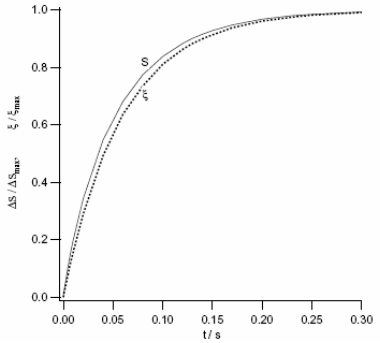
$$y_e = n_{\mathrm{H}}^0 + \frac{K}{4} - x_e \quad (22)$$
$$x_e = \frac{n_{\mathrm{H}}^0}{2} + \frac{K}{8} - \frac{1}{8} \cdot \sqrt{8 \cdot K \cdot n_{\mathrm{H}}^0 + K^2}$$

Einsetzen von ξ Gl. (19) in Gl. (14) ergibt das integrierte Geschwindigkeitsgesetz für die zeitliche Änderung der Entropie.

$$\begin{aligned}\Delta S(t) &= \frac{y_e - x_e \cdot (e^{\alpha t+\beta})}{1-e^{\alpha t+\beta}} \cdot V \cdot \Delta_r S^0 - \frac{y_e - x_e \cdot (e^{\alpha t+\beta})}{1-e^{\alpha t+\beta}} \cdot V \cdot \frac{(\Delta_r H^0 - R \cdot T)}{T} \quad (23)\\ &- \left(n_{\mathrm{H}}^0 - 2 \cdot \frac{y_e - x_e \cdot (e^{\alpha t+\beta})}{1-e^{\alpha t+\beta}} \cdot V\right) \cdot R \cdot \ln \frac{n_{\mathrm{H}}^0 - 2 \cdot \frac{y_e - x_e \cdot (e^{\alpha t+\beta})}{1-e^{\alpha t+\beta}} \cdot V}{n_{\mathrm{Ar}}}\\ &- \frac{y_e - x_e \cdot (e^{\alpha t+\beta})}{1-e^{\alpha t+\beta}} \cdot V \cdot R \cdot \ln\left(\frac{\frac{y_e - x_e \cdot (e^{\alpha t+\beta})}{1-e^{\alpha t+\beta}} \cdot V}{n_{\mathrm{Ar}}}\right) + n_{\mathrm{H}}^0 \cdot R \cdot \ln x_{\mathrm{H}}^0\end{aligned}$$

Man erhält folgenden graphischen Verlauf mit $\Delta S_{max} = 0.00100539\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$:



Für die Gleichgewichtskonstante K ermittelt mit $-2\Delta_f G^0(\mathrm{H})$ aus der JANAF Tabelle für 2500 K gilt

$$\begin{aligned}K &= \exp\left(-\frac{2 \cdot 76530 \cdot \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{8.3144 \cdot \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \cdot 2500\mathrm{K}}\right) \cdot \frac{10^5\ \mathrm{Pa}}{8.3144 \cdot \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \cdot 2500\mathrm{K}} \quad (24)\\ &= 3.05 \cdot 10^{-9} \mathrm{mol \cdot cm^{-3}}.\end{aligned}$$

Für die Gleichgewichtskonstante K ermittelt aus den NIST kinetic tables (Warnatz, 1984) ergibt sich:

$$\begin{aligned}K &= \frac{k_{\leftarrow}}{k_{\rightarrow}} = \frac{1.45 \cdot 10^{-18} \cdot \mathrm{cm^3 \cdot s^{-1}} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \mathrm{mol^{-1}}}{7.07 \cdot 10^{-34} \cdot \mathrm{cm^6 \cdot s^{-1}} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot \mathrm{mol^{-1}} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot \mathrm{mol^{-1}}} \quad (25)\\ &= 3.41 \cdot 10^{-9} \mathrm{mol \cdot cm^{-3}}.\end{aligned}$$

Die Übereinstimmung der beiden Werte ist zufriedenstellend.

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 ⇨ Blitzlichphotolyse (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 ⇨ Grunddefinitionen und wichtige Grössen 38
Stosstheorie ⇨ Modell harter Kugeln 39
Stosstheorie ⇨ Modell mit Aktivierungsenergie E_0 39
Stosstheorie ⇨ Modell mit Aktivierungsenergie und langsam wachsendem $\sigma_R(E)$ 40
Stosstheorie ⇨ Verallgemeinertes Modell mit Aktivierungsenergie 40
Arrheniusgleichung 41
Arrheniusgleichung ⇨ Allgemeines Gesetz 41
Arrheniusgleichung ⇨ Arrheniusgesetz mit konstanten Arrheniusparametern 41
Arrheniusgleichung ⇨ Arrheniusgesetz mit temperaturabhängigen Arrheniusparametern 42
Theorie des Übergangszustandes 42
Theorie des Übergangszustandes ⇨ Einordnung 42
Theorie des Übergangszustandes ⇨ Prinzip und Grundlagen 43
Theorie des Übergangszustandes ⇨ 5 Postulate zur Theorie 43
Theorie des Übergangszustandes ⇨ Anwendung auf unimolekulare Reaktionen 44
Theorie des Übergangszustandes ⇨ Anwendung auf bimolekulare Reaktionen 45
Theorie des Übergangszustandes ⇨ Eyring-Diagramme 46
Thermodynamische Randbedingungen in der Kinetik 46
Thermodynamische Randbedingungen ⇨ Zeitumkehrsymmetrie 46
Thermodynamische Randbedingungen ⇨ Prinzip der mikroskopischen Reversibilität 46
Thermodynamische Randbedingungen ⇨ Prinzip des detaillierten Gleichgewichts 47
Zusammengesetzte Reaktionen 47
Zusammengesetzte Reaktionen :: Allgemein ⇨ Prinzip und Übersicht 47
Zusammengesetzte Reaktionen :: Reaktion erster Ordnung ⇨ Verallgemeinerte Kinetik 48
Zusammengesetzte Reaktionen :: Reaktion erster Ordnung ⇨ Lindemann-Mechanismus 49
Zusammengesetzte Reaktionen :: Reaktion höherer Ordnung ⇨ Nukleophile Substitution S_N1 50
Zusammengesetzte Reaktionen :: Reaktion höherer Ordnung ⇨ Nukleophile Substitution S_N2 51
Zusammengesetzte Reaktionen :: Reaktion beliebiger Ordnung ⇨ Relaxationskinetik 51
Quasistationäre Bedingungen 52
Quasistationär ⇨ Übersicht 52
Quasistationär ⇨ Verfahren von Bodenstein-Chapman für Aktivierung / Desaktivierung und Reaktion 52
Quasistationär ⇨ Verfahren von Bodenstein-Chapman für Abspaltung / Substitution und Reaktion 53
Quasistationär ⇨ Verfahren v. Bodenstein-Chapman für Assoziation / Dissoziation und Reaktion 53
Zusatz 54
Zusatz 01: Periodensystem 54
Zusatz 02: Radioaktive Zerfälle 55
Zusatz 03: Statistik ⇨ Berechnung und Beurteilung von Mittelwerten 57
Zusatz 04: Statistik ⇨ Lineare Regression bei gleicher Gewichtung der Messdaten: Mit TI-89 oder Neuer 57
Zusatz 05: Statistik ⇨ Lineare Regression bei gleicher Gewichtung der Messdaten: Rechnung detailliert 58
Zusatz 06: Statistik ⇨ Charakterisierung einer Poisson-Verteilung 59
Zusatz 07: Messmethoden ⇨ Messung von Zeit, Temperatur und Konzentration 60
Zusatz 08: Messmethoden ⇨ 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 ⇨ Eigenwerte 62
Zusatz 13: Lineare Algebra ⇨ 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

$$S_{Anfang}(\xi=0) = \sum_i n_i S_i^0(T) + S_{\text{Mischung}} = n_{\text{Ar}} \cdot S_{\text{Ar}}^0(2500\ \text{K}) \quad (12)$$
$$+ \quad n_{\text{H}}^0 \cdot S_{\text{H}}^0(2500\ \text{K}) - n_{\text{Ar}} \cdot R \cdot \ln x_{\text{Ar}}^0 - n_{\text{H}}^0 \cdot R \cdot \ln x_{\text{H}}^0$$

Im Laufe der Reaktion ändert sich die absolute Entropie. Dabei hat sich auch die Temperatur geändert.

$$\begin{aligned} S_{Ende}(\xi) &= \sum_i n_i S_i^0(T) + S_{Mischung} + \sum_i \frac{n_i C_{V,i}}{T}\Delta T \quad (13)\\ &= n_{\text{Ar}} \cdot S_{\text{Ar}}^0(2500\ \text{K}) + n_{\text{Ar}} \cdot \frac{C_{V,\text{Ar}}}{T} \cdot \Delta T \\ &+ (n_{\text{H}}^0 - 2\xi) \cdot S_{\text{H}}(2500\ \text{K}) + (n_{\text{H}}^0 - 2\xi) \cdot \frac{C_{V,\text{H}}}{T} \cdot \Delta T \\ &+ \xi \cdot S_{\text{H}_2}^0(2500\ \text{K}) + \xi \cdot \frac{C_{V,\text{H}_2}}{T} \cdot \Delta T \\ &- (n_{\text{H}}^0 - 2\xi) \cdot R \cdot \ln\left(\frac{(n_{\text{H}}^0 - 2\xi)}{n_{\text{Ar}}}\right) - \xi \cdot R \cdot \ln\left(\frac{\xi}{n_{\text{Ar}}}\right) - n_{\text{Ar}} \cdot R \cdot \ln x_{\text{Ar}} \end{aligned}$$

Es wird nur für Argon die Änderung der Entropie mit der Temperatur berücksichtigt. Die Molenbrüche x_{Ar}^0 und x_{Ar} werden gleichgesetzt.

$$\begin{aligned} \Delta S(\xi) = S_{Ende}(\xi) - S_{Anfang}(\xi=0) &= \xi \cdot \Delta_r S^0 + n_{\text{Ar}} \cdot \frac{C_{V,\text{Ar}}}{T} \cdot \Delta T \quad (14)\\ &- (n_{\text{H}}^0 - 2\xi) \cdot R \cdot \ln\left(\frac{(n_{\text{H}}^0 - 2\xi)}{n_{\text{Ar}}}\right) - \xi \cdot R \cdot \ln\left(\frac{\xi}{n_{\text{Ar}}}\right) \\ &+ n_{\text{H}}^0 \cdot R \cdot \ln x_{\text{H}}^0 \end{aligned}$$

Weiterhin gilt mit $U = const.$:

$$\Delta U = 0 = \xi \cdot (\Delta_r H^0 + R \cdot T) + n_{\text{Ar}} \cdot C_{V,\text{Ar}} \cdot \Delta T \quad (15)$$
$$-\frac{\xi \cdot (\Delta_r H^0 + R \cdot T)}{T} = n_{\text{Ar}} \cdot \frac{C_{V,\text{Ar}}}{T} \cdot \Delta T \quad (16)$$

Es wird eine Reaktion effektiv 2. Ordnung angenommen, da Argon im Überschuss vorliegt. Für $T = 2500$ K ergibt sich mit den Werten aus Warnatz, 1984, NIST kinetic tables (k aus Aufgabenstellung):

$$k_{eff} = k \cdot N_A^2 \cdot [\text{Ar}] = 2.56 \cdot 10^9 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (17)$$
$$K = \frac{K_c}{N_A} = 3.41 \cdot 10^{-9} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (18)$$

Somit gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit mit $V = 10^5$ cm^3 (vgl. Übung 5):

$$\xi = \frac{y_e - x_e \cdot (e^{\alpha t + \beta})}{1 - e^{\alpha t + \beta}} \cdot V \quad (19)$$
$$\alpha = k_{eff} \cdot (4 \cdot x_0 + K - 8 \cdot x_e) \quad (20)$$
$$\beta = \ln\left(\frac{y_e}{x_e}\right) \quad (21)$$

d. $K_p = \exp(-\Delta_R G^0/RT)$

e. In

$$K_p = \frac{P_{H_2} P^0}{P_H^2} = \frac{\xi V P^0}{(n_H^0 - 2\xi)^2 RT} \quad (8)$$

wird $P = nRT/V$ eingesetzt, mit $P^0 = 10^5$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 $\overline{C_{V,H_2}} = C_{V,H_2}(2500\text{K}) = 27.5\ \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ergibt sich (nach wenigen Versuchen) eine selbstkonsistente Lösung für $\xi = 0.125$ mol, $T = 4641$ K. $\Delta_R G^0$ ist dann 110.363 kJ mol^{-1} und $K_p = 0.0573$. $n_H = 0.75$ mol und $n_{H_2} = 0.125$ mol, also $c_H = 7.5\ \text{mol m}^{-3}$ und $c_{H_2} = 1.25\ \text{mol m}^{-3}$.

