

Physikalische Chemie II: Chemische Reaktionskinetik

Hans Jakob Wörner

Herbstsemester 2016

nach einer Vorlesung
von Martin Quack

Kapitel 1

Einführung: Phänomenologische Kinetik

Die phänomenologische Kinetik beschreibt den Ablauf chemischer Reaktionen durch die Zeitabhängigkeit globaler chemischer Parameter wie Konzentration, Druck, Temperatur oder Entropie. Es werden hierfür zwar auch geeignete Differentialgleichungen und ihre zeitabhängigen Lösungen angegeben, eine grundlegende, molekulare Begründung für diese Gleichungen wird jedoch zunächst nicht angestrebt. Ziel dieses Kapitels ist eine Einführung und ein kurzer Überblick über die Grundlagen der phänomenologischen Kinetik.

1.1 Zeitskalen

Chemische Prozesse finden auf fast allen Zeitskalen in unserem Universum statt. Die folgende Übersicht gibt einige Beispiele. In dieser Übersicht sind Zeitschritte von jeweils drei Zehnerpotenzen (mit den Abkürzungen für die jeweiligen Zeiteinheiten in Klammern) mit Größenordnungen für allgemeine Prozesse und Zeiten (Mitte) und physikalisch-chemische Primärprozesse (rechts) wiedergegeben. Der Überblick über die Größenordnungen lässt sich noch veranschaulichen, wenn wir ihn in Schritte von jeweils 10^9 einteilen. Im mittleren Lebensalter hat ein Mensch etwa eine Milliarde (10^9) Sekunden hinter sich gebracht, also ungefähr eine Milliarde Herzschläge erlebt. Dies ist unserer Erfahrung intuitiv gut zugänglich. Setzen wir etwa eine Milliarde Menschenleben in einer Reihe hintereinander, so erreichen wir etwa das Alter des Universums.



t/s	Einheit	Allgemeine Prozesse	PC Primärprozesse
10^{18}	(Es)	Alter des Universums Sonnensystem Evolution des Lebens	$\simeq 15 \times 10^9$ a (5×10^{17} s) $\simeq 4.56 \times 10^9$ a
10^{15}	(Ps)		langsamer radioaktiver Zerfall natürlicher Isotope
10^{12}	(Ts)	Entstehung des Menschen	langsame chemische Reaktionen; L-D Asparaginsäurerazemisierung $\tau = 3.6 \times 10^{12}$ s
10^9	(Gs)	eine Menschengeneration ca. 10^9 s (≈ 32 a) 3.15×10^7 s $\simeq 1$ a (annus, Jahr)	
10^6	(Ms)	 8.64×10^4 s = 1 d (dies, Tag)	langsame DNS-Synthese (Mitose) Zellzyklus
10^3	(ks)	3.6×10^3 s = 1 h (hora, Stunde) Generationsdauer von Bakterien 10 – 30 Minuten (37°C) 1 Minute (1 min) = 60 s	Halbwertszeit des Neutrons (10 min)
10^0	(s)	Herzschlagperiode Zeitauflösung des menschlichen Auges	
10^{-3}	(ms)	Zeitauflösung des menschlichen Gehörs	spontane Infrarotemission von Schwingungsübergängen
10^{-6}	(μs)		schnellste enzymkatalysierte Reaktionen

t/s	Einheit	Allgemeine Prozesse	PC Primärprozesse
10^{-9}	(ns)	1.087828×10^{-10} s ist die Periode eines Hyperfeinüberganges in ^{133}Cs (Zeitstandard)	typische Lebensdauer elektronisch angeregter Atome und Moleküle; Zeit zwischen zwei Stößen von Molekülen in Gasen bei Atmosphärendruck
10^{-12}	(ps)	Licht braucht für 1 mm $3.3356409 \times 10^{-12}$ s = (1 s/299792458000) (Definition des Meters)	Bruch von H-Brückenbindungen schnelle intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung Periode hochfrequenter Molekülschwingungen
10^{-15}	(fs)	kurze Laserpulse (ca. 10 fs, sichtbares Licht)	
10^{-18}	(as)	atomare Zeiteinheit $t_{ae} = h/(2\pi E_h)$ $t_{ae} = 2.41888 \times 10^{-17}$ s	schnellste chemische Prozesse (e^- -Transfer) Heutige Grenze der zeit-aufgelösten Messtechnik
10^{-21}	(zs)	Licht oder Neutrinos brauchen für die Durchquerung eines Neutrongurchmessers ca. 3×10^{-24} s	schnellste Kernreaktionen
10^{-24}	(ys)		Lebensdauer des Z-Teilchens (Feldteilchen der schwachen Wechselwirkung) $\tau_Z \approx 2.6 \times 10^{-25}$ s = 0.26 ys
		$t_P = \sqrt{Ghc^{-5}/(2\pi)}$ $t_P = 5.39 \times 10^{-44}$ s Planck-Zeit, gilt als kürzeste Elementarzeit im Urknall bei der Entstehung des Universums	Diese kurzen Zeiten entsprechen so hohen Energien, dass die bis heute bekannten physikalischen Gesetze nicht in der Lage sind, solche Kurzzeitphänomene zu beschreiben

