V1

16.4.2019

Note Title

# A. Kinetik

$f([A], [B] \ldots ; t)$

Ort
Temperatur, LM, Phase
Ionenstärke
Isotopeneffekte
Katalyte

$10^{-9}$ s — $10^{3}$–$10^{6}$ s

$R\bullet + \bullet R$ — $2H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ ($\sim 10^{34}$ s)

$2H_2 + O_2 \xrightarrow{Pt}$ ($\sim 10^{-6}$ s)

makroskopisch ≡ empirisch, "Ensemble", thermodyn. GG ↔ ERGODEN-Hypothese (Zeitmittel = Scharmittel)
mikroskopisch ≡ einzelne Teilchen, QM, Statistik

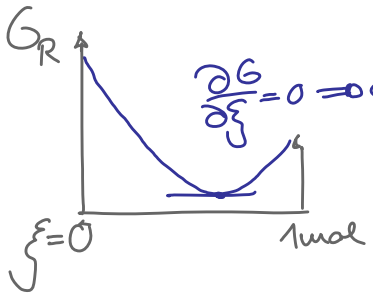
## 1. Grundbegriffe

$$|\nu_A|A + |\nu_B|B \longrightarrow |\nu_C|C + |\nu_D|D$$

$\nu \lessgtr 0$ für Edukte / Produkte

$$\longrightarrow \sum \nu_j [j] = 0$$

**Reaktionslaufzahl** $\xi$




$$\xi = \frac{n_A(t) - n_A(t=0)}{\nu_A}$$

RG: $I_2 + H_2 \longrightarrow 2HI$

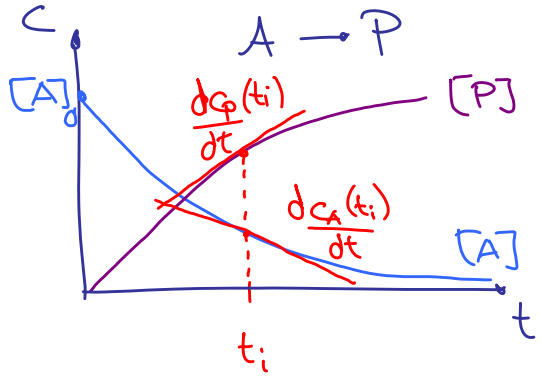
$$\xi = \frac{\Delta n_{HI}}{2} = \frac{\Delta n_{H_2}}{-1} = \frac{\Delta n_{I_2}}{-1}$$

**Reaktionsgeschwindigkeit:** $\sim \frac{\Delta N}{\Delta t}$ | rate (engl.)

$$\longrightarrow \tilde{v} = \frac{d\xi}{dt} \qquad [\tilde{v}] = \frac{mol}{s}$$

$$\Longrightarrow v_A = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dc_A}{dt}$$

(in der chem. Kinetik)




$v_A = -\frac{dc_A}{dt}$ $\quad v_P = +\frac{dc_P}{dt}$ $\quad v_A = v_P$ (Verbrauch) (Bildung)

Messung: invasiv
nicht-invasiv → ① spektroskopisch $\quad H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ $\quad \lambda_{dar} = 425\,nm$

② Druckmessung

$N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$

$(1-\xi) + 2\xi + \frac{1}{2}\xi = 1 + \frac{3}{2}\xi$

$p(\xi) = \left(1 + \frac{3}{2}\xi/\xi_0\right) \cdot p_0 \quad | \; \xi_0 = 1\,mol$

## 2. Geschwindigkeitsgesetze (engl. rate law)

empirisch: $v = k(T) \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \cdot \ldots$

$k(T)$: rate constant, Reaktionskonstante

$\alpha$: Reaktionsordnung bzgl. A

## Elementarreaktion

Molekularität (≡ Reaktionsordnung)

(i) $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$

$v = -\frac{dc_{N_2O_5}}{dt} = k(T) \cdot c_{N_2O_5}$ (1)

(ii) $NO_2 \rightarrow NO + \frac{1}{2}O_2$

$v = -\frac{dc_{NO_2}}{dt} = k(T) \cdot c_{NO_2}$

(i) unimolekular
$A \rightarrow P$ $\quad \triangle \xrightarrow{\Delta} \diagup\!\diagdown$

$v = k(T) \cdot [\triangle] \quad [k] = 1/s$

(ii) bimolekular
$A + B \rightarrow P + Q$

$Br\cdot + H_2 \rightarrow HBr + H\cdot$

$v = k(T) \cdot [Br\cdot] \cdot [H_2] \quad [k] = L/mol \cdot s$

(iii) trimolekular

$NO + NO + O_2 \rightarrow NO_2 + NO_2$

$v = k(T) \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$

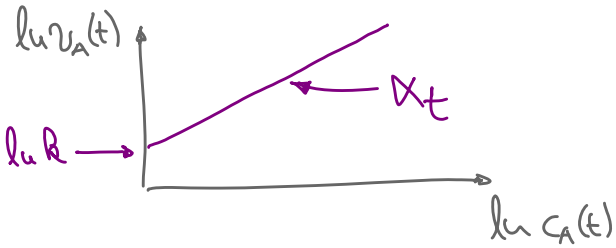
↳ $H_3C\cdot + \cdot CH_3 \rightarrow C_2H_6$ $\quad v = -\frac{1}{2}\frac{d[CH_3]}{dt} = k(T) \cdot [CH_3]^2$

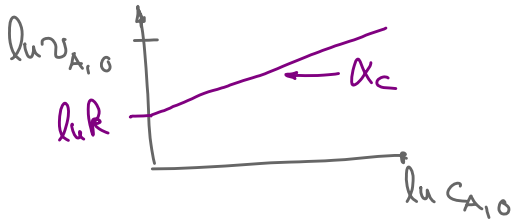
$= +\frac{d[C_2H_6]}{dt}$

# Differentielle Methode (van't Hoff)

$$A \longrightarrow P \qquad -\frac{dc_A}{dt} = v_A(t) = k \cdot c_A^{\alpha}(t)$$

$$\ln v_A(t) = \ln k + \alpha \cdot \ln c_A(t)$$




Elementarreaktion: $\alpha_t = \alpha_c$

Zusammengesetzte Reaktion: $\alpha_t > \alpha_c$

$\Longrightarrow$ Inhibition

$\alpha_t < \alpha_c \Rightarrow$ Autokatalyse

$CH_3CHO \xrightarrow{\Delta}$

$\alpha_c = 3/2$

$\alpha_t = 2$