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.

$$\begin{aligned} S(T) &= n_H S_H^0(T) + n_{H_2} S_{H_2}^0(T) - (n_H + n_{H_2}) R \ln \frac{P}{P^0} && (9)\\ &- (n_H R \ln x_H + n_{H_2} R \ln x_{H_2}) && (10)\\ P &= P_{H_2} + P_H, P_i = \frac{n_i RT}{V}, x_i = \frac{n_i}{n_H + n_{H_2}}, V = 0.1\text{m}^3,\ S_i^0(\text{T}) \text{ aus Tabelle} \end{aligned}$$

Damit folgt bei $T = 400$ K (am Anfang gibt es keine Mischungsentropie) $S = 129.978\ \text{JK}^{-1}$. Im Gleichgewicht ($T = 4641$ K, $n_H = 0.75$ mol, $n_{H_2} = 0.125$ 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 $x_H^0 \cdot 1\text{mol} = n_H^0 = 0.0001 \cdot \text{mol}$

$$\begin{aligned} n_H &= (n_H^0 - 2\xi) && (11)\\ n_{H_2} &= \xi\\ n_{Ar} &= n_{gesamt} = 1\ \text{mol}\\ S_H^0(2500\ \text{K}) &= 158.917 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\\ S_{H_2}^0(2500\ \text{K}) &= 196.243 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\\ \Delta_r S^0(2500\ \text{K}) &= -121.591 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\\ \Delta_r H^0(2500\ \text{K}) &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_i = -457036 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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:

ÜBERSICHT ⇨ VORWORT

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 dienten 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)
- WörldWeidWeb

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	$t_{°C} = \left(\frac{T_K}{K} - 273.15\right)°C$	$T_K = \left(\frac{t_{°C}}{°C} + 273.15\right)K$
	Celsius ⇔ Fahrenheit	$t_{°C} = \frac{5}{9} \cdot \left(\frac{t_{°F}}{°F} - 32\right)°C$	$t_{°F} = \left(\frac{9}{5} \cdot \frac{t_{°C}}{°C}\right) + 32°F$
	Rankine ⇔ Kelvin	$T'_{°R} = \left(\frac{9}{5} \cdot \frac{T_K}{K}\right)°R$	$T_K = \left(\frac{5}{9} \cdot \frac{T'_{°R}}{°R}\right)K$

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 Pa = 10^{-5} bar	1 bar = 10^{5} Pa
	Pascal ⇔ Atmosphäre	1 Pa = $9.86923 \cdot 10^{-6}$ atm	1 atm = $1.01325 \cdot 10^{5}$ Pa
	Bar ⇔ Atmosphäre	1 bar = $9.86923 \cdot 10^{-1}$ atm	1 atm = 1.01325 bar
	Torr ⇔ Pascal	1 Torr = $1.33322 \cdot 10^{2}$ Pa	1 Pa = $7.50062 \cdot 10^{-3}$ Torr
Volumen:	Kubikmeter ⇔ Liter	1 m^3 = 10^3 L	1 L = 10^{-3} m^3
	Kubikdezimeter ⇔ Liter	1 dm^3 = 1 L	1 L = 1 dm^3
Energie:	Kalorie ⇔ Joule	1 cal = 4.184 J	1 J = 0.239 cal
	Kilowattstunde ⇔ Joule	1 kWh = 3600 kJ	1 kJ = 0.000278 kWh
	Kilowattstunde ⇔ Kalorie	1 kWh = 860 kcal	1 kcal = 0.001163 kWh
Masse:	Atomare Massein. ⇔ Gramm	1 u = $1.6605402 \cdot 10^{-24}$ g	1 g = $6.022 \cdot 10^{23}$ u
	Gramm ⇔ Grains Troy	1 g = 15.4323 Grains Troy	1 Grains Troy = 0.0648 g
Radioaktivität:	Becquerel ⇔ Curie	1 Bq = $2.7 \cdot 10^{-11}$ Ci	1 Ci = $3.7 \cdot 10^{10}$ Bq
Nützliches:	Liter · atm ⇔ Joule	1 L · atm = 101.3 J	1 J = 0.009872 L · atm
	Jahr ⇔ Sekunde	1 a = $3.1558 \cdot 10^{7}$ s	1 s = $3.1688 \cdot 10^{-8}$ a

Wir lassen die Reaktion in Gedanken zunächst isotherm verlaufen. Dabei wird ΔU, das durch die Rekation entsteht, zunächst an ein Reservoir abgeführt, damit sich die Temperatur des Systems nicht verändert. In einem zweiten Schritt wird nach der Reaktion wieder -ΔU 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

$$n_{\mathrm{H}} = n^0_{\mathrm{H}} - 2\xi,\ n^0_{\mathrm{H}} = 1\ \mathrm{mol},\ \mathrm{n}_{\mathrm{H_2}} = \xi \tag{3}$$

und ξ läuft von 0 bis 0.5 mol.

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

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta nRT & (4)\\ &= \xi(-2\Delta_{\mathrm{f}}H^0_{\mathrm{H}}(400K)) + \xi RT & (5) \end{aligned}$$

denn $\Delta n = n^0_{\mathrm{H}} - 2\xi + \xi - n^0_{\mathrm{H}} = -\xi$.
$\Delta_{\mathrm{f}}H^0_{\mathrm{H}}(400K) = 218.637\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ wird aus der Tabelle abgelesen.
$\Delta U = -216.974\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ wird zunächst an das Reservoir abgeführt.

2. Schritt, $-\Delta U$ wird vom Reservoir zurück in das System geführt, wobei eine Temperaturerhöhung um ΔT stattfindet.

$$\begin{aligned} -\Delta U &= (n_{\mathrm{H}}\overline{C_{\mathrm{V,H}}} + n_{\mathrm{H_2}}\overline{C_{\mathrm{V,H_2}}})\Delta T & (6)\\ &= ((n^0_{\mathrm{H}} - 2\xi)\overline{C_{\mathrm{V,H}}} + \xi\overline{C_{\mathrm{V,H_2}}})\Delta T & (7) \end{aligned}$$

Die $\overline{C_V}$ sind über den Temperaturbereich gemittelte Wärmekapazitäten, eigentlich müsste statt $\overline{C_V}\Delta T$ jeweils $\int_{400\mathrm{K}}^{T} C_V(T)dT$ stehen. Für H ist $C_{V,\mathrm{H}}(T)$ zwischen 400 K und 6000 K, wie aus der Tabelle offensichtlich, der Wert für ein ideales, monoatomares Gas $C_{V,\mathrm{H}} = \frac{3}{2}\mathrm{R} = 12.471\ \mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}}$ (beachte $C_V = C_P$-R für ein ideales Gas). C_V von $\mathrm{H_2}$ ändert sich dagegen mit der Temperatur, für eine Näherung könnte man für $\overline{C_{V,\mathrm{H_2}}}$ den Wert bei einer mittleren Temperatur nehmen.
Teilaufgabe 1: Vollständige Rekombination, also $\xi = 0.5$ mol. Wir nehmen $\overline{C_{V,\mathrm{H_2}}} = 33.7\ \mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}}$, das entspricht $\overline{C_{V,\mathrm{H_2}}}$ bei 6000 K. Damit ist mit Gleichung (7) ΔT=12900 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=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. $\Delta_{\mathrm{R}}G^0 = -2\Delta_{\mathrm{f}}G^0_{\mathrm{H}}(T)$ bei dieser Temperatur aus der Tabelle für das H-Atom ablesen.

ZUSATZ 16: AUFGABEN-BEISPIEL FÜR KOMBINATION VON THERMODYNAMIK UND KINETIK (AUFGABE 10.2)

Aufgabenstellung

Die Rekombination von Wasserstoffatomen: Thermodynamik und Kinetik
Die Reaktion

$$2\mathrm{H} = \mathrm{H_2} \qquad (1)$$

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 abliefe. (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 = konstant, U = 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=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

   $$\mathrm{H + H + Ar \rightarrow H_2 + Ar} \qquad (2)$$

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

Musterlösung

1. Vollständige adiabatische Rekombination

$$2\mathrm{H} = \mathrm{H_2} \qquad (1)$$

Man beachte, dass $\frac{1}{2}\mathrm{H_2}$ =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

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

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	$= 2{,}997\,924\,58 \cdot 10^{8}$	$\mathrm{m\,s^{-1}}$
magnetische Feldkonstante	μ_0	$= 4\pi \cdot 10^{-7}$	$\mathrm{N\,A^{-2}}$
		$= 1{,}256\,637\,061\,4 \cdot 10^{-6}$	$\mathrm{V\,s\,A^{-1}\,m^{-1}}$
elektrische Feldkonstante	ε_0	$= \frac{1}{\mu_0 c^2}$	
		$= 8{,}854\,187\,817 \cdot 10^{-12}$	$\mathrm{A\,s\,V^{-1}\,m^{-1}}$
Gravitationskonstante	G	$= 6{,}672\,6 \cdot 10^{-11}$	$\mathrm{m^3\,kg^{-1}\,s^{-2}}$
Faraday-Konstante	F	$= 9{,}648\,530\,9 \cdot 10^{4}$	$\mathrm{C\,mol^{-1}}$
Avogadro-Zahl	N_A	$= 6{,}022\,136\,7 \cdot 10^{23}$	$\mathrm{mol^{-1}}$
Boltzmann-Konstante	k_B	$= 1{,}380\,658 \cdot 10^{-23}$	$\mathrm{J\,K^{-1}}$
Gaskonstante	R	$= N_A\,k$	
		$= 8{,}314\,510$	$\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$
Plancksches Wirkungsquantum	h	$= 6{,}626\,075\,5 \cdot 10^{-34}$	J s
	$\hbar$	$= \frac{h}{2\pi} = 1{,}054\,572\,66 \cdot 10^{-34}$	J s
Elementarladung	e	$= 1{,}602\,177\,33 \cdot 10^{-19}$	C
magnetisches Moment			
– des Elektrons	μ_e	$= 9{,}284\,770\,1 \cdot 10^{-24}$	$\mathrm{A\,m^2}$
– des Protons	μ_p	$= 1{,}410\,607\,61 \cdot 10^{-26}$	$\mathrm{A\,m^2}$
– des Neutrons	μ_n	$= 9{,}662\,370\,7 \cdot 10^{-27}$	$\mathrm{A\,m^2}$
Bohrsches Magneton	μ_B	$= \frac{e\hbar}{2\,m_e}$	
		$= 9{,}274\,015\,4 \cdot 10^{-24}$	$\mathrm{A\,m^2}$
Kernmagneton	μ_N	$= \frac{e\hbar}{2\,m_p}$	
		$= 5{,}050\,786\,6 \cdot 10^{-27}$	$\mathrm{A\,m^2}$
g-Faktor des Elektrons	g_e	$= 2{,}002\,319\,304\,386$	
Ruhemasse			
– des Elektrons	m_e	$= 9{,}109\,389\,7 \cdot 10^{-31}$	kg
– des Protons	m_p	$= 1{,}672\,623\,1 \cdot 10^{-27}$	kg
– des Neutrons	m_n	$= 1{,}674\,928\,6 \cdot 10^{-27}$	kg
Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante	α	$= \frac{\mu_0 c\, e^2}{2\,h}$	
		$= 7{,}297\,353\,08 \cdot 10^{-3}$	
	$\frac{1}{\alpha}$	$= 137{,}035\,989\,5$	
Rydberg-Konstante	R_∞	$= \frac{m_e c\,\alpha^2}{2\,h}$	
		$= 1{,}097\,373\,153\,4 \cdot 10^{7}$	$\mathrm{m^{-1}}$
	cR_∞	$= 3{,}289\,841\,949\,9 \cdot 10^{15}$	$\mathrm{s^{-1}}$
Bohrscher Radius	a_0	$= \frac{\alpha}{4\pi R_\infty} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e_0^2}$	
		$= 0{,}529\,177\,249 \cdot 10^{-10}$	m
Stefan-Boltzmann-Konstante	σ	$= \frac{\pi^2}{60}\frac{k^4}{\hbar^3 c^2}$	
		$= 5{,}670\,51 \cdot 10^{-8}$	$\mathrm{W\,m^{-2}\,K^{-4}}$
Compton-Wellenlänge			
– des Elektrons	$\lambda_{C,e}$	$= \frac{h}{m_e c} = 2{,}426\,310\,58 \cdot 10^{-12}$	m
– des Protons	$\lambda_{C,p}$	$= \frac{h}{m_p c} = 1{,}321\,410\,02 \cdot 10^{-15}$	m
– des Neutrons	$\lambda_{C,n}$	$= \frac{h}{m_n c} = 1{,}319\,591\,10 \cdot 10^{-15}$	m

