

4. Kinetik und Katalyse

Definition und Ziele:

Lehre vom zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen

Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten (RG)

Beeinflussung der RG durch Parameter: Druck, Temperatur, Katalysator, Lösungsmittel

Ermittlung des Reaktionsmechanismus

wichtige Anwendungsfelder:

Technik: Herstellung/Synthese chemischer Verbindungen

Biochemie: Geschwindigkeit von Stoffwechselreaktionen, Enzymkatalyse

Medizin/Pharmakologie: Umsetzung/Abbau von Wirkstoffen im Körper (Pharmakokinetik)

4.1 Reaktionsgeschwindigkeit

Definition:

Änderung der Konzentration der Edukte oder Produkte mit der Zeit

$$v = \Delta c / \Delta t$$

c = Stoffkonzentration [mol/l]

v = RG [mol/(l*s)]

v > 0 für Produkte, v < 0 für Edukte

Experimentelle Messung:

Bestimmung der Konzentrationen an verschiedenen Zeitintervallen:

c(t₁), c(t₂)

$$v = c(t_2) - c(t_1) / (t_2 - t_1)$$

Geschwindigkeitsgleichung

Gleichung, die die Abhängigkeit der RG von den Konzentrationen der Stoffe beschreibt:

$$\text{Bsp.: } v = k * [A]^a * [B]^b$$

Reaktionsordnung

Summe der Exponenten in der Reaktionsgleichung.

obiges Bsp.: Ordnung = a + b

4.2 Geschwindigkeitsgleichungen für Elementarreaktionen

Monomolekulare Reaktion / Unimolekulare Reaktion

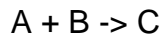
A -> B Umlagerung, Isomerisierung

A -> B + C Zerfall

$$v = k [A]$$

Ordnung:1, Reaktion erster Ordnung

Bimolekulare Reaktion



$$v = k [A] * [B]$$

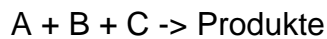


$$v = k [A]^2$$

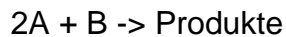
Ordnung: 2, Reaktion zweiter Ordnung
häufiger Reaktionstyp

Vorsicht: Liegt ein Stoff in großem Überschuß vor, z.B. wenn das Lösungsmittel (H₂O), dann hängt die RG praktisch nur von dem Stoff niedriger Konzentration ab
-> Reaktion pseudo-erster Ordnung

Trimolekulare Reaktionen



$$v = k [A] * [B] * [C]$$



$$v = k [A]^2 * [B]$$

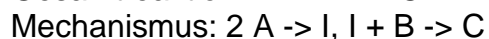


$$v = k [A]^3$$

Reaktionen dritter Ordnung
als Elementarreaktion selten, da gleichzeitiger Zusammenstoß von 3 Teilchen
unwahrscheinlich

aber:

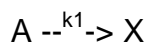
Geschwindigkeitsgesetze für Gesamtreaktionen können durchaus höherer Ordnung
sein:



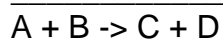
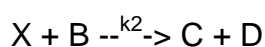
FOLIE: Abnahme der Konzentration [A] für versch. Reaktionstypen

Komplexere Reaktionen aus mehreren Elementarschritten

(A) Folgereaktionen



Zwischenstufe, Intermediat



welche Geschwindigkeitsgleichung?

abhängig von relativen Größe von k_1 und k_2 !

hier sei (häufig): $k_2 \gg k_1$

-> X wird sofort verbraucht, sofort es gebildet wird

-> ein stationärer Zustand entsteht, in dem genausoviel X verbraucht wie gebildet wird, d.h. $[X] = \text{konstant}$

$$d[X]/dt = k_1 [A] - k_2 [X] [B] = 0$$

Stationaritätsprinzip = Steady-State-Näherung (Bodenstein)

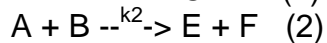
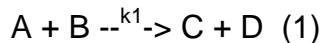
$$v = \Delta[C]/\Delta t = k_2 [X] [B] = k_1 [A]$$

-> Der langsamste Schritt einer Folgereaktion bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion

