

Vorlesung 7

Die **Chemische Kinetik** (Vollhardt, 3. Aufl., S. 70-72, 4. Aufl., S. 54-58; Hart, S. 107-110; Buddrus, S. 26-29) befasst sich mit Geschwindigkeit, mit der eine Reaktion abläuft.



Geschwindigkeit einer Reaktion zweiter Ordnung

$$v = -\frac{d[R]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k [R] [S]$$

Arrhenius-Gleichung $k = Ae^{-E_a/RT}$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist

- a) proportional zur Zahl der Stöße, die die Reaktionspartner untereinander erleiden
- b) proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass bei einem Stoß genügend Energie vorhanden ist, damit die Reaktion erfolgen kann. Ein Stoß kann nur zu einer Reaktion führen, wenn die kinetische Energie, mit der sich die Stoßpartner einander nähern, mindestens den Wert E_a hat (Aktivierungsenergie).

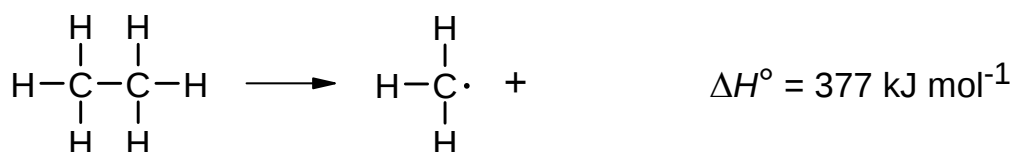
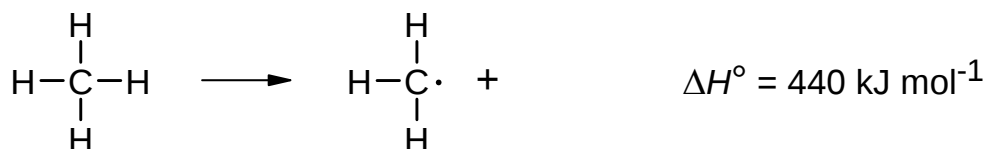
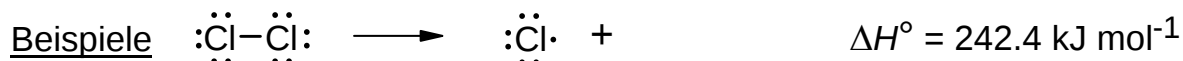
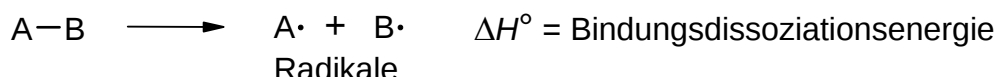
Nach Boltzmann ist bei der Temperatur T der Anteil der Stöße mit der Mindestenergie E_a proportional zu $e^{-E_a/RT}$ (Vollhardt, 3. Aufl., Abb. 2-9, S. 62, 4. Aufl., Abb. 2-2, S. 56)

Bei vielen Reaktionen verursacht eine Temperaturerhöhung um 10°C eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2-3.

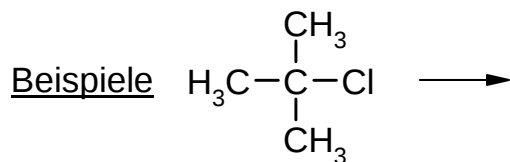
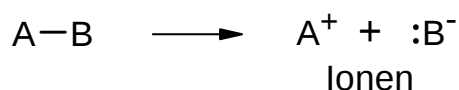
Bindungsdissoziationsenergien und Radikalische Substitution

(Vollhardt, 3. Aufl., S. 95-99, 4. Aufl., S. 111-117; Hart S. 71-76; Buddrus, S. 77-82)

Homolytische Spaltung



Heterolytische Spaltung



Der Energiebedarf hängt stark vom Lösungsmittel ab.

Die tabellierten Bindungsdissoziationsenergien beziehen sich auf homolytische Spaltungen.

Dissoziationsenergien einiger A-B-Bindungen / kJ mol⁻¹

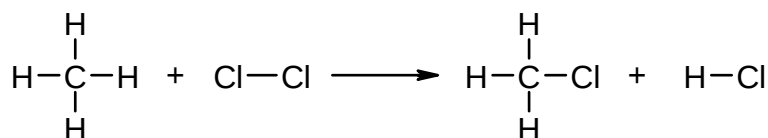
A	B					
	H	F	Cl	Br	I	CH ₃
H	435	565	431	364	297	440
CH ₃	440	460	356	297	239	377
CH ₃ CH ₂	410	448	335	285	222	360
CH ₃ CH ₂ CH ₂	410	448	339	285	222	364
(CH ₃) ₂ CH	395.7	444	339	285	222	360
(CH ₃) ₃ C	389	460	339	280	218	352

Radikalische Chlorierung des Methans (Vollhardt, 3. Aufl., S. 95-99, 4. Aufl., S. 111-117; Hart, S. 71-76)

Versuch: Vorbereitung der Verbrennung eines Methan-Chlor-Gemisches.

Kann Methan mit Chlor überhaupt reagieren?

