

Chemische Reaktionen, Energetik und Kinetik

2.1 Chemische Reaktionen und Stöchiometrie – 14

2.1.1 Zusammenfassung – 14

2.1.2 Aufgaben und Lösungen – 14

2.2 Energetik und Kinetik – 18

2.2.1 Zusammenfassung – 18

2.2.2 Aufgaben und Lösungen – 19

Chemische Reaktionen werden über Reaktionsgleichungen und das Massenwirkungsgesetz exakt beschrieben. Damit sind Stoffmengen-, Massen- und Volumenverhältnisse der Edukte und Produkte quantitativ vorhersagbar. Dies ist für eine sichere Umsetzung chemischer Reaktionen in einem Labor unverzichtbar. Jede Reaktion ist aber auch mit einer Änderung der energetischen Situation verbunden. Die Thermodynamik erlaubt es, diese Energieänderungen zu berechnen. Auch die gesamte Bioenergetik unseres Stoffwechsels gehorcht diesen Gesetzen. Da diese energetische Betrachtung aber unabhängig vom Reaktionsverlauf (»Mechanismus«) ist, muss man hier die Reaktionskinetik zu Hilfe nehmen. In der Medizin finden sich diese Prinzipien in der Pharmakokinetik wieder, was anhand vieler Beispiele mit pharmakologischem Hintergrund gezeigt wird.

2.1 Chemische Reaktionen und Stöchiometrie

2.1.1 Zusammenfassung

Reaktionsgleichungen

Edukte → Produkte, »→«: Reaktionspfeil

Stöchiometrie

- Molare Masse M (früher: »Molmasse«)
- Stoffmenge n
- Masse m
- Dichte d , Volumen V
- Konzentration c

Gleichgewichtsreaktionen

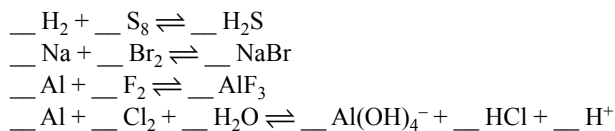
- Beschreibung über das Massenwirkungsgesetz (MWG): »Produkt der Produktkonzentrationen geteilt durch Produkt der Eduktkonzentrationen«
- Stöchiometrische Koeffizienten als Exponenten
- Beeinflussung des Gleichgewichts durch Druck und Konzentration

2.1.2 Aufgaben und Lösungen

GK 3.1.2

■ Aufgabe: Stöchiometrie

Ergänzen Sie in folgenden chemischen Reaktionen die stöchiometrischen Koeffizienten:



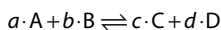
■ Lösungshinweis

- ▶ $8 \text{H}_2 + \text{S}_8 \rightleftharpoons 8 \text{H}_2\text{S}$
- ▶ $2 \text{Na} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NaBr}$
- ▶ $2 \text{Al} + 3 \text{F}_2 \rightleftharpoons 2 \text{AlF}_3$
- ▶ $2 \text{Al} + 3 \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 6 \text{HCl} + 2 \text{H}^+$

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

$$d = \frac{m}{V}$$

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

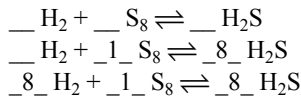


$$\frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b} = K$$

■ Lösung

Wichtig sind die Bilanzen: Atombilanz, Ladungsbilanz.

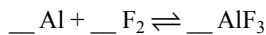
Rechts und links vom Reaktionspfeil muss die gleiche Anzahl der einzelnen Elemente und Ladungen vorliegen. S_8 muss 8 H_2S ergeben.



Für 8 H_2S braucht man 8×2 H-Atome.

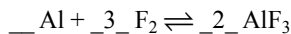
Kontrolle Atome links: 16 H, 8 S, rechts dito!

Die nächste Aufgabe geht genauso, Ausgangspunkt ist hier F_2 .

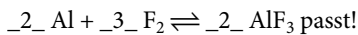


$F_2 \rightarrow AlF_3$

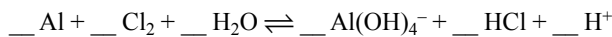
2 Fluoratomme des F_2 müssen 3 F-Atome im AlF_3 ergeben. Hier kommt wieder das kleinste gemeinsame Vielfache (kgV) zum Einsatz, hier 6 in Form von 3 F_2 und 2 AlF_3 .



Bilanz der Al-Atome und Kontrolle

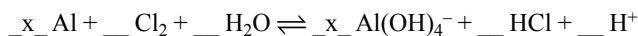


Jetzt wird es etwas schwieriger:



Da können wir mal richtig mathematisch rangehen:

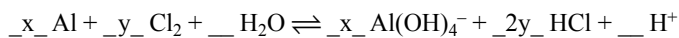
Reaktionsgleichung verknüpft Atome gleicher Sorte, das heißt, aus x Al müssen x $Al(OH)_4^-$ werden, die Al-Atome können ja sonst nirgend woanders hin!



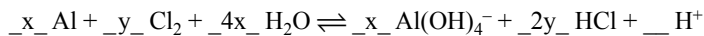
Ähnliches gilt für die Chloratome:

2y Cl-Atome auf jeder Seite der Reaktionsgleichung:

$y Cl_2 \rightarrow 2y HCl$



Jetzt sind die O-Atome dran: $Al(OH)_4^-$ benötigt 4 O, die ihrerseits aus 4 Wassermolekülen stammen müssen. Da ja eventuell x $Al(OH)_4^-$ -Moleküle rauskommen, werden entsprechend 4 Wassermoleküle benötigt.

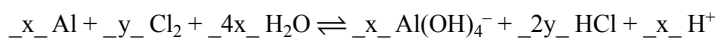


$4x H_2O \rightarrow Al(OH)_4^-$

Ein Koeffizient fehlt noch, der für das H^+ . Das erfordert jetzt die Bilanzen:

x $Al(OH)_4^-$ muss x H^+ ergeben, die Ladungen müssen sich ausgleichen.

Ladungsbilanz



Atombilanz

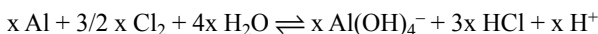
Der Rest müsste sich jetzt über die Atombilanzen ergeben:

x Al	x Al
2y Cl	2y Cl
4x H ₂ O = 4x O	4x Al(OH) ₄ ⁻ = 4x O
4x H ₂ O = 8x H	4x + 2y + x H-Atome

Die ersten 3 Bilanzen passen schon, letztere ergibt eine Beziehung zwischen x und y:

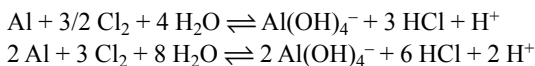
$$8x = 5x + 2y \text{ bzw. } y = 3/2 x$$

Das in die Reaktionsgleichung einsetzen:



Stöchiometrische Koeffizienten
werden immer ganzzahlig dargestellt
→ alles × 2

oder nach Kürzen von x, taucht ja überall auf:



Mehr formale Stöchiometrie gibt es dann noch später, vor allem bei den Redoxaufgaben (► Abschn. 5.2).

GK 3.2.1, 3.2.2

■ Aufgabe: Reaktionswärme

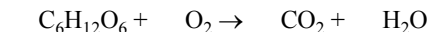
Ein Zucker der Formel C₆H₁₂O₆ wird in einer Sauerstoffatmosphäre vollständig zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt, dabei wird -2815 kJ mol⁻¹ Energie frei. Wie viel Gramm Zucker müssen Sie verbrennen, um einen Wärmebetrag von 8445 kJ zu erzeugen [M(C) = 12, M(H) = 1, M(O) = 16 g mol⁻¹]?

