

Kapitel 2

Elementarreaktionen und einfache Geschwindigkeitsgesetze

Ziel dieses Kapitels ist das Verständnis und die genaue begriffliche Formulierung der einfachsten chemischen Reaktionen auf molekularer Ebene.

2.1 Elementarreaktion, Molekularität und Reaktions- ordnung

Wenn eine chemische Reaktion in der durch die Reaktionsgleichung



beschriebenen Weise durch direkte Wechselwirkung der entsprechenden Moleküle stattfindet, so nennt man dies eine *Elementarreaktion*. Elementarreaktionen sind stets gerichtet, einseitig. Möchte man die Rückreaktion mitberücksichtigen, so schreibt man



oder abgekürzt



Anmerkung: In dieser Vorlesung wird das Symbol \rightarrow ausschliesslich für Elementarreaktionen verwendet. Dies ist aber keine allgemeine Konvention.

Alle anderen Reaktionen heissen *zusammengesetzte Reaktionen*, weil sie sich aus verschiedenen Elementarreaktionen aufbauen lassen. Elementarreaktionen werden durch ihre *Molekularität* charakterisiert.

1. Unimolekulare (monomolekulare) Reaktion: *Ein* Teilchen ist am wesentlichen Reaktionsschritt beteiligt. Die Molekularität ist eins.
2. Bimolekulare Reaktion: *Zwei* Teilchen sind am wesentlichen Reaktionsschritt beteiligt. Die Molekularität ist zwei.
3. Trimolekulare Reaktion: *Drei* Teilchen sind am wesentlichen Reaktionsschritt beteiligt. Die Molekularität ist drei.

Praktisch sind nur diese drei Typen von Elementarreaktionen von Bedeutung. Statt "trimolekular" wird bisweilen auch "termolekular" verwendet. Der Begriff der Elementarreaktion kann sinngemäss auf physikalisch-chemische Primärprozesse und Kernreaktionen erweitert werden.

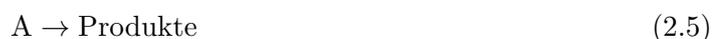
Molekularität und Reaktionsordnung: Während die Molekularität ein mechanistischer Begriff ist und den Weg, über den die Reaktion läuft, bezeichnet, sagt die Reaktionsordnung nach Kapitel 1.6 etwas über die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit aus und ist ein rein phänomenologischer Parameter. Es gibt jedoch einen Zusammenhang, der durch den folgenden Satz wiedergegeben wird:

Elementarreaktionen verlaufen unter gewissen Voraussetzungen stets nach einem einfachen Geschwindigkeitsgesetz gemäss Gleichung (1.18). Die Reaktionsordnung ist dann für jede Elementarreaktion definiert (siehe Kapitel 2.7.1).

Der Kehrsatz gilt nicht. Findet man für eine Reaktion ein einfaches Geschwindigkeitsgesetz mit der Reaktionsordnung 1, 2 oder 3, so darf man nicht daraus folgern, dass es sich um eine Elementarreaktion handelt. Häufig ergibt sich nämlich auch für eine zusammengesetzte Reaktion ein einfaches Geschwindigkeitsgesetz. Das Geschwindigkeitsgesetz liefert höchstens Hinweise auf denkbare Reaktionsmechanismen, beweist aber nie einen bestimmten Mechanismus der Reaktion.

2.2 Unimolekulare Reaktionen

Wir betrachten Reaktionen vom Typ

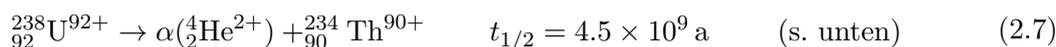


Es gibt Beispiele von streng unimolekularen, auch als monomolekular bezeichneten Prozessen, die man als physikalische Primärprozesse auffassen kann:

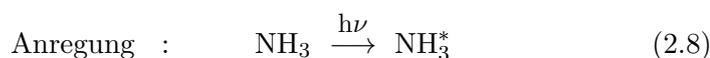
1. Spontane Lichtemission angeregter Atome und Moleküle (oder Atomkerne)



2. Spontaner, radioaktiver Zerfall von Atomkernen (hier α -Zerfall)



3. Prädissoziation in photochemischen Reaktionen



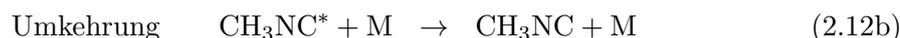
Die Reaktionen (2.10) und (2.11) sind für die Sauerstoffatombildung in der oberen Erdatmosphäre wichtig.



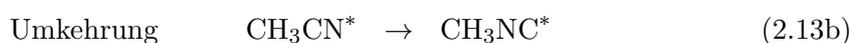
Während die Prozesse in Gl. (2.8) und (2.10) als "bipartikular" aufgefasst werden können, mit dem Photon $h\nu$ als Teilchen, sind die sogenannten Prädissoziationsreaktionen (2.9) und (2.11) monomolekular.

Der einfache Mechanismus für eine thermisch ablaufende chemische Reaktion (Stosspartner M im Überschuss) wird auch gesamthaft als "unimolekulare Reaktion" bezeichnet. Man betrachtet zum Beispiel folgende Reaktionsschritte in der Isomerisierung von Methylisonitril (CH_3NC) zu Methylcyanid (CH_3CN):

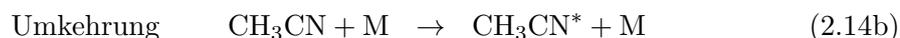
1. Aktivierungsschritt, bimolekular (die Umkehrung ist eine Desaktivierung):



2. Streng unimolekularer oder monomolekularer Schritt:



3. Desaktivierungsschritt (Aktivierung), bimolekular:



Für die Konzentration von M gilt hier voraussetzungsgemäss:

$$[\text{M}] \gg [\text{CH}_3\text{NC}]$$

$$[\text{M}] = \text{const}$$

Dieser Mechanismus ("Lindemann Mechanismus" vergl. Kapitel 5 sowie Kapitel 2.7) wird gesamthaft als unimolekular bezeichnet, weil an der Reaktion im wesentlichen Schritt nur ein Molekül, nämlich CH_3CN , beteiligt ist. Der Kürze halber werden Elementarreaktionen wie (2.12a) und (2.12b), (2.13a) und (2.13b), (2.14a) und (2.14b) in einer einzigen Gleichung aufgeschrieben, analog zu Gl. (2.3) und (2.4).



Die Rolle des Stosspartners mit der Konzentration $[\text{M}]$ wird über den Pfeil geschrieben. Sie führt dazu, dass die Reaktionsordnung m_{M} in $[\text{M}]$ allgemein verschiedene Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Die genauen Zusammenhänge werden in Kapitel 5 diskutiert. Da $[\text{M}]$ jedoch zeitunabhängig ist, kann man die Abhängigkeit von $[\text{M}]$ in die Konstante k einbeziehen.

Für unimolekulare Reaktionen findet man experimentell ein Zeitgesetz erster Ordnung in der Konzentration c des Reaktanden (differentiell)

$$-dc = k \cdot c \cdot dt \quad (2.16a)$$

oder auf die Form von Gl. (1.18) gebracht

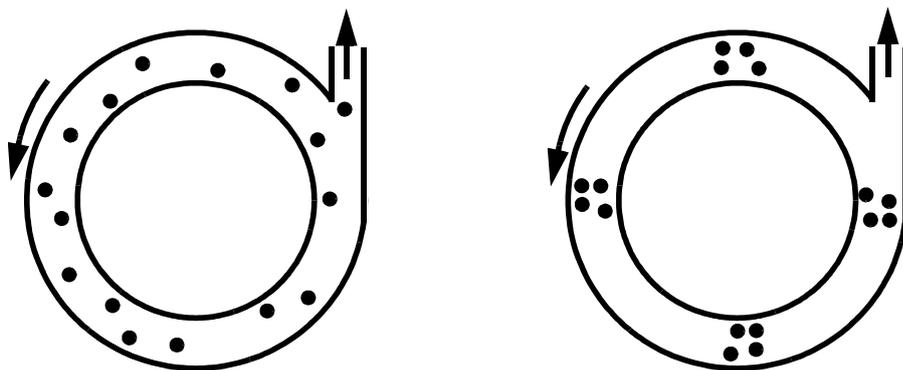
$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (2.16b)$$

Mit Hilfe eines Wahrscheinlichkeitsargumentes lässt sich dieses Gesetz leicht verstehen: Die Zahl ($N_{\text{A}} \cdot V dc \propto dc$) der in der Zeit dt reagierenden Teilchen ist proportional zu eben diesem Zeitintervall dt und der Zahl der momentan vorhandenen Teilchen ($N_{\text{A}}V \cdot c \propto c$). Aber diese Wahrscheinlichkeitsbetrachtung muss nicht immer gelten, wie das folgende, anschauliche Beispiel verdeutlicht:

Modell:

In einem ringförmigen Rohr seien Teilchen eingesperrt. Diese rotieren in dem Ring, sie führen eine periodische Bewegung aus. Am Ring befindet sich eine Öffnung, durch welche die Teilchen hinausfliegen können. Man kann folgende Situationen unterscheiden:

Fall 1: Die Teilchen sind statistisch im Ring verteilt. Das Zeitgesetz 1. Ordnung gilt, die Zahl der herausfliegenden Teilchen ist proportional zum Zeitintervall (Öffnungszeit) dt und der im Rohr vorhandenen Teilchenzahl.



Fall 1

Fall 2

Abbildung 2.1: Erläuterung dynamischer Grenzfälle: Fall 1 statistisch, Fall 2 kohärent.

Fall 2: Die Teilchen rotieren in Päckchen, gewissermassen kohärent oder in Phase. Offensichtlich gilt nun das Zeitgesetz 1. Ordnung nicht mehr. Wir werden in Kapitel 3 sehen, dass diese einfache Betrachtung in neuesten kinetischen Untersuchungen eine tiefere Bedeutung gewonnen hat.

Gleichung (2.16) ist eine Differentialgleichung 1. Ordnung. Die Integration erfolgt in den Schritten:

1. Trennung der Variablen:

$$\frac{dc}{c} = -k dt \quad (2.17)$$

2. Bestimmte Integration (k sei konstant)

$$\int_{c(t_0)}^{c(t)} \frac{dc'}{c'} = -k \int_{t_0}^t dt' \quad (2.18)$$

3. Lösung der Integralgleichung

$$\ln \left(\frac{c(t)}{c(t_0)} \right) = -k(t - t_0) \quad (2.19a)$$

also

$$c(t) = c(t_0) \exp[-k(t - t_0)] \quad (2.19b)$$

Die Zeitabhängigkeit der Konzentration ist in Bild 2.3 und 2.3. dargestellt.

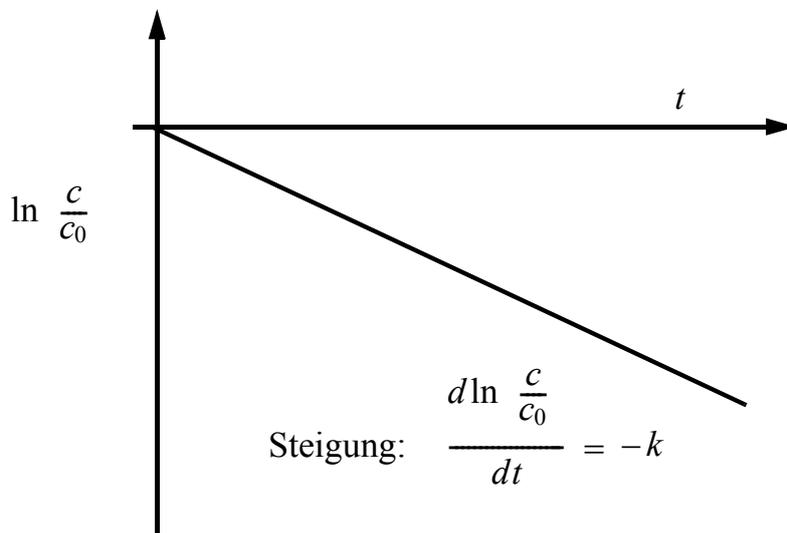


Abbildung 2.2: Logarithmus der Konzentration als Funktion der Zeit (lineare Darstellung, $t_0 = 0$, $c_0 = c(t_0)$).

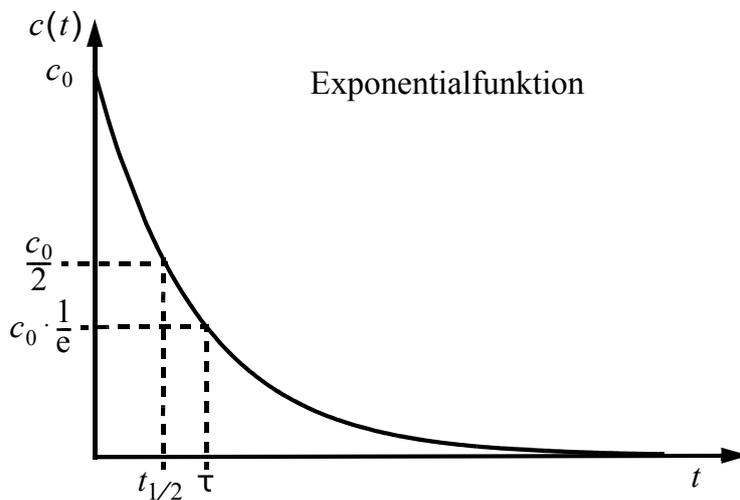


Abbildung 2.3: Konzentration als Funktion der Zeit, $c_0 \equiv c(t_0)$, $t_0 = 0$.

Die Steigung der linearen graphischen Darstellung des Zeitgesetzes 1. Ordnung liefert die *Reaktionsgeschwindigkeitskonstante* k . Oft findet man in der Literatur die Angabe der *Halbwertszeit* $t_{1/2}$, also der Zeit, nach der noch 50% der Konzentration des Reaktanden bezogen auf die Anfangskonzentration vorhanden ist. In manchen Fällen wird auch die *Lebensdauer* τ angegeben,

also die Zeit, die das System benötigt, bis die Konzentration des Reaktanden auf $1/e$ ($\simeq 37\%$) seiner Anfangskonzentration abgesunken ist. τ ist auch die mittlere Lebensdauer $\langle t \rangle$, die in Gl. (2.21a) explizit berechnet wird. Man muss sich die folgenden charakteristischen Größen für die unimolekulare Reaktion einprägen:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeitskonstante: } k = 1/\tau \quad (2.20)$$

$$\text{Lebensdauer: } \tau = 1/k = \langle t \rangle = k \int_0^{\infty} t e^{-kt} dt \quad (2.21a)$$

$$c(\tau) = \frac{1}{e} c_0 \quad (2.21b)$$

$$\text{Halbwertszeit: } t_{1/2} = k^{-1} \ln 2 = \tau \ln 2 \quad (2.22a)$$

$$c(t_{1/2}) = \frac{1}{2} c_0 \quad (2.22b)$$

Gl. (2.21a) ist ein Beispiel für die Berechnung des Mittelwertes $\langle A \rangle$ einer Größe A nach dem allgemeinen Verfahren (siehe Ende von Kapitel 2.4)

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P(A) A dA \quad (2.22c)$$

Hier ist $P(A)$ die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für A mit $\int_{-\infty}^{\infty} P(A) dA = 1$. Offensichtlich ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass ein Teilchen zur Zeit t zerfällt $p(t) = k e^{-kt} = k c(t)/c_0 = (dc/c_0)/dt$.

