



Kinetik

Prof. Dr. Dr. h.c. Thomas M. Klapötke

21. & 22. Oktober 2025

Anorganische Experimentalchemie

Chemieunterricht verstehen!

Zur Didaktik und Mathetik der Chemie
(überarbeitet)



Michael A. Anton

Wien/München 2025
Eigenverlag
Alle Rechte beim Verfasser

ppt – Vorlesungs-Folien

- <https://acvorl.cup.uni-muenchen.de>
- Anorganische Experimentalchemie (AC-1)
- **username: acvorl**
password: fim!rim05

Wiederholung

1. Stöchiometrische Gesetze

z.B. Massenerhaltungsgesetz

2. Zustandsgleichung des idealen Gases

$$pV = nRT$$

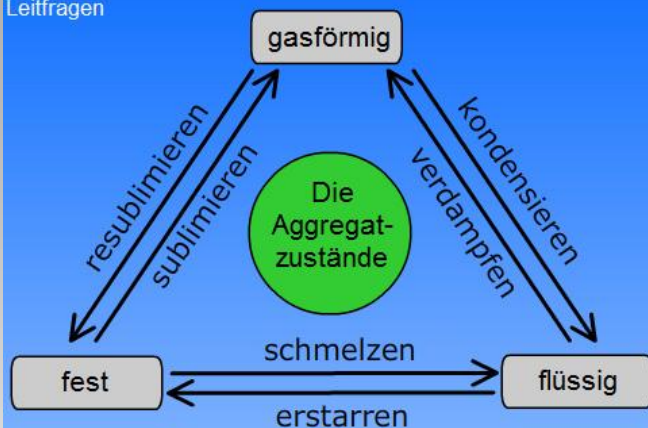
3. Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Van't Hoffsche
Reaktions-Isobare

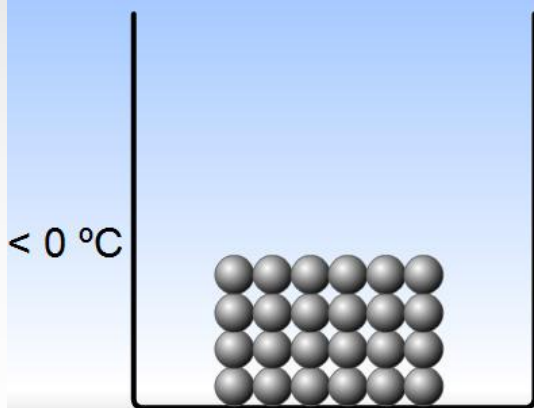
Die Aggregatzustände im Vergleich

Leitfragen

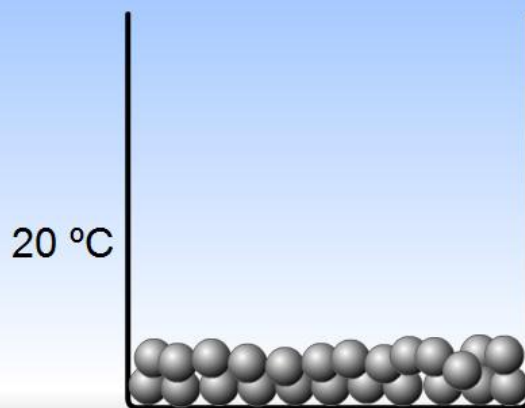


In den 3 Bechergläsern wird der Stoff Wasser in den verschiedenen Zuständen mit Teilchemodellen veranschaulicht.