Auf der anderen Seite sind in einer Sekunde gerade eine Milliarde Nanosekunden also in etwa 10^9 typische Lebensdauern elektronisch angeregter Atome enthalten. Schliesslich passen in eine Nanosekunde gerade wieder etwa eine Milliarde elektronische Umlaufzeiten oder Perioden für die inneren Schalen in einem typischen “leichten” Atom, was den schnellsten typischerweise noch als “chemisch” betrachteten Prozessen entspricht.

1.2 Die stöchiometrische Gleichung

Zur quantitativen Beschreibung chemischer Reaktionen verwenden wir die stöchiometrische Gleichung

$$0 = \sum_i \nu_i B_i \quad (1.1)$$

oder konventionell geschrieben

$$-\nu_1 B_1 - \nu_2 B_2 - \dots = \nu_m B_m + \nu_{m+1} B_{m+1} + \dots \quad (1.2)$$

ν_i ist ein stöchiometrischer Koeffizient und B_i ist ein chemischer Stoff. Die Vorzeichen der Koeffizienten der stöchiometrischen Gleichung sind zwar prinzipiell willkürlich, es gibt aber im Zusammenhang mit Gl. (1.1) folgende Konvention:

$$\begin{aligned} \nu_i < 0 & \quad \text{für Reaktanden} \\ \nu_i > 0 & \quad \text{für Produkte} \end{aligned}$$

In Gleichung (1.2) schreibt man konventionell auf die linke Gleichungsseite die Reaktanden und auf die rechte Seite die Produkte. $(-\nu_1, -\nu_2)$ sind dann positive Zahlen, ebenso wie ν_m, ν_{m+1} , etc.

Man kann auch schreiben:

$$|\nu_1| B_1 + |\nu_2| B_2 + \dots = \nu_m B_m + \nu_{m+1} B_{m+1} + \dots \quad (1.3)$$

Beispiel:



oder

$$0 = HF + CF_3 - F - CHF_3 \quad (1.4b)$$

oder

$$-HF - CF_3 + F + CHF_3 = 0 \quad (1.4c)$$

Die stöchiometrische Gleichung ist eine symbolische, keine algebraische Gleichung. Man kann die stöchiometrische Gleichung chemischer Reaktionen als *Erhaltungsgleichung* für Elemente oder auch für Atomkerne und Elektronen auffassen (das gilt aber nicht für Kernreaktionen).

Anmerkung: In einem tatsächlichen Reaktionsverlauf braucht es nicht immer eine einfache Stöchiometrie zu geben.

1.3 Unterschiede und Beziehungen 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 Gleichgewichtskonstanten der Thermodynamik sind definiert mit dem Standarddruck p^\ominus

$$K'_p = \prod_i (p_i/p^\ominus)^{\nu_i} \quad (\text{ideales Gas}) \quad (1.5)$$

Allgemeiner führt man die Aktivitäten a_i ein und erhält damit den allgemeinen Ausdruck für die Gleichgewichtskonstanten K_a

$$K_a = \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad (\text{allgemein}) \quad (1.6)$$

Die Kinetik untersucht, auf welchem Weg ein System in sein Gleichgewicht findet und wie schnell es dies tut. Zentrale Untersuchungsobjekte der Kinetik sind also:

1. der Reaktionsmechanismus - Frage nach dem Reaktionsweg - (qualitativ)
2. die Reaktionsgeschwindigkeit - Frage nach der Reaktionszeit - (quantitativ)

1.4 Messung und Definition von Reaktionsgeschwindigkeiten

Es sind viele Messungen denkbar, die als Resultat eine "Reaktionsgeschwindigkeit" liefern. Je nach Wahl der Methode oder Messgröße erhält man eine andere Definition dieser "Reaktionsgeschwindigkeit" (Tab. 1.1). Wir können die folgenden Fälle unterscheiden:

- (i) Für ein abgeschlossenes System (U, V konstant, weder Energie- noch Materialaustausch mit der Umgebung) können wir eine *Wandlungsgeschwindigkeit* definieren

$$v_S(t) = \left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_{U,V} \geq 0 \quad (1.7)$$

Für ein System mit konstanter Temperatur (Thermostat) und konstantem Volumen (und als massgebliche Funktion die Helmholtzenergie $A = U - TS$) definieren wir

$$v_A(t) = - \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)_{T,V} \geq 0 \quad (1.8)$$

Das Gleichheitszeichen gilt im Gleichgewichtszustand. Diese Beschreibung ist in der Kinetik nicht gebräuchlich, kann aber sinnvoll sein für gewisse, sehr allgemeine kinetische Phänomene.

- (ii) Die Beschränkung auf Reaktionen mit fester Stöchiometrie führt zur Reaktionskinetik im engeren Sinn. Die stöchiometrische Gleichung (1.1) erlaubt uns, eine Reaktionslaufzahl ξ , zu definieren

$$d\xi = \nu_i^{-1} dn_i \quad (1.9)$$

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad (1.10)$$

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \quad (1.11)$$

n_i bezeichnet die Stoffmenge des Stoffes B_i (Angabe in mol, n_{i0} ist die Anfangsstoffmenge), $N_A dn_i = N_A \nu_i d\xi$ ist die Änderung der Zahl der Moleküle i , wenn die Reaktion um $d\xi$ fortschreitet. Nach dieser Definition hat man dasselbe $d\xi$, unabhängig davon, welche Art von Molekülen i man im Reaktionsablauf betrachtet. Die konventionelle Definition der *Umsatzgeschwindigkeit* v_ξ ist durch die folgende Gleichung gegeben :

$$v_\xi(t) = \frac{d\xi}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{dn_i}{dt} \quad (1.12)$$

Auch in einem wohldefinierten, geschlossenen System brauchen aber Temperatur, Druck, Konzentration c_i etc. nicht notwendigerweise wohldefinierte einheitliche Werte zu besitzen. Insbesondere eignet sich die Definition von v_ξ auch für heterogene Reaktionen mit verschiedenen c_i in verschiedenen Phasen. v_ξ ist eine extensive Grösse. Sie ist additiv für zwei unabhängige Teilsysteme I, II:

$$v_\xi(\text{I} + \text{II}) = v_\xi(\text{I}) + v_\xi(\text{II}) \quad (1.13)$$

- (iii) Die Beschränkung auf homogene Reaktionen führt zur Reaktionsgeschwindigkeit im engeren Sinn. In einem Raumbereich mit dem Volumen V seien die Konzentrationen c_i definiert:

$$c_i = \frac{1}{V} n_i \quad (1.14a)$$

Randbedingungen	extensive Grösse	intensive Grösse	“Reaktionsgeschwindigkeit”
$U, V = \text{const}$ adiabatisch	Entropie S	lokale Entropie $S_V = \frac{\delta S}{\delta V}$	$v_S = \frac{dS}{dt} \geq 0$; bzw. $v_{S_V} = \frac{dS_V}{dt} \geq 0$ (Einheit: $\text{JK}^{-1} \text{s}^{-1}$; bzw. $\text{JK}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cm}^{-3}$)
$T, V = \text{const}$ isotherm	Helmholtz-Energie $A = U - TS$	lokale Helmholtz-Energie $A_V = \frac{\delta A}{\delta V}$	$v_A = -\frac{dA}{dt} \geq 0$; bzw. $v_{A_V} = -\frac{dA_V}{dt}$ (Einheit: J s^{-1} ; bzw. $\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-3}$)
$V = \text{const}$ isotherm oder adiabatisch	Menge der Substanz i Stoffmenge n_i Teilchenzahl $N_i (= N_A n_i)$	Konzentration der Substanz i $c_i = n_i/V$ $C_i = N_i/V$	$\frac{dn_i}{dt}$ (Einheit: mol s^{-1}) $\frac{dc_i}{dt}$ (Einheit: $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) $\frac{dC_i}{dt}$ (Einheit: $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)
feste Stöchiometrie	$0 = \sum_i \nu_i B_i$ Reaktionslaufzahl ξ $d\xi = \nu_i^{-1} dn_i$	$\frac{\delta \xi}{\delta V} \simeq \frac{\xi}{V}$	$\frac{d\xi}{dt}$ (Einheit: mol s^{-1}) $\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$ (Einheit: $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)

Tabelle 1.1: Die verschiedenen Grössen als Mass der “Reaktionsgeschwindigkeit” bei verschiedenen Randbedingungen.