-> geschwindigkeitsbestimmender Schritt (Flaschenhals der Reaktion)

(B) Parallelreaktionen

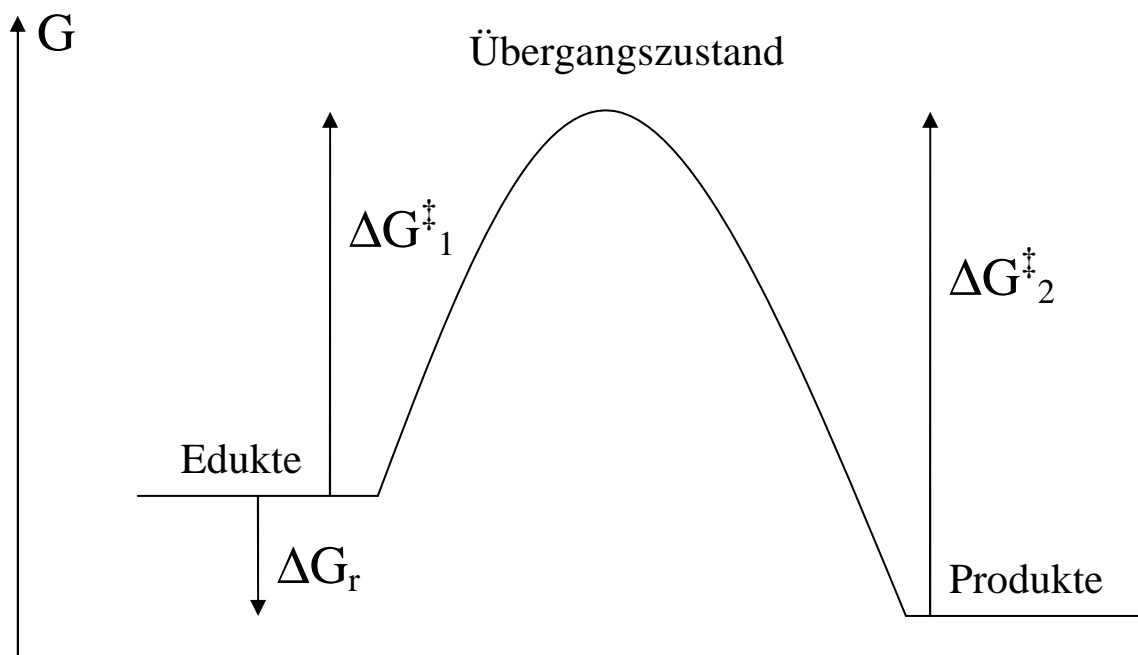
Zwei oder mehrere konkurrierende Elementarreaktionen laufen parallel ab:



Falls $k_1 > k_2$ (1) Hauptreaktion, (2) Nebenreaktion

4.4 Energieprofile chemischer Reaktionen

Ermöglichen Verständnis von Thermodynamik und Kinetik



ΔG_r : freie Reaktionsenthalpie bestimmt Triebkraft der Reaktion (Thermodynamik)
 ΔG^\ddagger : (E_a) freie Aktivierungsenthalpie bestimmt Geschwindigkeit (Kinetik)

Jede chemische Elementarreaktion verläuft über einen Übergangszustand (aktivierter Komplex). In dem aktivierten Komplex sind "alte" Bindungen teilweise gebrochen und "neue" Bindungen teilweise gebildet. Der Übergangszustand ist instabil und nicht als Substanz isolierbar.

Auch exergone Reaktionen müssen erst gestartet werden.
Die meiste organische Materie ist in Gegenwart von Luft (Sauerstoff) metastabil, d.h. sie thermodynamisch ist die Verbrennung möglich. Aber erst Aktivierungsenergie zuführen (Zündung). Bsp.: Waldbrand, Blitzschlag, Zigarette

Energieverteilungsdiagramm nach Boltzmann

Woher kommt die Energie, mit der die Energiebarriere überwunden werden kann?
-> thermische Energie

Nicht alle Teilchen haben die gleiche Energie. Teilchen mit $E_{\text{kin}} > E_a$ haben genug Energie um bei einem Zusammenstoß zu reagieren.

