

Kapitel 6

Chemische Kinetik

- 6.1 Prinzip & Grundbegriffe
- 6.2 Zeitgesetze
 - Reaktionen erster Ordnung
 - Reaktionen pseudo-1.-Ordnung
- 6.3 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit
- 6.4 Spektralphotometrie, LAMBERT-BEER'sches Gesetz
- 6.5 Polarimetrie

Relevante Praktikumsversuche: - Versuch Nr. 8: Zerfall des Trisoxalatomanganat(III)-Ions
- Versuch Nr. 9: Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers

6. Chemische Kinetik

6.1 Prinzip & Grundbegriffe

- Die **Kinetik** beschäftigt sich, anders als die Gleichgewichtsthermodynamik, mit Systemen und/oder **Prozessen, die nicht im Gleichgewicht** sind. Im Zentrum steht die Untersuchung des zeitlichen Ablaufs und letztlich der Geschwindigkeit solcher Prozesse.
 - Ein System kann z.B. außerhalb des Gleichgewichtszustandes sein, weil Materie und/oder Energie zwischen System und Umgebung oder innerhalb des Systems transportiert werden. Diese Phänomene werden in der Physikalischen Chemie als **Transportprozesse** bezeichnet. Mit ihnen beschäftigt sich die **physikalische Kinetik**. Zu den Transportprozessen gehören u.a.:
 - Diffusion
 - Wärmeleitfähigkeit
 - Elektrische Leitfähigkeit
 - Viskosität
 - Ein System kann sich auch dann außerhalb des Gleichgewichtszustandes befinden, wenn kein Materie- oder Energietransport stattfindet, nämlich dann, wenn Stoffe im System **chemische Reaktionen** eingehen.
- ➔ Die Untersuchung der **Geschwindigkeit und der Mechanismen chemischer Reaktionen** ist Gegenstand der **chemischen Kinetik**. Dazu werden u.a. **Zeitgesetze** aufgestellt.

6. Chemische Kinetik

6.1 Prinzip & Grundbegriffe

- Jede beliebige Reaktion lässt sich allgemein formulieren als:



- Dabei sind ν_i die **stöchiometrischen Koeffizienten**. Sie sind ganze Zahlen. Für die Edukte A,B,... gilt $\nu_i < 0$ und für die Produkte C,D,... entsprechend $\nu_i > 0$.
- Mit fortschreitender Reaktion ändern sich die Stoffmengen aller Reaktanden. Diese Zeitabhängigkeit kann man für die beteiligten Stoffe folgendermaßen ausdrücken:

$$\frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \cdot \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \cdot \frac{dn_D}{dt}$$

Die Stoffmengen ändern sich aufgrund der vorgegebenen Stöchiometrie der Reaktion nicht unabhängig voneinander.

- Um alle Reaktionspartner allgemein zu erfassen, führt man die **Reaktionslaufzahl** ξ ein. Sie beschreibt den Fortschritt der o.g. Reaktion als „Anzahl der Formelumsätze“, hat die Einheit mol und folgende Definition:

$$d\xi = \frac{1}{\nu_i} dn_i$$

- ➔ Das bedeutet folgendes: Ist $\Delta\xi = 1$, so ist die obige Reaktion einmal abgelaufen, d.h. ν_A mol von A und ν_B mol von B wurden zu ν_C mol von C und ν_D mol von D umgesetzt.

6. Chemische Kinetik

6.1 Prinzip & Grundbegriffe

- Die zeitliche Änderung der Reaktionslaufzahl ξ charakterisiert demnach den Fortschritt der Reaktion. Sie ist letztlich die **Definition der Reaktionsgeschwindigkeit**:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Manchmal spricht man hier auch von der **Umsatzgeschwindigkeit (engl.: „rate of conversion“)**.

- Ändert sich bei einer Reaktion das Gesamtvolumen des Systems nicht, kann man in die o.g. Gleichung das Volumen einführen und erhält:

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt}$$

- Konventionsgemäß schreibt man in kinetischen Gleichungen die Stoffmengenkonzentration der Reaktanden in eckigen Klammern, um Indizes zu sparen. Für unsere allgemeine Reaktion lautet der Ausdruck nun:

$$r = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{d[D]}{dt}$$

- ➔ Für die meisten Systeme ist V konstant oder seine Änderung vernachlässigbar klein, so dass man statt der zuvor definierten Reaktionsgeschwindigkeit mit der Größe r arbeitet. Dies ist die **Reaktionsvariable (engl. „rate of reaction“)**. Wegen der häufigen Verwendung wird oft auch r als Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet.

6. Chemische Kinetik

6.1 Prinzip & Grundbegriffe

- Damit hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von Temperatur, Druck und den Konzentrationen der Reaktanten ab. Das **Zeitgesetz** beschreibt diese Abhängigkeit und lautet ganz allgemein:

$$r = k(T, p) \cdot [A]^a [B]^b [C]^c [D]^d \dots$$

mit: $k(T, p)$ – **Geschwindigkeitskonstante** der Reaktion

a, b, c, d, \dots – partielle **Reaktionsordnungen** bezüglich der jeweiligen Stoffe

$$n = a + b + c + d$$

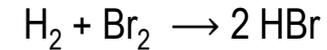
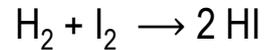
- Die Größe n ist nun die **Ordnung** der Reaktion.
- ➔ Die Bestimmung von Zeitgesetzen für wichtige Reaktionen und damit die Bestimmung von Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten ist eine der zentralen Aufgaben in der chemischen Kinetik.

6. Chemische Kinetik

6.1 Prinzip & Grundbegriffe

Vergleich von Beispielreaktionen:

Stöchiometrie:



**Reaktions-
geschwindigkeit:**

$$r = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt}$$

$$r = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$$

Zeitgesetz:

$$r = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

$$r = \frac{k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + j \cdot [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

- Obwohl beide Reaktionen die gleiche Stöchiometrie haben, sehen die zugehörigen Zeitgesetze völlig unterschiedlich aus.



Allein aus der Stöchiometrie einer Reaktion lässt sich das Zeitgesetz nicht ableiten!

- Man sieht außerdem folgendes:
 - Partielle Ordnungen können auch gebrochene Zahlen haben.
 - Manchmal lassen sich partielle Ordnung und/oder Gesamtordnung gar nicht angeben (rechtes Beispiel).
 - Die Einheit der Geschwindigkeitskonstanten hängt von der Form des Zeitgesetzes ab, denn die Reaktionsgeschwindigkeit hat die Einheit l/(mol·s).

