

## Mathematische Beschreibung und Datenauswertung

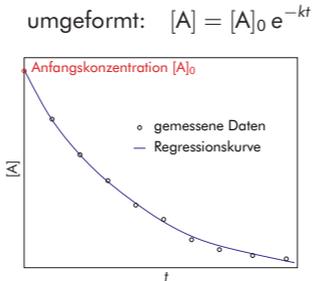
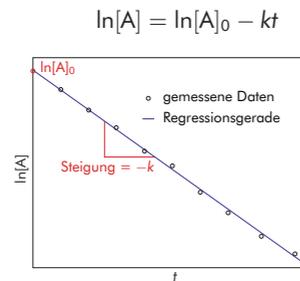
Wie wir oben gesehen haben, liefert die theoretische Betrachtung der Reaktionskinetik Geschwindigkeitsgesetze in Form von Differenzialgleichungen. Diese beschreiben die Reaktionsgeschwindigkeit, also die 1. Ableitung der Messdaten (z. B. Eduktkonzentration als Funktion der Zeit). Um Theorie und Daten zu vergleichen, muss die Differenzialgleichung gelöst, also in eine Gleichung ohne Differenzialterme umgeformt werden. Dies gelingt durch a) Separation der Variablen, b) Integration, c) Interpretation der Integrationskonstanten. Beispiel: Das Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion erster Ordnung lautet

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad \text{oder umgestellt:} \quad \frac{1}{[A]} d[A] = -k dt$$

In der umgestellten Form haben wir die Variablen getrennt: Die linke Seite hängt nur von  $[A]$  ab und die rechte Seite nur von  $t$ . Dadurch können wir nun beide Seiten integrieren (links nach  $[A]$  und rechts nach  $t$ ), um einen Ausdruck für die Konzentration als Funktion der Zeit ohne Differenzialterme zu erhalten:

$$\int \frac{1}{[A]} d[A] = \int -k dt \quad \therefore \quad \ln[A] = c - kt$$

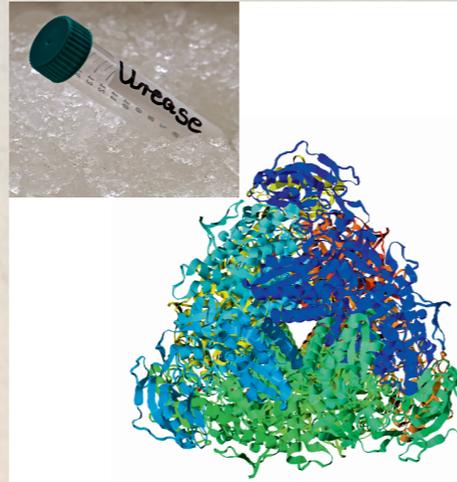
Nun muss noch die praktische Bedeutung der Integrationskonstanten  $c$  ermittelt werden (eigentlich entsteht rechts und links jeweils eine Integrationskonstante, die aber miteinander verrechnet werden können). Hierzu betrachten wir den Start der Reaktion, also den Zeitpunkt  $t=0$ , an dem die Anfangskonzentration  $[A]_0$  vorliegt. Die Gleichung vereinfacht sich zu  $\ln[A]_0 = c$  und das integrierte Geschwindigkeitsgesetz lautet:



Wir sehen also, dass die Eduktkonzentration bei einer Reaktion 1. Ordnung exponentiell abfällt. Die logarithmische Form des integrierten Geschwindigkeitsgesetzes ist oft praktischer für die Datenanalyse, da sie die Form einer Geradengleichung hat: Trägt man  $\ln[A]$  gegen  $t$  auf, so erhält man eine Gerade mit Achsenabschnitt  $\ln[A]_0$  und Steigung  $-k$ . Hierdurch kann die Geschwindigkeitskonstante  $k$  und, wenn erforderlich, die Anfangskonzentration  $[A]_0$  aus experimentellen Konzentration-Zeit-Daten bestimmt werden.