Gravitationskonstante	G	6.673(10)	$\cdot 10^{-11}$	$\mathrm{Nm^2\,kg^{-2}}$
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c =$	2.99792458	$\cdot 10^{8}$	$\mathrm{m\,s^{-1}}$
Magnetische Feldkonstante	$\mu_0 =$	4π	$\cdot 10^{-7}$	$\mathrm{Vs\,A^{-1}m^{-1}}$
Elektrische Feldkonstante	$\varepsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$	8.85418782...	$\cdot 10^{-12}$	$\mathrm{As\,V^{-1}m^{-1}}$
Elementarladung	e	1.602176462(63)	$\cdot 10^{-19}$	C
Plancksches Wirkungsquantum	h	6.62606876(52)	$\cdot 10^{-34}$	Js
	$\hbar = h/2\pi$	1.054571596(82)	$\cdot 10^{-34}$	Js
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)		$\mathrm{m^{-1}}$
Rydbergkonstante für unendlich große Kernmasse	R_∞	10973731.568549(83)		$\mathrm{m^{-1}}$
Normwert der Fallbeschleunigung	$g_n =$	9.80665		$\mathrm{m\,s^{-2}}$
Normdruck	$p_n =$	101325		$\mathrm{N\,m^{-2}}$
Normtemperatur ($\triangleq 0\,^0$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)	$\cdot 10^{-3}$	$\mathrm{m^3\,mol^{-1}}$
Avogadro-Konstante	N_A	6.02214199(47)	$\cdot 10^{23}$	$\mathrm{mol^{-1}}$
Boltzmann-Konstante	k	1.3806503(24)	$\cdot 10^{-23}$	$\mathrm{J\,K^{-1}}$
Universelle Gaskonstante	R	8.314472(15)		$\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$
Faraday-Konstante	F	96485.3415(39)		$\mathrm{C\,mol^{-1}}$
Stefan-Boltzmann-Konstante	σ	5.670400(40)	$\cdot 10^{-8}$	$\mathrm{W\,m^{-2}K^{-4}}$
Konstante des Wienschen Verschiebungsgesetzes	b	2.8977686(51)	$\cdot 10^{-3}$	Km
Solarkonstante	E_0 (auch S)	1.380(10)	$\cdot 10^{3}$	$\mathrm{W\,m^{-2}}$

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!

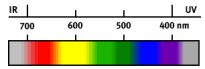
Berechnung:
- ➔ Gaussverfahren auf Koeffizientenmatrix $(A - \lambda \cdot I_n)$ anwenden.
- ➔ Parameter frei wählen und die anderen Komponenten damit ausdrücken.
- ➔ Geometrische Vielfachheit zeigt sich in der Anzahl zu wählender freier Parameter

Regeln:
- ➔ 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
- ➔ 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}.

Nice to know:
- ➔ Diese Formeln werden beispielsweise benötigt, wenn eine Substanz mit einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt wird und dadurch eine Reaktion hervorgerufen wird.
- ➔ Vergleiche Übungsserie 14 (Probeprüfung), 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: $E = k \cdot T$

Mittlere thermische Energie der Translation: $E = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$

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.
k entspricht in beiden links aufgeführten Gleichungen der Boltzmann-Konstanten (siehe Seite 36)

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!

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.

ALLGEMEIN ⇨ KONZENTRATIONSANGABEN FÜR STOFFE

Konzentration (Molarität / Stoffmengenkonzentration) des Stoffes B:

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

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

Teilchenzahldichte (Teilchen pro Volumen):

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

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

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

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

$$[x_B] = [\text{Zahl}] = [\ ] \Rightarrow \text{dimensionslos}$$

Beachte zudem:
Die Molenbrücke aller vorhandenen Substanzen müssen gleich 1 sein d.h., $x_1 + x_2 + x_3 + \ldots + x_n = 1$ also $\sum_i x_i = 1$

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

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

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

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

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

$$[x_B] = [\text{Zahl}] = [\ ] \Rightarrow \text{dimensionslos}$$

Dichte / Massenkonzentration (Masse pro Volumen):

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

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

Volumenanteil (Volumen in Bezug auf das gesamte Volumen):

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

$$[x_B] = [\text{Zahl}] = [\ ] \Rightarrow \text{dimensionslos}$$

Partialdruck:

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

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

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

Molprozent, Massenprozent und Volumenprozent:

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

Reaktionen ⇨ Stöchiometrische Reaktionsgleichungen

Nice to know:
- ➔ Stöchiometrische Gleichungen werden zur quantitativen Beschreibung von chemischen Reaktionen verwendet
- ➔ Stöchiometrische Gleichungen sind symbolische, keine algebraischen Gleichungen
- ➔ 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	⇨ $\nu_i < 0$
Produkte:	Positive, stöchiometrische Koeffizienten	⇨ $\nu_i > 0$

Weitere Schreibweisen:

$$-\nu_{R1} \cdot B_{R1} - \nu_{R2} \cdot B_{R2} - \ldots = \nu_{P1} \cdot B_{P1} + \nu_{P2} \cdot B_{P2} + \ldots$$
$$\nu_1 \cdot B_1 + \nu_2 \cdot B_2 + \nu_3 \cdot B_3 + \nu_4 \cdot B_4 + \nu_5 \cdot B_5 + \ldots = 0$$

R steht für Reaktand,
P steht für Produkt

Zur Symbolik:

=	„Normale“ Verwendung für stöchiometrische Gleichungen
⟶	Reaktionsgleichung als Elementarprozess (ν_i nur ganze Zahlen)
⇌	Alternative zum Gleichheitszeichen (erlaubt Aussage über Gleichgewichts-Lage)

Reaktionslaufzahl ξ:

$$d\xi = \frac{1}{\nu_i} \cdot dn_i \quad \Leftrightarrow \quad \Delta\xi = \frac{1}{\nu_i} \cdot \Delta n_i \quad \Leftrightarrow \quad \Delta n_i = \nu_i \cdot \xi$$
$$n_i = n_{i0} + \Delta n_i = n_{i0} + \nu_i \cdot \xi$$
$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$$

- ξ ⇨ Reaktionslaufzahl
- ν_i ⇨ Stöchiometrischer Koeffizient für den Stoff i
- n_{i0} ⇨ Stoffmenge für Stoff i im Reaktionsgemisch am Anfang
- n_i ⇨ Stoffmenge nach gewissem Reaktionsfortschritt

Massenerhaltung: $\sum_i \nu_i \cdot M(B_i) = 0$

$M(B_i)$ = Molmasse des Stoffs 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 ⇨ 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 ⟶ verwendet.

Beispiel: $O_2 + O \longrightarrow O_3$ (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: $^3/_2\ O_2 = O_3$ (Bildungsreaktion für Ozon)
$C(s) + ½\ H_2\ (g) + 3/_2\ F_2\ (g) = HCF_3$ (Bildungsreaktion für HCF_3)

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:

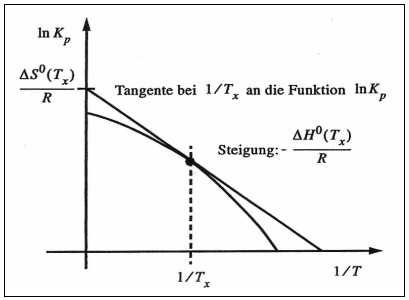
$$K_P = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ominus}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ominus}{R \cdot T}\right)$$

↓

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

Beachte:
Anstatt das Symbol ⊖ steht ⊙, wobei dies für Standardbedingungen steht

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. $A_1 + B \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \rightarrow A_4 \rightarrow \ldots \rightarrow A_n \rightarrow$ 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 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 ⇨ $1\ s = 9192631770 \cdot \tau(^{133}Cs)$

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:

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

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

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

A = Absorbanz
I_0 = Einfallende Intensität
I = Austretende (transmittierte) Intensität
$\sigma(\nu)$ = Frequenzabhängiger Absorptionsquersch.
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

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

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

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

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

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

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

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:

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

↓

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

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

Für zwei Stoffe B_1 und B_2 gilt:

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

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 Aggregatszustand als nicht mischbare Flüssigkeiten mit Phasengrenze vorliegen können.

Beispiel: $3\ H_2\ (g) + N_2\ (g) = 2\ NH_3\ (g)$

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 Aggregatszustand als nicht mischbare Flüssigkeiten mit Phasengrenze vorliegen können.

Beispiel: $F_2O_3\ (s) + 3\ CO\ (g) = 2\ CO_2\ (g) + 2\ Fe(s)$

Grundlagen ⇨ Grunddefinition Reaktionsgeschwindigkeit: Wandlungs-, Umsatz-, Reaktionsgeschw.

Nice to know:

- ➔ Reaktionsgeschwindigkeit ν_c könnte man auch mit Teilchenzahldichtekonzentration $C_i = N_A \cdot c_i$ definieren, man erhält dann ν_C.
- ➔ Reaktionsgeschwindigkeit ν_c ist nur für homogene Reaktionen definiert
- ➔ Umsatzgeschwindigkeit ν_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 ν_s

$$\nu_s(t) = \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{U,V} \geq 0$$

Beachte: Analog könnte man auch $\nu_A(t)$ definieren, indem T und V konstant wären und mit Helmholtz-Energie A anstatt S

Umsatzgeschwindigkeit ν_ξ

$$\nu_\xi(t) = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt}$$

Beachte: ν_ξ ist eine extensive Grösse und somit additiv für zwei unabhängige Teilsysteme I und II: $\nu_\xi(I + II) = \nu_\xi(I) + \nu_\xi(II)$

Reaktionsgeschwindigkeit ν_c

$$\nu_c(t) = \frac{1}{V} \cdot \nu_\xi(t) = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt}$$

Beachte: ν_c ist eine intensive Grösse und (falls definierbar) für jeden Ort („Punkt") des Reaktionssystems definiert.

Beispiele zu ν_ξ und ν_c:

- $3\ H_2\ (g) + N_2\ (g) = 2\ NH_3\ (g)$

$$\Rightarrow \nu_\xi(t) = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{dn_{H2}}{dt} = -\frac{dn_{N2}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dn_{NH3}}{dt}$$

$$\Rightarrow \nu_c(t) = \frac{1}{V} \cdot \nu_\xi(t) = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[NH_3]}{dt}$$

Da die vorliegende Reaktion homogen verläuft, sind sowohl ν_ξ als auch ν_c definiert.

- $F_2O_3\ (s) + 3\ CO\ (g) = 2\ CO_2\ (g) + 2\ Fe(s)$

$$\Rightarrow \nu_\xi(t) = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} = -\frac{dn_{Fe2O3}}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{dn_{CO}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dn_{CO2}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dn_{Fe}}{dt}$$

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

Da die vorliegende Reaktion heterogen verläuft, ist nur ν_ξ definiert (ν_c ist nicht definiert).

