

# Was ist Reaktionskinetik?

Die **Reaktionskinetik ist die Lehre von der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen**. Diese Reaktionsgeschwindigkeit wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst, deren Erforschung und Kenntnis Auskunft darüber gibt, auf welche Weise die miteinander reagierenden Stoffe in die Endprodukte verwandelt werden. Die Kenntnis dieser Faktoren ermöglicht es im Prinzip, chemische Reaktionen zu steuern, d.h. gewünschte Endprodukte aus bestimmten Ausgangsstoffen herzustellen und nicht irgendwelche Produkte, aus denen die gewünschten erst herausgetrennt werden müssen. Da viele chemische Reaktionen eine intensive Energie- bzw. Enthalpiekomponente besitzen, ist auch deren Kenntnis wichtig, um Kosten zu sparen bzw. fehlgeleitete Reaktionen (Explosionen, Verpuffungen, Verbrennungen usw.) zu verhindern.

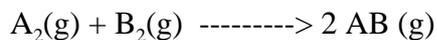
**Die genauere Beschreibung, wie eine Reaktion in welchen einzelnen Schritten abläuft, nennt man den Reaktionsmechanismus**. Die meisten chemischen Reaktionen laufen nicht so ab, wie es die Reaktionsgleichung angibt, sie gehen in mehrstufigen Umwandlungen vor sich. Aussagen über Reaktionsmechanismen sind daher „nur“ (Modell-)Vorstellungen über den Reaktionsablauf, deren Grundlagen auf kinetischen Untersuchungen beruhen, d.h. auf Konzentrationsänderungen in bestimmten Zeitintervallen.

## **Die Reaktionskinetik umfasst mehrere Teilgebiete:**

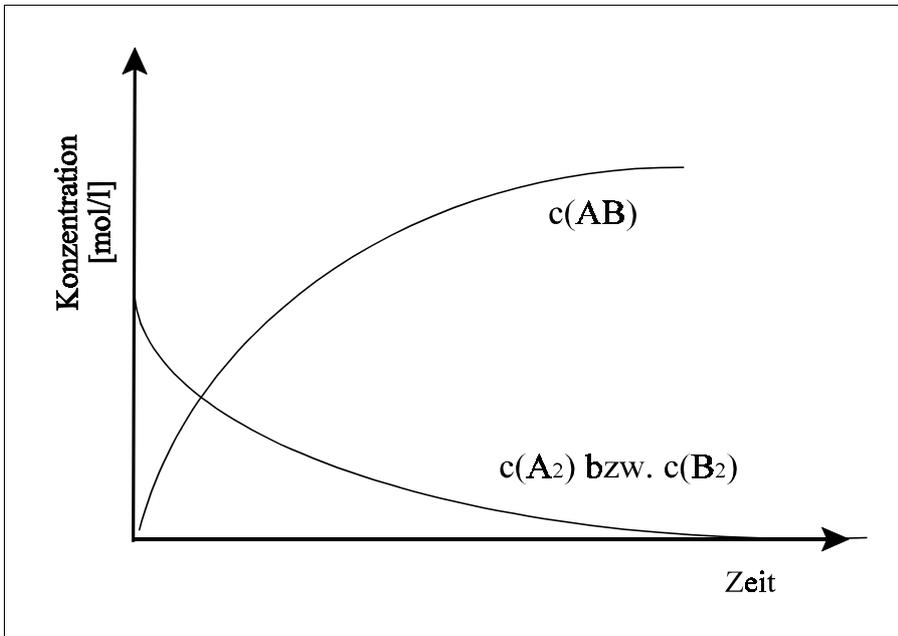
1. Die Reaktionsgeschwindigkeit
2. Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit
3. Die Formulierung entsprechender Geschwindigkeitsgesetze
4. Die Formulierung einer Hypothese über den detaillierten Ablauf, d.h. den Reaktionsmechanismus
5. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit
6. Der Einfluß anderer Stoffe auf die RG: Katalyse und Inhibition

