

stoff  $\text{H}_2\text{S}$  ( $K_p = -60^\circ\text{C}$ ) sehr hoch ist. Und auch in reiner flüssiger Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) bilden sich **Wasserstoffbrücken**, sodass in der Regel zwei Moleküle zu einem Dimer assoziieren (Abb. 1.9).

Wasserstoffbrücken sind von zentraler Bedeutung für die Struktur von Molekülen in der belebten Natur. Beispiele sind Proteine (S. 75) und Nucleinsäuren (S. 86). Das Öffnen und Neuknüpfen von Wasserstoffbrückenbindungen ist für die Zellteilung und für die Proteinsynthese wichtig.

#### FAZIT – DAS MÜSSEN SIE WISSEN



- ! **Atome** und ihre entsprechenden Ionen haben immer die gleiche Anzahl von **Protonen**.
- ! **Silbernitrat** hat die Formel  $\text{AgNO}_3$ .
- ! Ein **Natriumchloridkristall besteht** aus einem Gitterverband, in dem  $\text{Na}^+$ -Ionen von  $\text{Cl}^-$ -Ionen umgeben sind und umgekehrt.
- !  $\text{H}_2$  hat kein freies Elektronenpaar.
- ! Der **Bindungswinkel** zwischen den OH-Bindungen im **Wassermolekül** ist **größer als  $90^\circ$**  ( $104,5^\circ$ ).
- !  $\text{CO}_2$  ist ein lineares Molekül.
- !  $\text{NH}_3$  ist ein trigonal pyramidales Molekül.
- $\text{Cu}^{2+}$  ist ein zweifach positiv geladenes Kation.

- Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ist ein dreifach negativ geladenes Anion.
- ! Üben Sie das Aufstellen von Lewis-Formeln, um in der Prüfung die **Zahl der freien Elektronenpaare** in Verbindungen vergleichen zu können.
- ! **Sauerstoff** liegt in der Luft als zweiatomiges Molekül  $\text{O}_2$  vor.
- ! Die Lewis-Valenzformel für  $\text{N}_2$  ist  $|\text{N} \equiv \text{N}|$ .
- ! Die **Elektronegativität** ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, in einer Atombindung das bindende Elektronenpaar an sich zu ziehen.
- ! Je größer die Differenz zwischen den Elektronegativitäten ist, desto **polarer** ist die Bindung.
- ! In der Komplexverbindung Hexacyanidoferrat(-II)Anion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  hat das Zentralion Eisen die **Oxidationszahl 2** ( $\text{Fe}^{2+}$ ).
- !! **Wasserstoffbrückenbindungen** treten vor allem bei Molekülen auf, die eine **R-NH/NH<sub>2</sub>**- oder eine **OH-Gruppe** besitzen.
- ! Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) ist ein Beispiel für ein **Radikal**.
- ! **Wassermoleküle** sind durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen dreidimensional **vernetzt**.

## 2 Chemische Reaktionen und chemisches Gleichgewicht

### 2.1 Stöchiometrie chemischer Reaktionen

Chemische Reaktionen werden durch chemische Gleichungen beschrieben. Ausgangsstoffe sind die Reaktanden oder, nicht ganz exakt, die Edukte; als Ergebnis der Reaktion entstehen die Produkte. Bei jeder chemischen Reaktion erfolgt nur eine Umgruppierung der Atome, die Gesamtzahl der Atome jeder Atomsorte bleibt konstant. In einer chemischen Gleichung muss daher die Zahl der Atome jeder Sorte auf beiden Seiten der Gleichung gleich groß sein. Diese quantitativen Beziehungen zwischen den an chemischen Reaktionen beteiligten Verbindungen oder Elementen sowie die Mengenverhältnisse der Elemente in Verbindungen sind Gegenstand der Stöchiometrie.

#### 2.1.1 Stoffmenge, molare Masse, molares Volumen

**Stoffmenge.** Man hat festgestellt, dass 12 g des Kohlenstoffisotops  $^{12}_6\text{C}$  gerade  $6,02 \cdot 10^{23}$  Atome enthalten. Diese Zahl wird auch als **Avogadro-Zahl  $N_0$**  bezeichnet. Um den Umgang mit diesen großen Teilchenanzahlen zu vereinfachen, wurde eine Einheit eingeführt: Man fasst die  $6,02 \cdot 10^{23}$  Teilchen zu der Einheit der Stoffmenge zusammen und bezeichnet sie als **Mol** mit der **SI-Einheit mol** (SI=Systeme International d'Unités). Als Teilchen kommen infrage: Atome, Ionen, Moleküle oder sog. Formeleinheiten, die bei Ionenverbindungen verwendet werden und die kleinste, aber chemisch sinnvolle Kombinationsmöglichkeit von Ionen beschreiben.

Die Avogadro-Konstante  $N_A$  ermöglicht die Berechnung von absoluten Atommassen  $M_a$ .  $M$  ist die molare Masse, also die Masse, die  $6,02 \cdot 10^{23}$  der betrachteten Teilchen haben.

$$N_A = N_0 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_a = \frac{M}{N_A} \frac{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{mol}^{-1}}$$

**Molare Masse.** Für die im Labor notwendigen Berechnungen benötigt man weniger Stoffmengenangaben oder Teilchenanzahlen. Es wird mit Massen- und Volumenangaben gearbeitet. Eine Verknüpfung zwischen der Stoffmenge und der Masse bzw. dem Volumen ist aber leicht möglich.

Unter der molaren Masse  $M$  versteht man die Masse, die  $6,02 \cdot 10^{23}$  der betrachteten Teilchen haben. Sie berechnet sich aus dem Quotienten von Masse  $m$  und Stoffmenge  $n$  (Einheit der molaren Masse  $M$ :  $\text{g mol}^{-1}$ ).

$$M = \frac{m}{n}$$

Sie ist die Summe der mit dem jeweiligen Stöchiometriefaktor multiplizierten molaren Massen der an der Verbindung beteiligten Elemente. Der Zahlenwert der molaren Masse  $M$  ( $\text{g/mol}$ ) ist die relative Molekülmasse, die sich wiederum durch die Addition der relativen Atommassen der beteiligten Elemente unter Berücksichtigung der Stöchiometriefaktoren ergibt.

Durch Umstellen der o.g. Gleichung für die molare Masse  $M_r$  kann man auch bei gegebener Masse sehr schnell die Stoffmenge ermitteln:

$$n = \frac{m}{M_r}$$

oder bei gegebener Molmasse und Stoffmenge die Masse:

$$m = n \cdot M_r$$

## RECHENBEISPIELE

## Rechenbeispiel 1

Berechnung von Massen oder Volumina der Reaktionsteilnehmer. Es soll berechnet werden, welche Masse bzw. welches Volumen Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung von 18 g Glucose benötigt wird.

## Lösungsweg:

Die Reaktionsgleichung  $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 H_2O + 6 CO_2$  macht deutlich, dass das Molverhältnis Glucose : Sauerstoff 1 : 6 beträgt. 1 mol Glucose entspricht 180 g. Für die Verbrennung werden 6 mol Sauerstoff, also  $6 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 192 \text{ g}$  benötigt. Wegen des Gesetzes der konstanten Proportionen (s. o.) muss dieses Verhältnis von 180 : 192 immer gelten. Wenn z. B. nur 18 g Glucose vorliegen, werden 19,2 g Sauerstoff benötigt. Um das Volumen anzugeben, berechnet man erst die Stoffmenge und dann unter Berücksichtigung des molaren Volumens das Volumen.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{19,2 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,6 \text{ mol}$$

**Lösung:**  $V = V_M \cdot n = 22,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,6 \text{ mol} = 13,4 \text{ l}$

Auf gleiche Weise ist die Berechnung der Massen bzw. Volumina der Produkte möglich. Die meisten Reaktionen verlaufen aber stöchiometrisch nicht vollständig. Der Quotient aus tatsächlich erhaltener und theoretisch erwarteter Masse an Reaktionsprodukt wird als Ausbeute einer Reaktion bezeichnet.

