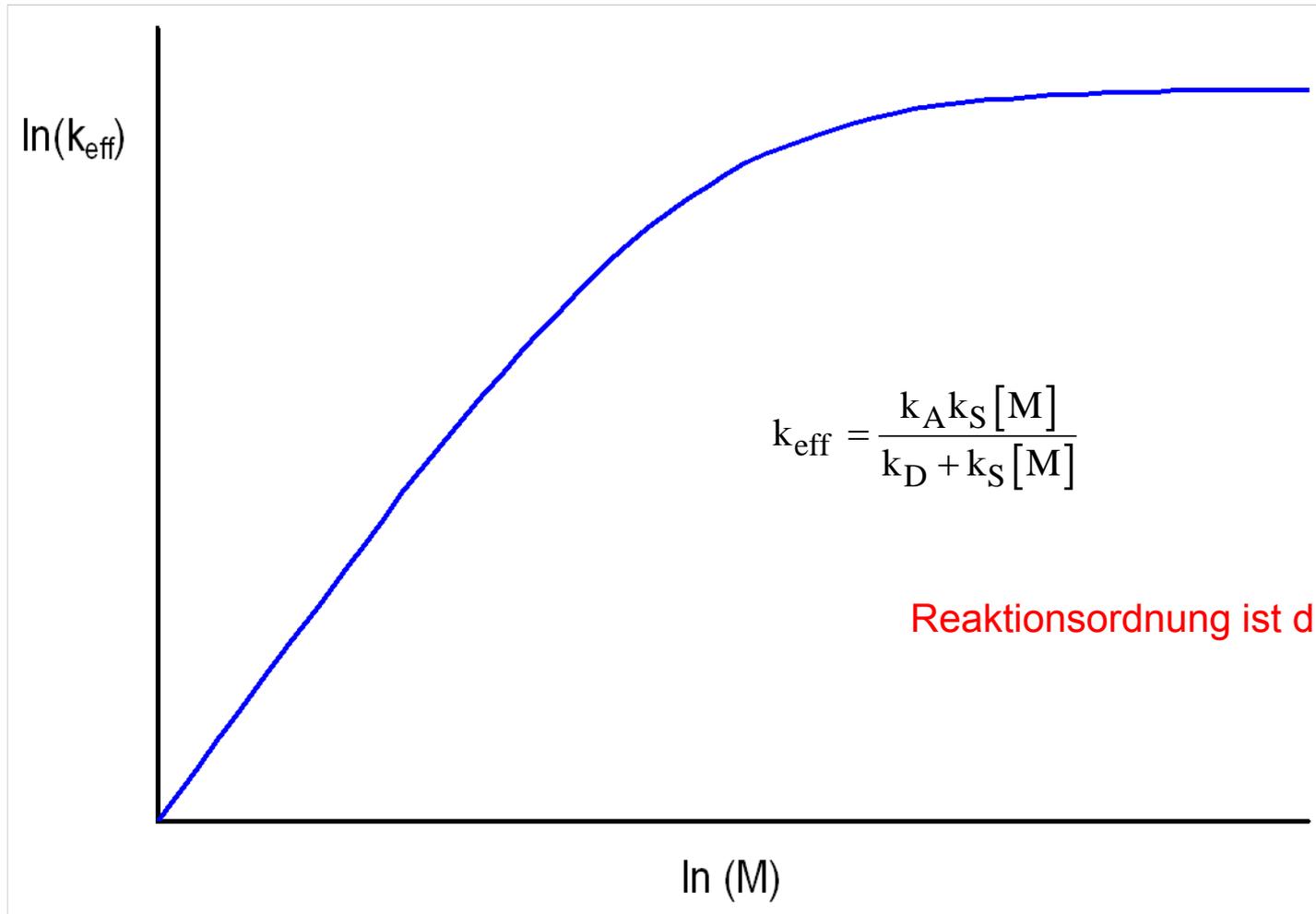
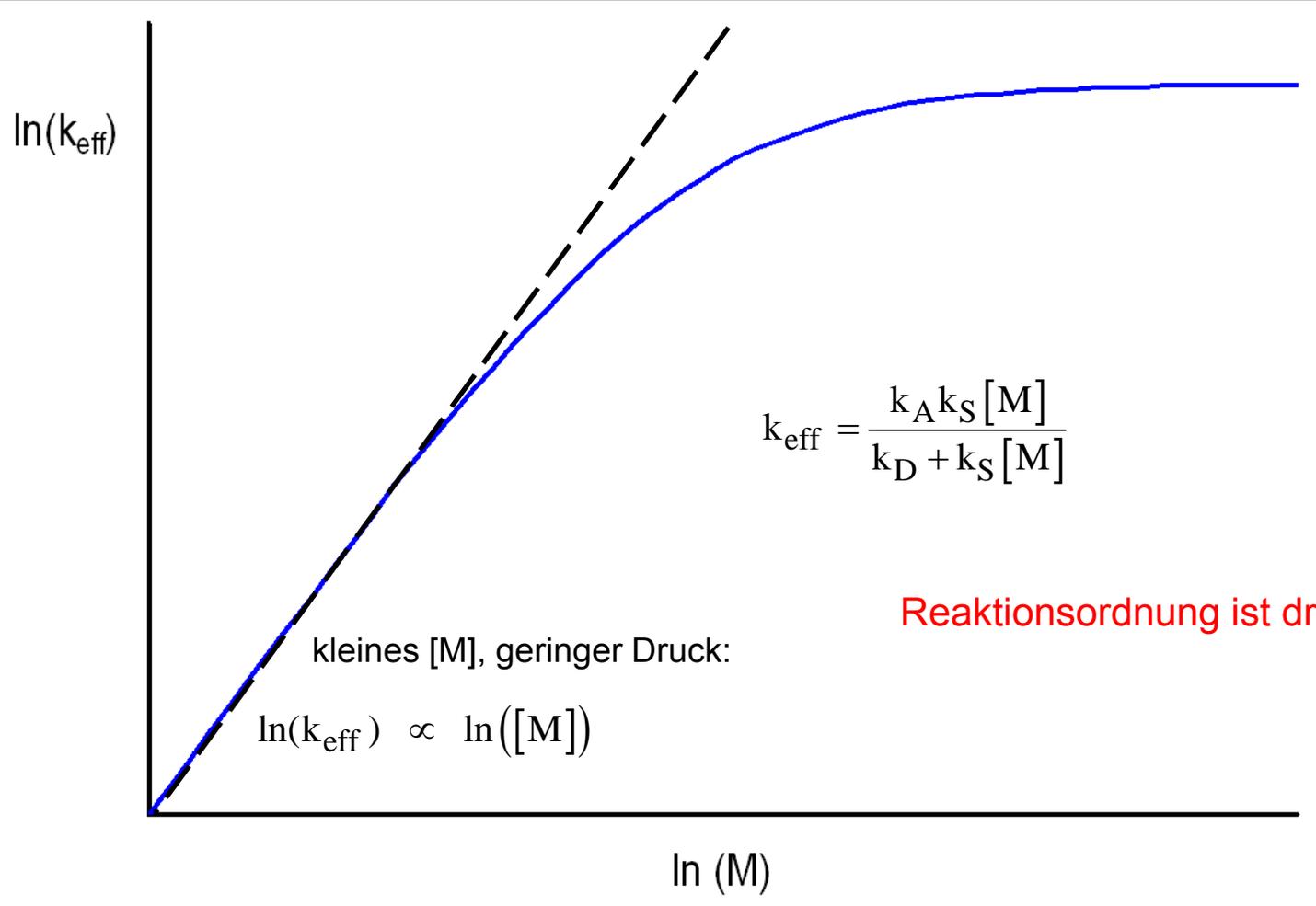


