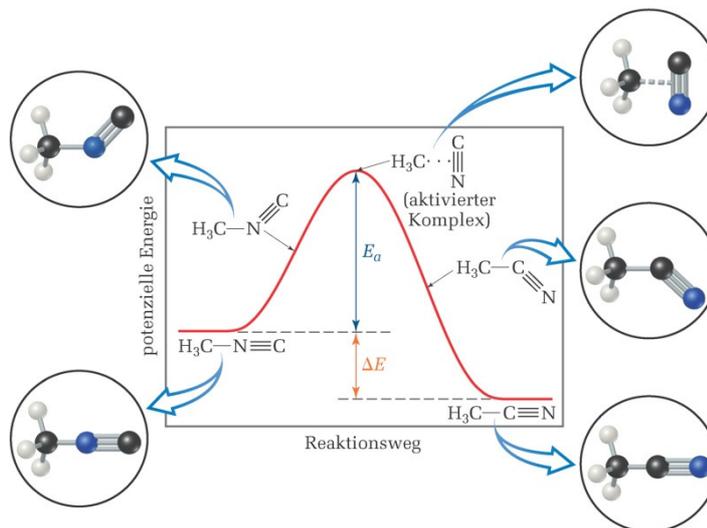




Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen¹

Diese Lerneinheit wird folgende Begriffe klären:

Wann reagieren Teilchen überhaupt miteinander, was ist die Reaktionsgeschwindigkeit, RGT-Regel, was ist ein chemisches Gleichgewicht, sind Reaktionen umkehrbar, was ist das Massenwirkungsgesetz, wie kann das chemische Gleichgewicht beeinflusst werden, wie funktionieren Katalysatoren, was heisst eigentlich der Begriff Reaktionsweg, und vieles mehr.



¹ Quellen: Pearson; Chemie, die zentrale Wissenschaft, 10. Auflage

Many thanks for the download. More documents and much more on www.rainer.ch

kind regards, Dr. R. Steiger



5 Chemische Reaktionen

Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ist sehr unterschiedlich. Zwischen einer Explosion von Sprengstoffen und dem Überziehen von Kupferrohren mit grüner Patina liegen Welten. Im Nachfolgenden soll versucht werden, die verschiedenen Geschwindigkeiten freiwillig ablaufender chemischer Reaktionen zu erklären.

Allgemein: $A + B \rightarrow C$, Bsp. $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$

5.1 Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen

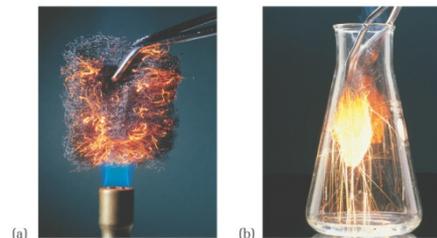
Bevor wir uns die quantitativen Aspekte der chemischen Kinetik ansehen und lernen, wollen wir die Schlüsselfaktoren untersuchen, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. **Weil es bei Reaktionen um das Lösen und Bilden von Bindungen geht**, hängt die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, von der Art der Reaktanten ab. Es gibt vier Faktoren, mit denen wir die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen können:

Der Aggregatzustand der Reaktanten

Reaktanten müssen zusammenkommen, um zu reagieren. Je öfter Moleküle gegeneinander stossen, desto schneller reagieren sie. Wenn sich Reaktanten in unterschiedlichen Phasen befinden, wenn z.B. einer ein Gas und der andere ein Festkörper ist, ist die Reaktion auf ihre Grenzfläche beschränkt. Damit laufen Reaktionen, an denen Festkörper beteiligt sind, schneller ab, wenn die Oberfläche des Festkörpers vergrößert wird. Ein Medikament in Form einer Tablette löst sich zum Beispiel im Magen auf und geht langsamer in die Blutbahn als das gleiche Medikament in Form eines feinen Pulvers.

Die Konzentration der Reaktanten

Die meisten chemischen Reaktionen laufen schneller ab, wenn die Konzentration eines oder mehrerer der Reaktanten erhöht wird. Grund: mit steigender Konzentration nimmt die Häufigkeit, mit der die Reaktantenmoleküle aufeinander stossen, zu, und führt zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten. Bsp.: Stahlwolle in Luft resp. 100% O_2 verbrennen.



Die Temperatur, bei der die Reaktion stattfindet

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion steigt, wenn die Temperatur steigt. Die Erhöhung der Temperatur erhöht die kinetische Energie der Moleküle. Wenn sich Moleküle schneller bewegen, stossen sie häufiger zusammen und auch mit höherer Energie, so dass erhöhte Reaktionsgeschwindigkeiten entstehen. Gegenbeispiel: Kühlschrank. Reaktions-Geschwindigkeits Regel (RGT Regel): Eine Temperaturerhöhung um $10^\circ C$ bewirkt eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit. Beispiel: Reaktionsmischung von $20^\circ C$ auf $100^\circ C$ erhitzen. Wie vielfache Reaktionsgeschwindigkeit?

Die Anwesenheit eines Katalysators

Katalysatoren sind Stoffe, die Reaktionsgeschwindigkeiten erhöhen, ohne selbst verbraucht zu werden. Sie beeinflussen die Weise der Zusammenstöße (den Mechanismus), die zu einer Reaktion führen. Katalysatoren spielen in unserem Leben eine entscheidende Rolle.

Zerteilungsgrad

Weshalb werden Kaffeebohnen vor dem Aufbrühen gemahlen? Wieso wird Holz vor dem Verbrennen im Ofen gespalten? Beispiel einer Staubexplosion!

Bei heterogenen Reaktionen (gasförmiger Stoff reagiert mit Feststoff) spielt der Zerteilungsgrad eine wesentliche Rolle. Grund:





5.2 Reaktionsgeschwindigkeit

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 sind auch in Jahren nicht vollständig.

Allgemein: Die *Geschwindigkeit* eines Ereignisses ist als die Änderung definiert, die in einem bestimmten Zeitintervall stattfindet. Somit kann die Reaktionsgeschwindigkeit folgendermassen definiert werden:

Reaktionsgeschwindigkeit: Änderung der Konzentration von Reaktanten oder Produkte pro Zeiteinheit.
Einheit: Molarität pro Sekunde (M/s).

Konvention: Geschwindigkeiten werden **immer** als positive Grösse ausgedrückt.

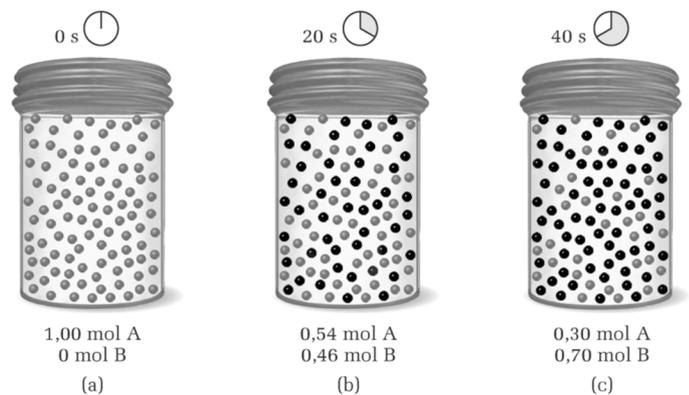
Beispiel:

Zeitlicher Verlauf einer hypothetischen Reaktion $A \rightarrow B$. Jede graue Kugel stellt 0,01 mol A dar, jede schwarze Kugel stellt 0,01 mol B dar und das Gefäss hat ein Volumen von 1,00 l.

(a) Zum Zeitpunkt Null enthält das Gefäss 1,00 mol A (100 graue Kugeln) und 0 mol B (keine schwarze Kugeln).

(b) Nach 20 s enthält das Gefäss 0,54 mol A und 0,46 mol B.

(c) Nach 40 s enthält das Gefäss 0,30 mol A und 0,70 mol B.

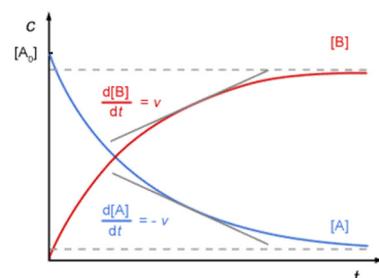


Durchschnittliche Geschwindigkeit der **Bildung** von B:

Durchschnittliche Geschwindigkeit des **Verbrauchs** von A:

Hinweis: Weil $[A]$ über die Zeit abnimmt, ist $\Delta[A]$ eine negative Zahl. Wir brauchen ein Minuszeichen, um das negative $\Delta[A]$ in eine positive Geschwindigkeit umzuwandeln.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich also! Nebenstehende Abbildung zeigt dies deutlich. Ob die Konzentration von A gegen Null geht, lassen wir an dieser Stelle offen.



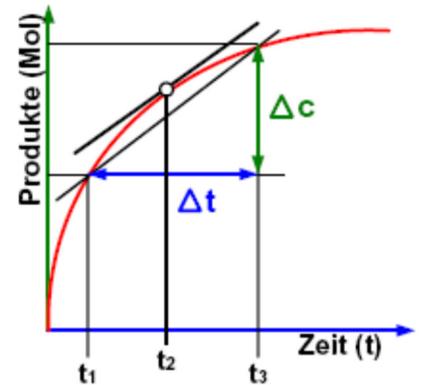


Die Reaktionsgeschwindigkeit

Mittlere Reaktionsgeschwindigkeit zwischen t_1 und t_3 :

Momentane Reaktionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t_2 :

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

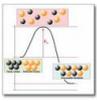


Folgende Überlegungen:

- Die Konzentration von H_2 und Cl_2 nimmt bei der Reaktion \rightarrow negatives Zeichen
- Wenn links ein H_2 -Molekül verschwindet, entstehen rechts 2 Moleküle HCl
 \rightarrow die Konzentrationsänderung ist für HCl pro Zeiteinheit doppelt so gross wie bei den Edukten
- Es werden die Reaktionsgeschwindigkeiten miteinander verglichen ... Ausgleichen: die halbe Reaktionsgeschwindigkeit der HCl -Bildung (positives Vorzeichen) ist gleich gross wie die H_2 oder Cl_2 -Abnahme

Wie gross ist die Reaktionsgeschwindigkeit folgender Reaktion:





5.2.1 Zeitabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Das Geschwindigkeitsgesetz einer chemischen Reaktion gibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Reaktanten wieder. Die Gleichung lässt sich in einen Ausdruck umformen, in dem die Konzentration in Beziehung zur abgelaufenen Zeit stehen. Wir werden die Ausdrücke für drei einfache Reaktionstypen betrachten.

Reaktionen nullter Ordnung

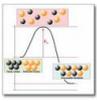
Reaktionen nullter Ordnung sind durch folgende Reaktionsgleichung charakterisiert:

Die Dimension von k für Reaktionen 0. Ordnung ist $[\text{mol/Ls}]$.

Die Auftragung der Konzentration $c(A)$ gegen die Zeit t ergibt eine Gerade mit der Steigung $-k$ und dem Ordinatenabschnitt $c_0(A)$:

Reaktionen nullter Ordnung hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von den Konzentrationen der Reaktanden ab.

Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ folgt aus:



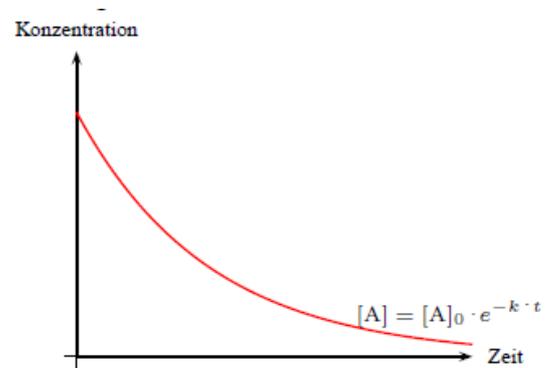
Reaktion erster Ordnung

Reaktionen erster Ordnung haben ein Geschwindigkeitsgesetz der Art

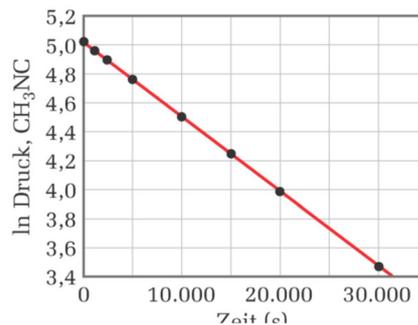
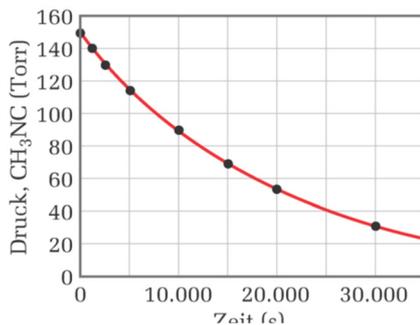
$$v(A) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$$

Durch Lösen der Differentialgleichung erhält man für diese Reaktion eine exponentielle Zeitabhängigkeit ($[A]_0$ sei die zu Beginn eingesetzte Konzentration von A):

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$



Durch Logarithmieren erhält man dagegen für die Konzentrationsabnahme des Eduktes einen linearen Zusammenhang.



Betrachtung der Halbwertszeit

Zur Halbwertszeit $t_{1/2}$ gilt: $c(A) = c_0(A)/2$. Einsetzen in die Geschwindigkeitsgleichung liefert:

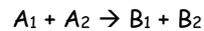
$$t_{1/2} = \ln(2) / k = 0.693 / k$$

Die Halbwertszeit ist also unabhängig von der Konzentration des Eduktes. Dies ist charakteristisch für Reaktionen 1. Ordnung. Auch der radioaktive Zerfall gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Man nutzt dies aus bei der Altersbestimmung, beispielsweise nach der **C14-Methode**.



Reaktion zweiter Ordnung

Im Allgemeinen wird folgender Reaktionstyp betrachtet:



Für Reaktionen 2. Ordnung gilt im allgemeinen Fall die Geschwindigkeitsgleichung

Ein Spezialfall der Reaktion 2. Ordnung liegt vor, wenn die Anfangskonzentrationen gleich sind oder zwei gleiche Moleküle miteinander reagieren.

Beispiel: Der Zerfall von Iodwasserstoff: $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$

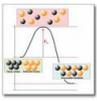
Die Geschwindigkeitsgleichung wird damit vereinfacht:

5.2.2 Zusammenfassung:

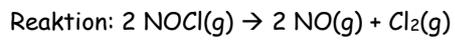
Definition.: Die Summe der Exponenten der Konzentrationen nennt man die Reaktionsordnung.

Ordnung	Geschwindigkeits-Gesetz	Zeitabhängigkeit der Konzentrationen	Lineare Beziehung	Halbwertszeit
0.	$v = -k$	$c(A) = -kt + c_0(A)$	$c(A)$ gegen t	$c_0(A)/(2k)$
1.	$v = -k c(A)$	$\ln(c_0(A)/c(A)) = kt$	$\ln c(A)$ gegen t	$0.693 / k$
2.	$v = -k c^2(A)$	$1/c(A) = kt + 1/c_0(A)$	$1/c(A)$ gegen t	$1/(k c_0(A))$

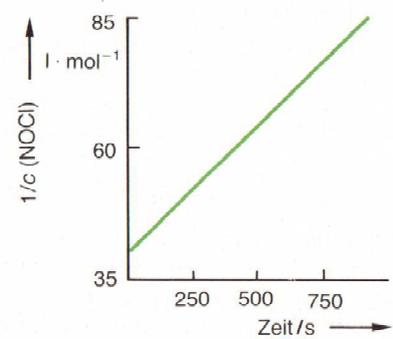
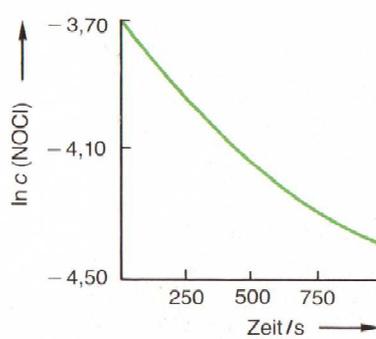
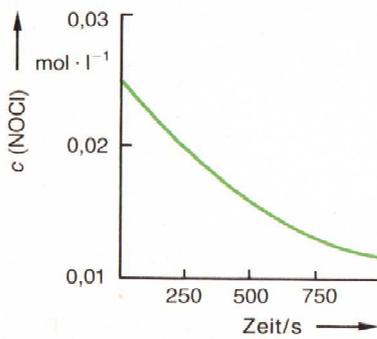
Die Reaktionsordnung wird durch das Zeitgesetz des **makroskopisch beobachtbaren Vorgangs** beschrieben und basiert auf der Messung der zeitlichen Veränderung von Konzentrationen.

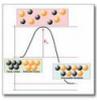


Beispiel: Bei der Zersetzung von $\text{NOCl}(\text{g})$ bei 200°C wurde die nebenstehend tabellierten Messwerte erhalten. Welche ist die Reaktionsordnung?



T s	c(NOCl) Mol/l	ln(c(NOCl)) Berechnet aus c(NOCl)	1/c(NOCl)
0	0.025	-3.69	40.0
200	0.0202	-3.90	49.5
400	0.0169	-4.08	59.2
700	0.0136	-4.30	73.5
900	0.012	-4.42	83.3

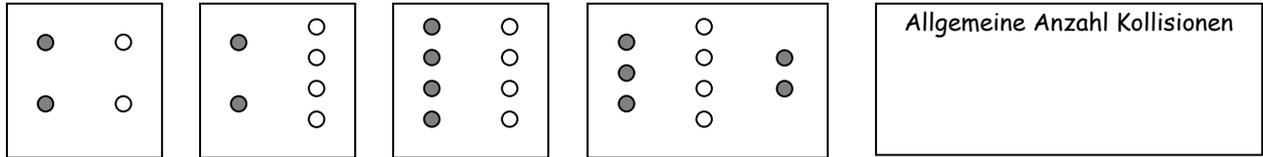




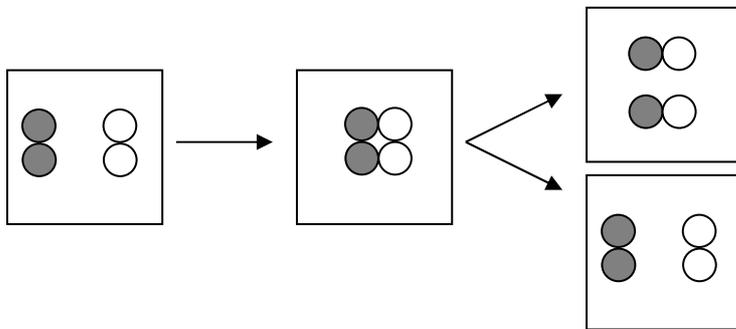
5.3 Kollisionstheorie

Mit Hilfe der Kollisionstheorie lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit anschaulich erklären.

