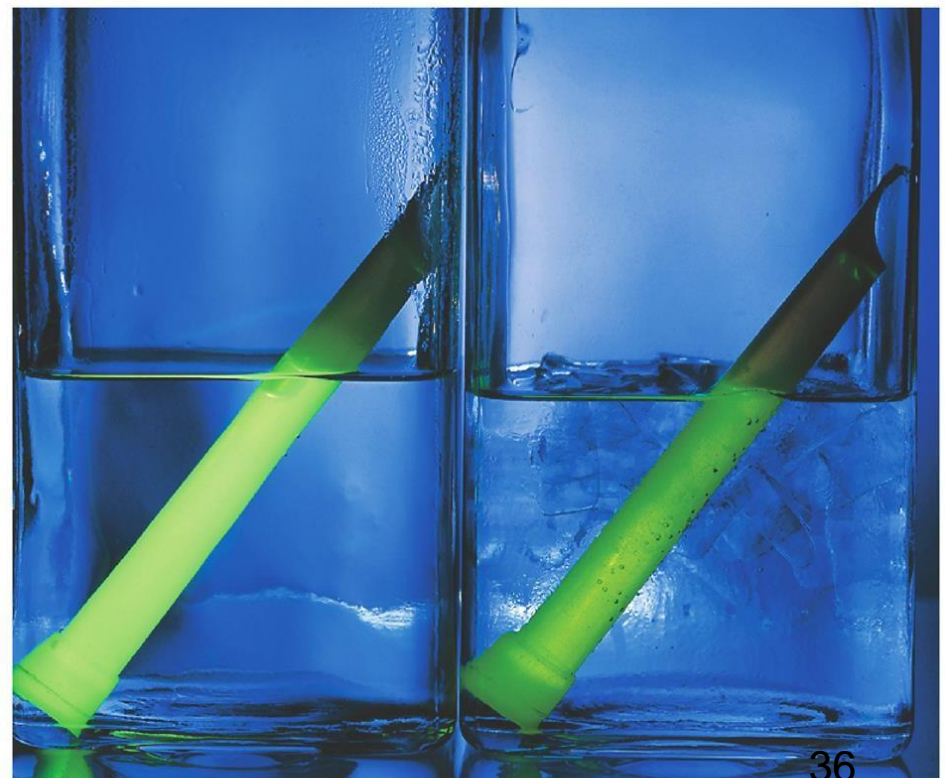


$$v = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^-]$$

# Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

**RGT-Regel:** Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel

Die Erhöhung der Temperatur um  $10^{\circ}\text{C}$  verdoppelt die Reaktionsgeschwindigkeit.



