

Kapitel 17: Reaktionskinetik: Geschwindigkeit von Reaktionen



Beim Schmelzen des Eises vergrößert sich die Entropie des Systems

Inhalt

Kapitel 17: Reaktionskinetik: Geschwindigkeit von Reaktionen.....	1
Inhalt.....	2
Einleitung - Was ist eine chemische Reaktion?.....	3
Der Kennzeichen einer chemischen Reaktion:.....	3
Energiebeteiligung bei chemischen Reaktionen.....	4
a) Energiediagramm (exotherme Reaktion).....	4
b) Energiediagramm (endotherme Reaktion).....	4
c) Die freie Enthalpie.....	5
Energie, Enthalpie, Entropie.....	6
a) Energieformen.....	6
Energiewandlung.....	6
b) Unordnung; Entropie (Standard- und Reaktionsentropie).....	7
Konsequenzen:.....	8
Energetische Betrachtung der Verbrennung von Glucose.....	9
Die Oxidation der Glucose:.....	9
Was ist die Reaktionsgeschwindigkeit?.....	10
Exkurs: Geschwindigkeit und ihre Messung in der Physik:.....	11
Einführungsversuche: Messung der Zunahme des Volumens in Abhängigkeit von der Zeit.....	12
Warum misst man nicht gleich die Konzentration?.....	13
Was sollte man messen - Edukte oder Produkte?.....	14
Schülerversuch: Untersuchung der Reaktion von Thiosulfationen mit Säure.....	15
Messung der Reaktionsgeschwindigkeit.....	16
Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit grafisch:.....	16
Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit.....	17
Die momentane Reaktionsgeschwindigkeit.....	18
Voraussetzungen für das Zustandekommen einer Reaktion - die Stoßtheorie.....	19
Die Arrheniusgleichung.....	21
Wichtig: Die Kelvinskala.....	21
Berechnung der EA mithilfe der Arrheniusgleichung (nur LK).....	22
Die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit.....	23
a) Einfluss des Verteilungsgrades auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....	23
b) Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....	24
Die Reaktionsordnung.....	26
Sonderfall Ammoniak Synthese:.....	27
a) Reaktionen nullter Ordnung.....	28
c) Reaktionen zweiter Ordnung.....	29
d) Reaktionen dritter Ordnung.....	29
Reaktionen 2. Ordnung.....	30
Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Temperatur und Konzentration.....	30
Einführung in die Arrheniusgleichung.....	30
Zusammenfassung 1.....	31
Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration.....	31
Zusammenfassung: Reaktionen sind in ihrer Geschwindigkeit abhängig von:.....	31
Erklärung für die Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen.....	32
a) Kinetische Energie in Abhängigkeit von der Temperatur.....	32
Die Maxwell-Boltzmann Verteilung.....	33
Anwendungsbereiche für die RGT-Regel.....	34
c) Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....	35
Zusammenfassung 2.....	36
Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysator.....	37
Wirkungsweise von Katalysatoren.....	38
Zusatzinformationen:.....	38
Großtechnische Anwendung: Synthese von Ammoniak (das Haber-Bosch Verfahren).....	39
Übersicht über industrielle katalytische Verfahren.....	39
Biokatalysatoren.....	40
Wiederholungsaufgaben.....	41

Einleitung - Was ist eine chemische Reaktion?

Zu Beginn etwas rotes Feuer:

V: Kaliumchlorat, Zucker und Strontiumnitrat werden vermischt und mit etwas Schwefelsäure zur Reaktion gebracht.

B: rote Stichflamme.

S: Spontan ablaufende Reaktion.

Was sind die Grundlagen der Reaktion?

Der Kennzeichen einer chemischen Reaktion:

Definition Mittelstufenunterricht:

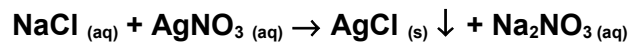
**„Bei chemischen Reaktionen finden eine Stoffumwandlung
und eine Energieumwandlung statt“.**

Definition Oberstufe:

Chemische Reaktionen erkennt man z.B. durch:

- **Elektronenübertragung** (Redoxreaktionen, Elektrolysen)
- **Protonenübertragung** (Protolyse, Säure-Base-Reaktion)
- **Spaltung von Stoffen** (Cracken, Explosion z.B. TNT)
- **Umlagerung von Gitterbausteinen** (z.B. monokliner - rhombischer Schwefel / Graphit - Diamant)

Beispiel: Fällungsreaktion von AgCl:



Bisher fand immer eine Untersuchung der beteiligten Stoffe und der beteiligten Energie statt. Aber man kann eine Reaktion auch unter weiteren Aspekten betrachten.

In Zukunft werden Reaktionsgeschwindigkeiten ebenfalls beobachtet und analysiert.

Schnelle Reaktionen: Knallgasprobe, Ausfällung von AgCl

Langsame Reaktionen: Rosten von Eisen, alkoholische Gärung, Assimilation grüner Pflanzen

Das Problem ist dabei jeweils: Wie kann man die Reaktionsgeschwindigkeit messen?

V: Verbrennen von Papier und beobachten

- Was hat sich geändert in dieser Zeit → Stoffmenge / Konzentration

Reaktionskinetik befasst sich mit der Geschwindigkeit von Reaktionen

Aufgaben:

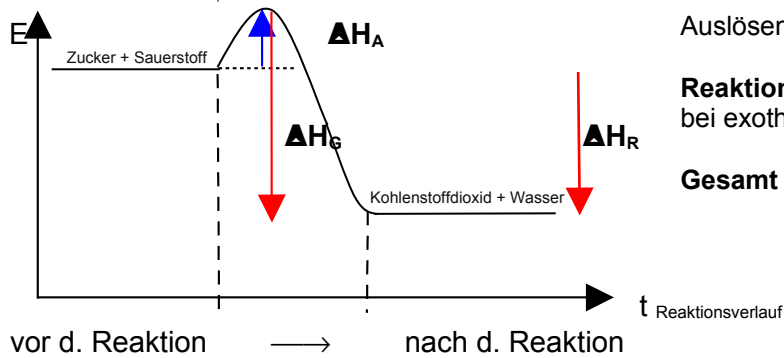
1. Erkläre/ definiere die folgenden Begriffe:

- Chemische Reaktion und ihre Erkennungsmerkmale
- Aktivierungsenergie und Reaktionsenergie (ab jetzt Reaktionsenthalpie genannt)
- Endotherme sowie exotherme Reaktionen sowie Energiediagramm
- Standard- und Normalbedingungen
- Reaktionsgeschwindigkeit
- Oxidation, Reduktion, Redoxreaktion
- angeregter Zustand sowie Lichtemission

Energiebeteiligung bei chemischen Reaktionen

Bei jeder chemischen Reaktion spielt die Umwandlung von Energie eine Rolle. Entweder wird Energie freigesetzt, die z.B. vorher in den Ausgangsstoffen enthalten war, oder Energie wird zum Ablauf der Reaktion benötigt und somit dem System entzogen.

a) Energiediagramm (exotherme Reaktion)



Aktivierungsenergie (ΔH_A), notwendig zum Auslösen der Reaktion

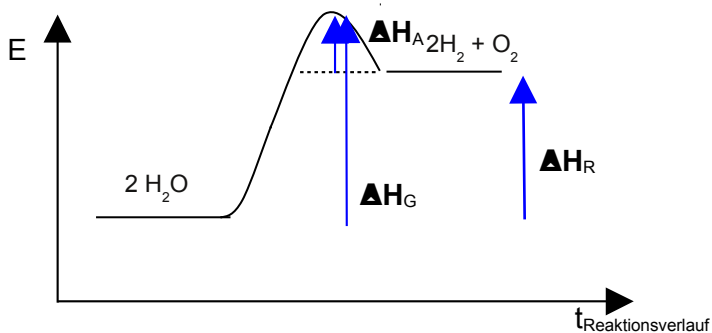
Reaktionsenthalpie (ΔH_R), Energieüberschuss, der bei exothermen Reaktionen frei wird

Gesamt freiwerdende Energie (ΔH_G)

Chemische Reaktionen, die unter Energieabgabe ablaufen heißen **exotherme** Reaktionen. Die freiwerdende Energie kann dabei als Wärme, Licht oder in anderen Formen vorliegen. Sie wird auch als Reaktionsenthalpie (ΔH) bezeichnet.

Chemische Reaktionen, bei denen ständig Energie zugeführt werden muss, damit sie überhaupt ablaufen, nennt man **endotherme** Reaktionen.

b) Energiediagramm (endotherme Reaktion)



c) Die freie Enthalpie

Das freiwillige Ablaufen einer chemischen Reaktion wird durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung vorausgesagt. Sie bestimmt die freie Enthalpie (ΔG), welche nicht mit der Reaktionsenthalpie (ΔH) verwechselt werden sollte. ΔS gibt in dieser Gleichung übrigens die natürliche „Unordnung“ an, die Entropie.

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

Wenn $\Delta G < 0$ ist, kann die Reaktion freiwillig ablaufen. Solche Reaktionen nennt man exergonisch. Dies ist besonders bei exothermen Reaktionen der Fall, da sie einen negativen Wert für ΔH haben. Endergonische Reaktionen hingegen laufen nicht freiwillig ab.

Das Vorzeichen, (also der Betrag) von ΔG (freie Enthalpie) zeigt die „Triebkraft“ einer Reaktion. Je größer der negative Betrag (also je kleiner der Wert ist), desto größer ist die Triebkraft der Reaktion.