## **Die Reaktionsgeschwindigkeit**

Als Beispiel nehmen wir die Reaktion



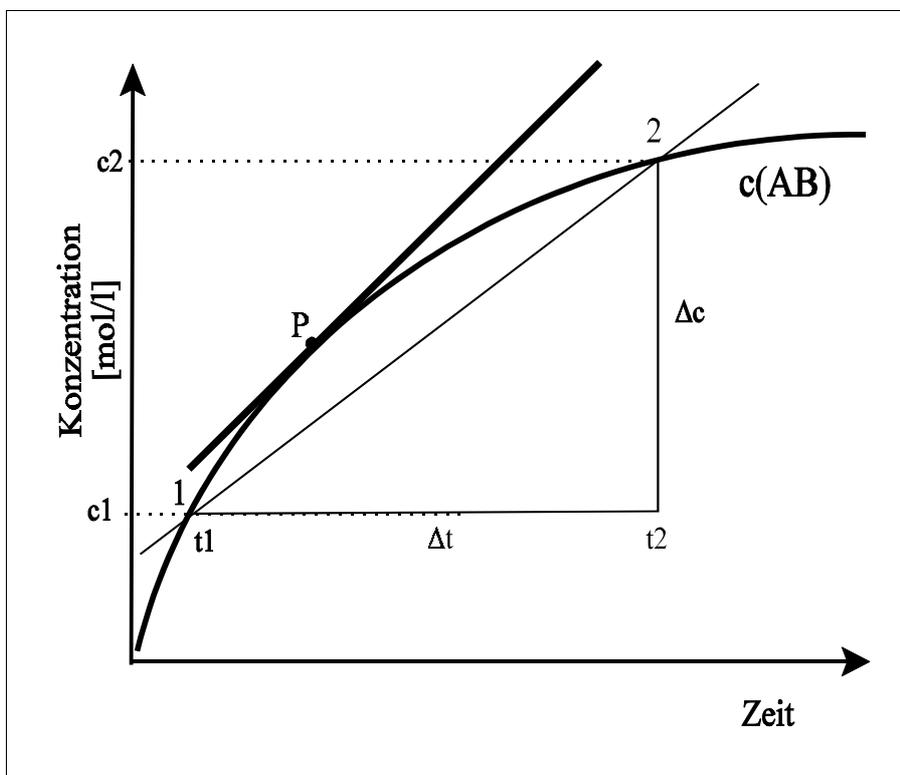
Während der Reaktion werden die Ausgangsstoffe A und B verbraucht, ihre Konzentrationen nehmen daher kontinuierlich ab. Gleichzeitig entsteht das Endprodukt AB, dessen Konzentration kontinuierlich zunimmt. Die RG ist nun ein Maß dafür, wie schnell diese Konzentrationsänderungen stattfinden.



**Abbildung 1:** Konzentrationszunahme von AB und -abnahme von A<sub>2</sub> bzw. B<sub>2</sub>

Die Reaktionsgeschwindigkeit RG für die Reaktion zwischen A<sub>2</sub> und B<sub>2</sub> kann nun durch die Konzentrationszunahme von AB, +Δc(AB), im Zeitintervall Δt ausgedrückt werden:

$$RG(AB) = +\Delta c(AB)/\Delta t$$



**Abbildung 2:** Die mittlere Steigung der Kurve zwischen zwei Punkten 1 und 2 ist  $(c_2 - c_1)/(t_2 - t_1) = \Delta c/\Delta t$ . Dies ist nicht die Steigung der Kurve an jedem dazwischenliegenden Punkt P.

Die Steigung der Kurve am Punkt P ist der Grenzwert von  $\Delta c/\Delta t$ , wenn die Punkte 1 und 2 immer näher an P heranrücken. Der Grenzwert der Steigung am Punkt P wird dann als Differentialquotient  $dc/dt$  beschrieben.

Da die Geschwindigkeit sich jedoch kontinuierlich verändert, ist es besser, statt des Differentenquotienten den Differentialquotienten einzusetzen, also zu schreiben:

$$RG(AB) = +dc(AB)/dt$$

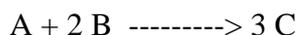
Differentenquotienten beschreiben ja immer nur die Durchschnittsgeschwindigkeit in einem bestimmten Zeitintervall.

