

GUSTAV GRÖNNÄS

Physikalische

Chemie

Kapitel 7

Reaktionsgeschwindigkeit

(ein Vorabdruck)

© Copyright und Urheberrecht:

GUSTAV GRÖNNÄS

2011–2017

Dieses Dokument darf frei verwendet werden, sofern es nicht modifiziert
wird und die Quelle angegeben wird:

GUSTAV GRÖNNÄS:

'Physikalische Chemie'

(Vorabauszug: Reaktionsgeschwindigkeit)

<https://www.gustav-gronnas.de/books/books.html>

2024

7 Reaktionsgeschwindigkeit

Eine chemische Reaktion erfolgt innerhalb der Zeit. Dabei verringern sich die Konzentrationen der Ausgangsstoffe und vergrößern sich die Konzentrationen der entstehenden Stoffe. Es liegt daher nahe, die *Reaktionsgeschwindigkeit* als Änderung der Konzentration pro Zeitänderung zu definieren $\frac{\Delta c}{\Delta t}$.

Abhängig von der Zeit ändern sich, in Folge des Ablaufes der Reaktion, die Konzentrationen der reaktionsbeteiligten Stoffe und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Daher wird der Quotient aus Konzentrationsänderung und Zeitänderung auf infinitesimal kleine Abschnitte bezogen, also der Differenzialquotient¹ gebildet. Es ergibt sich die Definition² der

Reaktionsgeschwindigkeit \dot{c}

$$\dot{c} = \frac{dc}{dt} \quad \text{in der Einheit } \left[\frac{\text{mol}}{\text{ls}} \right]$$

Eine Anwendung der Definition der Reaktionsgeschwindigkeit führt zwangsläufig auf eine Funktion, also eine Beschreibung veränderlicher Größen. Das Einsetzen gemessener und damit fester Größen führt folglich nicht zu den gewünschten Ergebnissen.

Da aber immer Wachstums- oder Zerfallsprozesse beschrieben werden und dieses stets auf Exponentialfunktionen führt, müssen nur einige Detailunterschiede berücksichtigt werden, für die sich Typisierungen bilden lassen. Allen Beschreibungen der Reaktionsgeschwindigkeit ist ein Koeffizient, die *Reaktionskonstante* k , gemeinsam.

Die Typisierung erfolgt über die Anzahl der beschreibenden Konzentrationsdifferenzen. Dies sind etwa die Differenzen zwischen der aktuellen Stoffkonzentration und der End- oder der Anfangskonzentration.

Im Folgenden werden die wichtigsten *Reaktionstypen* beschrieben:

¹Der *Differenzialquotient* liefert eine Funktion, die auch als *Ableitung* bezeichnet wird.

²Ableitungen nach der Zeit werden üblicherweise durch einen hochgesetzten Punkt gekennzeichnet. Entsprechend wird die Ableitung der Konzentration c nach der Zeit t als \dot{c} (lies: 'c Punkt') bezeichnet.

7.1 Reaktionstyp 0

Der einfachste Fall des zeitlichen Ablaufs einer chemischen Reaktion ist der, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Zeit t , über keine weitere Konzentration, sondern nur von der Konzentration c eines reagierenden Stoffes, beeinflusst wird. Dabei wird angenommen, die Reaktionsgeschwindigkeit \dot{c} sei proportional zur Konzentration c dieses Stoffes, also

$$\dot{c} = kc.$$

Diese *Differenzialgleichung* lässt sich mittels einer 'Trennung der Variablen' lösen, es ergibt sich die Funktionsgleichung der Konzentration abhängig von der Zeit, gemäß

$$f_0: c = c_A e^{kt} \quad \text{für } k < 0.$$

Hier wird der Zerfall einer Substanz beschrieben, so dass die Konzentration mit der Zeit abnimmt.³

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann als Ableitung dieser Konzentrationsfunktion nach der Zeit beschrieben

$$f_0: \dot{c} = c_A k e^{kt} \quad \text{für } k < 0.$$

Der Absolutbetrag der Reaktionsgeschwindigkeit ist ebenfalls mit der Zeit abnehmend, so dass sich kein Optimum dieser Geschwindigkeit angeben lässt.

Die Annäherung an die Endkonzentration auf eine relative Genauigkeit p (bezogen auf die anfängliche Konzentration c_A) wird nach der Zeit

$$t_{\max} = \frac{1}{k} \ln(p)$$

erreicht.

