

Phänomene der Kinetik - mit dem chemischen Potenzial betrachtet



Regina Rüffler, Georg Job



**c/o. Institut für Physikalische Chemie,
Universität Hamburg**

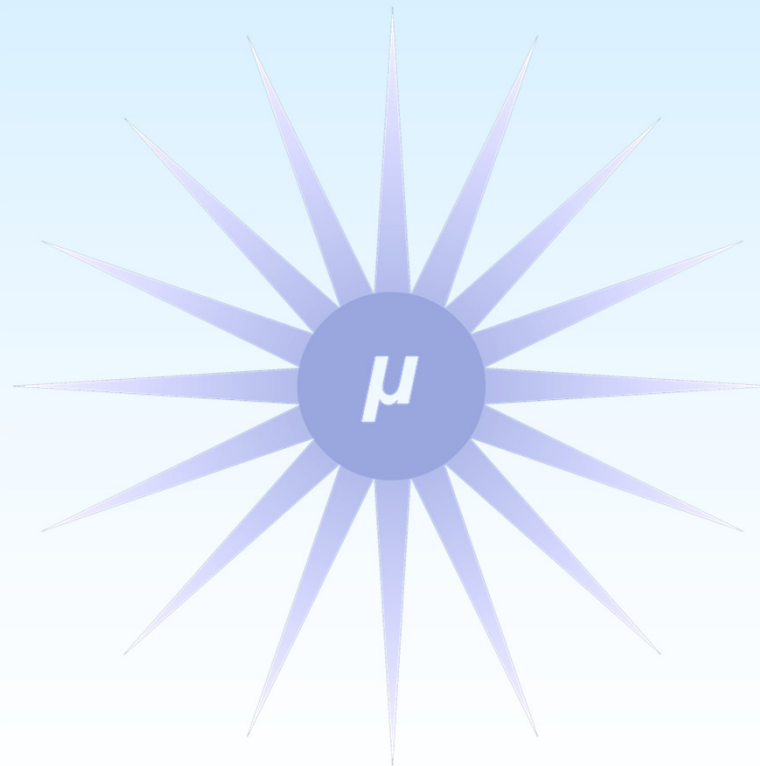
57. Bremerhavener MNU-Tagung

16. November 2010

Gliederung

1. Einführung – Chemisches Potenzial
2. Grundzüge der Kinetik
3. Temperaturabhängigkeit der RG
4. Beeinflussung der RG durch Katalyse
5. Ausblick

1. Einführung – Chemisches Potenzial



Einführung

Auch, wenn der Nutzen der chemischen Thermodynamik außer Frage steht, so wird sie doch allgemein als schwierige Wissenschaft empfunden. Gerade auch eine der grundlegenden Größen, das **chemische Potenzial μ** , meist beschrieben als partielle Ableitung

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T}$$

einer Größe, in die Energie und Entropie involviert sind, steht in dem Ruf, besonders unanschaulich zu sein.

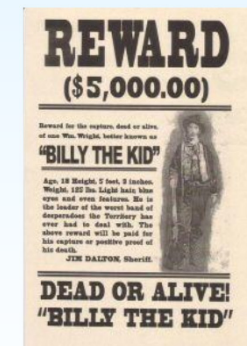


Chemisches Potenzial als Grundbegriff

Es gibt jedoch eine einfachere Herangehensweise an diese Größe ohne eine die SchülerInnen oft abschreckende mathematische „Überfrachtung“

~~$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T}$$~~

Wir schlagen vor, μ direkt als „Umbildungstrieb“ einzuführen, der durch seine wichtigsten und leicht erkennbaren Merkmale charakterisiert wird wie eine gesuchte Person durch einen „Steckbrief“.



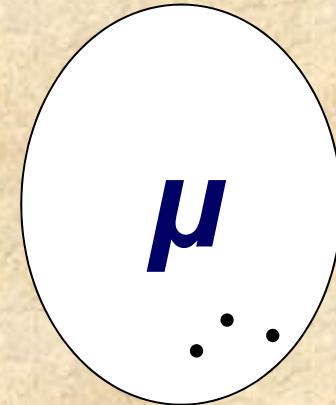
Diese phänomenologische Definition wird ergänzt durch die Angabe eines direkten Messverfahrens, eine Vorgehensweise, wie sie bei verschiedenen Basisgrößen wie Länge, Zeit, Masse üblich ist.

Wanted

◆ Die Neigung eines Stoffes

- sich mit anderen Substanzen *umzusetzen*,
- sich in eine andere Zustandsart *umzuwandeln*,
- sich im Raum *umzuverteilen*,

lässt sich durch ein und dieselbe Größe – sein chemisches Potenzial μ – ausdrücken.



◆ Die Stärke dieser Neigung, d. h. der Zahlenwert von μ ,

- wird durch die *Art* des Stoffes bestimmt
- und durch das *Umfeld* (Temperatur, Druck, Konzentration, ...),
- aber nicht durch die Art der Reaktionspartner oder Produkte.