Wenn die Stoffmengenkonzentration in [mol/l] angegeben wird, ist die Einheit der RG [mol/(l\*s)]. Statt der Konzentrationszunahme von AB kann auch die Konzentrationsabnahme von A<sub>2</sub> oder B<sub>2</sub> pro Zeiteinheit angegeben werden:

$$RG(A_2) = RG(B_2) = -dc(A_2)/dt = - dc(B_2)/dt$$

Da die Konzentrationen von A<sub>2</sub> und B<sub>2</sub> abnehmen, ist das Vorzeichen von dc(A<sub>2</sub>)/dt bzw. dc(B<sub>2</sub>)/dt negativ: das sorgt für einen positiven Wert der Geschwindigkeit. Die Zahlenwerte für die Geschwindigkeit der Konzentrationszunahme von AB, RG(AB) und für die Konzentrationsabnahme von A<sub>2</sub>, RG(A<sub>2</sub>), stimmen natürlich nicht überein, weil aus einem Molekül A<sub>2</sub> bzw. B<sub>2</sub> zwei Moleküle AB entstehen. Zum gleichen Zeitpunkt t ist daher die Konzentrationszunahme von AB doppelt so groß wie die Konzentrationsabnahme von A<sub>2</sub> bzw. B<sub>2</sub>. Jedoch sind beide Werte, die RG(AB) wie auch die RG(A<sub>2</sub>) bzw. RG(B<sub>2</sub>) geeignet, die Reaktionsgeschwindigkeit zu definieren, nur muß eben genau gesagt werden, worauf sich die Reaktionsgeschwindigkeit bezieht.

Korreakterweise müsste man in die Formulierung der Konzentrationsänderungen auch die stöchiometrischen Faktoren, d.h. die Koeffizienten der Reaktionspartner übernehmen. Wenn in einer chemischen Reaktion z.B.



umgewandelt werden, dann bedeutet dies nach der Reaktionsgleichung, dass für drei Moleküle C zwei Moleküle B und ein Molekül A verbraucht werden. Die Geschwindigkeiten des Verschwindens der Komponenten A und B und des Entstehens der Komponente C sind also über folgenden Ausdruck miteinander verknüpft:

$$-dc(A)/dt = - 1/2 dc(B)/dt = + 1/3 dc(C)/dt$$

Um die Sache aber nicht zu verkomplizieren, lässt man diese stöchiometrischen Faktoren der Einfachheit halber oft weg.

Da bei der Reaktion Moleküle der Ausgangsstoffe „verbraucht“ werden, bzw. Moleküle des Endproduktes entstehen, ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit in der Regel während der Reaktion. Graphisch gesehen steigt also die Konzentration von AB an, während die Konzentrationen von A<sub>2</sub> und B<sub>2</sub> fallen. Je weiter die Reaktion fortgeschritten ist, desto langsamer ändert sich die Konzentration irgendeines Stoffes pro Zeit-

einheit. Bei den meisten Reaktionen hängt nun die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der miteinander reagierenden Stoffe ab.

Da Konzentrationsmessungen während des Reaktionsablaufs meistens Schwierigkeiten bereiten, verknüpft man sie am besten über Eigenschaften, die kontinuierlich über bestimmte physikalische Größen feststellbar sind. So kann man z.B. die elektrische Leitfähigkeit, das Volumen, die Farbe einer Komponente, ein entstehender Gasdruck, die Viskosität oder ähnliches messen, ohne störend in den Reaktionsablauf einzugreifen.

## Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Im allgemeinen hängen Reaktionsgeschwindigkeiten von den Konzentrationen der reagierenden Substanzen ab. In der Alltagserfahrung heißt diese Aussage dann: „Viel hilft viel“. Erklären lässt sich dieser Umstand mit der sogenannten Kollisionstheorie: bei hohen Konzentrationen sind zahlreiche Moleküle in einem gegebenen Volumen zusammen, es kommt daher zu häufigeren Zusammenstößen, in denen die reagierenden Ausgangsstoffe in die Endprodukte verwandelt werden, die Reaktion läuft also schneller ab.

Für jede Reaktion versucht man nun, die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit, also der Konzentrationsänderung pro Zeit und der Konzentration der Reaktanden in einer mathematischen Gleichung anzugeben. Diese Gleichung nennt man ein **Geschwindigkeitsgesetz**, weil sie zwei Größen über eine Funktion miteinander fest verknüpft. Zuerst erfolgt die Verknüpfung über eine Proportionalität: je mehr von dem Stoff  $A_2$  **und**  $B_2$  vorhanden ist, desto schneller die Reaktion. Es könnte auch heißen: Je mehr von dem Stoff  $A_2$  **oder**  $B_2$  vorhanden ist, desto schneller die Reaktion. Was stimmt, muß experimentell herausgefunden werden. Die Reaktionsgleichung gibt darüber keine Aussage her, sie sagt nur, dass zur Entstehung von AB eben A **und** B vorhanden sein muß. Wer aber von den beiden Partnern die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, beide oder einer alleine, ist eine Frage des Experiments.

