

# Vorlesung Allgemeine Chemie für DBHS Chemie für LA Biologie WS 2022/23

Dr. Lars Birlenbach

Physikalische Chemie 1 (PC1)

Raum AR-F0102

Tel.: 0271 740 2817

eMail: [birlenbach@chemie.uni-siegen.de](mailto:birlenbach@chemie.uni-siegen.de)

- Webseite zur Vorlesung (Folien, Übungsblätter):
- <http://www.chemie.uni-siegen.de/pc/lehre/dbhs/>

**Zugangsdaten:**

**User:** Ludwig

**Passwort:** Boltzmann

## Reaktionskinetik

- Grundbegriffe, Mengenangaben
- Definition der Reaktionsgeschwindigkeit
- Was ist eine Reaktionsordnung und welche Reaktionsordnungen gibt es?
- Einfluss der Temperatur

## Wiederholung einiger Größen

- Stoffmenge ***n***: Anzahl der Teilchen, Einheit Mol  
 $1 \text{ Mol} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen}$ 
  - Def.: In einem Mol sind so viele Teilchen enthalten wie in 12 g des Kohlenstoffisotops  $^{12}_6\text{C}$
- Molare Masse ***M***: Masse von einem Mol Teilchen, Einheit g/mol
- Stoffmengenkonzentration ***c***: Teilchen pro Volumen, Einheit mol/L (auch: Molarität)
- weitere Konzentrationsgröße: Molalität, Einheit mol/kg. Leider viele verschiedene Abkürzungen

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

113

## Weitere Größen zur Mengenangabe

- Stoffmengenanteil  $x$ : 
$$x_a = \frac{n_a}{n_{\text{gesamt}}} \quad \left( = \frac{n_a}{\sum_{i=1}^j n_i} \right)$$
- Partialdruck  $p$ : 
$$p_a = x_a \cdot p$$
- Massenanteil  $w$ : 
$$w_a = \frac{m_a}{m_{\text{gesamt}}} \quad \left( = \frac{m_a}{\sum_{i=1}^j m_i} \right)$$

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

114

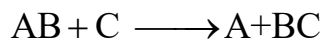
## Reaktionsgeschwindigkeit

- Animation: Stoßreaktionen  
(aus <http://phet.colorado.edu/>)

## Grundbegriffe

- Reaktionsgleichung: Makroskopische Beschreibung  
vorher → nachher
- Reaktionsmechanismus: Mikroskopische  
Beschreibung des Weges von vorher zu nachher
- Reaktionsgeschwindigkeit: Momentane  
Geschwindigkeit einer Reaktion
- Reaktionskinetik: Abhängigkeit der  
Reaktionsgeschwindigkeit von Zeit, Temperatur, ...

## Reaktionsgeschwindigkeit $v$



- Je höher die Eduktkonzentration, desto schneller entsteht Produkt

$$v_h \propto c(\text{AB}) \text{ und: } v_h \propto c(\text{C})$$

$$v_h \propto c(\text{AB}) \cdot c(\text{C})$$

- Reaktionen können in beide Richtungen ablaufen

$$v_r \propto c(\text{A}) \text{ und: } v_r \propto c(\text{BC})$$

$$v_r \propto c(\text{A}) \cdot c(\text{BC})$$

## Reaktionsgeschwindigkeit $v$

- Proportionalität reicht nicht für genaue Rechnungen, daher wird eine Konstante eingeführt:

$$v_h = k_h \cdot c(\text{AB}) \cdot c(\text{C})$$

- Bei  $2\text{A} \rightarrow \text{B}$

$$v_h = k_h \cdot c(\text{A}) \cdot c(\text{A}) = k_h \cdot c(\text{A})^2$$

- stöchiometrische Koeffizienten tauchen als Exponenten im Geschwindigkeitsausdruck auf

## Reaktionsgeschwindigkeit $v$

Definition von  $v$ , Beispielreaktion:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$

$$\left. \begin{aligned} v &= -\frac{dp(\text{H}_2)}{dt} \\ v &= -\frac{dp(\text{I}_2)}{dt} \\ v &= \frac{1}{2} \frac{dp(\text{HI})}{dt} \end{aligned} \right\} v = \frac{1}{\nu_A} \frac{dp_A}{dt}$$

