

PHYSIKALISCHE CHEMIE

KINETIK (3. SEMESTER)

ÜBERSICHT ⇒ INHALTSVERZEICHNIS

Übersicht	1
Übersicht ⇒ Inhaltsverzeichnis	1
Übersicht ⇒ Vorwort	3
Übersicht ⇒ Vergleich zwischen der Thermodynamik und der Kinetik	3
Allgemeines (Einheiten, Konstanten, Umrechnungen, Konzentrationsangaben)	4
Allgemein ⇒ Umrechnungen	4
Allgemein ⇒ Einheiten	5
Allgemein ⇒ Konstanten	6
Allgemein ⇒ Konzentrationsangaben für Stoffe	7
Reaktionen	8
Reaktionen ⇒ Stöchiometrische Reaktionsgleichungen	8
Reaktionen ⇒ 3 Arten: Elementarreaktionen, Zusammengesetzte Reaktionen u. Bildungsreaktionen	8
Reaktionen ⇒ Verlauf: Homogene und Heterogene Reaktionsverläufe	9
Grundlagen der Kinetik	9
Grundlagen ⇒ Grunddefinition Reaktionsgeschwindigkeit: Wandlungs-, Umsatz-, Reaktionsgeschw.	9
Grundlagen ⇒ Reaktionsordnung	10
Grundlagen ⇒ Geschwindigkeitsgesetze von Elementarreaktionen (und kombinierten Elementarr.)	11
Geschwindigkeitsgesetze	12
Geschw.-Gesetze ⇒ Übersicht über verschiedene, allgemeine Geschwindigkeitsgesetze	12
Geschw.-Gesetze ⇒ Reaktionen Nullter Ordnung	13
Geschw.-Gesetze ⇒ Reaktionen Erster Ordnung (monomolekulare und unimolekulare Reaktionen)	13
Geschw.-Gesetze ⇒ Reaktionen Zweiter Ordnung (bimolekulare Reaktionen)	15
Geschw.-Gesetze ⇒ Reaktionen Dritter Ordnung (trimolekulare Reaktionen)	19
Zusatz zu Geschw.-gesetzen 01: Allg. Informationen und Hinweise bzgl der Geschwindigkeitsgesetze	22
Zusatz zu Geschw.-gesetzen 02: Modifizieren von Geschwindigkeitsgesetzen	23
Zusatz zu Geschw.-gesetzen 03: Formulieren von Geschwindigkeitsgesetz und anschl. Integration	23
Zusatz zu Geschw.-gesetzen 04: Allgemeine Formel für Halbwertszeiten bei Gesetzen der Form $k \cdot c^m$	24
Zusatz zu Geschw.-gesetzen 05: Lösung der Dgl.-Gleichung von Reaktionstyp 8 nach x aufgelöst	24
Einfache Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung	25
Einfache Methoden ⇒ Integrationsmethode (Methode der kleinsten Fehlerquadrate)	25
Einfache Methoden ⇒ Halbwertszeitmethode	26
Einfache Methoden ⇒ Isolationsmethode	27
Einfache Methoden ⇒ Anfangsgeschwindigkeiten	28
Einfache Methoden ⇒ Differenzquotient statt Differentialquotient	29
Anwendung von einfachen Methoden ⇒ Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktion	29
Relaxationsmethoden	30
Relaxationsmethoden :: Allgemein ⇒ Relaxationszeiten	30
Relaxationsmethoden :: Kleine äussere Störung ⇒ Prinzip	30
Relaxationsmethoden :: Kleine äussere Störung ⇒ Temperatur-, Feld- und Drucksprungmethode	30
Relaxationsmethoden :: Kleine äussere Störung ⇒ Schallabsorption und periodische Relaxation	31
Relaxationsmethoden :: Grosse äussere Störung ⇒ Prinzip	31
Relaxationsmethoden :: Grosse äussere Störung ⇒ Blitzlichtphotolyse (Blitzlampenmethode)	31
Relaxationsmethoden :: Grosse äussere Störung ⇒ Pulsradiolyse	31
Relaxationsmethoden :: Grosse äussere Störung ⇒ Stosswellentechnik	32
Relaxationsmethoden :: Grosse äussere Störung ⇒ Laserblitzlichtphotolyse	33
Relaxationsmethoden :: Grosse äussere Störung ⇒ Vielphotonenanregung	33
Weitere fortgeschrittene Methoden zur Bestimmung von kinetischen Daten	34
Fortgeschrittene Methoden ⇒ Konkurrenz-Methoden	34
Fortgeschrittene Methoden ⇒ Molekülstrahlkinetik von bimolekularen Reaktionen	34
Fortgeschrittene Methoden ⇒ Linienform-Methoden	35
Fortgeschrittene Methoden ⇒ Molekulare Quantenkinetik aus Spektroskopie (Tunnelprozesse)	36
Verteilungen (Energiezustände und Geschwindigkeit)	36
Verteilungen ⇒ Boltzmann-Verteilung (Energiezustände)	36
Verteilungen ⇒ Quasikontinuierliche Verteilung (Energiezustände)	37
Verteilungen ⇒ Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung (Geschwindigkeit)	37

Stosstheorie bimolekularer Reaktionen	38
Stosstheorie \Rightarrow Grunddefinitionen und wichtige Grössen	38
Stosstheorie \Rightarrow Modell harter Kugeln	39
Stosstheorie \Rightarrow Modell mit Aktivierungsenergie E_0	39
Stosstheorie \Rightarrow Modell mit Aktivierungsenergie und langsam wachsendem $\sigma_R(E)$	40
Stosstheorie \Rightarrow Verallgemeinertes Modell mit Aktivierungsenergie	40
Arrheniusgleichung	41
Arrheniusgleichung \Rightarrow Allgemeines Gesetz.....	41
Arrheniusgleichung \Rightarrow Arrheniusgesetz mit konstanten Arrheniusparametern	41
Arrheniusgleichung \Rightarrow Arrheniusgesetz mit temperaturabhängigen Arrheniusparametern	42
Theorie des Übergangszustandes.....	42
Theorie des Übergangszustandes \Rightarrow Einordnung	42
Theorie des Übergangszustandes \Rightarrow Prinzip und Grundlagen	43
Theorie des Übergangszustandes \Rightarrow 5 Postulate zur Theorie	43
Theorie des Übergangszustandes \Rightarrow Anwendung auf unimolekulare Reaktionen	44
Theorie des Übergangszustandes \Rightarrow Anwendung auf bimolekulare Reaktionen	45
Theorie des Übergangszustandes \Rightarrow Eyring-Diagramme	46
Thermodynamische Randbedingungen in der Kinetik.....	46
Thermodynamische Randbedingungen \Rightarrow Zeitumkehrsymmetrie.....	46
Thermodynamische Randbedingungen \Rightarrow Prinzip der mikroskopischen Reversibilität	46
Thermodynamische Randbedingungen \Rightarrow Prinzip des detaillierten Gleichgewichts.....	47
Zusammengesetzte Reaktionen	47
Zusammengesetzte Reaktionen :: Allgemein \Rightarrow Prinzip und Übersicht	47
Zusammengesetzte Reaktionen :: Reaktion erster Ordnung \Rightarrow Verallgemeinerte Kinetik.....	48
Zusammengesetzte Reaktionen :: Reaktion erster Ordnung \Rightarrow Lindemann-Mechanismus.....	49
Zusammengesetzte Reaktionen :: Reaktion höherer Ordnung \Rightarrow Nukleophile Substitution S_N1	50
Zusammengesetzte Reaktionen :: Reaktion höherer Ordnung \Rightarrow Nukleophile Substitution S_N2	51
Zusammengesetzte Reaktionen :: Reaktion beliebiger Ordnung \Rightarrow Relaxationskinetik	51
Quasistationäre Bedingungen.....	52
Quasistationär \Rightarrow Übersicht	52
Quasistationär \Rightarrow Verfahren von Bodenstein-Chapman für Aktivierung / Desaktivierung und Reaktion	52
Quasistationär \Rightarrow Verfahren von Bodenstein-Chapman für Abspaltung / Substitution und Reaktion	53
Quasistationär \Rightarrow Verfahren v. Bodenstein-Chapman für Assoziation / Dissoziation und Reaktion	53
Zusatz	54
Zusatz 01: Periodensystem	54
Zusatz 02: Radioaktive Zerfälle	55
Zusatz 03: Statistik \Rightarrow Berechnung und Beurteilung von Mittelwerten	57
Zusatz 04: Statistik \Rightarrow Lineare Regression bei gleicher Gewichtung der Messdaten: Mit TI-89 oder Neuer.....	57
Zusatz 05: Statistik \Rightarrow Lineare Regression bei gleicher Gewichtung der Messdaten: Rechnung detailliert	58
Zusatz 06: Statistik \Rightarrow Charakterisierung einer Poisson-Verteilung	59
Zusatz 07: Messmethoden \Rightarrow Messung von Zeit, Temperatur und Konzentration	60
Zusatz 08: Messmethoden \Rightarrow Bestimmung einer einfachen, stöchiometrischen Gleichung mit UV/VIS	60
Zusatz 09: Van't Hoff-Gleichung	61
Zusatz 10: Kettenreaktionen (einige Begriffe und Verweise auf Beispiele).....	61
Zusatz 11: Katalysatoren (einige Begriffe und Verweise auf Beispiele).....	62
Zusatz 12: Lineare Algebra \Rightarrow Eigenwerte	62
Zusatz 13: Lineare Algebra \Rightarrow Eigenvektoren	63
Zusatz 14: Photonenenergie, Aktivierungsenergie und mittlere thermische Energie.....	63
Zusatz 15: Verweis auf typische Prüfungs-Aufgaben.....	63
Zusatz 16: Aufgaben-Beispiel für Kombination von Thermodynamik und Kinetik (Aufgabe 10.2).....	64

Dieses Skript ist sowohl als Formelsammlung, wie auch als eine Art Zusammenfassung gedacht. Ich habe einerseits versucht, die wichtigsten Formeln aus den Vorlesungsunterlagen zu übernehmen und so gut wie möglich zu ordnen. Die wichtigeren Formeln sind dabei jeweils mit gelber Farbe hinterlegt, eher ergänzende Formeln sind nur mit einem schwarzen Rahmen versehen. Andererseits findet man aber auch bei verschiedenen Themen jeweils einen Abschnitt mit dem Titel „Nice to know“. An dieser Stelle findet man zusätzliche Informationen zum entsprechenden Thema und zum Teil auch Verweise auf das Vorlesungs-Skript oder passende Übungen. Es empfiehlt sich jedoch, diese zusätzlichen Informationen vor der Prüfung zu lesen und sich einzuprägen, da an der Prüfung wohl kaum Zeit bleibt, sich in die entsprechenden Texte zu vertiefen.

Folgende Unterlagen dienen als Vorlage und Informationsquelle für die Formelsammlung:

- Vorlesungsunterlagen zur Kinetik von M. Quack (Kapitel 1 – 6), Stand vom Wintersemester 2004/2005
- Übungen und Musterlösungen zur Kinetik-Vorlesung von M. Quack im Wintersemester 2004/2005
- Formelsammlung von Stefan Luzi (besten Dank noch an dieser Stelle an Stefan Luzi)
- WörlidWeidWeb

Die Formelsammlung enthält einige Verweise. Falls du die Formelsammlung an der Prüfung verwenden willst, solltest du folgende Unterlagen ebenfalls zur Prüfung mitnehmen:

- Vorlesungsunterlagen zur Kinetik von M. Quack (Kapitel 1 – 6), Stand vom Wintersemester 2004/2005
- Übungen und Musterlösungen zur Kinetik-Vorlesung von M. Quack im Wintersemester 2004/2005

Zudem empfiehlt es sich, noch folgende Hilfsmittel an die Prüfung mitzunehmen:

- Taschenrechner (der Taschenrechner sollte zudem in der Lage sein, lineare Regressionen durchzuführen)
- Allgemeine Formelsammlung mit Integraltafeln, z.B. „Mathematische Formelsammlung“ von Lothar Papula
- Formelsammlung zur Thermodynamik bezüglich der Thermodynamik-Vorlesung im 2. Semester (es wäre gut möglich, dass eine klassische Thermodynamik-Aufgabe an der Prüfung gestellt wird). Eine entsprechende Formelsammlung ist beispielsweise unter <http://www.thomi.ch.tt> verfügbar.
- Glücksbringer und sonstiges Voodoo-Zeugs ;-)

Ob du diese Formelsammlung an der Prüfung verwenden willst oder nicht, musst du selbst entscheiden. Falls du dich jedoch dafür entscheiden solltest, würde ich dir empfehlen, dich vor der Prüfung mit der Formelsammlung auseinander zu setzen, da du so den grössten Nutzen von der Formelsammlung hast. Einfach nur die Formelsammlung ausdrucken und an die Prüfung mitnehmen bringt wohl kaum etwas...

In diesem Sinne, enjoy kinetics und viel Glück an der Prüfung!

ÜBERSICHT ⇒ VERGLEICH ZWISCHEN DER THERMODYNAMIK UND DER KINETIK

Die Thermodynamik beschreibt Gleichgewichtseigenschaften, insbesondere die chemische Zusammensetzung eines Systems im Gleichgewicht, unabhängig von der Zeit, nach der sich das Gleichgewicht einstellt. Die Zeit kommt nicht als Parameter vor.

Die Kinetik untersucht, auf welchem Weg ein System in sein Gleichgewicht findet und wie schnell es dies tut. Zentrale Untersuchungsobjekte der Kinetik sind der Reaktionsmechanismus (Frage nach dem Reaktionsweg → qualitativ) und die Reaktionsgeschwindigkeit (Frage nach der Reaktionszeit → quantitativ). Sehr allgemein beschäftigt sich die Kinetik mit zeitabhängigen Prozessen.

In der Praxis sollen oft Prozesse (Reaktionen) untersucht werden, wobei sowohl die Thermodynamik, als auch die Kinetik des entsprechenden Prozesses berücksichtigt werden müssen. Ein Beispiel für eine thermodynamische und kinetische Untersuchung einer Reaktion ist im Zusatz auf der Seite 64 aufgeführt.

ALLGEMEIN ⇒ UMRECHNUNGEN

Temperatur: Celsius ⇔ Kelvin

$$t_{\text{C}} = \left(\frac{T_{\text{K}}}{\text{K}} - 273.15 \right) ^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{K}} = \left(\frac{t_{\text{C}}}{^{\circ}\text{C}} + 273.15 \right) \text{K}$$

Celsius ⇔ Fahrenheit

$$t_{\text{C}} = \frac{5}{9} \cdot \left(\frac{t_{\text{F}}}{^{\circ}\text{F}} - 32 \right) ^{\circ}\text{C}$$

$$t_{\text{F}} = \left(\frac{9}{5} \cdot \frac{t_{\text{C}}}{^{\circ}\text{C}} \right) + 32^{\circ}\text{F}$$

Rankine ⇔ Kelvin

$$T'_{\text{R}} = \left(\frac{9}{5} \cdot \frac{T_{\text{K}}}{\text{K}} \right) ^{\circ}\text{R}$$

$$T_{\text{K}} = \left(\frac{5}{9} \cdot \frac{T'_{\text{R}}}{^{\circ}\text{R}} \right) \text{K}$$

Hinweis: Temperaturen in Kelvin werden normalerweise mit T bezeichnet, Temperaturen in Celsius und in Fahrenheit hingegen mit t oder ϑ (Theta) !!!

Druck: Pascal ⇔ Bar

$$1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Pascal ⇔ Atmosphäre

$$1 \text{ Pa} = 9.86923 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Bar ⇔ Atmosphäre

$$1 \text{ bar} = 9.86923 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$$

Torr ⇔ Pascal

$$1 \text{ Torr} = 1.33322 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Pa} = 7.50062 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$$

Volumen: Kubikmeter ⇔ Liter

$$1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$$

$$1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

Kubikdezimeter ⇔ Liter

$$1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$$

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$$

Energie: Kalorie ⇔ Joule

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 0.239 \text{ cal}$$

Kilowattstunde ⇔ Joule

$$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ kJ} = 0.000278 \text{ kWh}$$

Kilowattstunde ⇔ Kalorie

$$1 \text{ kWh} = 860 \text{ kcal}$$

$$1 \text{ kcal} = 0.001163 \text{ kWh}$$

Masse: Atomare Massein. ⇔ Gramm

$$1 \text{ u} = 1.6605402 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

$$1 \text{ g} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ u}$$

Gramm ⇔ Grains Troy

$$1 \text{ g} = 15.4323 \text{ Grains Troy}$$

$$1 \text{ Grains Troy} = 0.0648 \text{ g}$$

Radioaktivität: Becquerel ⇔ Curie

$$1 \text{ Bq} = 2.7 \cdot 10^{-11} \text{ Ci}$$

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$$

Nützliches: Liter · atm ⇔ Joule

$$1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101.3 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 0.009872 \text{ L} \cdot \text{atm}$$

Jahr ⇔ Sekunde

$$1 \text{ a} = 3.1558 \cdot 10^7 \text{ s}$$

$$1 \text{ s} = 3.1688 \cdot 10^{-8} \text{ a}$$

ALLGEMEIN ⇒ EINHEITEN

Es gilt:

Physikalische Grösse = Zahlenwert x Einheit

[Grösse] = [Beliebige Einheit der Grösse]

Dimension ([...]) der Grösse = Dimension einer (beliebigen) Einheit der Grösse

SI-Einheiten:

Basis-Einheiten im SI-System		
Physikalische Grösse	SI-Einheit	Symbol
Länge	Meter	m
Masse	Kilogramm	kg
Zeit	Sekunde	s
elektrische Stromstärke	Ampère	A
thermodynamische Temperatur	Kelvin	K
Lichtstärke	Candela	cd
Stoffmenge	Mol	mol

Abgeleitete SI-Einheiten			
Physikalische Grösse	SI-Einheit	Symbol	Definition
Frequenz	Hertz	Hz	= s ⁻¹
Kraft	Newton	N	= m kg s ⁻² = J m ⁻¹
Druck	Pascal	Pa	= m ⁻¹ kg s ⁻² = N m ⁻²
Energie	Joule	J	= m ² kg s ⁻² = N m
Leistung	Watt	W	= m ² kg s ⁻³ = J s ⁻¹
elektrische Ladung	Coulomb	C	= A s = J V ⁻¹
elektrische Spannung	Volt	V	= m ² kg s ⁻³ A ⁻¹ = J C ⁻¹
elektrischer Widerstand	Ohm	Ω	= m ² kg s ⁻³ A ⁻² = V A ⁻¹
elektrischer Leitwert	Siemens	S	= m ⁻² kg ⁻¹ s ³ A ² = Ω ⁻¹
elektrische Kapazität	Farad	F	= m ⁻² kg ⁻¹ s ⁴ A ² = C V ⁻¹
magnetische Flussdichte	Tesla	T	= kg s ⁻² A ⁻¹ = V s m ⁻²
magnetischer Fluss	Weber	Wb	= V s
magnetische Induktivität	Henry	H	= Wb A ⁻¹ = V s A ⁻¹
Aktivität (radioaktiv)	Becquerel	Bq	= s ⁻¹

Präfixe:

Präfixe					
Vielfaches	Präfix	Symbol	Vielfaches	Präfix	Symbol
10 ⁻¹	Dezi	d	10	Deka	da
10 ⁻²	Centi	c	10 ²	Hekto	h
10 ⁻³	Milli	m	10 ³	Kilo	k
10 ⁻⁶	Mikro	μ	10 ⁶	Mega	M
10 ⁻⁹	Nano	n	10 ⁹	Giga	G
10 ⁻¹²	Pico	p	10 ¹²	Tera	T
10 ⁻¹⁵	Femto	f	10 ¹⁵	Peta	P
10 ⁻¹⁸	Atto	a	10 ¹⁸	Exa	E
10 ⁻²¹	Zepto	z	10 ²¹	Zetta	Z
10 ⁻²⁴	Yocto	y	10 ²⁴	Yotta	Y

Keine SI-Einheiten:

Einheiten, die keine SI-Einheiten sind (Auswahl)

Grösse	Name	Einheitenzeichen	Definition
Zeit	Minute	min	1 min = 60 s
	Stunde	h	1 h = 60 min = 3 600 s
	Tag	d	1 d = 24 h = 86 400 s
Länge	Angström	Å	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
Volumen	Liter	L	1 L = 1 dm ³ = 10 ⁻³ m ³
Fläche	Barn	b	1 b = 10 ⁻²⁸ m ²
Druck	Bar	bar	1 bar = 10 ⁵ Pa = 10 ⁵ N m ⁻²
	physikalische Atmosphäre	atm	1 atm = 101 325 Pa
	Torr	Torr	1 Torr = $\frac{101\,325}{760}$ Pa
Wärmemenge	Kalorie	cal	1 cal = 4,184 J
Energie	Elektronenvolt	eV	1 eV = (e/C) J = 1,602 · 10 ⁻¹⁹ J
	-	-	-
Masse	atomare Masseneinheit	u	1 u = 10 ⁻³ N _A ⁻¹ kg mol ⁻¹
			= 1,660 540 2 · 10 ⁻²⁷ kg

Wichtige Fundamentalkonstanten und abgeleitete Konstanten

Daten aus V. Kose und W. Wöger, Physikalische Blätter 43 (1987) 397

Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c = 2,997\,924\,58 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	g -Faktor des Elektrons	$g_e = 2,002\,319\,304\,386$
magnetische Feldkonstante	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N A}^{-2}$ $= 1,256\,637\,061\,4 \cdot 10^{-6} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$	Ruhemasse	
elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2}$ $= 8,854\,187\,817 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$	– des Elektrons	$m_e = 9,109\,389\,7 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Gravitationskonstante	$G = 6,672\,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$	– des Protons	$m_p = 1,672\,623\,1 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Faraday-Konstante	$F = 9,648\,530\,9 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$	– des Neutrons	$m_n = 1,674\,928\,6 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Avogadro-Zahl	$N_A = 6,022\,136\,7 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante	$\alpha = \frac{\mu_0 c e^2}{2 h}$ $= 7,297\,353\,08 \cdot 10^{-3}$
Boltzmann-Konstante	$k_B = 1,380\,658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$		$\frac{1}{\alpha} = 137,035\,989\,5$
Gaskonstante	$R = N_A k$ $= 8,314\,510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Rydberg-Konstante	$R_\infty = \frac{m_e c \alpha^2}{2 h}$ $= 1,097\,373\,153\,4 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ $cR_\infty = 3,289\,841\,949\,9 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$
Plancksches Wirkungsquantum	$h = 6,626\,075\,5 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054\,572\,66 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Bohrscher Radius	$a_0 = \frac{\alpha}{4\pi R_\infty} = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$ $= 0,529\,177\,249 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Elementarladung	$e = 1,602\,177\,33 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Stefan-Boltzmann-Konstante	$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2}$ $= 5,670\,51 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
magnetisches Moment		Compton-Wellenlänge	
– des Elektrons	$\mu_e = 9,284\,770\,1 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2$	– des Elektrons	$\lambda_{C,e} = \frac{h}{m_e c} = 2,426\,310\,58 \cdot 10^{-12} \text{ m}$
– des Protons	$\mu_p = 1,410\,607\,61 \cdot 10^{-26} \text{ A m}^2$	– des Protons	$\lambda_{C,p} = \frac{h}{m_p c} = 1,321\,410\,02 \cdot 10^{-15} \text{ m}$
– des Neutrons	$\mu_n = 9,662\,370\,7 \cdot 10^{-27} \text{ A m}^2$	– des Neutrons	$\lambda_{C,n} = \frac{h}{m_n c} = 1,319\,591\,10 \cdot 10^{-15} \text{ m}$
Bohrsches Magneton	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2 m_e}$ $= 9,274\,015\,4 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2$		
Kernmagneton	$\mu_N = \frac{e\hbar}{2 m_p}$ $= 5,050\,786\,6 \cdot 10^{-27} \text{ A m}^2$		

Gravitationskonstante	G	6.673(10)	$\cdot 10^{-11}$	$\text{Nm}^2 \text{kg}^{-2}$
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c	2.99792458	$\cdot 10^8$	m s^{-1}
Magnetische Feldkonstante	μ_0	4π	$\cdot 10^{-7}$	$\text{Vs A}^{-1} \text{m}^{-1}$
Elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$	8.85418782...	$\cdot 10^{-12}$	$\text{As V}^{-1} \text{m}^{-1}$
Elementarladung	e	1.602176462(63)	$\cdot 10^{-19}$	C
Plancksches Wirkungsquantum	h	6.62606876(52)	$\cdot 10^{-34}$	J s
	$\hbar = h/2\pi$	1.054571596(82)	$\cdot 10^{-34}$	J s
Masse des Elektrons	m_e	9.10938188(72)	$\cdot 10^{-31}$	kg
Masse des Protons	m_p	1.67262158(13)	$\cdot 10^{-27}$	kg
Masse des Neutrons	m_n	1.67492716(13)	$\cdot 10^{-27}$	kg
Atommassen-Einheit	u	1.66053873(13)	$\cdot 10^{-27}$	kg
		$\triangleq 931.494013(37)$		MeV
Rydberg-Konstante für H	R_H	10967758.34063(10)		m^{-1}
Rydbergkonstante für unendlich große Kernmasse	R_∞	10973731.568549(83)		m^{-1}
Normwert der Fallbeschleunigung	g_n	9.80665		m s^{-2}
Normdruck	p_n	101325		N m^{-2}
Normtemperatur ($\triangleq 0^\circ\text{C}$)	T_n	273.15		K
Tripelpunkt des Wassers	T_{Tr}	273.16		K
Molares Volumen eines idealen Gases (Normdruck, 273.15 K)	V_{mn}	22.413996(39)	$\cdot 10^{-3}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
Avogadro-Konstante	N_A	6.02214199(47)	$\cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Boltzmann-Konstante	k	1.3806503(24)	$\cdot 10^{-23}$	J K^{-1}
Universelle Gaskonstante	R	8.314472(15)		$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Faraday-Konstante	F	96485.3415(39)		C mol^{-1}
Stefan-Boltzmann-Konstante	σ	5.670400(40)	$\cdot 10^{-8}$	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$
Konstante des Wienschen Verschiebungsgesetzes	b	2.8977686(51)	$\cdot 10^{-3}$	Km
Solarkonstante	E_0 (auch S)	1.380(10)	$\cdot 10^3$	W m^{-2}

ALLGEMEIN ⇒ KONZENTRATIONSANGABEN FÜR STOFFE

Konzentration (Molarität / Stoffmengenkonzentration) des Stoffes B:

$$[B] = c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{\text{Menge d. Stoffes B}}{\text{Total-Volumen}}$$

$$[c_B] = [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}] = [M] \quad (\text{molar})$$

Teilchenzahldichte (Teilchen pro Volumen):

$$C_B = \frac{n_B \cdot N_A}{V} = \frac{\text{Teilchen v. Stoff B}}{\text{Total-Volumen}}$$

$$[C_B] = [\text{dm}^{-3}]$$

Molenbruch (Anzahl mol in Bezug auf die gesamte Molmasse):

Beachte zudem:

Die Molenbrücke aller vorhandenen Substanzen müssen gleich 1 sein d.h.,

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n = 1 \quad \text{also} \quad \sum_i x_i = 1$$

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_i n_i} = \frac{\text{Menge des Stoffes B}}{\text{Total-Menge}}$$

$$[x_B] = [\text{Zahl}] = [] \quad \Leftrightarrow \quad \text{dimensionslos}$$

Molalität (Anzahl mol in Bezug auf die Masse des Lösungsmittels):

$$m_B = \frac{n_B}{m_{\text{Lsgm.}}} = \frac{\text{Menge v. Stoff B}}{\text{Masse v Lsgm.}}$$

$$[m_B] = [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (\text{molal})$$

Massenbruch / Massenanteil (Masse in Bezug auf gesamte Masse):

$$w_B = \frac{m_B}{\sum_i m_i} = \frac{\text{Masse v. Stoff B}}{\text{Gesamtmasse}}$$

$$[x_B] = [\text{Zahl}] = [] \quad \Leftrightarrow \quad \text{dimensionslos}$$

Dichte / Massenkonzentration (Masse pro Volumen):

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} = \frac{\text{Masse von Stoff B}}{\text{Total-Volumen}}$$

$$[\rho_B] = [\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}] = [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$$

Volumenanteil (Volumen in Bezug auf das gesamte Volumen):

$$\phi_B = \frac{V_B}{\sum_i V_i} = \frac{\text{Volumen v. Stoff B}}{\text{Total-Volumen}}$$

$$[x_B] = [\text{Zahl}] = [] \quad \Leftrightarrow \quad \text{dimensionslos}$$

Partialdruck:

$$\text{Beachte: } p_1 + p_2 + \dots + p_n = p_{\text{tot}} \quad \text{also} \quad \sum_i p_i = p_{\text{tot}}$$

$$p_B = p_{\text{total}} \cdot x_B \quad (x_B = \text{Molenbruch})$$

$$[p_B] = [\text{Pa}] \quad \text{oder} \quad [\text{bar}]$$

Molprozent, Massenprozent und Volumenprozent:

Molprozent:	$100 \cdot x_B = \text{mol}\%$
Massenproz.:	$100 \cdot w_B = \text{mass}\%$
Volumenproz.:	$100 \cdot \phi_B = \text{Vol}\%$

REAKTIONEN \Rightarrow STÖCHIOMETRISCHE REAKTIONSGLEICHUNGEN

Nice to know:
 \rightarrow Stöchiometrische Gleichungen werden zur quantitativen Beschreibung von chemischen Reaktionen verwendet
 \rightarrow Stöchiometrische Gleichungen sind symbolische, keine algebraischen Gleichungen
 \rightarrow Stöchiometrische Gleichungen sind Erhaltungsgleichungen für Atomkerne und Elektronen (aber nicht für Kernreaktionen)

Allgemeine Definition: $\sum_i \nu_i \cdot B_i = 0$
 B_i = Symbol für den chemischen Stoff Nr. „i“
 ν_i = Stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes Nr. „i“

Vorzeichenkonvention:
 Reaktanden (Edukte): Negative, stöchiometrische Koeffizienten $\Rightarrow \nu_i < 0$
 Produkte: Positive, stöchiometrische Koeffizienten $\Rightarrow \nu_i > 0$

Weitere Schreibweisen:
 $-\nu_{R1} \cdot B_{R1} - \nu_{R2} \cdot B_{R2} - \dots = \nu_{P1} \cdot B_{P1} + \nu_{P2} \cdot B_{P2} + \dots$ R steht für Reaktand, P steht für Produkt
 $\nu_1 \cdot B_1 + \nu_2 \cdot B_2 + \nu_3 \cdot B_3 + \nu_4 \cdot B_4 + \nu_5 \cdot B_5 + \dots = 0$

Zur Symbolik:
 $=$ „Normale“ Verwendung für stöchiometrische Gleichungen
 \rightarrow Reaktionsgleichung als Elementarprozess (ν_i nur ganze Zahlen)
 \rightleftharpoons Alternative zum Gleichheitszeichen (erlaubt Aussage über Gleichgewichts-Lage)

Reaktionslaufzahl ξ :
 $d\xi = \frac{1}{\nu_i} \cdot dn_i \Leftrightarrow \Delta\xi = \frac{1}{\nu_i} \cdot \Delta n_i \Leftrightarrow \Delta n_i = \nu_i \cdot \xi$ $\xi \Rightarrow$ Reaktionslaufzahl
 $n_i = n_{i0} + \Delta n_i = n_{i0} + \nu_i \cdot \xi$ $\nu_i \Rightarrow$ Stöchiometrischer Koeffizient für den Stoff i
 $\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$ $n_{i0} \Rightarrow$ Stoffmenge für Stoff i im Reaktionsgemisch am Anfang
 $n_i \Rightarrow$ Stoffmenge nach gewissem Reaktionsfortschritt

Massenerhaltung: $\sum_i \nu_i \cdot M(B_i) = 0$
 $M(B_i)$ = Molmasse des Stoffes Nr. „i“

Massenumsatz: $\Delta m_i = M(B_i) \cdot \nu_i \cdot \xi$
 Auflösen nach ξ $\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$ Die Formel ist auch bereits oben unter „Reaktionslaufzahl ξ “ angegeben.

Reaktionsenergie (U),
 Reaktionsenthalpie (H): $\Delta_R U = \sum_i \nu_i \cdot U_i$
 Und analog gilt $\Delta_R H = \sum_i \nu_i \cdot H_i$

REAKTIONEN \Rightarrow 3 ARTEN: ELEMENTARREAKTIONEN, ZUSAMMENGESetzte REAKTIONEN U. BILDUNGSREAKTIONEN

Elementarreaktion
 Elementarreaktionen verlaufen so, dass die durch die Reaktionsgleichung beschriebene Reaktion durch direkte Wechselwirkung der entsprechenden Moleküle stattfindet. Elementarreaktionen werden charakterisiert durch ihre Molekularität. Um eine Elementarreaktion von einer Bruttoreaktion zu unterscheiden, wird in der Gleichung das Symbol \rightarrow verwendet.

Beispiel: $O_2 + O \rightarrow O_3$ (Eine Teilreaktion aus dem Ozonabbau)

Zusammengesetzte Reaktionen (Bruttoreaktion)
 Eine Bruttoreaktion besteht aus vielen Teilreaktionen. In der Bruttogleichung stehen aber nur noch „relevante“ Reaktanden und Produkte. Reaktanden und Prod., die auf beiden Seiten der Gleichung in gleicher Anzahl vorkommen, werden weggelassen. Beachte, dass i.A. von einer Bruttoreaktion aus nicht auf den Mechanismus (Molekularität) geschlossen werden kann.

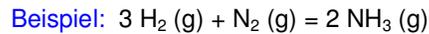
Beispiel: $2 O_3 = 3 O_2$ (Bruttoreaktion für den Ozonabbau)

Bildungsreaktion
 Eine Bildungsreaktion beschreibt die Bildung einer Verbindung aus den Elementen, wobei die Elemente im Grundzustand vorliegen müssen. Definitionsgemäss muss zudem bei einer Bildungsreaktion genau 1 mol des Stoffes gebildet werden.

Beispiel: $\frac{3}{2} O_2 = O_3$ (Bildungsreaktion für Ozon)
 $C(s) + \frac{1}{2} H_2(g) + \frac{3}{2} F_2(g) = HCF_3$ (Bildungsreaktion für HCF_3)

REAKTIONEN ⇒ VERLAUF: HOMOGENE UND HETEROGENE REAKTIONSVERLÄUFE

Homogener Reakt.-Verlauf: Eine homogene Reaktion findet innerhalb einer Phase statt (Def. für homogene Reaktion)
In der Regel liegen alle Reaktanden und Produkte in der gleichen Phase (fest, flüssig oder gasförmig) vor, allerdings ist dies noch kein zwingender Grund für einen homogenen Reaktionsverlauf, da auch zwei Phasen im selben Aggregatzustand als nicht mischbare Flüssigkeiten mit Phasengrenze vorliegen können.



Heterogener Reakt.-Verlauf: Eine heterogene Reaktion findet in mehr als einer Phase statt (Def. für heterogene Reaktion)
In der Regel liegen alle Reaktanden und Produkte in unterschiedlichen Phasen (fest, flüssig oder gasförmig) vor, allerdings ist nicht nur dies ein zwingender Grund für einen heterogenen Reaktionsverlauf, da auch zwei Phasen im selben Aggregatzustand als nicht mischbare Flüssigkeiten mit Phasengrenze vorliegen können.



GRUNDLAGEN ⇒ GRUNDDEFINITION REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT: WANDLUNGS-, UMSATZ-, REAKTIONSGESCHW.

