

5. Reaktionsgleichungen und Stoffmenge

Reaktionsgleichungen

Reaktionsgleichungen dienen zur qualitativen und quantitativen Beschreibung chemischer Reaktionen.

Qualitative Aussage: Welche Edukte werden umgesetzt, welche Produkte entstehen

Quantitative Aussage: Welche Mengen werden umgesetzt

Beispiel: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$

Qualitative Aussage: Wasserstoff reagiert mit Chlor zu Chlorwasserstoff

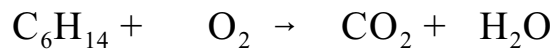
Quantitative Aussage: 1 Molekül Wasserstoff setzt sich mit 1 Molekül Chlor zu 2 Molekülen Chlorwasserstoff um

Zwischen den Edukten und Produkten steht ein Pfeil, der die Reaktionsrichtung angibt. Die Zahlen vor den Reaktanden (stöchiometrische Koeffizienten) geben die Zahl der umgesetzten Moleküle/Atome an. Eine 1 wird nicht mitgeschrieben.

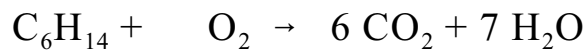
Was ist in einer Reaktionsgleichung gleich? Die Zahl der Atome auf der linken Seite muss mit der auf der rechten Seite übereinstimmen. Es ändern sich nur die Bindungen.

Stimmen die Massen der Edukte und Produkte überein? Ja, mit sehr guter Genauigkeit. Theoretisch gibt es jedoch einen sehr kleinen Unterschied dadurch, dass bei chemischen Reaktion i. a. Energie frei wird, die nach der Einsteinschen Masse-Energie-Beziehung eine geringfügige Massenverminderung bewirkt.

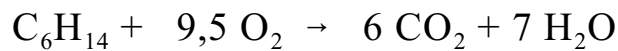
Beispiel für die Aufstellung einer Reaktionsgleichung: Verbrennung von Hexan. Was bei der Reaktion passiert (qualitative Aussage), muss man wissen. Das ist nicht durch die Reaktionsgleichung "berechenbar". Die vollständige Verbrennung von Hexan mit Sauerstoff ergibt CO_2 und H_2O .



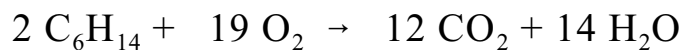
Aus der Zusammensetzung des Hexans wird das Verhältnis der gebildeten Mengen CO_2 zu H_2O bestimmt.



Die notwendige Menge Sauerstoff wird berechnet.



Multiplikation mit 2 macht die stöchiometrischen Koeffizienten ganzzahlig



Stoffmenge

Die Reaktionsgleichung für die Verbrennung von Hexan sagt aus, dass für die Verbrennung von einem Molekül Hexan 9,5 Moleküle Sauerstoff benötigt werden. Für die praktische Anwendung sind die damit verbundenen Mengen viel zu klein.

Man hat daher den Begriff der Stoffmenge eingeführt und versteht darunter eine Menge mit einer bestimmten und sehr großen Anzahl von Atomen/Molekülen.

Im Prinzip hätte man die Einheit der Stoffmenge, das Mol, wie folgt definieren können. Die Stoffmenge 1 mol entspricht z. B. 10^{24} Teilchen. Leider kann man heute die Atome/Moleküle noch nicht so genau zählen und hat daher folgenden Definition vereinbart.

Als Stoffmenge 1 mol eines Elements oder einer Verbindung bezeichnet man die Menge, welche die gleiche Zahl von Teilchen enthält, wie sich in 12 g des Kohlenstoffisotops ^{12}C befinden.

Als Symbol für die Stoffmenge wird n verwandt.

Die Masse eines Mols eines Elements oder einer Verbindung wird als molare Masse M bezeichnet.

Für ^{12}C beträgt daher die molare Masse definitionsgemäß 12 g/mol.
Zur Schreibweise: als Einheit: mol z. B. in g/mol. Beim Gebrauch als Substantiv: Mol

Wie viele Teilchen befinden sich in 1 mol?

1 mol ^{12}C entspricht 12 g. Bei bekannter Dichte lässt sich daraus das Volumen eines Mols bestimmen. Aus röntgenographischen Untersuchungen kennt man die Kohlenstoffabstände im Kristall und kann daraus die Zahl der Atome bestimmen.

1 mol enthält $6,0221 \cdot 10^{23}$ Teilchen. Dieser Wert wird auch als Avogadro-Konstante bezeichnet

$$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Die Massen von Atomen/Molekülen lassen sich daher aus den molaren Massen mit $m = M/N_A$ berechnen.

Die Stoffmenge eines Elements/Verbindung wird aus der Masse mit $n = m/M$ berechnet.

Die molaren Massen der Elemente werden mit Hilfe der Massenspektrometrie oder mittels Elementaranalysen bestimmt.

Elementaranalyse: z. B. Bestimmung der Massen von Cu und O im CuO. Es gilt $M_{\text{Cu}}/M_{\text{O}} = m_{\text{Cu}}/m_{\text{O}}$.

Warum findet man im Periodensystem 12,01 g/mol für die molare Masse von Kohlenstoff? Im Periodensystem werden immer die molaren Massen der natürlich vorkommenden Isotopenmischungen angegeben, weil diese sich bei chemischen Reaktionen nicht ändern. Kohlenstoff enthält 1,1 % ^{13}C . Die mittlere molare Masse beträgt daher 12,01 g/mol.

Wie berechnet man die molare Masse von Verbindungen? Durch Addition der molaren Massen der entsprechenden Elemente: $M_{\text{CO}_2} = 44,01 \text{ g/mol}$.

Mit Hilfe der Reaktionsgleichungen und der Größe "Stoffmenge" lassen sich viele Berechnungen im Zusammenhang mit chemischen Reaktionen durchführen (Stöchiometrie).

Beispiel: Welche Masse Sauerstoff wird benötigt, um 1 kg Hexan vollständig zu verbrennen?