Zusatzinformationen:

http://de.wikipedia.org/wiki/Freie_Enthalpie

<http://de.wikipedia.org/wiki/Enthalpie>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Gibbs-Helmholtz-Gleichung>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Reaktionsenthalpie>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Normalbedingungen>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Standardbedingungen>

Energie, Enthalpie, Entropie

a) Energieformen

Energie ist eine physikalische Größe mit der SI-Einheit Joule [J]. In geschlossenen Systemen ist sie unveränderlich (Energieerhaltungssatz)

Eine verbreitete (und veraltete) Definition: **Fähigkeit eines Systems, Arbeit zu verrichten.**

Man kann die Energie in sechs verschiedenen Energieformen einteilen:

1. Mechanische Energie (=Summe von kinetischer und potenzieller Energie)

- Kinetische Energie (=Bewegungsenergie) - $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} mv^2$
- Potentielle Energie (=Lageenergie)
- Schwingungsenergie (Schwingungen sind ein periodischen Wechsel zwischen zwei Energieformen. z.B. Pendel potentielle Energie wechselt bei maximaler Auslenkung mit der gleich großen kinetischen Energie während des Durchgangs durch die Ruhelage ab.)
- Elastische Energie (bei elastisch deformierbaren Körpern)
- Schallenergie
- Wellenenergie (z. B. Wasserwellen, Stoßwellen und elektromagnetische Wellen)

2. Elektrische und magnetische Energie

- Elektrische Energie
- Magnetische Energie

3. Bindungsenergie

- Chemische Energie (=Energie, welche in chemischen Bindungen zwischen Atomen bzw. Molekülen enthalten ist). Exotherme Reaktionen setzen diese zum Teil frei.
- Kernenergie

4. Thermische Energie

Die thermische Energie ist in der ungeordneten Eigenbewegung der Atome bzw. Moleküle eines Stoffes gespeichert. Achtung: Der thermodynamische Begriff der „Wärme“ (Q) hat nichts mit der umgangssprachlichen Wärme/ Kälte zu tun. Vielmehr beschreibt er die über eine Systemgrenze hinweg transportierte thermische Energie (bzw. Wärmemenge).

5. Innere Energie

Die Summe aus thermischer Energie, Schwingungsenergie im Körper und Bindungsenergie bezeichnet man als Innere Energie.

6. Masse

Nach Einsteins spezieller Relativitätstheorie gilt für ein ruhendes Teilchen: **$E = mc^2$**

Energiewandlung

Energie kann nicht erzeugt oder verbraucht werden. Dies ist nach dem Energieerhaltungssatz unmöglich. Sie kann aber in unterschiedliche Erscheinungsformen umgewandelt werden. So wandelt Bremsen beim Fahrrad die kinetische Energie in Wärmeenergie um. Ein Glühlampe wandelt elektrische Energie in Licht und Wärmeenergie um.

Es gibt aber Grenzen der Wandlung. Die Entropie ist ein Maß für die Wandlung der in einem geschlossenen System enthaltenen Energie. Solange sich die Entropie nicht (oder wenig ändert) sind Wandlungen leicht möglich.

Zusatzinformationen:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Energiewandlung>

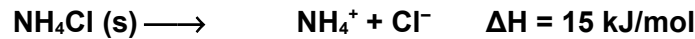
<http://de.wikipedia.org/wiki/Portal:Energie>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Energie>

b) Unordnung; Entropie (Standard- und Reaktionsentropie)

Betrachtet man natürliche Systeme, so fällt auf, dass nicht jede exotherme Reaktion auch spontan abläuft.

Außerdem gibt es auch endotherme Reaktionen, die von alleine ablaufen! (z.B., lösen sich manche Salze in Wasser unter Abkühlung auf:

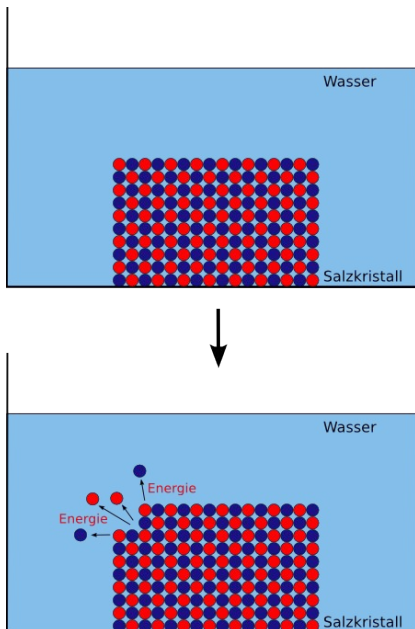


Folglich muss es neben der Reaktionsenthalpie weitere Ursache geben, welche einen Einfluss auf die spontane Umsetzung bei Reaktionen haben!

1850 führte Rudolf Clausius eine neue thermodynamische Größe ein, welche dieses Problem erklären konnte. Diese Größe beschreibt den Unordnungszustand eines chemischen Systems. Er nannte diese Größe „Entropie“ (S) [griechisch: en tropos = im Wechsel].

Er definierte: Liegt in einem System eine große Unordnung der Teilchen vor (z.B. bei gasförmigen Systemen), dann ist der Zahlenwert der Entropie groß!

Geordnete Systeme, z.B. Reaktionen, bei denen Feststoffe (z.B. Ionengitter) entstehen, haben eine geringe Entropie.



Der Lösungsvorgang eines Natriumchlorid-Salzkrystalls in Wasser kann die Entropie veranschaulichen:

Der NaCl-Salzkrystall hat als Feststoff einen sehr hohen Ordnungsgrad, die Ionen (Na^+ und Cl^-) liegen im Ionengitter abwechselnd angeordnet vor.

Gelangt der Krystall in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, so kommt es zu einer Interaktion der Ionen mit den Wassermolekülen. Diese „drängeln“ sich in die Zwischenräume und lösen Ionen heraus. Dieser Schritt ist endotherm, da die Gitterenergie überwunden werden muss!

Die dazu notwendige Energie kommt aus dem Wasser, da dieses ja eine Temperatur von ca. 293K hat. Als Folge kühlt sich das Wasser ab!

Die Wassermoleküle ordnen sich dann um die Ionen an und bilden eine Hydrathülle. Dabei wird etwas Energie freigesetzt.

Aber warum läuft das Lösen nun überhaupt ab, wenn der erste

Schritt endotherm ist?

Ganz einfach ;-)

Gelöst liegen die Ionen viel ungeordneter als im festen Krystall vor. Der Ordnungsgrad nimmt zu, die Entropie bekommt einen höheren Wert, so dass der Term „ $T \cdot \Delta S$ “ größer wird. Dadurch wird mehr von positiven Wert ΔH abgezogen (die Reaktion ist ja endotherm) und somit wird ΔG negativ. Das Lösen von NaCl ist also ein exergonischer Vorgang. Er läuft spontan ab.

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

Konsequenzen:

Daraus ergibt sich nun eine Reihe Konsequenzen für die zukünftige Betrachtung der Chemie:

1. Der Wert der Entropie ist ein Indikator für die Stabilität eines chemischen Systems: Je größer der Zahlenwert der Entropie ist, desto weniger spontane Änderungen sind möglich \Rightarrow desto stabiler ist das chemische System!

2. Die Entropie ist für Chemiker vor allem als Zustandsgröße interessant. Absolute Beträge interessieren uns eigentlich kaum:

$$\Delta S = S_{\text{Endzustand}} - S_{\text{Anfangszustand}}$$

\Rightarrow Die Entropie wird nicht absolut gemessen, sondern nur die Differenz von Reaktionsbeginn zu Reaktionsende.

3. Die Maßeinheit ist kJ/mol.

4. Bei spontan ablaufenden Reaktion steigt die Entropie in der Regel an (d.h. keine Reaktion wird ablaufen, bei der sich die Stoffe von selbst in geordnetere Zustände begeben).

5. Nimmt in einer Reaktion die Entropie ab, muss sie an anderer Stelle zunehmen!

6. Nach Clausius strebt das Universum einem endgültigen Gleichgewichtszustand entgegen, an dem die Entropie ihren höchsten Wert erreicht hat und keine spontanen Reaktionen mehr ablaufen können. Dies dürfte das Ende des Universums sein... warten wir es ab, ob er Recht hatte...

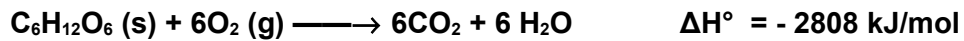
Zusatzinformationen:

http://de.wikipedia.org/wiki/Rudolf_Clausius

http://de.wikipedia.org/wiki/Entropie_%28Thermodynamik%29

Energetische Betrachtung der Verbrennung von Glucose

Die Oxidation der Glucose:



Verbrennt man 1 Mol Glucose (=180g) bei 298K, dann wird eine Wärmemenge von 2808 kJ freigesetzt.

⇒ 1kg Glucose entspricht -15600 kJ

Dabei ist es egal, ob die Oxidation der Glucose in einem Schritt stattfindet (z.B. bei einer Verbrennung), oder in mehreren Einzelschritten, wie bei der Zellatmung. Die freiwerdende Energie bleibt gleich!

Der Satz von Hess:

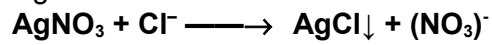
Die Standardenthalpie einer Reaktion ist gleich der Summe der Standardenthalpien einer Folge von Reaktionen, in die die betreffende Reaktion formal zerlegt werden kann.

Was ist die Reaktionsgeschwindigkeit?

Es gibt

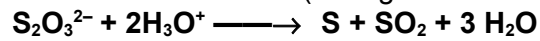
a) Reaktionen, die schnell ablaufen:

V: Fällungsreaktion von Silbernitrat mit Salzsäure



b) Reaktionen, die langsam ablaufen:

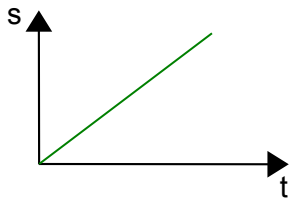
V: RG mit Thiosulfat und HCl (untergehende Sonne - in kleinem Becherglas mit Kreuz):



Die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen ist u.a. von den chemischen Eigenschaften der Reaktionspartner abhängig.

Exkurs: Geschwindigkeit und ihre Messung in der Physik:

a) gleichförmige Bewegung:

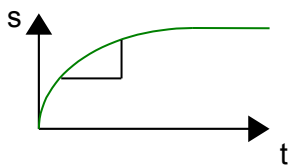


$$\text{Geschwindigkeit} = \text{Weg} / \text{Zeit}$$

$$V = \Delta s / \Delta t$$

$$\text{Geradensteigung } m = \Delta y / \Delta x$$

b) ungleichförmige Bewegung:

 ΔS verändert sich bei konstantem Δt

$$\text{mittlere Geschwindigkeit} = V = \Delta s / \Delta t$$

$$\text{momentane Geschwindigkeit: } \lim_{(t \rightarrow 0)} \Delta s / \Delta t = ds/dt$$

In der **Chemie** haben wir es mit Reaktionen zu tun. Was könnte sich hier als messbares Zeichen für die Reaktionsgeschwindigkeit ändern?