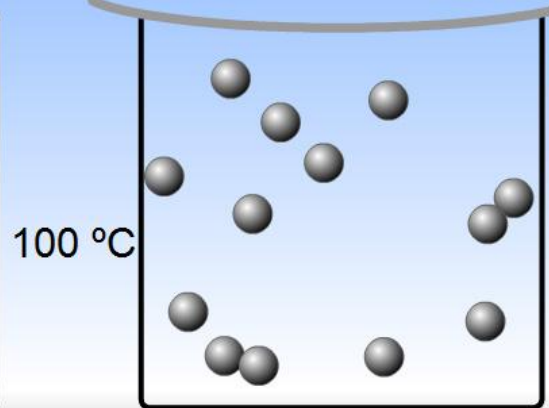
Eis: fest



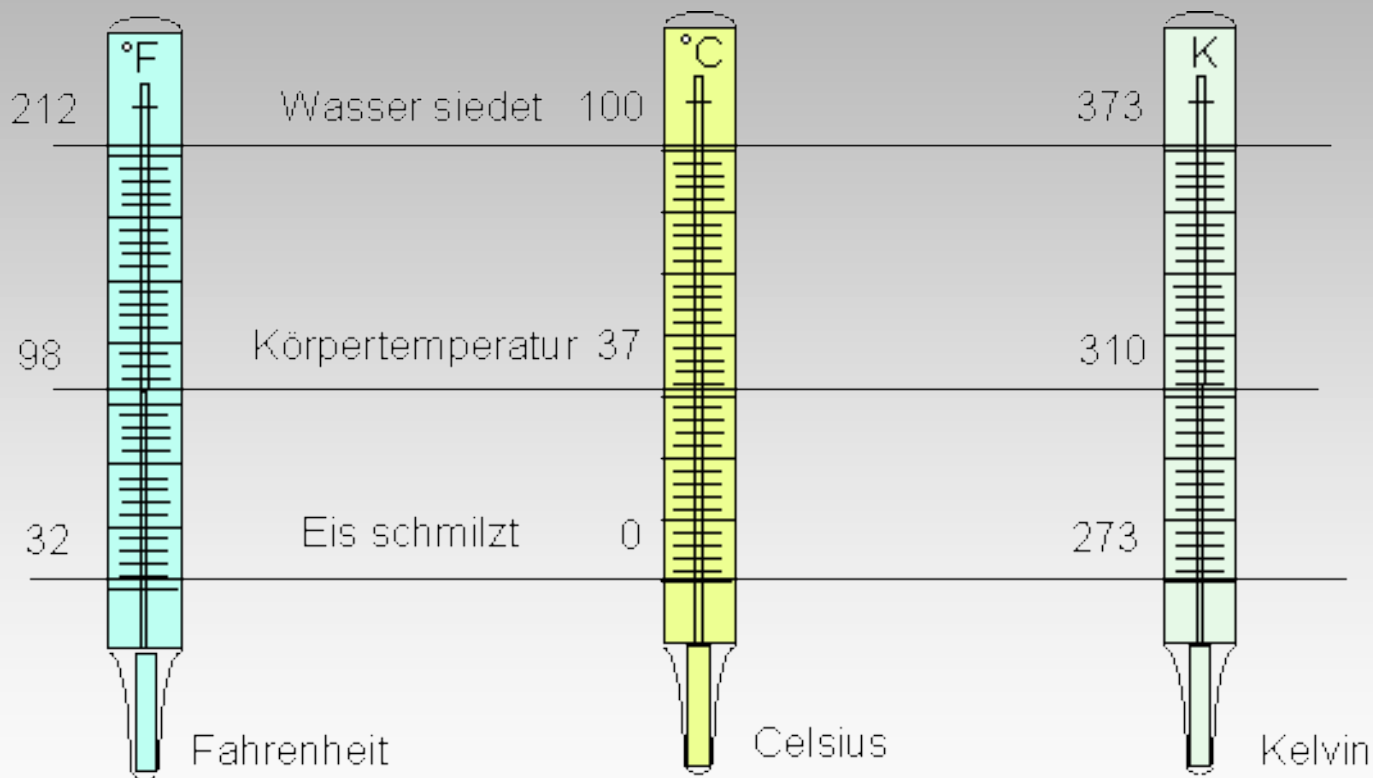
Wasser: flüssig



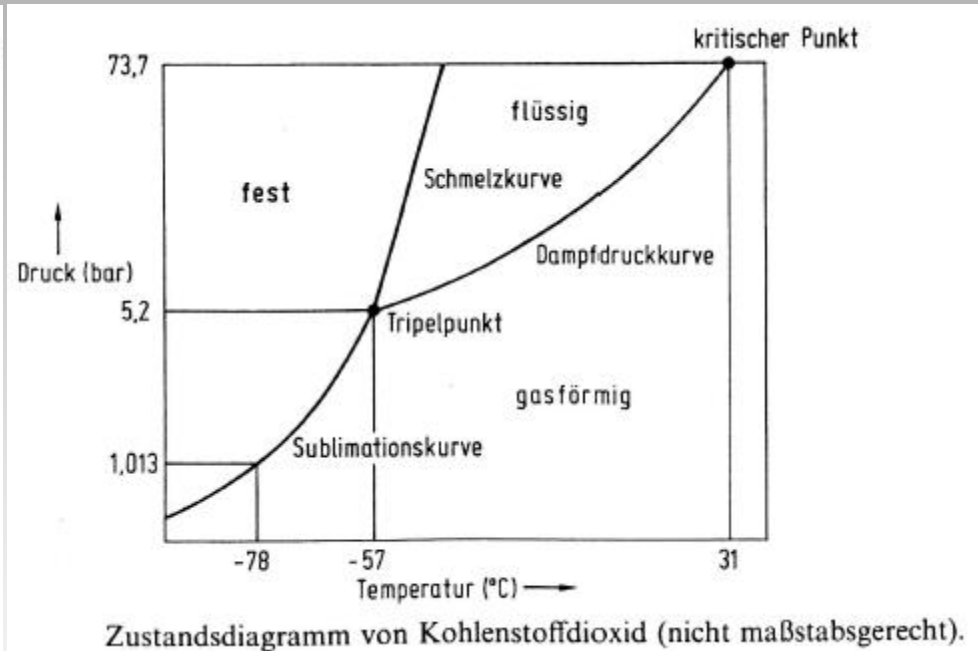
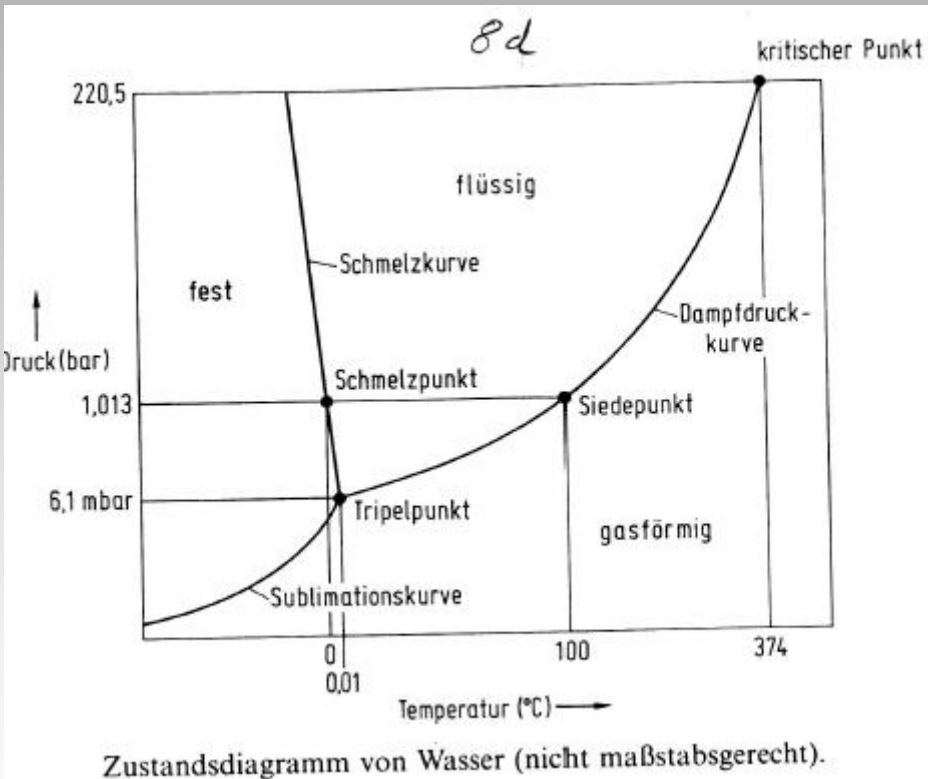
Dampf: gasförmig