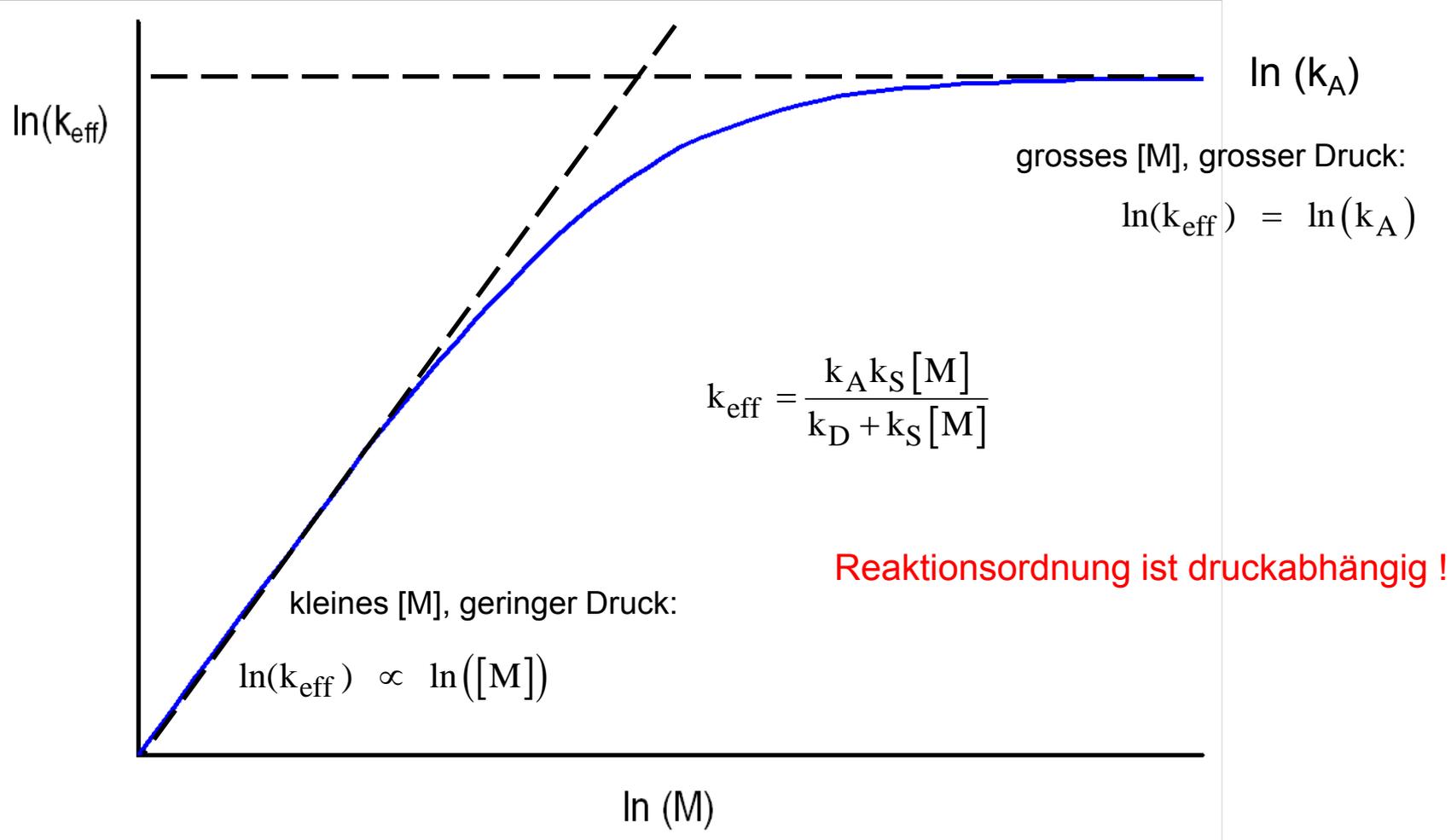
### 1.3.4.1 Assoziationsreaktionen: Radikal-Radikal-Rekombination