■ Lösungshinweis

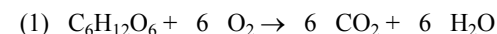
► 540 g

■ Lösung

Was für Atome und Ladungen gilt, gilt auch für Energien. In Summe muss sich alles ausgleichen, daher braucht man als Erstes die Reaktionsgleichung:



Die 6 C-Atome im Zucker links müssen sich in 6 CO₂-Molekülen rechts wiederfinden, die 12 H-Atome im Zucker werden zu Wasser, das heißt zu 6 H₂O. Die O₂-Moleküle müssen dann die Bilanz ausgleichen:



(Das war jetzt in Kurzform das gleiche Vorgehen wie bei der vorherigen Aufgabe!)

Energiebilanz

1 mol Zucker liefert -2815 kJ, das heißt, es müssen $\frac{-8445}{-2815} = 3$ mol verbrannt werden. Die molare Masse (M) des Zuckers beträgt:

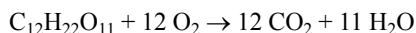
$$6 \cdot M(\text{C}) + 12 \cdot M(\text{H}) + 6 \cdot M(\text{O}) = 180 \text{ g.}$$

Da 3 mol verbrannt werden müssen, wären das $3 \cdot 180 \text{ g} = 540 \text{ g}$.

■ Aufgabe: Stöchiometrie

GK 3.1

Die Gleichung für die Verbrennung von **Saccharose** mit Sauerstoff lautet:



Wie viel g bzw. mL CO_2 werden bei der Verbrennung eines Gramms Saccharose frei. Wie viel g bzw. mL Sauerstoff benötigt man hierfür? [$M(\text{C}) = 12$, $M(\text{H}) = 1$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$, $d_{\text{CO}_2} = 1,977 \text{ kg m}^{-3}$, $d_{\text{O}_2} = 1,429 \text{ kg m}^{-3}$]

■ Lösungshinweis

► 1,54 g; 779 mL

► 1,12 g; 784 mL

■ Lösung

Die Lösung ergibt sich über Stoffmengen. Aus der Stöchiometrie erkennt man, dass die Verbrennung von 1 mol Saccharose 12 mol O_2 benötigt und 12 mol Kohlendioxid liefert.

$$n_{\text{Saccharose}} = \frac{m}{M} = \frac{1 \text{ g}}{(12 \cdot 12 + 22 \cdot 1 + 11 \cdot 16) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Analyse Stöchiometrie

$$n_{\text{Sauerstoff}} = n_{\text{Kohlendioxid}} = 12 \cdot n_{\text{Saccharose}} = 35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Stoffmenge Saccharose?
 $n(\text{O}_2)$ und $n(\text{CO}_2)$

Jetzt sind die Stoffmengen bekannt, die am Prozess der Verbrennung von 1 g Saccharose beteiligt sind. Daraus können die benötigten Massen und Volumina berechnet werden. Für die Masse brauchen wir die Werte der molaren Massen: Sauerstoff: 32, CO_2 40 g mol^{-1} .

Für Sauerstoff ergibt sich dann:

$$m = M \cdot n = 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,12 \text{ g}$$

 $n \rightarrow m$ $n \rightarrow V$

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{d} = \frac{1,12 \text{ g}}{1,429 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = \frac{1,12 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{1,429 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 7,84 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$= 7,84 \cdot 10^{-4} (10 \text{ dm})^3 = 7,84 \cdot 10^{-1} \text{ dm}^3 = 7,84 \cdot 10^{-1} \text{ L} = 784 \text{ mL}$$

Hier sind jetzt mal die Einheiten explizit schrittweise umgerechnet worden. Einfacher geht es, wenn man weiß, dass die Dichte in kg m^{-3} identisch ist mit der Dichte in g L^{-1} bzw. mg mL^{-1} .

$$V = \frac{m}{d} = \frac{1,12 \text{ g}}{1,429 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = \frac{1120 \text{ mg}}{1,429 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}} = 784 \text{ mL}$$

Das Volumen ließe sich auch über das allgemeine Gasgesetz berechnen. Können wir ja mal schnell machen und nehmen dabei Raumtemperatur und Normaldruck an (allgemeine Gaskonstante $R = 8,31 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; Übersichten für die Umrechnung der allgemeinen Gaskonstante finden sich z. B.

online oder in Tabellenwerken; die in der Chemie übliche Einheit von R lautet $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$; bei den Aufgaben ist bereits auf die jeweils »günstigste« Einheitenform umgerechnet worden):

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

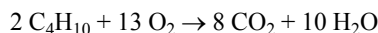
$$V = \frac{n}{p} \cdot R \cdot T = n \cdot \frac{8,31 \frac{\text{kPa} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{101 \text{ kPa}} = n \cdot 24,5 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 858 \text{ mL}$$

Dies zeigt auch mal den Unterschied zwischen idealem und realem Gas: Das reale Gas hat ein kleineres Volumen, da tatsächlich Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen bestehen. Im idealen Gas werden diese vernachlässigt.

GK 3.1.2

■ Aufgabe: Verbrennung

Butan (C_4H_{10}) kann als effizienter Treibstoff eingesetzt werden. Dazu wird es zum Beispiel in einem Raketenmotor vollständig mit flüssigen Sauerstoff verbrannt:



Berechnen Sie den prozentualen Anteil an Kohlenstoff bzw. Wasserstoff im Butan.

Wie viel Kilogramm flüssigen Sauerstoff benötigen Sie zur vollständigen Verbrennung von einem Kilogramm Butan?

■ Lösungshinweis

► 83 %, 17 %; 3,59 kg O_2

■ Lösung

Der erste Teil der Aufgabe ist einfach:

molare Masse Butan = 58 g mol^{-1}

In 1 mol Butan (58 g) sind dann $4 \times 12 \text{ g}$ Kohlenstoff und 10 g Wasserstoff.

Masse der einzelnen Atomsorten
bezogen auf die gesamte Molekül-
masse

$\sum \text{Prozentanteile aller Atome} = 100 \%$

$$\%(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{m(\text{gesamt})} \cdot 100\% = \frac{48}{58} \cdot 100\% = 83\%$$

Da nur C und H im Butan enthalten sind, muss der Rest dann H sein, sprich 17 %.

2.2 Energetik und Kinetik

2.2.1 Zusammenfassung

■ Energetik

Eine Zustandsgröße ist eine physikalische Größe, die ein System makroskopisch beschreibt. Es gibt intensive Zustandsgrößen (= keine Änderung, wenn sich die Größe des Systems ändert; Beispiele: Druck, Temperatur) und extensive Zustandsgrößen (Volumen, Stoffmenge, Entropie).