7.1.1 Ermittlung der Reaktionsparameter

Ist die Anfangskonzentration bekannt, lässt sich der Koeffizient k , die *Reaktionskonstante*, leicht aus einer Umstellung der Funktionsgleichung aus den gemessenen Datenpaaren $(t_i; c_i)$ errechnen:

$$k = \frac{1}{t_i} \ln\left(\frac{c_i}{c_A}\right).$$

Für eine Ermittlung der Reaktionskonstanten k und der Anfangskonzentration c_A , wird das Gleichungssystem aus der mehrfachen Anwendung der

³Der Grenzwert der Konzentration für in das Unendliche gehende Zeit ist Null.

Funktionsgleichung f_0 mit unterschiedlichen Messdaten $(c_i; t_i)$, gelöst. Es ergeben sich die Gleichungen:

$$\left| \begin{array}{l} k = \frac{1}{t_i - t_j} \ln\left(\frac{c_i}{c_j}\right), \\ c_A = \frac{c_i}{e^{kt_i}}. \end{array} \right.$$

Eine wiederholte Anwendung dieser Gleichungen auf viele Messdaten, mit einer anschließenden Mittelwertbildung, erlaubt eine vergrößerte Messgenauigkeit und ist daher empfehlenswert.

7.1.2 Ermittlung der Reaktionsparameter mittels Regression

Eine Umformung der Konzentrationsgleichung

$$f_0 : c = c_A e^{kt}$$

in die Normalform einer *Exponentialgleichung* (analytische Form)

$$f_0 : c = e^{kt + \ln(c_A)}$$

und eine anschließende Anwendung des natürlichen Logarithmus führt auf eine *Linearisierung*

$$f_0^* : \ln(c) = kt + \ln(c_A)$$

so dass die Methoden der *linearen Regression*⁴ angewandt werden können...

7.1.3 Beispiel zum Reaktionstyp 0

Es seien die Konzentrationen zu verschiedenen Zeiten gemessen mit

c [mol/l]	t [s]
2,00	0,00
1,21	10,00
0,74	20,00

dann ergibt sich mit dem oben beschriebenen Verfahren die Reaktionsgleichung

$$f_0 : c = e^{-0,05 \frac{1}{s} t + 0,6931},$$

entsprechend

$$f_0 : c = 2,0 \frac{\text{mol}}{\text{l}} e^{-0,05 \frac{1}{s} t}.$$

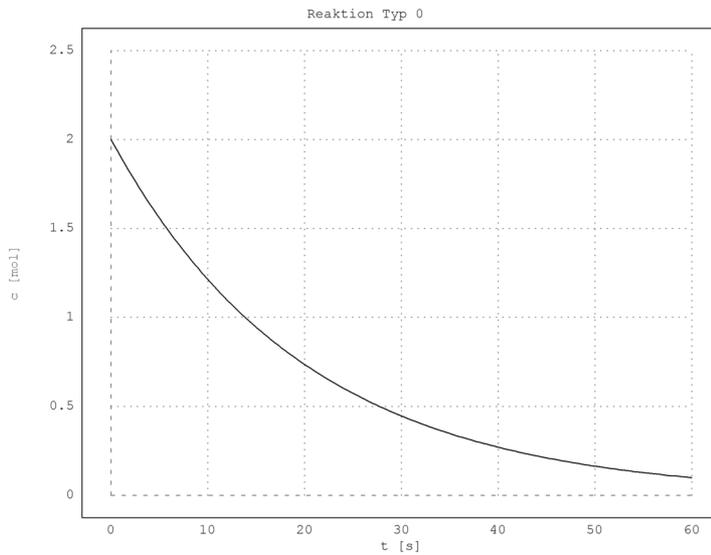
⁴Dieses ermöglicht auch ein (von Chemielehrern bevorzugtes) tabellarisches Vorgehen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist damit ebenfalls beschrieben

$$\dot{f}_0:\dot{c} = 2,0 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \left(-0,05 \frac{1}{\text{s}}\right) e^{-0,05 \frac{1}{\text{s}} t}$$

$$\dot{f}_0:\dot{c} = -0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l s}} e^{-0,05 \frac{1}{\text{s}} t} .$$

Die Funktionsgleichung approximiert die gemessenen Daten recht genau. In der Reaktion wird die Konzentration c nach der Zeit $t_{\text{max}} = 46 \text{ s}$ auf $p = 10\%$ ihres anfänglichen Wertes reduziert.