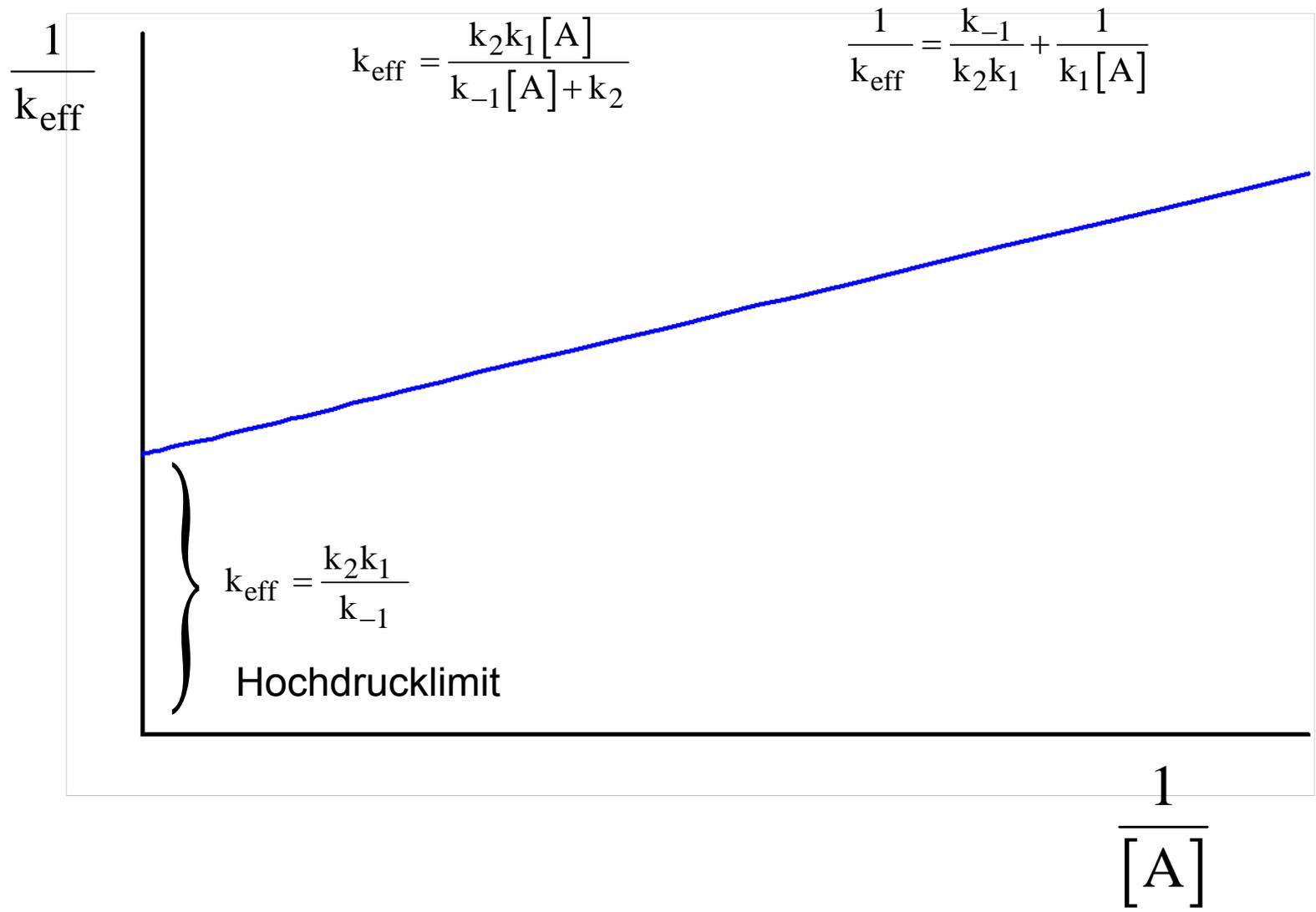
# 1.3.4.1 Assoziationsreaktionen: Radikal-Radikal-Rekombination



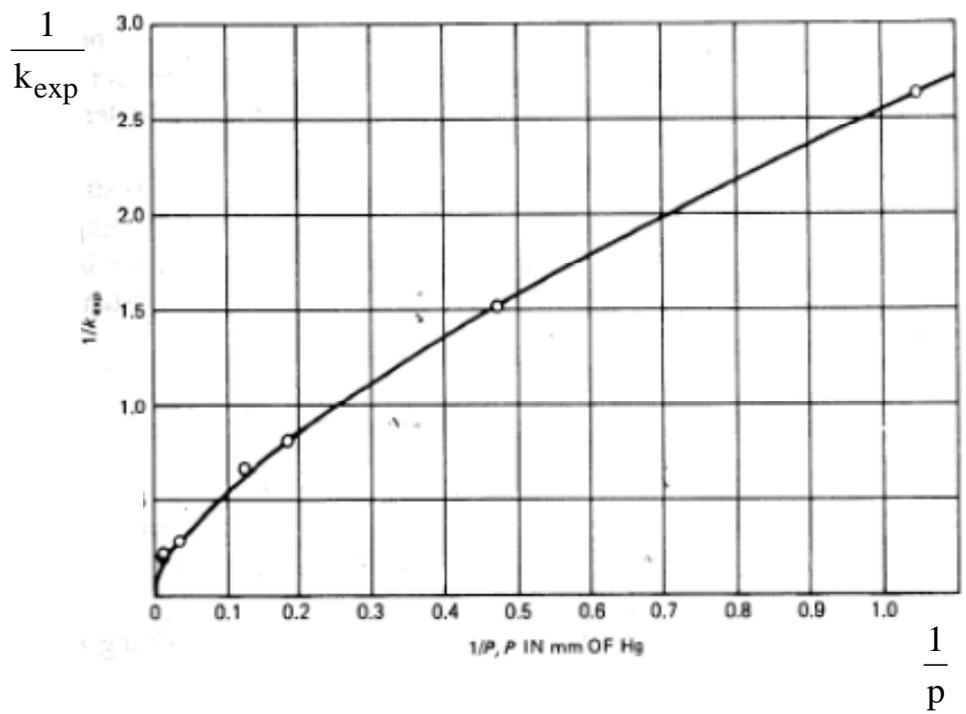
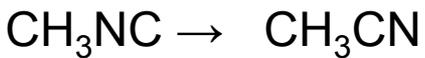
# 1.3.4.1 Assoziationsreaktionen: Radikal-Radikal-Rekombination