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

119

## Definition der Reaktionsordnung

- Die Reaktionsordnung ist die Summe der Exponenten der Konzentrationen im Geschwindigkeitsgesetz
- $v = k \cdot c(\text{A}) \cdot c(\text{B})$  2. Ordnung  
 $v = k \cdot c(\text{A}) \cdot c(\text{A}) = k \cdot c^2(\text{A})$  2. Ordnung
- $v = -\frac{dc(\text{A})}{dt} = k \cdot c(\text{A})$  1. Ordnung
- $v = -\frac{dc(\text{A})}{dt} = k$  0. Ordnung

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

120

## Reaktion 1. Ordnung: $A \rightarrow \text{Produkt(e)}$

- Geschwindigkeitsgesetz:  $v = -\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)$

Integration durch Separation der Variablen

$$\frac{dc(A)}{c(A)} = -k dt$$

$$\ln c(A) = -kt + C$$

Bestimmung der Integrationskonstante C aus den Anfangsbedingungen

Anfangsbedingung:  $c(A) = c_0(A)$  bei  $t = 0$

$$\ln c(A) = -kt + \ln c_0(A)$$

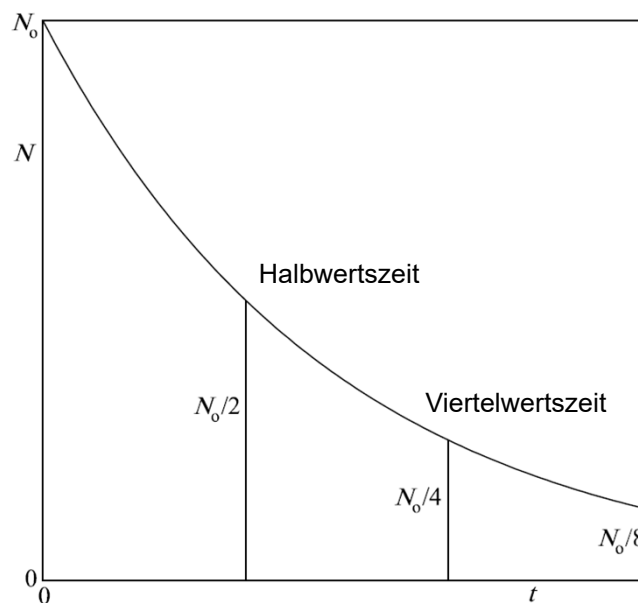
entlogarithmiert:  $c(A) = c_0(A) \cdot e^{-kt}$

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

121

## Reaktion 1. Ordnung: Teilchenzahl $N$ gegen Zeit aufgetragen

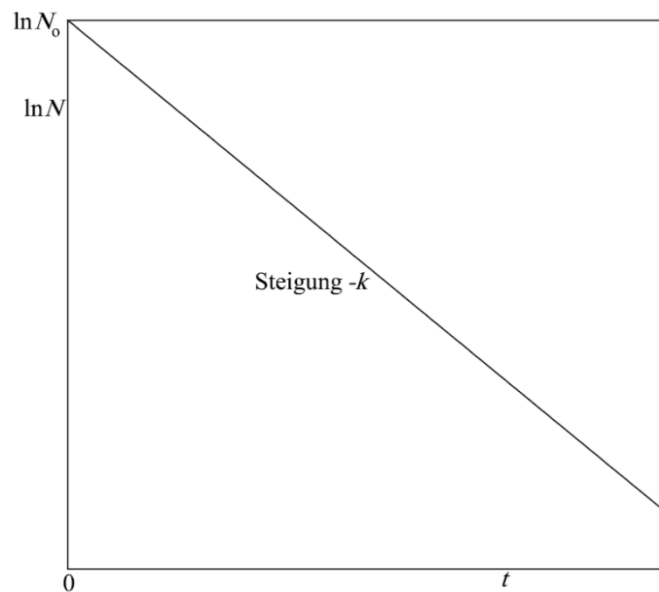


Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

122

### Reaktion 1. Ordnung: Logarithmus von $N$ gegen Zeit aufgetragen



Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

123

### Reaktion 0. Ordnung

$$v = -\frac{dc(A)}{dt} = k$$

$$-\frac{dc(A)}{dt} = k \quad ; \quad dc(A) = -kdt$$

$$c(A) = -kt + C$$

$$c(A) = c_0(A) \text{ bei } t = 0! \quad \text{daher: } C = c_0(A)$$

Reaktionsgeschwindigkeit hängt nicht von Eduktkonzentration ab!