Je höher T, desto mehr Teilchen können reagieren.

FOLIE: Abbildung Energieverteilungsdiagramm Buch 1.20

VERSUCH: Kugelmaschine

Einfluß der Temperatur auf die RG: Arrhenius-Gleichung

$$RG = v = k \cdot [A]^a \cdot \dots$$

$$k = A \cdot e^{(-E_a/RT)}$$

oder:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

k: Geschwindigkeitskonstante

E_a : Aktivierungsenergie

T: Temperatur

R: allgemeine Gaskonstante,

A : Faktor der Stoßzahl und sterische Bedingungen berücksichtigt

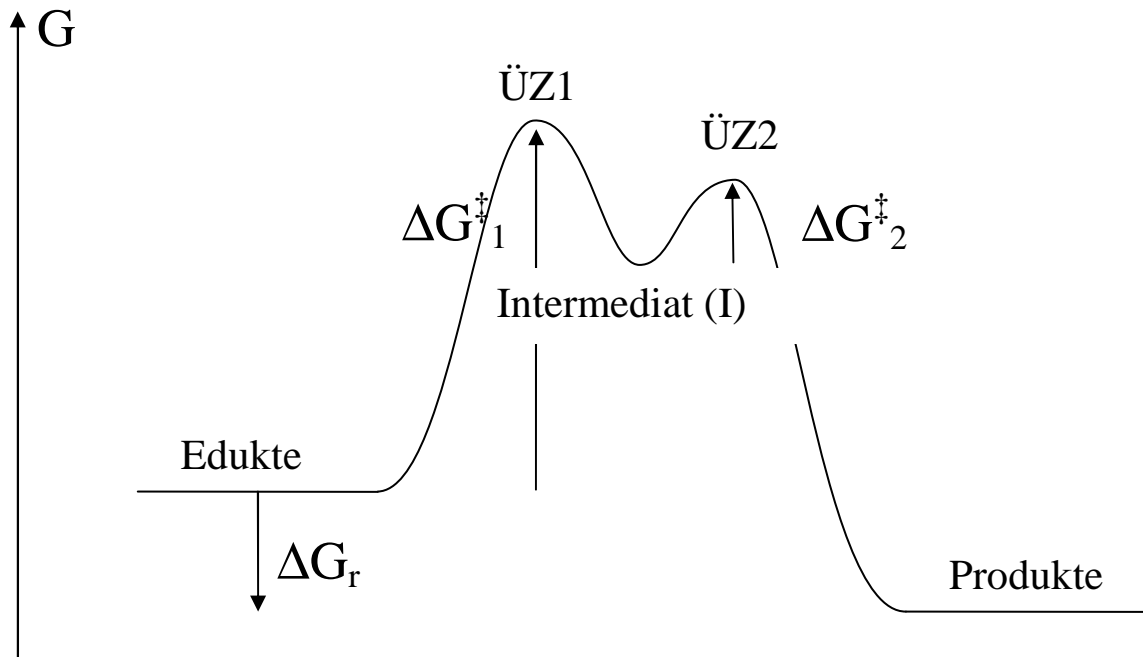
k wird größer wenn:

E_a kleiner wird (Katalyse)

T größer wird

Faustregel: Eine Temperaturerhöhung um 10° C verdoppelt etwa die RG.