Die molaren Massen von Hexan und Sauerstoff betragen 86,17 bzw. 32 g/mol. Für 1 mol Hexan, was 86,17 g entspricht, werden daher $9,5 \cdot 32$ g Sauerstoff benötigt. Restliche Berechnung z. B. mit dem Dreisatz:

1g Hexan entspricht $9,5 \cdot 32 / 86,17$ g Sauerstoff und

1000 g Hexan entsprechen $9,5 \cdot 32 \cdot 1000 / 86,17 = 3527,9$ g Sauerstoff

Es geht auch mit einer leicht einzusehenden Formel:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{v_A M_A}{v_B M_B}$$

$$m_{\text{Sauerstoff}} = \frac{9,5 \cdot 32}{1 \cdot 86,17} \cdot 1000 \text{ g}$$

wobei v_A und v_B die stöchiometrischen Koeffizienten der Elemente/Verbindungen in der Reaktionsgleichung sind.

6. Ideale Gasgleichung

Im Kapitel 1 ist die Abhängigkeit des Volumens vom Druck und der Temperatur für die verschiedenen Aggregatzustände diskutiert worden. Bei Gasen war diese Abhängigkeit besonders stark und soll hier noch einmal näher untersucht werden, da sie für viele Zwecke benötigt wird.

Aus Experimenten und später auch aus der Theorie hat man die folgende Gleichung (Ideale Gasgleichung) für diese Abhängigkeit gefunden:

$$pV = nRT$$

Darin bedeuten:

- p den Druck mit der Einheit Pa im SI-System. 1 bar entspricht 10^5 Pa
- V das Volumen mit der Einheit m^3 im SI-System
- n die Stoffmenge
- R die Gaskonstante mit dem Wert $8,314 \text{ J/K mol}$. Die Gaskonstante weist für alle Gase den gleichen Wert auf.
- T die absolute Temperatur mit der Einheit K (Kelvin) im SI-System

Die absolute Temperaturskala ist gegenüber der üblichen Temperaturskala mit der Einheit $^{\circ}\text{C}$ (Grad Celsius) um $-273,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ verschoben. Es gilt $T = t + 273,15 \text{ K}$. Die absolute Temperatur ist ein Maß für die kinetische Energie der ungeordneten Bewegung der Teilchen. Bei 0 K gibt es diese ungeordnete Bewegung nicht mehr; dementsprechend ist 0 K auch die niedrigste erreichbare Temperatur.

Was bedeutet der Zusatz "ideal" in der Gasgleichung. Die Gasgleichung gilt nur unter gewissen Bedingungen. Eine der Bedingungen ist, dass der Druck möglichst niedrig sein soll. Bei 1000 bar und mehr kommen sich die Teilchen schon so nahe wie in einer Flüssigkeit. Das Gas lässt sich dann nicht mehr richtig komprimieren, da die Teilchen sich schon berühren. Stickstoff, Sauerstoff, Helium und Wasserstoff gehorchen der Idealen Gasgleichung bei 1 bar und Raumtemperatur sehr gut.

Ein Beispiel für eine Berechnung mit der idealen Gasgleichung: Welches Volumen nimmt 1 mol eines idealen Gases bei 1 bar und 0 °C ein?

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 273,15}{10^5} \frac{\text{molJK}}{\text{K mol Pa}}$$

Die K und mol heben sich bei den Einheiten heraus; J wird durch N*m und Pa durch N/m² ersetzt; es verbleibt schließlich m³. Wenn alle Größen in einer Gleichung SI-gerecht eingesetzt werden, ergibt sich das Ergebnis auch in SI-Einheiten. Das muss nicht jedes Mal nachgeprüft werden. Das Endergebnis der Berechnung ist

$$V = 0,0227 \text{ m}^3 = 22,7 \text{ dm}^3$$

Ein Beispiel für eine praktische Anwendung der Idealen Gasgleichung ist die Bestimmung der molaren Massen von Gasen mittels einer Messung der Gasdichte, des Drucks und der Temperatur.

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV} = \frac{\rho RT}{M}$$

wobei $\rho = m/V$ die Dichte darstellt. Auflösung nach der molaren Masse ergibt

$$M = \frac{\rho RT}{p}$$

Experiment: Bestimmung der molaren Masse von CO₂ durch Wägung eines evakuierten und dann mit CO₂ gefüllten Kolbens.

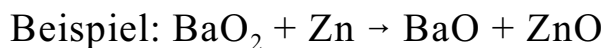
$$V = 2,14 \text{ dm}^3, m = 3,8 \text{ g}, t = 22,0 \text{ °C}, p = 980 \text{ mbar}$$

$$M = \frac{3,8 \cdot 8,314 \cdot 295,15}{2,14 \cdot 10^{-3} \cdot 98000} = 44,5 \text{ g/mol}$$

7. Thermochemie

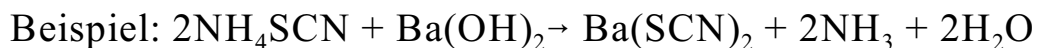
Exotherme/Endotherme Reaktion

In der Thermochemie werden die bei chemischen Reaktionen frei werdenden Wärmen untersucht. Meistens wird bei chemischen Reaktionen Wärme frei: exotherme Reaktion.



Die Reaktion wird mit etwas Wasser gestartet. Danach findet eine heftige Reaktion unter Feuererscheinung statt.

Es gibt aber auch Reaktionen, bei denen Wärme verbraucht wird, d. h. die Reaktionsmischung kühlt sich bei der Reaktion ab: endotherme Reaktion.



