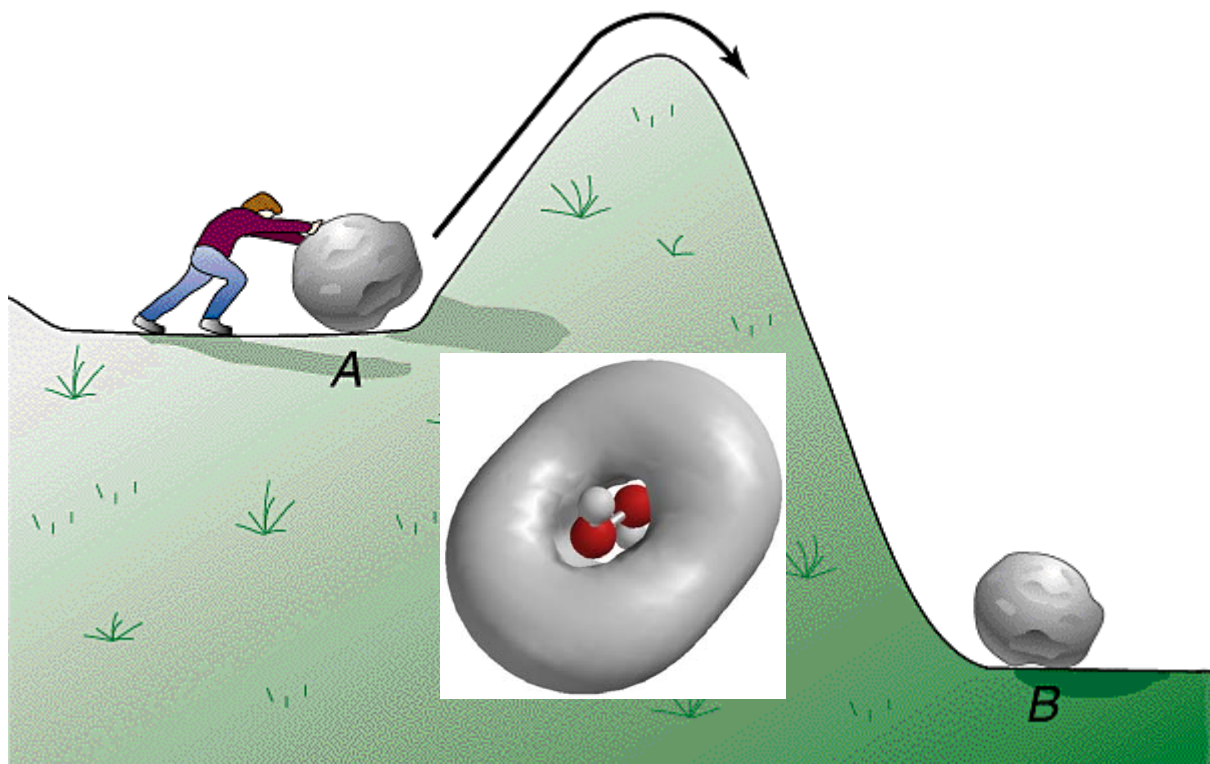


Molekulare Dynamik

Systemdynamik in der Chemie



Der Mensch sucht in die sachliche Wahrheit der Natur einzudringen,
aber in ihrem letzten, unfassbaren Hintergrund sieht er wie in
einem Spiegel unvermutet sich selbst.
(Carl Friedrich von Weizsäcker)

Inhalt

1	Zeit	4
2	Einleitung	5
3	Molekulare Dynamik: Die drei wichtigen Parameter	6
3.1	Teilchenmodell	8
3.2	Stosshäufigkeiten	9
3.3	Treibende Kraft chemischer Reaktionen	10
3.4	Reaktivität	10
4	Bausteine der Materie	11
5	Stoffumsatz pro Zeit	14
5.1	Grundlagen und Messung	14
5.2	Eine chemische Reaktion ist eine Umsetzung von Stoffen.	18
5.3	Dynamik der Teilchen	19
5.3.1	Effusion	21
5.3.2	Diffusion	21
5.3.3	Die innere Dynamik	22
5.3.4	Bindung an Oberflächen	22
6	Reaktionsordnung	22
6.1	Reaktion 0.Ordnung	22
6.2	Reaktion 1.Ordnung	24
6.2.1	Radioaktivität	25
6.2.2	Chemische Reaktion 1.Ordnung	27
6.3	Reaktion 2.Ordnung	31
6.4	Zusammenfassung	33
7	Halbwertszeit, Mittlere Lebensdauer	35
7.1	Verwendung von Halbwertszeiten	35
7.2	Nützliche Faustformel	38
7.3	Halbwertszeiten von Acetylsalicylsäure	39
8	Temperatureinfluss	41
8.1	Boltzmann'sches Energieverteilungsgesetz	41
8.2	Gleichung von Arrhenius	43
8.3	RGT-Regel (Regel von van't Hoff)	46
8.4	Eyring Gleichung	50
8.5	Positive Rückkopplung	51
8.6	Explosionen	53
8.7	Volumen und Oberfläche	58
9	Katalyse, Enzyme, Bakterien, Rezeptoren	60
9.1	Allgemeines	60
9.2	Enzyme (Biokatalysatoren und Regler)	64

9.3	Michaelis-Menten-Gleichung	65
9.4	Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Substratkonzentration	67
9.5	Monod-Gleichung	70
9.6	Logistisches Wachstum	71
9.7	Occupationsmodell	72
10	<i>Verhalten von einfachen Systemen</i>	72
10.1	Radioaktives Gleichgewicht	72
10.2	Bateman-Funktion	74
10.3	„Alkoholkurve“	75
10.4	Oszillatorische Systeme	77
10.5	Modellansätze für grosse Systeme	78
11	<i>Zusammenhang: Kinetik – Gleichgewicht</i>	79
12	<i>Ein Abschluss</i>	86
13	<i>Glossar: Dynamik, Energetik und Kinetik</i>	88
	<i>Index</i>	98

„Zeit ist nicht die Hauptsache. Sie ist das Einzige.“
(Miles Davies, Jazztrompeter¹)

Moleküldarstellung im Titelbild: Wasserstoffperoxid mit den freien Elektronenpaaren

¹ Davis, M. D. jun. (1926-1991), amerikanischer Jazzmusiker, zitiert in: Levine R., Eine Landkarte der Zeit, Piper Verlag GmbH, München, 1998, 291

1 Zeit

„Die Allgemeingültigkeit der allem zugrundeliegenden Chemie des Lebens ist in der Tat etwas Phantastisches, etwas Wunderschönes.“

Richard Feynman, Physiker und Nobelpreisträger²

Die **Zeit** ist, wie auch die Länge die **Masse** oder die **Energie**, eine der grundlegendsten physikalischen Grössen. Sie ist, im allgemeinen Sinn der Begriff für eine Abfolge oder eine Periode, in der eine Handlung oder ein Ereignis stattfindet. Die Bildung des Universums, die Entstehung des Sonnensystems oder des Lebens ist ganz wesentlich durch diese unumkehrbare Achse der Zeit charakterisiert.

Der Mensch hat wohl, seit er denken konnte, Gedanken an die Zeit verloren.

Überlieferungen aus dem alten Griechenland zeigen die abendländische Philosophie auch in diesem Gebiet. Heraklit aus Ephesus hat ca. 500 v.Chr. gemeint: „Es ist unmöglich, zweimal in denselben Fluss hineinzusteigen“³. Er hat damit den Zeitpfeil angesprochen, den wir in Diagrammen prominent als **Zeitachse** kennzeichnen.

Wir meinen dann selbstverständlich, die mit Uhren gemessene Zeit. Da die Chemie als wichtigsten Inhalt die Stoffumwandlungen hat, ist für sie die Zeit eine zentrale Grösse. Wird dieser Parameter ausgeblendet, dann sind die Aussagen oft unvollständig oder gar falsch. Die beiden Zustände A und B geben keine Auskunft darüber, ob eine Reaktion überhaupt läuft, geschweige denn wie rasch.

So würde die Kapazität unserer Weltmeere längst ausreichen um den Zuwachs von Kohlendioxid zu absorbieren. Weshalb ist denn CO₂ für die Wärmebilanz unseres Planeten ein Problem? Die kritische Grösse ist nicht die Kapazität, sondern der **Stoffumsatz pro Zeit**, der Fluss, also die Geschwindigkeiten, mit denen die Meere das CO₂ aufnehmen und ablagern können - eine dynamische Grösse.

Mittlere Bildungszeit und mittlere **Lebensdauer** von Substanzen charakterisieren zusammen mit den Veränderungen eine Reaktion, einen Organismus, einen Planeten, eine Galaxie oder das Weltall – die chemische Dynamik kann in diesem Sinne als „Motor“ der Umsetzungen, Reaktionen, Kreisläufe und Evolutionen verstanden werden.

„Was ist also Zeit? Wenn mich niemand fragt, weiss ich es.

Wenn ich es jemandem erklären will, der fragt, weiss ich es nicht.“

Augustinus, Bekenntnisse, Buch II, Kapitel 14⁴

Bei vielen chemischen Reaktionen ist entscheidend, wie rasch die Produkte gebildet werden⁵, z.B. bei der Bildung von Acrylamid in Lebensmitteln⁶.

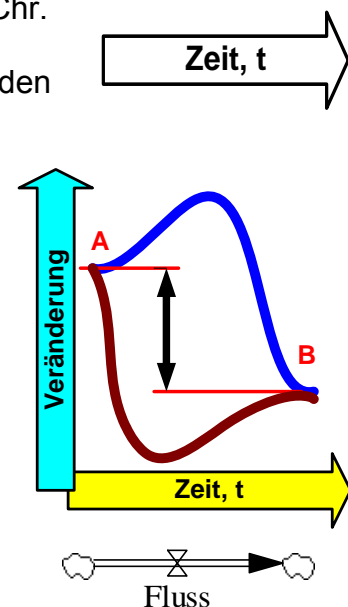


Abbildung 1: Zeitachse als Abszisse der dynamischen Systeme (Fluss)

² Feynman R.P., Was soll das alles?, Piper Verlag GmbH, München, 1999, S.22

³ Cramer F., Der Zeitbaum, Insel Verlag Frankfurt/Leipzig, 1994, 16

⁴ zitiert in: Levine R., Eine Landkarte der Zeit, Piper Verlag GmbH, München, 1998, 56

2 Einleitung

Unter Chemie versteht man die Lehre von Zusammensetzung, Struktur, Eigenschaften und Umwandlungen von Stoffen. Die Chemie beschäftigt sich nicht nur mit dem Aufbau der Materie, sie sucht immer wieder intensiv die Wechselwirkungen zwischen den Stoffen zu verstehen und die Einflüsse von Energie auf Stoffsysteme zu erfassen. Seit erdenklichen Zeiten beobachten Menschen **Stoffumwandlungen** – sei es beim Kochen von Mahlzeiten, beim Verbrennen von Holz oder beim Schmelzen von Eis – sie suchten Erklärungen für ihre Ursachen. Verfolgt man den Werdegang der Beobachtungen und Vermutungen, so lässt sich die allmähliche Entwicklung der Ideen und Konzepte bis zur modernen Wissenschaft Chemie erkennen.

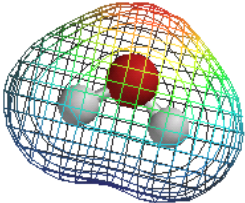

Bausteine der Materie Aufbau, Zusammenhalt	Dynamik der Materie Reaktionen, Ablauf	
Beispiel: Das Eis, das Wasser und der Wasserdampf, so unterschiedlich sie sich auch zeigen, bestehen alle aus H ₂ O.  Wasser mit seiner Elektronendichteverteilung	Beispiel: H ₂ O- Bildung bei der Explosion der Raumfähre Challenger 	Beispiel: H ₂ O- Bildung in einer Brennstoffzelle 

Abbildung 2: Statik und Dynamik in der chemischen Theorie

1785 war ein naturwissenschaftliches Werk erschienen, das Wahlverwandtschaften hiess. Es war eine Übersetzung aus dem Lateinischen: De attractionibus electivis. Verfasser war ein schwedischer Gelehrter Namens Torbern Bergmann. Er beschrieb in seinem Werk chemische Stoffe, die sich gegenseitig anziehen, aus innerer Verwandtschaft wählen; im Gegensatz zu anderen, die sich abstossen. Johann Wolfgang Goethe hat dieses Naturphänomen der **Affinitäten** in seinem Roman Wahlverwandtschaften auf menschliche Schicksale übertragen. Die Eigenheiten der beteiligten Partner führen zu Affinitäten, diese wiederum zu Reaktionen – heftig, oder lau, rasch oder langsam. So gesehen können die Individuen unserer Gesellschaften mit den Bausteinen, deren Beziehungen mit der **Dynamik der Moleküle** verglichen werden – **Änderung von Zuständen im Verlaufe der Zeit, ein Konzept von Anfang, Dauer und Ende**; zeitabhängige Phänomene.

Ungefähre „Geschwindigkeiten“ von biologischen Prozessen: Beispiele

Sehvorgang im Auge	Bewegung von „Scharnier“-Bereichen in Proteinen	Entspiralisierung der DNA-Helix	Enzymatisch katalysierte Reaktion	Synthese eines Proteins	Bildung eines Bakteriums
10 ⁻¹² s ps	10 ⁻⁹ s ns	10 ⁻⁶ s µs	10 ⁻³ s ms	1 s	10 ³ s

⁵ Peter Bützer, Markus Roth, Die Zeit im Griff, Systemdynamik in Chemie und Biochemie, Verlag Pestalozzianum, 2006

⁶ Kurschat R., Gift aus der Fritteuse, NZZ, Mittwoch, 9. Okt. 2002, Nr. 234, 63 (nach Nature 419,448, 2002)

3 Molekulare Dynamik: Die drei wichtigen Parameter

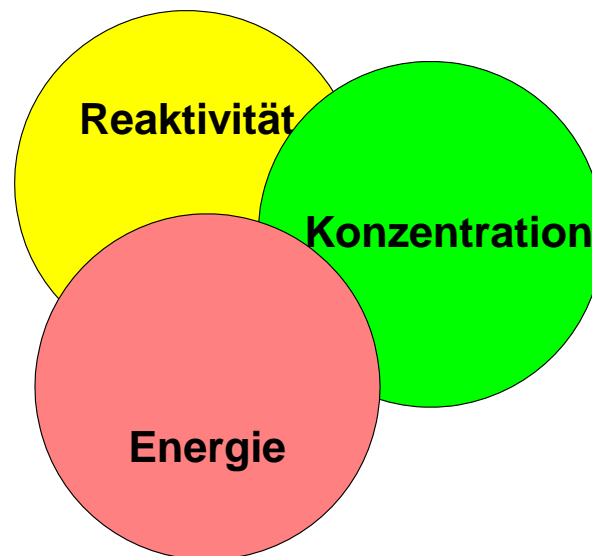


Abbildung 3: Drei wichtige Parameter von chemisch dynamischen Prozessen

Reaktivität:	„Charakter“ der Teilchen (Reaktionsfreudigkeit)
<u>Konzentration</u> :	Verteilung der Teilchen (Teilchendichte)
Energie:	Verhalten der Teilchen (z.B. Temperatur, Schwingungen)

Die molekulare Dynamik⁷ kann ein Verständnis für dynamische Prozesse, den molekularen Auslösern, oder einer Veränderung und den molekularen Folgen schaffen. Sie will deutlich machen, dass es schliesslich immer zeitliche Abfolgen sind, welche chemische und biochemische Reaktionen steuern.

Die Thermodynamik vermag nicht anzugeben, auf welchem Weg ein angestrebter Zustand erreicht wird.

Warum Molekulare Dynamik nicht chemische Reaktionskinetik?

Die chemische Kinetik hat zum Ziel, die genauen molekularen Mechanismen von einzelnen, genau erfassten chemischen Reaktionen aufzuklären:

Kinetische Messungen → Mathematik → Zeitgesetz → chem. Wissen → Mechanismus

So ist es sicher spannend zu erfahren, dass die Kohlensäure (H_2CO_3), gebildet z.B. mit einer Brausetablette, schon nach drei hundertstel Sekunden zur Hälfte in Kohlendioxidgas (CO_2) und Wasser umgewandelt ist⁸. Oder dass unser „Gedächtnisgas“ das Stickstoffmonoxid (NO) im Gehirn eine Halbwertszeit von nur gerade 5 Sekunden hat. Dieses Ziel, isolierte Einzelreaktionen zu erfassen, wird mit der molekularen Dynamik auch, aber nicht nur verfolgt, hier steht viel mehr das Phänomen und der leicht erfassbare Ablauf alltäglicher oder im Alltag wichtiger Reaktionen im Vordergrund. Es handelt sich dabei meist um **Reaktionssysteme**, die mehr oder weniger komplex und

⁷ Molekulare Dynamik in Anlehnung an den Begriff „Molekularwissenschaften“ für die Bereiche, welche die Chemie heute umfasst, nach von Zelewsky A. (Ltg.), Bericht „Chemie 2000“ Gruppe für Wissenschaft und Forschung, 2. Juni 1993, Anhang S.4

⁸ Frost A.A., Pearson R.G., Kinetics and Mechanism, John Wiley & Sons, Inc., New York/London, 1961, 267

oft auch kompliziert sind. Meist ist man überfordert, das ganze System – z.B. Kochen von Milch - in Teilreaktionen aufzuteilen und diese mit all ihren Kopplungen in einem Modell wieder zu einem Gesamtsystem zusammen zu bauen. Als ganzes System lassen sich grosse Systeme, z.B. eine Heuschrecke, jedoch mit einfachen Modellen oft erfassen und mit interessanten Aspekten recht genau beschreiben. Dass es dabei oft nicht möglich ist, von den messbaren [Reaktionsgeschwindigkeiten](#) auf die Reaktionsmechanismen zu schliessen, macht das Gebiet für die exakte Wissenschaft oft unattraktiv – zum Glück ist fast jede Dynamik für Anwendungen wichtig und im Alltag spannend.

Auch der „Erfinder“ der [RGT-Regel](#), Jacobus Hendricus van't Hoff hat seine Regel breit angewandt. So hat er zum Beispiel die ausgeatmete Mengen Kohlensäure bei verschiedensten Pflanzen in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt⁹.

Chemische Reaktionen, die wir in Natur und Technik wahrnehmen, sind fast immer das Resultat einer Vielfalt elementarer, alternativer oder aufeinander folgender Reaktions-schritte und molekularer Prozesse, die tief in das Reaktionsgeschehen eingreifen. Diese Schritte, die unter den Aspekten **Begegnung** und **Konkurrenz** zur Reaktion beitragen, können auf sehr verschiedenen Zeitskalen ablaufen z.B. infolge ganz unterschiedlicher Abhängigkeiten von Temperatur, Druck und Konzentration. Erst aus ihrem Zusammenspiel ergibt sich die Gesamtgeschwindigkeit und Ausbeute einer Reaktion.

Für chemische Synthesen in Labor und Produktion werden die Bedingungen möglichst so gewählt, dass die erwünschte Reaktion stark dominiert und - oft nur scheinbar - einfach und glatt abläuft.

Die umfassende Art Phänomene, wie z.B. das Wachstum, zu beschreiben und zu modellieren lässt viele Möglichkeiten von Beobachtungen und Messungen zu, welche dann genauer analysiert und eventuell reduziert werden können. Die Beobachtungen und die damit verbundenen Messungen stehen im Vordergrund, die Interpretationen sind schliesslich Herausforderungen, das Erfasste auch erklären zu können. Wenn der Bau und die Strukturen von Kristallen und Molekülen mit Malerei und Architektur verglichen werden kann, dann entsprechen den [Reaktionsgeschwindigkeiten](#) die Künste, die nur einen Moment wahrnehmbar sind, die Musik, das Theater und das kulinarische Geniessen. Stoffwechsel, Ökologie, Recycling, Korrosion, Permeabilität, Explosionen und das Wachstum, sie alle sind durch Prozesse, Abläufe und Vorgänge dominiert.

Aus welchem Grunde auch immer, werden [Reaktionsgeschwindigkeiten](#), und in weiterem Sinne die Dynamik, in der Chemie oft stiefmütterlich behandelt, ja es existieren sogar Chemie-Lehrbücher und wichtige Handbücher, bei denen der Begriff Reaktionsgeschwindigkeit im Register nicht einmal vorhanden ist. Wenn das Thema der Reaktionsgeschwindigkeiten abgehandelt wird, dann erhält es nicht selten nur ganz wenig Raum – das lässt sich leicht belegen (nur als Beispiele)^{10,11,12,13,14,15,16,17}.

⁹ Cohen E., Studien zur chemischen Dynamik, nach van't Hoff J.H., Etudes de dynamique chimique, Frederik Muller & Co, Amsterdam, Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1896, 130

¹⁰ Reuber R. (Hrsg.), Wellens H., Gruss K., Chemikon, Umschau Verlag Breidenstein KG, Frankfurt a. Main, 1972 (nicht im Register)

¹¹ Jatzkewitz H., Neurochemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, 244 (nicht im Register)

¹² Römpf Lexikon Umwelt – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1997 (nicht als Stichwort vorhanden)

„Wer in einem Lehrbuch der organischen Chemie blättert, begegnet wahren Kathedralen von Strukturen, in denen strengste Ordnung mit phantastischer Vielfalt gepaart ist.¹⁸“ Diese Bewunderung der statischen Aspekte sollen keineswegs geschmälert werden, wer aber von Leben spricht, muss dieser „Architektur“ einen ebenbürtigen „bewegten“, dynamischen Teil zur Seite stellen.

Eine chemische Reaktionsgleichung gibt nur Anfangs- und Endzustand an, sagt aber nichts darüber aus, wie die Reaktion abläuft. Die noch junge chemische Kinetik¹⁹ kann diese Lücke für einige ausgewählte Abläufe füllen²⁰. Hilfreich dabei ist eine einfache Vorstellung von den reagierenden Teilchen als Partikel.

3.1 Teilchenmodell

Die Wissenschaft hat überhaupt erst angefangen Fortschritte zu machen, seit sie zur Einsicht kam, dass sie nicht das Ganze kennen kann, sondern nur gerade Bruchstücke; erst durch diese bescheidene Forschung im Kleinen konnte sie allmählich fortschreiten.

Jeanne Hersch (Schweizer Philosophin 1910-2000)

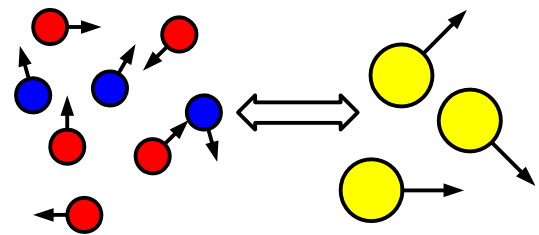


Abbildung 4: Modell von Atomen und Molekülen als bewegte Teilchen in einer Reaktion

Man kann sich alle unsere Stoffe in einer ersten Näherung aus kleinen, harten Teilchen aufgebaut vorstellen (Atomistik). Dieses Modell von harten Kugeln ist auch nach neuen Erkenntnissen für viele Anwendungen durchaus korrekt – es ist kein historisches Relikt, wie es manchmal dargestellt wird²¹. Diese Teilchen können gebunden oder frei sein, sie können ruhig sein ($T = 0$), zittern oder sich rasch bewegen ($T > 0$).

Dass das Lösungsmittel normalerweise bei chemischen Reaktionsgleichungen nicht erscheint, ist ein Hinweis auf Grenzen dieser Modelle.

¹³ West R.C., Astle M.J. (Ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc., Boca Raton, 61st Edition, I-46 (nicht im Register)

¹⁴ Mortimer E., Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2. Auflage, 1976 (13 Seiten auf 705 Seiten)

¹⁵ Asselborn W., Jäckel M., Risch K.T. (Hrsg.), Chemie heute – Sekundarbereich II, Schroedel Verlag GmbH, Hannover, 1998 (15 auf 411 Seiten)

¹⁶ Sommer K., Wunsch K.H., Zettler M., Wissenspeicher Chemie, Volk und Wissen Verlag GmbH, 1996 (5 auf 344 Seiten)

¹⁷ Arni A., Verständliche Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 1998 (1 auf 291 Seiten)

¹⁸ Cramer F., Der Zeitbaum, Grundlegung einer allgemeinen Zeittheorie, Insel Verlag, Frankfurt am Main/Leipzig, 1993, 192

¹⁹ Cyril Norman Hinshelwood, Nikolay Nikolaevich Semenov (Nobelpreis 1956): "for their researches into the mechanism of chemical reactions". Presentation Speech by Professor A. Ölander: „If in one link of the reaction chain not only one, but two or more unstable molecules are produced, the reaction chain will branch. The result is that the reaction will spread over the whole mixture so it reacts in its entirety extremely rapidly, thus giving rise to an explosion.“

²⁰ Jansen W., Ralle B., Peper R., Reaktionskinetik und chemisches Gleichgewicht, Aulis Verlag Deubner & Co KG, Köln, 1984

²¹ Rouvray D., Atoms as hard spheres, Chemistry in Britain, May 2000, 25

3.2 Stosshäufigkeiten

Eine Reaktionsgeschwindigkeit hängt unter anderem davon ab, wie häufig sich die Teilchen treffen:

Die Stossmöglichkeiten sind proportional der Anzahl Teilchen im betrachteten Volumen.

Will man Reaktionsgeschwindigkeiten miteinander vergleichen, dann verwendet man als Mass die Anzahl Teilchen pro m^3 oder in der Chemie üblicherweise Mol pro Liter [mol/l]. Diese Grösse nennt man Konzentration (bei Feststoffen übernimmt die Oberfläche diese Funktion). Die Stosshäufigkeit ist auch von der Masse abhängig. „Isotope sind Atome gleicher Protonen- aber verschiedener Neutronenzahl. Sie sind chemisch ununterscheidbar“. Diese Aussage steht in vielen Lehrbüchern. Sie ist jedoch falsch. In der Natur sind für alle "leichten" Elemente bis Ca **Isotopenhäufigkeits-Verschiebungen** durch chemische Reaktionen nachgewiesen. Diese sind besonders stark für H/D, H/T, $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$, $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$. H/D und $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ ändern sich sogar durch die Wettererscheinungen (Verdampfen/Kondensieren von Wasser), $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ werden biochemisch diskriminiert.²² Zu einer Reaktion kommt es bei einem Stoss immer dann, wenn die reaktiven Zentren genügend heftig getroffen werden.

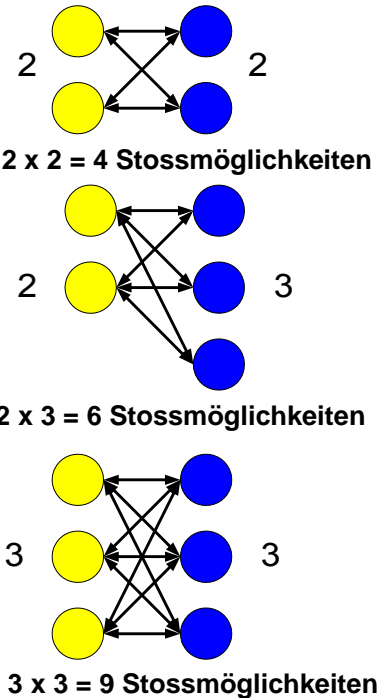
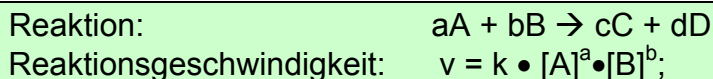


Abbildung 5: Kombinatorik um die Anzahl Stossmöglichkeiten abzuschätzen

Somit wird die Reaktionsgeschwindigkeit v proportional den Konzentrationen der beteiligten Stoffe:



k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

(k = Reaktionsgeschwindigkeit bei den Konzentrationen 1 mol/l = Anzahl Mole die sich bei Konzentrationen 1 mol/l umsetzen würden)

[A]: **Konzentration** der Substanz A in mol/l

[B]: **Konzentration** der Substanz B in mol/l

a+b : **Molekularität** der Reaktion (Anzahl beteiligte Teilchen)

Wichtig:

Jede chemische Reaktion hat ihre eigene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k. k ist somit eine reaktionsspezifische Konstante, sie ist ein Mass für die Reaktivität und die Energie (Temperatur) der Teilchen.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lassen sich nur vergleichen, wenn sie dieselben Einheiten haben!

²² Schumacher E., Chemische Reaktionskinetik (Skript zur Vorlesung), Universität Bern, Chemie Departement, 1997, CR 6-35

3.3 Treibende Kraft chemischer Reaktionen

- Atome und Moleküle versuchen einen **Zustand möglichst tiefer Energie** zu erreichen (analog dem Wasser, das zum tiefsten Punkt fließt).
- Für die Veränderung dieser Energie stehen die Energien der Elektronenhüllen der Atome zur Verfügung (**Reaktivität**).
- Wird Edelgascharakter in der äussersten Elektronenhülle erreicht, dann sind Atome sehr stabil - **Energieminimum** (Weitere Reaktionen: Zusammentreffen mit stärkeren Partnern, *Komplexreaktionen*).
- Es gilt das Prinzip des „Wilden Westens“: **„Der Stärkere gewinnt.“**
- Wie und wo sich Atome oder Moleküle wirksam treffen ist durch die **Ladungen auf den Oberflächen** bestimmt (Dipole, Elektrophilie, Nucleophilie, Orte der Reaktivität).
- Erfolgreiche Stösse müssen genügend heftig sein damit Bindungen gebrochen und neue gebildet werden können (Energie, Temperatur...).

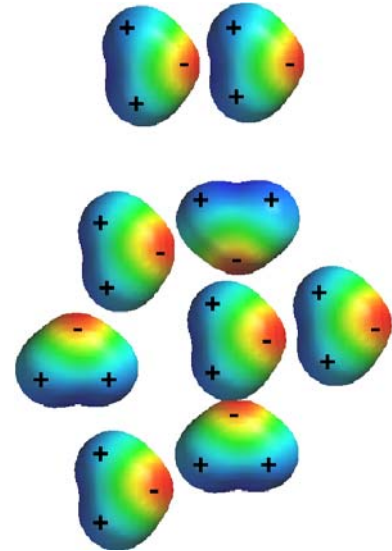


Abbildung 6: Anziehung und Abstossung von Ladungen als treibende Kraft

3.4 Reaktivität

Sehr reaktiv sind:

- F, O, Cl, Br, I und deren Verbindungen untereinander (-OCl, -O-O-, F-F, ClO₃⁻..)
- Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr
- Radikale

Reaktiv sind:

- gespannte Verbindungen,
- Verbindungen von N mit O (Oxidationsmittel)
- Verbindungen mit Bindungen die kleine Bindungsenergien aufweisen (→ siehe: Mittlere Bindungsenergien)
- Stoffe mit Atomen die ungewöhnliche Oxidationszahlen enthalten (z.B. auch -S-S-, MnO₄¹⁻,...)
- starke Säuren/Basen

Wenig reaktiv sind:

- funktionelle Gruppen wie Ester, Ether, Ketone, Amide,
- schwache Säuren/Basen

Sehr wenig reaktiv sind:

- reine C-H-Verbindungen
- Verbindungen von C-F, C-Cl, C-Br,
- Aromaten

4 Bausteine der Materie

Chemische Reaktionen sind ein Spiel der Ladungen. Atome verbinden sich mit ihren Aussenelektronen. Das was wir von aussen von einem Atom oder einem Molekül wahrnehmen, ist die Elektronenhülle (entspricht etwa der Form des Kalottenmodells, space filling model). Diese **Elektronenhülle**, die Summe der **Orbitale**, zeigt in Verbindungen meist eine unregelmässige Verteilung der **Elektronendichte** – es bilden sich Pole aus. Eine grosse Elektronendichte heisst negativer Pol, eine kleine Elektronendichte, positiver Pol (da nur die relative Dichte entscheidet). Mit **Orbitalmodellen**^{23,24} dargestellt sieht das, am Beispiel von Bromwasserstoff dargestellt, wie folgt aus:

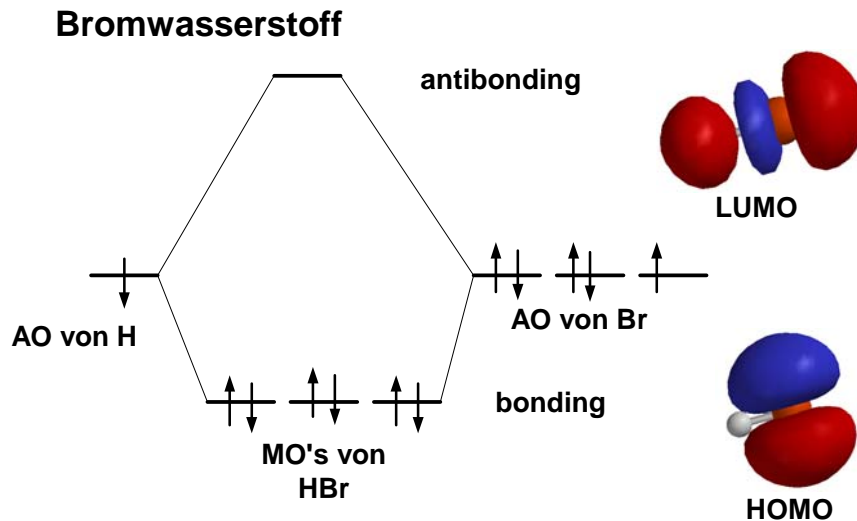


Abbildung 7: Atomorbitale (AO) und Molekülorbitale (MO) von H, Br und HBr

Wichtig:

Der Raum wird bei einer Reaktion für die Elektronen neu aufgeteilt, die Orbitale erhalten eine neue Form.

Die Anzahl der Orbitale bleibt bei einer chemischen Reaktion erhalten.

Unser Beispiel: 1 Orbital von H, 3 Orbitale von Br ergeben 4 Orbitale von HBr

Beispiel: HBr (Bromwasserstoff)²⁵

$\delta+$ H-Br $\delta-$

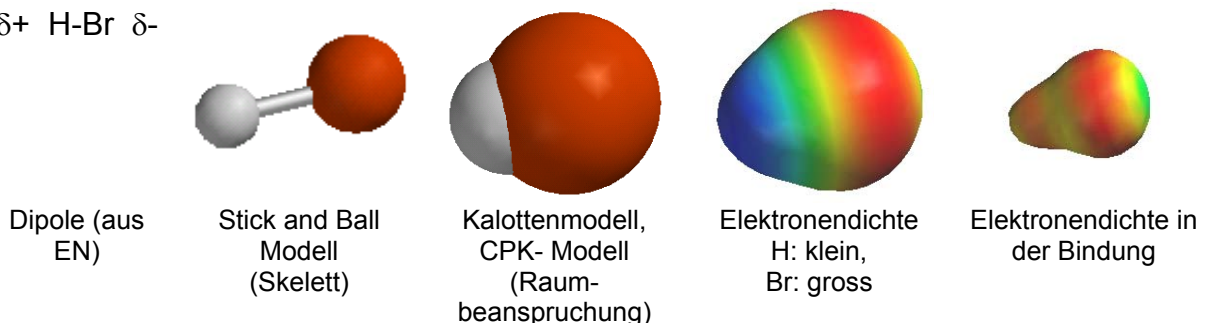


Abbildung 8: Verschiedene Modelle von HBr

²³ Heilbronner E., Bock H., Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim, 1968

²⁴ Woodward R.B., Hoffmann R., Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim, 1970

²⁵ Darstellungen mit PC Spartan Plus auf der Basis von semiempirischen Orbitalmodellberechnungen

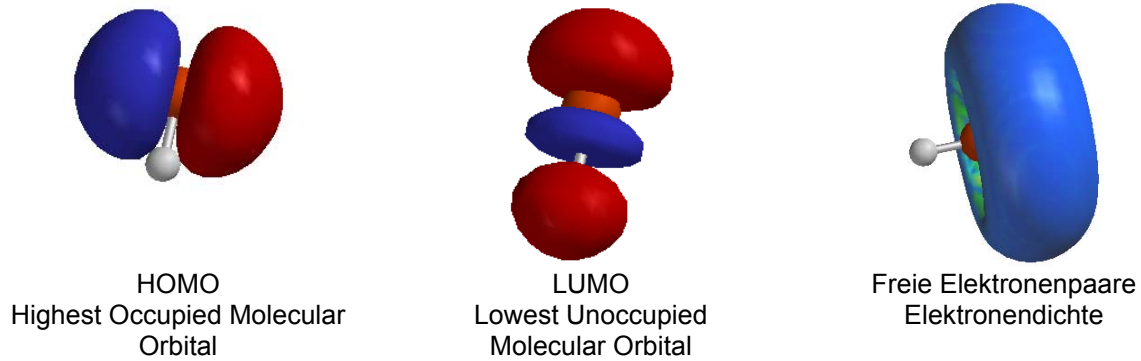
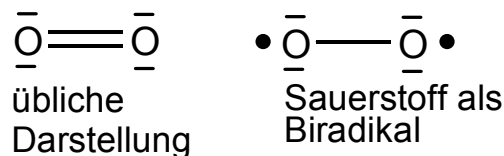


Abbildung 9: Elektronen in den Molekülorbitalen von HBr

Die Bausteine, Atome, Moleküle oder Ionenverbindungen bestimmen mit ihrem elektronischen Aufbau die **Reaktivität (Affinität)**. Dabei spielen leere (Säuren), einfach besetzte und doppelt (Basen) besetzte Orbitale eine wichtige Rolle. **Reaktivität ist die Voraussetzung für jede chemische Reaktion – auch für die chemischen Prozesse des Lebens.**

Die Reaktivität ist nicht nur eine Eigenschaft von bestimmten Elementen, sie ist mindestens ebenso stark von den Reaktionspartnern bestimmt. So ist roter Phosphor gegenüber Sauerstoff wesentlich weniger reaktiv als weisser. Diese Aussage gilt für fast alle *Modifikationen* von Elementen, sie gilt aber teilweise auch für Modifikationen von Kristallen.

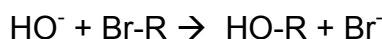
O₂ ist sehr reaktiv, N₂ nicht – mit Sauerstoff können wir atmen, nicht aber mit Stickstoff. Eine korrektere **Darstellung des Moleküls Sauerstoff**, als in den meisten Lehrbüchern gegeben, müsste demnach wie folgt sein:



Von Sauerstoff kennt man auch noch die reaktivere Form, den Singulett-Sauerstoff. Bei ihm sind die beiden Spins der Elektronen nicht gleichgerichtet, wie beim Triplett-Sauerstoff ($\uparrow\uparrow$), sondern entgegengesetzt ($\uparrow\downarrow$). Dieser Sauerstoff ist extrem reaktiv, er hat nur eine Halbwertszeit von ca. $3 \cdot 10^{-6}$ Sekunden!²⁶

Der Bau der Moleküle hat einen ganz entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die reaktive Stelle eines Moleküls kann dabei leichter oder schwerer zugänglich sein. Man spricht im letzteren Fall von einer **sterischen Hinderung**.

Beispiel²⁷: Die Substitution (Austausch) einer Br-Gruppe durch OH⁻, Einfluss der sterischen Hinderung (**räumliche Behinderung** der Zugänglichkeit durch Teile des reagierenden Moleküls).

