



Basiswissen Chemie

Grundlagen der Allgemeinen,
Anorganischen und Organischen Chemie

Theodore L. Brown
H. Eugene LeMay
Bruce E. Bursten
Paula Y. Bruice

EXTRAS
ONLINE

ALWAYS LEARNING

PEARSON

Lösungsmittelmoleküle von der weniger konzentrierten Lösung in die stärker konzentrierte Lösung. Bei diesem Vorgang, den man Osmose nennt, erfolgt die Nettobewegung von Lösungsmittel immer zu der Lösung mit der höheren Konzentration an Gelöstem.

► Abbildung 13.19 veranschaulicht die Osmose. Beginnen wir mit zwei Lösungen unterschiedlicher Konzentration, die durch eine selektiv permeable Membran getrennt sind. Weil die Lösung links konzentrierter als die auf der rechten Seite ist, gibt es eine Nettobewegung des Lösungsmittels durch die Membran von rechts nach links, da die Lösungen anstreben, gleiche Konzentrationen zu erreichen. Daher werden die Flüssigkeitsstände in den beiden Schenkeln ungleich hoch. Schließlich wird der Druckunterschied aufgrund der ungleichen Höhen der Flüssigkeit in den zwei Schenkeln so groß, dass der Nettofluss des Lösungsmittels

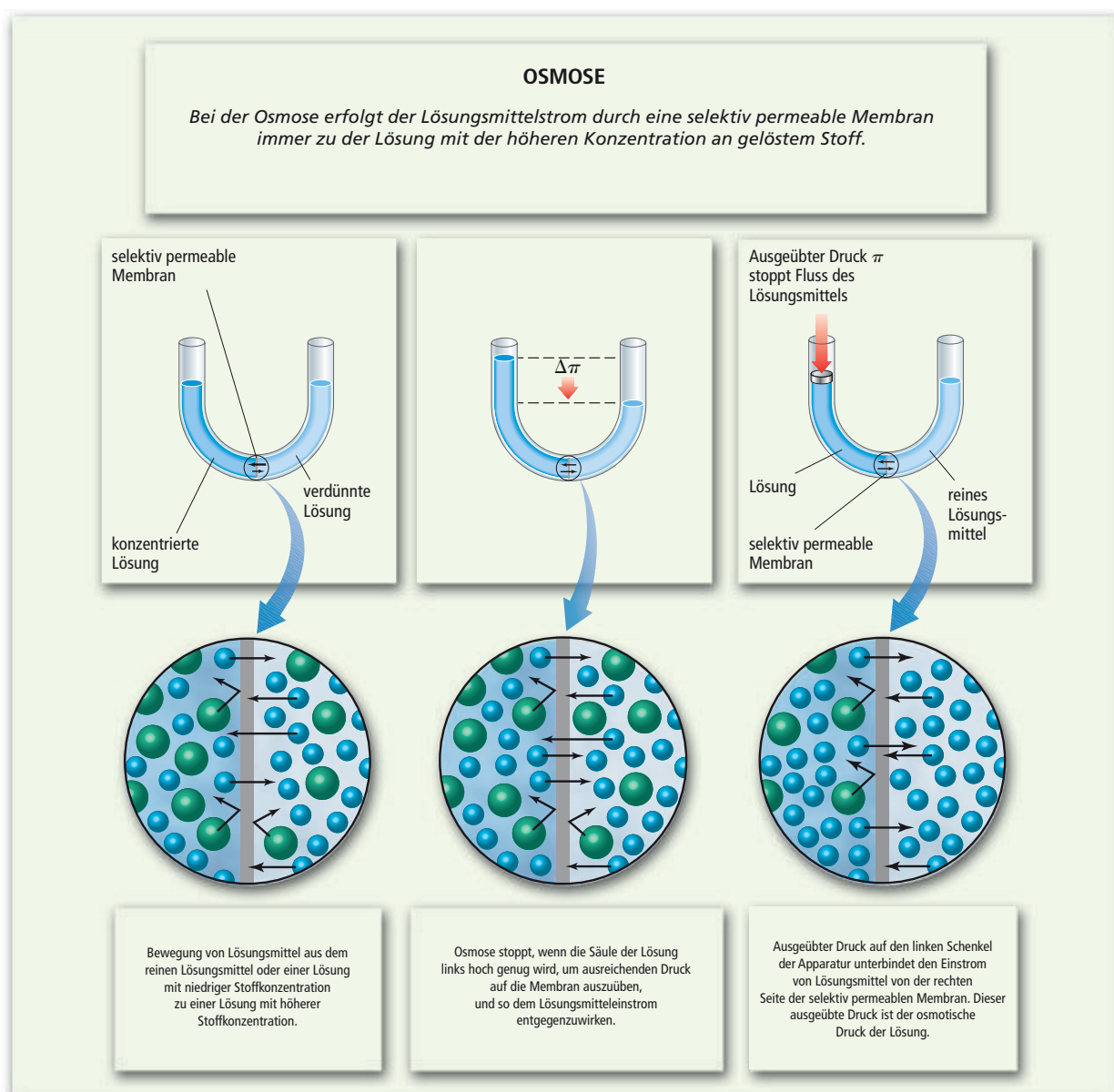


Abbildung 13.19: Osmose.

Übungsbeispiel 13.8: (Lösung online) Molare Masse aus Gefrierpunktniedrigung

Eine Lösung eines unbekannten, nichtflüchtigen Stoffes wurde hergestellt, indem 0,250 g der Substanz in 40,0 g CCl_4 aufgelöst wurde. Der Siedepunkt der entstehenden Lösung war $0,357^\circ\text{C}$ höher als der des reinen Lösungsmittels. Berechnen Sie die molare Masse des gelösten Stoffes.