Die Konzentrationsabnahme von Edukten bzw. die Konzentrationszunahme der Produkte eignen sich, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen. (Entstehen eines Produktes, Verschwinden eines Eduktes).

Ersatzweise kann bei Gasreaktionen auch die Zu- bzw. Abnahme des Volumens gemessen werden. (Bei Farbreaktionen kann der Trübungsgrad durch ein Photometer gemessen, verwendet werden.)

Gut geeignet sind:

- Reaktionen, bei denen ein Gas entsteht.
- Reaktionen mit Farbänderungen.

Grundsätzlich kann man die Reaktionsgeschwindigkeit über das Entstehen der Produkte und das „Verschwinden“ der Edukte erfassen.

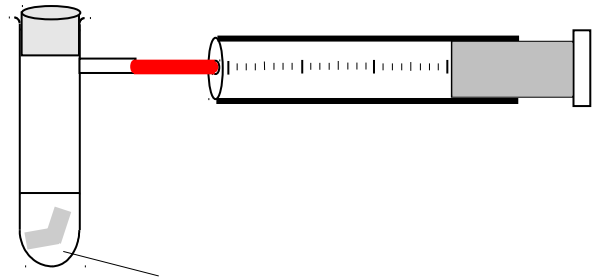
Einführungsversuche: Messung der Zunahme des Volumens in Abhängigkeit von der Zeit**V: Reaktion von Mg mit HCl¹:**

Reagenzglas mit seitlichem Ausgang (!) mit 10ml 2mol HCl und 3g Mg-Band (ca. 5cm) mit Schlauch und Kolbenprober.

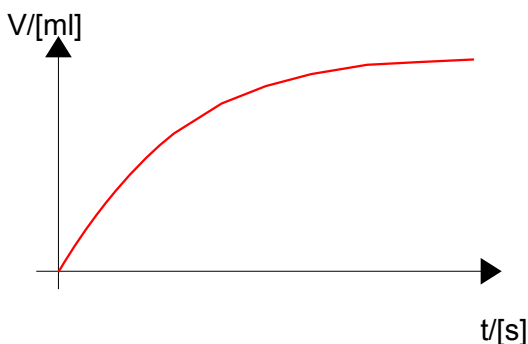
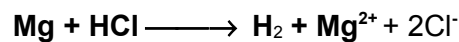
B:

Zeit t [s]	Volumen Vol [ml]
0	0
15	
30	
45	
...	

Mg + HCl



S: Die Gasentwicklung der Reaktion ist anfangs heftig, lässt aber nach und nach nach... (*g*).



$$V = \frac{\Delta V (\text{H}_2)}{\Delta t}$$

Unter der Reaktionsgeschwindigkeit versteht man die Änderung der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers (Δc) in einer bestimmten Zeiteinheit (Δt).

Bei abnehmender Konzentration bekommt der Quotient ein negatives Vorzeichen.

Beachte:

- Dieser Kurvenverlauf ist typisch für eine Messung der (zunehmenden) Produkte
- Da die Gasentwicklung am Anfang schneller als am Ende verläuft, kann man daraus folgern, dass die Reaktionsgeschwindigkeit also nicht konstant ist. Vielmehr nimmt sie im Verlauf der Reaktion ab.
- Das entstehende H₂ - Volumen (V) ist anhängig von der Stoffmenge (n) des entstehendes Gases ($c = n/V$) Generell wäre eine Konzentrationsmessung günstiger. Konzentrationsmessungen sind aber immer sehr aufwändig. Da aber Volumen und Stoffmenge und Konzentration in dem oben genannten mathematischem Verhältnis stehen, ist eine Messung des Volumens generell erlaubt und möglich!
⇒ Es gilt folgender Zusammenhang für die (exaktere) Konzentrationsmessung:

$$V = \frac{\Delta c (\text{Produkt})}{\Delta t} = - \frac{\Delta c (\text{Edukt})}{\Delta t}$$

1 37%ige Salzsäure hat eine Konzentration von 12 mol/l

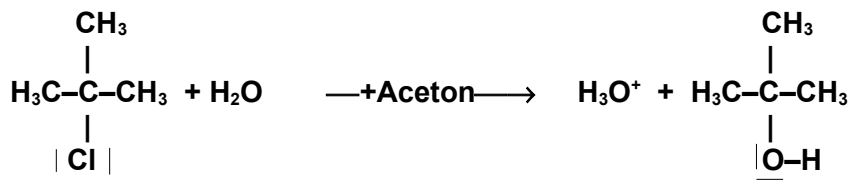
Warum misst man nicht gleich die Konzentration?

Das Problem daran ist, die Konzentration überhaupt zu messen, da sich die Konzentrationen im Reaktionsverlauf natürlich ändern! Wie will man also die Konzentration eines Stoffes bestimmen?

Folgende drei Möglichkeiten bieten sich an:

1. Sind bei einer Reaktion Säuren beteiligt, so ist eine Messung der H^+ Konzentrationen (geht recht leicht mit einem pH-Meter) möglich. Der pH-Wert muss dann nur in die Konzentration der H^+ bzw. H_3O^+ Ionen umgerechnet werden.
2. Sind Ionen bei einer Reaktion beteiligt - und verändert sich deren Anzahl in einer Reaktion (z.B. $H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + (SO_4)^{2-}$ - es entstehen drei Ionen), so ist über die Messung von Leitfähigkeitsänderungen eine Aussage zur Ionenkonzentration möglich.

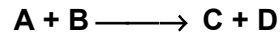
z.B. **Hydrolyse von 2 Chlor-2Methyl-Propan** (Bildung eines Ions)



3. Ändert sich die Durchlässigkeit für Licht bei einer Reaktion, z.B. weil eine trübe Lösung aufklart (oder eine klare Lösung sich trübt), oder wenn im Laufe einer Reaktion eine neue Farbe entsteht, dann kann eine Messung von Extinktionsänderungen mit Hilfe eines Photometers eine Aussage zur Konzentration erleichtern. Ein Beispiel wäre die Entfärbung von Kristallviolett mit OH^- .

Was sollte man messen - Edukte oder Produkte?

Misst man besser die zunehmende Konzentration (oder das Volumen usw...) der Produkte oder die abnehmende der Edukte? Im Grunde ist dies egal! Vergleiche am Ablauf der folgenden Reaktion:

**Es gilt:**

Die Konzentration der Ausgangsstoffe [A] und [B] nimmt gleichermaßen ab.

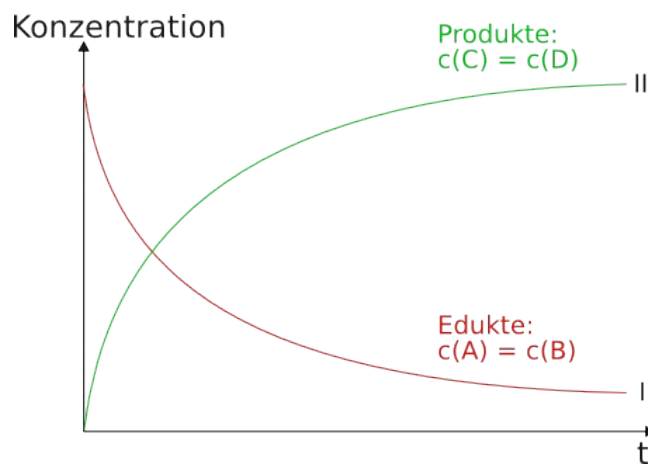
Die Konzentration der Produkte [C] und [D] nimmt zu.

Messung der Edukte:

$$v = \frac{-\Delta c(A)}{\Delta t} = \frac{-\Delta c(B)}{\Delta t} \quad \text{negatives Vorzeichen} \Rightarrow \text{Reaktion führt zu Konzentrationsabnahme!}$$

oder Messung der Produkte:

$$v = \frac{+\Delta c(C)}{\Delta t} = \frac{+\Delta c(D)}{\Delta t} \quad \text{positives Vorzeichen} \Rightarrow \text{Konzentration der Produkte nimmt zu!}$$



Schülerversuch: Untersuchung der Reaktion von Thiosulfationen mit Säure

V: Es werden 1g Natriumthiosulfat in 100ml Wasser aufgelöst. Diese wird auf 4 kleine 100ml Bechergläser verteilt. (Alternativ: 200ml einer 1molaren $S_2O_3^{2-}$ mit 5ml HCl (1molar))
Die Reaktionen beginnen jeweils, wenn etwas HCl zu den einzelnen Lösungen zugefügt wird. Ein Kreidekreuz auf dem Experimentiertisch dient als optisches Merkmal für den Schlusspunkt der Messung.

BG1: 20ml Natriumthiosulfatlösung werden mit HCl versetzt

BG2: 20ml Natriumthiosulfatlösung + 20ml Wasser werden mit HCl versetzt

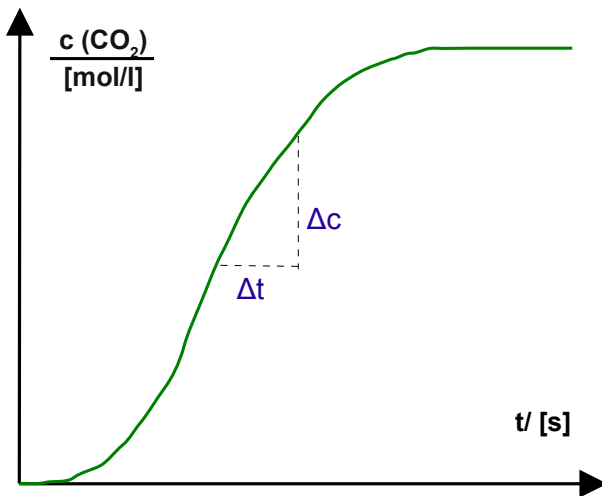
BG3: 20ml Natriumthiosulfatlösung + 40ml Wasser werden mit HCl versetzt

BG4: 20ml Natriumthiosulfatlösung werden auf das doppelte der Raumtemperatur erhöht und mit HCl versetzt

	Beobachtung	Schlussfolgerung
Konzentrations-abhängigkeit	Eine Verringerung der Konzentration um die Hälfte verlangsamt die Reaktionsdauer ca. um die Hälfte	Je höher die Konzentration der Edukte, desto eher kommt es zu wirksamen Zusammenstößen zwischen den Thiosulfationen und den Oxoniumionen (H_3O^+). ⇒ die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu.
Temperatur-abhängigkeit	Eine Erhöhung der Lösungstemperatur beschleunigt die Reaktionsdauer ca. auf ca. das Doppelte.	Je höher die Temperatur, desto stärker ist die Eigenbewegung der Teilchen der Lösung (in diesem Fall der $S_2O_3^{2-}$ und der H_3O^+ -Moleküle). Je stärker ihre Eigenbewegung ist, desto eher kommt es zu wirksamen Zusammenstößen zwischen ihnen. ⇒ die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu.