Bsp.: Reaktion an Katalysatoroberfläche.  
Größe der Oberfläche bestimmt Umsatz

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

124

## Die Arrhenius-Gleichung

- Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$

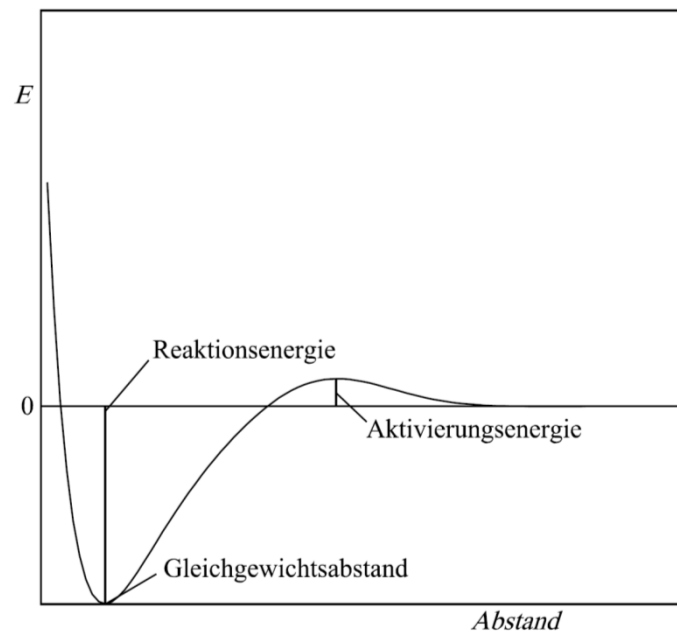
$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

- $E_A$ : Aktivierungsenergie
  - Minimalenergie, damit Reaktion stattfindet
  - Moleküle müssen über „Aktivierungsberg“,
- $A$ : Stoßfaktor
- Abbildung: Verlauf der Energie bei einer Reaktion in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Eduktmolekülen.

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

126

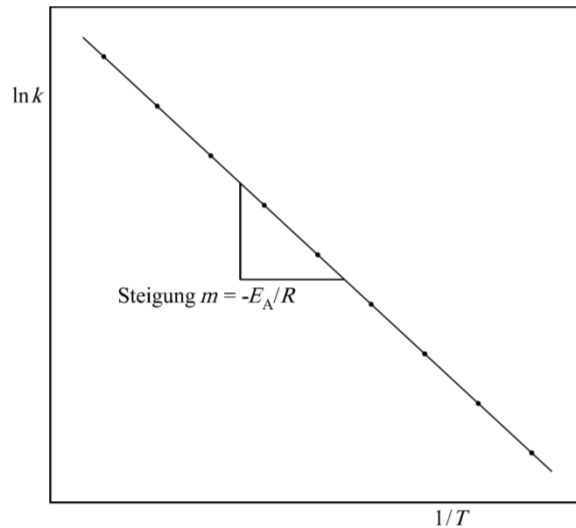


Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

127

## Arrhenius-Diagramm



Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

128

## Katalysatoren

- senken die Aktivierungsenergie
- erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit
- Gleichgewicht stellt sich schneller ein
- kein Einfluss auf Lage des Gleichgewichts
- wichtig für:
  - Ammoniaksynthese (Dünger)
  - Petrochemie (Cracken von langkettigen KWs)
  - Polymerchemie (Kunststoffherstellung)

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

129

## dynamisches Gleichgewicht

- Wohin läuft eine Reaktion?
  - Zusammensetzung ändert sich nicht mehr, wenn Hin- und Rückreaktion gleich schnell ablaufen

$$v_h = k_h \cdot c(\text{AB}) \cdot c(\text{C})$$

$$v_r = k_r \cdot c(\text{BC}) \cdot c(\text{A})$$

- also:

$$v_h = v_r$$

$$k_h \cdot c(\text{AB}) \cdot c(\text{C}) = k_r \cdot c(\text{BC}) \cdot c(\text{A})$$

$$\frac{k_h}{k_r} = \frac{c(\text{BC}) \cdot c(\text{A})}{c(\text{AB}) \cdot c(\text{C})}$$

## Massenwirkungsgesetz (MWG)

- Die Konstanten  $k_h$  und  $k_r$  lassen sich zu einer Konstante zusammenfassen

$$\frac{k_h}{k_r} = K_c = \frac{c(\text{BC}) \cdot c(\text{A})}{c(\text{AB}) \cdot c(\text{C})}$$

- stöchiometrische Koeffizienten: Exponenten im MWG

### Prinzip des kleinsten Zwanges

- auch: Prinzip von Le Chatelier und Braun
- ein System (eine Reaktion) weicht einem äußeren Zwang aus, damit  $K$  gleich bleibt
- Welche „Zwänge“ gibt es?
  - Konzentration
  - Druck
  - Energie (Temperatur)