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschreibt die Spontaneität chemischer Prozesse:

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

Exergon

Endergon

Satz von Hess: Energien sind unabhängig vom Reaktionsweg. Die Reaktionsenergien (Index »R«) können folglich aus den Bildungsenergien (Index »f« = »formation«) berechnet werden:

$$\Delta G_R^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta G_f^0(\text{Edukte})$$

3 Hauptsätze der Thermodynamik: Energieerhaltung, Entropiezunahme und Grenzwert der Entropie

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0$$

■ Kinetik

Reaktionsordnung für die Konzentrationsabnahme einer Komponente A: häufig = 0. Ordnung, 1. Ordnung oder 2. Ordnung $\rightarrow n = 0, 1, 2$

Integrale Zeitgesetze:

0. Ordnung: $[A]_t = [A]_0 - k \cdot t$

1. Ordnung: $[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$

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

Die Halbwertszeit für eine Reaktion 1. Ordnung ist unabhängig von der vorhandenen Konzentration und kann so zur Unterscheidung der Reaktionsordnungen benutzt werden.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

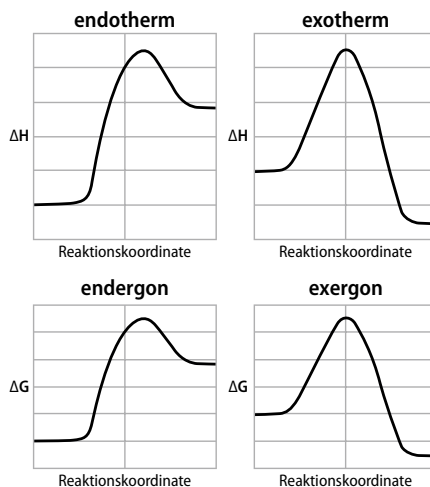
2.2.2 Aufgaben und Lösungen

■ Aufgabe: Energiediagramme

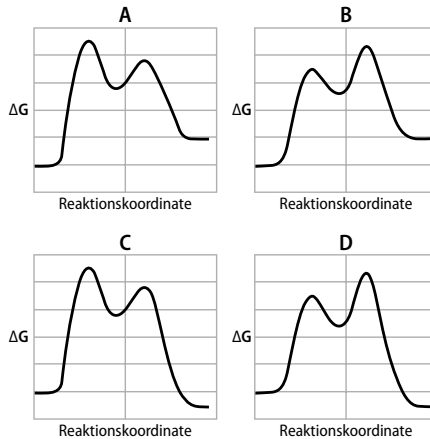
GK 3.2.1, 3.3.2

Skizzieren Sie allgemeine Energiediagramme einstufiger Prozesse, die a1) endotherm, a2) exotherm, a3) endergon, und a4) exergon verlaufen.

■ Lösungshinweis (■ Abb. 2.1)



■ Abb. 2.1



■ Abb. 2.2

■ Lösung

1-stufig bedeutet: nur *ein* Übergangszustand.

»ex...« bedeutet: Produkte sind niedriger als Edukte, die Differenz aus Produkt- und Eduktenergie ist < 0 .

»end...« bedeutet: Produkte sind höher als Edukte, die Differenz aus Produkt- und Eduktenergie ist > 0 .

Die Achsenbeschriftungen sind dann entscheidend für finalen Bezeichnungen:

ΔG : endergon und exergon

ΔH : endotherm und exotherm, »...therm« steht immer für (Reaktions-)Wärme.

ΔG = Gibbs = endergon/exergon

ΔH = »Heat« = endotherm/exotherm

GK 3.2.1, 3.3.2

■ Aufgabe: Energiediagramme

Geben Sie bei den Energiediagrammen A bis D (■ Abb. 2.2) an,

- ob es sich um einen endergonen oder exergonen Prozess handelt und
- welcher Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist.

■ Lösung

Alle Reaktionen sind 2-stufig.

A: endergon, 1. Schritt geschwindigkeitbestimmend

B: endergon, 2. Schritt

C: exergon, 1. Schritt

D: exergon, 2. Schritt

Geschwindigkeitsbestimmend ist der energetisch höchste Übergangszustand.

■ Aufgabe: Spontaneität von Prozessen

Für die Bildung von (flüssigem) Wasser aus den Elementen finden sich für 25 °C folgende Angaben:

$$\Delta H^0 = -286 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^0 = +70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Berechnen Sie ΔG^0 . Ist der Vorgang exergon oder endergon?

■ Lösungshinweis

► -307 kJ mol^{-1} , exergon

■ Lösung

Hier hilft Gibbs-Helmholtz:

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \cdot 70 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \\ &= -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 21 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -307 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ und damit exergon}\end{aligned}$$

■ Aufgabe: Satz von Hess

GK 3.2.1, 3.2.2

Für die Umwandlungen der Substanzen A, B, C und D ineinander wurde gemessen:

$$\begin{aligned}\Delta H_{A \rightarrow B} &= 10 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_{B \rightarrow C} &= 20 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_{A \rightarrow D} &= 70 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Wie viel kcal beträgt $\Delta H_{C \rightarrow D}$?

■ Lösungshinweis

► 40 kJ mol⁻¹

■ Lösung

Für konsekutive Reaktion gilt: Die einzelnen Gleichgewichtskonstanten verhalten sich multiplikativ, die Energien additiv.

Das kann man leicht illustrieren:

$$\Delta G_{\text{ges}}^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \dots = \sum_{i=1}^n \Delta G_i^0$$

$$A \rightleftharpoons B \rightarrow K_1 = \frac{[B]}{[A]}; \Delta G_1 = -R \cdot T \cdot \ln K_1$$

$$B \rightleftharpoons C \rightarrow K_2 = \frac{[C]}{[B]}; \Delta G_2 = -R \cdot T \cdot \ln K_2$$

$$A \rightleftharpoons C \rightarrow K_{\text{ges}} = \frac{[C]}{[A]} = \frac{[B] \cdot [C]}{[A] \cdot [B]} = K_1 \cdot K_2$$

$$\Delta G_{\text{ges}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_1 \cdot K_2) = -R \cdot T \cdot \ln K_1 - R \cdot T \cdot \ln K_2 = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

Da parallel dazu die Gibbs-Helmholtz-Gleichung gilt, kann das direkt auf ΔH übertragen werden. Die Reaktionswärmen ΔH verhalten sich somit ebenfalls additiv, na ja Satz von Hess halt.

Auf die Aufgabe angewendet:

$$\Delta H_{A \rightarrow B} + \Delta H_{B \rightarrow C} + \Delta H_{C \rightarrow D} = \Delta H_{A \rightarrow D}$$

$$\Delta H_{C \rightarrow D} = \Delta H_{A \rightarrow D} - \Delta H_{A \rightarrow B} - \Delta H_{B \rightarrow C} = (70 - 10 - 20) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

■ Aufgabe: Massenwirkungsgesetz und ΔG

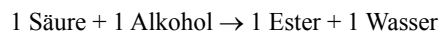
Die Veresterung ist eine klassische Gleichgewichtsreaktion, in der man aus einer Säure und einem Alkohol je ein Molekül Ester und Wasser erhält. In einem Experiment bestimmte man, nachdem das Gleichgewicht erreicht war, die Stoffmenge an erhaltenem Ester. Diese betrug, ausgehend von 1 mol Säure und 1 mol Alkohol, 0,6 mol Ester. Berechnen Sie ΔG^0 dieser Reaktion bei 25 °C (allgemeine Gaskonstante $R = 8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

■ Lösungshinweis

► -2 kJ mol^{-1}

■ Lösung

Auch hier hilft eine Reaktionsgleichung, ohne genauer auf die Details eingehen zu müssen. Folgendes reicht vollkommen:



Was weiß man denn alles?

Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen

Am Start waren 1 mol Säure (»S«) und 1 mol Alkohol (»A«) vorhanden. Im Gleichgewicht ergaben sich daraus 0,6 mol Ester (»E«). Die freie Energie ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz, daher benötigen wir erst mal alle Konzentrationen im Gleichgewicht:

$$K = \frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Säure}] \cdot [\text{Alkohol}]} = \frac{n(\text{E})}{V} \cdot \frac{n(\text{W})}{V} \cdot \frac{V}{n(\text{S})} \cdot \frac{V}{n(\text{A})} = \frac{n(\text{E}) \cdot n(\text{W})}{n(\text{S}) \cdot n(\text{A})}$$

Da sich alle Komponenten ja im gleichen Volumen befinden, kann man jetzt direkt mit den Stoffmengen arbeiten.