Chemilumineszenzreaktion bei  
Leuchtstäben

höhere Temperatur

niedrigere Temperatur

# Reaktionsgeschwindigkeit, Temperatur

$$v = k \cdot c(A)^x \cdot c(B)^y \cdot \dots$$

## Arrhenius-Gleichung

⇒ Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante

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

mit  $A =$  Proportionalitätsfaktor

$E_a =$  Aktivierungsenergie

⇒ je größer  $T$ , desto kleiner wird  $E_a/RT$  und somit wird  $k$  größer

⇒ je größer die Aktivierungsenergie  $E_a$  desto kleiner ist  $k$

# Reaktionsgeschwindigkeit, Temperatur

## Arrhenius-Gleichung

⇒ Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante

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

mit  $A$  = Proportionalitätsfaktor

$E_a$  = Aktivierungsenergie

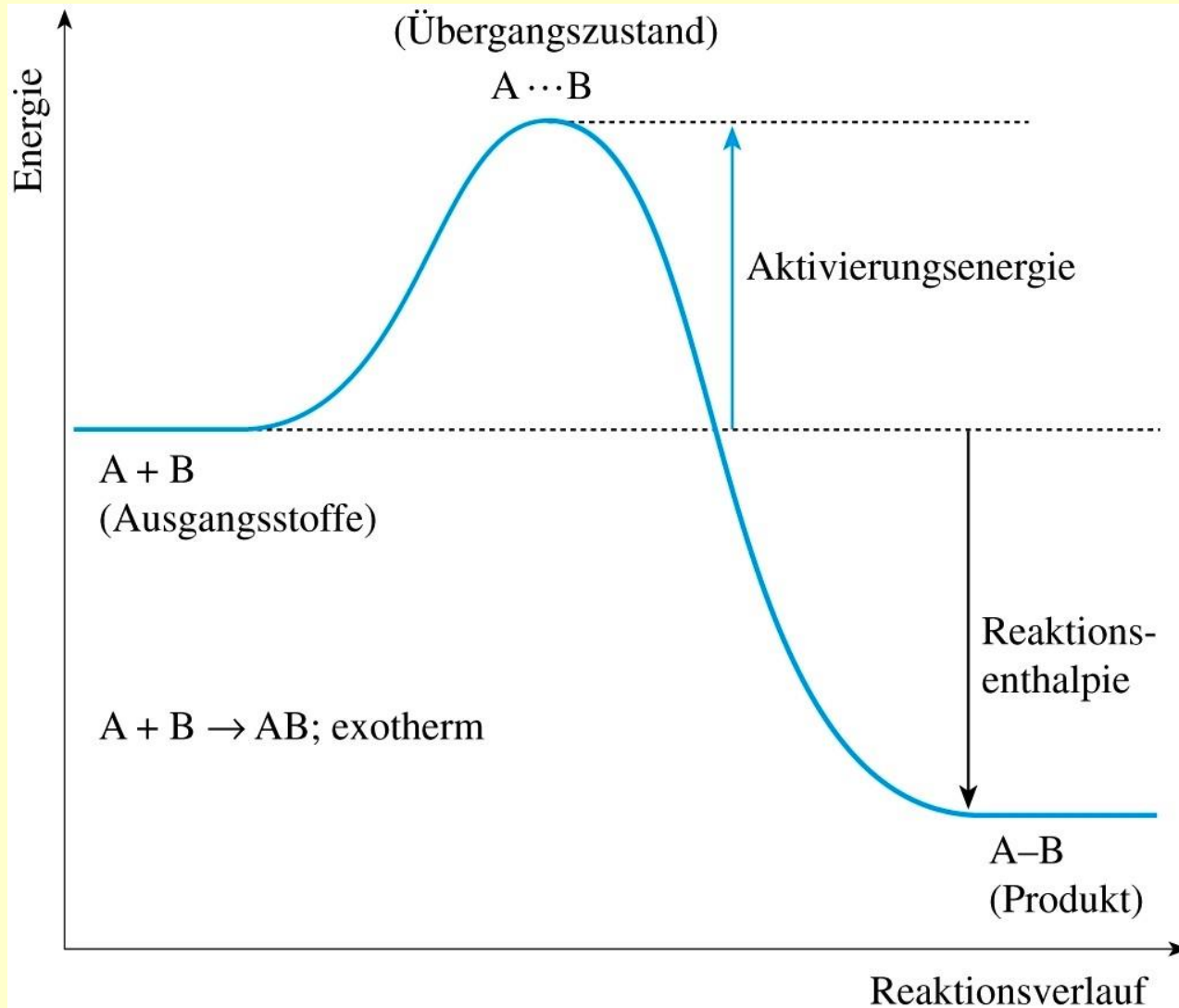
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