## Rechenbeispiel 2

Bei der vollständigen Oxidation von Glucose mit Sauerstoff zu Wasser und  $CO_2$  entsteht 0,5 Mol  $CO_2$ . Wie viele Gramm Glucose wurden insgesamt oxidiert? (Relative Atommasse von O ist 16, von C 12 und von H 1.)

**Lösungsweg:** Die Reaktionsgleichung  $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 H_2O + 6 CO_2$  zeigt, dass bei der vollständigen Oxidation eines Mols Glucose 6 Mol  $CO_2$  entstehen. Da aber nur 0,5 Mol  $CO_2$  entstanden sind, bedeutet das, dass nur  $0,5/6 = 0,083 \text{ Mol} = 1/12 \text{ Mol}$  Glucose oxidiert wurde.

1 Mol Glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) wiegt  $(6 \cdot 12 \text{ g}) + (12 \cdot 1 \text{ g}) + (6 \cdot 16 \text{ g}) = 72 \text{ g} + 12 \text{ g} + 96 \text{ g} = 180 \text{ g}$ .  $1/12 \text{ Mol}$  Glucose entspricht also  $180/12 = 15 \text{ g}$  Glucose.

**Lösung:** Es wurden 15 g Glucose oxidiert.

## Rechenbeispiel 3

Wie viel Mol Sauerstoff ( $O_2$ ) werden benötigt, um 90 g Glucose vollständig zu  $CO_2$  und  $H_2O$  zu oxidieren? Die relativen Atommassen betragen: H = 1, C = 12, O = 16.

## Lösung:

Die Reaktionsgleichung  $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 H_2O + 6 CO_2$  zeigt, dass für die vollständige Oxidation eines Mols Glucose 6 Mol  $O_2$  benötigt werden.

Das Molekulargewicht von Glucose berechnet sich nach der Formel  $C_6H_{12}O_6$ :

$$(6 \cdot 12 \text{ g}) + (12 \cdot 1 \text{ g}) + (6 \cdot 16 \text{ g}) = 72 \text{ g} + 12 \text{ g} + 96 \text{ g} = 180 \text{ g}$$

90 g Glucose entsprechen also  $90 \text{ g}/180 \text{ g} = 0,5 \text{ Mol}$  Glucose. Für ein Mol Glucose werden zur vollständigen Oxidation 6 Mol  $O_2$  benötigt, für 0,5 Mol benötigt man also 3 Mol  $O_2$ .

**Molares Volumen.** Liegt ein Gas vor, dann verwendet man das molare Volumen  $V_M$ . Man nimmt an, dass es sich um ein ideales Gas handelt, d. h., dass 1 mol des Gases unter Normbedingungen ein Volumen von 22,4 l einnimmt. Die Stoffmenge berechnet sich dann wie folgt:

$$n = \frac{V}{V_M}$$

(0 °C, 1,01325 bar)

## RECHENBEISPIEL

Durch das Enzym Katalase wird die folgende Reaktion katalysiert:

$2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$ . Wie viel Mol  $H_2O_2$  werden benötigt, um 3,36 ml  $O_2$  zu generieren?

Zunächst muss berechnet werden, welcher Stoffmenge  $n$  ein Volumen  $V$  von 3,36 ml molekularem Sauerstoff entspricht. Diese lässt sich mit dem molaren Volumen idealer Gase errechnen. 1 Mol eines idealen Gases nimmt unter Standardbedingungen ein Volumen von  $V_M \approx 22,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  ein.

$$n(O_2) = \frac{V(O_2)}{V_M} = \frac{3,36 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{22,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}} = 150 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 150 \mu\text{mol}$$

Der Reaktionsgleichung kann man entnehmen, dass 2 Moleküle  $H_2O_2$  zu 2 Molekülen  $H_2O$  und 1 Molekül  $O_2$  umgesetzt werden. Um eine gewisse Stoffmenge  $O_2$  zu generieren, wird also die doppelte Stoffmenge  $H_2O_2$  benötigt:

$$n(H_2O_2) = 2 \cdot n(O_2) = 2 \cdot 150 \mu\text{mol} = 300 \mu\text{mol}$$

**Lösung:** Unter Normalbedingungen benötigt die Katalase **300  $\mu\text{mol}$   $H_2O_2$** , um 3,36 ml  $O_2$  zu generieren.

## Aufstellen von Reaktionsgleichungen

Das Aufstellen der Reaktionsgleichungen beginnt mit dem Aufschreiben der chemischen Formeln für die Reaktanden und die Produkte. Unter Berücksichtigung des Gesetzes von der Erhaltung der Masse (s. o.) wird die Gleichung so ausgeglichen, dass die Anzahl der einzelnen Atome und die Summe der Ladungen auf beiden Seiten der Gleichung übereinstimmen. Anschließend können dann Berechnungen durchgeführt werden.

Die Reaktionsgleichung  $2 Cu + O_2 \rightarrow 2 CuO$  zeigt, dass die Stoffe Kupfer und Sauerstoff miteinander zu Kupfer(II)-oxid reagiert haben. Von den Zahlen vor den Elementsymbolen bzw. den Summenformeln (sog. stöchiometrische Faktoren) lässt sich Folgendes ablesen:

- 2 Atome Kupfer und 1 Molekül Sauerstoff reagieren zu 2 Formeleinheiten Kupfer(II)-oxid.
- 2 mol Kupfer und 1 mol Sauerstoff reagieren zu 2 mol Kupfer(II)-oxid.

Also reagieren  $12,04 \cdot 10^{23}$  Kupferatome und  $6,02 \cdot 10^{23}$  Sauerstoffmoleküle zu  $12,04 \cdot 10^{23}$  Formeleinheiten Kupfer(II)-oxid.

Auch die Ladungssumme der Teilchen muss links und rechts des Gleichheitszeichens immer übereinstimmen!

## APROPOS

Bei manchen Reaktionsschemata in der Biochemie ist es zur Berechnung der genauen Anzahl der beteiligten Reaktanden hilfreich, Reaktionsgleichungen aufzustellen. Daraus lässt sich dann in weiteren Schritten evtl. die Menge an gewonnener oder verbrauchter Energie bestimmen (z. B. in Mol ATP). Dazu noch einmal die vollständige Verbrennung von Glucose mit Sauerstoff ( $O_2$ ) zu Wasser ( $H_2O$ ) und Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) als Beispiel:

1. Angabe der Formeln:

- Reaktanden:  $C_6H_{12}O_6$  und  $O_2$
- Produkte:  $H_2O$  und  $CO_2$

2. Aufstellen eines Ansatzes für die Gleichung:

- $a C_6H_{12}O_6 + b O_2 \rightarrow c H_2O + d CO_2$

3. Ermitteln der stöchiometrischen Faktoren a, b, c und d:

- Auf der linken Seite gibt es 6 Kohlenstoffatome, 12 Wasserstoffatome und 8 Sauerstoffatome.
- Auf der rechten Seite gibt es 1 Kohlenstoffatom, 2 Wasserstoffatome und 3 Sauerstoffatome.

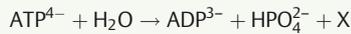
Deshalb muss für a = 1 dann c = 6 und d = 6 sein. Die Bilanz stimmt aber nur, wenn b = 6 ist.

Die Gleichung lautet also:  $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 H_2O + 6 CO_2$

## LERNTIPP

In der Prüfung müssen Sie ggf. Reaktionsgleichungen ergänzen und dabei die Anzahl der beteiligten Atome und die Ladungssumme berücksichtigen. Folgendes Beispiel wurde im Physikum schon einmal gefragt:

Gegeben sei die Reaktionsgleichung:



Gesucht ist X!

Betrachtet man die Ladungsverteilung (links 4 negative Ladungen, rechts 5 negative Ladungen) und die Verteilung der Atome links und rechts des Gleichheitszeichens (rechts ein H weniger als links), wird schnell klar, dass X ein  $\text{H}^+$  sein muss.

