

Inhalt

Verzeichnis häufig verwendeter Formelzeichen	11
Einleitung	15
1. Definition und Grundbegriffe	17
1.1. Stoffbilanz	17
1.2. Normierung der Stoffmenge	18
1.3. Bilanzgleichungen	19
1.4. Der Umsatz	19
1.5. Zeitabhängige Änderungen von Stoffmengen	19
1.6. Die Reaktionsgeschwindigkeit	20
1.7. Zeitgesetz und Mechanismus	21
2. Das Zeitgesetz	24
2.1. Die Zeitgesetze einfacher Reaktionen	24
2.2. Die mittel Wertszeit	25
2.3. Anwendung der Umsatzvariablen und des Umsatzes	26
2.3.1. Reaktionen 2. Ordnung	27
2.3.2. Reaktionen 3. Ordnung	28
2.4. Die Pseudoordnungen	29
2.5. Reaktionsordnung und Molekularität	30
2.5.1. Reaktionen 1. Ordnung	30
2.5.2. Reaktionen 2. Ordnung	30
2.5.3. Reaktionen höherer Ordnung	31
3. Methoden zur Bestimmung von Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten	32
3.1. Integrale Methoden	32
3.1.1. Einsetzmethode	32
3.1.2. Graphische Darstellung	32
3.1.3. Methode der Halbwertszeiten	32
3.1.4. Methode der Zeitverhältnisse	33
3.1.5. Konzentrationsanaloge Größen	34
3.1.6. Andere Methoden	35
3.2. Differentielle Methoden	36
3.2.1. Methode der Anfangsgeschwindigkeiten	36
3.2.2. Überschußmethode	36
3.2.3. Verfahren bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen	37
3.2.4. Verfahren für äquidistante Zeiten	37
3.2.5. Verfahren bei nicht bestimmbarer Anfangszeit	37

4.	Komplexe Reaktionen	45
4.1.	Einteilung	45
4.2.	Umkehrbare Reaktionen	46
4.3.	Parallel- oder Nebenreaktionen	54
4.3.1.	Parallelreaktion 1. Ordnung des Reaktanten	55
4.3.2.	Bildung des Reaktionsproduktes als Parallelreaktion 1. Ordnung	57
4.3.3.	Parallelreaktion 2. Ordnung der Reaktanten	59
4.3.4.	Parallelreaktionen unterschiedlicher Ordnung	60
4.3.4.1.	Ein Reaktant	60
4.3.4.2.	Zwei Reaktanten	61
4.3.4.3.	Drei Parallelreaktionen	62
4.4.	Folgereaktionen	70
4.5.	Konkurrierende Folgereaktionen	76
4.5.1.	Methode der Maxima	76
4.5.2.	Transformationsverfahren von French	77
4.5.3.	Verbesserte Maximummethode	79
4.6.	Reaktionsfolgen mit reversiblen Schritten	82
4.6.1.	Die vollständige Differentialgleichung	85
4.6.2.	Das Prinzip des quasistationären Zustandes	87
4.6.3.	Die Verwendung der Gleichgewichtskonstanten	88
4.7.	Autokatalytische Reaktionen	91
4.8.	Aufgaben	94
5.	Spezielle Mechanismen	97
5.1.	Nichtganzzahlige Reaktionsordnung	97
5.2.	Inverse Reaktionsordnungen	98
5.3.	Reaktionsordnung bei mehreren schnellen vorgelagerten Gleichgewichten	100
5.4.	Reversible Folge- und Parallelschritte	100
5.5.	Enzymkatalyse	101
5.6.	Oszillierende Reaktionen	104
6.	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	107
6.1.	Experimentelle Erfahrungen	107
6.2.	Die Aktivierungsenergie	109
6.3.	Molekulartheoretische Deutung der Reaktionsgeschwindigkeit	110
6.3.1.	Stoßtheorie	111
6.3.1.1.	Grundlagen	111
6.3.1.2.	Molekülgeschwindigkeiten	112
6.3.1.3.	Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	113
6.3.1.4.	Die monomolekulare Reaktion	119
6.3.2.	Die Theorie des Übergangszustandes	122
6.3.2.1.	Das Potentialflächendiagramm	123
6.3.2.2.	Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit	125
6.3.2.3.	Die Temperaturabhängigkeit	127
6.4.	Aktivierungsfunktionen	129
6.4.1.	Quasithermodynamische Behandlung	129
6.4.2.	Die Temperaturabhängigkeit von Aktivierungsfunktionen	131
6.4.3.	Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	134
6.5.	Zur Anwendung von Aktivierungsfunktionen	135
6.5.1.	Beziehungen zu thermodynamischen Größen	135
6.5.2.	Das Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip (RSP)	137
6.5.3.	Lineare Freie Enthalpiebeziehungen (LFEB)	138
6.5.4.	Mediumeffekte	142

