

## Vorlesung Allgemeine Chemie für DBHS WS 2022/23

Dr. Lars Birlenbach

Physikalische Chemie 1 (PC1)

Raum AR-F0102

Tel.: 0271 740 2817

eMail: birlenbach@chemie.uni-siegen.de

- Webseite zur Vorlesung (Folien, Übungsblätter):
- <http://www.chemie.uni-siegen.de/pc/lehre/dbhs/>

**Zugangsdaten:**

**User:** Ludwig

**Passwort:** Boltzmann

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

38

## DIE GESCHWINDIGKEIT VON PROZESSEN

### **Lehrziel**

Die Geschwindigkeit physikalischer, chemischer oder physiologischer Phänomene lässt sich mit sehr einheitlichen Gesetzen und mathematischen Formalismen beschreiben. In diesem Abschnitt lernen wir die Grundlagen der Kinetik kennen.

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

39

## Die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r = -\frac{dC_{\text{Ausgangsstoffe}}}{dt} = +\frac{dC_{\text{Produkte}}}{dt}$$

0. Ordnung  $-\frac{d[A]}{dt} = k_0$

1. Ordnung  $-\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [A]$

2. Ordnung  $-\frac{d[A]}{dt} = k_2 \cdot [A]^2$

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

40

## Integration des Geschwindigkeitsgesetzes 0. Ordnung

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0$$

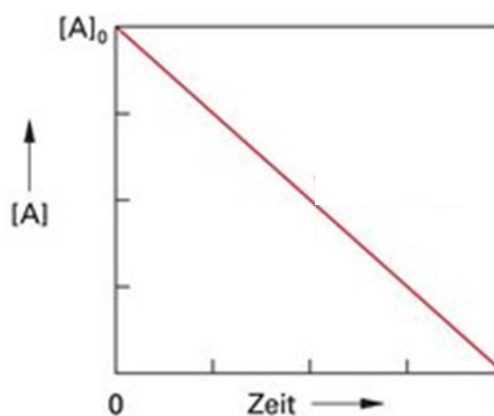
$$d[A] = -k_0 \cdot dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k_0 \int_0^t dt$$

$$[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -k_0 \Big|_0^t$$

$$[A]_t - [A]_0 = -k_0 \cdot t$$

$$[A]_t = [A]_0 - k_0 \cdot t$$



Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

41

## Integration des Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung

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

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

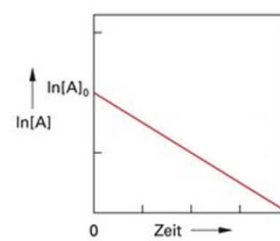
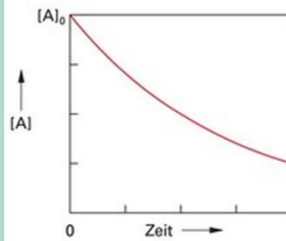
$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \int_0^t dt$$

$$\ln[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -k_1 \Big|_0^t$$

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

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

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$



Lars Birkenbach

birkenbach@chemie.uni-siegen.de

42

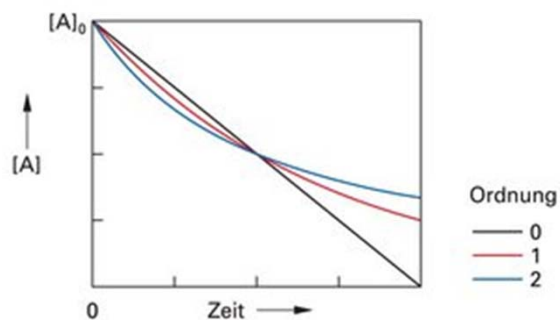
## Reaktion 1. Ordnung: Halbwertszeit

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot \text{HWZ}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-k_1 \cdot \text{HWZ}}$$

$$-\ln 2 = -k_1 \cdot \text{HWZ}$$

$$\text{HWZ} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}$$



Lars Birkenbach

birkenbach@chemie.uni-siegen.de

43

## Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad \text{Arrhenius-Gleichung}$$

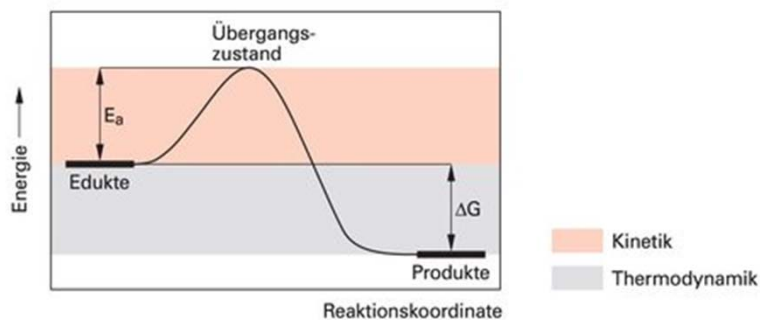
- $E_A$ : Aktivierungsenergie
  - Minimalenergie, damit Reaktion stattfindet
  - Moleküle müssen über „Aktivierungsberg“,
- $A$ : Stoßfaktor, „präexponentieller Faktor“
- $R$ : allgemeine Gaskonstante
- nächste Abbildung: Verlauf der Energie bei einer Reaktion in Abhängigkeit vom Abstand („Reaktionskoordinate“) zwischen den Eduktmolekülen.