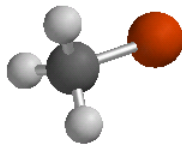
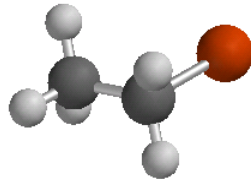
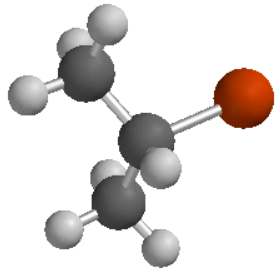


Die Geschwindigkeit der Reaktion $v = k \cdot [\text{R-Br}]$ ist ganz entscheidend von der **räumlichen (sterischen) Zugänglichkeit** des Kohlenstoffatoms abhängig, an welcher sich die OH-Gruppe anlagern soll.

²⁶ Schmidt, R.; Afshari, E. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96(6), 1992, 788-94

²⁷ Sykes P., Wie funktionieren organische Reaktionen, Reaktionsmechanismen für Einsteiger, VCH, Weinheim 1996, 17

Tabelle 1: Reaktionsgeschwindigkeit und sterische Hinderung

R =	-CH ₃	CH ₃ -CH ₂ -	(CH ₃) ₂ CH-
			
Relative Reaktions-Geschwindigkeit	1 (Referenz)	0,079 gehindert	0,014 stark gehindert

Allgemein kann die Reaktivität auf den Bau der Moleküle oder Verbindungen zurückgeführt werden. Diese bestimmt die Gefährdung von Mensch, Tier und Umwelt.

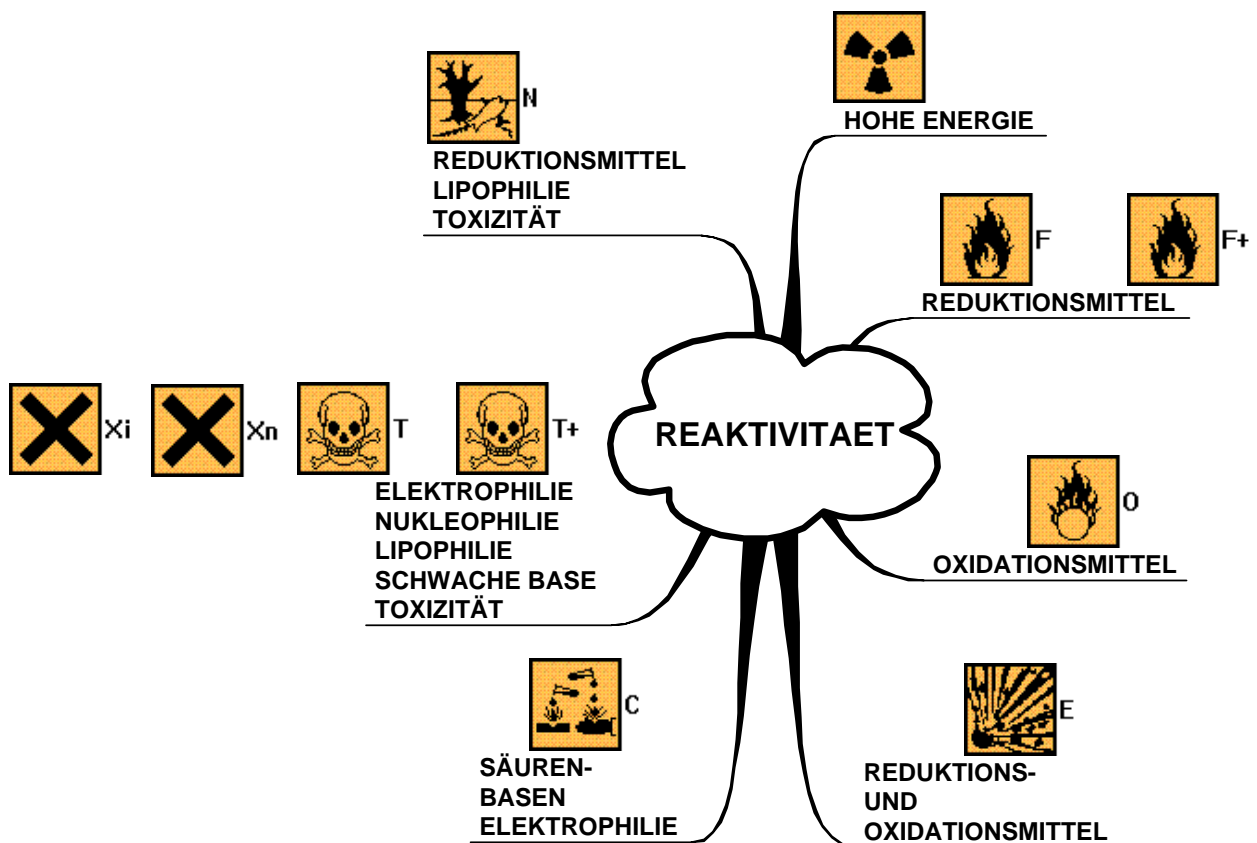


Abbildung 10: Gefahrensymbole und chemische Reaktivitäten

5 Stoffumsatz pro Zeit

5.1 Grundlagen und Messung

Geschwindigkeit kann man chemisch nicht feststellen, nur die Veränderung von Zuständen.

Jede chemische Reaktion verläuft mit einer für sie typischen, von äusseren Bedingungen abhängigen Reaktionsgeschwindigkeit. Schnelle Reaktionen (z.B. zwischen Ionen) verlaufen in 10^{-10} s, geologische Prozesse dagegen auch in Jahren nicht vollständig.

Unter der **Reaktionsgeschwindigkeit** versteht man die:

Änderung der Teilchenzahl bzw. Konzentration pro Zeiteinheit

Differenziell ausgedrückt: $v = \frac{dc}{dt}$;

Messen kann man eine Reaktionsgeschwindigkeit durch die Dauer einer Reaktion bis zu einem definierten Zustand (*durchschnittliche Geschwindigkeit*) oder durch dauernde Messung von Konzentration oder damit verbundenen Grössen (*momentane Geschwindigkeit*).

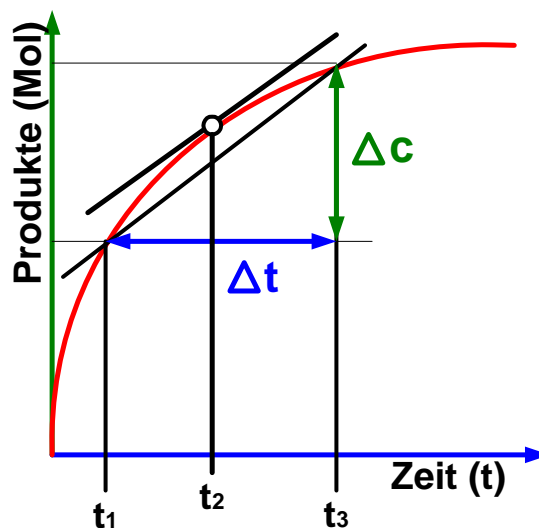



Abbildung 11: Reaktionsumsatz und die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Mittlere oder durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der Zeit t_1 und t_3 :

$$v_{\text{mittl}} = \frac{\Delta c}{\Delta t};$$

Darstellung mit einem Simulationsdiagramm mit den entspr. Gleichungen²⁸:

	<p>(1) FINAL TIME = 120 Units: Second The final time for the simulation.</p> <p>(2) INITIAL TIME = 0 Units: Second The initial time for the simulation.</p> <p>(3) RG = 1 Units: mol/Second [0,1]</p> <p>(4) SAVEPER = TIME STEP Units: Second [0,?] The frequency with which output is stored.</p> <p>(5) TIME STEP = 1 Units: Second [0,?] The time step for the simulation.</p>
---	--

Wichtig:

Simulationen, bei denen die Einheiten nicht erklärbar sind und/oder nicht stimmen sind wertlos!

Momentane Reaktionsgeschwindigkeit im Zeitpunkt t_2 (Tangente, 1. Ableitung):

$$v_{\text{mom}} = \lim(\Delta t \rightarrow 0) \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{dc}{dt}$$

Beispiel: Synthese von Chlorwasserstoff $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$

Die momentane Reaktionsgeschwindigkeit ist:

$$v_{\text{mom}} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt},$$

Begründung²⁹: Wenn links ein Molekül H_2 verschwindet (negatives Vorzeichen), entstehen rechts 2 Moleküle HCl (positives Vorzeichen), d.h. die Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit ist bei HCl doppelt so gross, wie bei den Edukten. Die halbe Reaktionsgeschwindigkeit der HCl -Bildung ist gleich gross wie die H_2 - oder Cl_2 -Abnahme.

Reaktionsgeschwindigkeiten geben wichtige Informationen über den Ablauf von Reaktionen, man nennt dieses Gebiet „**Reaktionskinetik**“.

Die Reaktionsgeschwindigkeit v wird für die kinetische Herleitung des Massenwirkungsgesetzes verwendet $\{v(\text{Hinreaktion}) = v(\text{Rückreaktion})\}$.

Im Gleichgewicht gilt:

$$v_{(\text{hin})} = v_{(\text{rück})}; v: \text{velocity}$$

Die molekulare Dynamik wird bei einfachen Systemen in der Chemie als Kinetik bezeichnet (griechischen kinesis = Bewegung). Man meint damit die Lehre von den Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen³⁰. Die **Kinetik** steht damit als Arbeitsgebiet gleichberechtigt neben der **chemischen Thermodynamik**, die sich mit der Beschreibung chemischen Zustände beschäftigt. In der Folge werden viele Aussagen auf die kinetische Gastheorie mit den Gasgesetzen abgestützt. Das Verhalten der chemischen Systeme, die sogenannte chemische Kinetik (Reaktionskinetik)

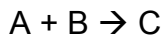
²⁸ Software: Programm Vensim® PLE, Ventana Systems, Inc.

²⁹ Büchi H., Sargans, pers. Mitteilung 17. Juli 2001

³⁰ Swinbourne E.S., Auswertung und Analyse kinetischer Messungen, Verlag Chemie, Weinheim, 1975

berücksichtigt die Einflüsse von äusseren Faktoren wie Druck, Temperatur, Strahlung, [Katalysatoren](#) etc. auf den zeitlichen Ablauf der chemischen Reaktionen. Sie trägt einerseits zur Klärung der Reaktionsmechanismen³¹ und zur Vertiefung der Kenntnisse über molekulare Wechselwirkungen bei, andererseits ermöglicht sie die Bestimmung der Bedingungen für das Verständnis oder die technische Anwendung einer Reaktion. Die **chemische Affinität** ist zwar Voraussetzung für den Eintritt einer chemischen Reaktion, doch ist sie nicht alleine massgebend für die Geschwindigkeit der Umsetzung. Die **Stöchiometrie** einer Reaktion erlaubt eine Aussage über die Mengenverhältnisse der an ihr beteiligten Stoffe und die Ableitung der sogenannten Bruttoreaktion. Sie ermöglicht das Massenwirkungsgesetz die Lage der **chemischen Gleichgewichte** mit Hilfe der [Gleichgewichtskonstanten](#) (K) zu berechnen. Demgegenüber soll der Reaktionsmechanismus beschreiben, wie es im einzelnen zur Bildung bzw. Nicht-Bildung des oder der Produkte kommt. Dabei muss man zunächst festzustellen versuchen, ob die betrachtete Reaktion eine einfache oder zusammengesetzte Reaktion (Stufenreaktion) ist und, falls letzteres zutrifft, ob die betrachteten [Elementarreaktionen](#) (ER) als Simultan- oder Sukzessivreaktionen ablaufen.

Simultanreaktionen: Gleichzeitiges Ablaufen von Reaktionen



Sukzessivreaktion: Nacheinanderfolgende Reaktionen

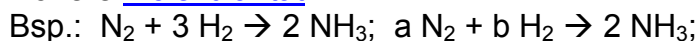


Nach der Anzahl der an der [Elementarreaktion](#) beteiligten Teilchen (Ionen, [Radikale](#), Atome oder Mol.) unterscheidet man mono- oder unimolekulare, bimolekulare (häufigster Fall), ter- oder trimolekulare (selten) und höhermolekulare (praktisch unwahrscheinlich) Reaktionen. Man nennt die Anzahl der Moleküle (1, 2, 3...), die an der [Elementarreaktion](#) beteiligt sind, die **Molekularität der Reaktion**.

Unimolekulare Reaktion:

Beispiel: Zerfallsreaktionen wie $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$ (ein Teilchen zerfällt)

Höhere **Molekularität:**



Molekularität: $m = a + b = 1(N_2) + 3(H_2) = 4$ (vier Teilchen sind beteiligt)

Von der so definierten Reaktionsmolekularität ist die **kinetische Reaktionsordnung** zu unterscheiden, die sich aus dem gemessenen **Zeitgesetz der Reaktion** (Geschwindigkeits-Gleichung) ergibt (durch Messung bestimmte Zusammenhänge).

Die **Reaktionsordnung** ist die Summe der Potenzen, mit der die [Konzentration](#) der Edukte) Ausgangsstoffe oder Produkte in die Differentialgleichung eingehen, die den Verlauf des Umsatzes in Abhängigkeit von der Zeit beschreibt und in der die sogenannte [Reaktionsgeschwindigkeitskonstante](#) (k) als Proportionalitätsfaktor auftritt.

Beispiel: In der Gleichung („Zeitgesetz“) $v = k [A]^m [B]^n$ mit v = Reaktionsgeschwindigkeit und $[A]$, $[B]$ = Konzentration (in mol/l) von A bzw. B stellt **m die Reaktionsordnung** in

³¹ Sykes P., Wie funktionieren organische Reaktionen, Reaktionsmechanismen für Einsteiger, VCH, Weinheim 1996

Bezug auf Stoff A und **n diejenige auf Stoff B** dar; die Gesamtreaktionsordnung ist dann $m + n$. a und b sind **nicht** die stöchiometrischen Faktoren der Reaktionsgleichung!!!

Die Reaktionsordnung lässt sich oft nicht leicht bestimmen.

Vielfach ist die Reaktionsgeschwindigkeit einer Umsetzung nicht so einfach, wie dies die stöchiometrischen Faktoren der Reaktionsgleichung wiedergeben. So läuft die Reaktion: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$ als **Kettenreaktion**³² ab, wie auch die Knallgasreaktion - **die meisten Gasexplosionen haben eine Kettenreaktion als Ursache**.

Wird eine aus einem Rohr ausströmende explosible Gasmischung gezündet, kommt es an der Austrittsstelle zu einer **stehenden Explosion**, wenn die Strömungsgeschwindigkeit im Rohr grösser ist als die Explosionsgeschwindigkeit. Dies ist z.B. der Fall bei der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners, der blaugrüne Kegel entspricht einer derartigen stehenden Explosion³³. Der Kettenabbruch erfolgt oft an der Oberfläche von Festkörpern. Je grösser die Oberfläche, desto rascher der Abbruch (Sicherheitslampe von Davy, Löschstaub).

Eine Reaktion ist 1., 2., ... n. Ordnung in bezug auf einen Ausgangsstoff (kinetische Einzelordnung des betreffenden Ausgangsstoffes), wenn ihre Geschwindigkeit (d. h. die Abnahme der Konzentration eines Edukts oder die Zunahme eines Produkts in der Zeiteinheit) proportional der 1., 2., ... n. **Potenz seiner Konzentration** ist.

Reaktionen, die von jeglicher Konzentration unabhängig ablaufen, gehören der „**nullten**“ **Ordnung** an; Beispiele: Reaktionen an Phasengrenzen, z. B. festen Katalysatoren (Petrollampe).

Ob eine bestimmte chemische Reaktion eintritt und sich bestimmte Produkte bilden, ist im allgemeinen nicht von der Qualität (z. B. Stabilität) der Produkte her determiniert (*thermodynamische Kontrolle*), sondern von der Höhe der zu überwindenden Energiebarriere und davon, wie rasch sich die einzelnen Produkte bilden (*kinetische Kontrolle*). Nur diejenigen Atome und Moleküle, die einen bestimmten Mehrbetrag über dem Durchschnittswert an Energie besitzen, können mit anderen Atomen oder Molekülen reagieren; dieser Energiemehrbetrag ist die sogenannte Aktivierungsenergie. Beim Zustandekommen des – auch *Transition State* oder *aktivierter Komplex* genannten – Übergangszustandes spielt der Wirkungsquerschnitt³⁴ der beteiligten Partikel eine ebenso grosse Rolle wie deren kinetische Energie.

³² Cyril Norman Hinshelwood, Nikolay Nikolaevich Semenov (Nobelpreis 1956): "for their researches into the mechanism of chemical reactions". Presentation Speech by Professor A. Ölander: „If in one link of the reaction chain not only one, but two or more unstable molecules are produced, the reaction chain will branch. The result is that the reaction will spread over the whole mixture so it reacts in its entirety extremely rapidly, thus giving rise to an explosion.“

³³ Feitknecht W., Allgemeine und physikalische Chemie, Ernst Reinhardt Verlag A.G., Basel, 1949, 160

³⁴ Der Wirkungsquerschnitt ist also ein Mass für die Wahrscheinlichkeit des Eintretens einer Reaktion. Die totalen Wirkungsquerschnitte liegen etwa in der Grössenordnung der geometrischen Dimensionen der betreffenden Teilchen, bei Molekülen bzw. Atomen etwa in der Grössenordnung von $10^{-16} - 10^{-12} \text{ cm}^2$, bei Atomkernen bei etwa 10^{-24} cm^2 . (Atom- resp. Moleküldurchmesser ca. $0,1 - 10 \text{ nm} = 10^{-8} - 10^{-6} \text{ cm}$)

Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich allgemein durch die folgenden Massnahmen erhöhen:

1. Durch Temperatur-Erhöhung (oder andere Energiezufuhr!!).
2. Durch Erhöhung der Konzentration (Oberfläche) der Ausgangsstoffe.
3. Durch Erniedrigung der Aktivierungsenergie mittels Katalysatoren.

5.2 Eine chemische Reaktion ist eine Umsetzung von Stoffen.

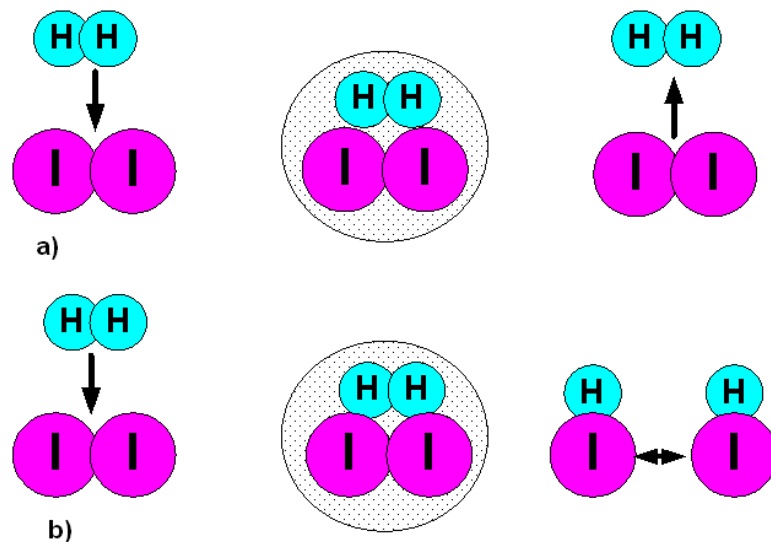


Abbildung 12: (a) Nicht erfolgreicher und (b) erfolgreicher Zusammenstoß von zwei zweiatomigen Molekülen ($H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$) zu einem neuen Produkt

Jede chemische Reaktion braucht Ausgangsstoffe, und sie liefert neue Stoffe:

- Je grösser die Konzentration (oder die **wirksame Oberfläche**) reagierender Teilchen, desto grösser die Wahrscheinlichkeit, dass diese beiden Teilchen zusammenstossen
- Nur bei richtiger **Geometrie** der reagierenden Teilchen kann ein Zusammenstoß zu einem Erfolg führen (\rightarrow sterische Hinderung).
- Je grösser die **Energie** der reagierenden Teilchen, desto grösser die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zusammenstoß zu einem Erfolg führt.
- Je grösser die **interne Energie** der reagierenden Teilchen (Schwingungen der Atome), desto rascher zerfallen die Bindungen (grössere **Reaktivität**).

Bei einer chemischen Reaktion kann je nach Energie von Edukten und Produkten entweder Energie frei werden, oder aber Energie gebraucht werden.

Der Übergangszustand, wie die Atome in den Molekülen die Partner wechseln (Reaktion), kann nur selten gesehen und mit grossem Aufwand gemessen werden. Man beobachtet meist nur die Edukte und die Produkte.

5.3 Dynamik der Teilchen

Nur Teilchen, die sich treffen, können miteinander reagieren → Kollisionstheorie.

Die Temperatur eines Systems lässt sich modellhaft mit den **Geschwindigkeiten der Teilchen** dieses Systems beschreiben. Die statistische **Thermodynamik** liefert so ein sehr gutes Modell für das Verständnis der Temperatur auf molekularer Ebene und ist damit die Grundlage der statistischen **Gastheorie**. Sie ist auch die theoretische Basis für die **Kollisionstheorie** der Kinetik und damit ein ganz wesentlicher Teil der molekularen Dynamik (**Teilchenmodell**).

Sie enthält das statistische Paradoxon, das auch für die **Reaktionsgeschwindigkeit** Gültigkeit hat: Jedes Teilchen hat eine nicht erfassbare Geschwindigkeit nach Betrag und Richtung, und trotzdem lassen sich mit einer statistisch genügend grossen Zahl genaue Aussagen über deren Verhalten machen.

Die **thermodynamische Temperatur** in Kelvin (K) ist in ihrer Funktion ein Mass für den Wärmezustand eines Systems. Die Geschwindigkeitsverteilung ist:

$$g(v) = \frac{dN}{N \cdot dv} = 4 \pi \sqrt{\frac{m}{2 \pi kT}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2 \cdot k \cdot T}}$$

$g(v)$: Teilchen mit Geschwindigkeit v

N : Anzahl Teilchen

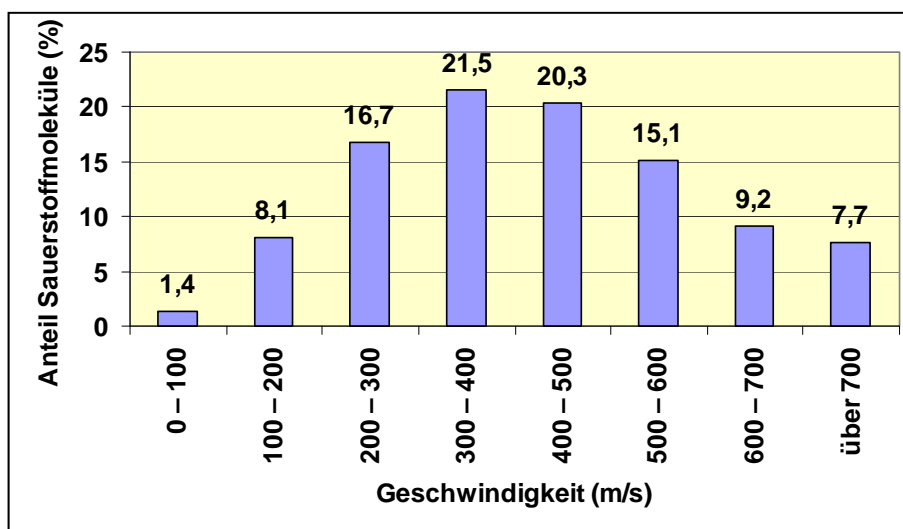
v : Geschwindigkeit

m ; Masse des Teilchens

k : Boltzmann-Konstante ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)

T : Thermodynamische Temperatur

Im Vakuum, ohne weitere Zusammenstösse ist:



100 m/s entspr. 360 km/h, 200 m/s entspr. 720 km/h

Abbildung 13: Geschwindigkeitsverteilung von Sauerstoffmolekülen bei Raumtemperatur

Diese Verteilung ändert sich mit der Temperatur:

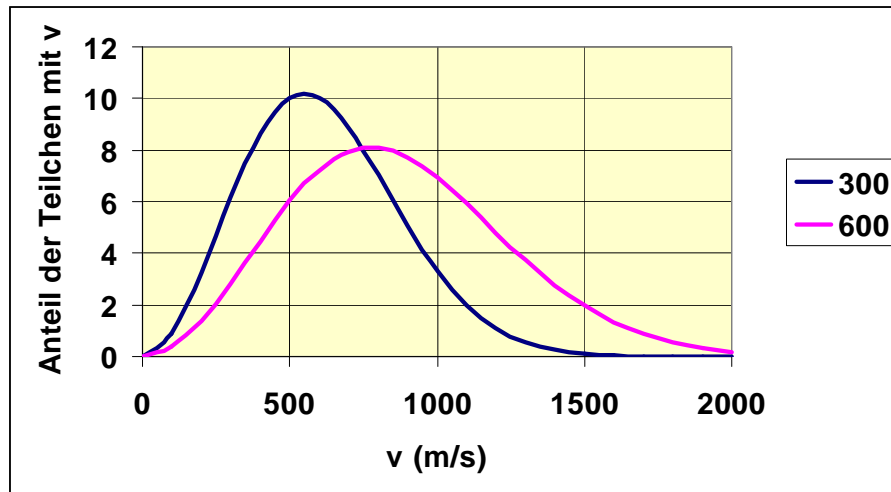


Abbildung 14: Geschwindigkeitsverteilung von Sauerstoff bei 300 K und 600 K

Nach der kinetischen Gastheorie kann man die Temperatur aus der mittleren kinetischen Energie (E_{kin}) von 1 Mol sich statistisch und ungerichtet bewegender Teilchen definieren ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$, $R = 8,31451 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ allgemeine Gaskonstante):

Temperatur ist eine Zustandsgrösse, die den Wärmezustand eines Körpers charakterisiert.. Die Temperatur darf nicht mit Wärme verwechselt werden, die eine Energieform darstellt.

Das Wasser in einer Tasse und einer Badewanne können dieselbe Temperatur haben, aber sie haben einen ganz anderen Wärmeinhalt.

Die Temperatur ist ein Mass für die **mittlere Geschwindigkeit von Teilchen** (Atomen, Molekülen). In folgenden sind immer die mittleren Energien E_{kin} angegeben:

$$T = 2/3 (E_{\text{kin}}/R) \cdot 6,022 \cdot 10^{23}$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3 \cdot R \cdot T}{2 \cdot N_A}; E_{\text{kin}}(1 \text{ Mol}) = \frac{3 \cdot R \cdot T}{2}$$

$$v = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T \cdot 2}{2 \cdot N_A \cdot m}} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{N_A \cdot m}} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}; M = N_A \cdot m$$

$$v = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}$$

M: Molmasse (in kg/mol !!)

$R = 8,3144$

$T = 2/3 (E_{\text{kin}}/R) \cdot N_A = 2/3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 4,83 \cdot 10^{23} \cdot E_{\text{kin}}$

$T = 0$, falls $E_{\text{kin}} = 0$, Definition des Nullpunkts

5.3.1 Effusion

Treten Gasteilchen durch eine kleine Öffnung aus, dann können die kleine Teilchen besser „entwischen“, als die grossen. Diese Beobachtung ist im **Grahamschen Gesetz** der **Effusion** (Gasaustritt) erfasst:

$$v = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} = \text{konst.} \cdot \frac{1}{\sqrt{M}}$$

$$v \propto \frac{1}{\sqrt{M}}; \text{Graham'sches _ Gesetz}$$

Interpretation: Der Gasaustritt aus einer kleinen Öffnung wird bei gleichem Druck und gleicher Temperatur im Wesentlichen durch die Geschwindigkeit der Gasteilchen, und diese wiederum durch die Molmasse bestimmt.

5.3.2 Diffusion

Teilchen sind in Bewegung und führen zu einer Durchmischung von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern – die Teilchen diffundieren von einem Ausgangsort weg (**Teilchenmodell**). Nach den Diffusionsgesetzen ist der mittlere Diffusionsweg in einer beliebigen Raumrichtung (einfache Abschätzung):

$$l = \sqrt{6 \cdot D \cdot t}$$

l: mittlerer Diffusionsweg (m)

D: Diffusionskonstante (m²/s)

t: Diffusionszeit (s)

Tabelle 2: Typische Diffusionskonstanten

Diffusion in:	Diffusionskonstante (m ² /s) bei RT
Gasen	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁵
Flüssigkeiten	~10 ⁻⁹
Wasser gelösten Stoffen (25°C)	2•10 ⁻⁹
Festkörpern	~10 ⁻¹⁴

Folgerung:

Die Geschwindigkeiten der Moleküle in der Gasphase sind umso grösser, je kleiner ihre Molmasse ist.

In Flüssigkeiten muss die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel für die Bewegung berücksichtigt werden.

Die Entwicklung zum „**Lab on a chip**“ beruht darauf, dass die Diffusionswege mit der Miniaturisierung kleiner werden und die Diffusionszeit sich quadratisch verringert!

5.3.3 Die innere Dynamik

Die [Kollisionstheorie](#) kann den Zerfall von einzelnen Molekülen nicht erklären. Die energetische Grundlage ist aber dieselbe. Die Moleküle müssen durch Zufuhr von Energie in einen instabilen Zustand gebracht werden, damit sie von selbst zerfallen. Das kann durch verschiedenste Energieformen geschehen, z.B. durch Strahlung, Mikrowellen, Schall, elektrische Energie etc. wobei die Wärmezufuhr am üblichsten ist. So gesehen spielt die „innere Dynamik“ der Moleküle ebenfalls eine bedeutende Rolle.

5.3.4 Bindung an Oberflächen

Bei Festkörperreaktionen ist mindestens ein Reaktionspartner nicht frei beweglich. Für den frei beweglichen Partner gilt die [Kollisionstheorie](#) in einer eingeschränkten Form.

Wird nun ein Molekül an einer Oberfläche gebunden, so finden 2 Prozesse statt:

- Erstens nimmt die Entropie ab, weil frei bewegliche Teilchen gebunden werden.
- Zeitens findet eine Bindung statt, die entweder [exotherm](#) oder [endotherm](#) sein kann.

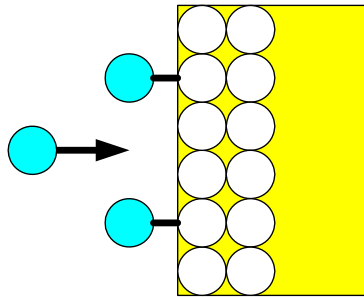


Abbildung 15: Bindung von freien Reaktanden (blau) an einer Oberfläche (gelb) (2 dimensionales Modell mit Bindung an einer Kante)

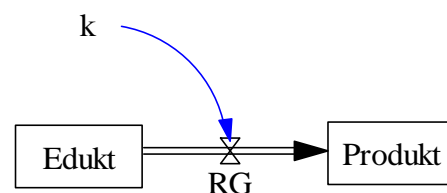
Diese Vorgänge beschreiben bei einem heterogenen [Katalysator](#) die [Aktivierungsenergie](#) und die Bildung des Zwischenprodukts ([Übergangszustand](#)).

6 Reaktionsordnung

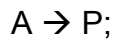
Ordnung der Reaktionen nach ihrem Verhalten – die [Reaktionsordnung](#).

6.1 Reaktion 0.Ordnung³⁵

Eine Reaktion, deren Geschwindigkeit von [Konzentrationen](#) unabhängig ist, die somit proportional zur Zeit immer gleich viel Produkte produziert ist 0.ter Ordnung.



³⁵ Schwister K., Kleine Formelsammlung Chemie, Fachbuchverlag Leipzig im Karl Hanser Verlag, 1997, 126ff



$$-\frac{dc(A)}{dt} = k;$$

$$k = \frac{1}{t} [c_0(A) - c(A)]$$

$c_0(A)$: Anfangskonzentration von A [mol/l]

$c(A)$: Konzentration von A zum Zeitpunkt t [mol/l]

k: [Reaktions- Geschwindigkeitskonstante](#) [[mol/l • s⁻¹]

t: Reaktionszeit [s]

Folgerung:

Die **Reaktionsgeschwindigkeit ist bei einer Reaktion 0. Ordnung konstant.**

Diese Situation tritt dann auf, wenn vom Reaktanden A (Edukt) pro Zeit immer gleich viele Teilchen umgesetzt werden.

Beispiele:

- Bei konstanter Oberfläche
- Wenn sehr wenig [Enzyme](#) für eine Reaktion verfügbar sind (Abbau von Alkohol) ca. 0,1 Promille/h (konzentrationsunabhängig bis ca. 0,2 Promille) ([Simulation](#)).
- Bei Reaktionen in Kanälen (Zelle)
- Bei der Elektrolyse (vergolden, versilbern, verchromen, vernickeln...)

Elektrolyse:

Das 1. Faradaysche Gesetz besagt, dass die Produktbildung zur Stromstärke und Elektrolysezeit proportional ist. Das lässt sich bei der Wasserelektrolyse zeigen.

Elektrischer Strom I ist definiert als Ladung Q pro Zeit t : $I = Q/t$;

Ladung: $Q = n \cdot N_L \cdot q_e \cdot z$;

n: Anzahl Mole; N_L : Loschmid'sche Zahl $N_L = 6,023 \cdot 10^{23}$;

q_e : Ladung des Elektrons $q_e = 1,603 \cdot 10^{-19}$ Cb; z: Ladung des Ions (Bsp.: O^{2-} : z=2);

Die Anzahl Mole sind proportional dem Volumen:

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$; $n = V \cdot p / (R \cdot T)$;

$I = V \cdot p / (R \cdot T) \cdot N_L \cdot q_e \cdot z / t$;

$V/t = I \cdot R \cdot T / (p \cdot N_L \cdot q_e \cdot z)$;

Die Geschwindigkeit der Gasbildung (V/t), ist proportional der Stromstärke (q.e.d.) → Reaktion 0.Ordnung.

Simulationsdiagramm³⁶ der Wasserelektrolyse:

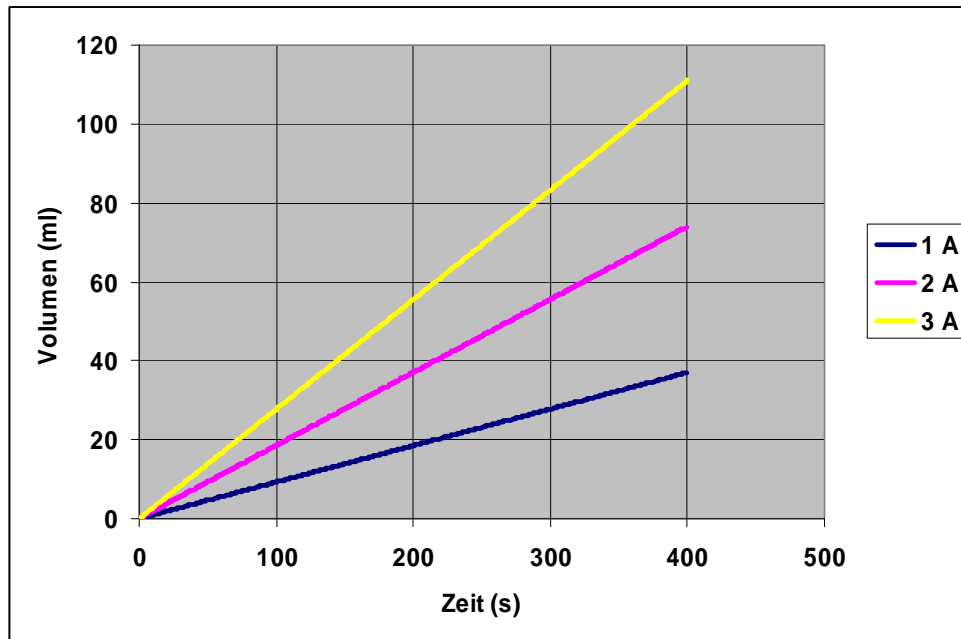
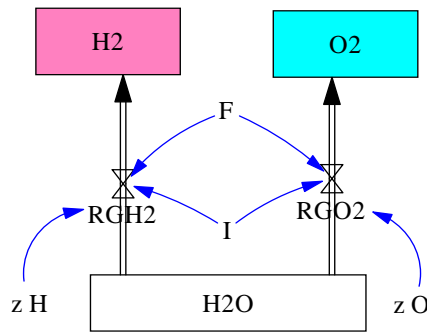
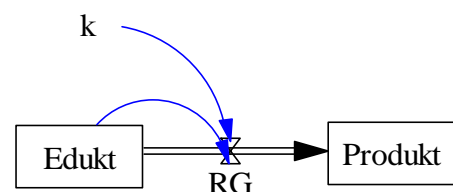


Abbildung 16: Elektrolyse von Wasser mit 1 mol/l Schwefelsäure. Abszisse: Elektrolysezeit, Ordinate: Gebildetes Gasvolumen (Sauerstoff + Wasserstoff)

Mit einem grossen Überschuss an Substrat kann beispielsweise bei [Enzymen](#) eine Reaktion **pseudo 0.Ordnung** erzwungen werden. Diese Versuchsbedingungen sind besonders interessant für Vergleiche von Geschwindigkeiten.

6.2 Reaktion 1.Ordnung

Eine Reaktion deren [Reaktionsgeschwindigkeit](#) proportional einer vorhandenen [Konzentration](#) ist, wird mit 1.Ordnung bezeichnet.



³⁶ Software: Programm Vensim® PLE, Ventana Systems, Inc.

6.2.1 Radioaktivität³⁷

Radionuklide zerfallen **spontan** und senden dabei Teilchen aus. Man möchte wissen, wie oft in einer Probe ein Zerfall stattfindet. Dazu brauchen wir ein Mass, das beschreibt, wie intensiv eine Probe strahlt. Zu diesem Zweck ist die **Aktivität** definiert:

Definition:
$$\text{Aktivität} = \frac{\text{Anzahl_Kernzerfälle}}{\text{Zeiteinheit}}$$

Die **Einheit** der Aktivität ist eine Zerfallsgeschwindigkeit:

1 Becquerel = 1 Zerfall/Sekunde: $[A] = 1 \text{ Bq}$

Der radioaktive Zerfall hat rein **statistischen Charakter**. Wir können nur für eine sehr, sehr grosse Zahl von radioaktiven Nukliden, aber nicht für ein einzelnes Nuklid, voraussagen, wann der Zerfall eintritt. Wir führen deshalb die **Zerfallswahrscheinlichkeit** λ dafür ein, dass ein bestimmter Kern pro Zeiteinheit zerfällt. Die Einheit von λ ist 1/s. In einer Menge N identischer radioaktiver Kerne ist also die gesamte Zahl der Zerfälle pro Zeiteinheit $N \cdot \lambda$.

$$\text{Aktivität : } A = N \cdot \lambda = -\frac{dN}{dt}$$

Die Anzahl der radioaktiven Kerne nimmt mit der Zeit ab, da ja immer einige Kerne zerfallen. Wir nehmen dabei an, dass ein Kern nach dem Zerfall stabil sei.

$$A = -\frac{dN}{dt} = -\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{N_{\text{nachher}} - N_{\text{vorher}}}{\Delta t}; N_{\text{nachher}} < N_{\text{vorher}}$$

Warum das Minuszeichen?

Die Gleichung: $N \cdot \lambda = -\frac{dN}{dt}$ nennt man eine Differentialgleichung 1. Ordnung. Gesucht ist die Anzahl der Kerne $N(t)$, welche diese Gleichung erfüllt.