Das Ganze wird noch komplexer, wenn es sich um Redoxgleichungen handelt. Schauen Sie sich weiter unten auch das Aufstellen von Redoxgleichungen gut an!

## 2.1.2 Anteilsgrößen

Sie werden es nur selten tatsächlich mit Reinstoffen zu tun haben, sondern häufiger mit Stoffgemischen. Zur quantitativen Beschreibung dienen Angaben zum Anteil und zur Konzentration dieser Komponente.

**Massenanteil.** Der Massenanteil  $\omega$  eines Stoffes x ist die Masse des Stoffes in Bezug auf die Gesamtmasse des Stoffgemisches.

$$\omega_x = \frac{m_x}{m_{\text{ges}}}$$

Sie können diesen Anteil auch prozentual (d. h. pro Hundert), als Promille (pro Tausend), als ppm (parts per million) oder ppb (parts per billion) ausdrücken.

### APROPOS

Gelegentlich wird der prozentuale Massenanteil auch mit % w/w (weight/weight) abgekürzt.

## LERNTIPP

Lassen Sie sich nicht aufs Glatteis führen, wenn Sie z. B. den Massenanteil von 10 g Natriumchlorid berechnen sollen, die in 190 g Wasser gelöst werden. Hier müssen Sie natürlich zuerst die **Gesamtmasse** berechnen (190 g + 10 g = 200 g).

**Volumenanteil.** Analog berechnet sich der Volumenanteil  $\phi$  des Stoffes x:

$$\phi_x = \frac{V_x}{V_{\text{ges}}}$$

Achten Sie immer genau darauf, ob es sich um eine Volumenangabe oder um eine Massenangabe handelt.

### APROPOS

Gelegentlich wird der prozentuale Volumenanteil auch mit % v/v (volume/volume) abgekürzt. Bei der Angabe % w/v (weight/volume) sind die Masse des gelösten Stoffes und das Volumen der Lösung maßgeblich.

## 2.1.3 Konzentrationsgrößen

**Stoffmengenkonzentration.** Sehr häufig werden Ihnen im chemischen Praktikum die Angaben  $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  oder  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  begegnen. Es handelt sich um die Angabe der Stoffmengenkonzentration c, d. h. den Quotienten aus der Stoffmenge n des betrachteten Stoffes und dem Volumen V der Lösung.

$$c_x = \frac{n_x}{V_{\text{Lösung}}}$$

### APROPOS

Die Stoffmengenkonzentration wird häufig auch durch eckige Klammern symbolisiert:  $c_{\text{HCl}} = [\text{HCl}]$ . Die Bezeichnungen „0,1 molare Lösung“ oder „0,1 M HCl“ für  $[\text{HCl}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  sind wie der Begriff „Molarität“ in der Literatur anzutreffen.

## RECHENBEISPIELE

### Rechenbeispiel 1

In 500 ml Phosphorsäurelösung befinden sich 9,8 g Phosphorsäure. Wie groß ist die Stoffmengenkonzentration c?

#### Lösungsweg:

1. Berechnung der Stoffmenge n:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{9,8 \text{ g}}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ mol}$$

(die molare Masse M von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  berechnen Sie aus den relativen Atommassen: H 1, O 16, P 31).

2. Berechnung der Stoffmengenkonzentration c:

$$c = \frac{0,1 \text{ mol}}{0,5 \text{ l}} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

### Rechenbeispiel 2

Eine wässrige NaCl-Lösung enthält 54 g NaCl pro Liter. 1 Liter dieser Lösung wird mit 5 Liter  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt. Welche Stoffmengenkonzentration enthält die verdünnte Lösung? Die relative Molekülmasse von NaCl beträgt 58,5.

**Lösungsweg:** NaCl hat eine molare Masse von  $58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Stoffmengenkonzentration pro Liter beträgt also:

$$\frac{54 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}}{58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,92 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Verdünnt man die Lösung mit 5 Liter  $\text{H}_2\text{O}$ , erhält man insgesamt 6 Liter Lösung mit der Konzentration  $0,92 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} / 6 = 0,154 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 154 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

**Massenkonzentration.** Gelegentlich wird auch die Massenkonzentration  $\rho$  aufgeführt. Sie ist definiert als der Quotient aus der Masse m des Stoffes und dem Volumen der Lösung V (Einheit  $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Die Massenkonzentration wird auch Dichte genannt.

$$\rho_x = \frac{m_x}{V_{\text{Lösung}}}$$

### APROPOS

Die Angabe von Anteils- und Konzentrationsgrößen ist für die **Dosierung von Medikamenten** wichtig und man muss sehr genau darauf achten, was sich hinter den Angaben verbirgt. So ist die Angabe auf den Inhalationslösungen des Sekretolytikums Mucosolvan (Wirkstoff: Ambroxol) „15 mg/2 ml“ eine Massenkonzentration. Wenn das Antitussivum Tryasol (Wirkstoff: Codein) 24 Vol.% Ethanol enthält, handelt es sich um einen Volumenanteil: 100 ml Lösung beinhalten 24 ml Ethanol. Die Angabe auf dem Nasenspray Olynth „0,1 %“ (Wirkstoff: Xylometazolin) ist dagegen unklar. Aus dem Beipackzettel erfährt man, dass es sich bei den 0,1 % nicht um einen Volumen- oder Massenanteil handelt, sondern dass 1 mg Wirkstoff in 1 ml enthalten sind (also % [w/v] s. o.). Es handelt sich also um eine Massenkonzentration. Sie stimmt nur unter der Voraussetzung, dass die Dichte  $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$  ist, mit dem Massen- und Volumenanteil überein.

## RECHENBEISPIELE

## Rechenbeispiel 1

Täglich werden durchschnittlich 0,45 mol Harnstoff ausgeschieden. Wie viel Gramm Harnstoff sind dies pro Tag? (Relative Atommassen: H = 1, C = 12, N = 14, O = 16.)

**Lösungsweg:** Zunächst müssen Sie die Summenformel von Harnstoff –  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  – kennen. Die molare Masse von Harnstoff (M) berechnen Sie aus den relativen Atommassen.

Ein Mol Harnstoff hat daher die molare Masse

$$M(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}) = 1 \cdot M_{\text{C}} + 4 \cdot M_{\text{H}} + 2 \cdot M_{\text{N}} + 1 \cdot M_{\text{O}} = (1 \cdot 12 \text{ g}) + (4 \cdot 1 \text{ g}) + (2 \cdot 14 \text{ g}) + (1 \cdot 16 \text{ g}) = 60 \text{ g/mol.}$$

Durch einen einfachen Dreisatz ergibt sich, dass 0,45 mol Harnstoff eine Masse von 27 g haben ( $60 \text{ g/mol} \times 0,45 \text{ mol} = 27 \text{ g}$ ).

**Lösung:** 27 g

## Rechenbeispiel 2

Ein Diabetespatient hat in 24 Stunden 5 Liter Urin gesammelt. Die Glucosekonzentration im Sammelurin beträgt  $20 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ . (Atommassen: H = 1, C = 12, O = 16.) Wie viel Glucose in Gramm hat der Patient in 24 Stunden über den Urin ausgeschieden?

**Lösungsweg:** Die molare Masse von Glucose berechnen Sie aus den relativen Atommassen. Die Summenformel von Glucose ist  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Die molare Masse beträgt also:

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = (6 \cdot 12 \text{ g/mol}) + (12 \cdot 1 \text{ g/mol}) + (6 \cdot 16 \text{ g/mol}) = 180 \text{ g/mol.}$$

Insgesamt hat der Patient  $5 \text{ l} \cdot 20 \text{ mmol l}^{-1} = 100 \text{ mmol}$  Glucose verloren. Diese 100 mmol (= 0,1 mol) Glucose wiegen 18 g ( $180 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ mol} = 18 \text{ g}$ ).