Konzentrationsfunktion Typ 0

7.2 Reaktionstyp 1

Der zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion kann so geschehen, dass sich die Konzentration c eines Stoffes, einer von Null verschiedenen *Endkonzentration* c_E annähert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wieder abhängig von der Zeit t und über die Endkonzentration c_E des Stoffes, beeinflusst. Es wird angenommen, die Reaktionsgeschwindigkeit \dot{c} sei proportional zur Differenz aus Endkonzentration und aktueller Konzentration $c_E - c$ eines Stoffes, also

$$\dot{c} = k(c_E - c).$$

Diese *Differenzialgleichung* lässt sich wieder mittels einer 'Trennung der Variablen' lösen, es ergibt sich die Funktionsgleichung der Konzentration abhängig von der Zeit, gemäß⁵

$$f_1 : c = c_E(1 - e^{-kt}) \quad \text{für } 0 < k.$$

Damit ist dann die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls beschrieben

$$f_1 : \dot{c} = c_E k e^{-kt} \quad \text{für } 0 < k.$$

Auch hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit anfänglich am größten, so dass sich kein Optimum angeben lässt. Die Konzentration c wird an die Endkonzentration nach der Zeit

$$t_{\max} = -\frac{1}{k} \ln(p)$$

auf eine Genauigkeit p angenähert.

7.2.1 Ermittlung der Reaktionsparameter bekannter Endkonzentration

Ist die Endkonzentration c_E bekannt, kann die Reaktionskonstante k leicht aus der Umstellung der Funktionsgleichung ermittelt werden:

$$k = -\frac{1}{t_i} \ln\left(1 - \frac{c_i}{c_E}\right).$$

Eine wiederholte Anwendung dieser Gleichung auf mehrere Messdaten, mit der Bildung eines Mittelwertes für k , ist auch hier natürlich sinnvoll.

⁵Der Koeffizient des Exponenten wird hier positiv angegeben, dadurch wird das Konzentrationswachstum explizit dargestellt. Folglich muss das negative Vorzeichen des Exponenten explizit angegeben sein.

7.2.2 Ermittlung der Reaktionsparameter unbekannter

Endkonzentration

Ist hingegen die Endkonzentration c_E unbekannt, lässt sich keine direkte Lösung des Gleichungssystems für die Unbekannten k ; c_E angeben. Eine approximativ-iterative Lösung für k ist vorteilhaft mit der *NEWTON-Näherung* durchzuführen. Es ergibt sich die $i+1$ -te Lösung für k aus der i -ten Lösung:

$$k_{i+1} = k_i + \frac{c_1 e^{-t_2 k_i} - c_2 e^{-t_1 k_i} + c_2 - c_1}{c_1 t_2 e^{-t_2 k_i} - c_2 t_1 e^{-t_1 k_i}}$$

Da $0 < k$ gelten muss, empfiehlt es sich, als Startlösung $k = 0,01$ zu wählen.⁶

Nach der Ermittlung der Reaktionskonstanten k lässt sich die Endkonzentration c_E dann leicht aus der Umstellung der Konzentrationsfunktion ermitteln:

$$c_E = \frac{c_i}{1 - e^{-k t_i}}$$

7.2.3 Beispiel zum Reaktionstyp 1

Für eine Reaktion, die in ihrer Konzentration ansteigend, gegen einen Konzentrationsendwert geht, seien gemessen worden:

c [mol/l]	t [s]
0,79	10,00
1,26	20,00

Da die Endkonzentration nicht bekannt ist, wird mit der *NEWTON-Näherung* zunächst die Reaktionskonstante k ermittelt. Dazu wird $k = 0,01$ gewählt und mit

$$k_{i+1} = k_i + \frac{0,79 \frac{\text{mol}}{\text{l}} e^{-20 s k_i} - 1,26 \frac{\text{mol}}{\text{l}} e^{-10 s k_i} + 1,26 \frac{\text{mol}}{\text{l}} - 0,79 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{0,79 \frac{\text{mol}}{\text{l}} 20 s e^{-20 s k_i} - 1,26 \frac{\text{mol}}{\text{l}} 10 s e^{-10 s k_i}}$$

iteriert. Nach wenigen Iterationen ergibt sich

$$k = 0,05 \frac{1}{\text{s}}$$

Daraus lässt sich die Endkonzentration ermitteln

$$c_E = \frac{0,79 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{1 - e^{-0,05 \frac{1}{\text{s}} 10 \text{s}}}$$

$$c_E = 2,0 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

⁶Auch hier ist die Vorzeichenwahl für den Parameter bedeutend. Für eine andere Herangehensweise sind auch hier die umgekehrten Vorzeichen zu berücksichtigen.