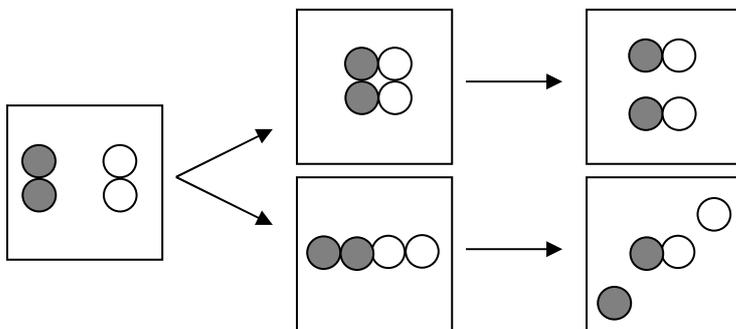
- Teilchen werden als starre Körper angesehen, die sich bewegen.
- Die chemische Reaktion erfolgt durch **Zusammenstöße**. Je mehr Zusammenstöße im gleichen Zeitraum, umso grösser ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Zusammenstöße zwischen gleichen Teilchen führen nicht zu neuen Produkten.



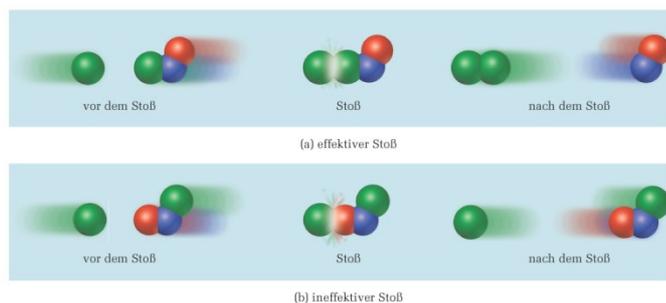
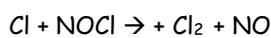
- Damit zwei reaktionsfähige Teilchen miteinander reagieren können, müssen sie eine gewisse **Mindestenergie** mitbringen.

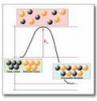


- Die Teilchen müssen eine gewisse räumliche Orientierung zueinander haben.



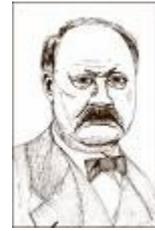
Anschauliches Beispiel für die Reaktion (ohne Berücksichtigung der Aktivierungsenergie)





5.3.1 Aktivierungsenergie

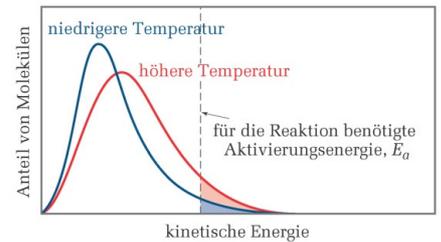
1888 postulierte der schwedische Chemiker Svante Arrhenius, dass Moleküle eine bestimmte minimale Energie besitzen müssen, um zu reagieren. Woher kommt diese Energie?



Wozu wird diese Energie überhaupt genutzt, wenn eine chemische Reaktion stattfinden soll?

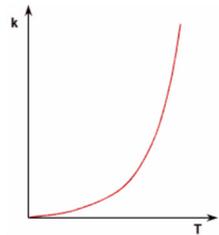
Die Energie, die zum Einleiten einer chemischen Reaktion erforderlich ist, nennt man **Aktivierungsenergie** E_a . Der Wert von E_a ist je nach Reaktion verschieden.

Folgender Zusammenhang zwischen dem Anteil von Molekülen verglichen mit ihrer Geschwindigkeit (resp. ihrer kinetischen Energie) kann mittels nebenstehender Graphik dargestellt werden. Wichtige (alte) Erkenntnis: Bei der höheren Temperatur haben mehr Moleküle höhere kinetische Energien. Damit hat ein grösserer Anteil mehr als die Aktivierungsenergie E_a , die für eine bestimmte Reaktion erforderlich ist.



Je höher die Temperatur, umso grösser ist die Wahrscheinlichkeit wirksamer Zusammenstösse und damit die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.

Die Arrhenius-Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen k und der Temperatur wieder:



Bei gewissen Reaktionen entspricht der Faktor $\exp(-E_a/R \cdot T)$ dem Bruchteil der Moleküle, deren Energie hoch genug ist, die ‚Aktivierungsbarriere‘ zu überwinden. Mit der Konstanten A werden weitere Faktoren berücksichtigt, wie die notwendige gegenseitige geometrische Ausrichtung der Moleküle.

Aufgabe. Um welchen Faktor steigt der Anteil der Moleküle, welche eine Energie von E_a aufweisen, bei einer Temperaturerhöhung um 10 Kelvin? E_a sei 100 kJ/mol (typischer Wert für viele Reaktionen).

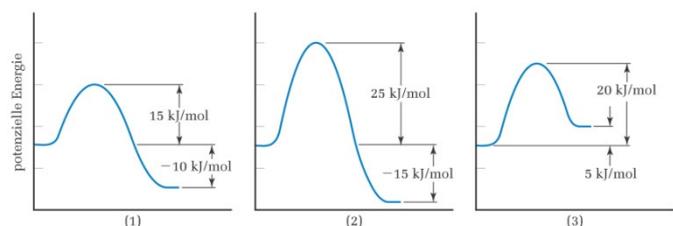
J. H. VAN`T HOFF fand experimentell heraus, dass **bei einer Temperaturerhöhung von 10 K die Reaktionsgeschwindigkeit vieler Reaktionen um das zwei- bis dreifache zunimmt**. Diese Zunahme nach der **RGT Regel** (Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel) ist mit der Stosstheorie qualitativ erklärbar

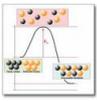
Folgende Reaktionsprofile seien gegeben und der Hinweis, dass die **Reaktionsgeschwindigkeit nur von E_a abhängt**. In der Regel gilt: je niedriger E_a ist, desto schneller die Reaktion.

Fragen

Hinreaktion: welche Reaktion ist die schnellste?

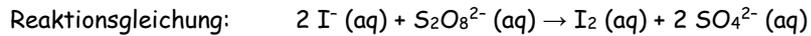
Rückreaktion: welche Reaktion ist die schnellste?





5.3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie²

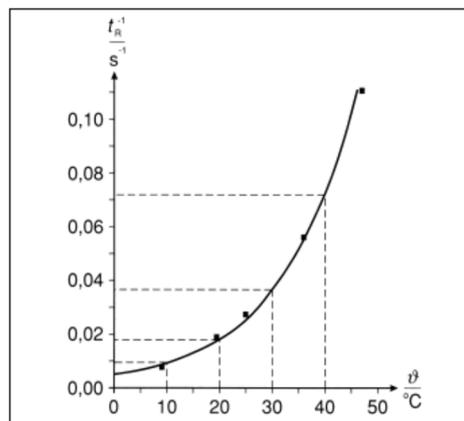
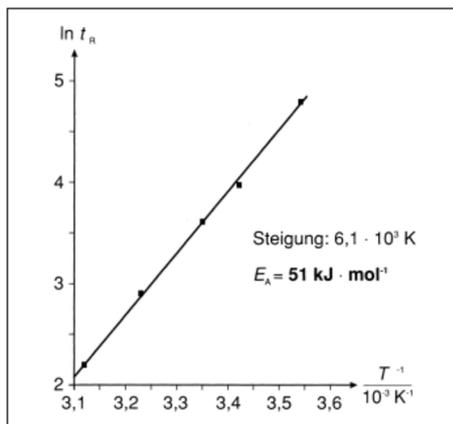
Für die Reaktion von Kaliumiodid mit Ammoniumperoxodisulfat soll die Aktivierungsenergie nach ARRHENIUS bestimmt werden. Dazu wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeit untersucht. Bei unterschiedlichen Temperaturen werden die Zeiten bis zum Auftreten der Iod/Stärke-Reaktion gemessen.



Experimentelle Daten:

$\frac{\vartheta}{^\circ\text{C}}$	9	19,5	25	36	47
$\frac{T}{\text{K}}$	282,15	292,65	298,15	309,15	320,15
$\frac{T^{-1}}{\text{K}^{-1}}$	$3,54 \cdot 10^{-3}$	$3,42 \cdot 10^{-3}$	$3,35 \cdot 10^{-3}$	$3,23 \cdot 10^{-3}$	$3,12 \cdot 10^{-3}$
$\frac{t_R}{\text{s}}$	120	53	37	18	9
$\frac{t_R^{-1}}{\text{s}^{-1}}$	0,008	0,019	0,027	0,056	0,111
$\ln t_R$	4,79	3,97	3,61	2,89	2,20

Auswertung:



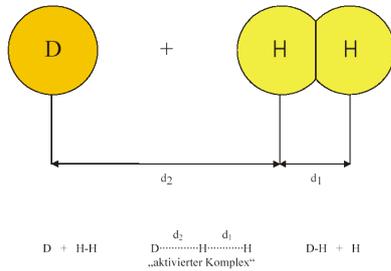
Hinweis: bei der rechten Abbildung sieht man eine Bestätigung der RGT-Regel.

² Entnommen aus Chemie heute, SII

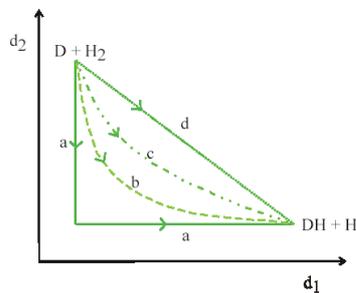
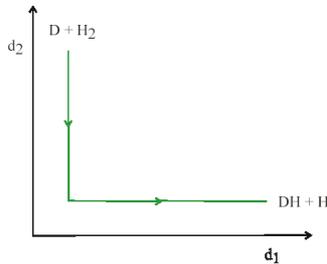


5.3.3 Exkurs Erläuterung des Begriffes „Reaktionsweg“

Wir betrachten eine einfache Austauschreaktion (D = Deuterium-Atom):



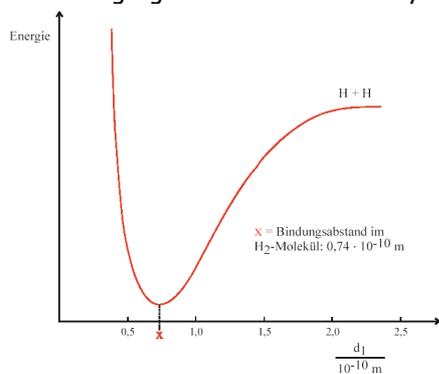
Während der Reaktion wird d_2 (Abstand zwischen D und H) kleiner und d_1 (Abstand zwischen den beiden H-Atomen) grösser:



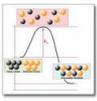
Nun lockert sich aber die alte Bindung bereits, bevor die neue Bindung eng geknüpft ist:

Gibt es nun einen Zusammenhang zwischen der Änderung von d_1 und d_2 und der Änderung der Energie?

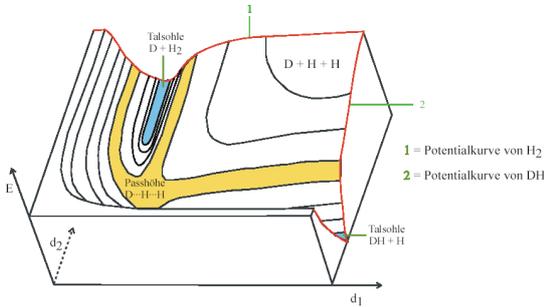
Vorüberlegung an einem einfachen System (Potentialkurve des Moleküls H_2):



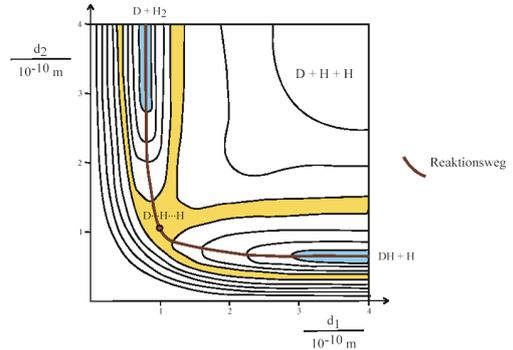
Für das Dreiersystem $D \cdots H \cdots H$ lässt sich für jedes Wertepaar d_1 ; d_2 die Energie berechnen. (Zum Lösen von Bindungen wird Energie benötigt, beim Knüpfen von Bindungen wird Energie frei.)



Potentialgebirge (Energiegebirge):



Blick von oben (Schichtliniendiagramm):



Bei einer exothermen Reaktion wird eine tiefer gelegene, bei einer endothermen Reaktion eine höher gelegene Talsohle am Ende des Reaktionsweges erreicht.

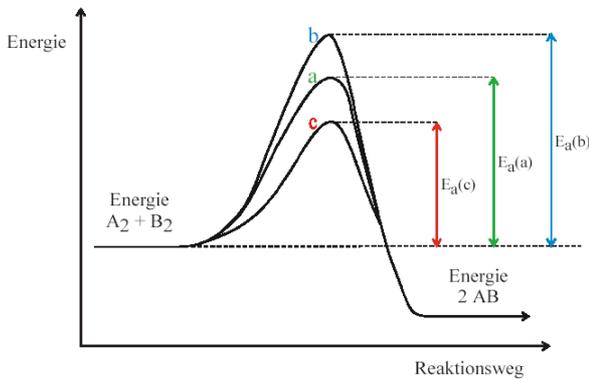
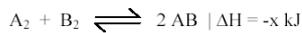
Und wie sieht die ganze Sache als zweidimensionale Graphik aus, y-Achse Energie und x-Achse als Reaktionsweg? Wo ist die Aktivierungsenergie? Wie sähe die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators aus?

5.3.4 Katalysatoren

Viele chemische Reaktionen verlaufen trotz grosser Phasengrenzfläche und hoher Konzentration der beteiligten Stoffe und trotz hoher Temperatur immer noch so langsam, dass sie praktisch bedeutungslos sind. Durch die Anwendung von Katalysatoren kann in solchen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden.

Ein Katalysator [katalyein, gr. = losbinden, aufheben] ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion beeinflusst, ohne im Endergebnis selbst dabei verbraucht zu werden. Edukt und Produkt der Reaktion sind identisch mit und ohne Katalysator!

Energiediagramme:



- a) nicht katalysierte exotherme Reaktion
- b) Anwendung eines negativen Katalysators (Inhibitors)
- c) Anwendung eines positiven Katalysators

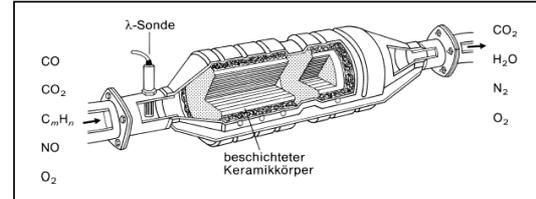
Die Wirkung von Katalysatoren kann häufig durch minimale Mengen von Katalysatorgiften aufgehoben werden (Katalysatorgift, vgl. Blei und Autokatalysator).



5.3.5 Beispiele

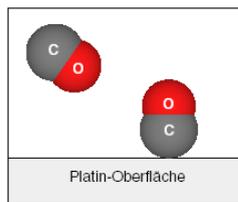
Autokatalysator

Die meisten Fahrzeuge nutzen fossile Brennstoffe zur Energieerzeugung. Durch die Verbrennung des Benzins im Zylinder eines Motors wird die chemische Energie des Treibstoffs zum Teil in mechanische Energie umgewandelt, die durch das Getriebe auf die Räder übertragen wird. Als Verbrennungsprodukte entstehen die Auspuffgase. Der Auto- und vor allem der Schwerlastverkehr tragen mit etwa 50 % zur Luftverschmutzung bei. Die Verbrennung von einem Liter Benzin führt zu etwa 10.000 Liter Abgasen! Um den Ausstoß der im Abgas enthaltenen Schadstoffe an die Umwelt zu verringern, wird ein Katalysator zwischen Motor und Auspuffanlage zwischengeschaltet.

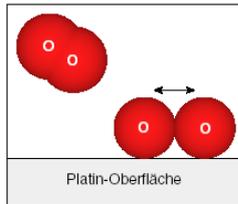


Mechanismus, grob:

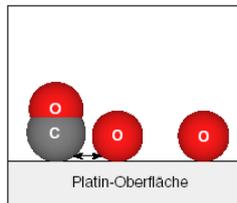
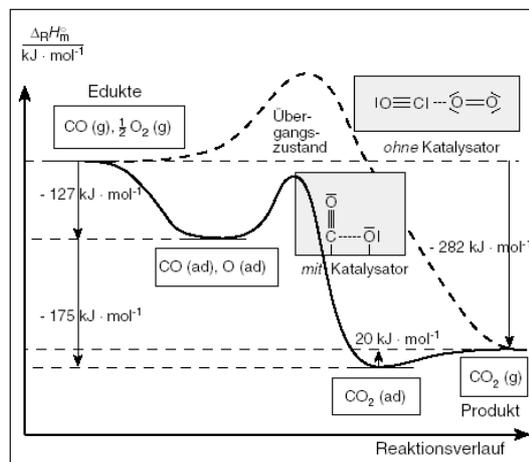
:



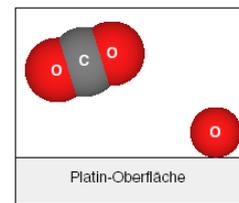
Adsorption von Kohlenstoffmonoxid: $\Delta_{\text{ad}}H_m^0 = 0$



Adsorption und Dissoziation von Sauerstoff:
 $\Delta_{\text{ad}}H_m^0(\text{O}) = -376 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_{\text{d}}H_m^0(\text{O}=\text{O}) = 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



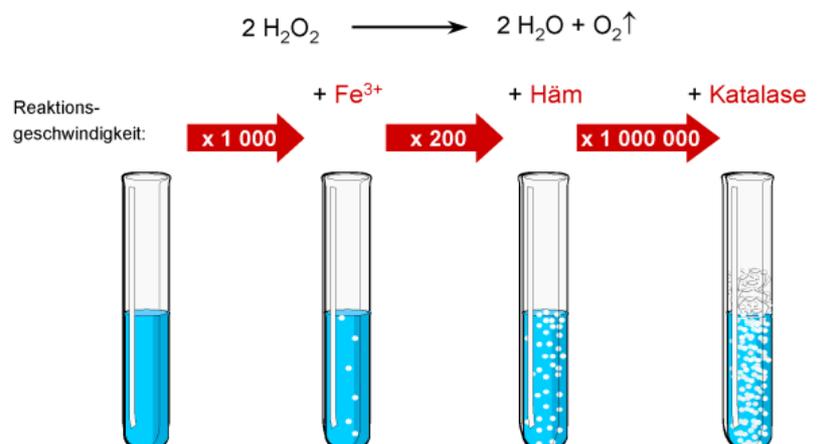
Reaktion zum Kohlenstoffdioxid:
 $E_A = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



Desorption zum Kohlenstoffdioxid:
 $\Delta_{\text{des}}H_m^0 = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Wasserstoffperoxid / Katalase

Am Beispiel des Zerfalls von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) wird die Wirkung von verschiedenen eisenhaltigen Katalysatoren schematisch gezeigt. Der nicht katalysierte Zerfall ist sehr langsam, es kann keine Bildung von Gasblasen beobachtet werden. Schon die Zugabe eines Millimols/l Fe^{3+} -Ionen beschleunigt die Reaktion um das 1000-fache. Wird statt Fe^{3+} Häm zugegeben, läuft die Reaktion nochmals deutlich schneller. Die Katalase, ein Häm-haltiges Enzym, ist auf die Zersetzung von H_2O_2 spezialisiert. Entsprechend heftig wird die Reaktion bei deren Zugabe.

