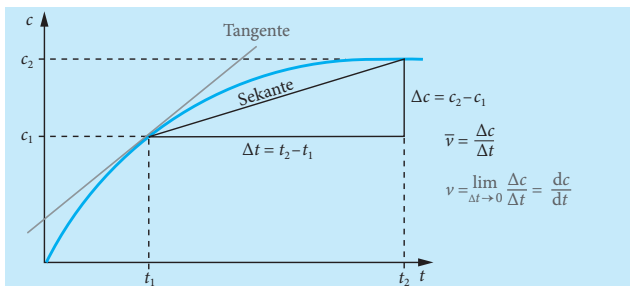


Wird das Zeitintervall Δt sehr klein, so nähert sich die Sekante der Tangente bzw. die Durchschnittsgeschwindigkeit der Momentangeschwindigkeit an.



Mittlere Geschwindigkeit \bar{v} im Zeitabschnitt Δt und momentane Geschwindigkeit v im Zeitpunkt t_1 .

Geschwindigkeitsgesetz und Geschwindigkeitskonstante

Die Geschwindigkeitsgesetze chemischer Reaktionen müssen **immer experimentell** bestimmt werden. Sie lassen sich nicht aus der Reaktionsgleichung ablesen. In den meisten Fällen sind Reaktionsgeschwindigkeiten abhängig von den Konzentrationen der Edukte – in welchem Maß, muss experimentell ermittelt werden.

Beispiel: $v = k \cdot c(A) \cdot c(B)$

Hier liegen beide Konzentrationen jeweils in der 1. Potenz vor. Der Proportionalitätsfaktor k zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit v und dem konzentrationsabhängigen Term $c(A) \cdot c(B)$ heißt **Geschwindigkeitskonstante**. Sie ist abhängig von der Temperatur, aber unabhängig von der Konzentration der Partner. Die Geschwindigkeitskonstante ist für eine Reaktion eine charakteristische Größe, die in entsprechenden Tabellen nachgeschlagen werden kann.

Eine solche Gleichung für die Geschwindigkeit einer Reaktion in Abhängigkeit von der Konzentration wird **Geschwindigkeitsgesetz** der Reaktion genannt.

► Geschwindigkeitsgesetz

Das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion lässt sich nur **experimentell** bestimmen; es ist nicht aus der Reaktionsgleichung ableitbar. Allgemein hat es die Form

$$v = k \cdot c^x(A) \cdot c^y(B) \cdot c^z(C) \dots$$

Bei der Suche nach dem genauen Ablauf einer Reaktion (Reaktionsmechanismus) sind Geschwindigkeitsgesetze wichtig. Wird ein Mechanismus für eine Reaktion vermutet, muss geprüft werden, ob dieser im Einklang mit dem experimentell bestimmten Geschwindigkeitsgesetz steht.

Die Reaktionsordnung

Die gesuchte Reaktionsordnung einer Reaktion ist die Summe der Ordnungen bzgl. aller beteiligten Substanzen. Sie muss nicht ganzzahlig sein und sie kann auch null betragen.

Hat das Geschwindigkeitsgesetz die allgemeine Form

$$v = k \cdot c^x(A) \cdot c^y(B) \cdot c^z(C) \dots,$$

so ergibt sich damit eine Gesamtreaktionsordnung n von

$$n = x + y + z + \dots$$

Die Reaktionsordnung lässt sich grundsätzlich nicht aus der Reaktionsgleichung ablesen. Wie in der folgenden Tabelle gezeigt, sind bei Reaktionen ähnlicher Stöchiometrie unterschiedliche Zeitgesetze und damit unterschiedliche Reaktionsordnungen möglich.

Beispiele für Reaktionen mit unterschiedlicher Reaktionsordnung

Reaktion	Geschwindigkeitsgesetz	Reaktionsordnung
$2 \text{ N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{ NO}_2 + \text{O}_2$	$v = k \cdot c^1(\text{N}_2\text{O}_5)$	1
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	$v = k \cdot c^{1,5}(\text{CH}_3\text{CHO})$	1,5
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{ HBr}$	$v = k \cdot c^1(\text{H}_2) \cdot c^{0,5}(\text{Br}_2)$	1,5
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{ HI}$	$v = k \cdot c^1(\text{H}_2) \cdot c^1(\text{I}_2)$	2

Es gibt auch Reaktionen 0. Ordnung; ihr Zeitgesetz lautet dann $v = k$. Damit ist bei solchen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von den Stoffkonzentrationen.