Hiermit ergibt sich die (steigende) Konzentrationsfunktion

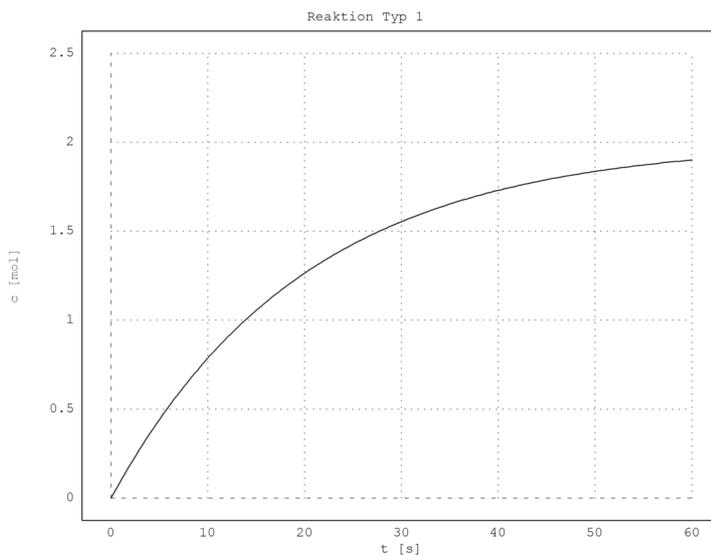
$$f_1 : c = 2,0 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \left(1 - e^{-0,05 \frac{1}{\text{s}} t} \right)$$

und die (fallende) Geschwindigkeitsfunktion

$$\dot{f}_1 : \dot{c} = 2,0 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \left(0,05 \frac{1}{\text{s}} \right) e^{-0,05 \frac{1}{\text{s}} t}$$

$$\dot{f}_1 : \dot{c} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l s}} e^{-0,05 \frac{1}{\text{s}} t} .$$

Die Konzentration c steigt nach einer Zeit $t_{\text{max}} = 46 \text{ s}$ auf die Endkonzentration mit einer Abweichung von $p = 10\%$.



Konzentrationsfunktion Typ 1

7.3 Reaktionstyp 2

Ist die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion von zwei Konzentrationen

c_A : Anfangskonzentration eines Stoffes

c_E : Endkonzentration eines Stoffes

beeinflusst, kann die Reaktionsgeschwindigkeit über

$$\dot{c} = k(c - c_E)(c_A - c)$$

beschrieben werden. Diese *Differentialgleichung* ist aufwändiger zu lösen als jene der Typen 0 oder 1.⁷ Die Lösung dieser *Differenzialgleichung* heißt auch '*MICHAELIS-MENTEN-Gleichung*'.

Die Lösung ergibt hier die Konzentrationsfunktion f_2 zu

$$f_2 : c = \frac{c_E e^{(c_E - c_A)kt + r} + c_A}{e^{(c_E - c_A)kt + r} + 1}.$$

Die *Integrationskonstante* r im Exponenten lässt sich hier noch mit $q = e^r$ vor den Exponentialterm ziehen

$$f_2 : c = \frac{c_E q e^{(c_E - c_A)kt} + c_A}{q e^{(c_E - c_A)kt} + 1}.$$

Für den Parameter q , der also eine zeitliche Verschiebung der Reaktion beschreibt, muss $0 < q$ gelten. Andernfalls wiese die Funktion einen Pol⁸ auf. Ein Pol der Konzentration ist aber in einer endlichen Welt ausgeschlossen.

Die Konzentration c des entstehenden Stoffes liegt in jedem Falle zwischen der Anfangs- und der Endkonzentration:

$$c_A < c < c_E \text{ oder } c_E < c < c_A.$$

Der Koeffizient des Exponenten $(c_E - c_A)k$ heißt auch '*Michaelis-Menten-Konstante*' und wird häufig gesondert angegeben.