Aus der Proportionalitätsbeziehung: „Je mehr von  $A_2$  und/oder  $B_2$  vorhanden sind, desto schneller entsteht AB“ entsteht durch Einführung einer **Proportionalitätskonstanten** eine Aussage in der Form einer Funktion: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Konzentration von  $A_2$  und/oder  $B_2$ , die Proportionalitätskonstante wird zur **Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten**. Sie hängt dann nur noch von den Parametern der Reaktion ab, d.h. Druck und/oder Temperatur und von der Komponente, auf die sie sich bezieht.

**1. Beispiel:**  $N_2O_5$  (Distickstoffpentoxid) zersetzt sich von alleine zu  $NO_2$  und  $O_2$ . Die Geschwindigkeit ist direkt proportional der  $N_2O_5$ -Konzentration.

Die Reaktionsgleichung lautet:  $2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$   
Die Geschwindigkeitsgleichung lautet:  $\text{RG}(\text{N}_2\text{O}_5) = -k * c(\text{N}_2\text{O}_5)$

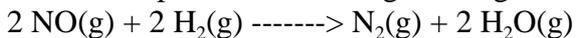
**2. Beispiel:**  $\text{NO}_2$  (Stickstoffdioxid) reagiert mit  $\text{HCl}$  (Chlorwasserstoffgas) zu Stickoxid  $\text{NO}$ , Wasser und Chlorgas.

Die Reaktionsgleichung lautet:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dem Produkt der Konzentrationen von  $\text{NO}_2$  und  $\text{HCl}$  proportional: wenn die Konzentrationen verdoppelt werden, vervierfacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Also lautet die Geschwindigkeitsgleichung:  $\text{RG}(\text{NO}_2) = -k * (c(\text{NO}_2)) * c(\text{HCl})$

**3. Beispiel:** Stickoxid  $\text{NO}$  reagiert mit Wasserstoff zu Stickstoff und Wasserdampf. Die Reaktionsgleichung lautet:



Das Geschwindigkeitsgesetz lautet:  $\text{RG}(\text{N}_2) = k * c^2(\text{NO}) * c(\text{H}_2)$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also dem Produkt der  $\text{NO}$ -Konzentration im Quadrat und der Wasserstoff-Konzentration proportional. Sie ist nicht dem Quadrat der Wasserstoffkonzentration proportional, wie aus der Reaktionsgleichung zu erwarten wäre.

Alle drei Beispiele zeigen: **Das Geschwindigkeitsgesetz kann nicht aus der Reaktionsgleichung abgeleitet werden**, scheinbare Übereinstimmungen in den Koeffizienten und Exponenten sind in der Regel zufällig und nicht systembedingt.

Der Grund für die Nichtübereinstimmung der Koeffizienten in der Reaktionsgleichung mit den Exponenten der Konzentrationen im Geschwindigkeitsgesetz liegt darin, dass der wirkliche Mechanismus der chemischen Reaktion nicht in einem gleichzeitigen Zusammenstoß so vieler Moleküle besteht, wie sie die Reaktionsgleichung angibt. Im 3. Beispiel müssten vier Moleküle gleichzeitig reagieren, d.h. zusammenstoßen, um zu den gewünschten Produkten zu kommen. Das jedoch ist äußerst unwahrscheinlich bzw. nur äußerst gering wahrscheinlich.

In Wirklichkeit baut sich der Gesamtmechanismus aus einer Reihe kleinerer Schritte auf, die vorwiegend aus Zusammenstößen zweier Moleküle bestehen, deren Produkt/e (Zwischenverbindung/en) dann wieder einen Zweierstoß eingehen usw. Das experimentell gewonnene Geschwindigkeitsgesetz ist jedoch eine Zusammenfassung aller dieser Einzelschritte, die Konzentrationen der Reaktionspartner beeinflussen es in komplizierter Weise. Die Erforschung des Geschwindigkeitsgesetzes ist nur der 1. Schritt bei der Aufklärung des tatsächlichen Reaktionsmechanismus, und nicht mehr. Nur bei einfachen, in einem Schritt ablaufenden Reaktionen, stimmt die Ordnung des Geschwindigkeitsgesetzes mit den Koeffizienten der Reaktionsgleichung überein, und das gilt fast ausschließlich für Zersetzungs- und Zerfallsreaktionen 1. Ordnung sowie bei relativ seltenen Reaktionen 2. Ordnung, die durch den Zusammenstoß zweier Moleküle gekennzeichnet sind und nicht durch Nebenreaktionen verkompliziert werden.