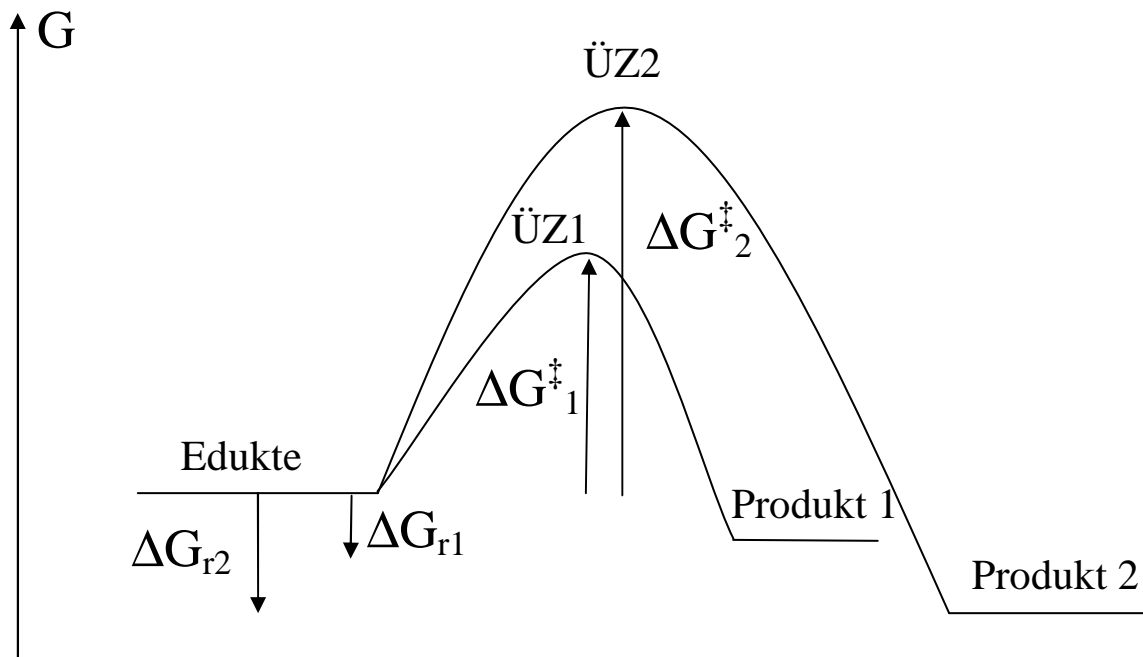
Energieprofil von Folgereaktionen und Parallelreaktionen



Energieprofil bei Folgereaktionen

Energieprofil für o.a. Beispiel wobei Intermediat kurzlebig. Schritt 1 ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Hinweis: Jede Elementarreaktion verläuft über genau einen ÜZ