6. Chemische Kinetik

6.1 Prinzip & Grundbegriffe

- Die Ableitung des Zeitgesetzes wäre dann möglich, wenn man die Reaktion in Elementarschritte zerlegt und für jeden einzelnen Elementarschritt das zugehörige Zeitgesetz formuliert.
- Jede chemische Reaktion besteht aus einer gewissen Zahl solcher **Elementarreaktionen**. Diese sind dadurch gekennzeichnet, dass Moleküle zusammenstoßen müssen, um miteinander zu reagieren. Die Gesamtheit aller Elementarreaktionen liefert den **Reaktionsmechanismus**.
- Der Begriff **Molekularität** beschreibt, wie viele Moleküle an einem Elementarschritt beteiligt sind. Man unterscheidet:

unimolekulare Reaktionen (unimolekularer Zerfall): $A \rightarrow B + C + \dots$

bimolekulare Reaktionen:
 $A + B \rightarrow C + \dots$
 $2 A \rightarrow C + \dots$

trimolekulare Reaktionen:
 $A + B + C \rightarrow D + \dots$
 $2 A + B \rightarrow C + \dots$
 $3 A \rightarrow B + \dots$

- Trimolekulare Elementarreaktionen sind bereits sehr unwahrscheinlich, da drei Moleküle zeitgleich an einem Ort aufeinandertreffen müssen, um zu reagieren. Noch höhermolekulare Reaktionen sind praktisch ausgeschlossen.
- ➔ Merke: Nur bei Elementarreaktionen stimmen Reaktionsordnung und Molekularität überein.
- Die meisten chemische Reaktionen bestehen aus vielen Elementarschritten. Daraus ergeben sich manchmal recht komplizierte Zeitgesetze wie im rechten Beispiel auf der vorigen Folie.

6. Chemische Kinetik

6.2 Zeitgesetze

- Man kann ein ganze Reihe verschiedenster Zeitgesetze finden, deren Komplexität sich nach der Zahl und Zusammensetzung der Elementarreaktionen richtet. So lassen sich unterscheiden:

Reaktionen ohne Rückreaktion

- Reaktionen nullter Ordnung
- Reaktionen 1. Ordnung
- Reaktionen 2. Ordnung
- Reaktionen 3. Ordnung
- Reaktionen n-ter Ordnung
- Folgereaktionen 1. Ordnung
- Parallelreaktionen 1. Ordnung

Reaktionen mit Rückreaktion

- Gleichgewichtsreaktionen mit Hin- und Rückreaktion 1. Ordnung
- Gleichgewichtsreaktionen 2. Ordnung
- Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht (MICHAELIS-MENTEN-Kinetik)

- In den Praktikumsversuchen Nr. 8 und Nr. 9 ist das Zeitgesetz für die untersuchten Reaktionen bereits bekannt. Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen der Reaktanden wird dann mit einer geeigneten Messmethode verfolgt, um die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion als Funktion von Temperatur und Konzentration zu ermitteln.

➔ Zerfall des Trisoxalatomanganat(III)-Ions:

Zeitgesetz 1. Ordnung

Messmethode: Spektralphotometrie

Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers:

Zeitgesetz pseudo-1.-Ordnung

Messmethode: Polarimetrie

Reaktionen erster Ordnung:

- Typische Beispiele für diese Reaktionsordnung sind u.a. **Zerfallsreaktionen:**

- Zerfall radioaktiver Isotope (physikalischer Vorgang)

- Zerfall von Molekülen in der Gasphase: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2 \text{O}_2$

- Zerfall des Trisoxalatomanganat(III)-Ions: $2 [\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow 2 [\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2 \text{CO}_2$

- Isomerisierungen (Kongorot): $\text{A} \rightarrow \text{A}'$

- Allgemein formuliert lautet die Reaktionsgleichung hierfür: $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C} + \dots$

- Die Geschwindigkeit, mit der die Konzentration des Eduktes A abnimmt (Minuszeichen!), ist hier immer proportional zur jeweils zum Zeitpunkt t noch vorhandenen Konzentration $[\text{A}](t)$:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{A}]$$

differentielles Zeitgesetz

- Zur Bestimmung des integrierten Zeitgesetzes erfolgt eine Variablentrennung:

$$\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k_1 dt$$

Reaktionen erster Ordnung:

- Diese Gleichung wird nun integriert. Die Integrationsgrenzen sind die Anfangskonzentration $[A]_0$ zum Zeitpunkt $t = 0$ und die Konzentration $[A]$ zu irgendeinem Zeitpunkt t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \int_0^t dt$$
$$\ln([A]) - \ln([A]_0) = -k_1 \cdot (t - 0)$$
$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k_1 \cdot t$$
$$\frac{[A]}{[A]_0} = \exp(-k_1 t)$$

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-k_1 t)$$

integriertes Zeitgesetz

- Für Reaktionen erster Ordnung zerfällt das Edukt A also exponentiell mit der Zeitkonstante k_1 .
- Die Einheit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 ist s^{-1} .

6. Chemische Kinetik

6.2 Zeitgesetze

- Der Konzentrations-Zeit-Verlauf lässt sich prinzipiell auf zwei Weisen darstellen. Entweder nutzt man direkt das Zeitgesetz (Abb. 6.1a) oder aber dessen linearisierte Form (Abb. 6.1b)

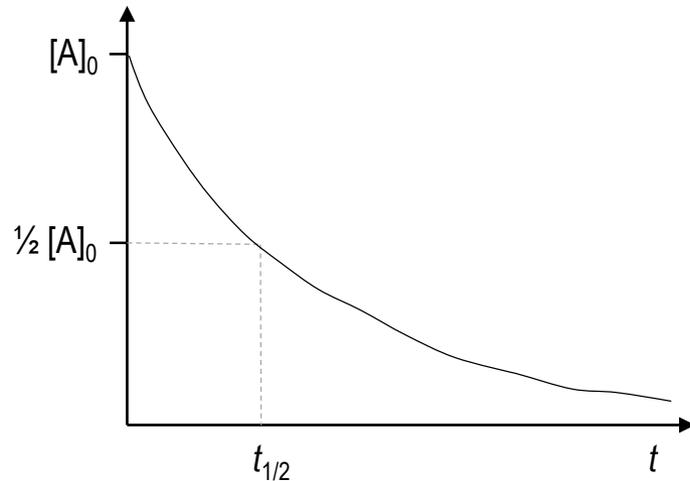


Abb. 6.1a: Zeitabhängigkeit der Konzentration einer Reaktion erster Ordnung.