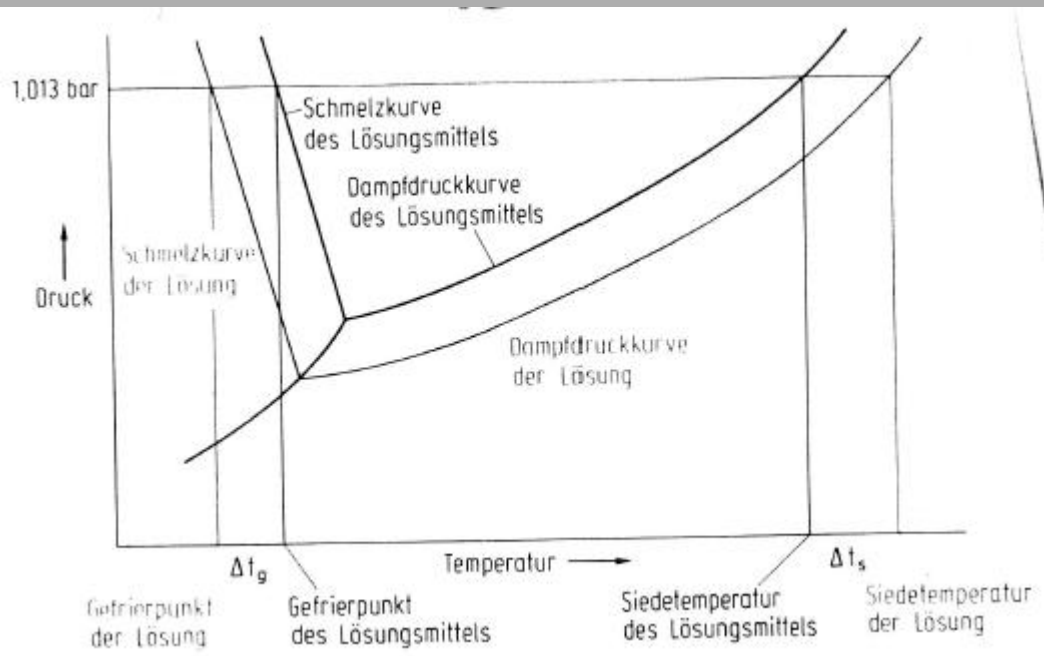
Temperaturskalen



Phasendiagramme



$$P + F = K + 2$$



Gefrierpunktserniedrigung $\Delta t_g = E_g b$

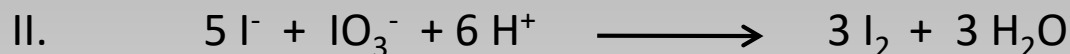
Siedepunktserhöhung $\Delta t_s = E_s b$

Bei einer Lösung ist der Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels niedriger als bei einem reinen Lösungsmittel. Dies hat eine Siedepunktserhöhung Δt_s , und eine Gefrierpunktserniedrigung Δt_g der Lösung zur Folge.

	E_s in K kg mol ⁻¹	E_g in K kg mol ⁻¹
Wasser	0,51	-1,86
Ethanol	1,21	-1,99
Essigsäure	3,07	-3,90
Ammoniak	0,34	-1,32

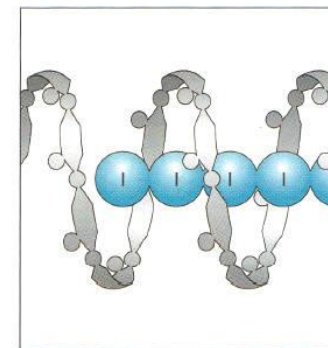
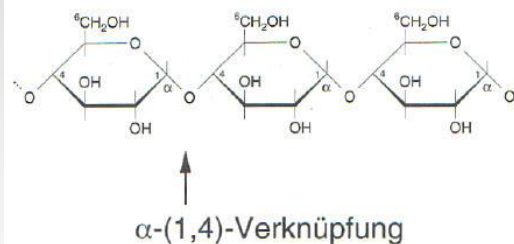
Begriff: **kolligative Eigenschaften** (nur von der Anzahl abhängig)

Landolt-Reaktion



Versuch:

Iod-Stärke-Nachweis:



Amylose-Wendel

➡ Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur und der Konzentration ab !

Faustregel: Eine Temperaturerhöhung um 10°C bewirkt eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit.



Kinetik vs. Thermodynamik

Die **Thermodynamik** gibt die **Richtung** an, in der eine gegebene Reaktion ablaufen kann; weiterhin gibt sie die **Lage des Gleichgewichts** an.

Die **Reaktionskinetik** beschäftigt sich mit **Geschwindigkeit** und **Mechanismus** des Ablaufes einer Reaktion.