Bestimmung der Stoffmengen im Gleichgewicht

Ein Teilchen Säure reagiert mit genau einem Teilchen Alkohol zu einem Molekül Ester und Wasser. Für die 0,6 mol Ester mussten folglich genau 0,6 mol Alkohol/Säure reagieren und gaben auch noch 0,6 mol Wasser. Damit gilt:

$$n(\text{E}) = n(\text{W}) = 0,6 \text{ mol}$$

Da am Anfang je 1 mol Säure/Alkohol da waren und 0,6 mol reagiert haben, folglich »weg« sind, gilt:

$$n(\text{S}) = n(\text{A}) = 1 \text{ mol} - 0,6 \text{ mol} = 0,4 \text{ mol}$$

Der Rest ist einfach:

Berechnung K

$$K = \frac{n(\text{E}) \cdot n(\text{W})}{n(\text{S}) \cdot n(\text{A})} = \frac{0,6 \text{ mol} \cdot 0,6 \text{ mol}}{(1 - 0,6) \text{ mol} \cdot (1 - 0,6) \text{ mol}} = 2,25$$

Berechnung ΔG^0

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K = -8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln 2,25 = -2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Diese Veresterung wäre folglich exergon.

■ Aufgabe: Chemisches Gleichgewicht

GK 3.2, 3.3.1

Sauerstoff wird im Körper an **Myoglobin** gebunden, so zu den Verbraucherzellen transportiert und unterhält dann dort den Zellstoffwechsel.

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{\rightarrow}$ für die Bindung von O_2 an Myoglobin beträgt $2 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für den Rückprozess ist $k_{\leftarrow} = 20 \text{ s}^{-1}$

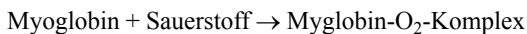
Berechnen Sie ΔG^0 dieser Reaktion bei 25°C (allgemeine Gaskonstante $R = 8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

■ Lösungshinweis

► -34 kJ mol^{-1}

■ Lösung

Wie immer eine Reaktionsgleichung:



$$K = \frac{[\text{Komplex}]}{[\text{M}] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{2 \cdot 10^7 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}}{2 \cdot 10^1 \frac{1}{\text{s}}} = 10^6 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

Berechnung K und daraus ΔG^0

Hier kann man mal einen Moment innehalten und überlegen, ob das alles auch sinnvoll ist, was da so gerechnet wird:

Ist das Ergebnis »chemisch sinnvoll«?

Als Erstes überprüfen wir die Einheit des Ergebnisses, eine reziproke Konzentration. Das passt, da im Massenwirkungsgesetz (MWG) im Zähler eine, im Nenner zwei Konzentrationen stehen, ergibt sich schlussendlich der Kehrwert einer Konzentration.

Passt die Einheit?

Als Zweites prüft man, ob das Ergebnis naturwissenschaftlich sinnvoll ist. Der Zahlenwert des MWG für die Sauerstoffbindung an das Myoglobin ist ziemlich groß. Das bedeutet, dass das Gleichgewicht »rechts« liegt, oder anders ausgedrückt, die Bindung im Komplex ist effizient. Das entspricht schlicht der Alltagserfahrung – das mit dem Atmen klappt ganz gut!

Passt die Größenordnung?

Solche Checks sollten bei allen Rechenaufgaben gemacht werden!

Passt die Einheit? Passt die Größenordnung des Ergebnisses?

Zurück zur Aufgabe:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K = -8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln 10^6 = -34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Das ist mal richtig exergon!

■ Aufgabe: Satz von Hess

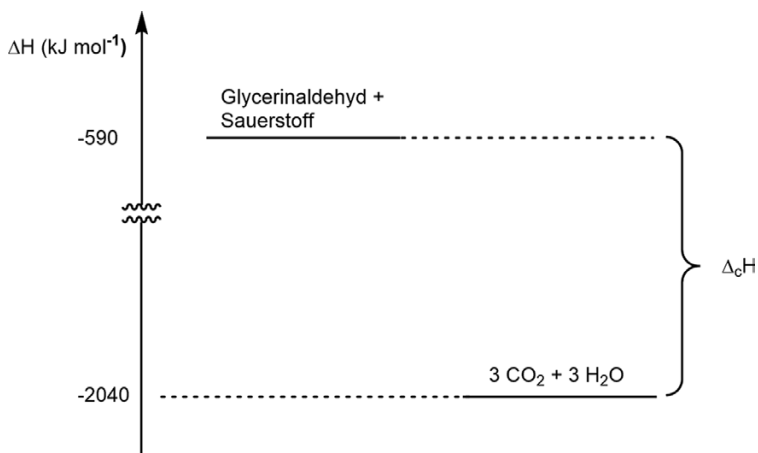
GK 3.2.2, 3.3.2

In einem Bombenkalorimeter wird der Zucker **Glycerinaldehyd** ($C_3H_6O_3$) vollständig zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt. Berechnen Sie die Wärmetönung dieser Reaktion.

Standardbildungsenthalpien: Glycerinaldehyd: -590 ; CO_2 : -395 ; H_2O : -285 kJ mol^{-1} .

■ Lösungshinweis

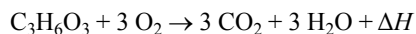
► $-1450 \text{ kJ mol}^{-1}$



■ Abb. 2.3

■ Lösung

Auch hier wird als Erstes die Reaktionsgleichung benötigt und dann gemäß dem Satz von Hess ein Kreisprozess formuliert.



Energien Produkte – Energien Edukte = Reaktionswärme ΔH :

$$\begin{aligned} \Delta H &= 3 \cdot \Delta_f H(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) - 3 \cdot \Delta_f H(\text{O}_2) \\ &= [3 \cdot (-395) + 3 \cdot (-285) - (-590) - 3 \cdot (0)] \text{ kJ mol}^{-1} = -1450 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Anschaulich und hilfreich sind auch hier Energiediagramme, zum Beispiel

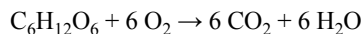
■ Abb. 2.3.

Hier wird auch sofort ersichtlich, dass es sich um eine exotherme Reaktion handelt.

GK 3.2.2

■ Aufgabe: Satz von Hess

Glucose verbrennt exotherm mit Sauerstoff zu CO_2 und Wasser gemäß folgender Gleichung:



Berechnen Sie die Wärmemenge, die bei dieser Reaktion frei wird, unter Verwendung des Satzes von Hess. Die Standard-Bildungsenthalpien $\Delta_f H^\circ$ betragen: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: 1259; O_2 : 0; CO_2 : 394; H_2O : 286 kJ mol⁻¹

■ Lösungshinweis

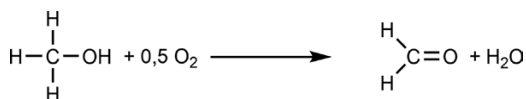
► -2821 kJ mol⁻¹

■ Lösung

Diese Aufgabe ist nur eine Variation der vorhergehenden.

$$1259 \text{ kJ mol}^{-1} + 0 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow 6 \times 394 \text{ kJ mol}^{-1} + 6 \times 286 \text{ kJ mol}^{-1} + E$$

$$E = [1259 - (6 \times 394 + 6 \times 286)] \text{ kJ mol}^{-1} = -2821 \text{ kJ mol}^{-1}$$



■ Abb. 2.4

Da in der Aufgabenstellung schon verraten wurde, dass die Reaktion exotherm ist, sollte das Ergebnis auch tatsächlich negativ sein!

■ Aufgabe: Reaktionsenthalpie

GK 3.2.1

Methanol wird im Körper durch ein Entgiftungsenzymsystem in Formaldehyd umgewandelt (■ Abb. 2.4).