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

44

## Energieprofil einer einstufigen Reaktion

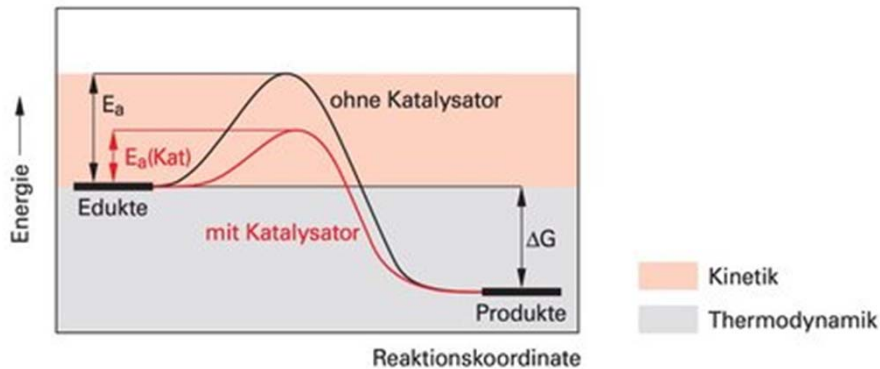


Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

45

## Energieprofile einer einstufigen Reaktion mit einem Übergangszustand, ohne und mit Katalysator (z.B. ein Enzym)



Lars Birkenbach

birkenbach@chemie.uni-siegen.de

46

## Fallbeispiel

Eine Gerichtsmedizinerin nimmt nach einem Verkehrsunfall, der vor 2 Stunden geschehen ist, dem Fahrer des Unfallautos Blut zur genauen Bestimmung des Blutalkoholspiegels ab. In der Blutprobe wird ein Alkoholgehalt von 0,85‰ festgestellt. Wie kann sie auf den Alkoholgehalt des Blutes zum Zeitpunkt des Unfalls zurück schließen?

Dazu ein Beispiel: Ein 80 kg schwerer Mann trinkt sehr rasch eine Flasche (0,5 L) Normalbier. Dieses hat einen Volumenanteil Ethanol von 5%. Wie groß wird seine Alkoholisierung etwa sein?

Ethanol verteilt sich aufgrund seiner relativ hohen Polarität sehr rasch nicht nur im Blut, sondern im gesamten Körperwasser.

Wir berechnen zuerst, wie viel g Ethanol (Dichte etwa 0,8 g/cm<sup>3</sup>) in einer Flasche Bier enthalten sind. Ein Volumenanteil von 5% entspricht 50 mL Ethanol pro Liter Bier und 25 mL Ethanol pro Flasche Bier. Bei einer Dichte von 0,8 sind dies  $25 \cdot 0,8 = 20$  g Ethanol pro Flasche Bier.

Lars Birkenbach

birkenbach@chemie.uni-siegen.de

47

**Gesamtkörperwasser:** Bei Männern etwa 60% der Körpermasse.

Ein 80 kg Mann besteht daher zu etwa  $80 \cdot 0,60 = 48$  kg aus Wasser. In dieser Wassermasse, die wir zur Erleichterung der Rechnung auf 50 kg (50000 g) aufrunden, verteilt sich das Ethanol. Der Massenanteil von 20 g Ethanol ist daher:

$$\frac{20}{50000} = \frac{0,4}{1000} = 0,4\text{‰}$$

Ethanol wird in der Leber durch enzymatische Oxidation, katalysiert durch die **Alkoholdehydrogenase**, zu Acetaldehyd abgebaut. Dieser wird anschließend durch die **Aldehyddehydrogenase** zu Essigsäure metabolisiert.

Die Oxidation zum Aldehyd erfolgt durch das Enzym Alkoholdehydrogenase und verläuft, wie Experimente gezeigt haben, bereits ab einer nur geringgradigen Alkoholisierung nach einer **Kinetik nullter Ordnung**.

$$-\frac{d[\text{Ethanol}]}{dt} = k_0 \quad [\text{Ethanol}]_t = [\text{Ethanol}]_0 - k_0 \cdot t$$

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

48

**In der Praxis üblicherweise Abbau von 0,1-0,2 Promille pro Stunde.**

Bei unserem Verkehrsunfall wurde von der Gerichtsmedizinerin 2 Stunden nach dem Unfall eine Ethanolkonzentration von 0,85‰ gemessen.

Setzen wir eine langsamere Abbaurate von 0,1‰/h an, so schätzen wir den Grad der Alkoholisierung zum Unfallzeitpunkt mit  $0,85 + 2 \cdot 0,1 = 1,05\text{‰}$  ein.

Wählen wir hingegen die höhere Abbaurate von 0,2‰/h, schätzen wir den Ethanolspiegel auf  $0,85 + 2 \cdot 0,2 = 1,25\text{‰}$ .

