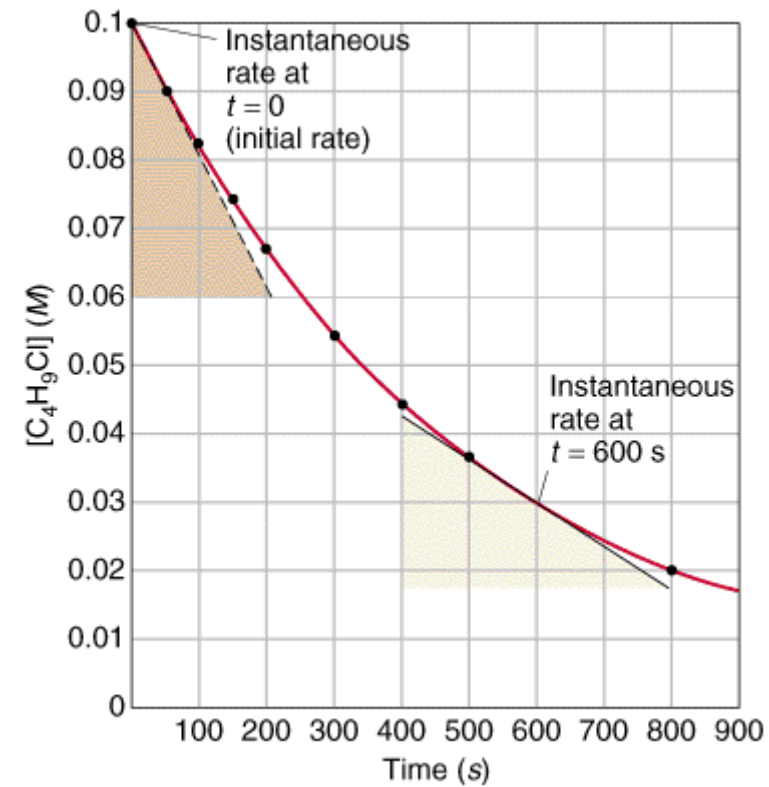


# Reaktionsgeschwindigkeit

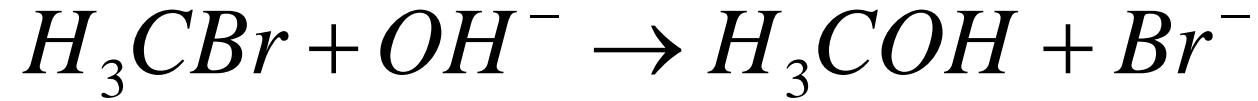


## Rate Data for Reaction of $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ with Water

Time, $t$ (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (M)	Average Rate (M/s)
0.0	0.1000	$1.9 \times 10^{-4}$
50.0	0.0905	$1.7 \times 10^{-4}$
100.0	0.0820	$1.6 \times 10^{-4}$
150.0	0.0741	$1.4 \times 10^{-4}$
200.0	0.0671	$1.22 \times 10^{-4}$
300.0	0.0549	$1.01 \times 10^{-4}$
400.0	0.0448	$0.80 \times 10^{-4}$
500.0	0.0368	$0.560 \times 10^{-4}$
800.0	0.0200	

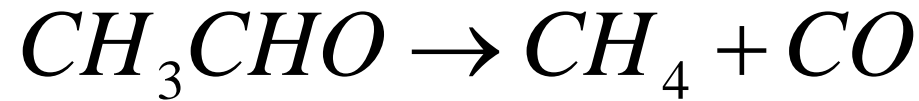


## Reaktionsordnung

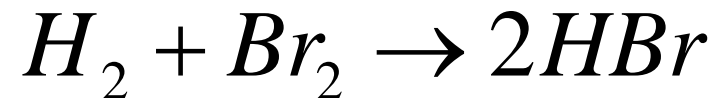


$$v = -\frac{d[H_3CBr]}{dt} = -\frac{d[OH^-]}{dt} = k[OH^-][H_3CBr]$$

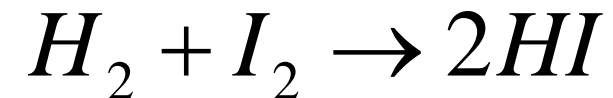
$$[k] = \frac{L}{mol \cdot s}$$



$$v = k[CH_3CHO]^{3/2}$$



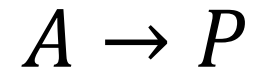
$$v = k_1 \frac{[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k_2[HBr]}$$