Als Beispiel wollen wir die entsprechenden Größen für den Tritiumzerfall angeben:



oder als Reaktion von Atomkernen geschrieben:



$$k = 1.79 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1} \quad (2.24a)$$

$$t_{1/2} = 3.866 \times 10^8 \text{ s} = 12.26 \text{ a} \quad (2.24b)$$

$$\tau = 5.58 \times 10^8 \text{ s} \quad (2.24c)$$

Beim β -Zerfall wird allgemein ein Neutron (n) unter Emission eines Elektrons (e^-) in ein Proton (p) verwandelt. Dieser Prozess beruht auf der paritätsverletzenden schwachen Kernkraft. Für das freie Neutron gilt:



Es wird zusätzlich noch ein Elektron-Antineutrino $\bar{\nu}_e$ emittiert. Der Prozess ist offensichtlich stark abhängig davon, in welcher "Umgebung" im Atomkern sich das Neutron befindet. Im Tritiumkern lebt das Neutron viel länger, als im Fall des freien Neutrons und in stabilen Atomkernen zerfällt das Neutron gar nicht.

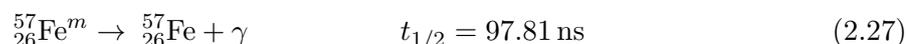
Der Tritiumzerfall spielt im Wasserkreislauf der Erde eine gewisse Rolle. Tritium entsteht durch Kernreaktionen in der oberen Atmosphäre und wird mit dem Regen an die Erdoberfläche gebracht. Frisches Regenwasser ist also durch den Tritiumgehalt leicht radioaktiv. Gealtertes Wasser, das etwa Jahrtausende unter der Erde gelagert war, enthält keine wesentlichen Tritiummengen. Die Radioaktivität des Tritiums kann zur Datierung von Wasser und Wein benutzt werden. Ein guter Bordeaux hat nach 12 Jahren nur noch etwa die halbe Tritiumradioaktivität im Vergleich zum frischen Traubensaft.

Radioaktive Zerfallsprozesse werden heute quantitativ durch die Grösse der "radioaktiven Aktivität" in Becquerel (Bq) charakterisiert. $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$ entspricht einem Zerfall pro Sekunde. Eine ältere Einheit ist das Curie (Ci) mit $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$. Die radioaktive Aktivität ist eine extensive Grösse: Die Gesamtradioaktivität zweier Proben ist gleich der Summe der Aktivitäten der einzelnen Proben. Künstlich in Stoffe eingeführtes Tritium dient auch häufig als Spurenelement oder "Tracer" zum Nachweis der Lebensgeschichte eines Stoffes in physikalisch-chemischen Prozessen. Durch seine grosse Radioaktivität ist es leicht mit hoher Empfindlichkeit nachweisbar. Demgegenüber ist Uran nur schwach radioaktiv. Seine Halbwertszeit (siehe Gl. (2.7)) entspricht etwa dem Alter der Erde (vergl. Kap. 1.1).

Nachdem wir schon Beispiele für den unimolekularen α und β^- Zerfall kennen gelernt haben, wollen wir hier noch ein Beispiel für den β^+ Zerfall (Emission eines Positrons e^+ und eines Elektron-Neutrinos ν_e) angeben:



sowie für den γ Zerfall, der einer spontanen Strahlungsemission des Atomkerns nach Gl. (2.6) entspricht:



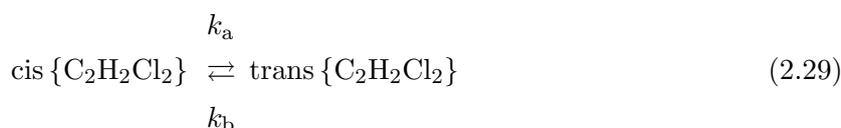
wobei ${}^{57}_{26}\text{Fe}^m$ für ein metastabiles “Kernisomer” steht, das durch Emission eines Lichtquantens in das stabile ${}^{57}_{26}\text{Fe}$ übergeht.

2.3 Unimolekulare Reaktion mit Rückreaktion

Wir betrachten die beiden Elementarreaktionen (siehe auch Gl. (2.15)):



Die Rückreaktion ist *immer* vorhanden. (s. Thermodynamik, detailliertes Gleichgewicht). Wenn die Gleichgewichtskonstante zugunsten einer Reaktionsrichtung sehr gross ist, kann die entsprechende Rückreaktion *vernachlässigt* werden. Es sind aber zahlreiche Reaktionen bekannt, bei denen diese Approximation zu schlechten Resultaten führt und deshalb nicht verwendet werden darf. Als Beispiel kann die cis \rightarrow trans Isomerisierung von Dichlorethen dienen.



Das Zeitgesetz lautet:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_b c_B - k_a c_A \quad (2.31)$$

Für die Integration dieser Differentialgleichung wird c_B durch c_A ausgedrückt. Mit den Anfangskonzentrationen c_A^0 und c_B^0 zur Zeit t_0 erhält man Gl. (2.32)

$$c_B = c_A^0 + c_B^0 - c_A \quad (2.32)$$

Mit der Annahme idealen Verhaltens gilt für das Gleichgewicht (Exponent ^{eq} für $t \rightarrow \infty$)

$$\frac{dc_A}{dt} = 0; \quad \frac{c_A^{\text{eq}}}{c_B^{\text{eq}}} = \frac{k_b}{k_a} \quad (2.33)$$

Auflösen nach c_A^{eq} ergibt

$$c_A^{\text{eq}} = \frac{k_b}{k_a} c_B^{\text{eq}} = \frac{k_b}{k_a} (c_A^0 + c_B^0 - c_A^{\text{eq}}) \quad (2.34)$$

$$c_A^{\text{eq}} = \frac{k_b}{k_a} \frac{(c_A^0 + c_B^0)}{(1 + k_b/k_a)} = \frac{k_b(c_A^0 + c_B^0)}{k_a + k_b} \quad (2.35)$$

Einsetzen von Gl. (2.32) in Gl. (2.31) ergibt

$$\frac{dc_A}{dt} = k_b(c_A^0 + c_B^0) - (k_a + k_b)c_A \quad (2.36)$$

Einsetzen von Gl. (2.35) ergibt mit $k_b(c_A^0 + c_B^0) = (k_a + k_b)c_A^{\text{eq}}$

$$\frac{dc_A}{dt} = (k_a + k_b) (c_A^{\text{eq}} - c_A) \quad (2.37)$$

Zur Integration des Zeitgesetzes geht man wie folgt vor:

1. Trennung der Variablen führt zu

$$\frac{dc_A}{c_A - c_A^{\text{eq}}} = -(k_a + k_b)dt = \frac{d(c_A - c_A^{\text{eq}})}{c_A - c_A^{\text{eq}}} \quad (2.38)$$

Das Gleichheitszeichen ganz rechts gilt, weil $dc_A^{\text{eq}}/dt = 0$.

2. Nach der bestimmten Integration analog zu Gl. (2.17) und (2.18) erhält man

$$\ln \left(\frac{c_A - c_A^{\text{eq}}}{c_A^0 - c_A^{\text{eq}}} \right) = -(k_a + k_b) (t - t_0) \quad (2.39)$$

also gilt

$$c_A - c_A^{\text{eq}} = (c_A^0 - c_A^{\text{eq}}) \exp \{-(k_a + k_b) (t - t_0)\} \quad (2.40)$$

Diese Lösung der Differentialgleichung (2.37) informiert über das Abklingen der Auslenkung Δc_A aus der Gleichgewichtslage.

$$\Delta c_A = c_A - c_A^{\text{eq}} \quad (2.41)$$

$$\Delta c_A = \Delta c_A^0 \exp \{-(k_a + k_b) (t - t_0)\} \quad (2.42)$$

Die Zeit, in der die Auslenkung der Konzentration aus der Gleichgewichtslage (Δc_A) auf $(1/e)$ des Anfangswertes Δc_A^0 abklingt, heisst *Relaxationszeit* τ_R :

$$\tau_R = \frac{1}{k_a + k_b} \quad (2.43)$$

Als Beispiel betrachten wir wieder die cis-trans Isomerisierung von Dichlorethen in Gl. (2.29). Diese Reaktion wurde in Stosswellenexperimenten bei 1200 K untersucht (vergl. Kapitel 3). Die Resultate lauten:

$$k_a = 421 \text{ s}^{-1} \quad (2.44a)$$

$$k_b = 459 \text{ s}^{-1} \quad (2.44b)$$

$$\tau = 1.14 \times 10^{-3} \text{ s} \quad (2.44c)$$

$$\frac{k_a}{k_b} = K_c = 0.92 \quad (2.44d)$$

Aus thermodynamisch-spektroskopischen Messungen erhält man die Gleichgewichtskonstante

$$K_c = 0.75 \quad (2.45)$$

Diese Abweichung ist typisch für Resultate aus kinetischen Experimenten. Sie rührt von der meist bescheidenen Genauigkeit kinetischer Messungen her.

2.4 Bimolekulare Reaktionen

2.4.1 A+A → Produkte

Die Stöchiometrie der Gleichung ist



Die Reaktionsgleichung der Elementarreaktion ist



Das Zeitgesetz mit $[A] \equiv c$ lautet:

$$v_c = -\frac{1}{2} \frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (2.48)$$

Man findet empirisch ein Zeitgesetz 2. Ordnung gemäss Gl. (1.18). Wiederum kann man mittels Wahrscheinlichkeitsüberlegungen diese Differentialgleichung begründen: Die Anzahl der reagierenden Teilchen $N_A V dc \propto dc$ ist proportional zur Begegnungshäufigkeit zweier Teilchen und zum Zeitintervall dt . Da nicht jede Begegnung auch zur Reaktion führt, muss ein weiterer Proportionalitätsfaktor, nämlich die Wahrscheinlichkeit P_R der Reaktion bei einer Begegnung berücksichtigt werden. Für die Begegnungshäufigkeit gilt folgende einfache Überlegung: Bei statistischer Verteilung der Teilchen ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich das erste Teilchen im Volumenelement δV befindet, proportional zur Konzentration c . Wenn die Teilchen voneinander unabhängig sind (Annahme der Idealität), gilt dies selbstverständlich auch für das zweite Teilchen. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Teilchen im selben Volumenelement zusammentreffen (eine "Begegnung"), wird also proportional zu c^2 . Für die Zahl der im Zeitintervall dt reagierenden Teilchen folgt:

$$N_A V dc \propto P_R c^2 dt \quad (2.49)$$

Ganz analog zur Diskussion bei den unimolekularen Reaktionen braucht jedoch in Wirklichkeit die Situation nicht immer diesem einfachen Wahrscheinlichkeitsargument zu entsprechen. Allerdings findet man in der Regel tatsächlich ein Verhalten, das Gl. (2.48) entspricht. Die Integration des Zeitgesetzes 2. Ordnung erfolgt in den Schritten

1. Trennung der Variablen:

$$\frac{dc}{c^2} = -2kdt \quad (2.50)$$

2. Bestimmte Integration:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = -2k \int_{t_0}^t dt \quad (2.51)$$

3. Lösung der Integralgleichung:

$$-\left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}\right) = -2k(t - t_0) \quad (2.52)$$

oder "linearisiert"

$$\frac{1}{c} = 2k(t - t_0) + \frac{1}{c_0} \quad (2.53a)$$

oder auch

$$c(t) = \frac{1}{2k(t - t_0) + 1/c_0} \quad (2.53b)$$

Bild 2.4 zeigt eine graphische Darstellung der linearen Form, Gl. (2.53a).

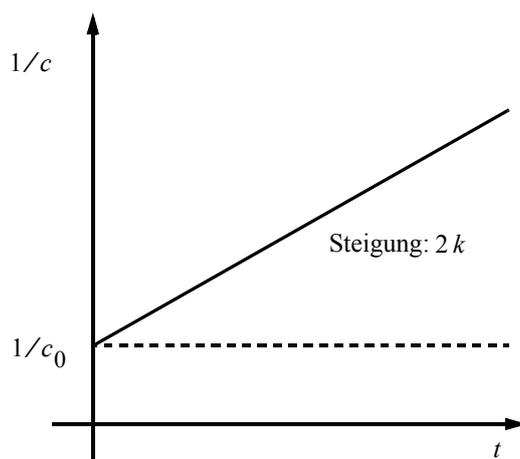


Abbildung 2.4: Linearisierte Darstellung für das Zeitgesetz 2. Ordnung nach Gl. (2.53a), $1/c = f(t)$ und $t_0 = 0$. Die graphische Darstellung $c(t)$ nach Gl. (2.53b) entspricht einer Hyperbel.

Beispiel: Radikalrekombination



Die graphische Darstellung in Bild 2.5 veranschaulicht die Messergebnisse.

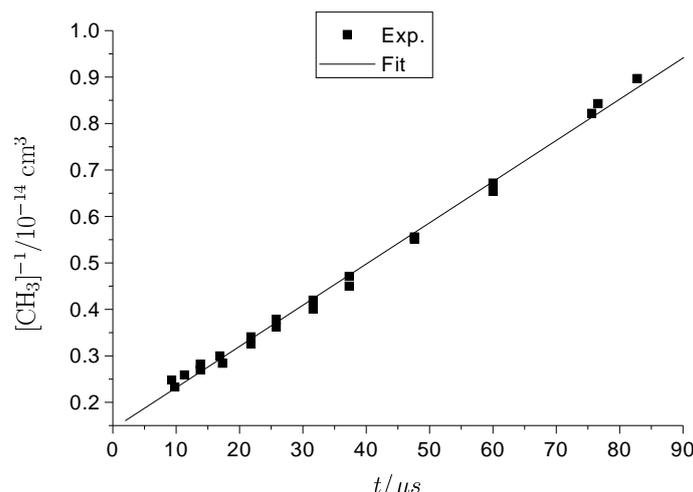


Abbildung 2.5: Methylradikalrekombination als Reaktion 2. Ordnung (nach [Bergh et al. 1969]).

Die aus den experimentellen Daten bestimmte Geschwindigkeitskonstante beträgt [Bergh et al. 1969]:

$$\begin{aligned}
 k &= 4.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (oder } \text{cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{)} & (2.55) \\
 &\hat{=} 2.5 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Dies ist ein typischer Wert für schnelle bimolekulare Gasreaktionen.

2.4.2 A + B → Produkte

Die stöchiometrische Gleichung lautet



(i) Wir wählen die Anfangsbedingungen

$$c_A^0 = [A]_0 = [B]_0 = c_B^0 \quad (2.57a)$$

$$c = [A] = [B] \quad (2.57b)$$

Das Zeitgesetz lautet damit

$$\frac{dc}{dt} = -kc^2 \quad (2.58a)$$

Das ist mit der in Kapitel 2.4.1 behandelten Gleichung identisch, abgesehen von dem Faktor zwei aus der Stöchiometrie, also erhält man nach Integration:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k(t - t_0) \quad (2.58b)$$

(ii) Für die Anfangsbedingungen gelte

$$c_A^0 \neq c_B^0$$

Um das Zeitgesetz für diesen Fall zu integrieren, müssen wir eine geeignete, einheitliche Variable definieren (vergl. auch Kapitel 2.3). Man wählt hier die *Abweichung von der Anfangskonzentration* als *Umsatzvariable* x

$$x = c_A^0 - c_A = c_B^0 - c_B = (c_i - c_i^0)/\nu_i \quad (2.59)$$

Das Zeitgesetz lautet hiermit:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dx}{dt} = kc_Ac_B = k(c_A^0 - x)(c_B^0 - x) \quad (2.60)$$

Hinweis: Die Anfangskonzentrationen hängen nicht von der Zeit ab, also $dc_A^0/dt = 0 = dc_B^0/dt$, weswegen (2.60) aus (2.59) folgt. Die Integration des Zeitgesetzes 2. Ordnung erfolgt in den Schritten

1. Trennung der zwei verbleibenden Variablen x und t

$$\frac{dx}{(c_A^0 - x)(c_B^0 - x)} = k dt \quad (2.61)$$

2. Bestimmte Integration

$$\int_0^x \frac{dx'}{(c_A^0 - x')(c_B^0 - x')} = k \int_{t_0}^t dt' \quad (2.62)$$

Man findet in der Integraltafel das unbestimmte Integral

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = +\frac{1}{b-a} \ln \left(\frac{b-x}{a-x} \right) + d \quad (2.63)$$

3. Lösung der Integralgleichung

$$\ln \left(\frac{c_B^0 - x}{c_A^0 - x} \right) - \ln \left(\frac{c_B^0}{c_A^0} \right) = (c_B^0 - c_A^0) k (t - t_0) \quad (2.64)$$

oder

$$\ln \left(\frac{c_B}{c_A} \right) - \ln \left(\frac{c_B^0}{c_A^0} \right) = (c_B^0 - c_A^0) k (t - t_0) \quad (2.65)$$

Eine geeignete, linearisierte graphische Darstellung ist in Bild 2.6 gezeigt.