◆ Eine *Umsetzung*, *Umwandlung*, *Umverteilung* kann freiwillig nur eintreten, wenn die Neigung hierzu im Ausgangszustand stärker ausgeprägt ist als im Endzustand, d. h., es existiert ein

Potenzialgefälle: $\sum_{\text{Ausc.}} \mu_i > \sum_{\text{End}} \mu_j .$

Einsatz im Unterricht

Die Größe lässt sich dann unmittelbar einsetzen, um das vielfältige Geschehen in der Welt der Stoffe qualitativ und quantitativ zu beschreiben.

Der einfache Zugang macht den Begriff selbst für den Anfängerunterricht interessant. Ausgewählte Schauversuche tragen dazu bei, eine Brücke zwischen Lehrbuchwissen und alltäglicher Erfahrung zu schlagen.

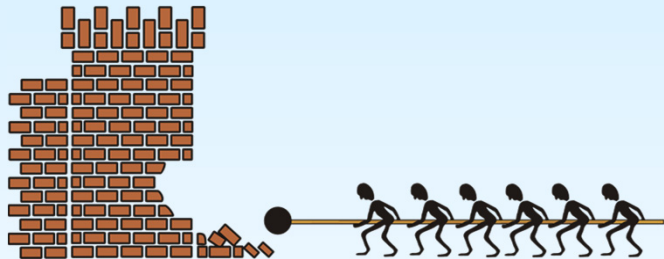


Chemisches Potenzial μ als zentrale Drehscheibe in der Stoffdynamik



Massenwirkung

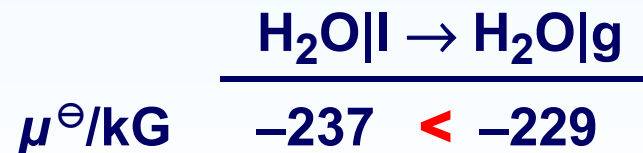
Der Umbildungstrieb μ der Stoffe hängt nicht nur von ihrer *Art* ab, sondern auch von ihren *Mengen* n oder genauer gesagt von ihren *Konzentrationen* c ($= n/V$).



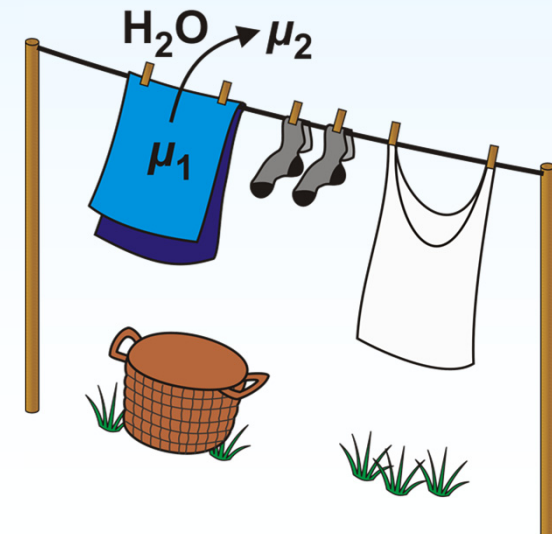
Je geballter der Einsatz, desto durchschlagender die Wirkung.

Für die Massenwirkung ist nicht die *Masse* eines Stoffes maßgeblich, sondern seine „*Massierung*“ im Raum, nicht die *Menge*, sondern die *Konzentration*.

Beispiel: *Verdunstung* von Wasser



Die starke Verdünnung des Wasserdampfes mit Luft senkt den Wert des Potentials jedoch unter den von flüssigem Wasser.



Konzentrationsabhängigkeit

Wählt man die Konzentrationsänderung $\Delta c = c - c_0$ hinreichend klein, ist ein linearer Ansatz ausreichend:

$$\mu = \mu_0 + \gamma \cdot (c - c_0)$$

Der *Konzentrationskoeffizient* γ ist eine *universelle Größe*, d. h. für alle Stoffe in jedem Umfeld gleich:

$$\gamma = \frac{RT}{c} \quad \text{für kleine } c$$

Die Kombination dieser beiden Beziehungen führt schließlich zu:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(c/c_0) = \mu_0 + RT \ln c_r \quad \text{Massenwirkungsgleichung}$$

Bezug auf die Normkonzentration $c^\ominus = 1 \text{ kmol m}^{-3}$:

$$\mu = \overset{\circ}{\mu} + RT \ln(c/c^\ominus) \quad \text{mit } \overset{\circ}{\mu}: \text{ Grundwert}$$

Massenwirkungsgesetz

Eine sehr wichtige Anwendung ist die Herleitung des „*Massenwirkungsgesetzes*“.