**Lösung:** 18 g

## Rechenbeispiel 3

Der Körper eines 70 kg schweren Mannes enthält etwa 50 l  $\text{H}_2\text{O}$ . Nimmt dieser Mann eine 20-mg-Tablette eines wasserlöslichen Medikaments (molare Masse =  $200 \text{ g mol}^{-1}$ ), verteilt dieses sich im gesamten Körperwasser. Wie hoch ist dann die Konzentration des Arzneimittels im Körperwasser?

**Lösungsweg:** Zunächst berechnet man die Stoffmenge, die in der Tablette enthalten ist.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{20 \text{ mg}}{200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{0,02 \text{ g}}{200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0001 \text{ mol} = 0,1 \text{ mmol}$$

Dann berechnet man die Stoffmengenkonzentration:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,1 \text{ mmol}}{50 \text{ l}} = 0,002 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} = 2 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

**Lösung:**  $2 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

## Rechenbeispiel 4

Angenommen, das Blut einer Patientin enthielte  $c = 10 \text{ mmol l}^{-1}$  Eisen (Atommasse:  $56 \text{ u} = 56 \text{ g/mol}$ ), gebunden an Häm. Wie viel mg Eisen würde die Patientin verlieren, wenn sie, z. B. durch eine Blutabnahme, 10 ml Blut verlöre?

**Lösungsweg:** 1 Liter Blut enthält 10 mmol Eisen. 10 ml Blut enthalten dann 0,1 mmol Eisen (Dreisatz!). Es ergibt sich:

$$0,1 \text{ mmol} \cdot 56 \text{ g mol}^{-1} = 0,1 \text{ mmol} \cdot 0,056 \text{ g mmol}^{-1} = 0,0056 \text{ g} = 5,6 \text{ mg}$$

**Lösung:** 5,6 mg

**Massenprozent.** Manchmal wird die **Konzentration von Lösungen** auch in (Massen-)Prozent angegeben. Eine **physiologische Kochsalzlösung** ist eine **0,9%ige NaCl-Lösung**, das heißt, es muss zur Herstellung 0,9 g NaCl pro 100 g Kochsalzlösung eingewogen werden.

## LERNTIPP

In der Prüfung müssen Sie immer wieder Stoffmengen und Stoffmengenkonzentrationen berechnen. Sehen Sie sich die Formeln daher genau an.

Hilfreich ist auch, wenn Sie den Dreisatz sicher beherrschen und Einheiten ineinander umrechnen können.

## FAZIT – DAS MÜSSEN SIE WISSEN

- ! Ein Mol eines Stoffes enthält  $6,02 \cdot 10^{23}$  Teilchen.
- ! Beim **Aufstellen chemischer Reaktionsgleichungen** muss berücksichtigt werden, dass die **Anzahl der einzelnen Atome** und die **Summe der Ladung** auf beiden Seiten der Gleichung übereinstimmen. Üben Sie das!
- !!! Zur Berechnung der **molaren Massen** von Element-, Molekül- oder Ionenverbindungen werden die **relativen Atommassen** der enthaltenen Elemente entsprechend ihrer Zusammensetzung **addiert**.
- !!! Die **molare Masse M** berechnet sich aus dem Quotienten aus der Masse m und der Stoffmenge n (Einheit:  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$$M = \frac{m}{n}$$

- !! Das Volumen eines idealen Gases berechnet sich aus dem Faktor der Stoffmenge und dem Faktor des molaren Normvolumens idealer Gase ( $V_M = 22,4 \text{ l mol}^{-1}$ ).

$$V = n \cdot V_M$$

- !!! Die **Stoffmengenkonzentration c** berechnet sich aus dem Quotienten aus der Stoffmenge n des betrachteten Stoffes und dem Volumen V der Lösung.

$$c = \frac{n}{V_{\text{Lösung}}}$$

- !! Der **Massenanteil** eines Stoffes ist die Masse des Stoffes in Bezug auf die Gesamtmasse des Stoffgemisches.

$$\omega_x = \frac{m_x}{m_{\text{ges}}}$$

- !! Die **Massenkonzentration** ist der Quotient aus der Masse des Stoffes und dem Volumen der Lösung.

$$\rho_x = \frac{m_x}{V_{\text{Lösung}}}$$

## 2.2 Thermodynamik chemischer Reaktionen

Bei einer chemischen Reaktion findet eine Umverteilung von Atomen statt. Neben der stofflichen Veränderung erfolgt auch ein Energieumsatz. Mit diesen energetischen Effekten beschäftigt sich die chemische Thermodynamik.

### 2.2.1 Innere Energie und Enthalpie

Ein System hat eine bestimmte Energie, die man als **innere Energie (U)** bezeichnet und die die Summe aller möglichen Energieformen darstellt. Zur inneren Energie tragen Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen den Atomen, Molekülen oder Ionen und deren kinetische Energie bei.

Die innere Energie ändert sich, wenn vom System **Wärme (Q)** aufgenommen oder abgegeben wird und wenn vom System oder am System **Arbeit (W)** geleistet wird.  $\Delta U$  ist die während der Reaktion aufgetretene Änderung der inneren Energie.

## Reaktionsenthalpie

Ein Prozess, der bei konstantem Volumen ( $V$ ) abläuft, leistet keine mechanische Arbeit. Die Änderung der inneren Energie muss durch Aufnahme oder Abgabe anderer Energiearten erfolgen, bei chemischen Reaktionen ist das meistens die Wärme ( $Q$ ).

Bei konstantem Druck ( $p$ ) kann nur ein Teil der inneren Energie als Wärme abgegeben oder aufgenommen werden, der Rest muss für die Volumenarbeit aufgebracht werden, die für die Veränderung des Volumens des Systems benötigt wird.

Man führt deshalb eine neue Größe ein, die **Enthalpie  $H$** . Es gilt:

$$H = U + pV$$

Für die Enthalpieänderung einer Reaktion bei konstantem Druck gilt also:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

Die von einem System bei konstantem Druck abgegebene Wärme entspricht der Enthalpieabnahme des Systems.

- **$\Delta H > 0$ : endotherme Reaktion;** Reaktion, bei der Wärmeenergie zugeführt wird.
- **$\Delta H < 0$ : exotherme Reaktion;** Reaktion, bei der Wärmeenergie freigesetzt wird.

Wenn das System Energie abgibt, kennzeichnet man das mit einem negativen Vorzeichen. Energiezufuhr erkennt man am positiven Vorzeichen.

### APROPOS

**Einheit der Enthalpieänderung:** Die Enthalpieänderung wird in  $\text{kJ mol}^{-1}$  angegeben. Es handelt sich also um eine molare Reaktionsenthalpie. Gelegentlich findet man auch noch die Angabe  $\text{kcal mol}^{-1}$  (Joule = SI-Einheit für Arbeit, Wärme, Energie;  $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ ).

Es gilt folgender Zusammenhang:  $1 \text{ kcal} = 4,187 \text{ kJ}$ .

Von Enthalpiediagrammen lässt sich sehr schnell ablesen, ob eine Reaktion exo- oder endotherm abläuft (Abb. 2.1).

Die Enthalpie chemischer Substanzen hängt von der Temperatur und dem Druck ab. Deshalb bezieht man sich meist auf Normbedingungen:  $25^\circ\text{C}$  und  $101,3 \text{ kPa}$ , was durch eine hochgestellte Null am Symbol deutlich gemacht wird:  $\Delta H^0$ .