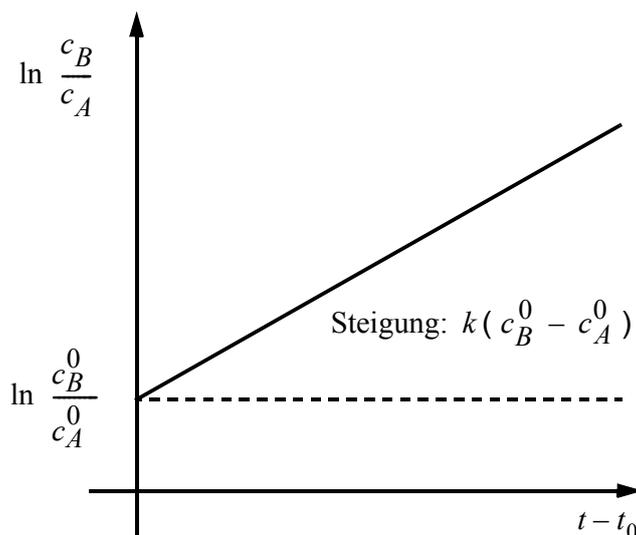


Abbildung 2.6: Linearisierte Darstellung für $A+B \rightarrow$ Produkte nach Gl. (2.65).

2.4.3 Bimolekulare Reaktion von scheinbar erster Ordnung:

$A + B \rightarrow$ Produkte

Bimolekulare Reaktionen verlaufen immer nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung. Der Experimentator kann aber für Reaktionen vom Typ $A + B \rightarrow$ Produkte ein Zeitgesetz *scheinbar 1. Ordnung* (Englisch: pseudo first order) erzwingen, indem er als experimentelle Anfangsbedingungen vorgibt:

$$c_B^0 \gg c_A^0$$

Dann wird sich c_B/c_B^0 während der Reaktion nur unwesentlich ändern, $c_B \simeq c_B^0$ darf also als konstant betrachtet werden. Hiermit ergibt sich das folgende Zeitgesetz:

$$-\frac{dc_A}{dt} = v_c = k c_B^0 c_A(t) = k_{\text{eff}} c_A(t) \quad (2.66)$$

mit

$$k_{\text{eff}} = k c_B^0 \quad \text{und} \quad c_B \simeq c_B^0 = \text{const} \quad (2.67)$$

Die Integration des Zeitgesetzes ergibt:

$$\ln \left(\frac{c_A}{c_A^0} \right) = k c_B^0 (t - t_0) = k_{\text{eff}} (t - t_0) \quad (2.68a)$$

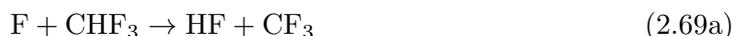
$$c_A = c_A^0 \exp \{ -k_{\text{eff}}(t - t_0) \} \quad (2.68b)$$

Prinzipiell ist dieses Vorgehen mit einer Approximation in der *Differentialgleichung* (2.66) und anschließender Integration problematisch. Ein besseres Vorgehen ist die exakte Integration der ursprünglichen Differentialgleichung (2.60) und Approximation nach Erhalten der exakten

Lösung, Gl. (2.65). Im vorliegenden Fall ist die Approximation in Gl. (2.68) gerechtfertigt. Gl. (2.68) erhält man nämlich auch durch Umformen aus Gl. (2.65), wenn $c_A \ll c_B \simeq c_B^0$ gesetzt wird. Diese experimentelle Randbedingung vereinfacht oft die Analyse der Resultate. Nur die Konzentration c_B^0 muss absolut bekannt sein. Dann genügt die Kenntnis des *Verhältnisses* c_A^0/c_A zur Auswertung der gemessenen Daten. Die Absolutwerte von c_A sind für die Bestimmung von k unwesentlich, während im Allgemeinen für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten einer bimolekularen Reaktion die Konzentrationen beider Reaktionspartner absolut bekannt sein müssen (siehe auch Kap. 3).

Beispiele:

1. *Metathesis-Reaktion (Atomtransferreaktion)*



Fluoratome werden durch Mikrowellenentladung produziert und liegen in grossem Überschuss vor. CHF_3 wird in kleinen Mengen dazugegeben.

– Absolutmessung von $[\text{F}]$: durch Resonanzabsorption
oder Titrationsreaktion

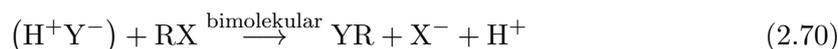
– Relativmessung von $[\text{CHF}_3]/[\text{CHF}_3]_0$: massenspektrometrisch

Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$\begin{aligned} k_{\text{eff}} &= k [\text{F}] \\ k &= 1.05 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{10 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (2.69b)$$

Die Absolutmessung von Konzentrationen durch Massenspektrometrie ist schwierig und wird durch diese Auswertung umgangen.

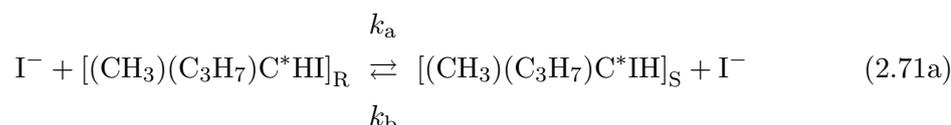
2. *Solvolysen in einem Lösungsmittel $\text{H}^+ \text{Y}^-$*



Da aber das Lösungsmittel meist in einem grossen Überschuss gegenüber dem Gelösten vorliegt, $[\text{HY}] \gg [\text{RX}]$, verlaufen Solvolysen nach einer Kinetik scheinbar erster Ordnung. Die Konzentration des Lösungsmittels darf auch während der Reaktion als konstant behandelt werden.

3. *Katalysierte Reaktionen*

Die Konzentration des Katalysators bleibt konstant, er geht ja unverändert aus der Reaktion hervor. Da er aber die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, muss ihm im Zeitgesetz Rechnung getragen werden. Dies sei anhand einer Razemisierung in Aceton illustriert, die durch Iodidionen katalysiert wird. Die Indices R und S geben das vorliegende Enantiomer an, C* markiert das "asymmetrische" C-Atom. Die Reaktion lautet:



abgekürzt:



Im Gleichgewicht liegen beide Enantiomere mit nahezu gleichen Konzentrationen vor. In diesem Fall muss die Rückreaktion unbedingt mitberücksichtigt werden. Das Zeitgesetz ist für Hin- und Rückreaktion jeweils scheinbar erster Ordnung, und die Integration folgt dem Vorgehen in Kapitel 2.2. Man erhält:

$$\ln \left(\frac{c_{\text{R}} - c_{\text{R}}^{\text{eq}}}{c_{\text{R}}^0 - c_{\text{R}}^{\text{eq}}} \right) = -(k_{\text{a}} + k_{\text{b}}) [\text{I}^-] (t - t_0) \quad (2.72)$$

Da die Iodidionenkonzentration konstant bleibt, kann man schreiben:

$$k_{\text{a,eff}} = k_{\text{a}} [\text{I}^-] \quad (2.73\text{a})$$

$$k_{\text{b,eff}} = k_{\text{b}} [\text{I}^-] \quad (2.73\text{b})$$

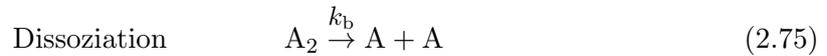
Durch Variation der Iodidionenkonzentration kann die Proportionalität experimentell geprüft werden. Die effektive Relaxationszeit ist

$$\tau_{\text{R,eff}} = \frac{1}{(k_{\text{a}} + k_{\text{b}}) [\text{I}^-]} \quad (2.73\text{c})$$

Anmerkung: Mittels Iodisotopenmarkierung konnte gezeigt werden, dass die Umwandlung der einen enantiomeren Form in die andere ("Stereomutation") durch Austausch von Iodidionen ermöglicht wird.

2.5 Bimolekulare Reaktion mit Rückreaktion

2.5.1 Rekombinations-Dissoziationskinetik



k_a und k_b können noch von der Konzentration $[\text{M}]$ eines Stosspartners abhängen (siehe unten). Die Integration des Zeitgesetzes gelingt wiederum durch Einführung einer geeigneten *Umsatzvariablen* x . Aus der stöchiometrischen Gleichung folgt:

$$c_{\text{A}_2}^0 + \frac{1}{2}c_{\text{A}}^0 = c_{\text{A}_2} + \frac{1}{2}c_{\text{A}} \quad (2.77)$$

$$x = \frac{1}{2}(c_{\text{A}}^0 - c_{\text{A}}) = c_{\text{A}_2} - c_{\text{A}_2}^0 = (c_i - c_i^0)/\nu_i \quad (2.78)$$

Die Differentialgleichung für diesen Typ der bimolekularen Reaktion lautet:

$$-\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{A}}}{dt} = \frac{dc_{\text{A}_2}}{dt} = k_a(c_{\text{A}})^2 - k_b c_{\text{A}_2} \quad (2.79)$$

Mit Hilfe der oben eingeführten Umsatzvariablen x erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = k_a(c_{\text{A}}^0 - 2x)^2 - k_b(c_{\text{A}_2}^0 + x) \quad (2.80)$$

Hinweis:

$$\frac{dc_{\text{A}_2}^0}{dt} = 0 = \frac{dc_{\text{A}}^0}{dt} \quad (2.81)$$

Einsetzen der Gleichgewichtsbedingung (vergl. Kapitel 2.3), Separation der Variablen und die anschließende Integration führen zum Resultat:

$$\ln \left(\frac{x - y_e}{x - x_e} \right) - \ln \left(\frac{y_e}{x_e} \right) = k_a (4c_{\text{A}}^0 + K - 8x_e) (t - t_0) \quad (2.82)$$

mit

$$K = k_b/k_a \quad (2.83a)$$

$$y_e = c_{\text{A}}^0 + \frac{K}{4} - x_e \quad (2.83b)$$

und

$$x_e = \frac{c_{\text{A}}^0}{2} + \frac{K}{8} - \frac{1}{8} \sqrt{16K \left(c_{\text{A}_2}^0 + c_{\text{A}}^0/2 \right) + K^2} \quad (2.84)$$

Sind die Anfangskonzentrationen c_A^0 und $c_{A_2}^0$, und die Gleichgewichtskonstante $K' = K^{-1}$ bekannt, so können die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_a und k_b bestimmt werden, z.B. durch Auftragung des Ausdrucks auf der linken Seite von Gleichung (2.82) als Funktion von $t - t_0$ nach Einsetzen aller bekannten Grössen. Diese graphische Darstellung ist in Bild 2.7 gezeigt.

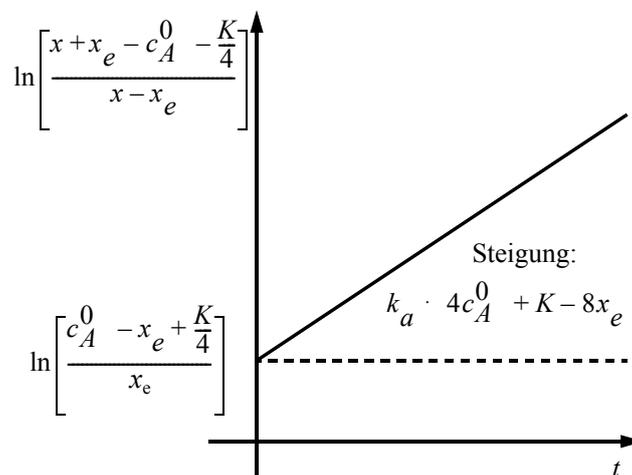


Abbildung 2.7: Linearisierte Darstellung für die Rekombinations-Dissoziationskinetik gemäss Gl. (2.82) mit $t_0 = 0$.

Beispiel: Methylradikalrekombination - Dissoziation von Ethan



[M] deutet die prinzipielle Beteiligung eines Stosspartners M an. Das Experiment zeigt eine stark temperaturabhängigen Verlauf der Radikalkonzentration. Unterhalb von 1400 K ist die Methylradikalkonzentration im Gleichgewicht mit C_2H_6 vernachlässigbar, bei Temperaturen über 1500 K findet man jedoch bereits eine beträchtliche Radikalkonzentration. Die Gleichgewichtskonstanten K' und K lassen sich aus den bekannten Anfangskonzentrationen und der "Gleichgewichtskonzentration" von CH_3 für lange Zeiten, die auch die Gleichgewichtskonzentration von C_2H_6 über die Stöchiometrie festlegt, berechnen. Das "Gleichgewicht" hat natürlich nur kurzzeitig Bestand, da CH_3 und C_2H_6 weiter reagieren. Die Situation ist schematisch in Bild 2.8 gezeigt.

Es sei hier vorausgeschickt, dass die bimolekulare Rekombinationsreaktion Gl. (2.74) als Umkehrung der unimolekularen Dissoziation (2.75) in Wahrheit aus mehreren Teilschritten unter Beteiligung eines Stosspartners M analog zur Situation, Gl. (2.15), in Kapitel 2.2 erfolgt. Die Geschwindigkeitskonstante k_a kann dementsprechend noch von der Konzentration des Stoss-

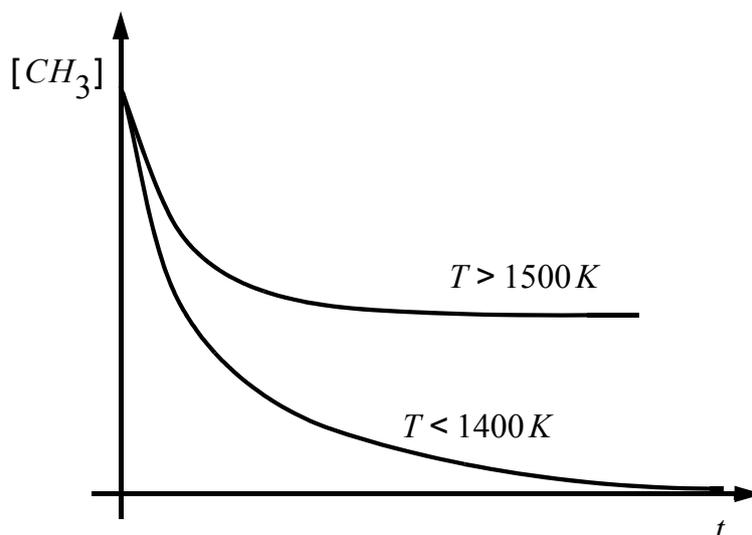


Abbildung 2.8: Konzentration als Funktion der Zeit (schematisch für typische Bedingungen) für die Methylradikalrekombination-Ethandissoziation (siehe auch Kap. 3).

partners $[M]$ abhängen. Hierauf werden wir verschiedentlich zurückkommen (Kapitel 2.7, 4 und 5).