Messung der Reaktionsgeschwindigkeit

Theoretischer Beispielversuch: Verbrennen von Papier - Messung des entstehenden Kohlenstoffdioxids.



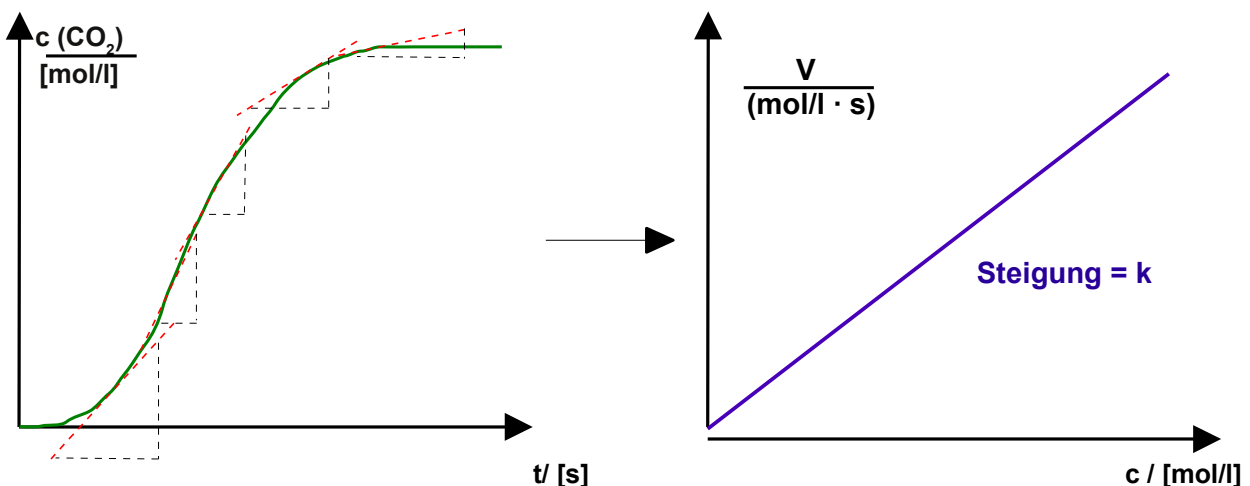
⇒ **Geschwindigkeit der Papierverbrennung:**

$$v = \frac{\Delta c(\text{CO}_2)}{\Delta t}$$

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit grafisch:

Aus dem Konzentrations-Zeit-Diagramm werden die Momentangeschwindigkeiten durch anlegen von Tangenten (z.B. mittels der Kapillarrohrmethode) bestimmt. Dazu muss von jeder Tangente per Steigungsdreieck die Steigung berechnet werden. Je kleiner das Steigungsdreieck dabei wird, desto genauer wird dabei die momentane Geschwindigkeit bestimmt. Mit der Kapillarrohrmethode kann man direkt Momentangeschwindigkeiten bestimmen (⇒ Steigung entspricht der Tangente):

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \bar{v} = \text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Konzentrationsänderung}}{\text{Zeitintervall}}$$



Nachdem die so bestimmten Steigungen der Tangenten errechnet sind, kann man diese Momentangeschwindigkeiten gegen die Konzentration auftragen. Die Steigung dieser neuen Geraden ist k.

Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit

In der Chemie interessiert uns in erster Linie die **mittlere Reaktionsgeschwindigkeit**. Diese ergibt sich als:

$$\bar{v}_R = \Delta V(\text{O}_2) / \Delta t$$

Umrechnung auf die umgesetzte Teilchenzahl:

1 mol eines Gases nimmt unter Normalbedingungen (0°C, 101325 Pa = 1013,25 mbar) ein Volumen von 22,4 l ein.

$$n = V_0 / V_m$$

$$\frac{22,4 \text{ l}}{V} = \frac{1 \text{ mol}}{n}$$

$$\Rightarrow n = 1 \text{ mol} * V (\text{l}) / 22,4 \text{ l}$$

Also ergibt sich für die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\bar{V}_R = \Delta n(\text{O}_2) / \Delta t$$

In unserem Versuch liegt eine **heterogene Reaktion** mit unterschiedliche Phasen vor!
Homogene Reaktionen laufen jedoch in einer Phase ab.

Bei homogenen Reaktionen steht die Teilchenzahl in direktem Zusammenhang mit der Konzentration:

$$\text{Konzentration: } c = n/V$$

Für die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit gilt hier also:

$$\bar{V} = \Delta c / \Delta t$$

Reaktionsgeschwindigkeit = Quotient aus der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers und dem entsprechenden Zeitabschnitt.

Man kann sie erfassen als **Zunahme der Konzentration der Produkte**, dann hat sie ein positives Vorzeichen, oder als **Abnahme der Konzentration der Edukte**, dann hat sie ein negatives Vorzeichen.

Die momentane Reaktionsgeschwindigkeit

Die in einem genügend kleinen Zeitraum gemessene mittlere Reaktionsgeschwindigkeit nennt man momentane Reaktionsgeschwindigkeit. Geschwindigkeit zu **genau einem Zeitpunkt**.

$$V = \lim_{t \rightarrow 0} \Delta c / \Delta t$$

bzw:

$$v_m = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c(\text{CO}_2)}{\Delta t} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right)$$

So lässt sich nun auch leicht die Halbwertszeit (HWZ) für eine Reaktion erster Ordnung bestimmen:

$$\text{HWZ} = t_{1/2} = \ln 2 / k$$

k = Zerfallskonstante

In dieser Halbwertszeit, hat sie die Konzentration des Stoffes um die Hälfte verringert.

Zusatzinformationen:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Zerfallsgesetz>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Halbwertszeit>

Voraussetzungen für das Zustandekommen einer Reaktion - die Stoßtheorie

Damit Teilchen miteinander reagieren können, müssen diese:

1. zusammenstoßen.
2. eine genügend hohe Geschwindigkeit haben, um sich auch zu treffen (sie müssen also genug kinetische Energie haben).
3. die richtige räumliche Orientierung haben.

Teilchenzahl	A: 1 B: 2	A: 2 B: 2	A: 2 B: 3
erfolgsversprechende Zusammenstoßmöglichkeiten	$1 \cdot 2 = 2$	$2 \cdot 2 = 4$	$2 \cdot 3 = 6$

Das Aufeinandertreffen von miteinander reagierenden Teilchen ist bei geringer konzentrierten Lösungen unwahrscheinlicher - die Reaktionsgeschwindigkeit ist geringer

Beispiel:

$A + B \longrightarrow C$ (geschwindigkeitsbestimmender Schritt einer Reaktion)

Ist das Zusammentreffen beider Reaktionspartner wichtig, so ergibt sich:

$$v = k \cdot c(A) \cdot c(B)$$

bimolekulare Reaktion

Erhöht man jetzt die Konzentration, also die Dichte der Teilchen, so erhöht sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei bimolekularen Reaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Produkt der Konzentration der beiden Edukte.

Herleitung über die Stoßzahl s :

$$s \sim N(A) \cdot N(B)$$

$$\text{mit } N = n \cdot N_A$$

$$\Rightarrow s \sim n(A) \cdot N_A \cdot n(B) \cdot N_A$$

$$\text{mit } c = n/V \Leftrightarrow n = cV$$

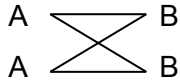
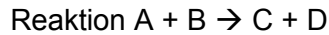
$$\Rightarrow s \sim c(A) \cdot V \cdot N_A \cdot c(B) \cdot V \cdot N_A$$

$$\text{mit } V, N_A = \text{konst}$$

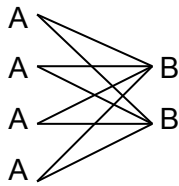
$$\Rightarrow s \sim c(A) \cdot c(B)$$

$$\Rightarrow v \sim c(A) \cdot c(B)$$

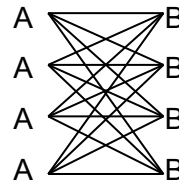
$$\Rightarrow v = k \cdot c(A) \cdot c(B)$$

Weitergehendes Beispiel:

4 Möglichkeiten
für Zusammenstöße



8 Möglichkeiten
für Zusammenstöße



16 Möglichkeiten
für Zusammenstöße

Bei großen Konzentrationen sind viele Moleküle im Reaktionsgefäß vorhanden. Die Wahrscheinlichkeit für einen Zusammenstoß, bei dem die Moleküle zum Reaktionsprodukt reagieren, ist folglich sehr hoch \square die Reaktion läuft schnell ab.

Die Zahl der Zusammenstöße pro Zeiteinheit (also auch die Geschwindigkeit der Reaktion) ist umso größer, je mehr Teilchen in der Volumeneinheit vorhanden sind (=Konzentration).

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist damit proportional dem Produkt der Konzentrationen der Stoffe A und B:

$$v = k \cdot c(A) \cdot c(B)$$

 k = Geschwindigkeitskonstante

- Die Geschwindigkeitskonstante ist charakteristisch für eine Reaktion!
- Die Geschwindigkeitskonstante ist abhängig von der Temperatur!

Die Geschwindigkeitskonstante k ist ein Maß für die Zahl der erfolgreichen Zusammenstöße

Zusatzinformationen:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Stoßtheorie>

Die Arrheniusgleichung

Svante August Arrhenius (1859 - 1927) war ein schwedischer Chemiker. Nach seiner Gleichung ist es möglich die quantitative Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k von der Temperatur zu berechnen. Für seine Leistungen erhielt er den Nobelpreis.