A 8 Campher ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) schmilzt bei $179,8^\circ\text{C}$ und hat eine besonders große kryoskopische Konstante $K_f = 40,0^\circ\text{C}/m$. Wenn 0,186 g einer organischen Substanz unbekannter molarer Masse in 22,01 g flüssigem Campher aufgelöst werden, wird als Gefrierpunkt des Gemisches $176,7^\circ\text{C}$ festgestellt. Was ist die molare Masse des gelösten Stoffes?

aufhört wie die mittlere Abbildung zeigt. Der Druck, der erforderlich ist, um den osmotischen Lösungsmittelstrom zu verhindern, ist der osmotische Druck π der Lösung. Der **osmotische Druck** gehorcht einem Gesetz ähnlicher Form wie das ideale Gasgesetz, $\pi V = nRT$, wobei V das Volumen der Lösung, n die Stoffmenge des Gelösten, R die ideale Gaskonstante und T die Temperatur auf der Kelvin-Skala ist. Anhand dieser Gleichung können wir schreiben:

$$\pi = \left(\frac{n}{V}\right)RT = cRT \quad (13.13)$$

wobei c die Konzentration der Lösung ist.

Wenn zwei Lösungen mit identischem osmotischen Druck durch eine selektiv permeable Membran getrennt werden, tritt keine Osmose auf. Die zwei Lösungen sind *isotonisch*. Wenn eine Lösung niedrigeren osmotischen Druck hat, ist sie *hypotonisch* bezüglich der konzentrierteren Lösung. Die konzentriertere Lösung ist *hypertonisch* bezüglich der verdünnten Lösung.

Bestimmung der molaren Masse

Die kolligativen Eigenschaften von Lösungen eröffnen die Möglichkeit, die molare Masse experimentell zu bestimmen.

13.6 Kolloide

Kolloidale Dispersionen oder einfach **Kolloide** bilden die Trennlinie zwischen Lösungen und heterogenen Gemischen. Wie Lösungen können kolloidale Dispersionen Gase, Flüssigkeiten oder Festkörper sein. ► Tabelle 13.5 listet Beispiele für diese Arten auf.

Die Größe der verteilten Teilchen dient zur Einordnung eines Gemisches als Kolloid. Kolloidteilchen reichen von Durchmessern von etwa 5 bis 1000 nm. Die Teilchen in einer Lösung sind kleiner. Das Kolloidteilchen kann aus vielen Atomen, Ionen oder Molekülen bestehen, oder sie können sogar ein einziges riesiges Molekül sein. Das Hämoglobinemolekül, welches Sauerstoff im Blut transportiert, hat zum Beispiel molekulare Abmessungen von $65 \text{ \AA} \times 55 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ und eine Molekülmasse von 64.500 u.

Obwohl Kolloidteilchen so klein sein können, dass die Dispersion selbst unter dem Mikroskop einheitlich aussieht, sind sie groß genug, um Licht sehr effektiv

Kolloidphase	Dispersionsmittel	dispergierte Phase	Kolloidtyp	Beispiel
Gas	Gas	Gas	—	keine (alle sind Lösungen)
Gas	Gas	Flüssigkeit	Aerosol	Nebel
Gas	Gas	Festkörper	Aerosol	Rauch
Flüssigkeit	Flüssigkeit	Gas	Schaum	Schlagsahne
Flüssigkeit	Flüssigkeit	Flüssigkeit	Emulsion	Milch
Flüssigkeit	Flüssigkeit	Festkörper	Sol	Malerfarbe
Festkörper	Festkörper	Gas	fester Schaum	Marshmallow
Festkörper	Festkörper	Flüssigkeit	feste Emulsion/Gel	Butter
Festkörper	Festkörper	Festkörper	festes Sol	Rubinglas

Tabelle 13.5: Arten von Kolloiden.

zu streuen. Daher sehen die meisten Kolloide trüb oder undurchsichtig aus, wenn sie nicht sehr stark verdünnt sind. Ferner kann man sehen, wie ein Lichtstrahl durch eine kolloidale Dispersion geht, wie ► Abbildung 13.20 zeigt, weil die Kolloidteilchen Licht streuen. Diese Lichtstreuung durch kolloidale Teilchen, die man als **Tyndalleffekt** bezeichnet, ermöglicht es, den Lichtstrahl eines Autos auf einer staubigen unbefestigten Straße oder die Sonnenstrahlen durch die Baumkronen eines Waldes scheinen zu sehen (► Abbildung 13.21 a). Kurze Wellenlängen werden stärker gestreut als lange. Daher sind leuchtend rote Sonnenuntergänge zu sehen, wenn die Sonne nahe dem Horizont ist und die Luft Staub oder andere Teilchen von kolloidaler Größe enthält (► Abbildung 13.21 b).



(a)



(b)



Abbildung 13.20: Tyndalleffekt im Labor. Das Glas links enthält eine kolloidale Dispersion, das rechts enthält eine Lösung. Der Weg des Strahls durch die kolloidale Dispersion ist sichtbar, weil das Licht von den Kolloidteilchen gestreut wird. Licht wird nicht von den gelösten Teilchen gestreut.

Abbildung 13.21: Tyndalleffekt in der Natur. (a) Streuung von Sonnenlicht durch Kolloidteilchen in der dunstigen Luft eines Waldes. (b) Die Streuung von Licht durch Rauch oder Staubpartikel produziert einen stimmungsvollen roten Sonnenuntergang.