Allgemeine Reaktion zwischen gelösten Stoffen



Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn das Potenzialgefälle verschwindet, d. h. es gilt

$$\mu_B + \mu_C + \dots = \mu_D + \mu_E + \dots$$

Anwendung der Massenwirkungsgleichung (für kleine c):

$$\overset{\circ}{\mu}_B + RT \ln c_r(B) + \overset{\circ}{\mu}_C + RT \ln c_r(C) + \dots = \overset{\circ}{\mu}_D + RT \ln c_r(D) + \overset{\circ}{\mu}_E + RT \ln c_r(E) + \dots$$

Umformung:

$$\frac{c_r(D) \cdot c_r(E) \cdot \dots}{c_r(B) \cdot c_r(C) \cdot \dots} = \exp\left(\frac{\overset{\circ}{\mu}_B + \overset{\circ}{\mu}_C + \dots - \overset{\circ}{\mu}_D - \overset{\circ}{\mu}_E - \dots}{RT}\right) = \overset{\circ}{K}_c$$

Gleichgewichtszahl

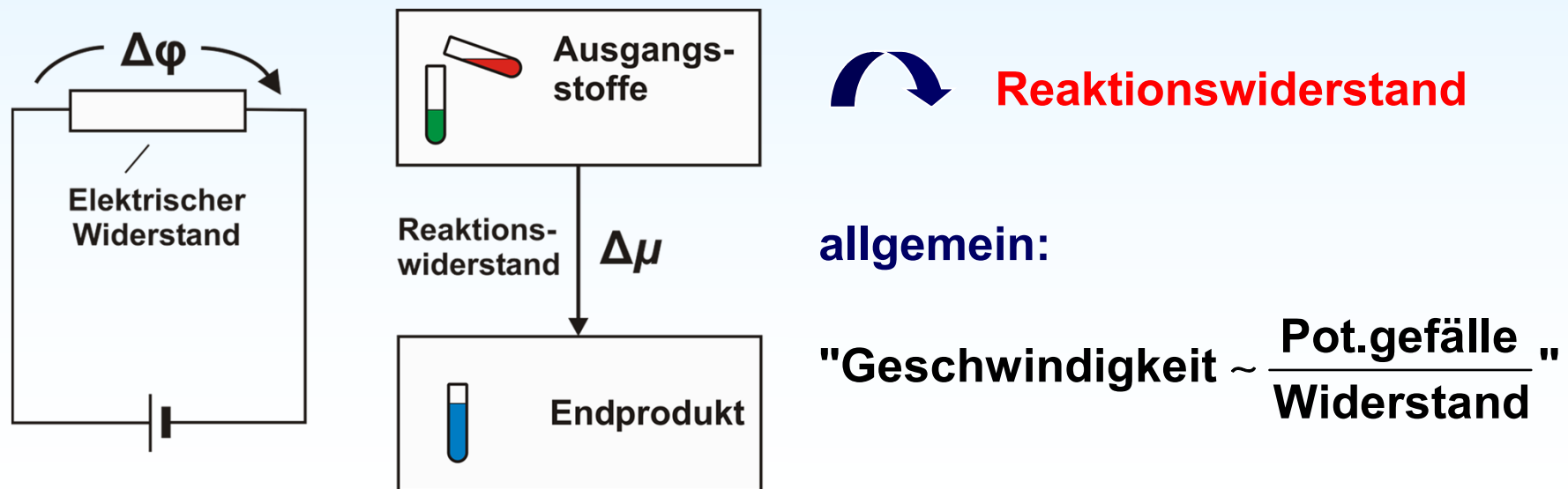
2. Grundzüge der Kinetik



Einführung

Eine Umsetzung sollte erwartungsgemäß umso schneller ablaufen, je größer der Potenzialabfall von den Ausgangs- zu den Endstoffen hin ist.

Jedoch bestimmt nicht das Potenzialgefälle *allein* die Geschwindigkeit, sondern es sind auch gewisse *Hemmungen* zu überwinden, die groß oder klein sind können.



Umsatzgeschwindigkeit

Umsatzgeschwindigkeit ω wie andere Geschwindigkeiten als Änderung einer Größe mit der Zeit, hier der Stoffmenge n , definiert, jedoch

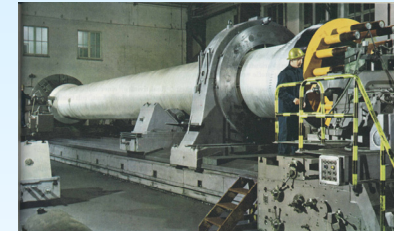
- werden nicht alle Stoffe in demselben Mengenverhältnis verbraucht oder gebildet

z. B. Ammoniaksynthese: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

⇒ Division durch die zugehörige Umsatzzahl ν_j

- ändert sich die Geschwindigkeit meist während der Reaktion

⇒ momentane Geschwindigkeit zu berücksichtigen



d. h. $\omega = \frac{1}{\nu_j} \frac{dn_j}{dt}$ z. B. $\omega = -\frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt}$

bzw. in homogener Umgebung bei konstantem Volumen V

Geschwindigkeitsdichte r : $r = \frac{\omega}{V} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dc_j}{dt}$

1

Entfärbung von MnO_4^- -Lösungen unterschiedlicher Konzentration



Versuchsdurchführung:

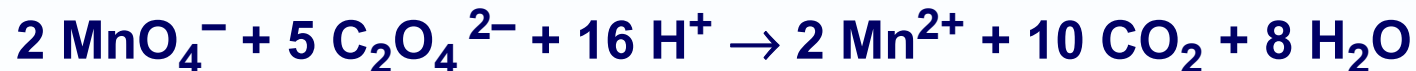
Oxalsäure-Lösung wird mit unterschiedlich stark verdünnten Kaliumpermanganat-Lösungen versetzt.