Die Standardbildungsenthalpie ΔH^0 der Verbindungen, die an obiger Reaktion beteiligt sind, lauten:

Methanol	$-239,15 \text{ kJ mol}^{-1}$	Sauerstoff	0 kJ mol^{-1}
Formaldehyd	$-108,6 \text{ kJ mol}^{-1}$	Wasser	$-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

Handelt es sich bei dieser Reaktion um eine exo- oder endotherme Reaktion? Begründen Sie!

■ Lösungshinweis

► Exotherm

■ Lösung

$$\Delta H(\text{Edukte}) = -239,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H(\text{Produkte}) = -108,6 - 241,8 = -350,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -350,4 + 239,15 = -112,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Wie die Rechnung zeigt, ist die Reaktion exotherm!

■ Aufgabe: Chemisches Gleichgewicht, Dissoziationsgrad

GK 3.2.3

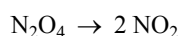
Bei 27°C und 1 atm Druck ist N_2O_4 zu 20 % in NO_2 dissoziiert. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K unter diesen Bedingungen.

■ Lösungshinweis

► $K = 0,17 \text{ atm}$

■ Lösung

Diese Aufgabe ist etwas anspruchsvoll, beleuchtet aber das Prinzip des Dissoziationsgrades (vgl. Säure-Base-Reaktionen, ► Kap. 4).



Reaktionsgleichung

Stoffmenge vor Dissoziation:	n_0	$\rightarrow 0$
Stoffmenge nach Dissoziation:	$n_0 - \alpha \cdot n_0$	$\rightarrow 2\alpha \cdot n_0$

α ist der Dissoziationsgrad und $\alpha \cdot n_0$ ist der Anteil, der dissoziiert ist. Da aus einem Teilchen N_2O_4 2 NO_2 werden, liegen dann $2\alpha n_0$ davon vor.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = c \cdot R \cdot T$$

$$p_{\text{gesamt}} = \sum_i p_i$$

Die gesamte Stoffmenge nach der Dissoziation ist:

$$n_{\text{ges}} = (n_0 - \alpha \cdot n_0) + 2\alpha \cdot n_0 = n_0 \cdot (1 + \alpha)$$

Das ist auch sinnvoll so, da ja durch die Dissoziation die Teilchenzahl insgesamt größer wird!

Bei Gasen kann man mit Partialdrücken im Massenwirkungsgesetz (MWG) arbeiten. Diese sind der Konzentration direkt proportional. Und der gesamte messbare Druck setzt sich aus den Drücken der einzelnen Komponenten zusammen:

$$p_{\text{ges}} = p(\text{N}_2\text{O}_4) + p(\text{NO}_2)$$

Laut Angabe ist das 1 atm.

Der Partialdruck zum Beispiel von N_2O_4 ist ein Teil vom Gesamtdruck, der Anteil ergibt sich aus dem Stoffmengenverhältnis:

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{gesamt}}} \cdot p_{\text{gesamt}}$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_4)}{n_{\text{gesamt}}} \cdot p_{\text{gesamt}} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} \cdot p_{\text{gesamt}} = \frac{(1-0,2)}{(1+0,2)} \cdot 1 \text{ atm} = 0,67 \text{ atm}$$

Genauso für NO_2 :

$$p(\text{NO}_2) = \frac{n(\text{NO}_2)}{n_{\text{gesamt}}} \cdot p_{\text{gesamt}} = \frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} \cdot p_{\text{gesamt}} = \frac{2(0,2)}{(1+0,2)} \cdot 1 \text{ atm} = 0,33 \text{ atm}$$

Wäre auch einfacher gegangen, da sich ja der Gesamtdruck von 1 atm aus den Einzeldrücken zusammensetzt: $p(\text{NO}_2) = p_{\text{gesamt}} - p(\text{N}_2\text{O}_4)$.

Die Gleichgewichtskonstante K ergibt sich dann einfach aus dem MWG; Einsetzen der Werte ergibt:

$$K = \frac{p(\text{NO}_2)^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{(0,33 \text{ atm})^2}{0,66 \text{ atm}} = 0,17 \text{ atm}$$

GK 3.3.1, 3.3.4

■ Aufgabe: Kinetik 0. Ordnung

Folgendes Diagramm (■ Abb. 2.5) zeigt den Ethanolabbau eines intoxinierten Patienten (Blutalkoholkonzentration in Promille versus Zeit t).

Um welche Reaktionsordnung handelt es sich hier? Berechnen Sie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und wie lange es dauert (gerundet auf ganze Stunden), bis dieser Patient wieder 0 Promille Blutalkoholkonzentration aufweist, nachdem er mit dem Trinken aufgehört hat.

■ Lösungshinweis

► 16 h

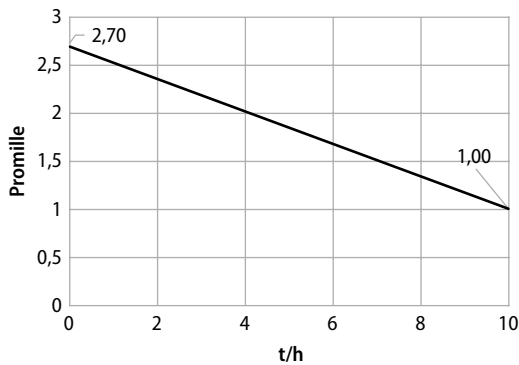
■ Lösung

Der Konzentrationsablauf ist linear. Daher kann das nur eine Reaktion (pseudo) nullter Ordnung sein, was sich direkt aus dem differentiellen Zeitgesetz dieses Reaktionstyps ergibt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k entspricht dabei der Steigung dieser Kurve:

$$k = \frac{[A]_0 - [A]_t}{t}$$

c vs. t linear $\rightarrow$ 0. Ordnung

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



■ Abb. 2.5

Oder für 2 beliebige Zeitpunkte t_1 und t_2 :

$$k = \frac{[A]_{t_1} - [A]_{t_2}}{\Delta t} = \frac{2,70\text{‰} - 1,00\text{‰}}{10\text{ h}} = 0,17 \frac{\text{‰}}{\text{h}}$$

Bestimmung von k aus der Steigung

Damit kann jetzt extrapoliert werden:

$$t = \frac{[A]_0 - [A]_t}{k} = \frac{2,7\text{‰} - 0\text{‰}}{0,17 \frac{\text{‰}}{\text{h}}} = 15,9\text{ h} \approx 16\text{ h}$$

■ Aufgabe: Reaktion 0. Ordnung

GK 3.3.1, 3.3.4

Und nochmals Ethanolabbau für angehende Gerichtsmedizinerinnen und -mediziner:

Eine männliche Person war in einen Streit mit Personenschaden verwickelt. Er gibt an, kurz vor dem Vorfall eine 0,7-L-Flasche Wodka (im Wesentlichen Ethanol-Wasser-Gemisch) in sehr kurzer Zeit getrunken zu haben und plädiert deshalb auf Schuldunfähigkeit. Sie sollen als Gerichtsgutachter entscheiden, ob dies zutrifft.

In erster Näherung kann der Ethanolgehalt über die Widmark-Formel (schwedischer Physiologe, 1932) ermittelt werden:

$$AG = \frac{A}{KG \cdot f}$$

AG: Alkoholgehalt

A: Menge des zu sich genommenen Alkohols in g

KG: Körpergewicht in kg (hier 80 kg)

f: Verteilungsfaktor im Körper (0,7 für Männer)

Berechnen Sie über die Widmark-Formel den maximalen Alkoholspiegel, der beim Konsum einer Flasche Wodka in kurzer Zeit idealisiert zu erreichen ist.