⇒ je größer  $T$ , desto kleiner wird  $E_a/RT$  und somit wird  $k$  größer

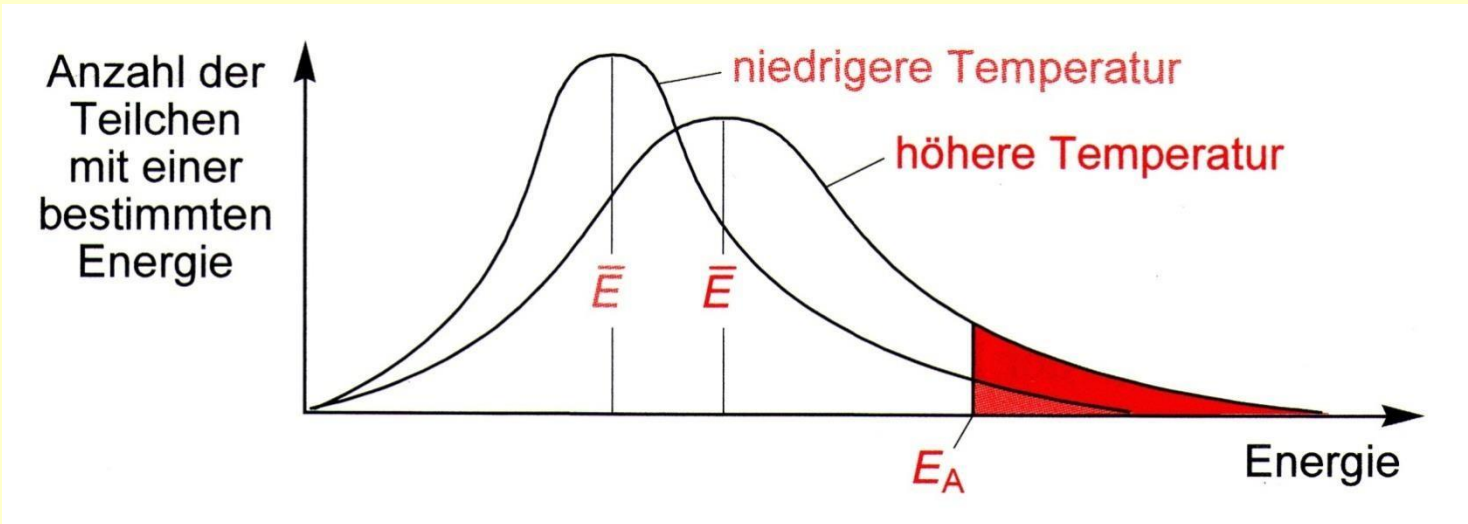
⇒ je größer die Aktivierungsenergie  $E_a$  desto kleiner ist  $k$



# Reaktionsgeschwindigkeit, Temperatur



# Reaktionsgeschwindigkeit, Temperatur



Energieverteilungskurven für zwei verschiedene Temperaturen  
Erhöhung der Temperatur:

→ mehr Teilchen besitzen genug Energie ( $E_A$ ) um die Energiebarriere zu überwinden