Lösungsweg:

Anfangsbedingung: $N(t=0)=N_0$.

$$\frac{dN}{dt} = -N \cdot \lambda$$

$$\frac{dN}{N} = -\lambda \cdot dt$$

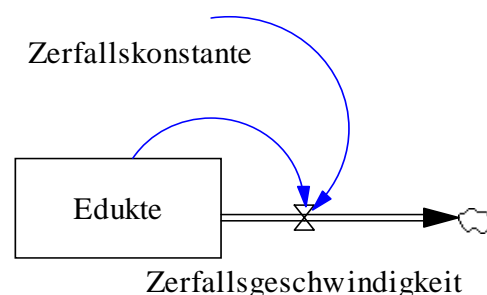
beide _Seiten_ integrieren :

$$\int \frac{dN}{N} = \int -\lambda \cdot dt$$

$$\ln(N) = -\lambda \cdot t + c$$

Simulationsdiagramm:

Exponentieller Zerfall



³⁷ Lieser K.H., Einführung in die Kernchemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1969, 105ff

Anfangsbedingung : $N(t = 0) = N_0$

$$\ln(N_0) = 0 + c \Rightarrow \ln(N_0) = c$$

$$\ln(N) = -\lambda \cdot t + \ln(N_0)$$

$$\ln(N) - \ln N_0 = -\lambda \cdot t$$

$$\frac{N(t)}{N_0} = e^{-\lambda \cdot t}$$

$$\boxed{N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}; \text{Zerfallsgesetz}}$$

$N(t)$ = Zahl der zur Zeit t noch vorhandenen Kerne.

Da die Aktivität $A=N \cdot \lambda$ ist, gilt:

$$A = N(t) \cdot \lambda = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \cdot \lambda = N_0 \cdot \lambda \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

Die Aktivität nimmt zeitlich mit dem gleichen Gesetz ab, wie die Anzahl der radioaktiven Kerne.

Beispiel: Crater Lake (ein Kratersee in Oregon, USA)

C-14 – Messung von Holz vom See: 7 Bq (lange Messzeiten, Durchschnitt);

Heutige Aktivität von C-14: 15,3 Bq

Wann hat der Ausbruch dieses Vulkans stattgefunden?

$$k \cdot t = \ln c_0(A) - \ln c(A)$$

$$\ln c(A) = \ln c_0(A) - k \cdot t$$

$$c(A) = c_0(A) \cdot e^{-k \cdot t}$$

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,6931}{t_{1/2}}$$

$$c(A) = c_0(A) \cdot e^{-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot t} \quad c(A) = c_0(A) \cdot e^{-\frac{0,6931}{t_{1/2}} \cdot t}$$

$$t = \ln\left(\frac{c_0(A)}{c(A)}\right) \cdot \frac{t_{1/2}}{0,6931}$$

$$t = \ln\left(\frac{c_0(A)}{c(A)}\right) \cdot \frac{t_{1/2}}{0,6931} = \ln\left(\frac{15,3}{7}\right) \cdot \frac{5730}{0,6931} = 6464 \approx 6500y$$

Antwort: Ausbruch des Vulkans war vor ungefähr 6500 Jahren.

Zusammenfassung

Der [radioaktive Zerfall](#) hat rein statistischen Charakter. Man kann also von keinem Kern sagen, wann er zerfällt, sondern nur, wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass er in einer gewissen Zeitspanne zerfällt. Damit gleichbedeutend ist die Aussage, wie viele Zerfälle aus einer riesigen Anzahl von Nukliden stattfinden.

Wie viele radioaktive Kerne in einer gewissen Zeit zerfallen, hängt von zwei Grössen ab:

Zum einen ist dies die Anzahl vorhandener Kerne. Denn, je mehr Kerne vorhanden sind, desto mehr können auch zerfallen.

Zum anderen ist es die **Zerfallswahrscheinlichkeit λ** . Sie ist ein Mass dafür, wie "gerne" ein Kern zerfällt.

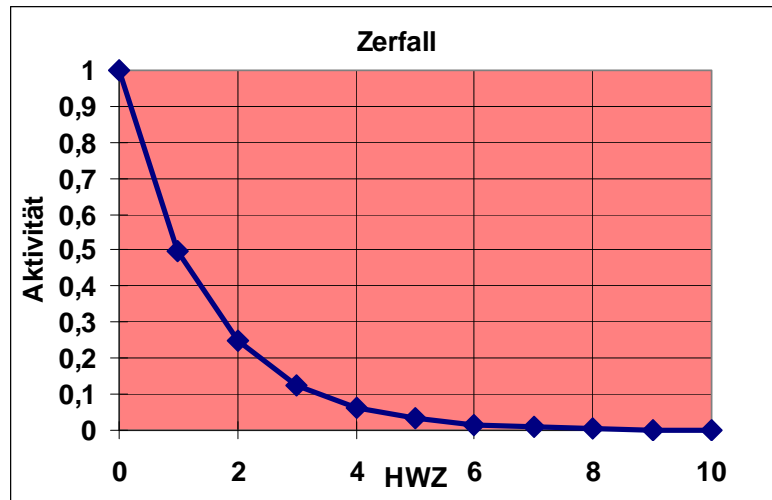


Abbildung 17: Abnahme der Aktivität in Funktion der Anzahl Halbwertszeiten des Zerfalls (HWZ=1)

6.2.2 Chemische Reaktion 1.Ordnung

Die **Reaktionsgeschwindigkeit** von **ganz einfachen** chemischen Reaktionen kann mit der Aktivität eines radioaktiven Zerfalls verglichen werden³⁸: „Die elementarste der einfachen chemischen Reaktionen ist diejenige, welche sich in einzelnen, unabhängigen Teilchen abspielen kann, d.h. wenn zu ihrem Verlaufe die gegenseitige Einwirkung von anderen Teilchen nicht erfordert wird (Bsp. ein instabiles Teilchen zerfällt).“

Die Analogie gilt somit nur für die folgende Reaktion auf molekularer Ebene:



$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Anzahl_umgewandelte_Moleküle}}{\text{Zeiteinheit}}$$

Da sehr viele Moleküle vorliegen, nimmt man als Einheit für die Anzahl das **Mol**, also statt N Teilchen, n Mole.

Für eine genau definierte Probe mit dem Volumen V erhält man dann eine Grösse, die gut messbar ist, die **Konzentration**: $c = \frac{n}{V}$

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\frac{\text{Anzahl_Mol}}{\text{Volumen}}}{\text{Zeiteinheit}} = \frac{\text{Konzentrationsänderung}}{\text{Zeiteinheit}}$$

³⁸ Cohen E., Studien zur chemischen Dynamik, nach van't Hoff J.H., Etudes de dynamique chimique, Frederik Muller & Co, Amsterdam, Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1896, 1

Definition: Reaktionsgeschwindigkeit = $\frac{\text{Konzentrationsänderung}}{\text{Zeiteinheit}}$

Reaktionsgeschwindigkeit :

$$k = -\frac{dc}{dt}; \text{für eine Abnahme}$$

$$k = +\frac{dc}{dt}; \text{für eine Zunahme}$$

Nun kann dieselbe Ableitung gemacht werden, wie für die Radioaktivität, wobei die Anzahl radioaktiver Teilchen N durch die Konzentration c zu ersetzen ist.

$$N \rightarrow c$$

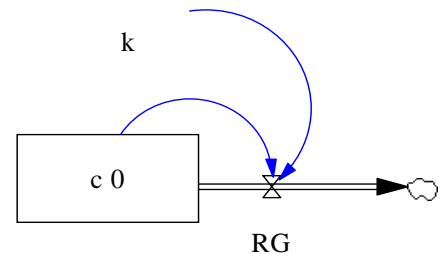
$$N(t) \rightarrow c(t)$$

$$N_0 \rightarrow c_0$$

Da in der Chemie nicht nur Teilchen zerfallen sondern auch neue gebildet werden (Synthese), hat man die Zerfallskonstante λ für **chemische Reaktionen** durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ersetzt.

Somit wird das Gesetz für chemische Reaktionen, bei denen ein Teilchen umgewandelt wird (Reaktion 1. Ordnung) in vollkommener Analogie zu oben (blosse Substitution der Variablen).

Simulationsdiagramm:
Reaktion 1. Ordnung



Zusammenfassung

Die chemische Umwandlung (Reaktion) hat rein statistischen Charakter. Man kann also von einem Molekül nicht sagen, wann es reagiert, sondern nur, wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass es in einer gewissen Zeitspanne reagiert. Damit gleichbedeutend ist die Aussage, wie viele Umwandlungen aus einer riesigen Anzahl von Molekülen stattfinden.

Wie viele Moleküle in einer gewissen Zeit reagieren, hängt von zwei Grössen ab: Zum einen ist dies die **Anzahl vorhandener Moleküle**. Denn, je mehr Moleküle vorhanden sind, desto mehr können auch reagieren. (Anzahl Mole pro Volumen = Konzentration, bei Feststoffen Anzahl reaktive Mole pro Oberfläche), zum anderen ist es die Reaktivität, als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k dargestellt. Sie ist ein Mass dafür, wie "gerne" ein Molekül reagiert.

$$c(t) = c_0 \cdot e^{-k \cdot t} : \text{Abbau}$$

$$c(t) = c_0 \cdot e^{+k \cdot t}; \text{Aufbau}$$

$c(t)$: Konzentration zur Zeit t [mol/l]

c_0 : Anfangskonzentration [mol/l]

k : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [s⁻¹]

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Konzentration reagierender Moleküle (aktive Oberfläche). Die Proportionalitätskonstante k ist ein Mass für die Reaktionswahrscheinlichkeit.

Die Radioaktivität ist im Bereich der üblichen Temperaturen konstant, ganz im Gegensatz zu den chemischen Reaktionen. Diese sind sehr stark **temperaturabhängig**, da die Energien der Bewegungen und die Energien der Schwingungen der Atome in Molekülen in der Grössenordnung der thermischen Energien liegen.

Diese Gleichungen werden für die Reaktion $A \rightarrow B$ oft auch etwas anders geschrieben, damit klar ist, welches Molekül man betrachtet:

$$c(A) = c_0(A) \cdot e^{-k \cdot t} \text{ : Abbau}$$

$$c(A) = c_0(A) \cdot e^{+k \cdot t} \text{ ; Aufbau}$$

$c(A)$: Konzentration von A zur Zeit t in mol/l

$c_0(A)$: Anfangskonzentration von A in mol/l

k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, Einheit: s^{-1}

Reaktion: $A \rightarrow P$;

$$-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A);$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_0(A)}{c(A)};$$

$$\ln[c_0(A)] - \ln[c(A)] = k \cdot t;$$

Vorzeichen von k: Zunahme +, Abnahme -.

$[c(A)]$ wird bei einem Abbau von A bei $t=0 \rightarrow [c_0(A)]$ zu $[c_0(A) - x]$, wenn x die momentane Konzentration ist³⁹.

Beispiel: Monomolekulare Reaktion $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$

Tabelle 3: Messergebnisse: Zeit bis zu einer gleichbleibenden Konzentration von O_2

Temp. (°C)	t (h)	1/t prop. v (1/s)
10	72,53	0,00000383
20	16,24	0,0000171
30	4,00	0,0000694
40	1,08	0,000257
50	0,32	0,000878

Die **Reaktionsgeschwindigkeit v** kann ausgedrückt werden als **v proportional 1/t**, d.h. v ist umso grösser, je kürzer es dauert, bis eine bestimmte Konzentration erreicht ist (Änderung der Konzentration).

³⁹ Logan S.R., Grundlagen der Chemischen Kinetik, Wiley-VCH, Weinheim/New York, 1997, 6

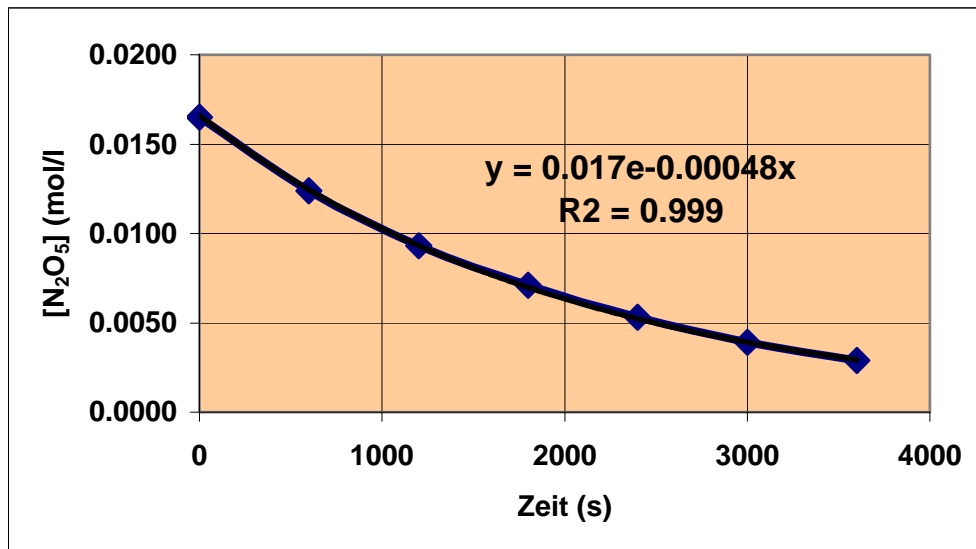


Tabelle 4: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beim Zerfall von N₂O₅ in Abhängigkeit der Zeit

Interpretation:

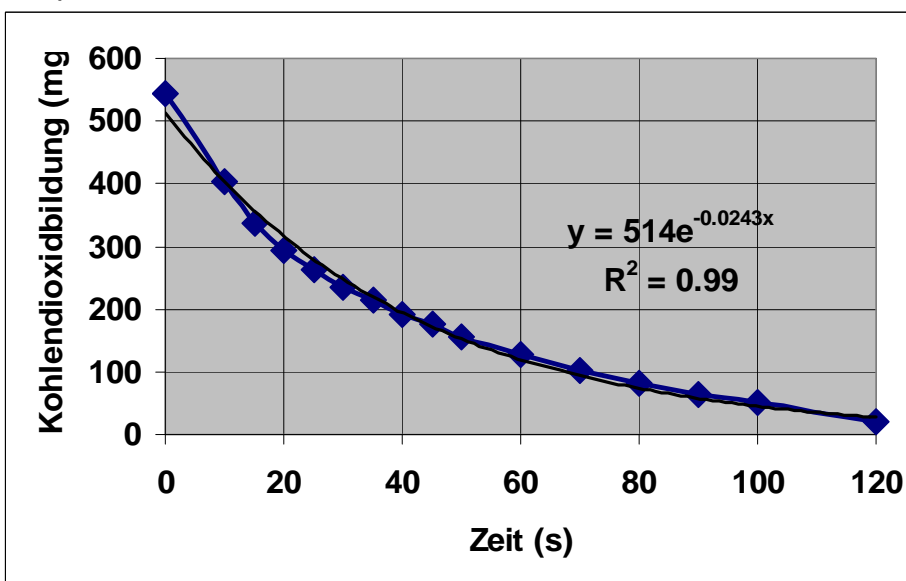
Die Reaktion wird mit zunehmender Temperatur immer rascher. Die Reaktion lässt sich mit einer Exponentialfunktion gut beschreiben ($R^2=0,998$!!). Die Geschwindigkeit k verdoppelt sich etwa alle 5 °C ($\text{Verdoppelungstemperatur} = \ln(2)/0,1358$, Exponent der Gleichung).

Überprüfung dieser Aussage: von 10 bis 50 °C sind 8 x 5 °C, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit muss $2^8 = 256$ mal rascher werden. Nach unserer Tabelle wird sie $0,000878/0,0000383 = 229$ mal rascher (5 statt 5,104 °C verwendet!).

Pseudo Ordnung:

Eine Reaktion, bei welcher ein Stoff (B) in grossem Überschuss vorhanden ist, sodass nur der andere Stoff (A) eine Rolle spielt, kann sich als 1. Ordnung zeigen – man nennt dies **pseudo-1. Ordnung** ($A + B \rightarrow C$). Die Konzentration von B ist dabei praktisch konstant. (Diese Vereinfachung ist experimentell sehr wichtig)

Beispiel: Auflösen von Kalk mit einem Überschuss an Citronensäure



Anscheinend 2. Ordnung sind Reaktionen nach dem Schema $A + B \rightleftharpoons C$, aber auch hier könnte 1. Ordnung auftreten, wenn nur A oder B die Geschwindigkeit bestimmt ($[A]$ oder

[B] sehr gross sind). Dies kann nicht theoretisch abgeleitet, sondern muss immer gemessen werden!

Reaktionsgeschwindigkeiten, die mit steigender Temperatur abnehmen, weisen auf Mechanismen mit konkurrierenden Reaktionen hin, bei welchen die Geschwindigkeit der Hinreaktion mit zunehmender Temperatur langsamer zunimmt, als die Geschwindigkeit einer konkurrierenden Reaktion⁴⁰.

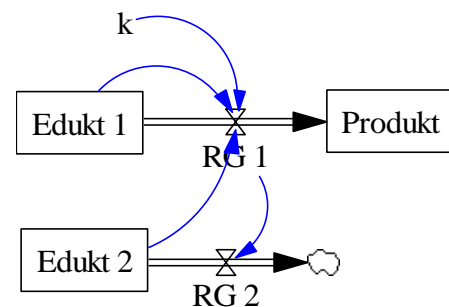
In der Nähe des **Gleichgewichts** wird jede komplexe **Kinetik** beliebiger höherer Ordnung zur Kinetik 1. Ordnung, was bei vielen biologischen Prozessen zutrifft. Diese Einsicht bestätigt von neuem, dass man aus dem Zutreffen einer Kinetik 1. Ordnung keine weitreichenden Schlüsse bezüglich des Reaktionsmechanismus ziehen darf, ohne viele weitere zusätzliche Informationen. Insbesondere ist es nicht zulässig, daraus zu schliessen, dass die untersuchte Reaktion "einfach" sei!⁴¹

6.3 Reaktion 2. Ordnung

Reaktion: $A + B \rightarrow P$;

$$-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A) \cdot c(B);$$

$$k = \frac{1}{t \cdot [c_0(A) - c_0(B)]} \cdot \ln \left(\frac{c(A) \cdot c_0(B)}{c(B) \cdot c_0(A)} \right);$$



Spezialfall A=B:

Reaktion: $2A \rightarrow P$;

$$-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)^2;$$

$$k = \frac{1}{t \cdot [c(A) - c_0(A)]};$$

Die Geschwindigkeit einer Reaktion zweiter Ordnung geht viel langsamer gegen Null als die einer Reaktion 1. Ordnung mit der gleichen Anfangsgeschwindigkeit, so dass die Reaktanden langsamer verschwinden⁴².

⁴⁰ Campbell J.A., Allgemeine Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, 607

⁴¹ Schumacher E., Chemische Reaktionskinetik (Skript zur Vorlesung), Universität Bern, Chemie Departement, 1997, CR 2-11

⁴² Atkins P.W., Chemie des Wandels, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg/Berlin/Oxford, 1993, 146

Simulationsdiagramm und Gleichungen einer Reaktion 2. Ordnung:

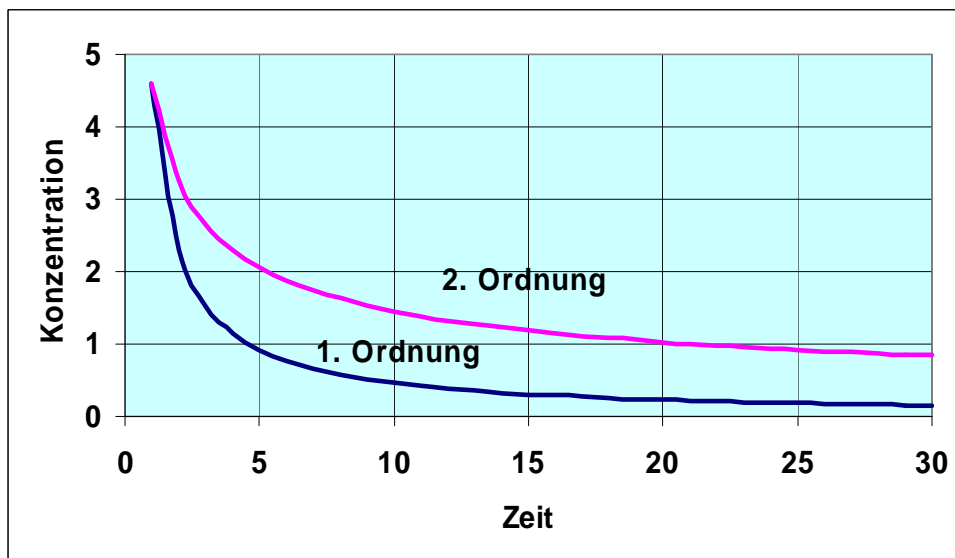
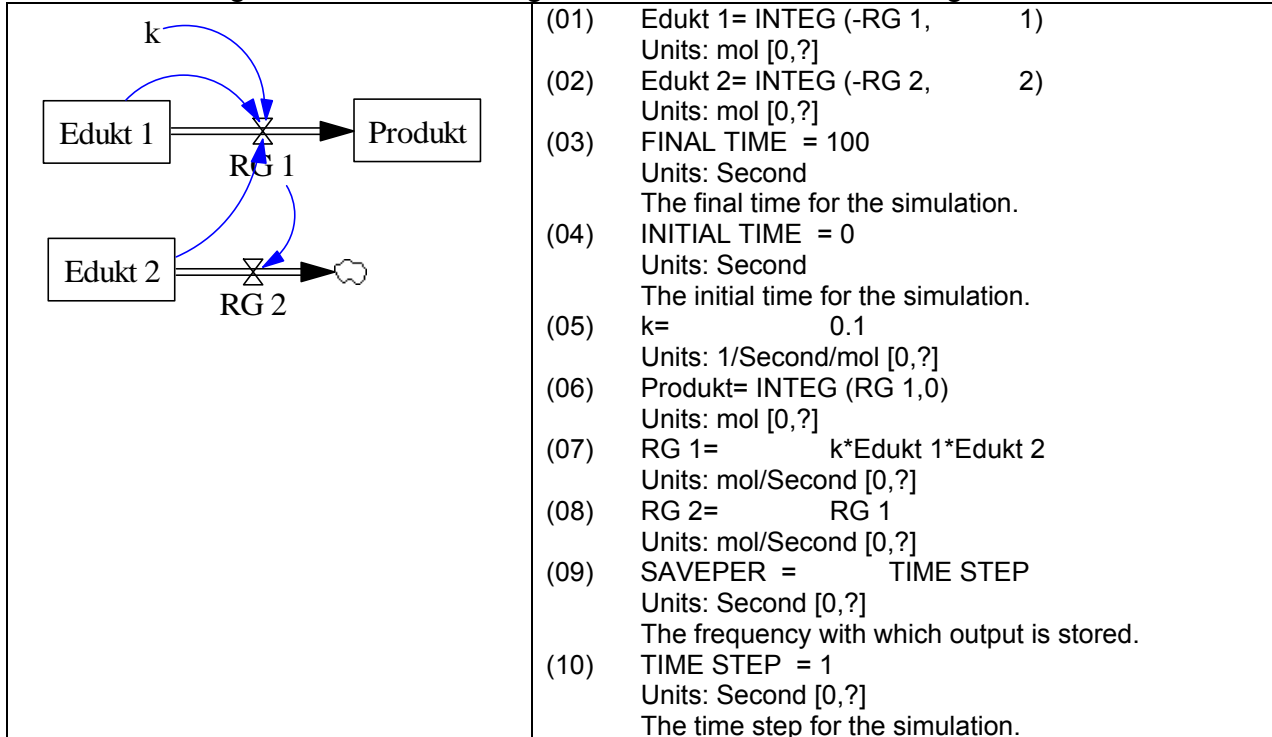


Abbildung 18: Konzentrationsverlauf einer Reaktion 1. und 2. Ordnung in Funktion der Reaktionszeit

Allgemein:

Die Geschwindigkeit einer Reaktion spricht umso empfindlicher auf eine Konzentrationsänderung an, je höher die [Reaktionsordnung](#) ist.

Bestimmung der [Reaktionsordnung](#):

Man integriert das Geschwindigkeitsgesetz und ermittelt eine lineare Form ($x=t$, $y=1/t$). Mit dieser Form muss das gemessene Geschwindigkeits - Zeit - Diagramm (Grafik) übereinstimmen.

Eine komplexe Kinetik wird häufig durch die Beobachtung einer nicht ganzzahligen Reaktionsordnung angezeigt⁴³.

6.4 Zusammenfassung

Nimmt eine Konzentration zu so ist $k > 0$ (positiv) nimmt sie ab, so ist $k < 0$ (negativ). Die Konzentration c ändert sich proportional zur Zeit.

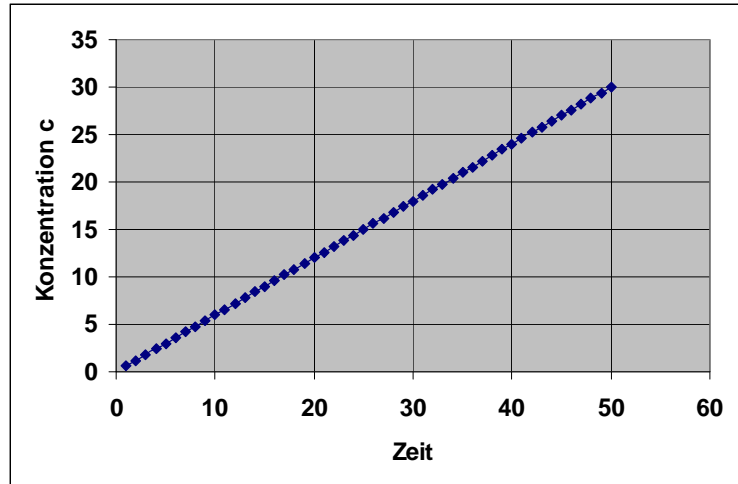
Reaktion 0.Ordnung

$$dc/dt = k$$

Grafik

$c = \text{konst.}$

Gilt auch für pseudo 0. Ordnung



Der Logarithmus der Konzentration, $\ln(c)$, ändert sich proportional zur Zeit.

Reaktion 1.Ordnung

$$dc/dt = k \cdot c$$

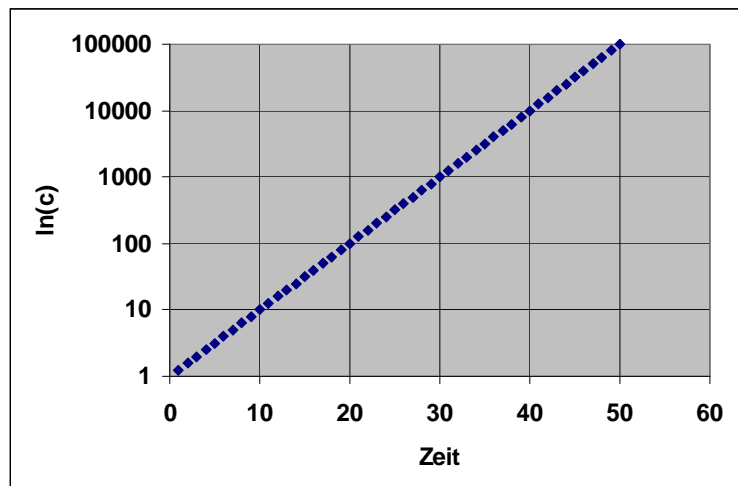
$$\ln c = k \cdot t + \text{konst}$$

$$t_{1/2} = \ln(2)/k$$

Grafik

$\ln c = f(t)$ (linear)

Gilt auch für pseudo 1. Ordnung



Der reziproke Wert der Konzentration, $1/c$, ändert sich proportional zur Zeit.

Reaktion 2.Ordnung

$$dc/dt = k \cdot c^2$$

(Annahme: $c_a = c_b$)

$$1/c = k \cdot t + 1/c_0$$

$$t_{1/2} = 1/(k \cdot c_0)$$

Grafik

$1/c = f(t)$ (linear)

Gilt auch für pseudo 2. Ordnung

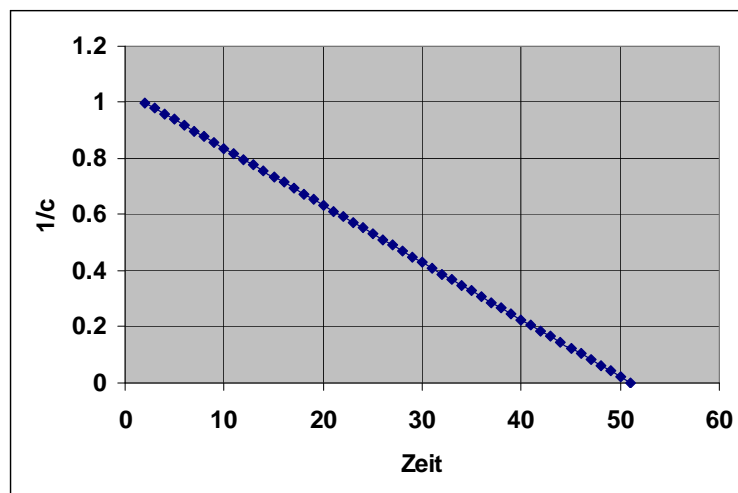


Abbildung 19: Wichtigste Aussagen zu Reaktionen 0., 1. und 2. Ordnung in der Übersicht

⁴³ Schumacher E., Chemische Reaktionskinetik (Skript zur Vorlesung), Universität Bern, Chemie Departement, 1997, CR 2-39

Eine Reaktion 3. Ordnung könnte z.B. $A_2 + B \rightleftharpoons A_2B$ sein, doch ist dies meist nicht so, da *selten 3 Teilchen gleichzeitig aufeinandertreffen* und reagieren werden.

Die Reaktionsordnung kann nur bezüglich **eines** Stoffes betrachtet werden – sie bezieht sich auf den Stoff, dessen Konzentration mit der Messung verfolgt wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k von Reaktionen unterschiedlicher Ordnung können nicht direkt miteinander verglichen werden, da sie unterschiedliche Einheiten haben (nicht Äpfel mit Birnen vergleichen!).

7 Halbwertszeit, Mittlere Lebensdauer

Die **Halbwertszeit**⁴⁴ $t_{1/2}$ ist die Zeitspanne, in der die Hälfte eines Ausgangsmaterials zerfallen/umgewandelt ist. Der Begriff wird in verschiedensten Bereichen verwendet, gilt aber über den ganzen Zeitverlauf nur für exponentielle Funktionen.

$$c(A) = \frac{c_0(A)}{2}; \frac{1}{t_{1/2}} = k \cdot \ln \frac{c_0(A)}{2 \cdot c_0(A)} = \frac{k}{\ln(2)}$$

Halbwertszeit: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

Berechnung der Zeit bei Radionukliden: $t = \frac{t_{1/2}}{\ln(2)} \ln \left(\frac{N}{N_0} \right)$

7.1 Verwendung von Halbwertszeiten

1. In der **chemischen Reaktionskinetik**: Bezeichnung für diejenige Zeit, in der eine Reaktion zur Hälfte abläuft (Zunahme oder Abnahme der Konzentration eines Edukt um die Hälfte). So zerfällt Saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) mit einer HWZ von 8.4 Stunden in Wasser zu Glucose und Fructose: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

2. Bei **radioaktiven Isotopen** ist die (**physikalische**) **Halbwertszeit** ($= t_{ph}$) die Zeit, innerhalb derer die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Atome eines Radionuklids sich umwandelt bzw. (bei Isomeren) in den Grundzustand übergeht. Parallel damit sinkt auch die von den radioaktiven Atomen herrührende ionisierende Strahlung auf die Hälfte. Bei den Elementen mit nicht zu langer Halbwertszeit wird diese aus der allmählichen Strahlungsabnahme bestimmt. Nach einem Zeitraum, der etwa der zehnfachen Halbwertszeit entspricht, ist die Anzahl der radioaktiven Atome im Radioelement auf rund 0,1% der ursprünglichen Zahl gesunken. Radium 226 hat eine $t_{1/2}$ von 1600 a, Radon 222 von 3,823 d, Uran 238 von 4,51 Mrd. a.

Aus den Halbwertszeiten der in extraterrestrischem Material nachgewiesenen Elemente lassen sich oft Rückschlüsse auf das Alter des Sonnensystems bzw. der Sterne ziehen.

Mit der **mittleren Lebensdauer** τ (MLD) der Radionuklide ist die **Halbwertszeit** $t_{1/2}$ und die **Zerfallskonstante** λ wie folgt verknüpft: $1/\tau = \lambda = k = \ln(2)/t_{1/2} \cong 0,6931/t_{1/2}$; $\tau = t_{1/2}/\ln(2)$. Die Zerfallskonstante λ entspricht der chemischen

Geschwindigkeitskonstanten k . Für einen Vorgang 1. Ordnung ist die mittlere Lebensdauer gleich der reziproken Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Mit der Halbwertszeit und den Aktivitäten lässt sich die **Verweilzeit** bestimmen:

$$t = \frac{-t_{1/2}}{\ln(2)} \ln \left(\frac{a_t}{a_0} \right); t : \text{Verweilzeit}$$

a_t : Aktivität zur Zeit t , a_0 : Aktivität zur Zeit $t=0$

Beispiel: Der Anfangsgehalt von Tritium ist 1000 Bq (Becquerel). Wie gross ist die Verweilzeit, wenn jetzt 100 Bq gemessen werden?

⁴⁴ Englisch: half-life, Französisch: demi-vie. Italienisch: vita media, Spanisch: período de semidesintegración, período de vida media, semivida

$$t = \frac{-12.35}{\ln(2)} \ln\left(\frac{100}{1000}\right) = 41.02; \text{ Die Verweilzeit von Tritium beträgt hier 42.2 Jahre.}$$

3. Unter der **(biologischen) Halbwertszeit einer körpereigenen Substanz** (z. B. Antikörper oder Enzyme) versteht man die Zeit, innerhalb der 50% davon im Organismus abgebaut, ausgeschieden oder neu gebildet wird. Diese beträgt (mit Radioindikatoren bestimmt) beispielsweise bei den Serum- und Leber-Proteinen des Menschen 7–10 d, beim menschlichen Gesamtkörpereiwiss 80 d (Ratte 17 d), bei der Muskulatur 158 d, bei Depotfetten (Ratte) 58 d .

4. Unter der **(biologischen) Halbwertszeit (= t_{bio}) eines Radionuklids** versteht man die Zeit, in der die Hälfte des inkorporierten radioaktiven chemischen Elements wieder aus dem Körper ausgeschieden wird. Es gibt Strahler mit langer physikalischer, aber kurzer biologischer Halbwertszeit; so wird z. B. das Tritium mit einer physikalischen Halbwertszeit von ca. 12,26 a schon nach 12 d zur Hälfte aus dem Körper ausgeschieden. Aus den Halbwertszeit nach 2. und 4. resultiert deshalb eine „effektive“ **Halbwertszeit** (= t_{eff}) der Form:

$$t_{\text{eff}} = \frac{t_{\text{ph}} \cdot t_{\text{bio}}}{t_{\text{ph}} + t_{\text{bio}}};$$

Für unser Beispiel gilt somit:

$$t_{\text{ph}}=12,26\text{a}, t_{\text{eff}}=12\text{d}= 0,033\text{a}$$

$$t_{\text{bio}} = \frac{t_{\text{eff}} \cdot t_{\text{ph}}}{t_{\text{ph}} - t_{\text{eff}}} = \frac{0,033 \cdot 12,26}{12,26 - 0,033} = 0,033;$$

Folgerung: Die effektive Halbwertszeit wird beim Tritium durch die biologische Halbwertszeit bestimmt.

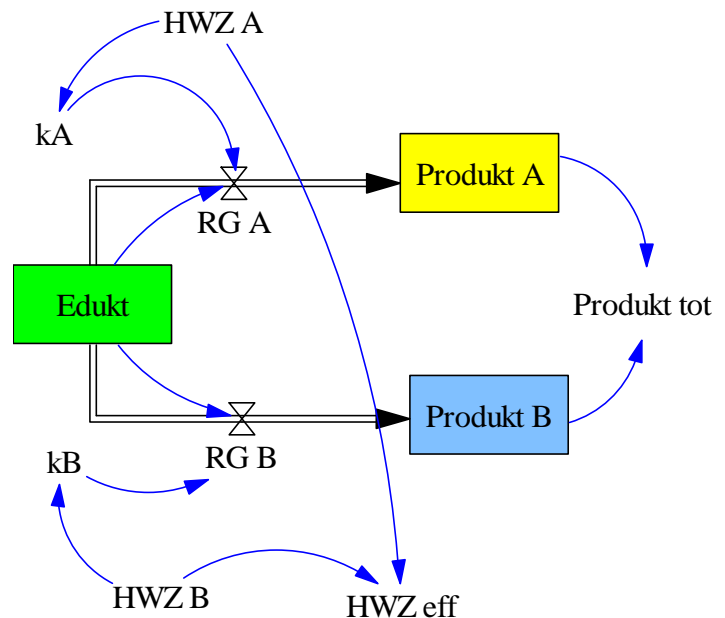


Tabelle 5: Halbwertszeiten einiger wichtiger Radionuklide

Radionuklide	Physikalische HWZ t_{ph}	Biologische HWZ t_{bio}	Effektive HWZ t_{eff}
Plutonium-239	24110 Jahre	50 Jahre (Knochen)	49,9 Jahre (Knochen)
Caesium-137	30,2 Jahre	110 Tage	109 Tage
Caesium-134	2,1 Jahre	110 Tage	96 Tage
Iod-131	8 Tage	80 Tage (Schilddrüse)	7,3 Tage (Schilddrüse)
Strontium-90	28 Jahre	50 Jahre (Knochen)	18 Jahre (Knochen)

5. In übertragenem Sinne spricht man von Halbwertszeit auch bei der Abtötung von Keimen durch Desinfektionsmittel, bei der Ausscheidung von Pharmaka aus dem Körper und beim biologischen und abiotischen Abbau von Stoffen in der Umwelt, selbst bei der chemischen Literatur und bei Informationen aus wissenschaftlichen Zeitschriften. In der Ökologie wird oft von mittlerer *Lebensdauer* (*natural lifetime*) τ

gesprochen. **Mittlere Lebensdauer** τ , die **Halbwertszeit** $t_{1/2}$ sowie die **Zerfallskonstante** λ (entspricht der **chemischen Geschwindigkeitskonstanten** k) sind wie folgt verknüpft: $1/\tau = \lambda = k = \ln 2/t_{1/2} \cong 0,6931/t_{1/2}$ (τ entspricht somit der Zeit, bis die **Konzentration** auf $\ln(2)$ abgesunken ist also ca. $1/3$).

Falls half-life $t_{1/2} = \ln 2/k$, dann ist die mittlere Lebensdauer (natural lifetime) $t = 1/k$
 $t_{1/2} = 0,693 \cdot t$

Beispiel:

CO in Luft: Lebensdauer $t = 2-3$ Monate

$k = 1/t = 1/2.5 = 0.4$ [Monate⁻¹];

$t_{1/2} = 0,693 \cdot t = 0,693 \cdot 2.5 = 1.73$ Monate

Tabelle 6: Mittlere Lebensdauer τ von einigen flüchtigen Substanzen in der Atmosphäre in Jahren

τ	reaktiv					stabil
10^8						N ₂
10^7						
10^6						
10^5						CF ₄
10^4						
10^3					CClF ₃ , C ₂ F ₆	
10^2				CCl ₃ F, N ₂ O, CCl ₂ F ₂		
10^1						
1			OCS, CH ₃ Cl, CH ₄ , CH ₃ CCl ₃ , CO ₂			
10^{-1}						
10^{-2}						
10^{-3}						
10^{-4}		C ₃ H ₆ , H ₂ O ₂ , H ₂ CO, HNO ₃ , CS ₂ , SO ₂ , CO				
10^{-5}						
10^{-6}	HO ₂ , NO ₂					
10^{-7}						
10^{-8}	OH					

Wie lässt sich die Reaktivität der hier aufgeführten Teilchen theoretisch erklären? (Elektronenschalen, Oxidationszahlen, Elektronegativitäts-Differenzen, Reaktivität gegenüber Sauerstoff, Bindungsenergien (Stabilität gegenüber Licht) etc.).