(Hinweise: Alkoholgehalt des Wodkas: 40 Vol.-%, Dichte von Alkohol $0,8\text{ kg L}^{-1}$, bei der Berechnung werden Resorptionsdefizite nicht berücksichtigt.)

Um zu überprüfen, ob die Angaben des Beschuldigten zutreffen können, wurden zeitabhängig mehrere Blutproben entnommen und der Blutalkoholspiegel bestimmt. Hieraus kann die persönliche Alkoholtoleranz besser abgeschätzt werden. Die Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die angegebene Zeit bezieht sich hierbei auf die Zeit, die seit der zu beurteilenden Tat verstrichen ist: Tragen Sie die Messwerte in ein Diagramm ein und ent-

scheiden Sie, ob eine Reaktion 0., 1. oder 2. Ordnung vorliegt. Bestimmen Sie grafisch den realen Blutalkoholspiegel zur Tatzeit.

Zeit t/h	3	4	5	6
AG	1,26	1,11	0,96	0,81

Berechnen Sie ausgehend von diesen Daten die Geschwindigkeitskonstante k für den Alkoholabbau. Berechnen Sie daraus den realen Blutalkoholspiegel zu Tatzeit.

■ Lösungshinweis

► 4 ‰; 1,7 ‰; 1,71 ‰

■ Lösung (■ Abb. 2.6)

Die lineare Abhängigkeit zeigt wieder eine Reaktion 0. Ordnung an. Legt man eine Gerade durch die Messpunkte, kommt für den Zeitpunkt $t = 0$ auf ca. 1,7 ‰.

Berechnung k

Für die Berechnung dieses Wertes benötigt man wieder k , für die Konzentrationen kann man direkt die Promillewerte hernehmen, da diese wieder proportional zu den realen Konzentrationen sind.

$$k = \frac{[A]_0 - [A]_t}{t} = \frac{[A]_{t1} - [A]_{t2}}{\Delta t} = \frac{(1,26 - 1,11)\text{‰}}{1\text{ h}} = \frac{(1,26 - 0,81)\text{‰}}{3\text{ h}} = 0,15 \frac{\text{‰}}{\text{h}}$$

Rückextrapolation für $t = 0$

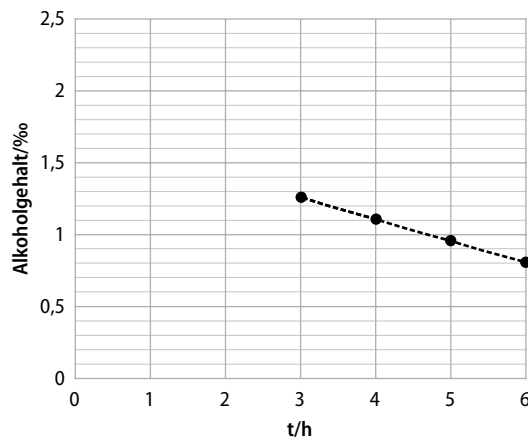
$$[A]_t = [A]_0 - k \cdot t$$

$$[A]_0 = [A]_t + k \cdot t = 1,26\text{‰} + 0,15 \frac{\text{‰}}{\text{h}} \cdot 3\text{ h} = 1,71\text{‰}$$

Die rechnerische Lösung passt sehr gut zur grafischen Abschätzung. Passt das aber zur Aussage der »Delinquenten«?

Was ergibt denn eine Flasche Wodka »auf ex« im maximal denkbaren Fall:

$$AG = \frac{A}{KG \cdot f}$$



■ Abb. 2.6

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow m = d \cdot V$$

$$AG = \frac{d \cdot V}{KG \cdot f} = \frac{0,8 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \cdot 0,7 \text{ L} \cdot 0,4}{80 \text{ kg} \cdot 0,7} = \frac{0,224 \text{ kg}}{56 \text{ kg}} = \frac{224 \text{ g}}{56 \text{ kg}} = 4\text{‰}$$

Berechnung A = Alkoholmenge in g
über die Dichte

Die 0,4 in der Gleichung kommt vom Alkoholgehalt der Wodkas, »nur« 40 Vol.-% davon sind ja reiner Alkohol, eine 700-mL-Flasche enthält 280 mL reinen Alkohol und der wiegt 224 g.

Damit gibt es doch eine signifikante Differenz zwischen der Aussage der Person und der Messung, was nicht unbedingt zum Vertrauen beiträgt.

■ Aufgabe: Reaktion 1. Ordnung

GK 3.1.2, 3.3.1, 3.3.4

Eine toxische Verbindung (30 mmol) wird intravenös injiziert.

Analytisch wurden zu gegebenen Zeitpunkten folgende Konzentrationen gemessen:

0 h	10 mmol L ⁻¹
3,5 h	5 mmol L ⁻¹
7,0 h	2,5 mmol L ⁻¹
10,5 h	1,25 mmol L ⁻¹
14,0 h	0,62 mmol L ⁻¹
17,5 h	0,31 mmol L ⁻¹

Tragen Sie die Konzentration nach der Zeit auf und bestimmen Sie Reaktionsordnung und Halbwertszeit dieses Prozesses.

Berechnen Sie ausgehend von diesen Ergebnissen die Geschwindigkeitskonstante k (Einheit h⁻¹).

Das Volumen (Kompartiment), in dem sich der Fremdstoff verteilen kann, wird als **Plasmavolumen** bezeichnet. Berechnen Sie das Plasmavolumen in diesem Fall.

Nach wie vielen Stunden (auf ganze Stunden gerundet) sind insgesamt 94 % des Wirkstoffs ausgeschieden.

■ Lösungshinweis

► 3,5 h; 0,2 h⁻¹; 3 L; 14 h

■ Lösung (■ Abb. 2.7)

Da die Kurve (und auch die Datentabelle) zeigt, dass zum Halbieren der Konzentration jeweils die gleiche Zeit benötigt wird, liegt eine Reaktion 1. Ordnung vor. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ beträgt 3,5 h, woraus sich dann k errechnen lässt.

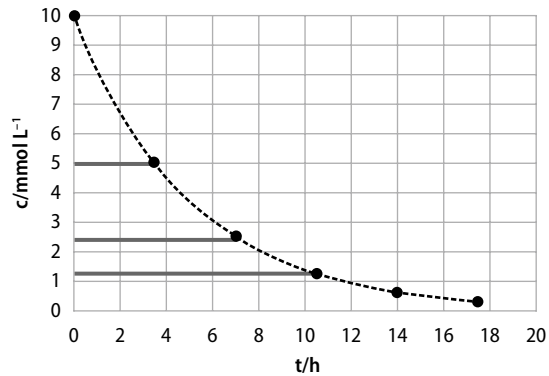
$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{3,5 \text{ h}} = 0,2 \frac{1}{\text{h}}$$

Reaktion 1. Ordnung: konstante Halbwertszeit

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

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

Hier passt die berechnete Einheit mit der Angabe in der Aufgabe!



■ Abb. 2.7

Plasmavolumen: Volumen V , in dem sich der Stoff verteilt, über die Konzentration c_0 berechenbar

Kommen wir jetzt zum Plasmavolumen: Klingt kompliziert, ist es aber nicht. Eine bekannte Stoffmenge wird injiziert und verteilt sich im gesamten verfügbaren Volumen. Daraus ergibt sich die Anfangskonzentration des Prozesses.

$$V = \frac{n}{c} = \frac{30 \text{ mmol}}{10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}} = 3 \text{ L}$$

Jetzt zur Extrapolation: Sind 94 % ausgeschieden, dann verbleiben noch 6 % im System, das heißt:

$$[A]_t = 0,06 \cdot [A]_0$$

$$\ln \frac{1}{x} = -\ln x$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t$$

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = \frac{1}{0,2 \frac{1}{\text{h}}} \ln \frac{[A]_0}{0,06 \cdot [A]_0} = \frac{1}{0,2 \frac{1}{\text{h}}} \ln \frac{1}{0,06} = 14,1 \text{ h}$$

Na ja, dieses Ergebnis hätte man auch direkt aus den Tabellenwerten oben entnehmen können, die Rechnung funktioniert aber mit jedem gewünschten Prozentsatz.