Reaktionswärme/Reaktionsenthalpie

Der Begriff "Reaktionswärme" ist ein etwas unscharfer Begriff für die bei einer Reaktion frei werdende Wärme. Diese hängt davon ab, ob die Reaktion in einem konstanten Volumen oder bei konstantem Druck stattfindet. Werden z. B. bei einer Reaktion Gase gebildet, so muss Arbeit aufgewendet werden, um die umgebende Luft "wegzuschieben". Die dafür aufzuwendende Arbeit vermindert die Reaktionswärme. In der Reaktionsenthalpie ist dieser Effekt bereits eingerechnet. Sie ist die Reaktionswärme bei konstantem Druck und daher für die üblicherweise bei konstantem Druck stattfindenden Reaktionen die richtige Größe. Die Reaktionsenthalpie exothermer Reaktionen soll negativ sein, die endothermer positiv (Buchhalterprinzip).

Schließlich muss noch festgelegt werden, auf welchen Stoffumsatz die Reaktionsenthalpie bezogen wird. Üblich ist hier der Bezug auf einen Formelumsatz, bei dem gerade den stöchiometrischen Koeffizienten entsprechende Stoffmengen umgesetzt werden. Bei der zuletzt behandelten Reaktion werden daher gerade 2 mol Ammoniumrhodanid

mit 1 mol Bariumhydroxid umgesetzt.

Ein Beispiel: Für die Neutralisationsreaktion $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ findet man die Reaktionsenthalpie $\Delta H = -55,9 \text{ kJ/mol}$.

Die Reaktionsenthalpien sind unabhängig vom Weg auf dem eine Reaktion durchgeführt wird (Satz von Heß). Wäre das nicht der Fall, könnte man ein perpetuum mobile 1. Art konstruieren. Der Satz von Heß verlangt z. B., dass man die gleiche Reaktionsenthalpie erhält, wenn Kohlenstoff mit Sauerstoff erst zu Kohlenmonoxid umgesetzt wird und dann in einer zweiten Reaktion zu Kohlendioxid oder wenn Kohlenstoff in einem Schritt zu Kohlendioxid umgesetzt wird.

Den Satz von Heß erlaubt die Bestimmung von Reaktionsenthalpien für Reaktionen, die sich nicht direkt durchführen lassen. Ein Beispiel ist die Bildung von Benzol aus den Elementen. Hier ist der Umweg die Verbrennung von Benzol, Kohlenstoff und Wasserstoff.

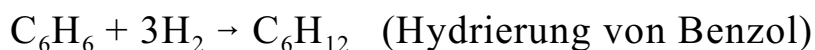
Für viele Verbindungen hat man die Enthalpien für die Bildung dieser Verbindungen aus den Elementen mit solchen Verfahren bestimmt (Bildungsenthalpien ΔH^B bei 25°C und 1 atm) und sie in umfangreichen Tabellen zusammengestellt.

Für die Berechnung von Reaktionsenthalpien kann man die Bildungsenthalpien so verwenden, als ob die Bildungsenthalpien den Energieinhalt der Verbindungen darstellen.

Beispiel: Die Reaktion sei: $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 3\text{C}$.

Dann gilt $\Delta H = 3\Delta H^B_{\text{C}} - \Delta H^B_{\text{A}} - 2\Delta H^B_{\text{B}}$

Ein Beispiel für eine Berechnung:



Die Bildungsenthalpien sind $\Delta H^B_{\text{Benzol}} = 49,04$, $\Delta H^B_{\text{H}_2} = 0$ und $\Delta H^B_{\text{Cyclohexan}} = -123,14 \text{ kJ/mol}$.

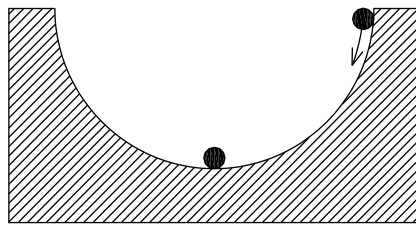
$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H^B_{\text{Cyclohexan}} - 3\Delta H^B_{\text{H}_2} - \Delta H^B_{\text{Benzol}} = -123,14 - 49,04 \\ &= -172,18 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Die Reaktion ist stark exotherm.

Triebkraft chemischer Reaktionen

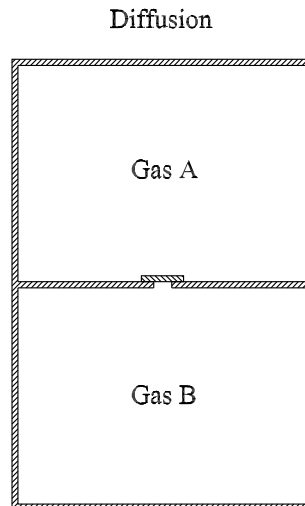
Was treibt eine chemische Reaktion an? Bei der Bildung von Verbindungen mit ionischen und kovalenten Bindungen war bisher mit der Energie argumentiert worden. Das Produkt ist energieärmer, also bildet es sich. Das legt uns unsere Erfahrung mit mechanischen Systemen nahe. Die Kugel in einer Mulde wird nach einiger Zeit im tiefsten Punkt, d. h. der Position mit minimaler Energie, zur Ruhe kommen.

Kugel in einer Mulde



Das Beispiel mit der endothermen Reaktion zeigt aber, dass das so nicht allgemein gültig sein kann.

Ein einfaches Beispiel für einen Prozess ohne Energieänderung ist die Diffusion von zwei Gasen ineinander (siehe folgende Abbildung).



Die beiden Gase werden in die Apparatur eingebracht, wobei sich das schwerere Gas unten befinden soll. Dann wird die Abdeckung geöffnet. Nach einiger Zeit beobachtet man – z. B. soll das untere Gas gefärbt sein (NO_2) –, dass eine Durchmischung der Gase gegen die Schwerkraft stattfindet. Bei diesem Prozess wird sicher keine Energie frei, aber es wird Unordnung gewonnen. Offensichtlich gibt es neben dem Bestreben der Natur, die Energie zu minimieren, noch ein zweites Bestreben: die Unordnung zu maximieren. Auch bei der vorgeführten endothermen Reaktion findet eine Zunahme der Unordnung statt. Aus den wohlgeordneten kristallinen Verbindungen Ammoniumrhodanid und Bariumhydroxid entsteht eine Lösung von Bariumrhodanid in Wasser und Ammoniak wird frei. Insbesondere das Gas Ammoniak weist eine hohe Unordnung auf.