7.2 Nützliche Faustformel (Halbwertszeit und Verdoppelungszeit)

Annahme: Reaktion 1.Ordnung; Exponentieller Zerfall/Wachstum

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_0(A)}{c(A)}$$

falls die Konzentration auf die Hälfte gesunken ist, also $c(A) = c_0(A)/2$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{c_0(A)}{c_0(A)/2} = \frac{1}{k} \cdot \ln(2) = \frac{\ln(2)}{k}$$

für $c_0(A)=1$, also eine relative Angabe gilt:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{k} = \frac{69}{p\%}$$

k entspricht der relativen Veränderung, p der %ualen Veränderung $p=k \cdot 100$

Diese Faustformel ist sehr nützlich für die rasche Beurteilung von exponentiellen Verläufen (Chemie, Biochemie, Ökologie, Ökonomie, Physik etc.)

Grobe Abschätzungen:

$$t_{1/2} \approx 70/p^{45};$$

$t_{1/2}$: Halbwertszeit in Jahren

p: Zins pro Jahr

$$VDZ \approx \frac{0,69}{q-1} \approx \frac{70}{p}$$

VDZ : Verdoppelungszeit

q : Zunahmefaktor [pro Zeiteinheit];

$$p = 100 \cdot (q-1)$$

Tritium hat eine Halbwertszeit des Beta-Zerfalls von $t_{1/2} = 12.3$ Jahren. Wie viel % zerfallen ungefähr pro Jahr

$$VDZ \approx \frac{0,7}{q-1}; q \approx \frac{0,7 + VDZ}{VDZ}; q = (0,7+12,3)/12,3 = 1,057 \text{ d.h. } 5,7\%$$

Beispiel:

Der CO₂-Gehalt der Atmosphäre beträgt heute ca.350 ppm. Die Zunahme beträgt heute 2-2,5 %. Wie lange dauert es etwa, bis sich der CO₂-Gehalt verdoppelt hat? [69/2 = 35, 69/2.5= 28; d.h. 28 bis 35 Jahre]

Beispiel:

Ein Reaktor mit einer exothermen Reaktion hat eine Temperatur von 20°C (293 K). Die Temperatur nimmt pro Stunde [Zeiteinheit] um den Faktor 1.05 zu. Wie lange dauert es, bis die Temperatur 80 °C (373 K) erreicht hat? [VDZ $\approx 0,7/(q-1)$; VDZ $\approx 0,7/(1.05-1) = 14$ Stunden für rund 300 K, für 80 K also ca. 3,5 Stunden]

⁴⁵ Bartlett A.A., Forgotten fundamentals of the energy crisis, Am.J.Phys., 46 (9), Sept. 1978, 876

7.3 Halbwertszeiten von Acetylsalicylsäure

In der Pharmakokinetik wird die molekulare Dynamik von einem Molekül, nämlich vom Wirkstoff untersucht. Da beim Metabolismus sehr viele Reaktionen beteiligt sind, können nur summarische Aussagen gemacht werden.

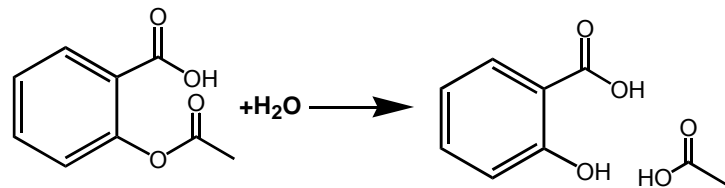


Abbildung 20: Hydrolyse von Acetylsalicylsäure (ASS)

Wie jedermann weiss, hält die **schmerzlindernde** (*analgetische*) Wirkung einer Aspirin®-Tablette (Wirkstoff Acetylsalicylsäure, ASS) ungefähr vier bis höchstens sechs Stunden an. Dasselbe gilt für andere nicht-retardierte Formen der *Acetylsalicylsäure* und viele andere mehr. Die ASS hat zwar im Körper kein langes Leben: sie wird sogleich mit einer chemischen Reaktion hydrolysiert – in Essigsäure und Salicylsäure zerlegt. Ihre Plasma**halbwertszeit** $t_{1/2}$ beträgt daher nur etwa 20 Minuten. Ihr **wichtigster Metabolit, die Salicylsäure**, besitzt aber eine vergleichbare pharmakologische Aktivität. Da die Salicylsäure eine *Plasma*halbwertszeit von etwa 2 bis 3 Stunden hat, trägt sie wohl wesentlich zur schmerzlindernden Wirkung bei. In diesem Fall passen also Plasmahalbwertszeit des hauptsächlichsten Wirkstoffes und Wirkungsdauer gut zusammen: eine Korrelation, die uns vertraut ist und auch einleuchtet.

Reaktionsgeschwindigkeit v :

Stoffwechsel = Aufnahme – Ausscheidung

$$v = k_1 - k_2 \cdot c;$$

k_1 : **Geschwindigkeitskonstante** für Aufnahme (Dosis/Zeit, mg/h^{-1})

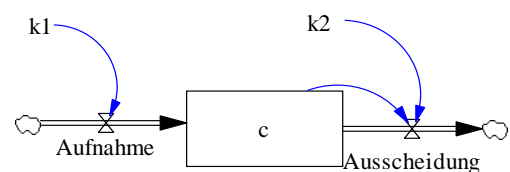
k_2 : Geschwindigkeitskonstante für Ausscheidung [$k = \ln(2)/t_{1/2}$] (h^{-1})

c : ASS-Dosis im Blut

Sättigungskonzentration, **Gleichgewicht** $v = 0$, $c = c_{\text{sätt}}$; daraus folgt:

$$c_{\text{sätt}} = k_1/k_2 \text{ (Dosis, mg)}$$

Simulationsdiagramm:




Nun hat die ASS aber neben analgetischen noch zwei andere wichtige Eigenschaften, nämlich eine **entzündungshemmende** (antiphlogistisch) und eine **Blut-Plättchen-Aggregations-hemmende** (antithrombotische) Wirkung. Die entzündungshemmende Wirkung der Salicylate wird ja trotz vielen "modernen" nicht-steroidalen Entzündungshemmern immer noch genutzt. Um die Entzündungshemmung zu bewirken, sind hohe ASS-Dosen notwendig. So eingesetzt weist das Medikament viel längere Plasmahalbwertszeiten - über 20 Stunden - auf. Dies hängt damit zusammen, dass die Salicylat-ausscheidenden Vorgänge in ihrer Kapazität limitiert sind, d.h. von hohen Dosen gewissermassen überfordert werden (Analogie zum Ethanolabbau in der Leber). Während niedrige (analgetische) ASS-Dosen zu Gesamtsalicylat-Plasmaspiegeln zwischen 30 und 100 $\mu\text{g/ml}$ führen, steigen diese Spiegel unter entzündungshemmenden Dosen *überproportional*, oft über die Toxizitätsgrenze von etwa 300 $\mu\text{g/ml}$ an. Auch in Vergiftungsfällen ist die limitierte Kapazität der Salicylatausscheidung dafür verantwortlich, dass der klinische Verlauf viel protrahierter (verzögerter) verläuft, als man es von der Wirkungsdauer einer einfachen analgetischen Dosis ableiten könnte.

In der ärztlichen Praxis hat die ASS heute besonders wegen ihrer *plättchenhemmenden* Wirkung grosse Bedeutung erlangt, wobei **bemerkenswert kleine Dosen benötigt** werden. Die Hemmung der Thrombozytenaggregation ist aber ein Effekt, der nicht 4 und auch nicht 20 Stunden, sondern rund eine Woche anhält! Zudem handelt es sich um eine für die ASS spezifische Eigenschaft, die sich bei anderen Salicylaten nicht findet. Die Aktion des Medikamentes lässt sich deshalb schlagwortartig so umschreiben: *es kommt, verändert etwas und geht wieder*, die Änderung bleibt bestehen. Die Tatsache, dass die ASS die Thrombozyten-Cyclooxygenasen **irreversibel blockiert**, hat zur Folge, dass diese Wirkung weniger vom Medikament selbst als von der natürlichen, mittleren Lebensdauer der Thrombozyten abhängt. Das eingangs erwähnte Konzept, dass die Wirkungsdauer in der Regel mit einer Plasma**halbwertszeit** zusammenhängt, wird hier ganz über den Haufen geworfen.

Das Beispiel der ASS steht keineswegs für ein besonders komplexes Geschehen. In der modernen Pharmakotherapie ist man ständig mit kinetischen Abläufen konfrontiert. Die Wirkungsdauer entspricht nur der **Halbwertszeit** der Substanz, welche auch für die Wirkung verantwortlich ist (Entzündungshemmung, Analgesie, Blutgerinnung).

8 Temperatureinfluss

Es ist bekannt, dass brennbare Substanzen mit höherer Temperatur gefährlicher werden. Unter anderem nach diesem Kriterium hat man diese Stoffe eingeteilt:

	
Hochentzündliche Stoffe Flüssigkeiten: Flammpunkt $\leq 0^\circ\text{C}$ Siedepunkt $\leq 35^\circ\text{C}$ Gasförmige Stoffe: Reagieren bei gewöhnlichen Temperaturen und Drücken bei Luftkontakt entzündlich.	Leichtentzündliche Stoffe Flüssigkeiten: Flammpunkt $\leq 21^\circ\text{C}$ Mit Feuchtigkeit entzündliche Gase bildend. Bei Normaltemperatur spontan an der Luft entzündend

Faustregel:

Brennbare Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt unter 140°C fallen meistens (mindestens) unter die leichtentzündlichen Substanzen (mindestens F).

Die Temperatur hat somit auf die Reaktivität, und damit auf die [Gefährlichkeit](#), einen entscheidenden Einfluss.

8.1 Boltzmann'sches Energieverteilungsgesetz

Mit dem Boltzmann'sches Energieverteilungsgesetz wird die **Verteilung $f(E)$ der kinetischen Energie E der Partikel** eines Gases bei der Temperatur T beschrieben:

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{E} \cdot (k \cdot T)^{-3/2} \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}}$$

Es resultiert aus der *Maxwell-Boltzmann'schen Geschwindigkeitsverteilung*. Der Boltzmann'sche e-Satz gibt an, welcher Bruchteil N_a/N der Gaspartikel eine Energie grösser gleich E_a besitzt. Für $E_a > k \cdot T$ gilt näherungsweise

$$\frac{N_a}{N} = \sqrt{\frac{4 \cdot E_a}{\pi \cdot k \cdot T}} \cdot e^{-\frac{E_a}{k \cdot T}}$$

wobei der Ausdruck

$$e^{-\frac{E_a}{k \cdot T}}$$

auch als Boltzmann'scher e-Faktor bezeichnet wird. Die *Boltzmann-Konstante k* ist eine der *Fundamentalkonstanten*. Ihr Wert beträgt $k = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ und ist mit der allgemeinen *Gaskonstante R* über die *Avogadro-Konstante N_A* verknüpft:

$$k = R/N_A.$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ (J/K), Boltzmann-Konstante;}$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ (mol}^{-1}\text{), Zahl von Avogadro;}$$

$$R = 8,3144 \text{ Pa m}^3\text{/(mol K), Allgemeine Gaskonstante;}$$

Die Boltzmann'sche Konstante spielt ebenfalls in der Beziehung:

$$S = k \ln W;$$

eine Rolle, wonach die **Entropie S** eines Systems der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit W des zugehörigen Zustandes proportional ist. Dieser „Ordnungszustand“ (genauer: Mass für die Irreversibilität) hat für die **Reaktionsgeschwindigkeit** eine enorme Bedeutung (Teilchengrösse, Oberfläche ..).

Warum ist diese Teilchenvorstellung der Atome und Moleküle für chemische Reaktionen wichtig? **Die Teilchen müssen eine bestimmte Bewegungs-Energie (Translation, Geschwindigkeit) aufweisen, damit sie reagieren können.** Dies kann aber auch eine **interne Schwingung** (Vibration, Rotation) sein, welche die Bindungen schwächt. Ein kleiner Anteil der Teilchen überschreitet die **kritische Grenze der Geschwindigkeit**, aber es ist eine gewisse, minimale Anzahl notwendig, damit die sogenannte **Aktivierungsenergie**, die minimale Startenergie erreicht ist: **Aktivierungsenergie = Σ Energien der Teilchen (oberhalb einer gewissen Geschwindigkeit).**

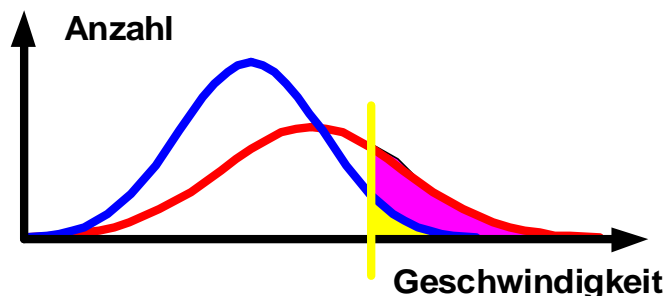


Abbildung 21: Nur wenn Teilchen eine minimale Geschwindigkeit erreicht haben, können sie an einer Reaktion teilnehmen.

Folgerung:

Nur die Teilchen mit Geschwindigkeiten, die einen bestimmten Grenzwert überschreiten (rechts eingezeichnet), können eine Reaktion ablaufen lassen. Die damit verbundene Energie heisst Aktivierungsenergie.

Eine doch wichtige Ergänzung:

Die durch Wärme zugeführte Energie geht nicht nur in die *externe* Bewegungsenergie (translatorische Energie) der Teilchen über, ein Teil wird *intern* zu Vibrationen (vibratorische Energie) und zu Rotationen (rotatorische Energie).

Die interne Energieaufnahme führt zu einer Schwächung der Bindungen und damit zu einer **erhöhten Reaktivität**. Die Konsequenz davon ist, dass bei höheren Temperaturen nicht nur die **Reaktionsgeschwindigkeit** zunimmt, sondern ab bestimmten Werten auch die Art der Reaktion (man kann unterhalb einer bestimmten Temperatur kein Brot backen!). Eine quantitative Zunahme führt dann zu einer qualitativen Änderung.

Exotherme und endotherme Reaktionen

Exotherme Reaktionen zeigen als Gleichgewichtsreaktion immer eine positive Aktivierungsenergie, endotherme eine negative. Die beobachtete Aktivierungsenergie ist, bedingt durch die Assoziation und Dissoziation der Reaktionspartner, die „Nettoaktivierungsenergie“ der Reaktion.

Die Aktivierungsenergie der **exothermen** Reaktion:

Hinreaktion \rightarrow : $E_{a(\text{exo})1}$

Rückreaktion \leftarrow : $E_{a(\text{exo})2}$

$E_a = E_{a(\text{exo})2} - E_{a(\text{exo})1} > 0$;

Die Aktivierungsenergie der **endothermen** Reaktion:

Hinreaktion \rightarrow : $E_{a(\text{endo})1}$

Rückreaktion \leftarrow : $E_{a(\text{endo})2}$

$E_a = E_{a(\text{endo})2} - E_{a(\text{endo})1} < 0$;

Dieser negative Wert bedeutet also nicht, dass keine Aktivierung aufgebracht werden muss!!

Auch das Gleichgewicht lässt sich so erklären:

Exotherm: $RG \rightarrow \rightarrow$ ist grösser als $RG \leftarrow \leftarrow$

Endotherm: $RG \rightarrow$ ist kleiner als $RG \leftarrow \leftarrow$

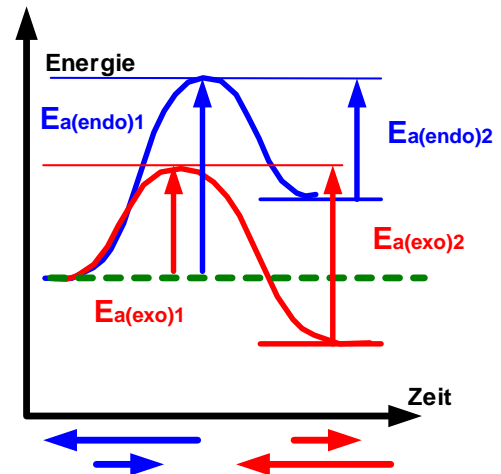


Abbildung 22: Energiediagramm einer endothermen (blau) und einer exothermen (rot) Reaktion.

8.2 Gleichung von Arrhenius

„Das sogenannte naturwissenschaftliche Wissen ist kein Wissen, denn es besteht nur aus Vermutungen oder Hypothesen – wenn auch zum Teil aus Hypothesen, die durch ein Kreuzfeuer von genialen Überprüfungen hindurchgegangen sind. Obwohl das naturwissenschaftliche Wissen kein Wissen ist, ist es das beste, das wir auf diesem Gebiet haben.“

Karl R. Popper, (1902-1994) britischer Erkenntnisphilosoph⁴⁶

Die von Arrhenius 1889 aufgestellte Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Temperatur bei chemischen Reaktionen⁴⁷ lautet (Arrhenius Gleichung siehe Atkins-Jones⁴⁸):

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}$$

⁴⁶ Popper Karl R., , Alles Leben ist Problemlösen, R. Piper GmbH, München, Jubiläums Edition, 2004, S.115

⁴⁷ Svante August Arrhenius (Nobelpreis 1903):Im "Presentation Speech" heisst es unter anderem: „One of the most important consequences of Arrhenius's theory was the completion of the great generalizations for which the first Nobel Prize for Chemistry was awarded to Van't Hoff.“

⁴⁸ Atkins P., Jones L., Chemical Principles, W.H. Freeman and Co., New York, 1999, 595ff

$$k(T) = A \cdot e^{(-E_a / (R \cdot T))}$$

k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,
 A: präexponentieller Faktor oder [Frequenzfaktor](#),
 E_a: Arrhenius'sche Aktivierungsenergie,
 R: allg. Gaskonstante [8.3144 J · K⁻¹ · mol⁻¹]
 T: absolute Temperatur [Kelvin]

Nach der Theorie des [Übergangszustandes](#) (Transition State Theory, TST) für



ergibt sich für die Temperatur-Abhängigkeit der [Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten](#) einer chemischen Reaktion:

Gleichung von Arrhenius:

$$k(T) = A \cdot e^{(-E_a / RT)}$$

In der logarithmierten Form, die sich besonders gut zur Bestimmung der Parameter A und E_a aus experimentellen Daten eignet (Ausgleichsrechnung), lautet die Formel

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

$$E_a = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{k}{A}\right) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{A}{k}\right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} = -\frac{E_a}{R \cdot T} + \ln A = -E_a \cdot \left(\frac{1}{R \cdot T}\right) + \ln A \rightarrow y = a \cdot x + b$$

das heisst, der natürliche Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist eine lineare Funktion der reziproken absoluten Temperatur. Die Arrhenius'sche Gleichung lässt sich quantitativ auf viele Reaktionen in der Gasphase und in kondensierten Phasen anwenden; mitunter treten aber deutliche Abweichungen auf, wenn man Reaktionen über einen grösseren Temperatur-Bereich untersucht.

$$y = a \cdot x + b; \quad \ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

d.h. Steigung der Geraden = -E_a/R. Somit lässt sich E_a berechnen.

$$\text{Berechnung aus zwei Werten: } \ln\left[\frac{k_1}{k_2}\right] = \frac{E_a}{R} \cdot \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

Der Achsenabschnitt y(x=0) gibt den Wert für lnA (Wert von lnk wenn T → ∞)⁴⁹.

Der Plot von 1/T gegen ln(k) wird häufig als Arrhenius-Plot bezeichnet.

⁴⁹ Pinto G., Further conclusions from fizzy tablets, Education in Chemistry, September 2000, 121

A entspricht der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k wenn $T \rightarrow \infty$ geht, also dem maximal erreichbaren k.

Noch idealer ist die Darstellung mit:
 $y = \ln(k)$ und

Erweiterter Arrhenius-Plot: x-Achse: $1000/(R \times T)$ \rightarrow die Steigung a ist als E_a dann direkt in kJ/mol abzulesen.

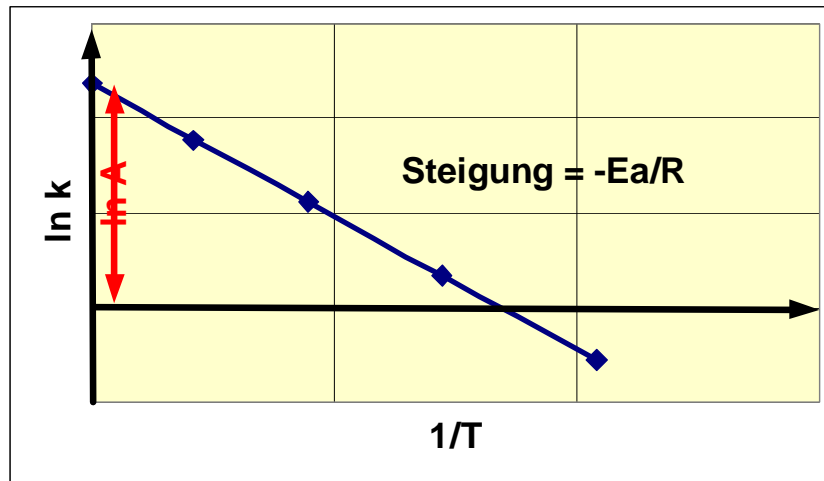


Abbildung 23: Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Angaben der Energien, auch der [Aktivierungsenergie](#) in anderen Einheiten:

Umrechnung der Energien in **Frequenzen** und **Wellenlängen**:

$$E = h \cdot \nu; \nu = E/h = E/(6,626 \cdot 10^{-34}); \lambda = c/\nu = 3 \cdot 10^8/\nu$$

(Sichtbares Licht: $\lambda = 400 - 700$ nm)

Beispiel: Monomolekulare Reaktion $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$ (Zerfall eines Moleküls)

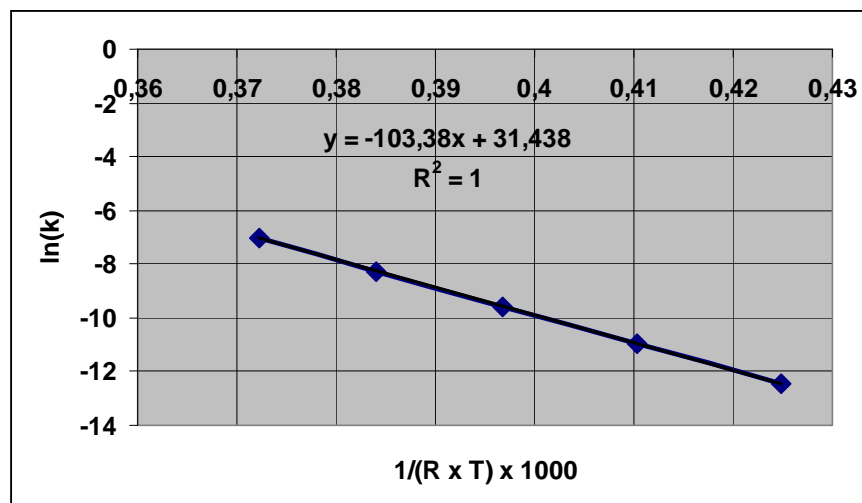


Abbildung 24: Arrhenius-Plot des Zerfalls von N_2O_5 (monomolekulare Reaktion)

Interpretation:

Auf der x-Achse ist $1/(R \cdot T)$ aufgetragen, um direkt die **Aktivierungsenergie** aus der Steigung ablesen zu können. Der Faktor 1000 gibt statt J/mol direkt kJ/mol. Die Linearität der logarithmischen Darstellung ist sehr gut ($R=1$). Es handelt sich um eine exponentielle Zunahme der **Reaktionsgeschwindigkeit** mit der thermodynamischen Temperatur.

Die Aktivierungsenergie $E_a = -(-103,38) = 103,38$ kJ/mol (also etwa 1/3 einer C-C-Bindung).

Der **Frequenzfaktor** $A = e^{31,4} = 4,5 \cdot 10^{13}$ lässt sich nur im Vergleich mit anderen ganz ähnlichen Reaktionen vergleichen.

Wichtig:

Für Einzelreaktionen gibt es keine negativen Aktivierungsenergien ($E_a < 0$). Für ganze Systeme sind negative Werte aber möglich!!

Einige Vergleiche⁵⁰:

Zersetzung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) (Temperatur 22°C)

Katalysator	k [l/(mol*s)]	Ea (kJ/mol)
Ohne Katalysator	10^{-7}	71 - 75
Fe^{3+}	56	42
Catalase	$3,5 \cdot 10^7$	7

Zersetzung von Harnstoff ($NH_2-(C=O)-NH_2$)

Katalysator/Temperatur	k [l/(mol*s)]	Ea (kJ/mol)
H_3O^+ / 62 °C	$7,4 \cdot 10^{-7}$	103
Urease / 20,8 °C	$5,0 \cdot 10^6$	28

Folgerung:

Die Aktivierungsenergie hat einen exponentiellen, also weit überproportionalen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

8.3 RGT-Regel (Regel von van't Hoff)

Die Messungen von van't Hoff⁵¹ haben ihn zum Schluss geführt⁵²:

„Bei der grössten Zahl der bis jetzt in dieser Richtung untersuchten Fälle, welche sich auf das Temperaturintervall 0° - 184° beziehen, ist nun sehr auffallend das Geschwindigkeitsverhältnis für 10 Grad Temperaturerhöhung etwa 2 bis 3 bei gewöhnlicher Temperatur, mit anderen Worten: eine Temperaturerhöhung um 10 Grad verdoppelt resp. verdreifacht die Reaktionsgeschwindigkeit.“ (Diese Aussagen sind mit 16 ganz unterschiedlichen Reaktionen belegt, wobei die meisten Faktoren über 2,5 liegen).

Annahme: Die **Aktivierungsenergie** E_a in der **Gleichung von Arrhenius** ist temperaturunabhängig

$$k_1 = A \cdot e^{(-E_a/(R \cdot T))}$$

⁵⁰ Benfey O.Th, Mechanismen organisch-chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, 1973, S.104-105

⁵¹ Jacobus Henricus van 't Hoff (Nobelpreis 1901) : "in recognition of the extraordinary services he has rendered by the discovery of the **laws of chemical dynamics** and osmotic pressure in solutions"

⁵² Cohen E., Studien zur chemischen Dynamik, nach van't Hoff J.H., Etudes de dynamique chimique, Frederik Muller & Co, Amsterdam, Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1896, 128

k_2 Reaktionsgeschwindigkeit bei Zunahme der Temperatur um ΔT

$$k_2 = A \cdot e^{(-E_a / (R \cdot (T + \Delta T)))}$$

Berechnung der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor⁵³ f

$$k_2 = f \cdot k_1;$$

$$A \cdot e^{(-E_a / (R \cdot (T + \Delta T)))} = f \cdot A \cdot e^{(-E_a / (R \cdot T))}; \text{ der } \underline{\text{Frequenzfaktor}} \text{ } A \text{ kürzt sich weg}$$

Faktor der RGT-Regel:

$$f = e^{+E_a / R \cdot \Delta T / [T \cdot (T + \Delta T)]}; f \text{ ist der } \underline{\text{Temperaturkoeffizient}} \text{ } Q_{10}^{54}, \text{ falls } \Delta T = 10 \text{ (K)}$$

RGT-Regel (Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur Regel):

Eine Temperaturerhöhung um 10 Grad verdoppelt bis vervierfacht die Reaktionsgeschwindigkeit (van't Hoff) ($f = 2 - 4$) \rightarrow auch als Faktor Q_{10} bezeichnet⁵⁵.

Hinweis:

Die RGT-Regel sollte nur in einem sehr engen Temperaturbereich und nur äusserst vorsichtig für den Vergleich verschiedener Reaktionen verwendet werden. Der Faktor der RTG-Regel macht deutlich, dass die Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie und der Starttemperatur nicht unerheblich ist. Sieht man einmal davon ab, dass die Aktivierungsenergie selbst auch temperaturabhängig ist, dann ergeben sich folgende Aussagen:

Die Starttemperatur hat einen grossen Einfluss auf den Faktor der RGT-Regel.

Bei tiefen Temperaturen machen 10° auf die Geschwindigkeitszunahme mehr aus, als bei hohen Temperaturen.

Die Aktivierungsenergie hat den entscheidenden Einfluss auf den Faktor der RGT-Regel.

Reaktionen mit hohen Aktivierungsenergien (E_a) werden stärker beeinflusst, als Reaktionen mit tiefen Aktivierungsenergien (Vergleich mit Grafik).

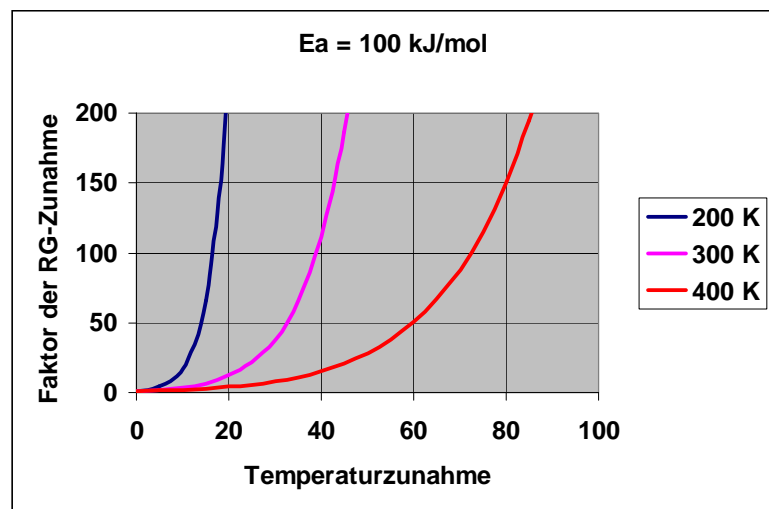


Abbildung 25: Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit (RG) (Koeffizient f) in Funktion der Temperaturzunahme (ΔT) bei verschiedenen Starttemperaturen

⁵³ Wuthier U., Lässt sich die RGT-Regel auch theoretisch begründen?, c+b, Nr. 1, 1996, 12

⁵⁴ Feitknecht W., Allgemeine und physikalische Chemie, Ernst Reinhardt Verlag A.G., Basel, 1949, 155

⁵⁵ Für physikalische Prozesse (Diffusion, Leitfähigkeit) $Q_{10} < 1.5$, für chemische/biochemische Prozesse $Q_{10} \approx 2-3$, für Proteindenaturierung (Coagulation) $Q_{10} \approx 12 - 1000$

Maximale Grenzen der Gültigkeit der RGT-Regel (siehe Faktor der Regel):

Aktivierungsenergien: ca.⁵⁶ 30 bis 200 kJ/mol (Faktor $f=2$ gilt für 53 kJ/mol, 300 K)⁵⁷
Temperaturen: ca. -20°C bis $+130^{\circ}\text{C}$, 250 K bis 400 K.

Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeit:

Wird die Aktivierungsenergie um 5 kJ verringert, dann nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit um ca. den Faktor 10 zu (bei 300 K).

Die RGT-Regel gilt auch für grosse, komplexe Reaktionssysteme

(Stoffwechselsysteme), wie dies beispielsweise ganze Organismen (Pflanzen, Tiere) sind. In diesem Sinne zitiert van't Hoff eine Arbeit⁵⁸: „Interessant ist es ferner, dass nach Clausens Untersuchungen auch bei der Respiration der Pflanzen eine ähnliche Tatsache vorliegt. Es werden nämlich die in gleichem Zeitraum ausgeatmeten Mengen der Kohlensäure zwischen 0° - 25° beim Weizen im Mittel 2,46, bei Lupine 2,45 und bei Syringa 2,47 Mal grösser für je zehn Grad Temperatursteigerung.“

Ein Murmeltier senkt seine Körpertemperatur im Winterschlaf von 38°C auf $7-8^{\circ}\text{C}$ ab. Dies entspricht nach unserer Faustregel einer Verlangsamung um einen Faktor 2 bis 4 pro 10°C . Für 30°C müsste man nach der RGT-Regel etwa mit den Faktoren: $2 \times 2 \times 2 = 8$ bis $4 \times 4 \times 4 = 64$ rechnen.

Dass dabei alle physiologischen Vorgänge und damit die biochemischen Prozesse durch die tiefen Temperaturen verlangsamt werden zeigt sich ganz deutlich:

- Der Puls sinkt von 115 auf 30 -10 Schläge pro Minute zurück – Faktor 4 - 11.
 - Die Atemfrequenz sinkt von 40 - 60 pro Minute auf 2-3 – Faktor 13 – 30.
- Die RGT-Regel ist auch hier recht gut bestätigt.

Der Vorteil, den sich die Tiere mit dem Winterschlaf einhandeln ist somit ganz beachtlich- sie können ihre Nahrungsreserven um einen Faktor von etwa 10 strecken – dasselbe gilt auch für Hamster, Igel und Fledermaus.

Das Absenken der Körpertemperatur kann auch ohne Winterschlaf die Energievorräte strecken: Ein Schwarzbär hält Winterruhe mit um $5 - 10^{\circ}\text{C}$ erniedrigter Körpertemperatur und verringert seinen Energieverbrauch dadurch um bis zu 50%⁵⁹.

Wenn das Gesangskontrollzentrum, das so genannte High Vocal Center (HVC) des Gehirns von Zebrafinken um 10°C abgekühlt wird, dann drosselt das Hirn das Gesangstempo um ein Drittel. Dies betrifft nicht nur die Gesamtlänge des Lieds, sondern jede einzelne Silbe und Pause dazwischen, die alle gedehnt werden. Die rhythmische Struktur bleibt also erhalten⁶⁰.

Gletscherflöhe können bis zu -20°C überleben und haben die optimalen Lebensbedingungen knapp unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser.

⁵⁶ Viele Reaktionen in der Gasphase zeigen Aktivierungsenergien zwischen 30 und 60 kJ/mol, Radikale 5-10 kJ/mol; Frost A.A., Pearson R.G., Kinetics and Mechanism, John Wiley & Sons, Inc., New York/London, 1961, 105, 110

⁵⁷ Campbell J.A., Allgemeine Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, 591

⁵⁸ Cohen E., Studien zur chemischen Dynamik, nach van't Hoff J.H., Etudes de dynamique chimique, Frederik Muller & Co, Amsterdam, Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1896, 130

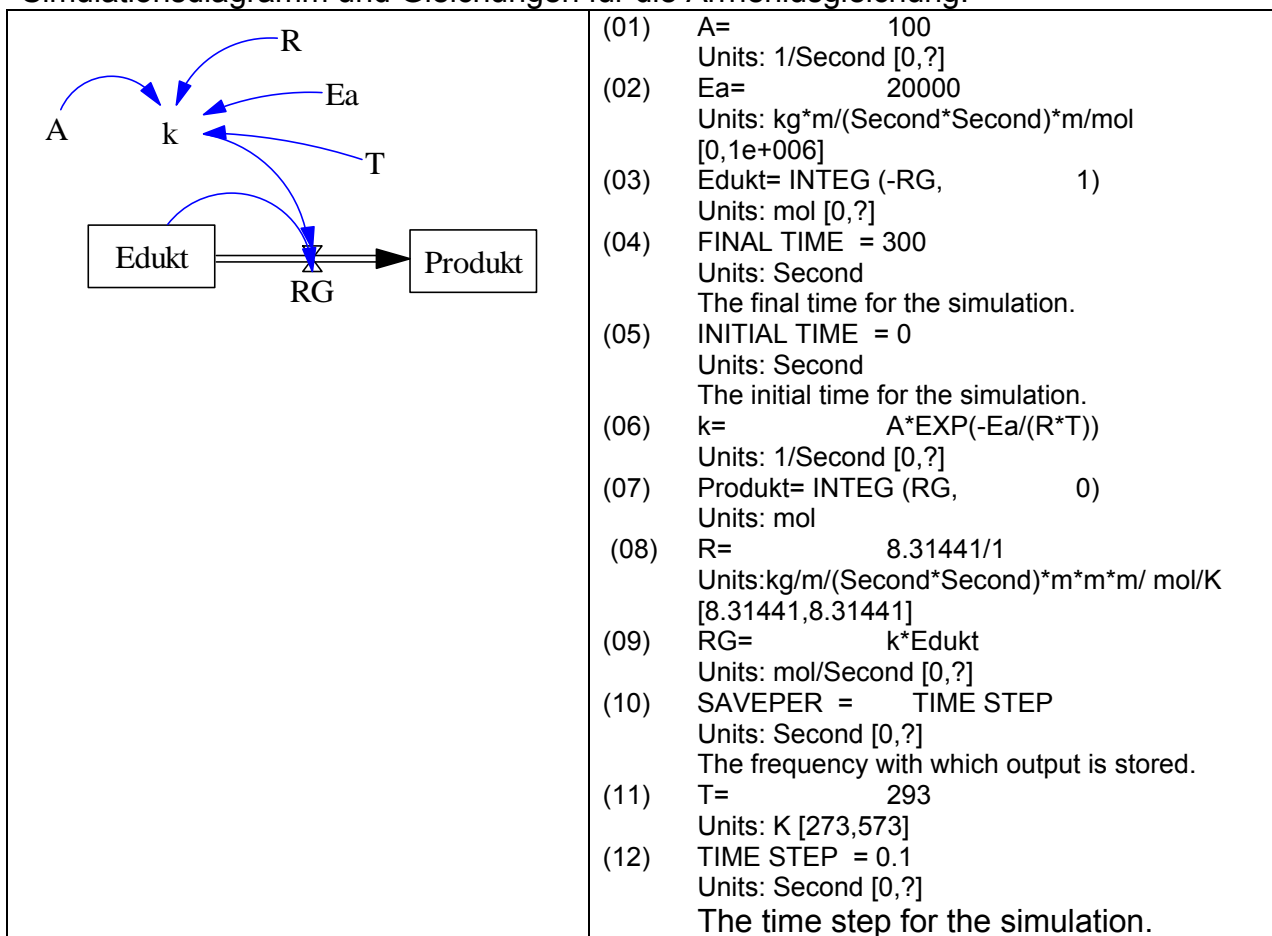
⁵⁹ Schwaiger E., Grössenordnungen in der Natur, Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln, 1997, 31

⁶⁰ Lon, M., Fee, M.: Using temperature to analyse temporal dynamics in the songbird motor pathway. In: Nature 456, 2008, 189-194

Die Stoffwechselraten von Bakterien in Eis, Schnee, Wolken, Sedimenten oder Grundwasser gehen zwar mit sinkender Temperatur zurück, zeigen aber auch bei minus 40 Grad Celsius keinerlei Anzeichen einer unteren Grenze, bei der kein Metabolismus mehr möglich wäre⁶¹. Allerdings dauert es dann eine Milliarde Jahre, bis eine Zelle ihren gesamten Kohlenstoffvorrat zehnmal umgesetzt hat. Ein offensichtliches Fehlen einer unteren Temperaturgrenze lässt die Möglichkeit für die Suche nach Leben auch ausserhalb der Erde offen.

Wird in einer Grafik die Temperatur auf der Abszisse und die Reaktionsgeschwindigkeit auf der Ordinate aufgetragen, dann verdoppelt sich die RG bei einer Erhöhung um 10°C, wenn die Exponentialfunktion $RG = e^{T \cdot 0.0693}$ ist.

Simulationsdiagramm und Gleichungen für die Arrheniusgleichung:



Einheiten bei Simulationen?

Die Diskussion von Simulationen und Modellen, bei denen die Einheiten nicht stimmen, ist reine Zeitverschwendung!