Beobachtung:

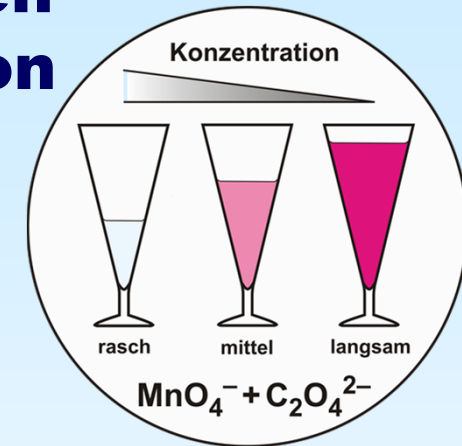
Die konzentrierteste Lösung entfärbt sich am schnellsten.

Erklärung:

Die violetten Permanganat-Ionen werden durch Oxalat-Ionen zu nahezu farblosen Mn^{2+} -Ionen reduziert, während die Oxalat-Ionen zu gasförmigem Kohlendioxid oxidiert werden:



Je höher die Verdünnung, d. h. je geringer die Konzentration der Reaktionsteilnehmer ist, desto langsamer verläuft die Reaktion.



Geschwindigkeitsgleichung

Geschwindigkeitsdichte r offenbar abhängig von

- den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer A, B, ...,
- aber auch von
- der Temperatur,
 - der Gegenwart von Stoffen, die nicht in der Umsatzformel auftreten (Katalysatoren, Inhibitoren, Lösemittel)

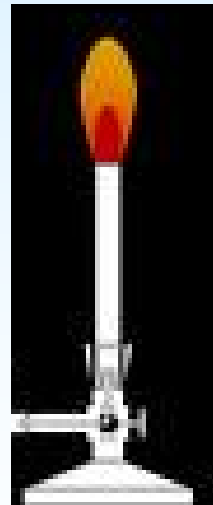
Zusammenhänge in der Regel analytisch beschreibbar durch die *Geschwindigkeitsgleichung*

$$r = k(T) \cdot c_A^a \cdot c_B^b \dots$$

k : Geschwindigkeitskoeffizient

$n = a + b + \dots$: Ordnung der Reaktion

3. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit



Temperaturabhängigkeit der RG

Bereits die Alltagserfahrung lehrt, dass die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen bei Temperaturerhöhung ansteigt. So verderben Lebensmittel, die an einem heißen Sommertag draußen stehen, viel schneller als im Kühlschrank.



Faustregel (RGT-Regel):

Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10 K

2

Entfärbung von MnO_4^- -Lösungen unterschiedlicher Temperatur



Versuchsdurchführung:

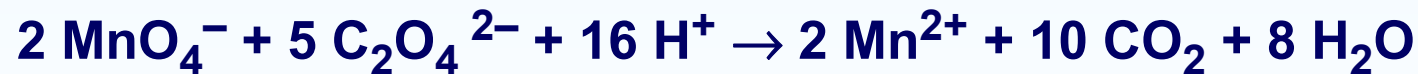
Unterschiedlich temperierte Oxalsäure-Lösungen werden mit entsprechenden Kaliumpermanganat-Lösungen versetzt.

Beobachtung:

Die heiße Lösung entfärbt sich am schnellsten.

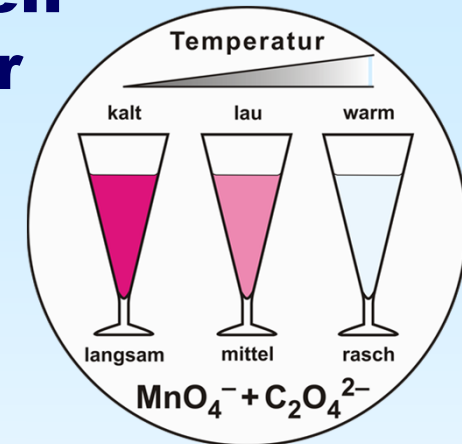
Erklärung:

Die Reaktion wird durch die bereits bekannte Umsatzformel



beschrieben.

Mit steigender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit immer stärker zu.