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-k_1 t)$$

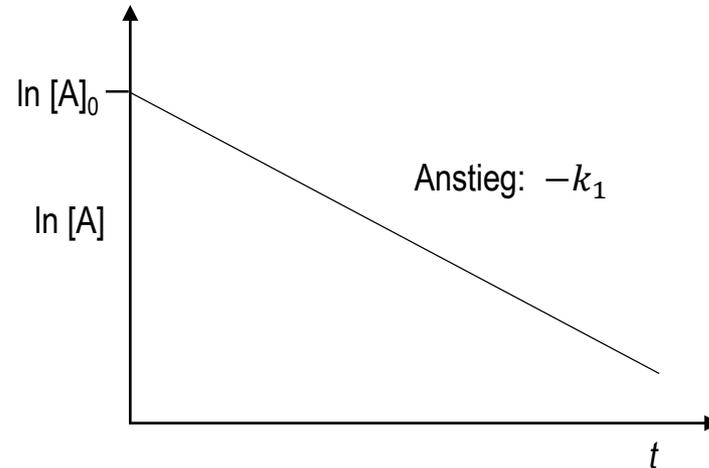


Abb. 6.1b: Zeitabhängigkeit der Konzentration einer Reaktion erster Ordnung in linearisierter Form.

$$\ln([A]) = \ln([A]_0) - k_1 \cdot t$$

- Vorteil der linearisierten Darstellung: Der Wert von k_1 lässt sich unmittelbar per linearer Regression ermitteln. Er entspricht dem Anstieg der Regressionsgeraden.
- Nachteil: Es sollten nur Messwerte aus dem anfänglich fallenden Teil der Kurve dazu genutzt werden, da diese nie die Konzentration $[A] = 0$ erreicht. Je nach verwendeter Messmethode (z.B. Spektralphotometrie) liegen die letzten Punkte u.U. im Detektorrauschen.

6. Chemische Kinetik

6.2 Zeitgesetze

Reaktionen erster Ordnung:

- Anhand des integrierten Zeitgesetzes und Abb. 6.1a wird klar: Die Reaktion läuft theoretisch unendlich lange ab, da nie die Konzentration $[A] = 0$ erreicht wird. Das bedeutet, dass die Zeit t als Größe in der Kinetik ungeeignet ist, um die Frage zu beantworten, wie „schnell“ eine Reaktion abläuft.

➔ Zur **Charakterisierung der Geschwindigkeit** chemischer Reaktionen nutzt man immer die **Geschwindigkeitskonstante k** oder als Zeitparameter die **Halbwertszeit $t_{1/2}$** .

Die Halbwertszeit ist die Zeit, zu der die Reaktionslaufzahl ξ den Wert $\frac{1}{2}$ annimmt. Die Konzentration des Eduktes A ist dann auf den Wert $[A]_0/2$, also die Hälfte der Anfangskonzentration abgesunken.

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-k_1 t)$$

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \cdot \exp(-k_1 t_{1/2})$$

$$\frac{1}{2} = \exp(-k_1 t_{1/2})$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k_1 t_{1/2}$$

$$\ln 1 - \ln 2 = -k_1 t_{1/2}$$

$$-\ln 2 = -k_1 t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

**Halbwertszeit einer Reaktion
erster Ordnung**

6. Chemische Kinetik

6.2 Zeitgesetze

Reaktionen erster Ordnung:

- Die Halbwertszeit einer Reaktion erster Ordnung ist unabhängig von der Anfangskonzentration $[A]_0$!
- Abb. 6.2 zeigt: Mit jedem Verstreichen der Halbwertszeit hat sich die Konzentration im Vergleich zum vorangegangenen Intervall jeweils halbiert.
- Dies hat Bedeutung für das natürliche Vorkommen radioaktiver Elemente in der Erdkruste, denn der radioaktive Zerfall folgt einem Zeitgesetz 1. Ordnung:

➔ Uran findet man noch heute in nennenswerten Mengen (Isotop ^{238}U : $t_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9$ Jahre)

Plutonium hingegen (Isotop ^{244}Pu : $t_{1/2} = 8 \cdot 10^7$ Jahre) kommt in der Natur nur noch in winzigsten Spuren vor. Das Isotop ^{239}Pu ($t_{1/2} = 24.110$ Jahre) stammt aus technischen Prozessen.

- **Faustregel:** Nach etwa zehnfacher Halbwertszeit sind 99,9% der Ausgangskonzentration $[A]_0$ zerfallen:

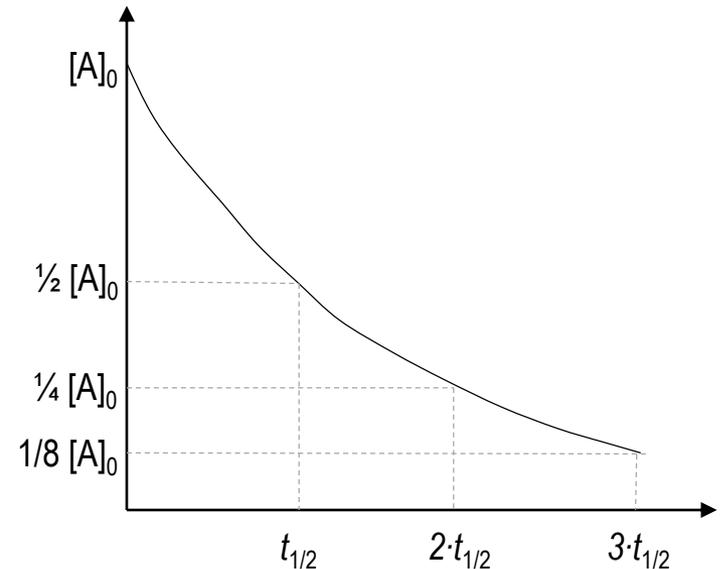


Abb. 6.2: Restkonzentrationen von A nach mehrmaligem Verstreichen der Halbwertszeit.