■ Aufgabe: Reaktion 1. Ordnung

In die Notaufnahme wird ein männlicher Patient mit akuter »Klausurotoxin-Vergiftung« eingeliefert. Deshalb muss er auf Ihre Intensivstation verlegt werden, wo sofort »Lernofon forte« als Gegengift gegeben wird.

Um die Entgiftung zu verfolgen, wird zeitabhängig der Giftgehalt im Serum gemessen:

Zeit t/h	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Serumspiegel/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	10,0	8,7	7,6	6,6	5,7	5,0	4,4	3,8	3,3	2,9	2,5

Tragen Sie die Messwerte in ein Diagramm ein. Handelt es sich hier um eine Reaktion 0. oder 1. Ordnung? Bestimmen Sie grafisch die Halbwertszeit $t_{1/2}$. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante ausgehend von der vorher bestimmten Halbwertszeit.

Aufgrund akuter Bettenengpässe auf Ihrer Intensivstation müssen Sie entscheiden, wann der Patient frühestmöglich wieder auf die Normalstation verlegt werden soll. Üblicherweise gelten Serumspiegel von $1,25 \mu\text{mol L}^{-1}$ als unproblematisch. Berechnen Sie anhand der vorher erzielten Ergebnisse, wann die Konzentration $1,25 \mu\text{mol L}^{-1}$ erreicht ist und der Patient verlegt werden kann.

■ Lösungshinweis

► 10 h, 30 h

■ Lösung (■ Abb. 2.8)

Nach 10 h ist die Konzentration von $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ auf die Hälfte abgefallen, nach weiteren 10 h sind es noch $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, das heißt wieder die Hälfte ($5 \rightarrow 2,5$). Damit handelt es sich wieder um eine Reaktion 1. Ordnung. Die Halbwertszeit beträgt 10 h.

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{10 \text{ h}} = 0,0693 \frac{1}{\text{h}}$$

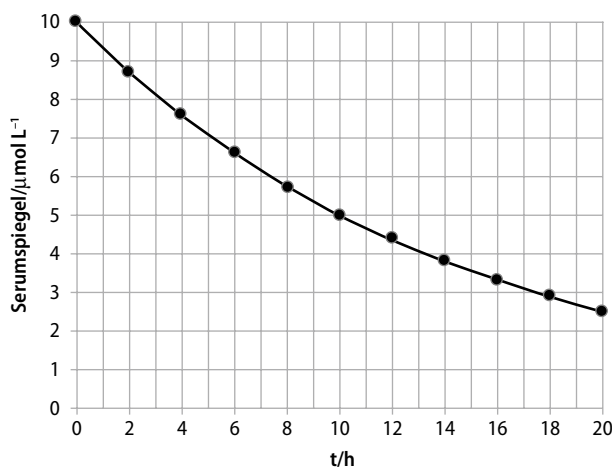
Halbwertszeit $\rightarrow k$

Nebenbemerkung: Bisher waren die Beispiele immer so, dass mindestens 2 Halbwertszeiten erkennbar waren, um so die Reaktion 1. Ordnung klar identifizieren zu können. Wie würde man das machen, wenn nur die ersten Werte bekannt wären:

Zeit t/h	0	2	4
Serumspiegel/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	10,0	8,7	7,6

Prinzipiell würde ein Messwert genügen, um die gesamte Reaktion 1. Ordnung vorherzusagen zu können, wenn die Anfangskonzentration bekannt ist.

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



■ Abb. 2.8

Überprüfung der Reaktionsordnung

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t$$

Wieder mit $\ln \frac{1}{x} = -\ln x$

$$\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]} = k$$

Für den 1. Datenpunkt ergibt sich damit:

$$\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{2 \text{ h}} \cdot \ln \frac{10}{8,7} = 0,0696 \frac{1}{\text{h}}$$

Für den 2. Datenpunkt:

$$\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{4 \text{ h}} \cdot \ln \frac{10}{7,6} = 0,0686 \frac{1}{\text{h}}$$

Jeder Datenpunkt muss im Rahmen der Messgenauigkeit einen identischen k -Wert ergeben. Diese Methode funktioniert für beliebige Reaktionsordnungen!

Beide Werte sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch und entsprechen dem Wert, der über die Halbwertszeit berechnet wurde.

So könnte man auch k für eine Reaktion 2. Ordnung berechnen, jeder Datenpunkt eingesetzt ins integrale Zeitgesetz muss dann einen identischen k -Wert geben.

Zurück zur Aufgabe: Wann beträgt die Konzentration bei dieser Reaktion $1,25 \mu\text{mol L}^{-1}$?

Da gibt es jetzt einen schnellen Weg:

1 × Halbwertszeit 10 h	→ $5 \mu\text{mol L}^{-1}$
2 × Halbwertszeit 10 h + 10 h = 20 h	→ $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$
3 × Halbwertszeit 20 h + 10 h = 30 h	→ $1,25 \mu\text{mol L}^{-1}$

Folglich liegt nach 30 h die angegeben Konzentration vor.

Hier passt der gefragte Wert glücklicherweise in die Reihe, die sich aus den Halbwertszeiten ergibt. Aber auch wenn das nicht genau der Fall ist, kann man die Halbwertszeiten zum Plausibilitätstest einer Aufgabe benutzen.

Exakte Rechnung:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1 \text{ h}}{0,069} \cdot \ln \frac{10}{1,25} = 30 \text{ h}$$

GK 3.3.1, 3.3.4

■ Aufgabe: Pharmakokinetik

Die physiologische Wirkung von **Acetylsalicylsäure (ASS)** beruht in erster Linie auf einer Hydrolyse von ASS zu Salicylsäure als Hauptmetaboliten. Diese Hydrolyse ist eine Reaktion, die einer Kinetik (pseudo)erster Ordnung entspricht.

- Das folgende Diagramm (■ Abb. 2.9) zeigt mehrere Konzentrationsverläufe verschiedener Reaktionen (A, B und C). Begründen Sie, welche Kurve die Reaktion von ASS zu Salicylsäure korrekt beschreibt? Bestimmen Sie mittels des Diagramms die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k .
- Sie nehmen eine Tablette ASS mit 500 mg Wirkstoff und nach 30 min eine weitere Tablette. Wie hoch ist die Menge an noch nicht hydrolysiertem ASS nach insgesamt 45 min (nach Einnahme der 1. Tablette)?

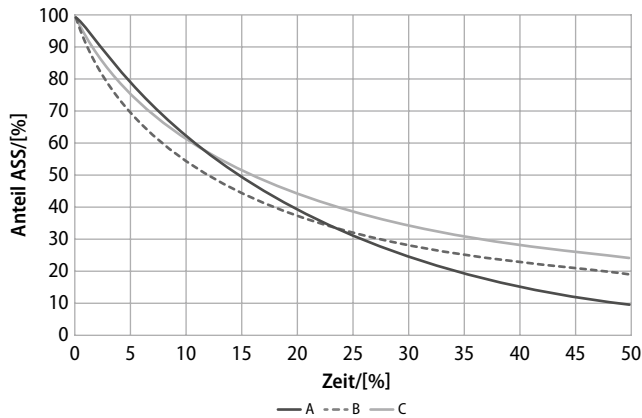


Abb. 2.9

- c. Nach welcher Zeit (in min) sind bei einmaliger Einnahme mehr als 99 % Salicylsäure entstanden?