ARRHENIUS-Gleichung

Berücksichtigung des Temperatureinflusses über den *Geschwindigkeitskoeffizienten* $k(T)$:

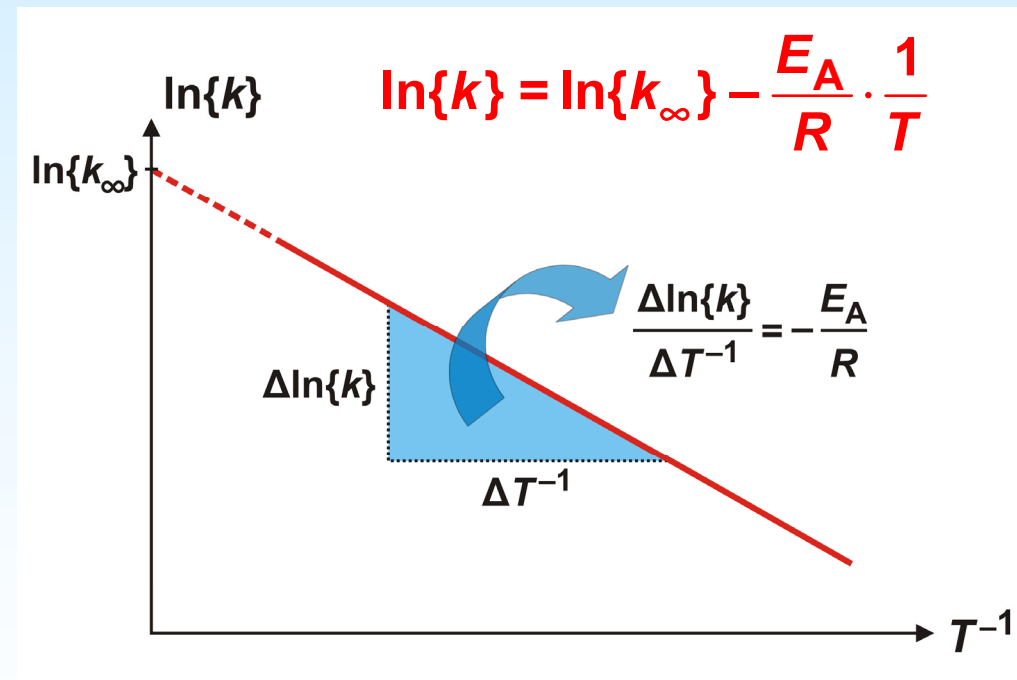
$$k(T) = Ae^{-B/T}$$

Vorstellung: Umgruppierung der Atome erfolgt über *aktivierten Zustand*, dessen Bildung eine gewisse Mindestenergie erfordert

 $k(T) = k_{\infty} e^{-E_A/RT}$

E_A : (ARRHENIUSsche) **Aktivierungsenergie**

k_{∞} : **Frequenzfaktor**



ARRHENIUS-Gleichung



Bedeutung:

Ausgangspunkt für die beiden wichtigsten Theorien zur Reaktionsgeschwindigkeit

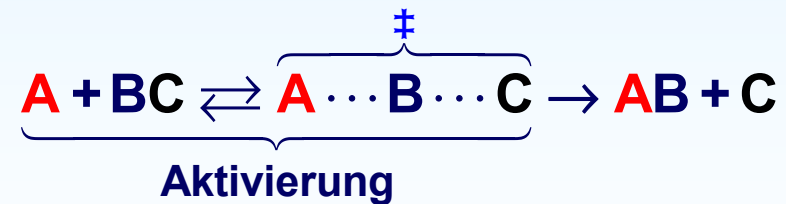
- **die Stoßtheorie und**
- **die *Theorie des Übergangszustandes***

Theorie des Übergangszustandes

Zerlegung einer einstufigen Reaktion in zwei Halbschritte

- Bildung eines „*Übergangskomplexes*“ definierter Zusammensetzung, in dem sich die Umgruppierung aller beteiligten Atome vollzieht
- Zerfall der Übergangskomplexes in die Produkte

stoffdynamische Behandlung als „*Übergangsstoff*“ (\ddagger) mit sehr kurzer Lebensdauer und sehr geringer Konzentration



Theorie des Übergangszustandes

Geschwindigkeit ω der Umsetzung bestimmt durch

- augenblicklich vorhandene Menge n_{\ddagger}
- Lebensdauer τ_{\ddagger} des „Übergangsstoffes“

$$\omega = \frac{n_{\ddagger}}{\tau_{\ddagger}}$$

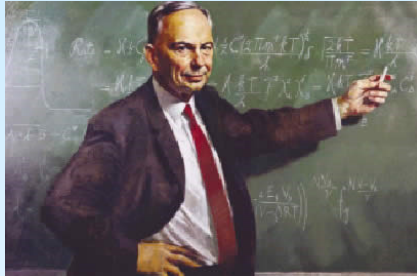
bzw. für eine homogene Reaktion

$$r = \frac{\omega}{V} = \frac{c_{\ddagger}}{\tau_{\ddagger}}$$

r : Geschwindigkeitsdichte

c_{\ddagger} : Konzentration des Übergangsstoffes

Theorie des Übergangszustandes



EYRINGScher Ansatz:

a) Übergangsstoff ständig im (fiktiven) chemischen Gleichgewicht mit den Ausgangsstoffen

Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration des Übergangstoffes mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes:

$$\overset{\circ}{K}_{\ddagger} = \frac{c_{\ddagger}/c^{\ominus}}{(c_A/c^{\ominus}) \cdot (c_{BC}/c^{\ominus})} \quad \curvearrowright \quad c_{\ddagger} = \overset{\circ}{K}_{\ddagger} \cdot c^{\ominus} \cdot \frac{c_A}{c^{\ominus}} \cdot \frac{c_{BC}}{c^{\ominus}}$$

b) Lebensdauer des Übergangszustandes:

$$\tau_{\ddagger} = \frac{h}{k_B T} \quad \text{unabhängig von der Art des Übergangstoffes}$$

h : PLANCKsches Wirkungsquantum, k_B : BOLTZMANN-Konstante

Größenordnung von τ_{\ddagger} bei Zimmertemperatur: $\tau_{\ddagger} \approx 10^{-13}$ s

Theorie des Übergangszustandes

Geschwindigkeitsdichte aus Kombination von c_{\ddagger} und τ_{\ddagger} :

$$r = \frac{c_{\ddagger}}{\tau_{\ddagger}} = \frac{k_B T}{h} \cdot \overset{\circ}{\mathcal{K}}_{\ddagger} \cdot c^{\ominus} \cdot \frac{c_A}{c^{\ominus}} \cdot \frac{c_{BC}}{c^{\ominus}} \cdot \dots = k \cdot c_A \cdot c_{BC}$$

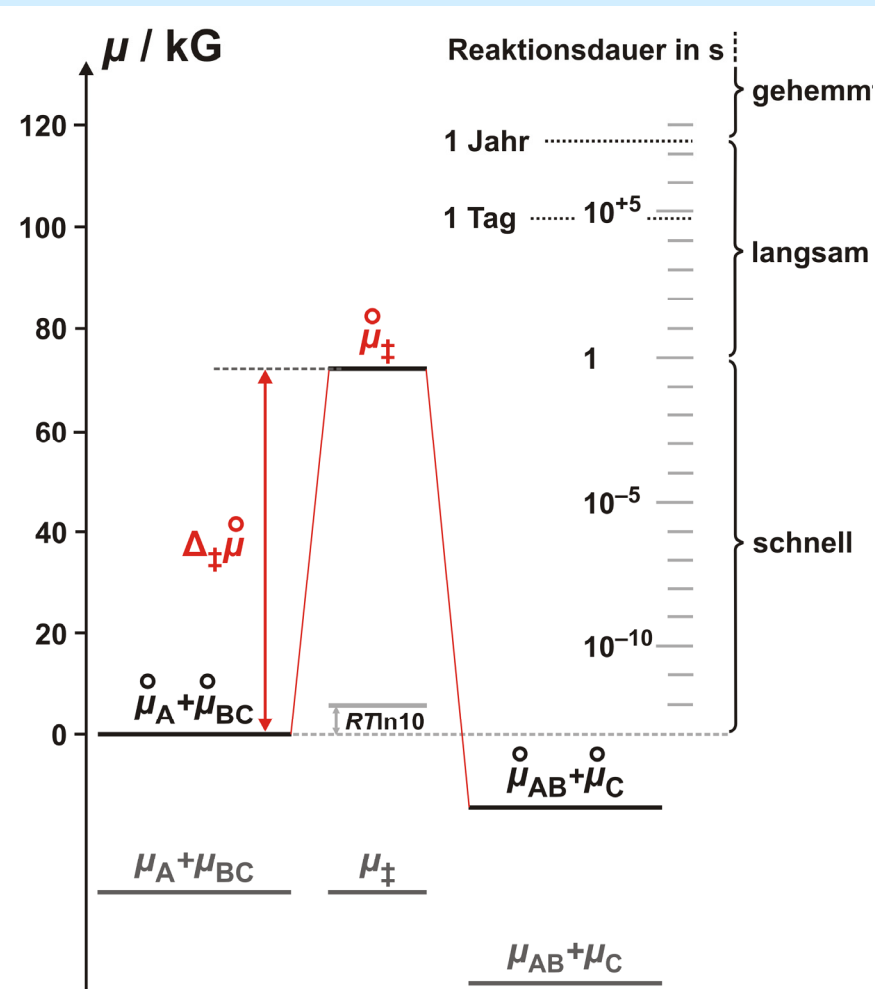
Gleichgewichtskonstante einzige von der *Art* der Reaktion abhängige Größe

$$\overset{\circ}{\mathcal{K}}_{\ddagger} = \exp\left(-\frac{\Delta_{\ddagger} \overset{\circ}{\mu}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\overset{\circ}{\mu}_A + \overset{\circ}{\mu}_{BC} - \overset{\circ}{\mu}_{\ddagger}}{RT}\right)$$

$\Delta_{\ddagger} \overset{\circ}{\mu} = \overset{\circ}{\mu}_{\ddagger} - \overset{\circ}{\mu}_A - \overset{\circ}{\mu}_{BC}$: **Aktivierungsschwelle** der Reaktion