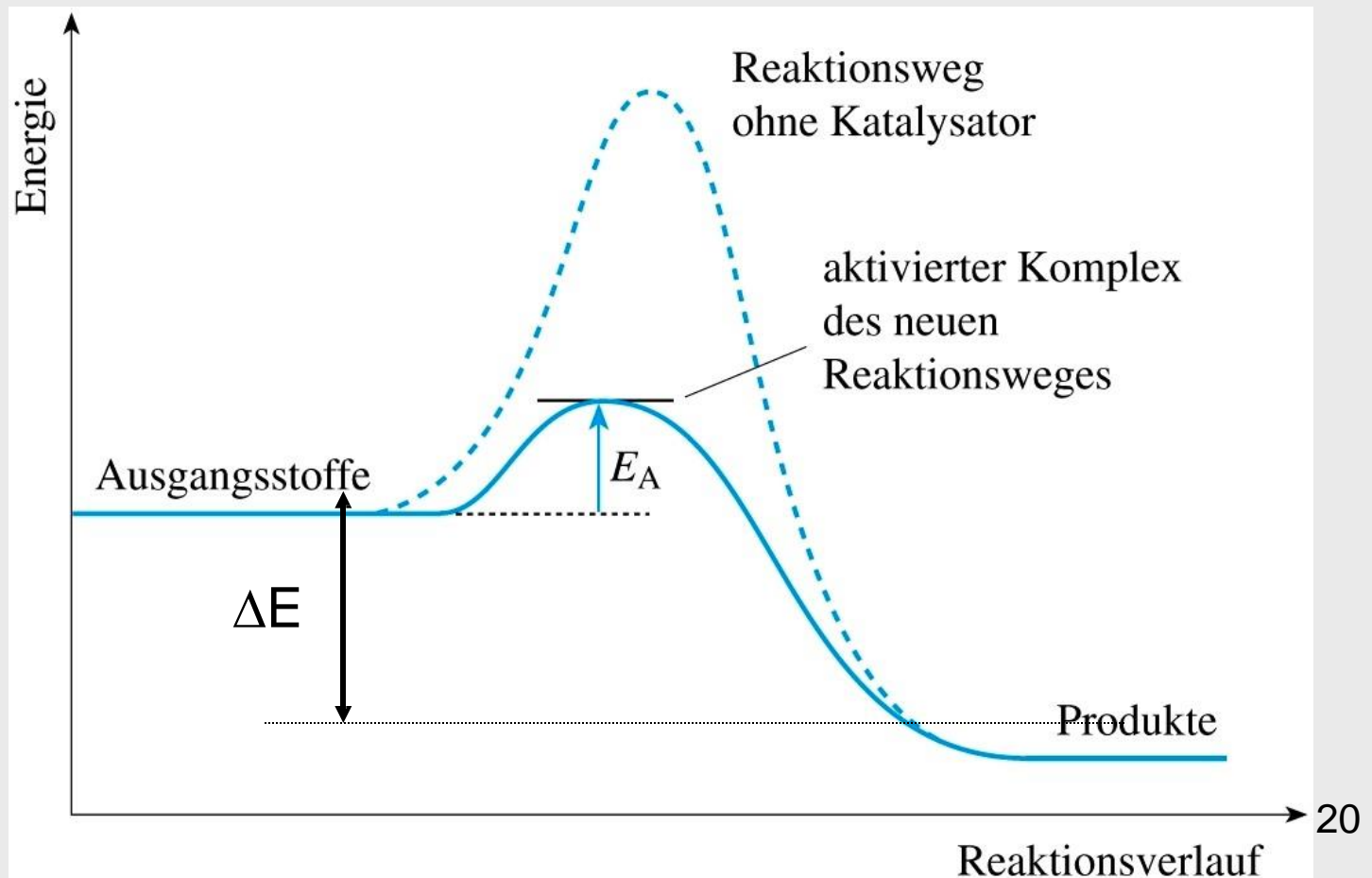
# Katalyse

Katalysatoren sind Stoffe, die die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen beeinflussen, aber selbst bei der Reaktion nicht verbraucht werden.

- **Positiver** Katalysator: erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit
- **Negativer** Katalysator: vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit  
= **Inhibitor**
- Katalysatoren verändern den Reaktionsmechanismus
- Sie beeinflussen die Lage des Gleichgewichtes jedoch nicht
- Man unterscheidet **homogene** und **heterogene** Katalyse

# Katalyse

- neuer Reaktionsweg mit kleinerer Aktivierungsenergie ( $E_A$ )
- die Reaktionsenergie  $\Delta E$  und die energetische Lage der Edukte und Produkte ändert sich nicht



# Homogene und heterogene Katalyse

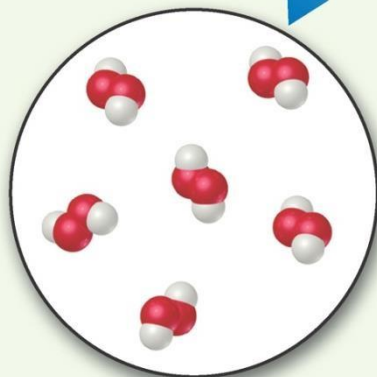
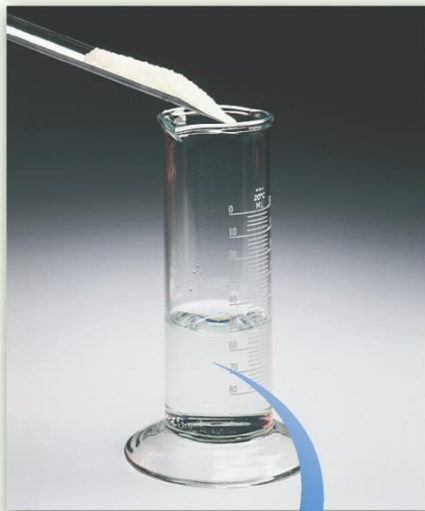
## Homogenen Katalyse:

- der Katalysator in der gleichen Phase wie die Reaktanden
- meist in flüssiger oder gasförmiger Phase
- Nachteil: schwierige Abtrennung des Katalysators von Produkten
- z.B. **Enzyme**