## Was ist EinFaCh?

Die EinFaCh-Blätter bieten einen kurzen Überblick über jeweils ein Kernthema der Chemie auf dem Niveau des Abiturs und Studienbeginns. Die Texte sind als Repetitorium gedacht und bewusst kurz gehalten. Auf der Internetseite befinden sich detaillierte Erklärungen, Ergänzungen und Illustrationen. „Chemische Reaktionskinetik“ ist der zweite Teil der Serie, weitere werden demnächst erscheinen.



Struktur des Enzyms Urease, dieser Biokatalysator spaltet Harnstoff



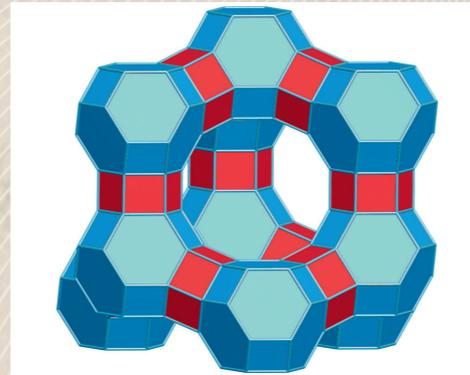
Kristallisation von übersättigter (metastabiler) Natriumacetat-Lösung

Bild unten: Zeolith Y, ein Katalysator zum Cracking schwerer Erdölfraktionen

Verpuffung von Bärlappsporen, die eine sehr große Oberfläche haben



Fotos (4): Janosch Gröning



### KONTAKT

Prof. Gero Frisch  
TU Bergakademie Freiberg  
Fakultät für Chemie, Physik und Biowissenschaften  
frisch@tu-freiberg.de  
Leipziger Straße 29 · 09599 Freiberg



Studienvorbereitung Chemie

# EinFaCh 2

Einstieg in Freibergs anschauliches Chemiewissen  
Teil 2: Chemische Reaktionskinetik



tu-freiberg.de

tu-freiberg.de/fakultaet2/schueler-und-lehrer/einfach

## Was bedeutet „Chemische Reaktionskinetik“?

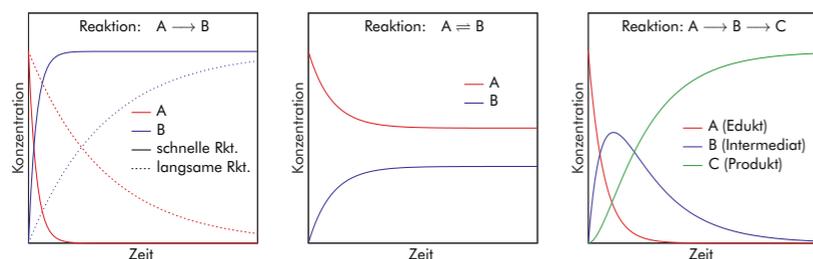
In der chemischen Kinetik wird die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  entspricht dabei dem Stoffumsatz pro Zeiteinheit. Hierfür kann z. B. die zeitliche Änderungen der Konzentration eines Edukts  $d[A]/dt$  herangezogen werden.

Streng zu trennen ist die Kinetik von thermodynamischen Aspekten: es gibt keinen direkten Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit, mit der eine Reaktion abläuft, und ihrem Energieumsatz ( $\Delta_r H$  oder  $\Delta_r G$ ). Eine Reaktion, die aus thermodynamischer Sicht freiwillig ablaufen sollte ( $\Delta_r G < 0$ ), kann durch eine hohe Aktivierungsenergie  $E_a$  so langsam sein, dass sie praktisch nicht beobachtbar ist. Solche Systeme sind metastabil (kinetisch gehemmt).

| Kinetik     | Thermodynamik  |                |
|-------------|----------------|----------------|
|             | $\Delta G > 0$ | $\Delta G < 0$ |
| $E_a$ groß  | stabil         | metastabil     |
| $E_a$ klein | stabil         | reaktiv        |

## Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit

Die folgende Abbildung zeigt typische Konzentrations-Zeit-Kurven für drei verschiedene Reaktionen. Hieran lässt sich bereits erkennen, dass der Mechanismus einer Reaktion großen Einfluss auf deren Kinetik hat. Umgekehrt kann aus kinetischen Daten auf den Mechanismus einer Reaktion geschlossen werden.



Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch ein Geschwindigkeitsgesetz beschrieben. Beispiel für die irreversible Reaktion  $A \rightarrow B$ :

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad \text{wobei} \quad v = -\frac{d[B]}{dt} \quad \text{da} \quad \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

Hierbei sind  $[A]$  und  $[B]$  die Konzentrationen der Stoffe A und B,  $t$  die Zeit und  $k$  eine Proportionalitätskonstante, die als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet wird. Bei dieser Reaktion ist also die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration des Edukts „hoch 1“, sie heißt daher Reaktion 1. Ordnung. Analog gilt:

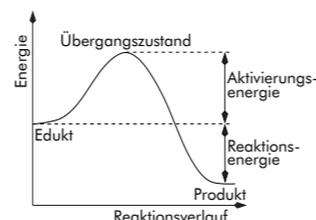
|                     |              |                                     |     |
|---------------------|--------------|-------------------------------------|-----|
| 0. Ordnung          | 1. Ordnung   | 2. Ordnung                          | ... |
| $v = \text{konst.}$ | $v \sim [A]$ | $v \sim [A]^2$ oder $v \sim [A][B]$ | ... |

Aus der Reaktionsordnung können indirekt Schlüsse auf den Mechanismus gezogen werden. Wird eine Kinetik 1. Ordnung beobachtet, so ist meist nur ein Teilchen am langsamsten, also geschwindigkeitsbestimmenden, Schritt beteiligt (z. B. Zerfallsreaktionen). Wird eine Kinetik 2. Ordnung beobachtet, so müssen sich im langsamsten Schritt zwei Teilchen treffen. Viele enzymatische Reaktionen folgen einem Geschwindigkeitsgesetz 0. Ordnung (konstante Reaktionsgeschwindigkeit), da das Substrat im Überschuss vorhanden ist und die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Aktivität des Enzyms abhängt (Fließbandprinzip).

## Wovon hängt die Geschwindigkeit einer Reaktion ab?

Wie man am Geschwindigkeitsgesetz (s. o.) sehen kann, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeitskonstanten, der Reaktionsordnung und der Konzentration der Edukte ab. Die Geschwindigkeitskonstante ändert sich mit der Temperatur. Ihre Temperaturabhängigkeit ist gegeben durch die Arrheniusgleichung:

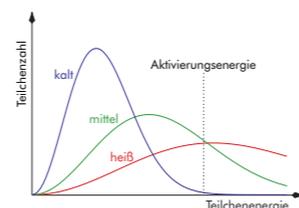
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{oder in linearer Form:} \quad \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$



Hierbei ist  $A$  die Arrheniuskonstante, die ausdrückt, ob es sich grundsätzlich um eine schnelle oder langsame Reaktion handelt,  $E_a$  die Aktivierungsenergie,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur. Man sieht, dass die Reaktionsgeschwindigkeit grundsätzlich mit der Temperatur steigt. Dies lässt sich mit der Aktivierungsenergie erklären.

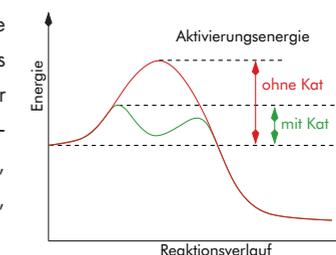
Die Aktivierungsenergie ist die Energie, die ein Teilchen mindestens haben muss, um reagieren zu können. So muss z. B. erst eine Bindung unter Energieaufwand gespalten werden bevor die Reaktion weiterlaufen und ggf. Energie freisetzen kann. Hat das Teilchen nicht genug Energie, um diese Aktivierungsbarriere zu überwinden, so unterbleibt die Reaktion trotz negativer Gibbs-Energie. Die Energie der Teilchen folgt einer statistischen Verteilung (Boltzmann-Verteilung, s. Abb.).