$\overset{\circ}{\mu}$: Grundwert bei der Normkonzentration $c^{\ominus} = 1 \text{ kmol m}^{-3}$

Theorie des Übergangszustandes



Nur bei den **Grundpotenzialen** tritt eine Aktivierungsschwelle in Form einer Stufe auf, nicht aber bei den **tatsächlichen Potenzialen!** (wegen des vorausgesetzten Gleichgewichts)

Unterschied in der Geschwindigkeit verschiedener Reaktionen allein von der Höhe der Potentialschwelle abhängig (diese wird von energetischen, aber auch entropischen Einflüssen bestimmt)

4. Beeinflussung der RG durch Katalyse



Definition und erste Begriffe

Katalyse: Erscheinung, dass in kleinen Mengen beigefügter Stoff, der ***Katalysator***, eine Umsetzung beschleunigt, ohne dabei selbst verbraucht zu werden

Wir unterscheiden

- ***homogene*** K.: Alle beteiligten Stoffe bilden ein einheitliches Gemisch
- ***heterogene*** K.: Katalysator und umgesetzte Stoffe sind auf verschiedene Phasen verteilt; große industrielle Bedeutung
- ***enzymatische*** (oder ***mikroheterogene***) K.: Enzyme, die Biokatalysatoren in lebenden Organismen, sind Proteine, d. h. Makromoleküle mit Durchmessern zwischen 10 und 100 nm, die in Lösung kolloidal verteilt und weitaus größer als die Substratmoleküle sind

3



H₂O₂-Zersetzung durch verschiedene Katalysatoren

Versuchsdurchführung:

In drei Kelchgläser wird jeweils Wasserstoffperoxid-Lösung gefüllt. Zu der ersten Lösung gibt man Eisen(III)-chloridlösung hinzu. Eine Spatelspitze

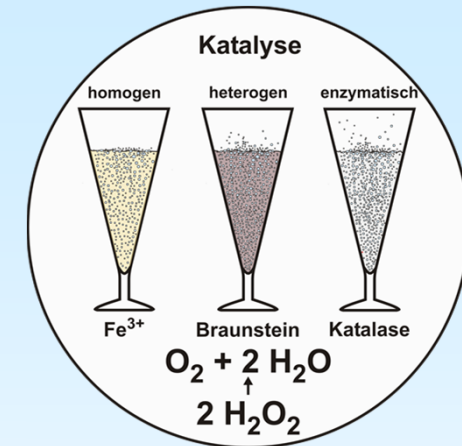
Mangandioxid wird in das zweite Kelchglas gegeben. Zu der dritten Lösung wird schließlich eine Katalase-Lösung hinzugefügt.

Beobachtung:

Im ersten Kelchglas tritt eine vorübergehende Farbvertiefung auf. Auch setzt nach einiger Zeit eine deutliche Gasentwicklung ein.

Die Lösung im zweiten Kelchglas schäumt stark auf, verbunden mit einer Nebelbildung. Das Mangandioxid verleiht ihr eine dunkle Farbe.

Im dritten Kelchglas wird eine starke Gasentwicklung beobachtet.



3



H₂O₂-Zersetzung durch verschiedene Katalysatoren

Erklärung:

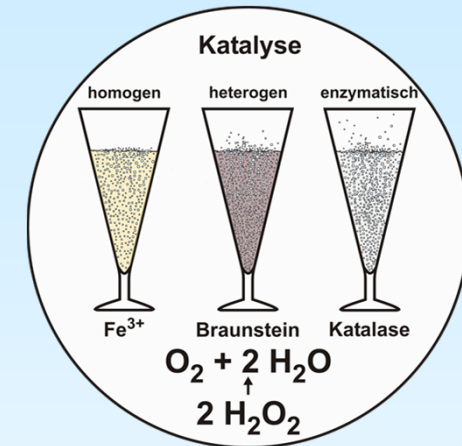
Wasserstoffperoxid kann in einer Disproportionierungsreaktion in Wasser und Sauerstoff zerfallen:



$$\mu^\ominus / \text{kG} \quad 2 \cdot (-134,1) > 2 \cdot (-237,2) + 0$$

Da ein Potenzialgefälle besteht, ist die Reaktion grundsätzlich möglich. Allerdings ist die Geschwindigkeit der Zersetzung bei Zimmertemperatur sehr klein. Durch geeignete Katalysatoren kann die Reaktion jedoch erheblich beschleunigt werden.

So wirken Fe³⁺-Ionen als *homogener Katalysator*. Mangandioxid ist ein Beispiel für einen *heterogenen Katalysator*. Die *enzymatische Katalyse* nimmt eine Zwischenstellung ein.



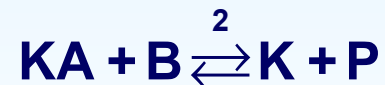
Wirkungsweise eines Katalysators

Durch Bindung an den Katalysator entstehen Zwischenstoffe, die unter Rückbildung des Katalysators wieder zerfallen, d. h.

eine einfache chemische Reaktion wie z. B.



wird durch den Katalysator K „umgeleitet“:



Doch warum laufen Umsetzungen nach einem durch den Zusatz eines Katalysators veränderten Reaktionsmechanismus schneller ab als ohne Katalysator?