$$v = k[H_2][I_2]$$

## Elementarreaktion

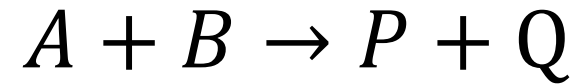
uni-/monomolekular



$$v_A = k[A]$$

$$[k] = 1/s$$

bimolekular



$$v_A = k[A][B]$$

$$[k] = \frac{L}{\text{mol} \cdot s}$$

trimolekular



$$v_A = k[A][A][B]$$

$$[k] = \frac{L^2}{\text{mol}^2 \cdot s}$$

# Bestimmung der Reaktionsordnung

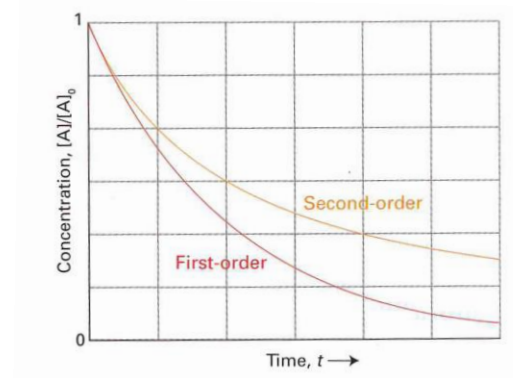
(i) Differentielle Methode

$$\ln v_A = \ln k + \alpha_t \ln c_A$$

$$\ln v_{A,t=0} = \ln k + \alpha_c \ln c_{A,t=0}$$

$$\alpha_t > \alpha_c$$

$$\alpha_t < \alpha_c$$



(ii) Isolationsmethode

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots$$

mit A im Überschuss:

$$[A](t) \sim [A]_0$$

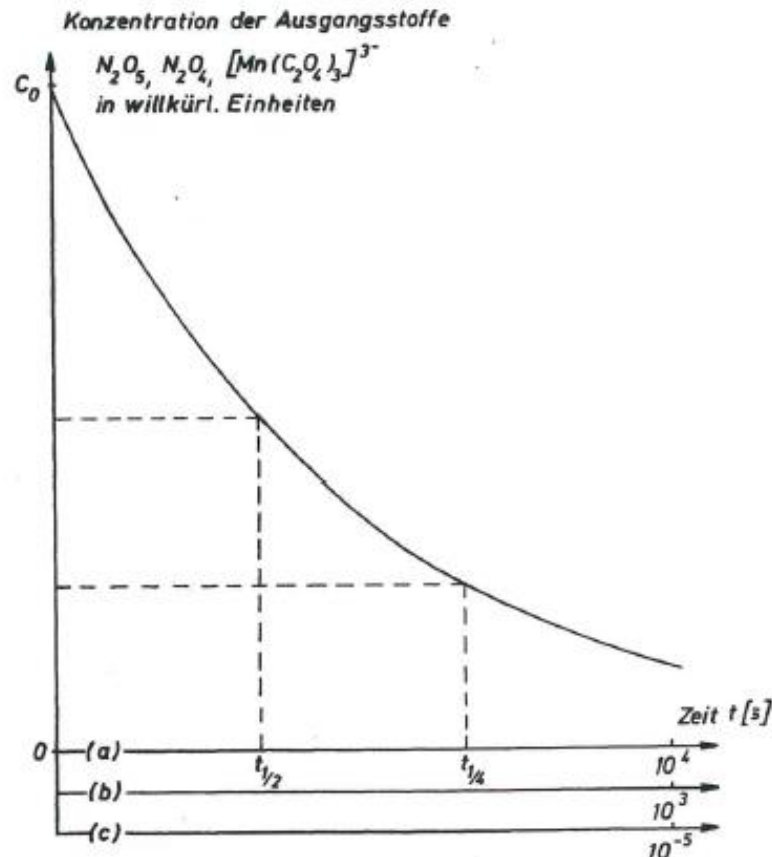
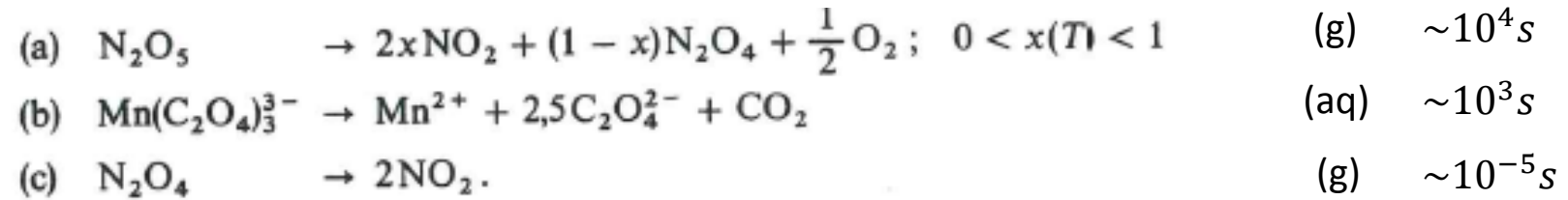