6.6.	Ausblick auf andere Mechanismen	143
6.7.	Aufgaben	144
7.	Kettenreaktionen	146
7.1.	Grundbegriffe	146
7.2.	Mechanismus von Kettenreaktionen	147
7.2.1.	Kettenstart	147
7.2.2.	Kettenfortpflanzung	147
7.2.3.	Kettenabbruch	148
7.3.	Zeitgesetze für einfach unverzweigte Kettenreaktionen mit linearem Abbruch	149
7.4.	Spezielle Beispiele	151
7.4.1.	Halogenierungen	152
7.4.2.	Oxydationsreaktionen	155
7.5.	Polymerisationsreaktionen	157
7.5.1.	Grundlagen	157
7.5.2.	Zeitgesetze einfacher Polymerisation	158
7.5.3.	Kettenübertragung	160
7.5.4.	Polymerisationsgrad	161
7.5.5.	Copolymerisation	161
7.5.6.	Polykondensation	163
8.	Nichtstationäre Prozesse	166
8.1.	Wärmexplosion	166
8.2.	Explosionsgrenzen, Kettenexplosionen	168
8.3.	Flammen	171
9.	Kinetik heterogener Vorgänge	173
9.1.	Transportvorgänge	173
9.1.1.	Diffusion	174
9.1.2.	Viskosität	177
9.2.	Diffusion und Reaktion	178
9.2.1.	Die Nernstsche Diffusionsschicht	178
9.2.2.	Die Kinetik von Auflösungs Vorgängen	178
9.2.3.	Kristallisation und Keimbildung	180
9.2.4.	Allgemeine Behandlung der Zeitgesetze	180
9.2.5.	Reaktionen an festen Phasen	183
10.	Katalyse	184
10.1.	Allgemeine Grundlagen	184
10.2.	Zur Definition der Katalyse	184
10.3.	Katalyse und Induktion	186
10.3.1.	Zeitgesetz induzierter Reaktionen	187
10.3.2.	Zeitgesetz der homogenen Katalyse	189
10.3.3.	Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität	193
10.4.	Säure-Base-Katalyse	194
10.4.1.	Zeitgesetze	194
10.4.2.	Allgemeine und spezifische Säure-Base-Katalyse	195
10.4.3.	Die Säurefunktion	195
10.5.	Heterogene Katalyse	197
10.5.1.	Zeitgesetze bei der heterogenen Katalyse	198
10.5.1.1.	Die Langmuirsche Adsorptionsisotherme	198

10.5.1.2.	Die Reaktionsordnung bei einfacher Adsorption	200
10.5.1.3.	Reaktionsordnungen bei Mischadsorption	200
10.5.2.	Mischkatalysatoren	201
10.5.3.	Reaktionslenkung und Selektivität	202
11.	Reaktionen in offenen Systemen	203
11.1.	Allgemeine Grundlagen zur kontinuierlichen Reaktionsführung	203
11.2.	Grundlagen von Reaktoren	203
11.3.	Kinetik im Strömungsrohr	205
11.4.	Kinetik im Rührvermischer	206
11.5.	Vergleich von Strömungsrohr und Rückvermischer	208
11.6.	Reaktoren mit partieller Rückvermischung	209
11.7.	Reaktion 1. Ordnung in der Kaskade	210
11.8.	Reaktion 2. Ordnung in der Kaskade	211
11.9.	Nichtvolumenbeständige Reaktionen	212
12.	Schnelle Reaktionen	215
12.1.	Einleitung	215
12.2.	Zeitbereiche chemischer Reaktionen	215
12.3.	Meßverfahren für schnelle Reaktionen	217
12.4.	Strömungsmethoden	221
12.5.	Relaxationsmethoden	223
12.5.1.	Meßprinzip	223
12.5.2.	Ultraschallabsorption	225
12.5.3.	Relaxationskinetik	226
12.6.	Anwendung der NMR-Spektroskopie	227
13.	Literatur	231
	Sachverzeichnis	237