Es ergibt sich somit die Konzentrationsfunktion f_2 zu

$$f_2 : c = \frac{c_A q e^{(c_A - c_E)kt} + c_E}{q e^{(c_A - c_E)kt} + 1}.$$

⁷Die Lösung ergibt sich mittels '*Trennung der Variablen*' und '*Partialbruchzerlegung*'.

⁸Ein Pol ist diejenige Stelle einer Funktion, an der der Nenner zu Null wird und die Funktion somit unendliche Werte annimmt.

Aus der Konzentrationsfunktion ist dann ihre Ableitung nach der Zeit als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit angebar:

$$\dot{c} = (c_E - c_A)^2 k \frac{q e^{(c_A - c_E)kt}}{(q e^{(c_A - c_E)kt} + 1)^2}$$

Die extreme Reaktionsgeschwindigkeit wird nach der Zeit

$$t_{opt} = -\frac{1}{(c_A - c_E)k} \ln\left(\frac{1}{q}\right)$$

erreicht und die Annäherung an die Endkonzentration erfolgt auf eine Genauigkeit p nach der Zeit t_E

$$t_E = \frac{1}{(c_E - c_A)k} \ln\left(q \frac{(c_E - c_A - p c_E)}{p c_E}\right) \quad \text{wachsend}$$

$$t_E = \frac{1}{(c_E - c_A)k} \ln\left(-q \frac{(c_E - c_A + p c_E)}{p c_E}\right) \quad \text{fallend}$$

7.3.1 Ermittlung der Parameter

Die Parameter q und k (k : *Reaktionskonstante*) lassen sich mittels des Einsetzens zweier Messungen (t_i ; c_i) und Lösen des nichtlinearen Gleichungssystems ermitteln. Die allgemeine Lösung dieses Gleichungssystems ergibt sich zu

$$k = \frac{1}{(c_E - c_A)(t_j - t_i)} \ln\left(\frac{(c_j - c_A)(c_E - c_i)}{(c_i - c_A)(c_E - c_j)}\right)$$

$$q = \frac{c_i - c_E}{c_A - c_i} e^{-(c_A - c_E)kt_i}$$

Der Unterschied zwischen der wachsenden und der fallenden Konzentrationsfunktion findet sich im Parameter k . Für wachsende Konzentrationen ist k positiv und für fallende Konzentrationen ist k negativ. Der Parameter q beschreibt die zeitliche Verzögerung des Prozesses, er ist stets positiv.

7.3.2 Beispiel zum Reaktionstyp 2, wachsend

Es sei eine chemische Reaktion der bereits ermittelten Anfangskonzentration $c_A = 2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ und der Endkonzentration $c_E = 5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ gegeben. Des Weiteren seien während der Reaktion, zu den Zeiten t_i , die Konzentrationen c_i gemessen worden mit:

c [mol/l]	t [s]
2,79	10,00
3,85	20,00

Die Konzentration ist hier wachsend und kleiner als die Endkonzentration sowie größer als die Anfangskonzentration, damit ist die Messung zulässig. Es werden die Parameter q und k berechnet zu

$$k = 0,05 \frac{l}{mol \cdot s}; \quad q = 12,5.$$

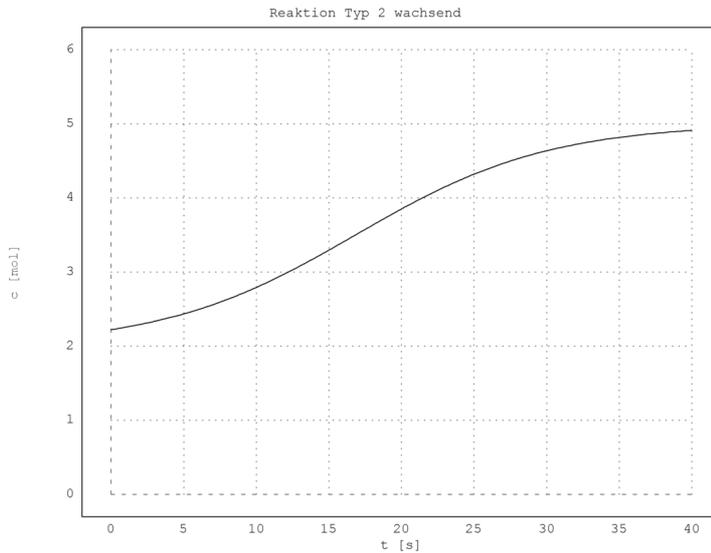
Damit ergibt sich die Konzentrationsfunktion zu