Die Reaktionskinetik umfasst die 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

Kinetik

Stöchiometrische Reaktionsgleichung (allgemeine Form):



A, B = Ausgangsstoffe (Edukte)
a, b = stöchiometrische Koeffizienten
der Ausgangsstoffe

M, N = Endstoffe (Produkte)
m, n = stöchiometrische
Koeffizienten der Endstoffe

$$r = k [A]^{n_a} [B]^{n_b} = \frac{1}{\omega_i} \frac{dc_i}{dt}$$

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{m} \frac{dc_{iM}}{dt} = \dots$$

Molekularität:	Anzahl der Teilchen, deren gleichzeitiger Stoß zu einer chem. Rk. führt (Mechanismus)
Rk-Ordnung:	Summe der Exponenten, mit denen die Konzentrationen in das Zeitgesetz eingehen (empirisch)

Arrhenius Gleichung

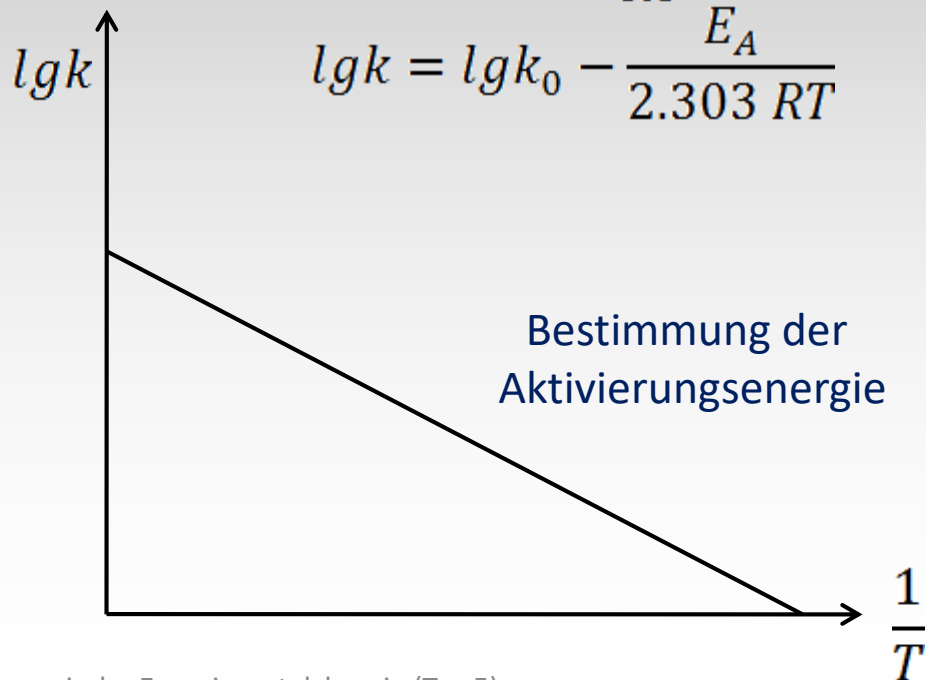


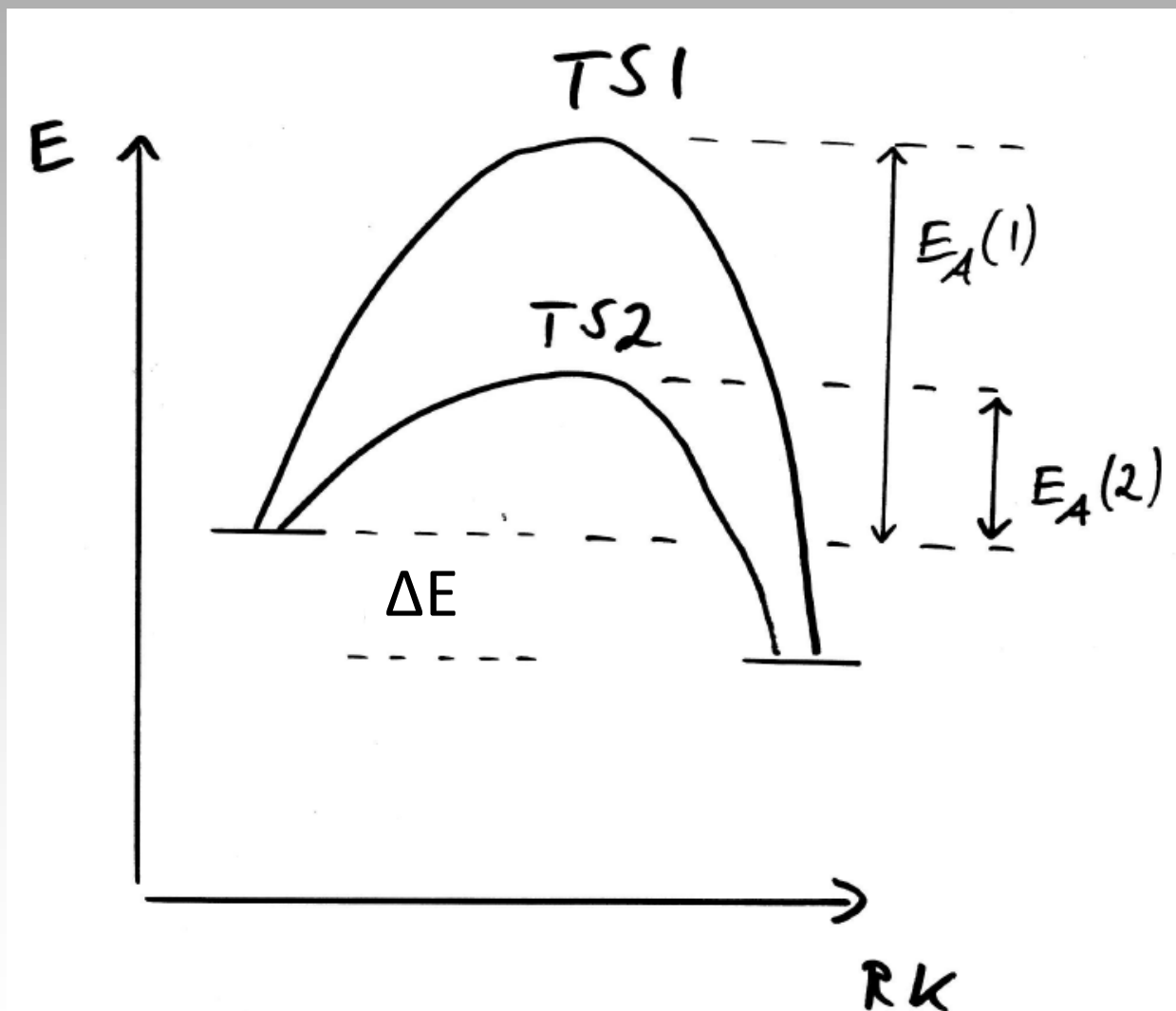
Svante Arrhenius (1859-1927)

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$$

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E_A}{2.303 RT}$$





Reaktionen 0. Ordnung

Bei Reaktionen 0. Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration der Reaktanden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist konstant.