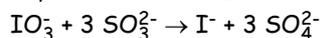




5.4 Das Chemische Gleichgewicht

5.4.1 Umkehrbare Reaktionen

Die Schreibweise von chemischen Gleichungen, die bis hierher genutzt worden ist, legt den Schluss nahe, dass bei einem Zusammenstoß von Teilchen (Edukte) ein neuer Stoff (Produkte) gebildet wird:



Experimentelle Beobachtungen zeigen aber, dass bei vielen chemischen Reaktionen nicht nur Produkte aus den Edukten gebildet werden, sondern dass die Produkte wieder in Edukte zerfallen können: bei der Mischung von Iodat- und Sulfid-Ionen entstehen Iodid- und Sulfationen (siehe oben), aber auch bei einer Mischung von Iodid- und Sulfat-Ionen entstehen Iodat- und Sulfid-Ionen.

Chemische Reaktionen verlaufen nicht nur in eine Richtung, sie sind umkehrbar!

Bei einem solchen umkehrbaren Vorgang werden zwei Reaktionspfeile gezeichnet, einer für die Hin- und einer für die Rückreaktion



Säure-Base-Indikator

Exkurs: Oszillierende Reaktionen³

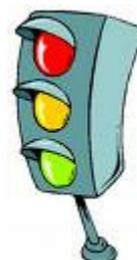
Eine Oszillation kann auftreten, so lange die Haupt-Reaktion, die freiwillig abläuft und das ganze System "antreibt", sich weit ausserhalb des Gleichgewichtes befindet. Weiterhin sind mehrere gekoppelte Reaktionen nötig, wobei diese unterschiedliche Kopplungs-Konstanten besitzen. Man kann dies vergleichen mit einer Standuhr: Die Gewichte (= Gesamtreaktion) treiben die Uhr (das System) an, der Pendel schwingt zwischen zwei Zuständen. Den gekoppelten Reaktionen entspricht in diesem Modell das Wechselspiel aus kinetischer und potentieller Energie

Die Gesamtreaktion ist bei der **Belousov-Zhabotinsky-Reaktion** eine Bromierung der Malonsäure:



Es treten jedoch zahlreiche Zwischenprodukte auf, u.a. Brom (vor allem zu Beginn) und CO_2 , es kommt daher gegen Ende zur Bildung kleiner Gasbläschen. Das System pendelt ständig zwischen einem oxidierenden und reduzierenden Milieu.

Bei der zeitlichen Oszillation wird die Lösung gerührt, durch die Durchmischung liegt das gesamte System im oxidierten oder reduzierten Zustand vor. Bleibt dagegen (bei der räumlichen Oszillation) eine dünne Schicht in Ruhe, bilden sich kleine Mikrozustände aus, die jeweils für sich die Farbe ändern.

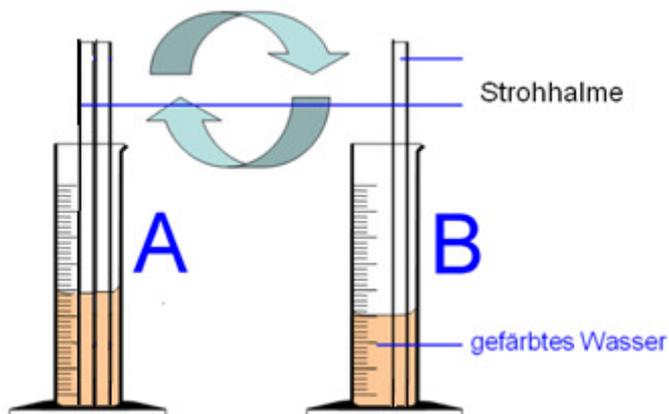


³ <http://www.chemie.uni-ulm.de/experiment/edm0598.html>



5.4.2 Dynamisches Gleichgewicht

Versuch: Modellversuch zum chemischen Gleichgewicht⁴

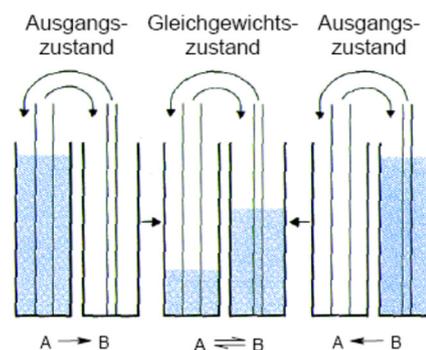


Durchführung:

Die Messzylinder A und B werden mit 30 ml Wasser gefüllt, das z.B. mit einigen Tropfen Natronlauge und Phenolphthalein gefärbt worden ist. Mit Hilfe des dicken Glasrohres (z.B. 1 cm Durchmesser) wird eine dem Wasserstand entsprechende Flüssigkeitssäule in den Zylinder B übertragen, gleichzeitig wird analog dazu mit Hilfe des dünnen Glasrohres (z.B. 0,7 cm Durchmesser) eine entsprechende Wassermenge zurück nach A übertragen. Das wird so lange wiederholt, bis der jeweilige Wasserstand der beiden Messzylinder konstant bleibt.

Die Wasservolumina der beiden Messzylinder werden notiert.

Resultat:



Deutung:

Statisches und dynamisches Gleichgewicht.

Es werden statische und dynamische Gleichgewichte unterschieden. Das klassische statische Gleichgewicht liegt bei einer Balkenwaage vor. Zwischen den Schalen findet kein Austausch von Teilchen statt.



⁴ <http://www.jagemann-net.de/index.php?section=ggw13lk#Statische%20und%20dynamische%20Gleichgewichte>



Exkurs dynamisches Gleichgewicht

Dynamic equilibria⁵**Getting a visual feel for a dynamic equilibrium**

Imagine a substance which can exist in two forms - a black form or a grey form - and that each form can react to give the other one. We are going to let them react in a closed system. Neither form can escape.

Assume that the black form turns into the grey one much faster than the other way round. In any given time, these are the chances of the two changes happening:

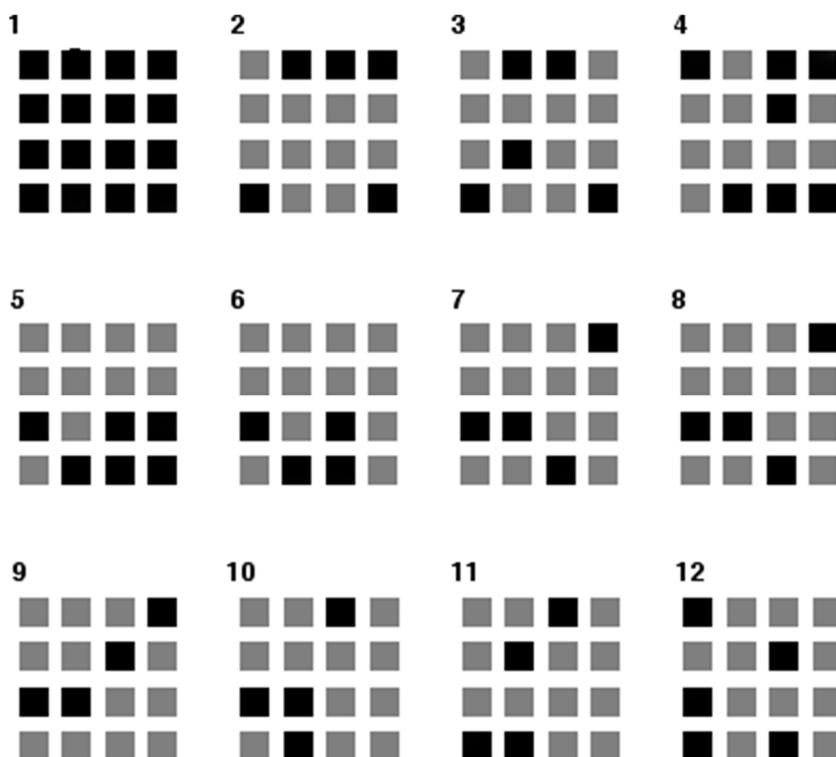
■ : 3 in 6 chance of changing to ■

■ : 1 in 6 chance of changing to ■

You can simulate this very easily with some coloured paper cut up into small pieces (a different colour on each side), and a dice.

The following are the real results of a "reaction" I did myself. I started with 16 black squares and looked at each one in turn and decided whether it should change colour by throwing a dice.

A black square was turned into a grey square (the bit of paper was turned over!) if I threw a 4, 5 or 6



A grey square was turned into a black square only if I threw a 6 while I was looking at that particular square.

Once I had looked at all 16 squares, I started the process all over again - but obviously with a different starting pattern. The diagrams show the results of doing this 11 times (plus the original 16 black squares).

You can see that the "reaction" is continuing all the time. The exact pattern of grey and black is constantly changing. However, the overall numbers of grey and of black squares remain remarkably constant - most commonly, 12 grey ones to 4 black ones.

⁵ <http://www.chemguide.co.uk/physical/equilibria/introduction.html#top>



Explaining the term "dynamic equilibrium"

The reaction has reached equilibrium in the sense that there is no further change in the numbers of black and grey squares. However, the reaction is still continuing. For every grey square that turns black, somewhere in the mixture it is replaced by a black square turning grey.

This is known as a *dynamic equilibrium*. The word *dynamic* shows that the reaction is still continuing.

You can show dynamic equilibrium in an equation for a reaction by the use of special arrows. In the present case, you would write it as:



It is important to realise that this doesn't just mean that the reaction is reversible. It means that you have a reversible reaction in a state of dynamic equilibrium.

The "forward reaction" and the "back reaction"

The change from left to right in the equation (in this case from black to grey as it is written) is known as the *forward reaction*. The change from right to left is the *back reaction*.

Position of equilibrium

In the example we've used, the equilibrium mixture contained more grey squares than black ones. Position of equilibrium is a way of expressing this. You can say things like:

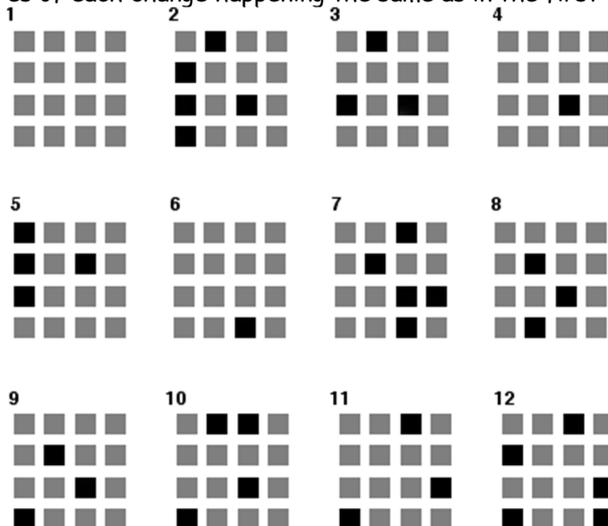
- "The position of equilibrium lies towards the grey."
- "The position of equilibrium lies towards the right-hand side."

If the conditions of the experiment change (by altering the relative chances of the forward and back reactions happening), the composition of the equilibrium mixture will also change.

For example, if changing the conditions produced more black in the equilibrium mixture, you would say "The position of equilibrium has moved to the left" or "The position of equilibrium has moved towards the black".

Reaching equilibrium from the other side

What happens if you started the reaction with grey squares rather than black ones, but kept the chances of each change happening the same as in the first example? This is the result of my "reaction".



Once again, you can see that exactly the same position of equilibrium is being established as when we started with the black squares. You get exactly the same equilibrium mixture irrespective of which side of the equation you start from - provided the conditions are the same in both cases.



A more formal look at dynamic equilibria

Thinking about reaction rates

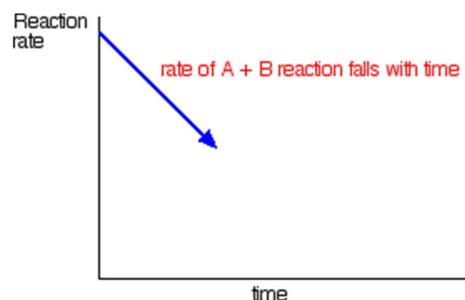
This is the equation for a general reaction which has reached dynamic equilibrium:



How did it get to that state? Let's assume that we started with A and B.

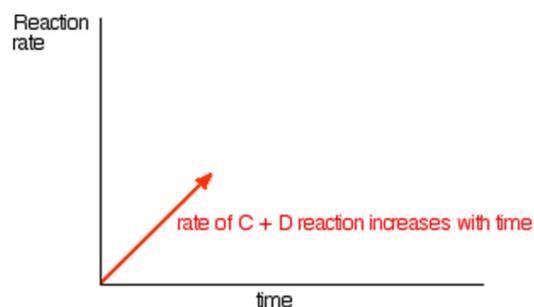
At the beginning of the reaction, the concentrations of A and B were at their maximum. That means that the rate of the reaction was at its fastest.

As A and B react, their concentrations fall. That means that they are less likely to collide and react, and so the rate of the forward reaction falls as time goes on.

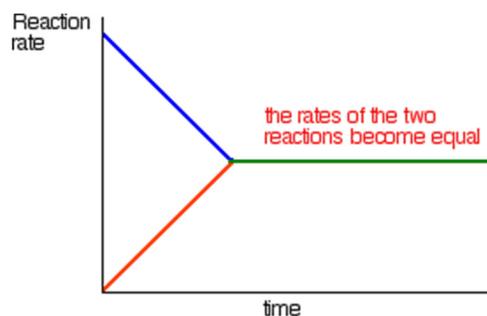


In the beginning, there isn't any C and D, so there can't be any reaction between them. As time goes on, though, their concentrations in the mixture increase and they are more likely to collide and react.

With time, the rate of the reaction between C and D increases:



Eventually, the rates of the two reactions will become equal. A and B will be converting into C and D at exactly the same rate as C and D convert back into A and B again.



At this point there won't be any further change in the amounts of A, B, C and D in the mixture. As fast as something is being removed, it is being replaced again by the reverse reaction. We have reached a position of dynamic equilibrium.

A summary

A dynamic equilibrium occurs when you have a reversible reaction in a closed system. Nothing can be added to the system or taken away from it apart from energy.

At equilibrium, the quantities of everything present in the mixture remain constant, although the reactions are still continuing. This is because the rates of the forward and the back reactions are equal.

If you change the conditions in a way which changes the relative rates of the forward and back reactions you will change the position of equilibrium - in other words, change the proportions of the various substances present in the equilibrium mixture. This is explored in detail on other pages in this equilibrium section.



5.4.3 Das Iod-Wasserstoff-Gleichgewicht

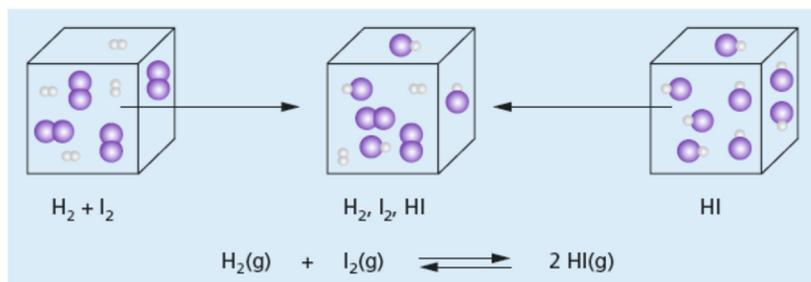
Die Gleichgewichtsreaktion



wurde bereits 1894 von Max Bodenstein, einem deutschen Chemiker, untersucht. Er brachte in einen 1-Liter-Kolben je 1 mol Iod und 1 mol Wasserstoff und erhitzte diesen auf 490°C. Nach einiger Zeit findet man im Kolben die folgende Zusammensetzung:

- 0,228 mol/l Wasserstoff
- 0,228 mol/l Iod und
- 1,544 mol/l Iodwasserstoff.

Dieses Konzentrationsverhältnis ändert sich nicht mehr, es bleibt konstant. Untersuchungen zeigten, dass es dabei nicht von Bedeutung ist ob man von jeweils 1 mol Iod und Wasserstoff oder 2 mol Iodwasserstoff ausgeht. Formal gesehen:



In diesen Versuch kann man den Transport von Messzylinder A nach B als Hinreaktion und den Transport von B nach A als Rückreaktion betrachten. Bei dem Iod-Wasserstoff-Gleichgewicht ist die Hinreaktion



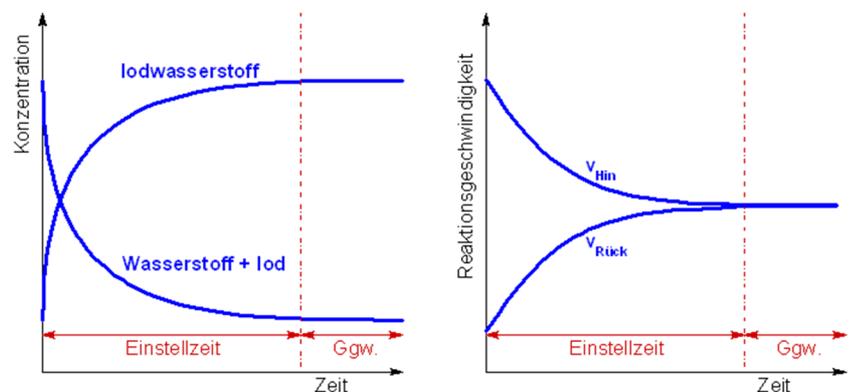
und die Rückreaktion



Der Doppelpfeil in den Gleichgewichtsreaktionen sagt uns, dass Hinreaktion und Rückreaktion gleichzeitig stattfinden. Dabei verringert sich zunächst die Anzahl der Eduktmoleküle. Wasserstoff- und Iodmoleküle stoßen aneinander und bilden Iodwasserstoffmoleküle. Demzufolge erhöht sich die Anzahl der Iodwasserstoffmoleküle. Durch die Erniedrigung der Anzahl der Eduktmoleküle sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion.

Beim Zusammenprall von Iodwasserstoffmolekülen können diese gespalten werden, die Rückreaktion findet statt, wobei die Geschwindigkeit der Rückreaktion mit steigender Anzahl der Eduktmoleküle ansteigt.

An einem bestimmten Punkt ist die Anzahl der sich bildenden und der zerfallenden Iodwasserstoffmoleküle gleich und die Konzentration der Edukte und der Produkte bleibt konstant.



Die Geschwindigkeit der Hinreaktion ist gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion. Jetzt spricht man von einem chemischen Gleichgewicht.



Auf unser konkretes Beispiel Iod-Wasserstoff-Gleichgewicht heisst dies:

5.4.4 Massenwirkungsgesetz (MWG)

Umkehrbare chemische Reaktionen lassen sich mathematisch relativ einfach beschreiben.

Betrachtet sei die Reaktion:



Das Massenwirkungsgesetz lautet dann:

Dieser Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K wird als Massenwirkungsgesetz (MWG) bezeichnet. Das MWG gilt für alle homogenen chemischen Gleichgewichte. Der Name stammt von der alten Bezeichnung für Stoffmengenkonzentration: "aktive Masse". Das MWG wurde 1867 von den Norwegern Guldberg und Waage formuliert.

Welche Aussage kann man aus K ziehen? Was bedeutet die Zahl?

$K > 1$	GG liegt auf der Seite der Produkte üblicherweise auch "rechts"
$0 < K < 1$	GG liegt auf der Seite der Edukte üblicherweise auch "links"
$K = 1$	GG liegt genau in der Mitte („gefährliche“ Aussage)

Beispiel⁶:

Bei der Reaktion von 3 mol Essigsäure mit 3 mol Ethanol bilden sich bei 25°C 2 mol Essigsäureethylester und 2 mol Wasser.

- Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante K ?
- Wie gross ist die Ausbeute an Essigsäureethylester?

⁶ DUDEN Paetec, Seite 203



5.5 Die Beeinflussung von Chemischen Gleichgewichten

5.5.1 Einfluss der Temperatur⁷

Der Einfluss der Temperatur auf das Stickstoffmonooxid-Gleichgewicht zeigt eine typische Gleichgewichtsverschiebung. Ein anderes sehr häufig auftretendes Beispiel ist die bei der Erwärmung von "hartem" Wasser auftretende Kalkabscheidung. Auch dies ist eine Gleichgewichtsreaktion. Lässt man das Wasser bei Zimmertemperatur über längere Zeit in einem verschlossenen Gefäß stehen, so passiert gar nichts.

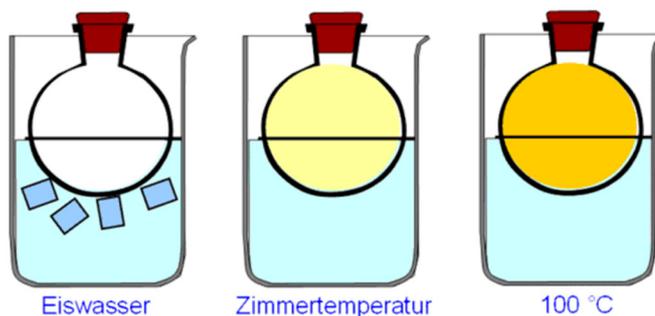
Experiment:

In einem abgeschlossenen Rundkolben befindet sich ein Gasgemisch aus Stickstoffdioxid (NO_2) und Distickstofftetroxid (N_2O_4). Folgende Umwandlung kann beobachtet werden.



Der Rundkolben mit dem Gasgemisch wird in ein Becherglas mit Eiswasser und anschliessend mit heissem Wasser gebracht und die Farbe des Gasgemischs wird beobachtet.

Beobachtung:

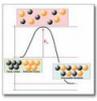


Wird das $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$ Gleichgewicht einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so

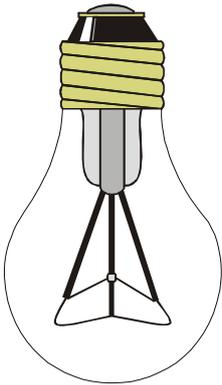
Bei einer Temperaturerniedrigung ...

Eine Temperaturerhöhung begünstigt die endotherme Reaktion, eine Temperaturerniedrigung die exotherme Reaktion.

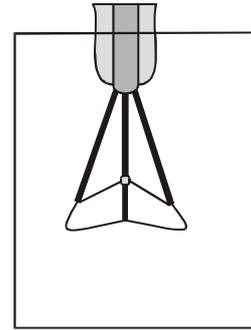
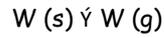
⁷ <http://www.jagemann-net.de/index.php?section=ggw13lk#Statische%20und%20dynamische%20Gleichgewichte>



Die Chemie der Halogenlampe



Glühfäden moderner **Glühlampen** bestehen u.a. aus Wolfram. Waren sie einige Zeit in Betrieb, so kann man am Glas eine Schwärzung feststellen, bis die Lampe schliesslich kaputtgeht. Die Schwärzung ist bei einer Temperatur des Glühfadens von ca. 2500 K auf sublimierendes Wolfram zurückzuführen, das an der relativ kalten Glaskugel resublimiert.



Halogenlampen zeigen diese Schwärzung nicht. Sie halten wesentlich länger, obwohl die Temperatur des Glühfadens bei ca. 3000 K liegt, die Lichtausbeute also höher ist. Halogenlampen sind mit etwas Iod (Halogen) und Sauerstoff gefüllt. Zusammen mit dem Wolfram des Glühfadens stellt sich vereinfacht ein Gleichgewicht mit dem gasförmigen(!) Wolframdioxidiodid ein:

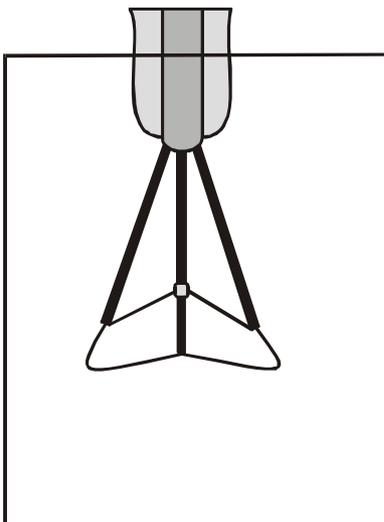


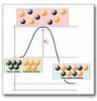
Warum ist am Glaskörper der Halogenlampe keine Schwärzung festzustellen? Zeichnen die Unterschiede in die Graphik ein.

- Voraussetzung: Glühdraht relativ heiss, Glaskörper relativ kalt
- Arbeite mit dem Einfluss der Temperatur auf Gleichgewichte!
- Zur Erinnerung: Temperaturerhöhung \rightarrow endotherme Reaktion bevorzugt
Temperaturerniedrigung \rightarrow exotherme Reaktion bevorzugt

	Temperatur (K)	Lichtausbeute (%)	Lebensdauer (h)
Glühlampe	2400	1.4	1200
	2600	2.1	40
	2800	3	2
Halogenlampe	3000	>3	2000

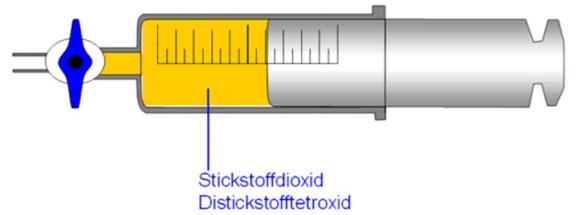
Halogenlampe





5.5.2 Einfluss des Drucks

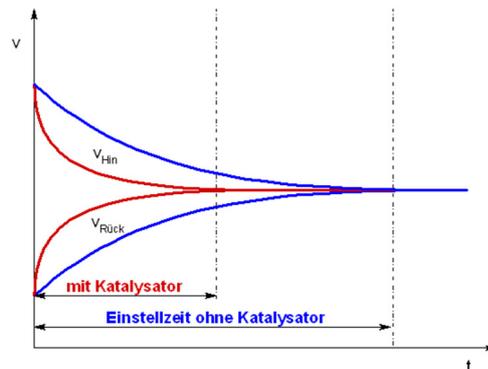
Unterwirft man das $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$ Gleichgewicht einem erhöhten Druck, dann steigt der N_2O_4 -Anteil. Wieso? Was heisst höherer Druck oder wie kann dies erreicht werden?



Druckänderungen haben **nur** bei Gasen eine beobachtbare Wirkung.
Druckerniedrigung: Begünstigung der Seite mit mehr Gasteilchen.
Druckerhöhung: Begünstigung der Seite mit weniger Gasteilchen.

5.5.3 Einfluss von Katalysatoren

Katalysatoren erhöhen die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch die Erniedrigung der Aktivierungsenergie. Hierbei erhöht sich die Geschwindigkeit der Hinreaktion und der Rückreaktion im gleichen Masse. Demnach verändert sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten und demnach K_c nicht. Die Lage des chemischen Gleichgewichts bleibt unverändert. Allerdings stellt sich das chemische Gleichgewicht schneller ein.

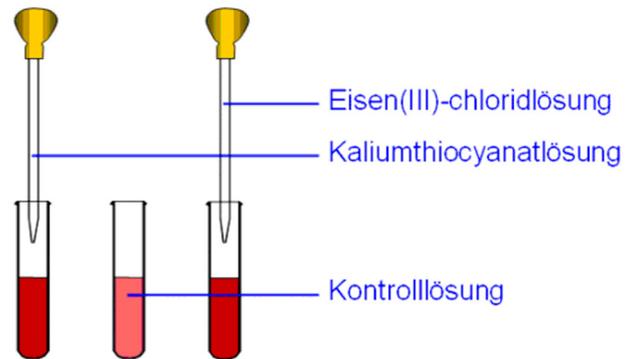




5.5.4 Einfluss der Konzentration

Durchführung:

Zu einer Eisen(III)-chloridlösung wird eine Kaliumthiocyanatlösung gegeben. Die jetzt tiefrote Lösung wird mit Wasser verdünnt, bis die Farbe hellrot ist. Die hellrote Lösung wird auf drei Reagenzgläser verteilt. In das Reagenzglas 1 wird Kaliumthiocyanatlösung und in das Reagenzglas 3 Eisen(III)-chloridlösung getropft. Das Reagenzglas 2 bleibt als Kontrollprobe.



Beobachtung:

Deutung

Wird die Konzentration eines Edukts erhöht, erhöht sich auch die Konzentration der Produkte, weil ...

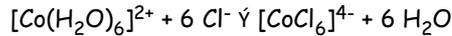
Die **Ausbeute** einer Reaktion kann folgendermassen erhöht werden:

- durch die **Erhöhung der Konzentration eines Edukts**
- durch die **Entfernung eines Produkts**

Die Gleichgewichtskonstante K_c ist konzentrationsunabhängig. Erhöht man die Konzentration eines Edukts, muss sich im Gleichgewicht auch die Konzentration der Produkte erhöhen, weil K_c bei gegebener Temperatur und Druck konstant bleibt.

**Einfluss der Konzentration**

Nehmen den Kobalt-Komplex-Versuch und schauen uns einige Veränderungen, hervorgerufen durch Stoffmengenveränderungen an.



#	Konzentrationsveränderung	Farbveränderung	GG-Verschiebung	K
1.				
2.				
3.				

Erläuterung der Phänomene

Das System wirkt den äusseren Störungen entgegen.

Die Zugabe von Chlorid (#1) führt zu einem Verbrauch der Chloridionen. Der Entzug (#3) führt zu einer Neubildung. Die Gleichgewichte verschieben sich. Das Gleiche ist für die Komponente Wasser zu erkennen (#2). Die Zugabe von Wasser führt zu einem Verbrauch von Wasser, das GG verschiebt sich.

Obwohl sich das Gleichgewicht verschiebt, ändert sich die Gleichgewichtskonstante (K) nicht. Ist das ein Widerspruch?

$$K = \frac{c([\text{CoCl}_6]^{4-}) \cdot c^6(\text{H}_2\text{O})}{c([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) \cdot c^6(\text{Cl}^-)}$$

Hier hilft nur eine mathematische Betrachtung weiter. Die Zugabe einer Komponente z.B. Cl^- würde zu einer Erniedrigung des Wertes für K führen, da Cl^- im Nenner steht. Das System versucht jetzt durch die Veränderung der Konzentrationen sämtlicher beteiligter

Stoffe, das durch Zugabe einer Komponente erzeugte Ungleichgewicht wieder ins Lot zu bringen, so dass der ursprüngliche Wert der Gleichgewichtskonstanten wieder hergestellt wird. Das Gleichgewicht verschiebt sich in diesem Fall gegen rechts, das bedeutet, dass die Konzentrationen der Produkte erhöht und die der Edukte gesenkt werden, also auch die des zugegebenen Cl^- .

Zeichne die Konzentrationsveränderungen für jeden Stoff für #1, #2 und #3 mit Pfeilen ein: (↑ Konzentrationserhöhung, ↓ Konzentrationserniedrigung)

$$K = \frac{c([\text{CoCl}_6]^{4-}) \cdot c^6(\text{H}_2\text{O})}{c([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) \cdot c^6(\text{Cl}^-)} \quad \#1$$

Die Gleichgewichtskonstante verändert sich nicht, wie es im Fall der Temperaturveränderung beschrieben wurde. Die Gleichgewichtskonstante K ist abhängig von der Temperatur aber unabhängig von der Konzentration der beteiligten Stoffe. Durch die Veränderung der Konzentrationen sämtlicher beteiligter Stoffe bleibt K konstant.

$$K = \frac{c([\text{CoCl}_6]^{4-}) \cdot c^6(\text{H}_2\text{O})}{c([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) \cdot c^6(\text{Cl}^-)} \quad \#2$$

$$K = \frac{c([\text{CoCl}_6]^{4-}) \cdot c^6(\text{H}_2\text{O})}{c([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) \cdot c^6(\text{Cl}^-)} \quad \#3$$

Zugabe von Stoffen: Begünstigung der Reaktion, die den Stoff verbraucht.
Entzug von Stoffen: Begünstigung der Reaktion, die den Stoff bildet.

**Landolt-Reaktion**

Landolt-Reaktion zur Verdeutlichung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der beteiligten Stoffe

Bei der Landolt'schen Zeitreaktion werden 2 Stoffe (Sulfit-Ionen und Iodat-Ionen) in saurer Lösung (H_3O^+ verfügbar) zur Reaktion gebracht. In einer Folge von 3 Reaktionen, entsteht am Schluss I_2 , das in Anwesenheit von Stärke (Makromolekül aus Zuckereinheiten) eine dunkelblaue Lösung ergibt.

- (1) $\text{IO}_3^- + 3 \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{I}^- + 3 \text{SO}_4^{2-}$
- (2) $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 3 \text{I}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$
- (3) $\text{I}_2 + \text{SO} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

Die Messung der Zeit vom Start der Reaktion bis zum Erscheinen des gefärbten Endproduktes ergibt einen direkten Hinweis auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur Verdeutlichung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der beteiligten Stoffe wird die Iodat-Ionen-Konzentration zwischen 100%, 50% und 25% variiert. Wichtig bei der Messung sind nicht die absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern die Relationen.

	Messung A	Messung B	Messung C
Sulfit-Lösung	10 ml	10 ml	10ml
Iodat-Lösung	10 ml	5 ml	2.5 ml
Wasser	10 ml	15 ml	17.5 ml
Iodat-Konzentration			
Zeit [s]			
relative Zeitangabe			
relative Reaktionsgeschwindigkeit			
Resultat			

Je grösser die Konzentration der Teilchen ist, desto wahrscheinlicher sind die Zusammenstösse zwischen den Teilchen und desto grösser ist die Reaktionsgeschwindigkeit.



5.6 Zusammenfassung chemisches Gleichgewicht

Voraussetzungen:

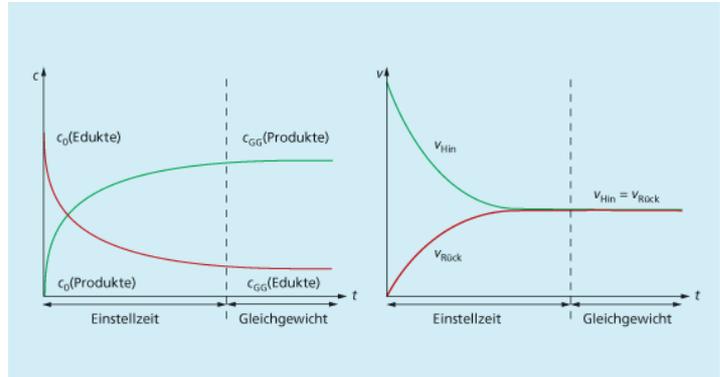
Ein chemisches Gleichgewicht kann sich nur bei einer umkehrbaren Reaktion in einem geschlossenen oder einem abgeschlossenen thermodynamischen System einstellen.

Merkmale:

Eine Gleichgewichtsreaktion ist durch einen unvollständigen Stoffumsatz gekennzeichnet, d.h. Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte liegen nebeneinander vor.

Hin- und Rückreaktion verlaufen mit gleicher Geschwindigkeit.

Das Gleichgewicht ist ein dynamischer Zustand. Obwohl makroskopisch die Konzentrationen der Reaktanten konstant sind, erfolgt im mikroskopischen Bereich ein ständiger Stoffumsatz



Einfluss der Reaktionsbedingungen		
Reaktionsbedingungen		Auswirkung
Temperatur	Erhöhung	begünstigt endotherme Reaktionen
	Verringerung	begünstigt exotherme Reaktionen
Druck	Erhöhung	begünstigt Gasreaktionen, die unter Volumenabnahme verlaufen
	Verringerung	begünstigt Gasreaktionen, die unter Volumenzunahme verlaufen
Konzentration	Änderung der Konzentration eines oder mehrerer Reaktanten	<ul style="list-style-type: none"> - keine Beeinflussung der Gleichgewichtslage ($K = \text{konstant}$) - Veränderung der Ausbeute durch Störung des Gleichgewichts - Erhöhung der Ausbeute durch Einsatz eines Edukts im Überschuss oder durch Entfernen eines Produkts aus dem Gleichgewicht

Katalysatoren haben keinen Einfluss auf die Lage eines chemischen Gleichgewichts und auf die Ausbeute einer Reaktion. Sie **beschleunigen** nur die Einstellung des Gleichgewichts.

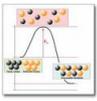
Prinzip von Le Châtelier: Flucht vor dem Zwang

Jede Störung eines chemischen Gleichgewichts durch die Änderung der äußeren Bedingungen führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts, die der Störung entgegenwirkt.





Print bis hierhin





5.7 Using Le Chatelier's Principle⁸

A statement of Le Chatelier's Principle

If a dynamic equilibrium is disturbed by changing the conditions, the position of equilibrium moves to counteract the change.

Important

This isn't in any way an *explanation* of why the position of equilibrium moves in the ways described. It is only a way of helping you to work out what happens.

5.7.1 Using Le Chatelier's Principle with a change of concentration

Suppose you have an equilibrium established between four substances A, B, C and D.



What would happen if you changed the conditions by increasing the concentration of A?

According to Le Chatelier, the position of equilibrium will move in such a way as to counteract the change. That means that the position of equilibrium will move so that the concentration of A decreases again - by reacting it with B and turning it into C + D. The position of equilibrium moves to the right.



The position of equilibrium moves to the right if you increase the concentration of A.

This is a useful way of converting the maximum possible amount of B into C and D. You might use it if, for example, B was a relatively expensive material whereas A was cheap and plentiful.

What would happen if you changed the conditions by decreasing the concentration of A?

According to Le Chatelier, the position of equilibrium will move so that the concentration of A increases again. That means that more C and D will react to replace the A that has been removed. The position of equilibrium moves to the left.



The position of equilibrium moves to the left if you decrease the concentration of A.

This is essentially what happens if you remove one of the products of the reaction as soon as it is formed. If, for example, you removed C as soon as it was formed, the position of equilibrium would move to the right to replace it. If you kept on removing it, the equilibrium position would keep on moving rightwards - turning this into a one-way reaction.

⁸ <http://www.chemguide.co.uk/physical/equilibria/lechatelier.html>



5.7.2 Using Le Chatelier's Principle with a change of pressure

This only applies to reactions involving gases:



What would happen if you changed the conditions by increasing the pressure?

According to Le Chatelier, the position of equilibrium will move in such a way as to counteract the change. That means that the position of equilibrium will move so that the pressure is reduced again.

Pressure is caused by gas molecules hitting the sides of their container. The more molecules you have in the container, the higher the pressure will be. The system can reduce the pressure by reacting in such a way as to produce fewer molecules.

In this case, there are 3 molecules on the left-hand side of the equation, but only 2 on the right. By forming more C and D, the system causes the pressure to reduce.