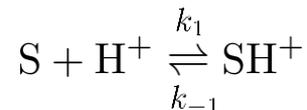
$$\begin{aligned} 0,001 \cdot [A]_0 &= [A]_0 \cdot \exp(-k_1 t) \\ t &= -\frac{1}{k_1} \cdot \ln 0,001 \\ \frac{t}{t_{1/2}} &= -\frac{\ln 0,001}{\ln 2} \approx 9,97 \end{aligned}$$

Reaktionen pseudo-1.-Ordnung:

- Dieser Fall liegt z.B. bei der Spaltung von Rohrzucker (Saccharose, S) in D-Glucose (G) und D-Fructose (F) vor. Diese Reaktion ist **säurekatalysiert**.



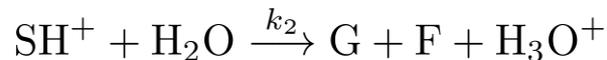
- Diese Reaktion lässt sich in wenige Elementarreaktionen zerlegen. Der eigentlichen Reaktion ist zunächst ein Gleichgewicht vorgelagert, in dem Saccharose protoniert wird:



- Die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion sei k_1 , diejenige der Rückreaktion k_{-1} . Die Gleichgewichtskonstante dieses Gleichgewichts lautet:

$$K = \frac{[\text{SH}^+]}{[\text{S}] \cdot [\text{H}^+]}$$

- Die Spaltung der Saccharose erfolgt durch den Angriff von H_2O . Diese Folgereaktion ist der langsamste und damit der **geschwindigkeitsbestimmende Schritt** der Reaktion:



- Für diese bimolekulare Elementarreaktion lautet das Zeitgesetz (2. Ordnung):

$$-\frac{d[\text{SH}^+]}{dt} = k_2 \cdot [\text{SH}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Reaktionen pseudo-1.-Ordnung:

- Da $k_2 \ll k_1, k_{-1}$ ist, wird die umgesetzte protonierte Saccharose SH^+ sofort aus S nachgebildet und man kann schreiben:

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = -\frac{d[\text{SH}^+]}{dt}$$

- Außerdem folgt mit der Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{[\text{SH}^+]}{[\text{S}] \cdot [\text{H}^+]}$:

$$[\text{SH}^+] = K \cdot [\text{S}] \cdot [\text{H}^+]$$

- Damit erhält man für die Spaltung der Saccharose folgenden Ausdruck:

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = -\frac{d[\text{SH}^+]}{dt} = k_2 \cdot K \cdot [\text{S}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

- Wasser liegt in hohem Überschuss vor ($[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol/l}$). Daher kann seine Konzentration als konstant angenommen werden. Die Protonen als Katalysator werden nach Ablauf der Reaktion wieder frei. Insgesamt ist also auch ihre Konzentration konstant. Mehrere konstante Größen können nun zu einer neuen Geschwindigkeitskonstante k zusammengefasst werden:

$$k = k_2 \cdot K \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

- Damit erhält man ein neues **Zeitgesetz pseudo-1.-Ordnung**: $-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k \cdot [\text{S}]$

6.3 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

- Erfahrungsgemäß hängt die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erheblich von der Temperatur ab. Bei steigender Temperatur verlaufen viele Reaktionen schneller.
- Anhand der bisher betrachteten Zeitgesetze ist klar, dass dieser Temperatureinfluss nur über die Geschwindigkeitskonstante erfolgen kann ($k = f(T)$).
- Der geläufigste und am häufigsten diskutierte Fall wurde von SVANTE ARRHENIUS (1859-1927, Nobelpreis 1903) empirisch gefunden:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

ARRHENIUS-Gleichung

- Die Parameter A und E_A werden als ARRHENIUS-Parameter der Reaktion bezeichnet.
 - A : präexponentieller Faktor
 - E_A : molare Aktivierungsenergie der Reaktion.
- Bestimmt man die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion bei verschiedenen Temperaturen, so lassen sich diese Parameter ermitteln. Zweckmäßig ist hierfür die linearisierte Form (vgl. Kapitel 1, Folie 36):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

6.3 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

- Eine Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ liefert eine Gerade, aus deren Anstieg die Aktivierungsenergie bestimmt werden kann. Dies ist der sogenannte **ARRHENIUS-Plot**.
- ➔ Eine große Aktivierungsenergie bedingt eine starke Temperaturabhängigkeit der Reaktion.
- Die Aktivierungsenergie lässt sich als diejenige Energie interpretieren, die die Teilchen beim Stoß überwinden müssen, um miteinander zu reagieren.
- Die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ einer Reaktion kann man auffassen als die Differenz der Aktivierungsenergien von Hin- und Rückreaktion.
- Das Maximum entspricht dabei dem aktivierten Komplex bzw. Übergangszustand während des Fortschreitens der Reaktion.
- Ist wie in Abb. 6.9 $E_{\text{Edukt}} > E_{\text{Produkt}}$, dann ist $\Delta_R H < 0$. Die Reaktion ist also exotherm. Für eine endotherme Reaktion gilt das Umgekehrte.

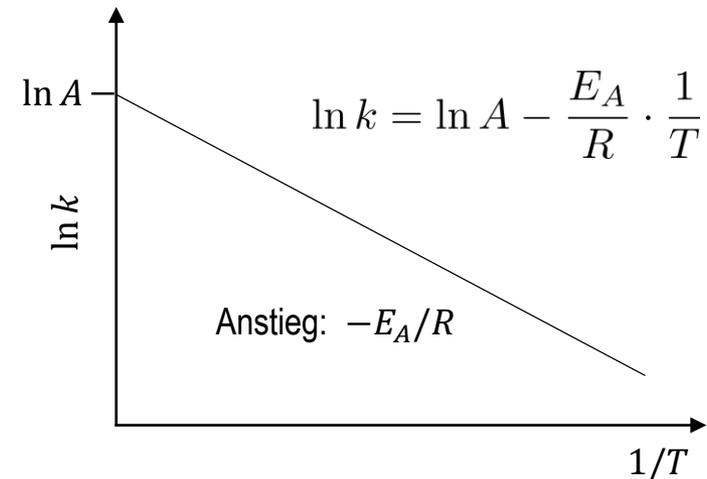


Abb. 6.3: Linearisierte Auftragung der ARRHENIUS-Gleichung.