2.5.2 Bimolekulare Hin- und Rückreaktion



Das Zeitgesetz ist:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_a c_A c_B - k_b c_C c_D \quad (2.89)$$

Auch hier definiert man eine *Umsatzvariable* $x = (c_i - c_i^0)/\nu_i$

$$x \equiv c_A^0 - c_A = c_B^0 - c_B = c_C - c_C^0 = c_D - c_D^0 = (c_i - c_i^0)/\nu_i \quad (2.90)$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d(c_A^0 - x)}{dt} = +k_a(c_A^0 - x)(c_B^0 - x) - k_b(c_C^0 + x)(c_D^0 + x) \quad (2.91)$$

Hinweis:

$$\frac{dc_A^0}{dt} = 0$$

Schliesslich erhält man, wiederum über die Gleichgewichtsbeziehung, Trennung der Variablen und nachfolgende Integration den Ausdruck für den Zusammenhang zwischen der Umsatzvariablen x und der Zeit t :

$$\ln \left(\frac{1 - \frac{x}{(a+b)}}{1 - \frac{x}{(a-b)}} \right) = 2k_a (1 - K) b (t - t_0) \quad (2.92)$$

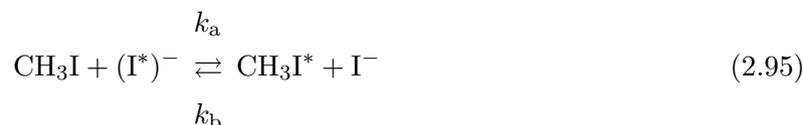
mit $K = k_b/k_a$ (Gleichgewichtskonstante $K' = K^{-1}$)

$$a = \frac{c_A^0 + c_B^0 + K(c_C^0 + c_D^0)}{2(1 - K)} \quad (2.93)$$

$$b = \left[a^2 - \frac{c_A^0 c_B^0 - K c_C^0 c_D^0}{1 - K} \right]^{1/2} \quad (2.94)$$

Die Grössen a und b sind keine Funktionen der Zeit!

Beispiel: Isotopenaustausch (I^* ist ein radioaktives Iodisotop)



Die Gleichgewichtskonstante ist hier näherungsweise $K_c \simeq 1$ da $k_a \simeq k_b$ gilt.

Der Isotopeneffekt auf k_a und k_b (und K) ist wegen des geringen relativen Massenunterschiedes zwischen I und I^* klein. Die aus den Messungen stammenden Resultate können mit der oben erläuterten Formel ausgewertet werden. Eine andere Möglichkeit, die der Experimentator stets im Auge behalten sollte, ist das Arbeiten mit einem Überschuss eines Reaktanden (z.B. CH_3I). Die Auswertung erfolgt dann nach dem Zeitgesetz scheinbar 1. Ordnung und ist dementsprechend einfacher (vergl. Kapitel 2.4.3, Beispiel Razemisierung).

2.6 Trimolekulare Reaktionen

Bei einer trimolekularen Reaktion müssen drei Teilchen zusammentreffen. Da ein solches Ereignis bei geringen Teilchendichten relativ selten ist, sind derartige Reaktionen dann ziemlich unwahrscheinlich. Meist findet das System einen anderen, effizienteren Reaktionsweg. Dennoch gibt es einige Beispiele trimolekularer Reaktionen.

2.6.1 Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit trimolekularer Reaktionen

Mit demselben Wahrscheinlichkeitsargument wie für bimolekulare Reaktionen in Kapitel 2.4. erwähnt können wir auch die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit trimolekularer Reaktionen verstehen. Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen A in einem Volumenelement δV zu finden, ist proportional zur Konzentration C_A . Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen B oder C ebenfalls dort zu finden, ist analog proportional zu C_B und C_C . Die Wahrscheinlichkeit einer "Begegnung" aller drei Teilchen im selben Volumenelement ist für den Fall unabhängiger Wahrscheinlichkeiten gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit v_c proportional zur Begegnungswahrscheinlichkeit ist, gilt also

$$v_c(\text{trimolekular}) \propto C_A C_B C_C \quad (2.96)$$

Es ist vielleicht nützlich, dieses einfache Argument noch einen Schritt weiter zu führen, um einen Vergleich zwischen der Wahrscheinlichkeit von Zweierbegegnungen und Dreierbegegnungen, also bimolekularer und trimolekularer Prozesse, zu erhalten. Wir nehmen an, dass N Teilchen in einem Gesamtvolumen V sich statistisch auf $M = (V/\delta V) \gg N$ Zellen der Grösse δV verteilen. Man kann nach der Wahrscheinlichkeitstheorie von Jakob Bernoulli (Basel 1655-1705) diese Verteilung als Ergebnis von N "Bernoulli Versuchen" auffassen, in welchen die Teilchen statistisch in das Volumen V geworfen werden und ihren Platz jeweils in einer Zelle mit dem Volumen δV finden. Die Wahrscheinlichkeit, in *einem* Versuch eine bestimmte Zelle z zu treffen ist

$$p_z = \frac{\delta V}{V} \quad (2.97a)$$

Die Wahrscheinlichkeit, diese Zelle nicht zu treffen ist

$$q_z = 1 - p_z \quad (2.97b)$$

Die Wahrscheinlichkeit, diese Zelle x mal zu treffen, ist durch die Binomialverteilung gegeben ($p \equiv p_z$, $q \equiv q_z$)

$$b(x, N, p) = \binom{N}{x} p^x q^{N-x} \quad (2.98a)$$

$$= \frac{N!}{x!(N-x)!} \left(\frac{\delta V}{V}\right)^x \left(1 - \frac{\delta V}{V}\right)^{N-x} \quad (2.98b)$$

Physikalisch-chemisch ist das hier die Wahrscheinlichkeit einer x -fach Begegnung im Volumen δV . Für den Grenzfall, dass N sehr gross und p sehr klein ist, erhält man hieraus eine Poisson

Verteilung mit $N \cdot p = \lambda$

$$P(x, \lambda) = \frac{\lambda^x}{x!} \exp(-\lambda) \quad (2.99)$$

Mit $N/V = C$ erhält man $\lambda = C \cdot \delta V$

$$P(x, C \cdot \delta V) = (C \cdot \delta V)^x \cdot \frac{1}{x!} \cdot \exp(-C \cdot \delta V) \quad (2.100)$$

Wenn wir weiterhin $C \cdot \delta V \ll 1$ annehmen können, erhalten wir schliesslich

$$P(x, C \cdot \delta V) = (C \cdot \delta V)^x \frac{1}{x!} (1 - C \delta V) \quad (2.101a)$$

$$\simeq (C \cdot \delta V)^x / x! \quad (2.101b)$$

Hiermit erhält man das Verhältnis zwischen den Wahrscheinlichkeiten einer Dreier- und einer Zweierbegegnung.

$$\frac{P(3, C\delta V)}{P(2, C\delta V)} = (C \cdot \delta V)/3 \ll 1 \quad (2.102)$$

Ausserdem ergibt sich die Konzentrationsabhängigkeit der $m = x$ -fachen Begegnung oder der Geschwindigkeit einer Reaktion der Molekularität $m = x$ zu

$$v_C(m) \propto C^m \quad (2.103)$$

Man sollte solche einfachen Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen nicht überbewerten, da andere, molekulare Eigenschaften einen sehr wesentlichen Einfluss auf *die Wahrscheinlichkeit P_R einer Reaktion während einer Begegnung haben*. Es kann also sehr wohl sein, dass eine bestimmte bimolekulare Reaktion sehr viel langsamer verläuft als eine bestimmte trimolekulare Reaktion, wenn wir berücksichtigen, dass allgemein gilt

$$v_C \propto P_B \cdot P_R \quad (2.104)$$

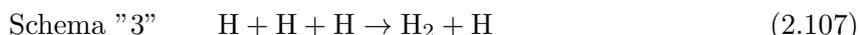
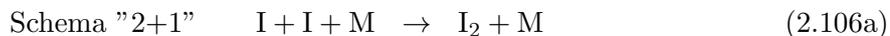
wobei P_B die Begegnungswahrscheinlichkeit für eine m -Teilchen Begegnung ($\propto C^m$) ist, und P_R die Wahrscheinlichkeit, dass die Begegnung tatsächlich eine Reaktion auslöst. Auf die Berechnung von P_R wird in Kapitel 4 (Theorie) noch eingegangen.

2.6.2 Universelles Beispiel für trimolekulare Reaktionen: Atomrekombination

Atomrekombinationen verlaufen bevorzugt trimolekular:



Mit M bezeichnet man den Stosspartner. Dieser kann ein Teilchen sein, das auch an der Reaktion teilnimmt, oder ein "Zuschauer", z.B. ein Inertgasmolekül. Dementsprechend kann man gewisse Grundschemaschemata der Reaktion unterscheiden. *Beispiele.*



M ist ein beliebiger Stosspartner, welcher die Energie der hochangeregten, *zweiatomigen* Moleküle effizient abführt. Ohne diese Reaktionspartner wären solche energiereiche, zweiatomige Moleküle äusserst kurzlebig. Ihre durchschnittliche Lebensdauer würde etwa eine Schwingungsperiode, also $\simeq 10^{-14}$ s, betragen. Bei *vielatomigen* Molekülen oder Radikalen verläuft die Rekombination meist effektiv über bimolekulare Reaktionsschritte.



R_2^* , das angeregte Produkt des Zweierstosses, ist langlebig, seine Lebensdauer reicht aus, um eine bimolekulare Reaktion mit dem dritten Stosspartner auszuführen. Der Unterschied ist nicht prinzipiell sondern zeitlich graduell. Hier ist auch der Prozess der Strahlungsrekombination möglich: $\text{R}_2^* \rightarrow \text{R}_2 + h\nu$. Für Strahlungsübergänge im sichtbaren Spektralbereich muss die Lebensdauer des angeregten R_2^* für eine effiziente Strahlungsrekombination Nanosekunden betragen, für Schwingungsübergänge im Infraroten Millisekunden und mehr. Das wird zwar von angeregten Molekülen, die durch Rekombination grosser Radikale entstehen, leicht erreicht, dann ist aber die Stossdesaktivierung selbst bei geringen Drücken im Labor in der Regel viel effizienter. Eine Ausnahme bilden Reaktionen von Molekülen im Weltraum. Im Laboratorium lassen sich ähnliche Bedingungen im Hochvakuum erzeugen. Neuere Experimente zu Reaktionen von Ionen in der Ionencyclotronresonanzspektroskopie beruhen auf solchen Prozessen. Prinzipiell können mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit auch Atomrekombinationen durch Strahlungsemission

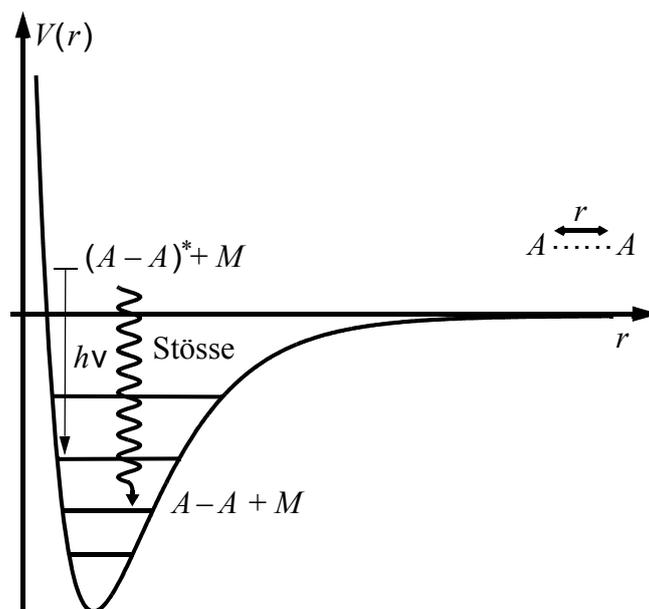
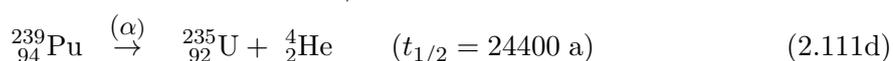
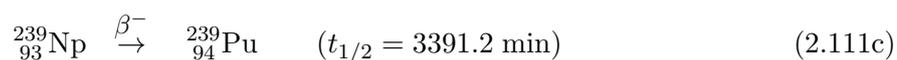
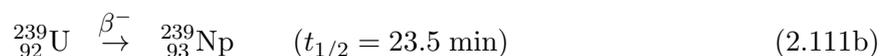
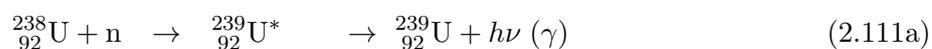


Abbildung 2.9: Dreierstossrekombination und Strahlungsrekombination. Es ist die potentielle Energie $V(r)$ als Funktion des Atomkernabstandes r gezeigt. Ohne Stosspartner würden die beiden Atome $A + A$ bei einer Zweierbegegnung sich innerhalb einer Schwingung wieder trennen. Bei einer Dreierbegegnung (mit M) in diesem Zeitraum kann Energie durch den Stoß mit M abgeführt werden, so dass das Molekül A_2 nicht mehr genügend Energie zur Redissoziation hat (Pfeil mit Schlangenlinie). Prinzipiell kann auch ohne Stoss Energie durch Emission eines Lichtquantes $h\nu$ abgeführt werden (Strahlungsrekombination mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit).

erfolgen. Das ist in Bild 2.9 schematisch erläutert. Strahlungsrekombination durch Emission von γ -Strahlung spielt eine bedeutende Rolle in Kernreaktionen, zum Beispiel der Bildung des Deuterons.



oder beim Neutroneneinfang durch schwerere Elemente



Der Neutroneneinfang durch Strahlungsrekombination nach Gl. (2.112a) und die Folgereaktionen spielen bei der technischen Nutzung der Kernspaltung eine Rolle (siehe Kap. 5). Zwei Strahlungsrekombinationsreaktionen, die in der Astrophysik vermutlich bei der Bildung organischer

Moleküle eine Rolle spielen, wurden genauer untersucht.



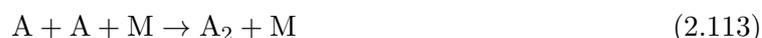
Es wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten bei tiefen Temperaturen, die Bedingungen in interstellaren Gaswolken entsprechen, gefunden

$$k_{(2.112a)} \simeq 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{(2.112b)} \simeq 1.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

wobei der letztere Wert für para-H₂ bei 10 K gilt [Gerlich, Horning 1992, Gerlich 2008].