Nice to know:

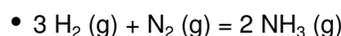
- ➔ Reaktionsgeschwindigkeit v_c könnte man auch mit Teilchenzahldichtekonzentration $C_i = N_A \cdot c_i$ definieren, man erhält dann v_c .
- ➔ Reaktionsgeschwindigkeit v_c ist nur für homogene Reaktionen definiert
- ➔ Umsatzgeschwindigkeit v_ξ ist für homogene und heterogene Reaktionen definiert
- ➔ Die Wandlungs-, Umsatz- und Reaktionsgeschwindigkeiten werden jeweils für jeden Reaktanden und jedes Produkt definiert und können dementsprechend gleichgesetzt werden. Beachte jedoch, dass die Ausdrücke der Reaktanden ein Minuszeichen erhalten (aufgrund der entsprechenden, stöchiometrischen Koeffizienten)
- ➔ Die Reaktionsgleichungen werden vor den Berechnungen meist so mit einem Faktor multipliziert, dass der kleinste stöchiometrische Koeffizient den Wert 1 annimmt (meist liegen jedoch die Reaktionsgleichungen bereits in dieser Form vor).

Wandlungsgeschwindigkeit v_s $v_s(t) = \left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_{U,V} \geq 0$ Beachte: Analog könnte man auch $v_A(t)$ definieren, indem T und V konstant wären und mit Helmholtz-Energie A anstatt S

Umsatzgeschwindigkeit v_ξ $v_\xi(t) = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt}$ Beachte: v_ξ ist eine extensive Grösse und somit additiv für zwei unabhängige Teilsysteme I und II: $v_\xi(I + II) = v_\xi(I) + v_\xi(II)$

Reaktionsgeschwindigkeit v_c $v_c(t) = \frac{1}{V} \cdot v_\xi(t) = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt}$ Beachte: v_c ist eine intensive Grösse und (falls definierbar) für jeden Ort („Punkt“) des Reaktionssystems definiert.

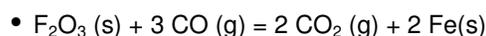
Beispiele zu v_ξ und v_c :



$$\Rightarrow v_\xi(t) = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt}$$

$$\Rightarrow v_c(t) = \frac{1}{V} \cdot v_\xi(t) = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

Da die vorliegende Reaktion homogen verläuft, sind sowohl v_ξ als auch v_c definiert.



$$\Rightarrow v_\xi(t) = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} = -\frac{dn_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{dn_{\text{CO}}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dn_{\text{Fe}}}{dt}$$

$$\Rightarrow v_c(t) = \frac{1}{V} \cdot v_\xi(t) = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} = \text{nicht definiert (!)}$$

Da die vorliegende Reaktion heterogen verläuft, ist nur v_ξ definiert (v_c ist nicht definiert).

Nice to know:

- ➔ Die Reaktionsordnung kann nur definiert werden, falls das unten angegebene Geschwindigkeitsgesetz mit der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeit v_c erfüllt ist !!!
- ➔ Das unten angegebene Geschwindigkeitsgesetz ist nur unter bestimmten Voraussetzungen (wie zum Beispiel bei Elementarreaktionen) gültig. Nicht gültig ist die Gleichung, falls sich hinter einer stöchiometrischen Gleichung (Bruttogleichung) einer Reaktion ein Reaktionsmechanismus verbirgt, welcher aus vielen Teilreaktionen besteht (wie z.B. beim Ozonabbau).
- ➔ Die Angabe der Geschwindigkeitskonstante in Form eines Wertes ist nur bei gleichzeitiger Angabe der entsprechenden stöchiometrischen Gleichung mit dem v_i eindeutig.
- ➔ Die Geschwindigkeitskonstante k wird auch als Geschwindigkeitskoeffizient bezeichnet.
- ➔ Die Reaktionsgeschwindigkeit v_c könnte man auch hier wiederum mit der Teilchenzahldichtekonzentration $C_i = N_A \cdot c_i$ definieren, man erhält dann v_c und eine andere Dimension für k . Auch andere Konzentrationsangaben wären möglich (vergleiche Seite 23)
- ➔ Um die Einheit von $[k]$ ganz allgemein zu bestimmen (unter anderem auch, wenn das unten angegebene Geschwindigkeitsgesetz nicht erfüllt ist), können für sämtliche Variablen im entsprechenden Geschwindigkeitsgesetz die Einheiten eingesetzt und die Gleichung anschließend nach $[k]$ aufgelöst werden. Beachte dabei: $[dt] = s$. Vergleiche auch Seite 23.
- ➔ Reaktionsordnung für einen Katalysator oder ein Inertgas (steht in der Regel über dem Reaktionspfeil) ist $m = 0$ bis 1, und somit wird jeweils auch die Gesamtordnung $m_{tot} = \dots$ bis ...

Geschwindigkeitsgesetz:

$$v_c(t) = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} = k \cdot c_1^{m_1} \cdot c_2^{m_2} \cdot c_3^{m_3} \cdot \dots = k \cdot \prod_i c_i^{m_i}$$

c_i = Konzentration des Stoffes i
 m_i = Reaktionsordnung bez. des Stoffes i
 k = Geschwindigkeitskonstante

$$[k] \text{ bei } v_c \Rightarrow [k] = \left[(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{m-1} \cdot \text{s}^{-1} \right]$$

$$[k] \text{ bei } v_c \Rightarrow [k] = \left[(\text{cm}^3)^{m-1} \cdot \text{s}^{-1} \right]$$

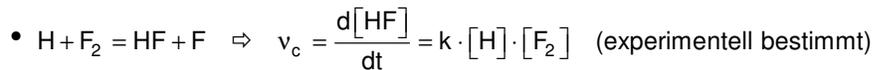
Beachte:
 - m bezeichnet die totale Reaktionsordnung (siehe unten) und nicht die Einheit Meter!
 - Dies gilt nur, falls das oben angegebene Geschwindigkeitsgesetz erfüllt ist.

Reaktionsordnung total oder Gesamtordnung:

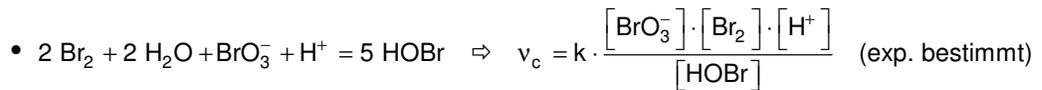
$$m_1 + m_2 + m_3 + \dots = \sum_i m_i = m \hat{=} \text{Reaktionsordnung}$$

Es gilt: $m_i \neq v_i$

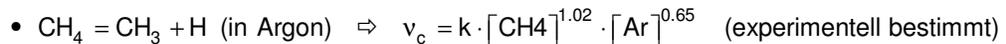
Beispiele zu m_i und m :



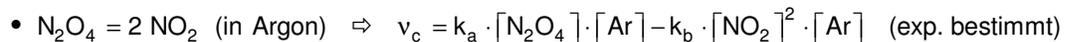
$$\begin{aligned} m_{\text{HF}} &= m_{\text{F}} = 0 \\ m_{\text{H}_2} &= m_{\text{F}_2} = 1 \end{aligned} \quad \text{und somit} \quad m = \sum_i m_i = m_{\text{HF}} + m_{\text{F}} + m_{\text{H}_2} + m_{\text{F}_2} = 0 + 0 + 1 + 1 = 2$$



$$\begin{aligned} m_{\text{BrO}_3} &= m_{\text{Br}_2} = m_{\text{H}^+} = 1 \\ m_{\text{H}_2\text{O}} &= 0 \\ m_{\text{HOBR}} &= -1 \end{aligned} \quad \text{und somit} \quad m = \sum_i m_i = m_{\text{BrO}_3} + m_{\text{Br}_2} + m_{\text{H}^+} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HOBR}} = 2$$



$$\begin{aligned} m_{\text{CH}_4} &= 1.02 \\ m_{\text{Ar}} &= 0.65 \\ m_{\text{CH}_3} &= m_{\text{H}} = 0 \end{aligned} \quad \text{und somit} \quad m = \sum_i m_i = m_{\text{CH}_4} + m_{\text{Ar}} + m_{\text{CH}_3} + m_{\text{H}} = 1.67$$



$\Rightarrow m_i$ und m sind nicht definiert, denn das Geschwindigkeitsgesetz ist nicht von der Form

$$\prod_i c_i^{m_i}$$

GESCHW.-GESETZE ⇒ ÜBERSICHT ÜBER VERSCHIEDENE, ALLGEMEINE GESCHWINDIGKEITSGESETZE

Reaktionstyp	Charakteristische Reaktionsgleichung	Stöchiometrische Gleichung	Ordnung (Molekularität)	Details auf
1	$A \xrightarrow{k} \text{Produkte}$	$A = \text{Produkte}$	0. Ordnung	Seite 13
2	$A \xrightarrow{k} \text{Produkte}$	$A = \text{Produkte}$	1. Ordnung (unimolekular)	Seite 14
3	$A \xrightleftharpoons[k_b]{k_a} B$	$A = B$	1. Ordnung (unimolekular)	Seite 14
4	$A + A \xrightarrow{k} \text{Produkte}$	$2 A = \text{Produkte}$	2. Ordnung (bimolekular)	Seite 15
5	$A + B \xrightarrow{k} \text{Produkte}$	$A + B = \text{Produkte}$	2. Ordnung (bimolekular)	Seite 15
6	$A + B \xrightarrow{k} \text{Produkte} \quad \& \quad [A]_0 = [B]_0$	$A + B = \text{Produkte}$	2. Ordnung (bimolekular)	Seite 16
7	$A + B \xrightarrow{k} \text{Produkte} \quad \& \quad [B]_0 \gg [A]_0$	$A + B = \text{Produkte}$	2. Ordnung (bimolekular)	Seite 16
8	$A + A \xrightleftharpoons[k_b]{k_a} A_2$	$2 A = A_2$	2. Ordnung (bimolekular)	Seite 17
9	$A + B \xrightleftharpoons[k_b]{k_a} C + D$	$A + B = C + D$	2. Ordnung (bimolekular)	Seite 18
10	$A + M \xrightleftharpoons[k_b]{k_a} B + M$	$A \overset{M}{=} B$	2. Ordnung (bimolekular)	Seite 19
11	$A + A + M \xrightarrow{k} A_2 + M$	$2 A = A_2$	3. Ordnung (trimolekular)	Seite 20
12	$A + A + A \xrightarrow{k} A_2 + A$	$2 A = A_2$	3. Ordnung (trimolekular)	Seite 20
13	$A + B + C \xrightarrow{k} \text{Prod.} \quad \& \quad [A]_0 = [B]_0 = [C]_0$	$A + B + C = \text{Prod.}$	3. Ordnung (trimolekular)	Seite 20
14	$A + A + M \xrightleftharpoons[k_b]{k_a} A_2 + M$	$2 A \overset{M}{=} A_2$	3. Ordnung (trimolekular)	Seite 21
15	$A + A + A \xrightleftharpoons[k_b]{k_a} A_2 + A$	$2 A = A_2$	3. Ordnung (trimolekular)	Seite 21

Zu jedem Reaktionstyp findet man auf der angegebenen Seite folgende Informationen:

- Charakteristische Reaktionsgleichung
- Stöchiometrische Gleichung
- Differentialgleichung (Geschwindigkeitsgesetz)
- Allgemeine Lösung der Differentialgleichung

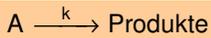
Folgende Informationen sind nur bei bestimmten Reaktionstypen vorhanden:

- Halbwertszeit (nur bei Reaktionstypen 1, 2, 4, 6, 7 und 13)
- Graphische Darstellung des Geschwindigkeitsgesetzes (nur bei Reaktionstypen 1, 2, 4, 5, 8, 9, 11 und 12)
- Umsatzvariable (nur bei Reaktionstypen 2. Ordnung, also von Reaktionstyp 4 bis und mit Reaktionstyp 10)
- Relaxationszeit (nur bei Reaktionstyp 3, alle weiteren möglichen Relaxationszeiten sind auf Seite 30 aufgeführt)
- Gleichgewichtskonstante (nur bei Reaktionstypen 3, 8 und 9)

Jeweils am Anfang des entsprechenden Kapitels sind einige grundlegende Informationen zur Ordnung aufgeführt. Siehe:

- Reaktion 0. Ordnung: Siehe Seite 13
- Reaktion 1. Ordnung: Siehe Seite 13
- Reaktion 2. Ordnung: Siehe Seite 15
- Reaktion 3. Ordnung: Siehe Seite 19

Weiteres zu den Geschwindigkeitsgesetzen findet sich zudem ab Seite 22 dieser Formelsammlung. Siehe auch Inhaltsverzeichnis auf der ersten Seite dieser Formelsammlung (siehe entsprechende Titel im Kapitel „Geschwindigkeitsgesetze“), um die entsprechenden Themengebiete zu ermitteln.



Reaktionstyp 2 → 1. Ordnung ohne Rückreaktion



→ Stöchiometrische Gl. $A = \text{Produkte}$

→ Differentialgleichung $v_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$

→ Lösung der Diffgl. $\ln([A]) = -k \cdot (t - t_0) + \ln([A]_0)$

↓

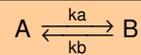
$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k \cdot (t - t_0)$$

↓

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp\{-k \cdot (t - t_0)\}$$

→ Halbwertszeit $t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \ln(2) = \frac{0.693}{k}$

Steigung = -k



Reaktionstyp 3 → 1. Ordnung mit Rückreaktion



→ Stöchiometrische Gl. $A = B$

→ Differentialgleichung $v_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_a \cdot [A] - k_b \cdot [B]$

→ Lösungs-Hilfen $[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0 \Rightarrow \frac{d[A]_{eq}}{dt} = \frac{d[B]_{eq}}{dt} = 0 \Rightarrow k_a \cdot [A]_{eq} = k_b \cdot [B]_{eq}$

→ Lösung der Diffgl. $\ln([A] - [A]_{eq}) = \ln([A]_0 - [A]_{eq}) - (k_a + k_b) \cdot (t - t_0) \Rightarrow \text{Lineare Kurve}$

↓

$$[A] - [A]_{eq} = ([A]_0 - [A]_{eq}) \cdot \exp\{-(k_a + k_b) \cdot (t - t_0)\} \Rightarrow \text{Expon. Kurve}$$

↓

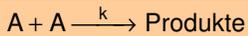
$$\Delta[A] = \Delta[A]_0 \cdot \exp\{-(k_a + k_b) \cdot (t - t_0)\} \Rightarrow \text{Form mit Delta}$$

→ Gleichgewichtskonst. $K = \frac{k_a}{k_b} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = x_{A(eq)}^{-1} - 1 = \frac{1}{x_{B(eq)}^{-1} - 1} \Rightarrow \text{Molenbruch } x_1 = \frac{[S_1]_{eq}}{[S_1]_{eq} + [S_2]_{eq}}$

→ Relaxationszeit $\tau_R = \frac{1}{k_a + k_b} = \frac{1}{k_a \cdot (1 + K^{-1})} = \frac{1}{k_b \cdot (1 + K)}$ Beachte: τ_R^{-1} entspricht der neg. Steigung der linearen Kurve!

GESCHW.-GESETZE ⇒ REAKTIONEN ZWEITER ORDNUNG (BIMOLEKULARE REAKTIONEN)

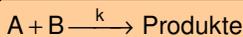
Man bezeichnet die Reaktionen zweiter Ordnung auch als sog. bimolekulare Reaktionen (es gilt jedoch zu beachten, dass bimolekulare Reaktionen auch nach scheinbar 1. Ordnung verlaufen können). Bei den Reaktionen sind jeweils zwei Teilchen am wesentlichen Reaktionsschritt beteiligt und die Molekularität beträgt zwei. Bei Reaktionen zweiter Ordnung hängt die Reaktionsgeschwindigkeit linear von der Konzentration zweier Reaktionspartner oder auch quadratisch von der Konzentration eines Reaktionspartners ab. Die Ursachen für das Auftreten von Reaktionen 2. Ordnung sind entweder ein bimolekularer Verlauf der Reaktion oder ein Reaktionsverlauf, in dem der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt bimolekular ist. Die formale Stöchiometrie der Reaktionsgleichung erlaubt aber keinen Schluss auf die Reaktionsordnung.



Reaktionstyp 4 → 2. Ordnung ohne Rückreaktion und mit nur 1 Reaktand



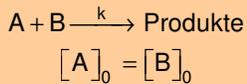
→ Stöchiometrische Gl.	$2 A = \text{Produkte}$	
→ Umsatzvariable	$x = \frac{(c_i - c_i^0)}{v_i} = -\frac{[A] - [A]_0}{2}$	
→ Differentialgleichung	$v_c(t) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$	
→ Lösung der Diffgl.	$\frac{1}{[A]} = 2 \cdot k \cdot (t - t_0) + \frac{1}{[A]_0}$	
→ Halbwertszeit	$t_{1/2} = (2 \cdot k \cdot [A]_0)^{-1}$	



Reaktionstyp 5 → 2. Ordnung ohne Rückreaktion und mit 2 Reaktanden



→ Stöchiometrische Gl.	$A + B = \text{Produkte}$	
→ Umsatzvariable	$x = \frac{(c_i - c_i^0)}{v_i} = -\frac{[A] - [A]_0}{1} = -\frac{[B] - [B]_0}{1}$	
→ Differentialgleichung	$v_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]$ $= k \cdot ([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)$	
→ Lösung der Diffgl.	$\ln\left(\frac{[B]_0 - x}{[A]_0 - x}\right) - \ln\left(\frac{[B]_0}{[A]_0}\right) = ([B]_0 - [A]_0) \cdot k \cdot (t - t_0)$	
	$\ln\left(\frac{[B]}{[A]}\right) = ([B]_0 - [A]_0) \cdot k \cdot (t - t_0) + \ln\left(\frac{[B]_0}{[A]_0}\right)$	



Reaktionstyp 6 → 2. Ordnung ohne Rückreaktion und mit 2 Reaktanden
 → Spezialfall 1: $[A]_0 = [B]_0$



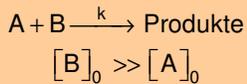
→ Stöchiometrische Gl. $A + B = \text{Produkte}$

→ Umsatzvariable $x = \frac{(c_i - c_i^0)}{\nu_i} = -\frac{[A] - [A]_0}{1} = -\frac{[B] - [B]_0}{1}$

→ Differentialgleichung $v_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \cdot [A]^2 = k \cdot [B]^2$

→ Lösung der Diffgl. $\frac{1}{[A]} = k \cdot (t - t_0) + \frac{1}{[A]_0}$ bzw. $\frac{1}{[B]} = k \cdot (t - t_0) + \frac{1}{[B]_0}$

→ Halbwertszeit $t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0} = \frac{1}{k \cdot [B]_0}$



Reaktionstyp 7 → 2. Ordnung ohne Rückreaktion und mit 2 Reaktanden
 → Spezialfall 2: $[B]_0 \gg [A]_0$



→ Stöchiometrische Gl. $A + B = \text{Produkte}$

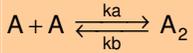
→ Umsatzvariable $x = \frac{(c_i - c_i^0)}{\nu_i} = -\frac{[A] - [A]_0}{1} = -\frac{[B] - [B]_0}{1}$

→ Differentialgleichung $v_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] \approx k \cdot [B]_0 \cdot [A] = k_{\text{eff}} \cdot [A]$

→ Lösung der Diffgl. $\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) \approx -k \cdot [B]_0 \cdot (t - t_0) = -k_{\text{eff}} \cdot (t - t_0)$ mit $k_{\text{eff}} = k \cdot [B] \approx k \cdot [B]_0$

→ Halbwertszeit $t_{1/2} = \frac{1}{k_{\text{eff}}} \cdot \ln(2) = \frac{0.693}{k_{\text{eff}}}$

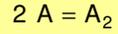
→ Bemerkung
 Dieser Sachverhalt wird als Reaktion Pseudo Erster Ordnung (oder auch als scheinbar Erste Ordnung) bezeichnet. Dabei kann die Substanz, welche in grossem Überschuss vorliegt, vernachlässigt werden und wird direkt in die Geschwindigkeitskonstante mit einbezogen (die Geschwindigkeitskonstante wird in der Folge als k_{eff} bezeichnet). Für die Konzentration der Substanz kann angenommen werden, dass diese während der Reaktion gleich bleibt, dass also gilt $[B] = [B]_0 = \text{konst.}$ (Näherung)



Reaktionstyp 8 → 2. Ordnung mit Rückreaktion und mit nur 1 Reaktand



→ Stöchiometrische Gl.



→ Umsatzvariable

$$x = \frac{(c_i - c_i^0)}{v_i} = -\frac{[A] - [A]_0}{2} = \frac{[A_2] - [A_2]_0}{1}$$

→ Differentialgleichung

$$v_c(t) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[A_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_a \cdot [A]^2 - k_b \cdot [A_2]$$

$$= k_a \cdot ([A]_0 - 2 \cdot x)^2 - k_b \cdot ([A_2]_0 + x)$$

→ Lösung der Diffgl.

$$\ln\left(\frac{x - y_e}{x - x_e}\right) - \ln\left(\frac{y_e}{x_e}\right) = k_a \cdot (4 \cdot [A]_0 + K - 8 \cdot x_e) \cdot (t - t_0) \quad \Rightarrow \text{Auflösen nach } x: \text{ S. Seite 24}$$

$$\text{Mit } K = \frac{k_b}{k_a}$$

⇒ Gleichgewichtskonst. $K' = K^{-1}$

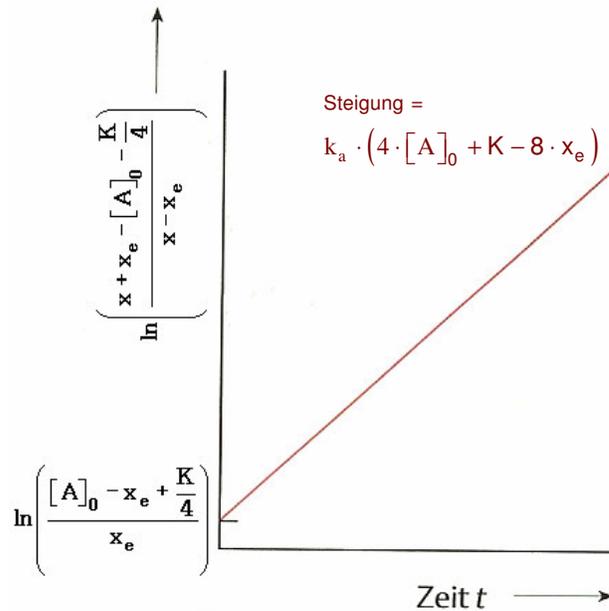
$$y_e = [A]_0 + \frac{K}{4} - x_e$$

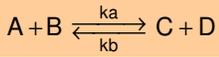
⇒ unabh. von t

$$x_e = \frac{[A]_0}{2} + \frac{K}{8} - \frac{1}{8} \cdot \sqrt{16 \cdot K \cdot \left([A_2]_0 + \frac{[A]_0}{2}\right) + K^2} \quad \Rightarrow \text{unabh. von t}$$



→ Graphik

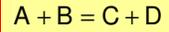




Reaktionstyp 9 → 2. Ordnung mit Rückreaktion und mit 2 Reaktanden



→ Stöchiometrische Gl.



→ Umsatzvariable

$$x = \frac{(c_i - c_i^0)}{\nu_i} = -\frac{[A] - [A]_0}{1} = -\frac{[B] - [B]_0}{1} = \frac{[C] - [C]_0}{1} = \frac{[D] - [D]_0}{1}$$

→ Differentialgleichung

$$v_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_a \cdot [A] \cdot [B] - k_b \cdot [C] \cdot [D]$$

$$= k_a \cdot ([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x) - k_b \cdot ([C]_0 + x) \cdot ([D]_0 + x)$$

→ Lösung der Diffgl.

$$\ln\left(1 - \frac{x}{(a+b)}\right) - \ln\left(1 - \frac{x}{(a-b)}\right) = 2 \cdot k_a \cdot (1-K) \cdot b \cdot (t - t_0)$$

$$\text{Mit } K = \frac{k_b}{k_a}$$

⇒ Gleichgewichtsk. $K' = K^{-1}$

$$a = \frac{[A]_0 + [B]_0 + K \cdot ([C]_0 + [D]_0)}{2 \cdot (1-K)}$$

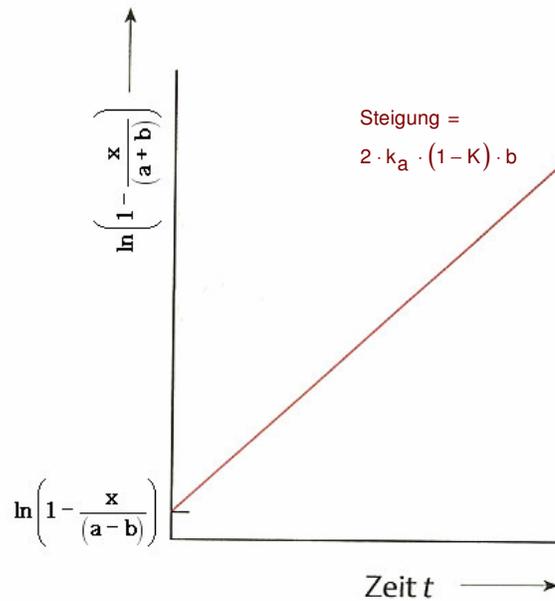
⇒ a ist keine Funkt. der Zeit

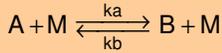
$$b = \left[a^2 - \frac{[A]_0 \cdot [B]_0 - K \cdot [C]_0 \cdot [D]_0}{2 \cdot (1-K)} \right]^{1/2}$$

⇒ b ist keine Funkt. der Zeit



→ Graphik





Reaktionstyp 10 → 2. Ordnung mit Rückreaktion und mit Katalysator



→ Stöchiometrische Gl.	$A \stackrel{M}{=} B$
→ Umsatzvariable	$x = \frac{(c_i - c_i^0)}{\nu_i} = -\frac{[A] - [A]_0}{1} = \frac{[B] - [B]_0}{1}$
→ Differentialgleichung	$v_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_a \cdot [A] \cdot [M] - k_b \cdot [B] \cdot [M]$
→ Lösung der Diffgl.	$\ln \left(\frac{[A] - [A]_{eq}}{[A]_0 - [A]_{eq}} \right) = -(k_a + k_b) \cdot [M] \cdot (t - t_0)$ <p style="text-align: center;">↓</p> $[A] - [A]_{eq} = ([A]_0 - [A]_{eq}) \cdot \exp\{-(k_a + k_b) \cdot [M] \cdot (t - t_0)\}$
→ Bemerkung	Grundsätzlich werden einfach bei den Gleichungen von Reaktionstyp 3 (Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung mit Rückreaktion ⇒ Siehe Seite 14) zu allen Geschwindigkeitskonstanten die Katalysatorkonz. dazu multipliziert.

GESCHW.-GESETZE ⇒ REAKTIONEN DRITTER ORDNUNG (TRIMOLEKULARE REAKTIONEN)

Man bezeichnet die Reaktionen Dritter Ordnung auch als sogenannte trimolekulare Reaktionen. Es sollte jedoch auch beachtet werden, dass trimolekulare Reaktionen auch nach scheinbar zweiter oder sogar nach scheinbar erster Ordnung verlaufen können und dementsprechend andere Geschwindigkeitsgesetze gelten. Bei den Reaktionen dritter Ordnung sind jeweils drei Teilchen am wesentlichen Reaktionsschritt beteiligt und die Molekularität beträgt somit drei.

Trimolekulare Reaktionen treten hauptsächlich bei Atomrekombinationen auf. Man unterscheidet dabei drei Typen:

- 2+1

Beim Typ „2+1“ tritt neben zwei Reaktanden-Teilchen A noch ein Stosspartner auf, welcher allgemein mit M bezeichnet wird. Dieser kann entweder an der Reaktion teilnehmen oder auch nur ein „Zuschauer“, z.B. ein Inertgasmolekül sein.

Beispiel: $I + I + He \rightarrow I_2 + He$

- 1+1+1

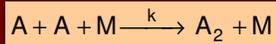
Beim Typ „1+1+1“ sind neben dem Stosspartner noch zwei unterschiedliche Reaktanden-Teilchen vorhanden. Es liegen also drei verschiedene „Sorten“ von Reaktanden vor. Hinweis: Für diesen Typ ist kein Geschwindigkeitsgesetz notiert in dieser Formelsammlung!

Beispiel: $F + Cl + N_2 \rightarrow FCl + N_2$

- 3

Beim Typ „3“ reagieren drei gleiche Reaktanden-Teilchen, wobei zwei zu einem zweiatomigen Molekül kombiniert werden. Das dritte Teilchen liegt nach der Reaktion weiterhin einatomig vor.

Beispiel: $H + H + H \rightarrow H_2 + H$



Reaktionstyp 11 → 3. Ordnung ohne Rückreaktion anh. Atomrekomb. vom Typ „2+1“

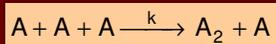


→ Stöchiometrische Gl. $2 A = A_2$

→ Differentialgleichung
$$v_c(t) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[A_2]}{dt} = k \cdot [M] \cdot [A]^2$$

$$= k_{\text{eff}} \cdot [A]^2 \quad \text{mit} \quad k_{\text{eff}} = k \cdot [M]$$

→ Lösung der Diffgl.
$$\frac{1}{[A]} = 2 \cdot k \cdot [M] \cdot (t - t_0) + \frac{1}{[A]_0}$$



Reaktionstyp 12 → 3. Ordnung ohne Rückreaktion anhand Atomrekomb. vom Typ „3“

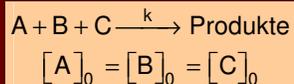


→ Stöchiometrische Gl. $2 A = A_2$

→ Differentialgleichung
$$v_c(t) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[A_2]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [A]^2$$

$$= k \cdot [A]^3$$

→ Lösung der Diffgl.
$$\frac{1}{[A]^2} = 4 \cdot k \cdot (t - t_0) + \frac{1}{([A]_0)^2}$$



Reaktionstyp 13 → 3. Ordnung ohne Rückreaktion und mit 3 Reaktanden

→ Spezialfall: $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0$

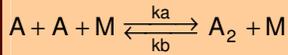


→ Stöchiometrische Gl. $A + B + C = \text{Produkte}$

→ Differentialgleichung
$$v_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = k \cdot [A]^3 = k \cdot [B]^3 = k \cdot [C]^3$$

→ Lösung der Diffgl.
$$\frac{1}{[A]^2} = 2 \cdot k \cdot (t - t_0) + \frac{1}{[A]_0^2}$$

→ Halbwertszeit
$$t_{1/2} = \frac{3}{2 \cdot k \cdot [A]_0^2}$$



Reaktionstyp 14 → 3. Ordnung mit Rückreaktion anh. Atomrecomb. vom Typ „2+1“



→ Stöchiometrische Gl. $2 A = A_2$

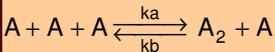
→ Differentialgleichung $v_c(t) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[A_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_a \cdot [A]^2 \cdot [M] - k_b \cdot [A_2] \cdot [M]$

→ Lösung der Diffgl. $\ln\left(\frac{x-y_e}{x-x_e}\right) - \ln\left(\frac{y_e}{x_e}\right) = k_a \cdot [M] \cdot (4 \cdot [A]_0 + K - 8 \cdot x_e) \cdot (t-t_0)$

Mit $K = \frac{k_b}{k_a} \Rightarrow$ Gleichgewichtskonst. $K' = K^{-1}$

$y_e = [A]_0 + \frac{K}{4} - x_e \Rightarrow$ unabh. von t

$x_e = \frac{[A]_0}{2} + \frac{K}{8} - \frac{1}{8} \cdot \sqrt{16 \cdot K \cdot \left([A_2]_0 + \frac{[A]_0}{2}\right) + K^2} \Rightarrow$ unabh. von t



Reaktionstyp 15 → 3. Ordnung mit Rückreaktion anhand Atomrecomb. vom Typ „3“



→ Stöchiometrische Gl. $2 A = A_2$

→ Differentialgleichung $v_c(t) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[A_2]}{dt} = k_a \cdot [A]^3 - k_b \cdot [A_2] \cdot [A]$

→ Lösung der Diffgl. $\frac{\ln(x-x_e)}{(x_e-y_e)(x_e-z_e)} + \frac{\ln(x-y_e)}{(y_e-x_e)(y_e-z_e)} + \frac{\ln(x-z_e)}{(x_e-z_e)(y_e-z_e)} = 8 \cdot k_a \cdot (t-t_0)$

Mit $K = \frac{k_b}{k_a}$

$x_e = \frac{-\left(\sqrt{8 \cdot [A]_0 + 16 \cdot [A_2]_0 \cdot K + K^2} - 4 \cdot [A]_0 - K\right)}{8}$

$y_e = [A]_0 + \frac{K}{4} - x_e$

$z_e = \frac{[A]_0}{2}$

Symbol für Konzentration eines Stoffes

Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Konzentration c eines Stoffes A zu bezeichnen, z.B. c_A , $c(A)$ oder $[A]$. Für die Gleichungen im Kapitel „Geschwindigkeitsgesetze“ wurde jeweils die Variante mit den eckigen Klammern gewählt. Es gilt:

- $[A] = [A]^{(x)}$ = Konzentration des Stoffes A. Achtung: Schreibe Nummer (x) von Gleichung als hochgestellten Index !!!
- $[A]_0 =$ Anfangskonzentration des Stoffes A, also Konzentration von A zur Zeit $t = 0$
- $[A]_{eq} =$ Gleichgewichtskonzentration des Stoffes A, also Konzentration von A, wenn System im Gleichgewicht ist

Ermitteln der Halbwertszeit ausgehend eines bekannten Geschwindigkeitsgesetzes

Es sei ein Geschwindigkeitsgesetz mit bekannter Lösung gegeben. Falls man die Halbwertszeit ermitteln will, setzt man einfach in die Lösung der Differentialgleichung (des Geschwindigkeitsgesetzes) anstatt t den Wert $t_{1/2}$ ein und $[A]$ wird durch $\frac{1}{2} [A]_0$ ersetzt. Auflösen nach $t_{1/2}$ liefert schliesslich die gesuchte Formel für die Halbwertszeit.

Relaxation (allgemeine Definition)

Relaxation bezeichnet die Entspannung nach einer Anspannung. Physikalische Systeme kehren nach einer äusseren Störung über Relaxationsprozesse in ihren Grundzustand zurück. Als Relaxationszeit bezeichnet man eine Zeitkonstante, die für einen gegebenen Relaxationsprozess charakteristisch ist. Vergleiche auch entsprechende Kapitel (Seite 30ff).

Umsatzvariable x

Die Umsatzvariable x bezeichnet die Abweichung von der Anfangskonzentration. Umsatzvariablen werden vor allem bei Reaktionen 2. Ordnung benötigt um die Differentialgleichungen zu lösen. Deshalb ist bei allen Reaktionstypen 2. Ordnung jeweils die Umsatzvariable angegeben.