Wirkungsweise eines Katalysators

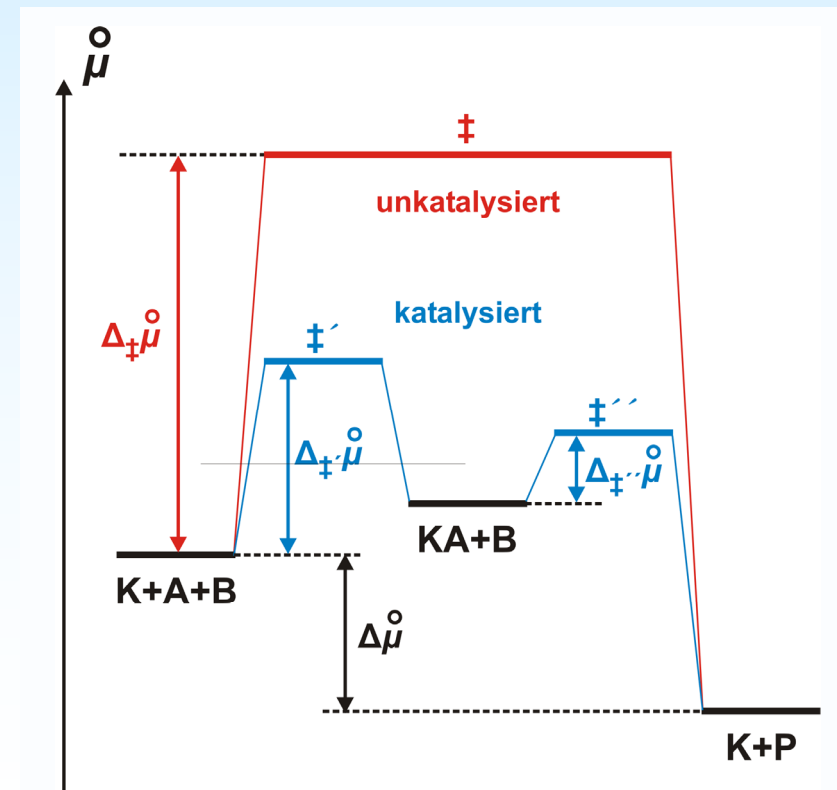
Geschwindigkeitskoeffizient k der **unkatalysierten** Umsetzung, die über den aktivierten Komplex \ddagger verläuft,



nur durch Aktivierungsschwelle $\Delta_{\ddagger} \mu^{\circ}$ bestimmt.



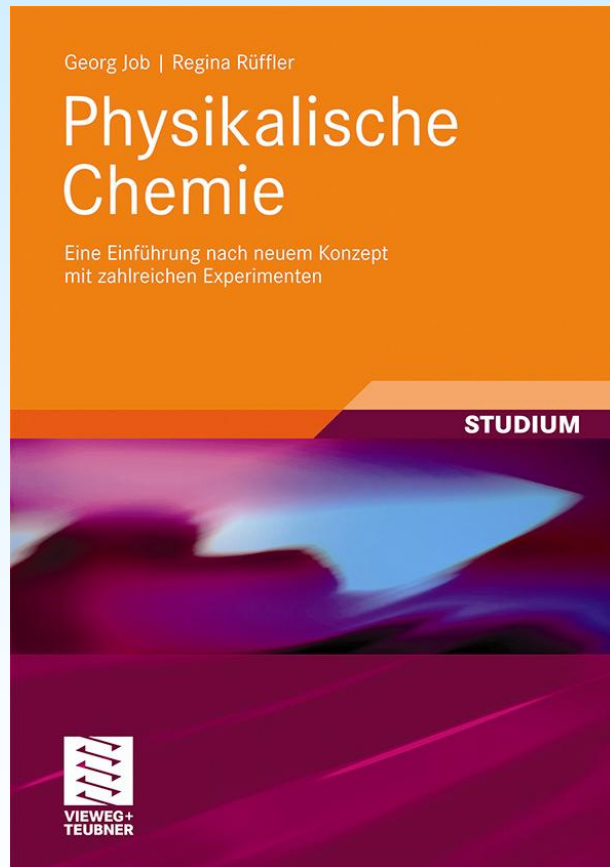
Größere Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit des Zwischenstoffes AK kann nur durch niedriger liegende Aktivierungsschwellen erklärt werden:





Ausblick





Georg Job, Regina Ruffler

Physikalische Chemie

**Eine Einführung nach neuem Konzept
mit zahlreichen Experimenten**

Studienbücher Chemie

Vieweg + Teubner Verlag

557 Seiten, 106 Schauversuche



**Vielen Dank für
Ihre Aufmerksamkeit.**

Weitere Informationen: www.job-stiftung.de