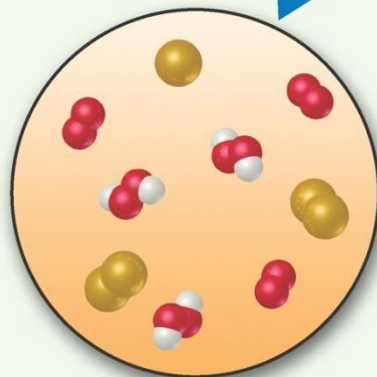
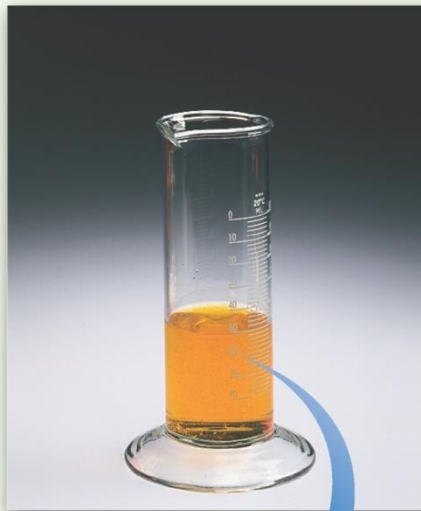
## Heterogenen Katalyse:

- Reaktanden und Katalysator in verschiedenen Phasen
- meistens ist der Katalysator ein Feststoff
- Reaktanden sind während der Umsetzung chemisch an den Katalysator gebunden
- industriell sehr wichtig; z.B. Abgaskatalysator, Öltraffinerie

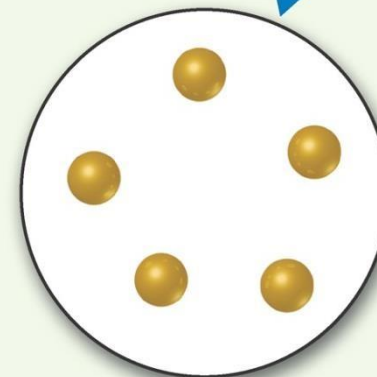
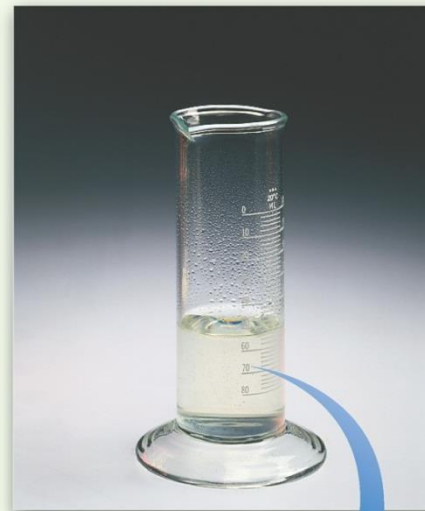
# Homogene Katalyse: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$



Ohne Vorliegen eines Katalysators zersetzt sich  $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$  sehr langsam.



Kurz nach Zugabe einer kleinen Menge  $\text{NaBr}$  zu  $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$  wird die Lösung braun, weil  $\text{Br}_2$  erzeugt wird (Gleichung 14.30). Die Bildung von  $\text{Br}_2$  führt zu schneller Entwicklung von  $\text{O}_2$  gemäß Gleichung 14.31.