$x = \frac{(c_i - c_i^0)}{\nu_i}$	Die Umsatzvariable ist für einen beliebigen Stoff i gemäss der links angegebenen Gleichung definiert. Nicht zu Vernachlässigen ist das Vorzeichen der stöchiometrischen Koeffizienten. Für Reaktanden resultieren negative Koeffizienten. Bei Produkten hingegen sind die Koeffizienten positiv (vgl. Seite 8).
-----------------------------------	---

Ableiten von Anfangskonzentrationen

$\frac{d[A]_0}{dt} = 0$	Die Anfangskonzentrationen sind unabhängig von der Zeit. Ableiten einer Anfangskonzentration nach der Zeit ergibt somit 0. Für einen beliebigen Stoff A gilt somit die links angegebene Gleichung.
-------------------------	--

Gleichgewicht bei Reaktionen mit Rückreaktion

$\frac{d[A]_{eq}}{dt} = 0$	Falls eine Reaktion im Gleichgewicht steht, dann sind die Ableitungen der Konzentrationen über die Zeit gleich Null, weil sich die Konzentrationen nicht mehr verändern (obwohl noch Reaktionen stattfinden).
----------------------------	---

Katalysierte Reaktionen

Bei Katalysierten Reaktionen können im Allgemeinen einfach die entsprechenden Reaktionen ohne Katalysator betrachtet werden und in allen Gleichungen zu den Geschwindigkeitskonstanten die Katalysatorkonzentrationen hinzu multipliziert werden. Reaktionstyp 10 (Siehe Seite 19) stellt eine katalysierte Reaktion 2. Ordnung dar und steht beispielhaft für das Vorgehen bei katalysierten Reaktionen (vergleiche dabei mit den Gleichungen von Reaktionstyp 3 auf Seite 14).

Substanz im Überschuss (scheinbare Reaktionsordnung)

$[S] \gg [A], [B], [C], \dots \Rightarrow [S] \approx [S]_0 = \text{konst.}$	Liegt eine Substanz bei einer Reaktion im Überschuss vor, so kann deren Konzentration als konstant angenommen werden. Für eine Substanz S, die im Überschuss vorliegt, gilt die Gleichung links.
--	--

$f(k, [S]) \Rightarrow f(k_{eff}) \Rightarrow [S] \text{ kommt nicht mehr vor}$ Neue Geschwindigkeitskonstante = $k_{eff} = k \cdot [S]$	In sämtlichen Gleichungen kann schliesslich die Konzentration der im Überschuss vorliegenden Substanz direkt in die Geschwindigkeitskonstante mit einbezogen werden. Man erhält eine neue Geschwindigkeitskonstante k_{eff} . Siehe auch Übungsserie 14, Aufg. 10
---	---

ZUSATZ ZU GESCHW.-GESETZEN 02: MODIFIZIEREN VON GESCHWINDIGKEITSGESETZEN

- Nice to know:
- Bei Geschwindigkeitsgesetzen mit einer entsprechenden Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit v_c können jeweils auch Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von anderen Konzentrationsangaben aufgestellt werden. Dabei können Konzentrationsangaben wie die Teilchenzahldichte C , der Molenbruch x , die Molalität m , der Massenbruch w oder die Massenkonzentration (Dichte) ρ verwendet werden.
 - Die Grund-Definitionen für die verschiedenen Konzentrationsangaben sind auf der Seite 7 aufgeführt.
 - Die Geschwindigkeitskonstante k ist in der Regel nur dann konzentrationsunabhängig, wenn das Geschwindigkeitsgesetz in einem Konzentrationsmass formuliert ist, welches zur Teilchenzahldichte proportional ist. Dies trifft zu für die Molarität (Konzentration) c , die Teilchenzahldichte C und die Massenkonzentration (Dichte) ρ . Die Geschwindigkeitskonstante k ist jedoch konzentrationsabhängig, falls das Geschwindigkeitsgesetz mit dem Molenbruch x , der Molalität m oder dem Massenbruch w definiert wurde. Vergleiche dazu auch Musterlösung von Übungsserie 3, Aufgabe 3.2.
 - Je nach Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich eine andere Dimension für die Geschwindigkeitskonstante k .
 - Vergleiche Übungsserie 3, Aufgabe 3.2
- Vorgehen:
- Schreibe das ursprüngliche Geschwindigkeitsgesetz auf. In der Regel handelt sich um dabei um eine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Molarität (Konzentration) c , also eine Gleichung der Form $v_c = \dots$. Schreibe dabei für die Geschwindigkeitskonstante das Symbol k_c .
 - Ersetze alle Symbole für die Molarität in der Gleichung durch die gewünschte Konzentrationsangabe. Schreibe also anstatt c_A (oder anstatt $[A]$, je nach gegebener Gleichung) jedes Mal das Symbol der gewünschten Konzentrationsangabe.
 - Ersetze auch die Indizes der Reaktionsgeschwindigkeit v und der Geschwindigkeitskonstante k mit den entsprechenden, neuen Symbolen.

Beispiel:

Gegeben sei folgende Dgl:
$$v_c = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k_c \cdot [A]^2$$

Mit der Dichte ρ erhält man:
$$v_\rho = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d\rho}{dt} = k_\rho \cdot \rho^2$$

- Vorzeichen:
- Eine neue Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit führt auch zu einer neuen Dimension der Geschwindigkeitskonstanten k . Diese soll im Folgenden ermittelt werden.
 - Setze dazu für jede Variable der Gleichung die entsprechende Einheit ein.
Beachte: - Die Geschwindigkeitskonstante selbst wird dabei durch das Symbol $[k]$ ersetzt: $k \rightarrow [k]$
- Auch dt muss in Einheiten umgewandelt werden: $dt \rightarrow s$
 - Auflösen der erhaltenen Gleichung nach $[k]$ führt zur Einheit der neuen Geschwindigkeitskonstanten.

Beispiel:

Gegeben sei folgende Dgl:
$$v_\rho = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d\rho}{dt} = k_\rho \cdot \rho^2$$

Somit erhält man für $[k]$:
$$\frac{(g \cdot cm^{-3})}{s} = [k] \cdot (g \cdot cm^{-3})^2 \quad \Leftrightarrow \quad [k] = s^{-1} \cdot g^{-1} \cdot cm^3$$

ZUSATZ ZU GESCHW.-GESETZEN 03: FORMULIEREN VON GESCHWINDIGKEITSGESETZ UND ANSCHL. INTEGRATION

Es sei eine Reaktionsgleichung gegeben. Gesucht ist das Geschwindigkeitsgesetz und dessen Lösung. Es gibt ein allgemeines Lösungsverfahren, wobei zuerst die Umsatzvariable definiert und anschliessend ins Geschwindigkeitsgesetz eingesetzt wird. Durch Anwenden einer Gleichgewichtsbedingung und einer Separation der Variablen kann schliesslich die Lösung für das Geschwindigkeitsgesetz gefunden werden.

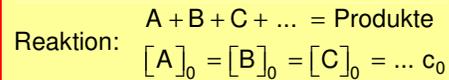
- Siehe Übungs-Serie 6, Aufgabe 6.2 (enthält 4 Teilaufgaben, in denen dieses Verfahren zweimal angewendet wird)

ZUSATZ ZU GESCHW.-GESETZEN 04: ALLGEMEINE FORMEL FÜR HALBWERTSZEITEN BEI GESETZEN DER FORM $k \cdot c^m$

Nice to know:

- Für Geschwindigkeitsgesetze der Form $k \cdot c^m$ existiert eine Formel, welche die Bestimmung der Halbwertszeit erlaubt.
- Die allg. Formel ist nur für den Fall $m \neq 1$ gültig. Für den Fall $m = 1$ kann die Halbwertszeit jedoch durch eine korrekte Grenzwertbetrachtung für $m \rightarrow 1$ gefunden werden.
- Siehe Übungsserie 5, Aufgabe 5.2

Benötigte Voraussetzung für folgende Formeln:



Damit Halbwertszeiten nach den unten aufgeführten Formeln bestimmt werden können, muss Reaktion die angegebene Form haben

Entsprechendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$v_c(t) = -\frac{dc_i}{dt} = k \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 \cdot \dots = k \cdot c^m$$

c_i = Konzentration des Stoffes i
 m = Reaktionsordnung bezüglich der Reaktion
 k = Geschwindigkeitskonstante

Gleichung für $t_{1/2}$ (nur gültig für $m \neq 1$):

$$\text{Halbwertszeit} = t_{1/2} = \frac{2^{m-1} - 1}{c_0^{m-1} \cdot k \cdot (m-1)}$$

c_0 = Anfangskonz. $c_0 = [A]_0 = [B]_0 = [C]_0 = \dots$
 m = Reaktionsordnung der geg. Reaktion
 k = Geschwindigkeitskonstante

Gleichung für $t_{1/2}$ (nur gültig für $m = 1$):

$$t_{1/2} = \lim_{m \rightarrow 1} \left[\frac{2^{m-1} - 1}{c_0^{m-1} \cdot k \cdot (m-1)} \right] = \frac{\ln(2)}{k}$$

Die genaue Durchführung der Grenzwertbetrachtung (unter anderem mit Verwendung des Satzes von L'Hospital-Bernoulli) findet man in der Musterlösung zu Serie 5 → Aufgabe 5.2

ZUSATZ ZU GESCHW.-GESETZEN 05: LÖSUNG DER DGL.-GLEICHUNG VON REAKTIONSTYP 8 NACH X AUFGELOST

Gegebene Gleichung:

$$\ln\left(\frac{x - y_e}{x - x_e}\right) - \ln\left(\frac{y_e}{x_e}\right) = k_a \cdot (4 \cdot [A]_0 + K - 8 \cdot x_e) \cdot t$$

Mit $K = \frac{k_b}{k_a}$

$$y_e = [A]_0 + \frac{K}{4} - x_e$$

$$x_e = \frac{[A]_0}{2} + \frac{K}{8} - \frac{1}{8} \cdot \sqrt{16 \cdot K \cdot \left([A_2]_0 + \frac{[A]_0}{2} \right) + K^2}$$

Aufgelöst nach x:

$$x = \frac{y_e - x_e \cdot \exp(\alpha \cdot t + \beta)}{1 - \exp(\alpha \cdot t + \beta)}$$

Mit $\alpha = k_a \cdot (4 \cdot [A]_0 + K - 8 \cdot x_e)$

$$\beta = \ln\left(\frac{y_e}{x_e}\right)$$

und K , y_e und x_e gemäss oben gegebener Definition

Sinn und Zweck:

Nachdem x bestimmt ist, können die Konzentrationen $[A]$ und $[A_2]$ bestimmt werden:

$$\Leftrightarrow [A](t) = [A]_0 - 2 \cdot x$$

$$\Leftrightarrow [A_2](t) = [A_2]_0 + x$$

- Nice to know:
- Die Integrationsmethode liefert stets eine relative, vergleichende Aussage, d.h. dass eine Reaktionsordnung wahrscheinlicher erscheint als die anderen. Es wird somit folgende Aussage gemacht: „Diese Reaktion verläuft am ehesten nach einem Zeitgesetz n-ter Ordnung. Die anderen Ordnungen erscheinen aufgrund der Messresultate und deren Auswertung weniger wahrscheinlich.“
 - Für lineare Regressionen wird vorteilhaft ein Taschenrechner benutzt. Die meisten graphischen Taschenrechner unterstützen die entsprechenden Funktionen. Für Modelle von Texas Instruments (ab dem Modell TI-89) ist eine kleine Anleitung für die Regressionen auf Seite 57 aufgeführt.
 - Es müssen jeweils alle Punkte in der Graphik eingezeichnet und einer allenfalls vorhandenen Datentabelle angegeben werden. Für die Linearisierung (siehe unten beim Vorgehen) können jedoch Messdaten, bei denen es sich ganz offensichtlich um Ausreißer handelt, weggelassen werden. Es muss jedoch auf jede Vernachlässigung verwiesen werden!
 - Es können auch andere als die unten angegebene Gesetze als Ansatz gewählt werden. Siehe S. 12ff.
 - Soll nach Bestimmung der Reaktionsordnung noch die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden, muss das exakte Geschwindigkeitsgesetz der zuvor gefundenen Ordnung bestimmt werden (siehe Seite 12 → wähle Gesetz aus entspr. Ordnung). Nach graphischer Auftragung und Linearisierung kann k aus der Steigung bestimmt werden. Vergleiche auch Übungsserie 7, Aufgabe 7.2.

Vorgehen: 1. Wähle für die verschiedenen Ordnungen jeweils ein einfaches Geschwindigkeitsgesetz aus:

$$v_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$$

1. Ordnung

$$v_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A]^2 = k \cdot [B]^2$$

2. Ordnung, wobei gelten muss $[A]_0 = [B]_0 = c_0$!

$$v_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = k \cdot [A]^3 = k \cdot [B]^3 = k \cdot [C]^3$$

3. Ordnung, wobei gelten muss $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0 = c_0$!

2. Bringe die Lösungen der gewählten Geschwindigkeitsgesetze (Dgl) auf eine lineare Form:

$$\ln([A]) = -k \cdot (t - t_0) + \ln([A]_0)$$

1. Ordnung

$$\frac{1}{[A]} = k \cdot (t - t_0) + \frac{1}{[A]_0}$$

2. Ordnung, wobei gelten muss $[A]_0 = [B]_0 = c_0$!

$$\frac{1}{[A]^2} = 2 \cdot k \cdot (t - t_0) + \frac{1}{[A]_0^2}$$

3. Ordnung, wobei gelten muss $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0 = c_0$!

3. Trage die vorliegenden, experimentell ermittelten Werte in einer entsprechenden Graphik auf:

- Für 1. Ordnung → x-Achse: $\ln([A])$ Einheit: - (eigentlich wird $\ln([A] / [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}])$ aufgetr.)
y-Achse: t Einheit: sec
- Für 2. Ordnung → x-Achse: A^{-1} Einheit: $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3$
y-Achse: t Einheit: sec
- Für 3. Ordnung → x-Achse: A^{-2} Einheit: $\text{mol}^{-2} \cdot \text{cm}^6$
y-Achse: t Einheit: sec

4. Führe eine lineare Regression (siehe Seite 58) mit den vorliegenden Graphiken durch. Benutze dazu den Taschenrechner (siehe Seite 57 für Texas Instruments ab dem Modell TI-89). Notiere für jede durchgeführte Regression folgende Werte:

- Funktion der Gerade (mit entsprechenden Werten für die Steigung und den y-Achsenabschnitt)
- Korrelationskoeffizient

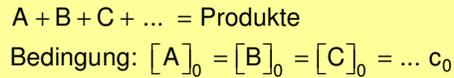
5. Suche die Regression mit dem grössten Korrelationskoeffizienten. Dieser sollte möglichst nahe bei 1 sein. Achte zudem auf die entsprechenden Graphiken (z.B. sollten keine Trends vorhanden sein, welche gegen eine lineare Regression sprechen.

Es gilt: Die beste Regression zeigt das wahrscheinlichste Geschwindigkeitsgesetz an.

EINFACHE METHODEN \Rightarrow HALBWERTSZEITMETHODE

- Nice to know:
- \rightarrow Mit dieser Methode können beliebige, reelle Reaktionsordnungen erhalten werden. In der Praxis findet man oft gebrochene oder beliebige reelle Reaktionsordnungen.
 - \rightarrow Für die lineare Regression wird vorteilhaft ein Taschenrechner benutzt. Die meisten graphischen Taschenrechner unterstützen die entsprechenden Funktionen. Für Modelle von Texas Instruments (ab dem Modell TI-89) ist eine kleine Anleitung für die Regression auf der Seite 57 aufgeführt.
 - \rightarrow Diese Methode ist nicht für beliebige Reaktionen anwendbar. Es müssen bestimmte Bedingungen erfüllt sein (siehe diesbezüglich unten die nötige Voraussetzung).

Voraussetzung für Methode:



↓

$$v_c(t) = -\frac{dc_i}{dt} = k \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 \cdot \dots = k \cdot c^m$$

↓

$$t_{1/2} = \frac{2^{m-1} - 1}{c_0^{m-1} \cdot k \cdot (m-1)} \Rightarrow t_{1/2} \propto c_0^{1-m}$$

Damit das Verfahren der Halbwertszeitmethode verwendet werden kann, muss die Reaktion die angegebene Form haben und die entspr. Bedingung erfüllen.

c_i = Konzentration des Stoffes i
 m = Reaktionsordnung bezüglich der Reaktion
 k = Geschwindigkeitskonstante

c_0 = Anfangskonzentration $c_0 = [A]_0 = [B]_0 = [C]_0 = \dots$
 m = Reaktionsordnung der geg. Reaktion
 k = Geschwindigkeitskonstante

Vorgehen:

1. Experimentell müssen für verschiedene Anfangskonzentrationen $c_0 = [A]_0 = [B]_0 = \dots$ die Halbwertszeiten bestimmt werden. Die entsprechenden Daten müssen in der Aufgabenstellung bereits vorliegen, um die Halbwertszeitmethode durchzuführen.

2. Folgender Zusammenhang (Ansatz) soll verwendet werden:

$$t_{1/2}(c_0) = a \cdot c_0^{1-m} \quad \text{mit} \quad a = \frac{2^{m-1} - 1}{k \cdot (m-1)}$$

3. Logarithmieren des Ansatzes führt zu:

$$\ln\{t_{1/2}(c_0)\} = \ln(a) + (1-m) \cdot \ln(c_0) \quad \text{mit} \quad a = \frac{2^{m-1} - 1}{k \cdot (m-1)}$$

Logarithmieren des Ansatzes führt zu einer linearen Gleichung.

4. Trage die vorliegenden, experimentell ermittelten Werte in einer entsprechenden Graphik auf:

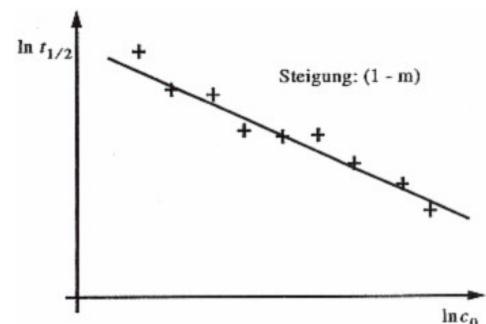
- x-Achse: $\ln(c_0)$ Einheit: - (eigentlich wird $\ln(c_0 / [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}])$ aufgetragen)
- y-Achse: $\ln(t_{1/2})$ Einheit: - (eigentlich wird $\ln(t_{1/2} / [\text{sec}^{-1}])$ aufgetragen)

5. Führe eine lineare Regression (siehe Seite 58) mit der vorliegenden Graphik durch. Benutze dazu den Taschenrechner (siehe Seite 57 für Texas Instruments ab dem Modell TI-89). Notiere:

- Funktion der Gerade (mit entsprechenden Werten für die Steigung und den y-Achsenabschnitt)
- Korrelationskoeffizient

Beachte:

Der Korrelationskoeffizient sollte möglichst nahe bei 1 liegen. Eventuell müssen Daten vernachlässigt werden (dies muss aber vermerkt werden).



6. Die Reaktionsordnung wird aus der Steigung der Geraden erhalten. Es gilt:

$$\text{Reaktionsordnung} = 1 - \text{Steigung}$$

Zudem kann nach Wunsch auch die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden:

$$k = \exp\left\{\ln\left(\frac{2^{m-1} - 1}{m-1}\right) - \ln(a)\right\}$$

Beachte:

- m wurde im vorherigen Schritt aus der Steigung bestimmt
- $\ln(a)$ entspricht dem y-Achsenabschnitt der Linearisierung

EINFACHE METHODEN \Rightarrow ISOLATIONSMETHODE

- Nice to know:
- \rightarrow Diese Methode erweist sich als sehr vielseitig.
 - \rightarrow Für lineare Regressionen wird vorteilhaft ein Taschenrechner benutzt. Die meisten graphischen Taschenrechner unterstützen die entsprechenden Funktionen. Für Modelle von Texas Instruments (ab dem Modell TI-89) ist eine kleine Anleitung für die Regressionen auf Seite 57 aufgeführt.
 - \rightarrow Bei der Isolationsmethode wird für einen Teilschritt die Halbwertszeitmethode benötigt. Siehe dazu das entsprechende Vorgehen auf Seite 26.
 - \rightarrow Leicht differenzierte Isolationsmethode: Siehe Übungs-Serie 10, Aufgabe 10.6

Voraussetzung für Methode:

$$-v_1 \cdot B_1 - v_2 \cdot B_2 - v_3 \cdot B_3 - v_4 \cdot B_4 - \dots = v_1 B_1 + v_k B_k + v_n B_n + \dots$$

Gegeben sei eine Reaktion der angegebenen Form

$$v_c = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{d[B_i]}{dt} = k \cdot [B_1]^{m_1} \cdot \dots \cdot [B_h]^{m_h} \cdot [B_f]^{m_f} \cdot [B_i]^{m_i} \cdot [B_k]^{m_k}$$

Man erhält folgendes Geschwindigkeitsgesetz

Vorgehen:

1. Zur Durchführung der Methode müssen folgende experimentellen Bedingungen gewählt werden:

$$[B_1], [B_2], \dots, [B_h], [B_f], [B_k] \gg [B_i]$$

Die Konzentration einer Substanz wird viel kleiner gewählt als die restlichen Konzentrationen. Alle anderen Konz. können vernachlässigt werden.

2. Gemäss den gewählten, experimentellen Bedingungen ergibt sich ein vereinfachtes Gesetz:

$$v_c = k_{\text{eff}} \cdot [B_i]^{m_i} \quad \text{mit} \quad k_{\text{eff}} = k_m \cdot [B_1]^{m_1} \cdot \dots \cdot [B_h]^{m_h} \cdot [B_f]^{m_f} \cdot [B_k]^{m_k}$$

k_m ist die Geschwindigkeitskonstante zur wirklichen Reaktionsordnung

3. Mittels der Halbwertszeitmethode (siehe Seite 26) wird die scheinbare Reaktionsordnung m_i des vereinfachten Geschwindigkeitsgesetzes bestimmt. Zum Teil ist m_i aber direkt ersichtlich...

$$v_c = k_{\text{eff}} \cdot [B_i]^{m_i} \Rightarrow \text{Halbwertszeitmethode gemäss Seite 26} \Rightarrow m_i$$

Eventuell sind auch andere Methoden möglich

4. Bestimme k_{eff} analog der Integrationsmethode (siehe Seite 25). Bringe dazu zuerst die Lösung des vereinfachten Geschwindigkeitsgesetzes in eine lineare Form. Man erhält folgende Gleichungen:

$$\ln([B_i]) = -k_{\text{eff}} \cdot (t - t_0) + \ln([B_i]_0) \quad \text{für } m_i = 1$$

$$\frac{1}{[B_i]^{m_i}} = m_i \cdot k_{\text{eff}} \cdot (t - t_0) + \frac{1}{[B_i]_0^{m_i}} \quad \text{für } m_i \neq 1$$

Vergleich mit den Formeln bei der Integrationsmethode (siehe Seite 25).

Die Steigungen der Geraden sind jeweils blau markiert!

Erstelle anschliessend graphische Darstellungen der entsprechenden Werte und führe eine lineare Regression (siehe Seite 58) durch. Benutze dazu den Taschenrechner (siehe Seite 57 für Texas Instruments ab dem Modell TI-89). Notiere die Steigung der erhaltenen Geraden. k_{eff} wird anschliessend durch Vergleich der erhaltenen Steigung mit der entsprechenden Gleichung erhalten.

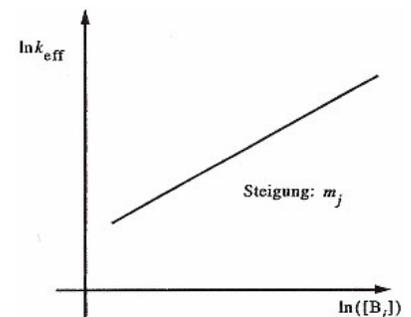
5. Die Bestimmung der anderen Reaktionsordnungen m ergibt sich durch graphische Auftragung der logarithmierten Konzentrationen der entsprechenden Substanzen gegen $\ln(k_{\text{eff}})$. Für jeden Stoff wird also die Konzentration variiert und eine entsprechende graphische Darstellung erstellt:

$$\ln(k_{\text{eff}}) = \ln(k') + m_1 \cdot \ln([B_1])$$

$$\ln(k_{\text{eff}}) = \ln(k') + m_2 \cdot \ln([B_2])$$

$$\ln(k_{\text{eff}}) = \ln(k') + m_3 \cdot \ln([B_3])$$

...

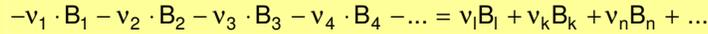


6. Man erhält die totale Reaktionsordnung der Reaktion durch Addition der einzelnen Ordnungen:

$$\text{Reaktionsordnung} = m = \sum_i m_i$$

- Nice to know: \rightarrow Diese Methode hat den Vorteil, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter wohldefinierten Konzentrationsbedingungen für alle Reaktionspartner bestimmt wird. Damit werden Probleme ausgeschlossen, die etwa bei der Integrationsmethode durch Einflüsse von gebildeten Folgeprodukten (z.B. Produkteinhibition der Reaktion) zustande kommen können.
- \rightarrow Für lineare Regressionen wird vorteilhaft ein Taschenrechner benutzt. Die meisten graphischen Taschenrechner unterstützen die entsprechenden Funktionen. Für Modelle von Texas Instruments (ab dem Modell TI-89) ist eine kleine Anleitung für die Regressionen auf Seite 57 aufgeführt.

Voraussetzung für Methode:



Gegeben sei eine Reaktion der angegebenen Form

↓

$$v_c = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{d[B_i]}{dt} = k \cdot [B_1]^{m_1} \cdot [B_2]^{m_2} \cdot [B_3]^{m_3} \cdot [B_4]^{m_4} \cdot [B_5]^{m_5} \cdot \dots$$

Man erhält folgendes Geschwindigkeitsgesetz

Vorgehen:

1. Aufgrund der geg. Reaktion definiert man die Anfangsgeschwindigkeit v_c^0 im ersten Zeitintervall Δt :

$$v_c^0 \approx \frac{1}{v_i} \cdot \left[\frac{\Delta[B_i]}{\Delta t} \right]_{t=0,0+\Delta t}$$

2. Zur Durchführung der Methode müssen jetzt folgende experiment. Bedingungen gewählt werden:

$$\begin{array}{l} [B_2], [B_3], [B_4], [B_5], \dots, [B_n] = \text{konst.} \\ [B_1] = \text{variabel} \end{array}$$

Die Konzentrationen $[B_2]$ bis $[B_n]$ werden konstant gehalten. Nur $[B_1]$ wird variiert.

3. Aufgrund der gewählten, experimentellen Bedingungen gilt für die Anfangsgeschwindigkeit:

$$v_c^0 = f([B_1]) = k_{\text{eff}} \cdot [B_1]^{m_1}$$

4. Gleichung für Anfangsgeschwindigkeit wird in eine lineare Form gebracht:

$$\ln(v_c^0) = \ln(k_{\text{eff}}) + m_1 \cdot \ln([B_1])$$

5. Trage die vorliegenden, experimentell ermittelten Werte in einer entsprechenden Graphik auf:

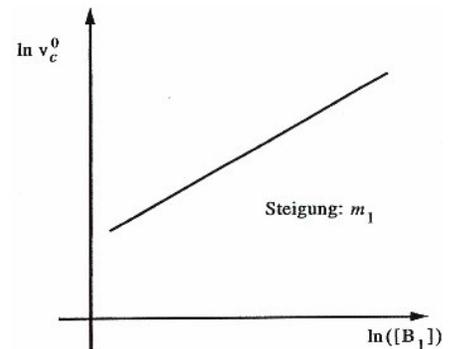
- x-Achse: $\ln([B_1])$ Einheit: - (eigentlich wird $\ln([B_1] / [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}])$ aufgetragen)
- y-Achse: $\ln(v_c^0)$ Einheit: - (eigentlich wird $\ln(v_c^0 / [\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}])$ aufgetragen)

6. Führe eine lineare Regression (siehe Seite 58) mit der vorliegenden Graphik durch. Benutze dazu den Taschenrechner (siehe Seite 57 für Texas Instruments ab dem Modell TI-89). Notiere dabei folgende Parameter:

- Funktion der Gerade (mit entsprechenden Werten für die Steigung und den y-Achsenabschnitt)
- Korrelationskoeffizient

Beachte:

Der Korrelationskoeffizient sollte möglichst nahe bei 1 liegen. Eventuell müssen Daten vernachlässigt werden (dies muss aber vermerkt werden).



7. Die Ordnung m_1 entspricht der Steigung der Geraden. Für deshalb die oben beschriebenen Experimente auch für alle anderen Konzentrationen ebenso durch. Bestimme so $m_2, m_3, m_4, \dots, m_n$.

8. Man erhält die totale Reaktionsordnung der Reaktion durch Addition der einzelnen Ordnungen:

$$\text{Reaktionsordnung} = m = \sum_i m_i$$

EINFACHE METHODEN ⇒ DIFFERENZQUOTIENT STATT DIFFERENTIALQUOTIENT

- Nice to know:
- Diese Methode liefert stets eine relative, vergleichende Aussage, d.h. dass eine Reaktionsordnung wahrscheinlicher erscheint als die anderen. Es wird somit folgende Aussage gemacht: „Diese Reaktion verläuft am ehesten nach eine Zeitgesetz n-ter Ordnung. Die anderen Ordnungen erscheinen aufgrund der Messresultate und deren Auswertung weniger wahrscheinlich.“
 - Beim unten beschriebenen Vorgehen werden Konzentrationen untersucht. Genauso gut könnte man aber auch Drücke untersuchen, da diese proportional zur Konzentration verlaufen. Es spielt somit keine Rolle, ob man die konzentrations-abhängige Geschwindigkeitskonstante $k(c)$ oder die druck-abhängige Geschwindigkeitskonstante $k(p)$ untersucht.
 - Ein Beispiel zu dieser Methode findet man im Skript im 3. Kapitel auf den Seiten 88 und 89.

- Vorgehen:
1. In den entsprechenden Differentialgleichungen wird der Differentialquotient durch einen Differenzenquotienten ersetzt. Die erhaltenen Gleichungen können anschliessen nach der Geschwindigkeitskonstanten k aufgelöst werden. Man erhält folgende Gleichung:

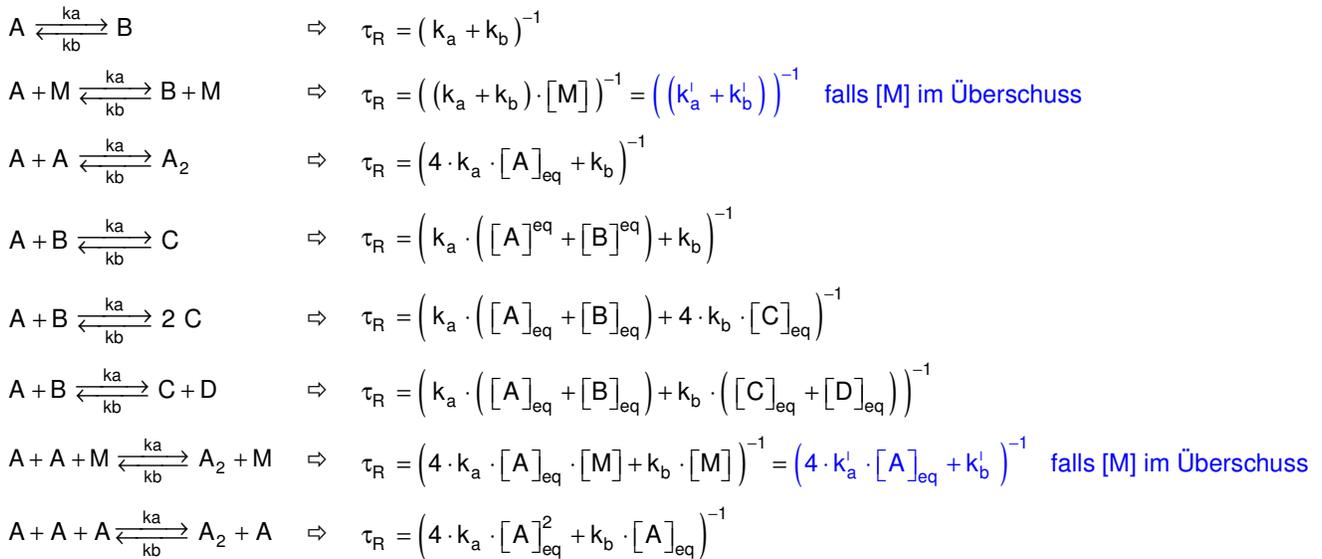
$$k(c) = -\frac{1}{\langle c \rangle^m} \cdot \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad \begin{array}{l} \langle c \rangle = \text{Konzentration des Stoffes i} \\ m = \text{Reaktionsordnung} \end{array}$$

2. Setze experimentell ermittelte Werte in die Gleichung ein und berechne die Geschwindigkeitskonstante k bezüglich verschiedener Zeitintervalle Δt . Die Zeitintervalle müssen dabei jeweils gleich gross gewählt werden (z.B. $\Delta t_1 = 0 - 20$, $\Delta t_2 = 20 - 40$, $\Delta t_3 = 40 - 60$, usw). Dies wird für die verschiedenen Reaktionsordnungen durchgeführt (1. Ordnung, 2. Ordnung und 3. Ordnung), indem jeweils die entsprechende Reaktionsordnung m in der Gleichung für k eingesetzt wird (für die Berechnungen 1. Ordnung wählt man einfach $m = 1$, für die Berechnungen 2. Ordnung wird $m = 2$ eingesetzt, usw.).
3. Betrachte den Verlauf über die Zeitintervalle der Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Ordnungen.
 - Falls bei einer bestimmten Ordnung die Geschwindigkeitskonstanten über die betrachteten, gleich grossen Zeitintervalle konstant sind, verläuft die Reaktion nach dieser Ordnung
 - Falls die Werte der Geschwindigkeitskonstanten bei einer bestimmten Ordnung einem Trend folgen, dann verläuft die untersuchte Reaktion eben eher nicht nach dieser Ordnung.

ANWENDUNG VON EINFACHEN METHODEN ⇒ BESTIMMUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k DER REAKTION

- Ziel
- Nach der Bestimmung der Reaktionsordnung einer experimentell untersuchten Reaktion soll noch die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt werden.
- Gegeben
- Stöchiometrische Gleichung der Reaktion (oder äquivalente Information)
 - Experimentelle Daten
- Vorgehen:
1. Bestimme aus den experimentellen Daten die Reaktionsordnung der gegebenen Reaktion. Verwende dabei eine entsprechende, oben beschriebene Methode (siehe Seiten 25ff).
 2. Bestimme das exakte Geschwindigkeitsgesetz. Siehe dabei die Übersicht auf Seite 12 und betrachte dabei nur Reaktionen, die der zuvor ermittelten Ordnung entsprechen.
 3. Schreibe die entsprechende Lösung des bestimmten Geschwindigkeitsgesetzes auf (siehe Seite 13ff)
 4. Linearisiere die gefundene Lösung (siehe auch Seite 13ff)
 5. Trage die experimentellen Daten so in eine graphische Darstellung ein, dass sie der linearisierten Lösung entsprechen. Es muss darauf geachtet werden, in welcher Form die Daten auf der x- und der y-Achse aufgetragen werden (z.B. logarithmiert, potenziert, ...)
 6. Führe eine lineare Regression (siehe Seite 58) durch. Benutze dazu den Taschenrechner (siehe Seite 57 für Texas Instruments ab dem Modell TI-89). Notiere die Steigung der Linearisierung.
 7. Durch Vergleich der ermittelten Steigung der linearen Regression mit der linearisierten Gleichung der Dgl-Lösung kann die Geschwindigkeitskonstante k ermittelt werden.