Hydrophile und hydrophobe Kolloide

Die wichtigsten Kolloide sind die, in denen das Dispergiermittel Wasser ist. Diese Kolloide können **hydrophil** (wasserliebend) oder **hydrophob** (wasserabstoßend) sein. Hydrophile Kolloide sind den Lösungen, die wir zuvor untersucht haben, am ähnlichsten. Im menschlichen Körper werden die sehr großen Moleküle, die so wichtige Substanzen wie Enzyme und Antikörper bilden, durch die Wechselwirkung mit umgebenden Wassermolekülen in Suspension gehalten. Die Moleküle falten sich so, dass die hydrophoben Gruppen von den Wassermolekülen entfernt, auf der „Innenseite“ des gefalteten Moleküls sind, während die hydrophilen, polaren Gruppen an der Oberfläche sind und mit den Wassermolekülen in Wechselwirkung treten. Diese hydrophilen Gruppen enthalten in der Regel Sauerstoff oder Stickstoff und sind häufig geladen. ► Abbildung 13.22 zeigt einige Beispiele.

Hydrophobe Kolloide können nur in Wasser dispergiert werden, wenn sie auf irgendeine Weise stabilisiert werden. Ansonsten scheiden sie sich durch ihre natürliche mangelnde Affinität für Wasser ab. Hydrophobe Kolloide können durch Adsorption von Ionen an ihrer Oberfläche stabilisiert werden, ► Abbildung 13.23. *Adsorption* bedeutet Anhaftung an eine Oberfläche. Diese adsorbierten Ionen können mit Wasser in Wechselwirkung treten und stabilisieren damit das Kolloid. Gleichzeitig verhindert die gegenseitige Abstoßung unter Kolloidteilchen mit adsorbierten Ionen der gleichen Ladung, dass die Teilchen zusammenstoßen und größer werden.

Koagulieren von Kolloidteilchen

Kolloidteilchen müssen häufig aus einem Dispergiermittel entfernt werden, wie beim Abscheiden von Rauch aus Kaminen oder dem Trennen von Butterfett aus Milch. Weil Kolloidteilchen so klein sind, können sie nicht durch einfache Filtra-

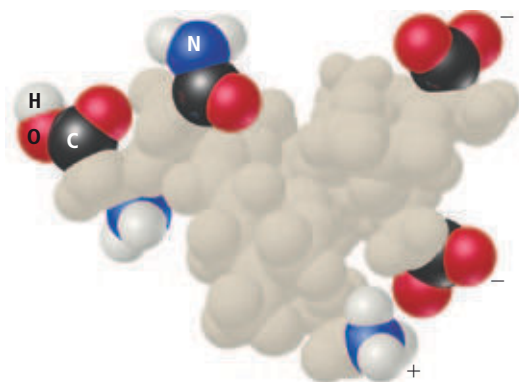


Abbildung 13.22: Hydrophile Kolloide. Beispiele von hydrophilen Gruppen an der Oberfläche eines riesigen Moleküls (Makromolekül), die helfen, die Moleküle im Wasser suspendiert zu halten.

tion getrennt werden. Stattdessen müssen die Kolloidteilchen durch Erhitzen oder Zugabe eines Elektrolyten in einem als *Koagulation* bezeichneten Vorgang vergrößert werden. Die entstehenden größeren Teilchen können dann durch Filtration abgeschieden werden oder man lässt sie sich einfach aus dem Dispergiermittel absetzen.

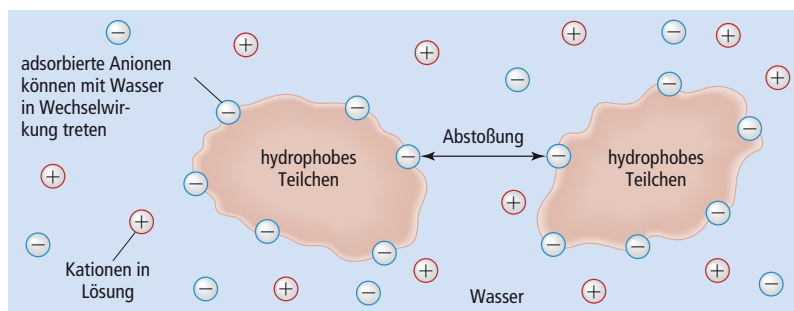


Abbildung 13.23: Hydrophobe Kolloide. Schematische Darstellung, wie adsorbierte Ionen ein hydrophobes Kolloid in Wasser stabilisieren.

Chemische Kinetik

14

14.1	Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.....	232
14.2	Reaktionsgeschwindigkeiten	233
14.3	Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit	235
14.4	Die Änderung der Konzentration mit der Zeit.....	240
14.5	Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit	244
14.6	Reaktionsmechanismen	249
14.7	Katalyse	252

ÜBERBLICK



Abbildung 14.1: Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen überspannen einen weiten Bereich. Explosionen sind beispielsweise schnell und treten in Sekunden oder Bruchteilen von Sekunden auf, Rosten kann Jahre dauern und die Verwitterung und Abtragung von Felsen findet über Tausende oder sogar Millionen von Jahren statt.

Die Chemie befasst sich grundsätzlich mit stofflichen Veränderungen. Chemische Reaktionen wandeln Substanzen mit definierten Eigenschaften in andere Stoffe mit anderen Eigenschaften um. Reaktionen laufen jedoch unterschiedlich schnell ab. Es gibt Reaktionen, die in Sekundenbruchteilen ablaufen, wie z. B. Explosionen, und solche, die Tausende oder sogar Millionen von Jahren benötigen, wie die Bildung von Diamanten oder anderen Mineralien in der Erdkruste (► Abbildung 14.1).