Die konventionelle Definition einer *Reaktionsgeschwindigkeit* v_c ist durch folgende Gleichung gegeben :

$$v_c(t) = \frac{1}{V} v_\xi(t) = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (1.14b)$$

Diese Definition erweist sich als besonders nützlich in der Kinetik homogener Reaktionen. Die Nomenklatur ist nicht einheitlich. In der älteren Literatur wird oft auch v_ξ als "Reaktionsgeschwindigkeit" bezeichnet. Man soll sich deshalb stets vergewissern, welche Konvention gewählt wurde. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über "Reaktionsgeschwindigkeiten". Völlig analog kann man auch eine Reaktionsgeschwindigkeit v_C mit der Teilchenzahldichte C_i definieren, die sich durch Multiplikation mit der Avogadrokonstante berechnen lassen

$$C_i = N_A \times c_i \quad (1.14c)$$

$$v_C = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (1.14d)$$

v_c und v_C sind intensive Größen und (falls definierbar) für jeden Ort ("Punkt") des Reaktionssystems definiert.

1.5 Beispiele

1.5.1 Zerfall von Chlorethan

Ein einfaches Beispiel zur Veranschaulichung der verschieden definierten "Reaktionsgeschwindigkeiten" ergibt sich für die homogene Gasreaktion:



Man findet einen einfachen Verlauf dieser Reaktion bei 800 K in einem Überschuss von N_2 (1 mol).

$$\begin{aligned} p_{\text{N}_2} &= 1 \text{ atm} \\ x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}(t=0) &= 1 \times 10^{-4} \\ c_0 = c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}(t=0) &= 1.5 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3} \\ \Delta S &= 0.0127 \text{ J K}^{-1} \\ V = \text{const} \quad , \quad U &= \text{const} \\ \Delta T &= -0.284 \text{ K} (\simeq \text{isotherm}) \end{aligned}$$

Die Funktion $S(t)$ in Bild 1.1 ist quantitativ, aber nicht qualitativ verschieden von den Produktkonzentrationsfunktionen $c_i(t)$. Dies ist aber nur bei solch einfachen Reaktionen der Fall (einfache Kinetik). Ein komplizierter zeitlicher Verlauf ist jedoch ebenso möglich, wie das zweite

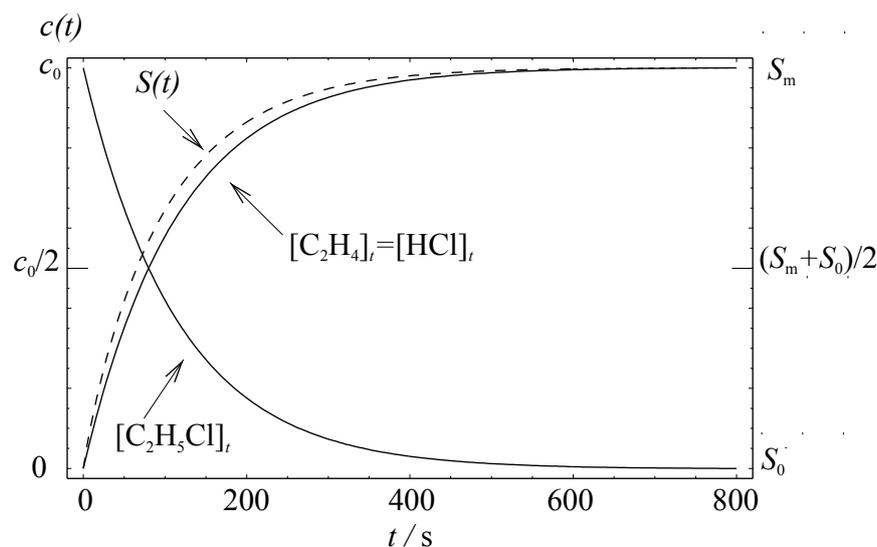


Abbildung 1.1: Relative Konzentrationen und Entropie als Funktion der Zeit für Reaktion (1.15). S_m ist der Maximalwert der Entropie und S_0 der Anfangswert.

Beispiel zeigt.