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_A}{R \cdot T}\right)} \quad \text{bzw:} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T}$$

A = präexponentieller Faktor oder Frequenzfaktor (entspricht nach der Stoßtheorie dem Produkt aus der Stoßzahl Z und dem Orientierungsfaktor P)

E_A = Aktivierungsenergie in [J/mol]

R = universelle Gaskonstante (=8,314 J/ [K·mol])

T = absolute Temperatur in [K]

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Wichtig: Die Kelvinskala

Alle Temperaturangaben sind in Kelvin (nicht in Grad Celsius). Dabei gilt:

- K ist eine SI-Einheit
- 1°C entspricht 1K (ohne Gradzeichen!)
- - 273,15K ist der absolute Nullpunkt
- 0°C = 273,15K; 25°C entsprechen demzufolge 298,15K
- Im Laboralltag verzichtet man meist bei Umrechnungen auf die 0,15K, so dass 25°C also 298K entsprechen.

Zusatzinformationen:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Arrhenius-Gleichung>

http://de.wikipedia.org/wiki/Svante_Arrhenius

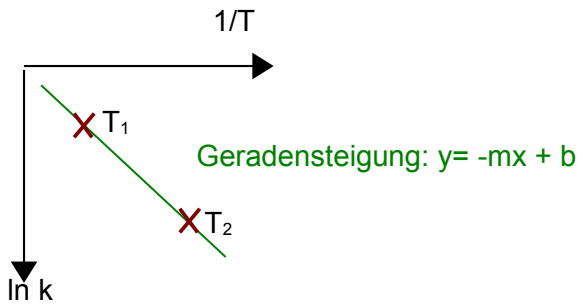
<http://de.wikipedia.org/wiki/Kelvin>

http://de.wikipedia.org/wiki/Absoluter_Nullpunkt

Berechnung der EA mithilfe der Arrheniusgleichung (nur LK)

Die logarithmierte Form der Arrheniusgleichung lautet:

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



Trägt man $\ln k$ gegen $1/T$ auf, so erhält man eine Gerade der allgemeinen Gleichung $y = -mx + b$,

$$x = 1/T$$

$$y = \ln k$$

$$m = -E_A / R$$

$$b = \ln A$$

Mit dieser Geraden lässt sich nun leicht die Aktivierungsenergie E_A ermitteln. Dazu muss man nur die Steigung der Geraden berechnen: $E_A = -m \cdot R$

Hat man nun eine Messung mit zwei Punkten (also bei zwei verschiedenen Temperaturen (mit mindestens 5K Abstand)), lässt sich die Aktivierungsenergie leicht durch Subtraktion der Punkte voneinander bestimmen:

Es gilt für T_1 :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T_1}$$

Es gilt für T_2 :

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T_2}$$

Subtraktion der Gleichung (T_2) von Gleichung (T_1):

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_A}{R} \cdot \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

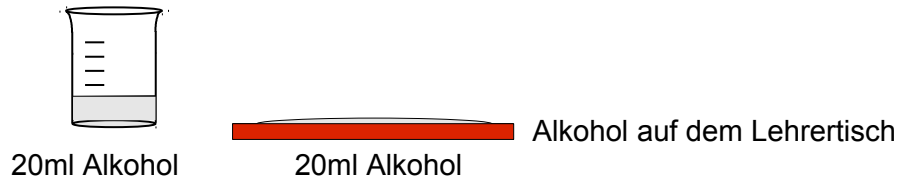
Auflösen nach E_A ergibt die Lösung:

$$E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_1 - T_2)} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

Die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit

a) Einfluss des Verteilungsgrades auf die Reaktionsgeschwindigkeit

V: Gleiche Volumina von Alkohol (Spiritus) wird in einer kleinen (oder einem engen Becherglas) und einer großen Verbrennungsschale (bzw. auf dem Lehrertisch) entzündet.



B: Der Alkohol im engen Becherglas brennt deutlich länger.

Warum brennt der Alkohol im Glas länger?

→ Die Kontaktfläche an der die Verbrennung stattfindet, ist im 2. Versuch größer.

Die

Sauerstoff kann nur an der Oberfläche an der Verbrennung teilnehmen.

S: Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Verbrennung ist von Größe der Flüssigkeitsoberfläche abhängig, an der Luft und Alkohol in Kontakt stehen. (Grund: O_2 kann nur an der Oberfläche mit dem Ethanol reagieren).

Bei Reaktionen, die in einer Phase ablaufen nennt man homogenen Reaktionen. Befinden sich die Reaktionspartner in verschiedenen Phasen, so spricht man von heterogenen Reaktionen.

Bei heterogenen Reaktionen wächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Oberfläche an der die Reaktionspartner miteinander Kontakt haben.

Aufgaben:

1. Welcher wichtige Umwelteinfluss könnte die Reaktionsgeschwindigkeit noch beeinflussen?
2. Zeichne Kurven der Reaktionsgeschwindigkeit beider Verbrennungen in ein Diagramm

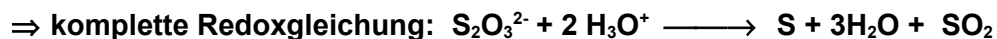
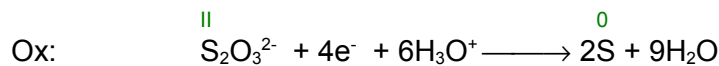
b) Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

V: Thiosulfatlösung wird mit Salzsäure im Wasserbad angesäuert (z.B.: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$; $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$) Der Versuch wird bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Reaktionsdauer bis zum Eintritt der Trübung wird mit einer Stoppuhr (mithilfe eines Kreuzes unter dem Becherglas) gemessen. Wenn das Kreuz nicht mehr sichtbar ist, gilt die Reaktion als beendet.

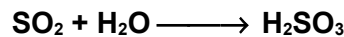
B:

T [°C]	T [K]	Reaktionsdauer [s]	1/t [s ⁻¹]
20	293	76	$1,3 \cdot 10^{-3}$
30	303	38	$2,6 \cdot 10^{-3}$
40	313	56	$1,8 \cdot 10^{-3}$

S: In dieser Reaktion wird Schwefel aus dem Thiosulfat sowohl oxidiert, also auch reduziert. Eine solche Reaktion nennt man auch Disproportionierung.

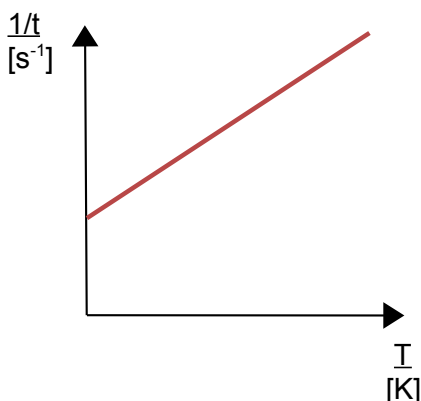


Der entstehende Schwefel fällt als wasserunlöslicher Feststoff aus und sorgt so für die Trübung. In einer Folgereaktion reagiert das Schwefeldioxid noch mit Wasser zu schwefliger Säure (Reaktion von einem Nichtmetalloxid mit Wasser):



Betrachtet man nun die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, so stellt man bei guten Messungen fest, dass eine Temperaturerhöhung um 10K die Reaktionsdauer sich ca. halbiert und somit die Reaktionsgeschwindigkeit ca. um den Faktor zwei steigt.

Trägt man nun die Zeit (hier 1/t) gegen die Temperatur auf, so erhält man im Idealfall eine Gerade:



RGT-Regel (Reaktionsgeschwindigkeit - Temperatur - Regel)
 Bei einer Temperaturerhöhung um 10 K (10°C) verdoppelt bis verdreifacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit.

Aufgaben:

1. Die Reaktion von jeweils einem mol Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgasreaktion) dauert bei Raumtemperatur ca. 10^8 Jahre, bei 730 °C ca. 10^{-5} s. Erkläre den Unterschied.
2. Wieso haben wir eine Auftragung $1/t$ gewählt ?

Zusatzinformationen:

[http://de.wikipedia.org/wiki/Kinetik_\(Chemie\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Kinetik_(Chemie))

<http://de.wikipedia.org/wiki/Disproportionierung>

Die Reaktionsordnung

Die Reaktionsordnung ist eine Beschreibung einer Reaktion, welche angibt, wie viele Eduktteilchen miteinander reagieren, um eine bestimmte Anzahl an Produkt-Teilchen zu bilden.

Bei der folgenden hypothetischen Reaktion würden 2 Teilchen A gleichzeitig mit einem Teilchen B und einem Teilchen C miteinander kollidieren müssen, damit ein Teilchen E entsteht:



Das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz dazu:

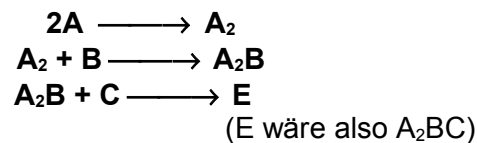
$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B] \cdot [C]$$

Beachte, dass die 2, welche in der Reaktionsgleichung vor dem A steht, im Geschwindigkeitsgesetz zum Exponenten wird! Diese Reaktion würde also eine Reaktion vierter Ordnung sein.

⇒ Die Reaktionsordnung ergibt sich aus der Summe der Exponenten der Konzentrationen.

Natürlich ist es sehr unwahrscheinlich, dass genau 4 Teilchen zum richtigen Zeitpunkt, mit der richtigen Energie und der richtigen Orientierung zueinander aufeinander treffen. Deshalb sind Reaktionen vierter Ordnung fast ausgeschlossen.

Am häufigsten sind Reaktionen zweiter oder manchmal dritter Ordnung, da es nun mal wahrscheinlicher ist, dass zunächst zwei Teilchen zusammen treffen, ein Zwischenprodukt bilden, dieses Zwischenprodukt dann erneut mit einem weiteren Teilchen kollidiert usw...:



Es gibt auch Reaktionen nullter und erster Ordnung. Sie stellen innerhalb der Chemie Sonderfälle dar, und sind eher in der Physik zu finden.

Sonderfall Ammoniak Synthese:

Stickstoff und Wasserstoff reagieren mit einem glühenden Nickeldraht als Katalysator zu Ammoniak. Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint für Hin- und Rückreaktion unabhängig von der Ammoniakkonzentration zu sein. Außerdem ist die Reaktionsordnung für beide Reaktionen scheinbar verschieden. Kann das sein?

Theoretisch folgt aus der Reaktionsgleichung doch, dass die Reaktionsordnung für Hinreaktion 4 und für die Rückreaktion 2. ist!