Increasing the pressure on a gas reaction shifts the position of equilibrium towards the side with fewer molecules.



The position of equilibrium moves to the right if you increase the pressure on the reaction.

What would happen if you changed the conditions by decreasing the pressure?

The equilibrium will move in such a way that the pressure increases again. It can do that by producing more molecules. In this case, the position of equilibrium will move towards the left-hand side of the reaction.



The position of equilibrium moves to the left if you decrease the pressure on the reaction.

What happens if there are the same number of molecules on both sides of the equilibrium reaction?

In this case, increasing the pressure has no effect whatsoever on the position of the equilibrium. Because you have the same numbers of molecules on both sides, the equilibrium can't move in any way that will reduce the pressure again.



5.7.3 Using Le Chatelier's Principle with a change of temperature

For this, you need to know whether heat is given out or absorbed during the reaction. Assume that our forward reaction is exothermic (heat is evolved):



This shows that 250 kJ is evolved (hence the negative sign) when 1 mole of A reacts completely with 2 moles of B. For reversible reactions, the value is always given as if the reaction was one-way in the forward direction. The back reaction (the conversion of C and D into A and B) would be endothermic by exactly the same amount.

250 kJ is **evolved** when A and B react completely to give C and D.



250 kJ is **absorbed** when C and D react completely to give A and B.

What would happen if you changed the conditions by increasing the temperature?

According to Le Chatelier, the position of equilibrium will move in such a way as to counteract the change. That means that the position of equilibrium will move so that the temperature is reduced again. Suppose the system is in equilibrium at 300°C, and you increase the temperature to 500°C. How can the reaction counteract the change you have made? How can it cool itself down again? To cool down, it needs to absorb the extra heat that you have just put in. In the case we are looking at, the *back reaction* absorbs heat. The position of equilibrium therefore moves to the left. The new equilibrium mixture contains more A and B, and less C and D.



The position of equilibrium moves to the left if you increase the temperature.

If you were aiming to make as much C and D as possible, increasing the temperature on a reversible reaction where the forward reaction is exothermic isn't a good idea!

What would happen if you changed the conditions by decreasing the temperature?

The equilibrium will move in such a way that the temperature increases again.

Suppose the system is in equilibrium at 500°C and you reduce the temperature to 400°C. The reaction will tend to heat itself up again to return to the original temperature. It can do that by favouring the exothermic reaction.

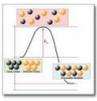
The position of equilibrium will move to the right. More A and B are converted into C and D at the lower temperature.



The position of equilibrium moves to the right if you decrease the temperature.

Summary

- Increasing the temperature of a system in dynamic equilibrium favours the endothermic reaction. The system counteracts the change you have made by absorbing the extra heat.
- Decreasing the temperature of a system in dynamic equilibrium favours the exothermic reaction. The system counteracts the change you have made by producing more heat.



Bis hierhin ausgedruckt für 2nb, 4. Januar 2010



5.8 Arrhenius-Gleichung

Svante Arrhenius hat die Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Temperatur untersucht und hat ein phänomenologisches Gesetz vorgeschlagen.

Experimentelle Resultate :

- Man stellt fest, dass in vielen Fällen eine chemische Reaktion nicht startet: Papier, Holz zünden sich nicht spontan bei Raumtemperatur an, man muss sie anzünden, damit sie brennen.
- In allen Fällen ohne Ausnahme bemerkt man, dass die Geschwindigkeit der Umwandlungen steigt, wenn die Temperatur erhöht wird.
- Diese Abhängigkeit scheint spezifisch für jede Reaktion zu sein: sie ist mal gross, mal deutlich schwächer.



Arrhenius dachte über diese Probleme nach und kam zu der Überzeugung, dass eine chemische Reaktion eine "Zündung" benötigt. Es bedarf einer gewissen Menge an Energie, um die Edukte für die Reaktion "vorzubereiten". Insbesondere ist es notwendig, dass sie in der richtigen Richtung zusammenstossen und dass der Zusammenstoss eine Schwächung der chemischen Bindungen bewirkt. **Die chemischen Bindungen müssen gespalten werden, um die Produkte zu bilden.**

Arrhenius hat infolgedessen ein Gesetz vorgeschlagen, das zwei von der Temperatur unabhängige Parameter enthält :

- Die Aktivierungsenergie E_A ausgedrückt in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Den Häufigkeitsfaktor A auch prä-exponentieller Faktor genannt, dessen Einheit jene von k ist :

Die üblichen Aktivierungsenergien für viele Reaktionen liegen im Bereich von 60 bis 250 kJ/mol . Das sind Werte in der gleichen Grössenordnung wie Bindungsenergien. Eine Temperaturerhöhung um 10°C , von 300 auf 310 K, erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit zweifach, wenn $E_a = 60 \text{ kJ/mol}$ und 25-fach, wenn $E_a = 250 \text{ kJ/mol}$ (vgl. RGT-Regel).

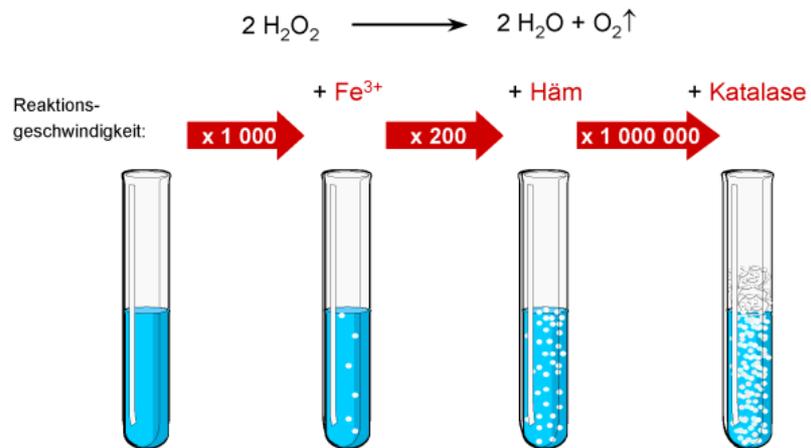


5.9 Katalysator

5.9.1 Allgemeines

Katalysator (von der Katalyse, griechisch, *katálysis* - *Auflösung* mit lateinischer Endung) bezeichnet in der Chemie einen Stoff, der die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion beeinflusst, ohne dabei selbst verbraucht zu werden. Dies geschieht durch Herabsetzung der Aktivierungsenergie. Katalysatoren ändern somit die Kinetik chemischer Reaktionen, ohne deren Thermodynamik zu verändern. Sie beschleunigen die Hin- und Rückreaktion gleichermaßen und ändern somit nichts am Gleichgewicht einer Reaktion.

Am Beispiel des Zerfalls von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) wird die Wirkung von verschiedenen eisenhaltigen Katalysatoren schematisch gezeigt. Der nicht katalysierte Zerfall ist sehr langsam, es kann keine Bildung von Gasblasen beobachtet werden. Schon die Zugabe eines Millimols/l Fe^{3+} -Ionen beschleunigt die Reaktion um das 1000-fache. Wird statt Fe^{3+} Häm zugegeben, läuft die Reaktion nochmals deutlich schneller. Die Katalase, ein Häm-haltiges Enzym, ist auf die Zersetzung von H_2O_2 spezialisiert. Entsprechend heftig wird die Reaktion bei deren Zugabe.



5.9.2 Energieprofil bei der Katalyse

Anhand eines Energieprofils ist die Wirkungsweise eines Katalysators dargestellt. Der Katalysator bildet mit dem Edukt eine Zwischenstufe, wobei die Aktivierungsenergie für deren Bildung deutlich geringer ist, als die Aktivierungsenergie für den Reaktionsweg ohne Katalysator. Zur Bildung des Produktes ist nur noch wenig Energie zur Überwindung des zweiten Übergangszustandes nötig. Da der "Energieberg" für die Gesamtreaktion bei der katalysierten Reaktion deutlich kleiner ist, kommen mehr Teilchen schneller über diese Barriere, die Reaktionsgeschwindigkeit steigt.

Der Katalysator kann in der gleichen Phase vorliegen (**homogene Katalyse**), also im Reaktionsmedium gelöst sein, oder als getrennte Phase auftreten (**heterogene Katalyse**, z.B. H_2O_2 und Braunstein).



5.9.3 Funktionsweise eines Katalysators (DUDEN, p. 188):

Ammoniaksynthese:

Die **Ammoniaksynthese** ist ein Beispiel für einen heterogen katalysierten Prozess. Die Gase Stickstoff und Wasserstoff werden zuerst an der Oberfläche eines festen Eisenoxidkatalysators adsorbiert. Die Wechselwirkung zwischen Metall-Ionen und adsorbierten Molekülen führt zur Aufspaltung der Bindungen in beiden Elementmolekülen. Die nunmehr an der Katalysatoroberfläche gebundenen Wasserstoff- und Stickstoffatome kombinieren schrittweise bis zur Bildung von Ammoniakmolekülen. Unmittelbar nach ihrer Entstehung verlassen die Produktmoleküle die Katalysatoroberfläche.

In der Technik laufen diese Teilreaktionen in Bruchteilen von Sekunden bei 400-520 °C ab. Ohne Katalysator müsste die Ammoniaksynthese aufgrund der hohen Aktivierungsenergie bei wesentlich höheren Temperaturen durchgeführt werden. Das würde nicht nur einen extrem hohen Energieaufwand erfordern, sondern auch eine sehr niedrige Ausbeute der exothermen Reaktion mit sich bringen.

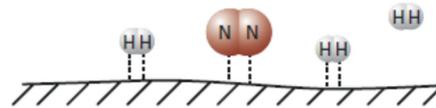


Aus einem Interview mit dem Nobelpreisträger Gerhard Ertl (Chemie, 2007, for his studies of chemical processes on solid surfaces) Sie haben einmal gesagt, Ihr Forschungsgebiet, die Oberflächenchemie, sei erst langsam von einer Art schwarzer Magie in eine exakte

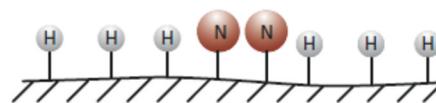
Wissenschaft überführt worden. Was meinten Sie damit?

Die technischen Prozesse, die die Katalyse verwenden, sind ausgereift. Sie sind zum Teil 100 Jahre alt. Aber sie beruhen weitgehend auf empirischen Untersuchungen. Man hat einfach ausprobiert: Wie geht's am besten? Aber man hat nicht richtig gewusst, warum das so ist. Katalysatoren sind meist komplexe Systeme. Das ist immer noch Magie. Sie spielt in der Industrie weiterhin eine große Rolle. Was wir gesucht haben, sind einfache Modellsysteme, an denen wir die Prinzipien erkennen können.

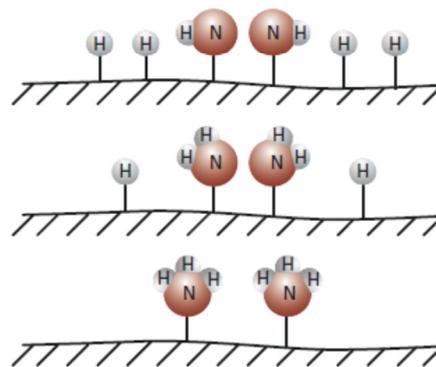
1.) Adsorption von N_2 - und H_2 -Molekülen am Katalysator



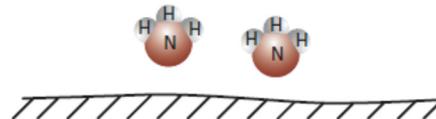
2.) Dissoziation der Moleküle

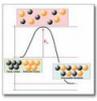


3.) Schrittweise Anlagerungen der H-Atome an die N-Atome



4.) Desorption der NH_3 -Moleküle



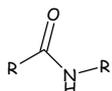




5.10 Exkurse

Ammoniak

Ammoniak (NH_3) ist eine der bedeutendsten Chemikalien der Grosschemie mit einer Produktionskapazität von etwa 100 Mio. Tonnen weltweit. 75 Mio. Tonnen werden für die Düngemittelproduktion eingesetzt, der Rest findet Verwendung für Kunststoffe, Farbstoffe, Medikamente, Pflanzenschutzmittel, in der Textilveredelung und im Haushalt in Form von Ammoniakwasser zu Reinigungszwecken.



In der Tat brauchen alle Pflanzen neben ein paar Salzen das Element Stickstoff, das sich vornehmlich in Proteinen wieder findet. Die Pflanze kann nicht direkt den Luftstickstoff verarbeiten, da der energetische Aufwand zum Lösen der Dreifachbindung zu gross ist. Stickstoff kann nur in Form von Nitrationen (NO_3^-), Ammoniumionen (NH_4^+) oder als Harnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ aufgenommen werden. Pflanzen sind somit auf Düngung durch Mist, Jauche oder Kompost angewiesen. Eine Ausnahme bilden die Leguminosen (z.B. Sojabohne oder Klee), die in Symbiose mit Knöllchenbakterien (Rhizobien) leben. Hier wird der Luftstickstoff der Pflanze als Ammonium-Ion oder Nitrat-Ion mit Hilfe der Bakterien zugänglich gemacht.

"Als Prinzip des Ackerbaus muss angesehen werden, dass der Boden in vollem Masse wieder erhält, was ihm genommen wurde" formulierte 1840 der deutsche Chemiker Justus von Liebig, der damit den Grundstein für eine intensive Nutzung von landwirtschaftlichen Flächen mit Hilfe der Düngung legte.

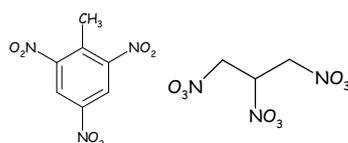
Synthetische Düngemittel erlaubten eine bedeutende Steigerung der Ernteerträge und legten den Grundstein zu ausreichender Ernährung und Wohlstand.



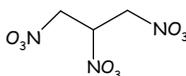
Eine andere historisch wichtige Verwendungsmöglichkeit für Ammoniak ist die Herstellung von Sprengstoffen und des Raketentreibstoffs Hydrazin $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$. Die Sprengstoffproduktion und die Düngemittelproduktion sind also stark miteinander verwoben.

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts überstieg der Bedarf an Stickstoffdünger bei weitem die natürlich vorkommenden Lager an Salpeter (NaNO_3) in Chile (sog. Chilesalpeter). Deshalb wurde die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs weltweit als vordringlich angesehen. Zwischen 1904 und 1910 erarbeitete der deutsche Chemiker Fritz Haber (Nobelpreis 1919) ein Verfahren zur Reaktion von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak. Das Verfahren ist erstaunlich wenig energieintensiv und wird bis heute angewandt. 1913 wurde mit Hilfe des Ingenieurs Carl Bosch (Nobelpreis 1931) die erste grosstechnische Anlage zur Synthese bei der BASF errichtet. Dazu musste von Grund auf die für das Ammoniaksyntheseverfahren notwendige Hochdrucktechnologie entwickelt werden.

Die Person Fritz Haber ist und bleibt umstritten. Neben der Bekämpfung des Ernährungsproblems wird ihm die Vorbereitung und Durchführung des Ersten Weltkrieges als Motivation seiner



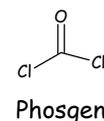
Trinitrotoluol (TNT)



Glycerin-trinitrat (Nitroglycerin)

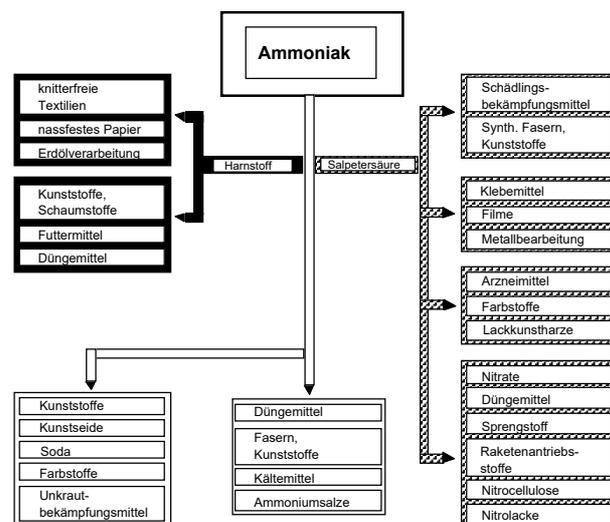
Forschungen unterstellt: ohne Ammoniak keine Nitrates, ohne Nitrates keine Sprengstoffe. Viele Nobelpreislareaten lehnten 1919 den Empfang des Preises ab, da 1915 der Einsatz von Giftgas (Chlor und Phosgen) in Flandern unter Habers Leitung stand. Zur Zahlung der Reparationen nach dem ersten Weltkrieg versuchte er ohne Erfolg, den geringen Goldgehalt des Meerwassers zu nutzen. Tragisch für ihn als patriotischen Deutschen und Juden war die Emigration 1933 nach England.

Haber beeinflusste durch seine hervorragenden Arbeiten auf dem Gebiet der physikalischen Chemie die gesamte chemische Wissenschaft.



Phosgen

0.01 mg/m³





5.10.1 Taucherkrankheit

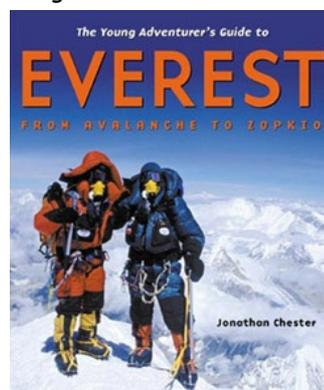
Tieftaucher benötigen für ihre Sauerstoffversorgung Druckluft. Nach dem Henryschen Gesetz ($c = K \cdot p$) steigt die Löslichkeit von Gasen mit dem Druck. Steigt ein Taucher aus grosser Tiefe zu schnell auf und wird dem niedrigeren atmosphärischen Druck ausgesetzt, so bilden sich in seinem Blut und anderen Körperflüssigkeiten Gasblasen. Dadurch werden Nervenimpulse gestört und er erleidet die schmerzhaft Taucherkrankheit (Caisson-Krankheit). Das grösste Problem ist der Stickstoff, weil er in der Luft den grössten Partialdruck aufweist und nur über die Atemwege wieder aus dem menschlichen Körper entfernt werden kann. Sauerstoff wird hingegen schnell durch den Stoffwechsel verbraucht. Ersetzt man aber den Luftstickstoff in der Atemluft der Taucher durch Helium, so wird dieser Effekt bedeutend verringert, weil sich Helium nicht so gut in den Körperflüssigkeiten löst wie Stickstoff.



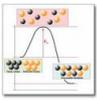
Cousteaus Taucher benutzten auf der Conshelf III ein Atemgas mit einem Volumenanteil von 98% Helium und 2% Sauerstoff. Dieser Sauerstoffanteil übt bei den hohen Drücken, denen die Taucher ausgesetzt waren (10 bar) einen Partialdruck von ungefähr 200 mbar aus. Das entspricht dem Partialdruck von Sauerstoff in der Luft beim Normdruck. Wäre der Stoffmengenanteil des Sauerstoffs zu gross gewählt worden, so hätten die Taucher eine CO_2 -Vergiftung bekommen, weil bei hohem Partialdruck von O_2 der Drang zum Atmen vermindert wird, so dass sich CO_2 im Körper anreichert.