Nice to know:

- ➔ Die Reaktionsordnung kann nur definiert werden, falls das unten angegebene Geschwindigkeitsgesetz mit der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeit ν_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 ν_i eindeutig.
- ➔ Die Geschwindigkeitskonstante k wird auch als Geschwindigkeitskoeffizient bezeichnet.
- ➔ Die Reaktionsgeschwindigkeit ν_c könnte man auch hier wiederum mit der Teilchenzahldichtekonzentration $C_i = N_A \cdot c_i$ definieren, man erhält dann ν_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} = … bis …

Geschwindigkeitsgesetz:

$$\nu_c(t) = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} = k \cdot c_1^{m1} \cdot c_2^{m2} \cdot c_3^{m3} \cdot \ \ldots = k \cdot \prod_i c_i^{mi}$$

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

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

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

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:

$$m_1 + m_2 + m_3 + \ldots = \sum_i m_i = m \triangleq \text{Reaktionsordnung}$$

Es gilt: $m_i \neq \nu_i$

Beispiele zu m_i und m:

- $H + F_2 = HF + F \quad \Rightarrow \quad \nu_c = \frac{d[HF]}{dt} = k \cdot [H] \cdot [F_2]$ (experimentell bestimmt)

  $m_{HF} = m_F = 0$
  $m_{H2} = m_{F2} = 1$ und somit $m = \sum_i m_i = m_{HF} + m_F + m_{H2} + m_{F2} = 0 + 0 + 1 + 1 = 2$

- $2\,Br_2 + 2\,H_2O + BrO_3^- + H^+ = 5\,HOBr \quad \Rightarrow \quad \nu_c = k \cdot \frac{[BrO_3^-] \cdot [Br_2] \cdot [H^+]}{[HOBr]}$ (exp. bestimmt)

  $m_{BrO3^-} = m_{Br2} = m_{H+} = 1$
  $m_{H2O} = 0$ und somit $m = \sum_i m_i = m_{BrO3} + m_{Br2} + m_{H+} + m_{H2O} + m_{HOBR} = 2$
  $m_{HOBR} = -1$

- $CH_4 = CH_3 + H$ (in Argon) $\Rightarrow \quad \nu_c = k \cdot [CH4]^{1.02} \cdot [Ar]^{0.65}$ (experimentell bestimmt)

  $m_{CH4} = 1.02$
  $m_{Ar} = 0.65$ und somit $m = \sum_i m_i = m_{CH4} + m_{Ar} + m_{CH3} + m_H = 1.67$
  $m_{CH3} = m_H = 0$

- $N_2O_4 = 2\,NO_2$ (in Argon) $\Rightarrow \quad \nu_c = k_a \cdot [N_2O_4] \cdot [Ar] - k_b \cdot [NO_2]^2 \cdot [Ar]$ (exp. bestimmt)

  ⇨ m_i und m sind nicht definiert, denn das Geschwindigkeitsgesetz ist nicht von der Form $\prod_i c_i^{mi}$

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 führ 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:

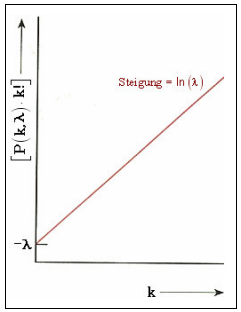
$$P(k,\lambda) = \frac{(\lambda)^k}{k!} \cdot \exp(-\lambda)$$

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:

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

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

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:

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

Die Poissonverteilung folgt als Grenzwert der Binominalveteilung, wobei (n · p) konstant bleibt

Mittelwert der Poisson-Verteilung:

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

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 05: Statistik ⇨ 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:

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

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

$$Q_{xy} = \sum x\cdot y - \frac{1}{n}\cdot\left(\sum x\right)\cdot\left(\sum y\right)$$
$$Q_{yx} = Q_y - a\cdot Q_{xy}$$
$$s_{yx} = \sqrt{\frac{Q_{yx}}{n-2}}$$

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.

Grundlagen ⇨ Geschwindigkeitsgesetze von Elementarreaktionen (und kombinierten Elementarr.)

Nice to know:
- ➔ Die Angabe von Geschwindigkeitsgesetzen in der unten aufgeführten Form ist in der Regel nur gültig, falls eine Elementarreaktion betrachtet wird. Vergleiche Seite 8 oder unten aufgeführte Info.
- ➔ Für komplizierte Reaktionen: Suche entsprechendes Geschwindigkeitsgesetz auf den Seiten 12ff

Elementarreaktionen: (analog und ergänzend zu Seite 8)

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 ⟶ verwendet.
Bestimmtes, gegebenes Reaktionssystem entspricht in der Regel nicht den Elementarreaktionen. Die entsprechenden Gleichungen müssen meist in mehrere, kleinere Teilreaktionen aufgeteilt werden.
In der Regel verlaufen Elementarreaktionen ohne Rückreaktionen, d.h. eine Hinreaktion und eine allfällige Rückreaktion werden in zwei separate Reaktionen aufgeteilt.

Ohne Rückreaktion:

Falls keine Rückreaktion stattfindet, wird im entsprechenden Geschwindigkeitsgesetz für $k_{rück}$ der Wert 0 eingesetzt, wodurch der gesamte Term mit $k_{rück}$ wegfällt. Dies ist bei Elementarreaktionen immer der Fall, da Hin- und Rückreaktion in zwei separate Gleichungen aufgetrennt werden.
Falls jedoch auch Rückreaktion betrachtet wird, handelt es sich um Kombination von Elementarreakt.

Kombination:

Mehrere Elementarreaktionen können kombiniert werden z. einer Gesamtreaktion, wobei Geschwindigkeitsgesetze ebenfalls kombiniert werden können. Siehe Übungsserie 15, Aufgaben 15.6.8 und 15.6.9.

Betrachtete Reaktion:

$$\underbrace{a\,A + b\,B + c\,C + d\,D + \ldots}_{\text{Reaktanden}} \underset{k_{rück}}{\overset{k_{hin}}{\rightleftharpoons}} \underbrace{q\,Q + r\,R + s\,S + t\,T + \ldots}_{\text{Produkte}}$$

- Kleine, blaue Buchstaben: Stöchiometrische Koeffizienten
- Grosse Buchstaben: Vorliegende Substanzen

Geschwindigkeitsgesetz:

$$v_c^{(x)} = -\frac{1}{a}\frac{d[A]^{(x)}}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]^{(x)}}{dt} = -\frac{1}{c}\frac{d[C]^{(x)}}{dt} = \ldots = \frac{1}{q}\frac{d[Q]^{(x)}}{dt} = \frac{1}{r}\frac{d[R]^{(x)}}{dt} = \frac{1}{s}\frac{d[S]^{(x)}}{dt} = \ldots$$

$$= k_{x,hin}\cdot[A]^a\cdot[B]^b\cdot[C]^c\cdot[D]^d\cdot\ldots \underbrace{-k_{x,rück}\cdot[Q]^q\cdot[R]^r\cdot[S]^s\cdot[T]^t\cdot\ldots}_{\text{Fällt in der Regel weg, da bei Elementarreaktionen keine Rückreaktionen stattfinden}}$$

Zu Beachten:
- Konzentrationen auf der differenziellen Seite der Gleichungen, v_c und auch die Geschwindigkeitskonstanten k müssen mit den entsprechenden Gleichungs-Nummern (x) gemäss der Aufgabenstellung versehen werden !!! Die Nr. wird als hochgestellter Index in einer runden Klammer geschrieben.
- Schreibe jeweils auch die entsprechende stöchiometrische Gleichung auf (verwende dabei das Gleichheitszeichen und nicht mehr den Pfeil, vergleiche dazu Seite 8).
- Für die differentiellen Terme (erste Zeile bei den oben angegebenen Gleichungen) soll die Reaktionsgleichung so geschrieben werden, dass jeder Reaktand, beziehungsweise jedes Produkt nur einmal auf jeder Seite der Reaktionsgleichung auftritt. Falls bestimmte Substanzen mehrere Male auf einer Seite der Reaktionsgleichung geschrieben sind, sollten diese zusammengefasst werden (passe dabei den stöchiometrischen Koeffizienten an). Evtl. fallen bestimmte differentielle Terme weg !!!
  Wichtig: Dies gilt nur für die differentiellen Terme. Für den zweiten Teil der Gleichung muss die Reaktionsgleichung gemäss Aufgabenstellung betrachtet werden!
- Falls eine Substanz auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung in gleichen Mengen vorkommt oder direkt über Reaktionspfeil geschrieben ist (betrifft Kalaysatoren), wird die entsprechende Konzentration nur im Term mit der Geschwindigkeitskonstanten berücksichtig (vergleiche entsprechendes Bsp.)
- Falls keine Rückreaktion stattfindet, wird im entsprechenden Geschwindigkeitsgesetz für $k_{rück}$ der Wert 0 eingesetzt, wodurch der gesamte Term mit $k_{rück}$ wegfällt (wurde bereits weiter oben erwähnt)

Beispiele (Achtung: Nummern der Gleichungen fehlen hier!)

- $Cl + C_2H_4 \xrightarrow{k} C_2H_4Cl^* \quad \Rightarrow \quad v_c = -\frac{d[Cl]}{dt} = -\frac{d[C_2H_4]}{dt} = \frac{d[C_2H_4Cl^*]}{dt} = k\cdot[Cl]\cdot[C_2H_4]$
- $Cl_2 + M \xrightarrow{k} 2\,Cl + M \;\hat{=}\; Cl_2 \xrightarrow{[M]} 2\,Cl \quad \Rightarrow \quad v_c = -\frac{d[Cl_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[Cl]}{dt} = k\cdot[M]\cdot[Cl_2] = k_{eff}\cdot[Cl_2]$
- $2\,NO_3 \xrightarrow{k} 2\,NO_2 + O_2 \quad \Rightarrow \quad v_c = -\frac{1}{2}\frac{d[NO_3]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt} = k\cdot[NO_3]^2$

GESCHW.-GESETZE ⇨ ÜBERSICHT ÜBER VERSCHIEDENE, ALLGEMEINE GESCHWINDIGKEITSGESETZE

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

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, wen 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 -∞ bis +∞ 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-Name ein, z.B. **REG1**. Beachte: Variablen-Name 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.

Verhältnis von 2 Substanzen:

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

Verschiedene Zerfallsarten:

α-Zerfall	${}^{A}_{Z}E_1 \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}E_2 + {}^{4}_{2}He^{2+}$	Es wird ein α-Teilchen (${}^{4}_{2}He^{2+}$) 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	${}^{A}_{Z}E_1 \rightarrow {}^{A'}_{Z'}E_2 + {}^{A''}_{Z-Z'}E_3 + (A - A' - A'')\cdot n$	
Protonenzerfall	${}^{A}_{Z}E_1 \rightarrow {}^{A-1}_{Z-1}E_2 + p^+$	Proton p^+ wird emittiert.
Kernfusion (Beispiele)	${}^{1}_{1}H + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{2}_{1}H + e^-$ ${}^{1}_{1}H + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He$ ${}^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + n$	Bei der dritten Reaktion handelt es sich um eine sog. thermonukleare Reaktion, die nur bei Temp. T > 40'000'000 K ablaufen kann

Altersbestimmungen:

${}^{14}C$-Methode (Radiokarbon-Methode)	${}^{14}_{7}N + n \rightarrow {}^{14}_{6}C + p$	Entscheidende Reaktion in Atmosphäre (${}^{14}C$-Bildung)
	$t_{1/2}\left({}^{14}_{6}C\right) = 5730\ a$	Halbwertszeit für ${}^{14}C$
	Altersbestimmung: $\frac{{}^{14}C}{{}^{12}C}$	Altersbestimmung via Verhältnis von ${}^{14}C$ zu ${}^{12}C$ (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	${}^{40}_{19}K \rightarrow$ 11%: ${}^{40}_{18}Ar$; 89%: ${}^{40}_{20}Ca$	Zerfall von ${}^{40}K$ (Konkurrenz-Zerfall)
	$k_{tot} \approx 5.4153\cdot 10^{-10}\ a^{-1}$	Totale Geschw.-Konstante k_{tot}
	Altersbestimmung: $\frac{{}^{40}Ar}{{}^{40}K}$	Altersbestimmung via Verhältnis von ${}^{40}Ar$ zu ${}^{40}K$ (Grundsatz)
	$t = \ln\left(\frac{1}{0.11}\cdot\left(\frac{N_{Ar}(t)}{N_K(t)}\right)+1\right)\cdot\frac{1}{k_{tot}}$	Gleichung zur Bestimmung des Alters

GESCHW.-GESETZE ⇨ REAKTIONEN NULLTER ORDNUNG

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Reaktionspartner unabhängig, so spricht man von einer Reaktion nullter Ordnung. Während einer Zeitspanne wird also stets die gleiche Stoffmenge umgesetzt, unabhängig von der jeweiligen Konzentration des Stoffes.

Bei Reaktionen Nullter Ordnung handelt es sich um heterogene Reaktionen. Sie können auftreten auf bei:

- Reaktionen an Feststoffoberflächen
- Enzymreaktionen
- Photochemischen Reaktionen

Der Reaktionsumsatz wird nicht durch die Konzentration des umzusetzenden Stoffes bestimmt, sondern durch die zur Verfügung stehende Oberfläche, die (konstante) Enzymkonzentration (Enzyme sind Biokatalysatoren) oder die eingestrahlte Menge an Lichtquanten.

Beachte, dass bei Reaktionen Nullter Ordnung keine Rückreaktionen möglich sind. Falls Rückreaktionen bei einer Reaktion auftreten, kann es sich nicht um eine Reaktion Nullter Ordnung handeln.