⇒ Das tatsächliche Geschwindigkeitsgesetz lässt sich nicht ohne weiteres aus der Reaktionsgleichung ableiten, sondern muss experimentell bestimmt werden.

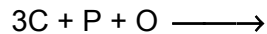
In der Regel ist es so, dass es in der Praxis nur einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gibt und der gerade die Ordnung der Gesamtmolekularität hat!

⇒ In der Thermodynamik ist eine Reaktion 4. Ordnung zwar möglich, kinetisch sind solche Reaktionen 4. Ordnung aber wenig wahrscheinlich, wenn auch nicht unmöglich!

Also, vermutlich musst Du einfach zwischen theoretischer Ordnung und tatsächlicher kinetischer unterscheiden. Und da kann es sein, dass der Kat alles so langsam macht, dass man sowas wie pseudo-nullter Ordnung hat!

Aufgaben:

1. Bestimme die Reaktionsordnung und den Besitzer (!) des folgenden Produkts:



a) Reaktionen nullter Ordnung

Eine solche Reaktion ist unabhängig von der Konzentration der Edukte, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist konstant und ändert sich nicht.

**Eine Reaktion nullter Ordnung ist unabhängig von der Konzentration der Reaktionspartner!
 ⇒ die Reaktionsgeschwindigkeit ist konstant:**

Man findet solche Reaktionen in seltenen Fällen, wenn z.B. eine lichtabhängige Reaktion (=photochemische Reaktion - dann ist k nur Lichtintensität abhängig!) oder katalytische Reaktionen vorliegen.

$$v = - \frac{\Delta c_A(t)}{\Delta t} \quad \text{bzw. :} \quad k_0 = - \frac{d(A)}{dt}$$

wobei:

v = Reaktionsgeschwindigkeit

$C_A(t)$ = Konzentration des Stoffes A zum Zeitpunkt t

t = Zeit

k = Geschwindigkeitskoeffizient / Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

b) Reaktionen erster Ordnung

Bei katalytischen Reaktionen oder radioaktivem Zerfall ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration eines zerfallenden Stoffes abhängig.

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

Integriert: $[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$

mit

$[A]_t$ – Konzentration von A zur Zeit t

$[A]_0$ – Anfangskonzentration von A

c) Reaktionen zweiter Ordnung

Es gibt zwei Möglichkeiten:

1. Zwei Edukte reagieren zu einem oder mehreren Produkten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von den Konzentrationen der beiden Ausgangsstoffe:

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

2. Oder nur ein Stoff reagiert zu dem Produkt, aber dies mit sich selbst:

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

integriert:

$$[A]_t = \frac{1}{k \cdot t + (1/[A]_0)}$$

wobei:

[A] = Konzentration des Stoffes A

[B] = Konzentration des Stoffes B

Die meisten bimolekularen Reaktionen in Flüssigkeiten oder Feststoffen reagieren nach 2. Reaktionsordnung miteinander.

d) Reaktionen dritter Ordnung

Drei Edukte reagieren miteinander. Solche trimolekularen Reaktionen sind eher selten. Es würden in der Realität, eher als Reaktion zweiter Ordnung die Edukte untereinander reagieren.

Ein solches seltenes Beispiel einer wirklich trimolekularen Reaktion ist die Atomrekombination:



Es gilt dann:

$$v = - \frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^3$$

Integrierte Form:

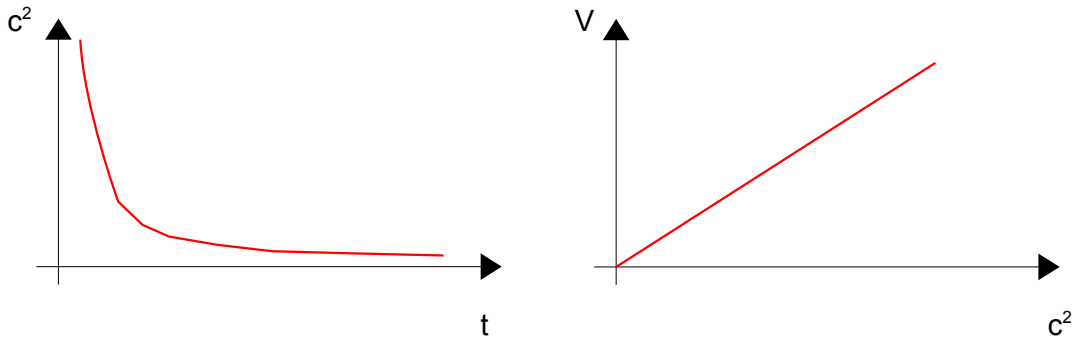
$$\frac{1}{[A]_0^2} - \frac{1}{[A]_t^2} = -4k \cdot t$$

Zusatzinformationen:

[http://de.wikipedia.org/wiki/Kinetik_\(Chemie\)#Die_Reaktionsordnung](http://de.wikipedia.org/wiki/Kinetik_(Chemie)#Die_Reaktionsordnung)

Reaktionen 2. Ordnung

z.B. Verseifung ein Di-Ethyl-Ester



$$\Rightarrow V = k \cdot [\text{Ester}] \cdot [\text{OH}^-]$$

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Temperatur und Konzentration

V1: Reaktion von Zn mit HCl in verschiedenen temperierten Wasserbädern (in 10°C Schritten)

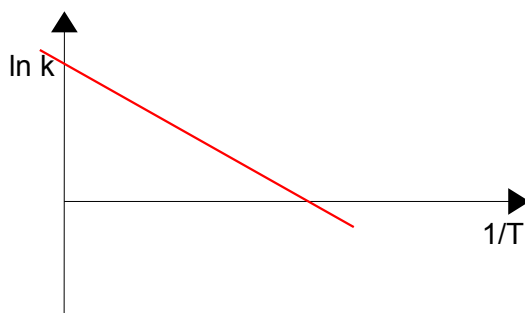
S1: RGT Regel

V2: Reaktion von Zn mit HCl mit verschiedenen Säuren steigender Konzentration

S2: Je größer die Konzentration der beteiligten Stoffe, desto größer ist die Reaktionsgeschwindigkeit.

Einführung in die Arrheniusgleichung

Mit den in V1 gewonnenen Konstanten kann eine Arrheniusauftragung gemacht werden, und so die Aktivierungsenergie und die Arrheniuskonstante bestimmt werden.



$$y = b + m \cdot x$$

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta H_{\text{Aktivierung}}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

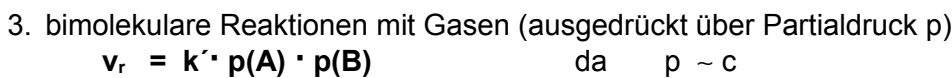
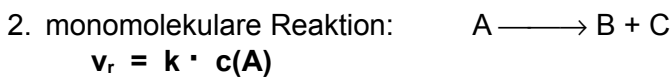
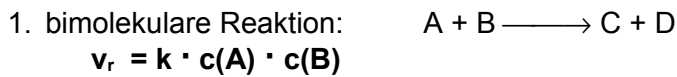
² Normalerweise liegt ein Gleichgewicht vor, allerdings wird durch den Einsatz von Hydroxidionen (anstelle von Wasser) eine Rückreaktion verhindert.

Zusammenfassung 1

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von:

- a) den chemischen Eigenschaften der Reaktionspartner
- b) dem Verteilungsgrad (bzw. Oberfläche) und der Durchmischung der Reaktionspartner
- c) der Konzentration

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration



Zusammenfassung: Reaktionen sind in ihrer Geschwindigkeit abhängig von:

- der Aktivität (entspricht der effektiven Konzentration)
- Minimal auch dem Verhältnis der Menge der Edukte im Verhältnis zur Menge der Produkte
- der Temperatur
- der Stoßenergie
- der Anwesenheit von Katalysatoren
- vom Partialdruck (nur bei Gasreaktionen)
- der Orientierung und der Ausrichtung großer Reaktionspartner (Enzyme, Katalysatoroberfläche) beim Zusammenstoß
- dem Zerteilungsgrad

Erklärung für die Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen

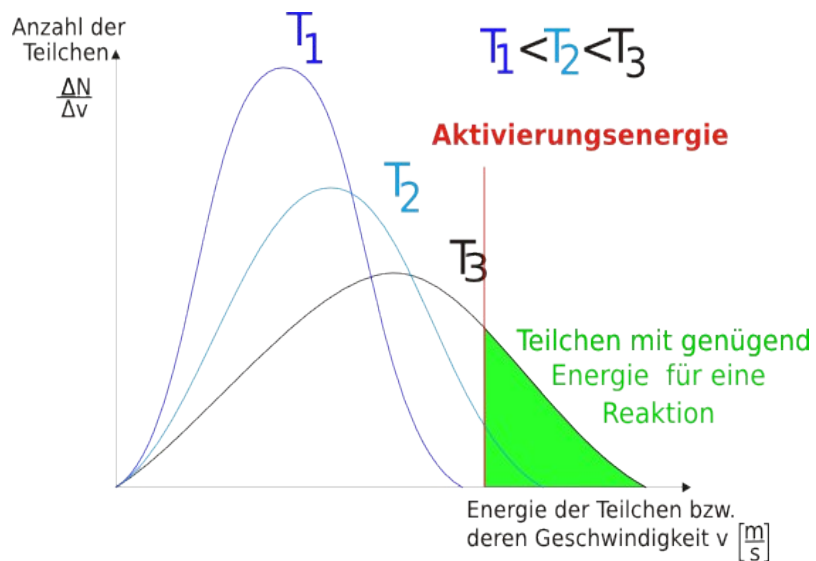
Vorversuch: Lege die Köpfe von Zündhölzern auf eine heiße Platte:

Vermutung: Bei einer höheren Temperatur der Platte, hat vermutlich ein größerer Anteil der Teilchen die erforderliche Mindestenergie (Mindestgeschwindigkeit) und kann sich so selbst entzünden

⇒ **Bei einer höheren Temperatur ändert sich die Energieverteilung.**

a) Kinetische Energie in Abhängigkeit von der Temperatur

Mit zunehmender Temperatur nimmt bei chemischen Reaktionen die Anzahl der Teilchen mit höherem Energiegehalt (=höherer kinetischer Geschwindigkeit) zu. Dadurch nimmt die Anzahl der Zusammenstöße zu. Außerdem sind die Zusammenstöße „stärker“ (also energiereicher).



