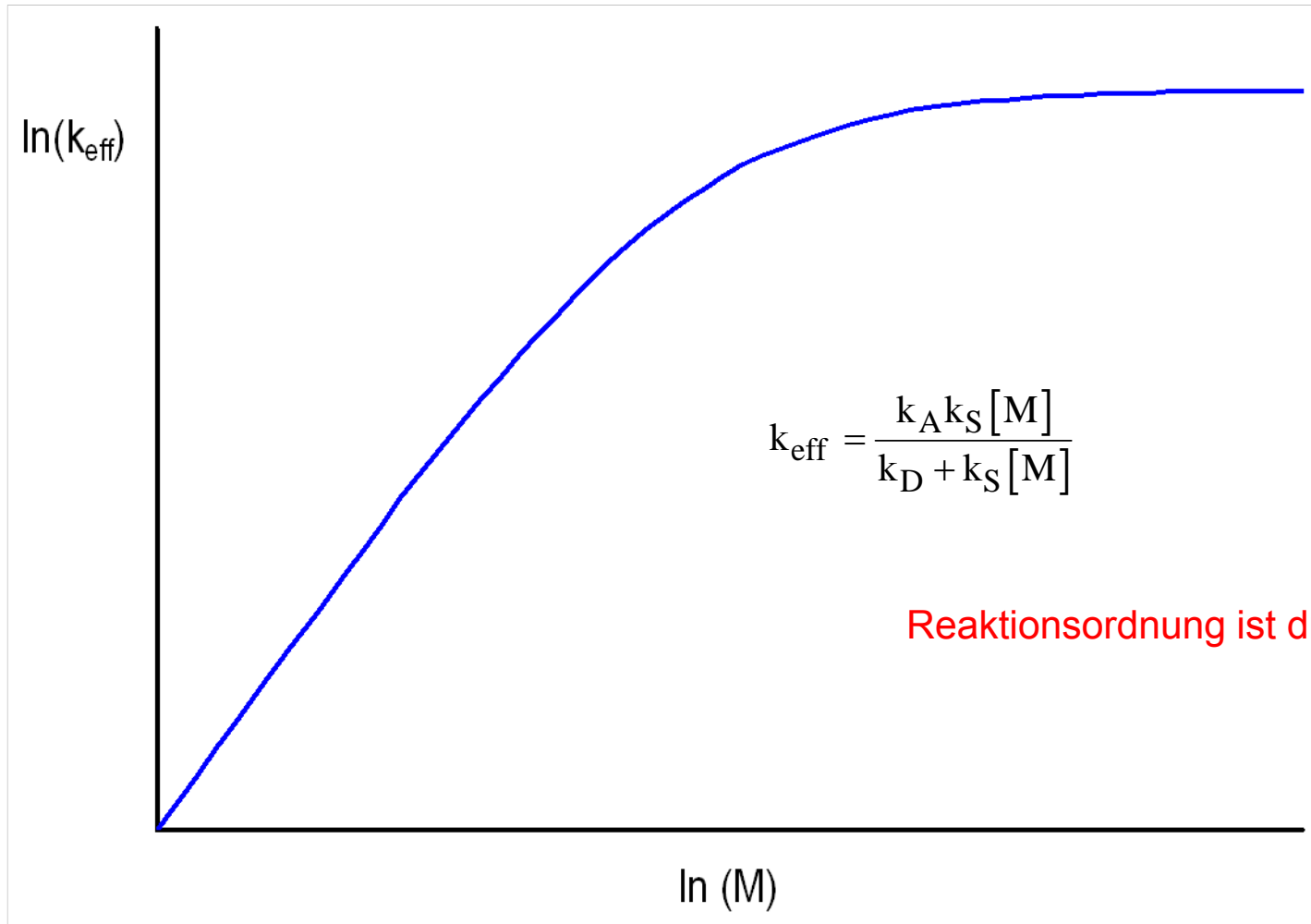
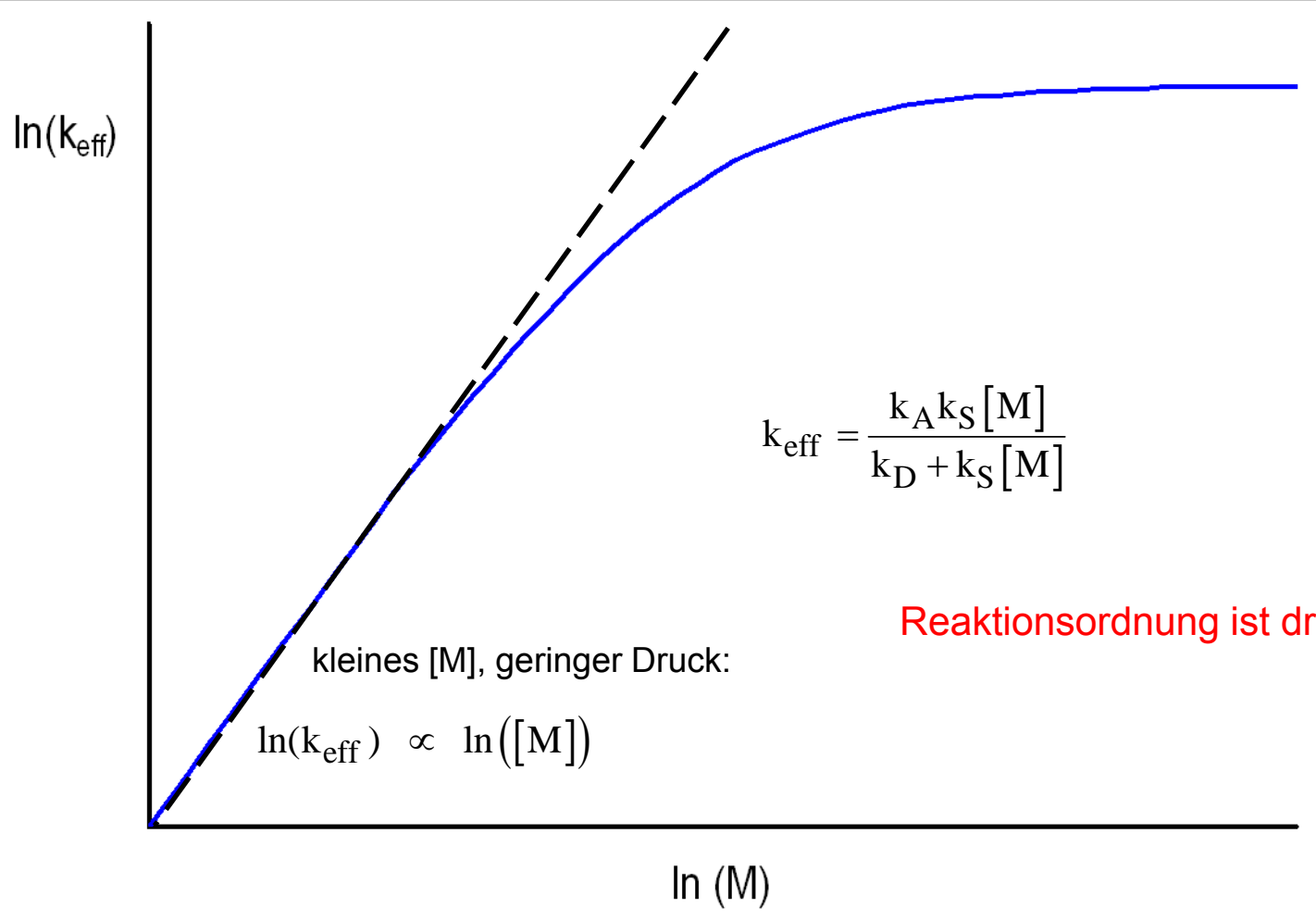


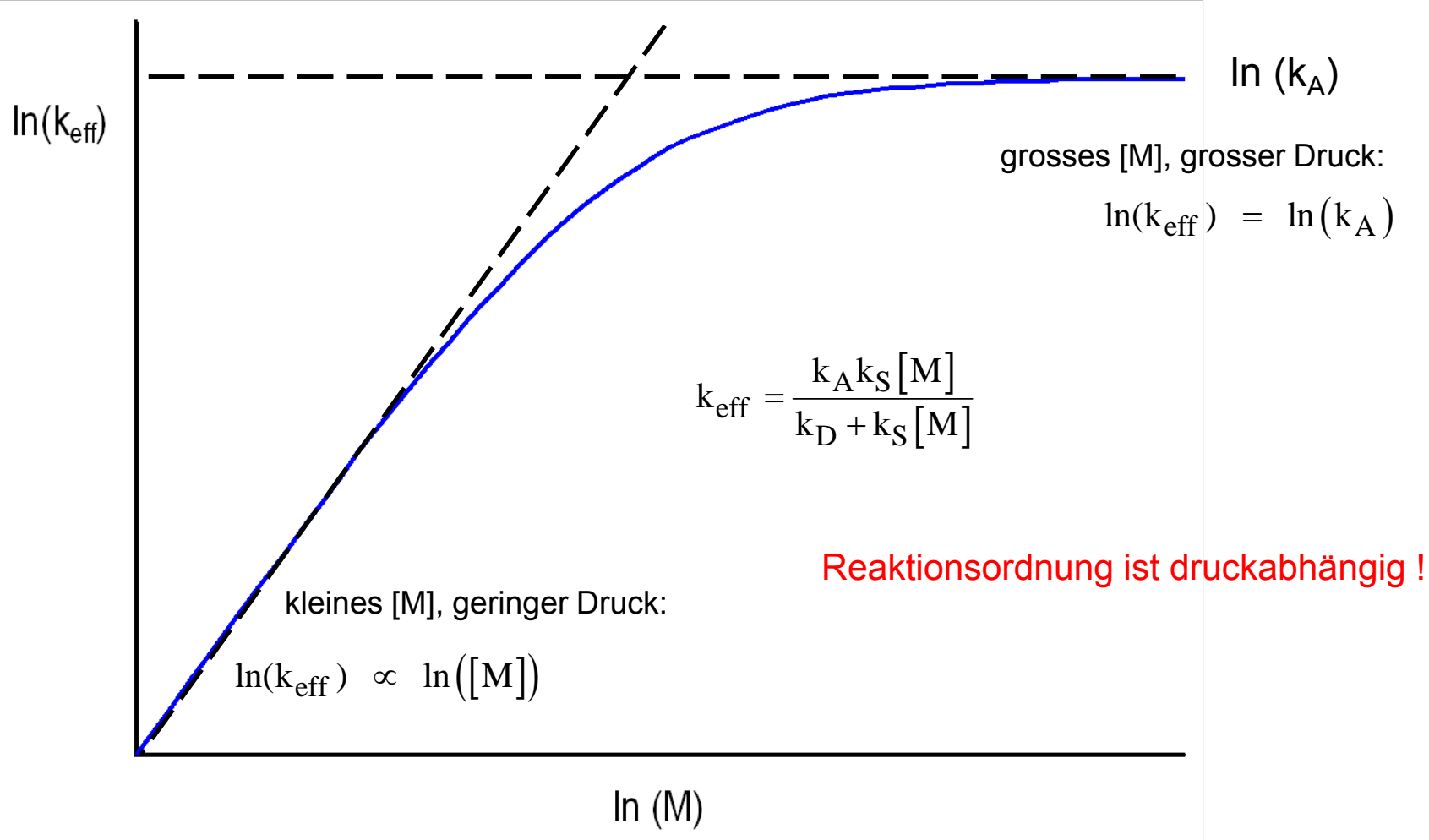
1.3.4.1 Assoziationsreaktionen: Radikal-Radikal-Rekombination



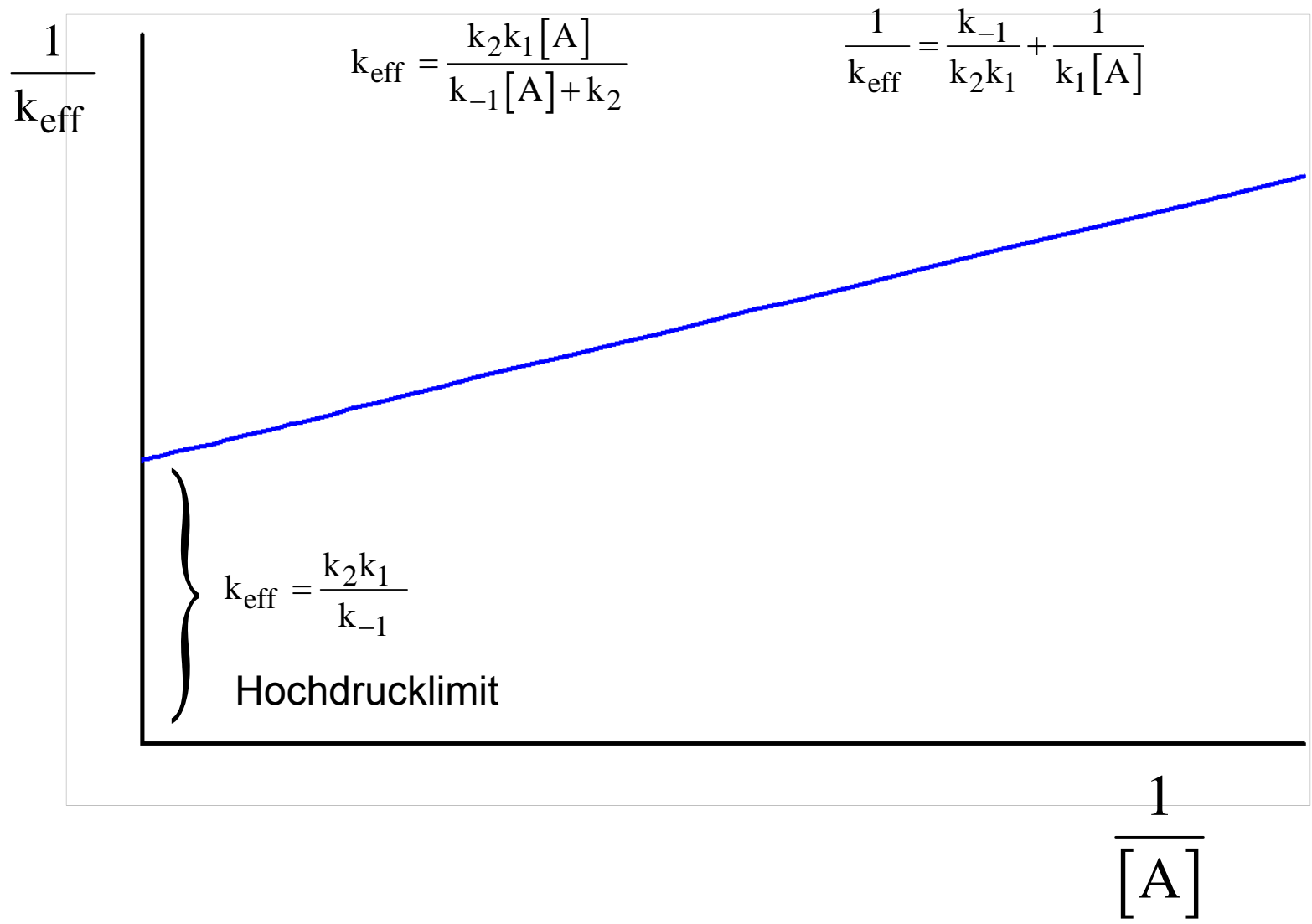
1.3.4.1 Assoziationsreaktionen: Radikal-Radikal-Rekombination



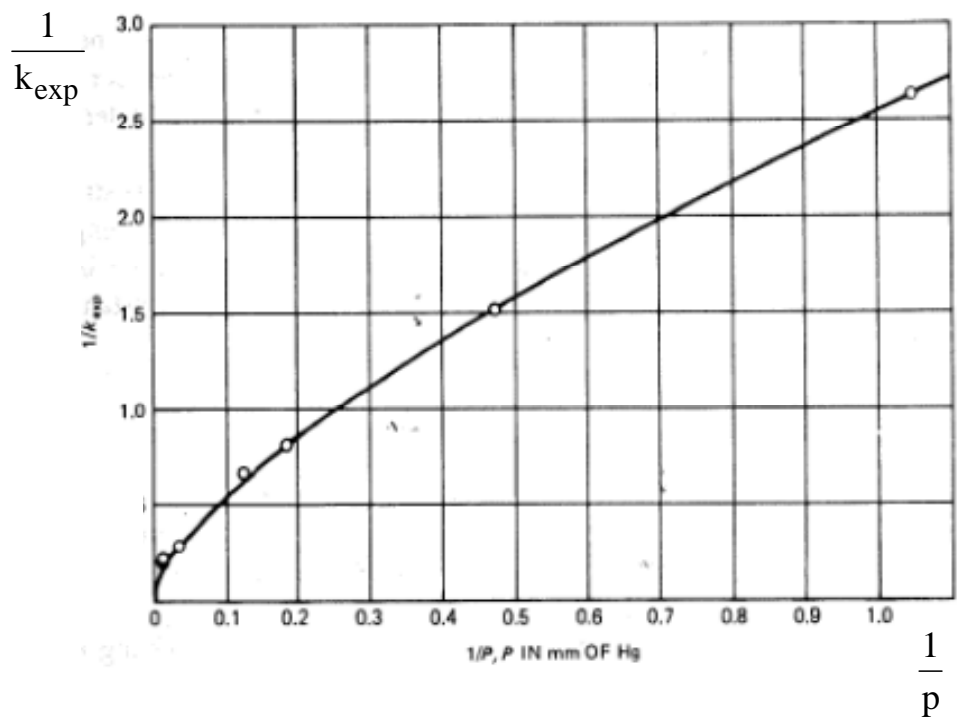
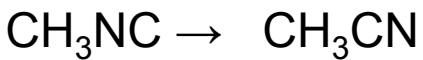
1.3.4.1 Assoziationsreaktionen: Radikal-Radikal-Rekombination



1.3.4.2 Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus für unimolekulare Reaktionen



1.3.4.2 Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus für unimolekulare Reaktionen



Quelle: F.W. Schneider, B. S. Rabinovich, J.Am.Chem.Soc., 84, 4215 (1962)

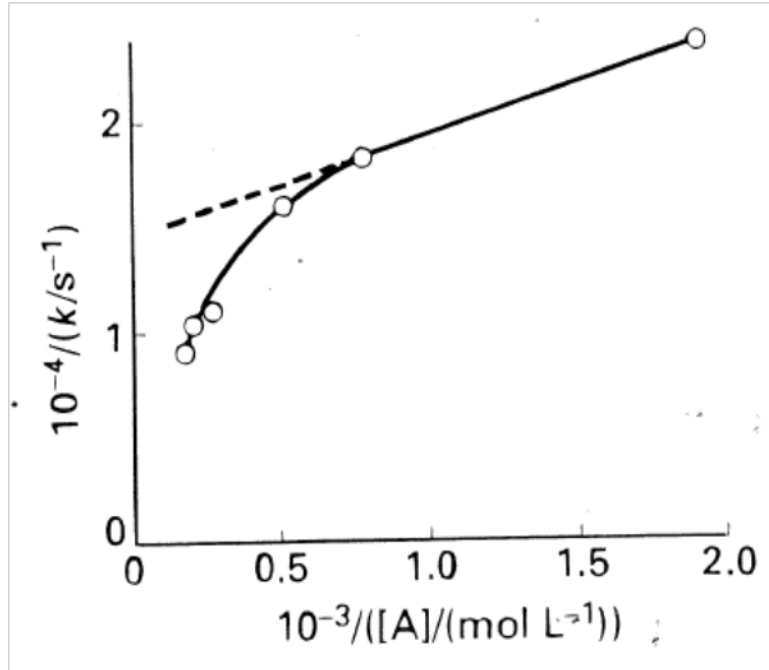
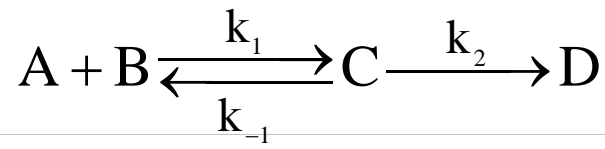


Abb. 25.15 Die Druckabhängigkeit der unimolekularen Isomerisierung von *trans*-CHD = CHD zeigt deutliche Abweichungen von der durch Gl. (25-30) auf der Grundlage des Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus vorhergesagten Gerade.