RELAXATIONSMETHODEN :: ALLGEMEIN \Rightarrow RELAXATIONSZEITEN



RELAXATIONSMETHODEN :: KLEINE ÄUSSERE STÖRUNG \Rightarrow PRINZIP

Man geht von einer homogenen Reaktionsmischung aus, die sich entweder im Gleichgewicht befindet oder metastabil ist. Hierauf wird eine plötzliche, kleine äussere Störung von sehr kurzer Dauer angewendet. Nach der Störung beobachtet man die chemischen Prozesse, genauer gesagt die Relaxation, d.h. das System kehrt nach der äusseren Störung über einen Relaxationsprozess wieder in den Grundzustand zurück oder geht in ein neues Gleichgewicht über. Anwenden einer kleinen äusseren Störung auf Gleichgewichtsmischung führt nur zu sehr kleiner Auslenkung aus Gleichgewichtslage mit anschl. Relaxation ins neue Gleichgewicht. Relaxationskinetik nimmt dabei besonders einfache Form an.

RELAXATIONSMETHODEN :: KLEINE ÄUSSERE STÖRUNG \Rightarrow TEMPERATUR-, FELD- UND DRUCKSPRUNGMETHODE

- Nice to know:
- \rightarrow Diese Methoden beruhen auf einer kleinen, schnellen, genau definierten Veränderung der Temperatur, eines elektrischen Feldes oder des Drucks
 - \rightarrow Man muss bei der Auswertung dieser Experimente stets die Rückreaktion berücksichtigen, da sich das Reaktionssystem stets in der Nähe des Gleichgewichts befindet.
 - \rightarrow Die Relaxation bei unimolekularen Reaktionen verläuft immer nach Zeitgesetz 1. Ordnung
 - \rightarrow Herleitungen von linearisierten Diffgleichungen für geeignete Auslenkungsvariablen Δx und Herleitungen von Ausdrücken für τ_R findet man in der Übungsserie 8, Aufgaben 8.2 und 8.3. Allgemein sucht man zuerst das Geschwindigkeitsgesetz, setzt für die Konzentrationen die entsprechenden Ausdrücke mit Δx ein, formt die Gleichung um, vernachlässigt alle Terme mit höherer Ordnung als 1 in Δx und benutzt zum Schluss die Gleichgewichtsbedingung $\Rightarrow \tau_R$
 - \rightarrow Weitere Beispiele für diese Methoden sind im Skript im 3. Kapitel auf den Seiten 98 - 99

Umsatzvariable: $x = \frac{c_i - c_i^0}{\nu_i}$

Relaxationszeit: $\tau_R = k_{eff}^{-1}$

Konzentration: $[S_i] = [S_i]_{eq} + \Delta x$ für eine beliebige Substanz S_i der vorliegenden Reaktion

Auslenkung aus dem Gleichgewicht: $\Delta x = \frac{c_i^{eq} - c_i^0}{\nu_i} = x_{eq} - x \Rightarrow \Delta x = \Delta x_0 \cdot \exp(-k_{eff} \cdot t) = \Delta x_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right)$

RELAXATIONSMETHODEN :: KLEINE ÄUSSERE STÖRUNG ⇒ SCHALLABSORPTION UND PERIODISCHE RELAXATION

- Nice to know:
- Durch Schallwellen, also periodische Druckwellen der Frequenz ω , kann eine periodische Störung der Gleichgewichts erzeugt werden. In Bezug auf die ursprüngliche, anregende Schallwelle entsteht eine phasenverschobene und abgeschwächte Welle. Aus der Phasenverschiebung oder aus der Abschwächung kann die Relaxationszeit berechnet werden.
 - Der Messbereich erstreckt sich auf typische Relaxationszeiten τ_R zwischen 10^{-4} s und 10^{-9} s.
 - Allgemein ist ein kompliziertes Spektrum von Relaxationszeiten möglich und die Methode stösst bei komplizierten Reaktionen an Grenzen, besonders was die Eindeutigkeit der Interpretation der Ergebnisse betrifft.

Wellengleichung: $y_{\text{Welle}}(t) = A'(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t - \varphi(\omega))$

Relaxation über Abschwächung: $A'(\omega) = \frac{A}{(1 + \omega^2 \cdot \tau_R^2)^{1/2}}$ mit $A' < A$

Relaxation über Verschiebung: $\varphi(\omega) = \arctan(\omega \cdot \tau_R)$ mit $\varphi \neq 0$

RELAXATIONSMETHODEN :: GROSSE ÄUSSERE STÖRUNG ⇒ PRINZIP

Man geht von einer homogenen Reaktionsmischung aus, die sich entweder im Gleichgewicht befindet oder metastabil ist. Hierauf wird eine plötzliche, grosse äussere Störung von sehr kurzer Dauer angewendet. Nach der Störung beobachtet man die chemischen Prozesse, genauer gesagt die Relaxation, d.h. das System kehrt nach der äusseren Störung über einen Relaxationsprozess wieder in den Grundzustand zurück oder geht in ein neues Gleichgewicht über. Wendet man eine grosse äussere Störung auf die Gleichgewichtsmischung an, kann man eine extrem hohe Zeitauflösung erreichen. Diese Methode ist zudem auch für Systeme anwendbar, die weit vom Gleichgewicht entfernt sind.

RELAXATIONSMETHODEN :: GROSSE ÄUSSERE STÖRUNG ⇒ BLITZLICHPHOTOLYSE (BLITZLAMPENMETHODE)

- Nice to know:
- Durch photochemische Reaktion erzeugt man eine grosse Störung der chem. Zusammensetzung und dementspr. grosse Abweichungen von einer Gleichgewichtszusammensetzung
 - Die Methode eignet sich vor allem für die Erforschung der Kinetik instabiler Teilchen
 - Man unterscheidet zwei Messprinzipien:
 - Messprinzip 1: Ein Anregungsblitz und viele Messblitze („pump-probe“)
 - Messprinzip 2: Ein Anregungsblitz und kontinuierlicher Nachweis
 - In der (normalen) Blitzlichtphotolyse erzeugt ein gewöhnlicher Photolyseblitz in einer Reaktion Produkte, die dann entweder kontinuierlich oder mit einem verzögerten Nachweisblitz spektroskopisch nachgewiesen werden. Es werden dazu 2 unabhängige Blitze gezündet mit elektronisch eingestellter Verzögerungszeit (typisch einige 10 μ s bis einige 100 ms).
 - Weitere und präzisere Informationen sind im Skript im Kapitel 3 auf den Seiten 107 - 110

RELAXATIONSMETHODEN :: GROSSE ÄUSSERE STÖRUNG ⇒ PULSRADIOLYSE

- Nice to know:
- Durch pulsradiolytische Reaktion erzeugt man eine grosse Störung der chem. Zusammensetzung und dementspr. grosse Abweichungen von einer Gleichgewichtszusammensetzung
 - Im Vergleich zur Blitzlichtphotolyse wird anstelle eines Blitzlichtes ein Puls hochenergetischer, ionisierender Strahlung verwendet, z.B. Gammastrahlung, Elektronen oder Protonen.
 - Die verwendete Strahlung erzeugt Ionen, Elektronen und hochangeregte Teilchen, deren Kinetik dann beobachtet werden kann.
 - Weitere und präzisere Informationen sind im Skript im Kapitel 3 auf der Seite 111

Nice to know:

- ➔ Bersten einer Membran zwischen dem Hochdruck- und dem Niederdruckteil eines Rohres führt zur Bildung einer Stosswelle. Hinter dieser ändert sich die Temperatur, so dass sich d. Gleichgewicht drastisch verschiebt. Nach diesem grossen Temperatur- und Drucksprung wird die Relaxation des stark gestörten Systems in die neue Gleichgewichtslage beobachtet.
- ➔ Die Zeitaufösung dieses Verfahrens liegt im Mikrosekundenbereich, spezielle Techniken erlauben aber auch Messungen im Nanosekundenbereich.
- ➔ Ein Beispiel zur Stosswellenteknik findet man in der Übungsserie 9, Aufgabe 9.2

Temperatur-Sprung:

$$T_{\text{end}} = T_{\text{begin}} \cdot \frac{\left(\frac{M \cdot u_1^2}{R \cdot T_{\text{begin}}} - \frac{1}{3} \right) \cdot \left(\frac{M \cdot u_1^2}{5 \cdot R \cdot T_{\text{begin}}} + 1 \right)}{\left(\frac{16 \cdot M \cdot u_1^2}{15 \cdot R \cdot T_{\text{begin}}} \right)}$$

T_{begin} = Ausgangstemperatur von Gas
 T_{end} = Temperatur nach Stosswelle
 M = Molmasse des einatomigen Gas
 u_1 = Geschwindigkeit der Stossfront
 R = Gaskonstante

Geschwindigkeit der Stossfront:

$$u_{1,2} = \sqrt{\frac{\left[-\frac{1}{3} \cdot \left(7 - \frac{8 \cdot T_{\text{end}}}{T_{\text{begin}}} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{9} \cdot \left(7 - \frac{8 \cdot T_{\text{end}}}{T_{\text{begin}}} \right)^2 + \frac{5}{3}} \right] \cdot R \cdot T_{\text{begin}}}{M}}$$

Die Variablenbezeichnungen sind analog den oben beschriebenen Variablen.
 Beachte: Es sind für u nur reelle Werte erlaubt.

Genauigkeit bei Messung von T_{end} :

$$\Delta t = \frac{\left[\frac{x}{u_1 (T_{\text{begin}}, T_{\text{end}} + y)} - \frac{x}{u_1 (T_{\text{begin}}, T_{\text{end}} - y)} \right]}{2}$$

Die Ankunftszeit der Stosswelle muss an zwei Punkten, die x Meter voneinander entfernt sind, mit der links berechneten Genauigkeit Δt bestimmt werden, falls die Temperatur T_{end} auf eine Genauigkeit von y K bestimmt werden soll.

Schallgeschwindigkeit in Gasen:

$$c = \sqrt{\frac{C_P}{C_V} \cdot \frac{R \cdot T}{M}}$$

Beachte: Für einatomige Gase ist $\frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$ ➔ Für andere: Siehe unten!

Wärmekapazität

- Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_V = \left(\frac{X_{T,F,G} + X_{R,F,G}}{2} + X_{S,F,G} \right) \cdot n \cdot R$$

Achtung: Beachte Temperaturabhängigkeit der S.F.G !

- Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$C_P = C_V + n \cdot R = \left(\frac{X_{T,F,G} + X_{R,F,G}}{2} + X_{S,F,G} + 1 \right) \cdot n \cdot R$$

Achtung: Beachte Temperaturabhängigkeit der S.F.G !

Freiheitsgrade

- Translationsfreiheitsgrade:

Einatomige Gase: $X_{T,F,G} = 3$
 Lineare Moleküle: $X_{T,F,G} = 3$
 Nichtlineare Moleküle: $X_{T,F,G} = 3$

- Rotationsfreiheitsgrade:

Einatomige Gase: $X_{R,F,G} = 0$
 Lineare Moleküle: $X_{R,F,G} = 2$
 Nichtlineare Moleküle: $X_{R,F,G} = 3$

- Schwingungsfreiheitsgrade:

Schwingungsfreiheitsgrade haben nur bei hohen Temperaturen ($T \gg 1000$ K) einen Einfluss auf die Energie der Teilchen, bzw. auf die Wärmekapazitäten (siehe unten) !!!

Mit N = Anzahl der Atomkerne ergeben sich folgende Anzahl Freiheitsgrade:

Einatomige Gase: $X_{S,F,G} = 0$
 Lineare Moleküle: $X_{S,F,G} = 3N - 5$
 Nichtlineare Moleküle: $X_{S,F,G} = 3N - 6$

RELAXATIONSMETHODEN :: GROSSE ÄUSSERE STÖRUNG ⇒ LASERBLITZLICHTPHOTOLYSE

Nice to know:

- Bei dieser Methode wird das Prinzip der induzierten Emission verwendet. Die Moleküle geben Energie an das Strahlungsfeld ab, wobei die transmittierte Intensität I grösser ist als die ursprünglich einfallende Intensität I_0 , es gilt also $I > I_0$. Ein halbdurchlässiger (oder einfach teildurchlässiger) Spiegel lässt ein Teil des Lichtes reflektieren, was zu einer Rückkopplung (Verstärkung) führt.
- Durch Einsatz von Laserlichtquellen konnte Blitzlichtphotolyse auf Zeiten weit unterhalb der Mikro- bis Nanosekundenzeitskala ausgedehnt werden, bis in den Bereich weniger Femtosekunden (neuerdings wird auch an Techniken gearbeitet, die sogar Attosekunden erschliessen)
- Vergleich zur (normalen) Blitzlichtphotolyse:
In der Blitzlichtphotolyse erzeugt ein gewöhnlicher Photolyseblitz in einer Reaktion Produkte, die dann entweder kontinuierlich oder mit einem verzögerten Nachweisblitz spektroskopisch nachgewiesen werden. In der normalen Blitzlichtphotolyse werden dazu 2 unabhängige Blitze gezündet mit elektronisch eingestellter Verzögerungszeit (typisch einige 10 μ s bis einige 100 ms). In der Laserblitzlichtphotolyse kann auch kontinuierlich detektiert werden, wie in der einen Version der normalen Blitzlichtphotolyse. Um aber eine sehr hohe Zeitauflösung zu erhalten, kann man sehr kurze Laserpulse erzeugen, die in einen Photolyse- und Nachweispuls aufgeteilt werden (Messprinzip „pump-probe“). Der Nachweispuls hat eine Verzögerung zum Photolysepuls, weil es eine längere Laufstrecke hat. Damit lassen sich sehr kurze Verzögerungszeiten (typisch ns bis zu einigen fs) erreichen.
- LASER steht für „Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation“
- Weitere und präzisere Informationen sind im Skript im Kapitel 3 auf den Seiten 111 - 128

Bezüglich Laser:

$$L = n \cdot \frac{\lambda}{2}$$

Laserfrequenz muss so beschaffen sein, dass Länge L des Laserresonators zwischen den Spiegeln ein ganzes Vielfaches der halben Wellenlänge ist.

$$v = \frac{c}{\lambda} = c \cdot \bar{\nu}$$

Allgemein bekannte Gleichung, welche die Frequenz v , die Lichtgeschwindigkeit c , die Wellenlänge λ und die Wellenzahl miteinander verknüpft.

$$\delta v = \frac{c}{2 \cdot L}$$

Es gibt zahlreiche mögliche Frequenzen, auf denen Licht im Laser verstärkt oder emittiert wird. Der Abstand zwischen zwei solchen Resonanzfrequenzen wird als „Modenabstand“ oder einfach kurz als „Mode“ bezeichnet.

$$\Delta v \cdot \Delta t \approx 1$$

Mit bestimmten Verfahren kann man erzwingen, dass Laser nur Licht einer Eigenschwingung („Schwingungsmodus“) verstärkt → „Einmodenpuls“. Ideale Pulse erfüllen Gleichung links für Frequenz-Bandbreite Δv und Pulsdauer Δt .

RELAXATIONSMETHODEN :: GROSSE ÄUSSERE STÖRUNG ⇒ VIELPHOTONENANREGUNG

Nice to know:

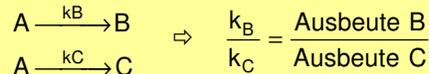
- Gewöhnliche Blitzlichtphotolyse und oft auch die Laserblitzlichtphotolyse beruhen auf photochemischen Primärprozessen, die durch Absorption eines Photons $h \cdot v$ ausgelöst werden. Die Intensität von Laserlichtpulsen kann dabei Werte bis Terawatt pro cm^2 und mehr erreichen. Bei diesen Intensitäten werden Mehrphotonen- und Vielphotonenprozesse wichtig.
- Man kann grob zwei grosse Bereiche der Vielphotonenanregung unterscheiden:
 - Vielphotonenanregung: Bei der Vielphotonenanregung von Molekülschwingungen mit Infrarotlasern werden normalerweise sehr zahlreiche Photonen absorbiert, bis die Energie ausreicht, um eine unimolekulare chemische Reaktion, Dissoziation oder Isomerisierung auszulösen, meist im Grundzustand der Moleküle.
 - Mehrphotonenanregung: Die Mehrphotonenanregung von elektronischen Zuständen von Atomen und Molekülen mit sichtbarer Strahlung oder UV-Strahlung führt in der Regel zur Ionisation. In vielen Fällen werden nur zwei oder drei Photonen für die Ionisation benötigt.
- Folgende verschiedene Varianten der Vielphotonenanregung kommen zum Einsatz:
 - Infrarotvielphotonenanregung und -laserchemie (siehe im Skript im Kap. 3 auf S. 131)
 - Mehrphotonenionisation (siehe im Skript im Kap. 3 auf S. 134)
 - Laserisotopentrennung u. modenselektive Reaktionen (siehe im Skript im Kap. 3 auf S. 136)
- Weitere und präzisere Informationen sind im Skript im Kapitel 3 auf den Seiten 129 - 139

FORTGESCHRITTENE METHODEN ⇨ KONKURRENZ-METHODEN

Nice to know:

- ➔ Bei diesen Methoden wird eine Reaktionsgeschwindigkeit relativ zu einer bereits bekannten gemessen, und zwar durch Vergleich von Ausbeuten.
- ➔ Folgende verschiedene Varianten von Konkurrenz-Methoden kommen zum Einsatz:
 - Fluoreszenzumwandlung (siehe im Skript im Kapitel 3 auf Seite 139)
 - Konkurrenzreaktionen bei Radikalen (siehe im Skript im Kapitel 3 auf Seite 141)
 - Konkurrenzreaktionen und chem. Aktivierung (siehe im Skript im Kapitel 3 auf Seite 142)
- ➔ Weitere und präzisere Informationen sind im Skript im Kapitel 3 auf den Seiten 139 - 144

Prinzip:



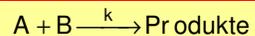
Bei Kenntnis von k_C lässt sich k_B durch Messung eines Verhältnisses von Ausbeuten bestimmen.

FORTGESCHRITTENE METHODEN ⇨ MOLEKÜLSTRAHLKINETIK VON BIMOLEKULAREN REAKTIONEN

Nice to know:

- ➔ Mit dieser Technik werden Wirkungsquerschnitte von bimolekularen Reaktionen bestimmt. Man untersucht Stöße zwischen Teilchen, Elementarreaktionen im wahren Sinne, und analysiert die Produkte.
- ➔ Weitere und präzisere Informationen sind im Skript im Kapitel 3 auf den Seiten 161 - 170

Typische Reaktion:



Für weitere bimolekulare Reaktionen: Siehe Seite 12

Intensität des Molekülstrahls

$$\begin{aligned} I_0 &= v_A \cdot C_A^0 \\ I &= v_A \cdot C_A \end{aligned}$$

I_0 = Anfangsintensität (Teilzahl $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) des Molekülstrahls
 v_A = Geschwindigkeit der Moleküle A
 C_A^0 = Teilchenzahldichte (Teilchenzahl / cm^3) von A im einfallend. Strahl
 I = Intensität des Molekülstrahls
 C_A = Teilchenzahldichte (Teilchenzahl / cm^3) der Moleküle A

Lambert-Beer'sches G. für Absorption von A bei Stößen mit B

$$\ln \frac{I_0}{I} = \sigma \cdot C_B \cdot l$$

I_0 = Anfangsintensität (Teilzahl $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) des Molekülstrahls
 I = Intensität des Molekülstrahls
 σ = Wirkungsquerschnitt
 C_B = Teilchenzahldichte (Teilchenzahl / cm^3) der vorliegenden Moleküle B
 l = Länge des Absorptionsweges (in cm)

Wirkungsquerschnitt σ für Absorption von A bei Stößen mit B

$$\sigma = \frac{1}{C_B \cdot l} \cdot \ln \frac{I_0}{I}$$

σ = Wirkungsquerschnitt
 C_B = Teilchenzahldichte (Teilchenzahl / cm^3) der vorliegenden Moleküle B
 l = Länge des Absorptionsweges (in cm)
 I_0 = Anfangsintensität (Teilzahl $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) des Molekülstrahls
 I = Intensität des Molekülstrahls

Relativgeschwindigkeit beim Stoss

$$v_r = \sqrt{\frac{2 \cdot E_t}{\mu}} \approx v_A$$

v_r = Relativgeschwindigkeit beim Stoss
 E_t = Translationsenergie von A relativ zu B (entspricht der Stossenergie)
 μ = Reduzierte Masse [$\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$]
 v_A = Geschwindigkeit der Moleküle A

Beziehung zwischen Wirkungsquerschnitt Geschwindigkeitsk.

$$\begin{aligned} k(E_t) &= \sigma \cdot v_A \\ &= \sigma \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot E_t}{\mu}} \end{aligned}$$

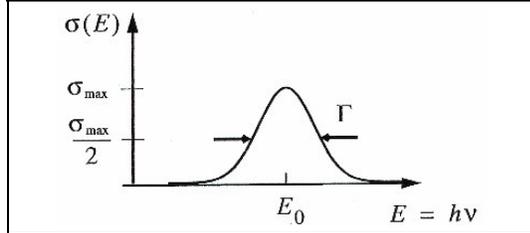
k = Geschwindigkeitskonstante
 σ = Wirkungsquerschnitt
 E_t = Translationsenergie von A relativ zu B (entspricht der Stossenergie)
 μ = Reduzierte Masse [$\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$]

Nice to know:

- ➔ Linienformen in Spektren (Form und Aussehen der entsprechenden Peaks) sind gelegentlich mit kinetischen Prozessen verknüpft. Die mathematische Verknüpfung von Energiespektren und zeitabhängigen Phänomenen erfolgt prinzipiell über eine Fourier-Transformation.
- ➔ Ein ganz offensichtliches Problem bei der Auswertung von Linienbreiten im Hinblick auf kinetische Prozesse besteht darin, dass Linienbreiten alle möglichen Ursachen haben können, nicht nur kinetische ⇨ Siehe dazu den entsprechenden Abschnitt weiter unten!

Allgemeine Reaktion: $A^* \xrightarrow{k_j^*} A_j + h \cdot \nu_j \Leftrightarrow \tilde{\Gamma}$ Die spontane Emission eines jeden angeregten Systems führt zur sogenannten natürlichen Linienbreite $\tilde{\Gamma}$

FWHM:



Die volle Halbwertsbreite im Absorptionsspektrum, das heisst die Breite bei halber Höhe wird als FWHM (full width at half maximum) bezeichnet und hat das Symbol Γ . Die Halbwertsbreite FWHM kann in eine direkte Beziehung mit der Geschwindigkeitskonstanten k gebracht werden (siehe entsprechende Formel weiter unten).

Geschwindigkeitskonstante k :

$$k = \frac{1}{\tau} = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \Gamma}{h} = 2 \cdot \pi \cdot c \cdot \tilde{\Gamma} = 2 \cdot \pi \cdot \Delta\nu$$

Γ = Halbwertsbreite FWHM
 $\tilde{\Gamma}$ = Nat. Linienbreite in Wellenzahlen (cm^{-1})
 $\Delta\nu$ = Frequenzbreite

Nützliche Zusammenhänge für Umformungen:

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma} &= \frac{\Gamma}{h \cdot c} \Leftrightarrow \Gamma = h \cdot c \cdot \tilde{\Gamma} & \Delta\nu &= \frac{\Gamma}{h} \Leftrightarrow \Delta\nu = c \cdot \tilde{\Gamma} \\ \Delta\tilde{\nu} &= \frac{\Delta\nu}{c} \Leftrightarrow \Delta\nu = \Delta\tilde{\nu} \cdot c & \Delta\tilde{\nu} &= \frac{\Gamma}{c \cdot h} \Leftrightarrow \Delta\tilde{\nu} = \tilde{\Gamma} \end{aligned}$$

und somit

Diese Umformen können zum Teil auch verwendet werden, um die Geschwindigkeitskonstante zu berechnen.

Energieabhängiger Absorptions- \emptyset :

$$\sigma = \sigma_{\max} \cdot \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

Dies erhält man nach Lambert-Beer für energieabhängigen Absorptionsquerschnitt im Absorptionsspektrum (vgl. Grafik) Für Umrechnung auf Frequenz: $E = h \cdot \nu$ (ersetze entspr.)

Maximaler Absorptionsquerschnitt:

$$\sigma_{\max} = S_{\text{Linie}} \cdot \frac{1}{\pi \cdot (\Delta\tilde{\nu}/2)}$$

Es wird nur ein Faktor in [cm] berechnet, um welchen sich normale Linienbreite S_{Linie} vergrößert bei σ_{\max} . $\tilde{\nu}$ stammt von Frequenzbreite oder Stossverbreiterung (je nach Aufgabe)

Andere Ursachen f. Linienverbreiterung:

1. Mangelhafte Experimentiertechnik ➔ Breite Linien wegen schlechter spektraler Auflösung
2. Dopplereffekt ➔ Der Dopplereffekt führt in Gasen zu einer Linienverbreiterung, wobei eine gauss'sche Linienform mit einer Halbwertsbreite $\Delta\nu_D$ (FWHM) erhalten wird. Diese kann mit den folgenden Gleichungen beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \sigma_G(\nu) &= \sigma_0 \cdot \exp\left[-\frac{c^2 \cdot (\nu - \nu_0)^2}{\nu_w^2 \cdot \nu_0^2}\right] \\ \frac{\Delta\nu_D}{\nu_0} &= \frac{\Delta\tilde{\nu}_D}{\tilde{\nu}_0} = \frac{\Gamma_D}{E_0} = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T \cdot \ln(2)}{c^2 \cdot m}} \cong 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{(T/K)}{(m/u)}} \end{aligned}$$

Nützlich: $E_0 = h \cdot \nu_0 = (h \cdot c)/\lambda_0$ und $\Delta\tilde{\nu}_D = \Gamma_D/(h \cdot c)$

$\sigma_G(\nu)$ = Absorptionsquerschn.
 c = Lichtgeschwindigkeit
 ν_w = Wahrscheinlichste Geschwind. der Moleküle
 ν_0 = Linienfrequenz am Max
 $\tilde{\nu}_D$ = Dopplerbreite
 λ_0 = Wellenlänge eines erlaubten Übergangs
 $\tilde{\nu}_0$ = Feinstruktur-Übergang wobei $\tilde{\nu}_0 = \nu_0/c$

3. Stossverbreiterung durch Stöße mit einem anderen Partner M ➔ Dies führt zu einer Linienbreite, die linear von $[M]$ abhängt. Beachte dabei:
 - $[M]$ wird in der Regel über Geschwindigkeitsgesetze und entspr. Umformungen ermittelt
 - Falls laut Reaktion $k_{\text{eff}} = k_1 + k_2 + \dots$ ➔ Rechne $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \dots$ und $\Delta\nu = \Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 + \dots$

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Stoss}} &= \frac{k_{\text{eff}} \cdot h}{2 \cdot \pi} \\ \Delta\tilde{\nu}_{\text{Stoss}} &= \frac{\Gamma_{\text{Stoss}}}{h \cdot c} = \frac{k_{\text{eff}}}{2 \cdot \pi \cdot c} \end{aligned}$$

mit $k_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu}} \cdot \langle \sigma_{\text{eff}} \rangle \cdot [M]$

σ_{eff} = Effektiver Stoss- \emptyset
 μ = Reduzierte Masse
 $\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$
 k_{eff} = $k_1 + k_2 + \dots + k_n$
 k = Boltzmann-Konst.

FORTGESCHRITTENE METHODEN \Rightarrow MOLEKULARE QUANTENKINETIK AUS SPEKTROSKOPIE (TUNNELPROZESSE)

Nice to know:

- \rightarrow Das Studium zeitabhängiger intramolekularer Dynamik kann mittels molekularer Quantenkinetik erfolgen. Der Ausgangspunkt sind dabei sehr hochaufgelöste Frequenz- oder Energiespektren von Molekülen, die in der Regel ohne jede Zeitabhängigkeit stationär gemessen wurden. Die Analyse dieser Spektren erlaubt im Idealfall die „experimentelle“ Ermittlung eines molekularen Hamiltonoperators (oder der relevanten Teil davon). Mit Hilfe dieses Operators kann schliesslich über einen geeigneten Zeitentwicklungsoperator die vollständige molekulare Hamilton-Schrödingersche Quantendynamik berechnet werden. Hieraus ergeben sich dann alle relevanten zeitabhängigen Phänomene.
- \rightarrow Ein sehr einfaches Beispiel einer molekularen Quantendynamik mit einem „Hamiltonoperator aus Spektren“ ergibt sich in der Zweizustandsdynamik für den Fall einer Tunneldynamik zwischen äquivalenten Minima A und B auf einer Potentialhyperfläche, die der Isomerisierung zwischen zwei chemischen Strukturen entsprechen möge.

Periode der Tunnelbewegung

$$\tau_r = \frac{h}{\Delta E_r} = \frac{1}{\Delta \tilde{\nu} \cdot c} = \frac{1}{\Delta \nu}$$

τ_r ist die Periode einer Tunnelbewegung zwischen den beiden Strukturen A und B. ΔE_r wird dabei auch als Tunnelaufspaltung bezeichnet.

Tunnelaufspaltung

$$\Delta E_r = \Delta \tilde{\nu} \cdot h \cdot c = \Delta \nu \cdot h$$

ΔE_r ist die sogenannte Tunnelaufspaltung

Zeit für den Übergang A \rightarrow B

$$t_{A \rightarrow B} = \frac{\tau_r}{2}$$

VERTEILUNGEN \Rightarrow BOLTZMANN-VERTEILUNG (ENERGIEZUSTÄNDE)

Nice to know:

- \rightarrow Für die beiden Energiezustände E_i und E_j , deren Besetzungswahrscheinlichkeiten (oder einfach „Besetzungen“) mit p_i und p_j bezeichnet werden, liefert das Boltzmann-Verteilungsgesetz für jede Temperatur das Verhältnis der Besetzungen.
- \rightarrow Als Besetzungswahrscheinlichkeit p_n bezeichnet man die Wahrscheinlichkeit, bei einer Temperatur T ein Atom oder Molekül – oder allgemein ein Quantensystem – im Energiezustand E_n vorzufinden.

Boltzmann-Konstante:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Boltzmann-Verteilungsgesetz:

$$\frac{p_j}{p_i} = \exp \left[-\frac{(E_j - E_i)}{k \cdot T} \right]$$

E_i = Energiezustand i
 p_i = Besetzungswahrscheinlichkeit i
 E_j = Energiezustand j
 p_j = Besetzungswahrscheinlichkeit j

Normierung:

$$\text{Normierung: } \sum_n p_n = 1$$

Die Summe der Besetzungen aller einzelnen Energiezustände ist auf eins normiert, d.h. $p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_{n-1} + p_n = 1$

Kanonische Zustandssumme:

$$Q = \sum_j \exp \left(-\frac{E_j}{k \cdot T} \right)$$

Die Grösse Q wird als kanonische Zustandssumme bezeichnet

Besetzungswahrscheinlichkeit:

$$p_j = \frac{1}{Q} \cdot \exp \left(-\frac{E_j}{k \cdot T} \right)$$

E_j = Energiezustand j
 p_j = Besetzungswahrscheinlichkeit j
 Q = Kanonische Zustandssumme (vergleiche oben)

Entartete Energiezustände:

$$p_j = g_j \cdot \frac{1}{Q} \cdot \exp \left(-\frac{E_j}{k \cdot T} \right)$$

Es existieren jeweils mehrere Energiezustände für dieselbe Energie, wobei Zahl der Zustände durch g_j gegeben ist. Man spricht von Entartung oder Polytropie. Beachte: Verwende grosse Indices

Bei Isomerisierungsreaktion (A = B) gilt:

$$\frac{N_B}{N_A} = K_C = \frac{c_B}{c_A} = \frac{p_B}{p_A} = \frac{\sum_{i(B)} \exp \left(-\frac{E}{k \cdot T} \right)}{\sum_{i(A)} \exp \left(-\frac{E}{k \cdot T} \right)} = \frac{\sum_{i(B)} \exp \left(-\frac{E'}{k \cdot T} \right)}{\sum_{i(A)} \exp \left(-\frac{E'}{k \cdot T} \right)} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T} \right) = \frac{Q_B}{Q_A} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T} \right)$$

VERTEILUNGEN ⇒ QUASIKONTINUIERLICHE VERTEILUNG (ENERGIEZUSTÄNDE)

- Nice to know:
- ➔ Sind benachbarte Energiezustände nur sehr klein, können diese in einem kleinen Intervall dE zusammengefasst und mit quasikontinuierlicher Verteilung charakterisiert werden.
 - ➔ Die Zustandsdichte $\rho(E)$ ist definiert als Zahl der Quantenzustände pro Energieeinheit
 - ➔ Als Wahrscheinlichkeitsdichte der Besetzung oder kurz Besetzung bezeichnet man die Besetzungswahrscheinlichkeit pro Energieintervall dE .
 - ➔ Die Besetzungsdichte $p(E)$ wird auch als Translationsenergieverteilung bezeichnet.
 - ➔ Aus der Formel der Besetzungsdichte $p(E)$ kann die allg. Formel der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung hergeleitet werden. Siehe dazu unter „Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung“ weiter unten. Die Quasikontinuierliche Verteilung und die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung stehen somit in direktem Zusammenhang.
 - ➔ Verteilung mit reduzierten Energievariablen: Siehe Skript Kapitel 4 auf Seite 198

Zustandsdichte:

$$\rho(E) = m_{\text{Teilchen}}^{3/2} \cdot 2^{5/2} \cdot \pi \cdot h^{-3} \cdot E^{1/2} \cdot V_{\text{Kast.}}$$

Zustandsdichte $\rho(E)$ für Translationszustände unabhängiger Teilchen mit Masse m in Kasten mit Volumen V . Beachte: h ist die Plancksche Konstante.

Entartung:

$$\rho(E) \cdot d(E) = \frac{d(E)}{\rho(E)} = g(v) \cdot dv = "g(E)"$$

$\rho(E) \cdot d(E)$ entspricht Anzahl der Energiezustände im Energieintervall dE und somit d. Entartung „ $g(E)$ “ für Niveau, das im Intervall dE der Energie E entspricht.

Energieabstand:

$$\delta(E) = \frac{1}{\rho(E)}$$

$\rho(E)$ = Zustandsdichte, d.h. Zahl der Quantenzustände pro Energieeinheit
 $\delta(E)$ = Energieabstand bei der Energie E

Besetzungsdichte (Translationsenergieverteilung)

$$p(E) = E^{1/2} \cdot \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot (k \cdot T)^{3/2} \right]^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right)$$

Achtung: Besetzungsdichte hat als Symbol den Buchstaben p und nicht das griech. Symbol rho (ρ)

Mittlere Translationsenergie $\langle E \rangle$:

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} p(E) \cdot E \cdot dE \quad \Leftrightarrow \quad \langle E \rangle = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

Mittlere Translationsenergie, entspricht auch mittlerer thermischer Energie pro Freiheitsgrad. Siehe Seite 57 bzgl. Mittelwert-Berechnungen

VERTEILUNGEN ⇒ MAXWELL-BOLTZMANN-GESCHWINDIGKEITSVERTEILUNG (GESCHWINDIGKEIT)

- Nice to know:
- ➔ Die allgemeine Formel der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung erhält man aus der Formel der Besetzungsdichte $p(E)$. Siehe dazu unter „Quasikontinuierliche Verteilung“ direkt oberhalb. Die Quasikontinuierliche Verteilung und die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung stehen somit in direktem Zusammenhang.
 - ➔ Um Gleichung für Maxwell-Boltzmann-Verteilung zu erhalten, wurden folgende Gl. verwendet: $E = (m/2) \cdot v^2$ und $dE = m \cdot v \cdot dv$ und $p(E) \cdot dE = g(v) \cdot dv$
 - ➔ Die unten angegebenen Gleichungen beziehen sich auf ideale Gase bei einer Temperatur T .
 - ➔ Verteilung mit reduzierten Geschwindigkeitsvariablen: Siehe Skript Kapitel 4 auf Seite 198

Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung:

$$g(v) \cdot dv = 4 \cdot \pi \cdot v^2 \cdot \left(\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot v^2}{2 \cdot k \cdot T}\right) \cdot dv$$

$g(v)$ wird dabei als Geschwindigkeitsverteilung bezeichnet.