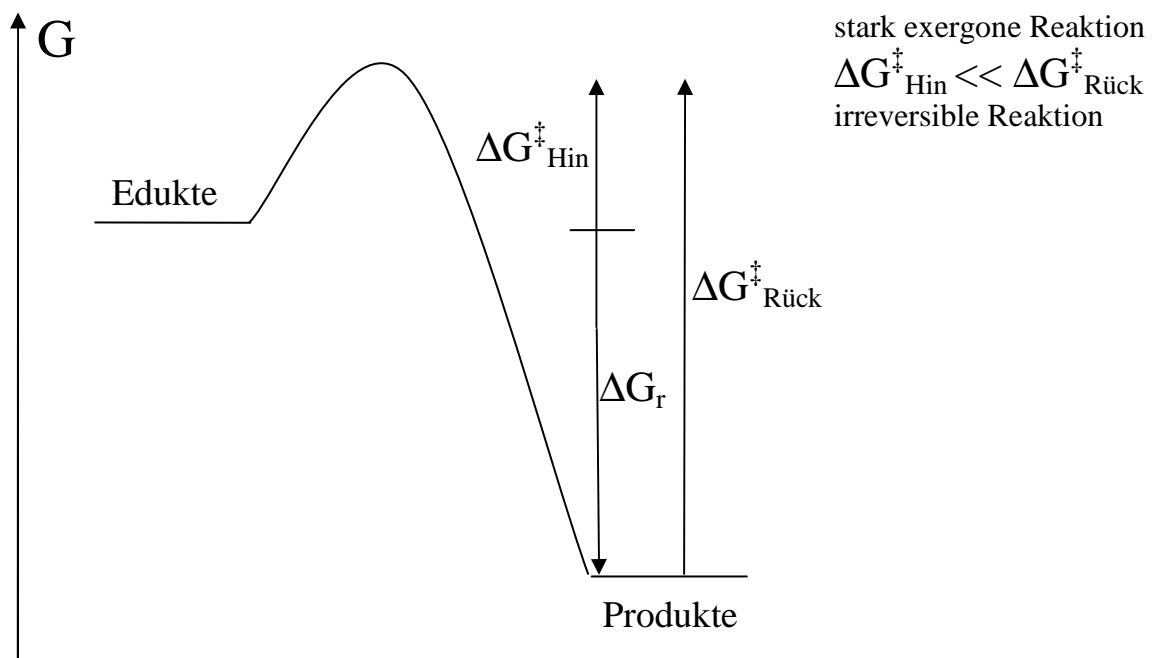
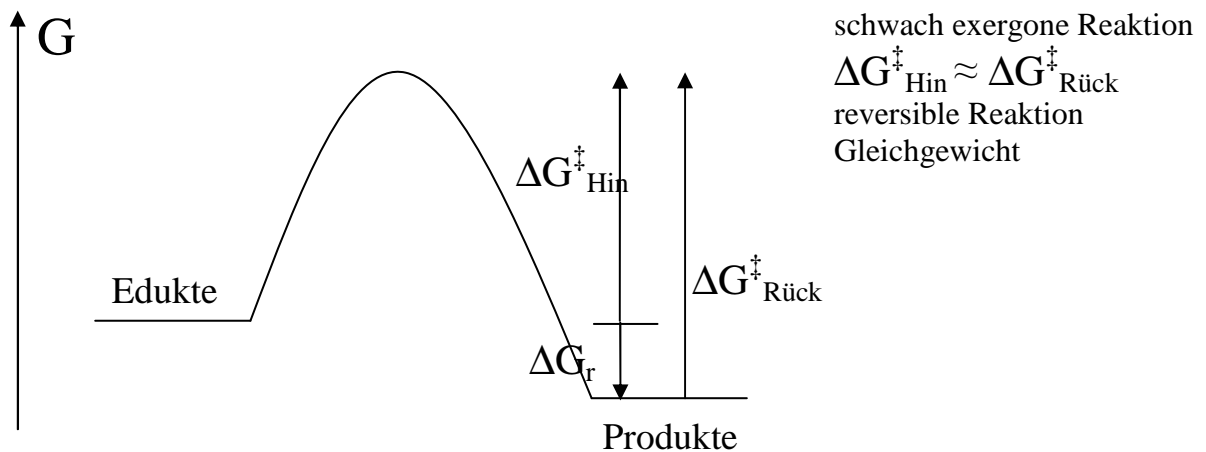


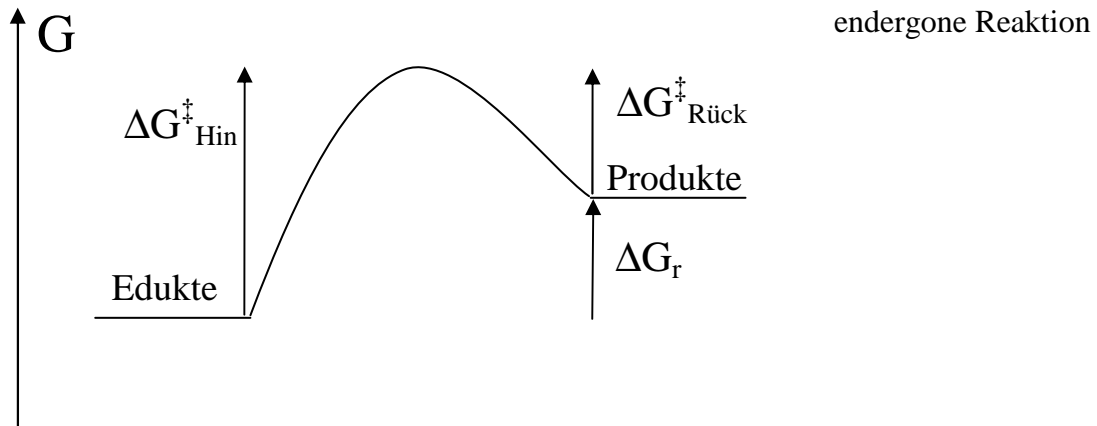
Energieprofil bei Parallelreaktionen

Die Reaktion zu Produkt 2 ist thermodynamisch begünstigt, da Produkt 2 einer niedrigere freie Enthalpie hat als Produkt 1. Bei ausreichend hoher Temperatur und langer Reaktionszeit wird sich daher überwiegend Produkt 2 bilden.