Für eine korrekte Beschreibung der Triebkraft chemischer Reaktionen benötigt man daher eine Größe, welche die Unordnung beschreibt (Entropie). Diese Größe muss dann in geeigneter Weise mit der Reaktionsenthalpie zu einer neuen Größe (Freie Enthalpie) verrechnet werden, deren Wert die Triebkraft chemischer Reaktionen beschreibt.

Experiment: Diffusion von NO_2 in Luft

Häufig beobachtet man, dass Reaktionen, bei denen die Triebkraft sicher vorhanden ist, trotzdem nicht ablaufen (kinetische Hemmung).

Experiment: Herstellung einer Wasserstoff/Sauerstoff-Mischung (Knallgas), Zündung mit einem Funken

Die heftige Reaktion nach der Zündung mit einem Funken zeigt, dass die Triebkraft vorhanden ist. Warum beginnt die Reaktion nicht direkt nach der Mischung?

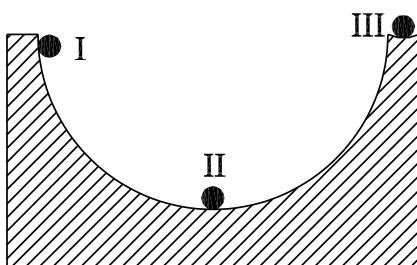
Damit eine Reaktion zwischen einem Wasserstoff- und einem Sauerstoffmolekül stattfindet, müssen zwei Moleküle zusammentreffen. Obwohl die Moleküle schon bei Raumtemperatur sich mit beachtlicher Geschwindigkeit bewegen (etwa 500 m/s), führt die Abstoßung der Elektronenhüllen beim Zusammenstoß dazu, dass die Moleküle wie Billardkugeln voneinander abprallen. Es findet keine Reaktion statt. Man muss mindestens einige Moleküle im Funken auf hohe Temperaturen bringen. Diese stoßen dann mit einer genügend hohen Geschwindigkeit zusammen, so dass die Elektronenhüllen sich durchdringen können. Es findet eine Reaktion statt, wobei die Reaktionsprodukte, die die Reaktionswärme enthalten, dann mit extrem hohen Geschwindigkeiten auseinander fliegen. Zusätzlich entstehen Zwischenprodukte, die auch bei niedrigen Geschwindigkeiten weiter reagieren.

I Triebkraft vorhanden
keine kinetische Hemmung

II keine Triebkraft

III Triebkraft vorhanden
kinetische Hemmung

Die Abbildung zeigt mechanische Analoga zu den verschiedenen Fällen für die Triebkraft und die kinetische Hemmung chemischer Reaktionen.



8. Reaktionskinetik

Grundbegriffe

Chemische Reaktionen verlaufen mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab.

Beispiel für eine sehr schnelle Reaktion: Kallgasexplosion

Beispiele für sehr langsame Reaktionen: viele Reaktionen in der org. Chemie

Reaktionsgleichung: Beschreibung des makroskopischen Geschehens

Reaktionsmechanismus: Beschreibung des mikroskopischen Geschehens

Reaktionskinetik: Zeitlicher Ablauf einer Reaktion insgesamt

Reaktionsgeschwindigkeit: Momentane Geschwindigkeit einer Reaktion

Verläuft der Mechanismus einer Reaktion immer/manchmal so, wie in der Reaktionsgleichung beschrieben? Bei sehr einfachen Reaktion ist das durchaus möglich; bei komplexen Reaktion jedoch fast nie.

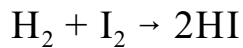
Beispiel: Verbrennung von Butan

Reaktionsgleichung: $2\text{C}_4\text{H}_{10} + 13\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$

Es ist völlig auszuschließen, dass 2 Butan- und 13 Sauerstoff-Moleküle zusammenstoßen und dann die Reaktion in einem Schritt abläuft. Vielmehr wird ein Butanmolekül in mehreren Schritten oxidiert werden, so dass im Endeffekt Kohlendioxid und Wasser in den in der Reaktionsgleichung angegebenen Verhältnissen entstehen.

Die wichtigste Größe in der Reaktionskinetik ist die Reaktionsgeschwindigkeit (RG), die jetzt für eine Reaktion in der Gasphase definiert werden soll.

Als Beispiel soll die Bildung von Iodwasserstoff aus Wasserstoff und Iod bei einigen 100 °C in der Gasphase dienen.



Bei der Reaktion verschwinden Wasserstoff und Iod und es wird Iodwasserstoff gebildet, d. h. die Drücke von Wasserstoff und Iod werden kleiner, während der Druck von Iodwasserstoff zunimmt.

Man definiert daher die RG dieser Reaktion z. B. als

$$v = - \frac{dp_{\text{H}_2}}{dt}$$

d. h. die Steigung der Kurve Wasserstoff-Druck gegen die Zeit aufgetragen. Das Minuszeichen hat man eingeführt, um nicht eine negative Geschwindigkeit zu erhalten. Der Druck des Wasserstoffs nimmt ja ab und die Steigung ist daher negativ.

Genau so gut hätte man den Iod-Druck verwenden können. Die Definition

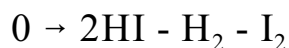
$$v = - \frac{dp_{\text{I}_2}}{dt}$$

ergibt die gleiche Geschwindigkeit, da für jedes umgesetzte Wasserstoff-Molekül auch ein Iod-Molekül verschwindet. Auch

$$v = \frac{1}{2} \frac{dp_{\text{HI}}}{dt}$$

ergibt die gleiche Geschwindigkeit, da der Iodwasserstoff-Druck mit der Zeit zunimmt und doppelt so viele Iodwasserstoff-Moleküle entstehen wie Wasserstoff-Moleküle verschwinden.

