

-Reaktionsordnung- **Referat zur Vorlesung** **„Reaktionsdynamik“**

Reaktionsordnung

- Allgemeines
- Reaktionsgeschwindigkeit/-ordnung
- 0. Ordnung
- 1. Ordnung
- 2. Ordnung
- 3. Ordnung
- Bestimmung der Ordnung
- Was sollte man sich merken?

Allgemeines

- Die Kinetik befasst sich mit dem zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion bis zur Einstellung des Gleichgewichtes
- Für uns sind vor allem Reaktionen in der Erdatmosphäre interessant
- Ozonauf und -abbau kann anhand kinetischer Untersuchungen verstanden werden
- Antropogene Emissionen (Kohlenwasserstoffe, CO₂, Stickoxide,...) steigen in obere Schichten auf – Kinetik liefert Modelle zu den ablaufenden Prozessen
- Ziel: Zeitlicher Konzentrationsverlauf einer Spezies

Reaktionslaufzahl/-geschwindigkeit/-ordnung

$$v_A \cdot r = \frac{d[A]}{dt} = v_A \cdot k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots \cdot [N]^n$$

Geschwindigkeitsgesetz mit

a, b, ..., n als **Reaktionsordnung** (in Bezug auf [A], [B], ...)

a + b + ... + n als **Gesamtreaktionsordnung**

v_A als **stöchiometrischer Faktor** (negativ für Edukte, positiv für Produkte)

k als **Geschwindigkeitskonstante**. Einheit ergibt sich automatisch aus

Geschwindigkeitsgesetz. Größenordnung 10^{-6} bis 10^{12}

Nur bei Elementarreaktionen direkt ersichtlich!

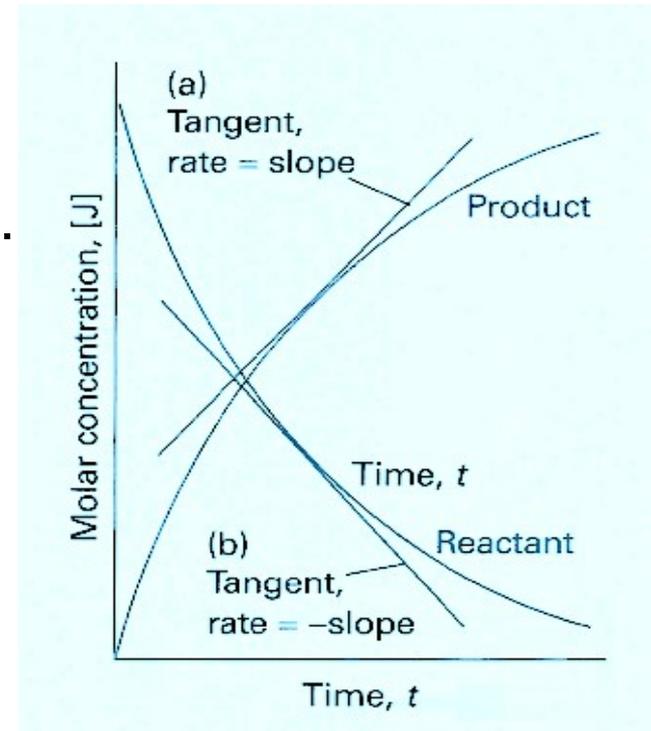
Reaktionslaufzahl/-geschwindigkeit/-ordnung

- *Integriertes Geschwindigkeitsgesetz:*

$$\frac{d[I]}{dt} = k \cdot [I] \dots \text{ wird unbestimmt integriert.}$$

Das Ergebnis ist eine Funktion

$$[I](t) = k \cdot \dots$$



- *Halbwertszeit:* Zeit, nach der die Hälfte der Ausgangskonzentration umgesetzt wurde. Im Geschwindigkeitsgesetz $[A]_0$ durch $1/2 [A]_0$ ersetzen und nach t umformen.

0. Ordnung

- Reaktionen, bei denen die Eduktkonzentration keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, z.B. heterogene Katalyse. Gasdruck so hoch, dass er als konstant gesehen werden kann.

Sie lauten allgemein $A \rightarrow B$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \quad \text{es folgt} \quad [A] = [A]_0 - k \cdot t \quad \text{mit } k \text{ [mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}\text{]}$$

$$\text{und } t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} \quad \text{für die Halbwertszeit } ([A] = 0 \text{ nach } 2 t_{\frac{1}{2}})$$

1. Ordnung

- Typisch für Zerfallsreaktionen (radioaktiv), r kann nur von [A] abhängen.