■ Lösungshinweis

► $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 312,5 mg, 100 min

■ Lösung

Wieder stellt sich die Frage nach der 1. Reaktionsordnung. Da die Reaktion im Diagramm ausreichend lange dargestellt ist, kann wieder die Halbwertszeit benutzt werden, um die Kurve der 1. Ordnung zu identifizieren:

Kurve A:

50 % Umsatz	→ 15 min
25 % Umsatz	→ 30 min
12,5 % Umsatz	→ 45 min

Reaktion 1. Ordnung: konstante HWZ

Das zeigt die konstante Halbwertszeit von 15 min an.

Kurve B:

50 % Umsatz	→ 12 min
25 % Umsatz	→ 35 min

Damit scheidet Kurve B aus.

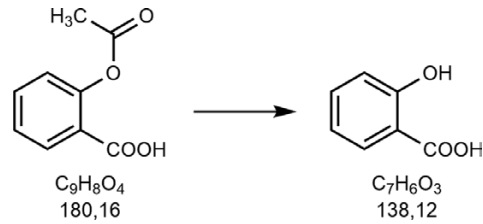
Kurve C:

50 % Umsatz	→ 16 min
25 % Umsatz	→ ~50 min

Ebenfalls keine konstante Halbwertszeit!

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = 15 \text{ min}, \quad k = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} = 4,6 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{min}}$$

HWZ → k



■ Abb. 2.10

Teilaufgabe b) kann direkt mit den Halbwertszeiten abgeschätzt werden, da alle angegebenen Zeiten Vielfache von 15 sind.

Nach Einnahme der 1. Tablette befinden sich 500 mg ASS im Körper (natürlich unter der Annahme, dass alles sofort verfügbar ist...).

Der Abbau beginnt dann nach 1. Ordnung mit der Halbwertszeit 15 min. Damit verbleiben nach 2 Halbwertszeiten $500 \text{ mg}/2/2 = 125 \text{ mg}$ ASS im Körper.

Jetzt erfolgt die Einnahme der 2. Tablette $\rightarrow (125 + 500) \text{ mg} = 625 \text{ mg}$ und erneut Abbau nach 1. Ordnung, nun aber ausgehend von 625 mg. Eine Halbwertszeit später (= 45 min nach dem Start): $\frac{1}{2} \cdot 625 \text{ mg} = 312,5 \text{ mg}$.

Es könnte alternativ auch die Menge an hydrolysiertem ASS gefragt sein, also indirekt das Produkt der Hydrolyse. Nach Einnahme der 1. Tablette sind nach 30 min $500 \text{ mg} - 125 \text{ mg} = 375 \text{ mg}$ ASS umgesetzt, 15 min nach der 2. Gabe $625 \text{ mg} - 312,5 \text{ mg}$, was in der Summe 687,5 mg umgesetztes ASS ergibt.

Wird nach der Masse der entstandenen Salicylsäure gefragt, benötigt man Stoffmengen, da diese über die Reaktion verknüpft sind (■ Abb. 2.10).

Wie gerade bestimmt, sind 687,5 mg hydrolysiert, das entspricht 3,8 mmol oder 525 mg Salicylsäure.

Zurück zur Aufgabe:

99 % Abbau $\rightarrow$ 1 % verbleibt noch

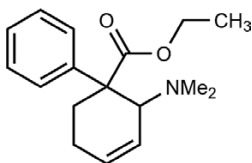
$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k \cdot t; t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = \frac{1}{4,6 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{min}}} \cdot \ln \frac{100}{1} = 100 \text{ min}$$

Das lässt sich wieder mit den Halbwertszeiten abschätzen:

1 HWZ $\rightarrow$ 50 %	2 HWZ $\rightarrow$ 25 %	3 HWZ $\rightarrow$ 12,5 %
4 HWZ $\rightarrow$ 6,25 %	5 HWZ $\rightarrow$ 3,125 %	6 HWZ $\rightarrow$ 1,6 %
7 HWZ $\rightarrow$ 0,8 %		

Demzufolge müssen 6–7 HWZ vergehen, um bei einem Rest von 1 % anzukommen. Im gegebenen Fall dauern 6 HWZ 90 min, 7 HWZ dauern 105 min. Der errechnete Wert von 100 min ist somit sehr plausibel.

GK 3.3.1, 3.3.4



■ Abb. 2.11 Tilidin

■ Aufgabe: Reaktionskinetik

Tilidin (■ Abb. 2.11, als Hydrochloridsalz: $M = 309,84 \text{ g mol}^{-1}$) ist ein potentes Opioidanalgetikum zur Behandlung starker bis sehr starker Schmerzen. Die analgetische Potenz liegt bei 0,16–0,19 im Vergleich zu Morphin. Nach Injektion des Schmerzmittels ist der maximale Plasmaspiegel praktisch sofort erreicht, danach erfolgt die Ausscheidung mit einer konstanten Halbwertszeit von 5 Stunden.

Angenommen, ein Patient bekommt eine Injektion mit 40 mg Tilidin und nach 5 h nochmals eine Injektion mit weiteren 40 mg. Wie viel mg Tilidin sind dann nach 10 h noch im Körper vorhanden?

■ Lösungshinweis

Konstante HWZ → Reaktion 1. Ordnung!

► 30 mg

■ Lösung

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0,693}{5 \text{ h}} = 0,139 \frac{1}{\text{h}}$$

Halbwertszeit → k → Abbaurate

Nach 5 h:

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} = 40 \text{ mg} \exp \left[-0,139 \cdot \frac{1}{\text{h}} \cdot 5 \text{ h} \right] = 20 \text{ mg}$$

Nach $t = 5 \text{ h} \rightarrow 20 \text{ mg}$ Rest.

Plus neue Gabe von 40 mg → 60 mg als neue Anfangsmenge $[A]_0$.

Bei $t = 10 \text{ h}$ (= weitere 5 h):

$$\rightarrow [A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} = 60 \text{ mg} \exp \left[-0,139 \cdot \frac{1}{\text{h}} \cdot 5 \text{ h} \right] = 30 \text{ mg}$$

■ Aufgabe: Reaktionskinetik

GK 3.3.1, 3.3.4

Die Plasmahalbwertszeit für das Antibiotikum **Ceftriaxon** beträgt beim Erwachsenen 8 h. Für die Elimination des Wirkstoffs kann man eine Reaktion 1. Ordnung zugrunde legen.

Einem Patienten wird zum Zeitpunkt $t = 0$ eine Dosis von 2 g Ceftriaxon verabreicht. Nach $t = 8 \text{ h}$ wird eine weitere Portion von 2 g gegeben. Wie viel Gramm Wirkstoff verbleiben nach 16 h im Körper?

■ Lösungshinweis

► 1,5 g

■ Lösung

Halbwertszeit $t_{\frac{1}{2}} = 8 \text{ h}$, das heißt, von den 2 g zu Beginn sind nach einer Halbwertszeit noch 1 g vorhanden. Durch die erneute Zugabe ergeben sich somit insgesamt 3 g. Nach einer weiteren Halbwertszeit ($t = 8 \text{ h} + 8 \text{ h} = 16 \text{ h}$) ist von diesen 3 g wieder die Hälfte abgebaut = 1,5 g



<http://www.springer.com/978-3-662-53487-8>

Übungsbuch Chemie für Mediziner

Schatz, J.

2017, VII, 234 S., Softcover

ISBN: 978-3-662-53487-8