Mittlere Geschwindigkeiten $\langle v_{\text{abs}} \rangle$ und $\langle v_{\text{rel}} \rangle$

$$\langle v_{\text{abs}} \rangle = \int_0^{\infty} g(v) \cdot v \cdot dv \quad \Leftrightarrow \quad \langle v_{\text{abs}} \rangle = \left(\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m} \right)^{1/2} \approx \left(\frac{2.55 \cdot k \cdot T}{m} \right)^{1/2} \quad \text{bzw.} \quad \langle v_{\text{rel}} \rangle = \left(\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2}$$

Wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_w

$$v_w = \left(\frac{2 \cdot k \cdot T}{m} \right)^{1/2} \quad \Leftrightarrow \quad g(v_w) = \max$$

Die wahrscheinlichste Geschw. ist eine weitere charakteristische Größe u. entspricht dem Maximum der Verteilung, also der Geschwindigkeit wo $g(v)$ ist max

Mittlere quadratische Geschwindigkeit $\langle v^2 \rangle$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2}{m} \cdot \langle E \rangle = \left(\frac{3 \cdot k \cdot T}{m} \right)$$

Der Ausdruck für die mittlere Translationsenergie $\langle E \rangle$ wird dabei aus der quasikontinuierlichen Verteilung (siehe oben) übernommen, wobei gilt $\langle E \rangle = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$

Halbwertsbreite Γ_v

$$\Gamma_v \approx 1.632 \cdot \left(\frac{k \cdot T}{m} \right)^{1/2} \approx \left(\frac{2.66 \cdot k \cdot T}{m} \right)^{1/2}$$

Die Halbwertsbreite ist die volle Breite $\Gamma_v(v_w)$ bei halber Höhe $\frac{1}{2} \cdot g(v_w)$, d.h. die Halbwertsbreite ist die „Kurvenbreite“ in der vertikalen Mitte

Nice to know:

- In der Stosstheorie werden chemische Reaktionsschritte durch erfolgreiche Stösse beschrieben. Des Weiteren werden die Einflüsse untersucht, die dazu führen, ob ein Stoss erfolgreich ist oder nicht. Ein Stoss kommt dabei zustande, sobald sich die Stosspartner ausreichend annähern. Hierbei muss eine Potentialbarriere überschritten werden. Besitzen die Teilchen nicht genügend Energie E um die Aktivierungsenergie E_0 zu überwinden, so kommt keine Reaktion zustande.
- Ziel der Stosstheorie ist das Bestimmen der Geschwindigkeitskonstanten und allenfalls das Berechnen weiterer kinetischer Grössen. Falls dabei die Funktion für den Stossquerschnitt unbekannt ist, also $\sigma = ?$, erhält man eine energieabhängige Geschwindigkeitskonstante. Falls hingegen die Funktion für den Stossquerschnitt bekannt ist, also $\sigma = f(E_t)$, erhält man eine temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante.
- Der Stossquerschnitt σ ist grundsätzlich eine beliebige Funktion der Stossenergie E_t . Es gibt jedoch bestimmte Modelle, wobei für diese der Stossquerschnitt durch eine bekannte Funktion $f(E_t)$ gegeben ist und dadurch jeweils die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante berechnet werden kann. Folgende Modelle werden in der Formelsammlung erläutert:
 - Modell harter Kugeln: Siehe Seite 39
 - Modell mit Aktivierungsenergie E_0 : Siehe Seite 39
 - Modell mit Aktivierungsenergie und langsam wachsendem $\sigma_R(E)$: Siehe Seite 40
 - Verallgemeinertes Modell mit Aktivierungsenergie: Siehe Seite 40
- Je nach dem, ob reaktive Stösse oder nichtreaktive Stösse zwischen den Reaktanden A und B stattfinden, ergeben sich andere Gleichungen für die Geschwindigkeitskonstanten. Im Folgenden ist die Gleichung für einen reaktiven Stoss zunächst aufgeführt, die restlichen Gleichungen beziehen sich aber auf nichtreaktive Stösse.
- Wichtig: In bestimmten Gleichungen treten die mittlere Geschwindigkeiten $\langle v_{abs} \rangle$ und $\langle v_{rel} \rangle$ auf. Die entsprechenden Formeln für die Geschwindigkeiten ergeben sich dabei aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Siehe dazu Seite 37.

Geschwindigkeitskonst. für bimolekulare Reaktion von A mit B (reaktiver Stoss)

$$k(E_t) = \sigma(E_t) = \sqrt{\frac{2 \cdot E_t}{\mu}}$$

E_t = Relative Translationsenergie der Stosspartner
 $\sigma(E_t)$ = Effektiver Reaktionsquerschnitt (energieabhängig)
 μ = Reduzierte Masse, d.h. $\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$

Geschwindigkeitskonst. für bimolekulare Reaktion von A mit B (nichtreaktiver Stoss!)

$$k(T) = \langle k(E_t) \rangle = \int_0^{\infty} p(E_t) \cdot k(E_t) \cdot dE_t = \langle v_{rel} \rangle \cdot \langle \sigma \rangle$$

mit $\langle \sigma \rangle = \int_0^{\infty} \left(\frac{E}{k \cdot T} \right) \cdot \sigma(E) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{dE}{k \cdot T} \right)$

Für $\langle v_{rel} \rangle$:
 Siehe Seite 37 (Abschnitt über Maxwell-Boltzmann-Verteilung)

Zahl der Stösse für ein Teilchen A mit allen Teilchen B (nichtreaktive Stösse!)

$$Z_A = k(T) \cdot C_B = \langle \sigma \rangle \cdot \langle v_{rel} \rangle \cdot C_B$$

Zahl der Stösse Z_A wird auch als Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für Stösse von A mit B bezeichnet. C_B ist die Teilchenzahldichte von B.

Zahl der Stösse versch. Moleküle pro Volumeneinheit (nichtreaktive Stösse!)

$$Z_{AB}^V = \langle \sigma \rangle \cdot \langle v_{rel} \rangle \cdot C_A \cdot C_B$$

Zahl der Stösse gleicher Moleküle pro Volumeneinheit (nichtreaktive Stösse!)

$$Z_{AA}^V = \frac{1}{2} \cdot \langle \sigma \rangle \cdot \langle v_{rel} \rangle \cdot C_A^2$$

Beachte: Der Faktor $\frac{1}{2}$ muss in der Gleichung wegen der Doppelzählung der Stösse A mit A' und A' mit A berücksichtigt werden.

$$Z_{AA}^V = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \langle \sigma \rangle \cdot \langle v_{abs} \rangle \cdot C_A^2$$

Analoge Gleichung wie oben, jedoch mit $\langle v_{abs} \rangle$ anstatt $\langle v_{rel} \rangle$

STOSSTHEORIE ⇒ MODELL HARTER KUGELN

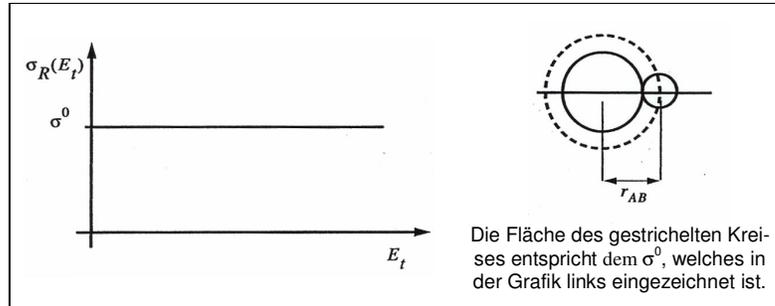
Nice to know:

- Die Stosspartner A und B werden durch harte Kugeln mit den Radien r_A und r_B approximiert. Wenn sich die Zentren der beiden Kugeln auf einen Abstand $r_{AB} = r_A + r_B$ nähern, tritt ein Stoss oder eine Berührung ein.
- Typische Bindungslängen sind 1 – 2 Angstrom, also 10^{-10} m bis $2 \cdot 10^{-10}$ m. Typische effektive Atomradien liegen ebenfalls im Bereich von 10^{-10} m bis $2 \cdot 10^{-10}$ m.
- Wenn man gemessene bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten an das Modell harter Kugeln anpasst, findet man fast immer effektive Stossquerschnitte σ , die viel kleiner als die entsprechende Geometrie der Moleküle sind. Der Grund liegt darin, dass nicht jeder Stoss der als ausgedehnten Objekte (harte Kugeln) betrachteten Moleküle zur Reaktion führt.

Stossquerschnitt $\sigma(E)$ in Abhängigkeit der Energie E_t :

$$\sigma_R(E) = \sigma^0 = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 = \text{konstant} \quad (\text{gilt für alle Werte von } E_t)$$

Graphische Darstellung von $\sigma(E)$ als Funktion von E_t :



Temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k(T)$

$$k(T) = \sigma^0 \cdot \left(\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2}$$

σ^0 = Stossquerschnitt (siehe oben)

k = Boltzmann-Konstante (siehe Seite 36)

T = Temperatur

μ = Reduzierte Masse, wobei gilt $\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$

STOSSTHEORIE ⇒ MODELL MIT AKTIVIERUNGSENERGIE E_0

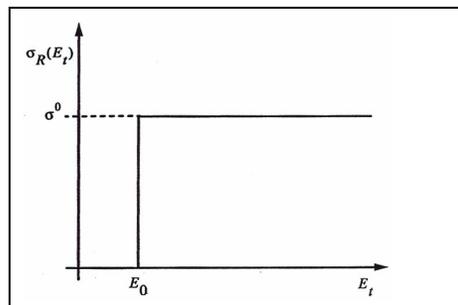
Nice to know:

- Im Modell mit einer Schwellenenergie oder Aktivierungsenergie E_0 für die Reaktion muss die Stossenergie E_t einen bestimmten Wert E_0 übersteigen, damit es zur Reaktion kommen kann.

Stossquerschnitt $\sigma(E)$ in Abhängigkeit der Energie E_t :

$$\begin{aligned} \sigma_R(E) &= 0 && \text{für } E_t < E_0 \\ \sigma_R(E) &= \sigma^0 = \text{konstant} && \text{für } E_t \geq E_0 \end{aligned}$$

Graphische Darstellung von $\sigma(E)$ als Funktion von E_t :



Temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k(T)$

$$k(T) = \sigma^0 \cdot \left(\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{E_0}{k \cdot T} \right) \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k \cdot T} \right)$$

σ^0 = Stossquerschnitt

k = Boltzmann-Konstante

T = Temperatur

μ = Red. Masse $m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$

E_0 = Variable Untergrenze

STOSSTHEORIE ⇒ MODELL MIT AKTIVIERUNGSENERGIE UND LANGSAM WACHSENDEM $\sigma_R(E)$

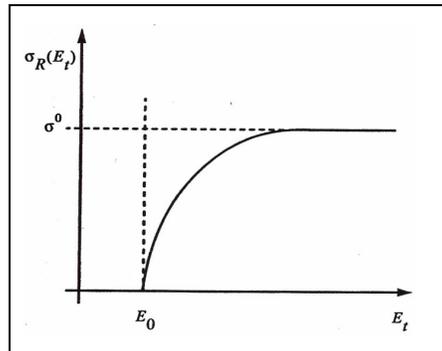
Nice to know:

➔ In diesem Modell muss wie beim Modell mit der Aktivierungsenergie (siehe Seite 39) für die Reaktion eine Stossenergie E_t einen bestimmten Wert E_0 übersteigen, damit es zur Reaktion kommen kann. Wird allerdings die Energie E_0 erreicht, springt σ_R nicht gleich auf seinen Grenzwert σ^0 , sondern wächst stetig bis zu diesem Endwert an.

Stossquerschnitt $\sigma(E)$ in Abhängigkeit der Energie E_t :

$$\begin{aligned} \sigma_R(E) &= 0 && \text{für } E_t < E_0 \\ \sigma_R(E) &= \sigma^0 \cdot \left(1 - \frac{E_0}{E}\right) && \text{für } E_t \geq E_0 \end{aligned}$$

Graphische Darstellung von $\sigma(E)$ als Funktion von E_t :



Temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k(T)$

$$k(T) = \sigma^0 \cdot \left(\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k \cdot T}\right)$$

σ^0 = Stossquerschnitt (siehe oben)
 k = Boltzmann-Konstante (siehe Seite 36)
 T = Temperatur
 μ = Reduzierte Masse $\Rightarrow \mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$
 E_0 = Variable Untergrenze / Minimalenergie

STOSSTHEORIE ⇒ VERALLGEMEINERTES MODELL MIT AKTIVIERUNGSENERGIE

Nice to know:

➔ Die Verallgemeinerung der möglichen Modelle erfolgt durch die Einführung einer beliebigen Funktion $f(E - E_0) = f(\Delta E)$.

Stossquerschnitt $\sigma(E)$ in Abhängigkeit der Energie E_t :

$$\begin{aligned} \sigma_R(E) &= 0 && \text{für } E_t < E_0 \\ \sigma_R(E) &= \sigma^0 \cdot \left(1 - \frac{E_0}{E}\right) \cdot f(\Delta E) && \text{für } E_t \geq E_0 \end{aligned}$$

Temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k(T)$

$$k(T) = \sigma^0 \cdot \left(\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k \cdot T}\right) \cdot g(T)$$

$$\text{mit } g(T) = \int_0^{\infty} \left(\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right) \cdot f(\Delta E) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{d\Delta E}{k \cdot T}\right)$$

σ^0 = Stossquerschnitt
 k = Boltzmann-Konstante
 T = Temperatur
 μ = Red. Masse $m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$
 E_0 = Variable Untergrenze
 ΔE = Energie-Differenz $E_t - E_0$
 f = Funktion $f(E - E_0) = f(\Delta E)$.

Allgemeine Form der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ für Modelle mit Aktivierungsenergie E_A nach Arrhenius:

$$\begin{aligned} k(T) &= A(T) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) && \Rightarrow \text{Entspricht Arrhenius-Gesetz} \\ \text{Es gilt dabei: } &A(T) && \Rightarrow \text{Schwach temperaturabhängig} \\ &\exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) && \Rightarrow \text{Stark temperaturabhängig} \end{aligned}$$

Vergleiche dazu auch den entsprechenden Abschnitt über d. Arrhenius-Gleichung auf der Seite 41

ARRHENIUSGLEICHUNG \Rightarrow ALLGEMEINES GESETZ

Nice to know:

- \rightarrow Ausdruck für temperaturabhängige Geschwindigkeitskonst. $k(T)$ kann in einen stark und einen schwach temperaturabhängigen Term gegliedert werden. Dies wird durch Arrhenius-Gleichung beschrieben und entspr. Terme werden als Arrheniusparameter bezeichnet.
- \rightarrow Falls die beiden Arrheniusparameter $A(T)$ und $E_A(T)$ des Arrhenius-Gesetzes konstante Größen sind (also von der Temperatur unabhängig), kann das logarithmierte Arrhenius-Gesetz $\ln(k) = \ln(A) - E_A / (R \cdot T)$ als Gerade dargestellt werden (vergleiche nächsten Abschnitt). Im Allgemeinen erhält man jedoch für die logarithmierte Darstellung des Gesetzes nicht eine Gerade, sondern eine gekrümmte Kurve (vergleiche übernächsten Abschnitt).
- \rightarrow Das Arrheniusgesetz steht in völliger Analogie zur van't Hoff-Gleichung, welche die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p beschreibt \Rightarrow Vergleiche Seite 61
- \rightarrow Die Aktivierungsenergie E_A nach Arrhenius muss von der Schwellenenergie E_0 (oder schlicht der Aktivierungsenergie) unterschieden werden
- \rightarrow Häufig wird von temperaturunabhängigen Arrheniusparametern A und E_A ausgegangen. Da dies jedoch oft nicht genügt, werden Gleichungen mit mehreren temperaturabhängigen Parametern eingesetzt, um die Temperaturabhängigkeit der Arrheniusparameter zu modellieren. Für weitere Informationen und entspr. Formeln \Rightarrow Siehe Skript Kapitel 4, Seite 213f

Arrhenius-Gesetz

$$k(T) = A(T) \cdot \exp\left[-\frac{E_A(T)}{R \cdot T}\right]$$

Arrheniusparameter: • $A(T)$ \Rightarrow Schwach temperaturabhängig

• $\exp\left[-\frac{E_A(T)}{R \cdot T}\right]$ \Rightarrow Stark temperaturabhängig

• $E_A(T)$ \Rightarrow Schwach temperaturabhängig

ARRHENIUSGLEICHUNG \Rightarrow ARRHENIUSGESETZ MIT KONSTANTEN ARRHENIUSPARAMETERN

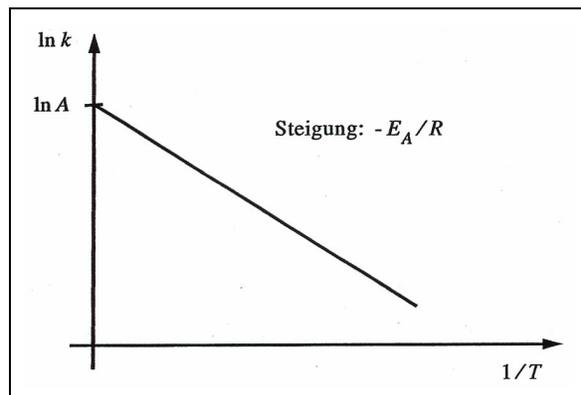
Nice to know:

- \rightarrow Falls die beiden Arrheniusparameter $A(T)$ und $E_A(T)$ des Arrhenius-Gesetzes konstante Größen sind (also von der Temperatur unabhängig), kann das logarithmierte Arrhenius-Gesetz als Gerade dargestellt werden.

Logarithmiertes Arrheniusgesetz bei konst. Arrheniusparametern

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

Graphische Darstellung des logarithmierten Gesetzes:



ARRHENIUSGLEICHUNG ⇨ ARRHENIUSGESETZ MIT TEMPERATURABHÄNGIGEN ARRHENIUSPARAMETERN

Nice to know:

→ Die logarithmische Darstellung von $k(T)$ als Funktion von $1/T$ führt im allgemeinen Fall nicht zu einer Geraden. Man kann jedoch zur Auswertung der Kurve eine Tangentialgleichung verwenden, welche sich aus der Ableitung der Funktion $\ln(k)$ nach $1/T$ ergibt.

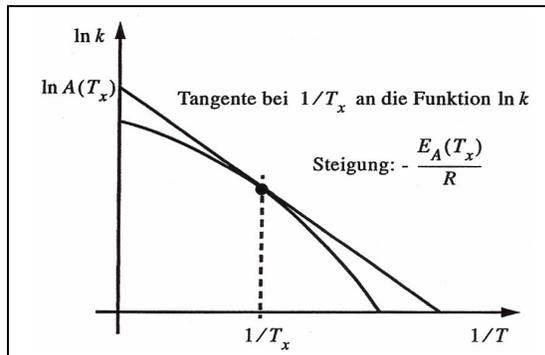
Logarithmiertes Arrheniusgesetz bei temperaturabhängigen Par.

$$\ln[k(T)] = \ln[A(T)] - \frac{E_A(T)}{R \cdot T}$$

Tangentialgleichung:

$$\frac{d \ln[k(t)]}{d(1/T)} = - \frac{E_A(T)}{R}$$

Graphische Darstellung des logarithmierten Gesetzes und der Tangentialgleichung im Punkt $1/T_x$:



Beachte dabei:

- Die Steigung der Tangente am Punkt $1/T_x$ beträgt $-[E_A(T_x)/R]$
- Der y-Achsenabschnitt von dem logarithmierten Arrheniusgesetz beträgt $\ln[A(T_x)]$
- Der Funktionswert an der Stelle $1/T_x$ beträgt $\ln[k(T_x)]$

Gleichung für E_A :

$$E_A = -R \cdot \frac{d \ln[k(t)]}{d(1/T)} = R \cdot T^2 \cdot \frac{d \ln[k(t)]}{dT}$$

Beachte:

Gleichung kann verwendet werden, um E_A aus experimentellen Daten zu bestimmen.

Gleichung für $A(T)$:

$$A(T) = k(T) \cdot \exp\left[\frac{E_A(T)}{R \cdot T}\right] \quad \text{vgl. Seite 41}$$

Beachte:

Gleichung kann verwendet werden, um $A(T)$ aus experimentellen Daten zu bestimmen.

THEORIE DES ÜBERGANGSZUSTANDES ⇨ EINORDNUNG

Ein Teilgebiet der Kinetik befasst sich mit der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Temperatur T . Da zwischen der Temperaturabhängigkeit und den molekularen Eigenschaften des reagierenden Systems ein Zusammenhang besteht, bezeichnet man dieses Teilgebiet auch als Molekularkinetik.

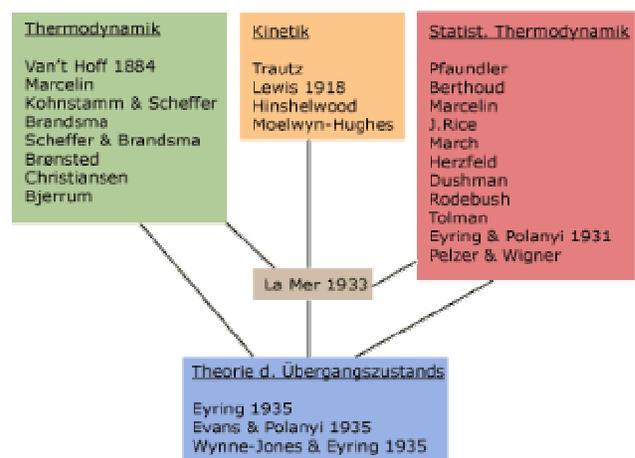
Die wichtigste Theorie, auf die sich auch heute noch nahezu alle kinetischen Untersuchungen stützen, ist die 1935 von Eyring (und nahezu gleichzeitig von Evans und Polanyi) entwickelte Theorie des Übergangszustands.

Obwohl zu der Zeit vieles schon bekannt war, gelang es Eyring, thermodynamische, kinetische und statistisch-mechanische Gesichtspunkte zu einem einfachen, aber allgemeinen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante zu verbinden.

Die Theorie des Übergangszustandes gehört zu den fruchtbarsten Theorie der Geschwindigkeitskonstanten chemischer Elementarteilchen.

Es kommen heute zudem Theorien chemischer Elementarreaktionen zum Einsatz, mit welchen die einfachere Theorie des Übergangszustandes auf einer höheren theoretischen Ebene verstanden werden kann. Es wird jedoch in dieser Formelsammlung auf diese Theorien der Elementarreaktionen nicht weiter eingegangen. Für genauere Informationen siehe Skript Kapitel 4, Seiten 233 bis 236.

Präzisere Infos zur Theorie des Übergangszustandes findet man im Skript Kapitel 4, Seiten 215 – 232.



THEORIE DES ÜBERGANGSZUSTANDES ⇨ PRINZIP UND GRUNDLAGEN

Nice to know:

- ➔ Die Grundidee der Theorie entspricht dem Ausströmen eines Gases durch einen engen Flaschenhals einer Flasche in ein Vakuum. Den Prozess der molekularen Ausströmung bezeichnet man auch als Effusion. Der Flaschenhals ist dabei genügend eng, so dass sich der Druck p in der Flasche nur langsam ändert.
- ➔ Der „Flaschenhals“ steht in Analogie zu einem Übergangszustand (Sattelpunkt auf der Energiehyperfläche). Unter Anwendung dieser Analogie kann die Reaktionsgeschwindigkeit eines Systems berechnet werden. Dies ist die eigentliche Anwendung der Theorie.
- ➔ Die Effusionsgeschwindigkeit (auch Ausflussgeschwindigkeit genannt) beschreibt die Zahl von Molekülen, die pro Zeiteinheit ins Vakuum austreten.
- ➔ Nicht alle Grundlagen (z.B. aus Thermodynamik oder Quantenmechanik) wurden für die Formelsammlung berücksichtigt. Präzisere Informationen ⇨ Skript Kapitel 4, Seiten 215 – 232.

Grundlagen:

$$-\frac{dN}{dt} = v_s \cdot F \cdot C_F = v_s \cdot F \cdot \frac{p_F}{k \cdot T}$$

Grundgleichung beschreibt Zahl von Molekülen, die pro Zeiteinheit ins Vakuum austreten, wobei C_F die Konz. und v_s die Geschwindigkeit der Moleküle am Flaschenhals ist. F ist Querschnittsfläche des Flaschenhals

Annahmen: Konz.: $C_F = C$
 Druck: $p_F = p$

Konzentr. am Flaschenhals $C_F =$ Gleichgewichtskonz. C
 Druck am Flaschenhals $p_F =$ Gleichgewichtsdruck p

$$v_s = \langle |v_{1D}| \rangle = \frac{1}{2} \cdot \langle |v_{3D}| \rangle = \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m}}$$

Die wahre Strömungsgeschwindigkeit v_s der Moleküle entspricht der mittleren thermischen Geschwindigkeit $\langle |v_{1D}| \rangle$, wobei eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung auftritt, bei der massgeblich 1D Maxwell-Boltzmann-V. gilt.

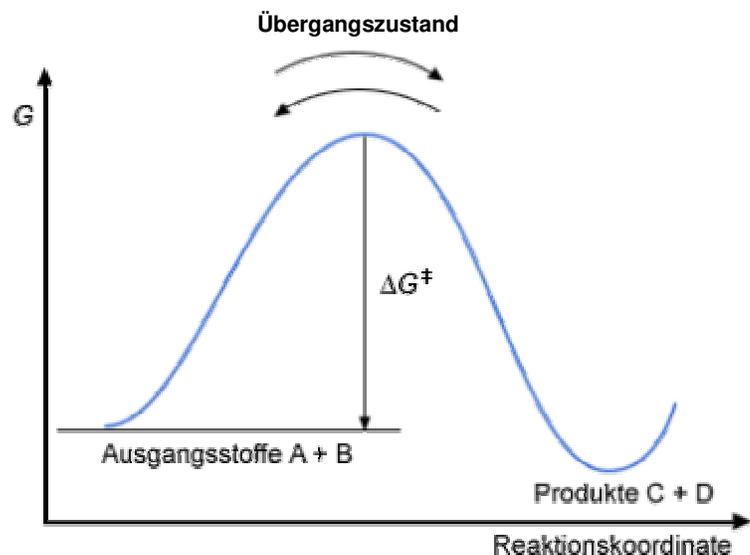
Effusionsgeschwindigkeit / Ausflussgeschwindigkeit:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m}} \cdot F \cdot C = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \cdot F \cdot \left(\frac{p}{k \cdot T} \right)$$

F = Flaschenhals-Quersch.-Fläche
 k = Boltzmann-Konstante
 m = Masse der Moleküle
 M = Molare Masse von Molekülen

THEORIE DES ÜBERGANGSZUSTANDES ⇨ 5 POSTULATE ZUR THEORIE

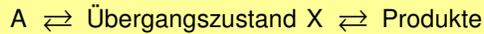
1. Die Ausgangsstoffe stehen im Gleichgewicht mit dem Übergangszustand.
2. Die Bildung der Produkte beeinflusst das im Postulat geforderte Gleichgewicht nur unwesentlich.
3. Der Übergangszustand hat alle Eigenschaften eines normalen Moleküls, ausser der folgenden Eigenart: Ein Schwingungsfreiheitsgrad wird in einen Translationsfreiheitsgrad umgewandelt.
4. Der Übergangszustand existiert auf dem Maximum einer Potentialschwelle, die innerhalb eines Potentialkastens der Länge δ eben ist.
5. Die zu beobachtende Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher der Übergangszustand in Richtung Produktbildung die Potentialschwelle überquert.



Freie Enthalpie bei der Reaktion $A + B \rightleftharpoons X^\ddagger \rightleftharpoons C + D$

- Nice to know:
- Die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Kürzen und Umformen vereinfacht werden. Diese einfachere Darstellung wird 1. Eyringsche Gleichung genannt. Es sind unten sowohl die komplizierte Form für die Reaktionsgeschwindigkeit, als auch die 1. Eyringsche Gleichung angegeben, wobei in der Praxis hauptsächlich die 1. Eyringsche Gleichung gebraucht wird.
 - Über eine thermodynamische Schreibweise erhält man eine weitere Definition für die Geschwindigkeitskonstante. Umformung der entspr. Gleichung führt zur 2. Eyringschen Gleichung. Es sind unten wiederum die komplizierte Form der Gleichung, als auch die 2. Eyringsche Gleichung angegeben, wobei in der Praxis hauptsächlich die 2. Eyringsche Gleichung gebraucht wird.
 - In der 1. Eyringschen Gleichung können Korrekturfaktoren auftreten: Skript, Kapitel 4, Seiten 225f
 - Für chirale Übergangszustände: Siehe letzte Bemerkung bei „Nice to know“ auf Seite 45)

Betrachtete Reaktion:



Reaktionsgeschwindigkeit v_c :

$$v_c = -\frac{d[A]}{dt} = [X]_{eq} \cdot \frac{\langle |v_{1D}| \rangle}{d} = k_{uni}(T) \cdot [A]$$

$$= \frac{q^\ddagger}{q_A} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k \cdot T}\right) \cdot [A] \cdot \frac{d}{2 \cdot h} \cdot (2 \cdot \pi \cdot \mu \cdot k \cdot T)^{1/2} \cdot \left(\frac{2 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{d}$$

wobei gilt $[X] = [X]_{eq}$

d = Kleiner Bereich um den Sattelpunkt
 k_{uni} = Geschwindigkeitskonst.
 v_{1D} = Mittlere Geschwindigk. der Bewegung von A zu Produkt am Sattelpunkt

→ Siehe unten für weitere Variablenklärungen

1. Eyringsche Gleichung:

$$k_{uni}(T) = \frac{k \cdot T}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_A} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k \cdot T}\right)$$

Dabei sind

- $\frac{k \cdot T}{h} \Rightarrow$
 - Universeller Frequenzfaktor mit
 - k = Boltzmann-Konstante (s. Seite 36)
 - T = Temperatur (in Kelvin)
 - $h = 6.64844 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$
- $\frac{q^\ddagger}{q_A} \Rightarrow$
 - Statistischer oder entropischer Faktor, wobei folgende Gleichung erfüllt wird:
 - $\frac{k \cdot T}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_A} \approx A(T)$ vgl. Seite 41 für $A(T)$

Weiter gilt

- $E_0 \approx E_A \Rightarrow$ Gilt nur für grosses E_0
- $[k_{uni}] = [\text{s}^{-1}] \Rightarrow$ Dimension der Geschwind.-Konst.

k_{uni} = Geschwindigkeitskonst.
 k = Boltzmann-Konstante, siehe Seite 36
 T = Temperatur
 h = Planck'sches Wirkungsquantum, wobei dabei gilt $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$
 q = Zustandssumme (vergleiche Skript, 4. Kapitel Seite 220)
 E_0 = Schwellenenergie
 E_A = Aktivierungsenergie nach Arrhenius (ist ein Arrhenius-Parameter)
 $A(T)$ = Spezifischer Arrheniusparameter, wobei gilt $k(T) = A(T) \cdot \exp(\dots)$, siehe auch Seite 41
 \ddagger = Bezeichnung für Übergangszustand

Thermodynamische Schreibweise:

$$k_{uni}(T) = \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus}{R \cdot T}\right)$$

$\Delta^\ddagger G^\ominus$ = Standard-Gibbs-Energie, wobei anstatt dem Symbol \ominus das Symbol \ominus verwendet wird
 R = Gaskonstante

→ Siehe oben für weitere Variablen-Erklärungen!

2. Eyringsche Gleichung:

$$k_{uni}(T) = \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\ominus}{R \cdot T}\right)$$

$\Delta^\ddagger S^\ominus$ = Aktivierungsentropie
 $\Delta^\ddagger H^\ominus$ = Aktivierungsenthalpie

→ Hinweis: In Formeln steht Symbol \ominus anstatt \ominus
 → Siehe oben für weitere Variablen-Erklärungen

Temperaturabhängige Arrhenius-Parameter:

$$E_A(T) = \Delta^\ddagger H^\ominus + R \cdot T$$

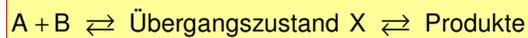
$$A(T) = \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus + R}{R}\right)$$

Aus Theorie des Übergangszustandes erhält man die entspr. Formeln für die Arrhenius-Parameter $E_A(T)$ und $A(T)$. Vergleiche deshalb auch Seite 41ff. Die Formeln gelten für Reaktionen in Lösung und für unimolekulare Reaktionen in allen Phasen.

Nice to know:

- Die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Kürzen und Umformen vereinfacht werden. Diese einfachere Darstellung wird 1. Eyringsche Gleichung genannt. Es ist in diesem Abschnitt nur die 1. Eyringsche Gleichung angegeben. Die exakte Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit wird in der Regel nicht benötigt.
- Über eine thermodynamische Schreibweise erhält man eine weitere Definition für die Geschwindigkeitskonstante. Umformung der entspr. Gleichung führt zur 2. Eyringschen Gleichung. Es ist in diesem Abschnitt nur die 2. Eyringsche Gleichung angegeben. Die exakte thermodynamische Gleichung wird in der Regel nicht benötigt.
- In der 1. Eyringschen Gleichung können verschiedene Korrekturfaktoren auftreten. Siehe dazu im Skript, Kapitel 4, Seiten 225 und 226.
- Falls der Übergangszustand X chiral ist, stehen jeweils zwei gleichwertige Reaktionswege für alle praktischen Zwecke zur Verfügung (paritätsverletzende Wechselwirkungen werden dabei vernachlässigt). Dadurch muss jeder Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante zusätzlich noch mit einem Faktor 2 multipliziert werden (vergleiche Übungsserie 15, Aufgabe 15.4).