Allgemein



$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \quad \text{es folgt} \quad [A] = [A]_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{mit } k \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$\text{und} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{für die Halbwertszeit}$$



2. Ordnung

- Häufige Reaktion. Zwei Teilchen treffen aufeinander (unter Annahme gleicher Konzentration) $A + B \rightarrow C + D$ $O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2$

Für $\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k[A] \cdot [B]$ folgt $[A] = \frac{[A]_0}{[A]_0 kt + 1}$

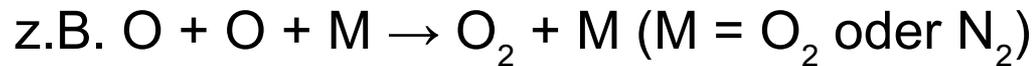
und $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \frac{1}{[A]_0}$ für die Halbwertszeit. k in $[\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$

ist $[B] = \text{const.}$ handelt es sich um einen Reaktion pseudo 1. Ordnung, denn

dann ist $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

3. Ordnung

- Bildung eines AB Komplexes energetisch nicht möglich. Daher wird ein dritter Reaktionsteilnehmer benötigt. Das dritte Teilchen wird Stoßpartner M genannt und nimmt die überschüssige Energie auf.

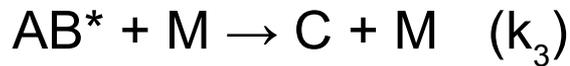
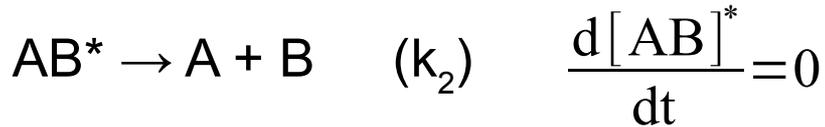


Es folgt für die Abnahme von [A] und [B]

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B][M] = -k_2(p)[A][B]$$

3. Ordnung

- Folgende Elementarschritte tragen zur Reaktionsgeschwindigkeit bei:



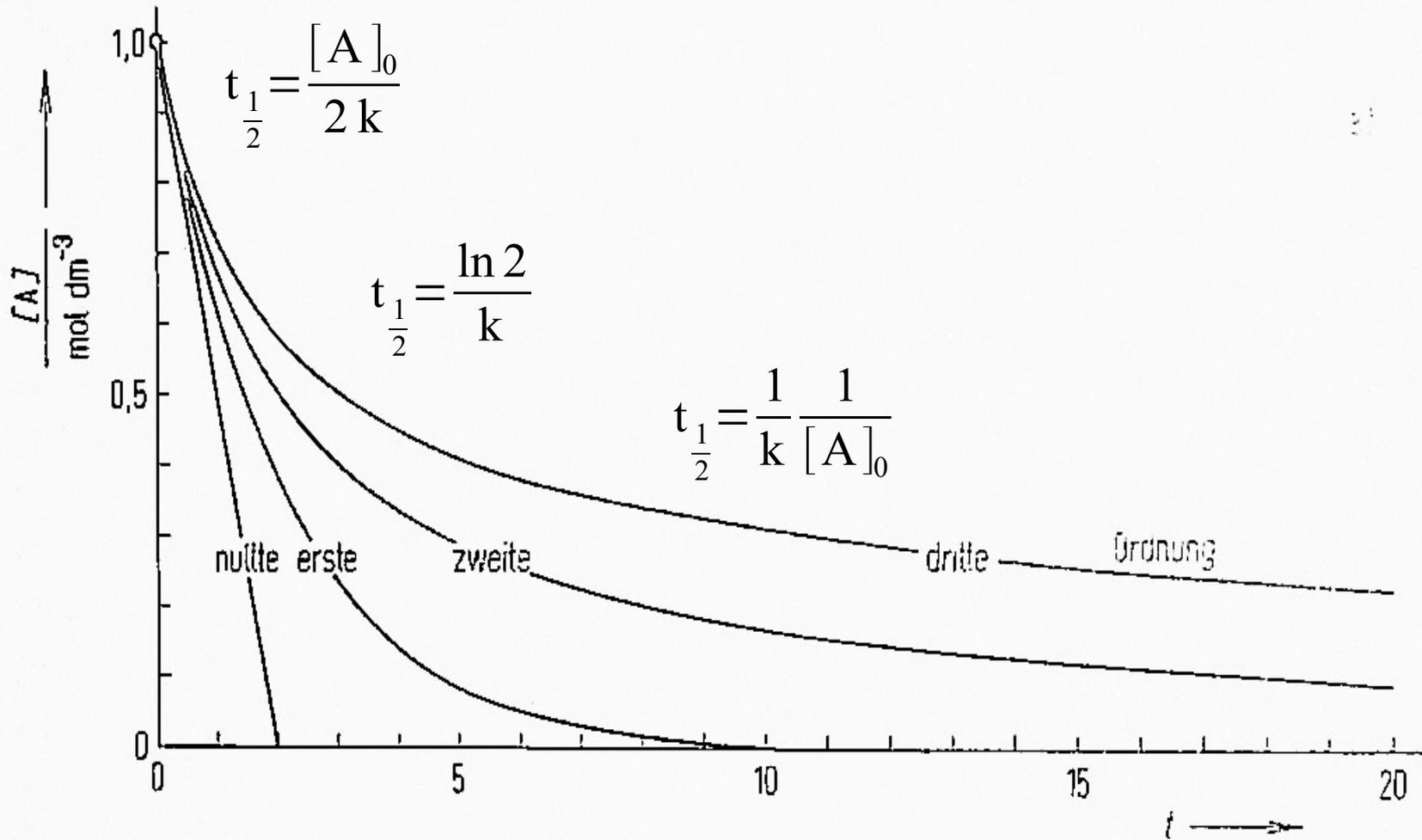
Die Bildung von C ergibt dann $\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2 + k_3 [M]} [A][B]$