Wir betrachten die Thermodynamik:



Brachen von C—H

Brachen von Cl—Cl

Bildung von C—Cl

Bildung von H—Cl

- 105 kJ mol⁻¹

Substitutionsreaktion: Ein Wasserstoffatom im Methan wird durch Chlor *ersetzt*.

Allgemein: Substitution ist der Ersatz eines Atoms oder einer Atomgruppe durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe.

Versuch: Ein zu ²/₃ mit Chlor aufgefüllter Standzylinder wird mit Methan aufgefüllt. Obwohl eine exotherme Reaktion vorausgesagt wurde, passiert nichts. Kinetik!

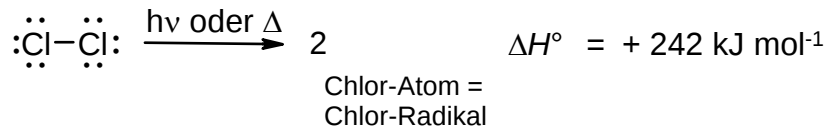
Erst beim Entzünden oder Belichten erfolgt eine Reaktion.

Versuch: Methanflamme in Chlor-Atmosphäre.

Um diese Reaktion zu verstehen, müssen wir uns mit ihrem Mechanismus befassen. Unter dem Reaktionsmechanismus versteht man eine detaillierte Beschreibung der Vorgänge, die von den Reaktanten zu den Produkten der Reaktion führen, einschließlich der Charakterisierung der beteiligten Zwischenstufen und Übergangszustände.

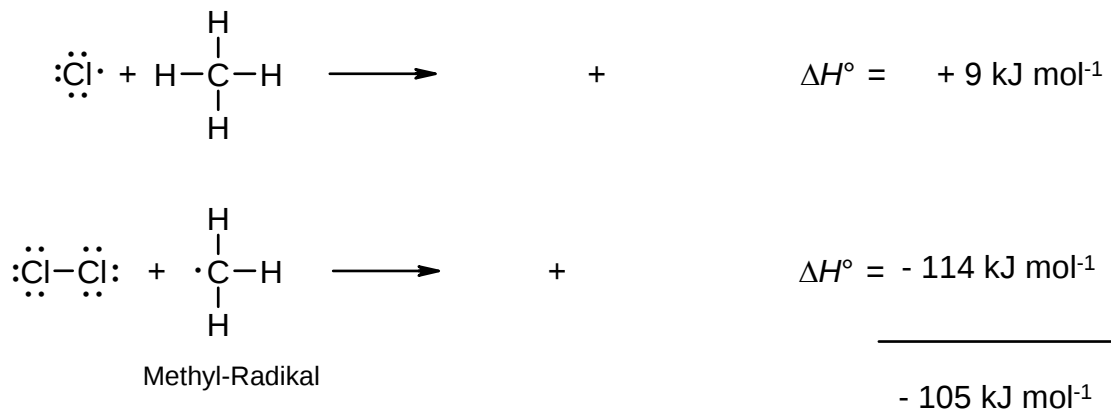
Am Beispiel der Chlorierung des Methans betrachten wir erstmals einen Reaktionsmechanismus.

Kettenstart:

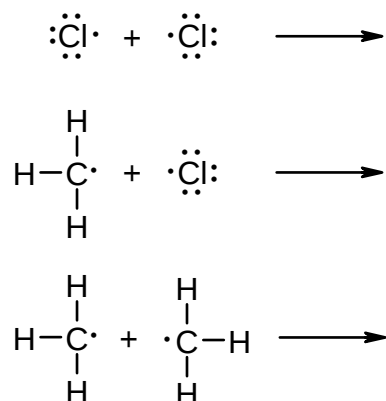


Durch ein Lichtquant oder durch Erhitzen auf über 300°C wird die Energie aufgebracht, um einzelne Chlor-Moleküle (Cl_2) in Chlor-Radikale ($\text{Cl}\cdot$) zu spalten.

Kettenfortpflanzung:



Kettenabbruch:



Die Gesamtreaktion besteht demnach aus einer Reihe von Einzelschritten, die jeweils für sich betrachtet werden müssen.

Chemiker verwenden zur Beschreibung von Reaktionsabläufen häufig Energieprofile. Bei der Besprechung der Rotation um die CC-Bindung des Ethans haben wir bereits die potentielle Energie als Funktion eines Dihedral-Winkels betrachtet.

Allgemein tragen wir zur Beschreibung des Reaktionsablaufs die potentielle Energie des Systems (manchmal auch die Enthalpie oder die freie Enthalpie) gegen einen Parameter auf, der den Reaktionsfortschritt beschreibt: Man nennt dies die Reaktionskoordinate. Sie wird häufig als qualitativer Parameter verwendet.

Ein Maximum im Energieprofil nennen wir Übergangszustand.

Eine Delle im Energieprofil nennen wir Zwischenstufe.

Diskussion des Energieprofils für die Bildung von Chlormethan aus Methan und Chlor (*Vollhardt, 3. Aufl., Abb. 3-8, S. 98, 4. Aufl., Abb. 3-6, S. 115*).