Am einfachsten merkt man sich die Definition wie folgt. Man schreibt die Reaktionsgleichung in der Form (alles auf die rechte Seite bringen)



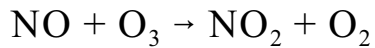
und definiert

$$v = \frac{1}{\nu_A} \frac{dp_A}{dt}$$

wobei A irgendein Reaktand und ν_A der zugehörige stöchiometrische Koeffizient mit Vorzeichen ist.

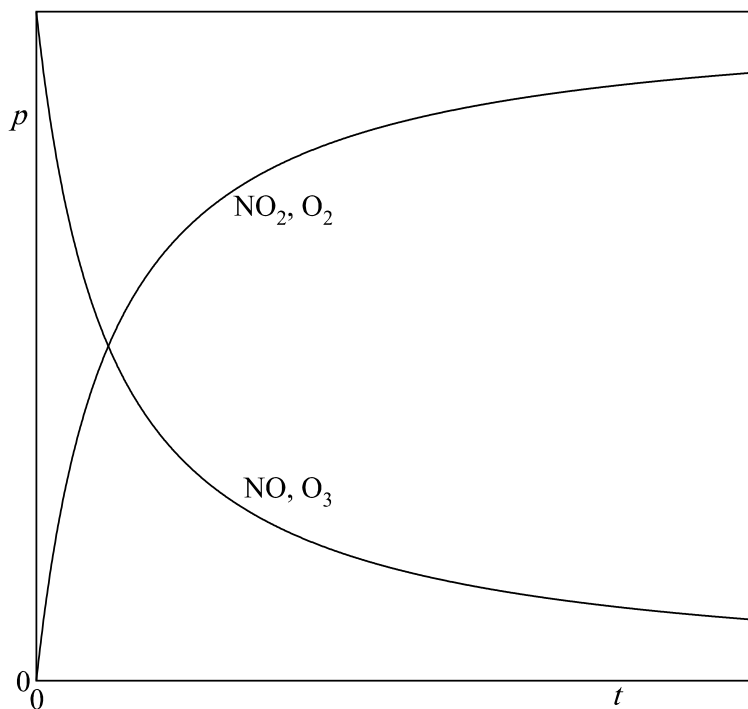
Reaktion 2.Ordnung

Als erstes Beispiel soll die Reaktion 2. Ordnung



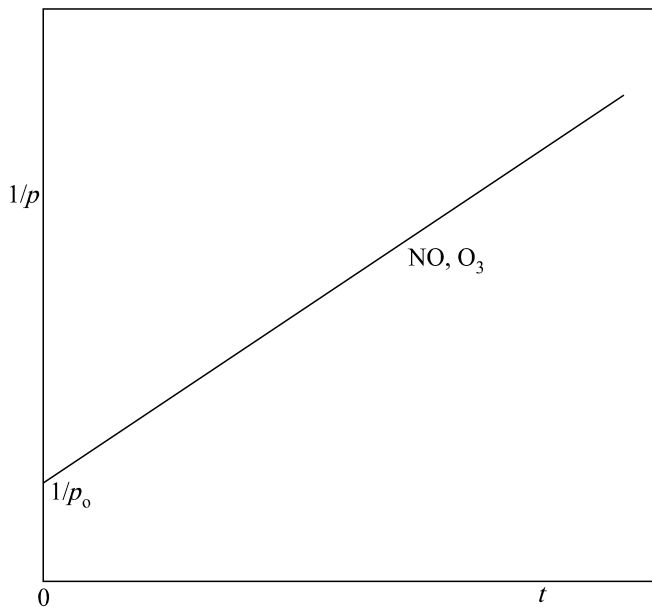
diskutiert werden. Die Bedeutung des Begriffs "2. Ordnung" wird später erklärt werden.

Untersucht man experimentell die Änderung der Drücke aller Reaktanden nach der Vermischung, erhält man folgendes Ergebnis, wenn beim Start der Reaktion die Drücke von Stickstoffmonoxid und Ozon übereinstimmen.



Da für jedes umgesetzte NO-Molekül ein NO_2 -Molekül entsteht, müssen die Edukt- und Produkt-Kurven zueinander spiegelbildlich verlaufen.

Trägt man den reziproken Druck der Edukte auf der Ordinate auf, erhält man eine Gerade. Diese Erkenntnis ist später für den Vergleich mit der Theorie wichtig.



Bei der Reaktion stoßen die Eduktmoleküle Stickstoffmonoxid und Ozon zusammen. Es entstehen Stickstoffdioxid und Sauerstoff. Der die RG bestimmende Schritt ist die Zahl der Zusammenstöße Z der Eduktmoleküle pro Zeiteinheit. Es wird gelten:

$$Z \propto p_{\text{NO}}$$

und auch

$$Z \propto p_{\text{O}_3}$$

Zusammenfassung diese beiden Proportionalitäten zu einer ergibt

$$Z \propto p_{\text{NO}} * p_{\text{O}_3}$$

Zwar wird nicht jeder Zusammenstoß der Eduktmoleküle zu einer Reaktion führen; es wird aber die RG proportional zu Z sein

$$v \propto p_{\text{NO}} * p_{\text{O}_3}$$

Durch Einführung einer Konstante auf der rechten Seite kann man daraus eine richtige Gleichung machen.

$$v = k * p_{\text{NO}} p_{\text{O}_3}$$

Das ist die Gleichung für die RG einer Reaktion 2. Ordnung. "2"

deswegen, weil die Summe der Exponenten der Drücke auf der rechten Seite 2 ergibt. k nennt man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK) der Reaktion.