1.5.2 Belousov-Zhabotinsky-Reaktion: "Oszillierende" Reaktionen

Es ist keine genaue Stöchiometrie bekannt. Man stellt eine wässrige Lösung folgender Zusammensetzung her:

$$\begin{aligned}
 [\text{CH}_2(\text{COOH})_2] &= 0.032 \text{ mol dm}^{-3} \\
 [\text{KBrO}_3] &= 0.063 \text{ mol dm}^{-3} \\
 [\text{KBr}] &= 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \\
 [\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_5] &= 0.001 \text{ mol dm}^{-3} \\
 [\text{H}_2\text{SO}_4] &= 0.8 \text{ mol dm}^{-3}
 \end{aligned}$$

Bild 1.2 zeigt die Konzentration von $[\text{Br}^-]$ und das Konzentrationsverhältnis $[\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}]$ in logarithmischer Auftragung als Funktionen der Zeit. Man erkennt das charakteristische "oszillierende" Verhalten dieser Größen. Dies kann durch einen Farbumschlag der Lösung von blau nach rot und zurück in einem Schauversuch sichtbar gemacht werden. Die Periodizität ist allerdings nur scheinbar.

Allgemein kann man den Konzentrationsverlauf einer "oszillierenden" Reaktion durch gedämpfte Schwingungen charakterisieren, wie in Bild 1.3 gezeigt ist. Die Geschichte oszillierender Reaktionen kann in einem Artikel von Zhabotinsky [Zhabotinsky 1991] nachgelesen werden.

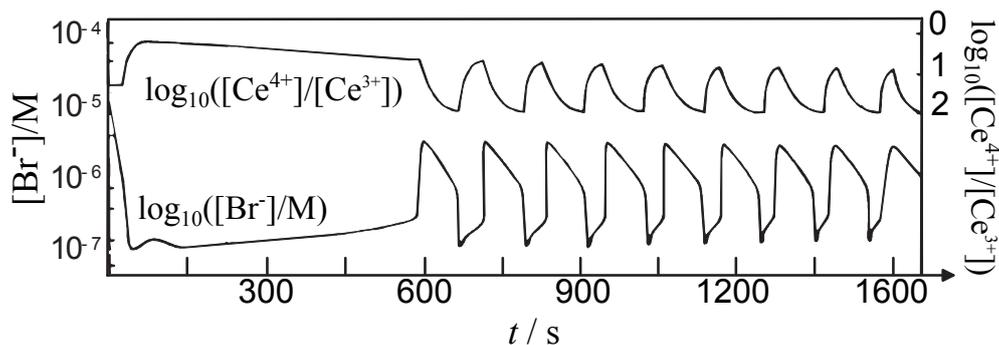


Abbildung 1.2: Konzentrationen in logarithmischer Auftragung als Funktion der Zeit für die Belousov-Zhabotinsky Reaktion (nach [Field et al. 1972]).

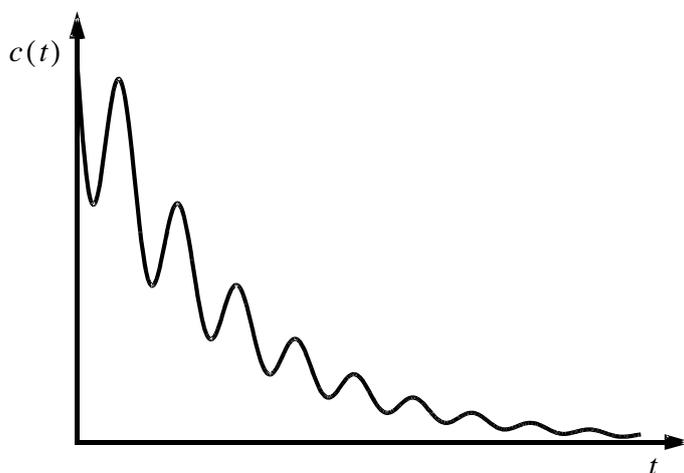


Abbildung 1.3: Konzentration als Funktion der Zeit für eine oszillierende Reaktion (schematisch).

Für die Konzentration gilt:

$$\left. \begin{array}{l} > 0 \\ = 0 \\ < 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \rightarrow \text{''vorwärts''} \\ \\ \rightarrow \text{''rückwärts''} \end{array} \quad (1.16)$$

Für die globale Zustandsfunktion Entropie gilt stets:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (U, V = \text{const}) \quad (1.17)$$

Im abgeschlossenen System, $U, V = \text{const}$, ist also nur die Richtung "vorwärts" möglich, offenbar ist dies sinnvoller (Bild 1.4).

Für einfache kinetische Systeme haben jedoch die Definitionen von v_c und v_ξ grosse Vorteile, wie zum Beispiel die häufig einfache Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der beteiligten Stoffe.