Das Gebiet der Chemie, das sich mit den Geschwindigkeiten von Reaktionen befasst, nennt man **chemische Kinetik**. Die chemische Kinetik ist eine weitreichende Thematik. Sie steht z. B. im Zusammenhang mit der Entwicklung von Katalysatoren zur Synthese neuer Werkstoffe, der Frage nach der Wirkgeschwindigkeit eines Medikaments sowie dem Gleichgewicht der Bildung und des Abbaus von Ozon in der Stratosphäre.

14.1 Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen

Weil es bei Reaktionen um das Lösen und Bilden von Bindungen geht, hängt die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, von der Art der Reaktanten ab. Es gibt vier Faktoren, mit denen wir die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen können:

- 1 Der Aggregatzustand der Reaktanten.** Wenn sich Reaktanten in unterschiedlichen Phasen befinden, ist die Reaktion auf ihre Grenzfläche beschränkt. Damit laufen Reaktionen, an denen Festkörper beteiligt sind, schneller ab, wenn die Oberfläche des Festkörpers vergrößert wird.
- 2 Die Konzentration der Reaktanten.** Die meisten chemischen Reaktionen laufen schneller ab, wenn die Konzentration eines oder mehrerer der Reaktanten erhöht wird. Stahlwolle brennt zum Beispiel in Luft, die 20 % O_2 enthält, nur schwer, verbrennt jedoch in reinem Sauerstoff mit leuchtend heller Flamme (► Abbildung 14.2). Mit steigender Konzentration nimmt die Häufigkeit mit der die Reaktantenteilchen aufeinander stoßen zu. Eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit ist die Folge.
- 3 Die Temperatur, bei der die Reaktion stattfindet.** Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion steigt, wenn die Temperatur steigt, da die kinetische Energie der Reaktanten erhöht wird.
- 4 Die Anwesenheit eines Katalysators.** Katalysatoren sind Stoffe, die Reaktionsgeschwindigkeiten erhöhen, ohne selbst verbraucht zu werden. Katalysatoren spielen in unserem Leben eine entscheidende Rolle. Die Physiologie der meisten Lebewesen hängt von *Enzymen* ab, Proteinmoleküle, die als

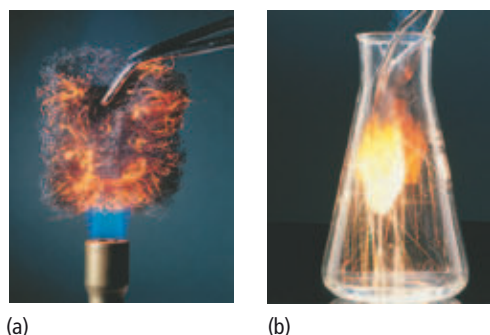


Abbildung 14.2: Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. (a) Wenn Stahlwolle an der Luft erhitzt wird, glüht sie rot, oxidiert aber langsam. (b) Wenn die rot glühende Stahlwolle in eine Atmosphäre aus reinem Sauerstoff gebracht wird, brennt sie heftig.

Katalysatoren wirken und die Geschwindigkeiten spezifischer biochemischer Reaktionen erhöhen.

14.2 Reaktionsgeschwindigkeiten

Die *Geschwindigkeit* eines Ereignisses ist als die *Änderung* definiert, die in einem bestimmten *Zeitintervall* stattfindet.

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion – die Reaktionsgeschwindigkeit – ist die Änderung der Konzentration von Reaktanten oder Produkten pro Zeiteinheit. Daher sind die Einheiten für Reaktionsgeschwindigkeit gewöhnlich Mol pro Liter und Sekunde [mol/(L × s)] – das heißt, die Änderung in der Konzentration (gemessen in Mol pro Liter) geteilt durch ein Zeitintervall (Sekunden).

Sehen wir uns einmal eine einfache hypothetische Reaktion $A \longrightarrow B$ an, die ► Abbildung 14.3 darstellt. Jede rote Kugel steht für 0,01 mol A und jede blaue Kugel steht für 0,01 mol B. Nehmen wir an, dass der Behälter ein Volumen von 1,00 L hat. Zu Beginn der Reaktion haben wir 1,00 mol A, daher ist die Konzentration 1,00 mol/L = 1,00 M. Nach 20 s ist die Konzentration von A auf 0,54 mol/L gesunken, während die von B auf 0,46 mol/L gestiegen ist. Die Summe der Konzentrationen ist noch immer 1,00 mol/L, weil 1 mol B für jedes mol A erzeugt wird, das reagiert. Nach 40 s ist die Konzentration von A 0,30 mol/L und die von B ist 0,70 mol/L.

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion kann entweder als die Geschwindigkeit des Verbrauchs von Reaktant A oder als die Geschwindigkeit der Bildung von Produkt B ausgedrückt werden. Die *durchschnittliche* Geschwindigkeit der Bildung von B über ein bestimmtes Zeitintervall wird durch die Änderung der Konzentration von B geteilt durch die Änderung der Zeit gegeben:

$$\text{Durchschnittliche Geschwindigkeit der Bildung von B} = \frac{\text{Änderung der Konzentration von B}}{\text{Änderung der Zeit}} = \frac{[\text{B}] \text{ bei } t_2 - [\text{B}] \text{ bei } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} \quad (14.1)$$