Reaktionen, die in einem Schritt ablaufen nennt man **Elementarreaktionen**. Bei solchen Reaktionen kann man aus der Reaktionsgleichung auf die Reaktionsordnung schließen. Die meisten Reaktionen laufen allerdings über (mehrere) Zwischenschritte ab, es laufen sozusagen mehrere Elementarreaktionen nacheinander ab. In einem solchen Fall ist die langsamste Reaktion der **geschwindigkeitsbestimmende Schritt** der Gesamtreaktion. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist die nucleophile Substitution von *tert.*-Butylbromid mit Natronlauge; hier dissoziiert das organische Molekül im ersten Schritt in Ionen. Diese Elementarreaktion ist sehr langsam und bestimmt damit die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion (↑ S. 107).

Eine charakteristische Größe bei der Betrachtung von Reaktionen und ihren Geschwindigkeiten sind die sogenannten **Halbwertszeiten**. Darunter versteht man die Zeit, in der die Konzentration einer (Ausgangs-)Substanz auf die Hälfte ihres Anfangswertes c_0 abnimmt: $c(\text{A}) = \frac{c_0(\text{A})}{2}$. Je kleiner die Halbwertszeit, umso schneller läuft die Reaktion ab.

Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit

Folgende Faktoren beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit:

- Konzentration der Reaktionspartner
- Druck und Temperatur
- Gegenwart weiterer, an der Reaktion beteiligter Stoffe, die nicht in der Reaktionsgleichung aufgeführt sind, z. B. Katalysatoren.
- Chemische Eigenschaften der Reaktionspartner. Reaktionen zwischen neutralen Teilchen (Moleküle) sind meist viel langsamer als Reaktionen zwischen geladenen Teilchen (Ionen).

Kollisionstheorien (Stoßtheorie)

Nach der Kollisionstheorie erfolgt eine Reaktion immer durch den **wirksamen** Zusammenstoß von Teilchen. Ein wirksamer Zusammenstoß muss die folgenden Bedingungen erfüllen:

- Die Teilchen müssen in einer günstigen räumlichen Lage aufeinandertreffen.
- Die Teilchen müssen eine bestimmte Mindestenergie (kinetische Energie) aufweisen, damit eine Kollision zu einer Reaktion führt. Viele Reaktionen benötigen **Aktivierungsenergie** E_A , die in Form von Licht oder Wärme zugeführt wird.

Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Je größer die Teilchenanzahl, umso größer ist die Wahrscheinlichkeit für einen wirksamen Zusammenstoß von Teilchen bzw. umso mehr Teilchen können miteinander reagieren.

Damit folgt: Je höher die Konzentration, umso größer ist die Reaktionsgeschwindigkeit.

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Je höher die Temperatur, umso größer ist die kinetische Energie der Teilchen und damit auch die Wahrscheinlichkeit wirksamer Zusammenstöße. Damit folgt: Je höher die Temperatur, umso größer ist die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die RGT-Regel

Aus der Erfahrung ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel: Bei vielen Reaktionen verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Temperatur um 10 K (10 °C) erhöht wird.

Die Arrhenius-Gleichung

Der Chemiker Arrhenius (1859–1927) erkannte den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k , der Temperatur und der Aktivierungsenergie. Die sog. Arrhenius-Gleichung lautet:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad \text{bzw.} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T}$$

A = Stoßfaktor

R = allg. Gaskonstante (= 8,314 J · mol⁻¹ · K⁻¹)

T = Temperatur

E_A = Aktivierungsenergie

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Oberfläche

Bei einem heterogenen Reaktionsgemisch (nicht alle Reaktionspartner befinden sich in der gleichen Phase), können nur Teilchen reagieren, die an der Grenzfläche zusammenstoßen. Je größer der **Zerteilungsgrad** (die zur Reaktion bereite Oberfläche), desto größer ist die Wahrscheinlichkeit für Zusammenstöße von Teilchen.