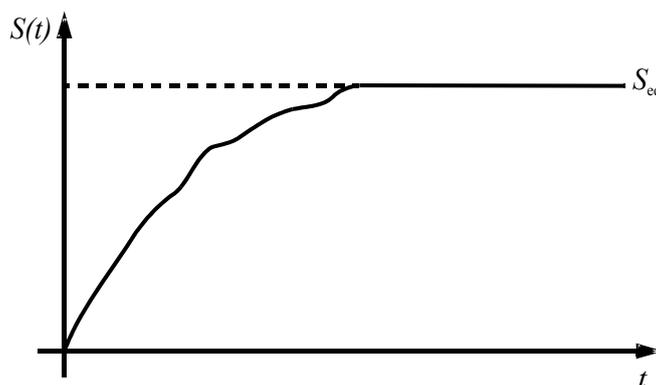


Abbildung 1.4: Entropie als Funktion der Zeit (schematisch).

1.6 Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit homogener Reaktionen: Reaktionsordnung

Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit spielt in der Reaktionskinetik eine grosse Rolle. Auf die theoretische Begründung für gewisse einfache Fälle werden wir in Kap. 2 eingehen. Zunächst wollen wir aber nur einige rein empirische Befunde zusammenfassen. Es gilt *manchmal*^a in praktisch wichtigen Sonderfällen

$$v_c(t) = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = k c_1^{m_1} c_2^{m_2} c_3^{m_3} \dots = k \prod_i c_i^{m_i} \quad (1.18)$$

wobei c_i für die Konzentrationen der betreffenden Stoffe steht. Diese c_i müssen nicht unbedingt alle in der stöchiometrischen Gleichung erscheinen. So wird ein Katalysator (oder Inhibitor) in der Stöchiometrie nicht vorkommen. Trotzdem beeinflusst er die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Exponent m_i heisst Reaktionsordnung bezüglich des Stoffes B_i . Die Reaktionsordnungen sind häufig einfache Zahlen, ganz oder halbganz (allgemein aber beliebig reell). Die Summe über alle m_i heisst *Reaktionsordnung* (total) oder Gesamtordnung der Reaktion :

$$\sum_i m_i = m \hat{=} \text{Reaktionsordnung} \quad (1.19)$$

k nennt man *Geschwindigkeitskonstante*. Sie ist keine Funktion der Konzentrationen. k wird normalerweise als zeitunabhängig angenommen, kann aber auch von der Zeit abhängen. Von Parametern wie der Temperatur hängt k in der Regel sehr stark ab. k wird auch *Geschwindigkeitskoeffizient* genannt. Tabelle 1.2 enthält einige Beispiele für Geschwindigkeitsgesetze vom Typ (1.18). Diese gelten jeweils unter speziellen experimentellen Bedingungen (nicht allgemein!).

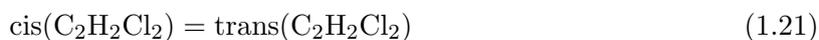
^ad.h. für gewisse Klassen von Reaktionen - allgemein ist es eher die Ausnahme (siehe Kap. 2 und 5).

Die Dimension von k ist allgemein durch die Dimensionsgleichung (1.20) gegeben

$$\dim(k) = \text{Konzentration}^{1-m} \text{Zeit}^{-1} \quad (1.20)$$

Eine Reaktionsordnung kann nur bei Gültigkeit des Ansatzes (1.18) definiert werden. Die Differentialgleichung (1.18) ist das *Zeitgesetz* für die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen c_i . Sie wird gelegentlich auch als Geschwindigkeitsgesetz (rate law) oder Bewegungsgleichung bezeichnet. Es stellen sich hier zwei Fragen:

1. *Frage:* Was macht man, wenn das einfache Zeitgesetz (1.18) nicht gilt? Das ist eher die Regel als die Ausnahme. In den Kapiteln 2, 4 und 5 wird gezeigt, dass meist ein Zeitgesetz aus mehreren Termen der Struktur (1.18) *zusammengesetzt* werden kann. Ein einfaches Beispiel ist die Isomerisierung, wenn die Rückreaktion wichtig ist.



$$-\frac{d[\text{cis}]}{dt} = k_a[\text{cis}] - k_b[\text{trans}] \quad (1.22)$$

insgesamt ist dies nicht von der Form (1.18), obwohl es sich offensichtlich aus zwei Summanden dieser Form ergibt. Kompliziertere Fälle werden wir noch kennenlernen. Ein Beispiel ist die Bromwasserstoffbildung aus den Elementen (Kap. 5) mit der stöchiometrischen Gleichung der "Bildungsreaktion"



Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Gl. (1.24) gegeben:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2} \left(1 + k_b \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]} \right)^{-1} \quad (1.24)$$

Das ist offenbar nicht von der Form der Gl. (1.18), es gibt also keine Reaktionsordnung.