Wie kommt man von dieser Gleichung zu den oben gezeigten Kurven für die Abhängigkeit der Drücke von der Zeit. Dazu wird auf der linken Seite die Definition der RG eingeführt.

$$-\frac{dp_{\text{NO}}}{dt} = k * p_{\text{NO}} p_{\text{O}_3}$$

Leider entsteht dadurch eine Differenzialgleichung, d. h. eine Gleichung die neben den Variablen selbst auch noch deren Ableitungen enthält. Der erste Schritt zur Lösung besteht darin, eine der Variablen zu entfernen. Stimmen die Drücke von NO und O₃ zu Anfang überein, so stimmen sie auch zu allen späteren Zeiten überein und man darf den O₃-Druck durch den NO-Druck ersetzen.

$$-\frac{dp_{\text{NO}}}{dt} = k * p_{\text{NO}}^2 \quad (1)$$

Diese Differenzialgleichung kann mit Standardverfahren gelöst werden. Das soll hier nicht vorgeführt werden, sondern nur das Ergebnis angegeben werden.

$$\frac{1}{p_{\text{NO}}} = \frac{1}{p_{\text{NO}}^0} + kt \quad (2)$$

wobei p_{NO}^0 den Druck von NO zu Beginn der Messung darstellt. Trägt man den reziproken Druck von NO gegen die Zeit auf, sollte daher wie im Experiment beobachtet eine Gerade entstehen.

Diese Auftragung wird auch benutzt, um aus einer Messung die RGK zu gewinnen. Sie entspricht der Steigung der Geraden. Aus der Differenzialgleichung (1) oder der Lösung (2) sieht man, dass die Einheit der RGK Pa⁻¹s⁻¹ ist.

Viele Reaktionen sind Reaktionen 2. Ordnung und lassen sich daher mit den obigen Gleichungen auswerten.

Reaktion 1. Ordnung

Eine weitere große Gruppe von Reaktion verläuft nach einer Reaktion 1. Ordnung. Hier wird kein Zusammenstoß von zwei Teilchen benötigt; die Teilchen zerfallen z. B. aus sich heraus. Das bekannteste Beispiel für eine derartige Reaktion ist der radioaktive Zerfall. Die Differenzialgleichung für den Zerfall ist

$$-\frac{dN}{dt} = kN$$

An Stelle des Drucks wird hier üblicherweise die Teilchenzahl verwendet. Anders als bei der Reaktion 2. Ordnung steht auf der rechten Seite die sich ändernde Größe nur in der ersten Potenz; daher die Bezeichnung Reaktion 1. Ordnung. Dass auf der rechten Seite N^1 stehen muss, ist leicht einzusehen. Verdoppelt man die Zahl der Teilchen, so zerfallen auch doppelt so viele Teilchen in der Zeiteinheit, d. h. die Zerfallsgeschwindigkeit ist proportional zur Teilchenzahl und nicht deren Quadrat.

Auch diese Differenzialgleichung kann mit Standardverfahren gelöst werden. Das Ergebnis ist

$$N = N_0 \exp(-kt) \quad (3)$$

N_0 stellt die Teilchenzahl zu Beginn der Reaktion dar. "exp" ist die Exponentialfunktion. Logarithmieren der Gleichung ergibt

$$\ln N = \ln N_0 - kt$$

Diese beiden Gleichungen sind in den nächsten Abbildungen dargestellt.

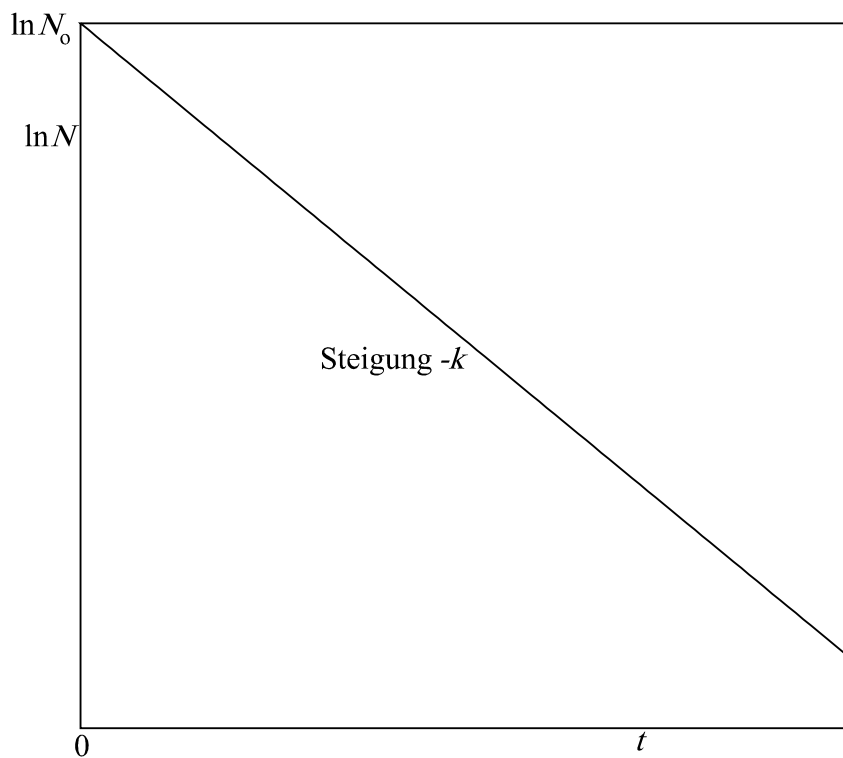
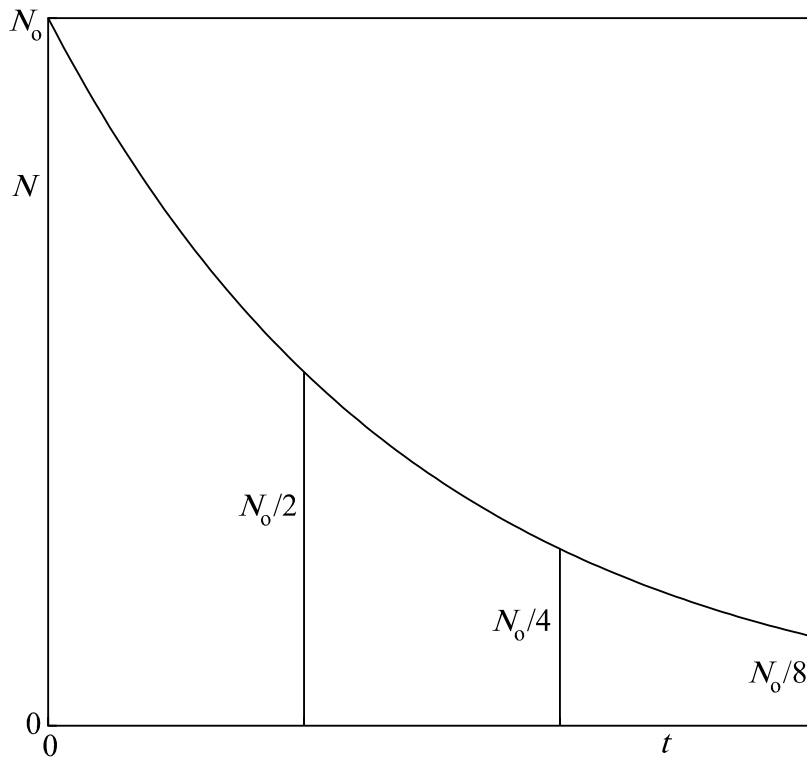
Bei der Reaktion 1. Ordnung halbiert sich die Zahl der Teilchen nach einer bestimmten Zeit (Halbwertszeit) unabhängig davon, wie viele Teilchen vorliegen. Aus der letzten Gleichung folgt für die Halbwertszeit τ