Beispiele:

- Alkoholabbau im menschlichen Körper
- Photochemische Reaktionen
- Katalyse

$$v = -\frac{\Delta C_A(t)}{\Delta t} = k$$

Reaktionen 1. Ordnung

Bei Reaktionen 1. Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t proportional der Konzentration eines Reaktionspartners zum Zeitpunkt t .

Beispiel:

- radioaktiver Zerfall: $A \rightarrow B + C$

Reaktionen 1. Ordnung

Für den Fall, daß ein Stoff "A" in einer Reaktion 1. Ordnung (bezüglich c_A) verbraucht wird, z.B. entsprechend der folgenden stöchiometrischen Gleichung:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A$$

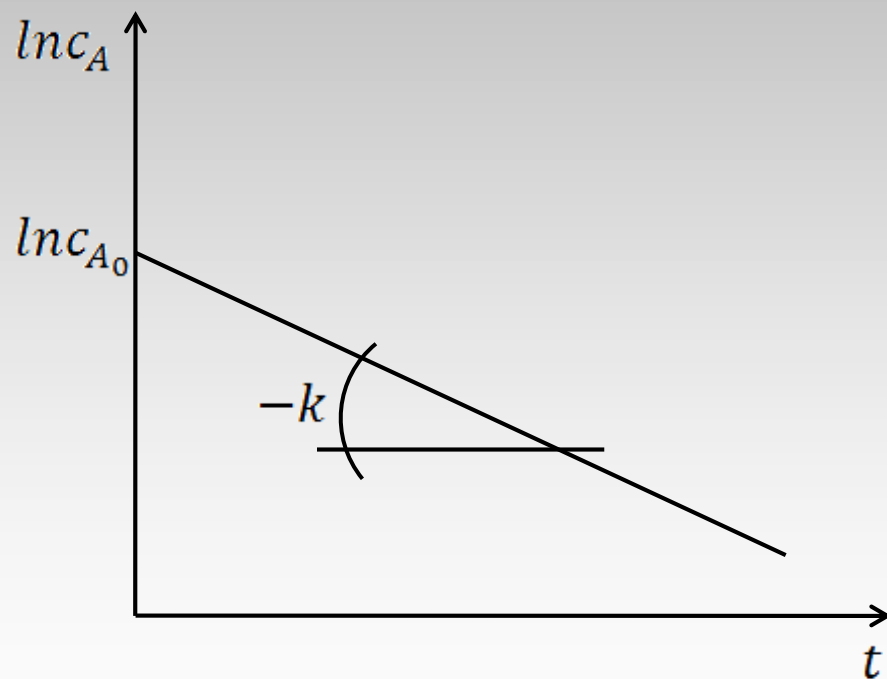
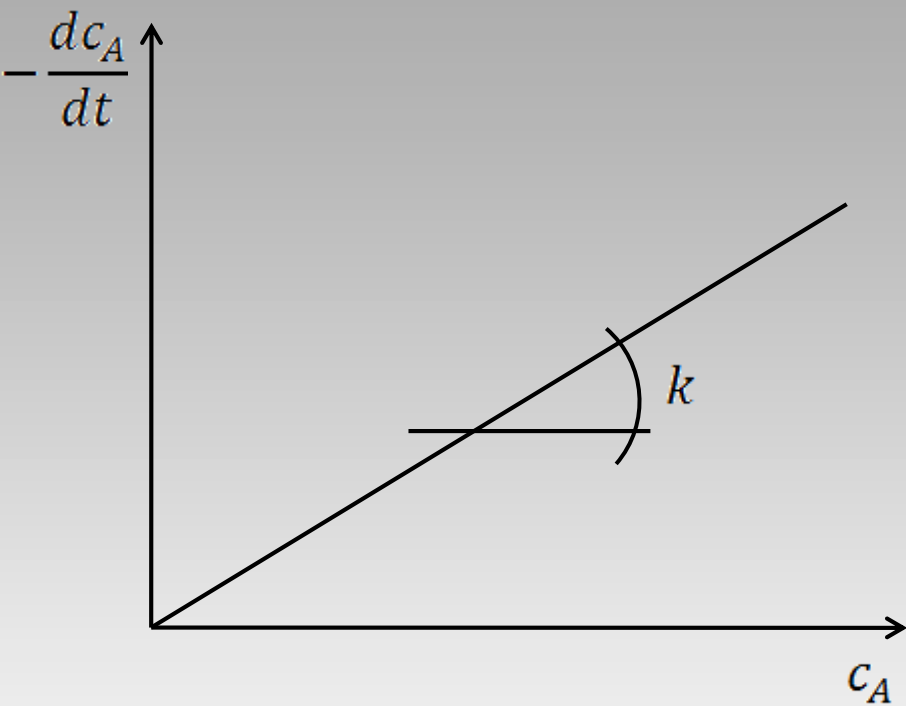
Integration:

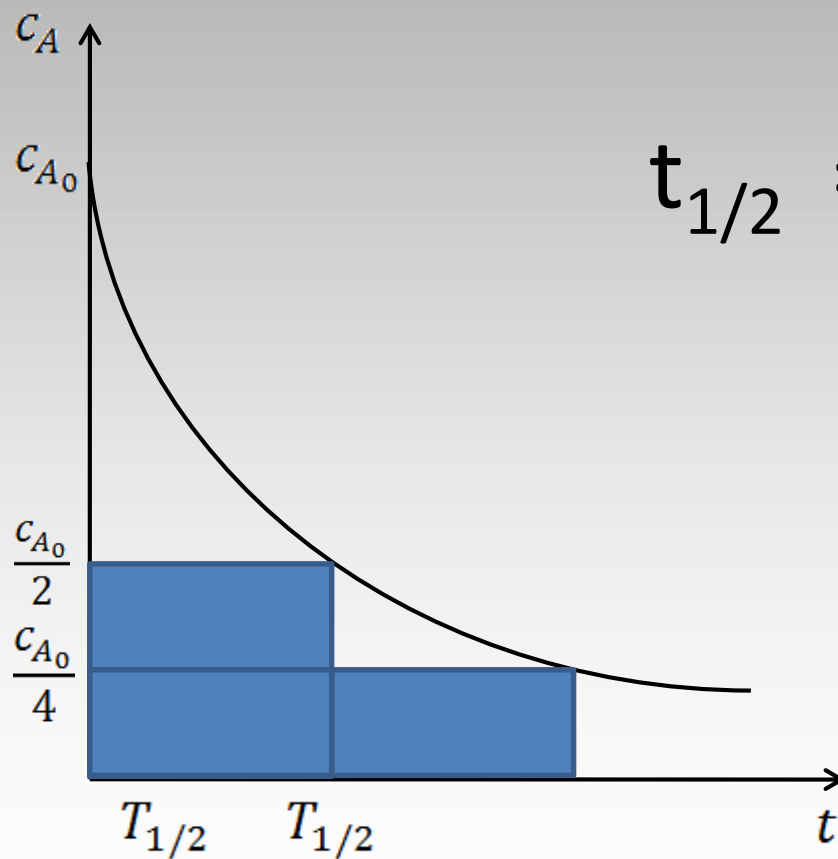
$$\frac{dc_A}{c_A} = d \ln c_A = -k \cdot dt$$

$$\int_{\ln c_A(t=0)}^{\ln c_A(t)} d \ln c_A = -k \cdot \int_{t=0}^t dt$$

$$\ln c_A(t) - \ln c_A(t=0) = -k \cdot t$$

Abkürzung $c_A(t=0) = a \rightarrow \ln c_A(t) = \ln a - k \cdot t$





$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Reaktionen 2. Ordnung

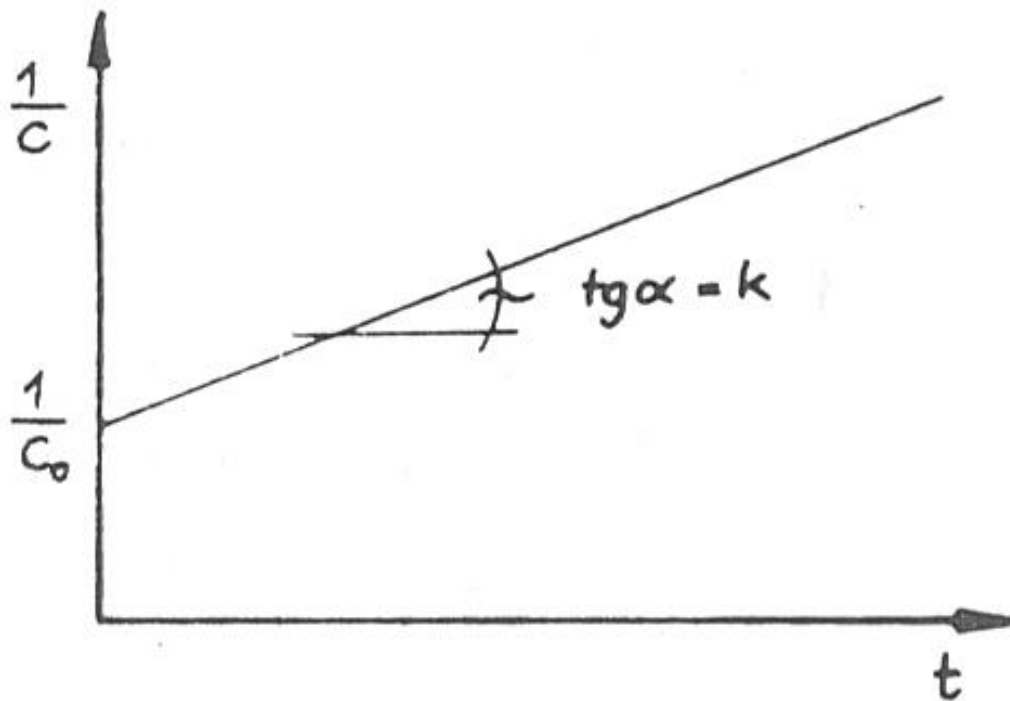
Beispiele:

- $2 \text{ HI} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$
- $\text{R-COOR}' + \text{OH}^- \rightarrow \text{R-COO}^- + \text{R}'\text{-OH}$
- $2 \text{ A} \rightarrow \text{B} + \dots$