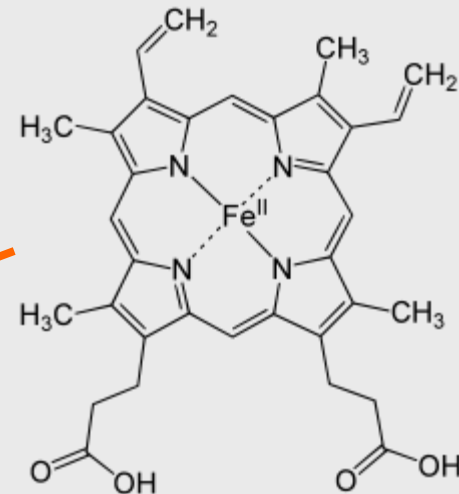
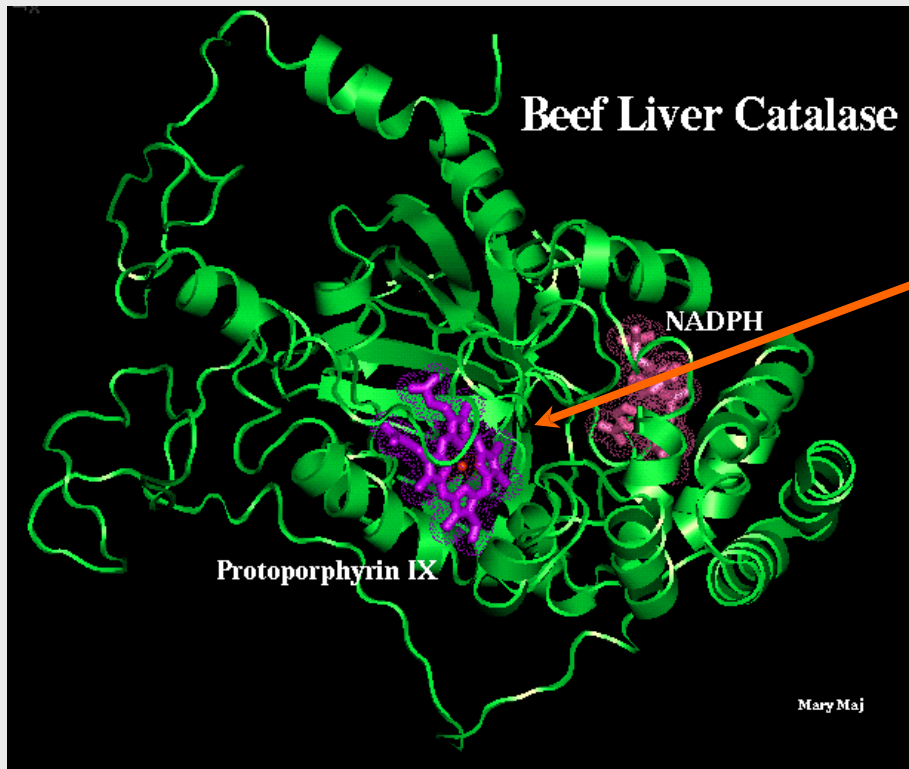
Nachdem sich das gesamte  $\text{H}_2\text{O}_2$  zersetzt hat, bleibt eine farblose Lösung aus  $\text{NaBr}(aq)$  übrig. Damit hat  $\text{NaBr}$  die Reaktion katalysiert, da es während der Reaktion nicht verbraucht wurde.

# Katalyse in vivo: Enzyme

**Beispiel:** *Katalase*, katalysiert ebenfalls:

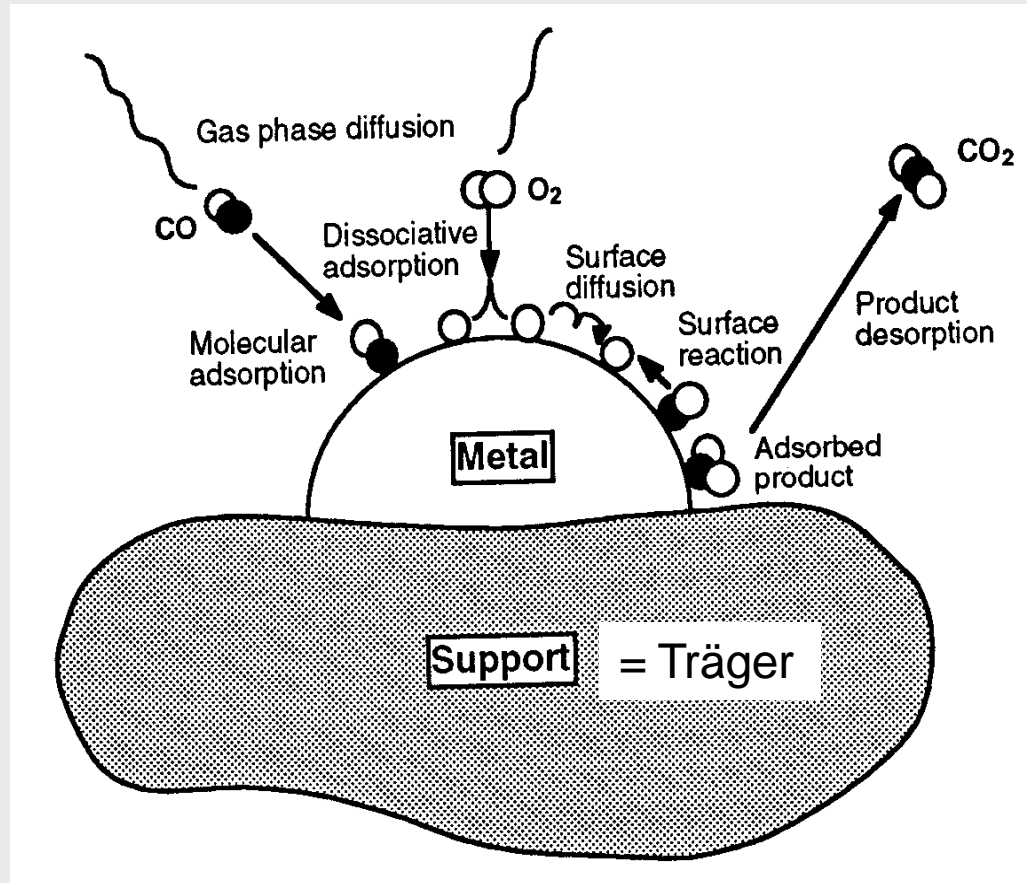
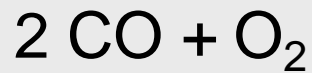