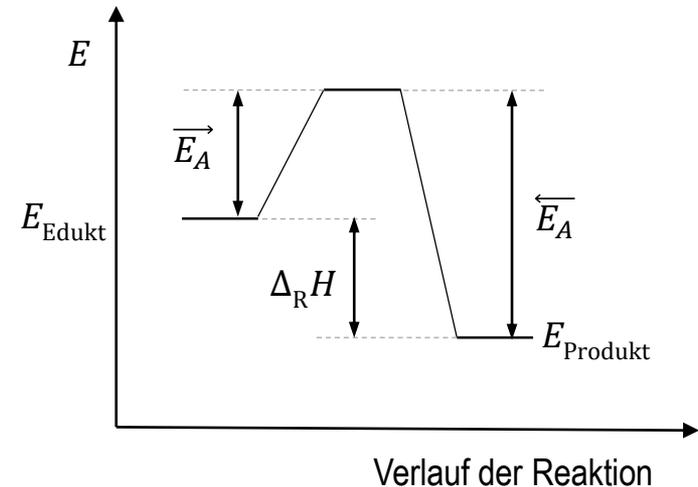
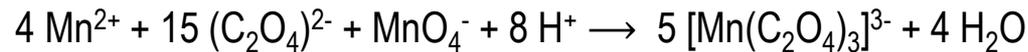


Abb. 6.4: Reaktionsenthalpie als Differenz der Aktivierungsenergien von Hin- und Rückreaktion.

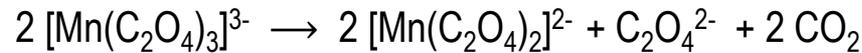
6. Chemische Kinetik

6.4 Spektralphotometrie

- Der Zerfall des Trisoxalatomanganat(III)-Ions ist eine Reaktion, die für einfache kinetische Untersuchungen bestens geeignet ist. Das Komplex-Ion bildet sich innerhalb weniger Sekunden bei Zugabe der Lösungen von MnSO_4 , Oxalsäure und KMnO_4 :



- Die auf der Minutenskala stattfindende Zerfallsreaktion folgt einem Zeitgesetz erster Ordnung:



orange

farblos

- Das orangebraune Trisoxalatomanganat(III)-Ion absorbiert die Komplementärfarbe blau. (Absorptionsmaximum bei $\lambda = 457 \text{ nm}$). Da das Zerfallsprodukt kein sichtbares Licht absorbiert, lässt sich dies ausnutzen, um die Reaktion quantitativ mittels **UV/VIS-Spektralphotometrie** zu verfolgen.

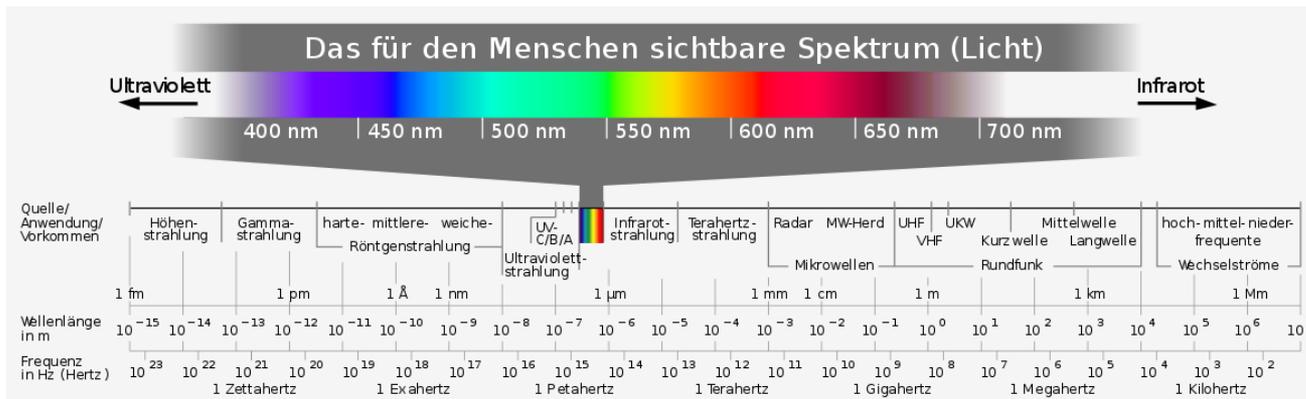


Abb. 6.5: Elektromagnetisches Spektrum.

Energie der Strahlung:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz:

- Es ist die Grundlage für die quantitative Messung.
- Tritt ein monochromatischer Lichtstrahl der Anfangsintensität I_0 durch Materie hindurch, wird er dabei abgeschwächt, d.h. die Lichtintensität sinkt auf den Wert I ab.
- Durchläuft der Strahl z.B. eine Küvette der Schichtdicke d , die eine lichtabsorbierende Substanz enthält, so ist die Schwächung dI der Intensität proportional zur Weglänge, zur Intensität und zur Konzentration $[A]$ der Substanz A in Lösung:

$$dI(\lambda, x) = -\alpha(\lambda) \cdot I(\lambda, x) \cdot [A] dx$$

- Durch Integration dieser Gleichung erhält man:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^d \alpha \cdot [A] dx$$

$$\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\alpha \cdot [A] \cdot d$$

$$\text{mit } T \equiv \frac{I}{I_0}$$

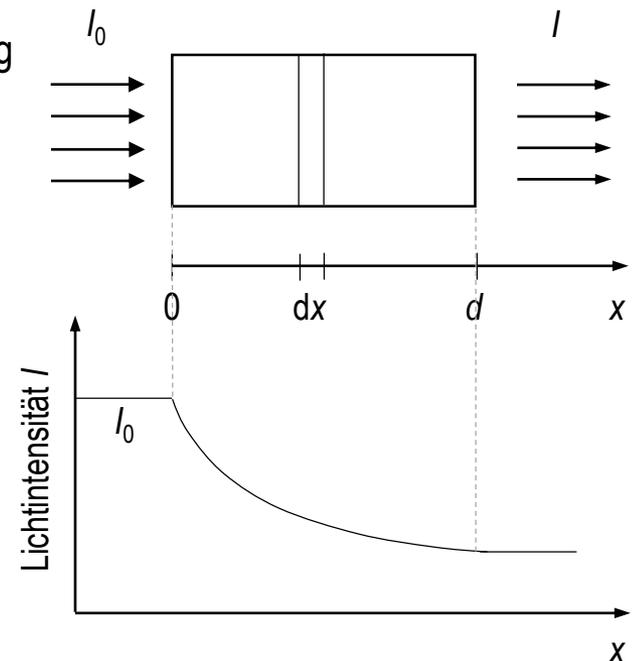


Abb. 6.6: Zum Prinzip des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes.