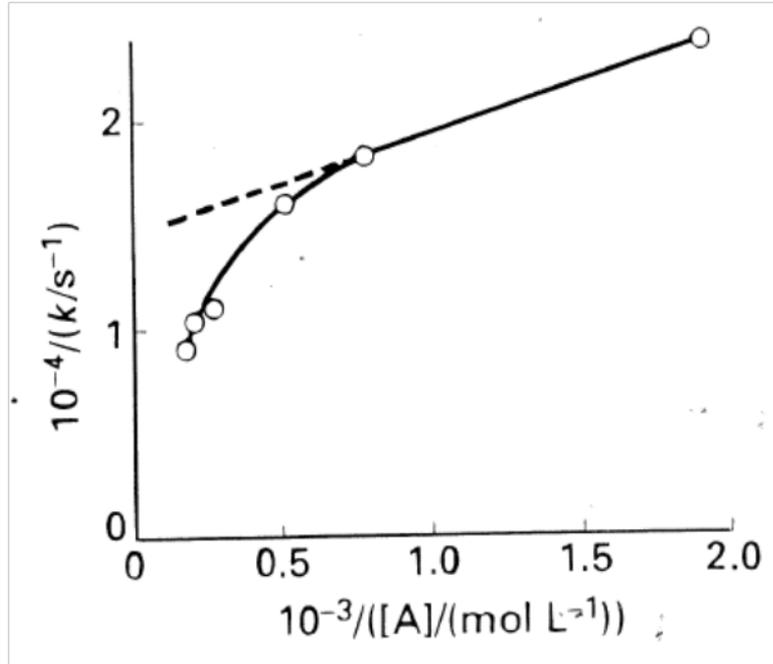
# 1.3.4.2 Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus für unimolekulare Reaktionen



# 1.3.4.2 Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus für unimolekulare Reaktionen



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



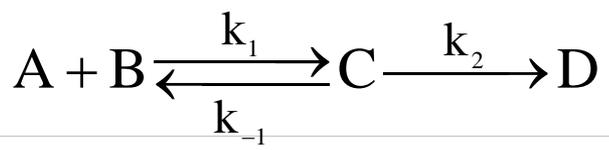
**Abb. 25.15** Die Druckabhängigkeit der unimolekularen Isomerisierung von *trans*-CHD = CHD zeigt deutliche Abweichungen von der durch Gl. (25-30) auf der Grundlage des Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus vorhergesagten Gerade.

Quelle: Atkins

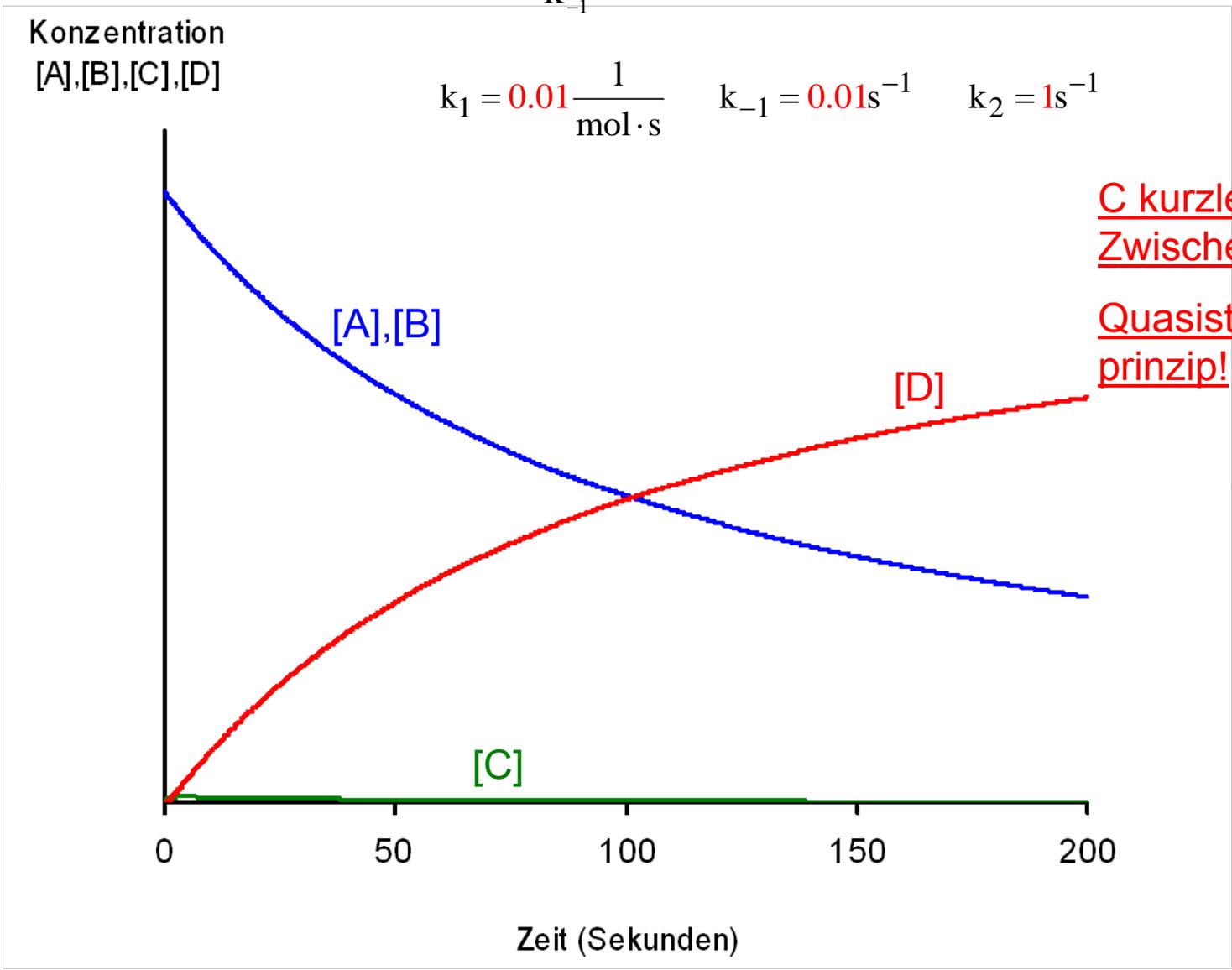


a)