$$\ln(N_0 / 2) = \ln N_0 - k\tau$$

oder

$$k\tau = \ln 2$$

Reaktionen 2. Ordnung gehen gegen Ende der Reaktion langsamer gegen Null als die 1. Ordnung. Aus Gl. (3) sieht man, dass die Einheit der RGK anders als für die Reaktion 2. Ordnung s^{-1} ist.



Demonstrationsexperiment: Ameisensäurezerfall in Wasser und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Schwefelsäure.

Reaktionsmechanismus für eine Reaktion

Die Untersuchung der Abhängigkeit der RG von den Drücken der Reaktanden, die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit, die Untersuchung von Zwischenprodukten usw. erlaubt in den meisten Fällen, einen Reaktionsmechanismus zu postulieren, welcher den Ablauf der Reaktion in elementare Schritte zerlegt.

Als Beispiel soll der Reaktionsmechanismus für den thermischen Zerfall des Acetons bei höherer Temperatur in der Gasphase beschrieben werden.

Die Reaktionsgleichung ist:



Die Bildung der so nicht im Molekül enthaltenen Produkte legt einen komplizierteren Reaktionsmechanismus nahe.

Die Untersuchung ergab, dass sich als Zwischenprodukt das unbeständige Keten bildet:

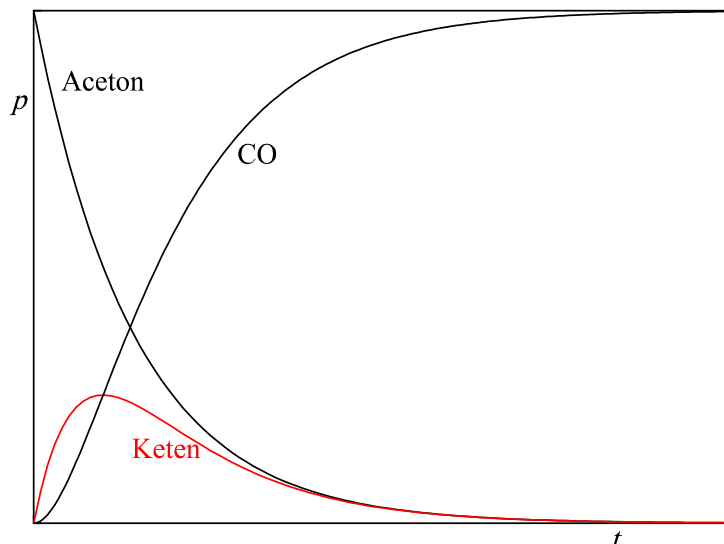


das dann nach



weiter reagiert. Für die gesamte Reaktion gilt dann die oben angeführte Reaktionsgleichung.

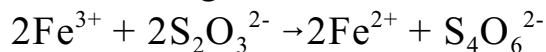
Auch die anfängliche langsame Bildung des CO (Induktionsperiode einer Folgereaktion) zeigt, dass CO nicht primär gebildet werden kann.



Abhängigkeit der RG von der Temperatur

Die RG hängt sowohl von den Drücken bzw. Konzentrationen (für Reaktionen in der flüssigen Phase) als auch von der Temperatur ab. In der Differenzialgleichung (1) ist dann offensichtlich die RGK k von der Temperatur abhängig.

Experiment: Vergleich der RG der Reaktion



bei 20, 40 und 60 °C. Die Reaktion verläuft über tief gefärbte Komplexe. Man kann den Umsatz daher mit dem Auge verfolgen.

Eine Daumenregel sagt: Die RGK nimmt alle 10 K um den Faktor 2 zu! In großen Reaktoren entstehen dadurch schwer zu beherrschende Probleme. Durch die Reaktionswärme erwärmt sich das Reaktionsgemisch, reagiert schneller und erzeugt noch schneller Wärme.... Viele Unfälle in der chemischen Industrie werden durch dieses Problem verursacht.

Die Temperaturabhängigkeit der RGK kann durch eine nach Arrhenius benannte Gleichung beschrieben werden.