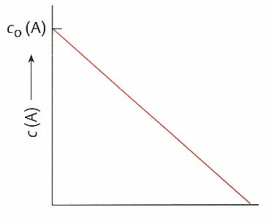
$A \xrightarrow{k} \text{Produkte}$ **Reaktionstyp 1 ➔ 0. Ordnung ohne Rückreaktion**

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

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

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

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

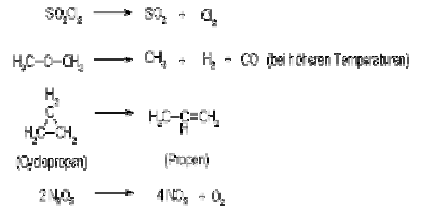


GESCHW.-GESETZE ⇨ REAKTIONEN ERSTER ORDNUNG (MONOMOLEKULARE UND UNIMOLEKULARE REAKTIONEN)

Man bezeichnet die Reaktionen Erster Ordnung auch als sogenannte monomolekulare beziehungsweise unimolekulare Reaktionen. Dabei ist jeweils ein Teilchen am wesentlichen Reaktionsschritt beteiligt, die Molekularität beträgt somit eins. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei proportional zur Konzentration des jeweiligen Stoffes.
Es sollte beachtet werden, dass monomolekulare Reaktionen praktisch immer erster Ordnung sind, während hingegen bei unimolekularen Reaktionen auch neben Reaktionen 1. Ordnung ein Übergang zur 2. Ordnung möglich ist.

Beispiele für Reaktionen Erster Ordnung:

- Ein typisches Beispiel für Reaktionen Erster Ordnung ist der Zerfall radioaktiver Kerne. Die entsprechenden Formeln und Zusammenhänge sind unter „Zusatz 1: Radioaktive Zerfälle“ auf der Seite 55 aufgeführt.
- Weitere typische Reaktionen erster Ordnung sind Zerfallsreaktionen komplizierter Moleküle in einfachere, sowie Umlagerungen (siehe Darstellung rechts).



$A \xrightarrow{k}$ Produkte — Reaktionstyp 2 ➔ 1. Ordnung ohne Rückreaktion

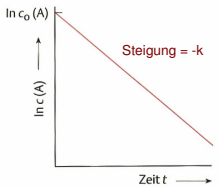
➔ Stöchiometrische Gl. $A = \text{Produkte}$

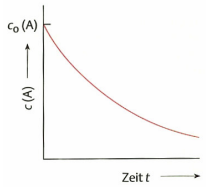
➔ Differentialgleichung $v_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$

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

$A \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} B$ — 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. $\ln([A] - [A]_{eq}) = \ln([A]_0 - [A]_{eq}) - (k_a + k_b) \cdot (t - t_0)$ ⇨ Lineare Kurve

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

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

➔ Gleichgewichtskonst. $K = \frac{k_a}{k_b} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = x_{A(eq)}^{-1} - 1 = \frac{1}{x_{B(eq)}^{-1} - 1}$ ⇨ 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!

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 t_0 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 ½ 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 ½ 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 = $3.7 \cdot 10^{10}$ Bq

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

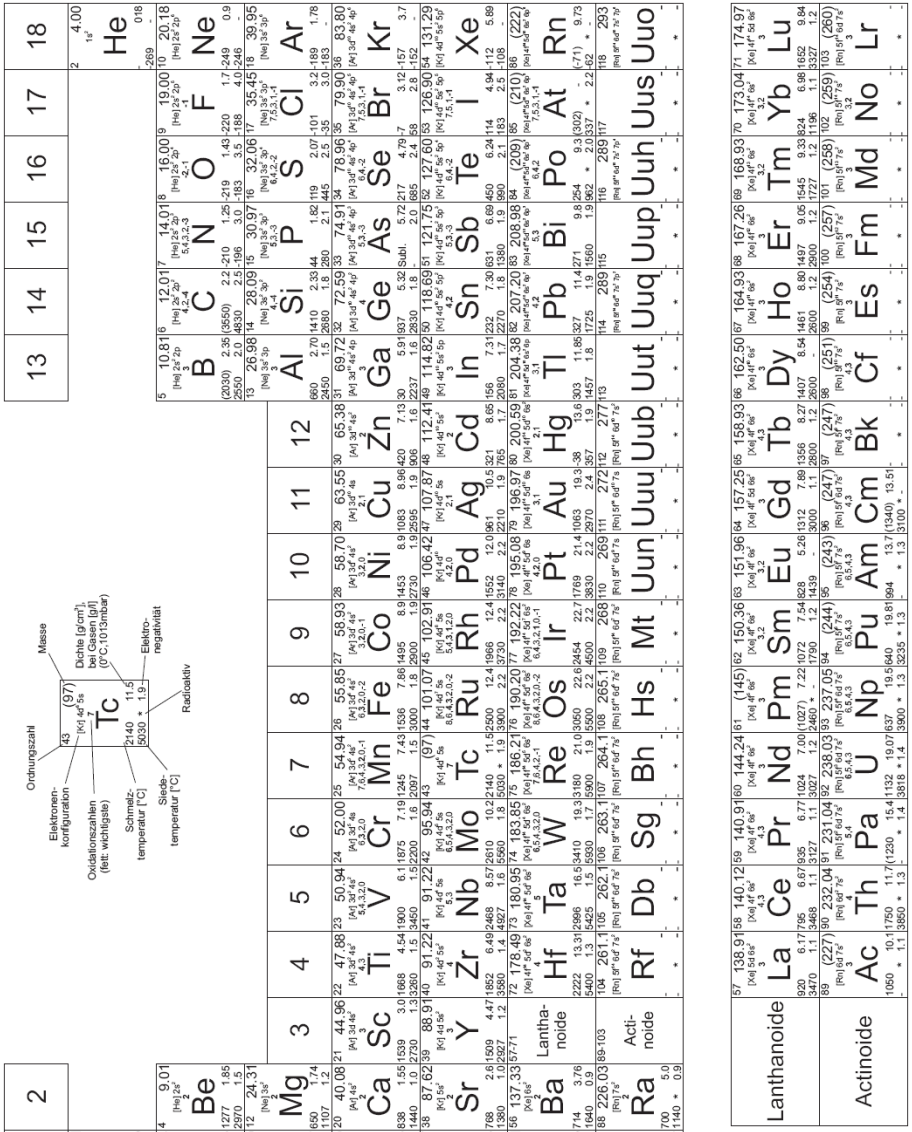
Die 2. Gleichung bezüglich Aktivität mit dem Titel „Aktivität (spezifische)“ beschreibt logischerweise die spezifische Aktivität. Dies ist die Aktivität einer bestimmten Anzahl mol der Substanz. Dies kann schliesslich auf andere Bezugsgrössen umgerechnet werden, z.B. erhält man durch Division durch eine 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): $t = \frac{1}{k} \cdot \ln\left(\frac{A(t_0)}{A(t)}\right)$ mit $k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$

Aktivität (Bruchteil mark. Mol.): Radioaktive Moleküle $= \frac{A_{mol}^{Probe}(t)}{A_{mol}(t)}$

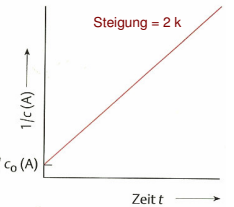
Die 5. Gleichung bezüglich Aktivität gibt an, welcher Bruchteil der Moleküle einer Probe mit der Aktivität A^{Probe} und einer spezifischen Aktivität A_{mol} der entspr. Substanz radioaktiv sind.



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.

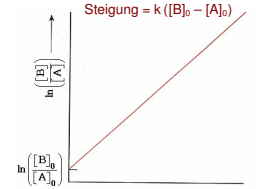
$A + A \xrightarrow{k}$ Produkte **Reaktionstyp 4 ➔ 2. Ordnung ohne Rückreaktion und mit nur 1 Reaktand**

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



$A + B \xrightarrow{k}$ Produkte **Reaktionstyp 5 ➔ 2. Ordnung ohne Rückreaktion und mit 2 Reaktanden**

➔ 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	$\nu_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k\cdot[A]\cdot[B]$ $= k\cdot([A]_0 - x)\cdot([B]_0 - x)$
➔ Lösung der Diffgl.	$\ln\left(\frac{[B]_0 - x}{[A]_0 - x}\right) - \ln\left(\frac{[B]_0}{[A]_0}\right) = ([B]_0 - [A]_0)\cdot k\cdot(t-t_0)$ ↓ $\ln\left(\frac{[B]}{[A]}\right) = ([B]_0 - [A]_0)\cdot k\cdot(t-t_0) + \ln\left(\frac{[B]_0}{[A]_0}\right)$



$A + B \xrightarrow{k} \text{Produkte}$

$[A]_0 = [B]_0$

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	$\nu_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k\cdot[A]^2 = k\cdot[B]^2$
➔ 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	$t_{1/2} = \frac{1}{k\cdot[A]_0} = \frac{1}{k\cdot[B]_0}$

$A + B \xrightarrow{k} \text{Produkte}$

$[B]_0 >> [A]_0$

Reaktionstyp 7 ➔ **2. Ordnung ohne Rückreaktion und mit 2 Reaktanden**
➔ **Spezialfall 2: $[B]_0 >> [A]_0$**

➔ 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	$\nu_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k\cdot[A]\cdot[B] \approx k\cdot[B]_0\cdot[A] = k_{eff}\cdot[A]$
➔ Lösung der Diffgl.	$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) \approx -k\cdot[B]_0\cdot(t-t_0) = -k_{eff}\cdot(t-t_0)$ mit $k_{eff} = k\cdot[B] \approx k\cdot[B]_0$
➔ Halbwertszeit	$t_{1/2} = \frac{1}{k_{eff}}\cdot\ln(2) = \frac{0.693}{k_{eff}}$
➔ 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)

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:

$R_1 \underset{k2}{\overset{k1}{\rightleftharpoons}} A + B$ Abspaltung und Substitution

$A + R_2 \xrightarrow{k3} P$ Reaktion

R_1 und R_2 stehen für Reaktanden. Dieses Reaktionssystem entspricht z.B. einer S_N1-Substitution (siehe Seite 50)

Voraussetzungen:

$[R_1] \gg [A]$ ⇨ Daraus folgt: $\frac{[A]}{[R_1]} \approx \text{const} \ll 1$

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

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

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

Berechnung von Reaktiongsgeschwindigkeit 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]

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

Gesuchte effektive Geschwindigkeitskonstante ⇨ $k_{eff} = \frac{k_1\cdot k_3\cdot[R_2]}{k_2\cdot[B] + k_3\cdot[R_2]}$ 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:

$R_1 + R_2 \underset{k2}{\overset{k1}{\rightleftharpoons}} A$ Assoziation und Dissoziation

$A \xrightarrow{k3} P + NP$ Reaktion

R_1 und R_2 sind Reaktanden, NP ist Nebenprodukt. System entspricht z.B. einer S_N2-Substitution (s. Seite 51)

Voraussetzungen:

$[R_1], [R_2] \gg [A]$ ⇨ $\frac{[A]}{[R_1]} \approx \frac{[A]}{[R_2]} \approx \text{const} \ll 1$

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

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

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

Berechnung von Reaktiongsgeschwindigkeit und von k_{eff}:

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

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

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

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 wurden. 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 angegeben 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 $d[S]_{QS}/dt$ = … Achte dabei auf die Vorzeichen (siehe bei den unten angegeben 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] = …
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[Produkt]/dt haben. Hingegen weisen Terme für Teilreaktionen, bei welchen das Produkt verbraucht wird, gerade ein gegensätzliches Vorzeichen zum differentiellen Term d[Produkt]/dt auf.
5. Setze die gefundene Konzentration für [S] in die Differentialgleichung für das Produkt d[Produkt]/dt = … 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 sauberen 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:

$B + M \underset{k2}{\overset{k1}{\rightleftharpoons}} A + M$ Aktivierung und Desaktivierung

$A \xrightarrow{k3} P$ Reaktion

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

Voraussetzungen:

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

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

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

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

Berechnung von Reaktiongsgeschwindigkeit 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]

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

Produktbildung

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

Ausdruck für k_{eff}

$A + A \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} A_2$ **Reaktionstyp 8 ➔ 2. Ordnung mit Rückreaktion und mit nur 1 Reaktand**

➔ Stöchiometrische Gl. $2\,A = A_2$

➔ Umsatzvariable

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

➔ Differentialgleichung

$$\nu_c(t) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[A_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_a \cdot [A]^2 - k_b \cdot [A_2]$$
$$= k_a \cdot \left([A]_0 - 2 \cdot x\right)^2 - k_b \cdot \left([A_2]_0 + x\right)$$

➔ Lösung der Diffgl.