Wir verwenden Klammern um eine chemische Formel, wie in [B], um die Konzentration der Substanz in mol/L anzugeben. Alternativ kann man auch $c(\text{B})$ für die Konzentration von B schreiben. Der griechische Buchstabe Delta Δ wird als „Änderung von“ gelesen. Die durchschnittliche Geschwindigkeit der Bildung von B über das Intervall 20 s vom Beginn der Reaktion an ($t_1 = 0$ s zu $t_2 = 20$ s) wird gegeben durch:

$$\text{Durchschnittliche Geschwindigkeit} = \frac{0,46 \text{ mol/L} - 0,00 \text{ mol/L}}{20 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 2,3 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{s}}$$

Wir könnten gleichermaßen die Geschwindigkeit der Reaktion im Hinblick auf die Änderung der Konzentration des Reaktanten A ausdrücken. In diesem Fall würden wir die Geschwindigkeit des Verbrauchs von A beschreiben, was wir ausdrücken als:

$$\text{Durchschnittliche Geschwindigkeit des Verbrauchs von A} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} \quad (14.2)$$

Beachten Sie das Minuszeichen in dieser Gleichung. Als Konvention werden *Geschwindigkeiten immer als positive Größen ausgedrückt*. Weil [A] über die Zeit abnimmt, ist $\Delta[\text{A}]$ eine negative Zahl. Wir brauchen das Minuszeichen, um das negative $\Delta[\text{A}]$ in eine positive Geschwindigkeit umzuwandeln. Da ein Molekül A für jedes Molekül B, das sich bildet, verbraucht wird, ist die durchschnittliche Geschwindigkeit des Verbrauchs von A gleich der durchschnittlichen Geschwindigkeit der Bildung von B, wie die folgende Berechnung zeigt:

$$\text{Durchschnittliche Geschwindigkeit} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{0,54 \text{ mol/L} - 1,00 \text{ mol/L}}{20 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 2,3 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{s}}$$

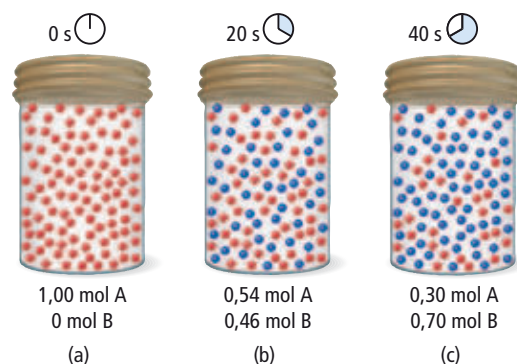


Abbildung 14.3: Zeitlicher Verlauf einer hypothetischen Reaktion $A \longrightarrow B$. Jede rote Kugel stellt 0,01 mol A dar, jede blaue Kugel stellt 0,01 mol B dar und das Gefäß hat ein Volumen von 1,00 L. (a) Zum Zeitpunkt Null enthält das Gefäß 1,00 mol A (100 rote Kugeln) und 0 mol B (keine blauen Kugeln). (b) Nach 20 s enthält das Gefäß 0,54 mol A und 0,46 mol B. (c) Nach 40 s enthält das Gefäß 0,30 mol A und 0,70 mol B.

MERKE !

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion wird durch die Änderung der Konzentration der beteiligten Stoffe in einem bestimmten Zeitintervall charakterisiert.

Zeit, t (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (mol/L)	Durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit ($\frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{s}}$)
0,0	0,1000	
50,0	0,0905	$1,9 \times 10^{-4}$
100,0	0,0820	$1,7 \times 10^{-4}$
150,0	0,0741	$1,6 \times 10^{-4}$
200,0	0,0671	$1,4 \times 10^{-4}$
300,0	0,0549	$1,22 \times 10^{-4}$
400,0	0,0448	$1,01 \times 10^{-4}$
500,0	0,0368	$0,80 \times 10^{-4}$
800,0	0,0200	$0,560 \times 10^{-4}$
10.000	0	

Tabelle 14.1: Geschwindigkeitsdaten für die Reaktion von $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ mit Wasser.

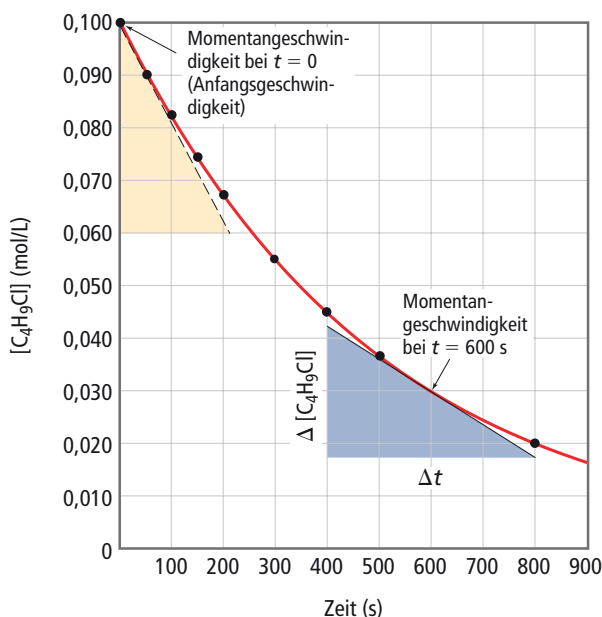
Abbildung 14.4: Konzentration von Chlorbutan ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$) als Funktion der Zeit. Die Punkte stellen die experimentellen Daten aus den ersten zwei Spalten von ► Tabelle 14.1 dar. Die Reaktionsgeschwindigkeit zu einem beliebigen Zeitpunkt ergibt sich aus der Steigung der Tangente an die Kurve zu diesem Zeitpunkt. Weil $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ verbraucht wird, ist die Reaktionsgeschwindigkeit gleich dem negativen Wert der Steigung.

Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit

Betrachten wir jetzt eine tatsächlich ablaufende chemische Reaktion, nämlich die Reaktion, die stattfindet, wenn Chlorbutan ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$) in Wasser gegeben wird. Die gebildeten Produkte sind Butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) und Salzsäure:



Nehmen Sie an, dass wir eine 0,1000 M wässrige Lösung von $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ herstellen und dann die Konzentration von $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Zeit Null messen und dabei die in den ersten beiden Spalten von ► Tabelle 14.1 gezeigten Daten sammeln. Wir können dann diese Daten nutzen, um die durchschnittliche Geschwindigkeit des Verbrauchs von $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ über die Intervalle zwischen den Messungen zu berechnen. Diese Geschwindigkeiten zeigt die dritte Spalte. Beachten Sie, dass die durchschnittliche Geschwindigkeit über jedes 50-Sekundenintervall für die ersten Messungen abnimmt und dann über noch größere Intervalle in den restlichen Messungen weiter abnimmt. Die Änderung der Geschwindigkeit bei ablaufender Reaktion ist in ► Abbildung 14.4 zu sehen. Sie erkennen, dass die Steigung der Kurve mit der Zeit abnimmt, was eine abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet.



Die in ► Abbildung 14.4 gezeigte Grafik ist besonders nützlich, weil sie uns ermöglicht, die **Momentangeschwindigkeit** zu ermitteln, die Geschwindigkeit zu einem bestimmten Augenblick in der Reaktion. Die Momentangeschwindigkeit wird aus der Steigung (oder Tangente) dieser Kurve am betreffenden Punkt bestimmt. Wir haben in ► Abbildung 14.4 zwei Tangenten gezeichnet, eine bei $t=0$ und die andere bei $t=600$ s. Die Steigungen dieser Tangenten geben die Momentangeschwindigkeiten zu diesen Zeitpunkten an.* Um zum Beispiel die Momentangeschwindigkeit bei 600 s zu bestimmen, zeichnen wir die Tangente zur Kurve zu dieser Zeit und erstellen dann horizontale und vertikale Linien, um das gezeigte rechtwinkelige Dreieck zu bilden. Die Steigung ist das Verhältnis der Länge der vertikalen Seite zur Länge der horizontalen Seite:

* Online können Sie sich die Methode der grafischen Bestimmung von Steigungen noch einmal ansehen. Die durchschnittliche Geschwindigkeit nähert sich der Momentangeschwindigkeit an, wenn sich das Zeitintervall Null nähert. Dieser Grenzwert wird in der Schreibweise der Mathematik als $-d[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]/dt$ dargestellt.

$$\text{Momentangeschwindigkeit} = \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = -\frac{(0,017 - 0,042) \text{ mol/L}}{(800 - 400) \text{ s}} = 6,2 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{s}}$$

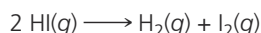
Im folgenden Text bedeutet der Begriff „Geschwindigkeit“ die „Momentangeschwindigkeit“, wenn nicht anders angegeben. Die Momentangeschwindigkeit bei $t = 0$ nennt man die *Anfangsgeschwindigkeit* der Reaktion.

Reaktionsgeschwindigkeiten

Während unserer früheren Behandlung der hypothetischen Reaktion $\text{A} \longrightarrow \text{B}$ sahen wir, dass aus stöchiometrischen Gründen die Geschwindigkeit des Verbrauchs von A gleich der Geschwindigkeit der Bildung von B sein muss. Das gleiche gilt für die ► Gleichung 14.3, so dass 1 mol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ für jedes verbrauchte Mol $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ erzeugt wird. Daher ist die Geschwindigkeit der Bildung von $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ gleich der Geschwindigkeit des Verbrauchs von $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$:

$$\text{Geschwindigkeit} = -\frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]}{\Delta t}$$

Was geschieht, wenn die stöchiometrischen Beziehungen nicht eins zu eins sind? Betrachten Sie zum Beispiel die folgende Reaktion:



Wir können die Geschwindigkeit des Verbrauchs von HI oder die Geschwindigkeit der Bildung von H_2 oder I_2 messen. Weil 2 mol HI für jedes Mol H_2 oder I_2 verbraucht wird, das sich bildet, ist die Geschwindigkeit des Verbrauchs von HI das Zweifache der Geschwindigkeit der Bildung von H_2 oder I_2 . Um die Geschwindigkeiten gleichzusetzen, müssen wir die Geschwindigkeit des Verbrauchs von HI durch 2 teilen (sein stöchiometrischer Koeffizient in der ausgeglichenen chemischen Gleichung):

$$\text{Geschwindigkeit} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

In der Regel wird für die Reaktion



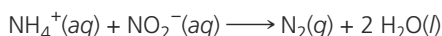
die Geschwindigkeit gegeben durch

$$\text{Geschwindigkeit} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t} \quad (14.4)$$

Wenn wir von der Geschwindigkeit einer Reaktion sprechen, ohne einen bestimmten Reaktanten oder ein bestimmtes Produkt anzugeben, meinen wir es in diesem Sinn.*

14.3 Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit

Eine Möglichkeit, den Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, besteht darin zu bestimmen, wie die Geschwindigkeit bei Beginn einer Reaktion (die Anfangsgeschwindigkeit) von den Ausgangskonzentrationen abhängt. Um diese Vorgehensweise zu zeigen, betrachten wir die folgende Reaktion:



* Gleichung 14.4 trifft nicht zu, wenn andere Substanzen als C und D in bedeutenden Mengen im Verlaufe der Reaktion gebildet worden sind. Alle Reaktionen, deren Geschwindigkeiten wir in diesem Kapitel betrachten, folgen ► Gleichung 14.4.