Kann man die Abbaurate bestimmen?

durch eine zweite Blutabnahme zu einem späteren Zeitpunkt, etwa 1 h später, die individuelle Abbaurate bestimmen.

Dies wird aber in der Praxis offenbar nicht angewandt.

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

49

## Fingerübungen

- Die Halbwertszeit einer Gasreaktion 0. Ordnung betrage 1 s bei einem Druck von 0,1 bar. Berechnen Sie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.
- Die Zehntelwertszeit einer Reaktion 1. Ordnung betrage 5 s. Berechnen Sie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und die Halbwertszeit.

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

50

## dynamisches Gleichgewicht

- Wohin läuft eine Reaktion?
  - Zusammensetzung ändert sich nicht mehr, wenn Hin- und Rückreaktion gleich schnell ablaufen

$$v_h = k_h \cdot c(\text{AB}) \cdot c(\text{C})$$

$$v_r = k_r \cdot c(\text{BC}) \cdot c(\text{A})$$

- also:

$$v_h = v_r$$

$$k_h \cdot c(\text{AB}) \cdot c(\text{C}) = k_r \cdot c(\text{BC}) \cdot c(\text{A})$$

$$\frac{k_h}{k_r} = \frac{c(\text{BC}) \cdot c(\text{A})}{c(\text{AB}) \cdot c(\text{C})}$$

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

51

## Massenwirkungsgesetz (MWG)

- Die Konstanten  $k_h$  und  $k_r$  lassen sich zu einer Konstante zusammenfassen

$$\frac{k_h}{k_r} = K_c = \frac{c(\text{BC}) \cdot c(\text{A})}{c(\text{AB}) \cdot c(\text{C})}$$

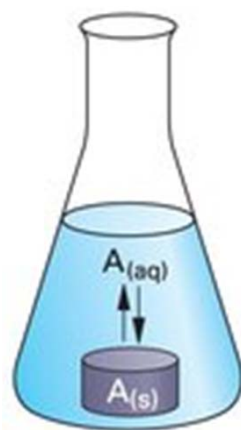
- stöchiometrische Koeffizienten treten als Exponenten im MWG auf

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

52

## Lösungs- und Fällungsgleichgewichte



Auflösung ohne Dissoziation in Ionen



$$K' = \frac{[A_{(aq)}]}{[A_{(s)}]}$$

$$K' \cdot [A_{(s)}] \equiv K = [A_{(aq)}]$$

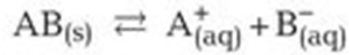
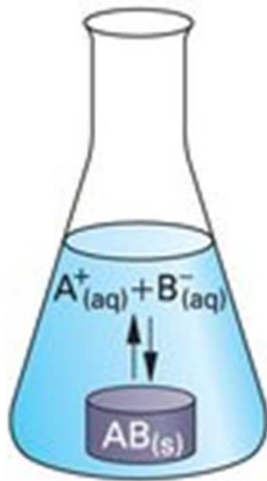
Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

53

## Lösungs- und Fällungsgleichgewichte

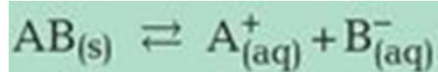
Auflösung mit Dissoziation in Ionen



$$K' = \frac{[A^+_{(aq)}] \cdot [B^-_{(aq)}]}{[AB_{(s)}]}$$

$$K' \cdot [AB_{(s)}] \equiv K_L = [A^+_{(aq)}] \cdot [B^-_{(aq)}]$$

Löslichkeitsprodukt  $K_L$



$$K_L = [A^+_{(aq)}] \cdot [B^-_{(aq)}]$$

Lars Birlenbach

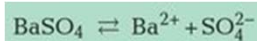
birlenbach@chemie.uni-siegen.de

54

## Fallbeispiel

**Bariumsulfat**  $BaSO_4$  wird bei Röntgenuntersuchungen des Gastrointestinaltrakts oral eingenommen, obwohl  $Ba^{2+}$ -Ionen extrem giftig sind.

$K_L(BaSO_4)$  ist sehr klein:



$$K_L = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$m_L = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

In 1 Liter Wasser löst sich also nur ein Hunderttausendstel Mol des Salzes  $BaSO_4$  auf. Die Konzentration an  $Ba^{2+}$ -Ionen ist ebenfalls 0,00001 Mol und damit so gering, dass keine toxischen Wirkungen auftreten.

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

55

## Eigenioneneffekt

Wie ändert sich die molare Löslichkeit  $\text{BaSO}_4$ , wenn wir anstelle von reinem Wasser beispielsweise eine 0,01 M Lösung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verwenden, um das Bariumsulfat zu verabreichen?

|                      | vor der Auflösung | im Gleichgewicht |
|----------------------|-------------------|------------------|
| $[\text{Ba}^{2+}]$   | 0                 | x                |
| $[\text{SO}_4^{2-}]$ | 0,01              | 0,01 + x         |

$$K_L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot (0,01 + x) = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$K_L = x \cdot (0,01 + x) \approx x \cdot 0,01 = 1,0 \cdot 10^{-10}$$

$$x = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{0,01} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}} = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

56