- Den **Quotienten T** bezeichnet man auch als **Transmission** der Probe.

Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz:

- Die Transmission (manchmal auch als Durchlässigkeit) der Probe nimmt Zahlenwerte zwischen 0 und 1 bzw. 0% und 100% an.
- Zur Entdeckungszeit des Gesetzes (18. Jh.) waren Logarithmen nur anhand von Tafeln berechenbar. Diese existierten meist für dekadische Logarithmen. Das integrierte LAMBERT-BEER'sche Gesetz wird daher bis heute mit dem dekadischen Logarithmus formuliert. Unter Ausnutzung der Logarithmen-gesetze rechnet man einfach um:

$$\begin{aligned}\log_e z &= \log_e 10 \cdot \log_{10} z \\ \ln z &\approx 2,3026 \cdot \lg z\end{aligned}$$

- Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz wird damit zu:

$$\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\alpha \cdot [A] \cdot d$$

$$E \equiv -\lg \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon(\lambda) \cdot [A] \cdot d$$

LAMBERT-BEER'sches Gesetz

- Die linke Seite der Gleichung wird als **Extinktion E** bezeichnet. Oft findet man dafür aber auch die Bezeichnung **Absorbanz A** , **Absorption** oder **optische Dichte** der Probe.

Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz:

$$E \equiv -\lg \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon(\lambda) \cdot [A] \cdot d$$

- ε ist der **molare dekadische Extinktionskoeffizient** oder Absorptionskoeffizient. Da die Konzentration der Probe in mol/l und die Schichtdicke von Küvetten in der UV/VIS-Spektroskopie oft in cm angegeben wird, lautet seine Einheit l/(mol·cm).

Gültigkeitsbereich des Gesetzes:

- ε ist abhängig von der Lichtwellenlänge ($\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$). Daher gilt es für monochromatisches Licht. Das heißt, die Extinktion muss bei einer bestimmten Wellenlänge λ gemessen werden.
- Die Intensität des einfallenden Lichtes darf nicht zu hoch sein, damit ε linear bleibt. Höhere Lichtintensität wie z.B. bei Lasern führt zu Mehrphotonenabsorption.
- Die Lösung muss verdünnt sein (ideale Lösung ohne zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Teilchen).
- Die lichtabsorbierende Substanz darf ihre Konzentration nicht durch Hydrolyse, Assoziation oder ähnliche in Lösung auftretende Phänomene ändern.
- Die Lichteinwirkung darf nicht zu photoinduzierten chemischen Reaktionen führen.

- Gemäß dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz dient die **Extinktion E als konzentrationsproportionale Größe** zur kinetischen Untersuchung des Zerfalls von Trisoxalatomanganat(III).
 - Zunächst misst man ein gesamtes Spektrum im Bereich zwischen 320 und 900 nm (spektraler Scan), um die optimale Wellenlänge zu finden. Vorteilhaft ist immer die Messung bei einem Absorptionsmaximum, denn:
 - Das Signal-Rausch-Verhältnis des Detektors ist hier am besten.
 - Im Maximum ist $\partial E / \partial \lambda = 0$. Schwankungen der Wellenlänge durch Instabilitäten im Spektrometer (Lampe, Gitterbewegung) haben hier also den geringsten Einfluss.
 - Trisoxalatomanganat(III) zeigt zwei Absorptionsbanden, eine bei 457 nm, eine weitere bei <350 nm. Letztere ist für das kinetische Experiment ungeeignet, da sich das Maximum bei Voranschreiten der Reaktion zu niedrigerer Wellenlänge verschiebt und das LAMBERT-BEER'sche Gesetz damit nicht mehr anwendbar ist.
 - Zur Messung der Extinktion werden zwei Intensitäten (I_0 und I) benötigt. In der Praxis wird I_0 nicht nur durch die Absorption der Probe geschwächt, sondern u.a. auch durch:
 - Reflexion an den Grenzflächen Luft/Küvette und Küvette/Lösung.
 - Lichtstreuung
 - geringfügige Absorption durch das Küvettenmaterial selbst.
- ➔ Um diese Effekte zu subtrahieren wird immer eine **Referenzmessung** der Küvette ohne die untersuchte Substanz durchgeführt.

Aufbau eines UV/VIS-Spektralphotometers:

- Die Abb. 6.7 zeigt ein Einstrahl-Spektrometer. Diese sind kostengünstiger, weil einfacher im Aufbau. Allerdings müssen hier Referenz und Probe kurz nacheinander gemessen werden.
- Zweistrahl-Spektrometer vermessen simultan die Intensitätsdifferenz zwischen Referenz- und Messküvette.
- Als Lichtquelle dient eine Wolfram-Halogen-Lampe für sichtbares Licht, eine Deuterium-Lampe für UV-Licht. Beides sind Weißlichtquellen.
- Die Spaltblende S_E fokussiert das weiße Licht auf ein bewegliches Gitter G . Dort wird es in seine spektralen Bestandteile zerlegt (alternativ ist auch ein Prisma möglich).
- Die Spaltblende S_A selektiert die gewünschte Wellenlänge und führt diese über eine Spiegeloptik zum Probenraum SC , in dem sich die Küvette befindet.
- Die Konstruktion aus S_E , G und S_A wird oft auch als **Monochromator** bezeichnet.
- Das von der Probe nicht absorbierte Licht fällt auf den Detektor (Photodiode, Photomultiplier oder CCD-Sensor), in dem ein zur Intensität proportionales Spannungssignal erzeugt wird.