Eine Verbindung kann auf verschiedenen Wegen entstehen. Der **Satz von Hess** besagt, dass die Reaktionsenthalpie vom Reaktionsweg unabhängig ist. Die Reaktionsenthalpien kann man anhand tabellierter Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^0$  ( $f$  = formation) bequem nach der folgenden Gleichung berechnen:

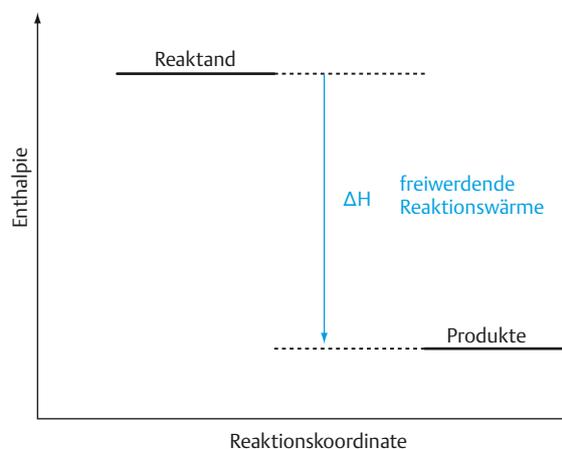
$$\Delta H^0 = \sum \Delta_f H^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H^0 (\text{Edukte})$$

## 2.2.2 Ablauf von Reaktionen

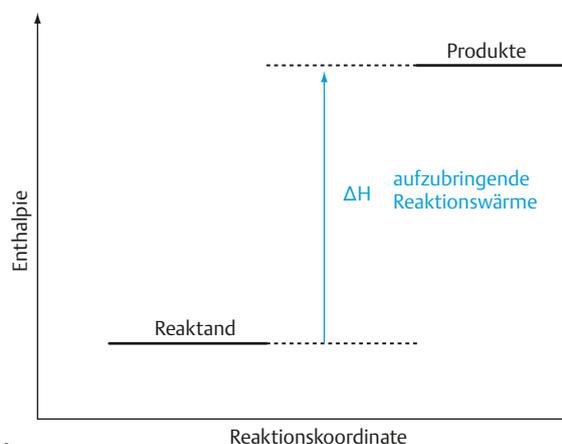
Faktoren, die darüber entscheiden, ob eine Reaktion spontan (freiwillig) abläuft oder nicht, sind sowohl die Zunahme der Unordnung im System (Entropie) als auch die Änderung der Energie (freie Reaktionsenthalpie) eines Systems.

### Entropie

Die **Entropie ( $S$ )** beschreibt den **Ordnungszustand** eines Systems. Ein System strebt immer den maximalen Grad der Unordnung an. Die Zunahme der Entropie kann einen Prozess antreiben. Ein Beispiel ist der **Übergang des Aggregatzustandes von fest über flüssig nach gasförmig**, wobei die **Entropie zunimmt**. Wassermoleküle, die z. B. im festen Eis eine festgelegte Position haben, bewegen sich im flüssigen Wasser ungeordneter. Die maximale Unordnung ist im gasförmigen Zustand erreicht.



a



b

Abb. 2.1 **Enthalpieänderung.** a Bei einer exothermen Reaktion. b Bei einer endothermen Reaktion.

## Freie Enthalpie

Enthalpie und Entropie sind durch die **Gibbs-Helmholtz-Gleichung** miteinander verknüpft. Dadurch ergibt sich eine neue Größe, die eine Aussage über die Freiwilligkeit des Ablaufs von Reaktionen macht.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (T = \text{Temperatur in Kelvin})$$

Die **Änderung der freien Enthalpie ( $\Delta G$ , auch als **freie Reaktionsenthalpie** bezeichnet), beschreibt die Fähigkeit eines Systems, bei Reaktionen Arbeit zu leisten. Wie  $H$  und  $S$  ist auch die **freie Enthalpie  $G$**  (auch: Gibbs-Energie, Gibbs' freie Energie oder freie Energie) eine Zustandsfunktion, die den Anfangs- bzw. den Endzustand einer Reaktion beschreibt. Es gilt:  $\Delta G = G_2 - G_1$ .**

Die Kenntnis der  $\Delta G$ -Werte erlaubt eine Voraussage über die Möglichkeit chemischer Reaktionen. Für geschlossene Systeme gilt:

- **$\Delta G < 0$ : exergone Reaktion;** Reaktion läuft spontan ab,
- **$\Delta G = 0$ :** Reaktion befindet sich im chemischen Gleichgewicht (S. 22),
- **$\Delta G > 0$ : endergone Reaktion;** Reaktion läuft nicht spontan ab.

Nun können wir erklären, warum auch endotherme Reaktionen spontan ablaufen können: Wenn die Entropieänderung nämlich sehr groß ist, kann der Term  $T \Delta S$  größer als  $\Delta H$  werden.  $\Delta G$  hat dann einen negativen Wert, d. h., die Reaktion ist exergon. Anhand der Enthalpie- und Entropieänderungen kann also immer entschieden werden, ob eine Reaktion spontan abläuft oder nicht.

**RECHENBEISPIEL**

Für eine gegebene Reaktion gilt bei Normaldruck:  $\Delta H = 152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\Delta S = 0,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Verläuft die Reaktion bei 1500 K exergon oder endergon?

**Lösung:** Entscheidend dafür, ob eine Reaktion exergon oder endergon abläuft, ist die freie Enthalpie  $\Delta G$ .  $\Delta G$  berechnet sich nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung folgendermaßen:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1500 \text{ K} \cdot 0,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = (152 - 300) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -148 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$\Delta G$  ist in diesem Fall negativ, das bedeutet, dass die Reaktion exergon, also spontan abläuft.

Außerdem gibt es noch die Änderungen der **freien Standardenthalpien:  $\Delta G^0$  und  $\Delta G^0$** .

- $\Delta G^0$  ist die Kraft, die die Reaktion unter Standardbedingungen (Druck 101,325 kPa; Temperatur von 298 K; Konzentration von Reaktanden und Produkten zu Beginn der Reaktion jeweils  $1 \text{ mol l}^{-1}$ ) in Richtung Gleichgewicht treibt.
- $\Delta G^0$  entspricht der Änderung der freien Standardenergie bei pH 7.  $\Delta G^0$  ist sozusagen eine Konstante mit einem für eine bestimmte Reaktion charakteristischen Wert. Die tatsächliche Änderung der freien Enthalpie,  $\Delta G$ , ist dagegen eine Funktion der tatsächlich vorhandenen Konzentrationen von Ausgangssubstanzen und Produkten sowie der Temperatur. Nähert sich eine Reaktion dem Gleichgewicht, dann nähert sich  $\Delta G$  null.

Bei der Hydrolyse von ATP in ADP und Phosphat beträgt die freie Energie unter Standardbedingungen ( $\Delta G^0$ ) etwa  $-30 \text{ kJ/mol}$ .

**FAZIT – DAS MÜSSEN SIE WISSEN**

- ! Ist bei einer Reaktion  $\Delta H > 0$ , ist die Reaktion **endotherm** und ihr muss **Wärme zugeführt** werden.
- !! Ist bei einer Reaktion  $\Delta H < 0$ , dann ist die Reaktion exotherm.
- ! Die **freie Enthalpie** lässt sich mithilfe der **Gibbs-Helmholtz-Gleichung** berechnen:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Ist  $\Delta G < 0$ , verläuft die Reaktion **exergon**.

- ! Bei der **Hydrolyse** von ATP in ADP und Phosphat beträgt die **Gibbs' freie Energie** unter Standardbedingungen ( $\Delta G^0$ ) etwa  $-30 \text{ kJ/mol}$ .

**Gekoppelte Reaktionen**

Es gibt viele Beispiele für Reaktionen, bei denen Reaktionsfolgen auftreten: Aus A entsteht B, dieses reagiert dann gleich weiter zu C. Solche Reaktionen sind miteinander gekoppelt:

- Teilreaktion 1:  
 $A \rightarrow B: \Delta G_1^0$
- Teilreaktion 2:  
 $B \rightarrow C: \Delta G_2^0$
- Gesamtreaktion:  
 $A \rightarrow C: \Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$

Die freie Enthalpie der Gesamtreaktion erhält man als Summe der  $\Delta G$ -Werte der Teilreaktionen. Wenn also eine Teilreaktion endergon, die andere aber stark exergon verläuft, kann  $\Delta G^0$  der Gesamtreaktion kleiner als null, also exergon, werden. Das bezeichnet man als **Kopplung von Reaktionen**. Sie ist für den **Stoffwechsel der Zelle** von großer Bedeutung, z. B. bei der Übertragung von Phosphatgruppen.