$\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht *in vivo* als unerwünschtes Nebenprodukt, z.B. bei der Fettsäureoxidation.  $\text{H}_2\text{O}_2$  kann das Genom schädigen und muss daher schnell abgebaut werden.



Struktur einer Untereinheit der eisenhaltigen Katalase vieler Säugetiere. Molekülmasse: ~60 kDa. Katalytische Einheit: Häm-Gruppe

# Heterogene Katalyse

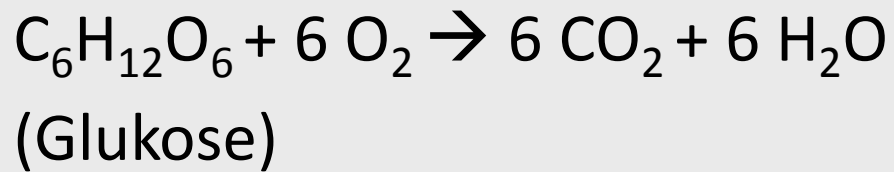
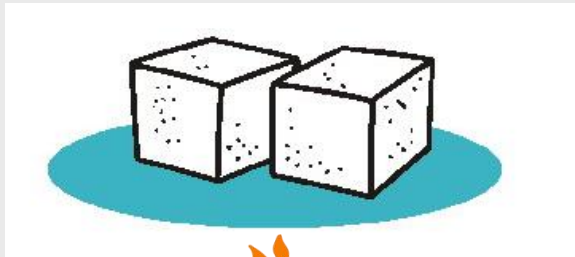


Beispiele:

- Ammoniaksynthese (Eisen als Katalysator)
- Ostwald-Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure (Platin)
- Autoabgaskatalysator







$\Delta G = -611 \text{ kcal/mol}$

**Glukose ( $C_6H_{12}O_6$ )**



**Glykolyse  
(10 Enz.)**

**2 Pyruvat ( $C_3H_4O_3$ )**



**Pyruvat Dehydrogenase  
(PDH)**

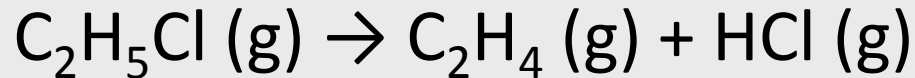
**2 Acetyl-CoA + 2  $CO_2$**



**Krebs-Zyklus  
(8 Enz.)**

**6  $CO_2$**

Die Reaktion



verläuft nach erster Ordnung mit  $k = 1.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  bei 650 K. Die Anfangskonzentration sei  $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = 0.165 \text{ mol/L}$ .

- Wie groß ist  $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})$  nach 125 Stunden?
- Nach wie viel Stunden ist  $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = 0.100 \text{ mol/L}$ ?
- Nach wie viel Stunden sind 75 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  zersetzt?
- Wie groß ist die Halbwertszeit des  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  ?
- Bei 600 K ist  $k = 3.5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ . Wie groß ist die Aktivierungsenergie?
- Wie groß ist  $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})$  nach 125 Stunden wenn die Reaktion zweiter Ordnung wäre?