$$v = k'[B]^\beta \dots$$

mit

$$k' = k[A]_0$$

## Reaktionen erster Ordnung



Diese drei Reaktionen unterscheiden sich in wesentlichen Punkten einschließlich der äußeren Bedingungen, unter denen sie ablaufen. Die Reaktionen (a) und (c) sind in der Gasphase gemessen worden, (b) in wässriger Lösung. Die Reaktionstemperatur ist jeweils verschieden, und während der Reaktionsmechanismus beim  $N_2O_4$ -Zerfall verhältnismäßig einfach ist, verlaufen die beiden andern in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten. Trotzdem verläuft die Konzentrationsabnahme der Ausgangsstoffe in allen drei Fällen nach dem gleichen Zeitgesetz,

Abb. 1. Sehr verschiedene Reaktionen verlaufen nach dem gleichen Zeitgesetz (1. Ordnung). (a), (b) und (c) beziehen sich auf die Reaktionen im Text

## Ratenkonstanten von Reaktionen erster Ordnung

**Table 22.1** Kinetic data for first-order reactions

	Phase	$\theta/^\circ\text{C}$	$k/\text{s}^{-1}$	$t_{1/2}$
$2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	g	25	$3.38 \times 10^{-5}$	5.70 h
	$\text{HNO}_3(\text{l})$	25	$1.47 \times 10^{-6}$	131 h
	$\text{Br}_2(\text{l})$	25	$4.27 \times 10^{-5}$	4.51 h
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2 \text{CH}_3$	g	700	$5.36 \times 10^{-4}$	21.6 min
Cyclopropane $\rightarrow$ propene	g	500	$6.71 \times 10^{-4}$	17.2 min
$\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$	g	327	$3.4 \times 10^{-4}$	34 min
Sucrose $\rightarrow$ glucose + fructose	aq( $\text{H}^+$ )	25	$6.0 \times 10^{-5}$	3.2 h

g: High pressure gas-phase limit.

Data: Principally K.J. Laidler, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1987); M.J. Pilling and P.W. Seakins, *Reaction kinetics*. Oxford University Press (1995); J. Nicholas, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1976). See also JL.

## Ratenkonstanten von Reaktionen zweiter Ordnung

**Table 22.2** Kinetic data for second-order reactions

	Phase	$\theta/^\circ\text{C}$	$k/(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
$2 \text{NOBr} \rightarrow 2 \text{NO} + \text{Br}_2$	g	10	0.80
$2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$	g	300	0.54
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$	g	400	$2.42 \times 10^{-2}$
$\text{D}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{DH} + \text{DCl}$	g	600	0.141
$2 \text{I} \rightarrow \text{I}_2$	g	23	$7 \times 10^9$
	hexane	50	$1.8 \times 10^{10}$
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}^-$	methanol	20	$2.29 \times 10^{-6}$
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{CH}_3\text{O}^-$	methanol	20	$9.23 \times 10^{-6}$
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	water	25	$1.35 \times 10^{11}$
	ice	-10	$8.6 \times 10^{12}$

Data: Principally K.J. Laidler, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1987); M.J. Pilling and P.W. Seakins, *Reaction kinetics*. Oxford University Press (1995); J. Nicholas, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1976).