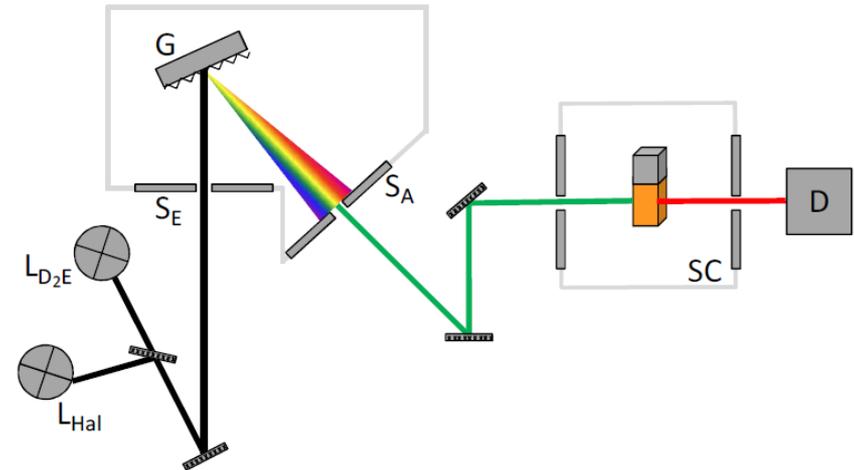
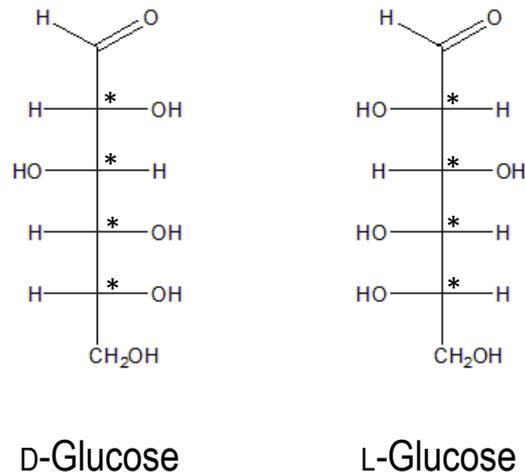


Abb. 6.7: Aufbau eines UV/VIS-Spektralphotometers.

6. Chemische Kinetik

6.5 Polarimetrie

- Die säurekatalysierte Spaltung von Saccharose in α -D-Glucose und β -D-Fructose ist ein Beispiel für eine Reaktion bei der die Tatsache genutzt wird, dass die beteiligten Zuckermoleküle **Enantiomere** (Spiegelbildisomere) besitzen.
- Beispiel Glucose: Diese besitzt zwei Enantiomere, die D-Glucose und die L-Glucose. Die Darstellung in der FISCHER-Projektion sieht dann wie folgt aus:



- Solche Enantiomere findet man immer dann, wenn im Molekül eines oder mehrere chirale C-Atome vorhanden sind. **Chirale C-Atome** besitzen vier verschiedene Substituenten. Das Glucosemolekül verfügt über insgesamt vier chirale C-Atome (mit * gekennzeichnet).

6. Chemische Kinetik

6.5 Polarimetrie

- Chirale Moleküle sind grundsätzlich **optisch aktiv**. Das bedeutet, sie sind in der Lage, die Schwingungsebene von **linear polarisiertem Licht** um einen bestimmten Winkel zu drehen.

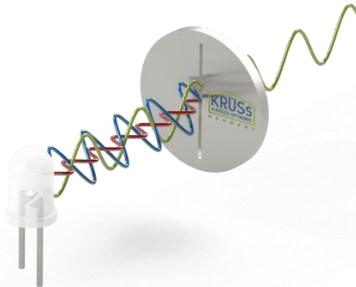


Abb. 6.8: Polarisation von Licht mittels eines Polarisationsfilters.

Licht einer Lichtquelle ist normalerweise unpolarisiert. Die Lichtwellen schwingen also zufällig in beliebigen Raumrichtungen.

➔ Ein **Polarisationsfilter** lässt nur Licht einer bestimmten Polarisationsrichtung durch (grüne Welle in Abb. 6.8) und unterdrückt alle anderen Richtungen.

- Ist ein zweiter Filter parallel zum ersten ausgerichtet, lässt er das so polarisierte Licht ebenfalls durch (Abb. 6.9 links). Befindet sich zwischen beiden Filtern eine Küvette **ohne** optisch aktive Substanz (Abb. 6.9 Mitte) bleibt die Polarisationssebene erhalten. Bei einer Küvette **mit** optisch aktiver Substanz (Abb. 6.9 rechts) wird die Schwingungsebene gedreht und es fällt kein Licht mehr auf den hinteren Schirm.

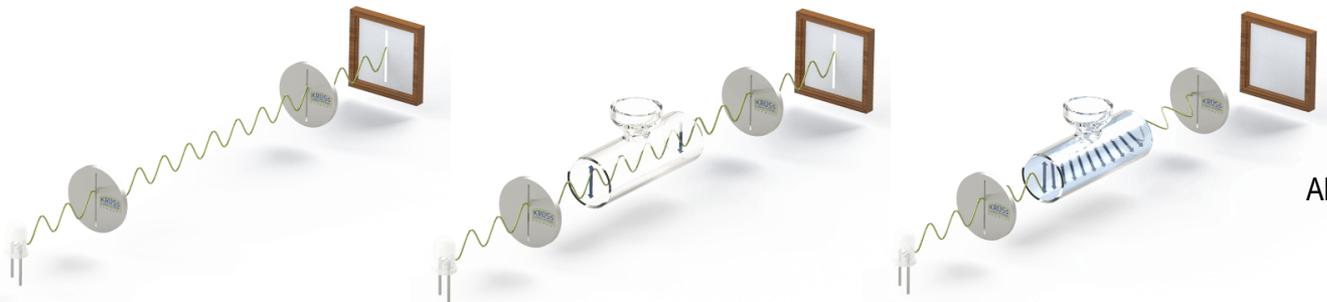
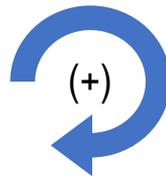


Abb. 6.9: Wirkungsweise optisch aktiver Substanzen.

- Der Drehwinkel α , um den die Schwingungsebene gedreht wird, ist abhängig von der Substanz, ihrer Konzentration $[S]$ und der Länge d der durchstrahlten Schicht:

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot [S] \cdot d$$

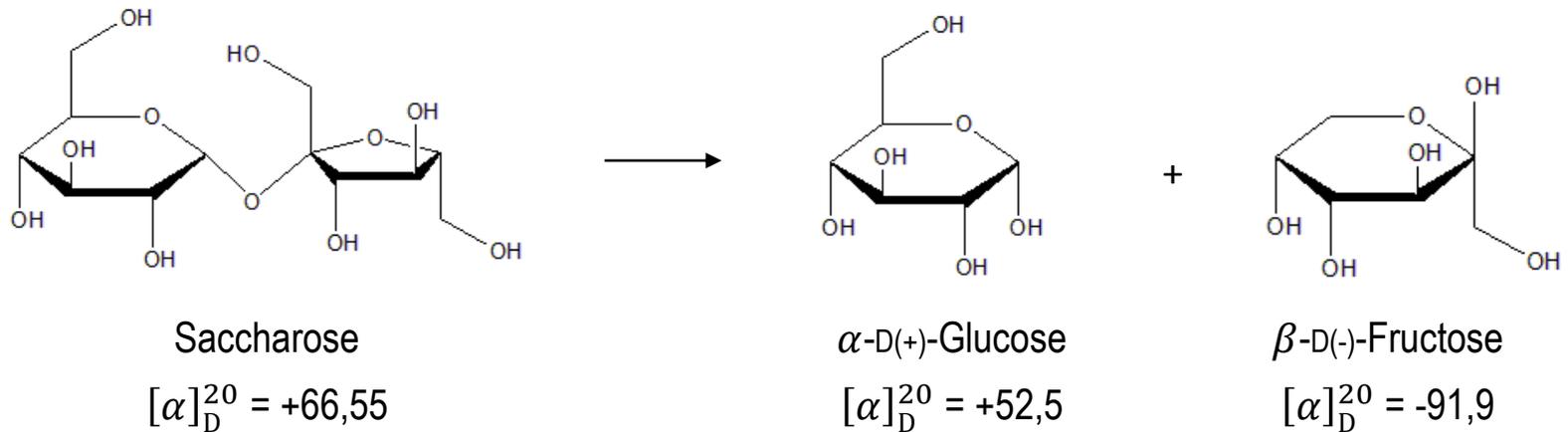
- Die Stoffabhängigkeit wird durch die Größe $[\alpha]_D^{20}$, die **spezifische Drehung**, ausgedrückt. Sie ist temperaturabhängig und wird häufig für 20 °C tabelliert. Der Index D steht für gelbes Licht der Wellenlänge 589,3 nm. Dies ist das Licht der D-Linie im Linienspektrum von Natrium, wie es z.B. Natriumdampflampen aussenden.
- Zu den Einheiten: In der o.g. Gleichung wird üblicherweise $[S]$ als Massenkonzentration in g/cm^3 angegeben, die Schichtdicke d der Küvette in dm. Damit erhält man $(^\circ \cdot \text{cm}^3)/(\text{g} \cdot \text{dm})$ als Einheit für die spezifische Drehung. Meist wird diese nicht mit angegeben.
- Erfolgt die Drehung der Polarisationssebene im Uhrzeigersinn, erhält das Molekül die Bezeichnung (+), entgegen dem Uhrzeigersinn entsprechend (-).



6. Chemische Kinetik

6.5 Polarimetrie

- Die Spaltung von Rohrzucker (Saccharose, ein Disaccharid) erfolgt entweder wie im Versuch durch Säurekatalyse oder im menschlichen Körper durch ein Enzym namens Invertase. Stereochemisch korrekt sieht die Reaktion wie folgt aus:



- Rohrzucker dreht die Polarisationssebene nach rechts. Das äquimolare Gemisch der beiden Endprodukte dreht dagegen nach links, da β-D(-)-Fructose stärker nach links dreht als α-D(+)-Glucose nach rechts. Deswegen spricht man nach der vollständigen Spaltung auch von der **Inversion des Rohrzuckers**. Das bei dieser Reaktion entstehende Gemisch aus Glucose und Fructose wird auch als **Invertzucker** bezeichnet.
- ➡ Durch Messung des Drehwinkels als konzentrationsproportionales Signal lässt sich der Fortschritt und damit die Kinetik der Reaktion verfolgen. Diese Messung erfolgt mit einem **Polarimeter**.

6. Chemische Kinetik

6.5 Polarimetrie

- Ein Halbschattenpolarimeter besitzt den in Abb. 6.10 dargestellten prinzipiellen Aufbau. Monochromatisches Licht von z.B. einer Diode wird durch eine Linse parallel gerichtet und im Polarisator (ein NICOL'sches Prisma oder ein Polarisationsfilter) polarisiert.
- Das Hilfsprisma dient als weiterer Polarisator, der das halbe Gesichtsfeld verdeckt und somit einen hellen und einen dunklen Bereich schafft.
- Nach Durchtritt durch die Probe in der Küvette passiert das Licht den Analysator, ein drehbarer Polarisator. Durch Drehen des Analysators lassen sich die hellen und dunklen Bereiche auf gleiche Helligkeit einstellen.
- Ablauf der Messung:
Schritt 1: Nullabgleich mit dem Lösungsmittel (gleiche Helligkeit aller Teile des Gesichtsfeldes).
Schritt 2: Einlegen der Küvette mit optisch aktiver Probe → verschiedene Helligkeiten.
Schritt 3: Drehen des Analysators, bis wieder gleiche Helligkeit erreicht und Ablesen des Drehwinkels.

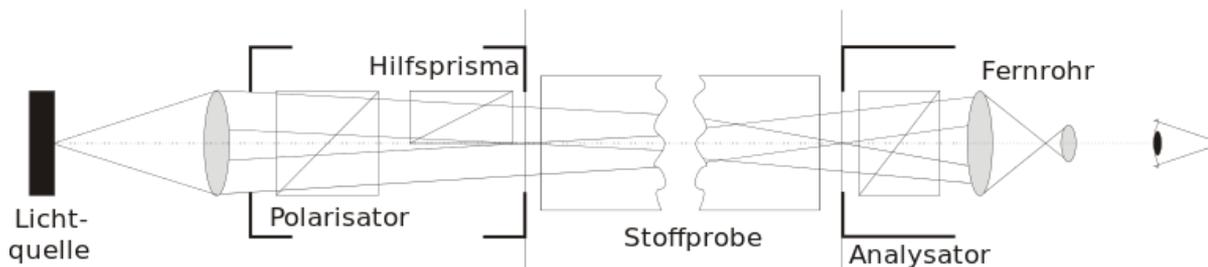


Abb. 6.10: Aufbau eines Halbschattenpolarimeters.

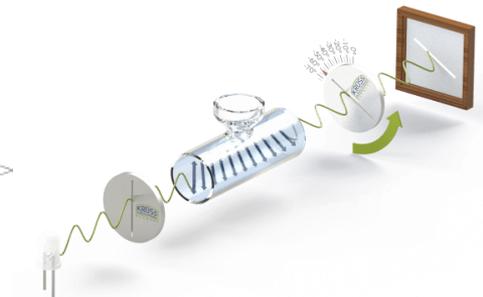


Abb. 6.11: Drehung des Analysators zur Helligkeitseinstellung.