**APROPOS**

**Beispiel:** Acetylphosphat überträgt die Phosphatgruppe auf ADP (Adenosindiphosphat) in zwei Teilschritten:

- Teilreaktion 1:  
**Acetylphosphat  $\rightarrow$  Acetat + Phosphat**  
 $\Delta G_1^0 = -42 \text{ kJ mol}^{-1}$

- Teilreaktion 2:  
**ADP + Phosphat  $\rightarrow$  ATP**  
 $\Delta G_2^0 = +30 \text{ kJ mol}^{-1}$

- Gesamtreaktion:  
**Acetylphosphat + ADP  $\rightarrow$  Acetat + ATP**  
 $\Delta G^0 = -12 \text{ kJ mol}^{-1}$

Eine Addition der  $\Delta G^0$ -Werte liefert einen negativen Wert für die Gesamtreaktion.

**2.2.3 Thermodynamisches Gleichgewicht**

Das chemische Gleichgewicht ist ein dynamischer Zustand, bei dem genauso viele Substrate in Produkt umgesetzt werden wie umgekehrt. Die Gleichgewichtslage verändert sich nicht.

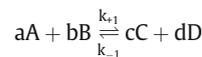
Zerfall und Bildung verlaufen gleich schnell. Dieses Gleichgewicht wird in der Reaktionsgleichung durch einen Doppelpfeil markiert (Abb. 2.2). Im Gleichgewicht überwiegt oft eine Komponente (Reaktanden oder Produkte). Dies wird manchmal durch einen etwas dickeren Pfeil in der Reaktionsgleichung gekennzeichnet.

**Massenwirkungsgesetz**

Eine quantitative Beschreibung des Gleichgewichts ist durch das **Massenwirkungsgesetz** (MWG) möglich. Es lautet für die in Abb. 2.2 dargestellte Bildung eines Esters aus Essigsäure und Ethanol:

$$K = \frac{[\text{Ester}][\text{Wasser}]}{[\text{Essigsäure}][\text{Ethanol}]}$$

Die Stoffmengenkonzentrationen sind die Konzentrationen im Gleichgewicht. Im Gleichgewicht reagieren genauso viele Substrate zu Produkt wie umgekehrt – die **Geschwindigkeit der Hinreaktion** ist **gleich** der **Geschwindigkeit der Rückreaktion** – und der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten entspricht der **Gleichgewichtskonstanten K**. Allgemein gilt:



Für diese Reaktion lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_{+1}}{k_{-1}}$$

( $k_{+1}$ : Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion,  $k_{-1}$ : Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion)

Die stöchiometrischen Faktoren a, b, c und d treten als Exponenten der Konzentrationen auf. (Für Gasreaktionen verwendet man bei der Aufstellung des Massenwirkungsgesetzes gewöhnlich die Partialdrücke.)

- **$K \gg 1$ :** Reaktion läuft nahezu vollständig in Richtung der Endprodukte ab.
- **$K = 1$ :** auf beiden Seiten liegen die Reaktionsteilnehmer in gleichen Konzentrationen vor.
- **$K \ll 1$ :** Reaktion läuft praktisch nicht ab.



Abb. 2.2 Bildung und Zerfall des Essigsäureethylesters – ein chemisches Gleichgewicht.

Wenn keine Standardbedingungen vorliegen, lässt sich die freie Reaktionsenthalpie mithilfe folgender Gleichung berechnen:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \Delta G^0 + R T \ln K$$

( $R$  = Gaskonstante [ $8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ];  $T$  = Temperatur in Kelvin)

Im Gleichgewicht ist  $\Delta G = 0$ . Dadurch vereinfacht sich die Gleichung so, dass man die Änderung der freien Standardenthalpie (die freie **Standardreaktionsenthalpie**) aus der **Gleichgewichtskonstanten** ermitteln kann:  $\Delta G^0 = -R T \ln K$

### Prinzip des kleinsten Zwanges

Es ist natürlich nicht sehr effektiv, Reaktionen durchzuführen, wenn die Gleichgewichtslage sehr ungünstig ist, also die Konzentration der gesuchten Reaktionsprodukte im Gleichgewicht sehr niedrig ist. Die Gleichgewichtslage und damit die Ausbeute an erwünschtem Produkt kann aber beeinflusst werden durch:

- Änderung der Konzentrationen bzw. der Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer
- Temperaturänderung
- Druckänderung bei Reaktionen, in denen sich die Stoffmenge der gasförmigen Reaktionspartner ändert

Das Gleichgewicht verschiebt sich und es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein, sodass der äußere Zwang vermindert wird.

Durch kontinuierliche **Konzentrationserhöhung** eines **Ausgangsstoffes (Reaktand)** verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Endprodukte. Dies geschieht auch, wenn ein **Endprodukt ständig aus dem Gleichgewicht entfernt** wird.

#### LERNTIPP

Machen Sie sich klar, wie die Verschiebung des Gleichgewichts funktioniert und welche Konzentration man im konkreten Fall wie verändern muss, um z. B. die Ausbeute an Produkt zu erhöhen. Spielen Sie den Fall an der Reaktion Essigsäure + Alkohol  $\rightleftharpoons$  Ester + Wasser durch.

**Temperaturveränderungen** beeinflussen den Wert der **Gleichgewichtskonstanten**. Eine Erhöhung führt bei exothermen chemischen Reaktionen zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Ausgangsstoffe, bei endothermen Reaktionen in Richtung der Endprodukte. Bei Reaktionen mit Stoffmengenänderung der gasförmigen Komponente verschiebt sich durch Druckerhöhung das Gleichgewicht in Richtung der Seite mit der geringeren Stoffmenge.

#### APROPOS

**Medizinische Bedeutung des Massenwirkungsgesetzes:** Das Massenwirkungsgesetz spielt in der Medizin eine große Rolle bei der Besetzung von Rezeptoren durch Substanzen. Bei der Konkurrenz um dieselben Bindungsstellen ist die Substanz mit der höchsten Konzentration wirksam, sofern sich die Affinitäten nicht drastisch unterscheiden. Das muss bei der Dosierung von Medikamenten bedacht werden. Das MWG spielt aber auch beim Schutzmechanismus eine Rolle: Bei Havarien in Kernkraftwerken besteht durch radioaktive Strahlung die Gefahr der Aufnahme von radioaktivem Iod in der Schilddrüse. Als Gegenmaßnahme kann die Einnahme von Kaliumiodidtabletten angeordnet werden, die in der angegebenen Dosierung zu einer Sättigung der Schilddrüse führen und dadurch die Aufnahme des radioaktiven Iods verhindern.

## 2.3 Kinetik chemischer Reaktionen

### 2.3.1 Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung

In der Reaktion  $A \rightarrow B$  wird A verbraucht, die Konzentration nimmt also ab. Es entsteht B, dessen Konzentration zunimmt (Abb. 2.3). Ein Maß für die Konzentrationsänderungen während einer Reaktion ist die **Reaktionsgeschwindigkeit v**. Je weiter die Reaktion fortgeschritten ist, umso langsamer ändern sich die Konzentrationen, d. h., die **Reaktionsgeschwindigkeit wird geringer** und die Geschwindigkeit der Produktbildung nimmt ab (Ausnahmen sind Reaktionen nullter Ordnung).

Allgemein lautet die Geschwindigkeitsgleichung:

$$v = k [A]^m [B]^n$$

Diese Beziehung wird auch als **Zeitgesetz** bezeichnet. Die **Geschwindigkeitskonstante k** ist u. a. von der Temperatur abhängig. Sie ist eine für jede Reaktion charakteristische Größe. k bleibt während des gesamten Reaktionsverlaufes **konstant**.