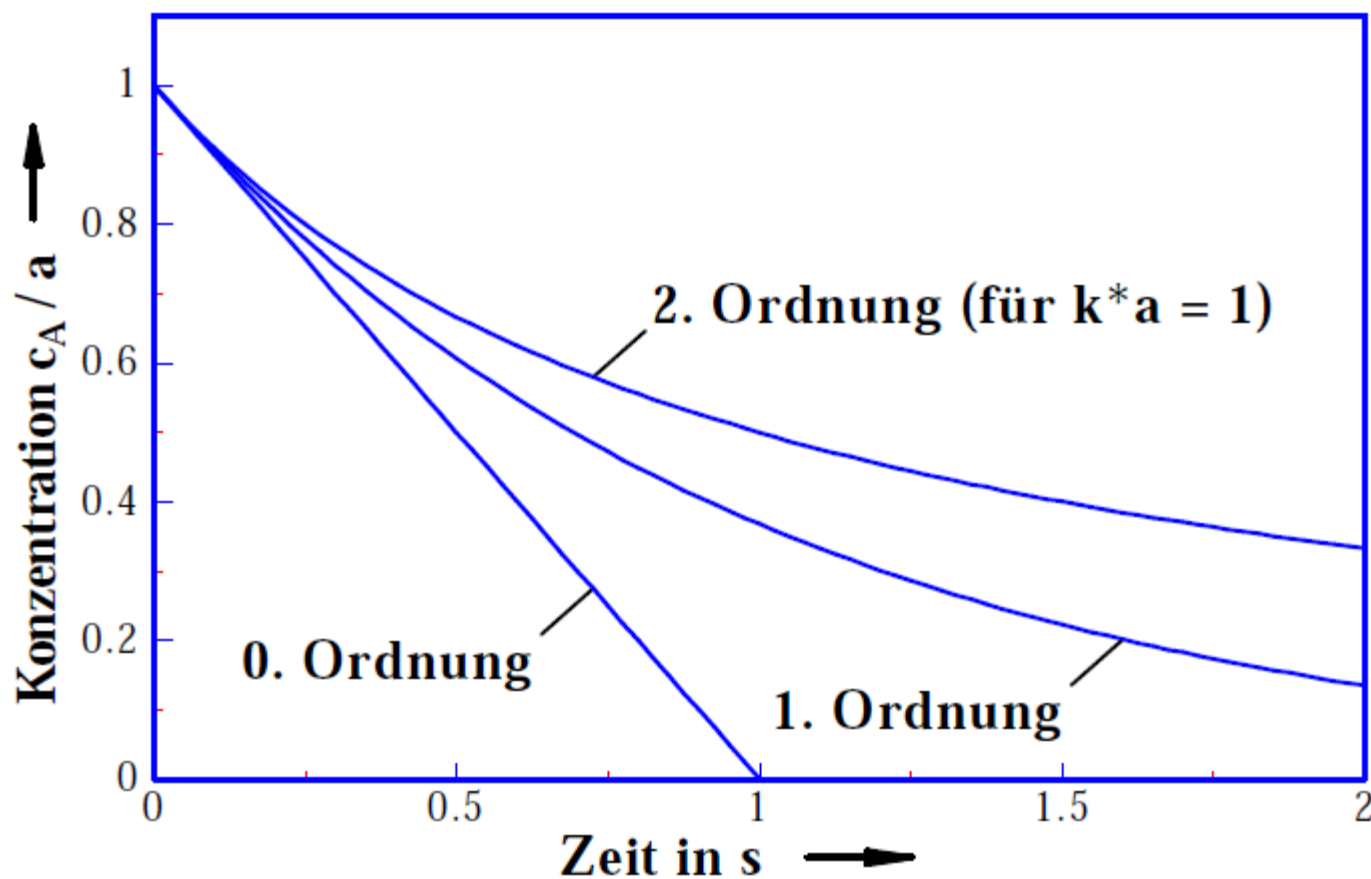
$$r(\text{A}) = \frac{dc_{\text{A}}}{dt} = -kc^2(\text{A})$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k c_0}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k c_0}$$

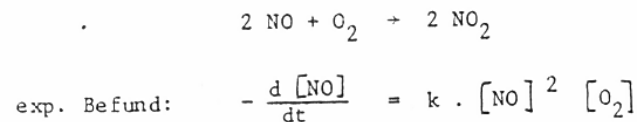


Reaktionen 0., 1. und 2. Ord. (k-Betrag = 1)



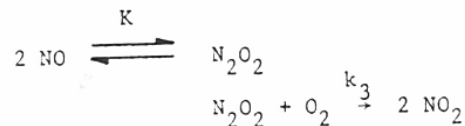
Ordnung der Reaktion	Dimension der Geschwindigkeitskonstante	Halbwertszeit
0. Ordnung	$\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\tau = \frac{c_{A_0}}{2 \cdot k}$
1. Ordnung	s^{-1}	$\tau = \frac{0,693}{k}$
2. Ordnung	$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\tau = \frac{1}{c_{A_0} \cdot k}$
3. Ordnung	$\text{l}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$	$\tau = \frac{3}{2 \cdot c_{A_0}^2 \cdot k}$
n – ter Ordnung	$\text{l}^{(n-1)} \text{mol}^{-(n-1)} \text{s}^{-1}$	$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot c_{A_0}^{n-1} \cdot k}$

Vorgelagertes Gleichgewicht:



Die Reaktionsordnung ist also = 3, wie nach der Reaktionsgleichung zu erwarten war. Allerdings nimmt das k hier mit steigender Temperatur ab.

Erklärung: Wir haben hier keine trimolekulare Reaktion sondern eine Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht.



$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \longrightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = K [\text{NO}]^2$$

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2] \cdot k_3$$

$$= \underbrace{2 K \cdot k_3}_{k'} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

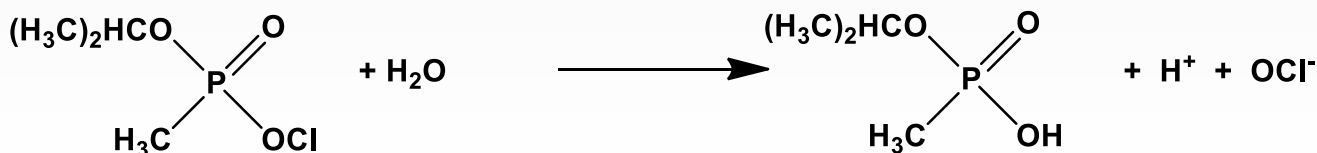
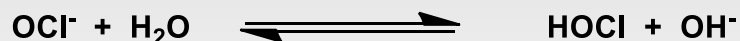
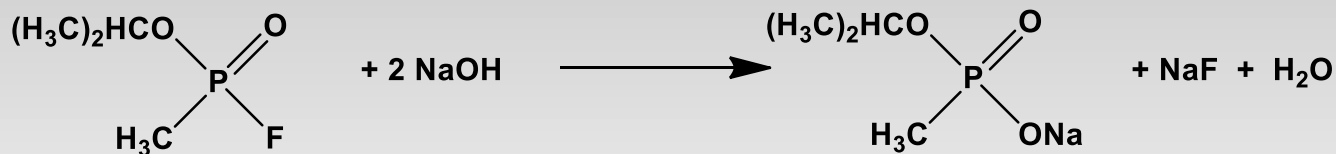
Der negative Temperaturkoeffizient von k erklärt sich nun daraus, daß K mit steigender Temperatur stärker abnimmt als k_3 zunimmt.