2. *Frage:* Warum sind die m_i manchmal einfache Zahlen (ganzzahlig, halbganzzahlig etc.)? Das liegt daran, dass manche einfache Mechanismen und insbesondere *Elementarreaktionen* streng auf solche Geschwindigkeitsgesetze führen (siehe Kapitel 2 und 5). Die Tabelle zeigt allerdings auch Beispiele mit allgemein reellen, im Rahmen der Messgenauigkeit rationalen Zahlen, z.B. $m = 2.02$.

Anmerkungen: Wenn ein Stoff B_i nicht in dem Geschwindigkeitsgesetz Gl. (1.18) vorkommt, so ist wegen $c_i^0 = 1$ offenbar $m_i = 0$. Gleichung (1.18) gilt mit konzentrationsunabhängigem k , wenn überhaupt, meist nur in einem Konzentrationsmass, welches zur Teilchenzahldichte proportional ist. Hierfür verwendet man auch das Symbol $[A] \equiv c_A$ (chemische Spezies A, Einheiten z.B.

Reaktion	Geschwindigkeitsgesetz	Ordnung	Dimension von k
Isomerisierung: $\text{CH}_3\text{NC} = \text{CH}_3\text{CN}$ Überschuss eines Inertgases	$-\frac{d[\text{CH}_3\text{NC}]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{NC}]$	1. Ordnung in CH_3NC 1. Ordnung total	Zeit^{-1}
Atomtransferreaktion $\text{F} + \text{CHF}_3 = \text{HF} + \text{CF}_3$	$-\frac{d[\text{F}]}{dt} = k [\text{F}] [\text{CHF}_3]$	1. Ordnung in F 1. Ordnung in CHF_3 2. Ordnung total	$\text{Konzentration}^{-1} \times \text{Zeit}^{-1}$
Radikalrekombination: $2\text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ bei Überschuss eines Inertgases	$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k [\text{CH}_3]^2$	2. Ordnung in CH_3 und total	$\text{Konzentration}^{-1} \times \text{Zeit}^{-1}$
Zerfall: $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$	$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$	Ordnung = $3/2$ in CH_3CHO und total	$\text{Konzentration}^{-1/2} \times \text{Zeit}^{-1}$

Tabelle 1.2: a Beispiele zu Geschwindigkeitsgesetz, Ordnung und Geschwindigkeitskonstante. Die Dimension und Einheit der Geschwindigkeitskonstante hängen vom verwendeten Konzentrationsmass c_i oder C_i ab.

mol/m³, mol/dm³ oder “Moleküle”/cm³, eigentlich “Molekülzahl”/cm³ oder einfach cm⁻³ etc.). Gl. (1.18) gilt *nicht*, wenn man als Konzentrationsmass z.B. kg-Molalität oder gar die Stoffmenge n_i einsetzt (ausser in Sonderfällen). Man überlege sich das am einfachen Beispiel der Reaktion $F + CHF_3$ in einem grossen Überschuss von N_2 bei fester kg-Molalität aber zwei Volumina $V_1 \neq V_2$ (dementsprechend $c_{A_1} \neq c_{A_2}$).

Wenn k konzentrationsunabhängig ist, kann man die Differentialgleichung (1.18) in einfacher Weise integrieren. Das ist nicht möglich, wenn man ein Konzentrationsmass verwendet, das zu einem konzentrationsabhängigen k' führt.

Gleichung (1.18) berücksichtigt nur die Konzentrationsänderung *durch Reaktion*. Hinzu kommen in realen Systemen noch Konzentrationsänderungen *durch Transport*. Man kann also schreiben (für ein Volumenelement V)

$$\left(\frac{dc_i}{dt}\right)_{\text{total}} = \left(\frac{dc_i}{dt}\right)_{\text{Reaktion}} + \left(\frac{dc_i}{dt}\right)_{\text{Transport}} \quad (1.25)$$

Der Transportanteil lässt sich noch weiter aufgliedern in Diffusion, Konvektion, etc. Ansonsten wird hier der Reaktionsanteil isoliert betrachtet, was auch experimentell meist in hinreichend guter Näherung erreicht werden kann (andernfalls kann man für den Transportanteil in einfacher Weise korrigieren).