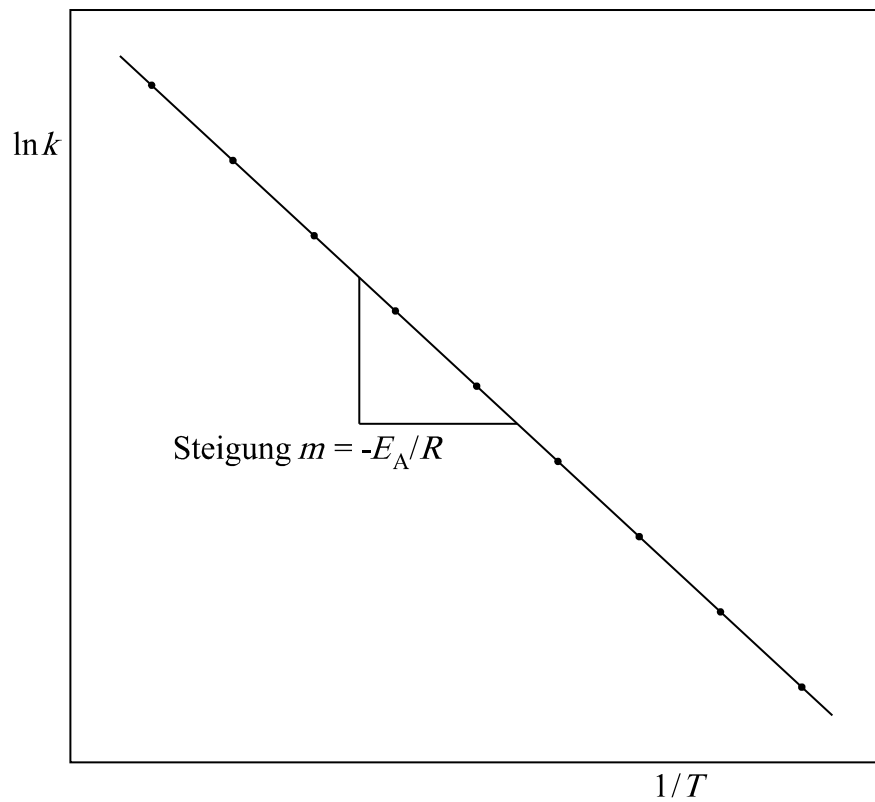
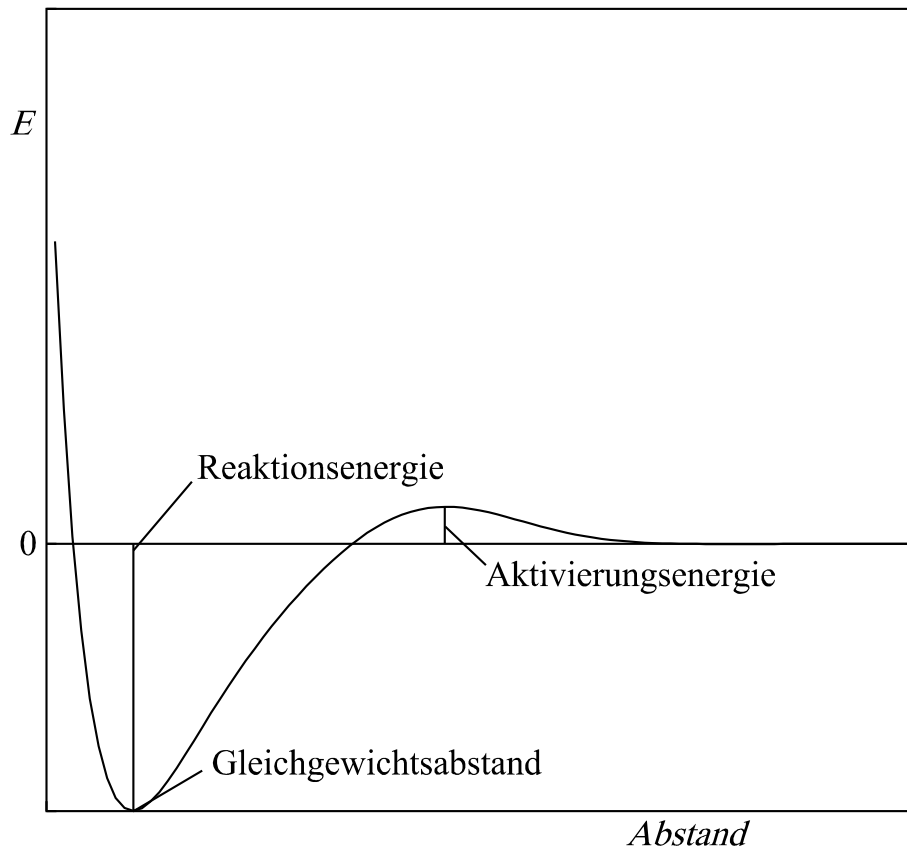
$$k = A * \exp(-E_A / RT) \quad (4)$$

E_A ist die Aktivierungsenergie. Diese Energie müssen die Moleküle beim Zusammenstoß als Translationsenergie mitbringen, um sich gegen die Abstoßung durch die Elektronenhüllen so weit zu nähern, dass eine Reaktion stattfindet. Anschaulich müssen sie zuerst über den Aktivierungsberg, um dann unter Energieabgabe weiter zu reagieren. Die folgende Abbildung zeigt den Verlauf der Energie bei einer Reaktion in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Eduktmolekülen.

Logarithmieren von Gleichung (4) ergibt

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} * \frac{1}{T}$$

Trägt man daher $\ln k$ gegen $1/T$ auf, sollte eine Gerade entstehen.



Liegen mehrere Messungen für die RGK in Abhängigkeit von der Temperatur vor, so kann man mit dieser Auftragung (Arrhenius-Diagramm) die komplizierte Temperaturabhängigkeit linearisieren und aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie bestimmen.

Ein Beispiel für eine Berechnung mit der Aktivierungsenergie: Wie groß muss die Aktivierungsenergie sein, damit die oben genannte Daumenregel zwischen 20 und 30 °C gilt? Zur Verfügung stehen zwei Gleichungen

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_A}{R} * \frac{1}{T_1} \quad \text{und}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{R} * \frac{1}{T_2}$$

Bildung der Differenz und Auflösung nach der Aktivierungsenergie ergibt

$$E_A = - \frac{R \ln(k_1/k_2)}{1/T_1 - 1/T_2} = - \frac{8,314 \ln(1/2)}{1/293,15 - 1/303,15} = 51213 \text{ J/mol}$$