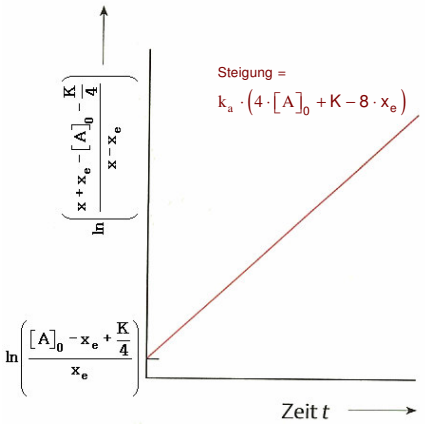
$$\ln\left(\frac{x - y_e}{x - x_e}\right) - \ln\left(\frac{y_e}{x_e}\right) = k_a \cdot \left(4 \cdot [A]_0 + K - 8 \cdot x_e\right) \cdot (t - t_0)$$ ⇨ Auflösen nach x: S. Seite 24

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

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

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

➔ Graphik



$A + B \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} C + D$ **Reaktionstyp 9 ➔ 2. Ordnung mit Rückreaktion und mit 2 Reaktanden**

➔ Stöchiometrische Gl. $A + B = C + D$

➔ Umsatzvariable

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

➔ Differentialgleichung

$$\nu_c(t) = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_a \cdot [A]\cdot[B] - k_b \cdot [C]\cdot[D]$$
$$= k_a \cdot \left([A]_0 - x\right)\cdot\left([B]_0 - x\right) - k_b \cdot \left([C]_0 + x\right)\cdot\left([D]_0 + x\right)$$

➔ Lösung der Diffgl.

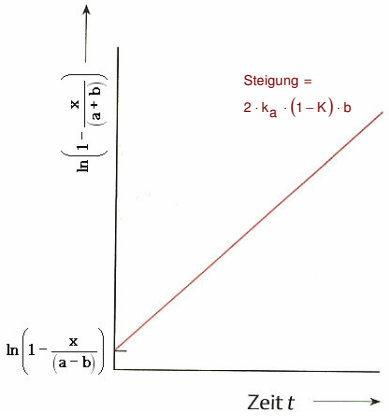
$$\ln\left(1 - \frac{x}{(a+b)}\right) - \ln\left(1 - \frac{x}{(a-b)}\right) = 2 \cdot k_a \cdot (1-K)\cdot b \cdot (t - t_0)$$

Mit $K = \frac{k_b}{k_a}$ ⇨ Gleichgewichtsk. K' = K^{-1}

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



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 E_2 zu.

➔ Weitere Informationen zur S_N2-Reaktion findet man im Skript, 5. Kapitel, Seiten 271 - 273

Fall 1: Elementarreaktion

$R - X + Y^- \underset{k2}{\overset{k1}{\rightleftharpoons}} R - Y + X^-$ Der „Mechanismus“ entspricht einer Elementarreaktion

Fall 2: Assoziations-Substitutions-mechanismus

$R-X + Y-H \underset{k2}{\overset{k1}{\rightleftharpoons}} RXYH$		Assoziation
$RXYH \xrightarrow{k3} R-Y + X-H$		Dissoziation
$R-X + Y-H = R-Y + X-H$		Bruttoreaktion

Effektive Reaktionsgeschwindigkeit k_{eff} für Fall 2:

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

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:

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

Reaktionsordnung für [RX] = 1
Reaktionsordnung für [YH] = 1
Reaktionsordnung für [RY] = 0
Reaktionsordnung für [XH] = 0
Gesamtreaktionsordnung = 1 + 1 + 0 + 0 = 2

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:

$x_i = C_i - C_i^{eq}$ Vergleiche zudem die 2. Bemerkung unter „Nice to know“.

Matrix-Dgl. für Auslenkungsvariable

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

Matrix-Dgl. für Auslenkungsvariable ⇨ λ_i

Diagonalisierung von **K** ⇨ Eigenwerte $\lambda_i = (\tau_i)^{-1}$

In Relaxationsexperimenten werden diese Relaxationszeiten gemessen

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:

$R-X \underset{k2}{\overset{k1}{\rightleftharpoons}} R^+ + X^-$ Abspaltung der Abgangsgruppe X^-

$R^+ + Y^- \xrightarrow{k3} R-Y$ Substitution mit neuem Substituenten

$R-X+Y^- = R-Y+X^-$ Bruttoreaktion

Effektive Reaktionsgeschwindigkeit:

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

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

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

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

⇨ 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

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

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

⇨ 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

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

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

⇨ 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

$A + M \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} B + M$ **Reaktionstyp 10 ➔ 2. Ordnung mit Rückreaktion und mit Katalysator**

➔ Stöchiometrische Gl. $A \overset{M}{=} B$

➔ Umsatzvariable

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

➔ Differentialgleichung

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

➔ Lösung der Diffgl.

$$\ln\left(\frac{[A]-[A]_{eq}}{[A]_0-[A]_{eq}}\right) = -(k_a + k_b) \cdot [M] \cdot (t - t_0)$$

$$\downarrow$$

$$[A]-[A]_{eq} = ([A]_0-[A]_{eq}) \cdot \exp\{-(k_a+k_b) \cdot [M] \cdot (t-t_0)\}$$

➔ 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: $H + H + H \rightarrow H_2 + H$

$A + A + M \xrightarrow{k} A_2 + M$ **Reaktionstyp 11 ➔ 3. Ordnung ohne Rückreaktion anh. Atomrekomb. vom Typ „2+1“**

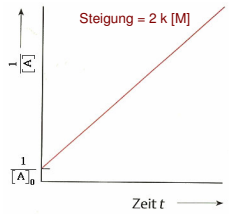
➔ Stöchiometrische Gl. $2\,A = A_2$

➔ Differentialgleichung

$$v_c(t) = -\frac{1}{2}\cdot\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[A_2]}{dt} = k\cdot[M]\cdot[A]^2 = k_{eff}\cdot[A]^2 \quad \text{mit} \quad k_{eff} = k\cdot[M]$$

➔ Lösung der Diffgl.

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



$A + A + A \xrightarrow{k} A_2 + A$ **Reaktionstyp 12 ➔ 3. Ordnung ohne Rückreaktion anhand Atomrekomb. vom Typ „3“**

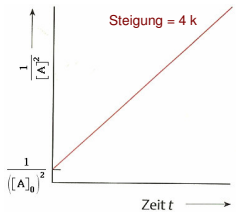
➔ Stöchiometrische Gl. $2\,A = A_2$

➔ 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.

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



$A + B + C \xrightarrow{k}$ Produkte $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0$ **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

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

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:

$X_Z + M \xrightarrow{k1} X^* + M$	Aktivierung
$X^* + M \xrightarrow{k2} X_Z + M$	Desaktivierung
$X^* \xrightarrow{k3} P$	Reaktion

Beachte:
Die Rückreaktion wird vernachlässigt, es handelt sich somit um ein offenes Systems

Differentialgleichungssystem:

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

↓

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

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

Lösung des Differentialgleichungssystem:

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

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:

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

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.

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

Graphische Auftragung von $1/k_{eff}$ 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
⇨ $[M]$ = klein

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

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

Grenzfall 2: Hochdruckbereich
⇨ $[M]$ = gross

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

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

Nice to know:

- ➔ Die verallgemeinerte Kinetik erster Ordnung ergibt sich, wenn N Stoffe A_L (L = 1, 2, 3, 4, … 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:

$$A_L \xrightarrow{-K_{ML}} A_M$$

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

Differentialgleichungs-system:

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

↓

Differentialgleichungs-system in Matrix-Schreibweise

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

↓

Differentialgleichungs-system in vereinfachter Matrix-Schreibweise

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

Lösung des Differential-gleichungssystem:

$$\mathbf{c}(t) = \exp(-\mathbf{K}\cdot t)\cdot\mathbf{c_0} = \mathbf{X}\cdot \mathrm{Diago}\left(\exp\{-\lambda_j\cdot t\}\right)\cdot\mathbf{X}^{-1}\cdot\mathbf{c_0}$$ 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

$$A + A + M \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} A_2 + M$$

Reaktionstyp 14 ➔ 3. Ordnung mit Rückreaktion anh. Atomrekomb. vom Typ „2+1“

➔ Stöchiometrische Gl. $2\,A \overset{M}{=} A_2$

➔ 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.

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

Mit $K = \frac{k_b}{k_a}$ ⇨ Gleichgewichts-konst. K' = K^{-1}

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

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

$$A + A + A \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} A_2 + A$$

Reaktionstyp 15 ➔ 3. Ordnung mit Rückreaktion anhand Atomrekomb. vom Typ „3“

➔ Stöchiometrische Gl. $2\,A = A_2$

➔ Differentialgleichung

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

➔ 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 $K = \frac{k_b}{k_a}$

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

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

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

Zusatz zu Geschw.-gesetzen 01: Allg. Informationen und Hinweise bzgl der Geschwindigkeitsgesetze

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 ½ $[A]_0$ ersetzt. Auflösen nach $t_{1/2}$ liefet 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 Umatzvariable angegeben.

$$x = \frac{\left(c_i - c_i^0\right)}{\nu_i}$$

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)

$$[S] \gg [A], [B], [C], \ldots \Rightarrow [S] \approx [S]_0 = \text{konst.}$$

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.

$$f(k,[S]) \Rightarrow f(k_{eff}) \Rightarrow [S] \text{ kommt nicht mehr vor}$$

$$\text{Neue Geschwindigkeitskonstante} = k_{eff} = k \cdot [S]$$

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

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 zusammensetzten 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:

$$A \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} B$$

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

Gesetz:

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

Beachte: In Formeln steht das Symbol ⊙ anstatt von ⊖

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.

THEORIE DES ÜBERGANGSZUSTANDES ⇨ EYRING-DIAGRAMME

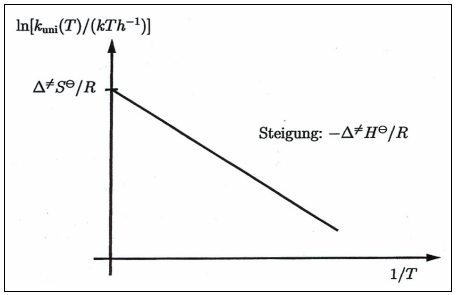
Nice to know:
- ➔ Trägt man ausgehend von der 2. Eyringschen Gleichung in einem sogenannten Eyring Diagramm $\ln[k_{uni}(T)/k \cdot T \cdot h^{-1}]$ als Funktion von 1/T auf, so erhält man eine näherungsweise lineare Darstellung mit dem Achsenabschnitt $\Delta^{\neq}S^{\circ}/R$ und der Steigung $-\Delta^{\neq}H^{\circ}/R$.
- ➔ Eyring Diagramme dienen hauptsächlich zur Bestimmung der Aktivierungsentropie $\Delta^{\neq}S°$ und der Aktivierungsenthalpie $\Delta^{\neq}H°$.
- ➔ 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:

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

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:

$$P_{fi} = \left|U_{fi}\right|^2 = \left|U_{if}\right|^2 = P_{if}$$

P_{fi} = Übergangswahrscheinlichkeit v. Quantenzustand f in Zustand i
$\left|U_{fi}\right|$ = Matrixelement 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)

ZUSATZ ZU GESCHW.-GESETZEN 02: MODIFIZIEREN VON GESCHWINDIGKEITSGESETZEN

Nice to know:
- ➔ Bei Geschwindigkeitsgesetzten mit einer entsprechenden Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ν_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 $\nu_c = \ldots$ 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 ν und der Geschwindigkeitskonstante k mit den entsprechenden, neuen Symbolen.

Beispiel:

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

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

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 ➞ [k]
  - Auch dt muss in Einheiten umgewandelt werden: dt ➞ s
- ➔ Auflösen der erhaltenen Gleichung nach [k] führt zur Einheit der neuen Geschwindigkeitskonstanten.