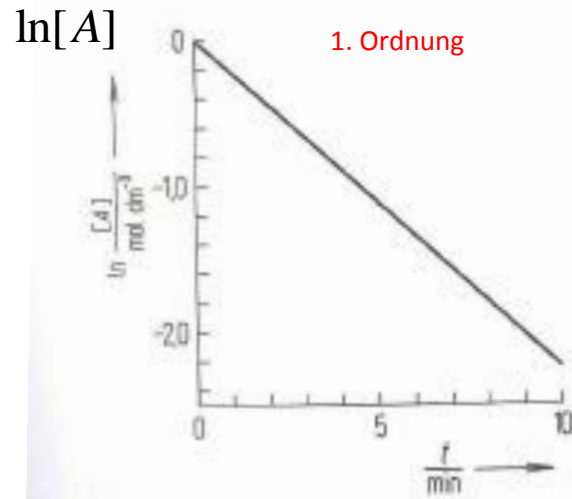


Abb. 1.5-1. Reaktion erster Ordnung; Auftragung gemäß Gl. (1.5-15).

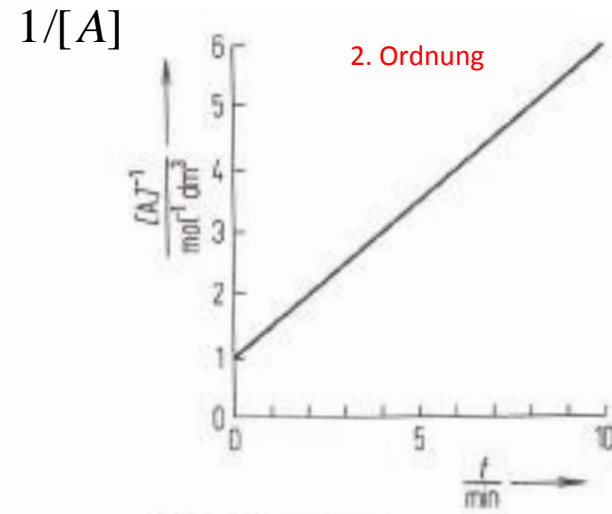


Abb. 1.5-2. Reaktion zweiter Ordnung; Auftragung gemäß Gl. (1.5-30).

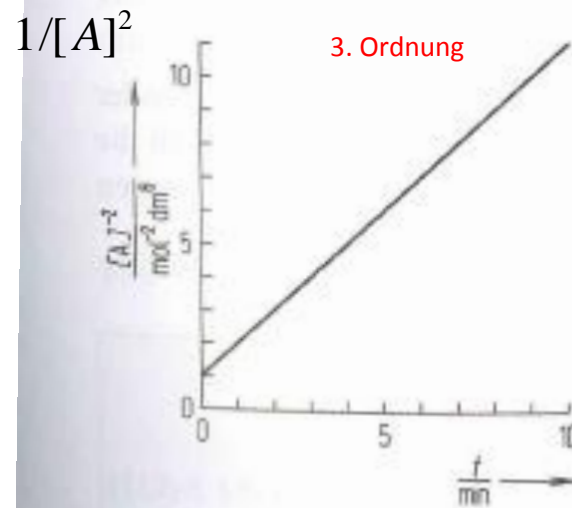


Abb. 1.5-3. Reaktion dritter Ordnung; Auftragung gemäß Gl. (1.5-44).