⁶¹ Price B., Sowers T., Proceedings of the National Academy of Sciences 10, 2004,1073

8.4 Eyring Gleichung

$$k(T) = A \cdot e^{(-E_a/RT)}$$

Gleichung von Gibbs für die [Aktivierungsenergie](#) des [transition state](#):

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \cdot \Delta S_a$$

substituiert $\Delta G_a = E_a$:

$$-E_a = -\Delta H_a + T \cdot \Delta S_a$$

$$k(T) = A \cdot e^{(-E_a/RT)} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{(\Delta S_a/R)} \cdot e^{(-\Delta H_a/RT)};$$

Das Produkt der beiden ersten Faktoren hat die Dimension einer Frequenz (s^{-1}) und wird daher **Frequenzfaktor** genannt.

$$\text{Frequenzfaktor: } A = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{(\Delta S_a/R)}$$

Die Grösse $k_B \cdot T/h$, die nur von der absoluten Temperatur, nicht aber von der speziellen Reaktion abhängt, bezeichnet man als **universellen Frequenzfaktor**.

$$\text{Universeller Frequenzfaktor: } A_u = \frac{k_B \cdot T}{h}$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) - \frac{\Delta H_a}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_a}{R}; \text{ Eyring Gleichung}^{62}$$

ΔH_a = Aktivierungsenthalpie [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]

k_B = Boltzmannkonstante ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

h = Plancksche Konstante ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

ΔS_a : [Entropie](#) des [Übergangs-Komplexes](#)

Grafische Ermittlung der Aktivierungsparameter

Die Darstellung von $\ln k$ gegen $1/T$ ergibt eine Gerade mit der Steigung m_1 , aus der sich die [Aktivierungsenergie](#) E_a berechnen lässt:

$$E_a = -m_1 \cdot R$$

Bei bekanntem A (aus experimentellen Daten) lässt sich die [Entropie](#)änderung im Übergangszustand ΔS_a bestimmen. Das heisst, dass abgeschätzt werden kann wie stark sich die molekulare Ordnung im [Übergangszustand](#) verändert.

Der Graph von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ liefert eine Gerade, aus deren Steigung m_2 sich die Aktivierungsenthalpie ΔH_a berechnen lässt:

$$\Delta H_a = -m_2 \cdot R$$

Mit Hilfe des Achsenschnitts

⁶² Eyring Henry (1901–1981), Professor für Physikal. Chemie, University of Princeton (Utah).

$$y((x = 0) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S_a}{R}$$

wird ΔS_a ermittelt und somit die Berechnung von ΔG_a für die entsprechende Reaktionstemperatur ermöglicht.

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \cdot \Delta S_a$$

ΔG_a = Freie Aktivierungsenthalpie zur Bildung des aktivierten Komplexes

8.5 Positive Rückkopplung

Eine ganz wichtige Bemerkung machte Feitknecht zu den Verbrennungen⁶³: „Bei stark exothermen Reaktionen, besonders bei Oxidationen, beobachtet man häufig, dass die Geschwindigkeit bei einer ziemlich genau angebbaren Temperatur so rasch wird, dass sich das System entzündet. Die Enzündungstemperatur ist nicht ein Fixpunkt, wie etwa die Siedetemperatur, sondern ein relativ enges Temperaturintervall. Erreicht nämlich die Reaktion eine bestimmte Geschwindigkeit, so kann die frei werdende Wärme nicht mehr nach aussen abgegeben werden, das System erhitzt sich von selbst weiter und die Reaktion verläuft unter Glüherscheinungen zu Ende.“

(Die Produkte wirken auf die Edukte zurück, wie das Kapital bei der Zinseszinsrechnung)

q : Zinsfaktor: $q = 1 + \frac{p}{100}$; p : Zins in %

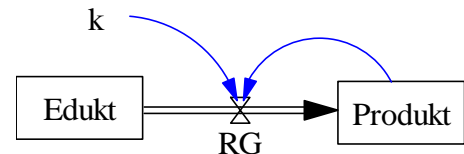
K_0 : Anfangskapital

K_n : Kapital nach n Jahren

$K_n = K_0 \cdot q$; für 1 Zinsperiode

$K_n = K_0 \cdot q \cdot q$; für 2 Zinsperioden

$K_n = K_0 \cdot q^n$; für n Zinsperioden



Wird bei einer exothermen chemischen Reaktion Wärme freigesetzt, so wird die Reaktionsmischung wärmer. Weil die Mischung wärmer wird, läuft die Reaktion rascher. Damit wird rascher Wärme freigesetzt, damit... (Rückkopplung). (Anschauliches Beispiel: Die vom Tisch rutschende Kette läuft immer rascher⁶⁴)

Für eine chemische Reaktion gilt für die Temperaturerhöhung analog:

$$T_n = T_0 \cdot q^n$$

T_n : Temperatur nach n Zeiteinheiten

T_0 : Anfangstemperatur

q : Temperaturzunahmefaktor pro Zeiteinheit (z.B. 1,05 d.h. die Temperatur nimmt in einer Zeiteinheit um den Faktor 1,05 zu, oder die Temperatur nimmt pro Zeiteinheit um 5% zu)

Ganz generell lässt sich aus diesen Überlegungen herleiten:

Exotherme Reaktionen sind a priori sicherheitskritische Reaktionen, weil sie eine positive Rückkopplung zeigen können.

⁶³ Feitknecht W., Allgemeine und physikalische Chemie, Ernst Reinhardt Verlag A.G., Basel, 1949, 156

⁶⁴ Born G., Phasen des Wachstums, Georg Westermann Verlag, Braunschweig 1976, 162

Falls die Wärmeaufnahme der Flüssigkeit und des Gefäßes nicht berücksichtigt werden ergibt sich als „idealisiert“ Graph folgendes Bild:

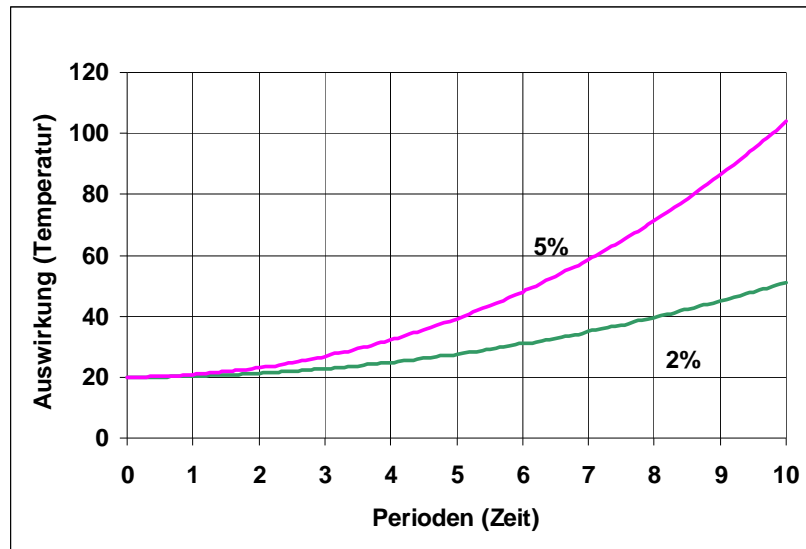


Abbildung 26: Temperaturzunahme, wenn die Reaktion pro Zeiteinheit so viel Wärme freisetzt, dass die Temperatur um 2% resp. 5% zunimmt (analog Zinseszins)

Die obere Kurve ergibt sich, wenn die Temperatur pro Periode um 5%, die untere Kurve bei einer Zunahme um 2%. Eine realistischere Abschätzung muss folgedessen noch andere Faktoren mit einbeziehen.

Die Zeit bis die Temperatur rasch anzusteigen beginnt, wird „time to maximum rate“ genannt, es ist so etwas wie eine **Latenz- oder Induktionszeit**. Während dieser Zeit sind einfache Massnahmen, wie z.B. Kühlung, Quenchung..) wirksam.

Die Zeit, die bis zum raschen Anstieg verstreicht lässt sich für eine chemische Reaktion abschätzen:

$$\text{TMRag} = \frac{c_p \cdot R \cdot T_0}{q_0 \cdot E_a}$$

TMRag	Time to Maximum Rate	[s]
c_p	Wärmekapazität	[J/kgK]
$R = 8,31441$	allg. Gaskonstante	[J/molK]
T_0	Anfangstemperatur	[K]
q_0	spezifische Wärmeleistung	[W/kg] bei T_0
E_a	Aktivierungsenergie	[J/mol]

q_0 ist bestimmt durch die Wärmezufuhr und die Wärmeabfuhr (Kühlung). q_0 ist somit auch direkt abhängig von der Kühlleistung.

Der rasche Anstieg der Temperatur bei einem Brand wird von der Feuerwehr **„Feuersprung“**, **flashover** genannt. Er ist zusammen mit dem **Backdraft** eine gefährliche Situation^{65,66,67}.

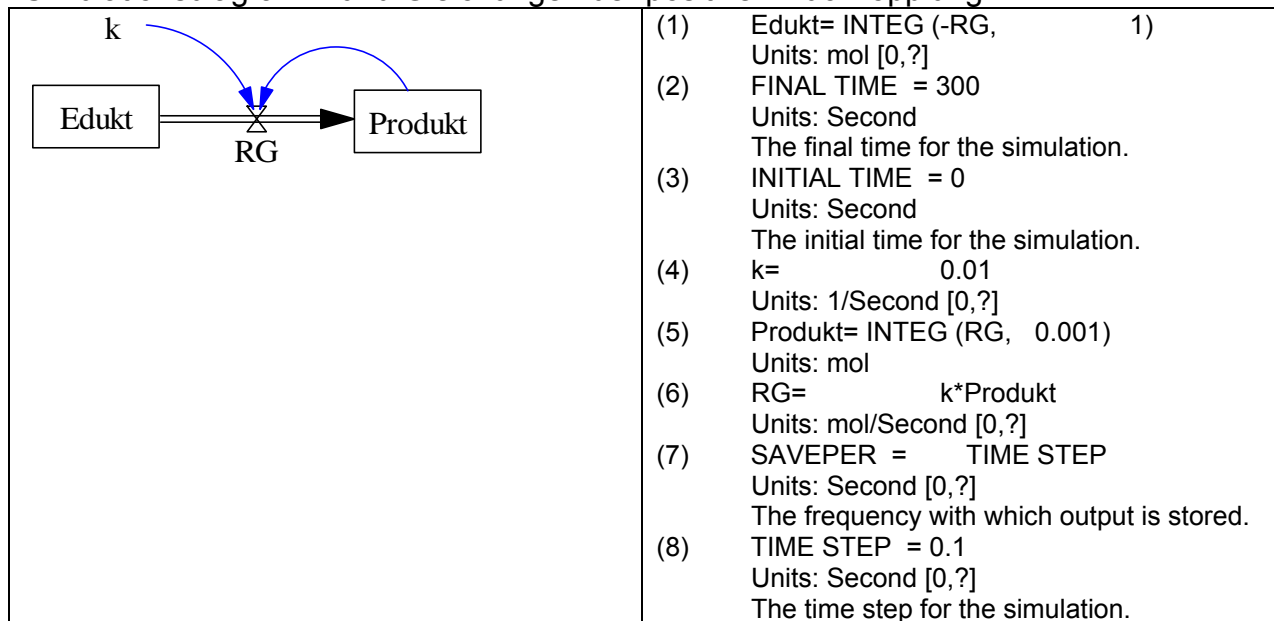
⁶⁵ Moore P., Why fire go to blazes, New Scientist, 3 June, 1995, 36

⁶⁶ Bariska M., Das Holz im Feuer, SAH Bulletin, 5/2, 1977

⁶⁷ Roth L., Weller U., Chemiebrände, ecomed-verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech, 1990, 22

Beim einem analogen Wachstum von Mikroorganismen spricht man beim Übergang zu einer raschen Vermehrung von einer **Inkubationszeit**.

Simulationsdiagramm und Gleichungen der positiven Rückkopplung:



8.6 Explosionen

Voraussetzung für eine **Explosion** ist die „richtige“ Chemie, also geeignete Substanzen, eine richtige Mischung und ein tauglicher Auslöser (Zünder).

Tabelle 7: **Explosionsgrenzen** und **Zündtemperaturen** einiger brennbarer Gase und Dämpfe

Explosionsfähiger Stoff	Explosionsgrenzen in Luft				Zündtemperatur
	in Vol. -%		in g/m ³		[°C]
	untere	obere	untere	obere	
Acetaldehyd	4,0 –	57,0	73 –	1040	140
Aceton	2,5 –	13,0	60 –	310	540
Acetylen	2,4 –	83,0	25 –	900	305
Ammoniak	15,0 –	30,2	105 –	215	630
Anilin	1,2 –	11,0	48 –	425	425
Benzaldehyd	1,4		60		190
Benzol	1,2 –	8,0	39 –	270	555
Blausäure	5,4 –	46,6	60 –	520	535
Butadien	1,4 –	16,3	31 –	365	415
<i>n</i> –Butan	1,5 –	8,5	37 –	210	365
1 –Butanol	1,4 –	10,0	43 –	310	340
Chlorbenzol	1,3 –	7,0	60 –	330	(590)
Diethylether	1,7 –	36,0	50 –	1100	180
Dioxan	1,9 –	22,5	70 –	820	375
Essigsäure	4,0 –	17,0	100 –	430	485
Essigsäureanhydrid	2,0 –	10,2	85 –	430	330
Ethan	3,0 –	12,5	37 –	155	515
Ethanol	3,5 –	15,0	67 –	290	425
Ethylacetat	2,1 –	11,5	75 –	420	460
Ethylbromid	6,7 –	11,3	300 –	510	510
Ethylchlorid	3,6 –	14,8	95 –	400	510

Ethylen	2,7 –	28,5	31 –	330	425
Ethylenglykol	3,2 –	53,0	80 –	1320	410
Ethylenoxid	2,6 –	100	47 –	1820	440
Kohlenoxid	12,5 –	74,0	145 –	870	605
o –Kresol	1,3		58		555
Methan	5,0 –	15,0	33 –	100	(650)
Methanol	5,5 –	31,0	73 –	410	455
Methylacetat	3,1 –	16,0	95 –	500	475
Methylbromid	8,6 –	20,0	335 –	790	535
Methylchlorid	7,6 –	19,0	160 –	410	625
Methylenchlorid	13,0 –	22,0	450 –	780	605
Nitrobenzol	1,8		90		480
Phthalsäureanhydrid	1,7 –	10,5	100 –	650	580
Propan	2,1 –	9,5	39 –	180	470
2 –Propanol	2,0 –	12,0	50 –	300	425
Schwefelkohlenstoff	1,0 –	60,0	30 –	1900	95
Schwefelwasserstoff	4,3 –	45,5	60 –	650	270
Toluol	1,2 –	7,0	46 –	270	535
Vinylchlorid	3,8 –	31,0	95 –	805	415
Wasserstoff	4,0 –	75,6	3 –	64	560
o –Xylol	1,0 –	6,0	44 –	270	465

Explosionsgrenze eines Gemischs: $\text{Gemisch : EG} = \frac{100}{\text{Vol}\%_1 / \text{EG}_1 + \text{Vol}\%_2 / \text{EG}_2 + \dots + \text{Vol}\%_n / \text{EG}_n}$

Faustregel⁶⁸

Bei den meisten brennbaren Gasen liegt die untere Explosionsgrenze (20°C, 1013 mbar) zwischen 30 und 100 g/m³, die obere zwischen 200 und 1000 g/m³.

Verbrennungsreaktionen sind in ihrem Mechanismus recht komplex. Es sind Redoxreaktionen, die als **Radikalkettenreaktionen** ablaufen⁶⁹. Unter Zufuhr von thermischer Energie bilden sich **Radikale** wie H•, OH•, CH₃•, Kettenbruchstücke• etc., die immer wieder neue Radikale erzeugen können. Ein Radikal kann in einem Reaktionsschritt auch mehrere neue Radikale bilden (H• + O₂ → OH• + •O•), von denen jedes eine Reihe neuer Kettenreaktionen starten kann – somit wächst die Reaktionsgeschwindigkeit stark an. Die Radikale können in der Flamme nur für einen kurzen Moment existieren. Da sie aber beim Verbrennungsprozess permanent neu gebildet werden, bleibt ihre Konzentration erhalten. Aus diesem Grunde können auch Löschmittel wie Pulver oder Halone verwendet werden, die als Radikalfänger dienen und so eine Verbrennung stoppen können⁷⁰.

Beispiel einer Gasexplosion: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$

Ein Gemisch der beiden Gase kann mit einer Blitzlichtlampe in einem blauen Zylinder gezündet werden, nicht aber in einem roten Zylinder. Chlorknallgas wird somit durch Photonen des blauen Lichts (Photonenenergie ca 265 KJ/mol) aktiviert, nicht durch rotes Licht (Photonenenergie ca. 170 KJ/mol).

Start: $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}\bullet$; Kette: $\text{Cl}\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\bullet$; $\text{H}\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\bullet$; Abbruch: $\text{H}\bullet + \text{H}\bullet \rightarrow \text{H}_2$, $\text{H}\bullet + \text{Cl}\bullet$; $\text{Cl}\bullet + \text{Cl}\bullet$; Die Explosion erfolgt durch Wärmestau.

⁶⁸ Berthold W., Löffler U., Lexikon sicherheitstechnischer Begriffe in der Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1981, 54

⁶⁹ Roth L., Weller U., Chemiebrände, ecomed-verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech, 1990, 16

⁷⁰ Eishold E., Meyer J, Löschmittel, Verlag Simowa AG, Pfäffikon, 1990, 92

Die wichtigsten Kenngrößen zur Beschreibung einer Explosion sind:

- der maximale Explosionsdruck (p_{\max})
- die maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit $(dp/dt)_{\max} \rightarrow$ Explosionsgeschwindigkeit

Tabelle 8: Maximaler Explosionsdruck und Druckanstiegsgeschwindigkeit

Substanz	p_{\max} (bar)	dp/dt_{\max} (bar/s)
Methan, CH ₄ (Erdgas)	7.4	55
Propan, C ₃ H ₈	7.4	75
Butan, C ₄ H ₁₀	6.8	35
Wasserstoff, H ₂	7.1	550
Diethylether, CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	7.3	45
Toluol, C ₆ H ₅ -CH ₃	6.4	36
Puderzucker, ca. C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	7.4	75
Mehlstaub, ca. (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	8.5	60
Polyethylenstaub, (CH ₂) _n	9.0	200
organisches Pigment	11.0	290
Aluminiumstaub grob, Al	10.0	300
Aluminiumstaub fein, Al	11.5	1500

Der maximale Explosionsdruck der meisten Gase und Dämpfe im Gemisch mit Luft schwankt bei Atmosphärendruck zwischen 7.5 und 10 bar.

Er steigt proportional zum absoluten Anfangsdruck, d.h. bei dessen Erhöhung von 1 auf 10 bar wird der maximale Explosionsdruck um einen Faktor 10 grösser, er steigt somit auf ca. 100 bar.

Der Druckverlauf zeigt eine [Induktionszeit](#), bei explosionsfähigen Gas/Luft-Gemischen ca. 10 – 50 Millisekunden, und erreicht den maximalen Explosionsdruck nach weiteren ca. 100 – 200 Millisekunden⁷¹.

Der maximale Explosionsdruck wird bei Staubexplosionen in wenigen Millisekunden erreicht.

Die maximale Explosionsgeschwindigkeit dp/dt_{\max} , ein Mass für die Flammengeschwindigkeit und damit die **Explosionsheftigkeit**, wird definiert als Anstieg der Tangente im Wendepunkt des aufsteigenden Astes der Druck-Zeit-Kurve⁷².

Simulationsdiagramm:

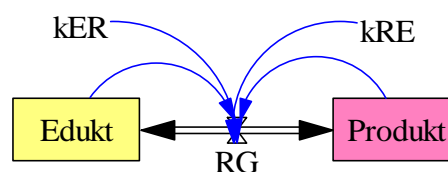


Abbildung 27: [Simulations](#)diagramm einer Explosion (kER: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Edukts zu Radikalen, kRE: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der gebildeten Radikale mit dem Edukt)

⁷¹ Bender H.F., Sicherer Umgang mit Gefahrstoffen, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000, 202

⁷² Berthold W., Löffler U., Lexikon sicherheitstechnischer Begriffe in der Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1981, 56

Tabelle 9: Gleichungen mit typischen Parameter für eine Gasexplosion (Eingaben rot). Die Simulation geht davon aus, dass die Druckzunahme proportional der Menge produziertes Produkt pro Volumen (hier: $V=1$) ist.

(01)	Edukt= INTEG (-RG, 10) Units: mol
(02)	FINAL TIME = 1 Units: Second The final time for the simulation.
(03)	INITIAL TIME = 0 Units: Second The initial time for the simulation.
(04)	kER= 0.5 Units: 1/Second [0,?] Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Edukt zu Produkt
(05)	kRE= 2 Units: 1/(Second*mol) [0,?]
(06)	Produkt= INTEG (RG,0) Units: mol
(07)	RG= kER*Edukt+kRE*Edukt*Produkt Units: mol/Second
(08)	SAVEPER = TIME STEP Units: Second [0,?] The frequency with which output is stored.
(09)	TIME STEP = 0.001 Units: Second [0,?] The time step for the simulation.

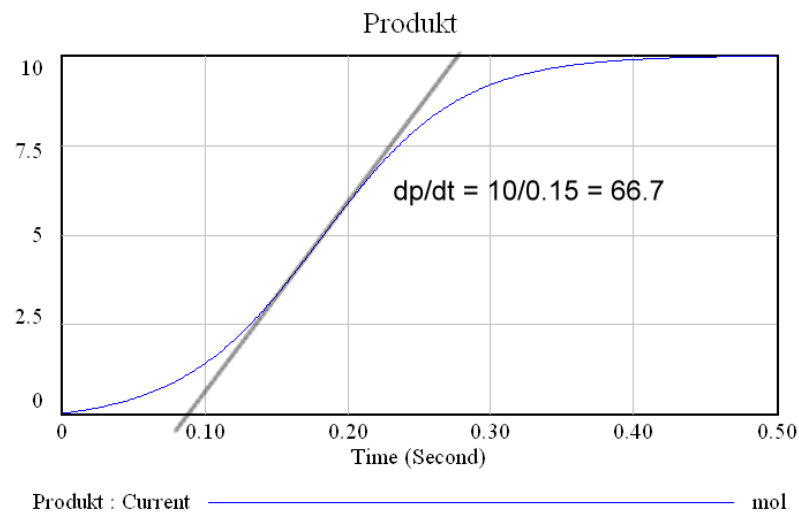


Abbildung 28: Typisches Zeitdiagramm einer Gasexplosion

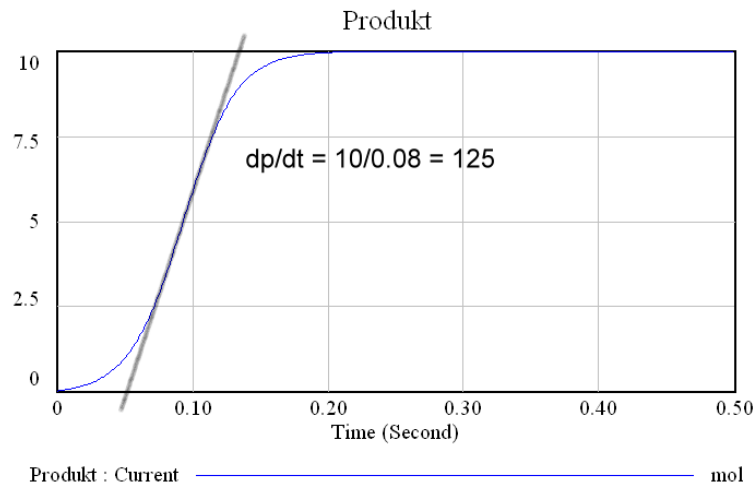


Abbildung 29: Typisches Zeitdiagramm einer Staubexplosion

Der Vergleich der beiden Explosionsgeschwindigkeiten macht die grössere Heftigkeit der Staubexplosionen deutlich.

Bei kubischen Behältern ist p_{\max} praktisch unabhängig vom Behältervolumen (Mindestvolumen bei Gasen 1Liter, bei Stäuben: 16 Liter). Für die Berechnung des maximalen zeitlichen Druckanstiegs dp gilt das kubische Gesetz:

$$\frac{dp}{dt_{\max}} \cdot V^{1/3} = \text{konst.};$$

Das bedeutet, dass bei einer Zunahme des Volumens um den Faktor 10, die maximale Explosionsgeschwindigkeit um einen Faktor 2.2 zunimmt. Aus diesem Gesetz leitet sich die einfache Abschätzung des Abstandes für gleiche Wirkungen bei unterschiedlicher Sprengstoffmenge ab⁷³:

$$R \approx 8 \cdot L^{1/3};$$

R: Abstand für einen max. Überdruck von 0.3 bar und einem Reflexiondruck von 0.45 bar (physiologische Ohrenschäden möglich).

L: Sprengstoffmenge (TNT) in kg

Beispiel:

Mit 2000 kg ergibt sich $R \approx 8 \cdot 2000^{1/3} \approx 100$ m. Das heisst, in einem Abstand von 100 m sind physiologische Ohrenschäden durch die Explosion von 2000 kg TNT noch nicht auszuschliessen.

Historisches

Sehr lange war man der Ansicht, dass sich ein Staub- Luftgemisch nicht entzünden kann. Allfällige Staubexplosionen wurden deshalb mit dem Vorhandensein von Brenngasen erklärt. Als Erster erkannte Faraday 1844, dass ein brennbares Staub-Luft-Gemisch explosionsfähig ist. Seine These wurde in den Jahren 1867-1888 von

⁷³ Berthold W., Löffler U., Lexikon sicherheitstechnischer Begriffe in der Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1981, 61

verschiedenen Wissenschaftlern bestätigt. In einer Veröffentlichung von 1878 liest man: „Die Bäcker pflegen sich in den Backstuben der Fliegen und der Schaben auf die Weise zu entledigen, dass sie scharf getrocknetes Mehl in die Luft werfen, und die Mehlstaubwolke entzünden“. Man wunderte sich jedoch, dass häufig die Fenster der Backstube aus den Rahmen geschleudert wurden. Ende des 19. Jahrhunderts wurde bewiesen, dass auch Metallstaubgemische explosionsfähig sind. Bis Anfang des 20. Jahrhunderts hielt sich aber hartnäckig die frühere Erklärung. Fundierte Kenntnisse über die Vorgänge bei Staubexplosionen besitzt man aber erst seit Mitte des letzten Jahrhunderts.

8.7 Volumen und Oberfläche

Wie schon bei den Staubexplosionen bekannt ist, hat die Teilchengrösse einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Das ist bei den Lebewesen nicht anders.

Wärmeproduktion und Wärmeverlust sind in der Natur als Gegenspieler nicht wegzudenken.

Bei Lebewesen besteht der Metabolismus aus einer Vielzahl von vernetzten chemischen Reaktionen. Gelten für alle beteiligten Reaktionen dieselben Einflüsse, wie das beispielsweise bei der Temperatur der Fall ist, dann lassen sich die Funktionen der Einzelsysteme oft auch auf die grossen *Regelsysteme* übertragen (Black-Box-Modell, molekulare Dynamik von Systemen).

Wenn es kalt wird, haben es grössere Tiere leichter als kleine und zwar auf Grund des günstigeren Oberflächen- zu Volumen Verhältnisses. Grosse Wale, verlieren über die Oberfläche (Phasengrenze) weniger Wärmeenergie an die Umgebung (*Bergmann'sche Regel*)^{74,75} als kleine Wale. Grosse Tiere können Wärmeenergie aber auch nicht so rasch abführen, wie kleine Tiere. Somit hat die Grösse einen wesentlichen Einfluss auf die chemischen Reaktionen des Stoffwechsels. Spannend ist der Sachverhalt, dass sehr viele warb- oder wechselwarmblütigen Vierfüssler (Tetrapoden) der Bergmannschen Regel folgen⁷⁶.



Wal (4-30 m)
Kleines
Oberflächen/Volumen-
Verhältnis



Süsswasserfisch
(10-50cm)
Mittleres
Oberflächen/Volumen-
Verhältnis



Kleinfisch ((2-5 cm)
Grosses
Oberflächen/Volumen-
Verhältnis

Abbildung 30: Das Volumen zu Oberflächenverhältnis ist bei Tieren entscheidend von der Grösse bestimmt

Diese Regel gilt auch für uns Menschen. Kleinkinder haben wegen ihrer verhältnismässig grossen Oberfläche eine höhere Herzfrequenz und einen rascheren Stoffwechsel. Die Pulsfrequenz beträgt 150 Schläge je Minute beim Embryo, 120 bei

⁷⁴ Moore P., The Big and the Small, New Scientist, Inside Science, Nr. 80, 18 March 1995

⁷⁵ Weinstock-Arenowitz J., Rentiere halten sich nicht an die Regeln, zitiert in:
<http://www.spektrum.de/ticker>, 17. März 1999

⁷⁶ Gosline A., Finding out why big is warm but small is cool, New Scientist, 11 Sept., 2004, 9

Säuglingen, 100 bei Kleinkindern und 60 bis 80 Schläge bei Erwachsenen⁷⁷. Man kann also annehmen, dass sich die Herzfrequenz mit zunehmender Masse verringert und die mittlere Lebensdauer verlängert. Die Prozesse sind langsamer und weniger intensiv. Da das Volumen in der 3. die Oberfläche ($V_{\text{Kugel}} = r^3 \cdot 4/3\pi$) aber nur in der 2. Potenz ($V_{\text{Kugel}} = r^2 \cdot 4\pi$) mit der Masse m zunimmt, müsste man erwarten, dass die Geschwindigkeit des Stoffwechsels mr (metabolic rate) sich zur Masse, und daher zur Grösse, wie

$$mr = k \cdot m^{(2/3)}$$

verhält (k ist eine Konstante). Praktisch wird jedoch immer ein Exponent im Bereich von $3/4$ gefunden⁷⁸.

$$mr = k \cdot m^{(3/4)}$$

mr : Geschwindigkeit des Stoffwechsels (metabolic rate)

k : Konstante

m : Körpermasse

Eine mögliche und einleuchtende Erklärung für diese bedeutende Abweichung konnte erst 1999 gefunden werden⁷⁹ - sie hängt mit der Grösse des „Leitungssystems“⁸⁰ zusammen, welches das Leben erst ermöglicht (Blutkreislauf, Nervensystem etc.). Die Abweichung der beiden Exponenten wird umso deutlicher, je grösser die Massenunterschiede sind.

Für die Chemie von Festkörpern gilt: Je grösser die Oberfläche der reagierenden Teilchen, desto rascher die Reaktion. Die Reaktivität nimmt nicht nur als Funktion der Oberfläche zu, sie ist bei ganz kleinen Teilchen enorm viel grösser, weil es mehr „reaktive Orte“ (Kanten und Ecken) hat.

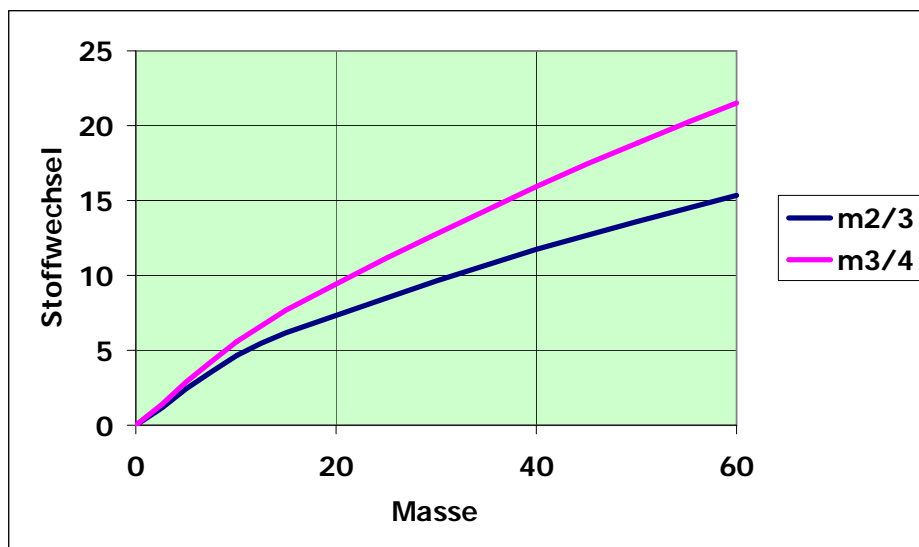


Abbildung 31: Die Stoffwechselgeschwindigkeit ist ohne "Leitungssystem" proportional der Masse^{2/3}, mit Leitungssystem (z.B. Blutkreislauf) proportional Masse^{3/4}

⁷⁷Puls, Microsoft Encarta 98 Enzyklopädie, 1993-1997

⁷⁸ Lewin R., Ruling passions, New Scientist, 3 April 1999, p.34

⁷⁹ Banavar J., Gross und klein und der Exponent vier, Pennsylvania State University, zitiert in: <http://www.spektrum.de/ticker>, 17. Mai 1999

⁸⁰ Vogel S., Exposing Life's Limits with Dimensionless Numbers, Physics Today, November 1998, 25

Folgerung:

[Reaktionsgeschwindigkeiten](#) sind von den Reaktionsbedingungen stark beeinflusst. Das Volumen-Oberflächenverhältnis kann die beobachtete Geschwindigkeit entscheidend verändern, so auch Gefässgrösse und Gefässform.

9 Katalyse, Enzyme, Bakterien, Rezeptoren

Die Katalyse ist wie ein Mysterium:

- Sie ermöglicht etwas, das vorher nahezu unerreichbar schien, und lässt uns damit ein Hindernis überwinden.
- Sie ist verknüpft mit dem Wunder des Verbrauchs und der Erneuerung.

Die erste kontrollierte katalytische Reaktion ist 1811 in St. Peterburg vom Russen Gottlieb Sigismund Constantin Kirchhoff (1764–1833) gefunden worden. Er untersuchte das Verhalten von Stärke in kochendem Wasser. Nachdem er nur einig Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt hatte, stellte er fest, dass sich die Stärke rasch auflöste. Nachdem er feststellte, dass die Schwefelsäure nach der Reaktion nicht aufgebraucht worden war, kam er zum Schluss, dass diese Substanz half Stärke in Zucker umzuwandeln.

Seit 1999 ist die SI-Einheit um die katalytische Aktivität zu messen das Katal (kat) in mol pro Sekunde (unter Standardbedingungen⁸¹).

Die Katalyse ist von Berzelius 1836⁸² definiert und von Ostwald⁸³ genauer untersucht worden.

9.1 Allgemeines

Die **Katalysatoren** sind Stoffe, welche die [Aktivierungsenergie](#) zum Ablauf einer bestimmten Reaktion *herabsetzen* und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, ohne bei der Reaktion verbraucht zu werden. Ein Katalysator geht unverändert aus der Reaktion hervor.

Ohne Katalysator: $A + B \rightleftharpoons A-B$

Mit Katalysator ([homogene Katalyse](#)): $A + B + \text{Kat.} \rightleftharpoons A\text{-Kat.} + B \rightleftharpoons A-B + \text{Kat.}$

⁸¹ Standardbedingungen: Druck $p = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$, Temperatur $T = 298,15 \text{ K}$ bei 25 °C und dabei ist die Luftdichte $\rho = 1,184 \text{ kg/m}^3$. Weiterhin ist üblich $T = 293,15 \text{ K}$ bei 20 °C und dabei ist die Luftdichte $\rho = 1,204 \text{ kg/m}^3$.

⁸² Berzelius J.J., Edinburg New Philosophical Journal, 1836: „The substances that cause the decomposition of H_2O_2 do not achieve this goal by being incorporated into the new compounds (H_2O and O_2); in each case they remain unchanged and hence act by means of an inherent force whose nature is still unknown... So long as the nature of the new force remains hidden, it will help our researches and discussions about it if we have a special name for it. I hence will name it the catalytic force of the substances, and I will name decomposition by this force catalysis. The catalytic force is reflected in the capacity that some substances have, by their mere presence and not by their own reactivity, to awaken activities that are slumbering in molecules at a given temperature.“

⁸³ Wilhelm Ostwald (Nobelpreis 1909): "in recognition of his work on **catalysis** and for his investigations into the fundamental principles governing **chemical equilibria** and rates of reaction"

1. Teilreaktion: $A + \text{Kat.} \rightleftharpoons A\text{-Kat.}$
2. Teilreaktion: $A\text{-Kat.} + B \rightleftharpoons C + \text{Kat.}$

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

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [A - \text{Kat.}] \cdot [B]$$

Gleichgewicht, bei dem Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit von [A-Kat.] gleich gross ist⁸⁴:

$$\frac{d([A - \text{Kat.}])}{dt} = \frac{d([C])}{dt} = k \cdot [A] \cdot [\text{Kat.}]$$

Der Katalysator wird nicht aufgebraucht, aber er ist für die Geschwindigkeit wichtig!

Bei heterogenen Katalysen gilt häufig das Zeitgesetz: $-\frac{dc}{dt} = c^n$; Die Ordnung n lässt manchmal Rückschlüsse auf die Verhältnisse auf der Oberfläche zu.

Die 3 wichtigen Reaktionsschritte sind: **Adsorption → Reaktion → Desorption**

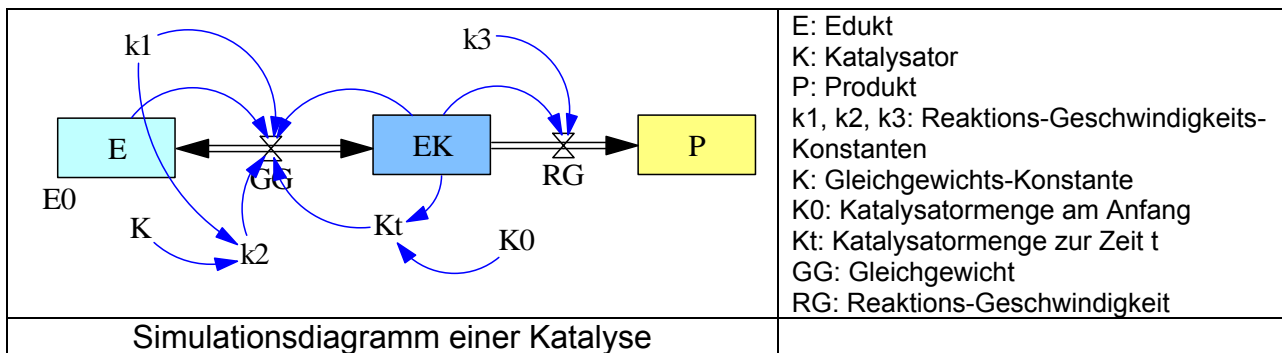


Abbildung 32: Simulation der Katalyse

Reaktionsverlauf bei grossen und kleinen Eduktmengen:

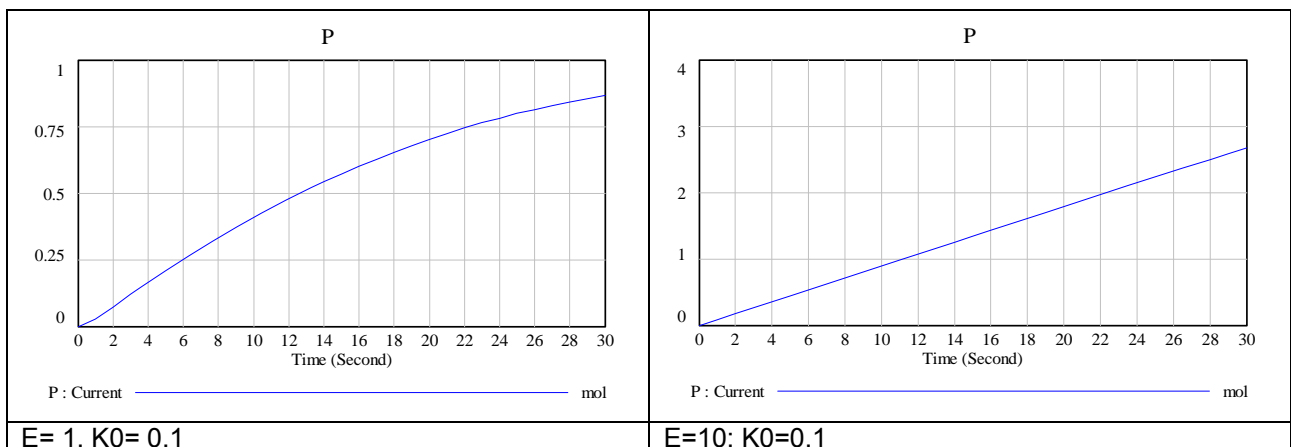


Abbildung 33: Nur grosse Eduktkonzentrationen, im Vergleich zur Enzymkonzentration, führen zu einer Reaktion pseudo 0. Ordnung (linear)

⁸⁴ Feitknecht W., Allgemeine und physikalische Chemie, Ernst Reinhardt Verlag A.G., Basel, 1949, 170

Bedeutung der Katalysatoren⁸⁵:

Ca. 80 – 90% aller industriell hergestellten chemischen oder pharmazeutischen Produkte verwenden einen Katalysator!