5.10.2 Höhenakklimatisierung

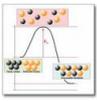
Gerade bei Fernreisen gehören auch sehr hoch gelegene Orte zu den bevorzugten Zielen. Allein Tausende von Touristen wandern jährlich bis zum Gipfel des Kilimandscharo. Dabei sind sie auf die Hilfe einheimischer Träger angewiesen, denn oberhalb von 4000 m droht die Höhenkrankheit. Sie macht sich durch Kopfschmerzen, Herzklopfen, Übelkeit und Atemnot bemerkbar. Ursache ist eine mangelhafte Versorgung des Körpers mit Sauerstoff. Die im Blut erreichbare Sauerstoff-Konzentration hängt nämlich vom Partialdruck des Sauerstoffs in der Atemluft ab. Im Blut wird Sauerstoff an Hämoglobin (Hb) gebunden; dabei stellt sich das folgende Gleichgewicht ein:



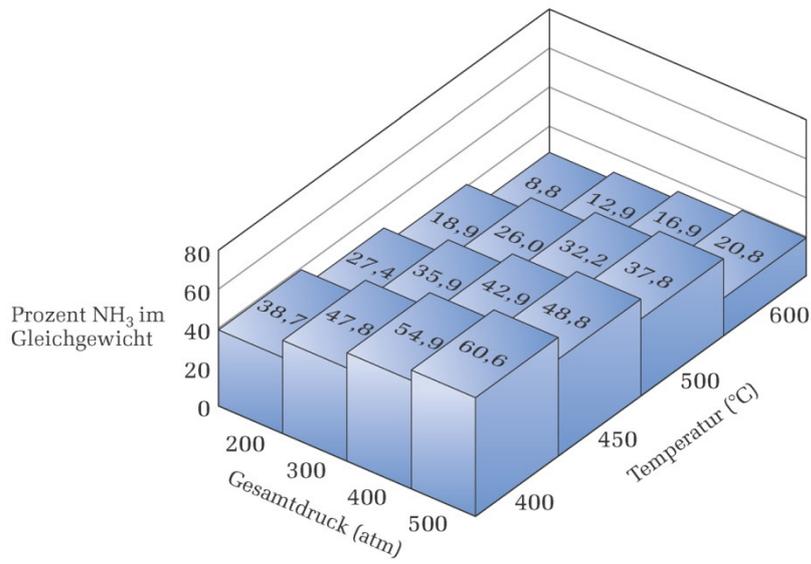
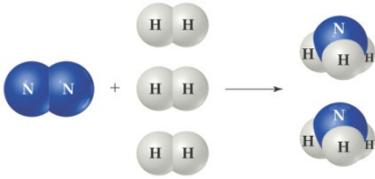
Je geringer der Sauerstoff-Partialdruck ist, umso weniger an HbO_2 kann gebildet werden und umso schlechter werden Muskeln und Organe mit Sauerstoff versorgt. Einwohner der hoch gelegenen Regionen haben bekanntlich keine besonderen Schwierigkeiten mit der Sauerstoffaufnahme. Nach einem Höhengaufenthalt von zwei bis vier Wochen erreichen auch Flachlandbewohner dort ihre volle Leistungsfähigkeit. Selbst sportliche Höchstleistungen sind dann möglich. Der Körper kann sich offensichtlich auf das geringere Sauerstoffangebot einstellen. Es geschieht dabei genau das, was nach dem **PRINZIP VON LE CHÂTELIER** zu erwarten ist: Die Hämoglobin-Konzentration im Blut wird erhöht. Ab 5500 m Meereshöhe kann sich der Körper nicht weiter anpassen. Bergsteiger halten sich daher in grösseren Höhen nur möglichst kurze Zeit auf. Zur Ausrüstung gehört dann oft ein Sauerstoffvorrat in Druckflaschen.

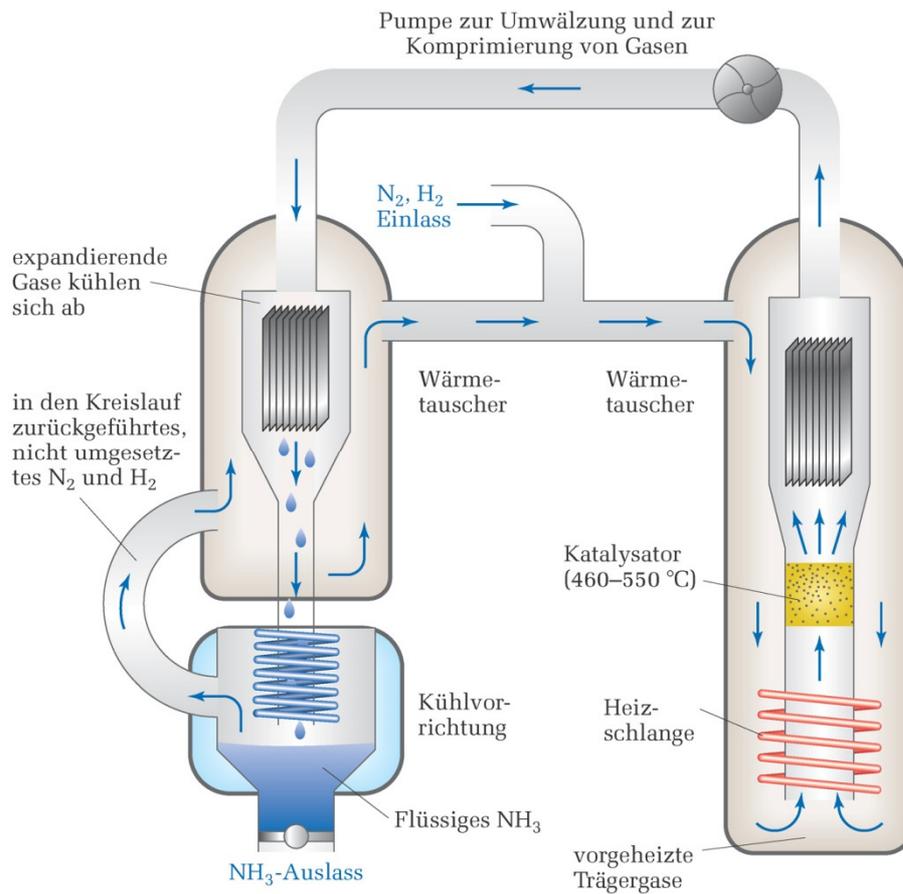


Bis hierhin ausgedruckt und evt. in Ordnung.



5.10.3 Ammoniak





Schematische Darstellung, die die industrielle Produktion von Ammoniak zusammenfasst. Eingehendes N_2 - und H_2 -Gas wird auf etwa 500°C erhitzt und über einen Katalysator geleitet. Das entstehende Gasgemisch darf sich ausdehnen und abkühlen, wodurch sich NH_3 verflüssigt. Nicht umgesetztes N_2 - und H_2 -Gas wird in den Kreislauf zurückgeführt.

Haber-Bosch Verfahren

Fritz Haber und Carl Bosch entwickelten um 1913 eine grosstechnische Anlage zur Produktion von Ammoniak aus Stickstoffgas und Wasserstoffgas (historische Details siehe nächste Seite). Ammoniak ist eine der bedeutendsten Grosschemikalien.



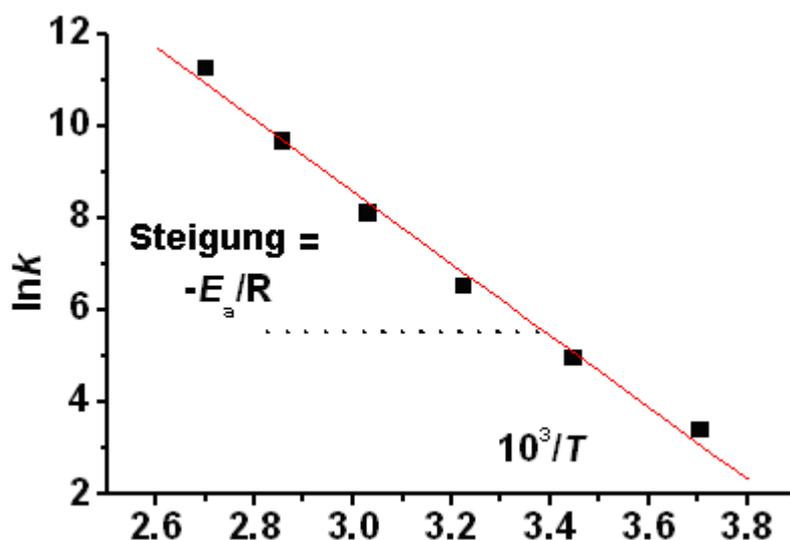
5.10.4 Bestimmung der Aktivierungsparameter

Das Prinzip ist einfach: es reicht aus, die Geschwindigkeitskonstante experimentell in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen und die Daten in der folgenden Art und Weise $\ln k = f(1/T)$ in ein Schaubild aufzutragen:

Wir besitzen die folgenden Versuchsdaten:

T [K]	k [s ⁻¹]	T ⁻¹ [K ⁻¹]	lnk
270	30	0,00370	3,40
290	144	0,00345	4,97
310	692	0,00323	6,54
330	3328	0,00303	8,11
350	15994	0,00286	9,68
370	76880	0,00270	11,25

Die Werte in ein Diagramm eingetragen ergibt folgendes Bild:



Aus der Steigung ergibt sich ja $-E_a/R$.

Berechnung: z.B. $(9.68-4.97) / (0.00345-0.00286) = 7983$

Mit $R = 8.314$ ergibt sich: $E_a = 66.37 \text{ kJ/mol}$ Hinweis: die Zahlen sind nicht ganz Korrekt, da die Gerade ja nicht exakt durch diese expliziten gewählten Experimentalwerte geht Dennoch ... ziemlich in Ordnung so ...

Die Berechnung der Aktivierungsparameter mit Hilfe des folgenden Schaubildes ergibt:

$E_A = 64,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $A = 7,9\cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Bis hierhin halbwegs o.k.



Arrhenius-Herleitung

<http://www.chemieonline.de/forum/showthread.php?t=91865>

Kennst du die van't Hoff Gleichung :

$$(d \ln K / dT)_p = \Delta U^\circ / (RT^2) ?$$

Wenn du annimmst, dass die Gleichgewichtskonstante K für eine Reaktion gleich ist mit dem Quotient der Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion, viz.

$K = k_1 / k_{-1}$, dann kannst du die van't Hoff Gleichung anders anschreiben:

$$d \ln k_1 / dT - d \ln k_{-1} / dT = \Delta U^\circ / (RT^2).$$

Van't Hoff nahm ferner an, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion von zwei verschiedenen Energietermen E_1 und E_{-1} abhängen, so dass er die Gleichung aufspalten konnte :

$$d \ln k_1 / dT = E_1 / RT^2 \text{ und}$$

$$d \ln k_{-1} / dT = E_{-1} / RT^2, \text{ vorausgesetzt}$$

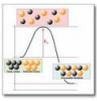
$$E_1 - E_{-1} = \Delta U^\circ.$$

Wenn du nun annimmst, dass E_1 und E_{-1} weitgehend temperaturunabhängig sind (was in der Praxis meist hinkommt), dann kannst du die beiden letzten Differentialgleichungen integrieren und erhältst :

$$\ln k = \text{Konstante} - E / RT, \text{ oder } k = A \exp(-E/RT)$$

lg

PS Vergiss Atkins ganz einfach !



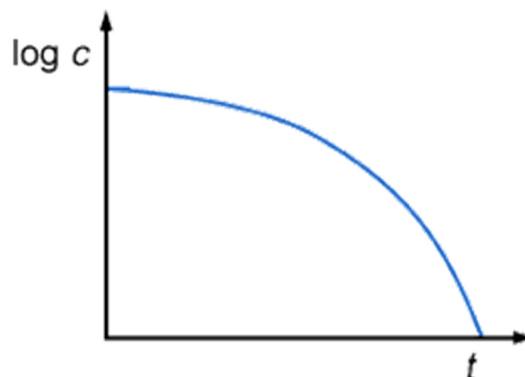
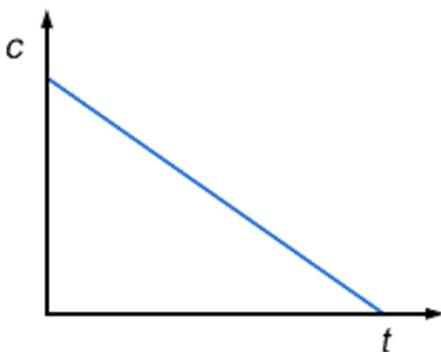
Die Zersetzung mancher Gase an den Oberflächen fester Katalysatoren sind Beispiele für Reaktionen nullter Ordnung.

Katalysierte Reaktionen sind in ihrer Geschwindigkeit unabhängig von der Substratkonzentration. Dies gilt für die Geschwindigkeit der Aufnahme oder Ausscheidung eines Arzneistoffes, wenn sie nicht proportional zur Konzentration ist. Es gilt die folgende Gleichung

(1)

Trägt man die Konzentration gegen die Zeit numerisch auf, so erhält man eine Gerade, bei halblogarithmischem Auftragen ergibt sich eine konvex gekrümmte Kurve.

Darstellung des Konzentrationsverlaufs bei Reaktionen 0. Ordnung, numerisch bzw. halblogarithmisch aufgetragen



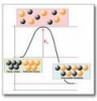
Beispiel

Die Ausscheidung von Ethanol, das Ansteigen der Blutspiegelkurve bei intravenöser Tropfinfusion oder die Resorption der Wirkstoffe aus Retardarzneiformen.

Reaktionen erster Ordnung

Die meisten Prozesse der Resorption, Distribution und Elimination folgen einer Kinetik erster Ordnung, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration abhängt:

(2)

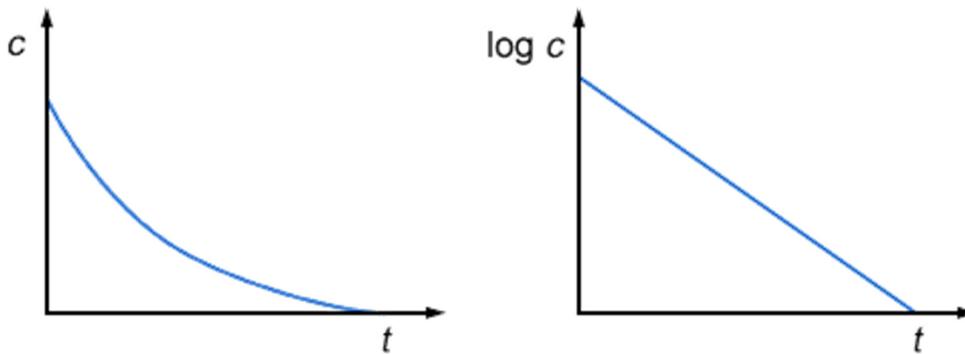


$$dc/dt = -k_1 \cdot c$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante hat die Dimension s^{-1}

Der Konzentrationsverlauf ist in der Abbildung wiedergegeben.

Darstellung des Konzentrationsverlaufs bei Reaktionen 1. Ordnung, numerisch bzw. halblogarithmisch aufgetragen



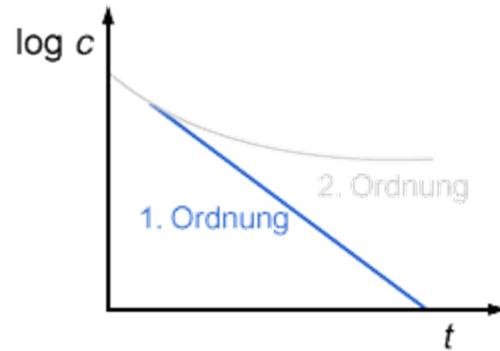
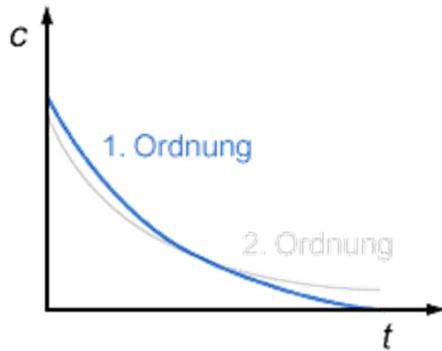
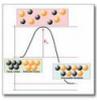
Hinweis: Mehr als 90% der Arzneistoffe zeigen bei Resorption, Distribution und Elimination eine solche Kinetik.

Reaktionen zweiter Ordnung

Dieser Reaktionstyp tritt vor allem bei der Sättigung der Gewebefindung auf. Es handelt sich dabei um bimolekulare Reaktionen, die gemäss den beiden folgenden Gleichungen beschrieben werden können, je nachdem ob zwei identische oder zwei unterschiedliche Moleküle miteinander reagieren (

g
ist freie Gewebefindungsstelle):
(3)

Darstellung des Konzentrationsverlaufs bei Reaktionen 1. und 2. Ordnung, numerisch bzw. halblogarithmisch aufgetragen

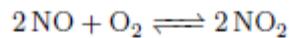


Reaktionen mit pseudo-1.Ordnung

Liegt einer der Reaktionspartner im Überschuss vor, so ändert sich während der Reaktion seine Konzentration nur unmerklich (bleibt konstant). Es resultiert eine Kinetik pseudo-1. Ordnung. Pseudo-Reaktionsordnungen sind in der Biotransformation recht häufig.