2.6.3 Zeitgesetz für die Atomrekombinationen "2+1"



Das Zeitgesetz lautet

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{A}]}{dt} = k [\text{M}] [\text{A}]^2 = k_{\text{eff}} [\text{A}]^2 \quad (2.115)$$

Falls die Konzentration des Stosspartners M näherungsweise als konstant angenommen werden darf, nimmt das Zeitgesetz die scheinbare Ordnung zwei an. Die Auswertung erfolgt dann wie in Kapitel 2.4.1 diskutiert. Es kann sein, dass verschiedenartige Teilchen als Stosspartner M wirken. So kann in einer Reaktion Argon als Stosspartner zugeführt werden. Dieses Argon könnte aber verunreinigt sein, die Fremdpartikel dienen dann möglicherweise ebenfalls als Stosspartner. Auch sind Gefässwände aller Art stets sehr effiziente Stosspartner. Für diesen allgemeinen Fall wird das Zeitgesetz entsprechend modifiziert

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{A}]}{dt} = \left(\sum_i k_i [\text{M}_i] \right) [\text{A}]^2 \quad (2.116)$$

Jeder Stosspartner hat seine individuelle Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_i , allerdings sind diese meist von ähnlicher Grösse. Experimentell findet man oft

$$k_1 [\text{M}_1] \gg k_i [\text{M}_i] \quad i \neq 1 \quad (2.117)$$

Im oben aufgeführten Beispiel würde also das Argon über seine Verunreinigungen dominieren. Es gibt molekulare Besonderheiten, die am Beispiel der Bildung von Sauerstoff O₂ aus Sauerstoffatomen erläutert werden können





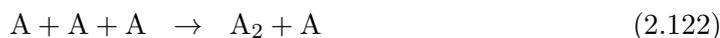
Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt vermutlich:

$$k_{\text{O}} \gg k_{\text{O}_2} \quad (2.120)$$

weil eine besonders effiziente Möglichkeit zur Desaktivierung von O_2^* (siehe Bild 2.9) existiert, nämlich



2.6.4 Zeitgesetz für die Atomrekombination "3"



Das Zeitgesetz lautet

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}][\text{A}]^2 = k[\text{A}]^3 \quad (2.124)$$

Man beachte, dass der Faktor $\nu_{\text{A}}^{-1} = -1/2$ ist, gemäss Gl. (2.124), und nicht etwa $-1/3$.

Nach der Separation der Variablen und bestimmter Integration resultiert

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{[\text{A}]^2} - \frac{1}{[\text{A}]_0^2} \right) = 2k(t - t_0) \quad (2.125)$$

oder mit $c \equiv [\text{A}]$

$$\frac{1}{c^2} = 4k(t - t_0) + \frac{1}{c_0^2} \quad (2.126)$$

Eine graphische Darstellung der Konzentration als Funktion der Zeit ist in Bild 2.10 gezeigt.

Die Reaktion $\text{H} + \text{H} + \text{H}$, Gl. (2.108) ist ein Beispiel für die Atomrekombination "3", wenn am Anfang nur atomarer Wasserstoff vorliegt. Diese trimolekulare Reaktion ist tatsächlich auch relativ langsam. Man nutzt diese Tatsache aus, indem man langlebiges H-Atomgas z.B. durch eine Gasentladung erzeugt und über einen Verbindungsschlauch an die Oberfläche von Metallen bringt. Wenn das H-Atomgas dann an der Metalloberfläche rekombiniert, kann die dabei frei werdende Reaktionswärme für reduktives Schweißen des Metalls ohne Anwesenheit von Sauerstoff verwendet werden.

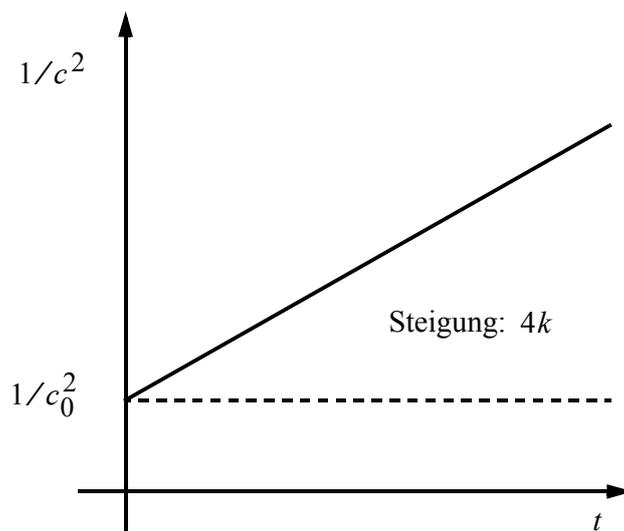


Abbildung 2.10: Linearisierte Darstellung $1/c^2 = f(t)$ ($c \equiv [A]$) für die trimolekulare Atomrekombination "3") nach Gl. (2.127).

2.6.5 Komplexmechanismus der Atomrekombination

Atomrekombinationen können auch über einen *Komplexmechanismus* verlaufen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn der vielatomige Stosspartner M ein guter Komplexbildner ist. Man hat zunächst die bimolekularen Reaktionen



Die Komplexe AM können dann bimolekular mit A reagieren



Man hat dann also effektiv eine Folge von zwei bimolekularen Schritten für die Atomrekombination. Die Komplexbildung mit dem Stosspartner M kann auf einer chemischen Bindung beruhen, z. B. wenn Cl-Atome mit dem Stosspartner NO_2 zum relativ stark gebundenen Komplex ClNO_2 reagieren und dann Cl wiederum mit ClNO_2 zu Cl_2 abreagiert. Oder es kann auch ein schwach "physikalisch" gebundener Komplex beteiligt sein, z. B. wenn Cl mit C_2F_6 eine schwache van der Waals-Bindung eingeht.

Ein weiteres Beispiel für eine mögliche Art von Komplexmechanismus findet sich in der Literatur, wo oft zyklische, konzertierte Reaktionsmechanismen für "trimolekulare" Reaktionen angegeben

werden, welche aber meist *unbewiesen* und oft eher unwahrscheinlich sind. Beispiele für solche Mechanismen sind die Isotopenaustauschreaktionen am Cl_2 , wie in Abbildung 2.11 gezeigt.

Diese Reaktion könnte aber auch mehrstufig mit bimolekularen Reaktionen über Zwischenkom-

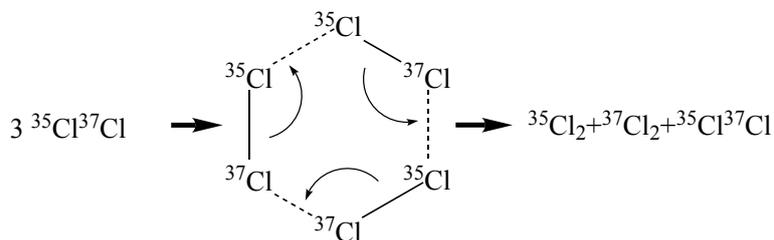
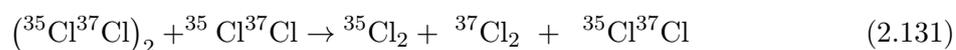


Abbildung 2.11: Isotopenaustauschreaktion im Chlorsystem.

plexe verlaufen



2.6.6 Problematik und Unsicherheit bei trimolekularen Reaktionen

Wir betrachten als typisches Beispiel für die problematische Interpretation möglicher trimolekularer Reaktionen die Oxidation von NO durch O_2 mit der Stöchiometrie



Man findet empirisch eine Reaktion 3. Ordnung mit der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_c = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad (2.133)$$

Aber man kennt mindestens drei verschiedene Reaktionswege, die ein solches Zeitgesetz ergeben.

1. Möglichkeit: trimolekular



2. Möglichkeit: bimolekular I



3. Möglichkeit: bimolekular II



Diese drei Mechanismen sind alle möglich, aber mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten, die von den unbekanntem Reaktionsgeschwindigkeiten abhängen. Meistens sind die trimolekularen Mechanismen zu langsam; bimolekulare Mechanismen sind oft viel schneller und damit wichtiger. Alle drei Mechanismen haben dieselbe Stöchiometrie der Bruttoreaktion und qualitativ dasselbe Zeitgesetz, Gl. (2.136). Wir werden dies in Kapitel 5 zeigen. Ein Beweis des Mechanismus nur aus der Reaktionsordnung ist deshalb offensichtlich nicht möglich. Vielmehr müssten alle betrachteten Elementarreaktionen separat untersucht werden und geprüft werden, welcher Mechanismus am meisten zur beobachteten Gesamtreaktion beiträgt. Wir kommen auf diese Frage in Kapitel 5 wieder zurück.

2.7 Reaktionen höherer Molekularität

Höhere als trimolekulare Reaktionen sind in der Gasphase praktisch *nicht bekannt*. In der kondensierten Phase, bei näherer Betrachtungsweise, ist dies natürlich immer der Fall. Die Lösungsmittelmoleküle sind ja stets auch an der Reaktion mitbeteiligt. Allerdings brauchen sie nicht unter die Definition der "wesentlich beteiligten" Moleküle genommen zu werden.

Anmerkung: Reaktionen, deren Stöchiometrie kompliziert ist, brauchen nicht unbedingt nach einem komplizierten Geschwindigkeitsgesetz zu verlaufen (vergl. Kap. 2.0). So verläuft die Reaktion mit der stöchiometrischen Gleichung



mit Sicherheit nicht in dieser Form als *Elementarreaktion*, obwohl man doch auf dem Papier eine solche Elementarreaktion formulieren könnte. Es ist extrem unwahrscheinlich, dass fünf Teilchen zusammenstossen, um dann in drei Produkte (wiederum 5 Moleküle) zu zerfallen. Das Geschwindigkeitsgesetz dieser Reaktion ist allerdings überraschend einfach:

$$v_c = k[\text{OH}^-][(\text{CH}_3)_2\text{CO}] \quad (2.140)$$

Es tauchen hier im Geschwindigkeitsgesetz gar nicht alle Reaktanden auf, stattdessen aber $[\text{OH}^-]$, das selbst nicht in der stöchiometrischen Gleichung vorkommt. Das gibt einen Hinweis auf einen katalytischen Mehrschrittmechanismus für diese Reaktion (siehe auch Kapitel 5).

2.8 Vergleichende Übersicht über einfache Geschwindigkeitsgesetze und ergänzende Bemerkungen

2.8.1 Zusammengesetzte Reaktionen und Elementarreaktionen

Die Natur beschert uns eine grosse Mannigfaltigkeit von komplizierten, zusammengesetzten Reaktionen. Bei solchen Reaktionen findet man experimentell komplizierte *oder* einfache Geschwindigkeitsgesetze. Es gibt dagegen nur wenige Typen von Elementarreaktionen. Ihr zeitlicher Verlauf lässt sich im Rahmen bescheidener Einschränkungen zumindest in sehr guter Näherung *stets* durch ein einfaches Zeitgesetz beschreiben, und zwar:

- “streng monomolekular” → praktisch immer 1. Ordnung
- unimolekular → 1. Ordnung oder Übergang zur 2. Ordnung
- bimolekular → 2. Ordnung
ev. scheinbar 1. Ordnung
- bimolekulare Rekombinationsreaktion (Umkehr einer unimolekularen Dissoziation) → 2. Ordnung oder Übergang zur 3. Ordnung
- trimolekular → 3. Ordnung
ev. scheinbar 2. Ordnung oder sogar scheinbar 1. Ordnung

Offensichtliche, nicht sehr wesentliche Einschränkungen bestehen hier bei Gesetzen vom Typ in Gl. (2.117), die streng genommen wegen der Summe nicht von der Form in Gl. (1.18) sind. Effektiv hat man aber auch hier in der Regel wenigstens scheinbar 2. Ordnung. Weitere Einschränkungen haben wir in Kap. 2.2 diskutiert. Der Schluss von der Molekularität auf die Reaktionsordnung ist im Rahmen der obigen Tabelle immer eindeutig. Der Kehrsatz gilt nicht, von der Reaktionsordnung darf nicht auf die Molekularität geschlossen werden. Ein experimentell gefundenes, einfaches Zeitgesetz beweist noch lange nicht, dass es sich um eine Elementarreaktion handelt.

2.8.2 Reaktion 0. Ordnung

Sieht man einmal von der hypothetischen, spontanen Erzeugung von Materie aus "Nichts" ab, so existiert offensichtlich keine Elementarreaktion mit der Molekularität Null. Die Stöchiometrie der Reaktionen, welche nach einem Zeitgesetz nullter Ordnung verlaufen, kann unterschiedliche Formen haben. Ein solches Zeitgesetz findet man experimentell vor allem bei heterogenen Reaktionen, die an Oberflächen stattfinden (gemessen wird aber die Konzentration c in der homogenen Gasphase).

Das Zeitgesetz lautet:

$$-\frac{dc}{dt} = k; \quad \text{also} \quad \frac{dc}{dt} \neq f(t) \quad (2.141)$$

Integration:

$$c(t) = c_0 - k(t - t_0) \quad (2.142)$$

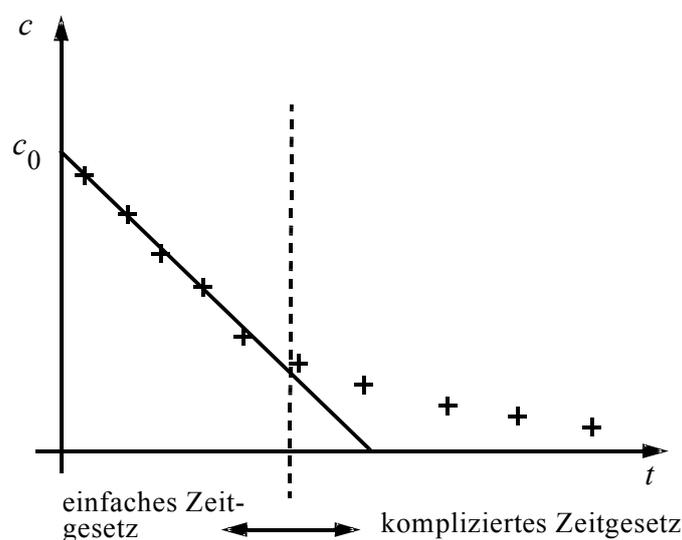


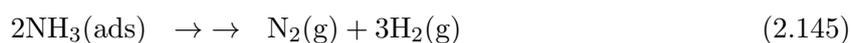
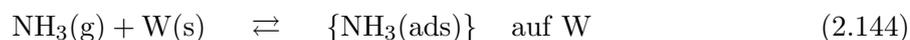
Abbildung 2.12: Konzentration als Funktion der Zeit, für eine Reaktion 0. Ordnung. Die durchgezogene Gerade zeigt das formale Zeitgesetz, während die Kreuze den tatsächlichen Konzentrationsverlauf angeben.

Bild 2.12 zeigt den Konzentrationsverlauf als Funktion von der Zeit. Für sehr lange Zeiten kann Gl. (2.142) offensichtlich nicht gelten (c kann nicht negativ werden). Dort gilt das Zeitgesetz nullter Ordnung nicht mehr sondern ein komplizierteres Gesetz. Dieses Verhalten lässt sich beim heterogen katalysierten Zerfall durch das in Bild 2.13 gezeigte Adsorptionsverhalten als Funktion der Konzentration im Gas verstehen. Das wollen wir am Beispiel des durch festes

Wolfram katalysierten Zerfalls von NH_3 bei erhöhter Temperatur ($\sim 856^\circ\text{C}$) erläutern:



Folgender Mechanismus liefert eine Begründung des Zeitgesetzes, wobei der sequentielle Doppelpfeil ($\rightarrow\rightarrow$) für eine Folge von mehreren Prozessen steht:



Bei hohen Drücken ist die adsorbierte Menge NH_3 keine Funktion der Konzentration oder des Druckes von NH_3 , die Sättigung ist erreicht. In diesem Sättigungsbereich gilt das Zeitgesetz 0. Ordnung, da die pro Zeiteinheit zerfallende Stoffmenge proportional zur adsorbierten Stoffmenge n_{ads} ist, die in diesem Bereich konstant ist (Bild 2.13). Dagegen gilt dieses Gesetz nicht bei sehr geringen Drücken, wenn der grösste Teil des Reaktanden zerfallen ist (grosse Zeiten in Bild 2.12). Wie in Bild 2.13 gezeigt ist, variiert hier n_{ads} mit der Konzentration c im Gas, die durch den Zerfall zeitabhängig ist.