Bei der Katalyse wird ein Zwischenprodukt gebildet (Übergangszustand, siehe auch radioaktives Gleichgewicht, Bateman-Funktion)

Das sind nur einige ausgewählte Beispiele von Simulationen⁸⁶.

Beispiel für einen Übergangszustand (aktivierter Komplex, Transition State, Enzym-Substrat-Komplex)

Abbildung 34: Beispiel: Substitutionsreaktion

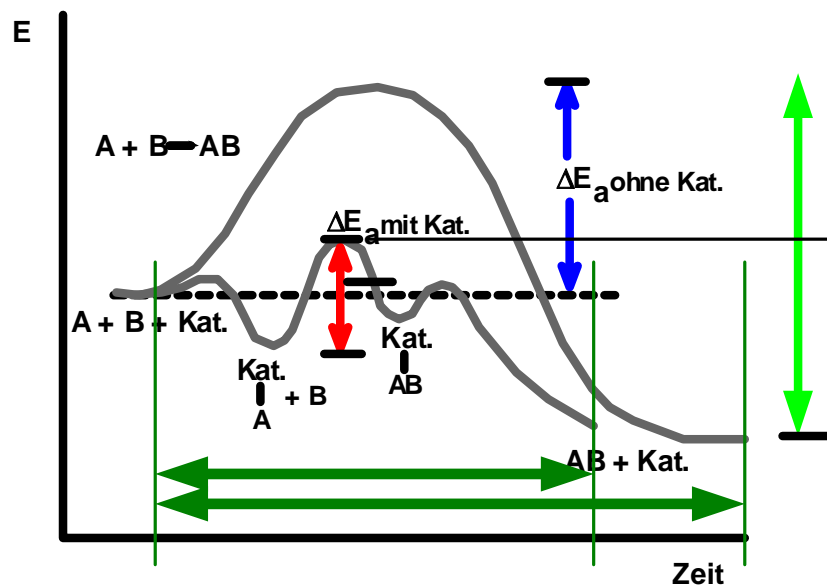
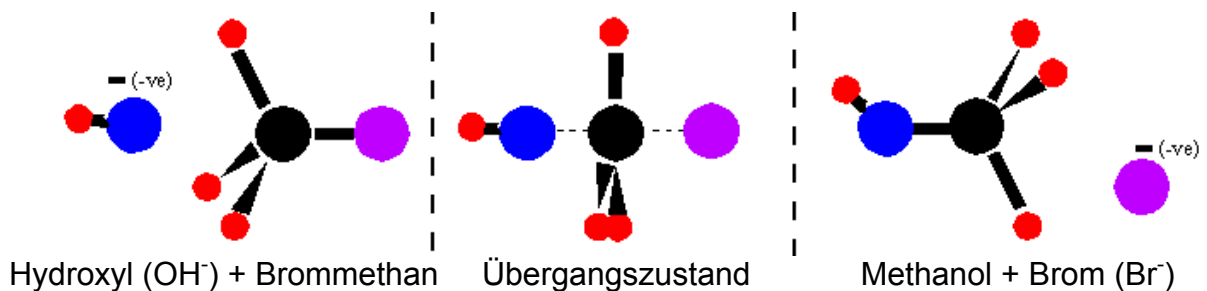


Abbildung 35: Der Einfluss eines Katalysators auf den Verlauf der Reaktionsenergie und die Reaktionszeit

Ohne Katalysator ist die Aktivierungsenergie grösser, als mit Katalysator. Die Rückreaktion hat für beide Fälle, mit und ohne Katalysator, bei dieser exothermen Reaktion eine grössere Aktivierungsenergie als die Hinreaktion.

⁸⁵ Münster D., Katalyse, NiU-Chemie 11, Nr. 58/59, 2000, 77

⁸⁶ Bützer P., Roth M., Chemische Reaktionen als dynamische Systeme, T³-Schweiz, August, 2002

„Wie mühsam und schwierig diese Umwandlung auch sein mag, welche Hürden und Hindernisse sich ihrer Vollendung auch in den Weg stellen mögen, so verläuft sie doch nicht gegen die Naturgesetze.“

Arzt und Alchemist Philippus Aureolus Theophrastus Bombast von Hohenheim, (1493-1541) ca. 1530

Technisches Beispiel: Autokatalysator

Die Innovation des Autokatalysators begann im Forschungslabor von General Motors durch den legendären Charles Franklin "Boss" Kettering (1876–1958). Er der 1921 das Antiklopfmittel Tetraethylblei als Benzinzusatz eingeführt hatte, musste für den Einsatz des Katalysators ausgerechnet dieses Katalysatorgift wieder abempfehlen. 1927 schlug er den Katalysator für Kohlenmonoxid vor, aber erst 1959 wurde diese Methode getestet. Als 1964 in Kalifornien (USA) die ersten Emissionsstandards eingeführt wurden, führte das zu einer beschleunigten Entwicklung. 1970 fand das erste „Clear Air Car Race“ des MIT mit Katalysatoren statt. 1971 gewann ein Ford Capri, ausgerüstet mit der neuen Technologie, welche die Standard von 1975 schon übertraf⁸⁷. Seit 1974 sind diese GM Autokatalysatoren, damals noch unregelt, in diesem Bundesstaat vorgeschrieben. 1976 führte Volvo als erste auf der Welt in Kalifornien geregelte Dreiwegkatalysatoren ein (CO, NO_x, KW). Im Alleingang in Europa schrieb zuerst die Schweiz ab 1986 für alle Neuwagen Katalysatoren vor; andere Länder wie Österreich und Schweden zogen bald nach. Seit Januar 1993 müssen diese auch bei allen benzinbetriebenen Neuwagen in der EU eingebaut sein.

Gelangen Auspuffgase durch den Katalysator, so wirken die Metalle an der Oberfläche als eigentlicher Katalysator (Grenzflächenreaktion). Dabei werden Schadstoffe, wie z. B. Kohlenmonoxid (CO) und bestimmte Kohlenwasserstoffe (hier: HC), im Endeffekt in Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O) umgewandelt. Rein chemisch betrachtet, oxidiert man also Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoff zu Kohlendioxid und Wasser. Neben den beiden genannten Schadstoffen gibt es in den Autoabgasen noch eine dritte problematische Schadstoffgruppe, die Stickoxide (NO_x). Stickoxide müssen im Gegensatz zu CO und HC nicht oxidiert, sondern reduziert werden. Sie reagieren mit CO zu N₂ und CO₂. Der Autokatalysator erhöht bei 500°C die Umwandlungsgeschwindigkeit der Schadstoffe etwa um einen Faktor 300'000!

Der **technische Wirkungsgrad** für den Abbau dieser drei Schadstoffkomponenten wird durch den so genannten **λ-Wert** bestimmt. Unter diesem Wert versteht man das Verhältnis von Gesamtsauerstoff zu der Sauerstoffmenge, die für eine vollständige Verbrennung des Luft-Kraftstoff-Gemisches benötigt wird. Um den optimalen Wirkungsgrad zu erreichen, muss dem Abgas im Prinzip eine entsprechende Luftmenge beigemischt werden. In einem **geregelten Dreiwegkatalysator** kontrolliert eine so genannte **λ-Sonde** den Sauerstoffgehalt im Abgas. Sie ist dem Katalysator vorgeschaltet und steuert die elektronische Einspritzanlage um die korrekten stöchiometrischen Verhältnisse zu erreichen.

Noch spannender als der Autokatalysator ist die **Autokatalyse**. Dabei ist das von der Reaktion gebildete Produkt Katalysator der Reaktion selbst (auto = selbst).

⁸⁷ Congressional Record – Senate, Air Pollution and Public Health, April 4, 1973, Page 11002

9.2 Enzyme (Biokatalysatoren und Regler)

Enzyme sind sehr effektiv⁸⁸!

Enzym	Substrat	Produkt	Geschwindigkeit ohne Enzym μmoles/L pro min	Geschwindigkeit mit Enzym μmoles/L pro min	Beschleunigung durch das Enzym
Hexokinase	Glucose	Glucose 6-Phosphat	<0.0000001	1300	> 13 Milliarden
Phosphorylase			<0.000000005	1600	> 320 Milliarden
Alkohol Dehydrogenase	Ethanol	Acetaldehyd	<0.000006	2700	> 450 Millionen
Creatine Kinase	Creatin	Creatine Phosphat	<.003	40	> 13000

Allgemeine Enzymreaktion:

Substrat (Edukt) → Enzym (Katalysator) → Produkt

Stärke → [Amylase](#) → n x Glucose

Cellulose → Amylase → keine Reaktion (sterisch nicht zugänglich)

$\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 \rightarrow \text{Urease} \rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2$

$\text{NH}_2\text{-CO-NH-CH}_3 \rightarrow \text{Urease} \rightarrow \text{keine Reaktion (sterische Hinderung durch -CH}_3)$

Tabelle 10: Enzymbeispiele

Enzym	Wirkung	Reaktionstyp
Catalase	$2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Reaktionen mit O_2 sind Redoxreaktionen.
Urease	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2$	Spaltung unter Wasseraufnahme: eine Hydrolyse (keine Redoxreaktion)
Amylase	$\text{Stärke} + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Glucose}$	Hydrolyse

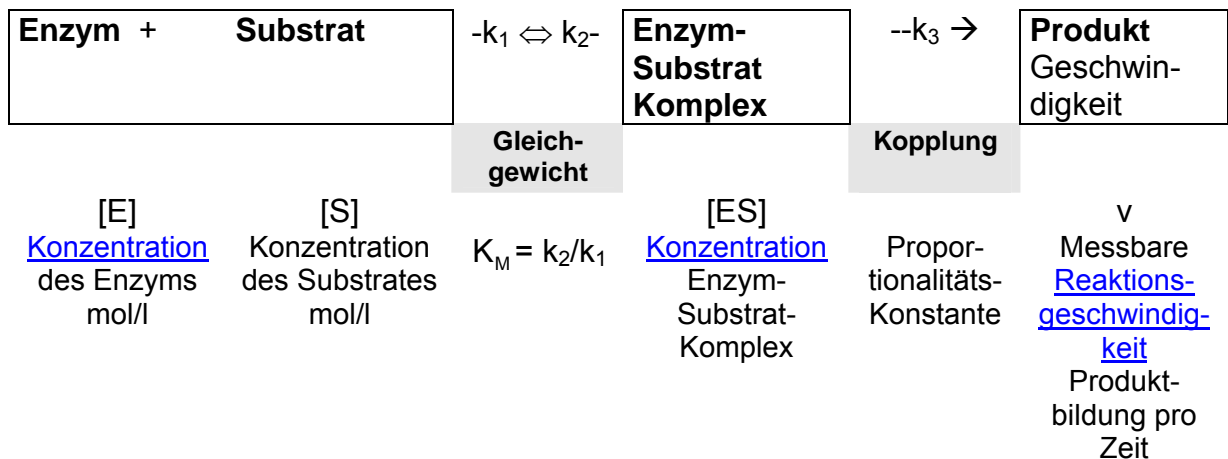
⁸⁸ Koshland D., Jr. Molecular geometry in enzyme action. Journal of Cellular & Comparative Physiology 47: 217-234, 1956

Tabelle 11: Klassifizierung; Die Enzyme werden auch nach ihrer Wirkung eingeteilt

Enzymklasse	Bemerkung	Beispiele
1 Oxidoreduktasen	Enzyme, die <i>Redoxreaktionen</i> katalysieren	Catalase
2 Transferasen	Enzyme, die den <i>Transfer</i> einer Atomgruppe katalysieren z. B. ein Phosphatrest	Hexokinase transferiert ein Phosphatrest von ATP auf Glucose
3 Hydrolasen	Enzyme, die eine <i>Hydrolyse</i> katalysieren	Amylase , Urease , Chymotrypsin, Trypsin, Carboxypeptidase
4 Isomerasen	Enzyme, die die <i>Umwandlung in das Isomere</i> des Substrats katalysieren.	Phosphoglucoisomerase wandelt Glucose-6-Phosphat in Fructose-6-Phosphat um.
5 Lyasen	Enzyme, die <i>Additionsreaktionen</i> kleiner Moleküle <i>an Doppelbindungen</i> katalysieren.	Citratsynthetase stellt Citronensäure her.
6 Ligasen	Enzyme, die <i>Verbindungen</i> zwischen kleinen Molekülen knüpfen, um grössere zu bilden.	DNA-Ligase repariert DNA.

9.3 Michaelis-Menten-Gleichung⁸⁹

Anwendung auf **Enzyme**.



Siehe auch: [Simulation der Katalyse](#)

⁸⁹ Christensen H.N., Lehrprogramm Enzymkinetik, Verlag Chemie, Weinheim 1974, 12ff

Tabelle 12: Charakteristische Werte einiger Enzyme

Enzym	Substrat	K_M (mol/l)	$k_{cat}(s^{-1})$ entspr. $k_3 = k_{cat}$	k_{cat}/K_M
Acetylcholinesterase	Acetylcholin	$9.5 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^4$	$1.5 \cdot 10^8$
Carboanhydrase	CO_2	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^6$	$8.3 \cdot 10^7$
	HCO_3^-	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^7$
Catalase	H_2O_2	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^7$	$4.0 \cdot 10^8$
Chymotrypsin	N-Acetylglycinethylester	$4.4 \cdot 10^{-1}$	$5.1 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$
	N-Acetylvalinethylester	$8.8 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-1}$	1.9
	N-Acetyltyrosinethylester	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^2$	$2.9 \cdot 10^5$
Fumarase	Fumarat	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$8.0 \cdot 10^2$	$1.6 \cdot 10^8$
	Malat	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$9.0 \cdot 10^2$	$3.6 \cdot 10^7$
Urease	Harnstoff	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^4$	$4.0 \cdot 10^5$

Annahmen für das Modell:

Dissoziationskonstante: $K_M = k_2/k_1$; *Reziprokwert* der chemischen [Gleichgewichtskonstanten](#) K (wie bei der Dosis-Wirkungskurve!).

1. [Gleichgewicht](#) : $K_M = ([E] \cdot [S])/[ES]$

2. Geschwindigkeit : $v = [ES] \cdot k_3$; **Effekt proportional der mit Wirkstoffen belegten Rezeptoren**

Die Reaktionen nach dem Komplex sind nicht mehr reversibel (kein [Gleichgewicht](#) möglich).

3. Maximale Geschwindigkeit :

$$v_{max} = [E_t] \cdot k_3 ; \text{ alle Enzyme belegt; } v_{max} = [E_t] \cdot k_{cat}$$

4. Massenbilanz : $[E_t] = [ES] + [E]$; $[E_t]$ [Konzentration](#) aller Enzyme in der Lösung

Gesucht ist ein Modell, welches nur die messbaren Grössen $[S]$, K_M , v und v_{max} enthält. v_{max} ist dabei die maximale Geschwindigkeit, die vom Enzym als Umsatz erreicht werden kann.



Abbildung 36: Bändermodell von Chymotrypsin

Mathematische Herleitung:

$$[E] = [E_t] - [ES] ; \text{ aus 4)}$$

$$[E] = \frac{v_{\max}}{k_3} - \frac{v}{k_3} ; 2) \text{ und } 3) \text{ eingesetzt}$$

$$K_M = \frac{\left(\frac{v_{\max}}{k_3} - \frac{v}{k_3}\right) \cdot [S]}{v} ; \text{ aus 1)}$$

$$K_M = \frac{v_{\max} \cdot [S] - v \cdot [S]}{v} = [S] \cdot \frac{v_{\max} - v}{v}$$

$$v \cdot K_M = v_{\max} \cdot [S] - v \cdot [S]$$

$$v \cdot (K_M + [S]) = v_{\max} \cdot [S]$$

Michaelis-Menten Gleichung

$$v = v_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_M}$$

v: Geschwindigkeit [mol•l⁻¹•s⁻¹]:

[S]: Substratkonzentration [mol/l]

K_M: Dissoziationskonstante (mol/l) entspricht der Konzentration für die halbmaximale Geschwindigkeit. Übliche Werte von K_M: 10⁻² – 10⁻⁵ [mol/l].

K_M = (k₁ + k₃)/k₂⁹⁰ meist ist k₁ >> k₃, dann gilt K_M ≈ k₁/k₂

Bei Enzymreaktionen, die diesem Geschwindigkeitsgesetz gehorchen, spricht man von **Michaelis-Menten-Kinetik** (MMK).

Zwei Spezialfälle:

1. Ist K_M viel grösser als [S], dann ist: K_M+ [S] ≈ K_M → v ≈ v_{max}/K_M•[S] → v ≈ k•[S]; das ist der Normalfall bei Untersuchungen im Labor.
2. Ist [S] viel grösser als K_M, dann ist v ≈ v_{max} (Alkoholabbau)

In bestimmten Fällen kann die Zusammensetzung der Produkte durch die Wahl des **Katalysators** gelenkt werden. Das ist nicht nur für alle Lebensvorgänge von grosser Bedeutung, auch die chemische Industrie macht sich das zunutze. Alwin Mitsch (1869–1953), ein Schüler des erfolgreichen Katalysatorforschers Wilhelm Ostwald (1853–1932), stellte fest, dass man aus den einfachen Ausgangsstoffen CO und H₂ nur durch Veränderung der Zusammensetzung des **Katalysators** die verschiedensten Produkte herstellen kann. Dabei wird:

eine Reaktion besonders gefördert, während alle anderen möglichen Reaktionen weitgehend zurückgedrängt werden.

9.4 Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Substratkonzentration

Die Aktivität eines bestimmten Enzyms wird durch seine **Umsatzzahl** ausgedrückt:

Diese gibt an, wieviel Substratmoleküle pro Minute von einem Enzymmolekül umgesetzt

⁹⁰ Schumacher E., Chemische Reaktionskinetik (Skript zur Vorlesung), Universität Bern, Chemie Departement, 1997, CR 2-32

werden – eine Geschwindigkeitsangabe. Das Maximum des Umsatzes ist bei einer noch so hohen Konzentration von Substrat begrenzt (v_{\max}).

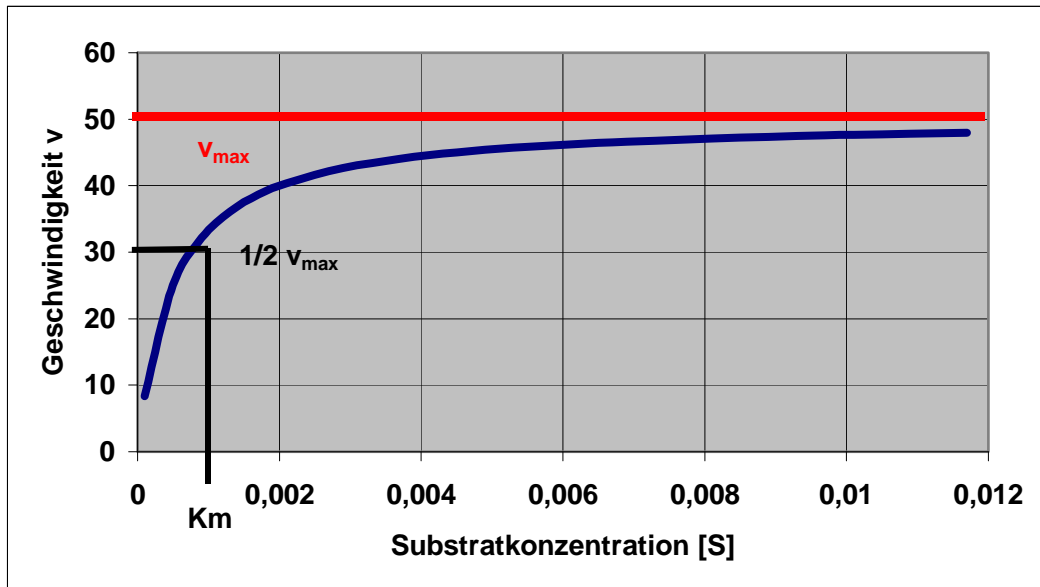
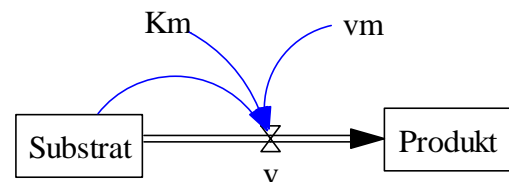


Abbildung 37: Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit einer Enzymreaktion von der Substratkonzentration [S]

Bei der Catalase liegt diese Aktivität recht hoch ($v_{\max} = 5 \cdot 10^6 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{min}$) und kann durch Bestimmung des entstandenen Sauerstoffs gemessen werden:

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Substratkonzentration:

$$v = v_{\max} \cdot \frac{[S]}{K_m + [S]} \text{ je höher } [S], \text{ desto höher } v;$$



Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Substratkonzentration bis zu einem Sättigungswert zu - dort bleibt sie maximal (v_{\max}).

Interpretation:

Bei geringer Substratkonzentration ist das Enzym nur von wenigen Substratmolekülen umgeben, wodurch die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens gering ist; bei steigender [S] erhöht sich die Bindewahrscheinlichkeit und damit v , da bei kleinem [S] nicht alle Enzyme „voll ausgelastet“ arbeiten.

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} \cdot \frac{K_m + [S]}{[S]}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} \cdot \left(\frac{K_m}{[S]} + 1 \right)$$

Für die grafische Darstellung:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}}$$

$$y = a \cdot x + b$$

y-Achse: $1/v$; x-Achse: $1/[S]$; $a = K_M/v_{\max}$; $b = 1/v_{\max}$

Bei $\frac{1}{2} v_{\max}$ lässt sich die Affinität des Enzyms zum Substrat über K_M bestimmen: eine hohe **Michaeliskonstante** K_M bedeutet, dass eine hohe Substratkonzentration notwendig ist, um $\frac{1}{2} v_{\max}$ zu erreichen - in diesem Fall ist die **Affinität** zwischen Enzym und Substrat also gering; die v_{\max} wird durch die Enzymkonzentration bestimmt: bei konstanter $[E]$ gibt v_{\max} die **Umsatzzahl** an; trägt man im Koordinatensystem statt v gegen $[S]$ die reziproken Werte $1/v$ gegen $1/[S]$ auf, so erhält statt der hyperbolischen Sättigungskurve eine Gerade (**Lineweaver-Burk Plot**):

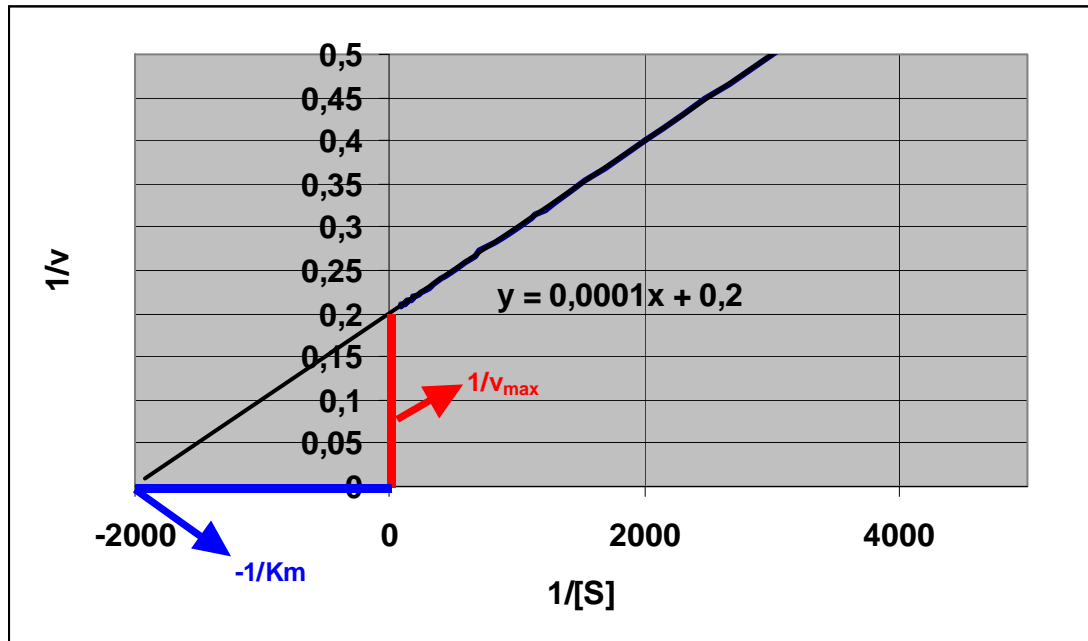


Abbildung 38: Lineweaver-Burk Plot einer Enzymreaktion zur Bestimmung von v_{\max} und K_M

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}}$$

$$\frac{1}{[S]} = 0 \Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}}$$

$$\frac{1}{v} = 0 \Rightarrow \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} = \frac{-1}{v_{\max}}$$

$$\frac{1}{v} = 0 \Rightarrow \frac{1}{[S]} = \frac{-1}{K_M}$$

In dieser Darstellung lassen sich sowohl v_{\max} als auch K_M graphisch oder mit einem linearen Fit (Trendlinie) bestimmen.

Die logarithmische Darstellung der Michaelis-Menten Gleichung zeigt eine **Sigmoide** (S-Form), analog dem **logistischen Wachstum**.

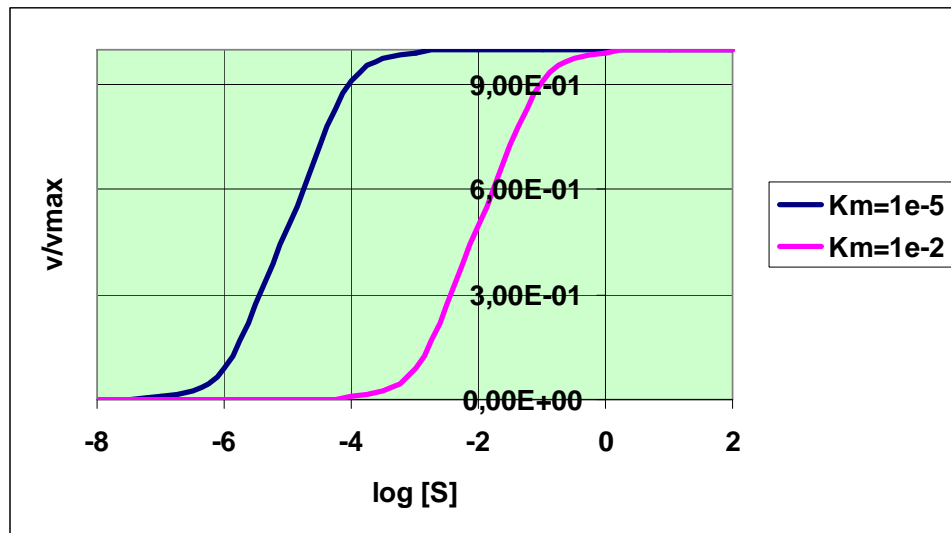


Abbildung 39: Logarithmierte Form der Michaelis-Menten-Gleichung für zwei unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten (analog der Dosis-Effekt-Funktion)

Eine einigermaßen analoge Funktion findet sich bei der *Titrationkurve* (Neutralisation von Säuren mit Basen). Dort ist die Abszisse linear, die Ordinate (pH-Wert) logarithmisch. Die Geschwindigkeit der Neutralisation nimmt zum Neutralpunkt hin ab, weil die Konzentration des zu neutralisierenden Teilchens abnimmt (die Chance ein Teilchen zu finden kleiner wird, die „Suchzeit“ wird grösser). Das Gleichgewicht stellt sich immer langsamer ein und ist beim Neutralpunkt am langsamsten. So gesehen hat auch die Titration mit der sigmoiden Titrationkurve einen engen Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Dieses Modell hat in der Wissenschaft eine breite Anwendung in verschiedensten Gebieten gefunden. Vielleicht ist es zweckmässig, darauf hinzuweisen, dass Enzyme als *Biokatalysatoren* immer durch ihre reaktionsbeschleunigende Wirkung, also durch kinetische Experimente, nachgewiesen werden müssen! Enzym-Biochemie ist also chemische Kinetik!

9.5 Monod-Gleichung

Die Funktion von Michaelis-Menten entspricht im Verlauf der Funktion, die auch z.B. beim Bakterienwachstum als Wachstumskurve [lag-Phase (Anlauf, Initialhemmung), log-Phase (exponentielles Wachstum), stationäre Phase/Sättigung(Endhemmung)] gefunden wird, die Gleichung von Monod⁹¹:

$$\mu(t) = \mu_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_m}$$

$\mu(t)$: Wachstumsgeschwindigkeit der Bakterien

μ_{\max} : Maximale Wachstumsgeschwindigkeit der Bakterien

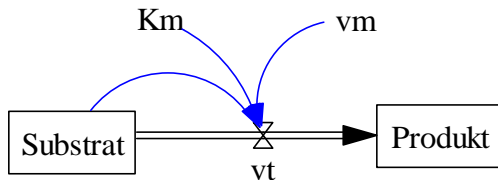
K_m : Monod-Konstante (entspricht bei den Enzymen K_m , bei Wirkstoffen K_d)

⁹¹ Kummert R., Stumm W., Gewässer als Ökosysteme, Verlag der Fachvereine Zürich, 1989,257

Man kann drei Fälle unterscheiden:

1. $[S] \ll K_m$: $\mu(t) \approx \mu_{\max} \cdot [S]/K_m = k \cdot [S]$; Die Wachstumsgeschwindigkeit ist ungefähr proportional der Substratkonzentration
2. $[S] \approx K_m$: Die Gleichung kann nicht vereinfacht werden
3. $[S] \gg K_m$: $v(t) \approx \mu_{\max}$; Die Wachstumsgeschwindigkeit ist immer maximal

Simulationsdiagramm:



$$v_t = v_m \cdot \text{Substrat} / (K_m + \text{Substrat})$$

9.6 Logistisches Wachstum

Das logistische Wachstum hat ein Vorbild in der Natur bei Pflanzen und Bakterien. Folgedessen überrascht es nicht, dass dieses Modell auch in die Ökonomie übertragen wurde.

So ist die **ökonomische Wachstumskurve**, das **logistische Wachstum**, mit einer analogen Funktion beschrieben, wie sie auch von Monod formuliert wurde.

Falls die x-Achse logarithmisch aufgetragen wird: $[S] = 10^x$, erhält man eine analoge Funktion wie die für ein logistisches Wachstum:

$$v = v_m \cdot \frac{10^x}{10^{\log(K_s)} + 10^x}; \text{ Monod-Gleichung }$$

Logistisches Wachstum⁹²:

$$q(t) = \frac{q_0 \cdot e^{\alpha t}}{1 + \frac{q_0}{q_k} (e^{\alpha t} - 1)} = q_k \cdot \frac{e^{\alpha t}}{\left(\frac{q_k - q_0}{q_0}\right) + e^{\alpha t}}$$

- t: Zeit
 q(t): Quantität zum Zeitpunkt t
 q₀: Quantität zum Zeitpunkt t=0
 q_k: Grenzwert der Quantität
 α: Mass für das Wachstum

In der Ökonomie (Phasen: Anlaufphase, lineares Wachstum, Sättigung). Andere mathematisch geschlossene Darstellungen eines speziellen, begrenzten Wachstums sind bekannt⁹³.

⁹² Basler E., Bianca S., Zivilisation im Umbruch, Verlag Huber, Frauenfeld/Stuttgart, 1974, 190

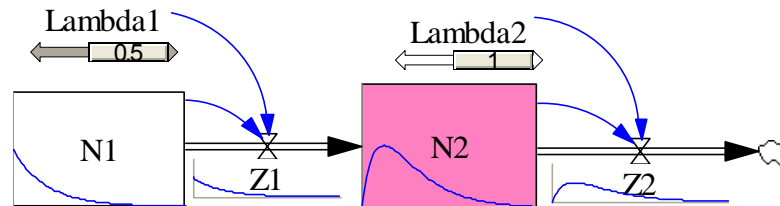
⁹³ Schaefer G., Was ist Wachstum?, Georg Westermann Verlag, Braunschweig 1976, 81

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 \cdot N_2 - \lambda_1 \cdot N_1^0 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} = 0$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1^0 \cdot (e^{-\lambda_1 \cdot t} - e^{-\lambda_2 \cdot t}) + N_2^0 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} \quad (\text{analog } \text{Bateman-Funktion})$$

Auch dieser Prozess lässt sich mit Simulation ganz einfach darstellen:



$N_1=100$, $N_2=0$, $Z_1 = \text{Lambda1} \cdot N_1$; $Z_2 = \text{Lambda2} \cdot N_2$

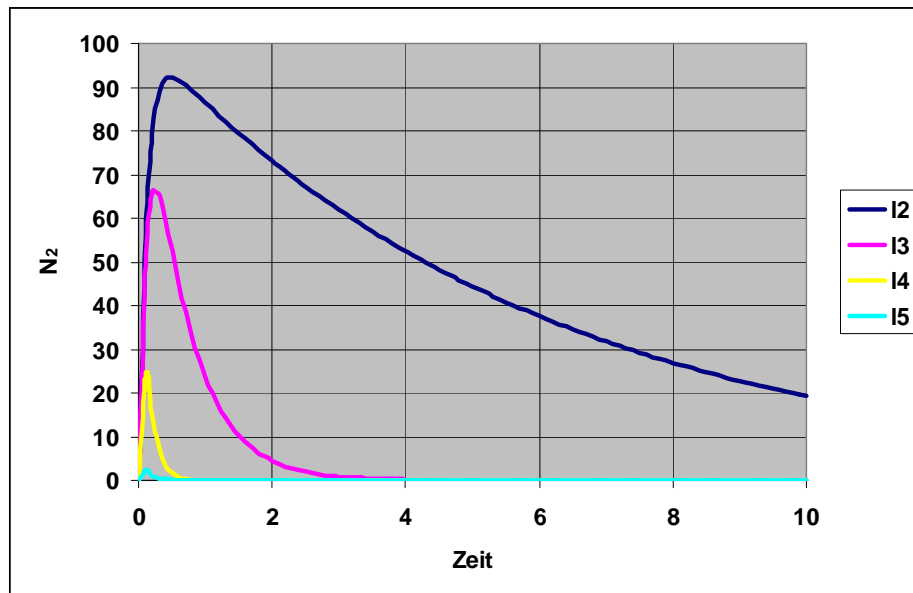


Abbildung 41: Aktivitätsverlauf des Tochternuklids, wenn dessen Zerfallskonstante unterschiedlich ist. $N_1^0=100$, $N_2^0=0$, λ_1 (I1)=10, Von oben nach unten: λ_2 (I2) = 0,2, λ_2 (I3) = 2, λ_2 (I4) = 20, λ_2 (I5) = 200

Folgerung:

Wenn die zweite Zerfallskonstante λ sehr klein ist gegenüber der ersten, dann sind nur wenige Nuklide N_2 vorhanden.

Solche Serien von Reaktionen 1.Ordnung sind auch in der Chemie bekannt⁹⁷.

⁹⁷ Frost A.A., Pearson R.G., Kinetics and Mechanism, John Wiley & Sons, Inc., New York/London, 1961, 105, 176

10.2 Bateman-Funktion⁹⁸

Ein Beispiel: Die Aufnahme von Medikamenten ins Blut (Kompartiment), mit der **Aufnahmegeschwindigkeit** k_a , ist im Wesentlichen durch die Magen vorliegende Masse bestimmt. Auf das konstante Volumen Magensaft ergibt das die Anfangskonzentration c_0 im Magen. Die Ausscheidung über die Niere (Hauptanteil) ist konstant und hat die **Eliminationsgeschwindigkeit** k_e (**Renale Clearance**).

Definition:

Das in einer Zeiteinheit formal vom Wirkstoff befreite Plasmavolumen wird als **Clearance** bezeichnet.

$$t_{1/2} = \ln(2) \cdot \frac{V_{\text{app}}}{CL_{\text{tot}}};$$

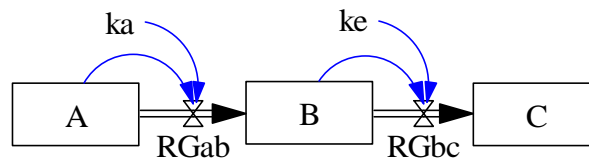
$t_{1/2}$: Halbwertszeit der Ausscheidung

V_{app} : scheinbares Verteilungsvolumen

CL_{tot} : Gesamtclearance (alle Ausscheidungen zusammen)

Die Konzentration des Medikaments im Blut zur Zeit t , $c(t)$, rechnet sich somit aus Aufnahme und gleichzeitiger Ausscheidung.

$c_0 \rightarrow$ Aufnahme $k_a \rightarrow$ Konzentration im Kompartiment B \rightarrow Elimination k_e



Aufnahme in Kompartiment B: Geschwindigkeit k_a

Elimination aus Kompartiment B: Geschwindigkeit k_e

$$c(t) = c_0 \cdot \frac{k_a}{k_a - k_e} (e^{-k_a \cdot t} - e^{-k_e \cdot t}); \quad c_0 = \text{Dosis/Verteilvolumen}^{99}$$

⁹⁸ Liedtke R.K., Wörterbuch der Klinischen Pharmakologie, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1980, 11

⁹⁹ Lüllmann H., Mohr K., Ziegler A., Taschenbuch der Pharmakologie, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 1994, 47

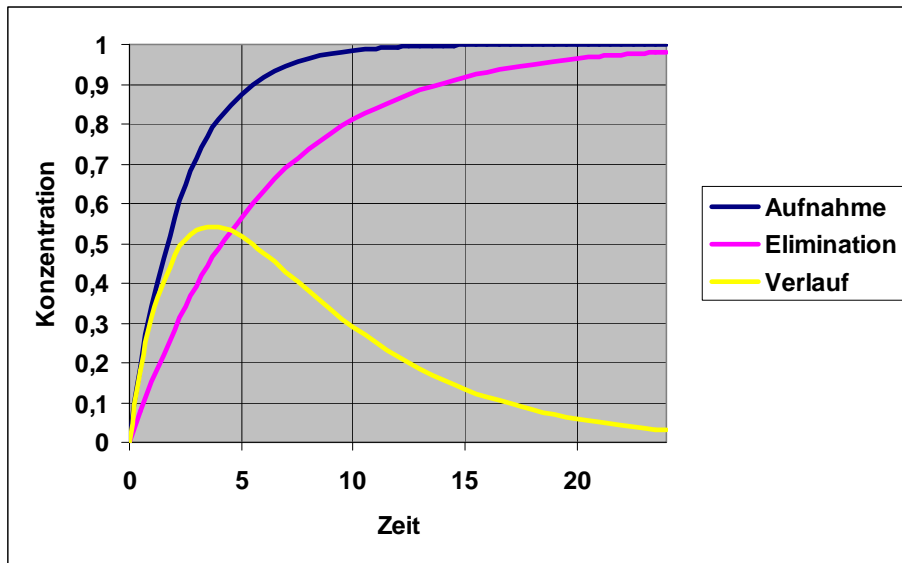


Abbildung 42: Zweikompartmentmodell. Gelb ist der Verlauf im 2. Kompartiment dargestellt

Dieses Modell spielt auch in der Ökologie eine grosse Rolle, z.B. bei der Bestimmung der Schadstoffkonzentration in einem See, bei welchem die Schadstoffe zugeführt, durch Sedimentation, Abbau oder mit dem Abfluss abgeführt werden^{100, 101}.