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



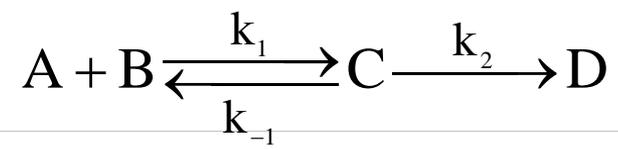
1.3.5 Reaktionen mit vorgelagerter Rückreaktion



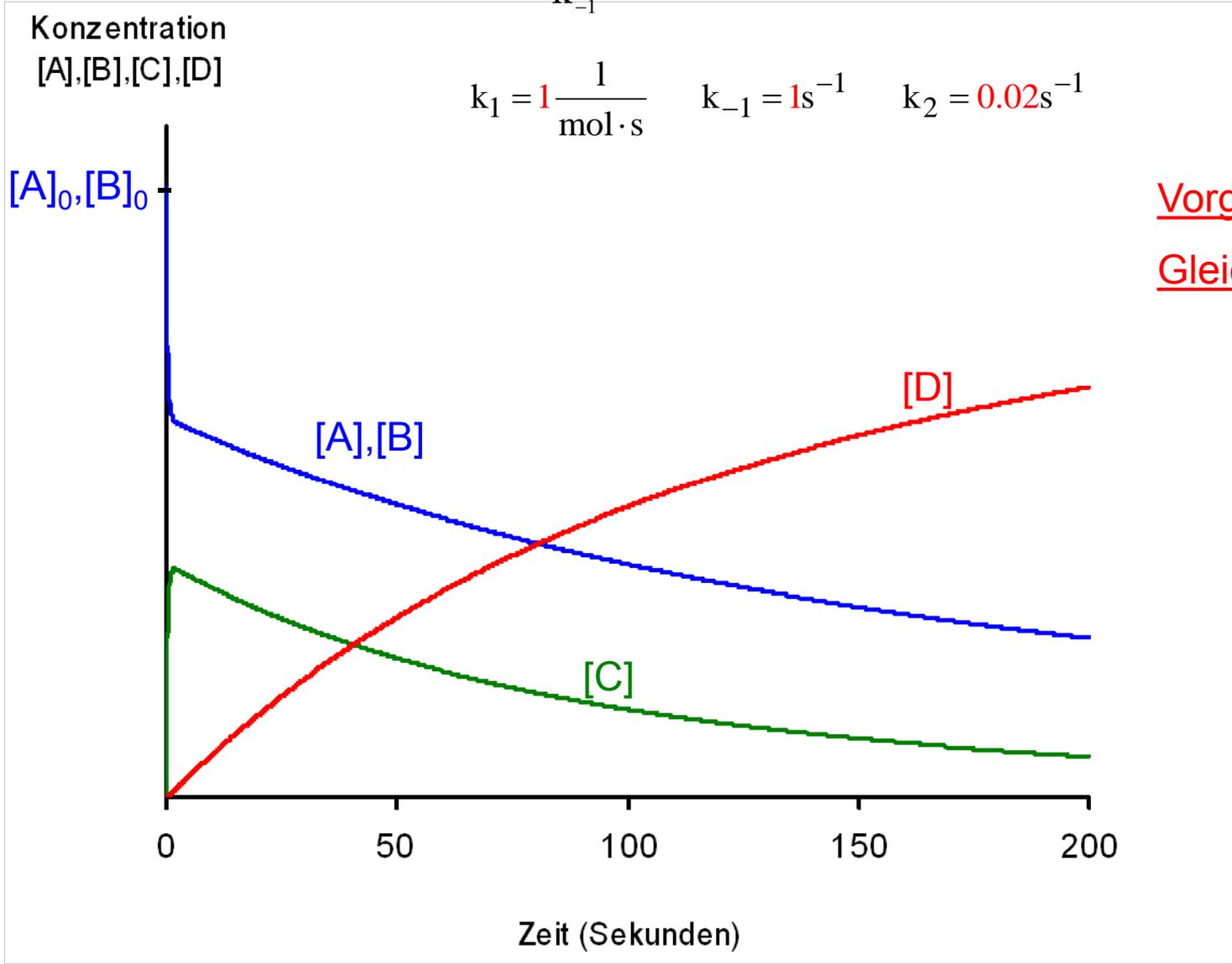
C kurzlebige Zwischenprodukt  
Quasistationaritätsprinzip!

b)