Produkt 1 ist dagegen kinetisch begünstigt, da diese Reaktion die kleine Aktivierungsenergie hat. Bei niedrigen Temperaturen (wenn die Teilchen nicht genügend Energie haben, um zu Produkt 2 zu reagieren) und kurzen Reaktionszeiten wird daher vorwiegend Produkt 1 gebildet.

Diskussion weiterer Energieprofile:



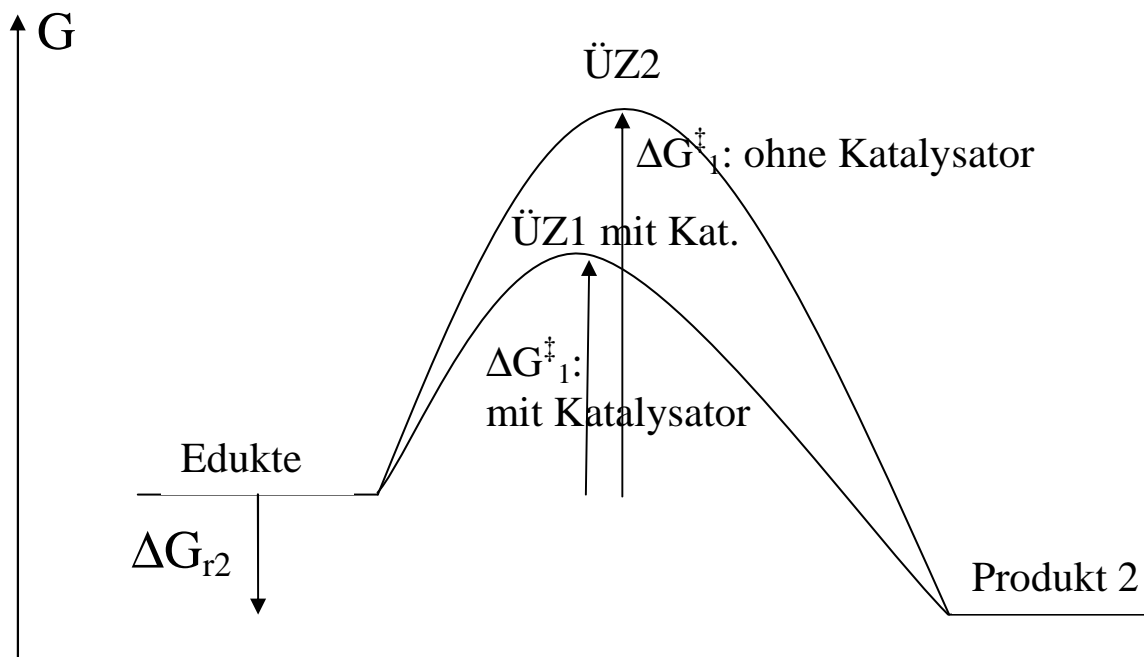


Katalyse

Katalyse = Reaktionsbeschleunigung durch Katalysatoren (Stoffe)

Katalysator: Stoff, der die RG erhöht, ohne bei der chemischen Reaktion verbraucht zu werden

Definition nach Ostwald (Sachsen)



Energieprofil für Reaktion mit und ohne Katalysator

Katalysator bildet Zwischenstoff mit Edukten. Kann auch Intermediat gebildet werden.

Das Gleichgewicht wird nicht verschoben da $\Delta G^{\ddagger}_{\text{Hin}}$ und $\Delta G^{\ddagger}_{\text{Rück}}$ in gleicher Weise beeinflusst werden.

Enzyme: Wirksame Katalysatoren der Natur auf der Basis von Proteinen.

Praktisch alle im Körper ablaufenden Reaktionen werden durch Enzyme beschleunigt.

Versuche:

Katalyse der Zersetzung von H_2O_2

exergone Reaktion: $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2 O_2$

(a) Mit Braunstein

(b) fester Katalysator Kontaktlinsen

(c) Katalase aus Blut

Doebereiners Feuerzeug

$H_2 / Pt \rightarrow H_2O$