10.3 „Alkoholkurve“

In der Schweiz und in Europa ist Alkohol nach Tabak die Volksdroge Nr. 2 was die Zahl der Abhängigen, die Ursache von Krankheiten oder den frühzeitigen Tod anbetrifft¹⁰². Grobe Abschätzung des Zeitverlaufs von Ethanol im Körper, die „Alkoholkurve“.

Ethanol als Molekül

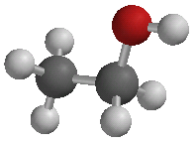

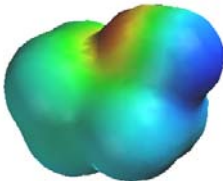
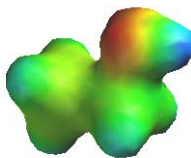
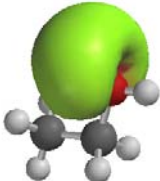
				
Stick and Ball	Space Filling	Elektronen-dichte	Elektronen-dichte, Bindung	Elektronen-dichte, freie Elektronen

Abbildung 43: Modelle von Ethanol

Ethanol ist im Metabolismus wohl eines der schwierigsten Moleküle. Es ist klein und kann damit im Körper fast überall hin (durch die Placenta, durch die Blut-Hirn-Schranke). Es ist polar und verhält sich damit ähnlich wie das überall vorhandene Wasser, es ist auch unpolar und verhält sich damit ähnlich wie die lipophilen Substanzen.

¹⁰⁰ Kummert R., Stumm W., Gewässer als Ökosysteme, vdf, Zürich, B.G. Teubner, Stuttgart, 1992, 163

¹⁰¹ Trapp S., Matthies M., Dynamik von Schadstoffen – Umweltmodellierung mit CemoS, Springer Verlag, Heidelberg, 1996

¹⁰² Lehmann A., Schaub-Reisle M., Tabak und Sport, Bundesamt für Sport, Magglingen, 2000

Abbaureaktion in Schritten (hier wird nur der 1. Schritt berücksichtigt)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{COH}$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	$\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Ethanol	Ethanal Acetaldehyd teiloxidiert	Ethansäure Essigsäure teiloxidiert	vollständig oxidiert

Ethanol simulation (Alkoholkurve)

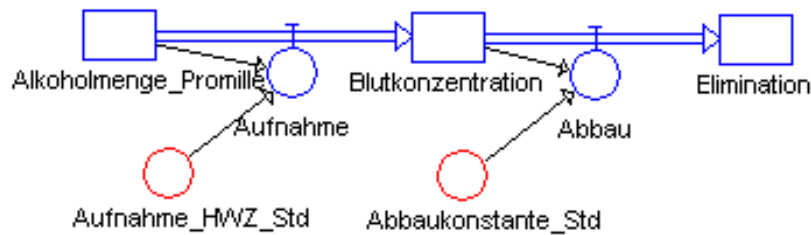


Abbildung 44: Simulationsdigramm der Ethanol Resorption, Verteilung und Elimination

Gleichungen:

Zustandsgleichungen

$\text{Alkoholmenge_Promille.neu} \leftarrow \text{Alkoholmenge_Promille.alt} + dt \cdot (-\text{Aufnahme})$

Startwert $\text{Alkoholmenge_Promille} = 50 \cdot 0.78 / (0.68 \cdot 70)$

Die Resorption ist von der Alkoholmenge abhängig

Alkoholpromille als Eingabe

$50 \cdot 0.78 / (0.68 \cdot 70)$

50: ml Ethanol

0.78: Dichte von Ethanol --> Gramm Ethanol

0.68: Faktor für Mann (Frau: 0.55) (Faktor nach Witmark)

70: Körpergewicht (die Blutmenge in Dezilitern ist eigentlich Faktor \times Körpergewicht)

$\text{Blutkonzentration.neu} \leftarrow \text{Blutkonzentration.alt} + dt \cdot (\text{Aufnahme} - \text{Abbau})$

Startwert $\text{Blutkonzentration} = 0$

Man geht davon Aus, dass bei Beginn der Ethanolaufnahme die Blutkonzentration = 0 ist (ist aber nie ganz 0!!)

$\text{Elimination.neu} \leftarrow \text{Elimination.alt} + dt \cdot (\text{Abbau})$

Startwert $\text{Elimination} = 0$

Zustandsänderungen

$\text{Aufnahme} = \text{Alkoholmenge_Promille} \cdot (\ln(2) / \text{Aufnahme_HWZ_Std})$

Aufnahme: Abhängig von der Ethanolmenge, daher Ordnung

$\text{Abbau} = \text{wenn}(\text{Blutkonzentration} \leq 0.2; \text{Blutkonzentration} \cdot \text{Abbaukonstante_Std}; \text{Blutkonzentration} - \text{Abbaukonstante_Std})$

Unterhalb 0.2 Promille ist der Abbau konzentrationsabhängig (1. Ordnung), oberhalb bestimmt die konstante Eliminationsrate die Geschwindigkeit (0. Ordnung)

Konstanten

$\text{Aufnahme_HWZ_Std} = 1/3$

Aufnahme_HWZ_Std: 90% Aufnahme entspr. ca. 3 HWZ (Berechnung mit der e-Funktion)

Kleine Mahlzeit: 90% Aufnahme in 60 Minuten

$\text{Abbaukonstante_Std} = 0.15$

Ist abhängig von Person zu Person (0.12 - 0.3)

Zwischenwerte

$$c(t) = c(0) \cdot e^{-kt} = c(0) \cdot e^{-t \cdot \ln(2) / \text{HWZ}}$$

$$\text{HWZ} = -t \cdot \frac{\ln(2)}{\ln[c(t)/c(0)]}; c(t)/c(0) = 0,1;$$

$$\text{HWZ} = t \cdot 3.01$$

Das bedeutet, dass die Zeit in welcher 90% resorbiert wird, durch 3 dividiert werden muss.

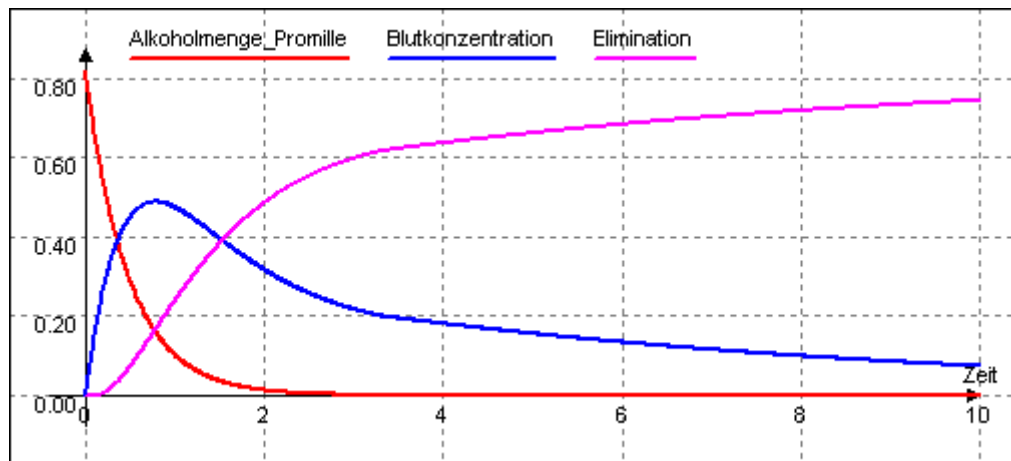
Tabelle 13: Magenfüllung und Resorptionszeit¹⁰³

Magenfüllung	Abgeschätzte Resorptionszeit [Min]	HWZ (Resorption) [Min]
Leerer Magen	30	9.1
Kleine Mahlzeit	60	18.2
Normale Mahlzeit	90	27.3
Grosse Mahlzeit	120	36.4

Tabelle 14: Abbauraten entsprechend der Trinkgewohnheiten¹⁰⁴

Abweichungen in der Eliminationsgeschwindigkeit können bei gesunden Personen bis zu 30% betragen.

Trinkgewohnheit	Abbauraten (Witmark) in Promille/h [g l ⁻¹ h ⁻¹]
Nichttrinker (< 200 ml EtOH/Monat)	0.12 ± 0.04 (Frauen 0.1 ± 0.03)
Gesellschaftstrinker (200-900 ml EtOH/Monat)	0.15 ± 0.04 (Frauen 0.13 ± 0.03)
Alkoholiker (>1000 ml EtOH/Monat)	0.30 ± 0.04 (Frauen 0.26 ± 0.03)

**Abbildung 45: Zeitdiagramm der Ethanolresorption, Verteilung im Blut und Elimination**

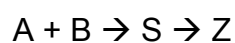
Interpretation:

Die maximale Alkoholkonzentration im Blut wird nicht sofort erreicht – im Gehirn noch später. Das momentane Gefühl kann also nichts darüber aussagen, ob die eingenommene Alkoholmenge später nicht zu Schwierigkeiten führen wird.

10.4 Oszillatorische Systeme

Ein rückgekoppeltes System.

Zwei Moleküle reagieren und bilden einen farbigen **Stabilisator** (Inhibitor), der sich selbst zersetzt.



Die beiden Substanzen A und B reagieren und bilden einen farbigen Inhibitor, der nach einer gewissen Zeit, wenn die **Konzentration** genügend gross ist, die weitere Bildung

¹⁰³ Böhm J., Blutalkohol-Analyse, Promille, <http://home.t-online.de/home/boehmj/PROMILLE.html>, 29.2.00

¹⁰⁴ Böhm J., Blutalkohol-Analyse, Promille, <http://home.t-online.de/home/boehmj/PROMILLE.html>, 29.2.00

von Farbstoff unterdrückt. Da keine Neubildung mehr stattfindet, überwiegt die Zersetzung und der Farbstoff verschwindet. Nun hat es aber wieder zu wenig Stabilisator und die Reaktion beginnt erneut.

Konzentration c der farbigen Komponente S:

$$c(t+1) = k \cdot c(t) \cdot [c_a - c(t)]$$

$c(t+1)$: Konzentration zum Zeitpunkt $(t+1)$

$c(t)$: Konzentration zum Zeitpunkt t

c_a : freie Konzentration der inhibierten Komponente A

k : Kopplungskonstante {wie stark ist $c(t+1)$ von $c(t)$ beeinflusst}

Ist $c(t)$ gross, dann sind viele Moleküle S vorhanden, die Lösung ist farbig. Ist A blockiert $\{c_a - c(t)\}$, dann wird c_a klein, es bildet sich wenig neues S.

Wenn sich wenig S neu bildet wird die Zersetzung zu Z wichtiger, die Farbe verschwindet.

Dieses System funktioniert nur, wenn alle Reaktionsgeschwindigkeiten gegenseitig entsprechende Werte aufweisen.

Diese Funktion entspricht der Lotka-Volterra-Gleichung für biologische Systeme¹⁰⁵ (Räuber-Beute-Revier.)

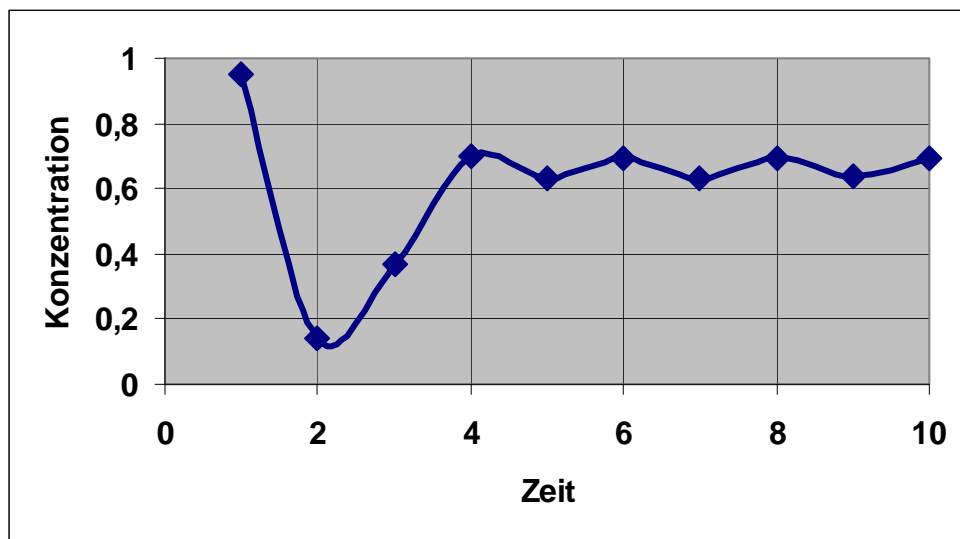


Abbildung 46: Ein oszillierendes System dargestellt mit der Lotka-Volterra-Gleichung

10.5 Modellansätze für grosse Systeme

Grosse Systeme, wie z.B. Tiere, Pflanzen, Ökosysteme oder Menschen lassen sich oft nicht mehr als wohldefinierte molekulare Systeme beschreiben, obwohl letztlich molekulare Prozesse ablaufen. Trotzdem lassen sich solche Systeme häufig ganz pragmatisch mit bekannten mathematischen Funktionen als Black-Box-Modell mit input und output beschreiben. Dominiert wird die Reaktionsgeschwindigkeit eines Systems durch den oder die reaktionsbestimmenden Schritte (langsamste Reaktionen).

¹⁰⁵ Trommer G., Wachstum von Räuber- und Beutepopulationen, Georg Westermann Verlag, Braunschweig 1976, 205

Wenn beispielsweise die Temperaturabhängigkeit des Stoffwechsel eines Tiers denselben Gesetzmässigkeiten gehorcht, wie eine isolierte chemische Reaktion, dann kann die Hypothese aufgestellt werden, dass ähnliche molekulare Mechanismen auch für die Summe der Reaktionen gilt, wie sie für Einzelreaktionen zutreffen (Bsp. [Biologische Halbwertszeit](#), [Bateman-Funktion](#) etc.)

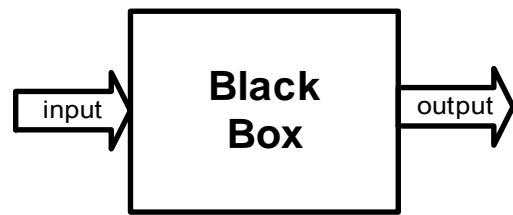
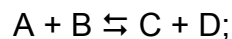


Abbildung 47: Wenn man nur die Eingangs- und die Ausgangsgrössen kennt, ist dazwischen eine Black Box

Die mathematisch formulierten Trendlinien von Prozessen erlauben zumindest Arbeitshypothesen aufzustellen, um die Details besser zu verstehen und in einen grösseren Zusammenhang zu stellen.

11 Zusammenhang: [Kinetik](#) – [Gleichgewicht](#) (Fließgleichgewicht, [Steady State](#))

Chemische Gleichgewichte treten nur bei *reversiblen (umkehrbaren) Reaktionen* auf. Die chemische [Gleichgewichte](#) sind durch [Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und der Rückreaktion bestimmt](#). Im Gleichgewicht ist die Reaktion von Edukten zu Produkten (Hinreaktion) gleich rasch, wie die Rückreaktion von Produkten zu Edukten (Beispiele: Veresterungen, Kohlendioxid in Wasser..).



Hinreaktion:

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B];$$

[Reaktionsgeschwindigkeit](#)

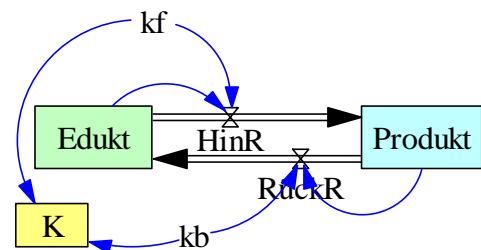
Rückreaktion:

$$v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D];$$

Reaktionsgeschwindigkeit

Bedingung für [Gleichgewicht](#):

$$v_1 = v_2$$



Der Quotient von zwei Konstanten k_1/k_2 ist wieder eine Konstante¹⁰⁶:

$$K = \frac{k_{\text{Hin}}}{k_{\text{Rück}}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

K: [Gleichgewichtskonstante](#)

Die Geschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion bestimmen nicht nur, wie rasch sich das Gleichgewicht einstellt, sie bestimmen auch die Lage des Gleichgewichts.

¹⁰⁶ Cohen E., Studien zur chemischen Dynamik, nach van't Hoff J.H., Etudes de dynamique chimique, Frederik Muller & Co, Amsterdam, Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1896, 149

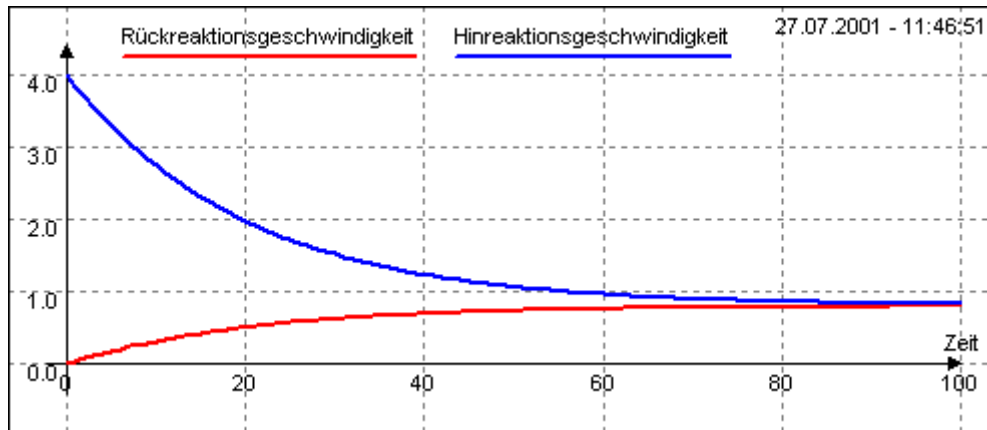


Abbildung 48: Gleichgewichtseinstellung mit Reaktionen 1. Ordnung. [Simulation](#) mit Dynasys¹⁰⁷.

```

Zustandsgleichungen
  Konzentration.neu <-- Konzentration.alt + dt*(Hinreaktionsgeschwindigkeit-
  Rückreaktionsgeschwindigkeit)
  Startwert Konzentration = 0

Zustandsänderungen
  Rückreaktionsgeschwindigkeit = k_Rück*Konzentration
  Hinreaktionsgeschwindigkeit = k_Hin*(Anfangskonzentration-Konzentration)

Konstanten
  k_Hin = 0.04
  k_Rück = 0.01
  Anfangskonzentration = 100

Zwischenwerte
  Gleichgewichtskonstante = k_Hin/k_Rück
  Konzentrationsabnahme = Anfangskonzentration-Konzentration
    
```

Interessante Modelle für die [Simulation](#) von [Gleichgewichten](#) sind von Eigen und Winkler beschrieben worden¹⁰⁸.
 Energie – [Reaktionsgeschwindigkeit](#) und Gleichgewicht

Gibbs-Helmholtzsche Gleichung

Diese verknüpft die Reaktionsgrößen ΔG_r ([freie Reaktionsenthalpie](#)), ΔH_r ([Reaktionsenthalpie](#)) und ΔS_r ([Reaktionsentropie](#)) gemäss $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$; [Thermodynamik](#)

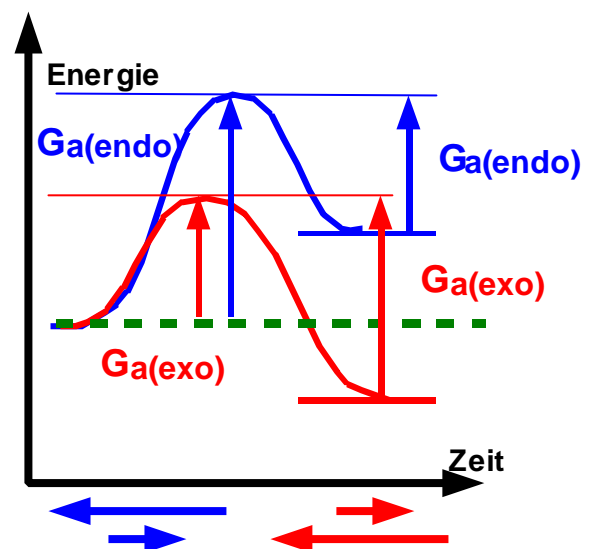


Abbildung 49: Die freie Enthalpie und das Gleichgewicht

¹⁰⁷ Hupfeld Walter, Dynasys, <http://www.ham.nw.schule.de/projekte/modsim/dynasys/beschreibung.htm>

¹⁰⁸ Eigen M., Winkler R., Das Spiel, Naturgesetze steuern den Zufall, R.Piper & Co. Verlag, München/Zürich, 1975

$$k = A \cdot e^{(-E_a / (R \cdot T))}; \text{ Kinetik}$$

- k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,
 A: präexponentielle Faktor oder Frequenzfaktor,
 E_a: Arrhenius'sche Aktivierungsenergie,
 R: allg. Gaskonstante [8.3144 J · K⁻¹ · mol⁻¹]
 T: absolute Temperatur [Kelvin]

$$\text{Hinreaktion: } k_1 = A_1 \cdot e^{(-\Delta G_a / (R \cdot T))};$$

$$\text{Rückreaktion: } k_2 = A_2 \cdot e^{((-\Delta G_a + \Delta G_r) / (R \cdot T))};$$

Geschwindigkeiten: Hinreaktion = Rückreaktion

ΔG_a: Freie Reaktionsenthalpie der Aktivierung (a)

ΔG_r: Freie Reaktionsenthalpie der Reaktion (r)

$$\text{Gleichgewichtskonstante: } K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{(-\Delta G_a + \Delta G_a - \Delta G_r) / (R \cdot T)}; \text{ MWG}$$

$K = A \cdot e^{(-\Delta G_r) / (R \cdot T)}$; Die Gleichgewichtskonstante ist unabhängig von ΔG_a, oder anders formuliert:

Ein Katalysator wirkt bei Hin- und Rückreaktion, er verschiebt aber das Gleichgewicht nicht.

Zusammenhang von Gleichgewicht und Thermodynamik:

ΔG_r = - R · T · ln(K); je negativer ΔG_r, desto grösser ist K (Gleichgewichtskonstante).

Exergonisch (ΔG < 0): K > 1 Endergonisch (ΔG > 0): K < 1

Zusammenhang von Gleichgewicht und Elektrochemie:

$$E = E^\circ + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \log K$$

Unendlichkeit beim chemischen Gleichgewicht

Schon vor dem brillanten Lehrbuch von Linus Pauling „Chemie, Eine Einführung“, wurde das chemische Gleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstanten K definiert¹⁰⁹. Voraussetzung ist, dass die Geschwindigkeit der Hinreaktion (→) gleich gross ist, wie die der Rückreaktion (←), womit die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}}$ wird, mit k_{hin} und k_{rück} als entsprechende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Diese Aussage ist schon 1921 bei Walter Nernst zu finden¹¹⁰: „*Dementsprechend haben wir, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, nicht anzunehmen, dass überhaupt kein Umsatz mehr stattfindet; vielmehr wird hier nur der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von links und rechts kompensiert durch den Umsatz im Sinne der*

¹⁰⁹ Pauling Linus, Chemie, Eine Einführung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1962, 357ff

¹¹⁰ Nernst Walter, Theoretische Chemie, achte bis zehnte Auflage, Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, 1921, 516

Reaktionsgleichung von rechts nach links, und demgemäss wird der zu beobachtende totale Umsatz gleich Null, d.h. das System befindet sich im Gleichgewicht.“
Feitknecht hat im gleichen Sinne 1949 geschrieben¹¹¹: „Im Gleichgewicht sind Umsetzungs- und Rückbildungsgeschwindigkeit einander gleich.“

Diese Definition findet sich in allen relevanten, früheren wie späteren Lehrbüchern – sie ist als Gesetz anerkannt. Nur selten^{112,113} sind jedoch Diskussionen oder Darstellungen vorhanden, die den Einfluss der [Reaktionsgeschwindigkeiten](#) auf das [Gleichgewicht](#) zeigen.

Trotzdem können sich zwei Systeme mit gleichen [Gleichgewichtskonstanten](#) in der Realität völlig unterschiedlich verhalten – und zwar abhängig von den in der Gleichgewichtskonstanten K „weggekürzten“ [Geschwindigkeitskonstanten](#) k_{hin} und $k_{\text{rück}}$. Das Beispiel der Ammoniak-Synthese

Fritz Haber kannte die thermodynamischen Arbeiten von Walther Hermann Nernst (1864–1941), das Prinzip des kleinsten Zwangs von Henry Louis Le Châtelier (1850–1936), sowie die Erkenntnis von Jacobus Hendricus van't Hoff (1852–1911), dass das [Gleichgewicht](#) durch die Temperatur beeinflusst werden kann. Er setzte dieses Wissen bei der Reaktion von Stickstoff (N_2) und Wasserstoff (H_2) zu Ammoniak (NH_3) ein, doch gelang ihm damit der Durchbruch noch nicht. Die Temperaturen waren für eine rasche Einstellung des Gleichgewichts zu tief oder für eine günstige Gleichgewichtslage zu hoch. Erst nachdem er aus über tausend Stoffen Eisen mit einer kleinen Beimengung von Nickel¹¹⁴ und dann mit Osmium¹¹⁵ einen [Katalysator](#) gefunden hatte, gelang im Labor die Produktion von stündlich 80 Gramm Ammoniak. Die Weiterentwicklung zur Grossproduktion verlangte erneut einen grossen Aufwand bei der Suche nach einem erschwinglichen Katalysator, den Alwin Mittasch (1869–1953) mit einem Eisen-Tonerde- Kali- Katalysator fand. Somit hatte nicht nur die Gleichgewichtslage, sondern auch die [Katalyse](#), und damit die [Reaktionsgeschwindigkeit](#), bei der Entwicklung der Ammoniak-Synthese historisch betrachtet eine Schlüsselfunktion.

Jedes [Gleichgewicht](#) ist nach unendlich langer Zeit eingestellt, es ist aber wirklichkeitsfremd, bei der Diskussion von Gleichgewichten die „weggekürzten“ Geschwindigkeiten der Gleichgewichtseinstellung zu vernachlässigen – auch viel kürzer als Unendlich ist meist noch viel zu lange. Daher sind chemische Gleichgewichte besonders spannend, wenn sie zusammen mit den [Reaktionsgeschwindigkeiten](#) diskutiert werden. Das zeigen praktische Laborexperimente, wie die Einstellung des Estergleichgewichts. In der industriellen Anwendung, aber auch in Biochemie und Ökologie spielt die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung eine ebenso bedeutsame Rolle zu, wie die Gleichgewichtslage selbst.

¹¹¹ Feitknecht Walter, Grundriss der Allgemeinen und Physikalischen Chemie, Ernst Reinhardt Verlag A.G., Basel, 1949, 125

¹¹² Christen Hans Rudolf, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Verlag Sauerländer, Aarau, 1973, 318ff

¹¹³ Atkins Peter W., Jones Loretta, Chemical Principles, W.H. Freeman and Company, New York, 1998, 401

¹¹⁴ Heimann Erich H., Der grosse Augenblick in der Chemie, Loewes Verlag Bayreuth, 1976, 267

¹¹⁵ Osterth D., Soda, Teer und Schwefelsäure, Rowohlt Taschenbuchverlag GmbH, Reinbeck bei Hamburg, 1985, 151

Als Beispiel sind 2 Fälle verglichen, welche beide die gleiche Gleichgewichtskonstante von $K=10$ zeigen. Das Gleichgewicht ist mit dem sehr guten, als Freeware verfügbaren Programm Vensim PLE¹¹⁶ im zeitlichen Ablauf simuliert.

Esterhydrolyse von Essigsäureethylester

:

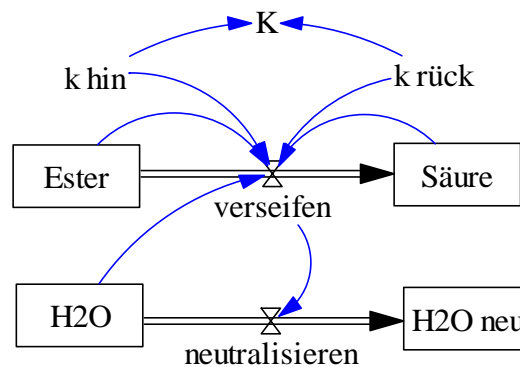
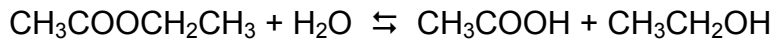


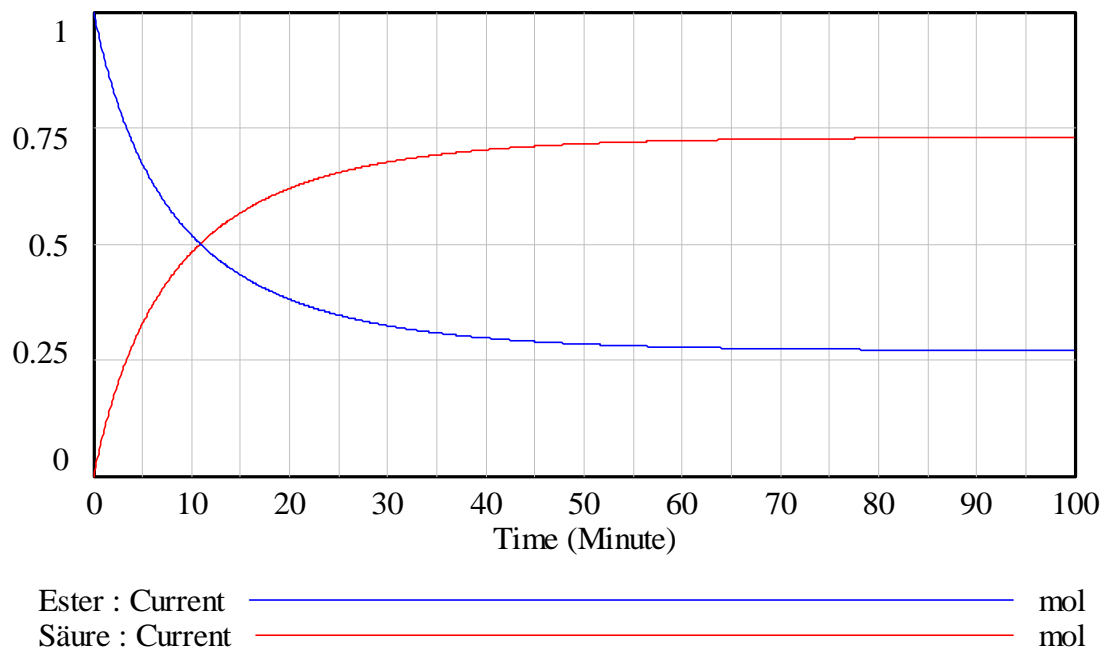
Abbildung 50: [Simulation](#)diagramm des chemischen Gleichgewichts der Esterhydrolyse

Gleichungen der [Simulation](#) der Esterhydrolyse

- | | |
|--|---|
| (01) Ester= INTEG (-verseifen,1)
Units: mol [0,?] | (08) k rück= 0.01
Units: 1/Minute [0,?] |
| (02) FINAL TIME = 100
Units: Minute
The final time for the simulation. | (09) neutralisieren= verseifen
Units: mol/Minute [0,?] |
| (03) H2O= INTEG (-neutralisieren, 1)
Units: mol [0,?] | (10) Säure= INTEG (verseifen, 0)
Units: mol [0,?] |
| (04) H2O neu= INTEG (neutralisieren,0)
Units: mol [0,?] | (11) SAVEPER = 5
Units: Minute [0,?]
The frequency with which output is stored. |
| (05) INITIAL TIME = 0
Units: Minute
The initial time for the simulation. | (12) TIME STEP = 1
Units: Minute [0,?]
The time step for the simulation. |
| (06) K= k hin/k rück
Units: 1/mol [0,?] | (13) verseifen=k hin*Ester*H2O-k rück*Säure
Units: mol/Minute [0,?] |
| (07) k hin= 0.1
Units: 1/(Minute*mol) [0,?] | |

¹¹⁶ Software: Programm Vensim® PLE, Ventana Systems, Inc.

Zeitdiagramm:



Bei einer langsamen Einstellung (unten) verändert sich wenig. Manchmal wird die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung praktisch demonstriert mit der Reaktion: $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$. NO_2 ist ein braunes Gas, N_2O_4 ist farblos. Wird nun das Gas rasch expandiert, dann wird es durch die Bildung von NO_2 dunkler. Die Geschwindigkeit der Farbveränderung ist dabei aber nicht auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung, sondern auf den Ausgleich der Temperatur zurückzuführen¹¹⁷. Einfache Beispiele sind manchmal ebenso einfach falsch.

Folgerung:

Die [Reaktions-Geschwindigkeitskonstanten](#) k_{hin} und $k_{\text{rück}}$ kürzen sich bei der Gleichgewichtskonstanten K weg - K wird „zeitlos“. Trotzdem sind die Geschwindigkeiten für die Gleichgewichtseinstellung wichtig – sie sind für die Praxis relevant und phänomenologisch interessant.

Das chemische [Gleichgewicht](#) kann somit nur auf einer soliden Basis der Reaktionsgeschwindigkeiten behandelt werden – wenn nicht, muss man die ziemlich abstrakte Unendlichkeit bemühen.

Ungleichgewichte zeichnen sich dadurch aus, dass sie nicht rückwärts laufen können (*irreversible Reaktionen*). Auch sie können mit [Reaktionsgeschwindigkeiten](#) beschrieben werden. (Beispiele: Sprengstoffe die Gase liefern, Verbrennungen, Altern...). Oft sind die [Aktivierungsenergien](#) für die Rückreaktion zu hoch oder die Teilchen haben sich entfernt (Reaktionen in offenen Systemen).

Letztlich sind auch die biologischen und die physiologischen Reaktionen von [Reaktionsgeschwindigkeiten](#) dominiert. Gerät ein System aus dem [Gleichgewicht](#), dann ist die

¹¹⁷ Leenson I.A., Approaching Equilibrium in the $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{NO}_2$ System: A Common Mistake in Textbooks, J. Chem. Educ., Vol. 77, No.12, 2000, 1652

Ursache immer eine Reaktion, die zu rasch läuft. Verantwortlich dafür können Reaktivität, Temperatur oder Konzentration sein.

So ist beispielsweise für die Giftwirkung zu sagen, dass es keine giftigen oder ungiftigen Stoffe, dass es aber giftige oder ungiftige Konzentrationen, aufgenommen in einer gewissen Zeit, gibt. Entscheidend ist in der Tat nicht die alleinige Dosis, denn diese ist von Person zu Person ganz verschieden, beispielsweise bei Kleinkindern und Erwachsenen¹¹⁸. Es ist die Konzentration, die sich als die Dosis auf das verfügbare Verteilvolumen rechnet, zusammen mit der Geschwindigkeit der Aufnahme (Pharmakokinetik). Die Homöostase, das physiologische Gleichgewicht, kann nun dadurch gestört werden, dass eine Reaktionsgeschwindigkeit zu gross wird.

¹¹⁸ Die Aussage: Allein die Dosis macht, dass etwas ein Gift ist, stimmt nur für akute Einzeldosen.

12 Ein Abschluss

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist entscheidend bestimmt durch die vier Parameter:

- Reaktivität (Umgebung, Lösungsmittel etc.)
- Reaktionspartner
- Temperatur (Aktivierungsenergie)
- Konzentration (Druck, aktive Oberfläche)

Für eine vorgegebene Reaktion reduzieren sich die Einflüsse auf Temperatur und Konzentration:

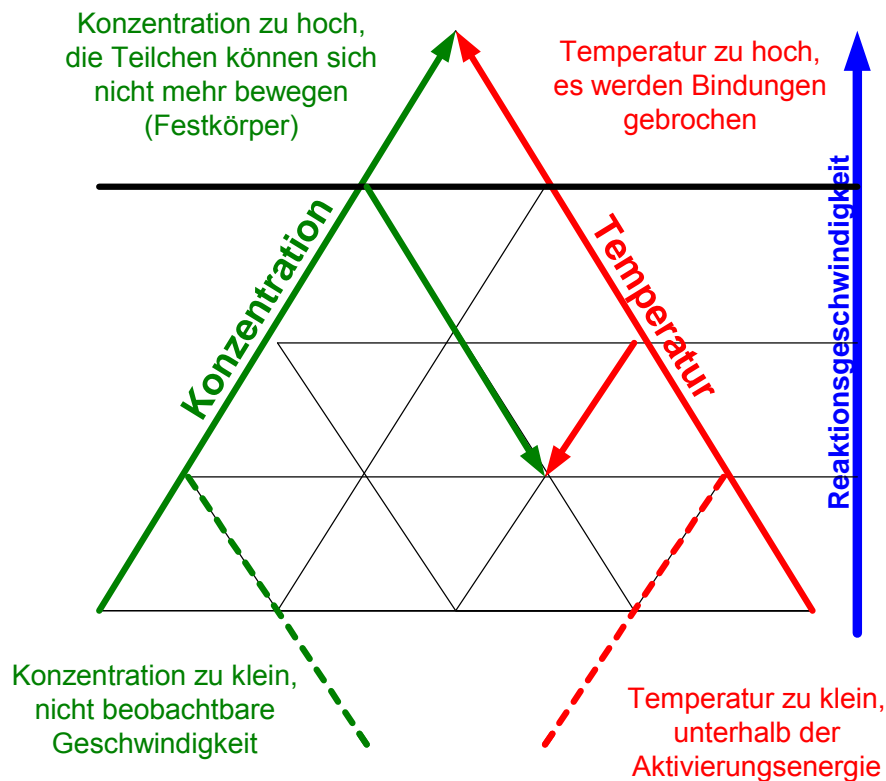


Abbildung 51: Temperatur und Konzentration im Zusammenspiel für die Reaktionsgeschwindigkeit

Diese Darstellung macht deutlich, dass *quantitative* Änderungen zu *qualitativen* Sprüngen führen können – erst wenn die Aktivierungsenergie überschritten wird startet die Reaktion (Brot kann erst oberhalb einer gewissen Temperatur gebacken werden), wenn die Temperatur zu hoch ist, dann ändert sich die Reaktion (statt Brot entsteht Kohle). Das gilt z.T. auch für die Konzentration.