Der exponentielle Teil der Arrheniusgleichung wird als Boltzmann-Faktor bezeichnet. Er ergibt immer eine Zahl zwischen 0 und 1, die den Anteil der Teilchen angibt, die mehr Energie haben als die Aktivierungsenergie. Ein Boltzmann-Faktor von 0,247 bedeutet z. B., dass 24,7% der Teilchen genügend Energie haben, um die Aktivierungsbarriere zu überwinden. Die Reaktion läuft schneller ab, wenn dieser Anteil durch Temperaturerhöhung oder Absenkung der Aktivierungsenergie erhöht wird. Haben nur sehr wenige Teilchen die notwendige Energie



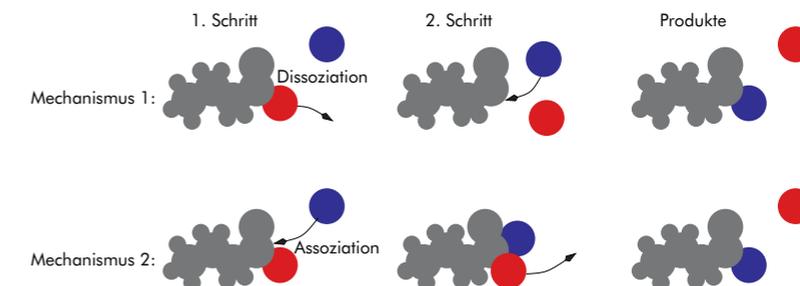
(niedrige Temperatur und hohe Aktivierungsenergie), so läuft die Reaktion unmerklich langsam ab: Es handelt sich um ein metastabiles System (s. o.).

Im Gegensatz zur Temperatur lässt sich die Aktivierungsenergie nicht einfach verändern. Zur Beschleunigung der Reaktion muss stattdessen der Mechanismus und damit das Energieprofil der Reaktion verändert werden, z. B. durch Einsatz eines Katalysators. Katalysatoren beschleunigen eine Reaktion also dadurch, dass sie einen anderen Reaktionsmechanismus ermöglichen, der eine geringere Aktivierungsenergie hat.



## Kinetik und Reaktionsmechanismus

Am Beispiel von Substitutionsreaktionen soll gezeigt werden, wie aus kinetischen Daten auf den Reaktionsmechanismus geschlossen werden kann. Die beiden vorgestellten Mechanismen treten z. B. bei nukleophilen Substitutionsreaktion ( $S_N$ -Reaktionen) oder bei Ligandenaustauschreaktionen in der Koordinationschemie auf. In beiden Varianten des Mechanismus wird ein Atom, eine funktionelle Gruppe oder ein Ligand ausgetauscht (hier rot gegen blau):



Der erste Schritt ist in beiden Fällen langsamer als der zweite und bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit (Konzentrations-Zeit-Profil wie bei Reaktion  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , s. o.). Im dissoziativen Fall ( $S_N1$ ) ist an diesem Schritt nur ein Teilchen beteiligt und die Reaktion folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Zur Überwindung der Aktivierungsbarriere wird die Bindung zum roten Teilchen unter hohem Energieaufwand gespalten. Im assoziativen Mechanismus hingegen sind am ersten Schritt zwei Teilchen beteiligt und es wird eine Reaktion 2. Ordnung beobachtet. Als Aktivierungsenergie muss nur die Abstoßung zwischen den eng benachbarten Atomen überwunden werden. Dies erfordert deutlich weniger Energie als das Spalten einer Bindung. Durch die geringere Aktivierungsbarriere hängt die Reaktionsgeschwindigkeit weniger stark von der Temperatur ab.