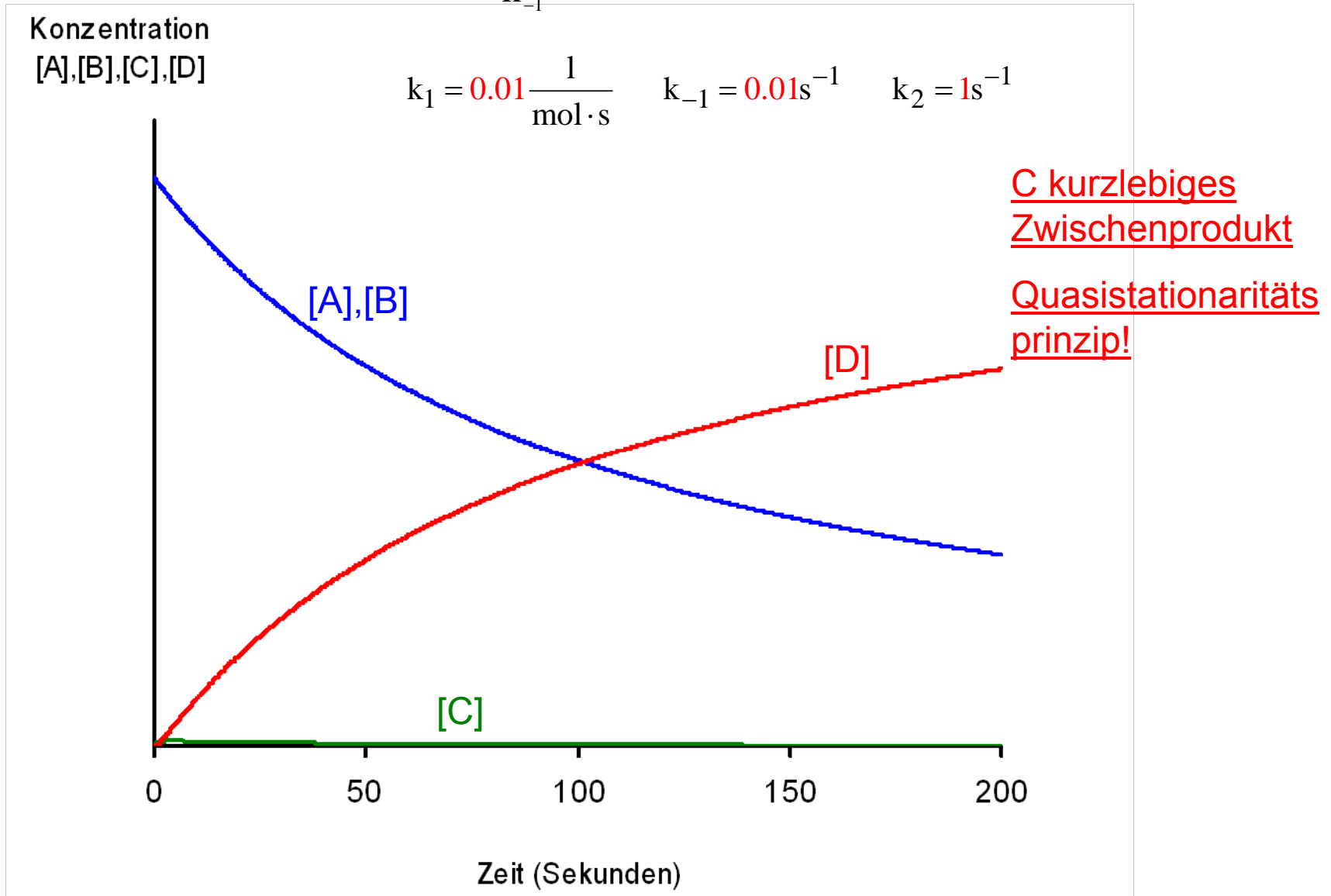
Quelle: Atkins

a)

$$k_1, k_{-1} \ll k_2$$

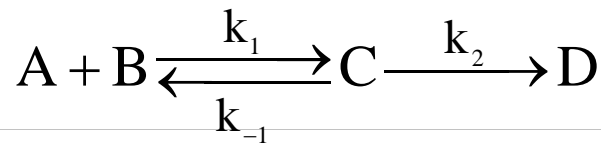


1.3.5 Reaktionen mit vorgelagerter Rückreaktion

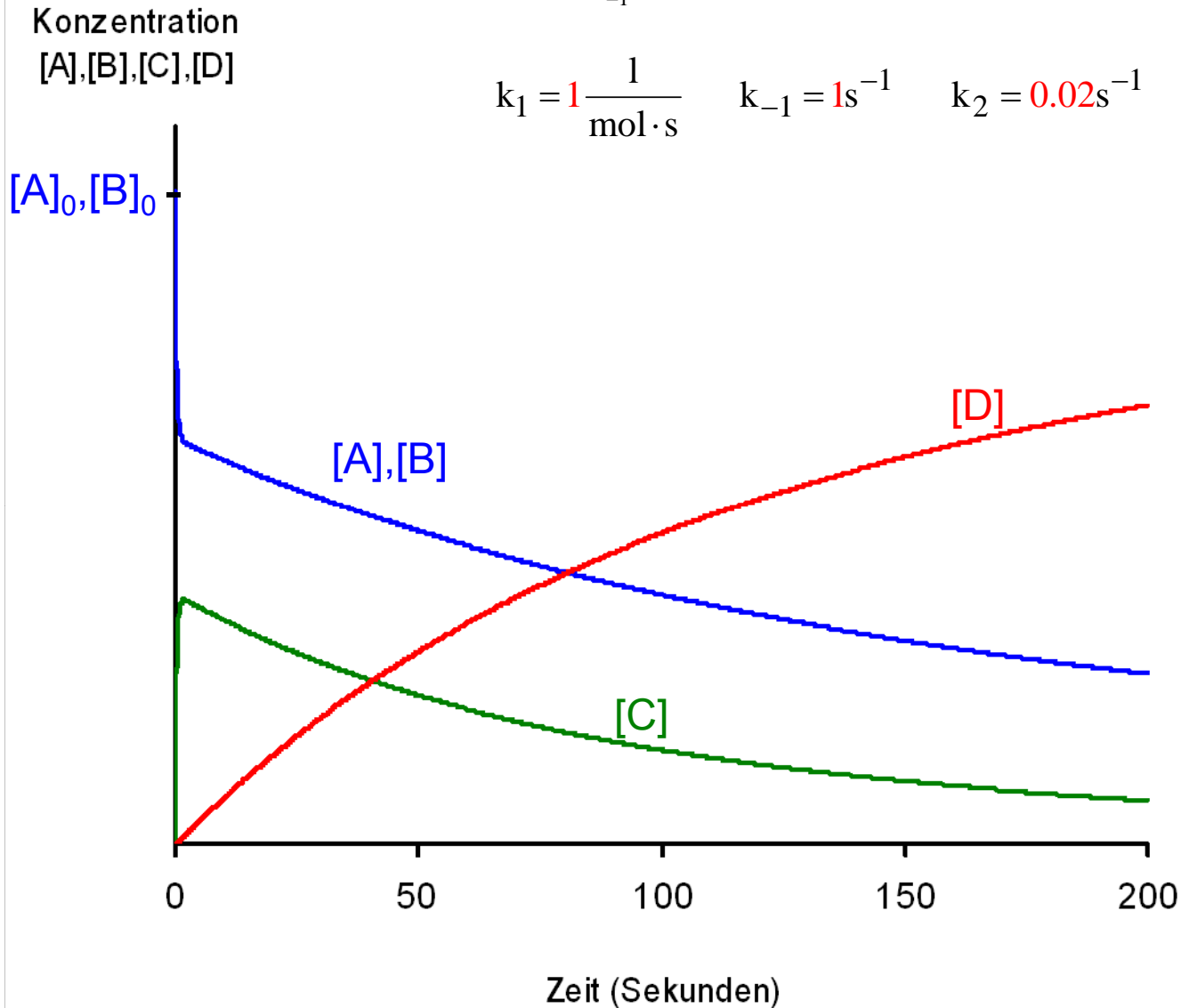


b)

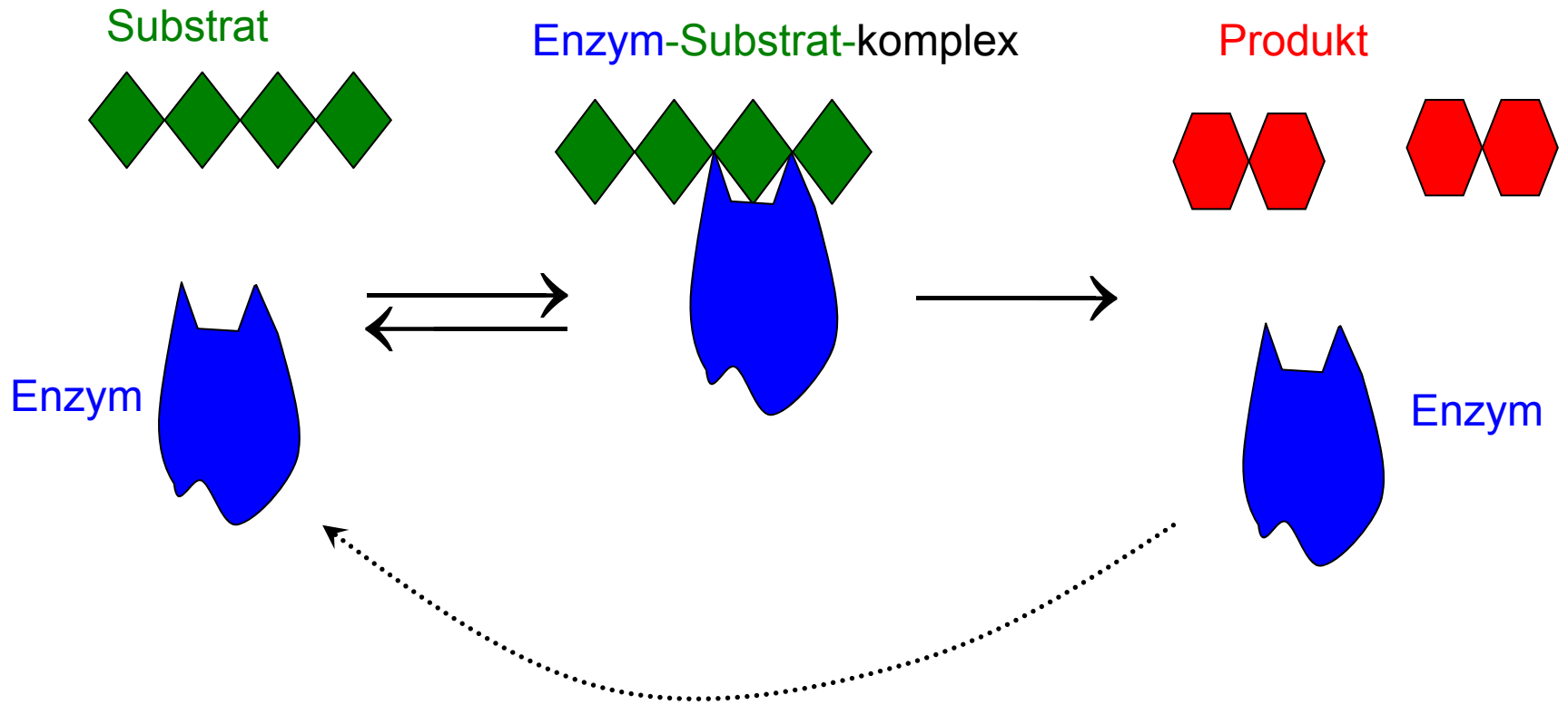
$$k_1, k_{-1} \gg k_2$$



1.3.5 Reaktionen mit vorgelagerter Rückreaktion

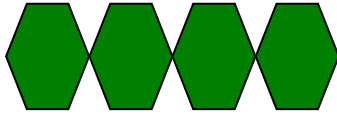


1.3.5.3 Enzymkatalyse

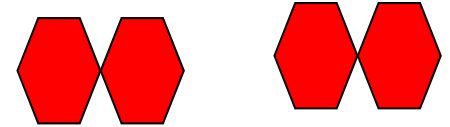


Ohne Enzym

Substrat



Produkt



Energie

E



Ohne Enzym (Katalysator)



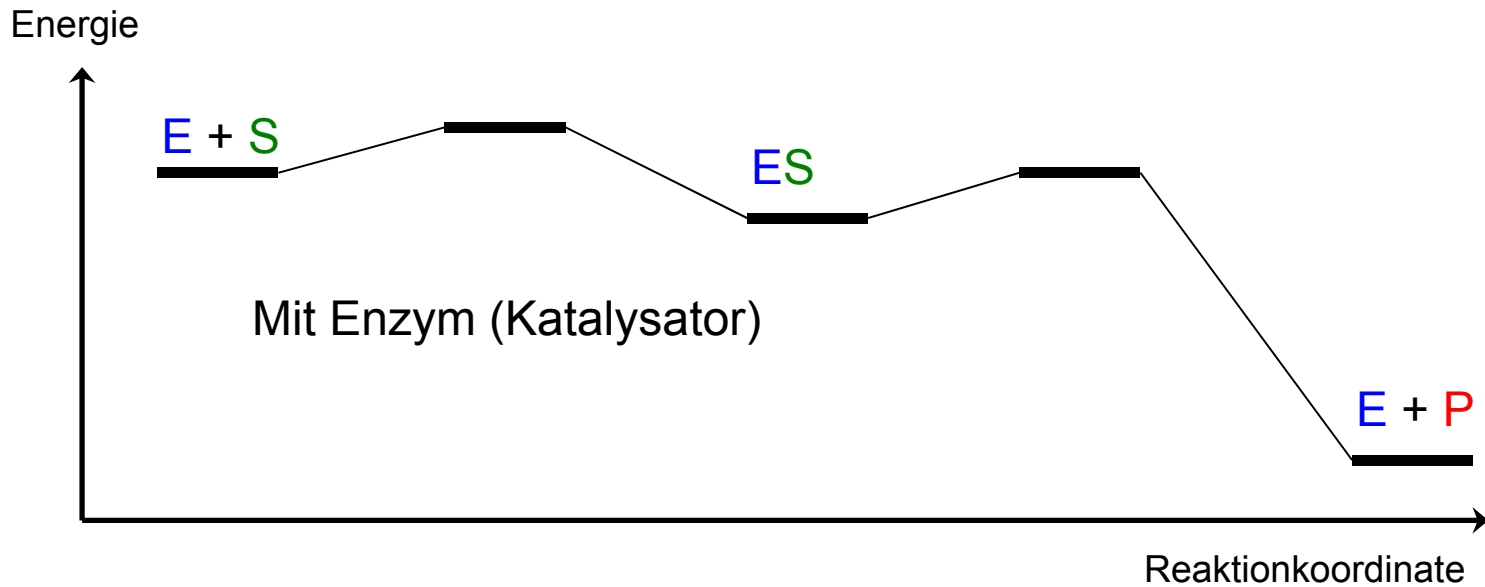
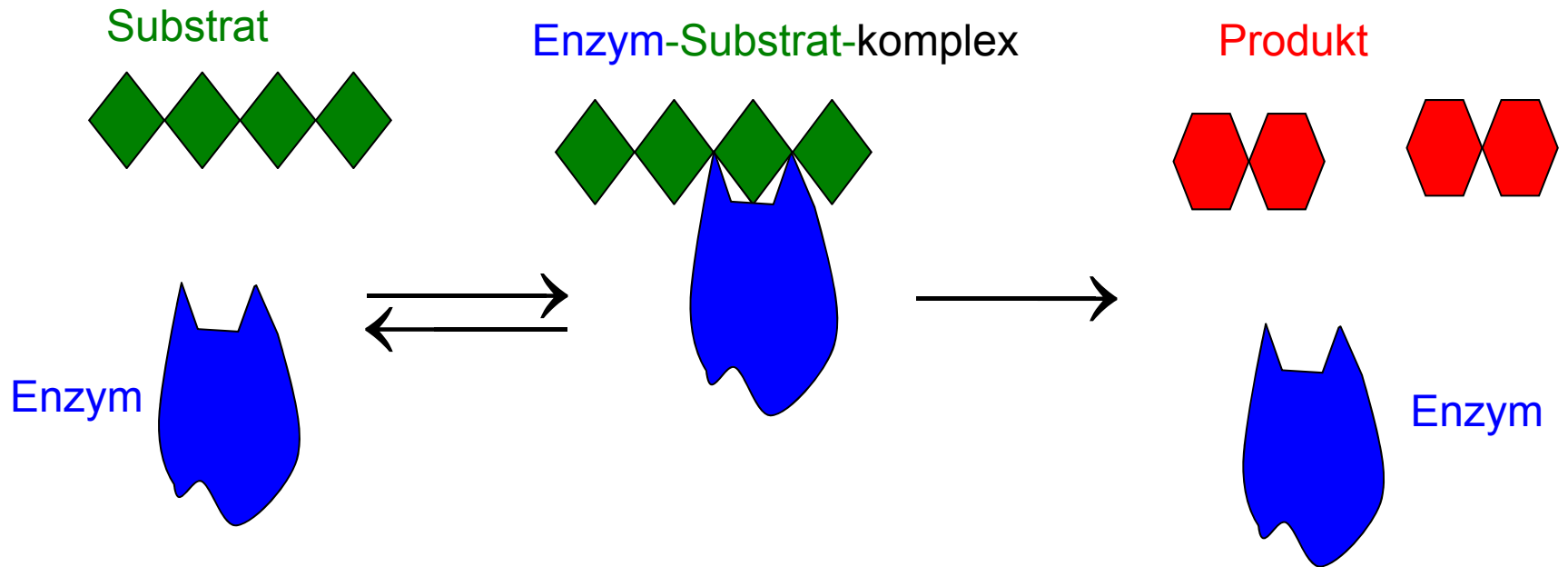
P