Folgerungen aus unseren Rechnungen und Abschätzungen:

- Mit Hilfe von Modellen lassen sich aus wenigen Messdaten ganz wichtige quantitative und qualitative Schlüsse ziehen (Energiebereiche und chemische Bindungen, Energien von Schwingungen und Strahlen etc.).
- Die Mathematik wird verwendet, um die Logik über mehrere Schritte fehlerlos und quantitativ anwenden zu können (Energien, Geschwindigkeiten, Aktivierungsenergien etc.).
- Der Vergleich der Modellrechnungen mit der Realität zeigt, dass unsere Vorstellungen die Natur recht gut abbilden.

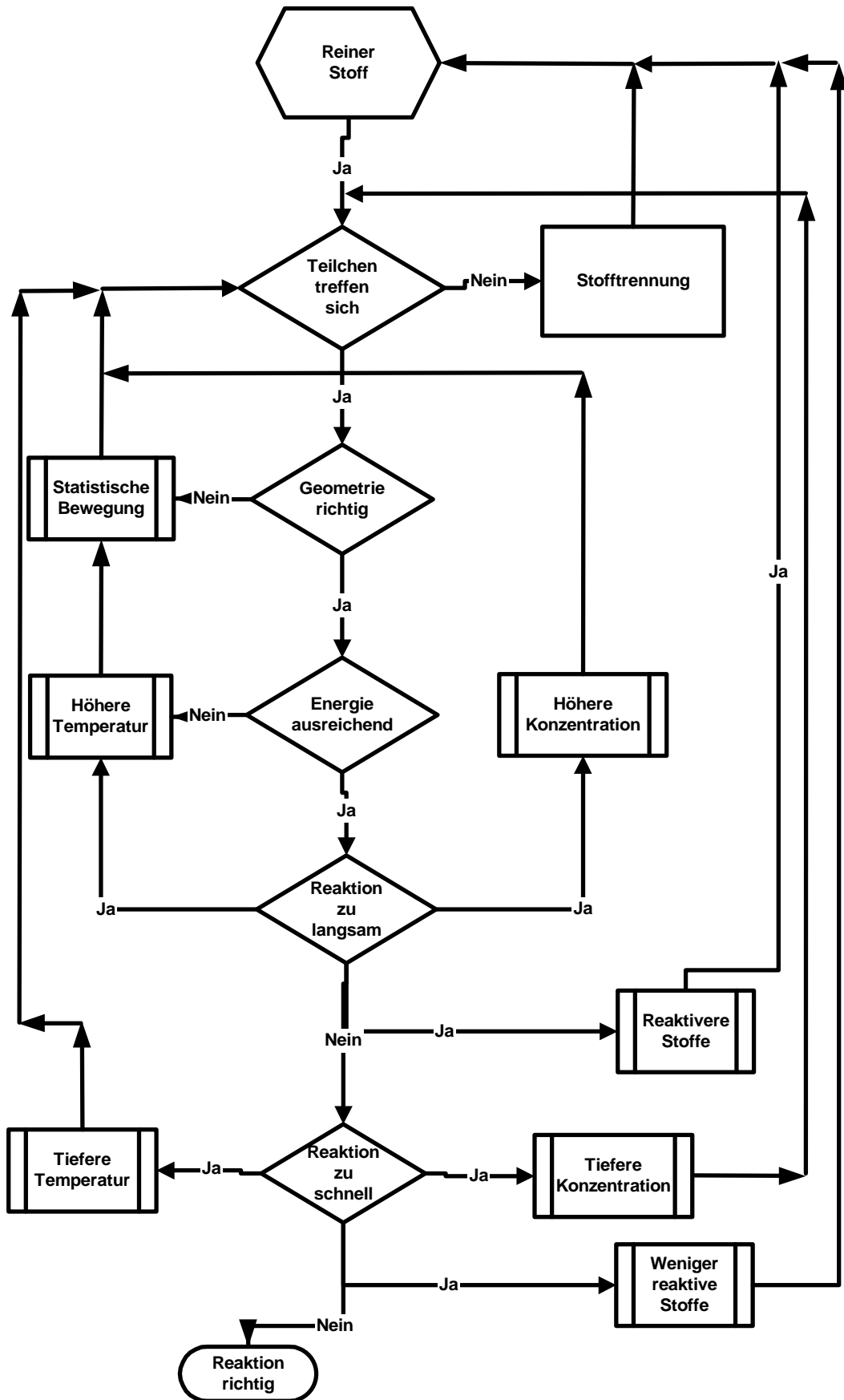


Abbildung 52: Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit als Flussdiagramm

13 Glossar: Dynamik, Energetik und Kinetik

Affinität: Bestreben zweier Teilchen sich gegenseitig zu binden (jede mögliche Art Bindung (Reaktivität)).

Aktivierter Komplex (synonym mit Übergangszustand, transition state): Teilchen, das sich bei einem reaktiven Stoss zwischen zwei Atomen oder Molekülen bildet und weiter selbständig zu den Produkten zerfällt. Dieses molekulare Teilchen hat meist nur eine sehr kurze mittlere Lebensdauer oft nur gerade einige 10^{-12} Sekunden¹¹⁹ (Femtosekunden!!)

Aktivierungsenergie: Die Aktivierungsenergie ist die Energiedifferenz, zwischen der potentiellen Energie des [aktivierten Komplexes](#) (Übergangszustand, Transition State) und jener der Edukte - Energie, die notwendig ist um eine Reaktion zu starten.

Bindungsenergie: Die Bindungsenergie ist jene Energie, die benötigt wird, um die Bindung zwischen zwei Atomen aufzubrechen.

Bindungstyp	Beispiel	Energie (kJ/mol)	Energie (eV/mol)
Ionenbindung	NaCl, LiF, CaO	700 - 1000	7.26 - 10.37
Elektronenpaarbindung	Diamant, O ₂ , CH ₄ , HCOOH	300 - 700	3.11 - 7.26
Metallbindung	Na, Al, Fe, Au, Messing	100 - 400	1.04 - 4.15
H-Brückenbindung	Wasser, DNA, Eiweisse	10 - 30	0.10 - 0.31
Van der Waals Bindung	Ar, alle Stoffe	4 - 10	0.04 - 0.10

Um ein Elektron aus der Elektronenhülle zu entfernen, braucht es 2-20 eV, dagegen benötigt man zur Entfernung eines Nukleons aus dem Kern einige MeV.

Radioaktivität

α -Strahlen : Energie MeV

β -Strahlen : Energie MeV

γ -Strahlen : Energie keV

Diese Energien reichen alle aus um Elektronen aus den Hüllen der Atome zu entfernen. Sie können Ionen bilden und heissen deshalb ionisierende Strahlen.

UV - Strahlen

$E = 1,19687 \cdot 10^5 / \lambda$; E in kJ/mol, λ in nm

UV-Strahlen 200 - 400 nm haben eine Energie von 600 - 300 kJ/mol

Diese Strahlen können viele chemische Bindungen brechen. Sie sind z.B. verantwortlich für Sonnenbrand, Zerstörung von Farben, Lacken, Kunststoffen etc.

Sichtbares Licht

420 - 700 nm : 285 - 171 kJ/mol

Folgerung: Diese Strahlen können sehr viele Bindungen schwächen.

Damit werden sie z.B. von Sauerstoff rascher angegriffen.

¹¹⁹ siehe z.B. Nobelpreis 1999 von Zewail A.H. für Femtosekundenspektroskopie

Thermische Energie

1 Mol eines Stoffes hat bei 24°C die thermische Energie von ca. 3,7 kJ, das entspricht einer Wellenlänge von 32'000 nm = 32 Mikrometer, also Fernes Infrarot (25-1000 μm). (5 kJ entstr. 128°C). In diesem Bereich sind auch die Van der Waals'schen Bindungen. Wasserstoffbrücken haben eine Bindungsenergie von ca. 20 kJ/mol, was einer Vibrationsenergie von ca. 6 Mikrometer (IR) entspricht.

Biokatalyse: Enzyme sind Biokatalysatoren. Wichtig ist die Proteinnatur von Enzymen. Zentrale Begriffe sind: *Umsatzrate*, *Substratspezifität*, *Stereoselektivität* - Stereospezifität, „aktives Zentrum“ und „prothetische Gruppe“. Bedeutung haben in diesem Zusammenhang auch die Coenzyme (Cosubstrate, Cofaktoren).

Black Box (schwarzer Kasten), Teil eines Funktionssystems mit unbekannter innerer Struktur. Von einer Black box kennt man nur die am *Ausgang sichtbare Reaktion auf bekannte Eingangsgrösse*, man weiss also, welche Funktion diese Einheit erfüllt.

Clearance ist ein Mass für die Fähigkeit des Organismus, Substanzen zu eliminieren. Das in einer Zeiteinheit formal vom Wirkstoff befreite Plasmavolumen wird als Clearance bezeichnet. Die totale Clearance CL ist die Summe der renalen Clearance (CL_R) und der nichtrenalen Clearance (CL_{NR}).

Deflagration: Vollständige Zersetzung eines Stoffes nach lokaler Einwirkung einer Zündquelle unter Luftausschluss.

Dosis - Wirkungs - Beziehung: Beziehung zwischen aufgenommener Dosis und deren Wirkung. Die mathematische Beziehung kann durch die Dosis - Wirkungs - Kurve dargestellt werden. Letztlich hängt die Wirkung nicht von der Konzentration und nicht von der Dosis, sondern von der Konzentration der Wirkstoffmoleküle am Rezeptor ab.

Elementarreaktion: Reaktion, die vom „Mechanismus“ her gesehen genau so abläuft, wie die Reaktionsgleichung beschreibt.

Energieprofil: Kennzeichnung von „Übergangszustand“ (*aktivierter Komplex*, *Transition State*), „Zwischenstufe“, „Aktivierungsenergie“ (G^*) und „Reaktionsenergie“ (G) anhand einer Skizze des Energieprofils einer Reaktion, Angabe der Ordinatenbezeichnung (x-Achse: Reaktionsablauf/Zeit, y-Achse: Energie).

Energiereiche Verbindungen, Gruppenübertragungspotential: Grössenordnung (kJ/mol) der freien Energie der Hydrolyse „energiereicher“ Verbindungen (z.B. ATP, GTP, Kreatinphosphat, Acetyl-CoA, PEP), Unterschied zwischen Phosphorsäureester- bzw. Phosphorsäureanhydrid-Bindung.

Entropie (S): Die Entropie ist ein Mass für die „Unordnung“ in thermochemischer Hinsicht, genauer ein Mass für die Nichtumkehrbarkeit eines Ablaufs. Bei positiver oder negativer ΔH ist $\Delta S = -\Delta H/T$ die Entropieänderung des Systems.

Enzymaktivität: Einfluss des Milieus (Temperatur, pH-Wert, Ionen, Substrate, Produkte, Effektoren).

Enzymkinetik: Michaelis-Menten-Beziehung. Die kinetischen Grössen dienen zur Kennzeichnung eines Enzyms (Darstellung einer Reaktionsgeschwindigkeit von Enzymen). Wichtige Faktoren sind: Substratsättigung, Enzymaktivität, Enzymmenge, Halbsättigungskonzentration, Unit ($\mu\text{mol}/\text{min}$), Unit/Bezugsgrösse (Serum: Volumen, Protein: Masse, Enzym: Molmenge).

Explosion: Von latein.: explosio = Ausklatschen, Auszischen (von schlechten Schauspielern; Gegensatz zu Applaus) abgeleitete Bezeichnung für eine mit Geschwindigkeiten von ca. 1–1000 m/s ablaufende Umsetzung von potentieller Energie in Ausdehnungs- und/oder Verdichtungsarbeit unter Auftreten von Stosswellen (Verdichtungsstössen).

Explosionsgefährlicher Stoff: Diese weisen eine oder mehrere der folgenden Eigenschaften auf: 1. Der Stoff ist thermisch sensibel, explodiert bei Wärmezufuhr (Erhitzen). 2. Der Stoff ist schlagempfindlich (Fallhammertest). 3. Der Stoff ist reibempfindlich (Reibtest).

Explosionsgrenzen: (Zündgrenzen) die untere und obere Grenzkonzentration eines brennbaren Gases oder Dampfes in Mischung mit Luft (oder einem anderen, Sauerstoff enthaltenden Gas), zwischen denen das Gas-(Dampf-)Luft-Gemisch durch Erhitzen (Zündtemperatur) oder Funken zur Explosion gebracht werden kann.

Feuersprung: Sehr rasches Ansteigen der Temperatur bei einem Brand (= flashover)

Flammengeschwindigkeit: Geschwindigkeit der Flammenfront bei einer Verbrennung in der Gasphase in Bezug auf den Raum (z.B. Ort der Zündung).

Flammpunkt: Die niedrigste Temperatur (bezogen auf einen Druck von 1013 mbar), bei der sich in einem geschlossenen oder offenen Tigel aus der Flüssigkeit Dämpfe in solchen Mengen entwickeln, dass sich im Tigel ein durch Fremdzündung entflammbares Dampf-Luft-Gemisch bildet.

Fliessgleichgewicht: (dynamisches Gleichgewicht, *Steady State*), Bedeutung in offenen Systemen (sehr wichtig in der Biochemie, Ökonomie).

Freie Reaktionsenthalpie (ΔG): Die freie Reaktionsenthalpie wird nur bei Reaktionen mit konstantem Druck verwendet: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Freie Standard- Reaktionsenthalpie (ΔG^0): Die freie Standard-Reaktionsenthalpie ist die freie Reaktionsenthalpie, sofern die Reaktanden in den jeweiligen Standardzuständen vorliegen. Als *Standardbedingungen* (Bezeichnung: °) werden angenommen: Standardtemperatur: 25°C (289K), Standarddruck: 101325 Pa (101,235kPa, 1bar).

Freie Standard-Bildungenthalpie (ΔG_f^0): Die freie Standard-Bildungenthalpie ist die freie Reaktionsenthalpie einer Reaktion, in der ein Mol einer Verbindung bei Standardbedingungen *aus den Elementen* (f: engl. formation) entsteht.

Frequenzfaktor: Nach der Theorie des Übergangszustandes ergibt sich für die Temperatur-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einer chemischen Reaktion¹²⁰:

$$k(T) = \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{(\Delta S^\circ / RT)} = \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{(\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ / RT)} = \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{(\Delta S^\circ / R)} \cdot e^{(-\Delta H^\circ / RT)}. \text{ Hierbei}$$

sind k die Boltzmann-Konstante ($k = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$), T die absolute Temperatur (K), h die Plancksche Konstante ($h = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), R die Gaskonstante ($R = 8,314510 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ΔS_0 die Standard-Aktivierungsentropie und ΔH_0 die Standard-Aktivierungsenthalpie. Das Produkt der beiden ersten Faktoren hat die Dimension einer Frequenz (s^{-1}) und wird daher Frequenzfaktor A genannt; die Grösse kT/h , die nur von der absoluten Temperatur, nicht aber von der speziellen Reaktion abhängt, bezeichnet man als universellen Frequenzfaktor. Eine Vereinfachung kann wie folgt vorgenommen werden und stellt die allgemein bekannte Arrhenius-Gleichung dar:

$$k(T) = \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{(\Delta S^\circ / R)} \cdot e^{(-\Delta H^\circ / RT)} = A \cdot e^{(-\Delta E_a^\circ / RT)}. \text{ Nach der Stosstheorie chemischer}$$

Reaktionen entspricht A der Zahl der Zusammenstösse zwischen den Reaktanden pro Sekunde und gibt daher den maximal möglichen Wert für k bei unendlicher Temperatur an (Bei $T \rightarrow \infty$ ist jeder Stoss erfolgreich und somit von der Aktivierungsenergie unabhängig!). Bei niedrigeren Temperaturen hat nur der durch den Exponentialterm (Boltzmannfaktor) gegebene Bruchteil der Stösse die für die Reaktion notwendige Energie. Die Geschwindigkeitskonstante verringert sich daher um diesen Ausdruck. Eine Vereinfachung der Arrheniusschen Beziehung beruht darauf, dass beide Parameter, E_a und A , in der Regel zwar temperaturabhängig sind, ihre Temperaturabhängigkeit jedoch gegenüber dem starken Einfluss der Temperatur im exponentiellen Term meist vernachlässigt werden kann. Die Aktivierungsenergie E_a wird daher meist als temperaturunabhängig angenommen.

Gekoppelte Reaktionen: Energetische oder molekulare Kopplung von Reaktionen.

Geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt: Der Teilschritt in einer aus mehreren Teilreaktionen bestehenden Reaktionskette (bei Angabe entsprechender Grössen), welcher die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion am meisten beeinflusst.

Geschwindigkeitskonstante (k): Die Geschwindigkeitskonstante ist die Proportionalitätskonstante in einem Geschwindigkeitsgesetz, d.h. die Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und der Änderung der Pro- oder Edukte mit der Zeit. k muss für jede Reaktion experimentell bestimmt werden. k ist substanz- und temperaturabhängig.

Gibbs' freie Energie (= freie Reaktionsenthalpie und EMK): G : maximal *geleistete Arbeit* bei reversibel isotherm und isobar geführten Prozessen in geschlossenen Systemen. $G = 0$ heisst, das System ist im Gleichgewicht. Bedeutung der Gleichung $G = -z \cdot F \cdot E$ (z : Ladungszahl, F : Faradaysche Konstante, E : elektrochem. Potential); Wichtig in der Chemie, Elektrochemie, der Biochemie

¹²⁰ Frequenzfaktor; Römpp Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999

und für die *Nervenreizleitung (Nernst'sche Gleichung)*. $\Delta G < 0$: *exergonisch*, $\Delta G > 0$: *endergonisch*.

Gibbs-Helmholtz-Gleichung: In geschlossenen Systemen gilt allgemein (isotherm, isobar) $\Delta G = H - T \Delta S$. Bedeutung der Gleichung: Ist ΔG klein ($\Delta G \ll 0$), dann ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion gross. Nur ein System, bei welchem $\Delta G < 0$ ist kann selbständig Arbeit leisten. $\Delta G = 0$ sind „tote“ Systeme.

Gleichgewicht (chemisches): Zustand bei welchem die Geschwindigkeit der Hinreaktion gleich gross ist wie die Geschwindigkeit v der Rückreaktion: $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$. Damit wird die Gleichgewichtskonstante zu $K = (k_{\rightarrow}) / (k_{\leftarrow})$ mit den Reaktions-Geschwindigkeits-Konstanten k_{\rightarrow} und k_{\leftarrow} für die Hin- resp. Rückreaktion.

Gleichgewichtskonstante (K): Die Gleichgewichtskonstante ist im *Massenwirkungsgesetz* zu finden, und kann mit Stoffkonzentrationen (K_c) oder mit Partialdrücken (K_p) formuliert werden.

Halbwertszeit: Zeitspanne, in der die Hälfte eines Ausgangsmaterials zerfallen/umgewandelt ist. Die **mittlere Lebensdauer** τ ist mit der Halbwertszeit $t_{1/2}$ und der **Zerfallskonstanten** λ wie folgt verknüpft: $1/\tau = \lambda = k = \ln 2 / t_{1/2} \cong 0,6931 / t_{1/2}$

Hemmung von Enzymen: Die Reaktionsgeschwindigkeit eines Enzyms wird durch einen Inhibitor verringert. Definition der Begriffe „*kompetitive*“ (Konkurrenz zum Substrat) und „*nichtkompetitive Hemmung*“, Beispiele, Erkennen des Hemmtyps in graphischer Darstellung. Ist die Bindung des Inhibitors schwach, dann tritt eine *reversible Hemmung*, ist er stark dann tritt eine *irreversible Hemmung* auf.

Induktionszeit: Das ist die Zeitdauer, die bei einer exothermen Reaktion verstreicht, bis die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Wärmeentwicklung so gross wird, dass es zu einer „Runaway“- Reaktion oder Wärmeexplosion kommt.

Inhibitor (Stabilisator): Substanz, welche eine Reaktion verlangsamen kann. Ein Stabilisator zeigt die gegenteilige Wirkung von einem Katalysator. Inhibitoren können in verschiedene Klassen eingeteilt werden, je nachdem wo sie angreifen.

Katalyse; Homogene: Der Katalysator befindet sich in der gleichen Phase wie die Reaktanden.

Katalyse: Katalyse wird eine Reaktion in Anwesenheit eines Katalysators genannt. Ein *Katalysator* ist eine Substanz, die eine Reaktion beschleunigt, selbst jedoch am schluss der Reaktion nicht aufgebraucht ist. Das Gleichgewicht der Reaktion wird dabei *nicht verschoben*, es tritt nur eine *Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung* auf. Der Katalysator hat einen Einfluss auf Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie nicht aber auf die Gleichgewichtslage.

Katalyse; Heterogene: Der Katalysator und die Reaktanden befinden sich in verschiedenen *Phasen* (z.B. Aggregatzuständen).

Kd: Dissoziationskonstante

Kettenreaktion: Reaktionen, bei denen sich Reaktionspartner stets neu bilden, so dass die einmal in Gang gebrachte Reaktion von selbst weiterläuft, bis das Ausgangsprodukt vollständig oder bis zur Erreichung des chemischen [Gleichgewichts](#) verbraucht ist.

Kinetik: Von griechisch: kinesis = Bewegung abgeleitete Bezeichnung), die Lehre von den Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen

Kompartiment: Abgeschlossener Teil für das betrachtete System, bei Wirkstoffen Teil des gesamten Verteilungsraumes, z.B. der Magen, Darm, Blut etc.

Konzentration: Anzahl Teilchen pro Volumen. Bei einer chemischen Reaktion ist nicht die Masse der Teilchen, sondern deren Anzahl entscheidend, gleichgültig, ob die Masse nun klein oder gross sind. Deshalb werden die Konzentrationen in [Mol](#) pro Liter (mol/l) angegeben. Eine Lösung mit einer Konzentration von 1 mol/l enthält $6.023 \cdot 10^{23}$ Teilchen.

Massenwirkungsgesetz: Bei *reversiblen Reaktionen* stellt sich immer ein [Gleichgewicht](#)szustand ein. In diesem Zustand läuft die Hinreaktion genau gleich schnell ab wie die Rückreaktion. Die Konzentrationen aller beteiligten Substanzen bleiben im Gleichgewichtszustand konstant. Das Verhältnis, in dem die Konzentrationen zueinander stehen, wird durch das Massenwirkungsgesetz erfasst. Das Produkt aus den Stoffmengenkonzentrationen (oder *Partialdrucken*) der Substanzen auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung, jeweils potenziert mit den zugehörigen [stöchiometrischen](#) Faktoren der Reaktionsgleichung, geteilt durch das entsprechende Produkt der Substanzen auf der linken Seite der Reaktionsgleichung, ist gleich der [Gleichgewichtskonstante](#) K.

Mol: (Symbol: mol): Das SI definiert die Grundeinheit Mol als die Stoffmenge eines Systems, die aus ebenso vielen Elementarindividuen besteht, wie 0,012 kg des Nuklids Kohlenstoff-12 Atome enthält. Wird das Mol verwendet, so müssen die Elementarindividuen bezeichnet werden. Diese können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen oder andere Teilchen resp. definierte Gruppen solcher Teilchen sein.

Molekularität: Die Molekularität einer chemischen Reaktion ist die Anzahl der Verbindungen, die am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion beteiligt sind; sie muss nicht mit der Reaktionsordnung übereinstimmen.

OEG: Obere Explosionsgrenze: Maximaler Volumenanteil des brennbaren Gases in % in Luft, welcher im Gemisch explosiv ist. Grössere Volumenanteile sind nicht explosiv.

Parallelreaktionen: System mit mehreren Reaktionswegen mit unterschiedlicher [Aktivierungsenergie](#). Wichtig ist das Erkennen der bevorzugt ablaufenden Reaktion.

Photometrische Methoden: Absorptionsspektrometrie zur Bestimmung [kinetischer](#) Grössen, Lambert-Beersches Gesetz (Berechnungen bei Vorgabe der

Gleichung), Wellenlängenabhängigkeit der Extinktion. Prinzipien der enzymatischen Substratkonzentrationsbestimmung und der Enzymaktivitätsbestimmung.

Prinzip von Le Chatelier: Das Prinzip von Le Chatelier wird auch noch *Prinzip des kleinsten Zwanges* genannt und besagt, dass wenn auf ein [Gleichgewicht](#)ssystem ein Zwang ausgeübt wird, das System ausweicht und ein verlagertes Gleichgewicht das Resultat ist (Dieser Zwang kann wie folgt ausgeübt werden: Temperatur- und Druckänderungen, Verwendung von Edukten im Überschuss bzw. Entfernen von Produkten aus dem Reaktionsgemisch usw.; Anm.: nicht möglich durch die Verwendung von [Katalysatoren!](#)).

Radikale: Atome, Moleküle oder Ionen mit einem ungepaarten Elektron. Radikale sind chemisch sehr reaktiv.

Reaktionsbezeichnung (energetisch): Energiedifferenz bei einer chemischen Reaktion. Berechnung: $\Delta = (\text{Energie der Produkte}) - (\text{Energie der Edukte})$.

Reaktionsenergie: Energie, die bei einer Reaktion gebraucht oder freigesetzt wird. Sie rechnet sich immer als Differenz der Energie der Produkte, minus der Energie der Edukte (siehe auch [Reaktionsenthalpie](#) oder [freie Reaktionsenthalpie](#)). Eine positive Reaktionsenergie heisst, dass bei der Reaktion Energie gebraucht wird (die Produkte haben eine höhere Energie, als die Edukte → **endergonische** Reaktion). Bei einer negativen Reaktionsenergie, wird Energie bei der Reaktion frei (→ **exergonische** Reaktion). Die Reaktionsenergie hat direkt keinen direkten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit – höchstens indirekt über Rückkopplungen.

Reaktionsenthalpie (ΔH): H: Reaktionswärme einer isotherm und isobar (z.B. bei Luftdruck) geführten Reaktion. Als Reaktionsenthalpie wird die Energie bezeichnet, die als Wärme bei einer Reaktion aufgenommen bzw. abgegeben wird: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$.

Reaktionsentropie (ΔS): Mass für die Änderung des Ordnungszustandes eines Systems im Verlauf einer Reaktion.

Reaktionsgeschwindigkeit (v): Als Reaktionsgeschwindigkeit wird die Abnahme der [Konzentration](#) eines Reaktanden oder die Zunahme der Konzentration eines Reaktionsproduktes pro Zeiteinheit bezeichnet. In der Regel ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe einer Reaktion. Die zeitliche Änderung der Konzentration (dc/dt) ist ein Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit für eine gegebene Reaktion. Man beachte die Bedeutung des Vorzeichens.

Reaktionsordnung: Die Reaktionsordnung ist die Summe der Exponenten der verschiedenen [Konzentrationen](#) im gemessenen Geschwindigkeitsgesetz. Benennung von Kriterien, an denen die Reaktionsordnung (0., 1., 2. sowie pseudo nullte und -erste Ordnung) erkannt wird. Sie ist oft verschieden von der Molekularität.

Reversible Reaktionen: Umkehrbare Reaktionen. Wichtig ist die Beurteilung der Reaktionsrichtung reversibler Reaktionen bei Kenntnis der [Gleichgewichtskonstanten](#), der [Konzentration](#) der Ausgangsstoffe und der freien Energie.

Satz von Hess: Der Satz von Hess wird auch als *Gesetz der konstanten Wärmesummen* bezeichnet. Er besagt, dass die [Reaktionsenthalpie](#) unabhängig davon ist, ob eine Reaktion einstufig oder mehrstufig abläuft (Auch mit Umwegen kann keine Energie gespart werden!).

Stabilisator: Ein „umgekehrter [Katalysator](#)“, erhöht die [Aktivierungsenergie](#).

Sterische Hinderung: Räumliche Behinderung der Zugänglichkeit eines Reaktanden durch Teile des zweiten reagierenden Moleküls. Je grösser die Behinderung, desto langsamer die Reaktion.

Stöchiometrischer Faktor: (Symbol: n) von der Stöchiometrie einer Reaktion geforderte Anzahl an beteiligten [Molen](#) – der Reaktanten und der Produkte (Zahl vor den Symbolen der Elemente oder Verbindungen in einer chemischen Gleichung).

Temperaturkoeffizient: Anstieg der [Reaktionsgeschwindigkeit](#) um den Faktor f (= Temperaturkoeffizient) bei einer Temperaturerhöhung um 10°C. Eine vereinfachte Faustregel dazu ist die Regel von van't Hoff oder die RGT-Regel.

Thermodynamik: (von griechisch: thermos = warm, heiss und dynamis = Kraft). derjenige Teil der Wärmelehre, der sich mit der Umwandlung der Wärme in eine andere Energieform oder umgekehrt mit der Umwandlung irgendeiner Energieform in Wärme beschäftigt.

UEG: Untere Explosionsgrenze: Minimaler Volumenanteil des brennbaren Gases in % in Luft, welcher im Gemisch explosiv ist. Kleinere Volumenanteile sind nicht explosiv.

Übergangszustand (synonym mit aktivierter Komplex, transition state): Teilchen, das sich bei einem reaktiven Stoss zwischen zwei Atomen oder Molekülen bildet und weiter selbständig zu den Produkten zerfällt. Dieses molekulare Teilchen hat meist nur eine sehr kurze [mittlere Lebensdauer](#) oft nur gerade einige 10^{-12} Sekunden (Femtosekunden!!).

Verbrennungsgeschwindigkeiten als Beispiele:

Ruhig brennende Flamme	ca. 3 m/s
Verpuffung	0.01 - 10 m/s (rasch ablaufende Verbrennung)
Explosion	bis 3000 m/s
Detonation (ab 1 km/s)	bis 6500 m/s (Sprengstoffe, instabile Verbindungen)

Zündtemperatur: (Zündpunkt) ist die übliche Bezeichnung für diejenige Temperatur, bei der Stoffe an heissen Körpern Selbstentzündung zeigen (Entzündungstemperatur). Die Zündtemperatur ist demnach die niedrigste Temperatur, die brennbare Gase, Dämpfe, Stäube oder feinzerteilte feste Stoffe im sogenannt „zündwilligsten“ Gemisch mit Luft besitzen müssen, um die

Verbrennung einzuleiten.

Naturwissenschaftliche Methode¹²¹

Die Naturwissenschaften beruhen auf methodologischen Regeln, die allgemein anerkannt sind. Eine naturwissenschaftliche Aussage muss diesen Regeln entsprechen.

1. Eine wissenschaftliche Aussage muss durch *Beobachtung und Experiment* an realen Dingen gesichert sein. Keine der Erfahrung widersprechende Aussage ist wissenschaftlich (widerspruchlos).
2. Beobachtungen und Experimente müssen in *ausreichender Zahl* vorgenommen und gegebenenfalls statistisch ausgewertet werden (gesichert).
3. Beobachtungen und Experimente müssen *wiederholbar* sein und unter gleichen Umständen immer dasselbe Resultat ergeben (reproduzierbar).
4. Die Durchführung muss *objektiv und voraussetzungslos* erfolgen (unabhängig von Personen, nicht subjektiv).
5. Alle Naturwissenschaft gründet auf dem Satz von der Einheitlichkeit der Natur, wonach *überall die gleichen Naturgesetze* gelten (allgemein).
6. *Alles hat eine Ursache*, die unter gleichen Umständen die gleiche Wirkung hervorruft. Bei nur statistisch erfassbaren Massenerscheinungen kann der Einzelfall akausal erscheinen; bei einer gewissen Anzahl von Fällen tritt jedoch für das Ganze eine statistische Kausalität hervor (kausal).

¹²¹ Theimer W., Handbuch naturwissenschaftlicher Grundbegriffe, Deutscher Taschenbuchverlag GmbH & Co. KG, München 1978, S.334

Index

- λ -Sonde 64
 Abbaurrate 78
 Acetylsalicylsäure 39
 Adsorption 62
 Affinitäten 5
 aktivierter Komplex 17, 63
 Aktivierungsenergie 17, 42, 43, 61, 82, 85, 87
 Aktivität 25
 Alkoholkonzentration im Blut 78
 Alkoholkurve 76
 allgemeine Gaskonstante 20
 Ammoniak-Synthese 83
 Amylase 65
 Änderung der Konzentration 29
 Änderung von Zuständen 5
 Anlaufphase 72
 Arrhenius Gleichung 44
 Arrhenius'sche Gleichung 45
 Arrhenius-Plot 45
 Aspirin 39
 Aufnahmegeschwindigkeit 75
 Autokatalysator 64
 Autokatalyse 64
 Avogadro-Konstante 41
 Backdraft 53
 Bakterienwachstum 71
 Becquerel 25
 Bergmann'sche Regel 59
 Bewegungs-Energie 42
 biologische Halbwertszeit 36
 Black-Box- Modell 59
 Black-Box-Modell 79
 Boltzmann-Konstante 41
 Boltzmann'sches
 Energieverteilungsgesetz 41
 Catalase 65
 chemische Affinität 16
 Clearance 75
 Diffusion 21
 Diffusionskonstante 21
 Diffusionsweg 21
 Diffusionszeit 21
 Dissoziationskonstante 67, 68, 73
 Dosis 73
 Dosis - Wirkungs - Beziehung 90
 Dosis-Wirkungs-Kurve 73
 Druck 87
 Druckanstiegsgeschwindigkeit 56
 Effekt 73
 effektive Halbwertszeit 36
 Effusion 21
 Elektrochemie 82
 Elektronendichte 11
 Elektronenhülle 10
 Elementarreaktionen 16
 Eliminationsgeschwindigkeit 75, 78
 Endhemmung 71
 Entropie 42, 51
 Enzyme 66
 Enzymklassen 66
 Enzymreaktion 65
 Ethanol 76
 Explosionen 54
 Explosionsdruck 56
 Explosionsfähiger Stoff 54
 Explosionsgeschwindigkeit 56
 Explosionsgrenze eines Gemischs 55
 Explosionsgrenzen 54, 55
 Explosionsheftigkeit 56
 Feuersprung 53
 Flammgeschwindigkeit 56
 flashover 53
 Fliessgleichgewicht 80
 Freie Reaktionsenthalpie 82
 Frequenzfaktor 50
 Fundamentalkonstanten 41
 Gasaustritt 21
 Gasexplosion 55
 Gaskonstante 41
 Gastheorie 19
 Geometrie 18
 Gesamtreaktionsordnung 17
 Geschwindigkeitsgesetz 32
 Geschwindigkeits-Gleichung 16
 Geschwindigkeitskonstante 35
 Geschwindigkeitsverteilung 19
 Gibbs 50
 Gibbs-Helmholtzsche Gleichung 81
 Giftwirkung 86
 Gleichgewicht 15, 80
 Gleichgewichtskonstante 16, 80, 82
 Grahamsches Gesetz 21
 Grenzflächenreaktion 64
 halbmaximale Geschwindigkeit 68
 Halbwertszeit 35, 38, 93
 Halbwertszeiten wichtiger Radionuklide
 36

- Halone 55
 heterogene Katalyse 62
 Hinreaktion 80
 homogene Katalyse 62
 Homöostase 86
 Induktionszeit 53, 56
 Initialhemmung 71
 Inkubationszeit 53
 interne Energie 18
 irreversible Reaktionen 85
 Katalysator 61, 83
 Kettenreaktion 17, 55
 kinetische Kontrolle 17
 kinetische Reaktionsordnung 16
 kinetischen Energie 41
 Kollisionstheorie 19, 22
 Konzentration 18, 87
 Kopplungskonstante 79
 kubisches Gesetz 58
 Lage des Gleichgewichts 80
 Latenzzeit 53
 Lebensdauer 35, 93
 Linewaver-Burk plot 70
 Logistisches Wachstum 72
 log-Phase 71
 Löschmittel 55
 Lotka-Volterra-Gleichung 79
 Magenfüllung 78
 Massenbilanz 67
 Massenwirkungsgesetz 16
 maximale Geschwindigkeit 67
 maximaler Effekt 73
 Maxwell-Boltzmann'schen
 Geschwindigkeitsverteilung 41
 metabolic rate 60
 Metabolismus 59, 76
 Michaeliskonstante 70
 Michaelis-Menten Gleichung 68
 mittlere Energie 20
 mittlere Geschwindigkeit 20
 Mittlere Lebensdauer 37
 mittlerer Diffusionsweg 21
 Modifikationen 12
 Molekularität 9
 Molekularität der Reaktion 16
 Monod-Gleichung 71
 Monod-Konstante 71
 Monomolekulare Reaktion 29
 natural lifetime 37
 Oberfläche 9, 18
 Occupationsmodell 73
 ökonomische Wachstumskurve 72
 Orbitale 11
 Ordnungszustand 42
 Oszillatorische Systeme 78
 Pharmakokinetik 39
 Phasengrenze 59
 physikalische Halbwertszeit 35
 Plasmahalbwertszeit 39
 Positive Rückkopplung 52
 präexponentieller Faktor 82
 Prinzip des Wilden Westens 10
 pseudo 0.Ordnung 24
 pseudo-1.Ordnung 30
 Radikale 55
 Radikalkettenreaktionen 55
 radioaktiver Zerfall 25
 Radioaktivität 25
 Räuber-Beute 79
 Reaktion 0.Ordnung 33
 Reaktion 1.Ordnung 27, 33
 Reaktion 2.Ordnung 31, 33
 Reaktion 3. Ordnung 34
 Reaktionsenthalpie 95
 Reaktionsgeschwindigkeit 14, 29, 55
 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 9,
 16, 28, 82
 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
 35
 Reaktionskinetik 15, 16, 35
 Reaktionsmechanismus 16, 31
 Reaktionsordnung 16, 22, 34
 Reaktionspartner 87
 Reaktionssysteme 48
 Reaktivität 6, 12, 41, 42, 87, 89
 Regelsysteme 59
 Renale Clearance 75
 Resorptionszeit 78
 Respiration der Pflanzen 48
 RGT-Regel 47
 rückgekoppeltes System 78
 Rückkopplung 52
 Rückreaktion 80
 Sättigung 71, 72
 Sättigungskonzentration 39
 Sättigungskurve 70
 Sättigungswert 69
 schnelle Reaktionen 14
 Schwächung der Bindungen 42
 Sehvorgang 5
 S-Form 70
 sigmoide Form 73

Simultanreaktion 16
stationäre Phase 71
statistischen Gastheorie 19
Staubexplosionen 56
Steady State 80
stehende Explosion 17
sterische Hinderung 12, 65
Stöchiometrie 16
Stoffumwandlungen 5
Stoffwechsel 39, 60
Stoffwechselgeschwindigkeit 60
Stoffwechselsysteme 48
Stosshäufigkeit 9
Stossmöglichkeiten 9
Substrat 65
Substratkonzentration 68, 69
Sukzessivreaktion 16
Teilchenmodell 8
Temperatur 19, 87
Thermodynamik 82
thermodynamische Kontrolle 17
Time to Maximum Rate 53
Titrationskurve 71
tote Systeme 93
Transition State 17, 63
Transition State Theory 44
Trinkgewohnheit 78
Übergangszustand 17, 18, 44, 63
Umrechnung der Energien 46
Umsatz 67
Umsatzzahl 69, 70
Ungleichgewicht 85
universeller Frequenzfaktor 51
Urease 65
Verbrennungsreaktionen 55
Verdoppelungszeit 38
Verweilzeit 35
Wachstumsgeschwindigkeit 71
Wachstumskurve 71
Winterschlaf 48
Wirkungsdauer 40
Wirkungsgrad 64
Wirkungsquerschnitt 17
Zeit 4
Zerfallsgeschwindigkeit 25
Zerfallskonstante 28, 35, 93
Zerfallswahrscheinlichkeit 25, 27
Zinseszinsrechnung 52
Zündtemperatur 54
Zustandsgrösse 20
Zwischenprodukt 22, 63