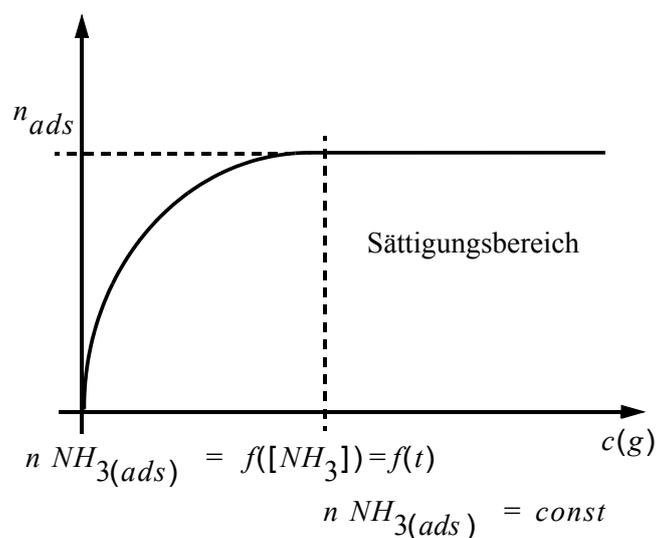


Abbildung 2.13: Adsorptionsverhalten nach der Langmuirschen Adsorptionsisotherme. n_{ads} ist die adsorbierte Stoffmenge als Funktion der Konzentration $c(\text{g})$ im Gas. Für kleine Konzentrationen variiert n_{ads} mit $c(\text{g})$, während bei hohen Konzentrationen der Sättigungsbereich auf der Oberfläche mit konstantem n_{ads} erreicht wird.

Der Detailmechanismus, der in den Gleichungen (2.144) und (2.145) vereinfacht zusammengefasst ist, besteht aus einer komplexen Folge von Reaktionen des NH_3 auf der Oberfläche.

Die Adsorption ist hierbei nur der erste Schritt, der aber im Bereich der Reaktion nullter Ordnung die Geschwindigkeit begrenzt. Man erkennt weiterhin, dass der katalytische Ammoniakzerfall die Umkehrung der technisch wichtigen Ammoniaksynthese aus den Elementen ist. Hierbei wird ein spezieller Eisenkatalysator eingesetzt (siehe Kapitel über heterogene Katalyse [Ertl 2002],[Spencer et al. 1982],[Schlögl 2003]). Die Jahresproduktion von Ammoniak nach diesem Verfahren beträgt ca. 10^{11} kg und trägt merklich zum Energiebedarf der Menschheit bei. Man schätzt die globale biologische (“natürliche”) Stickstofffixierung auf fast 2×10^{11} kg pro Jahr [Hennecke 1994].

2.8.3 Zeitbereich verschiedener Geschwindigkeitsgesetze

Den anschaulichen Vergleich der Zeitgesetze liefert die graphische Darstellung, deren Zeitachse mit der jeweiligen Halbwertszeit reduziert wird. Dies ist in Bild 2.14 gezeigt.

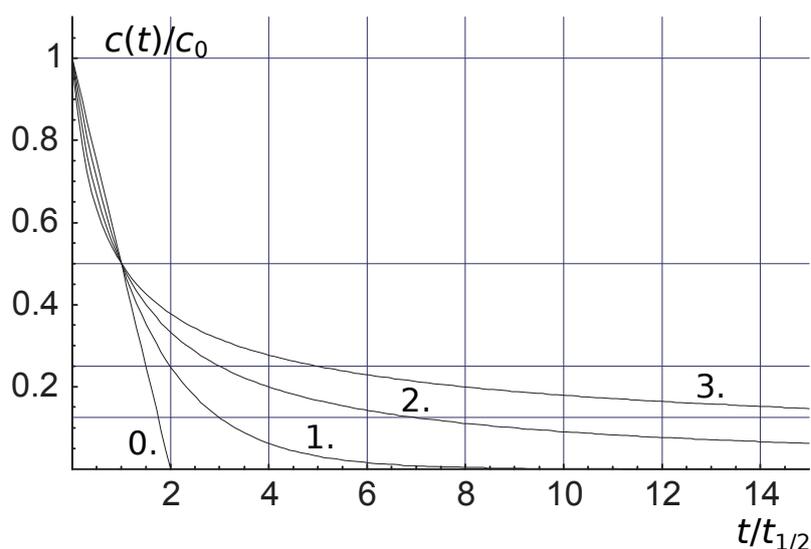


Abbildung 2.14: Zeitbereich der verschiedenen Geschwindigkeitsgesetze. Man betrachte die Verhältnisse $t_{1/4}/t_{1/2}$ und $t_{1/8}/t_{1/2}$: Für 0. Ordnung sind diese 1.5 und 1.75, für 1. Ordnung 2 und 3, für 2. Ordnung 3 und 7 und für 3. Ordnung 5 und 21.

Mit dieser reduzierten Zeitskala verlaufen Reaktionen höherer Molekularität für lange Zeiten mit $t > t_{1/2}$ “langsamer” in Richtung auf die Gleichgewichtseinstellung als Reaktionen niedriger Molekularität. Für Reaktionen der Ordnung 1 ist die Halbwertszeit unabhängig von der Anfangskonzentration und damit eine charakteristische Größe für die Reaktion, ebenso wie die Geschwindigkeitskonstante. Für Reaktionen, die nach einem Zeitgesetz der Ordnung 0, 2 oder

3 verlaufen, ist die Halbwertszeit eine Funktion der Anfangskonzentration und damit keine für die Reaktion typische Konstante.

Ordnung und Stöchiometrie	Differential- gleichung	integriertes Zeitgesetz	Halbwertszeit $t_{1/2}$
0. Ordnung A = Produkte	$-\frac{dc}{dt} = k$	$c = c_0 - kt$	$\frac{c_0}{2k}$
1. Ordnung A = Produkte	$-\frac{dc}{dt} = kc$	$c = c_0 \exp(-kt)$	$\frac{\ln 2}{k}$
2. Ordnung A+B = Produkte $c_A = c_B = c$	$-\frac{dc}{dt} = kc^2$	$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$	$\frac{1}{kc_0}$
3. Ordnung A+B+C = Produkte $c_A = c_B = c_C = c$	$-\frac{dc}{dt} = kc^3$	$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt$	$\frac{3}{2kc_0^2}$

Tabelle 2.1: Einfache Zeitgesetze und Halbwertszeiten

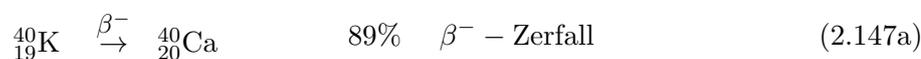
Tabelle 2.1 fasst die Formeln für die Halbwertszeiten von Reaktionen unterschiedlicher Reaktionsordnung zusammen. Man muss bei dieser Tabelle beachten, dass bei der Definition der Geschwindigkeitskonstanten in den Differentialgleichungen die stöchiometrischen Koeffizienten korrekt nach der Konvention in Gleichung (1.23) berücksichtigt werden. Für eine allgemeine Reaktion $A + B + C + \dots = \text{Produkte}$, mit der Anfangsbedingung $c_A^0 = c_B^0 = c_C^0 = \dots \equiv c_0$, leite man die folgende Gleichung für die Halbwertszeit her:

$$t_{1/2} = \frac{2^{m-1} - 1}{c_0^{m-1} k (m-1)} \quad (2.146)$$

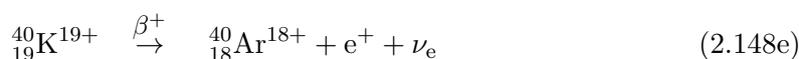
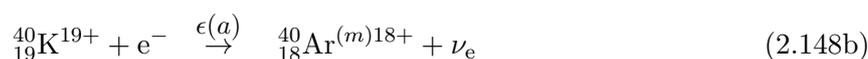
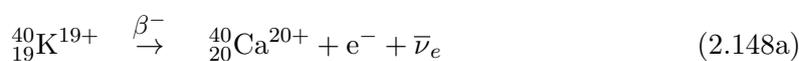
Anmerkung: Die Gleichung gilt für $m \neq 1$. Im Fall $m = 1$ ergibt sich der unbestimmte Ausdruck $0/0$, der allerdings durch die korrekte Grenzwertbetrachtung für $m \rightarrow 1$ in den richtigen Ausdruck übergeht (nämlich $t_{1/2} = (\ln 2)/k$).

2.8.4 Prinzipielle Fragen zum Begriff der Molekularität und das Beispiel des “bimolekularen radioaktiven Zerfalls”

Der Begriff der Molekularität einer Elementarreaktion wurde am Anfang von Kapitel 2 eingeführt über die “Zahl der Teilchen, die am wesentlichen Reaktionsschritt beteiligt sind”. In der Regel stösst man mit dieser Begriffsbildung nicht auf Schwierigkeiten. Es gibt jedoch einige exotische Fälle und prinzipielle Besonderheiten, die hier erwähnen werden sollen. Der radioaktive Zerfall ist das Paradebeispiel einer unimolekularen oder gar “streng monomolekularen” Reaktion. Zweifellos ist auch die Reaktionsordnung 1 bestens erfüllt. Dennoch gibt es radioaktive Zerfallsreaktionen, die man als bimolekular betrachten kann. Das erste Beispiel ist der Elektroneneinfang, der mit dem Symbol ϵ bezeichnet wird. $^{40}_{19}\text{K}$ zerfällt hauptsächlich in zwei konkurrierenden Reaktionen (β -Zerfall und Elektroneneinfang).



Beim β^- -Zerfall erhöht sich die Kernladungszahl, beim Elektroneneinfang erniedrigt sie sich. Die Halbwertszeit ist $t_{1/2} = 1.248 \times 10^9$ a. Wenn wir diese Reaktionen als Reaktionen des neutralen Kaliumatoms mit seiner Elektronenhülle auffassen, so handelt es sich zweifellos um unimolekulare Prozesse. Schreiben wir sie jedoch mechanistisch detailliert als Reaktionen der Atomkerne, ergibt sich ein anderes Bild, wobei wir das Reaktionsschema jetzt auch um den sehr geringfügig ebenfalls auftretenden β^+ -Zerfall ergänzen (Gl. (2.148e)) und berücksichtigen, dass der Elektroneneinfang aus zwei parallel ablaufenden Reaktionen besteht. Die eine Reaktion (Gl. (2.148b)) führt zu einem angeregten Zustand von Argon, der durch γ -Zerfall in den Grundzustand übergeht (Gl. (2.148c)). Die zweite Reaktion (Gl. (2.148d)) führt direkt zum Grundzustand des Argonatomkerns.



Es ist klar, dass die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall von $^{40}_{19}\text{K}$ insgesamt gleich der Summe der Geschwindigkeitskonstanten effektiv 1. Ordnung der einzelnen Prozesse ist, also (siehe auch Bild 2.15)

$$k_{\text{total}} = k_{\beta^-} + k_{\epsilon(a)} + k_{\epsilon(b)} + k_{\beta^+} \quad (2.148f)$$

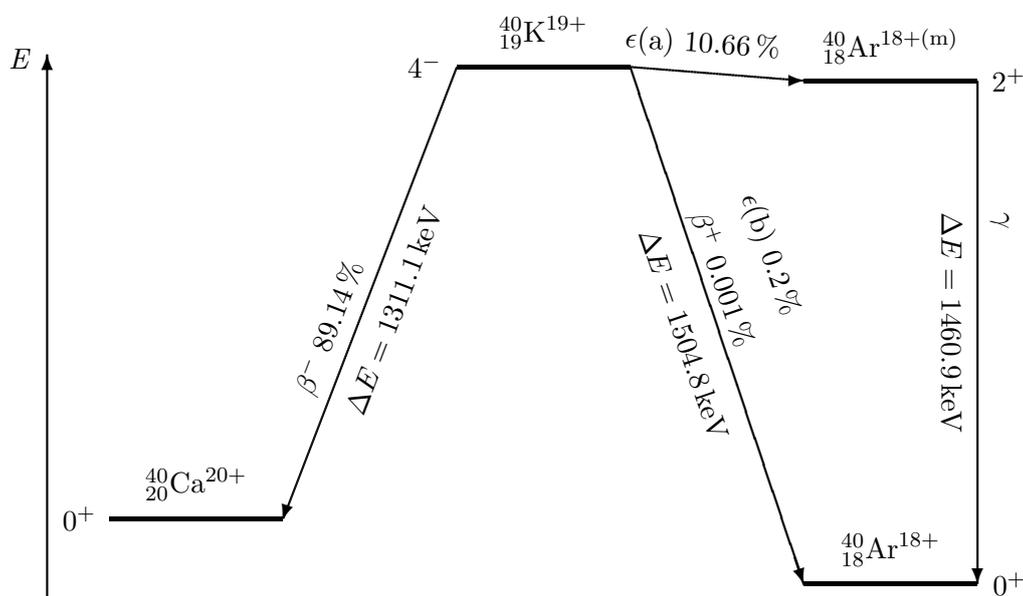


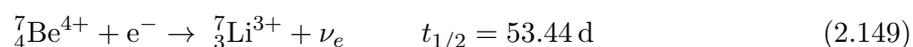
Abbildung 2.15: Zerfallsschema für $^{40}_{19}\text{K}$ nach [Kossert 2004],[Cameron 2004]. Die Zahlen neben den Niveaus geben den Drehimpuls (“Kernspin”) I und als Exponent die Parität des Atomkerns an.

Die Bildung von Argon beim Kaliumzerfall durch Elektroneneinfang ϵ erscheint nun als bimolekularer Prozess. In der Tat muss man erwarten, dass dieser Prozess im nackten Kaliumion K^{19+} unterdrückt ist (und die Halbwertszeit dementsprechend verlängert wird). Auch im gewöhnlichen Kaliumatom kann man erwarten, dass die Halbwertszeit wegen des bimolekularen Beitrages geringfügig von der Elektronendichte am Ort des Atomkerns abhängt, die nicht für alle Verbindungen des Kaliums genau gleich ist. Die Elektronendichte entspricht ja im Wesentlichen der Elektronenkonzentration. Wenn wir allerdings den radioaktiven Zerfall von $^{40}_{19}\text{K}$ in einer beliebigen chemischen Form (z.B. KCl) als Zerfall dieser Verbindung (und nicht nur des Atomkerns) auffassen, dann ist auch in diesem Beispiel der Zerfall streng monomolekular, denn die Elektronen gehören zum zerfallenden Teilchen. Der radioaktive Zerfall von $^{40}_{19}\text{K}$ ist ein gutes Beispiel für die Möglichkeit der “chemischen Verschiebung” von Halbwertszeiten für radioaktive Zerfälle. Diese Verschiebungen sind meist so gering, dass sie vernachlässigt werden. Prinzipiell

kann Kalium auch unter Emission eines Positrons unimolekular in Argon zerfallen (Anteil nur 0.001%). Der Kaliumzerfall ist praktisch von Bedeutung als Quelle der natürlichen Strahlenbelastung des Menschen und als Quelle des Edelgases Argon in der Atmosphäre. Mit einem Anteil von ca. 1% in der Erdatmosphäre ist Argon relativ häufig, was durch die Bildung aus ^{40}K erklärt wird. Der heute verbleibende Anteil von ^{40}K in natürlichem Kalium entspricht 0.0117% (oder 0.177 mmol/mol) [Green Book 3rd ed. 2007].

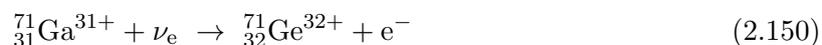
Bild 2.15 zeigt ein Zerfallsschema für den ^{40}K -Atomkern, wie es in der Kernphysik üblicherweise dargestellt wird [Kossert 2004],[Cameron 2004]. Hierbei werden gleichzeitig die Energien angegeben, die für die Zerfälle von Bedeutung sind.