Reaktionkoordinate



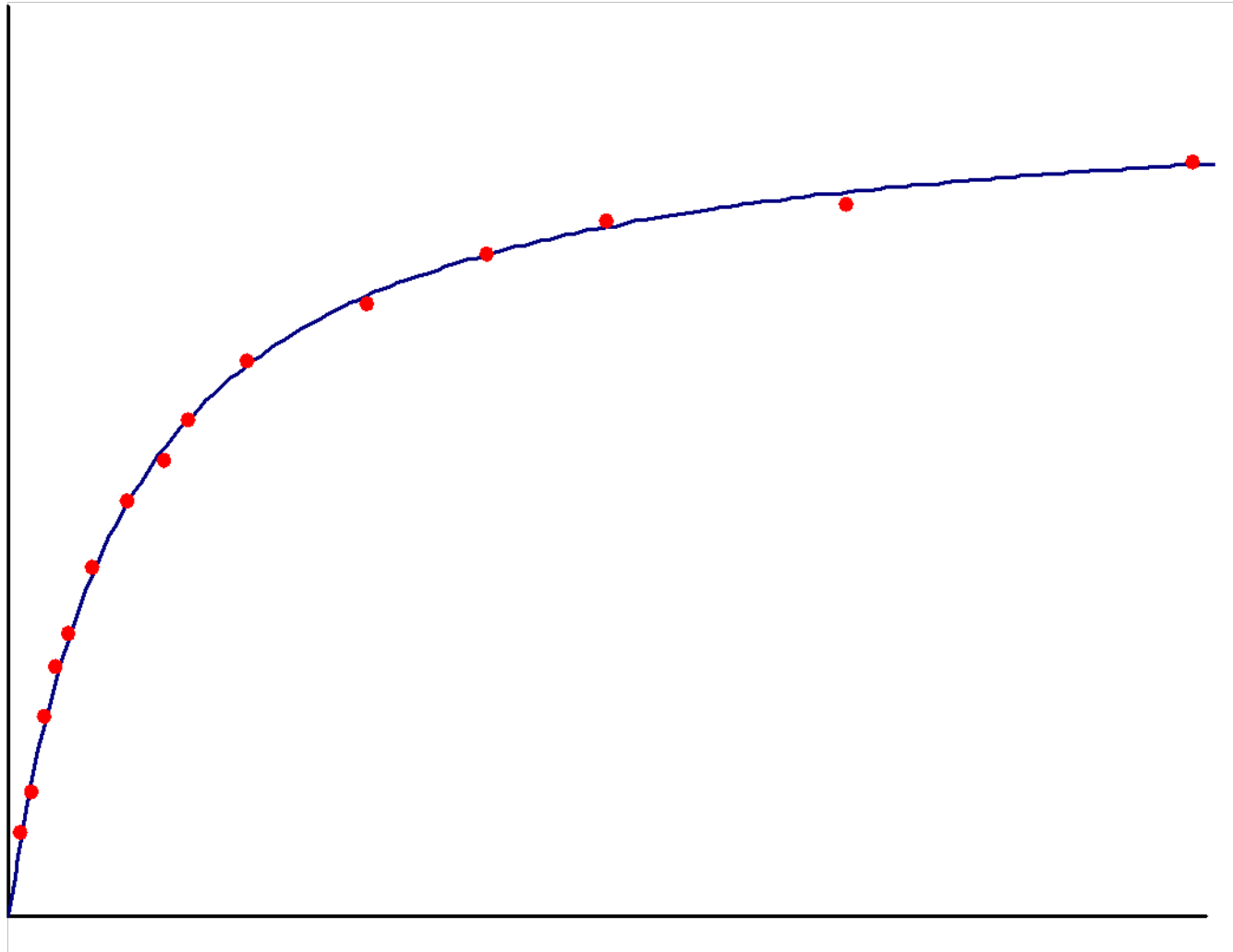
Enzymkatalyse



$$r = \frac{d[P]}{dt}$$

„Michaelis-Plot“

Reaktions-
geschwindig-
keit



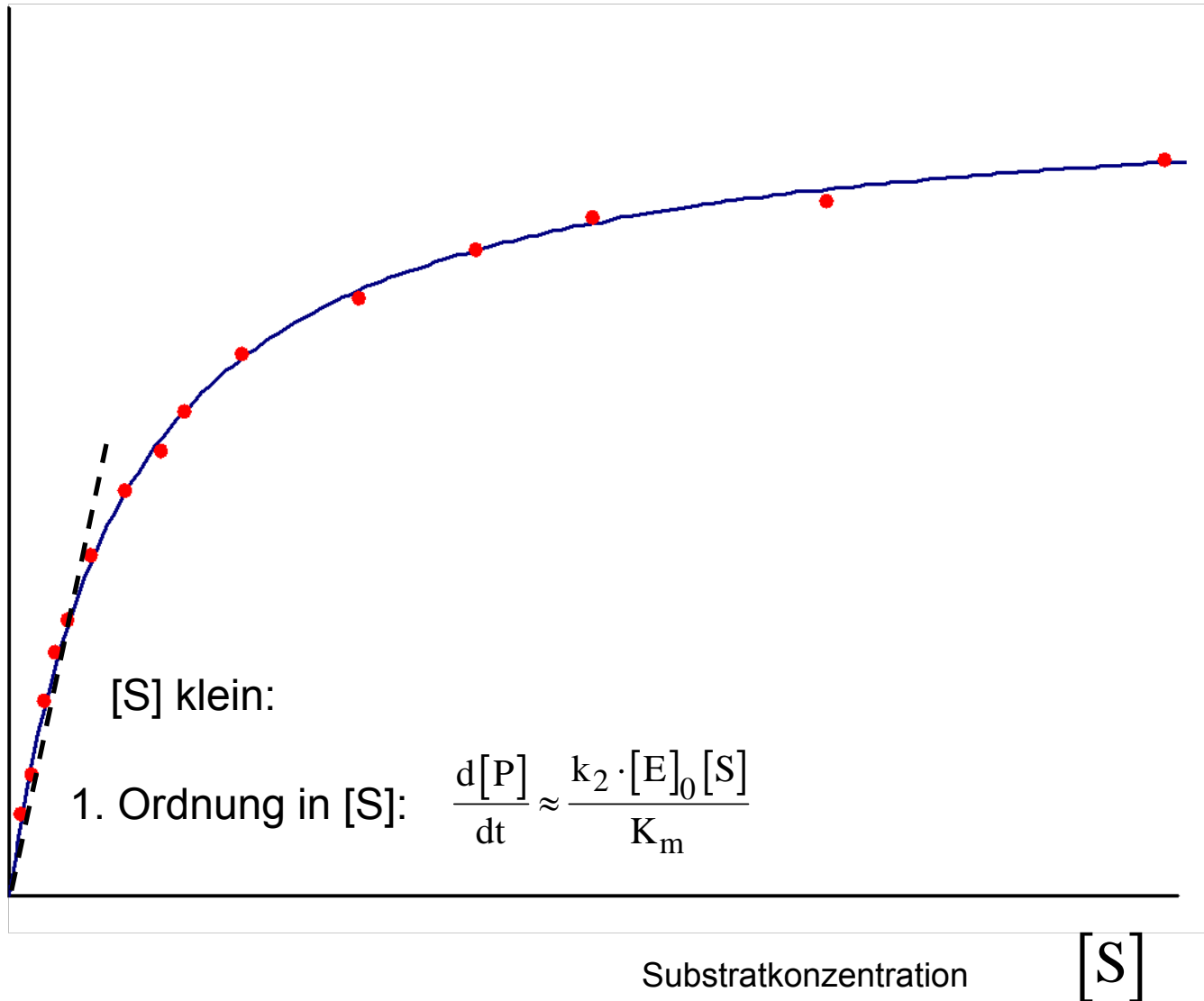
Substratkonzentration

[S]

$$r = \frac{d[P]}{dt}$$

„Michaelis-Plot“

Reaktions-
geschwindig-
keit



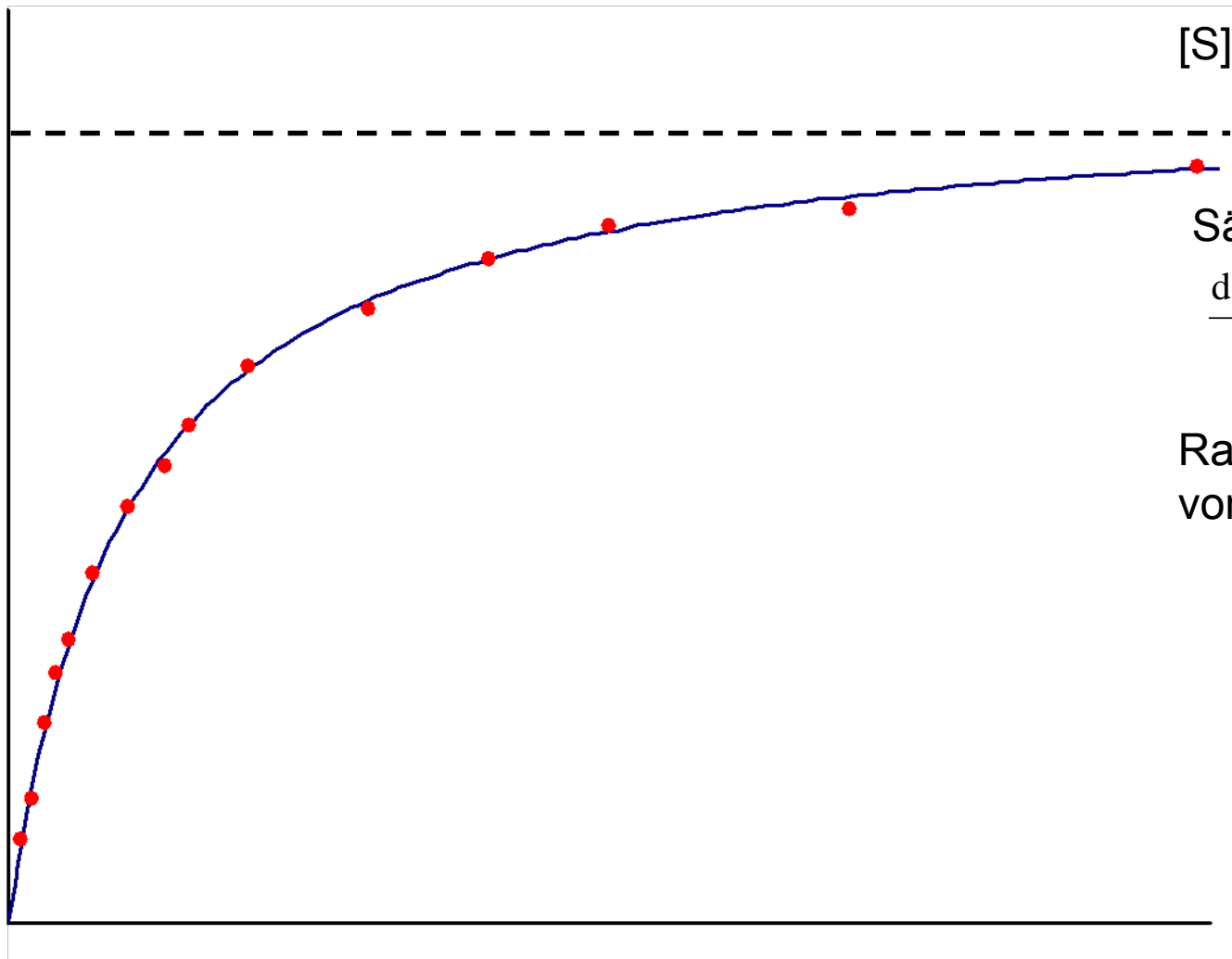
$$r = \frac{d[P]}{dt}$$

„Michaelis-Plot“

Reaktions-
geschwindig-
keit

[S] gross:

r_{\max}



Sättigung:

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_2 \cdot [E]_0$$

Rate unabh.
von [S]

Substratkonzentration

[S]

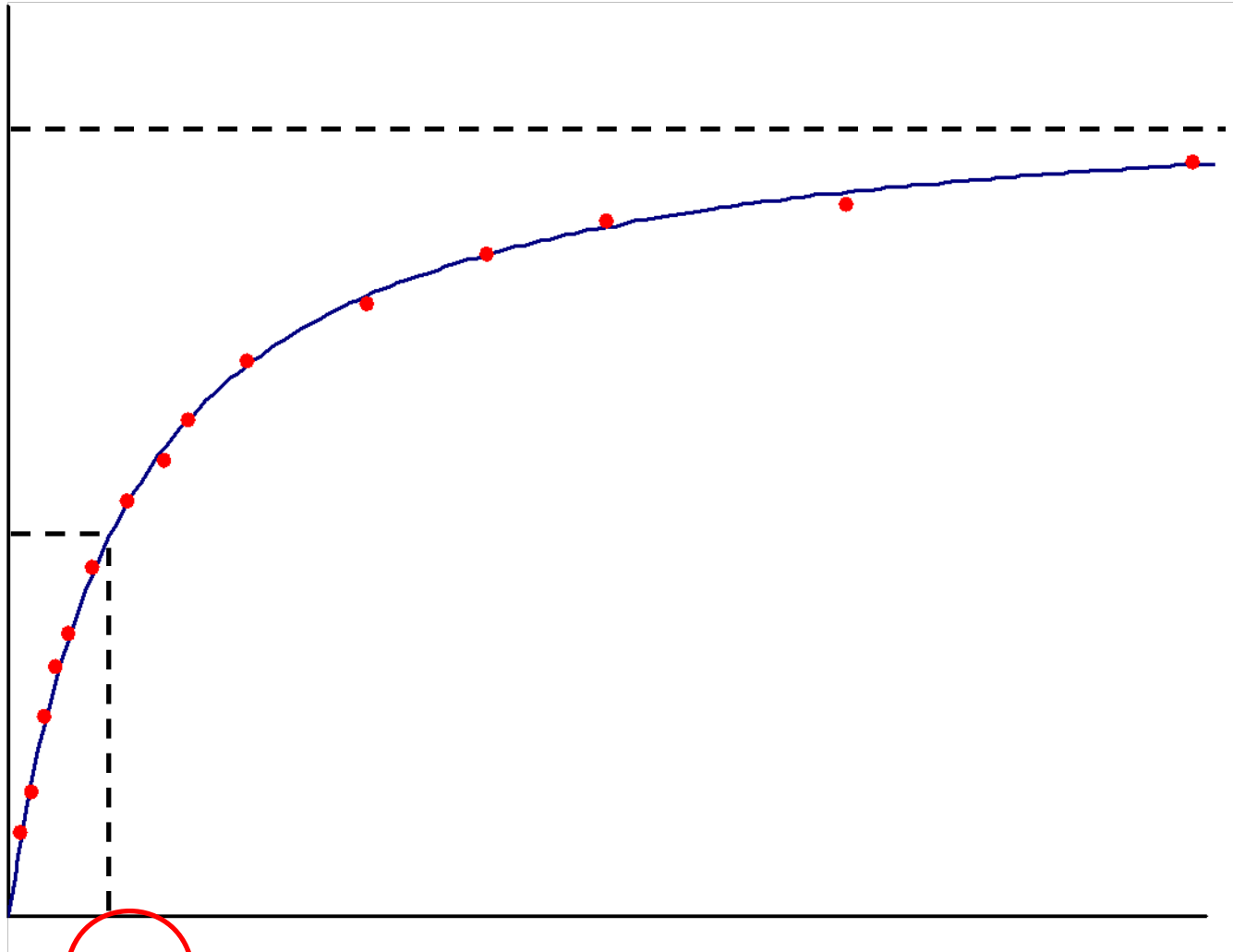
$$r = \frac{d[P]}{dt}$$

„Michaelis-Plot“

Reaktions-
geschwindig-
keit

r_{\max}

$\frac{r_{\max}}{2}$

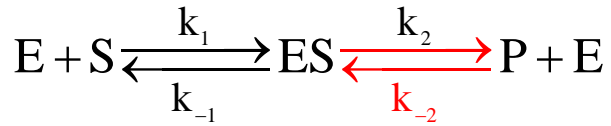


K_m

Substratkonzentration

[S]

Inhibierung durch Produkt



$$\begin{aligned} \frac{d[\text{P}]}{dt} &= k_2 [\text{ES}] - k_{-2} [\text{E}][\text{P}] \\ &= k_2 [\text{ES}] - k_{-2} \left([\text{E}]_0 - [\text{ES}] \right) [\text{P}] \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{E}][\text{S}] - k_{-1} [\text{ES}] - k_2 [\text{ES}] + k_{-2} [\text{E}][\text{P}]$$