**Beispiel 1.3**

Um das Geschwindigkeitsgesetz und die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion



zu bestimmen, wurden folgende Experimente durchgeführt:

Experiment	[NO] in mol/L	[O ₂] in mol/L	<i>v</i> (NO ₂) in mol/(L·s)
A	1 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻³	7 · 10 ⁻⁶
B	1 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³	14 · 10 ⁻⁶
C	1 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³	21 · 10 ⁻⁶
D	2 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³	84 · 10 ⁻⁶
E	3 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³	189 · 10 ⁻⁶

Nun geht man von dem Ansatz

$$v(\text{NO}_2) = k \cdot [\text{NO}]^x \cdot [\text{O}_2]^y$$

aus. Setzt man jeweils die Werte von Experiment A und Experiment B ein und teilt anschließend beide Gleichungen, so erhält man einen Wert für *y*:

$$7 \cdot 10^{-6} = k \cdot (1 \cdot 10^{-3})^x \cdot (1 \cdot 10^{-3})^y \quad (\text{A})$$

$$14 \cdot 10^{-6} = k \cdot (1 \cdot 10^{-3})^x \cdot (2 \cdot 10^{-3})^y \quad (\text{B})$$

$$2 = 2^y \quad (\text{B:A})$$

$$\Rightarrow y = 1$$

Das gleiche Vorgehen mit den Experimenten C und D liefert *x*.

$$21 \cdot 10^{-6} = k \cdot (1 \cdot 10^{-3})^x \cdot (3 \cdot 10^{-3})^y \quad (\text{C})$$

$$84 \cdot 10^{-6} = k \cdot (2 \cdot 10^{-3})^x \cdot (3 \cdot 10^{-3})^y \quad (\text{D})$$

$$4 = 2^x \quad (\text{D:C})$$

$$\Rightarrow x = 2$$

Damit lautet das Geschwindigkeitsgesetz:

$$v(\text{NO}_2) = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

k erhält man jetzt einfach, indem man die Werte eines Experiments in die Gleichung einsetzt:

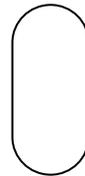
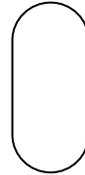
$$7 \cdot 10^{-6} = k \cdot (1 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (1 \cdot 10^{-3})$$

$$7 \cdot 10^{-6} = k \cdot 1 \cdot 10^{-9}$$

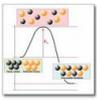
$$\Rightarrow k = 7 \cdot 10^3 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$



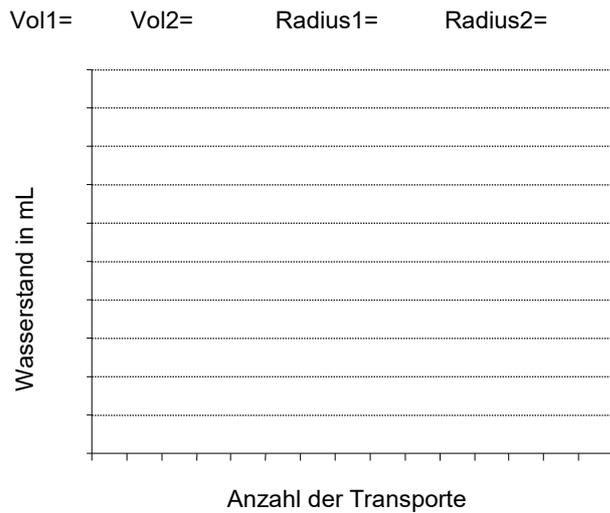
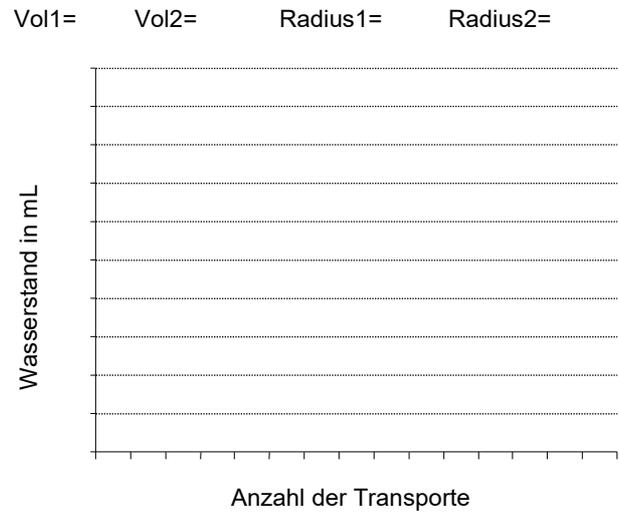
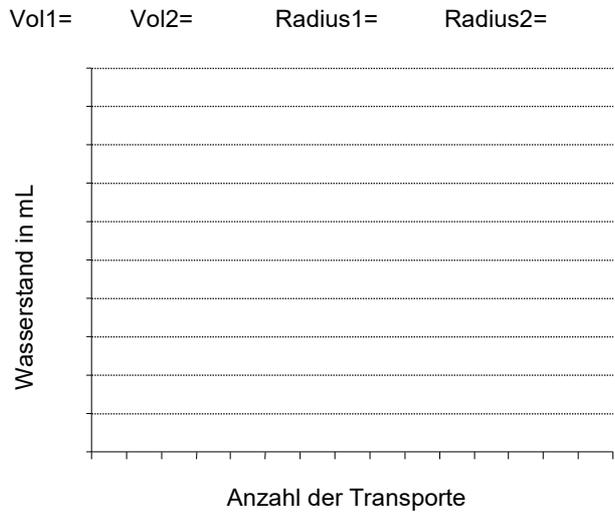
Stickstoffdioxid/Distickstofftetraoxid-Gleichgewicht
und Kobaltkomplex Gleichgewicht



Die Beobachtung, dass von aussen zugeführte Wärme, zum Teil aufgenommen wird um dem Zwang auszuweichen, veranlasste 1884 den französischen Chemiker Henry Louis Le Châtelier, das nach ihm benannte Prinzip, dass qualitativ für alle Gleichgewichte gilt, zu formulieren.

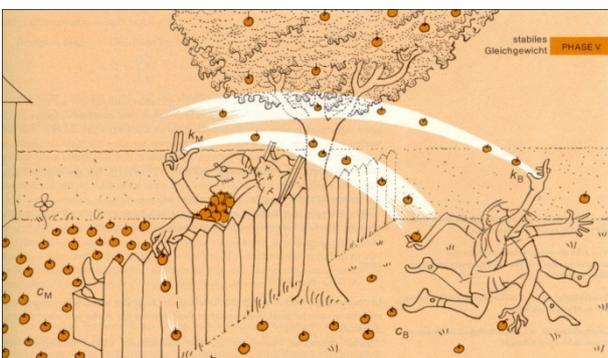
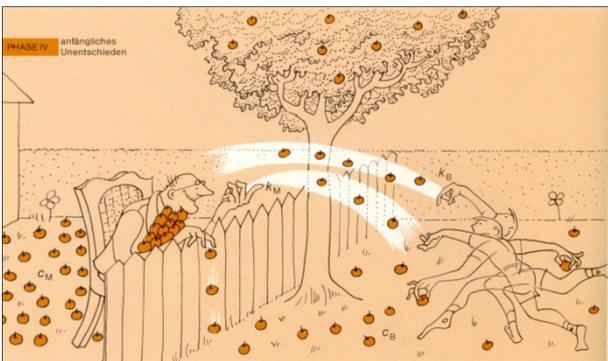
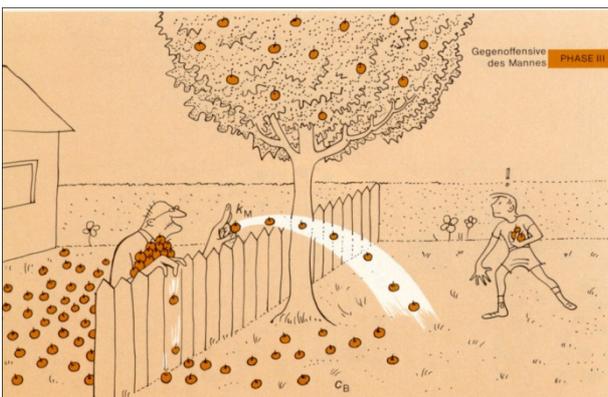
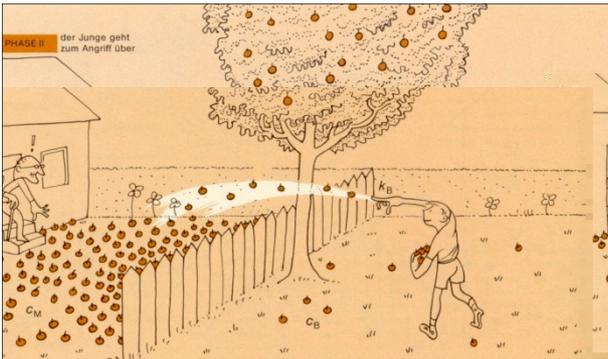
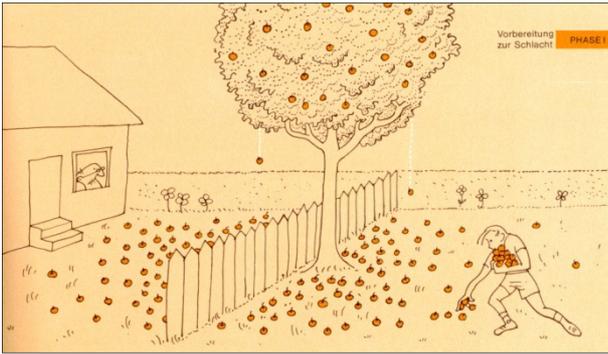
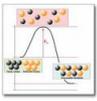
Schöpfen-Animation⁹

Das Wasserstandgleichgewicht ist ein schönes Modell zur Verdeutlichung des Prinzips des chemischen Gleichgewichts.



Zusammenfassende Auswertung

⁹ <http://www.lpm.uni-sb.de/chemie/computersimulationen/computersimulation.htm>



DER GROSSE HOLZAPFELKRIEG zwischen Mann (M) und Junge (B).

Wir wollen das Konzept des chemischen Gleichgewichts durch eine auf den ersten Blick scheinbar weit hergeholt, aber tatsächlich mathematisch korrekte Analogie einführen. Man stelle sich einen Holzapfelbaum vor, der auf der Grenzlinie zwischen zwei Gärten steht; in dem einen wohnt ein verschrobener alter Mann und in dem anderen ein Vater, der seinem Sohn aufgetragen hat, hinauszugehen und den Garten von Holzapfeln zu reinigen. Der Junge merkt schnell, dass man die Holzapfel am einfachsten dadurch los wird, dass man sie in den Nachbargarten wirft. Er tut es und erregt den Zorn des alten Mannes. Jetzt beginnen der Junge und der Mann Holzapfel hin und her über den Zaun zu werfen, so schnell sie können. Wer wird gewinnen?

Die Schlacht läuft in fünf Phasen ab, wie in den fünf Graphiken gezeigt ist. Wenn man annimmt, dass der Junge stärker und schneller ist als der alte Mann, könnte man meinen, dass der Konflikt damit endet, dass alle Äpfel auf der Seite des alten Mannes landen (Phase I und II). Wenn sich auf beiden Seiten des Zauns die gleiche Anzahl von Äpfeln befindet, ist es zwar richtig, dass der Junge die Äpfel schneller über den Zaun werfen wird, als sie der alte Mann zurückwerfen kann. Aber das heisst nur, dass mehr Äpfel auf der Seite des alten Mannes sein werden, die dann leichter zu erreichen sind. Auf der Seite des Jungen werden sie rarer, und der Junge muss mehr herumrennen, um sie aufzuheben. Schliesslich wird ein Gleichstand oder ein *Gleichgewicht* erreicht, in dem die gleiche Anzahl Äpfel in beiden Richtungen über den Zaun fliegt. Der alte Mann wirft weniger schnell, hat aber geringere Mühe, Äpfel zu finden (Phase III); der Junge wirft schneller, verliert aber *Zeit* dadurch, dass er herumrennt und die wenigen Äpfel auf seiner Seite sucht (Phase IV). Das Verhältnis der Äpfel auf den beiden Seiten des Zaunes wird schliesslich durch die relative Geschwindigkeit der beiden Kämpfer bestimmt, doch werden *nicht* alle Äpfel auf einer Seite landen (Phase V). Wir können die Geschwindigkeit, mit der der alte Mann die Äpfel wirft, ausdrücken durch

$$\text{Geschwindigkeit}_M = k_M \cdot c_M$$

Die Geschwindigkeit wird gemessen in Äpfel pro Sekunde über den Zaun, und c_M ist die Konzentration der Äpfel auf der Seite des Mannes, ausgedrückt in Äpfel pro Quadratmeter Boden. Die Geschwindigkeitskonstante k_M hat die Einheit $m^2 \cdot s^{-1}$:

$$\text{Geschwindigkeit}_M = k_M \cdot c_M \quad \left[\frac{\text{Äpfel}}{s} = \frac{m^2}{s} \cdot \frac{\text{Äpfel}}{m^2} \right]$$

Der Wert von k_M drückt die Behendigkeit des alten Mannes aus und seine Geschwindigkeit, mit der er das Gebiet auf seiner Seite des Zauns unter Kontrolle hat.

Die Geschwindigkeit, mit der der Junge die Äpfel über den Zaun zurückwirft, ist gegeben durch

$$\text{Geschwindigkeit}_B = k_B \cdot c_B \quad \left[\frac{\text{Äpfel}}{s} = \frac{m^2}{s} \cdot \frac{\text{Äpfel}}{m^2} \right]$$

wobei c_B die Konzentration der Äpfel im Garten des Buben ist und k_B die Geschwindigkeitskonstante oder Behendigkeitskonstante, die angibt, wie schnell der Junge auf seiner Seite des Zauns aufräumt. Da wir angenommen haben, dass der Junge schneller ist als der Mann, ist k_B grösser als k_M .

Wenn der Junge seinen Garten völlig von Äpfeln gereinigt hätte, bevor der alte Mann herausgekommen wäre, dann wäre die Geschwindigkeit k_M zu Beginn der Schlacht grösser gewesen als die Geschwindigkeit k_B , und es hätte insgesamt einen Strom von Äpfeln auf die Seite des Jungen gegeben. Seine Behendigkeit würde ihm nichts nützen, wenn es keine Äpfel auf seiner Seite gäbe, die er aufheben könnte. Wenn umgekehrt die Schlacht mit der gleichen Konzentration von Äpfeln auf jeder Seite begonnen hätte, dann wäre die Geschwindigkeit k_B grösser gewesen als die Geschwindigkeit k_M , weil die Behendigkeitskonstante k_B grösser ist als k_M . Wenn beiden die gleiche Anzahl von Äpfeln zur Verfügung steht, ist der Junge immer besser dran als der alte Mann, da er schneller umherrennen kann. In beiden Fällen würde ein neutraler Beobachter zu seiner Überraschung feststellen, dass die Schlacht schliesslich in einer Patt-Situation oder in einem Gleichgewicht endete, in dem $\text{Geschwindigkeit}_M = \text{Geschwindigkeit}_B$ ist, an einem Punkt also, an dem die zusätzlichen Äpfel auf der Seite des alten Mannes gerade die zusätzliche Behendigkeit des Jungen kompensieren. Die Geschwindigkeiten, mit denen Äpfel in beiden Richtungen über den Zaun geworfen würden, wären dieselben:

$$\begin{aligned} \text{Geschwindigkeit}_M &= \text{Geschwindigkeit}_B \\ k_M \cdot c_M &= k_B \cdot c_B \end{aligned}$$

Das Verhältnis der Konzentrationen bei diesem Stillstand oder in diesem stationären Zustand gibt uns die relativen Behendigkeiten des Mannes und des Jungen an:

$$\frac{c_M}{c_B} = \frac{k_B}{k_M}$$



Das Verhältnis der Äpfel in den beiden Gärten wird, wenn die Patt-Situation erreicht ist, unabhängig von den Ausgangsbedingungen immer dasselbe sein - gleichgültig ob zu Beginn alle Äpfel in dem Garten des Jungen oder des Mannes lagen oder zwischen den beiden aufgeteilt waren. Das *Verhältnis* der Äpfel in den beiden Gärten im Zustand des Gleichgewichts wird auch dasselbe sein, unabhängig davon, wie viele Äpfel es gibt - ein Dutzend oder tausend (solange wir Ermüdungserscheinungen ausschliessen können). Eine Verdopplung der Zahl der Äpfel in der Schlacht verdoppelt die Geschwindigkeit, mit der der Junge sie finden und werfen kann, doch sie verdoppelt auch die Geschwindigkeit, mit der der Mann sie zurückwerfen kann. Die beiden Effekte heben einander im Verhältnis auf.

Ein solches Verhältnis, das unabhängig von den Ausgangsbedingungen und von den absoluten Zahlen ist, wird Gleichgewichtskonstante K genannt:

$$K = \frac{c_M}{c_B} = \frac{k_B}{k_M}$$

Wenn wir den Wert der Gleichgewichtskonstante kennen, entweder aus vergangenen Schlachten oder durch Kenntnis der Behendigkeitkonstanten k_M und k_B , dann können wir, wenn die Patt-Situation erreicht ist, bestimmen, wie viele Äpfel auf der Seite des alten Mannes sind, indem wir die Äpfel auf der Seite des Jungen zählen und einfache Arithmetik anwenden.

Beispiel. Der Junge säubert sein Gebiet doppelt so schnell wie der alte Mann. In der Patt-Situation liegen im Garten des Jungen drei Äpfel pro Quadratmeter. Wie gross ist die Apfeldichte auf der Seite des alten Mannes?

Aus den Bedingungen folgt:

$$K = \frac{c_M}{c_B} = \frac{k_B}{k_M} = 2 \Rightarrow c_B = 3 \text{ Äpfel} \cdot \text{m}^{-2}$$

Dann ist $c_M = 6 \text{ Äpfel} \cdot \text{m}^{-2}$

Der alte Mann hat im Gleichgewicht sechs Äpfel pro Quadratmeter auf seiner Seite.

Die Patt-Situation ist ein *Gleichgewicht* zwischen zwei einander entgegen gerichteten Apfelwurf-Prozessen. Offensichtlich hat im Gleichgewicht das Hin- und Herwerfen von Äpfeln nicht aufgehört, doch wenn wir über die Zahl der Äpfel auf beiden Seiten Buch führten, würden wir feststellen, dass sich nichts mehr änderte. Das wird durch die Patt-Situation in Phase V illustriert. Die Konzentration der Äpfel auf beiden Seiten des Zauns wird sich nicht mehr ändern, bis der eine oder der andere Kämpfer ermüdet und langsamer wird.

Die Holzapfel-Analogie ist eine mathematisch korrekte Behandlung der einfachen Reaktion, bei der eine Substanz in eine andere übergeht:

A geht über zu C
oder
 $A \rightarrow C$ und $C \rightarrow A$

In der Analogie sind A und C die Äpfel auf der Seite des Mannes bzw. des Jungen, und die chemische Reaktion entspricht dem

Werfen der Äpfel von einer Seite auf die andere.

Jeder chemische Prozess ist auf der molekularen Ebene reversibel. Wenn A-Moleküle in C-Moleküle umgewandelt werden können, dann müssen auch C-Moleküle in der Lage sein, in A-Moleküle überzugehen, wenn auch vielleicht mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Wenn k_H und k_R die Geschwindigkeitskonstanten für Hin- bzw. Rückreaktion sind, dann gilt wie in der Holzapfel-Analogie:

Geschwindigkeit der Hinreaktion = Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion · Konzentration der Reaktanden

$$v_H = k_H \cdot c_A$$

Geschwindigkeit der Rückreaktion = Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion · Konzentration der Produkte

$$v_R = k_R \cdot c_C$$

Anstelle der Einheiten Äpfel pro Quadratmeter messen wir die Molekülkonzentrationen in Moleküle pro Kubikzentimeter oder bequemer in Mol pro Liter. Wenn man die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit in Mol reagierende Substanz pro Sekunde ausdrückt, dann erhalten die Geschwindigkeitskonstanten die Einheiten Liter pro Sekunde.

Wieder beschreiben die Geschwindigkeitskonstanten, wie schnell die Hin- und Rückreaktionen "das Territorium beherrschen", das die Moleküle einnehmen.

Wenn die Hin- und Rückreaktionen lange genug abgelaufen sind, wird das Verhältnis der Konzentrationen von A und C einen bestimmten Wert annehmen, der nicht von den Ausgangsbedingungen oder der absoluten Zahl der vorhandenen Moleküle A und C abhängt. Das Gleichgewicht ist erreicht, in dem sich Hin- und Rückreaktionen genau die Waage halten:

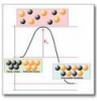
$$\text{Geschwindigkeit}_H = \text{Geschwindigkeit}_R$$

$$K = \frac{c_C}{c_A} = \frac{k_H}{k_R}$$

Gleichgewicht bedeutet nicht, dass die chemische Aktivität aufgehört hat, sondern nur, dass Hin- und Rückreaktion mit derselben Geschwindigkeit ablaufen, so dass sich die Mengen von Reaktand und Produkt nicht mehr ändern.