Genauere Messergebnisse für die chemische Verschiebung existieren erst seit neuerer Zeit für den Zerfall von ^7_4Be :



Hier werden je nach Substanz Werte von $t_{1/2}$ gefunden, die systematisch um bis zu ± 0.3 d hiervon abweichen [Huh 1999].

Allerdings gibt es einen zweiten radioaktiven Zerfall, den wir strikt als bimolekular betrachten müssen. Ein Beispiel hierfür ist der Zerfall von Gallium unter dem Einfluss der natürlichen Neutrinodichte (hauptsächlich Sonnenneutrinos):



Diese Reaktion ist extrem selten, aber von praktischer Bedeutung zum Nachweis der Sonnenneutrinos. Die Reaktion ist erster Ordnung in Ga und erster Ordnung in ν_e , wobei die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich von der Energie der Neutrinos abhängt.

2.8.5 Praktische Formulierung von Geschwindigkeitsgesetzen für Elementarreaktionen

Für die Praxis des Kinetikers sollte man nach Lektüre des vorliegenden Kapitels *mindestens* zwei Dinge ohne Schwierigkeit beherrschen: (i) Die Formulierung der kinetischen Differentialgleichung für eine gegebene Elementarreaktion (mit oder ohne Rückreaktion), (ii) Die allgemeine Vorgehensweise zur Integration einer solchen Differentialgleichung und die praktische Integration in allen einfachen Fällen, auch in solchen, die hier nicht behandelt wurden. Wir wollen den ersten Punkt hier nochmals am Beispiel einer thermischen unimolekularen Reaktion in einem Inertgas M erläutern, um einige gelegentlich auftretende Probleme zu klären:



Man kann ebenso gut schreiben,



Die physikalisch-chemische Bedeutung ändert sich hierdurch nicht. Es handelt sich in beiden Fällen um dieselbe unimolekulare Reaktion. Wir wählen als stöchiometrische Gleichung



Dann ergibt sich der folgende allgemeine Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit für den einfachen Fall, dass $[M] \gg [A]$ gilt:

$$v_c = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] [M]^{m_M} \quad (2.153)$$

M könnte zum Beispiel ein Edelgas sein. Wie schon erwähnt gilt

$$0 \leq m_M \leq 1 \quad (2.154)$$

wobei die genaue Begründung hierfür in Kapitel 5 diskutiert wird. Die Reaktionsordnung $m = m_A + m_M = 1 + m_M$ für die unimolekulare Reaktion liegt also zwischen 1 und 2, z.B. $m = 1.45$ wäre ein möglicher Wert, ebenso wie 1 oder 2. Die Ordnung ist *nicht zwingend* gleich der Molekularität und auch nicht eine einfache ganze Zahl. Die scheinbare Reaktionsordnung ist aber unter diesen Bedingungen *eins*, da $[M] = \text{const.}$ Dies wäre nicht der Fall, wenn die unimolekulare Dissoziation von reinem A untersucht würde. Ein anderer Grenzfall ist die Reaktion in einem schon zu Anfang bestehenden Überschuss an Produkt [B]. Dann hat man

$$v_c = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = k_2 [A] [B]^{m_B} \quad (2.155)$$

Wiederum gilt $0 \leq m_B \leq 1$, wobei z.B. $m = m_A + m_B = 1$, 1.28 oder 2 mögliche Werte für die Reaktionsordnung sind. Insbesondere hat m_B *absolut nichts* mit dem stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_B = 2$ zu tun. Ganz allgemein hängt der stöchiometrische Koeffizient zwar mit der *Definition der Reaktionsgeschwindigkeit und deshalb auch der Geschwindigkeitskonstanten* zusammen, aber nicht mit der Reaktionsordnung. Es ist legitim, die Elementarreaktion (2.151) mit einer anderen stöchiometrischen Gleichung als (2.152) zu verknüpfen, z.B. könnte man die Stöchiometrie der Reaktion



wählen. Dann wird $\nu'_A = -1/2$, $\nu'_B = 1$ und

$$v'_c = -2 \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k'_1 [A] [M]^{m_M} \quad (2.157)$$

Selbstverständlich kann man auch wählen



Dann ist

$$v_c'' = -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[B]}{dt} = k_1'' [A] [M]^{m_M} \quad (2.159)$$

Die beobachtbaren Reaktionsordnungen bleiben von diesen Manipulationen unberührt, ebenso wie die beobachtbaren Konzentrationsänderungen $d[B]/dt$. Geändert wird die konventionell *definierte* "Reaktionsgeschwindigkeit" und die Geschwindigkeitskonstante. Es gilt

$$\frac{1}{[A] [M]^{m_M}} \frac{d[B]}{dt} = k_1' = 6k_1'' = 2k_1 \quad (2.160)$$

Auf der linken Seite von Gl. (2.160) stehen nur experimentell beobachtbare Größen, die im Gegensatz zu k_1, k_1', k_1'' etc. offensichtlich nicht von irgendwelchen Konventionen abhängen.

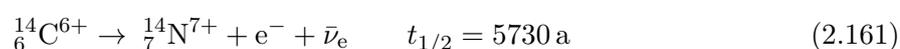
Eine weitere Bemerkung betrifft die Reaktionsordnung Null. Wenn für einen beliebigen Stoff M_k die Reaktionsordnung $m_k = 0$ ist, so taucht seine Konzentration c_{M_k} im Geschwindigkeitsgesetz Gl. (1.18) wegen $c_{M_k}^0 = 1$ nicht explizit auf (und umgekehrt).

Dier hier angestellten Überlegungen sind eigentlich trivial, man muss sie jedoch bei der Angabe von Zahlenwerten beachten. Analoges gilt für bimolekulare und trimolekulare Reaktionen. Wir haben auf diese Frage schon in Kapitel 1 allgemein hingewiesen und dies hier bewusst noch einmal mit Bezug auf Elementarreaktionen wiederholt.

2.9 Berücksichtigung der endlichen Teilchenzahl in der Kinetik (“Stochastische Kinetik”)

2.9.1 Radioaktiver Zerfall

Wir haben in den bisherigen Diskussionen angenommen, dass die Konzentrationen c_i mathematisch als kontinuierliche Variablen betrachtet werden können. In Wahrheit finden aber natürlich die chemischen Reaktionen mit diskreten Teilchenzahlen statt, die allerdings in der Regel so gross sind, dass die diskrete Natur im Rahmen der Messgenauigkeit nicht feststellbar ist. Von dieser Regel gibt es Ausnahmen, wobei der radioaktive Zerfall ein leicht zugängliches und praktisch wichtiges Beispiel ist. Wir wollen das hier mit einem weiteren Beispiel des β -Zerfalls von ^{14}C erläutern, der für die Datierung von organischem Material benutzt wird.



Das Geschwindigkeitsgesetz lautet formal

$$-\frac{d[{}^{14}_6\text{C}^{6+}]}{dt} = \frac{d[{}^{14}_7\text{N}^{7+}]}{dt} = \frac{d[\text{e}^-]}{dt} = \frac{d[\bar{\nu}_e]}{dt} = k_{\text{uni}} [{}^{14}_6\text{C}^{6+}] \quad (2.162)$$

Beim radioaktiven Zerfall kann man ohne Verlust der allgemeinen Gültigkeit durch Multiplikation der Konzentrationen auf beiden Gleichungsseiten mit dem betrachteten Volumen V und der Avogadrokonstanten N_A auf die Teilchenzahlen N umrechnen. Betrachten wir die Zahl N_{e^-} der produzierten Elektronen, so ergibt sich

$$\frac{dN_{\text{e}^-}}{dt} = k_{\text{uni}} N_{\text{C}} = \lambda' \quad (2.163)$$

Praktisch misst man eine reduzierte Zählrate λ' zum Beispiel mit einem Geigerzähler, der jedes Einzelereignis der Erzeugung eines Elektrons durch das charakteristische Knackgeräusch nachweist. Selbst wenn die Gesamtstoffmenge N_{C} gross ist, werden wegen des geringen ${}^{14}\text{C}$ Anteils (ca. 1.19 pmol/mol) und der kleinen Zerfallskonstanten k_{uni} nur geringe reduzierte Zählraten λ' gefunden (für atmosphärischen Kohlenstoff in CO_2 z.B. ca. $180 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ oder $3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Die Bildung von einem Elektron aus einem Mol einer Probe natürlichen Kohlenstoffs ist ein zufälliges "stochastisches" Einzelereignis, das offensichtlich nicht der kontinuierlichen Gleichung (2.163) folgt. Die reduzierte Zählrate λ' von 180 Elektronen pro Minute ist offensichtlich nur ein Mittelwert. Das Erscheinen von Elektronen entspricht einer Treppenkurve, wobei jede Stufe einem neu gebildeten Elektron entspricht (Bild 2.16). Die mittlere Steigung der Treppenkurve entspricht der mittleren Zählrate. Die Zeitintervalle, nach denen jeweils ein weiteres Elektron gebildet wird, sind nicht gleich. Untersucht man die statistischen Eigenschaften dieser Funktionen, so findet man, dass die tatsächlich gemessenen Zählraten einer Poissonverteilung entsprechen. Die Wahrscheinlichkeit $P(x, \lambda)$, in einem bestimmten Experiment x Teilchen (z. B. Elektronen) in dem gewählten Zeitintervall Δt der Messung (z. B. eine Minute) zu zählen, ist gegeben durch (analog zu Gl. (2.99) aber mit einer neuen Bedeutung für λ und x):

$$P(x, \lambda) = \frac{\lambda^x}{x!} e^{-\lambda} = \frac{(\lambda' \Delta t)^x}{x!} e^{-\lambda' \Delta t} \quad (2.164)$$

Hierbei ist λ die mittlere Zählrate also der Mittelwert der Verteilung. Die Breite der Verteilung, die man als mittlere Schwankung oder Standardabweichung S_x angeben kann, bedeutet, dass nur ein Bruchteil von $1/e \approx 37\%$ der Experimente eine grössere Abweichung als Δx vom Mittelwert λ ergibt. Es gilt:

$$S_x = \Delta x = \sqrt{\lambda} \quad (2.165)$$

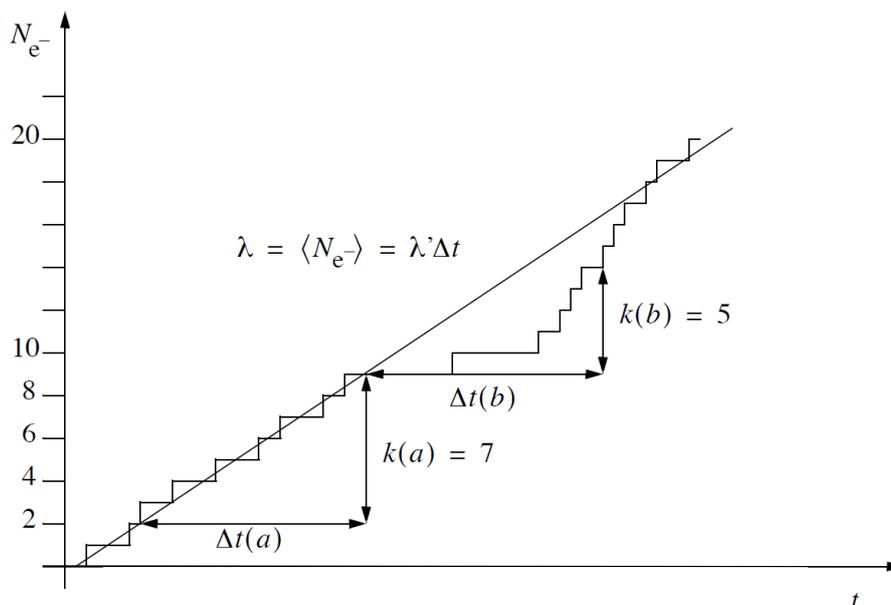


Abbildung 2.16: Zahl N_{e^-} der durch radioaktiven Zerfall gebildeten Elektronen (schematisch). Die wirkliche Teilchenzahl oder auch die Konzentrationsfunktion ist eine Treppenfunktion der Zeit, wobei die Stufen zufällig verteilt sind. Aus der mittleren Steigung λ' der Treppenfunktion ergibt sich die mittlere Zählrate von Ereignissen in dem Zeitintervall Δt (also $\lambda = \langle \Delta N_{e^-} \rangle$). Weiterhin sind zwei wirkliche Zählraten $x(a)$ und $x(b)$ beispielhaft angegeben.

Die Schwankungsbreite (der tatsächlichen Messwerte der Zählrate) entspricht also etwa der Wurzel aus dem Mittelwert. Die relative Schwankungsbreite ist demnach

$$\frac{\Delta x}{\lambda} = 1/\sqrt{\lambda} \quad (2.166)$$

Für den betrachteten Zerfall mit $\lambda = 180$ in einem Beobachtungsintervall von einer Minute ergibt sich z.B. $\Delta x/\lambda \approx 0.075$ oder 7.5%; das bedeutet, dass ca. 37% aller gemessenen Zählraten eine grössere Abweichung als 7.5% vom Mittelwert zeigen.

Betrachtet man eine gewöhnliche chemische Reaktion mit einem Umsatz von $\lambda = 10^{16}$ Teilchen in einem Beobachtungsintervall von einer Sekunde, was in einem solchen Zusammenhang nicht sehr viel ist, so findet man

$$\frac{\Delta x}{\lambda} \approx 10^{-8} \quad (2.167)$$

was in der Regel unmessbar klein ist.

Anmerkung: Betrachten Sie einige der Beispiele von Reaktionen aus dem vorliegenden Kapitel 2 mit "typischen" Stoffmengen der Reaktanden von der Grössenordnung mmol bis mol, und überlegen Sie sich, wie gross die relativen Abweichungen $\Delta x/\lambda$ vom Mittelwert sind, mit typi-

schen Messzeitintervallen von 1 s und 1 μ s. Neben dem physikalischen Beispiel des radioaktiven Zerfalls sind die Reaktionen von Biomolekülen ein praktisch wichtiges Beispiel, wo die umgesetzten mittleren Teilchenzahlen λ klein und dementsprechend die relativen Schwankungen gross sein können.

Die stochastische Natur der Kinetik des radioaktiven Zerfalls ist allerdings subtil. Sie ergibt sich aus unserer Beobachtungsanordnung mit Zählung von kleinen Zahlen von Teilchen in Zeitintervallen, die sehr kurz sind gegenüber der Zerfallszeit. Wir könnten hier auch sehr grosse Zeitintervalle wählen für die sich sehr grosse Werte von λ und beliebig kleine Werte für die relative Schwankung $\Delta x/\lambda$ ergeben. Die Poissonverteilung strebt dann gegen eine Gaussverteilung. Das ist immer dann möglich, wenn die Stoffmenge des zerfallenden Isotops gross ist (von der Grössenordnung 1 mol, wie in der Chemie üblich). Die Situation ändert sich, wenn die Ausgangsstoffmenge klein ist. Solch eine Situation findet man bei der Synthese schwerer Elemente mit Ordnungszahlen grösser als 105 vor, bei dem Zerfall von Spuren radioaktiver Isotope in einer Mischung, wie für den Neutrino nachweis in Kapitel 2.8.4 erwähnt oder ähnlich gelagerten Fällen. Dann ist die stochastische Beschreibung essentiell und die Schwankungen lassen sich nicht durch eine Änderung des Messverfahrens unterdrücken. In der physikalischen Chemie gibt es Experimente, wo nur wenige Teilchen beobachtet werden, etwa bei der spontanen Lichtemission nach vorheriger Anregung. Man darf aber auch hier nicht vergessen, die Gültigkeit der statistischen Grundannahmen zu überprüfen, die nicht immer gegeben ist.