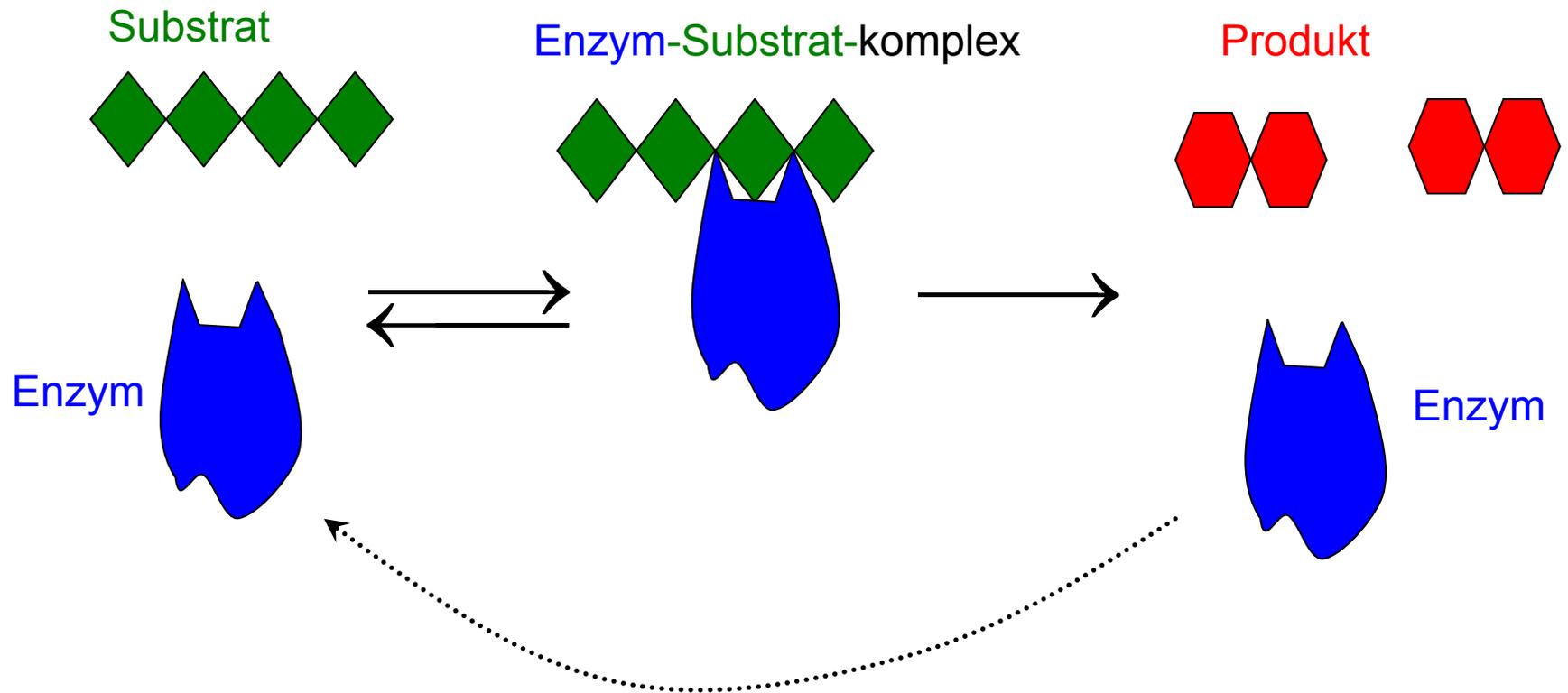
$$k_1, k_{-1} \gg k_2$$



1.3.5 Reaktionen mit vorgelagerter Rückreaktion

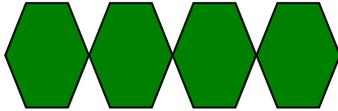


### 1.3.5.3 Enzymkatalyse

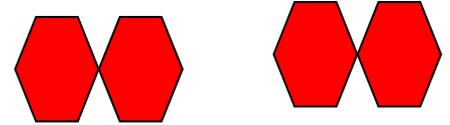


Ohne Enzym

Substrat



Produkt



Energie

E



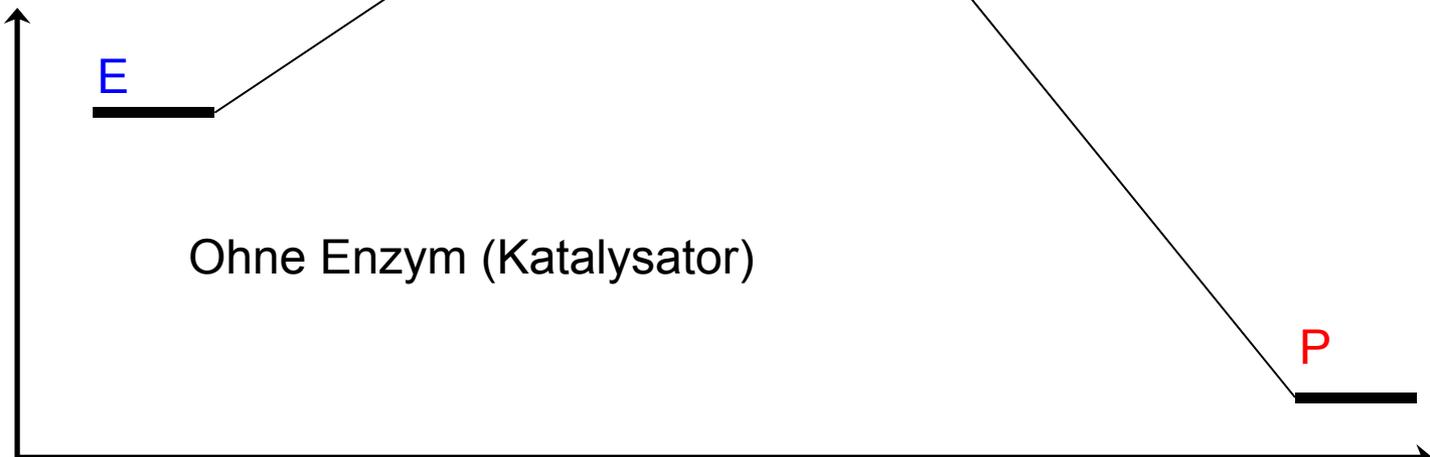
Ohne Enzym (Katalysator)