Betrachtete Reaktion:



1. Eyringsche Gleichung:

$$k_{bi}(T) = \frac{k \cdot T}{h} \cdot \frac{\tilde{q}^\ddagger}{\tilde{q}_A \cdot \tilde{q}_B} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k \cdot T}\right)$$

Dabei sind $\bullet \frac{k \cdot T}{h} \Rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Universeller Frequenzfaktor mit} \\ k = \text{Boltzmann-Konstante (s. Seite 36)} \\ T = \text{Temperatur (in Kelvin)} \\ h = 6.64844 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \end{array} \right.$

$\bullet \frac{q^\ddagger}{q_A} \Rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Statistischer oder entropischer Faktor,} \\ \text{wobei folgende Gleichung erfüllt wird:} \\ \frac{k \cdot T}{h} \cdot \frac{\tilde{q}^\ddagger}{\tilde{q}_A \cdot \tilde{q}_B} \approx A(T) \text{ vgl. S. 41 für } A(T) \end{array} \right.$

Weiter gilt $\bullet E_0 \approx E_A \Rightarrow$ Gilt nur für grosses E_0

$\bullet [k_{bi}] = [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \Rightarrow$ Dimension für k_{bi}

- k_{bi} = Geschwindigkeitskonst.
- k = Boltzmann-Konstante, siehe Seite 36
- T = Temperatur
- h = Planck'sches Wirkungsquantum, wobei dabei gilt $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$
- \tilde{q} = q/V = Zustandssumme pro Volumeneinheit (vergleiche Skript, 4. Kapitel Seite 220 und 221)
- E_0 = Schwellenenergie
- E_A = Aktivierungsenergie nach Arrhenius (ist ein Arrhenius-Parameter)
- $A(T)$ = Spezifischer Arrheniusparameter, wobei gilt $k(T) = A(T) \cdot \exp(\dots)$, siehe auch Seite 41
- \ddagger = Bezeichnung für Übergangszustand

2. Eyringsche Gleichung:

$$k_{bi}(T) = \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus}{R \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{k \cdot T}{p^\ominus}\right)$$

- $\Delta^\ddagger G^\ominus$ = Standard-Gibbs-Energie
- p^\ominus = Standarddruck
- R = Gaskonstante
- Hinweis: In Formeln steht das Symbol \ominus an Stelle von \ominus
- Siehe oben für weitere Variablen-Erklärungen

Verknüpfung mit Stosstheorie:

$$k_{bi}(T) = \underbrace{\left(\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu_{AB}}\right)^{1/2}}_{\substack{\langle v_{rel} \rangle \\ \text{Mittlerer} \\ \text{Geschwind.}}} \cdot \underbrace{\left(\frac{h^2}{8 \cdot \pi \cdot \mu_{AB} \cdot k \cdot T}\right)}_{\substack{\langle \sigma(E) \rangle \\ \text{Mittlerer} \\ \text{Reaktionsquerschnitt}}} \cdot \underbrace{\left(\frac{q_{int}^\ddagger}{q_{int,A} \cdot q_{int,B}}\right)}_{\text{...}} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k \cdot T}\right)$$

- Verknüpfung von Stosstheorie mit Theorie des ÜZ
- Beachte:
- μ = Reduzierte Masse
- Siehe oben für weitere Variablen-Erklärungen

Temperaturabhängige Arrhenius-Parameter:

$$E_A(T) = \Delta^\ddagger H^\ominus + 2 \cdot R \cdot T$$

$$A(T) = \frac{k^2 \cdot T^2}{h \cdot 10^5 \text{ Pa}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus + 2 \cdot R}{R}\right)$$

Aus Theorie des Übergangszustandes erhält man die entspr. Formeln für die Arrhenius-Parameter $E_A(T)$ und $A(T)$. Vergleiche deshalb auch Seite 41ff. Die Formeln gelten für bimolekulare Reaktionen in der Gasphase.

THEORIE DES ÜBERGANGSZUSTANDES ⇨ EYRING-DIAGRAMME

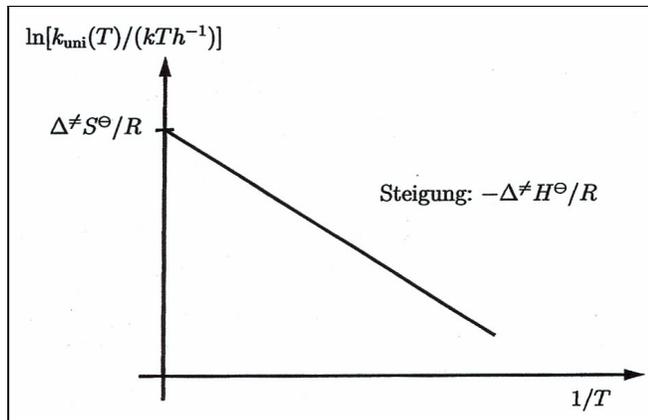
- Nice to know:
- Trägt man ausgehend von der 2. Eyringschen Gleichung in einem sogenannten Eyring Diagramm $\ln[k_{\text{uni}}(T)/k \cdot T \cdot h^{-1}]$ als Funktion von $1/T$ auf, so erhält man eine näherungsweise lineare Darstellung mit dem Achsenabschnitt $\Delta^\ddagger S^\ominus/R$ und der Steigung $-\Delta^\ddagger H^\ominus/R$.
 - Eyring Diagramme dienen hauptsächlich zur Bestimmung der Aktivierungsentropie $\Delta^\ddagger S^\ominus$ und der Aktivierungsenthalpie $\Delta^\ddagger H^\ominus$.
 - Gleichung für die Linearisierung erhält man durch Logarithmieren der 2. Eyringschen Gleichung
 - Beachte die Analogie zur van't Hoff-Gleichung (siehe deshalb auch Seite 61)

Gleichung:

$$\ln \left[\frac{k_{\text{uni}}(T)}{\left(\frac{k \cdot T}{h}\right)} \right] = \left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R} \right) \cdot \left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} \right)$$

Vergleiche diese Formeln mit der 2. Eyringschen Gleichung für unimolekulare Reaktionen auf der Seite 44

Diagramm:



THERMODYNAMISCHE RANDBEDINGUNGEN ⇨ ZEITUMKEHRSYMMETRIE

- Nice to know:
- Die Zeitumkehrsymmetrie ist ein Naturgesetz, welches nach heutiger Kenntnis für alle Wechselwirkungen ausser der sogenannten schwachen Wechselwirkungen gilt.
 - Der physikalische Inhalt der Zeitumkehrsymmetrie lässt sich wie folgt veranschaulichen: Nimmt man von einem zeitabhängigen Phänomen einen Film auf und betrachtet den rückwärtslaufenden Film, so sind die Gesetze des Phänomens zeitumkehrsymmetrisch, wenn beide Abspielrichtungen des Films einen durch dieselben Gesetze beschriebenen Handlungsablauf beschreiben (der Unterschied in den beiden Filmen liegt dann nur im Anfangszustand).
 - Die wichtigsten Informationen zur Zeitumkehrsymmetrie findet man im Skript, 4. Kapitel, Seite 236
 - Detaillierte und ausführliche Informationen zur Zeitumkehrsymmetrie sind auf den 180 Seiten im zusätzlich verteilten Skript (Zeit und Zeitumkehrsymmetrie in der molekularen Kinetik) zu finden

Gesetz:

$$P_{fi} = |U_{fi}|^2 = |U_{if}|^2 = P_{if}$$

P_{fi} = Übergangswahrscheinlichkeit v. Quantenzustand f in Zustand i
 $|U_{fi}|$ = Matricelement der sogenannten Zeitentwicklungsmatrix

THERMODYNAMISCHE RANDBEDINGUNGEN ⇨ PRINZIP DER MIKROSKOPISCHEN REVERSIBILITÄT

- Nice to know:
- Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität folgt direkt aus der Zeitumkehrsymmetrie
 - Die wichtigsten Informationen zur mikros. Reversibilität findet man im Skript, 4. Kapitel, Seite 237

Gesetz:

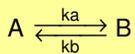
$$\sigma_{if} \cdot g_f = \sigma_{fi} \cdot g_i$$

σ_{if} = Stossquerschnitt für Übergang vom Zustand i nach f (σ_{fi} analog)
 g_f = Statistisches Gewicht des Niveaus f vor und nach dem Stoss (g_i analog)

THERMODYNAMISCHE RANDBEDINGUNGEN ⇔ PRINZIP DES DETAILLIERTEN GLEICHGEWICHTS

- Nice to know:
- Das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts folgt durch Kombination der Zeitumkehrsymmetrie und dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität.
 - Das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts beschreibt hauptsächlich die Konsequenzen für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten, welche aufgrund der Zeitumkehrsymmetrie und des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität entstehen.
 - Das detaillierte Gleichgewicht gilt nur für Elementarreaktionen in idealen Gasen. Für zusammengesetzte Reaktionen gilt das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts nicht mehr in der einfachen Form, wie sie unten angegeben ist. Um den Gleichgewichtszustand bei zusammengesetzten Reaktionen zu erreichen, müssen jeweils allgemein nur die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleich gross sein, wobei dies auf verschiedene Weisen realisierbar ist.
 - Die wichtigsten Informationen zu diesem Prinzip findet man im Skript, 4. Kapitel, Seiten 237 - 239, wobei die Informationen bezüglich der oben angesprochenen zusammengesetzten Reaktionen auf den Seiten 239 - 243 zu finden sind.

Betrachtete Reaktion:



Man betrachtet für die Behandlung des Prinzips eine Elementarreaktion, also eine Reaktion 1. Ordnung. Meist handelt es sich um eine Isomerisierungs-Reaktion

Gesetz:

$$K_p = K_C = \frac{k_a}{k_b} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{R \cdot T}\right) = \frac{A^a \cdot \exp\left(-\frac{E_A^a}{R \cdot T}\right)}{A^b \cdot \exp\left(-\frac{E_A^b}{R \cdot T}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ominus}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ominus}{R \cdot T}\right)$$

Beachte:
In Formeln steht das Symbol \ominus anstatt von $\omin�$

ZUSAMMENGESetzte REAKTIONEN :: ALLGEMEIN ⇔ PRINZIP UND ÜBERSICHT

Um komplexe kinetische Systeme zu analysieren werden die entsprechenden Systeme auf elementare Prozesse zurückgeführt. Die Lösung des Problems erfolgt dabei in zwei Schritten:

1. Mechanismus wird aus Elementarreaktionen zusammengesetzt, welche das vorgegebene Reaktionssystem korrekt beschreiben
2. Das zum Mechanismus gehörende System von Differentialgleichungen wird gelöst

Man unterscheidet grundsätzlich nach

1. Zusammengesetzte Reaktionen erster Ordnung
2. Zusammengesetzte Reaktionen höherer Ordnung
3. Zusammengesetzte Reaktionen beliebiger Ordnung

In dieser Formelsammlung werden folgende Beispiele kurz angesprochen:

- | | | |
|--|---------------------------------|------------------|
| 1. Verallgemeinerte Kinetik erster Ordnung | (Reaktionen erster Ordnung) | → Siehe Seite 48 |
| 2. Lindemann-Mechanismus | (Reaktionen erster Ordnung) | → Siehe Seite 49 |
| 3. Nukleophile (unimolekulare) Substitution S_N1 | (Reaktionen höherer Ordnung) | → Siehe Seite 50 |
| 4. Nukleophile (bimolekulare) Substitution S_N2 | (Reaktionen höherer Ordnung) | → Siehe Seite 51 |
| 5. Relaxationskinetik | (Reaktionen beliebiger Ordnung) | → Siehe Seite 51 |

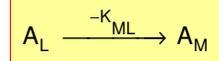
Präzise Informationen zu den zusammengesetzten Informationen findet man zudem im Skript im 5. Kapitel auf den Seiten 247 bis 275.

ZUSAMMENGESETZTE REAKTIONEN :: REAKTION ERSTER ORDNUNG ⇔ VERALLGEMEINERTE KINETIK

Nice to know:

- ➔ Die verallgemeinerte Kinetik erster Ordnung ergibt sich, wenn N Stoffe A_L ($L = 1, 2, 3, 4, \dots, N$) durch Reaktionen erster Ordnung miteinander verknüpft sind.
- ➔ Wenn für die Reaktionen die Rückreaktionen berücksichtigt werden und eine Stoffmenge erhalten bleibt, spricht man von einem geschlossenen System. Wenn die Rückreaktionen hingegen nicht berücksichtigt werden und somit auch die Stoffmengen nicht erhalten bleiben, spricht man von einem offenen System.
- ➔ Weitere Informationen zur verallgemeinerten Kinetik erster Ordnung findet man im Skript im 5. Kapitel auf den Seiten 247 – 254.

Betrachtete Reaktion:



$-K_{ML}$ ist dabei die Geschwindigkeitskonstante von A_L nach A_M .

Differentialgleichungssystem:

$$\begin{cases} -\frac{dc_1}{dt} = K_{11} \cdot c_1 + K_{12} \cdot c_2 + \dots + K_{1L} \cdot c_L + \dots + K_{1(N-1)} \cdot c_{N-1} + K_{1N} \cdot c_N \\ -\frac{dc_2}{dt} = K_{21} \cdot c_1 + K_{22} \cdot c_2 + \dots + K_{2L} \cdot c_L + \dots + K_{2(N-1)} \cdot c_{N-1} + K_{2N} \cdot c_N \\ \dots \\ \dots \\ -\frac{dc_M}{dt} = K_{M1} \cdot c_1 + K_{M2} \cdot c_2 + \dots + K_{ML} \cdot c_L + \dots + K_{M(N-1)} \cdot c_{N-1} + K_{MN} \cdot c_N \\ \dots \\ \dots \\ -\frac{dc_N}{dt} = K_{N1} \cdot c_1 + K_{N2} \cdot c_2 + \dots + K_{NL} \cdot c_L + \dots + K_{N(N-1)} \cdot c_{N-1} + K_{NN} \cdot c_N \end{cases}$$

↓

Differentialgleichungssystem in Matrix-Schreibweise

$$\begin{pmatrix} -\frac{dc_1}{dt} \\ -\frac{dc_2}{dt} \\ \dots \\ -\frac{dc_M}{dt} \\ \dots \\ -\frac{dc_N}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & \dots & K_{1L} & \dots & K_{1(N-1)} & K_{1N} \\ K_{21} & K_{22} & \dots & K_{2L} & \dots & K_{2(N-1)} & K_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ K_{M1} & K_{M2} & \dots & K_{ML} & \dots & K_{M(N-1)} & K_{MN} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ K_{N1} & K_{N2} & \dots & K_{NL} & \dots & K_{N(N-1)} & K_{NN} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_M \\ \dots \\ c_N \end{pmatrix}$$

↓

Differentialgleichungssystem in vereinfachter Matrix-Schreibweise

$$-\frac{dc}{dt} = K \cdot c(t) \quad \text{wobei die blau markierten Symbole Matrizen darstellen}$$

Lösung des Differentialgleichungssystem:

$$c(t) = \exp(-K \cdot t) \cdot c_0 = X \cdot \text{Diago} \left(\exp\{-\lambda_j \cdot t\} \right) \cdot X^{-1} \cdot c_0 \quad \text{wobei blau = Matrix}$$

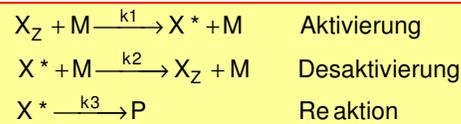
- $c(t)$ = Konzentrationsvektor der c_L (Spaltenmatrix, kleine Buchstaben)
- K = Matrix der Geschwindigkeitskonstanten K_{ML} (quadratische Matrix, Grossbuchstaben)
- c_0 = Konzentrationsvektor der $c_{L,0}$ (Spaltenmatrix, kleine Buchstaben)
- X = Matrix der Eigenvektoren
- λ_j = Eigenwerte

ZUSAMMENGESETZTE REAKTIONEN :: REAKTION ERSTER ORDNUNG ⇒ LINDEMANN-MECHANISMUS

Nice to know:

- ➔ Man betrachtet den Mechanismus einer unimolekularen Reaktion mit grossem Überschuss des inerten Stosspartners M.
- ➔ Es gibt mehrere Möglichkeiten, um die gesuchten Lösungen zu finden:
 - Lösen des Differentialgleichungssystems in Matrix-Schreibweise (siehe unten)
 - Unter Annahme von Quasistationarität: Mathematisch saubere Herleitung (Skript S. 256f)
 - Unter Annahme von Quasistationarität: Nach Bodenstein-Chapman (siehe Seite 52)
- ➔ Weitere Informationen zu dieser Methode findet man im Skript, 5. Kapitel, Seiten 254 - 266

Betrachtete Reaktion:



Beachte:

Die Rückreaktion wird vernachlässigt, es handelt sich somit um ein offenes System

Differentialgleichungssystem:

$$\begin{array}{l}
 \text{Gleichung 1: } -\frac{dc_1}{dt} = k_1 \cdot c_1 - k_2 \cdot c_2 \\
 \text{Gleichung 2: } -\frac{dc_2}{dt} = -k_1 \cdot c_1 + (k_2 + k_3) \cdot c_2
 \end{array}$$

Differentialgleichungssystem in Matrix-Schreibweise

$$\begin{pmatrix} -\frac{dc_1}{dt} \\ -\frac{dc_2}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_1 & -k_2 \\ -k_1 & (k_2 + k_3) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

Vereinfachte Matrix-Schreibweise

$$-\frac{dc}{dt} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{c}(t) \quad \text{wobei blau = Matrix}$$

Lösung des Differentialgleichungssystem:

$$\begin{array}{l}
 v_c^{(1)} = + \frac{d[A^*]^{(1)}}{dt} = k_1 \cdot [M] \cdot [A] \\
 v_c^{(2)} = - \frac{d[A^*]^{(2)}}{dt} = k_2 \cdot [M] \cdot [A^*] \\
 v_c^{(3)} = - \frac{d[A^*]^{(3)}}{dt} = k_3 \cdot [A^*]
 \end{array}$$

Beachte:

Anstatt der Lösung des Diffgleichungssystems können auch Lösungen gefunden werden, wenn man von Quasistationarität ausgeht. Die Lösung kann gefunden werden durch eine mathematisch saubere Herleitung (siehe Skript Seite 256 – 257) oder durch vereinfachte Herleitung nach Bodenstein-Chapman (vgl. diesbezüglich Seite 52)

Effektive Reaktionsgeschwindigkeit:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [M]}{k_2 \cdot [M] + k_3}$$

Der Ausdruck für k_{eff} kann beispielsweise mit dem Verfahren von Bodenstein-Chapman unter Annahme von Quasistationarität gefunden werden (vgl. diesbezüglich Seite 52)

Inversion von effektiver Reaktionsgeschwindigkeit ⇒ Lindemann-Diagr.

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{k_2 \cdot [M] + k_3}{k_1 \cdot k_3 \cdot [M]} = \frac{k_2}{k_1 \cdot k_3} + \frac{1}{k_1 \cdot [M]}$$

Graphische Auftragung von $1/k_{\text{eff}}$ als Funktion von $1/[M]$ liefert sog. Lindemann-Diagramm mit Achsenabschnitt $k_2/(k_1 \cdot k_3)$ und Steigung $1/k_1$

Grenzfall 1:
Niederdruckbereich
⇒ $[M] = \text{klein}$

$$k_0 = k_{\text{eff}} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [M]}{k_2 \cdot [M] + k_3} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [M]}{k_3} = k_1 \cdot [M] \quad \Rightarrow \quad \text{Logarithm.: } \ln(k_{\text{eff}}) = \ln(k_1) + \ln[M]$$

⇒ Graphische Auswertung der log. Gleichung: Reaktionsordnung für $[M] = 1$ (aus Steigung)
Gesamtreaktionsordnung = 2 (vgl. Seite 52)

Grenzfall 2:
Hochdruckbereich
⇒ $[M] = \text{gross}$

$$k_{\infty} = k_{\text{eff}} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [M]}{k_2 \cdot [M] + k_3} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [M]}{k_2 \cdot [M]} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \quad \Rightarrow \quad \text{Logarithm.: } \ln(k_{\text{eff}}) = \ln\left(\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2}\right)$$

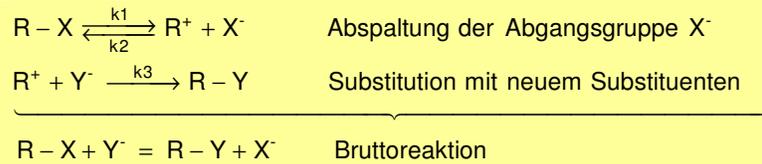
⇒ Graphische Auswertung der log. Gleichung: Reaktionsordnung für $[M] = 0$ (aus Steigung)
Gesamtreaktionsordnung = 1 (vgl. Seite 52)

ZUSAMMENGESetzte REAKTIONEN :: REAKTION HÖHERER ORDNUNG ⇨ NUKLEOPHILE SUBSTITUTION S_N1

Nice to know:

- ➔ Man betrachtet eine nukleophile Substitution, die nach dem S_N1-Mechanismus verläuft. Die Primärreaktion besteht dabei aus einer unimolekularen, ionischen Dissoziation.
- ➔ Es gibt drei Fälle, die voneinander unterschieden werden sollten:
 - Fall 1: Abspaltung von Abgangsgruppe verläuft langsam, Substitution verläuft schnell
 - Fall 2: Abspaltung von Abgangsgruppe verläuft schnell, Substitution verläuft langsam
 - Fall 3: Schnelles Vorgleichgewicht (führt auf gleiche Lösung wie Fall 2, siehe unten)
- ➔ Beachte, dass aus der gefundenen Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Produkt-Bildung keine Reaktionsordnung bestimmt werden kann, weil die Gleichung nicht die dafür notwendige Form aufweist.
- ➔ Weitere Informationen zur S_N1-Reaktion findet man im Skript, 5. Kapitel, Seiten 269 - 271

Betrachtete Reaktion:



Effektive Reaktionsgeschwindigkeit:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [R_2]}{k_2 \cdot [B] + k_3 \cdot [R_2]}$$

Der Ausdruck für k_{eff} kann beispielsweise mit dem Verfahren von Bodenstein-Chapman unter Annahme von Quasistationarität gefunden werden (vgl. diesbezüglich Seite 53)

Reaktionsgeschwindigkeit bei der Produkt-Bildung:

$$\frac{d[RY]}{dt} = -\frac{d[RX]}{dt} = k_3 \cdot [A] \cdot [R_2] = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot [R_2] \cdot [R_1]}{k_2 \cdot [B] + k_3 \cdot [R_2]}$$

Ausdruck wird auch mit Verfahren von Bodenstein-Chapman erhalten (siehe Seite 53)

Fall 1:
Abspaltung langsam,
Substitution schnell

$$\Rightarrow k_2 \cdot [X^-] \ll k_3 \cdot [Y^-]$$

$$\frac{d[RY]}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot [Y^-] \cdot [RX]}{k_2 \cdot [X^-] + k_3 \cdot [Y^-]} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot [Y^-] \cdot [RX]}{k_3 \cdot [Y^-]} = k_1 \cdot [RX]$$

⇒ Auswertung:

Reaktionsordnung für [X]	= 0
Reaktionsordnung für [Y]	= 0
Reaktionsordnung für [RX]	= 1
Reaktionsordnung für [RY]	= 0
Gesamtreaktionsordnung	= 0 + 0 + 1 + 0 + 0 = 1

Fall 2:
Abspaltung schnell,
Substitution langsam

$$\Rightarrow k_2 \cdot [X^-] \gg k_3 \cdot [Y^-]$$

$$\frac{d[RY]}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot [Y^-] \cdot [RX]}{k_2 \cdot [X^-] + k_3 \cdot [Y^-]} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot [Y^-] \cdot [RX]}{k_2 \cdot [X^-]} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot \frac{[Y^-] \cdot [RX]}{[X^-]} = k_{\text{eff}} \cdot \frac{[Y^-] \cdot [RX]}{[X^-]}$$

⇒ Auswertung:

Reaktionsordnung für [X]	= -1 (Reaktion wird durch X ⁻¹ inhibiert)
Reaktionsordnung für [Y]	= 1
Reaktionsordnung für [RX]	= 1
Reaktionsordnung für [RY]	= 0
Gesamtreaktionsordnung	= -1 + 1 + 1 + 0 = 1

Fall 3:
Schnelles Vorgleichgewicht

⇒ R⁺ und X⁻ sind im Gleichgewicht mit RX

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[R^+] \cdot [X^-]}{[RX]} \Rightarrow [R^+] = K_C \cdot \frac{[RX]}{[X^-]}$$

$$\frac{d[RY]}{dt} = k_3 \cdot [Y^-] \cdot [R^+] = k_3 \cdot [Y^-] \cdot K_C \cdot \frac{[RX]}{[X^-]} = k_3 \cdot [Y^-] \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[RX]}{[X^-]} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot \frac{[Y^-] \cdot [RX]}{[X^-]}$$

⇒ Auswertung:

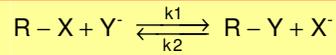
Reaktionsordnung für [X]	= -1 (Reaktion wird durch X ⁻¹ inhibiert)
Reaktionsordnung für [Y]	= 1
Reaktionsordnung für [RX]	= 1
Reaktionsordnung für [RY]	= 0
Gesamtreaktionsordnung	= -1 + 1 + 1 + 0 = 1

ZUSAMMENGESetzte REAKTIONEN :: REAKTION HÖHERER ORDNUNG ⇒ NUKLEOPHILE SUBSTITUTION S_N2

Nice to know:

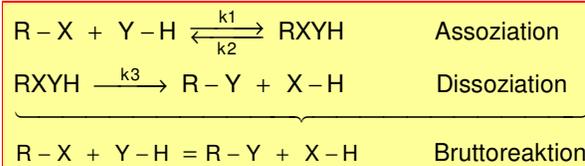
- Man betrachtet eine nukleophile Substitution, die nach dem S_N2-Mechanismus verläuft. Dieser Mechanismus verläuft bimolekular.
- Es gibt mehrere Fälle, die man als S_N2 bezeichnet. Unter anderem:
 - Fall 1: S_N2-Reaktion mit Mechanismus einer Elementarreaktion
 - Fall 2: S_N2-Reaktion mit Assoziations-Substitutionsmechanismus
 Zudem gibt es Reaktionen, die nach dem gleichen Schema wie Fall 2 verlaufen und somit zu den analogen Resultaten führen. Dies trifft zum Beispiel auf die Elektrophile Substitution E₂ zu.
- Weitere Informationen zur S_N2-Reaktion findet man im Skript, 5. Kapitel, Seiten 271 - 273

Fall 1:
Elementarreaktion



Der „Mechanismus“ entspricht einer Elementarreaktion

Fall 2:
Assoziations-
Substitutions-
mechanismus



Effektive Reaktions-
geschwindigkeit k_{eff}
für Fall 2:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 + k_3}$$

Der Ausdruck für k_{eff} kann beispielsweise mit dem Verfahren von Bodenstein-Chapman unter Annahme von Quasistationarität gefunden werden (vergleiche diesbezüglich Seite 53)

Reaktionsgeschwindigkeit bei der Produktbildung für Fall 2 und entspr. Auswertung:

$$v_c = \frac{d[RY]}{dt} = k_3 \cdot [RXYH] = \frac{k_3 \cdot k_1}{k_2 + k_3} \cdot [RX] \cdot [YH]$$

$$\begin{array}{l} \text{Reaktionsordnung für [RX]} = 1 \\ \text{Reaktionsordnung für [YH]} = 1 \\ \text{Reaktionsordnung für [RY]} = 0 \\ \text{Reaktionsordnung für [XH]} = 0 \\ \text{Gesamtreaktionsordnung} = 1 + 1 + 0 + 0 = 2 \end{array}$$

Ausdruck wird auch mit Verfahren von Bodenstein-Chapman erhalten (vergleiche diesbezüglich Seite 53)

ZUSAMMENGESetzte REAKTIONEN :: REAKTION BELIEBIGER ORDNUNG ⇒ RELAXATIONSKINETIK

Nice to know:

- Man betrachtet ein allg., geschlossenes Vielschrittreaktionssystem beliebiger Ordnung
- Das betrachtete System weise n+1 Zustände auf. Bei kleiner Auslenkung aus dem Gleichgewicht kann das System in n gekoppelte Differentialgleichungen 1. Ordnung bezüglich der Auslenkungsvariablen reduziert werden.
- Für grosse Auslenkungen kann Gleichgewicht im Allgemeinen nicht linearisiert werden.
- Weitere Informationen zu dieser Methode findet man im Skript, 5. Kapitel, Seiten 267 - 268

Auslenkungsvariablen:

$$x_i = C_i - C_i^{\text{eq}}$$

Vergleiche zudem die 2. Bemerkung unter „Nice to know“.

Matrix-Dgl. für Auslenkungsvariable

$$-\frac{dx}{dt} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{x}(t) \quad \text{wobei blau = Matrix}$$

Matrix-Dgl. für Auslenkungsvariable ⇒ λ_i

$$\text{Diagonalisierung von } \mathbf{K} \Rightarrow \text{Eigenwerte } \lambda_i = (\tau_i)^{-1}$$

In Relaxationsexperimenten werden diese Relaxationszeiten gemessen

QUASISTATIONÄR ⇨ ÜBERSICHT

Unter quasistationären Bedingungen kann mit dem Verfahren von Bodenstein-Chapman die Reaktionsgeschwindigkeit für die Produktbildung und eine allgemeine, effektive Geschwindigkeitskonstante der Bruttoreaktion gefunden werden. Folgende Systeme werden in der Formelsammlung kurz behandelt:

1. Aktivierung und Desaktivierung und anschließende Reaktion:
Siehe Seite 52 (Bodenstein-Chapmann-Verfahren) und Seite 49 (Beispiel)
2. Abspaltung und Substitution und anschließende Reaktion:
Siehe Seite 53 (Bodenstein-Chapmann-Verfahren) und Seite 50 (Beispiel)
3. Assoziation und Dissoziation und anschließende Reaktion:
Siehe Seite 53 (Bodenstein-Chapmann-Verfahren) und Seite 51 (Beispiel)

Für kompliziertere Systeme können die Gleichungen analog zu den drei angegebenen Beispielen übernommen werden. Ein entsprechendes Beispiel findet man in der Übungsserie 14 (Probeklausur), Aufgabe 9:

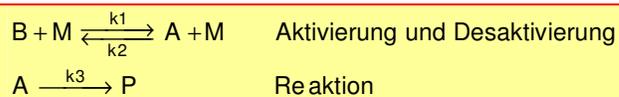
1. Finde die Differentialgleichung für die Substanz, für welche Quasistationarität angenommen wird, d.h. eine Gleichung der Form $d[S]_{QS}/dt = \dots$. Achte dabei auf die Vorzeichen (siehe bei den unten angegebenen Gleichungen). Grundsätzlich haben Terme für Teilreaktionen, bei welchen die entsprechende Substanz S gebildet wird, das gleiche Vorzeichen wie der differentielle Term $d[S]_{QS}/dt$. Hingegen haben Terme für Teilreaktionen, bei welchen die Substanz S verbraucht wird, ein gegensätzliches Vorzeichen zum Term $d[S]_{QS}/dt$.
2. Setze den oben erhaltenen Term gleich Null (wegen Quasistationarität)
3. Löse nach der Konzentration der Substanz auf, für welche Quasistationarität angenommen wird. Also $[S] = \dots$
4. Finde die Differentialgleichung (Geschwindigkeitsgesetz) für die Entstehung des Produktes. Achte auch hier wieder auf die Vorzeichen. Terme für Teilreaktionen, welche zum Produkt führen, müssen das gleiche Vorzeichen wie der differentielle Term $d[\text{Produkt}]/dt$ haben. Hingegen weisen Terme für Teilreaktionen, bei welchen das Produkt verbraucht wird, gerade ein gegensätzliches Vorzeichen zum differentiellen Term $d[\text{Produkt}]/dt$ auf.
5. Setze die gefundene Konzentration für [S] in die Differentialgleichung für das Produkt $d[\text{Produkt}]/dt = \dots$ ein.

QUASISTATIONÄR ⇨ VERFAHREN VON BODENSTEIN-CHAPMAN FÜR AKTIVIERUNG/ DESAKTIVIERUNG UND REAKTION

Nice to know:

- Betrachtet wird hier eine Aktivierung und Desaktivierung und anschließender Reaktion
- Mit diesem Verfahren kann man auf einfache Weise die effektive Geschw.-konstante eines gekoppelten Systems (wie z.B. bei zusammengesetzten Reaktionen) berechnen.
- Neben diesem Verfahren könnte man auch die entspr. Lösungen des Problems mit einer saubereren mathematischen Herleitung errechnen (ist aber komplizierter und aufwendiger)
- Beachte: Näherung für Quasistationarität ist nicht absolut ⇨ Sonst gäbe es keine Reaktion
- Weitere Informationen findet man im Skript im 5. Kapitel auf der Seite 258

Betrachtete Reaktion:



Dieses Reaktionssystem entspricht z.B. einem Lindemann-Mechanismus (siehe Seite 49)

Voraussetzungen:

$$[B] \gg [A] \Rightarrow \text{Daraus folgt: } \frac{[A]}{[B]} \approx \text{const} \ll 1$$

Diese Bedingung muss während des ganzen Lösungsverfahrens gültig sein! Für A soll Quasistationarität gelten!

$$\text{Näherung für Quasistationarität} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} \approx 0$$

Dies ist das eigentliche Prinzip der Methode, wodurch ein vereinfachtes Lösungsverfahren erhalten wird.

Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeit und von k_{eff} :

$$\frac{d[A]}{dt} \approx 0 = k_1 \cdot [M] \cdot [B] - k_2 \cdot [M] \cdot [A] - k_3 \cdot [A] \Rightarrow [A] = \frac{k_1 \cdot [M] \cdot [B]}{k_2 \cdot [M] + k_3}$$

Gesucht: Ausdruck für [A]

$$\frac{dP}{dt} = k_3 \cdot [A] = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot [M]}{k_2 \cdot [M] + k_3} \cdot [B] \Rightarrow \text{Blauer Term ist } k_{\text{eff}}: \frac{dP}{dt} = k_{\text{eff}} \cdot [A]$$

Produktbildung

$$\text{Gesuchte effektive Geschwindigkeitskonstante} \Rightarrow k_{\text{eff}} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [M]}{k_2 \cdot [M] + k_3}$$

Ausdruck für k_{eff}

QUASISTATIONÄR ⇒ VERFAHREN VON BODENSTEIN-CHAPMAN FÜR ABSPALTUNG / SUBSTITUTION UND REAKTION

Nice to know:
 → Betrachtet wird hier eine Abspaltung und Substitution und eine anschließende Reaktion
 → Nutzen: Einfache Berechnung der eff. Geschw.-konstanten eines gekoppelten Systems
 → Beachte: Näherung für Quasistationarität ist nicht absolut ⇒ Sonst gäbe es keine Reaktion
 → Weitere Informationen findet man im Skript im 5. Kapitel auf der Seite 270

Betrachtete Reaktion:

$$R_1 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A + B \quad \text{Abspaltung und Substitution}$$

$$A + R_2 \xrightarrow{k_3} P \quad \text{Reaktion}$$
 R₁ und R₂ stehen für Reaktanden.
 Dieses Reaktionssystem entspricht z.B. einer S_N1-Substitution (siehe Seite 50)

Voraussetzungen:

$$[R_1] \gg [A] \Rightarrow \text{Daraus folgt: } \frac{[A]}{[R_1]} \approx \text{const} \ll 1$$
 Diese Bedingung muss während des ganzen Lösungsverfahrens gültig sein!
 Für A soll Quasistationarität gelten!

Näherung für Quasistationarität $\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} \approx 0$
 Dies ist das eigentliche Prinzip der Methode, wodurch ein vereinfachtes Lösungsverfahren erhalten wird.

Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeit und von k_{eff}:

$$\frac{d[A]}{dt} \approx 0 = k_1 \cdot [R_1] - k_2 \cdot [A] \cdot [B] - k_3 \cdot [A] \cdot [R_2] \Rightarrow [A] = \frac{k_1 \cdot [R_1]}{k_2 \cdot [B] + k_3 \cdot [R_2]}$$
 Gesucht: Ausdruck für [A]

$$\frac{dP}{dt} = k_3 \cdot [A] \cdot [R_2] = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot [R_2]}{k_2 \cdot [B] + k_3 \cdot [R_2]} \cdot [R_1] \Rightarrow \text{Blau} \hat{=} k_{\text{eff}} : \frac{dP}{dt} = k_{\text{eff}} \cdot [A]$$
 Produktbildung

Gesuchte effektive Geschwindigkeitskonstante $\Rightarrow k_{\text{eff}} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [R_2]}{k_2 \cdot [B] + k_3 \cdot [R_2]}$
 Ausdruck für k_{eff}

QUASISTATIONÄR ⇒ VERFAHREN V. BODENSTEIN-CHAPMAN FÜR ASSOZIATION / DISSOZIATION UND REAKTION

Nice to know:
 → Betrachtet wird hier eine Abspaltung und Substitution und eine anschließende Reaktion
 → Nutzen: Einfache Berechnung der eff. Geschw.-konstanten eines gekoppelten Systems
 → Beachte: Näherung für Quasistationarität ist nicht absolut ⇒ Sonst gäbe es keine Reaktion
 → Weitere Informationen findet man im Skript im 5. Kapitel auf der Seite 270

Betrachtete Reaktion:

$$R_1 + R_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A \quad \text{Assoziation und Dissoziation}$$

$$A \xrightarrow{k_3} P + NP \quad \text{Reaktion}$$
 R₁ und R₂ sind Reaktanden, NP ist Nebenprodukt. System entspricht z.B. einer S_N2-Substitution (s. Seite 51)

Voraussetzungen:

$$[R_1], [R_2] \gg [A] \Rightarrow \frac{[A]}{[R_1]} \approx \frac{[A]}{[R_2]} \approx \text{const} \ll 1$$
 Diese Bedingung muss während des ganzen Lösungsverfahrens gültig sein!
 Für A soll Quasistationarität gelten!

Näherung für Quasistationarität $\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} \approx 0$
 Dies ist das eigentliche Prinzip der Methode, wodurch ein vereinfachtes Lösungsverfahren erhalten wird.

Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeit und von k_{eff}:

$$\frac{d[A]}{dt} \approx 0 = k_1 \cdot [R_1] \cdot [R_2] - k_2 \cdot [A] - k_3 \cdot [A] \Rightarrow [A] = \frac{k_1 \cdot [R_1] \cdot [R_2]}{k_2 + k_3}$$
 Gesucht: Ausdruck für [A]

$$\frac{dP}{dt} = k_3 \cdot [A] = \frac{k_3 \cdot k_1}{k_2 + k_3} \cdot [R_1] \cdot [R_2] \Rightarrow \text{Blauer Term} \hat{=} k_{\text{eff}} : \frac{dP}{dt} = k_{\text{eff}} \cdot [A]$$
 Produktbildung

Gesucht ist die effektive Geschwindigkeitskonstante $\Rightarrow k_{\text{eff}} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 + k_3}$
 Ausdruck für k_{eff}

ZUSATZ 01: PERIODENSYSTEM

PERIODE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1.01 1s H -259 -263 2.1	2 [He]2s ² Li 0.53 1.277 1.85 1330 1.0 2970 1.5	3 [He]3s Na 6.94 4 Mg 0.97 650 1.74 892 0.9 1107 1.2	4 [He]3s K 0.86 838 1.55 1539 4.54 1900 1.5 3450 1.3 3280 1.5	5 [He]3s Ca 0.86 838 1.55 1539 4.54 1900 1.5 3450 1.3 3280 1.5	6 [He]3s Sc 87.62 39 88.91 40 91.22 41 92.90 42 93.63 43 94.90 44 95.94 45 97.90 46 99.10 47 100.91 48 102.90 49 105.02 50 107.87 51 110.48 52 113.92 53 117.90 54 122.40 55 127.40 56 132.91 57 138.91 58 144.24 59 150.37 60 156.91 61 163.91 62 171.03 63 178.07 64 184.94 65 191.22 66 197.94 67 205.07 68 212.61 69 220.18 70 227.83 71 235.04 72 242.61 73 250.11 74 257.10 75 264.10 76 271.10 77 278.10 78 285.10 79 292.10 80 299.10 81 306.10 82 313.10 83 320.10 84 327.10 85 334.10 86 341.10 87 348.10 88 355.10 89 362.10 90 369.10 91 376.10 92 383.10 93 390.10 94 397.10 95 404.10 96 411.10 97 418.10 98 425.10 99 432.10 100 439.10 101 446.10 102 453.10 103 460.10 104 467.10 105 474.10 106 481.10 107 488.10 108 495.10 109 502.10 110 509.10 111 516.10 112 523.10 113 530.10 114 537.10 115 544.10 116 551.10 117 558.10 118 565.10 119 572.10 120 579.10 121 586.10 122 593.10 123 600.10 124 607.10 125 614.10 126 621.10 127 628.10 128 635.10 129 642.10 130 649.10 131 656.10 132 663.10 133 670.10 134 677.10 135 684.10 136 691.10 137 698.10 138 705.10 139 712.10 140 719.10 141 726.10 142 733.10 143 740.10 144 747.10 145 754.10 146 761.10 147 768.10 148 775.10 149 782.10 150 789.10 151 796.10 152 803.10 153 810.10 154 817.10 155 824.10 156 831.10 157 838.10 158 845.10 159 852.10 160 859.10 161 866.10 162 873.10 163 880.10 164 887.10 165 894.10 166 901.10 167 908.10 168 915.10 169 922.10 170 929.10 171 936.10 172 943.10 173 950.10 174 957.10 175 964.10 176 971.10 177 978.10 178 985.10 179 992.10 180 999.10 181 1006.10 182 1013.10 183 1020.10 184 1027.10 185 1034.10 186 1041.10 187 1048.10 188 1055.10 189 1062.10 190 1069.10 191 1076.10 192 1083.10 193 1090.10 194 1097.10 195 1104.10 196 1111.10 197 1118.10 198 1125.10 199 1132.10 200 1139.10 201 1146.10 202 1153.10 203 1160.10 204 1167.10 205 1174.10 206 1181.10 207 1188.10 208 1195.10 209 1202.10 210 1209.10 211 1216.10 212 1223.10 213 1230.10 214 1237.10 215 1244.10 216 1251.10 217 1258.10 218 1265.10 219 1272.10 220 1279.10 221 1286.10 222 1293.10 223 1300.10 224 1307.10 225 1314.10 226 1321.10 227 1328.10 228 1335.10 229 1342.10 230 1349.10 231 1356.10 232 1363.10 233 1370.10 234 1377.10 235 1384.10 236 1391.10 237 1398.10 238 1405.10 239 1412.10 240 1419.10 241 1426.10 242 1433.10 243 1440.10 244 1447.10 245 1454.10 246 1461.10 247 1468.10 248 1475.10 249 1482.10 250 1489.10 251 1496.10 252 1503.10 253 1510.10 254 1517.10 255 1524.10 256 1531.10 257 1538.10 258 1545.10 259 1552.10 260 1559.10 261 1566.10 262 1573.10 263 1580.10 264 1587.10 265 1594.10 266 1601.10 267 1608.10 268 1615.10 269 1622.10 270 1629.10 271 1636.10 272 1643.10 273 1650.10 274 1657.10 275 1664.10 276 1671.10 277 1678.10 278 1685.10 279 1692.10 280 1699.10 281 1706.10 282 1713.10 283 1720.10 284 1727.10 285 1734.10 286 1741.10 287 1748.10 288 1755.10 289 1762.10 290 1769.10 291 1776.10 292 1783.10 293 1790.10 294 1797.10 295 1804.10 296 1811.10 297 1818.10 298 1825.10 299 1832.10 300 1839.10 301 1846.10 302 1853.10 303 1860.10 304 1867.10 305 1874.10 306 1881.10 307 1888.10 308 1895.10 309 1902.10 310 1909.10 311 1916.10 312 1923.10 313 1930.10 314 1937.10 315 1944.10 316 1951.10 317 1958.10 318 1965.10 319 1972.10 320 1979.10 321 1986.10 322 1993.10 323 2000.10 324 2007.10 325 2014.10 326 2021.10 327 2028.10 328 2035.10 329 2042.10 330 2049.10 331 2056.10 332 2063.10 333 2070.10 334 2077.10 335 2084.10 336 2091.10 337 2098.10 338 2105.10 339 2112.10 340 2119.10 341 2126.10 342 2133.10 343 2140.10 344 2147.10 345 2154.10 346 2161.10 347 2168.10 348 2175.10 349 2182.10 350 2189.10 351 2196.10 352 2203.10 353 2210.10 354 2217.10 355 2224.10 356 2231.10 357 2238.10 358 2245.10 359 2252.10 360 2259.10 361 2266.10 362 2273.10 363 2280.10 364 2287.10 365 2294.10 366 2301.10 367 2308.10 368 2315.10 369 2322.10 370 2329.10 371 2336.10 372 2343.10 373 2350.10 374 2357.10 375 2364.10 376 2371.10 377 2378.10 378 2385.10 379 2392.10 380 2399.10 381 2406.10 382 2413.10 383 2420.10 384 2427.10 385 2434.10 386 2441.10 387 2448.10 388 2455.10 389 2462.10 390 2469.10 391 2476.10 392 2483.10 393 2490.10 394 2497.10 395 2504.10 396 2511.10 397 2518.10 398 2525.10 399 2532.10 400 2539.10 401 2546.10 402 2553.10 403 2560.10 404 2567.10 405 2574.10 406 2581.10 407 2588.10 408 2595.10 409 2602.10 410 2609.10 411 2616.10 412 2623.10 413 2630.10 414 2637.10 415 2644.10 416 2651.10 417 2658.10 418 2665.10 419 2672.10 420 2679.10 421 2686.10 422 2693.10 423 2700.10 424 2707.10 425 2714.10 426 2721.10 427 2728.10 428 2735.10 429 2742.10 430 2749.10 431 2756.10 432 2763.10 433 2770.10 434 2777.10 435 2784.10 436 2791.10 437 2798.10 438 2805.10 439 2812.10 440 2819.10 441 2826.10 442 2833.10 443 2840.10 444 2847.10 445 2854.10 446 2861.10 447 2868.10 448 2875.10 449 2882.10 450 2889.10 451 2896.10 452 2903.10 453 2910.10 454 2917.10 455 2924.10 456 2931.10 457 2938.10 458 2945.10 459 2952.10 460 2959.10 461 2966.10 462 2973.10 463 2980.10 464 2987.10 465 2994.10 466 3001.10 467 3008.10 468 3015.10 469 3022.10 470 3029.10 471 3036.10 472 3043.10 473 3050.10 474 3057.10 475 3064.10 476 3071.10 477 3078.10 478 3085.10 479 3092.10 480 3099.10 481 3106.10 482 3113.10 483 3120.10 484 3127.10 485 3134.10 486 3141.10 487 3148.10 488 3155.10 489 3162.10 490 3169.10 491 3176.10 492 3183.10 493 3190.10 494 3197.10 495 3204.10 496 3211.10 497 3218.10 498 3225.10 499 3232.10 500 3239.10 501 3246.10 502 3253.10 503 3260.10 504 3267.10 505 3274.10 506 3281.10 507 3288.10 508 3295.10 509 3302.10 510 3309.10 511 3316.10 512 3323.10 513 3330.10 514 3337.10 515 3344.10 516 3351.10 517 3358.10 518 3365.10 519 3372.10 520 3379.10 521 3386.10 522 3393.10 523 3400.10 524 3407.10 525 3414.10 526 3421.10 527 3428.10 528 3435.10 529 3442.10 530 3449.10 531 3456.10 532 3463.10 533 3470.10 534 3477.10 535 3484.10 536 3491.10 537 3498.10 538 3505.10 539 3512.10 540 3519.10 541 3526.10 542 3533.10 543 3540.10 544 3547.10 545 3554.10 546 3561.10 547 3568.10 548 3575.10 549 3582.10 550 3589.10 551 3596.10 552 3603.10 553 3610.10 554 3617.10 555 3624.10 556 3631.10 557 3638.10 558 3645.10 559 3652.10 560 3659.10 561 3666.10 562 3673.10 563 3680.10 564 3687.10 565 3694.10 566 3701.10 567 3708.10 568 3715.10 569 3722.10 570 3729.10 571 3736.10 572 3743.10 573 3750.10 574 3757.10 575 3764.10 576 3771.10 577 3778.10 578 3785.10 579 3792.10 580 3799.10 581 3806.10 582 3813.10 583 3820.10 584 3827.10 585 3834.10 586 3841.10 587 3848.10 588 3855.10 589 3862.10 590 3869.10 591 3876.10 592 3883.10 593 3890.10 594 3897.10 595 3904.10 596 3911.10 597 3918.10 598 3925.10 599 3932.10 600 3939.10 601 3946.10 602 3953.10 603 3960.10 604 3967.10 605 3974.10 606 3981.10 607 3988.10 608 3995.10 609 4002.10 610 4009.10 611 4016.10 612 4023.10 613 4030.10 614 4037.10 615 4044.10 616 4051.10 617 4058.10 618 4065.10 619 4072.10 620 4079.10 621 4086.10 622 4093.10 623 4100.10 624 4107.10 625 4114.10 626 4121.10 627 4128.10 628 4135.10 629 4142.10 630 4149.10 631 4156.10 632 4163.10 633 4170.10 634 4177.10 635 4184.10 636 4191.10 637 4198.10 638 4205.10 639 4212.10 640 4219.10 641 4226.10 642 4233.10 643 4240.10 644 4247.10 645 4254.10 646 4261.10 647 4268.10 648 4275.10 649 4282.10 650 4289.10 651 4296.10 652 4303.10 653 4310.10 654 4317.10 655 4324.10 656 4331.10 657 4338.10 658 4345.10 659 4352.10 660 4359.10 661 4366.10 662 4373.10 663 4380.10 664 4387.10 665 4394.10 666 4401.10 667 4408.10 668 4415.10 669 4422.10 670 4429.10 671 4436.10 672 4443.10 673 4450.10 674 4457.10 675 4464.10 676 4471.10 677 4478.10 678 4485.10 679 4492.10 680 4499.10 681 4506.10 682 4513.10 683 4520.10 684 4527.10 685 4534.10 686 4541.10 687 4548.10 688 4555.10 689 4562.10 690 4569.10 691 4576.10 692 4583.10 693 4590.10 694 4597.10 695 4604.10 696 4611.10 697 4618.10 698 4625.10 699 4632.10 700 4639.10 701 4646.10 702 4653.10 703 4660.10 704 4667.10 705 4674.10 706 4681.10 707 4688.10 708 4695.10 709 4702.10 710 4709.10 711 4716.10 712 4723.10 713 4730.10 714 4737.10 715 4744.10 716 4751.10 717 4758.10 718 4765.10 719 4772.10 720 4779.10 721 4786.10 722 4793.10 723 4800.10 724 4807.10 725 4814.10 726 4821.10 727 4828.10 728 4835.10 729 4842.10 730 4849.10 731 4856.10 732 4863.10 733 4870.10 734 4877.10 735 4884.10 736 4891.10 737 4898.10 738 4905.10 739 4912.10 740 4919.10 741 4926.10 742 4933.10 743 4940.10 744 4947.10 745 4954.10 746 4961.10 747 4968.10 748 4975.10 749 4982.10 750 4989.10 751 4996.10 752 5003.10 753 5010.10 754 5017.10 755 5024.10 756 5031.10 757 5038.10 758 5045.10 759 5052.10 760 5059.10 761 5066.10 762 5073.10 763 5080.10 764 5087.10 765 5094.10 766 5101.10 767 5108.10 768 5115.10 769 5122.10 770 5129.10 771 5136.10 772 5143.10 773 5150.10 774 5157.10 775 5164.10 776 5171.10 777 5178.10 778 5185.10 779 5192.10 780 5199.10 781 5206.10 782 5213.10 783 5220.10 784 5227.10 785 5234.10 786 5241.10 787 5248.10 788 5255.10 789 5262.10 790 5269.10 791 5276.10 792 5283.10 793 5290.10 794 5297.10 795 5304.10 796 5311.10 797 5318.10 798 5325.10 799 5332.10 800 5339.10 801 5346.10 802 5353.10 803 5360.10 804 5367.10 805 5374.10 806 5381.10 807 5388.10 808 5395.10 809 5402.10 810 5409.10 811 5416.10 812 5423.10 813 5430.10 814 5437.10 815 5444.10 816 5451.10 817 5458.10 818 5465.10 819 5472.10 820 5479.10 821 5486.10 822 5493.10 823 5500.10 824 5507.10 825 5514.10 826 5521.10 827 5528.10 828 5535.10 829 5542.10 830 5549.10 831 5556.10 832 5563.10 833 5570.10 834 5577.10 835 5584.10 836 5591.10 837 5598.10 838 5605.10 839 5612.10 840 5619.10 841 5626.10 842 5633.10 843 5640.10 844 5647.10 845 5654.10 846 5661.10 847 5668.10 848 5675.10 849 5682.10 850 5689.10 851 5696.10 852 5703.10 853 5710.10 854 5717.10 855 5724.10 856 5731.10 857 5738.10 858 5745.10 859 5752.10 860 5759.10 861 5766.10 862 5773.10 863 5780.10 864 5787.10 865 5794.10 866 5801.10 867 5808.10 868 5815.10 869 5822.10 870 5829.10 871 5836.10 872 5843.10 873 5850.10 874 5857.10 875 5864.10 876 5871.10 877 5878.10 878 5885.10 879 5892.10 880 5899.10 881 5906.10 882 5913.10 883 5920.10 884 5927.10 885 5934.10 886 5941.10 887 5948.10 888 5955.10 889 5962.10 890 5969.10 891 5976.10 892 5983.10 893 5990.10 894 5997.10 895 6004.10 896 60												

ZUSATZ 02: RADIOAKTIVE ZERFÄLLE

Nice to know:

- Bei radioaktiven Zerfällen handelt es sich um Reaktionen erster Ordnung (unimolekulare Reaktionen) ohne Rückreaktionen. Siehe entspr. Kapitel (Seite 14)
- Die Zahl der noch vorhandenen, nicht zerfallenen Kerne bezeichnet man mit N

Anzahl Zerfälle pro Zeitintervall:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k \cdot N(t)$$

Mit der Zerfallskonstante k und dem infinitesimalen Zeitintervall dt. Dies entspricht dem eigentlichen Geschwindigkeitsgesetz.

Allg. Lösung der Gleichung:

$$N(t) = N(t_0) \cdot e^{-k \cdot (t-t_0)}$$

Allgemeine Lösung der oben angegebenen Differentialgleichung (vergleiche auch Reaktionen erster Ordnung)

Umformung der allg. Lösung:

$$\ln\left(\frac{N(t)}{N(t_0)}\right) = -k \cdot (t - t_0)$$

Integrieren der allgemeinen Lösung von N(0) bis N(t), bzw. von t₀ bis t (nützlich für bestimmte Aufgaben)

Zeit t bei bestimmten Verh.:

$$t = -\left[\frac{t_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln\left(\frac{N(t)}{N(t_0)}\right) \right] + t_0$$

Ist ein bestimmten Isotopenverhältnis bekannt, kann die entsprechende Zeit bestimmt werden (diese wird bei verschiedenen Altersbestimmungsmethoden verwendet.

Lebensdauer τ :

$$\tau = \frac{1}{k} = \langle t \rangle = k \cdot \int_0^{\infty} t \cdot e^{-k \cdot t} \cdot dt$$

Unter Lebensdauer versteht man d. Zeit, nach der Radioaktivität auf $1/e$ des ursprünglichen Wertes abgeklungen ist

Radioaktivität n. Lebensdauer:

$$N(t) = N(t_0) \cdot e^{-\frac{1}{\tau}(t-t_0)}$$

Nach der Zeit τ ist die Radioaktivität auf $1/e$ des ursprünglichen Wertes abgeklungen.

Allg. Lösung von Dgl. mit τ :

$$N(\tau) = \frac{1}{e} \cdot N(t_0)$$

Nach der Zeit τ ist die Radioaktivität auf $1/e$ des ursprünglichen Wertes abgeklungen.

Halbwertszeit:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \ln(2) \cdot \tau$$

Unter Halbwertszeit versteht man d. Zeit, nach der Radioaktivität auf $1/2$ des ursprünglichen Wertes abgeklungen ist

Radioaktivität n. Halbwertszeit:

$$N(t_{1/2}) = \frac{1}{2} \cdot N(t_0)$$

Nach der Zeit $t_{1/2}$ ist die Radioaktivität auf $1/2$ des ursprünglichen Wertes abgeklungen.

Geschwindigkeitskonstante:

$$k = \frac{1}{\tau} = -\frac{\ln(1/2)}{t_{1/2}} = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$$

Definition der Geschwindigkeitskonstanten k über die Lebensdauer τ oder über die Halbwertszeit $t_{1/2}$

Aktivität (Diffgleichung):

$$A(t) = -\frac{dN(t)}{dt} = k \cdot N(t)$$

Aktivität = Anzahl Zerfälle pro Sekunde, [A] = Bq

1 Bq = 1 s⁻¹ = 1 Zerfall pro Sekunde

1 Ci = 3.7 · 10¹⁰ Bq

Aktivität (spezifische):

$$A_{\text{mol}}(t) = k \cdot N_A \cdot n(t) \quad \text{in} \quad \left[\frac{\text{Bq}}{\text{mol}} \right]$$

Die 2. Gleichung bezüglich Aktivität mit dem Titel „Aktivität (spezifische)“ beschreibt logischerweise die spezifische Aktivität. Dies ist die Aktivität einer bestimmten Anzahl mol der Substanz. Dies kann schliesslich auf andere Bezugsgrößen umgerechnet werden, z.B. erhält man durch Division durch eine entsprechende Molmasse M die Aktivität pro g einer Substanz.

Aktivität (allg. Lösung von Dgl):

$$A(t) = k \cdot N(t_0) \cdot \exp\{-k \cdot (t - t_0)\}$$

Aktivität (allg. Lösung nach t):

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln\left(\frac{A(t_0)}{A(t)}\right) \quad \text{mit} \quad k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$$

Aktivität (Bruchteil mark. Mol.):

$$\text{Radioaktive Moleküle} = \frac{A_{\text{mol}}^{\text{Probe}}(t)}{A_{\text{mol}}(t)}$$

Die 5. Gleichung bezüglich Aktivität gibt an, welcher Bruchteil der Moleküle einer Probe mit der Aktivität A^{Probe} und einer spezifischen Aktivität A_{mol} der entspr. Substanz radioaktiv sind.

Verhältnis von 2 Substanzen:

$$\frac{c_1(t)}{c_2(t)} = \frac{c_1(0)}{c_2(0)} \cdot \exp[-(k_1 - k_2) \cdot t] \quad \text{oder analog} \quad \frac{x_1(t)}{x_2(t)} = \frac{x_1(0)}{x_2(0)} \cdot \exp[-(k_1 - k_2) \cdot t]$$

Verschiedene Zerfallsarten:

α -Zerfall	${}^A_Z E_1 \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2} E_2 + {}^4_2 \text{He}^{2+}$	Es wird ein α -Teilchen (${}^4_2 \text{He}^{2+}$) emittiert
β^- -Zerfall (v.a. bei neutronenreichen Kernen)	${}^A_Z E_1 \rightarrow {}^A_{Z+1} E_2 + {}^0_{-1} e^- + \tilde{\nu}$ $\left(n \rightarrow p^+ + e^- + \tilde{\nu} \right)$	Ein Neutron n zerfällt in ein Proton p^+ , ein Elektron e^- und ein Antineutrino $\tilde{\nu}$. Das Elektron und das Antineutrino werden emittiert
β^+ -Zerfall (v.a. bei neutronenarmen Kernen)	${}^A_Z E_1 \rightarrow {}^A_{Z-1} E_2 + {}^0_{+1} e^+ + \nu$ $\left(p^+ \rightarrow n + e^+ + \nu \right)$	Proton p^+ zerfällt in Neutron n , Positron e^+ (Antiteilchen des Elektrons) und ein Neutrino ν . Positron und Neutrino werden emittiert.
Elektronen-Einfang	${}^A_Z E_1 + e^- \rightarrow {}^A_{Z-1} E_2 + \nu$ $\left(p^+ + e^- \rightarrow n + \nu \right)$	Elektronen e^- aus der Elektronenhülle werden in Neutronen n umgewandelt. Neutrinos ν werden emittiert.
γ -Strahlung	${}^A_Z E^* \rightarrow {}^A_Z E + \gamma\text{-Strahl.}$ Der * symbolisiert einen sog. angeregten Zustand	Hochenergetische elektromagnetische Wellen (Photonen) werden aus dem Atomkern emittiert
Spontanspaltung	${}^A_Z E_1 \rightarrow {}^{A'}_{Z'} E_2 + {}^{A''}_{Z''} E_3 + (A - A' - A'') \cdot n$	
Protonenzerfall	${}^A_Z E_1 \rightarrow {}^{A-1}_{Z-1} E_2 + p^+$	Proton p^+ wird emittiert.
Kernfusion (Beispiele)	${}^1_1 \text{H} + {}^1_1 \text{H} \rightarrow {}^2_1 \text{H} + e^-$ ${}^1_1 \text{H} + {}^2_1 \text{H} \rightarrow {}^3_2 \text{He}$ ${}^2_1 \text{H} + {}^3_1 \text{H} \rightarrow {}^4_2 \text{He} + n$	Bei der dritten Reaktion handelt es sich um eine sog. thermonukleare Reaktion, die nur bei Temp. $T > 40'000'000 \text{ K}$ ablaufen kann
Altersbestimmungen:	${}^{14}_7 \text{N} + n \rightarrow {}^{14}_6 \text{C} + p$	Entscheidende Reaktion in Atmosphäre (${}^{14}\text{C}$ -Bildung)
	$t_{1/2} ({}^{14}_6 \text{C}) = 5730 \text{ a}$	Halbwertszeit für ${}^{14}\text{C}$
	Altersbestimmung: $\frac{{}^{14}\text{C}}{{}^{12}\text{C}}$	Altersbestimmung via Verhältnis von ${}^{14}\text{C}$ zu ${}^{12}\text{C}$ (Grundsatz)
	$t = - \left(\frac{t_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \left(\frac{N(t)}{N(t_0)} \right) \right) + t_0$	Gleichung zur Bestimmung des Alters (Hinweis: t_0 wird oft mit Null gleichgesetzt)
	Kalium-Argon-Methode	${}^{40}_{19} \text{K} \rightarrow \begin{matrix} 11\%: & {}^{40}_{18} \text{Ar} \\ 89\%: & {}^{40}_{20} \text{Ca} \end{matrix}$
	$k_{\text{tot}} \approx 5.4153 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$	Totale Geschw.-Konstante k_{tot}
	Altersbestimmung: $\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{40}\text{K}}$	Altersbestimmung via Verhältnis von ${}^{40}\text{Ar}$ zu ${}^{40}\text{K}$ (Grundsatz)
	$t = \ln \left(\frac{1}{0.11} \cdot \left(\frac{N_{\text{Ar}}(t)}{N_{\text{K}}(t)} + 1 \right) \right) \cdot \frac{1}{k_{\text{tot}}}$	Gleichung zur Bestimmung des Alters

ZUSATZ 03: Statistik ⇨ BERECHNUNG UND BEURTEILUNG VON MITTELWERTEN

Nice to know:

- ➔ Aufgaben zu diesem Thema: Übungs-Serie 3, Aufgabe 3.5 (enthält vier Teilaufgaben)
- ➔ Es stellt sich jeweils die Frage, ob der Mittelwert einer Größe auch als repräsentativ für eine Gesamtheit von Werten betrachtet werden kann. Man unterscheidet zwischen „Law of averages“ und „Flaw of averages“. Definition dieser Begriffe sind unten aufgeführt.
- ➔ Vom Law of averages spricht man, wenn die Einzelwerte um den Mittelwert verteilt sind.
- ➔ Der Flaw of averages tritt auf, wenn man über Gruppen mittelt, die grundsätzlich verschiedene Eigenschaften haben oder auch bei einer Mittelung über verschiedene Richtungen. Flaw bedeutet dabei Fehler, Mangel.

Mittelwert einer Größe A:

$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^N P_i \cdot A_i = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N Z_i \cdot A_i$$

P_i = Wahrscheinl. des Wertes A_i der Größe A in einer Probe
 Z_i = Häufigkeit des Wertes A_i der Größe A in einer Probe
 N = Gesamtzahl der Werte in einer Probe

Wahrscheinlichkeit:

$$P_i = \frac{Z_i}{N}$$

P_i = Wahrscheinlichkeit des Wertes A_i der Größe A in einer Probe
 Z_i = Häufigkeit des Wertes A_i der Größe A in einer Probe
 N = Gesamtzahl der Werte in einer Probe

Kontinuierliche Verteilung:

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P(A) \cdot A \cdot dA$$

Diese Gleichung steht für eine kontinuierliche Verteilung von Messwerten der Größe A.
 $P(A)$ = Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für die Größe A.

Normierung von $P(A)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(A) \cdot dA = 1$$

Die Integration der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $P(A)$ über einen Bereich von $-\infty$ bis $+\infty$ muss 1 ergeben (Normierung)

Wahrscheinl. für Intervall:

$$W = P(A) \cdot dA$$

W ist die Wahrscheinlichkeit, die Größe A im Intervall zwischen A und $A + dA$ zu finden.

Zusatz 04: Statistik ⇨ Lineare Regression bei gleicher Gewichtung der Messdaten: Mit TI-89 oder Neuer

Regressionen können sehr schnell mit einem Taschenrechner von Texas Instruments durchgeführt werden. Für alle neueren Modelle ab dem TI-89 sollte das direkte Berechnen der Regression kein Problem darstellen. Eventuell sind auch für ältere Modelle die entsprechenden Funktionen vorhanden, dies wurde aber nicht überprüft. Mit folgendem Vorgehen kann eine Regression durchgeführt werden:

- Gehe zum Hauptbildschirm (drücke **HOME** falls notwendig)
- Drücke die Taste **APPS**, um ins Applications-Menü zu gelangen
- Gehe zu **6:DATA/MATRIX EDITOR**, öffne mit der rechten Pfeil-Taste ▶ das Untermenü, wähle **3:NEW...** aus und drücke anschließend **ENTER** um den Daten-Editor zu öffnen.
- Folgende Parameter sollen eingestellt werden:
 - Type: **DATA**
 - Folder: **MAIN**
 - Variable: Gib einen Variablen-Namen ein, z.B. **REG1**. Beachte: Variablen-Namen darf noch nicht vorhanden sein.
- Drücke **ENTER** zum Bestätigen.
- Gib die x-Werte der gegebenen Punkte in die Spalte c1 untereinander ein.
- Gib die y-Werte der gegebenen Punkte in die Spalte c2 untereinander ein.
- Wähle mit der Taste **F5** das Untermenü **CALC**.
- Wähle unter Calculation Type die gewünschte Regression aus. Im Normalfall wird **5:LINREG** ausgewählt, um eine lineare Regression durchzuführen.
- Gib in der Zeile mit der Überschrift „x“ den Wert **c1** ein.
- Gib in der Zeile mit der Überschrift „y“ den Wert **c2** ein.
- Drücke **ENTER** zum Bestätigen
- Lies die entsprechenden Koeffizienten aus dem neu aufgegangenen Fenster ab.

Zusatz 05: Statistik \Rightarrow Lineare Regression bei gleicher Gewichtung der Messdaten: Rechnung detailliert

Bestimmen Sie die folgenden Basisgrößen, wobei n die Anzahl der (x, y) -Wertepaare bezeichnet. Die Summation geht jeweils von $i = 1$ bis $i = n$ (wir schreiben einfach \sum):

$$\sum x, \sum y, \sum x^2, \sum y^2, \text{ und } \sum x \cdot y$$

Berechnen Sie hieraus die Hilfsgrößen:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum x$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \cdot \sum y$$

$$Q_x = \sum x^2 - \frac{1}{n} \cdot (\sum x)^2$$

$$Q_y = \sum y^2 - \frac{1}{n} \cdot (\sum y)^2$$

$$Q_{xy} = \sum x \cdot y - \frac{1}{n} \cdot (\sum x) \cdot (\sum y)$$

$$Q_{yx} = Q_y - a \cdot Q_{xy}$$

$$s_{yx} = \sqrt{\frac{Q_{yx}}{n-2}}$$

Jetzt lassen sich die Steigung a und der Achsenabschnitt b , sowie der Korrelationskoeffizient r bestimmen:

$$a = \frac{Q_{xy}}{Q_x}$$

$$b = \bar{y} - a \cdot \bar{x}$$

$$r = \frac{Q_{xy}}{(Q_x \cdot Q_y)^{\frac{1}{2}}}$$

Standardabweichungen der Steigungen s_a und des Achsenabschnitts s_b :

$$s_a = \frac{s_{yx}}{\sqrt{Q_x}}$$

$$s_b = s_{yx} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}$$

Für die Auswertungen verwenden wir hier vereinfachend in allen Darstellungen immer nur ungewichtete Daten. Prinzipiell müsste für jeden Datenpunkt eine geeignete Wichtung ermittelt werden.

ZUSATZ 06: Statistik ⇨ CHARAKTERISIERUNG EINER POISSON-VERTEILUNG

Nice to know:

- Ein Beispiel für eine Charakterisierung einer Poisson-Verteilung findet man in der Übungsserie 6, Aufgabe 6.3
- Die Herleitung einiger Formeln findet man in Übungsserie 10, Aufgabe 10.3

Wichtige Variablen:

- k = Charakteristikum, nach dem die verschiedenen Messungen unterschieden werden. Es gibt also verschiedene k -Werte und jede Messung führt zu einem bestimmten Wert von k
- N_k = Anzahl der Werte, welche das Charakteristikum k aufweisen. Es gibt also N Werte, welche dem Charakteristikum N zugeordnet werden können.

Poisson-Gleichung:

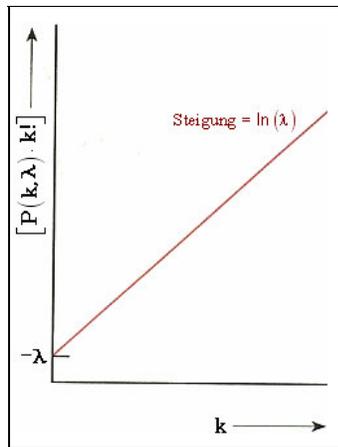
$$P(k, \lambda) = \frac{(\lambda)^k}{k!} \cdot \exp(-\lambda)$$

Bestimmung des Parameters λ → Siehe unten

Poisson-Gleichung in linearisierter Form

$$\ln[P(k, \lambda) \cdot k!] = \ln(\lambda) \cdot k - \lambda$$

Durch eine entsprechende Linearisierung kann der Parameter λ bestimmt werden → λ entspricht d. negativen y-Achsenabschnitt



Charakterisierung:

$$P(k, \lambda) = \frac{\lambda_k}{k!} \cdot \exp(-\lambda)$$

$$\text{mit } \lambda = \frac{\sum_k N_k \cdot k}{\sum_k N_k}$$

Für jeden möglichen Wert von k kann ein entsprechender Wert berechnet werden. Dadurch wird eine sogenannte Charakterisierung vorgenommen (vergleiche auch Übungsserie 6, Aufgabe 6.3)

Die Berechnung des Parameters λ erfolgt dabei mit der angegebenen Formel.