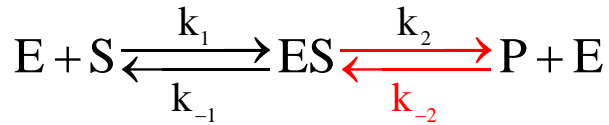
Quasistationarität $\frac{d[\text{ES}]}{dt} = 0$

$$(k_{-1} + k_2) [\text{ES}] = k_1 \cdot [\text{E}][\text{S}] + k_{-2} [\text{E}][\text{P}]$$

$$(k_{-1} + k_2) [\text{ES}] = k_1 \cdot \left([\text{E}]_0 - [\text{ES}] \right) [\text{S}] + k_{-2} \left([\text{E}]_0 - [\text{ES}] \right) [\text{P}]$$

$$\left(k_{-1} + k_2 + k_1 [\text{S}] + k_{-2} [\text{P}] \right) [\text{ES}] = k_1 [\text{E}]_0 [\text{S}] + k_{-2} [\text{E}]_0 [\text{P}]$$

Inhibierung durch Produkt



$$[ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S] + k_{-2} [E]_0 [P]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S] + k_{-2} [P]}$$

in $d[P]/dt$ einsetzen, sortieren

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES] - k_{-2} [E][P]$$

$$= k_2 [ES] - k_{-2} ([E]_0 - [ES])[P]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S] - k_{-1} k_{-2} [E]_0 [P]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S] + k_{-2} [P]}$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 \cdot [E][S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] + k_{-2} [E][P]$$

Quasistationarität $\frac{d[ES]}{dt} = 0$

$$(k_{-1} + k_2)[ES] = k_1 \cdot [E][S] + k_{-2} [E][P]$$

$$(k_{-1} + k_2)[ES] = k_1 \cdot ([E]_0 - [ES])[S] + k_{-2} ([E]_0 - [ES])[P]$$

$$(k_{-1} + k_2 + k_1 [S] + k_{-2} [P])[ES] = k_1 [E]_0 [S] + k_{-2} [E]_0 [P]$$

Rot: Neu Hinzugekommene Terme:

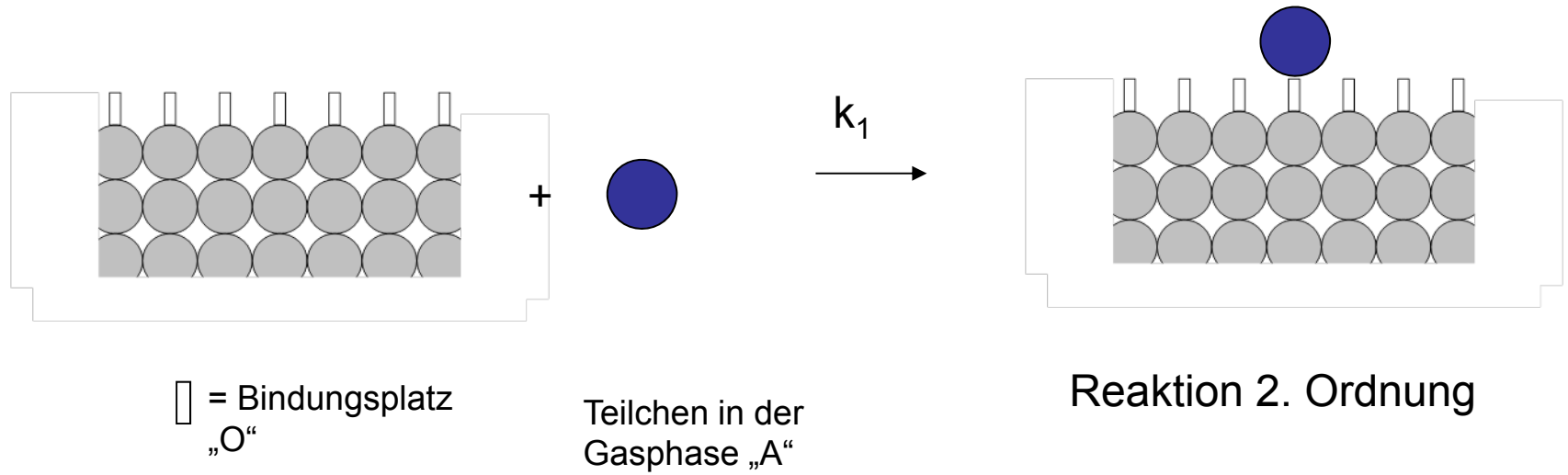
Zähler wird kleiner, Nenner wird größer

also nimmt die Rate ab !

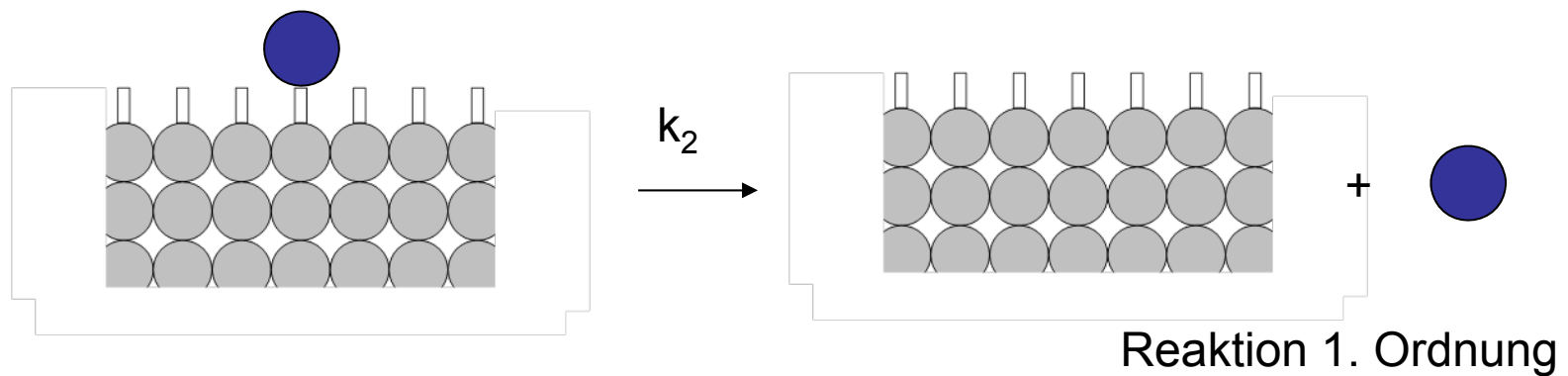
= Produkt inhibiert die Reaktion !

1.3.6 Reaktionen in 2-Dimensionen

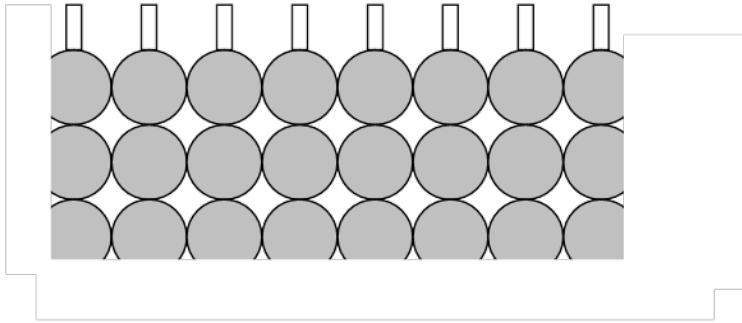
Adsorption



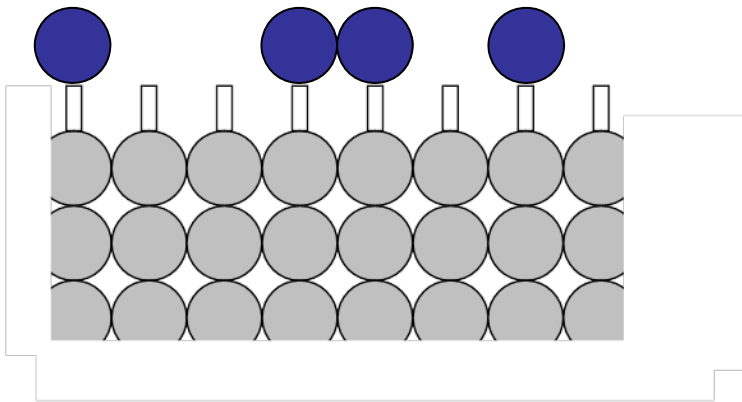
Desorption



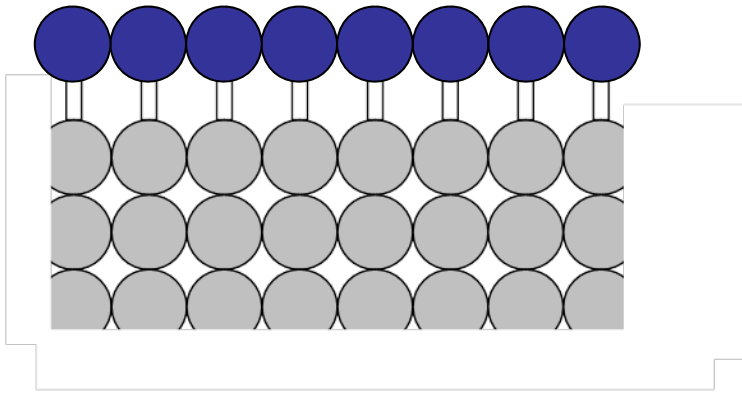
Bedeckung



$$\vartheta = 0$$

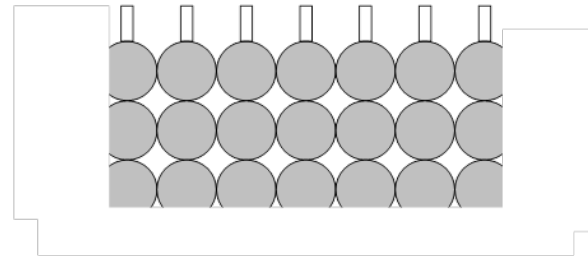
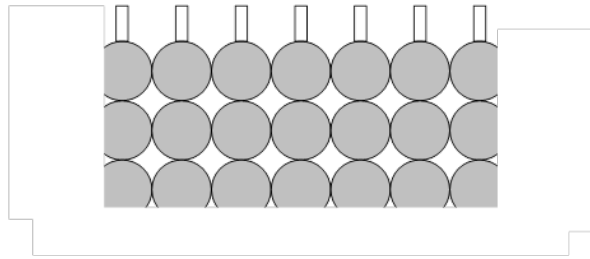
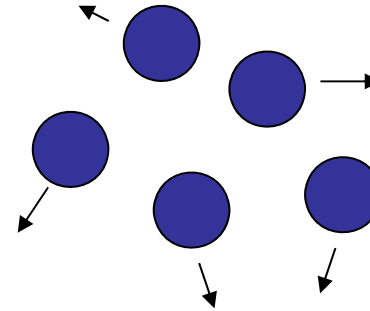
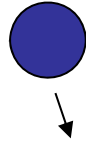


$$\vartheta = 0.5$$



$$\vartheta = 1$$

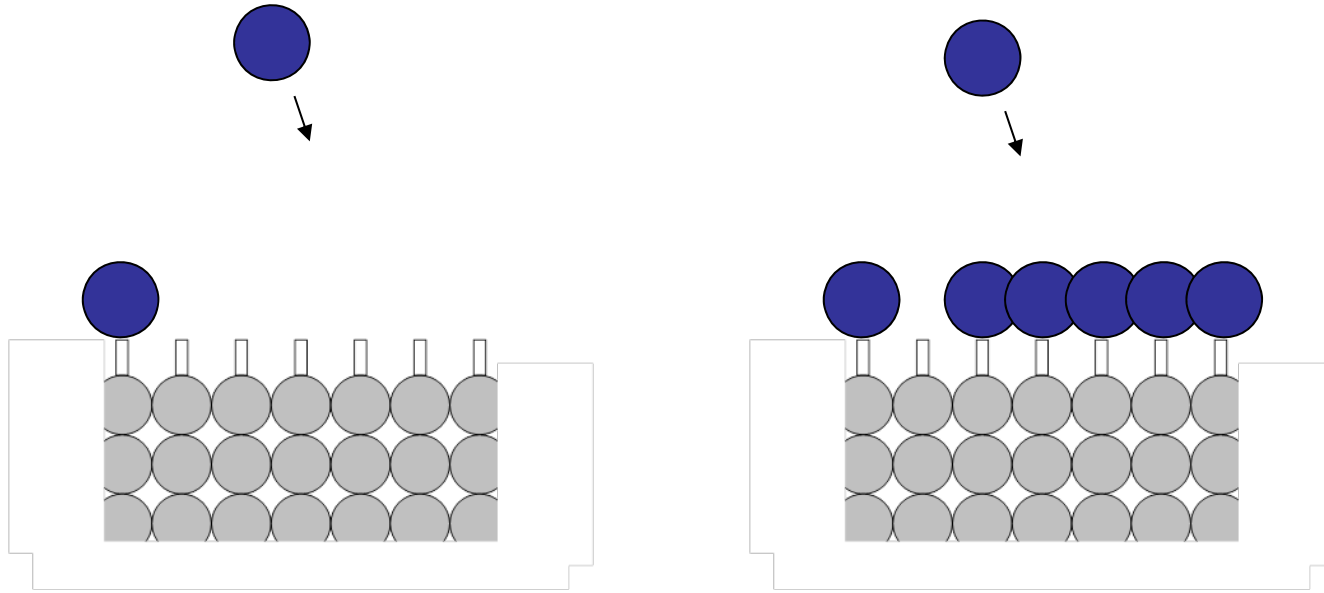
Adsorption



$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{\text{ads}} \propto [A]$$

Adsorptionsrate \propto Kollisionen pro Fläche \propto Teilchenzahldichte von A

Adsorption

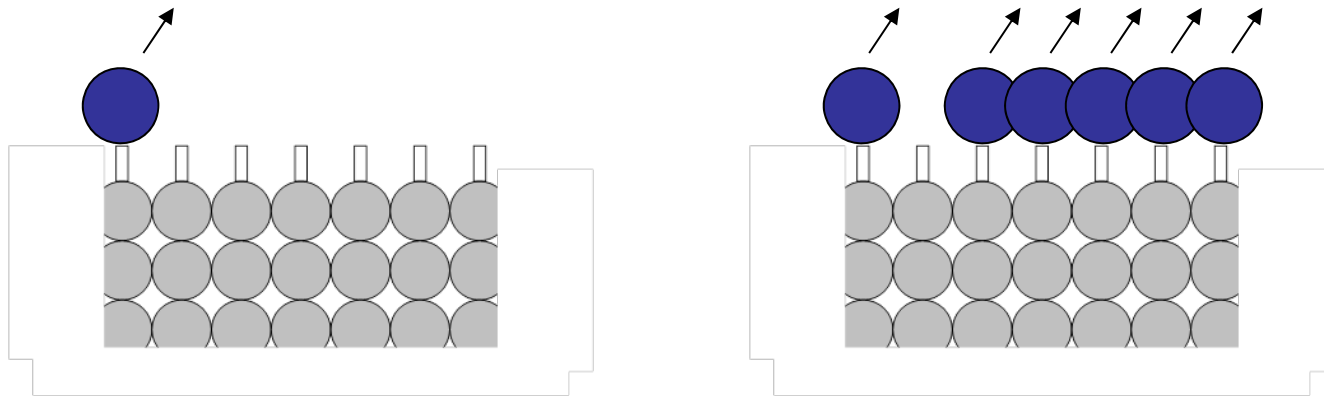


$$\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{\text{ads}} \propto (1 - \vartheta)$$

und Adsorptionsrate \propto Anzahl freier Bindungsplätze

zusammen
Adsorptionrate $\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{\text{ads}} = k_1 \cdot (1 - \vartheta) \cdot [A]$

Desorption



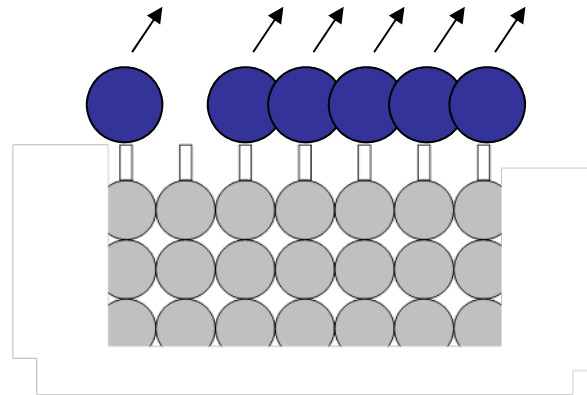
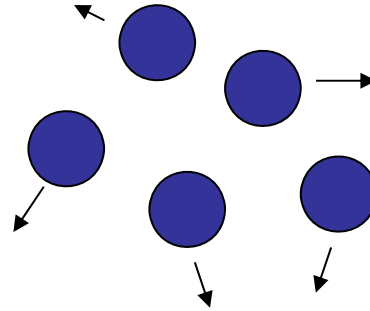
$$\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{\text{des}} \propto \vartheta$$

Desorptionsrate \propto Anzahl gebundener Teilchen

$$\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{\text{des}} = k_2 \vartheta$$

zusammen

Adsorption und Desorption



$$\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right) = \left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{\text{ads}} - \left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{\text{des}} = k_1(1-\vartheta)[A] - k_2\vartheta$$

Abbilden von Oberflächen mit atomarer Auflösung

Optische Mikroskopie untauglich

Es gibt eine natürliche Auflösungsgrenze, die man auch durch die Herstellung besonders präziser Linsen nicht überwinden kann:

die Wellenlänge des Lichts !