Übungsbeispiel 14.1: (Lösung online) Geschwindigkeiten, mit denen sich Produkte bilden, und Reaktanten verbraucht werden

(a) In welchem Zusammenhang steht die Geschwindigkeit, mit der Ozon verbraucht wird, mit der Geschwindigkeit, mit der Disauerstoff in der Reaktion $2 \text{ O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{ O}_2(\text{g})$ gebildet wird? (b) Wenn die Geschwindigkeit, mit der O_2 gebildet wird ($\Delta[\text{O}_2]/\Delta t$), in einem bestimmten Moment $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{L} \times \text{s})$ ist, mit welcher Geschwindigkeit ($-\Delta[\text{O}_3]/\Delta t$) wird O_3 verbraucht?

A 1 Die Zersetzung von N_2O_5 läuft gemäß der folgenden Gleichung ab: $2 \text{ N}_2\text{O}_5(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{ NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Wenn die Zersetzungsgeschwindigkeit von N_2O_5 in einem bestimmten Augenblick in einem Reaktionsgefäß $4,2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{L} \times \text{s})$ ist, was ist dann die Geschwindigkeit der Bildung von (a) NO_2 , (b) O_2 ?

Experiment Nummer	Anfangskonzentration NH_4^+ (mol/L)	Anfangskonzentration NO_2^- (mol/L)	Beobachtete Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (mol/L $\times$ s)
1	0,0100	0,200	$5,4 \times 10^{-7}$
2	0,0200	0,200	$10,8 \times 10^{-7}$
3	0,0400	0,200	$21,5 \times 10^{-7}$
4	0,0600	0,200	$32,3 \times 10^{-7}$
5	0,200	0,0202	$10,8 \times 10^{-7}$
6	0,200	0,0404	$21,6 \times 10^{-7}$
7	0,200	0,0606	$32,4 \times 10^{-7}$
8	0,200	0,0808	$43,3 \times 10^{-7}$

Tabelle 14.2: Geschwindigkeitsdaten für die Reaktion von Ammoniumionen mit Nitriten in Wasser bei 25 °C.

Wir können die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit ermitteln, indem wir die Konzentration von NH_4^+ oder NO_2^- oder das Volumen des gebildeten N_2 als eine Funktion der Zeit messen. Da die stöchiometrischen Koeffizienten von NH_4^+ , NO_2^- und N_2 alle gleich sind, werden auch alle diese Geschwindigkeiten gleich sein.

► Tabelle 14.2 zeigt die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene Ausgangskonzentrationen von NH_4^+ und NO_2^- . Diese Daten zeigen, dass sich bei Änderung von $[\text{NH}_4^+]$ oder $[\text{NO}_2^-]$ die Reaktionsgeschwindigkeit ändert. Sie sehen, dass, wenn wir $[\text{NH}_4^+]$ verdoppeln, während wir $[\text{NO}_2^-]$ konstant halten, sich die Geschwindigkeit verdoppelt (vergleichen Sie Versuch 1 und 2). Wird $[\text{NH}_4^+]$ um einen Faktor von 4 erhöht und $[\text{NO}_2^-]$ unverändert gelassen (vergleichen Sie Versuche 1 und 3), ändert sich die Geschwindigkeit um einen Faktor von 4 und so weiter. Diese Ergebnisse zeigen an, dass die Geschwindigkeit proportional zu $[\text{NH}_4^+]$ ist. Wenn $[\text{NO}_2^-]$ entsprechend verändert wird, während $[\text{NH}_4^+]$ konstant gehalten wird, wird die Geschwindigkeit auf die gleiche Weise beeinflusst. Damit ist die Geschwindigkeit direkt proportional zur Konzentration von NO_2^- . Wir können die Art und Weise, in der die Geschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktanten NH_4^+ und NO_2^- abhängt, durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-] \quad (14.5)$$

Eine Gleichung wie ► Gleichung 14.5, die angibt, wie die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktanten abhängt, wird als **Geschwindigkeitsgesetz** bezeichnet.

Für eine allgemeine Reaktion



hat das Geschwindigkeitsgesetz in der Regel die Form

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \quad (14.6)$$

Die Konstante k im Geschwindigkeitsgesetz wird **Geschwindigkeitskonstante** genannt. Die Größe von k ändert sich mit der Temperatur. Die Exponenten m und n sind oft kleine ganze Zahlen (meist 0, 1 oder 2).

Wenn wir das Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion und die Reaktionsgeschwindigkeit für gegebene Reaktantenkonzentrationen kennen, können wir den Wert der Geschwindigkeitskonstanten k berechnen. Durch Verwendung der Daten in ► Tabelle 14.2 und der Ergebnisse aus Versuch 1 können wir zum Beispiel in ► Gleichung 14.5 einsetzen

$$5,4 \times 10^{-7} \text{ mol/(L} \times \text{s)} = k(0,0100 \text{ mol/L})(0,200 \text{ mol/L})$$

MERKE !

Das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion beschreibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Reaktanten. Es enthält als Proportionalitätsfaktor eine temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante.

Lösen wir nach k auf, erhalten wir:

$$k = \frac{5,4 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \times \text{s}}{(0,0100 \text{ mol/L})(0,200 \text{ mol/L})} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ L / (mol} \times \text{s)}$$

Sie können überprüfen, ob der gleiche Wert von k über eines der anderen experimentellen Ergebnisse aus ► Tabelle 14.2 erhalten wird.