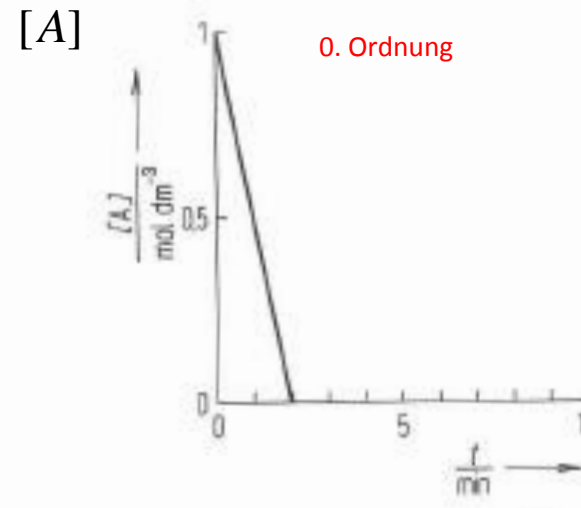
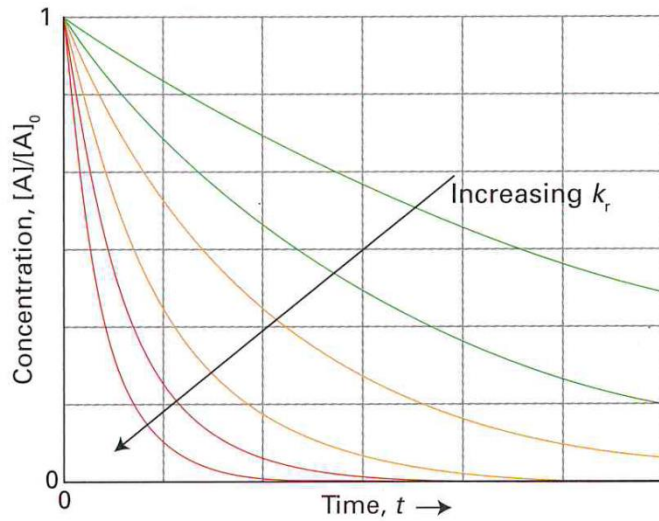


Abb. 1.5-4. Reaktion nullter Ordnung; Auftragung gemäß Gl. (1.5-48).



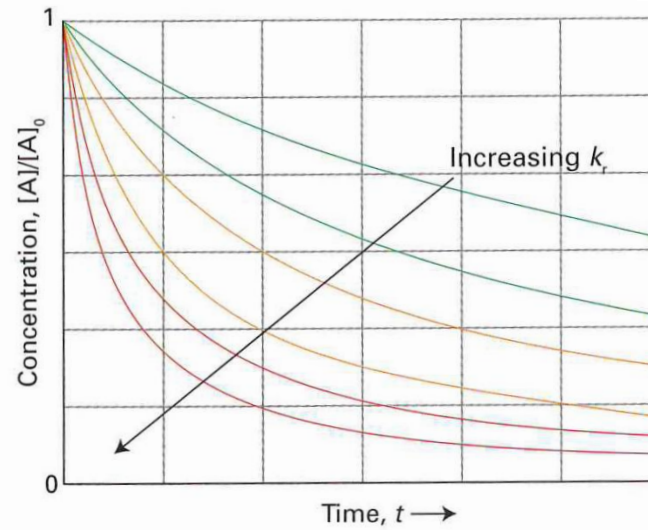
## Reaktionen 1. und 2. Ordnung

### 1. Ordnung

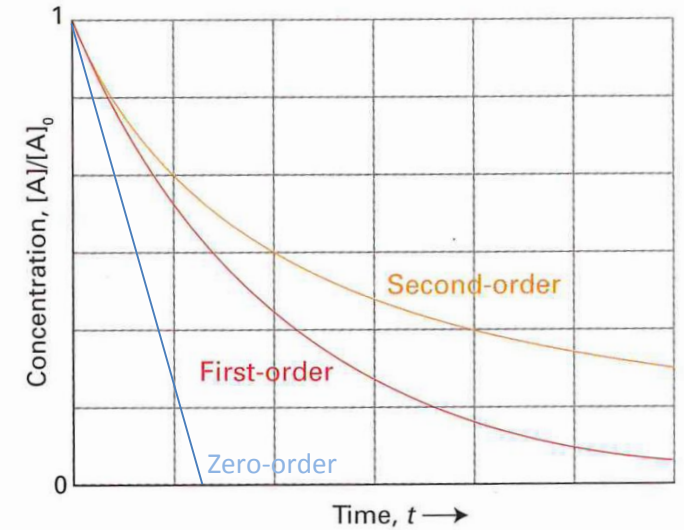


**Fig. 10.8** The exponential decay of the reactant in a first-order reaction. The greater the rate constant, the more rapid is the decay.