2.9.2 Poissonverteilung und stochastische Kinetik

Die Poissonverteilung als Grenzfall und Näherungsbeschreibung der Binominalverteilung gehört zu den wichtigsten Verteilungen der Physik und Chemie und tritt allgemein bei zahlreichen "stochastischen" Prozessen oder Phänomenen in Erscheinung (nach dem Mathematiker Siméon Denis Poisson, 1781 – 1840) [Poisson 1837]. Sie beschreibt z.B. die zufällige Verteilung von Treffern beim Schiessen auf Ziele, Verteilung von genetischen Schäden in Zellen bei definierter Röntgenbestrahlung, Sichtung einer Zahl von Fischen vor einem Bullauge in einem definierten Beobachtungsintervall, dem Vorbeifahren von Autos an einer definierten Stelle auf einer wenig befahrenen Landstrasse (in einem vorgegebenen Zeitintervall), die Häufigkeit des Auftretens eines bestimmten Geburtstages (z.B. 24. Dezember) in einer zufällig ausgewählten Gruppe von Menschen (z.B. 1000 Personen), die Häufigkeit von zufällig auftretenden Druckfehlern auf Buchseiten etc. Für Anwendungen in der Kinetik haben wir sie nun bei der Diskussion des Geschwindigkeitsgesetzes trimolekularer Reaktionen und beim radioaktiven Zerfall kennen gelernt.

Während bei den meisten Anwendungen gewisse statistische Voraussetzungen gemacht werden müssen, die nicht immer erfüllt sind (siehe das Beispiel in Kap. 2.1, Bild 2.1), ist die stochastische Natur des radioaktiven Zerfalls fundamental in der quantenmechanischen Unbestimmtheit begründet, was in weiterführenden Behandlungen der Kinetik auf der Grundlage der Quantendynamik gezeigt werden kann.

Es lohnt, sich einige Eigenschaften der Poissonverteilung einzuprägen. Der Mittelwert der Verteilung ist λ , was man wie folgt leicht zeigen kann.

Man betrachte in leicht abgewandelter Schreibweise nach Gl. (2.164) die Poisson-Verteilung als eindimensionale Funktion von ganzzahligen x (bei vorgegebenem Parameter λ)

$$P_\lambda(x) = \frac{\lambda^x}{x!} \exp(-\lambda) \quad (2.168)$$

Offenbar gilt mit der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion

$$e^\lambda = \sum_{x=0}^{\infty} \frac{\lambda^x}{x!} \quad (2.169)$$

die Darstellung des Produktes

$$\lambda e^\lambda = \sum_{x=0}^{\infty} \frac{\lambda^{x+1}}{x!} \quad (2.170)$$

Man setze als neuen Summationsparameter $y = x + 1$ und damit $x = y - 1$, also gilt

$$\lambda e^\lambda = \sum_{y=1}^{\infty} \frac{\lambda^y}{(y-1)!} = \sum_{y=1}^{\infty} \frac{y \cdot \lambda^y}{y!} \quad (2.171a)$$

$$= \sum_{y=0}^{\infty} y \left(\frac{\lambda^y}{y!} \right) \quad (2.171b)$$

wobei man mit y erweitert hat und die letzte Gleichung trivial aus der Tatsache folgt, dass der erste Summand in der Summe auf der rechten Seite der Gleichung Null ist, also nur "Null addiert wurde". Mit der Poissonverteilung aus Gl. (2.168) erhält man für den Mittelwert $\langle y \rangle$ von y

$$\langle y \rangle = \sum_{y=0}^{\infty} y \left(\frac{\lambda^y}{y!} \right) \exp(-\lambda) \quad (2.172)$$

Multipliziert man Gl. (2.171) mit $e^{-\lambda}$ und beachtet, dass es gleichgültig ist, ob man den Summationsindex x oder y nennt (oder n oder m etc.), so erhält man

$$\lambda = \langle x \rangle \quad \text{q.e.d.} \quad (2.173)$$

Völlig analog kann man einen Ausdruck für die Varianz S^2 der Verteilung herleiten. Offensichtlich gilt

$$\lambda^2 e^\lambda = \sum_{x=0}^{\infty} \frac{\lambda^{x+2}}{x!} \quad (2.174)$$

Nun setzt man $z = x + 2$, $x = z - 2$ und erhält durch Erweitern mit $(z - 1)z$

$$\lambda^2 e^\lambda = \sum_{z=2}^{\infty} \frac{\lambda^z}{(z-2)!} = \sum_{z=2}^{\infty} \frac{\lambda^z}{z!} (z-1)z \quad (2.175)$$

Nun fallen die ersten beiden Summanden mit den Faktoren $(z - 1)z$ in der folgenden Summe weg, da sie Null sind, also gilt

$$\lambda^2 e^\lambda = \sum_{z=0}^{\infty} z \cdot (z-1) \frac{\lambda^z}{z!} \quad (2.176)$$

Multiplikation mit $e^{-\lambda}$ und Neuordnung der sich aus der Multiplikation $z \cdot (z - 1) = z^2 - z$ ergebenden Summanden ergibt

$$\lambda^2 = \sum_{z=0}^{\infty} z^2 P(z) - \sum_{z=0}^{\infty} (zP(z)) = (S_z^2 + \lambda^2) - \lambda \quad (2.177)$$

mit der Varianz S_z^2 . Es ist wiederum offensichtlich gleichgültig, ob man den Summationsindex in Gl. (2.177) x oder z nennt. Also gilt auch

$$S_x^2 = \lambda \quad (2.178)$$

Für die Standardabweichung gilt also

$$S_x = \sqrt{\lambda} \quad (2.179)$$

wie in Kap. 2.9.1 angegeben. Es handelt sich hier also um besondere Eigenschaften der Poissonverteilung.

Wir haben hier noch die allgemeine Beziehung für die Varianz S_x^2 verwendet.

$$S_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (2.180)$$

welche sich aus der Definition für die Varianz elementar herleiten lässt.

$$S_x^2 \stackrel{\text{def.}}{=} \sum_x (x - \langle x \rangle)^2 P(x) \quad (2.181)$$

Die Eigenschaften der Poissonverteilung sind auch in Bild 2.17 illustriert.

Die Verteilung ist leicht asymmetrisch zu hohen Werten von x hin schief, sie wird allerdings für wachsende Werte des Mittelwerts λ immer symmetrischer. Wenn der Mittelwert λ eine ganze Zahl ist, dann wird der Maximalwert der Verteilung für $P(x = \lambda) = P(x = \lambda - 1)$ erreicht. Wenn der Mittelwert λ keine ganze Zahl ist, so gilt für das Maximum von $P(x)$, dass $x = \text{ent}(\lambda)$, wobei $\text{ent}(x)$ die grösste ganze Zahl mit $x \leq \lambda$ ist, aber das Gleichheitszeichen zum oben erwähnten Sonderfall führt. Für grosse λ ist also der Mittelwert etwa gleich dem Maximum der Verteilung. Das Verhalten der Standardabweichung $S_x = \Delta x$ und damit der relativen Breite $\Delta x / \lambda = 1 / \sqrt{\lambda}$

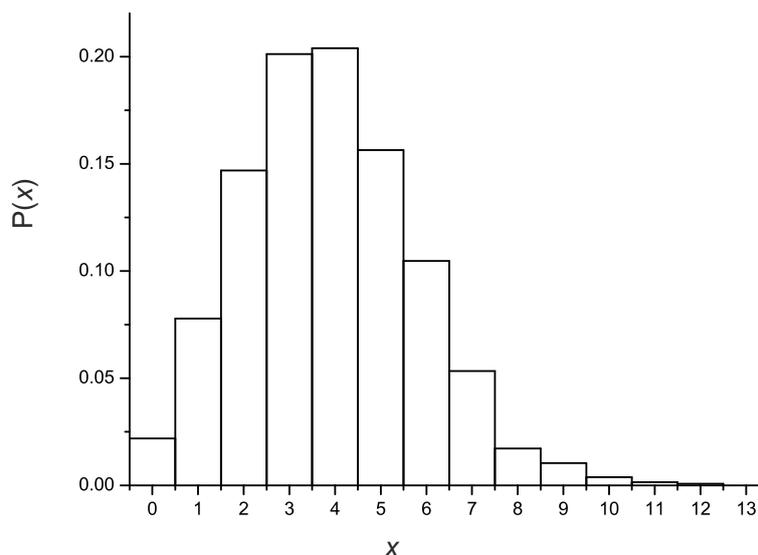


Abbildung 2.17: Balkendiagramm der experimentellen Daten (theoretische Werte als Punkte eingefügt), wobei die Wahrscheinlichkeit p_x , berechnet nach Gl. (2.168), als Funktion von x dargestellt ist.

haben wir schon in Gl. (2.166), Kap. 2.9.1 erwähnt. Man sollte es sich als charakteristisches Verhalten der Schwankungsbreite (“Unbestimmtheit”) bei zahlreichen experimentellen Situationen einprägen.

In praktischen Berechnungen zur stochastischen Kinetik erzeugt man die zufälligen Ereignisse mit Hilfe von sogenannten Zufallszahlengeneratoren, die Poissonverteilungen der Ereignisse ergeben (Algorithmen, die zufällig erscheinende Zahlenfolgen erzeugen). Damit erhält man dann etwa Treppenkurven wie in Bild (2.16) gezeigt. Hierbei handelt es sich um eine theoretische “Simulation” des Experimentes zum radioaktiven Zerfall in dem Sinne, dass zwar nicht das tatsächliche Auftreten eines Zerfallsereignisses (einer “Stufe” in Bild 2.16) genau vorhergesagt werden kann, dass aber die theoretische Simulation dieser Ereignisse die gleichen statistischen Eigenschaften aufweist, wie die realen, experimentellen Ereignisse. Solche Behandlungen der Kinetik chemischer Prozesse fallen in den Bereich fortgeschrittener theoretischer Methoden.

2.10 Was ist eine Elementarreaktion? Elementarprozesse und Elementarreaktionen

Wir haben schon am Beispiel der thermischen unimolekularen Reaktionen gesehen, dass eine Elementarreaktion in der Regel begrifflich von einem Elementarprozess unterschieden werden muss. Das ist allerdings keine Besonderheit der unimolekularen Reaktion und wir wollen hier

einige weitergehende Beispiele erwähnen, wobei wir in Kapitel 4 noch näher auf diese Frage eingehen.

Als *molekularen, quantenmechanischen Elementarprozess* einer chemischen Reaktion können wir den Vorgang



bezeichnen, wobei wir ein Molekül im Quantenzustand A_j , der einer Substanz A zugeordnet werden kann, in den Quantenzustand B_k übergeht, der einer anderen Substanz B zugeordnet wird. Gl. (2.182) beschreibt dann einen reaktiven unimolekularen *Elementarprozess*, der durch eine zeitabhängige Übergangswahrscheinlichkeit $P_{kj}(t_0, t)$ im Zeitintervall (t_0, t) beschrieben werden kann. Radioaktive Zerfälle wie der α -Zerfall, der β -Zerfall oder γ -Zerfall sind in der Regel solche quantenmechanischen Elementarprozesse, die gleichzeitig auch Elementarreaktionen sind. Gelegentlich werden diese Arten von Elementarreaktionen dann auch als (streng) monomolekular bezeichnet, wobei diese begriffliche Festlegung nicht universell akzeptiert ist und der Begriff monomolekular häufig auch nur als Synonym zu unimolekular verwendet wird. Es lässt sich zeigen, dass diese Art von quantenmechanischen Primärprozessen unter Voraussetzungen, die häufig erfüllt sind, zu einem quantenstatistischen, exponentiellen Zerfallsgesetz führen, dass der Wahrscheinlichkeitsbetrachtung aus Kap. 2.1 genügt (siehe auch Kap. 3).

Bei bimolekularen Reaktionen kann man einen analogen Elementarprozess formulieren



der den Übergang von einem Quantenzustand j des kombinierten molekularen Systems $\{A + B\}$ in den Quantenzustand k des kombinierten Systems $\{C + D\}$ beschreibt.

Bei thermischen Elementarreaktionen werden nun eine ungeheure Vielzahl von solchen Elementarprozessen mit mehreren Teilschritten zu einer Reaktion zusammengefasst. Bei der thermischen unimolekularen Reaktion haben wir das schon durch die Unterscheidung des Anregungsschrittes vom Reaktionsschritt angedeutet. Aber selbst dann ist dies noch eine starke Vereinfachung, da in Realität etwa der Anregungsprozess



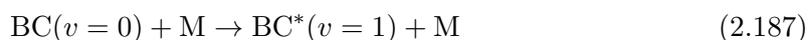
aus einer Vielzahl von Einzelprozessen besteht (die Größenordnung 10^{30} für die Zahl solcher Prozesse ist nicht aussergewöhnlich (natürlich stark abhängig von der betrachteten Reaktion)). Diese koennte man einzeln aufführen als



Weiterhin gibt es viele Elementarprozesse des eigentlichen unimolekularen Schrittes



Auch, dass der Prozess einer vorausgehenden energetischen Anregung wie in Gl. (2.184) für einen reaktiven Folgeprozess nötig ist, ist nicht auf thermische unimolekulare Reaktionen beschränkt. So kann es etwa bei der bimolekularen Reaktion eines Atoms A mit einem zweiatomigen Molekül BC sein, dass die Reaktion bevorzugt aus angeregten Schwingungszuständen $\text{BC}(v)$ mit Schwingungsquantenzahlen $v > 0$ stattfindet. In einem solchen Fall ist dann auch eine Folge von energetischen Anregungsschritten und abschliessendem Reaktionsschritt wichtig:



wobei dann wiederum auch diese Schritte aus einer extrem grossen Zahl von Übergängen zwischen einzelnen Quantenzuständen zusammengesetzt sind.

Sinn dieser Überlegungen ist der Hinweis, dass Elementarreaktionen in der Regel komplexe Kombinationen sehr zahlreicher einzelner quantenmechanischer Elementarprozesse sind. Die Zusammenfassung dieser Elementarprozesse zu Elementarreaktionen ist gerechtfertigt, weil sie zu einer kompakten Beschreibung chemischer Elementarreaktionen für einfache kinetische Gesetze führen, wie wir sie hier im Detail abgehandelt haben. Diese sind empirisch, aber auch theoretisch im besprochenen Sinn begründet (s. auch Kap. 4). Man muss sich aber stets der zugrunde liegenden Komplexität bewusst bleiben.

2.11 Abschliessende Bemerkungen und Ausblick

Kapitel 2 hat eine einfache Vorstellung von chemischen Elementarreaktionen und ihren Zeitgesetzen vermittelt. Es stellen sich nun folgende Fragen, die wir in den späteren Kapiteln beantworten wollen:

1. Welche experimentellen Methoden stehen zur Verfügung, wenn man den Mechanismus einer Reaktion aufklären möchte, etwa ob sie elementar ist, und wie lässt sich die Geschwindigkeit messen? \Rightarrow Kap. 3
2. Welches ist der genaue molekulare Verlauf einer Elementarreaktion und welche Parameter beeinflussen ihre Geschwindigkeit? Wie kann man diese Geschwindigkeit theoretisch berechnen? \Rightarrow Kap. 4

-
3. Wie kann man die wenigen, einfachen Elementarreaktionen als Bausteine verwenden, um komplexe Reaktionssysteme zusammensetzen? \Rightarrow Kap. 5