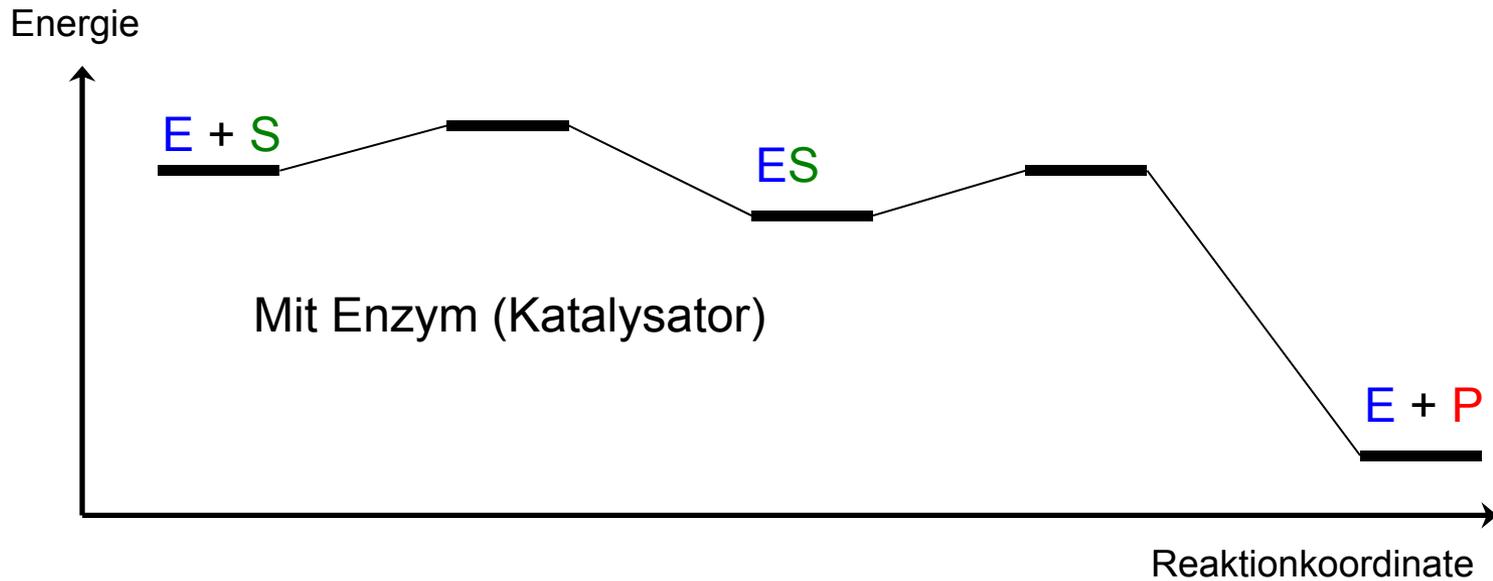
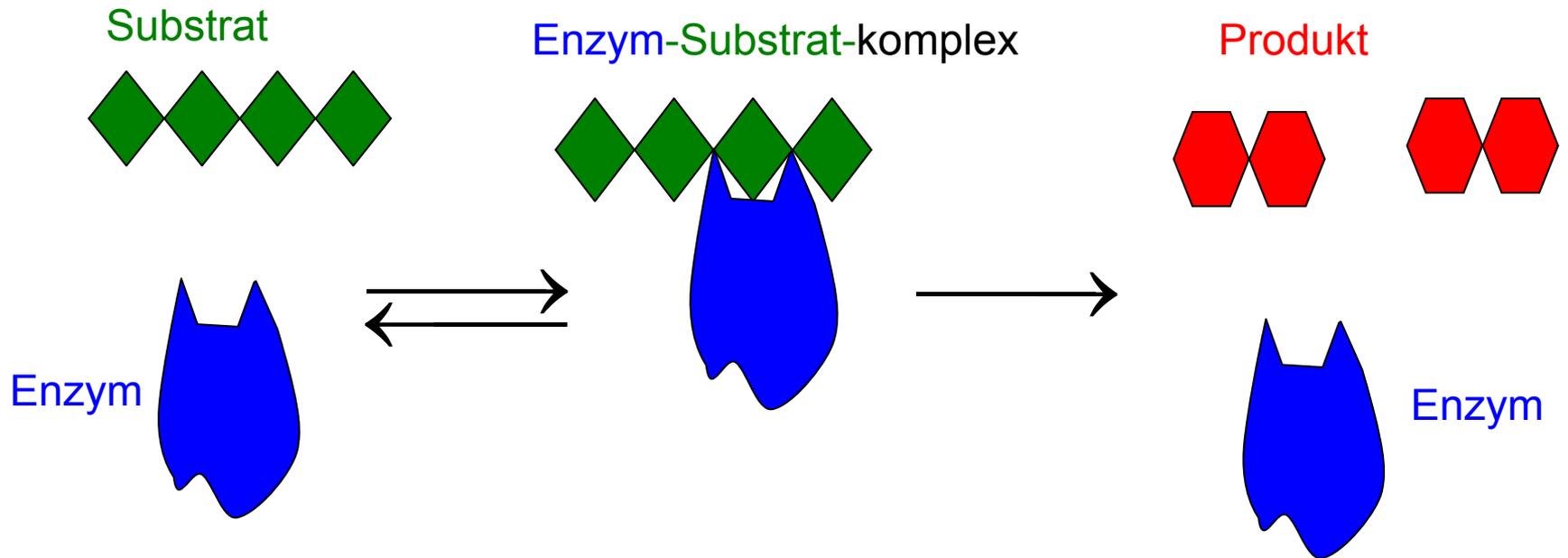
P