Die Summe der Exponenten m und n gibt die **Reaktionsordnung** an. Sie lässt sich grundsätzlich nicht aus der Reaktionsgleichung ermitteln, sondern kann nur experimentell bestimmt werden. Welche Konzentrationen mit welchen Exponenten in die Geschwindigkeitsgleichung eingehen, hängt von den einzelnen, nacheinander ablaufenden Reaktionsschritten oder Elementarreaktionen ab. Die langsamste Elementarreaktion bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion.

Man unterscheidet bei der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit folgende Typen:

**Reaktion erster Ordnung.** Die Reaktion  $A \rightarrow B$  ist nur von  $[A]$  (= Konzentration von A) abhängig. Die Reaktionsgeschwindigkeit v wird durch die Differenzialgleichung

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

beschrieben, bei der das negative Vorzeichen die Abnahme der Ausgangsverbindung anzeigt. Es gilt:

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

Die Halbwertszeit dieser Reaktionen, also die Zeitspanne bis zur Verminderung der Konzentration des Ausgangsstoffes auf die Hälfte, ist konstant und berechnet sich aus der Geschwindigkeitskonstanten wie in der folgenden Gleichung angegeben, z. B. beim radioaktiven Zerfall (S. 7).

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

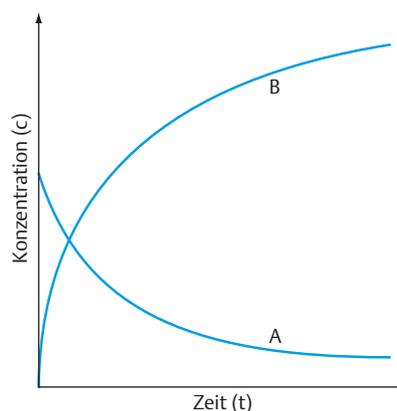


Abb. 2.3 Veränderung der Konzentration von Ausgangsprodukt A und Endprodukt B in Abhängigkeit von der Zeit t.

**Reaktion zweiter Ordnung.** Zwei Ausgangssubstanzen A und B reagieren miteinander zu C und D ( $A + B \rightarrow C + D$ ) und die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von [A] und [B], der Konzentration der Stoffe A und B in der ersten Potenz, ab (möglich ist auch eine Abhängigkeit von der Konzentration eines Stoffes in der zweiten Potenz). Für die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  gilt:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k [A][B]$$

Reaktionen zweiter Ordnung können reversibel und auch irreversibel sein.

**Reaktion pseudoerster Ordnung.** Liegt bei der Reaktion  $A + B \rightarrow C + D$  die Ausgangssubstanz B im Überschuss vor, ändert sich [B] im Vergleich zu [A] kaum. [B] hat also keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sie hängt nur von [A] ab. Man kann dann vereinfacht sagen:

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

**Reaktion nullter Ordnung.** Die Reaktion ist nicht von den Konzentrationen der Reaktanden abhängig. Die Reaktion nullter Ordnung tritt bei enzymkatalysierten Reaktionen auf, wenn das Substrat in sehr hoher Konzentration vorliegt und die Enzyme in dem betrachteten Zeitintervall immer gesättigt sind. Für die Reaktion nullter Ordnung gilt:

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

Bei diesen Reaktionen nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion über die Zeit nicht ab.

### Aktivierungsenergie

Teilchen reagieren bei einem Zusammenstoß erst dann, wenn sie eine bestimmte Mindestenergie besitzen. Dies ist jedoch üblicherweise nur bei einem sehr kleinen Anteil der Teilchen der Fall. Dieser Anteil nimmt exponentiell mit der Temperatur zu. Die notwendige Mindestenergie ist die **Aktivierungsenergie  $E_a$**  (auch als **freie Aktivierungsenthalpie** bezeichnet) einer Reaktion und stellt eine reaktionsspezifische Größe dar.

Das Zuführen von Aktivierungsenergie sagt nichts darüber aus, ob eine Reaktion exergon oder endergon, exotherm oder endotherm verläuft. Hierbei handelt es sich um thermodynamische Aussagen! Die Aktivierungsenergie führt einer ausreichenden Anzahl Teilchen die notwendige Mindestenergie zu, damit die Reaktion überhaupt erst ablaufen kann.

Das Energiediagramm zeigt die Aktivierungsenergie und die Änderung der Reaktionsenthalpie im Reaktionsverlauf (Abb. 2.4). Die Aktivierungsenergie kann man sich als einen Berg vorstellen, den die Teilchen vor der eigentlichen Reaktion erklimmen müssen, bevor sie in das Energietal „stürzen“. Dabei wird Energie (**Gibbs' freie Energie der Reaktion bzw. Reaktionsenthalpie  $\Delta G$** ) frei.

#### LERNTIPP

Schauen Sie sich die Energiediagramme von ein- und mehrstufigen Reaktionen gut an. In der Prüfung sollten Sie erkennen, welcher Punkt dem Übergangszustand entspricht, wo man die Aktivierungsenergie abliest und wie man Gibbs' freie Energie der Reaktion ermittelt. Und Sie müssen eventuell beurteilen, ob es sich um eine exergone bzw. endergone Reaktion oder Teilreaktion handelt.

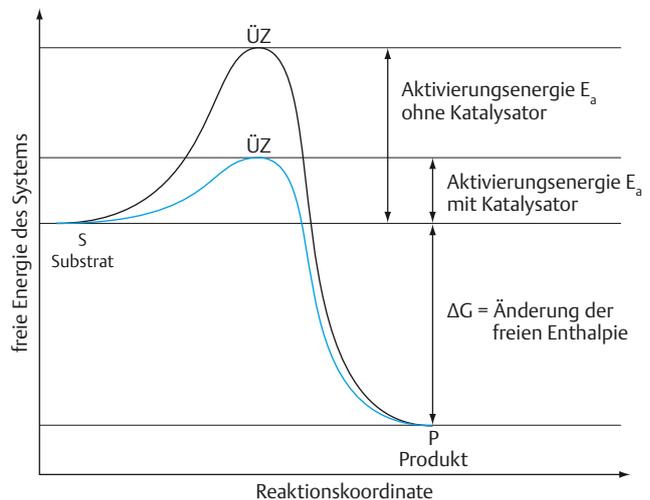


Abb. 2.4 Energiediagramm einer einstufigen exergonen Reaktion. Ein Katalysator beschleunigt den Ablauf der Reaktion, indem er die Aktivierungsenergie herabsetzt (ÜZ = Übergangszustand).

Diese Energiebarriere kann also nur von genügend energiereichen Teilchen überwunden werden. Die **Reaktionsgeschwindigkeit** wird von der Menge an erforderlicher Aktivierungsenergie bestimmt: Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie laufen normalerweise sehr langsam ab, schnell ablaufende Reaktionen haben eine niedrige Aktivierungsenergie. Den Punkt höchster Energie im Reaktionsverlauf bezeichnet man als **Übergangszustand** oder aktivierten Komplex. Im Übergangszustand haben sich die reagierenden Teilchen, die die notwendige Mindestenergie besitzen, optimal genähert. Auf diese Weise tritt eine Wechselwirkung zwischen ihnen ein, die zu neuen Bindungen führt.

Bei einer mehrstufigen Reaktion hat jeder Schritt einen Übergangszustand und eine Aktivierungsenergie. Eine zweistufige Reaktion, bei der der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, hat ein Energieprofil wie in Abb. 2.5 gezeigt.