$$f_2 : c = \frac{5 \frac{mol}{l} 12,50 e^{\left(5 \frac{mol}{l} - 2 \frac{mol}{l}\right) \left(0,05 \frac{l}{mol \cdot s}\right) t} + 2 \frac{mol}{l}}{12,50 e^{\left(5 \frac{mol}{l} - 2 \frac{mol}{l}\right) \left(0,05 \frac{l}{mol \cdot s}\right) t} + 1}.$$

Die MICHAELIS-MENTEN-Konstante ist hier also

$$(c_E - c_A) k = 0,15 \frac{1}{s}.$$

Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit wird zur Zeit $t_{opt} = 16,8s$ erreicht und eine Annäherung an die Endkonzentration auf $p = 10\%$ erfolgt nach einer Zeit $t_E = 27,6 s$.



Konzentrationsfunktion Typ 2, wachsend

7.3.3 Beispiel zum Reaktionstyp 2, fallend

Es sei eine chemische Reaktion der bereits ermittelten Anfangskonzentration $c_A = 5 \frac{mol}{l}$ und der Endkonzentration $c_E = 2 \frac{mol}{l}$ gegeben. Des Weiteren seien während der Reaktion, zu den Zeiten t_i , die Konzentrationen c_i gemessen worden mit:

c [mol/l]	t [s]
4,21	10,00
3,15	20,00

Die Konzentration ist hier fallend und größer als die Endkonzentration sowie kleiner als die Anfangskonzentration, damit ist die Messung zulässig. Es werden die Parameter q und k berechnet zu

$$k = -0,05 \frac{l}{mol \cdot s}; \quad q = 12,5.$$

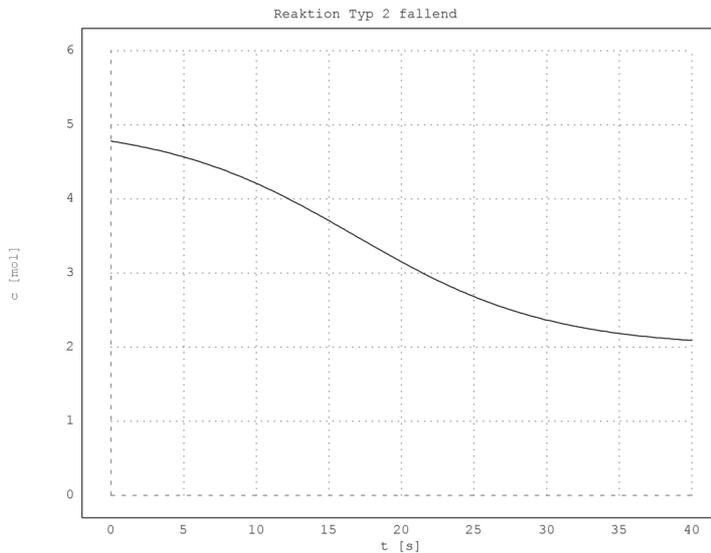
Damit ergibt sich die Konzentrationsfunktion zu

$$f_2 : c = \frac{2 \frac{mol}{l} 12,50 e^{\left(2 \frac{mol}{l} - 5 \frac{mol}{l}\right) \left(-0,05 \frac{l}{mol \cdot s}\right) t} + 5 \frac{mol}{l}}{12,50 e^{\left(2 \frac{mol}{l} - 5 \frac{mol}{l}\right) \left(-0,05 \frac{l}{mol \cdot s}\right) t} + 1}.$$

Die MICHAELIS-MENTEN-Konstante ist hier also

$$(c_E - c_A) k = 0,15 \frac{1}{s}.$$

Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit wird zur Zeit $t_{opt} = 16,8s$ erreicht und eine Annäherung an die Endkonzentration auf $p = 10\%$ erfolgt nach einer Zeit $t_E = 34,4 s$.



Konzentrationsfunktion Typ 2, fallend