Neben den zeitabhängigen Konzentrationen enthält Gl. (1.18) drei Typen von Konstanten, deren Definition sorgfältig beachtet werden muss: Die ν_i werden durch die stöchiometrische Gleichung der Reaktion definiert, die m_i ergeben sich experimentell oder theoretisch aus der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und k ist eine für die Reaktionsgeschwindigkeit charakteristische Konstante. Die Koeffizienten ν_i ergeben sich aus der Konvention, die für die stöchiometrische Gleichung gewählt wird. Dementsprechend sind auch die Geschwindigkeitskonstanten k Gegenstand dieser Konvention. Unter gegebenen experimentellen Bedingungen ist ja die Ableitung einer Konzentration dc_i/dt bestimmt. Aus Gl. (1.18) folgt dann, dass das Produkt $(k \nu_i)$ bestimmt ist. Der Wert von k hängt also von dem experimentell (oder theoretisch) festgelegten Produkt $(k \nu_i)$ ab *und von der Konvention* für die stöchiometrische Gleichung, welche den Wert von ν_i festlegt. Ein einfaches Beispiel mag dies erläutern. Wir haben schon die Methylradikalrekombination angeführt mit der möglichen stöchiometrischen Gleichung



Reaktion	Geschwindigkeitsgesetz	Ordnung	Dimension von k
Oxidation von NO: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$	2. Ordnung in NO 1. Ordnung in O ₂ 3. Ordnung total	Konzentration ⁻² × Zeit ⁻¹
Ozonzerfall: $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$	$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k [\text{O}_3]^2 [\text{O}_2]^{-1}$	2. Ordnung in O ₃ -1. Ordnung in O ₂ 1. Ordnung total	Zeit ⁻¹
Isotopenaustauschreaktion: $\text{H}_2 + \text{D}_2 + \text{Ar} = 2\text{HD} + \text{Ar}$	$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HD}]}{dt} = k [\text{H}_2]^{0.38} [\text{D}_2]^{0.66} [\text{Ar}]^{0.98}$	Die Ordnung ist 0.38 in H ₂ 0.66 in D ₂ 0.98 in Ar 2.02 total	Konzentration ^{-1.02} × Zeit ⁻¹

Tabelle 1.2: b Beispiele zu Geschwindigkeitsgesetz, Ordnung und Geschwindigkeitskonstante. Die Dimension und Einheit der Geschwindigkeitskonstante hängen vom verwendeten Konzentrationsmass c_i oder C_i ab.

Das empirische Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktionsgeschwindigkeit ist in Gl. (1.27) angegeben, wobei der Faktor $1/2$ aus der stöchiometrischen Gleichung (1.26) folgt.

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k[\text{CH}_3]^2 \quad (1.27)$$

Wir hätten aber auch eine andere stöchiometrische Gleichung zugrunde legen können, z. B.

$$\text{CH}_3 = \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_6 \quad (1.28)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann definiert durch

$$-\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k' [\text{CH}_3]^2 \quad (1.29)$$

Da die beobachtbare Änderung der Konzentrationen offenbar von den Konventionen unabhängig ist, muss gelten

$$2k = k' \quad (1.30)$$

Genau wie Reaktionsenthalpien oder Reaktionsentropien in der Thermodynamik ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit Gegenstand einer Konvention, die durch die stöchiometrische Gleichung festgelegt ist. Die angegebenen Werte hängen demnach von der stöchiometrischen Gleichung ab. *Die Angabe eines Wertes der Geschwindigkeitskonstanten ist nur bei gleichzeitiger Angabe der stöchiometrischen Gleichung oder der Geschwindigkeitsgleichung (1.18) mit den ν_i eindeutig.* Prinzipiell kann man allgemeine empirische Ausdrücke für die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen in beliebigen Reaktionssystemen zulassen, mit N Konzentrationen und M Konstanten:

$$\frac{dc_i}{dt} = f_i(c_1, \dots, c_N; k_1, \dots, k_M) \quad (1.31)$$

Ein weiteres Detail in der Nomenklatur der Mathematik bei der Einteilung der Differentialgleichungen sollte hier erwähnt werden. Als *Ordnung n einer Differentialgleichung* bezeichnet man die höchste in der Gleichung vorkommende Ableitung, $d^n y/dx^n$. Gl. (1.18) entspricht also einer Differentialgleichung erster Ordnung. Das hat offensichtlich nichts mit der *Reaktionsordnung m* in Gl. (1.19) zu tun.