Bei der in Abb. 2.5 dargestellten Reaktion wird ein **Zwischenprodukt (ZP)** gebildet und es werden **zwei Übergangszustände** durchlaufen ( $\ddot{U}Z_1$  und  $\ddot{U}Z_2$ ). Es handelt es sich um eine **exergone**

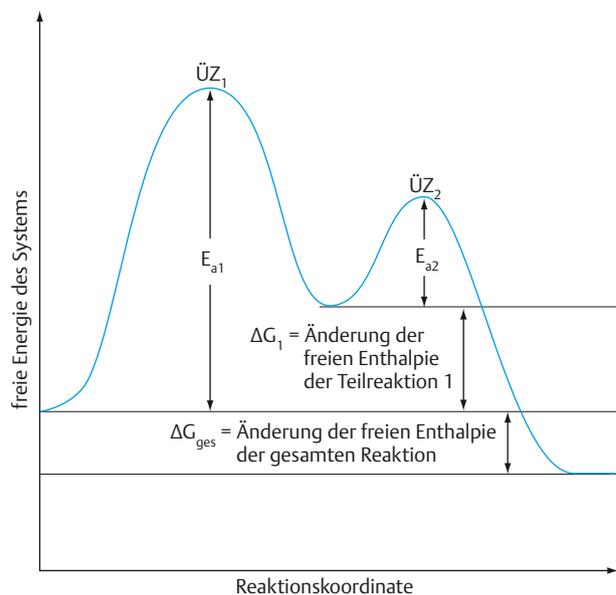


Abb. 2.5 Energiediagramm einer mehrstufigen exergonen Reaktion.

**Reaktion**, da die Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endzustand negativ ist. Das System gibt Energie ab. **Teilreaktion 1** verläuft jedoch **endergon**, das System nimmt Energie auf. Für beide Teilreaktionen ist die Zufuhr von Aktivierungsenergie notwendig.  $E_{a1}$  für Teilreaktion 1 ist höher als  $E_{a2}$  für Teilreaktion 2. Die erste Teilreaktion verläuft daher langsamer als die zweite und ist daher der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion.

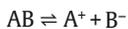
#### APROPOS

Kinetische Betrachtungen spielen auch in der Pharmakologie eine große Rolle, so beschäftigt sich die **Pharmakokinetik** beispielsweise speziell mit dem Verhalten von Arzneimitteln und Giften im Organismus und trägt so u. a. zur Entwicklung von Retard- und Depotarzneimitteln bei. Bei diesen Arzneiformen wird der Wirkstoff möglichst konstant über einen längeren Zeitabschnitt freigesetzt. Die Depotwirkung wird erzielt durch zunächst unwirksame, erst im Körper aktivierte Vorstufen des Mittels oder durch bestimmte Bindungsformen der Wirkstoffe oder – bei oral verabreichten Präparaten – z. B. durch verschieden lösliche Überzüge.

## 2.4 Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt

**Löslichkeit.** Als Löslichkeit bezeichnet man die Höchstmenge eines Stoffes, die bei einer gegebenen Temperatur in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst werden kann. Wenn eine Lösung die höchstmögliche Stoffmenge enthält, ist sie gesättigt. Lösungen eines Feststoffes sind dann gesättigt, wenn ein fester Bodenkörper mit der Lösung im Gleichgewicht steht. Das Gleichgewicht zwischen dem Bodenkörper und dem festen Stoff kann im Fall eines Salzes folgendermaßen formuliert und dargestellt werden (Abb. 2.6):

Bodenkörper  $\rightleftharpoons$  Ionen in Lösung



**Löslichkeitsprodukt.** Da Bodenkörper und Lösung **elektrisch neutral** sein müssen, geht immer die gleiche Anzahl Kationen und Anionen in Lösung. Im Gleichgewicht werden ebenso viele Ionen aus der Lösung paarweise im Gitter eingebaut, wie aus dem Gitter Ionen in Lösung gehen.

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erhält man unter der Voraussetzung, dass der feste Bodenkörper keinen Einfluss auf das Gleichgewicht hat, folgende Beziehung für das Salz AB:

$$[A^+][B^-] = K_L$$

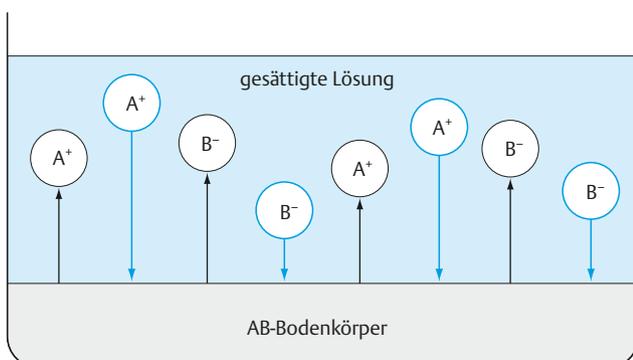


Abb. 2.6 Schematische Darstellung des Gleichgewichts in einer gesättigten Salzlösung.

$K_L$  ist das Löslichkeitsprodukt des Stoffes AB und wie jede Gleichgewichtskonstante **temperaturabhängig**. Im Gleichgewicht ist also bei gegebener Temperatur das Produkt der Ionenkonzentrationen konstant.

Das **Löslichkeitsprodukt** gibt die **maximale Löslichkeit** eines Salzes an. **Überschreitet die Konzentration des Salzes das Löslichkeitsprodukt, fällt es als Feststoff aus.** Je kleiner das Löslichkeitsprodukt ist, umso schwerer löst sich das Salz.

#### RECHENBEISPIELE

##### Rechenbeispiel 1

Für eine gesättigte Lösung lassen sich die Ionenkonzentration und die Masse des gelösten Stoffes folgendermaßen ausrechnen:  $BaSO_4$  hat das Löslichkeitsprodukt  $K_L = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$  (25 °C). Die Ionenkonzentrationen der Barium- und der Sulfationen müssen wegen der Elektroneutralität  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  betragen.

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Wenn je  $10^{-5} \text{ mol}$  Barium- und Sulfationen in einem Liter gelöst sind, folgt stöchiometrisch zwangsläufig daraus, dass  $10^{-5} \text{ mol}$  Bariumsulfat in Lösung gegangen sein müssen. Nach den Angaben zur Berechnung von Massen oder Volumina (S. 16) der Reaktionsteilnehmer lässt sich nun auch die gelöste Masse Bariumsulfat ermitteln:

$$n = c \cdot V = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 1 \text{ l} = 10^{-5} \text{ mol}$$

$$m = n \cdot M_{BaSO_4} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot 233 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 2,33 \text{ mg}$$

In einem Liter Bariumsulfatlösung sind also nur 2,33 mg  $BaSO_4$  gelöst.

##### Rechenbeispiel 2

Silberchlorid ( $AgCl$ ) wird im Überschuss zu einem Liter Wasser gegeben. Die Silberchloridlösung ist gesättigt, der Überschuss an Silberchlorid verbleibt als Bodensatz. In der Lösung befinden sich etwa  $10 \mu\text{mol}$  Chloridionen (Atommassen:  $Ag = 108$ ,  $Cl = 35$ ). Wie viel Gramm Silberchlorid sind in Lösung gegangen?

**Lösungsweg:** Um die korrekte Lösung zu finden, müssen Sie sich klarmachen, dass immer die gleiche Zahl von Kationen und Anionen in Lösung geht. Die Stoffmenge an Chloridionen in der Lösung entspricht also der Stoffmenge an Silberchlorid, die in Lösung gegangen ist. Von dieser Stoffmenge, also  $10 \mu\text{mol}$  Silberchlorid, müssen Sie dann nur noch die molare Masse bestimmen.

$$m = n \cdot M_{AgCl} = 10 \mu\text{mol} \cdot (108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = 0,0001 \text{ mol} \cdot 143 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0143 \text{ g} = 1,43 \text{ mg}$$

**Lösung:** 1,43 mg

#### LERNTIPP

Machen Sie sich klar, was das Löslichkeitsprodukt bedeutet. Für die Berechnungen sollten Sie auch im Umgang mit molaren Massen, Stoffmengen und Konzentrationen fit sein.

Auf Salze der Zusammensetzung  $AB_2$  oder  $A_2B_3$  ist das Massenwirkungsgesetz analog anwendbar, wobei darauf zu achten ist, dass die **Koeffizienten** der Reaktionsgleichungen im MWG als Exponenten der Konzentrationen auftreten. Das ist auch bei der Einheit von  $K_L$  zu berücksichtigen.