Beispiel:

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

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

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 $m \to 1$ gefunden werden.
- ➔ Siehe Übungsserie 5, Aufgabe 5.2

Benötigte Voraussetzung für folgende Formeln:

Reaktion: $A + B + C + \ldots = \text{Produkte}$

$[A]_0 = [B]_0 = [C]_0 = \ldots = c_0$

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

Entsprechendes Geschwindigkeitsgesetz:

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

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

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

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

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 aufgelöst

Gegebene Gleichung:

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

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

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

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

Aufgelöst nach x:

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

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

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

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:

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

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

 © by Thomi Albrecht

Theorie des Übergangszustandes ⇨ Anwendung auf bimolekulare Reaktionen

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:

$A + B \rightleftarrows$ Übergangszustand X $\rightleftarrows$ Produkte

1. Eyringsche Gleichung:

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

Dabei sind

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

Weiter gilt

- $E_0 \approx E_A$ ⇨ Gilt nur für grosses E_0
- $[k_{bi}] = [m^3 \cdot s^{-1}]$ ⇨ Dimension für k_{bi}

k_{bi} = Geschwindigkeitskonst.
k = Boltzmann-Konstante, siehe Seite 36
T = Temperatur
h = Planck'sches Wirkungsquantum, wobei dabei gilt $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J · 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 Arrhenius-parameter, wobei gilt $k(T) = A(T) \cdot \exp(\ldots)$, siehe auch Seite 41
$\neq$ = Bezeichnung für Übergangszustand

2. Eyringsche Gleichung:

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

$\Delta^{\neq}G°$ = Standard-Gibbs-Energie
$p°$ = Standarddruck
R = Gaskonstante

➔ Hinweis: In Formeln steht das Symbol ⊙ an Stelle von ⊖
➔ Siehe oben für weitere Variablen-Erklärungen

Verknüpfung mit Stosstheorie:

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

Verknüpfung von Stosstheorie mit Theorie des ÜZ
Beachte:
➔ μ = Reduzierte Masse
➔ Siehe oben für weitere Variablenerklärungen

Temperatur-abhängige Arrhenius-Parameter:

$$E_A(T) = \Delta^{\neq}H^{\ominus} + 2 \cdot R \cdot T$$

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

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.

 © by Thomi Albrecht

THEORIE DES ÜBERGANGSZUSTANDES ⇨ ANWENDUNG AUF UNIMOLEKULARE REAKTIONEN

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:

$$A \rightleftarrows \text{Übergangszustand } X \rightleftarrows \text{Produkte}$$

Reaktionsgeschwindigkeit v_c:

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

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

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

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 Variablenerklärungen

1. Eyringsche Gleichung:

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

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

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

k_{uni} = Geschwindigkeitskonst.
k = Boltzmann-Konstante, siehe Seite 36
T = Temperatur
h = Planck'sches Wirkungsquantum, wobei dabei gilt h = $6.626 \cdot 10^{-34}$ J · 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 Arrhenius-parameter, wobei gilt k(T) = A(T) · exp(…), siehe auch Seite 41
$\neq$ = Bezeichnung für Übergangszustand

Thermodynamische Schreibweise:

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

$\Delta^{\neq}G°$ = Standard-Gibbs-Energie, wobei anstatt dem Symbol ⊖ das Symbol ⊙ verwendet wird
R = Gaskonstante

➔ Siehe oben für weitere Variablen-Erklärungen!

2. Eyringsche Gleichung:

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

$\Delta^{\neq}S°$ = Aktivierungsentropie
$\Delta^{\neq}H°$ = Aktivierungsenthalpie

➔ Hinweis: In Formeln steht Symbol ⊙ anstatt ⊖
➔ Siehe oben für weitere Variablen-Erklärungen

Temperaturabhängige Arrhenius-Parameter:

$$E_A(T) = \Delta^{\neq}H^{\ominus} + R \cdot T$$

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

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.

EINFACHE METHODEN ⇨ INTEGRATIONSMETHODE (METHODE DER KLEINSTEN FEHLERQUADRATE)

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 eine 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 angeg. Gesetze als Ansatz gewählt werden. Siehe S. 12ff.
- ➔ Soll nach Bestimmung der Reaktionsordnung noch d. 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] / [mol · cm^{-3}]) aufgetr.)
  y-Achse: t Einheit: sec
- Für 2. Ordnung ➔ x-Achse: A^{-1} Einheit: mol^{-1} · cm^3
  y-Achse: t Einheit: sec
- Für 3. Ordnung ➔ x-Achse: A^{-2} Einheit: mol^{-2} · 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.

Nice to know:

- ➔ Mit dieser Methode können beliebige, reelle Reaktionsordnungen erhalten werden. In der Praxis findet man oft gebrochene oder beliebige reelle Reaktionsordnungen.
- ➔ 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.
- ➔ Diese Methode ist nicht für beliebige Reaktionen anwendbar. Es müssen bestimmte Bedingungen erfüllt sein (siehe diesbezüglich unten die nötige Voraussetzung.

Voraussetzung für Methode:

$$A + B + C + \ldots = \text{Produkte}$$

Bedingung: $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0 = \ldots c_0$

$$\downarrow$$

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

$$\downarrow$$

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

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

Vorgehen:

1. Experimentell müssen für verschiedene Anfangskonzentrationen $c_0 = [A]_0 = [B]_0 = \ldots$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:

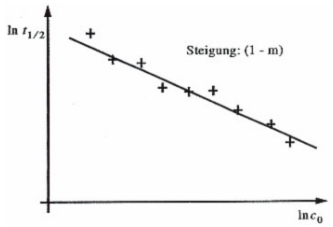
$$\ln\{t_{1/2}(c_0)\} = \ln(a) + (1-m) \cdot \ln(c_0) \quad \text{mit} \quad a = \frac{2^{m-1} - 1}{k \cdot (m-1)}$$

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

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 Flaschehals C_F = Gleichgewichtskonz. C
Druck am Flaschenhals p_F = Gleichgewichtsdruck p

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

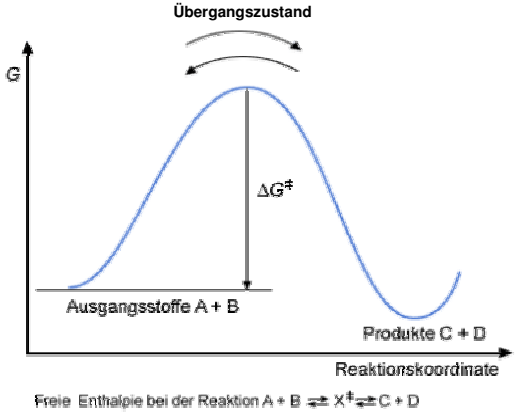
Die wahre Strömungsgeschwindigkeit v_s der Moleküle entspricht der mittleren thermischen Geschwindigkeit $\langle |v_{1D}| \rangle$, wobei eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung auftritt, bei der massgeblich 1D Maxwell-Boltzmann-V. gilt.

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

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 ⇌ X‡ ⇌ C + D

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.

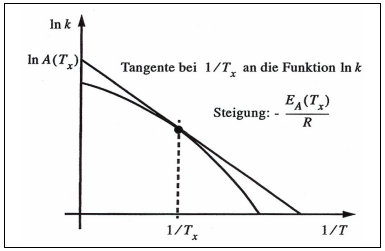
Logarithmiertes Arrheniusgesetz bei temperaturabhängigen Par.

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

Tangentialgleichung:

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

Graphische Darstellung des logarithmisierten Gesetzes und der Tangetialgleichung 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 logarithmiertem 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):

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

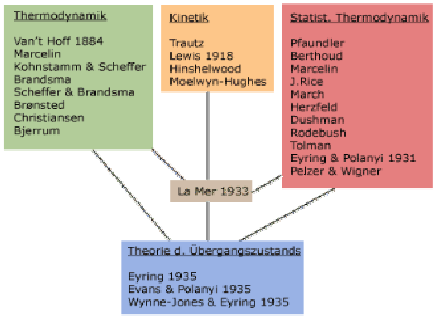
Beachte:
Gleichung kann verwendet werden, um A(T) aus experimentellen Daten zu bestimmen.

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.

EINFACHE METHODEN ⇨ ISOLATIONSMETHODE

Nice to know:

➔ Diese Methode erweist sich als sehr vielseitig.

➔ 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.

➔ Bei der Isolationsmethode wird für einen Teilschritt die Halbwertszeitmethode benötigt. Siehe dazu das entsprechende Vorgehen auf Seite 26.

➔ Leicht differenzierte Isolationsmethode: Siehe Übungs-Serie 10, Aufgabe 10.6

Voraussetzung für Methode:

$$-\nu_1 \cdot B_1 - \nu_2 \cdot B_2 - \nu_3 \cdot B_3 - \nu_4 \cdot B_4 - \ldots = \nu_l B_l + \nu_k B_k + \nu_n B_n + \ldots$$

Gegeben sei eine Reaktion der angegebenen Form

$$\downarrow$$

$$v_c = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d[B_i]}{dt} = k \cdot [B_1]^{m1} \cdot \ldots \cdot [B_h]^{mh} \cdot [B_f]^{mf} \cdot [B_i]^{mi} \cdot [B_k]^{mk}$$

Man erhält folgendes Geschwindigkeitsgesetz

Vorgehen:

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

$$[B1],\ [B_2],\ \ldots,\ [B_h],\ [B_f],\ [B_k] \gg [B_i]$$

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:

$$v_c = k_{eff} \cdot [B_i]^{mi} \quad \text{mit} \quad k_{eff} = k_m \cdot [B_1]^{m1} \cdot \ldots \cdot [B_h]^{mh} \cdot [B_f]^{mf} \cdot [B_k]^{mk}$$

k_m ist die Geschwind.-konstante zur wirklichen Reaktionsordnung

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

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

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:

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

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

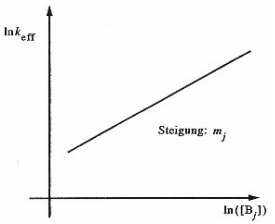
Vergleich mit den Formeln bei der Integrationsmethode (siehe Seite 25).

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 $\ln(k_{eff})$. Für jeden Stoff wird also die Konzentration variiert und eine entsprechende graphische Darstellung erstellt:

$$\ln(k_{eff}) = \ln(k') + m_1 \cdot \ln([B_1])$$
$$\ln(k_{eff}) = \ln(k') + m_2 \cdot \ln([B_2])$$
$$\ln(k_{eff}) = \ln(k') + m_3 \cdot \ln([B_3])$$
$$\ldots$$



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

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

EINFACHE METHODEN ⇨ ANFANGSGESCHWINDIGKEITEN

Nice to know:

➔ 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.

➔ 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:

$$-\nu_1 \cdot B_1 - \nu_2 \cdot B_2 - \nu_3 \cdot B_3 - \nu_4 \cdot B_4 - ... = \nu_l B_l + \nu_k B_k + \nu_n B_n + ...$$

Gegeben sei eine Reaktion der angegebenen Form

↓

$$v_c = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d[B_i]}{dt} = k \cdot [B_1]^{m1} \cdot [B_2]^{m2} \cdot [B_3]^{m3} \cdot [B_4]^{m4} \cdot [B_5]^{m5} \cdot ...$$

Man erhält folgendes Geschwindigkeitsgesetz

Vorgehen:

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

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

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

$$[B_2], [B_3], [B_4], [B_5], ..., [B_n] = \text{konst.}$$
$$[B_1] = \text{variabel}$$

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:

$$v_c^0 = f([B_1]) = k_{eff} \cdot [B_1]^{m1}$$

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

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

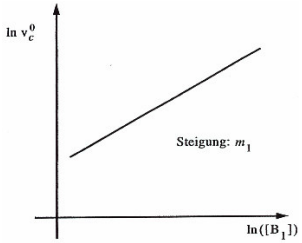
5. Trage die vorliegenden, experimentell ermittelten Werte in einer entsprechenden Graphik auf:

- 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, … m_n.

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

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

ARRHENIUSGLEICHUNG ⇨ ALLGEMEINES GESETZ

Nice to know:

➔ 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.

➔ 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).