Während also das Geschwindigkeitsgesetz die funktionale Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit eines Stoffes und der Konzentration desselben oder eines anderen, an der Reaktion beteiligten Stoffes formuliert, wobei die Geschwindigkeitskonstante dann nur noch den Zahlenwert angibt, nennt die **Reaktionsordnung die Summe der Exponenten der Konzentrationsparameter im Geschwindigkeitsgesetz**.

Im **1. Beispiel** ist die Zersetzung von  $N_2O_5$  eine Reaktion 1. Ordnung, da der Exponent des Konzentrationsterms  $c(N_2O_5)$  gleich 1 ist.

Im **2. Beispiel**, der Reaktion von  $NO_2$  mit  $HCl$ , ist die Reaktion erster Ordnung bezüglich  $NO_2$ , erster Ordnung bezüglich  $HCl$  und so insgesamt eine Reaktion 2. Ordnung.

Im **3. Beispiel** ist die Reaktion zweiter Ordnung bezüglich  $NO$ , weil dessen Konzentration im Quadrat vorkommt und erster Ordnung bezüglich der Wasserstoff-Konzentration, insgesamt also dritter Ordnung.

Wie schon gesagt, muss das Geschwindigkeitsgesetz und die Reaktionsordnung experimentell bestimmt werden. Aus der Reaktionsgleichung sind sie nicht abzuleiten. Die Reaktionsordnung kann auch gebrochen-zahlig sein oder Null betragen: Acetaldehyd zersetzt sich bei  $450\text{ °C}$  an einer Goldoberfläche mit der Reaktionsordnung  $3/2$ , die Zersetzung von  $N_2O$  bei hohen Temperaturen verläuft nach einer Reaktion 0. Ordnung, d.h. hängt von keiner Konzentration ab, sondern nur von der Temperatur und dem Druck. Chemisch ähnliche Reaktionen müssen nicht dem gleichen Geschwindigkeitsgesetz folgen und Geschwindigkeitsgesetze können mitunter komplizierte Gleichungen darstellen.

## Übersicht:

### Reaktion 0. Ordnung

Das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion des Reaktanden A lautet:  
 $RG(A) = dc(A)/dt = -k \cdot c_0(A) = -k$

### Reaktion 1. Ordnung

Das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion des Reaktanden A lautet:  
 $RG(A) = dc(A)/dt = -k \cdot c(A)$  bzw.  $dc(A)/c(A) = -k \cdot dt$

### Reaktion 2. Ordnung

Das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion des Reaktanden A lautet:  
 $RG(A) = dc(A)/dt = -k \cdot c^2(A)$  bzw.  $dc(A)/c^2(A) = -k \cdot dt$

Die Geschwindigkeit einer Reaktion hängt vom Mechanismus ab, mit dem sich die Reaktion vollzieht. Der **Reaktionsmechanismus** beschreibt aber auch, wie die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Ausgangsprodukte abhängt. Eine kinetische Untersuchung untersucht also das Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und den Konzentrationen der Ausgangsstoffe, um einen Mechanismus für die Reaktion vorzuschlagen. Gibt es hierfür keine

einfachen Lösungen, ist es sehr wahrscheinlich, dass der Mechanismus über mehrere Einzelschritte (Elementarreaktionen) verläuft, die in der Summe den Mechanismus beschreiben.

Die meisten Reaktionen vollziehen sich in einem komplizierten Mechanismus, an dem verschiedene **Elementarreaktionen** beteiligt sind, in denen unterschiedliche Bindungen der Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte gebrochen und neu geschlossen werden. Damit man Reaktionen mit komplexeren Mechanismen verstehen kann, müssen zuerst die Geschwindigkeitsbeziehungen für Elementarreaktionen formuliert werden.