Bei geringen Temperaturen sind die Zusammenstöße hingegen weniger häufig und oft reicht auch die Energie der Zusammenstöße für eine wirksame Reaktion nicht aus. So lässt sich ein Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff lange aufbewahren, ohne dass eine Reaktion stattfindet.

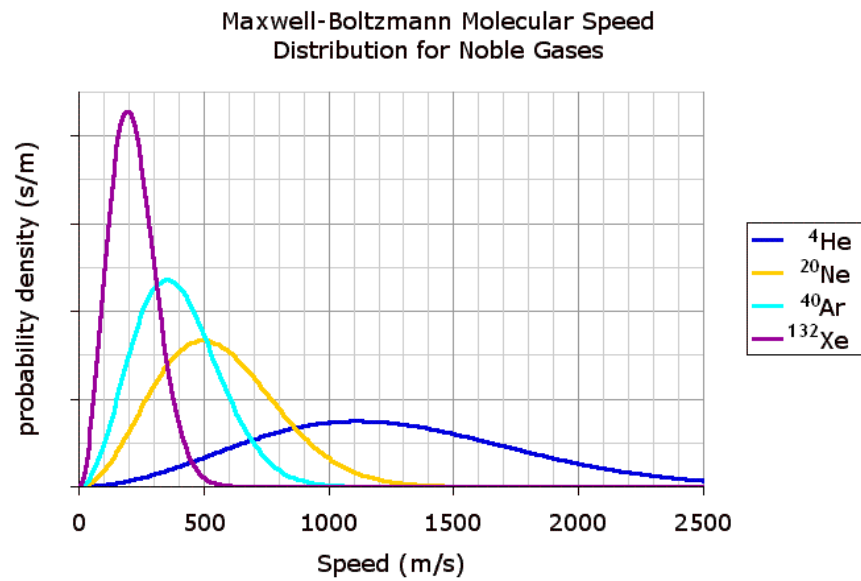
Diese Art der Auftragung wird Maxwell-Boltzmann-Verteilung genannt.

Aktivierungsenergie

Damit im eben genannten Beispiel von Wasserstoff und Sauerstoff eine Reaktion stattfindet, muss ein Energiebetrag beim Zusammentreffen von Teilchen erreicht, bzw. überschritten werden, damit überhaupt eine Reaktion stattfinden kann.

Nur wirksame Zusammenstöße führen zu einer chemischen Reaktion. Zu einem wirksamen Zusammenstoß gehören neben der notwendigen Energie auch die günstigen Orientierung der Reaktionsteilchen.

Die Maxwell-Boltzmann Verteilung



Quelle Bild: Public domain by wikipediauser Pd Bailey - thank you <http://en.wikipedia.org/wiki/Image:MaxwellBoltzmann.gif>

Zusatzinformationen:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Maxwell-Boltzmann-Verteilung>

Anwendungsbereiche für die RGT-Regel

- Biologie: wechselwarme Tiere (Stoffwechselforgänge sind schneller)
Pflanzen wachsen in Wärme schneller. Schneevalgen wachsen bei 0°C extrem langsam.
- Haushalt: Reinigungsvorgänge (zum Waschen wird heißes Wasser verwendet).
- Technik: Ammoniak-Synthese (Haber-Bosch-Verfahren)
Erhitzen chemischer Reaktionen mit dem Bunsenbrenner
usw.

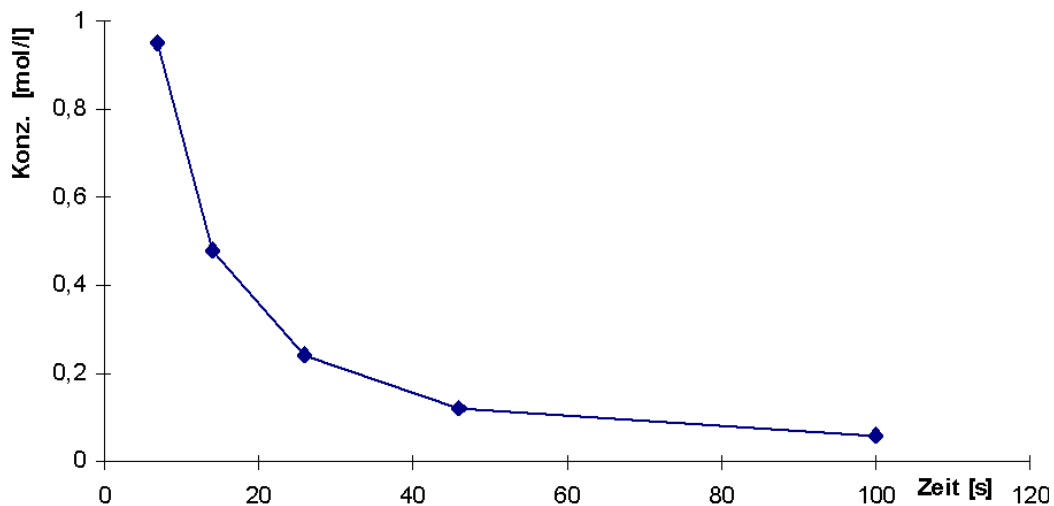
Aufgaben:

1. Die Reaktion von jeweils einem mol Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgasreaktion) dauert bei Raumtemperatur ca. 108 Jahre, bei 730°C ca. 10^{-5} s. Erkläre den Unterschied.

c) Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Versuch: Reaktion von Thiosulfat mit HCl unter dem Konzentrationsaspekt.

Glas	V (S ₂ O ₃ ²⁻) [ml]	V (H ₂ O) [ml]	V (HCl) [ml]	c (S ₂ O ₃ ²⁻) [mol/l]	Zeit t [s]	1/t [s ⁻¹]
1	100	0	5	0,95	7	0,142857
2	50	50	5	0,48	14	0,0714285
3	25	75	5	0,24	26	0,03846
4	12,5	88	5	0,12	46	0,021739
5	6	92	5	0,06	100	0,01

Geschwindigkeitsdiagramm:

Was kann man aus dem Diagramm (oder aus den Daten) über die Reaktionsgeschwindigkeit ablesen?

- Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, bei Abnahme der Konzentration (1/2)

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Konzentration der beteiligten Stoffe abhängig. Je größer die Konzentration ist, desto größer ist auch die mittlere RG.

Wie kann man sich das erklären und wer reagiert bei dieser Reaktion miteinander?

- Thiosulfatteilchen mit Proton.

Was muss passieren, damit die Teilchen miteinander reagieren können?

⇒ ein Aufeinandertreffen der Teilchen ist erforderlich.

Zusammenfassung 2

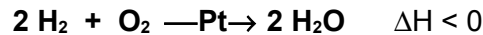
- Bei Reaktionen reagieren immer Edukte zu Produkten.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit misst man also durch die Entstehung der Produkte oder das „Verschwinden“ der Edukte.
- Misst man das Verschwinden der Edukte, so erhält die Reaktionsgeschwindigkeit definitionsgemäß ein negatives Vorzeichen.
- Von Interesse ist für Chemiker besonders die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit: $v_v = \Delta V / \Delta t$
- Messen lässt sich praktischerweise das Entstehen oder Verschwinden eines Volumens (bei Gasreaktionen) oder die Zunahme oder Abnahme der Stoffmenge (n) eines Teilchens, da die Stoffmenge zum Volumen in direkt proportionaler Beziehung steht: $n = V_0 / V_m$ ($V_m = 22,4 \text{ l/mol}$)
- Für solche Reaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit : $v_n = \Delta n / \Delta t$
- Als dritte Methode kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Änderung von Stoffmengenkonzentration (c) gemessen werden (leicht in wässrigen Systemen durch z.B. passende Ionennachweise). Bei solchen Reaktionen ist die Konzentration der Stoffmenge direkt proportional: $c = n/V_{(Lsg.)}$, wobei $V_{(Lsg.)}$ als konstant angenommen werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also $v_c = \Delta c / \Delta t$.

Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysator

V1: In den Wasserstoffstrom wird feinverteiltes Platin gehalten (oder platinisiertes Platin).

B: Ohne einen Funken entzündet sich der Wasserstoff.
Das Platin sieht nach dem Entzünden genauso aus wie vorher!

S: Platin scheint die Aktivierungsenergie herabzusetzen. AN der Reaktion nimmt es nicht teil. Es dient als Katalysator.



V2a: Entzünden von Zucker mit dem Bunsenbrenner.

V2b: Entzünden von Zucker und etwas Zigarettenasche mit dem Bunsenbrenner.

B: Nur in Gegenwart von Asche kann Zucker entzündet werden.

S: Ganz offensichtlich brennt nicht die Asche, da sie ja schon verbrannt ist. Vielmehr ermöglicht sie erst das Ablaufen der Reaktion. Die Asche ist in diesem Fall ein Katalysator. Den Wasserstoff hingegen kann sie nicht entzünden!

**Katalysatoren verringern die Aktivierungsenergie einer Reaktion.
Dadurch erhöhen sie die Reaktionsgeschwindigkeit!
Sie liegen nach der Reaktion unverändert vor, können jedoch während der Reaktion eine
Bindung mit mindestens einem Reaktionspartner eingehen.
Katalysatoren sind reaktionsspezifisch - sie wirken also selektiv.**

Man unterscheidet:

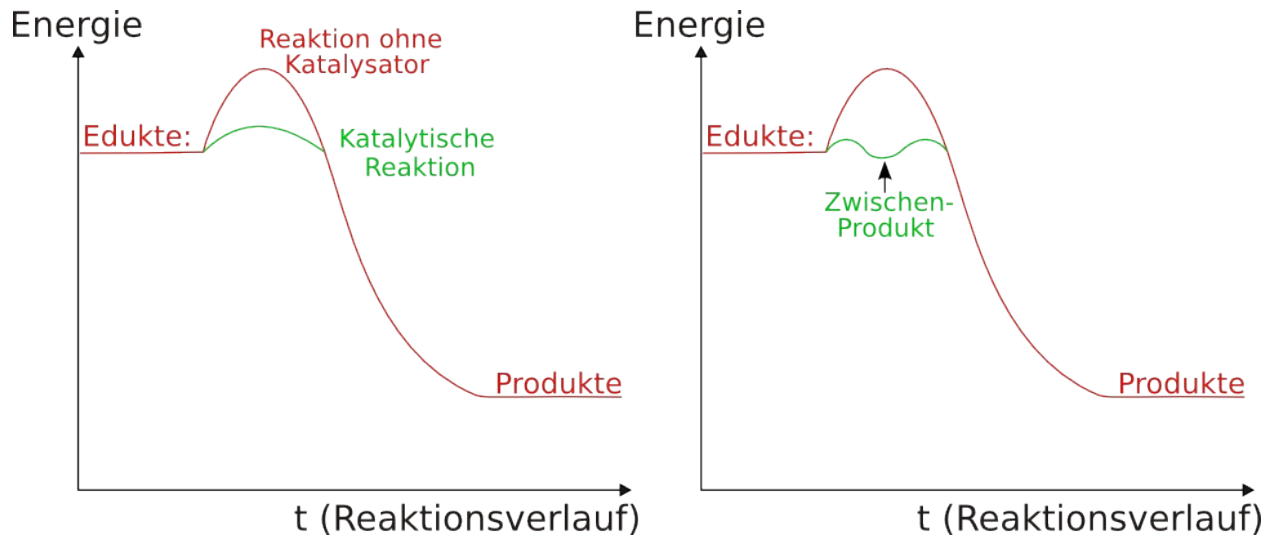
Homogene Katalyse: Katalysator und Edukte liegen in selber Phase (z.B. gelöst in Wasser) vor.