(modifiziert nach Dickerson/Geis CHEMIE-eine lebendige und anschauliche Einführung)

Der hier abgedruckte Holzapfelkrieg dient zur Erläuterung des chemischen Gleichgewichts. Er wird als solches in einer Prüfung nicht abgefragt. Die Prinzipien hingegen sind wichtig für das Verständnis eines chemischen Gleichgewichts und sollten verstanden sein.

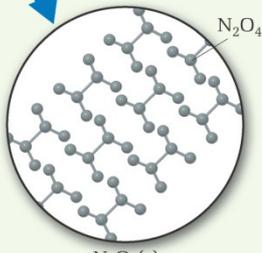


BZ-Reaktion

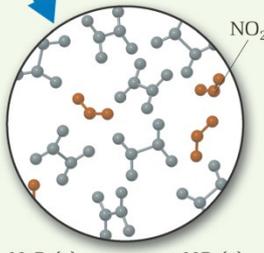


EINSTELLUNG DES GLEICHGEWICHTS

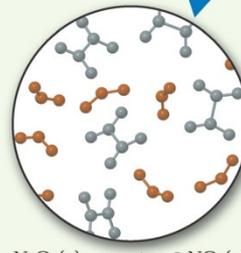
Der Zustand, in welchem sich die Konzentrationen aller Reaktanten und Produkte in einem geschlossenen System nicht mehr zeitlich ändern, heißt chemisches Gleichgewicht.



Gefrorenes N_2O_4 ist fast farblos.



Wenn N_2O_4 über seinen Siedepunkt erwärmt wird, beginnt es, in braunes NO_2 -Gas zu dissoziieren.

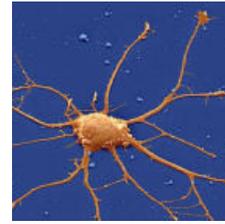


Schließlich ändert sich die Farbe nicht mehr, wenn $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ und $\text{NO}_2(\text{g})$ Konzentrationen erreichen, bei denen sie sich mit der gleichen Geschwindigkeit in den jeweils anderen Stoff umwandeln. Die beiden Gase sind im Gleichgewicht.



Ergänzungen zum Thema Ammoniak, Fritz Haber und Giftgas

5.11 Exkurs: Wie Moleküle im Körper miteinander sprechen: Nervenzellen



5.11.1 Aufbau

Jeder vielzellige Organismus weist eine Differenzierung seiner Zellen auf. Diese bilden Gewebe und Organe, die sich auf unterschiedliche Aufgaben spezialisiert haben.

Neben den Ausscheidungsorganen bei Wirbeltieren, den Nieren findet man die Verdauungsorgane (Mund, Magen, Darm), den Blutkreislauf, das Hormonsystem, das Immunsystem und das **Nervensystem**. Aufgabe des Nervensystems:

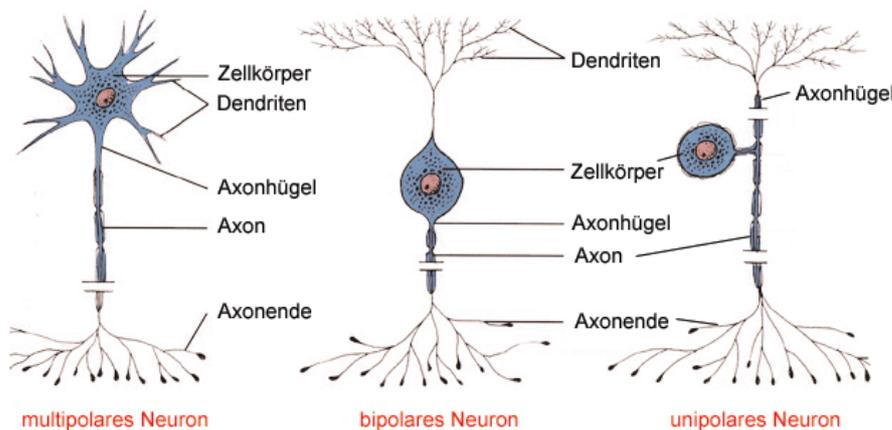
Das Nervensystem hat die Aufgabe der Informationsweiterleitung und Verarbeitung.

Informationen oder Reize kommen von ausserhalb und innerhalb des Organismus, werden von Sinneszellen oder Rezeptoren wahrgenommen, von Nervenzellen als Signale weitergeleitet und in Nervenzentren (Gehirn) verarbeitet.

Bausteine dieser Nervensysteme sind als **kleinste Einheit Nervenzellen**, auch **Neuronen** genannt.

Der grösste Teil der Nervenzellen des Nervensystems befindet sich im Gehirn.

Aufbau der Nervenzellen:

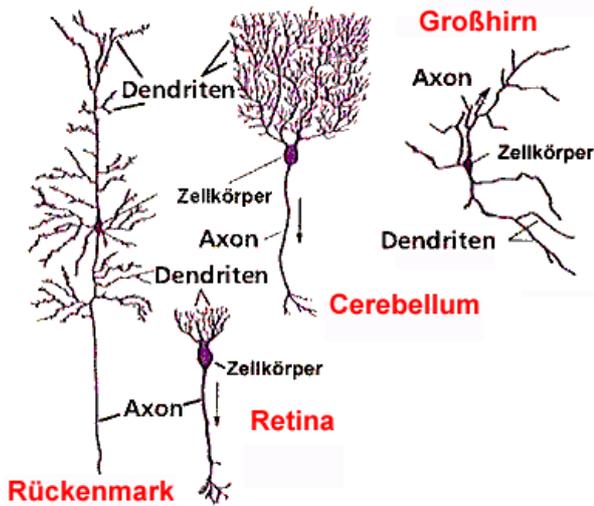


In der Abbildung sieht man verschiedene Neurontypen. Das multipolare Neuron findet man als typisches Motoneuron (= motorische Nervenzelle), eine Nervenzelle, die ihre Information letztendlich an einen Muskel weiterleitet. Man kann 3 Bereiche ausmachen:

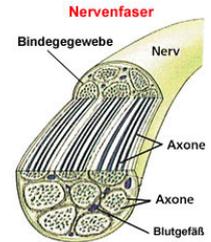
- den Zellkörper in dem der sich der Hauptteil des Cytoplasmas mit den Organellen befindet,
- die Dendriten als kurze Fortsätze am Zellkörper
- und einen langen Fortsatz, der Neurit oder das Axon mit einem verzweigten Ende mit Verdickungen (= Endknöpfchen.)



Diesen grundsätzlichen Aufbau findet man in abgewandelter Form bei allen Nervenzellen, egal ob sie im Gehirn, in der Netzhaut der Augen oder im Rückenmark liegen. Der Unterschied liegt meistens in der Form/Länge der Dendriten resp. Axone.



Die langen Axone der Motoneuronen (spezielle motorische Neuronen welche Information vom Gehirn zu Muskeln oder Drüsen weiterleiten) durchlaufen in Bündeln den Körper. Dies sind die landläufig bekannten Nerven. Sie sind von Bindegewebe umgeben, Blutgefäße versorgen die Zellen mit Nahrung.



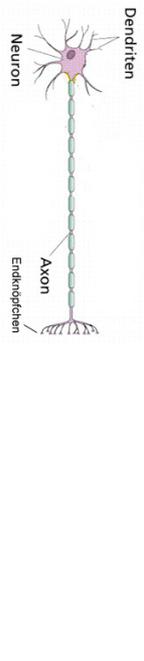
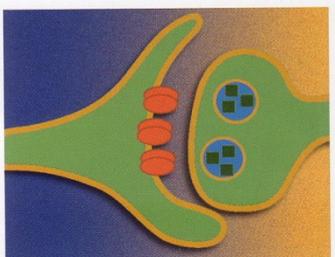
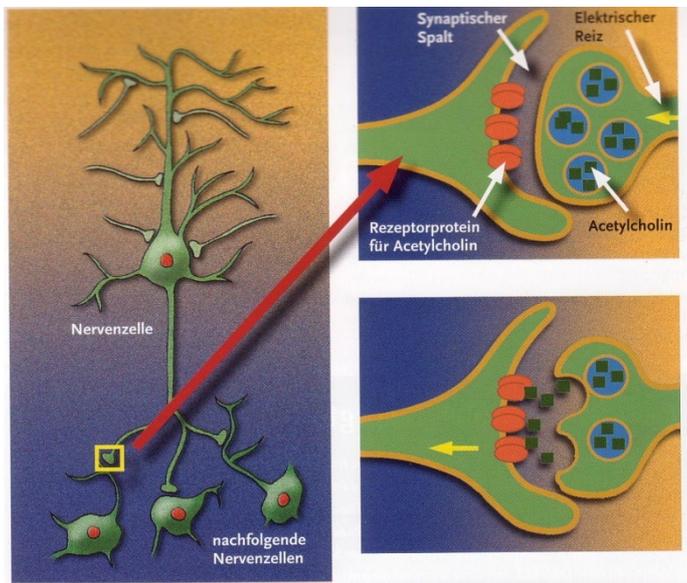
5.11.2 Weiterleitung des Reizes

Nervenzellen haben die Fähigkeit elektrische Signale zu empfangen, zu erzeugen und weiterzuleiten; wie sie das machen ist kompliziert. Kurz: das Hauptprinzip dahinter ist, dass unterschiedliche Konzentrationen an Ionen (vor allem Na⁺, Ca⁺ sowie K⁺) zu unterschiedlichen Spannungen (eine Spannung ist ja eine Ladungsdifferenz, somit auch zwischen Na⁺ und K⁺) führen, welche dann ermöglichen, Informationen zu verarbeiten.

Bleibt noch das Problem übrig, wie Nervenzellen oder Rezeptoren diese Signale auf andere Zellen übertragen können. Betrachten wir dazu die Kontaktstellen von Nervenzelle und Nervenzelle oder Rezeptor und Nervenzelle oder Nervenzelle und Muskelzelle. Man nennt diese Kontaktstellen Synapsen.

Das Signal wandert in der Nervenzelle zunächst als kleiner Impuls die Nervenfasern entlang, bis es am Ende der Faser ankommt, dort wo sie auf die nachgeschaltete Nervenzelle trifft, an die das Signal übermittelt werden soll.

An dieser Stelle, sie heisst Synapse, treten die beiden Zellen aber nicht direkt miteinander in Kontakt, sondern sie nähern sich einander nur so weit, dass sie sich gerade eben nicht berühren, sondern dass noch ein winziger Zwischenraum zwischen ihnen frei bleibt. Diesen Zwischenraum nennt man synaptischen Spalt. An der Synapse enthält die Nervenendigung der Zelle, die das Signal weitergeben will, kleine Speicherbläschen, die mit dem für die Informationsübertragung benötigten Botenstoff, zum Beispiel dem Neurotransmitter Acetylcholin, gefüllt sind. Sobald das elektrische Signal in der Nervenzelle die Synapse erreicht, öffnen sich die Speicherbläschen, und der Botenstoff wird in den synaptischen Spalt abgegeben. Dort trifft er auf die Signalempfänger an der Aussenseite der zweiten Zelle, die Rezeptoren.





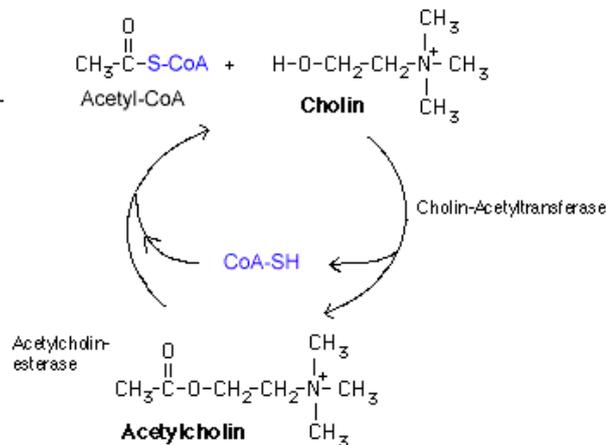
Sobald ein Acetylcholinmolekül an den Rezeptor bindet, verändert dieser seine Form. Diese minimale Bewegung wird in der zweiten Zelle registriert und in ein neues elektrisches Signal umgewandelt, das zur nächsten Synapse weitergeleitet wird. Die Nerven sollen natürlich nicht für den Rest ihres Lebens in diesem Erregungsstadium bleiben, sondern möglichst bald in den Ruhezustand zurückkehren, damit sie neue Reize aufnehmen und verarbeiten können. Das Signal muss also auch wieder abgeschaltet werden. Dafür gibt es im synaptischen Spalt ein Enzym, das für diese Aufgabe spezialisiert ist. Es heißt Acetylcholinesterase und wirkt wie eine molekulare Schere, die das Acetylcholin in zwei Teile zerschneidet, Essigsäure und Cholin. Sie fallen vom Rezeptor ab, der sich daraufhin in seinen Ausgangszustand zurück bewegt und sofort das nächste Botenstoffmolekül in Empfang nehmen kann. So können an der Synapse ankommende elektrische Signale mit hoher Geschwindigkeit weitergeleitet werden.

Die Essigsäure sowie das Cholin werden wieder in die präsynaptische Zelle (diejenige Zelle, welche das Acetylcholin enthält) aufgenommen und mit Hilfe von CoA erneut zu Acetylcholin zusammengebaut. CoA steht für Coenzym A und erfüllt wichtige Aufgaben bei der Aktivierung, Umwandlung und Übertragung von Acyl-Gruppen. Als ‚Acyl‘ wird der Rest bezeichnet.

Viele Nervengifte, Insektizide (lassen) oder chemische stellt wurden, sind weil sie die Acetylcholinesterase greifen und ausfällen, die, sobald sie rat übergreifen,

Acetylcholin spielt für Lernprozesse. Wird das Zusam-

Neurotransmitter Acetylcholin, dem Enzym, das ihn inaktiviert, der Acetylcholinesterase, und dem Acetylcholinrezeptor als Signalempfänger gestört, entstehen Krankheiten wie Parkinson und Alzheimer. Neben dem Acetylcholin gibt es auch noch zahlreiche andere Botenstoffe im Gehirn. Jeder von ihnen hat seine Spezialaufgabe zu erfüllen und besitzt dafür einen eigenen Rezeptor und ein eigenes Enzym, das seine Wirkung wieder ausschaltet.

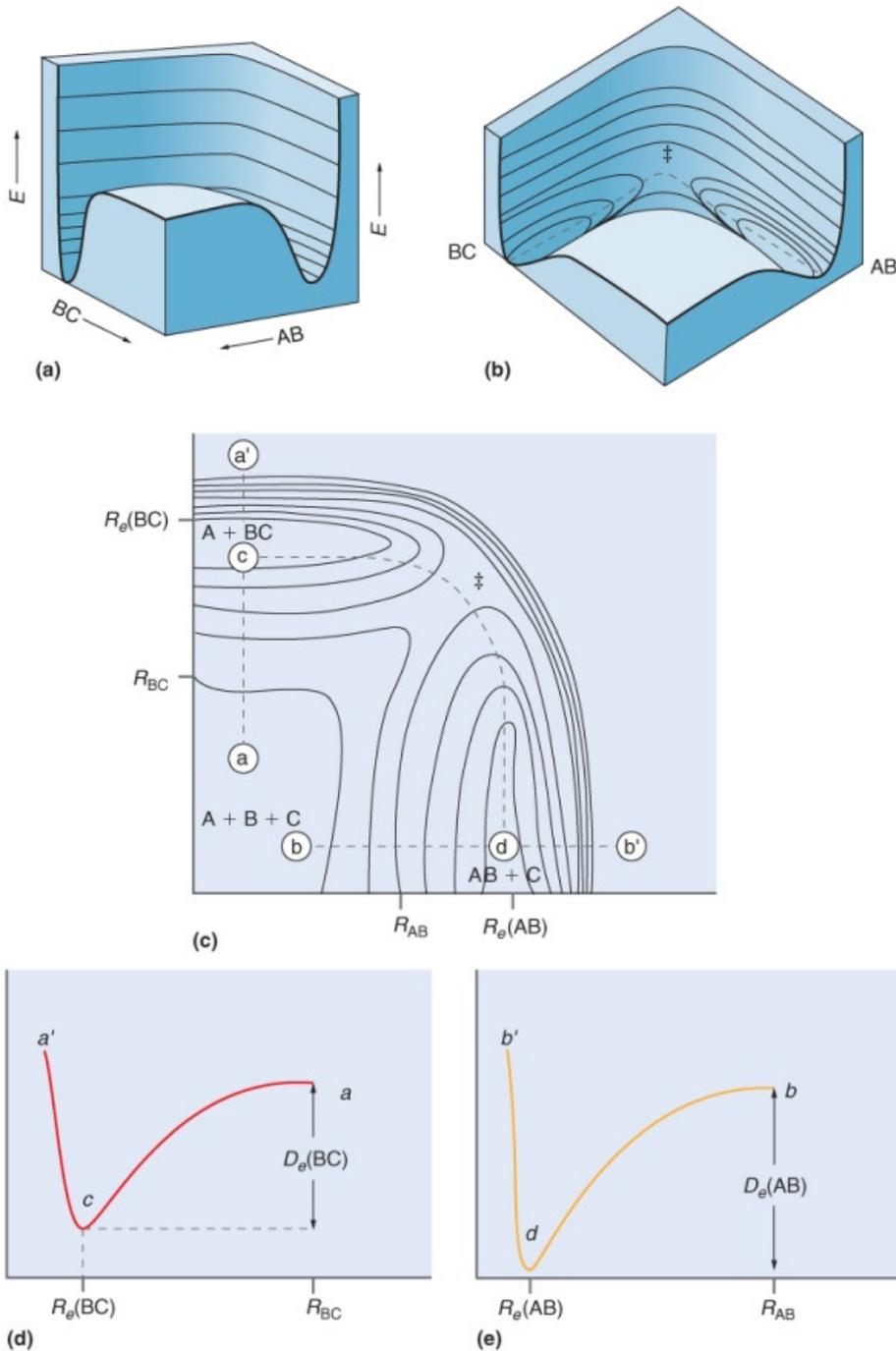


die früher als wirksame (heute nicht mehr zugehörig) Nervengase für die Kriegsführung hergedeshalb so gefährlich, tylocholinesterase anschalten. Es kommt zu Lähmungen der Muskulatur auf den Atemapparat tödlich enden.

auch eine wichtige Rolle und für das Gedächtnis. menspiel zwischen dem



Grundlagen der Reaktionskinetik , pearson, pc,



Darstellung einer Potenzialenergiefläche für die Reaktion $AB + C$ bei einer kollinearen Geometrie ($\varphi = 180^\circ$ in Abbildung 36.18). (a, b) Dreidimensionale Ansichten der Fläche. (c) Konturdiagramm der Fläche mit den Konturen der Äquipotentialenergie. Die gekrümmte, gestrichelte Linie stellt den Pfad eines reaktiven Ereignisses dar, das dem Pfad der Reaktionskoordinate entspricht. Der Übergangszustand für diese Koordinate wird durch das Symbol \ddagger gekennzeichnet. (d, e) Querschnitte der Potenzialenergiefläche entlang der Linien $a\ddagger - a$ bzw. $b\ddagger - b$. Diese beiden Diagramme entsprechen dem Potenzial für Zweikörperwechselwirkungen von B mit C und A mit B. [Basierend auf J. H. Noggle, *Physical Chemistry*, Harper Collins, New York, 1996.]