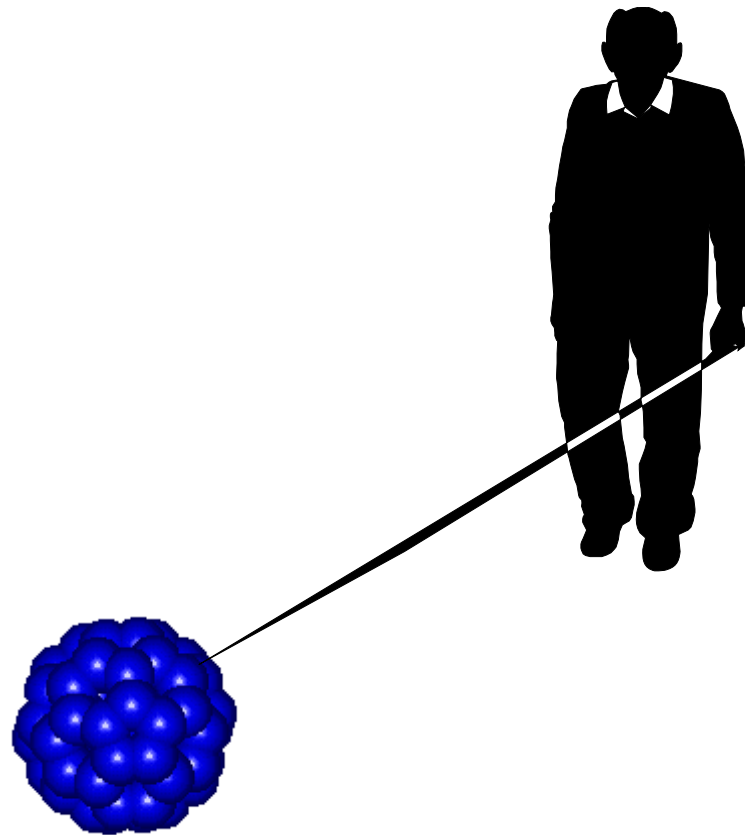
- Sie beträgt je nach Farbe - 0.0004mm bis 0.0007mm
- ... Atome und Moleküle sind rund tausendmal kleiner !

Ausweg: Rastersondenmikroskopie

- Rasterkraftmikroskopie
- Rastertunnelmikroskopie

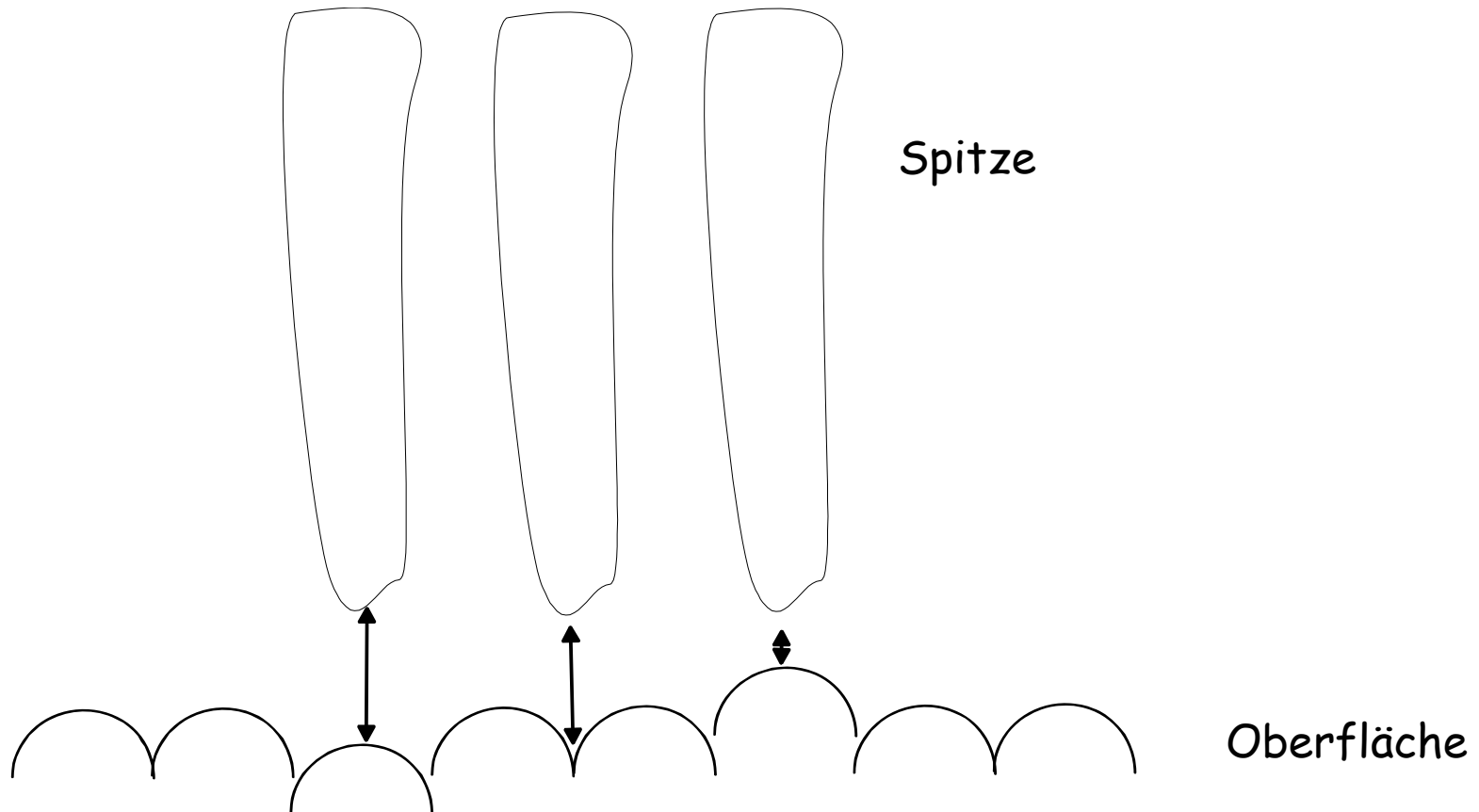
Wenn man schon nicht beliebig scharf sehen kann,
vielleicht kann man ja wenigstens Atome "ertasten"

...man dazu braucht eine
sehr feine Spitze !



Die Idee:

- 1) man bewegt die Spitze knapp über eine Oberfläche
- 2) man misst die Kraft (Strom) zwischen Spitze und Oberfläche
- 3) man erhält so Punkt für Punkt den Abstand zwischen Spitze und Oberfläche (Höhenlinien)
- 4) Bildgebung – analog Höhenlinien auf topographischen Karten



Wie sieht so ein Gerät aus?

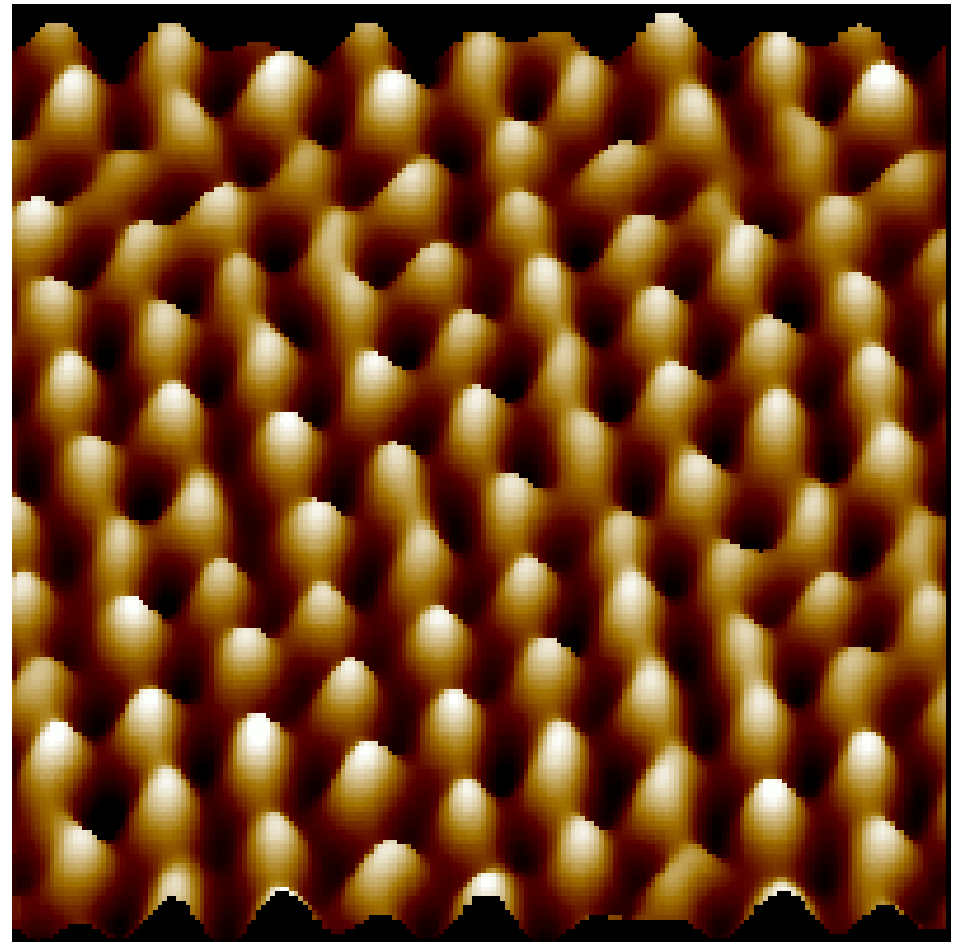
Rastertunnelmikroskop
(STM)

Rasterkraftmikroskop
(AFM)

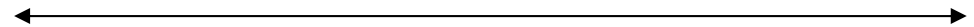


Rasterkraft-Bild einer
Glimmeroberfläche.

Man erkennt die
einzelnen
Oberflächenatome.

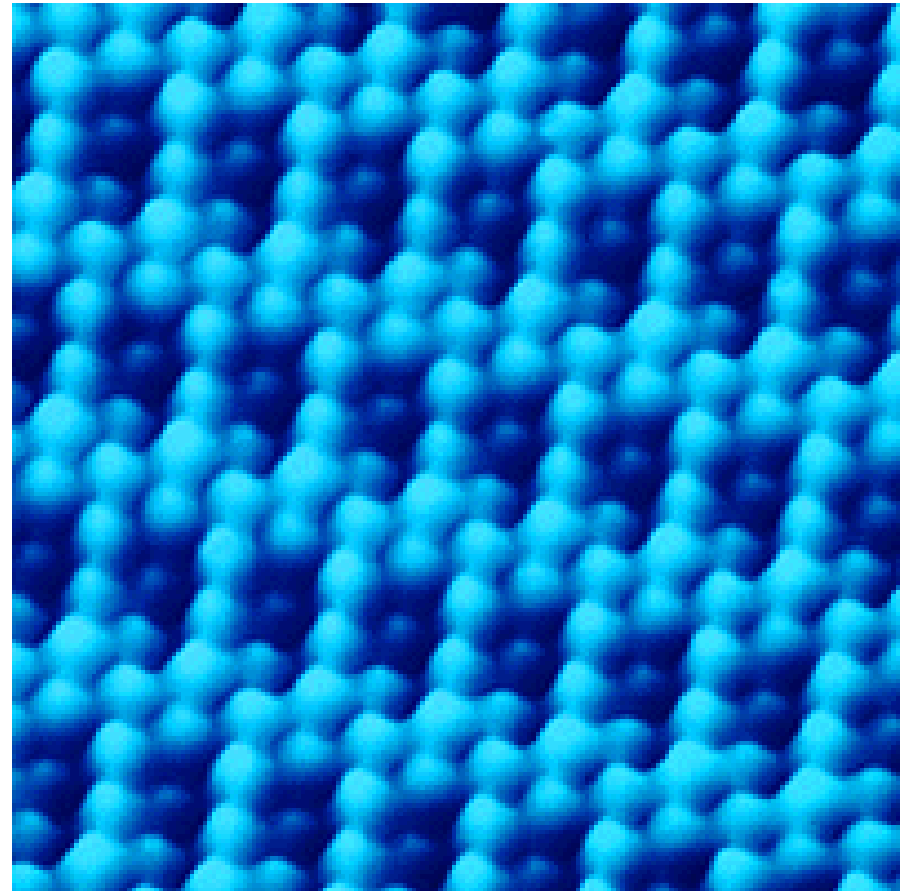


5 nm = 0.000005 mm

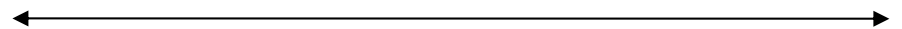


Rastertunnel-Bild von Sauerstoff-
Atomen, die
auf einer Rhodiumoberfläche
adsorbiert sind.

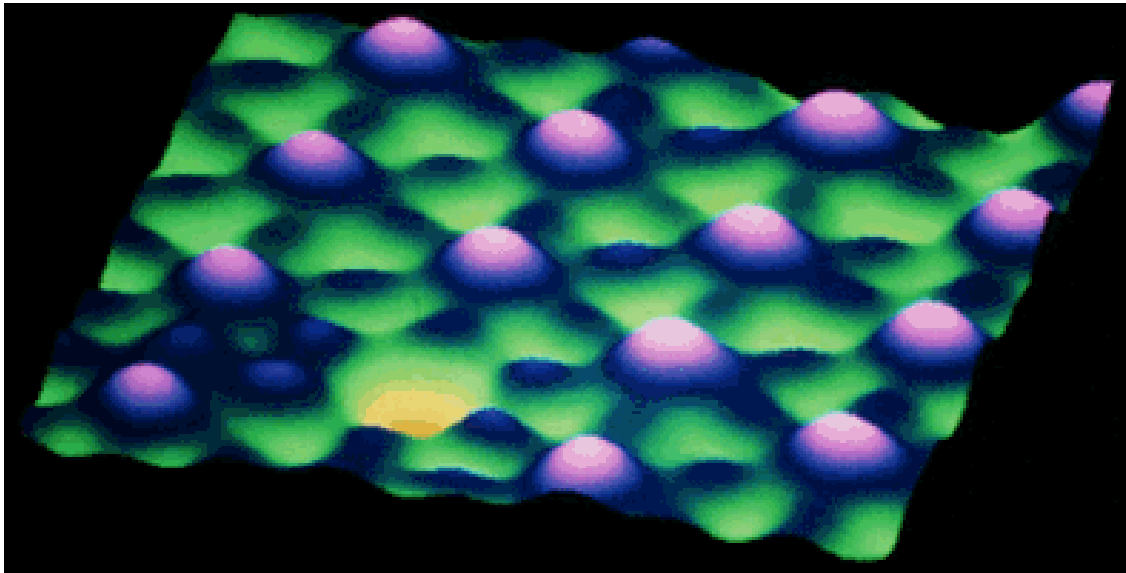
1 Monolage



4 nm = 0.000004 mm



Rastertunnelbild von Iod-Atomen, die auf einer Platinoberfläche adsorbiert sind.

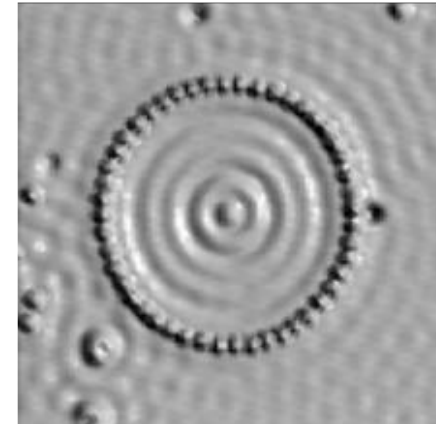
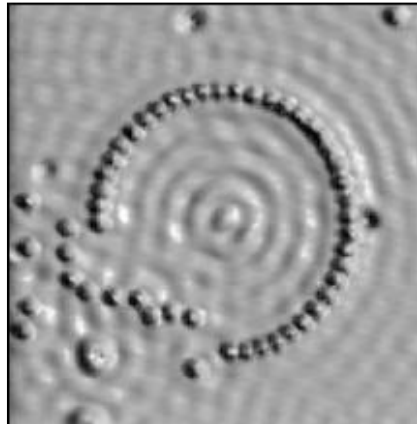
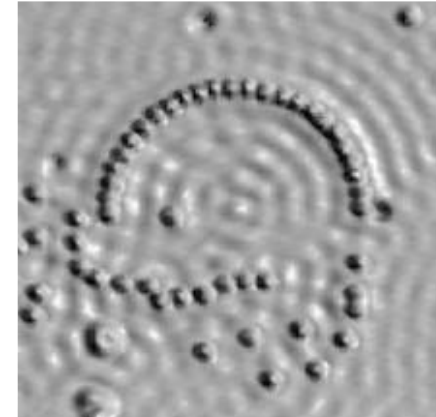
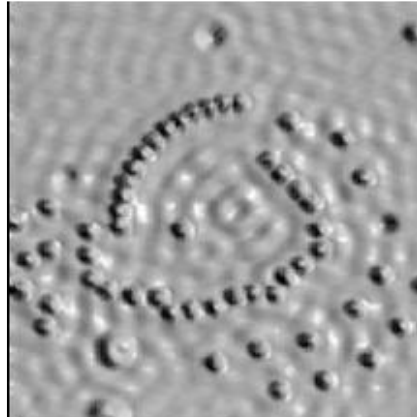