Das Verhältnis von k_2 zu $k_3[M]$ entscheidet über integriertes

Geschwindigkeitsgesetz. Für kleines k_2 ergibt sich eine Reaktion pseudo 2.

Ordnung $\frac{d[C]}{dt} = k_1 [A][B]$

Übersicht



Bestimmung der Rkt.-Ordnung

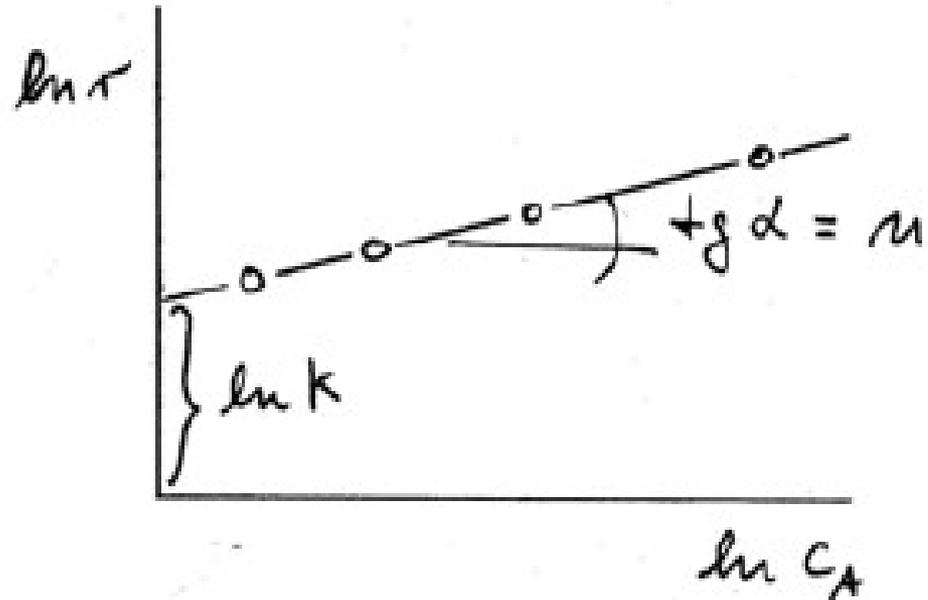
- *Differentielle Methode*: es wird satzweise die Ausgangskonzentration aller Reaktanden nacheinander erhöht und jedes mal die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit gemessen.

$$r_0 = k [A]_0^n$$

$$\ln r_0 = \ln k + n \cdot \ln [A]_0$$

Alternativ:

Integrationsmethode



Was sollte man sich merken?

- Stöchiometrie und Reaktionsordnung entsprechen sich nur bei Elementarreaktionen
- Es gibt auch gebrochene Reaktionsordnungen
- Die Reaktionsordnung kann ausschließlich experimentell bestimmt werden
- Die Reaktionsordnung gibt Hinweise auf einen Mechanismus. Jedoch können mehrere Mechanismen eine ähnliche Kinetik haben
- Reaktionen mit höherer Reaktionsordnung schneller bei selbem k , jedoch Umkehrung, wenn $[A]_0$ mindestens verdoppelt wird.
- Reaktion 1. Ordnung ist unabhängig von $[A]_0$

Quellen

- P. Atkins, J. Paula, *Physical Chemistry*, 8. Auflage, Oxford University Press, **2006**
- G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Auflage, Wiley-VCH, **2004**
- M. Baerns, A. Behr, *Technische Chemie*, 1. Auflage, WILEY VCH, **2008**
- Dr. R. Tuckermann, *Atmosphärenchemie*, Skript, WS **2005/2006**
- Dr. A. Schumpe, *Chemische Reaktionstechnik*, WS **2010/2011**
- http://wiki.chemprime.chemeddl.org/images/f/f2/Collisions_of_CO_and_NO2_Molecules.jpg
Am 19.10. 16:18
- http://scijinks.nasa.gov/_media/en/site/atmosphere-formation/atmosphere3.jpg
Am 19.10. 16:18
- <http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/13/pc/praktikum1/reaktionskinetik/images/ord3.gif>
Am 19.10. 16:18
- <http://earthsci.org/education/teacher/basicgeol/geotim/decay.gif> Am 19.10. 16:18