➔ Das Arrheniusgesetz steht in völliger Analogie zur van't Hoff-Gleichung, welche die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_P beschreibt ⇨ Vergleiche Seite 61

➔ Die Aktivierungsenergie E_A nach Arrhenius muss von der Schwellenenergie E_0 (oder schlicht der Aktivierungsenergie) unterschiedenen werden

➔ 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 ⇨ Siehe Skript Kapitel 4, Seite 213f

Arrhenius-Gesetz

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

Arrheniusparameter:

- $A(T)$ ⇨ Schwach temperaturabhängig
- $\exp\left[-\frac{E_A(T)}{R \cdot T}\right]$ ⇨ Stark temperaturabhängig
- $E_A(T)$ ⇨ Schwach temperaturabhängig

ARRHENIUSGLEICHUNG ⇨ ARRHENIUSGESETZ MIT KONSTANTEN ARRHENIUSPARAMETERN

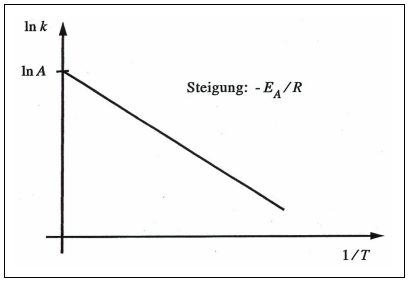
Nice to know:

➔ 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 logarithmisierten Gesetzes:



Stosstheorie ⇨ Modell mit Aktivierungsenergie und langsam wachsendem $\sigma_R(E)$

Nice to know:

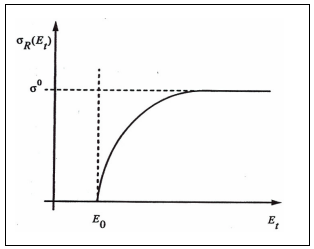
➔ In diesem Modell muss wie beim Modell mit der Aktivierungsenergie (siehe Seite 39) für die Reaktion eine Stossenergie E_t einen bestimmten Wert E_0 übersteigen, damit es zur Reaktion kommen kann. Wird allerdings die Energie E_0 erreicht, springt σ_R nicht gleich auf seinen Grenzwert σ^0, sondern wächst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

Stossquerschnitt σ(E) in Abhängigkeit der Energie E_t:

$$\sigma_R(E) = 0 \qquad \text{für } E_t < E_0$$

$$\sigma_R(E) = \sigma^0 \cdot \left(1 - \frac{E_0}{E}\right) \qquad \text{für } E_t \geq E_0$$

Graphische Darstellung von σ(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 ⇨ $\mu = m_A \cdot m_B/(m_A + m_B)$
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 σ(E) in Abhängigkeit der Energie E_t:

$$\sigma_R(E) = 0 \qquad \text{für } E_t < E_0$$

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

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:

$$k(T) = A(T) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad ⇨ \text{Entspricht Arrhenius-Gesetz}$$

Es gilt dabei: $A(T)$ ⇨ Schwach temperaturabhängig

$\exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$ ⇨ Stark temperaturabhängig

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

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:

$$k(c) = -\frac{1}{\langle c \rangle^m} \cdot \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

$\langle c \rangle$ = Konzentration des Stoffes i
m = Reaktionsordnung

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 entspreche 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 ⇨ Relaxationszeiten

$A \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} B$	⇨	$\tau_R = (k_a + k_b)^{-1}$
$A + M \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} B + M$	⇨	$\tau_R = \left((k_a + k_b)\cdot[M]\right)^{-1} = \left(\left(k'_a + k'_b\right)\right)^{-1}$ falls [M] im Überschuss
$A + A \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} A_2$	⇨	$\tau_R = \left(4\cdot k_a \cdot [A]_{eq} + k_b\right)^{-1}$
$A + B \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} C$	⇨	$\tau_R = \left(k_a \cdot \left([A]^{eq} + [B]^{eq}\right) + k_b\right)^{-1}$
$A + B \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} 2\,C$	⇨	$\tau_R = \left(k_a \cdot \left([A]_{eq} + [B]_{eq}\right) + 4\cdot k_b \cdot [C]_{eq}\right)^{-1}$
$A + B \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} C + D$	⇨	$\tau_R = \left(k_a \cdot \left([A]_{eq} + [B]_{eq}\right) + k_b \cdot \left([C]_{eq} + [D]_{eq}\right)\right)^{-1}$
$A + A + M \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} A_2 + M$	⇨	$\tau_R = \left(4\cdot k_a \cdot [A]_{eq}\cdot[M] + k_b \cdot [M]\right)^{-1} = \left(4\cdot k'_a \cdot [A]_{eq} + k'_b\right)^{-1}$ falls [M] im Überschuss
$A + A + A \underset{kb}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} A_2 + A$	⇨	$\tau_R = \left(4\cdot k_a \cdot [A]^2_{eq} + k_b \cdot [A]_{eq}\right)^{-1}$

Relaxationsmethoden :: Kleine äussere Störung ⇨ 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 ⇨ Temperatur-, Feld- und Drucksprungmethode

Nice to know:

- ➔ Diese Methoden beruhen auf einer kleinen, schnellen, genau definierten Veränderung der Temperatur, eines elektrischen Feldes oder des Drucks
- ➔ Man muss bei der Auswertung dieser Experimente stets die Rückreaktion berücksichtigen, da sich das Reaktionssystem stets in der Nähe des Gleichgewichts befindet.
- ➔ Die Relaxation bei unimolekularen Reaktionen verläuft immer nach Zeitgesetz 1. Ordnung
- ➔ 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 ⇨ τ_R
- ➔ Weitere Beispiele für diese Methoden sind im Skript im 3. Kapitel auf den Seiten 98 - 99

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

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: $\Delta x = \dfrac{c_i^{eq} - c_i^0}{\nu_i} = x_{eq} - x \quad \Rightarrow \quad \Delta x = \Delta x_0 \cdot \exp(-k_{eff}\cdot t) = \Delta x_0 \cdot \exp\left(-\dfrac{t}{\tau_R}\right)$

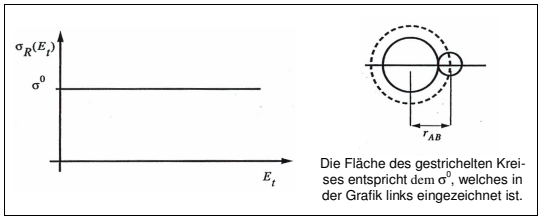
Stosstheorie ⇨ Modell harter Kugeln

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 σ(E) in Abhängigkeit der Energie E_t: $\sigma_R(E) = \sigma^0 = \pi\cdot(r_A + r_B)^2 = \text{konstant}$ (gilt für alle Werte von E_t)

Graphische Darstellung von σ(E) als Funktion von E_t:



Die Fläche des gestrichelten Kreises entspricht dem σ^0, welches in der Grafik links eingezeichnet ist.

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

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

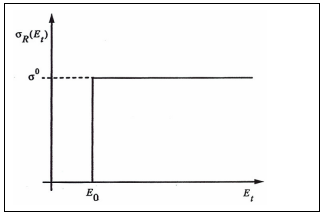
Nice to know:

- ➔ 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 σ(E) in Abhängigkeit der Energie E_t:

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

Graphische Darstellung von σ(E) als Funktion von E_t:



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

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 ⇨ GRUNDDEFINITIONEN UND WICHTIGE GRÖSSEN

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 σ = ?, 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!)

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

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

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 ½ 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 $\langle v_{rel} \rangle$

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:

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

Relaxation über Abschwächung:

$$A'(\omega) = \frac{A}{(1 + \omega^2 \cdot \tau_R^2)^{1/2}} \quad \text{mit } A' < A$$

Relaxation über Verschiebung:

$$\varphi(\omega) = \arctan(\omega \cdot \tau_R) \quad \text{mit } \varphi \neq 0$$

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 µs 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 Blitzlichphotolyse 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

Relaxationsmethoden :: Grosse äussere Störung ⇨ Stosswellentechnik

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 Zeitauflösung dieses Verfahrens liegt im Mikrosekundenbereich, spezielle Techniken erlauben aber auch Messungen im Nanosekundenbereich.
- ➔ Ein Beispiel zur Stosswellentechnik findet man in der Übungsserie 9, Aufgabe 9.2

Temperatur-Sprung:

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

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:

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

Die Variablenbezeichnungen sind analog den oben beschriebenen Variablen.

Beachte:
Es sind für u nur reelle Werte erlaubt.

Genauigkeit bei Messung von T_{end}:

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

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 >> 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:	$x_{S.F.G} = 3\,N - 5$
Nichtlineare Moleküle:	$x_{S.F.G} = 3\,N - 6$

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 ρ(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 werde. 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:

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

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

Entartung:

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

ρ(E) · 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:

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

ρ(E) = Zustandsdichte, d.h. Zahl der Quantenzustände pro Energieeinheit
δ(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 ⟨E⟩:

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

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-Geschwindigkeits-Verteilung:

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

g(v) wird dabei als Geschwindigkeitsverteilung bezeichnet.

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

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

Wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_w

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

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 ⟨E⟩ wird dabei aus der quasikontinuierlichen Verteilung (siehe oben) übernommen, wobei gilt $\langle E \rangle = {}^3/_2 \cdot k \cdot T$

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 $\frac{1}{2} \cdot g \cdot (v_w)$, d.h. die Halbwertsbreite ist die „Kurvenbreite“ in der vertikalen Mitte

Fortgeschrittene Methoden ⇨ Molekulare Quantenkinetik aus Spektroskopie (Tunnelprozesse)

Nice to know:

- ➔ 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 berechet werden. Hieraus ergeben sich dann alle relevanten zeitabhängigen Phänomene.
- ➔ 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 → B

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

Verteilungen ⇨ Boltzmann-Verteilung (Energiezustände)

Nice to know:

- ➔ 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.
- ➔ 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:

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

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. $p_1 + p_2 + p_3 + \ldots + p_{n-1} + p_n = 1$

Kanonische Zustandssummer:

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

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:

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

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 µs 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.

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

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

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

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.

$$\Delta\nu\cdot\Delta t \simeq 1$$

Mit bestimmten Verfahren kann man erzwingen, dass Laser nur Licht einer Eigenschwingung („Schwingungsmodus") verstärkt ➔ „Einmodenpuls". Ideale Pulse erfüllen Gleichung links für Frequenz-Bandbreite Δν 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 $h\cdot\nu$ 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:

$$A \xrightarrow{kB} B \qquad A \xrightarrow{kC} C \quad \Rightarrow \quad \frac{k_B}{k_C} = \frac{\text{Ausbeute B}}{\text{Ausbeute C}}$$

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: $A + B \xrightarrow{k} \text{Produkte}$ Für weitere bimolekulare Reaktionen: Siehe Seite 12

Intensität des Molekülstrahls

$$I_0 = v_A \cdot C_A^0 \qquad I = v_A \cdot C_A$$

I_0 = Anfangsintensität (Teilzahl $cm^{-2} \cdot s^{-1}$) 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

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

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

Wirkungsquerschnitt σ für Absorption von A bei Stössen mit B

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

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

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

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

FORTGESCHRITTENE METHODEN ⇨ LINIENFORM-METHODEN

Nice to know:

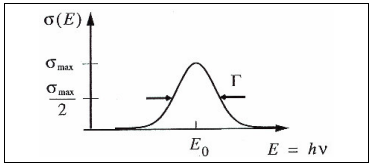
- ➔ Linienformen in Spektren (Form und Aussehen der entsprechenden Peaks) sind gelegentlich mit kinetischen Prozessen verknüpft. Die mathematische Verknüpfung von Energiespektren und zeitabhängigen Phänomenen erfolgt prinzipiell über eine Fourier-Transformation.
- ➔ Ein ganz offensichtliches Problem 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:

$$A^* \xrightarrow{kj^*} A_j + h \cdot \nu_j \quad \Rightarrow \quad \tilde{\Gamma}$$

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:

$$\tilde{\Gamma} = \frac{\Gamma}{h \cdot c} \quad \Leftrightarrow \quad \Gamma = h \cdot c \cdot \tilde{\Gamma} \qquad \Delta\nu = \frac{\Gamma}{h} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta\nu = c \cdot \tilde{\Gamma}$$

und somit

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{\Delta\nu}{c} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta\nu = \Delta\tilde{\nu} \cdot c \qquad \Delta\tilde{\nu} = \frac{\Gamma}{c \cdot h} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta\tilde{\nu} = \tilde{\Gamma}$$

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

Energieabhängiger Absorptions-∅:

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

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:

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

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:

$$\sigma_G(\nu) = \sigma_0 \cdot \exp\left[-\frac{c^2 \cdot (\nu - \nu_0)^2}{\nu_w^2 \cdot \nu_0^2}\right]$$

$$\frac{\Delta\nu_D}{\nu_0} = \frac{\Delta\tilde{\nu}_D}{\tilde{\nu}_0} = \frac{\Gamma_D}{E_0} = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T \cdot \ln(2)}{c^2 \cdot m}} \cong 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{(T/K)}{(m/u)}}$$

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
$\tilde{\nu}_0$ = Feintruktur-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 $k_{eff} = k_1 + k_2 + \ldots$ ➔ Rechne $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \ldots$ und $\Delta\nu = \Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 + \ldots$

$$\Gamma_{Stoss} = \frac{k_{eff} \cdot h}{2 \cdot \pi} \qquad \Delta\tilde{\nu}_{Stoss} = \frac{\Gamma_{Stoss}}{h \cdot c} = \frac{k_{eff}}{2 \cdot \pi \cdot c}$$

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

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