Sobald wir das Geschwindigkeitsgesetz und den Wert der Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion haben, können wir die Reaktionsgeschwindigkeit für jede Konzentration berechnen. Anhand von ► Gleichung 14.5 und $k = 2,7 \times 10^{-4} \text{ L/(mol} \times \text{s)}$ können wir zum Beispiel die Geschwindigkeit für $[\text{NH}_4^+] = 0,100 \text{ mol/L}$ und $[\text{NO}_2^-] = 0,100 \text{ mol/L}$ berechnen.

$$\begin{aligned} \text{Reaktionsgeschwindigkeit} &= (2,7 \times 10^{-4} \text{ L/(mol} \times \text{s)})(0,100 \text{ mol/L})(0,100 \text{ mol/L}) \\ &= 2,7 \times 10^{-6} \text{ mol/(L} \times \text{s)} \end{aligned}$$

Exponenten im Geschwindigkeitsgesetz

Die Geschwindigkeitsgesetze für die meisten Reaktionen haben die allgemeine Form

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k[\text{Reaktant 1}]^m[\text{Reaktant 2}]^n \dots \quad (14.7)$$

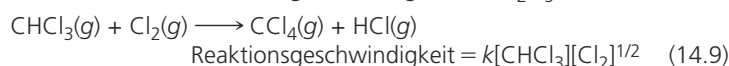
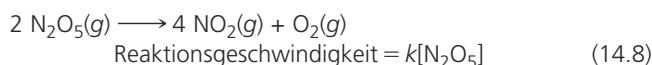
Die Exponenten m und n in einem Geschwindigkeitsgesetz werden **Reaktionsordnungen** genannt. Betrachten wir zum Beispiel erneut das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion von NH_4^+ mit NO_2^- :

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

Weil der Exponent von $[\text{NH}_4^+]$ 1 ist, ist die Geschwindigkeit bezüglich NH_4^+ *erster Ordnung*. Die Geschwindigkeit ist also auch bezüglich NO_2^- erster Ordnung. Der Exponent „1“ wird in Geschwindigkeitsgesetzen nicht geschrieben. Die **Gesamtreaktionsordnung** ist die Summe der Ordnungen bezüglich jedes Reaktanten im Geschwindigkeitsgesetz. Daher hat dieses Geschwindigkeitsgesetz eine Gesamtreaktionsordnung von $1 + 1 = 2$ und die Reaktion ist *insgesamt zweiter Ordnung*.

Die Exponenten in einem Geschwindigkeitsgesetz geben an, wie die Geschwindigkeit durch die Konzentration jedes Reaktanten beeinflusst wird. Weil die Geschwindigkeit, mit der NH_4^+ mit NO_2^- reagiert, davon abhängt, dass $[\text{NH}_4^+]$ zur ersten Potenz erhoben wird, verdoppelt sich die Geschwindigkeit, wenn sich $[\text{NH}_4^+]$ verdoppelt, verdreifacht sie sich, wenn sich $[\text{NH}_4^+]$ verdreifacht, und so weiter. Verdopplung oder Verdreifachung von $[\text{NO}_2^-]$ verdoppelt oder verdreifacht ebenfalls die Geschwindigkeit. Wenn ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung im Hinblick auf einen Reaktanten $[\text{A}]^2$ ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei Verdopplung der Konzentration dieser Substanz vervierfacht ($[2]^2 = 4$), während bei Verdreifachung der Konzentration die Geschwindigkeit um das Neunfache zunimmt ($[3]^2 = 9$).

Es folgen einige zusätzliche Beispiele für Geschwindigkeitsgesetze:



Obwohl die Exponenten in einem Geschwindigkeitsgesetz manchmal identisch zu den Koeffizienten in der ausgeglichenen Gleichung sind, ist dies nicht unbedingt der Fall, wie wir in ► Gleichungen 14.8 und 14.9 sehen. Die *Werte dieser Exponenten müssen experimentell bestimmt werden*. In den meisten Geschwin-

MERKE !

Die Exponenten der Konzentrationen im Geschwindigkeitsgesetz geben die Ordnung der Reaktion in Bezug auf den jeweiligen Reaktanten an. Die Gesamtreaktionsordnung entspricht der Summe aller Exponenten aller im Geschwindigkeitsgesetz vorkommenden Konzentrationen.

Copyright

Daten, Texte, Design und Grafiken dieses eBooks, sowie die eventuell angebotenen eBook-Zusatzdaten sind urheberrechtlich geschützt. Dieses eBook stellen wir lediglich als **persönliche Einzelplatz-Lizenz** zur Verfügung!

Jede andere Verwendung dieses eBooks oder zugehöriger Materialien und Informationen, einschließlich

- der Reproduktion,
- der Weitergabe,
- des Weitervertriebs,
- der Platzierung im Internet, in Intranets, in Extranets,
- der Veränderung,
- des Weiterverkaufs und
- der Veröffentlichung

bedarf der **schriftlichen Genehmigung** des Verlags. Insbesondere ist die Entfernung oder Änderung des vom Verlag vergebenen Passwortschutzes ausdrücklich untersagt!

Bei Fragen zu diesem Thema wenden Sie sich bitte an: info@pearson.de

Zusatzdaten

Möglicherweise liegt dem gedruckten Buch eine CD-ROM mit Zusatzdaten bei. Die Zurverfügungstellung dieser Daten auf unseren Websites ist eine freiwillige Leistung des Verlags. **Der Rechtsweg ist ausgeschlossen.**

Hinweis

Dieses und viele weitere eBooks können Sie rund um die Uhr und legal auf unserer Website herunterladen:

<http://ebooks.pearson.de>