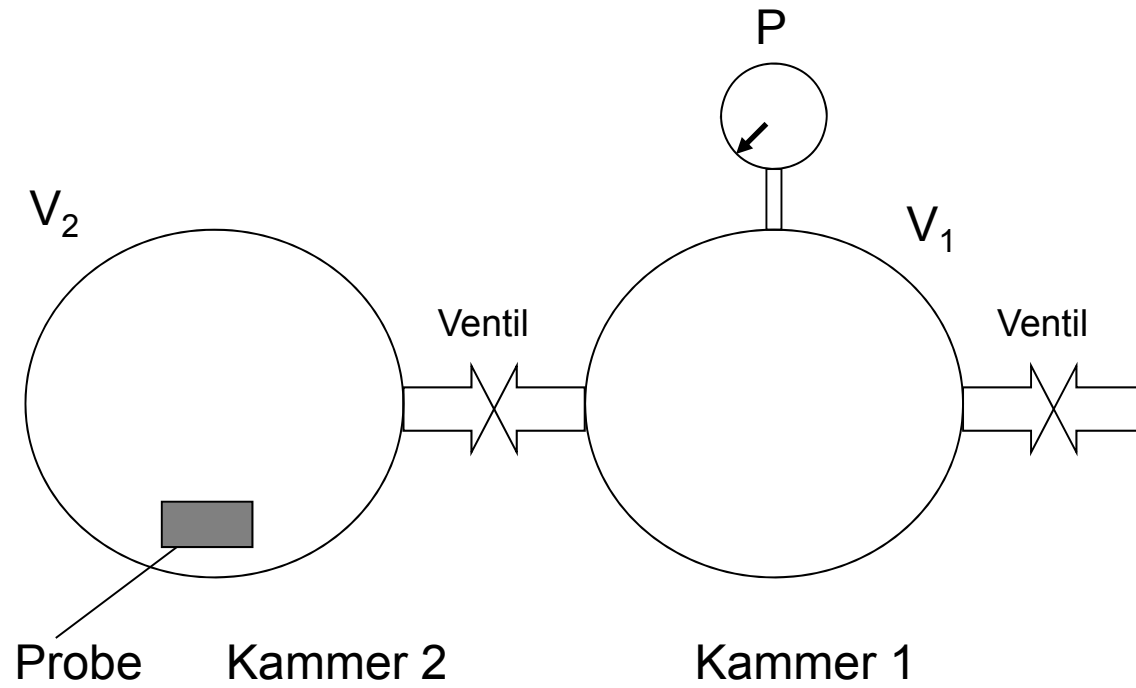
← 2.5 nm = 0.0000025 mm →

... ein Iodatom fehlt

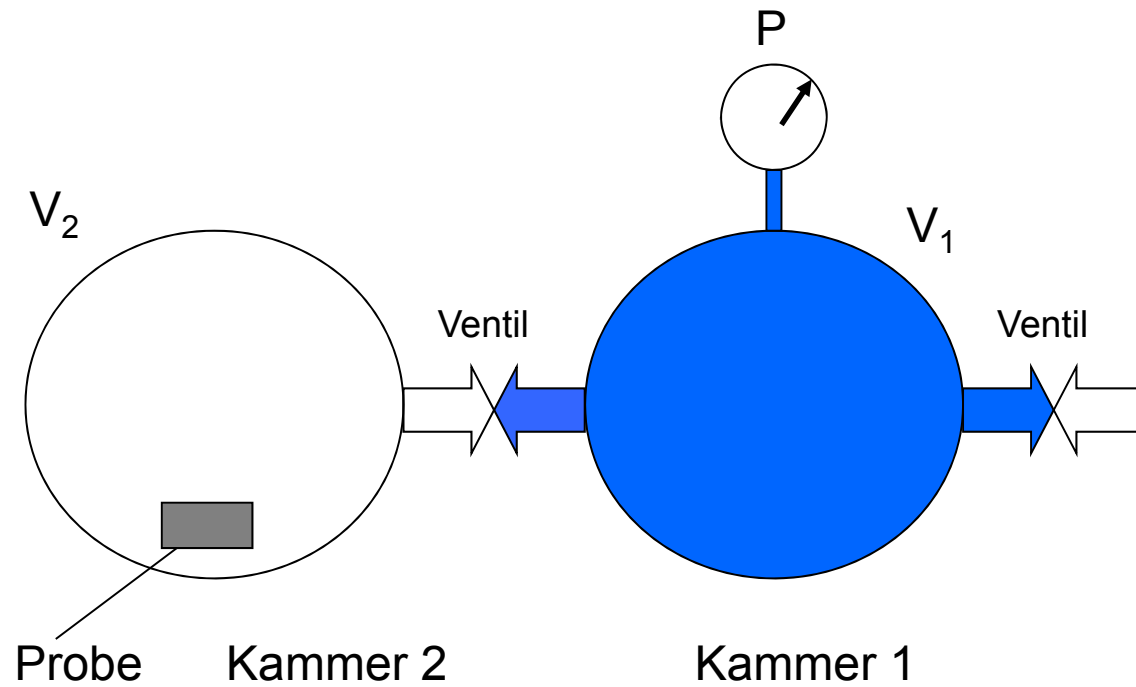
Man kann Atome nicht nur
"ertasten",
sondern auch bewegen:

Ein Ring aus 48
Eisenatomen entsteht.

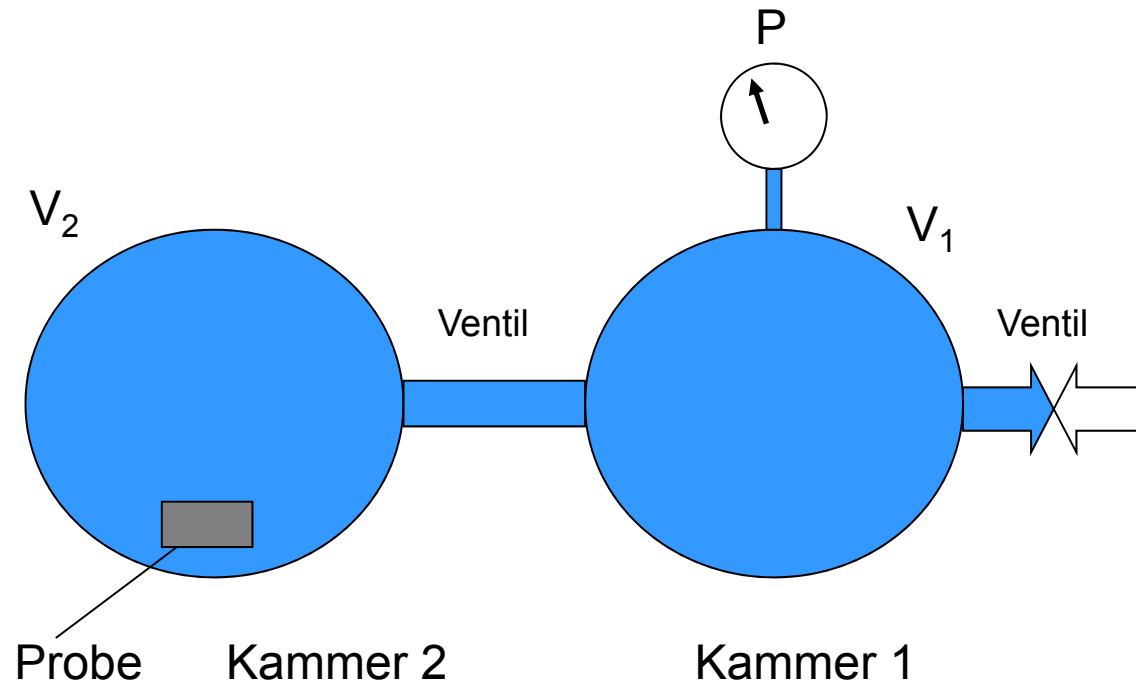




1) Kammer 1 und Kammer 2 evakuiert

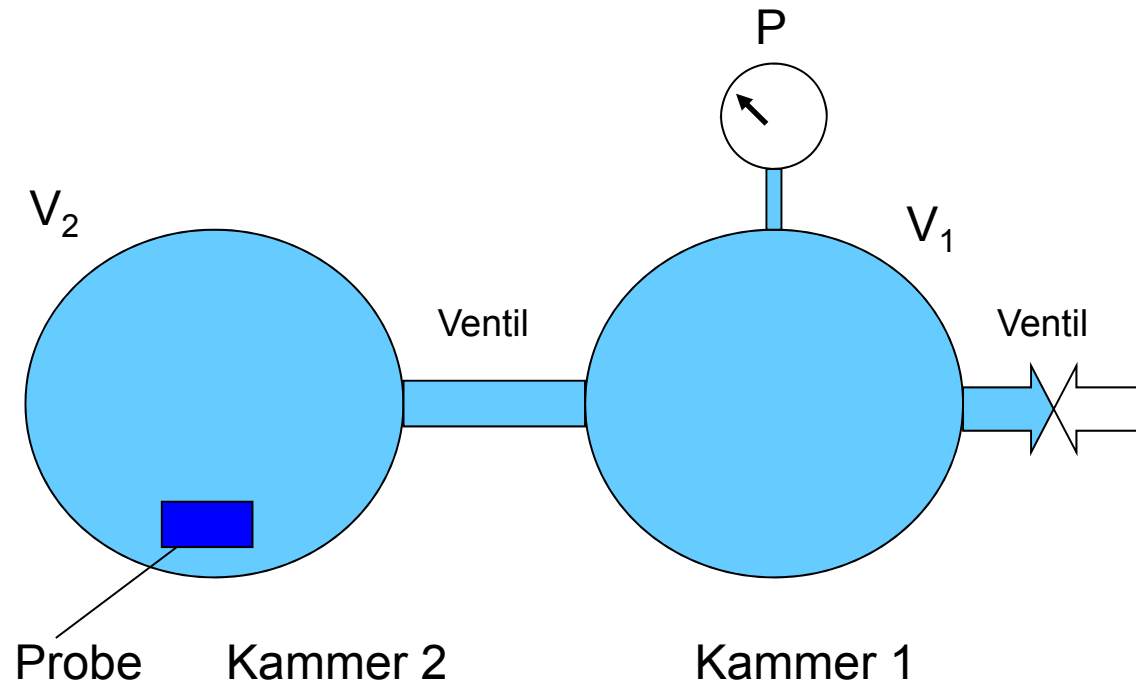


2) Kammer 1 mit Gas füllen, Druck P messen, damit
Teilchenzahl (Molzahl) n_1 bekannt

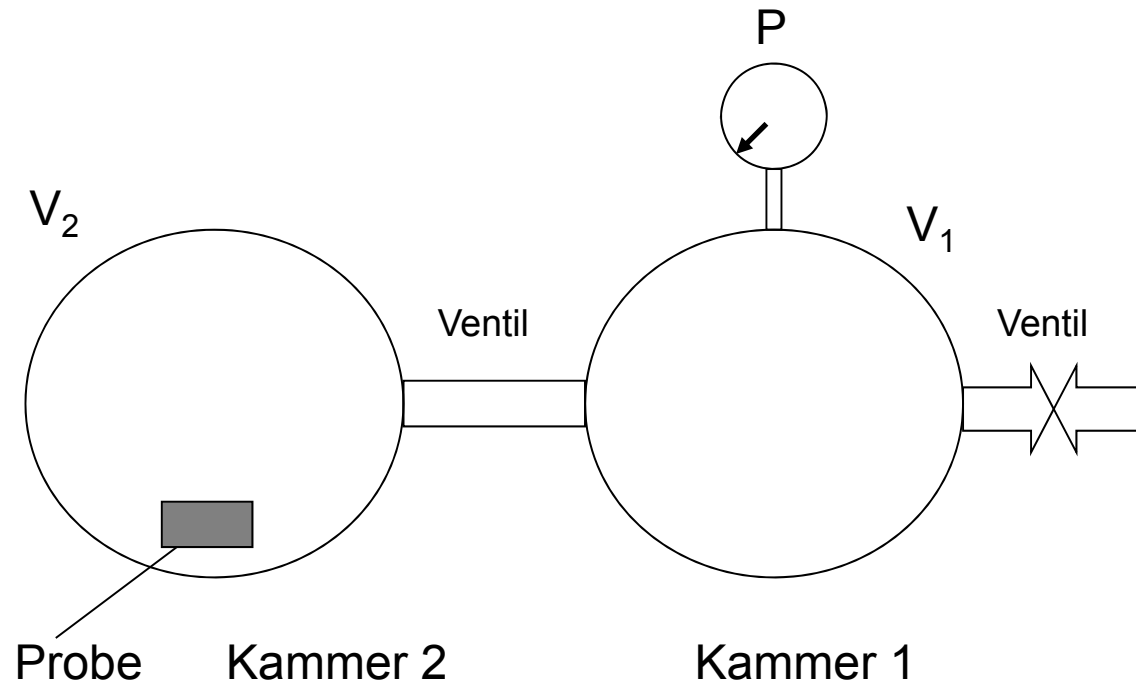


3) Ventil zu Kammer 2 öffnen, Gas verteilt sich auf beide Kammern, Druck sinkt (Gasgesetz)

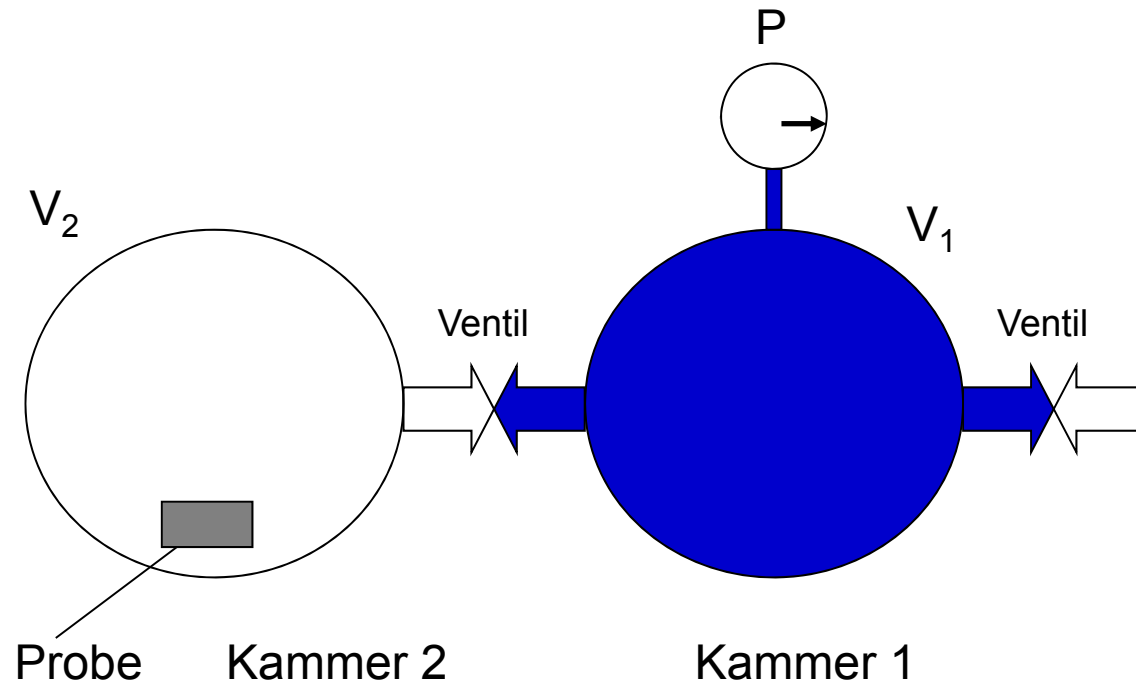
...warten



- 4) Gas adsorbiert auf der Probe, Druck sinkt weiter
 Gleichgewichtsdruck P_1 messen (also Teilchenzahl i.d.
 Gasphase). Differenz zu n_1 liefert n_{1ads} , die Zahl der
 auf der Probe adsorbierten Teilchen



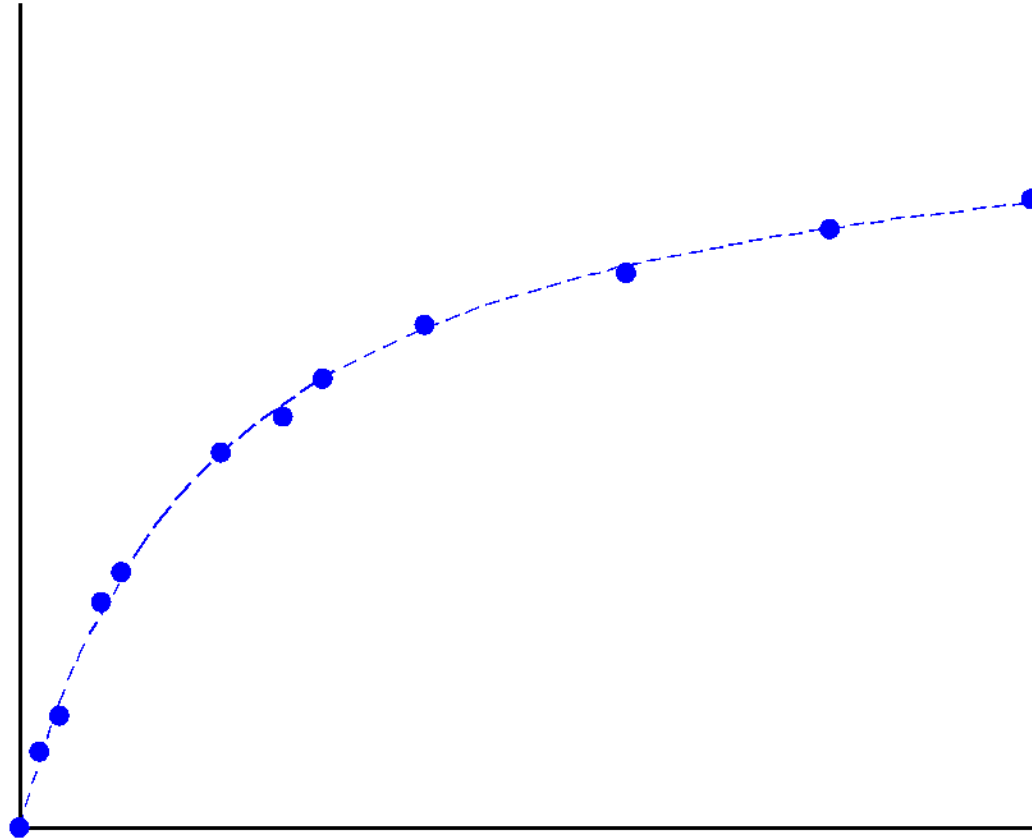
5) Kammer 1 und Kammer 2 evakuieren, Gas desorbiert von der Probe