Heterogene Katalyse: Katalysator und Edukte liegen in verschiedenen Phasen vor.
z.B.: fester Katalysator und gasförmige Edukte
(wie z.B. im Auto, bei der Ammoniak-Synthese oder der Wasserstoff-
Verbrennung mit Platin).

Wirkungsweise von Katalysatoren

Katalysatoren setzen die Aktivierungsenergie herab.

⇒ mehr Teilchen haben die Mindestenergie für wirksame Zusammenstöße!



Die Wirkung eines Katalysators beruht auf

- Der Bildung einer Zwischenverbindung

$$A + \text{Kat} \rightarrow \text{AKat}$$

$$\text{AKat} + B \rightarrow \text{AB} + \text{Kat}$$
- Der Oberflächenwirkung (z.B. bei Pt, Pd, Ni)
(siehe zum Beispiel Döbereiners Feuerzeug)
Die Wirkung beruht auf
 - auf Schwächung von Bindungen
 - räumliche Annäherung der Reaktanden
 - räumliche Fixierung

Für Gleichgewichte gilt:

Katalysatoren beschleunigen die Hin- und Rückreaktion gleichermaßen und ändern also die Lage eines Gleichgewichtes nicht.

Zusatzinformationen:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Katalysator>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Katalyse>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Autokatalyse>

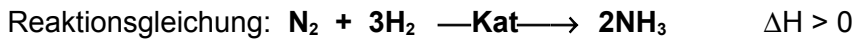
http://de.wikipedia.org/wiki/Homogene_Katalyse

http://de.wikipedia.org/wiki/Heterogene_Katalyse

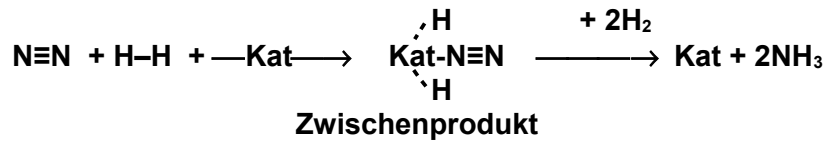
<http://de.wikipedia.org/wiki/Katalysatorgift>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Biokatalysator>

http://de.wikipedia.org/wiki/Johann_Wolfgang_Döbereiner#Katalyse_und_das_Döbereiner-Feuerzeug

Großtechnische Anwendung: Synthese von Ammoniak (das Haber-Bosch Verfahren)

Wie man schon an der Reaktionsenthalpie erkennt, ist Stickstoff extrem inert (=reaktionsträge)!

Mechanismus:

Der Katalysator verbindet sich kurzzeitig mit beiden Edukten. Er „hilft“ so bei der Spaltung der extrem stabilen Edukte.

Übersicht über industrielle katalytische Verfahren

Verfahren	Produkt	Katalysator	Bedingung
Ammoniaksynthese	NH_3	Eisen/ Al_2O_3	$T = 450\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$; $p = 25\text{-}40\text{ MPa}$
Methanolsynthese	CH_3OH	$\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, oder $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ oder CuO/ZnO	$T = 210\text{-}280\text{ }^\circ\text{C}$; $p = 6\text{ MPa}$
Schwefelsäureherstellung	H_2SO_4	V_2O_5	$T = 400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$
Salpetersäureherstellung (=Ostwaldverfahren)	HNO_3	Platin/Rhodium	$T = 800\text{ }^\circ\text{C}$

Biokatalysatoren

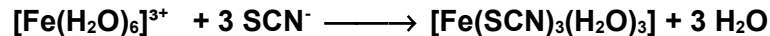
Siehe Kapitel Biologie „Eiweiße und Enzyme“

Enzyme sind äußerst effektive Biokatalysatoren. Sie setzen die Aktivierungsenergie herab und ermöglichen so Stoffumsetzungen selbst bei Körpertemperatur und darunter!

Biokatalysatoren werden durch Schwermetalle vergiftet und durch Hitze zerstört.

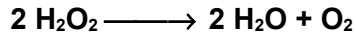
Wiederholungsaufgaben

1. Nenne Kennzeichen chemischer Reaktionen.
2. Welche Aussagen kann ein Energiediagramm treffen?
3. Erstelle für jeweils frei gewählte Reaktionen ein exothermes und ein endothermes Energiediagramm
4. Wie unterscheiden sich Standard- und Normalbedingungen?
5. Was versteht man unter Reaktionsgeschwindigkeit? Wie unterscheiden sich dabei mittlere und momentane Reaktionsgeschwindigkeit?
6. Wie kann man die Reaktionsgeschwindigkeit messen? Nenne verschiedene praktische Möglichkeiten.
7. Was versteht man unter Gibb'scher freier Enthalpie und unter Entropie.
 1. Welche Faktoren beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit?
 2. Nenne Möglichkeiten Reaktionsgeschwindigkeiten zu messen.
 3. Welchen Einfluss hat die Orientierung eines Moleküls dabei?
 4. Erkläre den Zusammenhang zwischen Oberfläche (Verteilungsgrad) und der Reaktionsgeschwindigkeit.
 5. Erkläre die Stoßtheorie und erstelle dazu die passende Maxwell-Boltzman-Vertielung.
 6. Wie kann man erklären, dass bei höheren Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit steigt?
 7. Nenne ein Beispiel für die Konzentrationsabhängigkeit chemischer Reaktionen.
 8. Wie kann man die Konzentrationsabhängigkeit mit der Stoßtheorie erklären?
 9. Eine Reaktion läuft in mehreren Teilschritten ab. Wie kann man das Gesetz für die Reaktionsgeschwindigkeit aufstellen?
 10. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion bildet ein Eisen(III)ion mit Thiocyanat einen Komplex (siehe Gleichung). Wie lautet das dazugehörige Geschwindigkeitsgesetz?



11. Wie lautete das Geschwindigkeitsgesetz bei einer monomolekularen Gas?
12. Was ist die RGT-Regel? Welchen Zusammenhang spiegelt sie wieder? Erkläre.
13. Bei 22°C läuft eine Reaktion in 80s ab. Wie lange braucht's ungefähr bei 62°C?
14. Stelle die Redoxreaktionsgleichung der Reaktion von Natriumthiosulfatlösung mit HCl auf. Erkläre dabei auch den Niederschlag.
15. Bei der Reaktion von Natriumthiosulfatlösung mit HCl entsteht das Gas SO₂. Warum wurde keine Gasentwicklung beobachtet?
16. Wie lautet die Arrheniusgleichung? Wie kann man mit ihr k bzw. die Aktivierungsenergie bestimmen?
17. Distickstoffpentoxid zerfällt in Stickstoffdioxid und Sauerstoff. Bei einem Versuch werden 3,24g Distickstoffpentoxid eingesetzt. Die Reaktion läuft mit einer Geschwindigkeit von $v_r = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/s. Wie viel Zeit vergeht, bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist? (Tipp: Betrachten Sie bei Ihrer Rechnung die Sauerstoffentwicklung als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit !)
18. Eine Zinkgranalie und die gleiche Masse an Zinkpulver reagieren Salzsäure
 - a) Stelle die Reaktionsgleichung auf
 - b) Was für ein Reaktionstyp liegt vor?
 - c) Wie unterscheiden sich die Reaktionsgeschwindigkeiten
 - d) Finde Wege die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen.
19. Magnesium reagiert mit Salzsäure. Nach 1min. misst man ein Wasserstoffvolumen von 30ml.
 - a) Stelle die Reaktionsgleichung auf und benenne alle Stoffe
 - b) Bestimme die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit v_r in mol/s
20. Salzsäure reagiert auch mit Calciumcarbonat. Es bildet sich wiederum ein Gas. Nach 2min. wird eine Massenabnahme von 0,960g gemessen. Berechne die mittlere Änderung der Stoffmenge des Kohlenstoffdioxids. $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol}$
21. Erkläre, wie Katalysatoren wirken und nenne mehrere Beispielreaktionen dafür.
22. Welchen Einfluss haben Katalysatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit?

23. Wie unterscheidet sich das Energiediagramm einer katalytischen Reaktion, von dem einer herkömmlichen Reaktion.
24. Wie kann man die Selektivität von Katalysatoren erklären?
25. Erkläre mithilfe der Maxwell-Boltzmann-Verteilung, warum katalysierte Reaktionen nicht eine geringere Aktivierungsenergie haben, sondern auch, warum sie schneller ablaufen.
26. Nenne weitere Merkmale von katalytischen Reaktionen.
27. Die Wasserstoffperoxidkonzentration einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung nimmt bei der folgenden Reaktion ab:



Es liegen folgende Konzentrationen vor:

$$c_0 (\text{H}_2\text{O}_2) = 0,98 \text{ mol/l}$$

$$c_1 (\text{H}_2\text{O}_2) = 0,74 \text{ mol/l}$$

Berechnen Sie den zugehörigen Zeitabschnitt, wenn die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit $v_r = -7,48 \text{ mol/l}\cdot\text{s}$ im betrachteten Zeitabschnitt ist.