Unter einer **Elementarreaktion** versteht man nun eine Reaktion, die durch eine einzelne Kollision der Ausgangsstoffe entsteht. Das bedeutet jedoch nicht, dass alle Zusammenstöße der Ausgangsstoffe zu einer Reaktion führen, im Gegenteil: nur einer kleiner Bruchteil der Kollisionen führt zu Stoffumwandlungen, damit zu einer feststellbaren Reaktion. Welche Voraussetzungen und Bedingungen daran geknüpft sind, wird noch zu erörtern sein.

Wenn nur eines der Teilchen in der Kollision reagiert, d.h. unter Bindungsbruch und -neubildung sich verändert, spricht man von einer monomolekularen Reaktion. D.h. das andere, an der Kollision beteiligte Teilchen muss sich nicht unbedingt verändern, damit sich das erstere verändern kann.

Wenn beide an der Kollision beteiligten Teilchen eine Reaktion eingehen, spricht man von einer bimolekularen Reaktion. Dabei kann es sich um zwei verschiedene Teilchen oder um zwei Teilchen derselben Sorte handeln. Trimolekulare Reaktionen oder Elementarreaktionen mit vier und mehr Teilchen sind äußerst unwahrscheinlich.

Die Geschwindigkeitsbeziehung für eine Elementarreaktion kann durch Anwendung eben dieser Reaktionsgleichung formuliert werden, das gilt aber ausdrücklich nicht für die Gesamtreaktion. Sind an einer bimolekularen Elementarreaktion zwei Stoffe A und B beteiligt, lautet das Geschwindigkeitsgesetz:

$$RG(AB) = k * c(A) * c(B) .$$

Sind an der bimolekularen Elementarreaktion jedoch nur Teilchen des Ausgangsstoffes vorhanden, so lautet das Geschwindigkeitsgesetz:

$$RG(A) = k * c(A) * c(A) = k * c^2(A) .$$

**Allgemein: Das Geschwindigkeitsgesetz einer Elementarreaktion ist das Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe mit einem Exponenten, der der Zahl der reagierenden Teilchen dieses Typs entspricht.**

Es sei nochmal betont: die Formulierung der Geschwindigkeitsbeziehung durch Anwendung der stöchiometrischen Reaktionsgleichung gilt nur für Elementarreaktionen. Für die meisten chemischen Reaktionen,

die aus einer Folge von Einzelschritten bestehen, kann also die Geschwindigkeitsbeziehung nicht aus der stöchiometrischen Gleichung ermittelt werden, es sei denn, die Reaktionsgleichung für die Gesamtreaktion und für die Elementarreaktionen seien identisch.

Hat man für eine Reaktion einen Mechanismus in einer Folge von Einzelschritten formuliert, dann können die experimentell bestimmten Geschwindigkeitsbeziehungen der einzelnen Schritte (Elementarreaktionen) mit den aus dem Mechanismus abgeleiteten Beziehungen verglichen werden. Wenn beide Beziehungen übereinstimmen, dann mag der vorgeschlagene Mechanismus korrekt sein. Verschiedene Mechanismen können dieselben Geschwindigkeitsbeziehungen aufweisen, aus diesem Grunde ist die Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Geschwindigkeitsbeziehung noch kein Beweis für die Richtigkeit des Mechanismus.

Zur Vereinfachung der Komplexität des Sachverhalts geht man methodisch nun so vor, dass man die einzelnen Elementarreaktionen in ihrer Geschwindigkeit unterscheidet, was sicher sehr wahrscheinlich ist und aus den einzelnen Reaktionsschritten einen langsamen, und deswegen **geschwindigkeitsbestimmenden Schritt** herausdestilliert. Für diesen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird eine Geschwindigkeitsbeziehung entsprechend dem Mechanismus dieses Schritts formuliert, die anderen schnellen, nicht geschwindigkeitsbestimmenden Schritte fallen dann nicht einfach weg, sondern können durch Beziehungen zwischen verschiedenen Elementarreaktionen gleichsam „elimiert“ werden.

#### Literatur:

Charles E. Mortimer: Chemie; Thieme-Verlag Stuttgart 1987

Dickerson/Geis: Chemie - eine lebendige und anschauliche Einführung, Verlag Chemie, Weinheim 1981

Ralph S. Becker, Wayne E. Wentworth: Allgemeine Chemie, Band II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1976