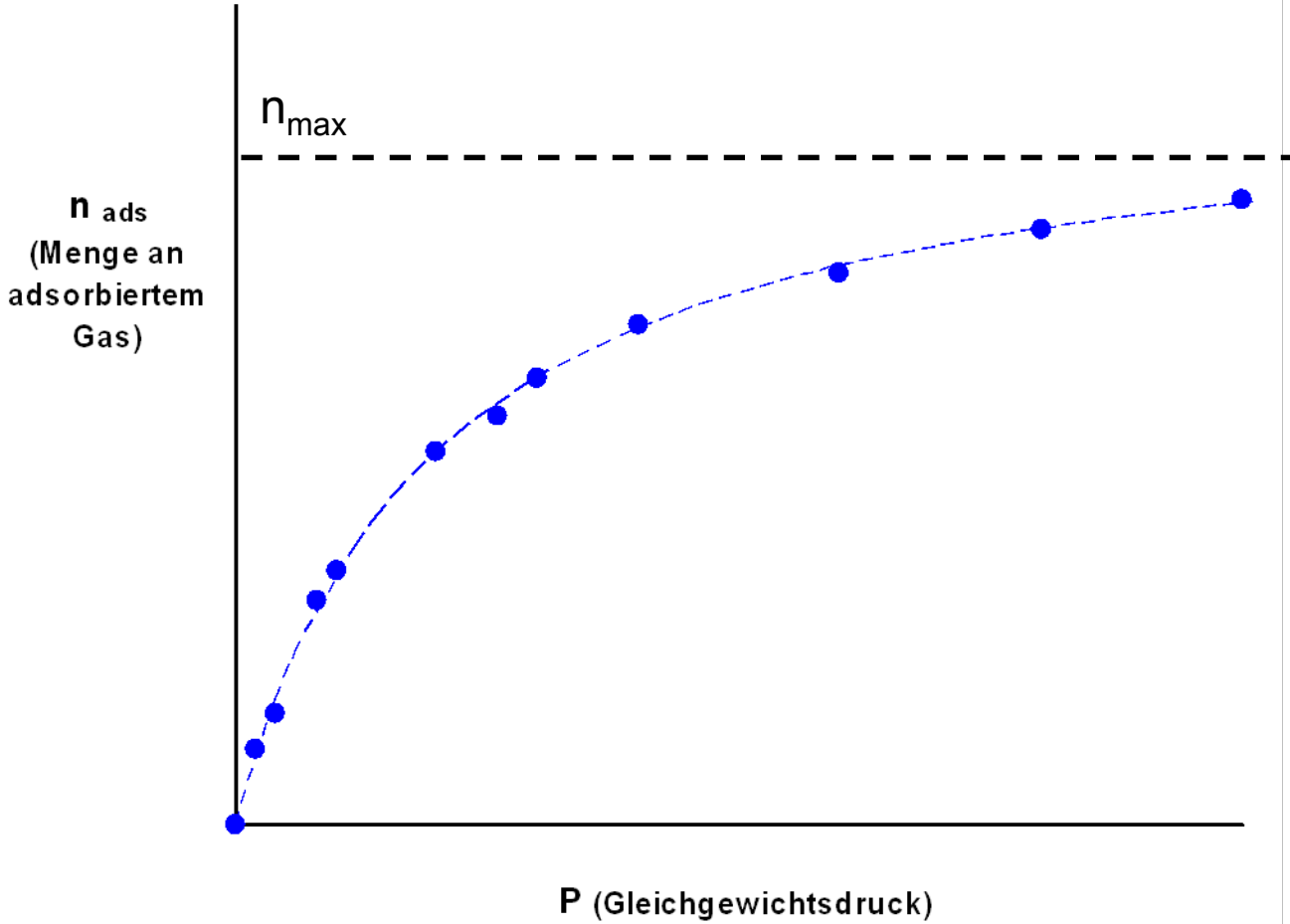
6) Kammer 1 mit Gas füllen, Druck P messen, damit
Teilchenzahl (Molzahl) n_1 bekannt

....

n_{ads}
(Menge an
adsorbiertem
Gas)

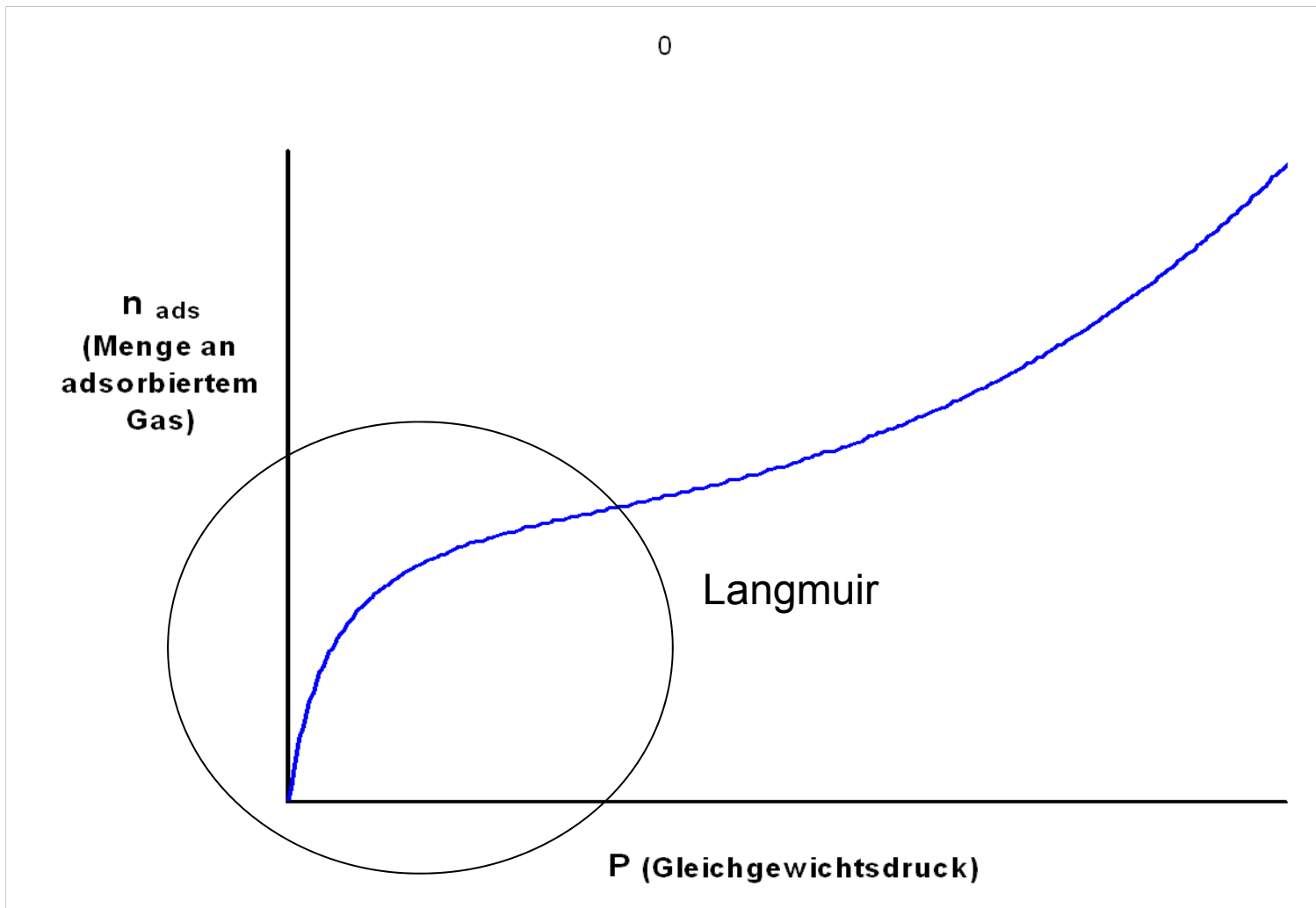


P (Gleichgewichtsdruck)

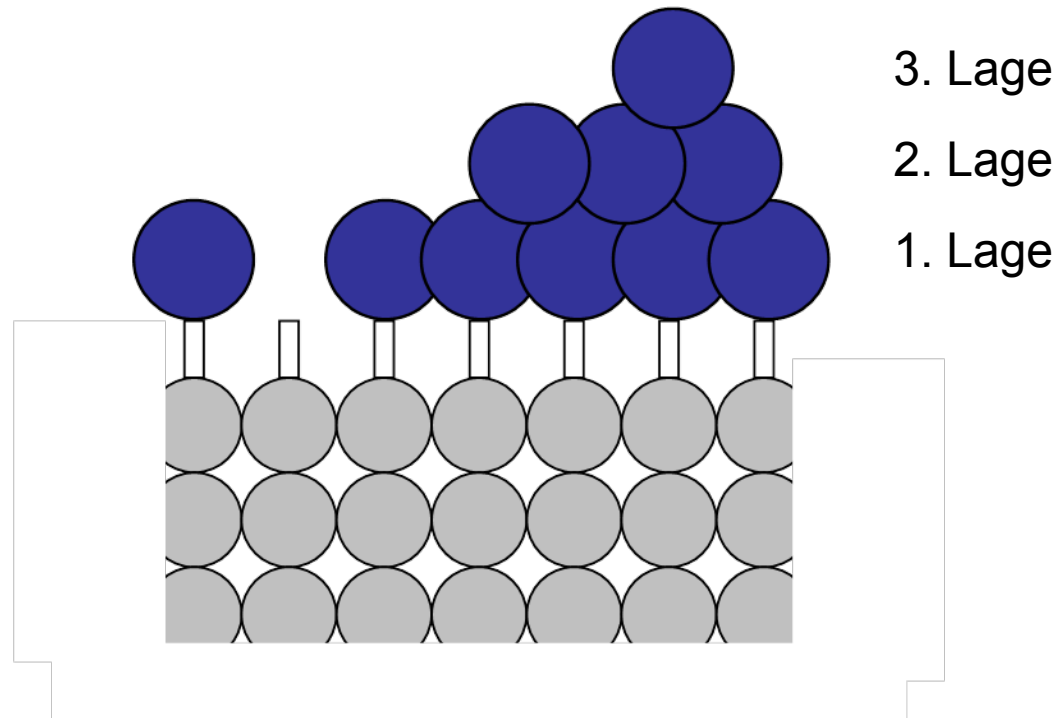


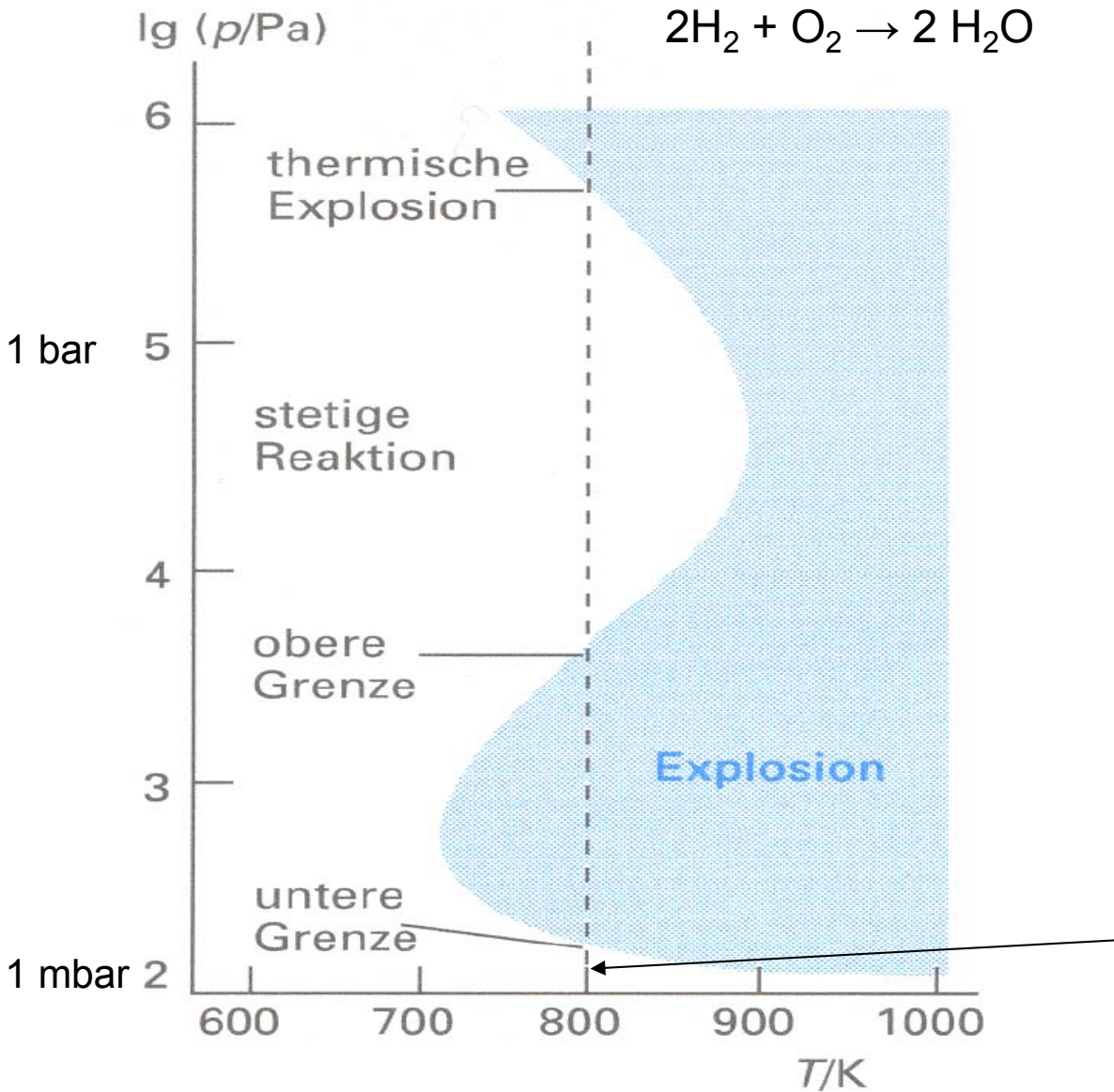
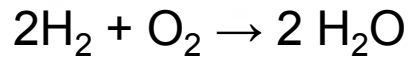
1 Monolage
adsorbiertes Gas

Multilagen-Adsorption



Multilagen-Adsorption





Langsame Reaktion

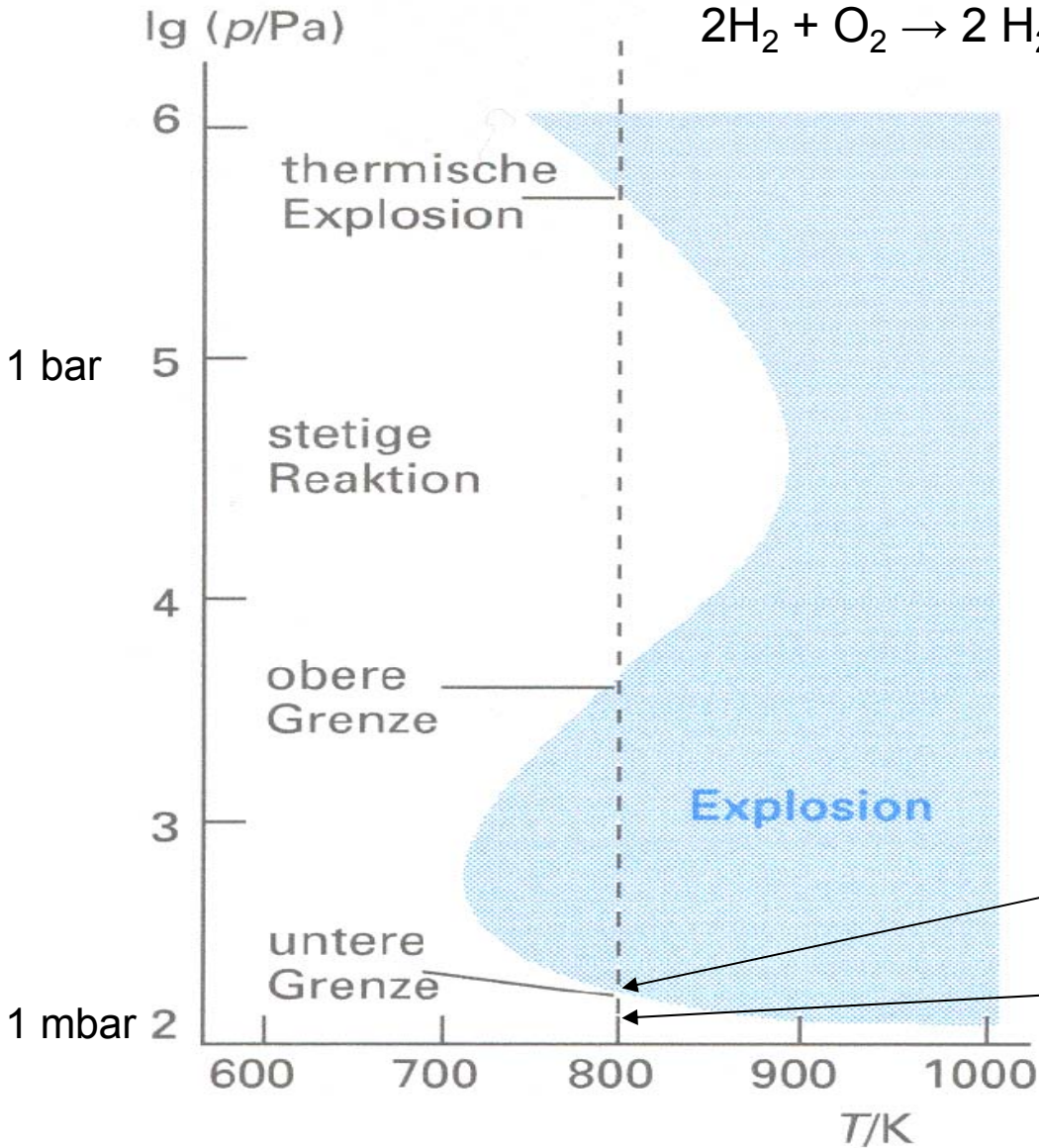
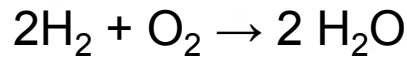
Kettenträger ($\text{O}, \text{H}, \text{OH}$) kollidieren mit der Wand (und gehen so verloren), bevor sie mit O_2 oder H_2 reagieren können.