Hydrolyse von Sarinlösungen (10^{-3} M) bei verschiedenen
pH-Werten (Temperatur: $25 \pm 5^\circ\text{C}$)

Hydrolyse	Hydrolysezeit in min				
	pH 1	pH 3	pH 5 ... 6	pH 9,5	pH 11,5
1 %	2	15	120	0,14	0,003
99 %	100	6000	10^5	66	1,3

Hydrolyse von Sarinlösungen (10^{-3} M) bei verschiedenen pH-Werten

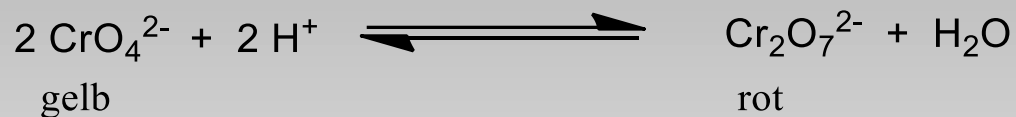
Hydrolyse	Hydrolysezeit in min				
	pH 1	pH 3	pH 5..6	pH 9.5	pH 11.5
1%	2	15	120	0.14	0.003
99 %	100	6000	10^5	66	1.3



Reversible Reaktionen



Chromat-Gleichgewicht:

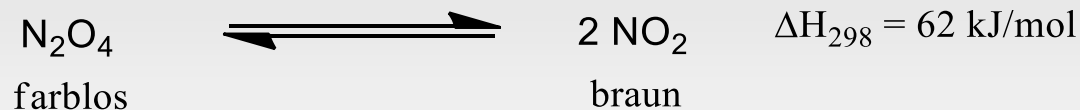


Versuch:



Stickstoffdioxid-Gleichgewicht:

Versuch:



1. Bei -10 °C: fest
2. Bei -10 °C: 0 % NO₂
3. Bei +50 °C: 40 % NO₂
4. Bei +135 °C: 99 % NO₂

m.p. -11°C

b.p. 21°C

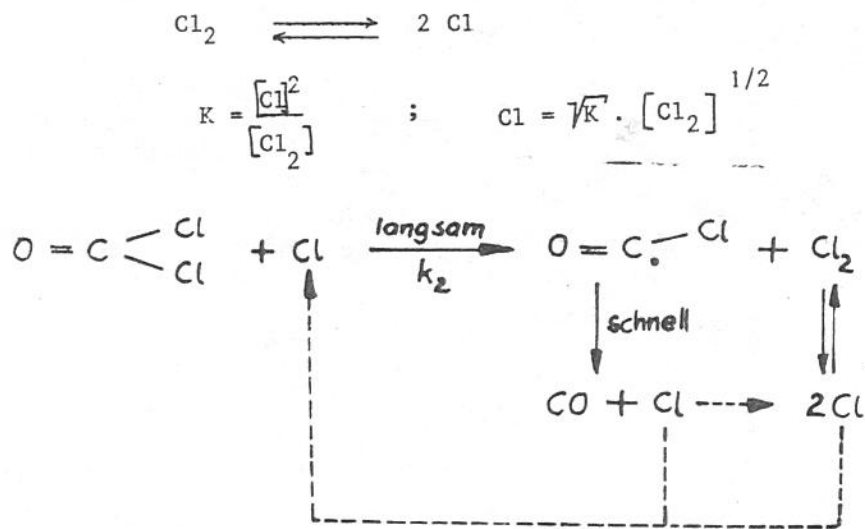
Autokatalyse:



Aus dem Experiment ergibt sich aber:

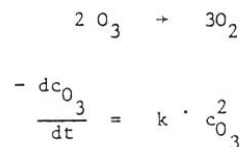
$$-\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k \cdot [\text{COCl}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Die Ursache für diese Abweichung ist eine autokatalytische Wirkung des bei der Reaktion entstehenden Cl_2 durch eine Kettenreaktion:



Beispiel für die Diskrepanz zwischen Reaktionsgleichung und Zeitgesetz:

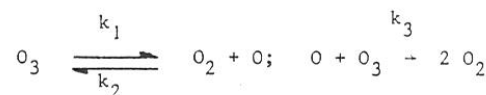
Für die Umwandlung des Ozons in normalen Sauerstoff erwartet man



experimentell gefunden wurde aber:

$$-\frac{dc_{\text{O}_3}}{dt} = k' \cdot \frac{c_{\text{O}_3}^2}{c_{\text{O}_2}}$$

Dieses Zeitgesetz kann durch folgenden Reaktionsmechanismus erklärt werden
(Reaktionsmechanismus = Reihenfolge und Zusammenwirken aller Teilprozesse,
die auf das Zeitgesetz einen Einfluß haben):



$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{O}}}{c_{\text{O}_3}}$$

$$-\frac{dc_{\text{O}_3}}{dt} = k_3 \cdot c_{\text{O}} \cdot c_{\text{O}_3}$$

$$-\frac{dc_{\text{O}_3}}{dt} = k_3 \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{c_{\text{O}_3}^2}{c_{\text{O}_2}} = k' \cdot \frac{c_{\text{O}_3}^2}{c_{\text{O}_2}}$$



Flamme TATP 2.avi