### 2. Ordnung

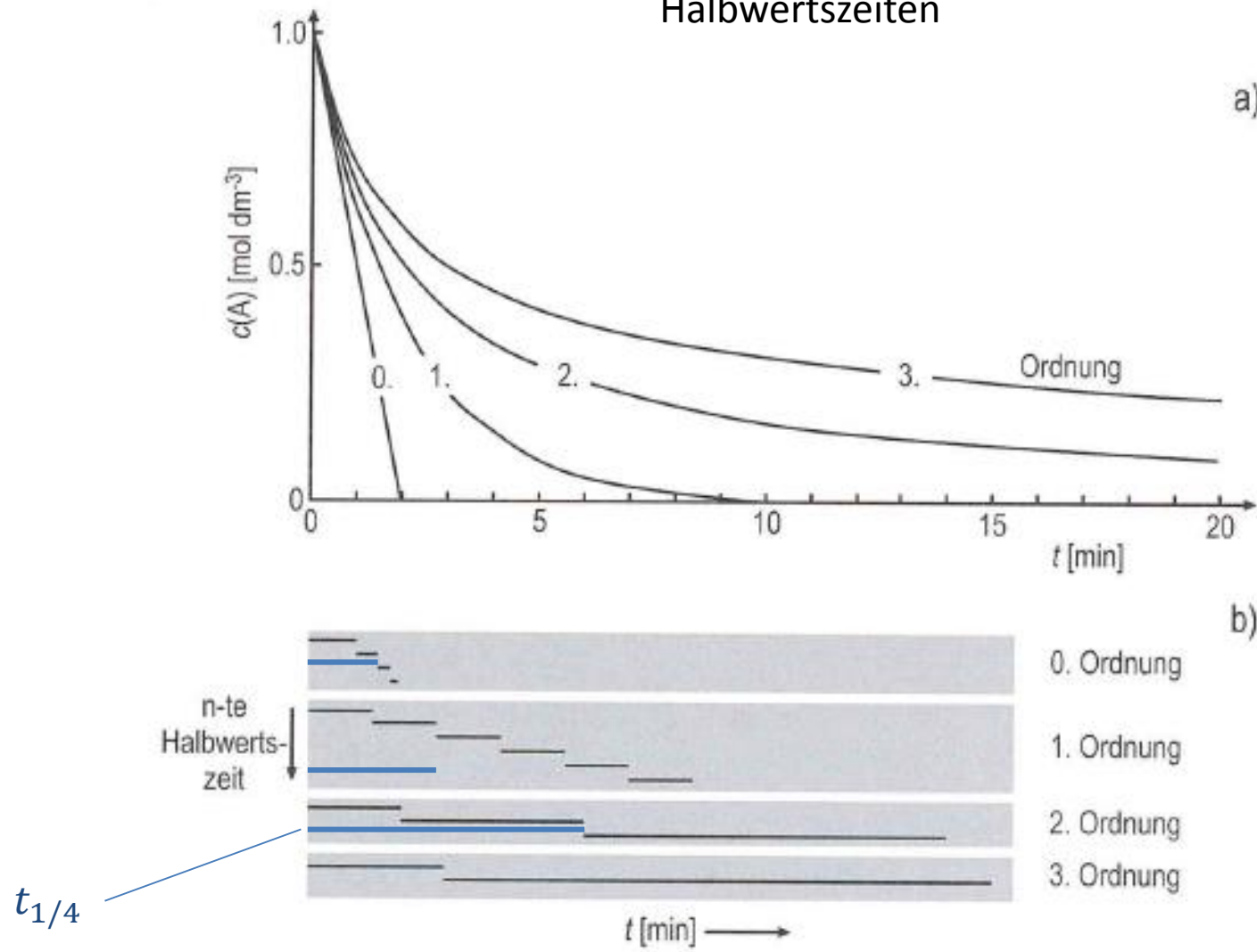


**Fig. 10.11** The variation with time of the concentration of a reactant in a second-order reaction.



**Fig. 10.12** Although the initial decay of a second-order reaction may be rapid, later the concentration approaches zero more slowly than in a first-order reaction with the same initial rate.

### Halbwertszeiten



**Abbildung 1.5-5** Vergleich der Reaktionen nullter bis dritter Ordnung. (a) Konzentration  $[A]$  des Ausgangsstoffes A in Abhängigkeit von der Reaktionszeit  $t$ , (b) aus (a) ermittelte Halbwertszeiten.