Im vereinfachten Bild:

$[\text{B}]$ zu klein, $\lambda > 0$, $[\text{X}]$ divergiert nicht

Abb. 26.2 Die Explosionsgrenzen der Knallgasreaktion. In den explosiven Bereichen explodiert das Gemisch, wenn es gleichmäßig erhitzt wird.

aus: Atkins, 3. Auflage



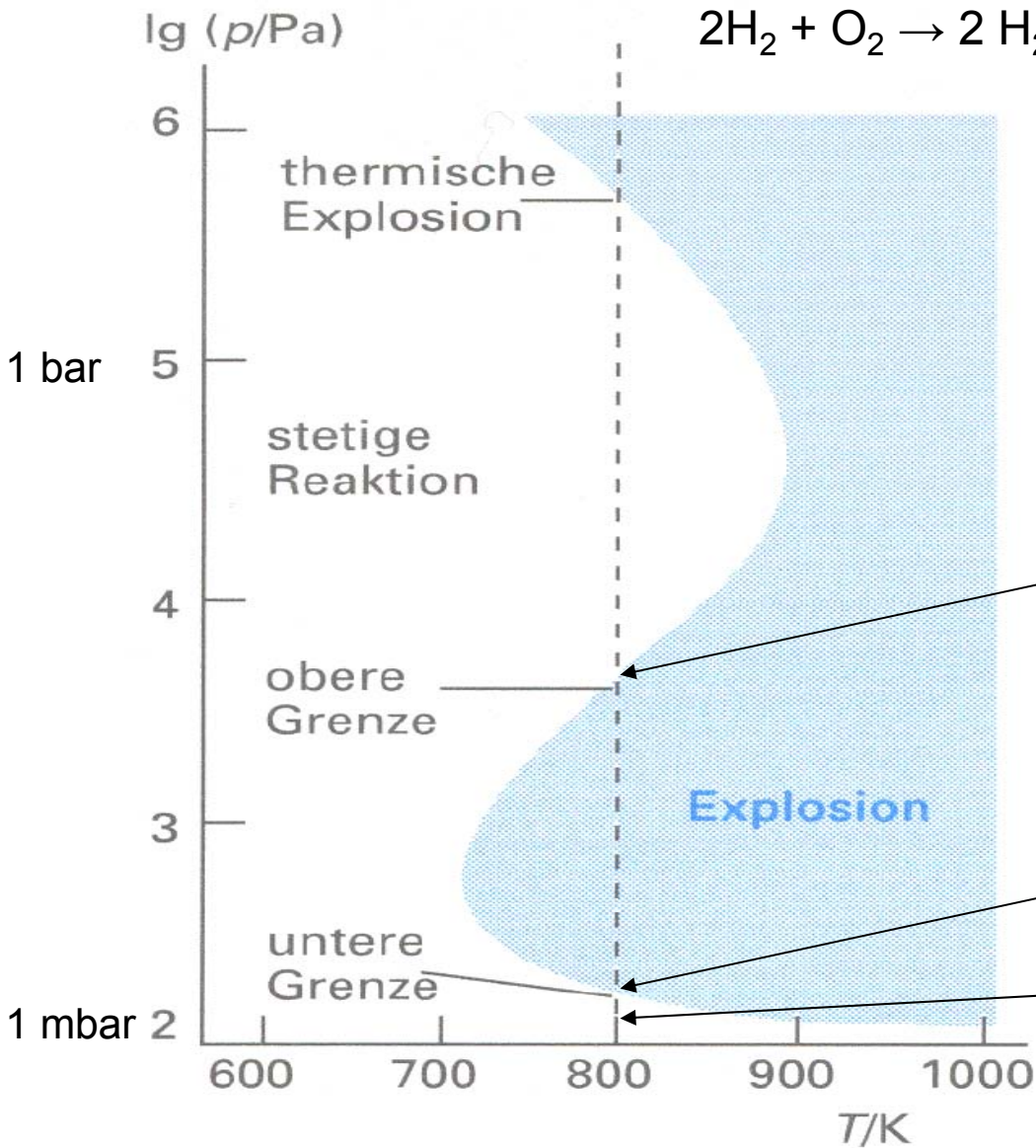
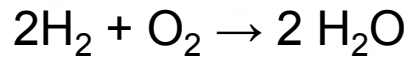
Untere Explosionsgrenze
 Im vereinfachten Bild: $\lambda = 0$

Langsame Reaktion
 Kettenträger (O,H,OH) kollidieren mit der Wand (und gehen so verloren), bevor sie mit O_2 oder H_2 reagieren können.

Im vereinfachten Bild:
 [B] zu klein, $\lambda > 0$, [X] divergiert nicht

Abb. 26.2 Die Explosionsgrenzen der Knallgasreaktion. In den explosiven Bereichen explodiert das Gemisch, wenn es gleichmäßig erhitzt wird.

aus: Atkins, 3. Auflage



Obere Grenze

Nicht erklärbar mit einfachem Mechanismus: Druckabhängigkeit der Abbruchreaktion (s. 1.3.8) ignoriert! Rekombinationsrate nimmt zu, Ketten-träger (O,H,OH) gehen so verloren.

Untere Explosionsgrenze

Im vereinfachten Bild: $\lambda = 0$

Langsame Reaktion

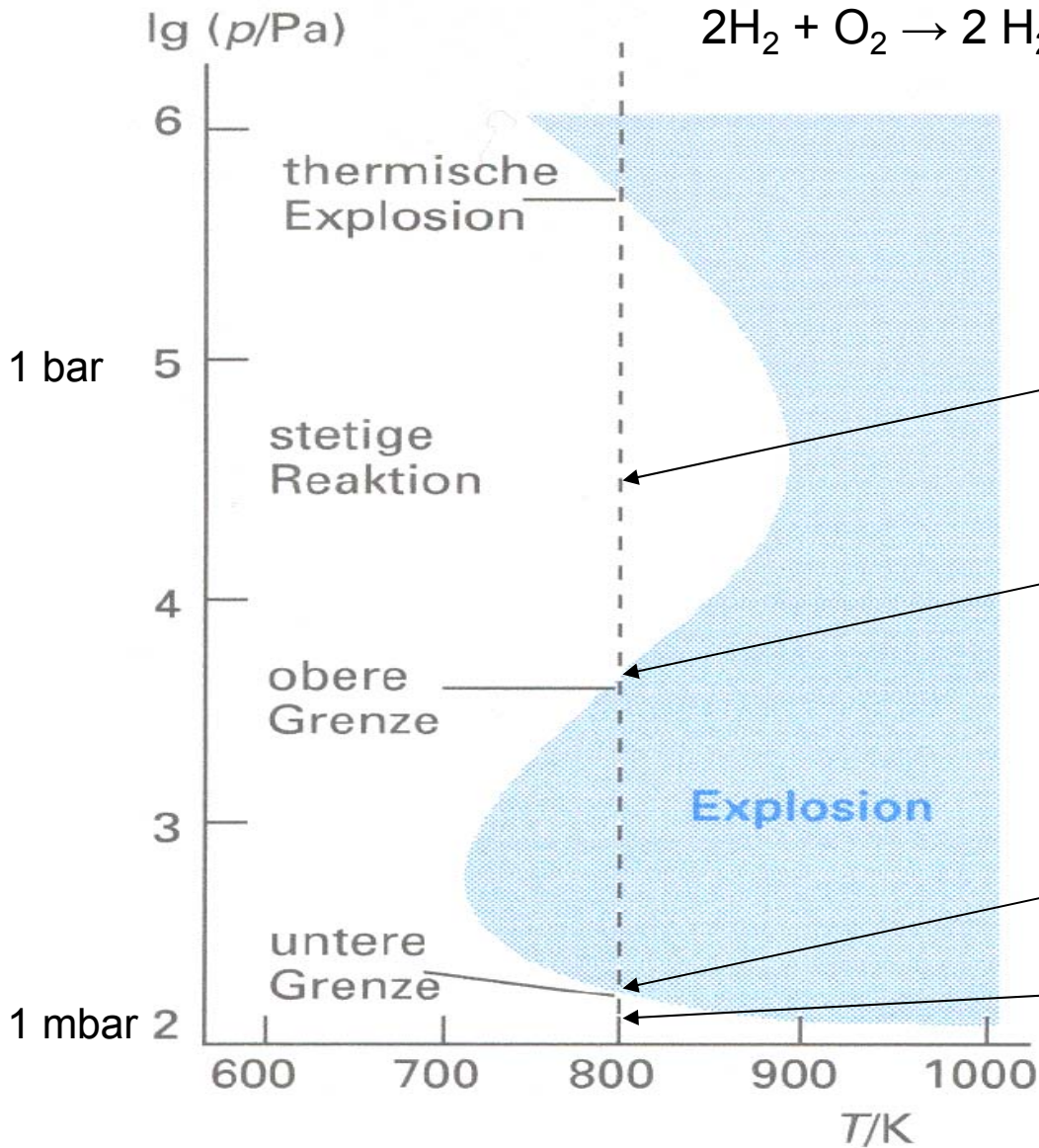
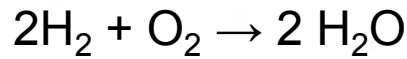
Kettenträger (O,H,OH) kollidieren mit der Wand (und gehen so verloren), bevor sie mit O_2 oder H_2 reagieren können.

Im vereinfachten Bild:

[B] zu klein, $\lambda > 0$, [X] divergiert nicht

Abb. 26.2 Die Explosionsgrenzen der Knallgasreaktion. In den explosiven Bereichen explodiert das Gemisch, wenn es gleichmäßig erhitzt wird.

aus: Atkins, 3. Auflage



Stetige Reaktion (Flamme)

zusätzliche Spezies ($\text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$) kommen hinzu. Die Mischung brennt, explodiert aber nicht.

Obere Grenze

Nicht erklärbar mit einfachem Mechanismus: Druckabhängigkeit der Abbruchreaktion (s. 1.3.8) ignoriert! Rekombinationsrate nimmt zu, Ketten-träger ($\text{O}, \text{H}, \text{OH}$) gehen so verloren.

Untere Explosionsgrenze

Im vereinfachten Bild: $\lambda = 0$

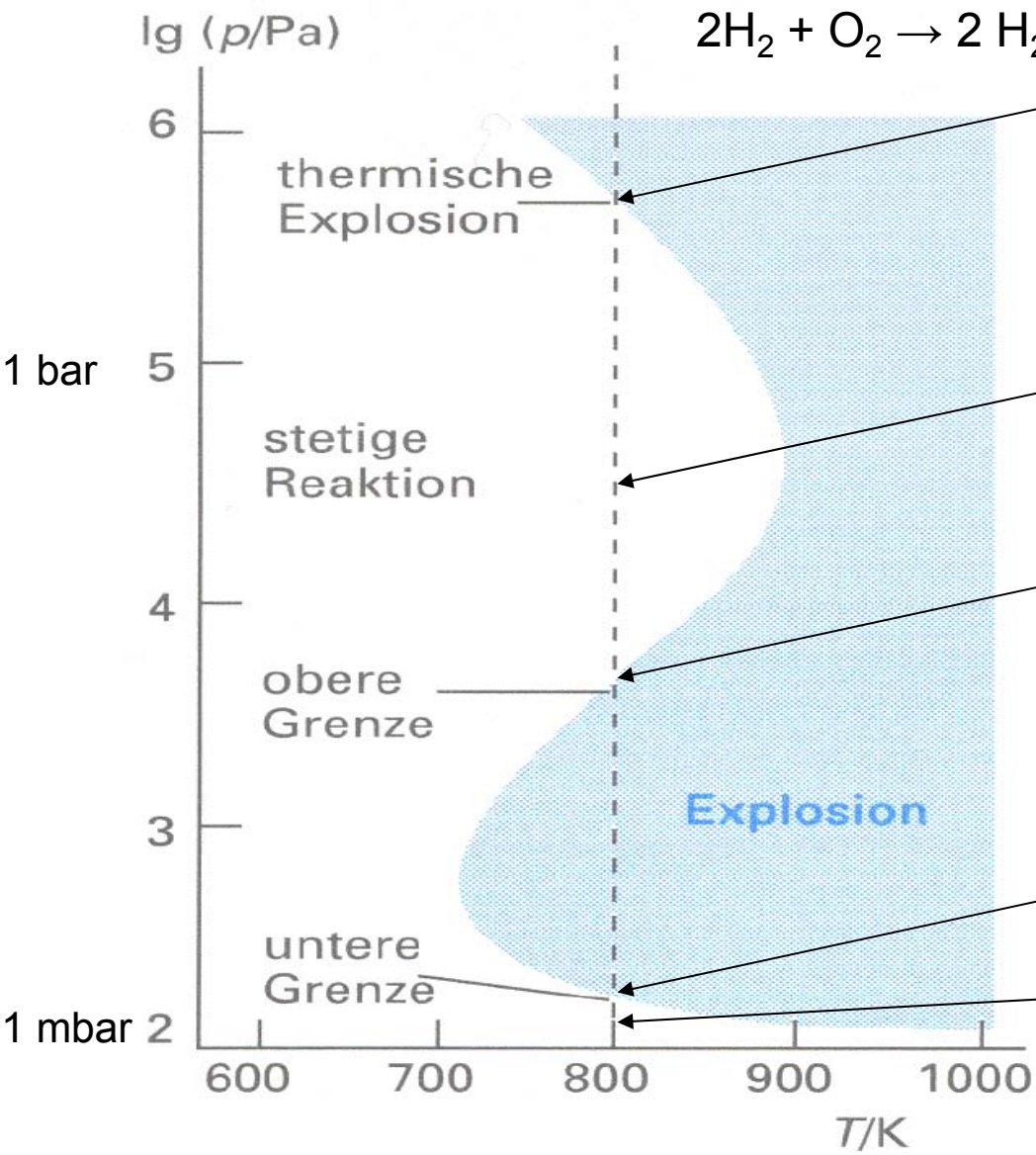
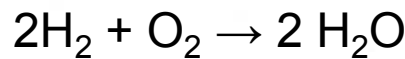
Langsame Reaktion

Kettenträger ($\text{O}, \text{H}, \text{OH}$) kollidieren mit der Wand (und gehen so verloren), bevor sie mit O_2 oder H_2 reagieren können.

Im vereinfachten Bild:

$[\text{B}]$ zu klein, $\lambda > 0$, $[\text{X}]$ divergiert nicht

Abb. 26.2 Die Explosionsgrenzen der Knallgasreaktion. In den explosiven Bereichen explodiert das Gemisch, wenn es gleichmäßig erhitzt wird.



Wärmeexplosion
 Die frei werdende Reaktionsenthalpie wird nicht rasch genug durch Diffusion abgeführt, dadurch steigt die Temperatur, dadurch steigen die Geschwindigkeitskonstanten, dadurch steigt Temperatur...

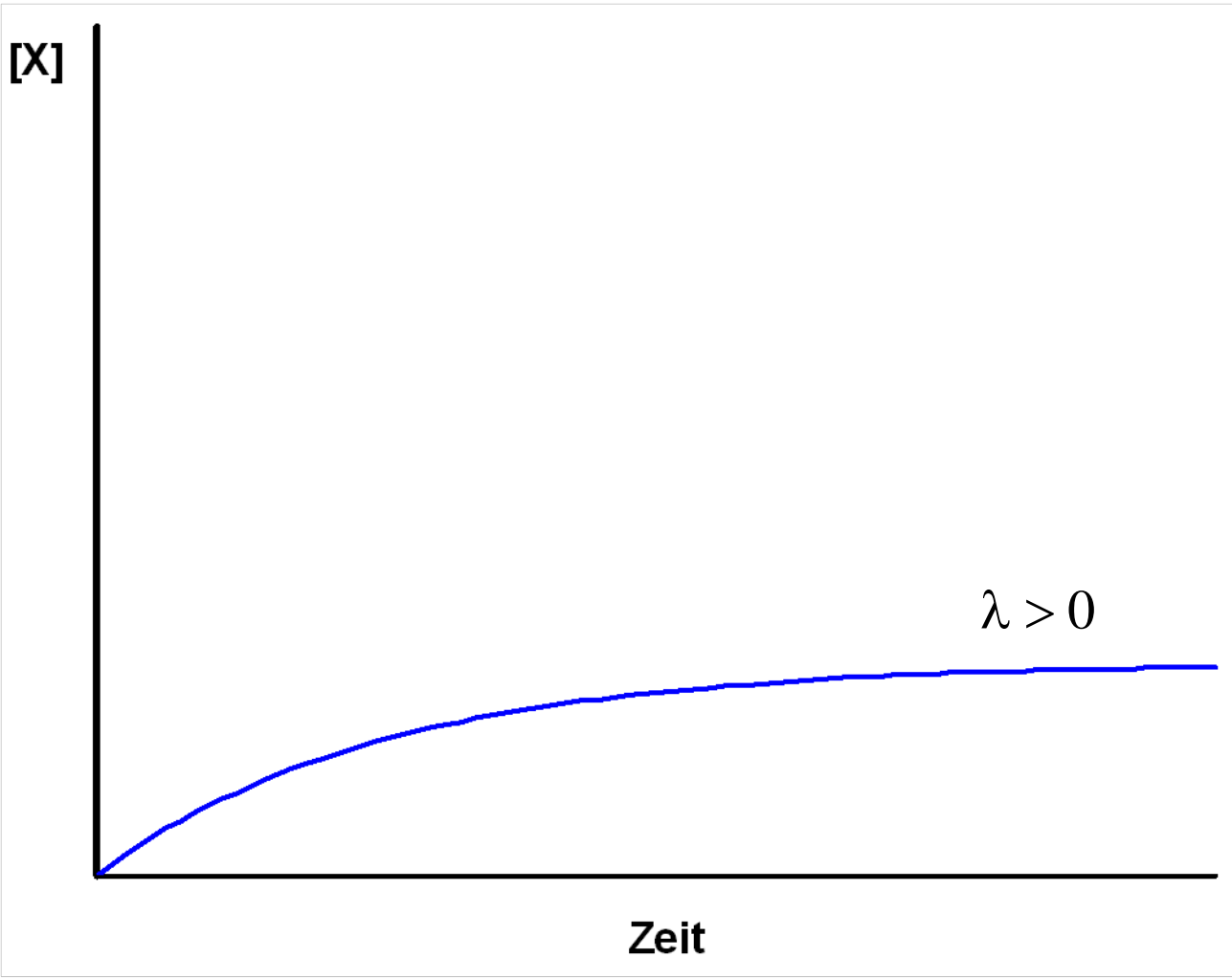
Stetige Reaktion (Flamme)
 zusätzliche Spezies ($\text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$) kommen hinzu. Die Mischung brennt, explodiert aber nicht.

Obere Grenze
 Nicht erklärbar mit einfachem Mechanismus: Druckabhängigkeit der Abbruchreaktion (s. 1.3.8) ignoriert! Rekombinationsrate nimmt zu, Ketten-träger ($\text{O}, \text{H}, \text{OH}$) gehen so verloren.

Untere Explosionsgrenze
 Im vereinfachten Bild: $\lambda = 0$

Langsame Reaktion
 Kettenträger ($\text{O}, \text{H}, \text{OH}$) kollidieren mit der Wand (und gehen so verloren), bevor sie mit O_2 oder H_2 reagieren können.
 Im vereinfachten Bild:
 $[\text{B}]$ zu klein, $\lambda > 0$, $[\text{X}]$ divergiert nicht

Abb. 26.2 Die Explosionsgrenzen der Knallgasreaktion. In den explosiven Bereichen explodiert das Gemisch, wenn es gleichmäßig erhitzt wird.



$$[X]_{\infty} \rightarrow \frac{k_1[A]}{\lambda}$$