Poisson- und Binominal-Verteilung:

$$P(r) = \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ p \rightarrow 0}} \frac{n!}{r! \cdot (n-r)!} \cdot p^r \cdot (1-p)^{n-r} = \frac{(n \cdot p)^r}{r!} \cdot \exp(-n \cdot p)$$

Die Poissonverteilung folgt als Grenzwert der Binominalverteilung, wobei $(n \cdot p)$ konstant bleibt

Mittelwert der Poisson-Verteilung:

$$\text{Mittelwert } \bar{r} = \sum_{r=0}^{\infty} r \cdot f(r) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{r \cdot (n \cdot p)^r \cdot e^{-n \cdot p}}{r!} = n \cdot p$$

Mittelwert für diskrete Werte

Entropie der Poisson-Verteilung:

$$\text{Entropie } S = - \sum_{i=0}^n x_i \cdot \ln(x_i) \quad \text{mit Normierung } x_i = \frac{\sum_i N_i \cdot i}{\sum_i N_i}$$

Allgemeine statistische Entropieformel mit entsprechender Normierung x_i für Poisson-Verteilung

ZUSATZ 07: Messmethoden ⇒ MESSUNG VON ZEIT, TEMPERATUR UND KONZENTRATION

Zeitmessung: Bis 1967: Sekunde als Bruchteil des tropischen Jahres ⇒ 1 a = 31556925.9747 s
 Ab 1967: Messung der Sekunde mit Cäsium-133-Atomuhr ⇒ 1 s = 9192631770 · τ(¹³³Cs)

Temperaturmessung: $T = \frac{2}{3 \cdot k_B} \cdot \langle E_{kin} \rangle$ $\langle E_{kin} \rangle$ = Mittlere kinetische Energie
 k_B = Boltzmann-Konstante

$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right)$ Beachte die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, welche mittels der Arrheniusgleichung wiedergegeben werden kann.

Konzentrationsmessung:

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma(v) \cdot C \cdot l$$

$$= \sigma_{eff} \cdot N_A \cdot c \cdot l$$

A = Absorbanz
 I_0 = Einfallende Intensität
 I = Austretende (transmittierte) Intensität
 $\sigma(v)$ = Frequenzabhängiger Absorptionsquerschnitt
 C = Molekulare Konzentration, wobei $C = N_A \cdot c$
 c = Molare Konzentration
 l = Länge des Absorptionsweges (in cm)
 N_A = Avogadro-Konstante
 ϵ_{10} = Dekadischer Extinktionskoeffizient

Wobei $\sigma_{eff} = \frac{\sigma_{mol}}{N_A} = \frac{\epsilon_{10} \cdot \ln(10)}{N_A}$

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma_{mol} \cdot c \cdot l = \sigma_{mol} \cdot \frac{p_i}{R \cdot T} \cdot l$$

Alternative Def. für das Lambert-Beersche Gesetz
 Beachte: p_i = Partialdruck

$$A_{10} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_{10} \cdot c \cdot l = \epsilon_{10} \cdot \frac{p_i}{R \cdot T} \cdot l$$

Alternative Def. für das Lambert-Beersche Gesetz
 Beachte: p_i = Partialdruck und A_{10} = dekadische Abs.

$$\sigma_{mol} = \sigma \cdot N_A = \epsilon_{10} \cdot \ln(10)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_{mol}}{N_A} = \left[\frac{\epsilon_{10} \cdot \ln(10)}{N_A} \right]$$

Zusammenhänge zwischen molarem Absorptionskoeffizient σ_{mol} , molekularem Absorptionskoeffizient σ und dekadischem Extinktionskoeffizient ϵ_{10}

$$S = \int_{\nu_a}^{\nu_b} \sigma(\nu) \cdot d\nu$$

Es seien ν_a und ν_b zwei Frequenzen. Die integrierte Linienstärke (oder Bandenstärke) S ist in der Regel wesentlich besser „konstant“ (d.h. unabhängig von C u.a. Parametern) als d. Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$

$$G = \int_{\nu_a}^{\nu_b} \sigma(\nu) \cdot \nu^{-1} \cdot d\nu$$

Eine für manche Zwecke noch besser Konstante als $\sigma(\nu)$ oder S ist der sogenannte integrierte Absorptionsquerschnitt G, der dieselbe Dimension wie $\sigma(\nu)$ hat.

ZUSATZ 08: MESSMETHODEN ⇒ BESTIMMUNG EINER EINFACHEN, STÖCHIOMETRISCHEN GLEICHUNG MIT UV/VIS

Nice to know:

- Grundlage für die Bestimmung bildet das Lambert-Beersche Gesetz (siehe Seite 60)
- Ist bei einer Frequenz ν der Wert $\ln(I_0/I)$ von der Zeit t unabhängig, nennt man diese Stelle einen isobestischen Punkt
- Existenz v. isobestischem Punkt deutet auf einfache Stöchiometrie der Reaktion hin.
- Ein Beispiel findet man im Skript im 3. Kapitel auf der Seite 74

Beim isobestischen Punkt gilt:

$$l \cdot \sum_i \sigma_i \cdot C_i = \text{const.}$$

l = Länge des Absorptionsweges des Lichts (in cm)
 C = Molekulare Konzentration der Probe, wobei $C = N_A \cdot c$
 σ_i = Frequenzabhängiger Absorptionsquerschnitt

↓

$$\sum_i \nu_i \cdot \sigma_i = 0$$

ν_i = Stöchiometrischer Koeffizient (nicht Frequenz!)
 σ_i = Frequenzabhängiger Absorptionsquerschnitt

Für zwei Stoffe B₁ und B₂ gilt:

$$\sigma_1 \cdot C_1 \cdot l + \sigma_2 \cdot C_2 \cdot l = \text{const} \quad \Leftrightarrow \quad C_1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \cdot C_2 = \frac{\text{const}}{l \cdot \sigma_1} = \text{const}' \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{-\nu_1}{\nu_2}$$

ZUSATZ 09: VAN'T HOFF-GLEICHUNG

Nice to know:

- Van't Hoff-Gleichung beschreibt Temp.-abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_P
- Die van't Hoff-Gleichung steht in völliger Analogie zum Arrheniusgesetz, welche die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonst. beschreibt ⇒ Vergleiche Seite 41

Van't Hoff-Gleichung:

$$K_P = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ominus}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ominus}{R \cdot T}\right)$$

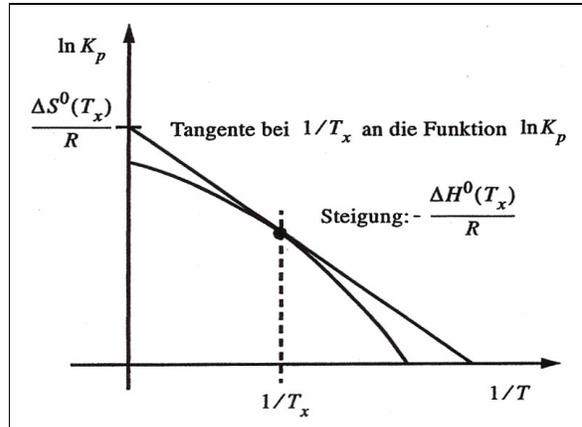
Beachte:

Anstatt das Symbol \ominus steht \odot , wobei dies für Standardbedingungen steht

↓

$$\text{Differenzielle Form der Gl.} \Rightarrow \frac{d \ln(K_P)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R \cdot T}$$

Graphische Darstellung der differentiellen Form:



ZUSATZ 10: KETTENREAKTIONEN (EINIGE BEGRIFFE UND VERWEISE AUF BEISPIELE)

Folgende Begriffe sind im Zusammenhang mit Kettenreaktionen von Bedeutung:

- Offene Folgen: Einen konsekutiven Reaktionsmechanismus ohne Kette nennt man eine offene Folge, d.h. $A_1 + B \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \rightarrow A_4 \rightarrow \dots \rightarrow A_n \rightarrow \text{Produkte}$
- Geschlossene Folge: Besitzt der Reaktionsmechanismus eine Kette, so spricht man von geschlossener Folge.
- Lineare Kette: Wenn sich die Zahl der Kettenträger (Katalysatorteilchen) während eines Kreislaufs (Zyklus) nicht erhöht, so handelt es sich um eine lineare Kette.
- Nicht-lineare Kette: Wenn sich die Zahl der Kettenträger (Katalysatorteilchen) während eines Kreislaufs (Zyklus) aufgrund von vorhandenen Verzweigungen in der Kette erhöht, handelt es sich um eine nicht-lineare Kette. Die Reaktion kann dabei gewaltig beschleunigt werden und es kann zur Explosion kommen.
- Kettenträger: Eine Substanz, die während einer Kettenreaktion nicht aufgebracht wird (ausser durch eine Abbruchreaktion), sondern wieder zurückgebildet wird, bezeichnet man als Kettenträger. Dies trifft beispielsweise auf bestimmte Katalysatoren zu.

Folgende Beispiele bezüglich Kettenreaktionen werden im Skript-Teil „Molekulare Thermodynamik und Kinetik“, Kapitel 5.5 – 5.6 und Kapitel 6 besprochen:

- HBr-Bildung aus den Elementen: Skript, Kapitel 5.5 – 5.6 und Kapitel 6, Seiten 172 - 174
- Rice-Herzfeld-Mechanismus für den Acetaldehydzerfall: Skript, Kapitel 5.5 – 5.6 und Kapitel 6, Seiten 175 - 176
- Alkanpyrolyse (einfach und kompliziert – ein Vergleich): Skript, Kapitel 5.5 – 5.6 und Kapitel 6, Seiten 177 - 180
- Kettenverzweigung, Explosion, Deflagration, Detonation: Skript, Kapitel 5.5 – 5.6 und Kapitel 6, Seiten 180 - 187

ZUSATZ 11: KATALYSATOREN (EINIGE BEGRIFFE UND VERWEISE AUF BEISPIELE)

Folgende Begriffe sind im Zusammenhang mit katalytischen Reaktionen von Bedeutung:

- **Katalyse:** Mit dem Begriff der Katalyse beschreibt man die Beschleunigung einer Reaktion durch einen Stoff, welcher in der stöchiometrischen Gleichung nicht auftritt, also durch die Reaktion weder verbraucht noch gebildet wird.
- **Katalysator:** Ein Katalysator ist allgemein ein Stoff, der durch seine Beteiligung an der Reaktion einen schnellen Reaktionsweg eröffnet, ohne dass er bezüglich dieses Eingreifens bleibend verändert wird. Eine erhöhte Konzentration des Katalysators beschleunigt dabei jeweils die entsprechende Reaktion. Das chemische Gleichgewicht wird dabei durch einen Katalysator nicht oder nur unwesentlich beeinflusst. Ein Katalysator tritt normalerweise im Geschwindigkeitsgesetz der katalysierten Reaktion auf, aber nicht in der Bruttoreaktion.
Merke zudem: Die Beteiligung eines Katalysators an einer Reaktion schliesst per se eine einfache Kinetik 1. Ordnung aus, somit kann es sich also nicht um eine Elementarreaktion handeln.
- **Autokatalyse:** Besitzt ein Stoff, der während der Reaktion gebildet wird, die Fähigkeit gerade diese Reaktion zu beschleunigen, so spricht man von Autokatalyse. Dabei wird die Reaktion und somit auch die Produktion des Katalysators beschleunigt.
- **Inhibition:** Die Verlangsamung oder Hemmung einer Reaktion bezeichnet man als Inhibition.
- **Inhibitor:** Ein Stoff, der eine Hemmung (Inhibition) ermöglicht, bezeichnet man als Inhibitor.

Folgende Beispiele bezüglich Katalysen werden im Skript-Teil „Molekulare Thermodynamik und Kinetik“, Kapitel 5.5 – 5.6 und Kapitel 6 besprochen:

- Katalyse anhand Lindemann-Mechanismus Skript, Kapitel 5.5 – 5.6 und Kapitel 6, Seiten 192 - 195
- Katalyse bei Enzymkinetik (allgemeines Schema) Skript, Kapitel 5.5 – 5.6 und Kapitel 6, Seite 195
- Michaelis-Menten-Mechanismus (!) Skript, Kapitel 5.5 – 5.6 und Kapitel 6, Seiten 195 - 205
- Säure-Base-Katalyse Skript, Kapitel 5.5 – 5.6 und Kapitel 6, Seiten 205 - 208
- Autokatalyse und periodische Reaktionen Skript, Kapitel 5.5 – 5.6 und Kapitel 6, Seiten 208 - 210

Beachte:

Die entsprechenden Formeln und Zusammenhänge zu den katalysierten Reaktionen werden in dieser Formelsammlung nicht explizit aufgeführt. Die verwendeten Formeln und Zusammenhänge, die im Skript-Teil „Molekulare Thermodynamik und Kinetik“, Kapitel 5.5 – 5.6 und Kapitel 6 besprochen werden, können in der Regel aus den Grund-Definitionen und Verfahrensweisen, die in der Formelsammlung aufgeführt sind, hergeleitet werden.

ZUSATZ 12: LINEARE ALGEBRA ⇔ EIGENWERTE

Definition: $\det(A - \lambda \cdot I_n) = 0$ Zahl λ ist dann Eigenwert der Matrix A , wenn $\det(A - \lambda \cdot I_n) = 0$ gilt.

Polynom: Für jede $(n \times n)$ -Matrix ist $\det(A - \lambda \cdot I_n)$ ein Polynom n -ten Grades in λ .

- Regeln:
- Jede quadratische Matrix hat mindestens einen Eigenwert
 - Jede $(n \times n)$ -Matrix hat höchstens n Eigenwerte.
 - Ist λ ein Eigenwert von A , so ist λ auch ein Eigenwert von A^T
 - Ist λ ein Eigenwert von A , so ist λ^k ein Eigenwert von A^k und jeder Eigenvektor von A ist auch ein Eigenvektor von A^k
 - Existiert die Inverse der Matrix A und ist λ ein Eigenwert von A , so ist λ^{-1} ein Eigenwert von A^{-1} und jeder Eigenvektor von A ist auch ein Eigenvektor von A^{-1} .
 - Ist λ ein Eigenwert von A , so ist $r + s \cdot \lambda$ ein Eigenwert von $r \cdot I_n + s \cdot A$.

Reell / Komplex: Für jede reelle Matrix sind die Koeffizienten des charakteristischen Polynoms reell. In diesem Fall sind die Eigenwerte entweder reell oder sie treten in konjugiert komplexen Paaren auf.

ZUSATZ 13: LINEARE ALGEBRA \Rightarrow EIGENVEKTOREN

Definition 1: $(A - \lambda \cdot I_n) \cdot x = 0$ Ist λ ein Eigenwert der Matrix A , dann ist x ein Eigenvektor dieser Matrix A , falls $(A - \lambda \cdot I_n) \cdot x = 0$ gilt.

Definition 2: $A \cdot x = \lambda \cdot x$ Ist λ ein Eigenwert der Matrix A , dann ist x ein Eigenvektor dieser Matrix A , falls $A \cdot x = \lambda \cdot x$ gilt.

Vielfache: Es gibt für die Eigenwerte jeweils mehrere Möglichkeiten, bzw. Vielfache!

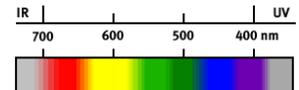
Berechnung:
 \rightarrow Gaußverfahren auf Koeffizientenmatrix $(A - \lambda \cdot I_n)$ anwenden.
 \rightarrow Parameter frei wählen und die anderen Komponenten damit ausdrücken.
 \rightarrow Geometrische Vielfachheit zeigt sich in der Anzahl zu wählender freier Parameter

Regeln:
 \rightarrow Ist λ ein Eigenwert von A , so ist λ^k ein Eigenwert von A^k und jeder Eigenvektor von A ist auch Eigenvektor von A^k
 \rightarrow Existiert die Inverse der Matrix A und ist λ ein Eigenwert von A , so ist λ^{-1} ein Eigenwert von A^{-1} und jeder Eigenvektor von A ist auch ein Eigenvektor von A^{-1} .

ZUSATZ 14: PHOTONENENERGIE, AKTIVIERUNGSENERGIE UND MITTLERE THERMISCHE ENERGIE

Nice to know:
 \rightarrow Diese Formeln werden beispielsweise benötigt, wenn eine Substanz mit einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt wird und dadurch eine Reaktion hervorgerufen wird.
 \rightarrow Vergleiche Übungsserie 14 (Probepfprüfung), Aufgabe 2

Photonenenergie: $E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \frac{1}{\lambda}$ Mit dieser Formel kann berechnet werden, wieviel Energie Licht einer bestimmten Wellenlänge hat.



Aktivierungsenergie: $E_m = E \cdot N_A \approx E_A$ Wird bei der Bestrahlung einer Substanz mit Licht ab einer bestimmten Wellenlänge eine Reaktion ausgelöst, kann aus der entsprechenden Wellenlänge die für die Reaktion benötigte Aktivierungsenergie berechnet werden

Mittlere thermische Energie pro Freiheitsgrad: $E = k \cdot T$ Mit diesen beiden Gleichungen kann abgeschätzt werden, ab welcher Temperatur eine Reaktion bedeutsam wird. Wird dabei die benötigte Energie beispielsweise über Licht-Strahlung zugeführt, kann die oben beschriebene Formel für Photonenenergie verwendet werden.

Mittlere thermische Energie der Translation: $E = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$ k entspricht in beiden links aufgeführten Gleichungen der Boltzmann-Konstanten (siehe Seite 36)

ZUSATZ 15: VERWEIS AUF TYPISCHE PRÜFUNGS-AUFGABEN

In den unten aufgeführten Übungen findet man typische Prüfungsaufgaben. Diese Übungen haben somit eine sehr hohe Relevanz in Bezug auf die Prüfung:

- Übungs-Serie 13, Aufgabe 13.5
- Übungs-Serie 14 (Probeklausur)
- Übungs-Serie 15, Aufgabe 15.6
- Übungs-Serie 15, Aufgabe 15.7
- Übungs-Serie 15, Aufgabe 15.8
- Übungs-Serie 15, Aufgabe 15.9

Diese Übungen sollten vorzugsweise vor der Prüfung gelöst und verstanden werden!

Aufgabenstellung

Die Rekombination von Wasserstoffatomen: Thermodynamik und Kinetik

Die Reaktion



hat eine technische Spezialanwendung, z.B. für reduktives Schweißen. Hierbei wird relativ "langlebiges" Wasserstoffatomgas bei mässigem Druck in einer Entladung erzeugt und dann die Rekombination an einer Metalloberfläche durchgeführt. Die Thermodynamik des Prozesses soll untersucht werden. Hierzu nehmen Sie an, dass 1 mol reines H-Atomgas zum Zeitpunkt $t = 0$ bei 400 K und 100 dm^3 Volumen vorliegt. Dieses rekombiniert, wobei sich ein Gleichgewicht bei hoher Temperatur einstellt. Berücksichtigen Sie zunächst nur die Gasphase ohne Wechselwirkung mit der Wand. Verwenden Sie die beiliegenden Tabellenwerte.

1. Berechnen Sie die hypothetische Endtemperatur, wenn die Rekombination bei konstantem Volumen vollständig zu H_2 ablaufe. (Machen Sie vereinfachende Annahmen über C_V von H_2).
2. Ermitteln Sie die Gleichgewichtswerte der Konzentrationen und der Temperatur bei konstantem Volumen unter der Annahme, dass der Prozess adiabatisch verläuft. (mit $V = \text{konstant}$, $U = \text{konstant}$)
3. Berechnen Sie den Entropiezuwachs von Beginn der Reaktion bis zur Gleichgewichtseinstellung.
4. Berechnen Sie die Entropie als Funktion der Zeit für den Fall, dass $V = \text{konstant}$ und H-Atome mit einem Molenbruch von $x_0 = 10^{-4}$ in einem Mol eines inerten Stosspartners (z.B. Ar) rekombinieren. Nehmen Sie dafür eine Temperatur von 2500 K an. Die Geschwindigkeitskonstante für die Elementarreaktion



beträgt $k(T = 2500\text{K}) = 7.07 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ und die Gleichgewichtskonstante für das entsprechende Gleichgewicht wird zu $K_c(T = 2500\text{K}) = 2.05 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ angegeben. Vergleichen Sie diese Gleichgewichtskonstante mit der aus den beiliegenden Tabellen berechneten.

Musterlösung

1. Vollständige adiabatische Rekombination



Man beachte, dass $\frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{H}$ die tabellierte Bildungsenthalpie von H ist, und somit z.B. $\Delta_R H^0$ der Reaktion (1) gerade $-2\Delta_f H^0$ von H ist. Ausserdem gilt $\Delta_R H^0 = \Delta_R H$, denn die Enthalpie ist für ein ideales Gas druckunabhängig. Für ein ideales Gas gilt

$$U = H - nRT \quad (2)$$

Wir lassen die Reaktion in Gedanken zunächst isotherm verlaufen. Dabei wird ΔU , das durch die Reaktion entsteht, zunächst an ein Reservoir abgeführt, damit sich die Temperatur des Systems nicht verändert. In einem zweiten Schritt wird nach der Reaktion wieder $-\Delta U$ vom Reservoir in das System übergeführt, denn insgesamt soll die Reaktion adiabatisch ablaufen. Dadurch erhöht sich die Temperatur des Systems um ΔT . Wir führen weiterhin die Reaktionslaufzahl ξ ein, weil sich dies für die folgende Teilaufgabe 2 als praktisch erweist. Es gilt für die Stoffmengen

$$n_{\text{H}} = n_{\text{H}}^0 - 2\xi, \quad n_{\text{H}}^0 = 1 \text{ mol}, \quad n_{\text{H}_2} = \xi \quad (3)$$

und ξ läuft von 0 bis 0.5 mol.

1. Schritt, isotherm ($V = \text{const.}$, $T = 400\text{K}$): Nach (2) gilt

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT \quad (4)$$

$$= \xi(-2\Delta_{\text{f}}H_{\text{H}}^0(400\text{K})) + \xi RT \quad (5)$$

denn $\Delta n = n_{\text{H}}^0 - 2\xi + \xi - n_{\text{H}}^0 = -\xi$.

$\Delta_{\text{f}}H_{\text{H}}^0(400\text{K}) = 218.637\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wird aus der Tabelle abgelesen.

$\Delta U = -216.974\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wird zunächst an das Reservoir abgeführt.

2. Schritt, $-\Delta U$ wird vom Reservoir zurück in das System geführt, wobei eine Temperaturerhöhung um ΔT stattfindet.

$$-\Delta U = (n_{\text{H}}\overline{C_{\text{V,H}}} + n_{\text{H}_2}\overline{C_{\text{V,H}_2}})\Delta T \quad (6)$$

$$= ((n_{\text{H}}^0 - 2\xi)\overline{C_{\text{V,H}}} + \xi\overline{C_{\text{V,H}_2}})\Delta T \quad (7)$$

Die $\overline{C_{\text{V}}}$ sind über den Temperaturbereich gemittelte Wärmekapazitäten, eigentlich müsste statt $\overline{C_{\text{V}}}\Delta T$ jeweils $\int_{400\text{K}}^T C_{\text{V}}(T)dT$ stehen. Für H ist $C_{\text{V,H}}(T)$ zwischen 400 K und 6000 K, wie aus der Tabelle offensichtlich, der Wert für ein ideales, monoatomares Gas $C_{\text{V,H}} = \frac{3}{2}R = 12.471 \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (beachte $C_{\text{V}} = C_{\text{P}} - R$ für ein ideales Gas). C_{V} von H_2 ändert sich dagegen mit der Temperatur, für eine Näherung könnte man für $\overline{C_{\text{V,H}_2}}$ den Wert bei einer mittleren Temperatur nehmen.

Teilaufgabe 1: Vollständige Rekombination, also $\xi = 0.5 \text{ mol}$. Wir nehmen $\overline{C_{\text{V,H}_2}} = 33.7 \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, das entspricht $\overline{C_{\text{V,H}_2}}$ bei 6000 K. Damit ist mit Gleichung (7) $\Delta T = 12900 \text{ K}$ und die Endtemperatur ca. 13300 K. Bei dieser sehr hohen Temperatur erwartet man aber, dass die Rekombination nicht vollständig abläuft (s. Teilaufgabe 2). Ausserdem sind die Wärmekapazitäten bei extrem hohen Temperaturen nicht mehr zuverlässig bekannt und tabelliert, da neben Schwingungsanregungen auch elektronische Anregungen bedeutsam werden.

2. Gleichgewicht der Reaktion (1) bei $V = \text{const}$ und adiabatischen Bedingungen. Um die Reaktionslaufzahl ξ bzw. die Gleichgewichtskonzentration zu berechnen, muss man die Temperatur kennen. Die Temperatur hängt aber von ξ ab. Wir verwenden deshalb folgenden Ansatz:

a. Wir nehmen zunächst ein ξ an.

b. ΔT ausrechnen wie in Teilaufgabe 1 sizziert.

c. $\Delta_{\text{R}}G^0 = -2\Delta_{\text{f}}G_{\text{H}}^0(T)$ bei dieser Temperatur aus der Tabelle für das H-Atom ablesen.

d. $K_p = \exp(-\Delta_R G^0/RT)$

e. In

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} P^0}{P_{\text{H}}^2} = \frac{\xi V P^0}{(n_{\text{H}}^0 - 2\xi)^2 RT} \quad (8)$$

wird $P = nRT/V$ eingesetzt, mit $P^0 = 10^5 \text{Pa}$, $V = 0.1 \text{m}^3$. Daraus wird der Gleichgewichtswert von ξ bei dieser Temperatur berechnet.

Wenn dieses ξ dasselbe wie in der Annahme a ist, dann ist die Lösung selbstkonsistent. Ansonsten nimmt man ein neues ξ und wiederholt die Schritte b bis e. Mit $\overline{C_{V,\text{H}_2}} = C_{V,\text{H}_2}(2500\text{K}) = 27.5 \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ergibt sich (nach wenigen Versuchen) eine selbstkonsistente Lösung für $\xi = 0.125 \text{mol}$, $T = 4641 \text{K}$. $\Delta_R G^0$ ist dann $110.363 \text{kJ mol}^{-1}$ und $K_p = 0.0573$. $n_{\text{H}} = 0.75 \text{mol}$ und $n_{\text{H}_2} = 0.125 \text{mol}$, also $c_{\text{H}} = 7.5 \text{mol m}^{-3}$ und $c_{\text{H}_2} = 1.25 \text{mol m}^{-3}$.

3. Die Entropie des Systems bei einer Temperatur setzt sich aus 3 Beiträgen zusammen: der Summe der Standardentropien der beteiligten Stoffe bei Standarddruck P^0 (aus der Tabelle entnehmen), die Entropieänderung wegen der Druckänderung von P^0 auf P und die Mischungsentropie der beteiligten Stoffe.

$$S(T) = n_{\text{H}} S_{\text{H}}^0(T) + n_{\text{H}_2} S_{\text{H}_2}^0(T) - (n_{\text{H}} + n_{\text{H}_2}) R \ln \frac{P}{P^0} \quad (9)$$

$$- (n_{\text{H}} R \ln x_{\text{H}} + n_{\text{H}_2} R \ln x_{\text{H}_2}) \quad (10)$$

$$P = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}}, P_i = \frac{n_i RT}{V}, x_i = \frac{n_i}{n_{\text{H}} + n_{\text{H}_2}}, V = 0.1 \text{m}^3, S_i^0(T) \text{ aus Tabelle}$$

Damit folgt bei $T = 400 \text{K}$ (am Anfang gibt es keine Mischungsentropie) $S = 129.978 \text{JK}^{-1}$. Im Gleichgewicht ($T = 4641 \text{K}$, $n_{\text{H}} = 0.75 \text{mol}$, $n_{\text{H}_2} = 0.125 \text{mol}$) $S = 150.430 \text{JK}^{-1}$. Die Entropienänderung beträgt also $\Delta S = (150.430 - 129.978) \text{JK}^{-1} = 20.452 \text{JK}^{-1}$. Die Entropienänderung des Systems ist also, wie bei einer adiabatischen, spontanen Reaktion zu erwarten, positiv.

4. Es gilt mit $x_{\text{H}}^0 \cdot 1 \text{mol} = n_{\text{H}}^0 = 0.0001 \cdot \text{mol}$

$$n_{\text{H}} = (n_{\text{H}}^0 - 2\xi) \quad (11)$$

$$n_{\text{H}_2} = \xi$$

$$n_{\text{Ar}} = n_{\text{gesamt}} = 1 \text{mol}$$

$$S_{\text{H}}^0(2500 \text{K}) = 158.917 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{\text{H}_2}^0(2500 \text{K}) = 196.243 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0(2500 \text{K}) = -121.591 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0(2500 \text{K}) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i = -457036 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Für die folgenden Berechnungen vernachlässigen wir Druckänderungen (im folgenden sind S_{Anfang} , S_{Mischung} und S_{Ende} absolute Entropien): Für den Beginn der Reaktion gilt:

$$S_{Anfang}(\xi = 0) = \sum_i n_i S_i^0(T) + S_{Mischung} = n_{Ar} \cdot S_{Ar}^0(2500 \text{ K}) \quad (12)$$

$$+ n_H^0 \cdot S_H^0(2500 \text{ K}) - n_{Ar} \cdot R \cdot \ln x_{Ar}^0 - n_H^0 \cdot R \cdot \ln x_H^0$$

Im Laufe der Reaktion ändert sich die absolute Entropie. Dabei hat sich auch die Temperatur geändert.

$$S_{Ende}(\xi) = \sum_i n_i S_i^0(T) + S_{Mischung} + \sum_i \frac{n_i C_{V,i}}{T} \Delta T \quad (13)$$

$$= n_{Ar} \cdot S_{Ar}^0(2500 \text{ K}) + n_{Ar} \cdot \frac{C_{V,Ar}}{T} \cdot \Delta T$$

$$+ (n_H^0 - 2\xi) \cdot S_H(2500 \text{ K}) + (n_H^0 - 2\xi) \cdot \frac{C_{V,H}}{T} \cdot \Delta T$$

$$+ \xi \cdot S_{H_2}^0(2500 \text{ K}) + \xi \cdot \frac{C_{V,H_2}}{T} \cdot \Delta T$$

$$- (n_H^0 - 2\xi) \cdot R \cdot \ln \left(\frac{(n_H^0 - 2\xi)}{n_{Ar}} \right) - \xi \cdot R \cdot \ln \left(\frac{\xi}{n_{Ar}} \right) - n_{Ar} \cdot R \cdot \ln x_{Ar}$$

Es wird nur für Argon die Änderung der Entropie mit der Temperatur berücksichtigt. Die Molenbrüche x_{Ar}^0 und x_{Ar} werden gleichgesetzt.

$$\Delta S(\xi) = S_{Ende}(\xi) - S_{Anfang}(\xi = 0) = \xi \cdot \Delta_r S^0 + n_{Ar} \cdot \frac{C_{V,Ar}}{T} \cdot \Delta T \quad (14)$$

$$- (n_H^0 - 2\xi) \cdot R \cdot \ln \left(\frac{(n_H^0 - 2\xi)}{n_{Ar}} \right) - \xi \cdot R \cdot \ln \left(\frac{\xi}{n_{Ar}} \right)$$

$$+ n_H^0 \cdot R \cdot \ln x_H^0$$

Weiterhin gilt mit $U = const.$:

$$\Delta U = 0 = \xi \cdot (\Delta_r H^0 + R \cdot T) + n_{Ar} \cdot C_{V,Ar} \cdot \Delta T \quad (15)$$

$$-\frac{\xi \cdot (\Delta_r H^0 + R \cdot T)}{T} = n_{Ar} \cdot \frac{C_{V,Ar}}{T} \cdot \Delta T \quad (16)$$

Es wird eine Reaktion effektiv 2. Ordnung angenommen, da Argon im Überschuss vorliegt. Für $T = 2500 \text{ K}$ ergibt sich mit den Werten aus Warnatz, 1984, NIST kinetic tables (k aus Aufgabenstellung):

$$k_{eff} = k \cdot N_A^2 \cdot [Ar] = 2.56 \cdot 10^9 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (17)$$

$$K = \frac{K_c}{N_A} = 3.41 \cdot 10^{-9} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (18)$$

Somit gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit mit $V = 10^5 \text{ cm}^3$ (vgl. Übung 5):

$$\xi = \frac{y_e - x_e \cdot (e^{\alpha t + \beta})}{1 - e^{\alpha t + \beta}} \cdot V \quad (19)$$

$$\alpha = k_{eff} \cdot (4 \cdot x_0 + K - 8 \cdot x_e) \quad (20)$$

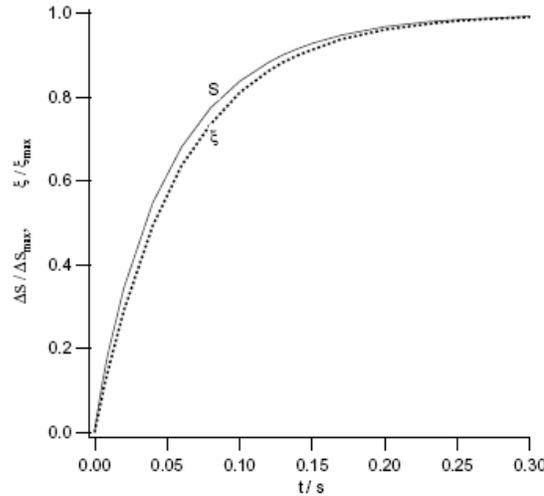
$$\beta = \ln \left(\frac{y_e}{x_e} \right) \quad (21)$$

$$\begin{aligned}
 y_e &= n_{\text{H}}^0 + \frac{K}{4} - x_e & (22) \\
 x_e &= \frac{n_{\text{H}}^0}{2} + \frac{K}{8} - \frac{1}{8} \cdot \sqrt{8 \cdot K \cdot n_{\text{H}}^0 + K^2}
 \end{aligned}$$

Einsetzen von ξ Gl. (19) in Gl. (14) ergibt das integrierte Geschwindigkeitsgesetz für die zeitliche Änderung der Entropie.

$$\begin{aligned}
 \Delta S(t) &= \frac{y_e - x_e \cdot (e^{\alpha t + \beta})}{1 - e^{\alpha t + \beta}} \cdot V \cdot \Delta_r S^0 - \frac{y_e - x_e \cdot (e^{\alpha t + \beta})}{1 - e^{\alpha t + \beta}} \cdot V \cdot \frac{(\Delta_r H^0 - R \cdot T)}{T} & (23) \\
 &- \left(n_{\text{H}}^0 - 2 \cdot \frac{y_e - x_e \cdot (e^{\alpha t + \beta})}{1 - e^{\alpha t + \beta}} \cdot V \right) \cdot R \cdot \ln \frac{n_{\text{H}}^0 - 2 \cdot \frac{y_e - x_e \cdot (e^{\alpha t + \beta})}{1 - e^{\alpha t + \beta}} \cdot V}{n_{\text{Ar}}} \\
 &- \frac{y_e - x_e \cdot (e^{\alpha t + \beta})}{1 - e^{\alpha t + \beta}} \cdot V \cdot R \cdot \ln \left(\frac{\frac{y_e - x_e \cdot (e^{\alpha t + \beta})}{1 - e^{\alpha t + \beta}} \cdot V}{n_{\text{Ar}}} \right) + n_{\text{H}}^0 \cdot R \cdot \ln x_{\text{H}}^0
 \end{aligned}$$

Man erhält folgenden graphischen Verlauf mit $\Delta S_{\text{max}} = 0.00100539 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$:



Für die Gleichgewichtskonstante K ermittelt mit $-2\Delta_f G^0(\text{H})$ aus der JANAF Tabelle für 2500 K gilt

$$\begin{aligned}
 K &= \exp\left(-\frac{2 \cdot 76530 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.3144 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2500\text{K}}\right) \cdot \frac{10^5 \text{ Pa}}{8.3144 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2500\text{K}} & (24) \\
 &= 3.05 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

Für die Gleichgewichtskonstante K ermittelt aus den NIST kinetic tables (Warnatz, 1984) ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{k_{\leftarrow}}{k_{\rightarrow}} = \frac{1.45 \cdot 10^{-18} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{7.07 \cdot 10^{-34} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}} & (25) \\
 &= 3.41 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung der beiden Werte ist zufriedenstellend.