Reaktionkoordinate



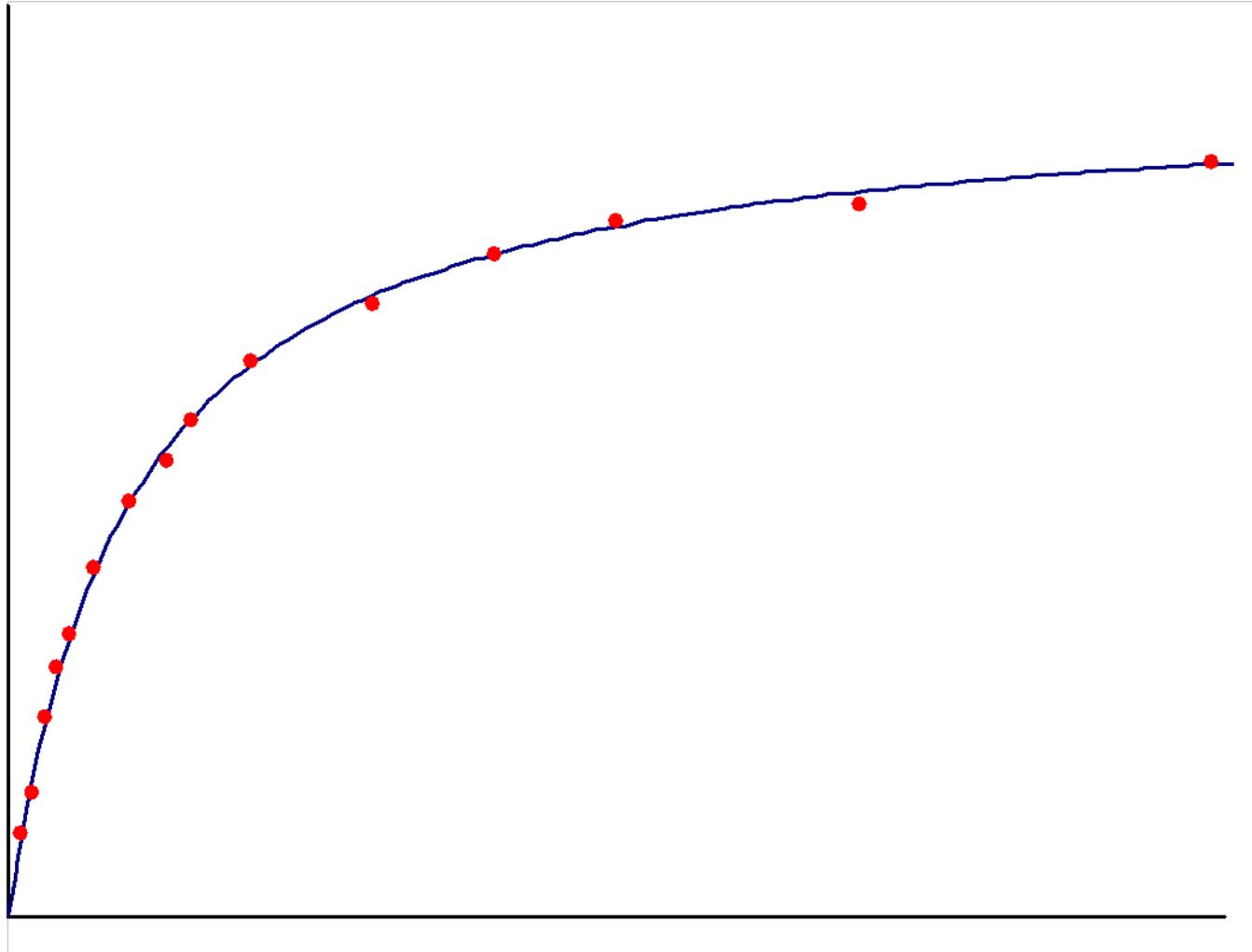
# Enzymkatalyse



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

„Michaelis-Plot“

Reaktions-  
geschwindig-  
keit



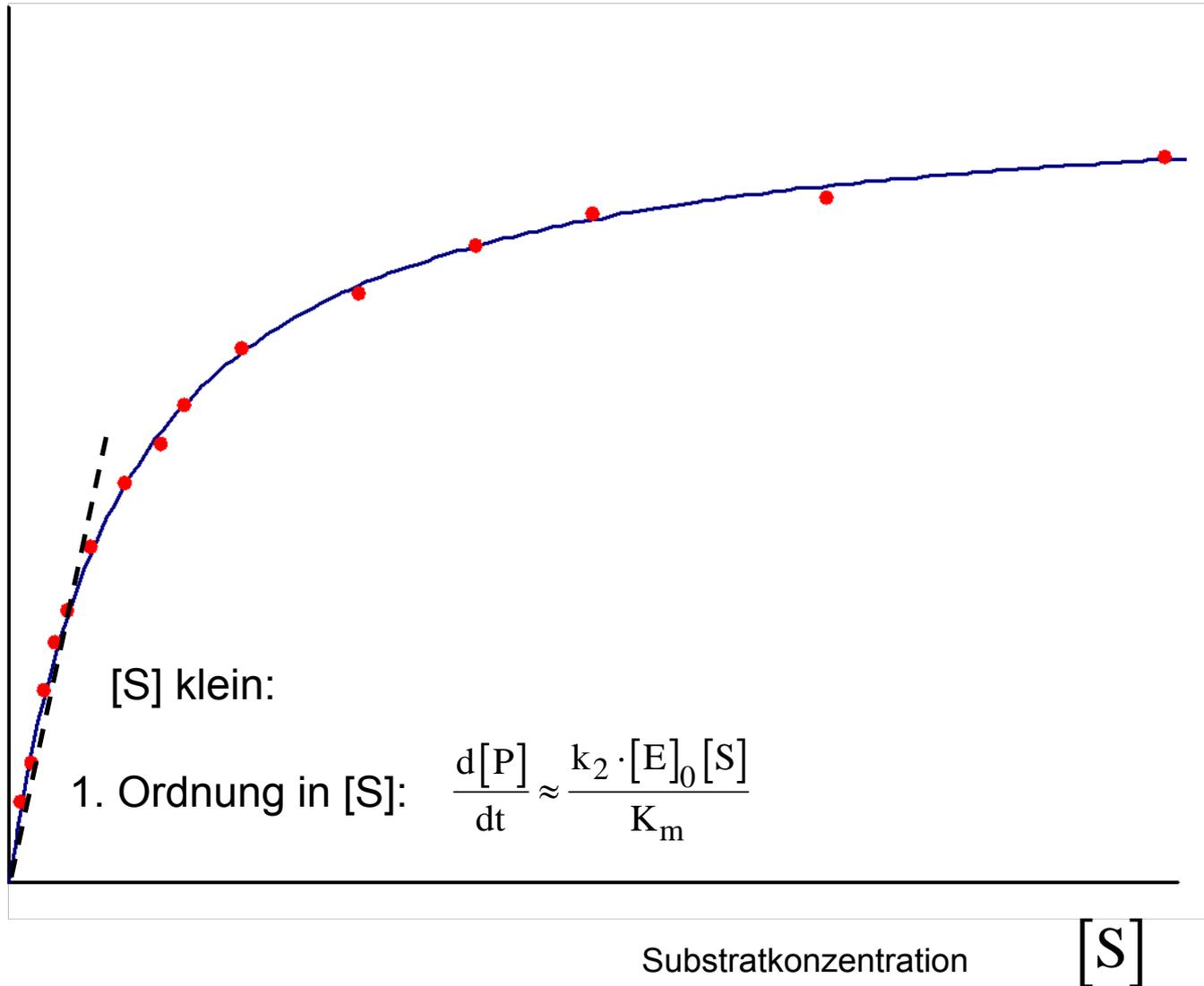
Substratkonzentration

[S]

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

„Michaelis-Plot“

Reaktions-  
geschwindig-  
keit



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

„Michaelis-Plot“

Reaktions-  
geschwindig-  
keit

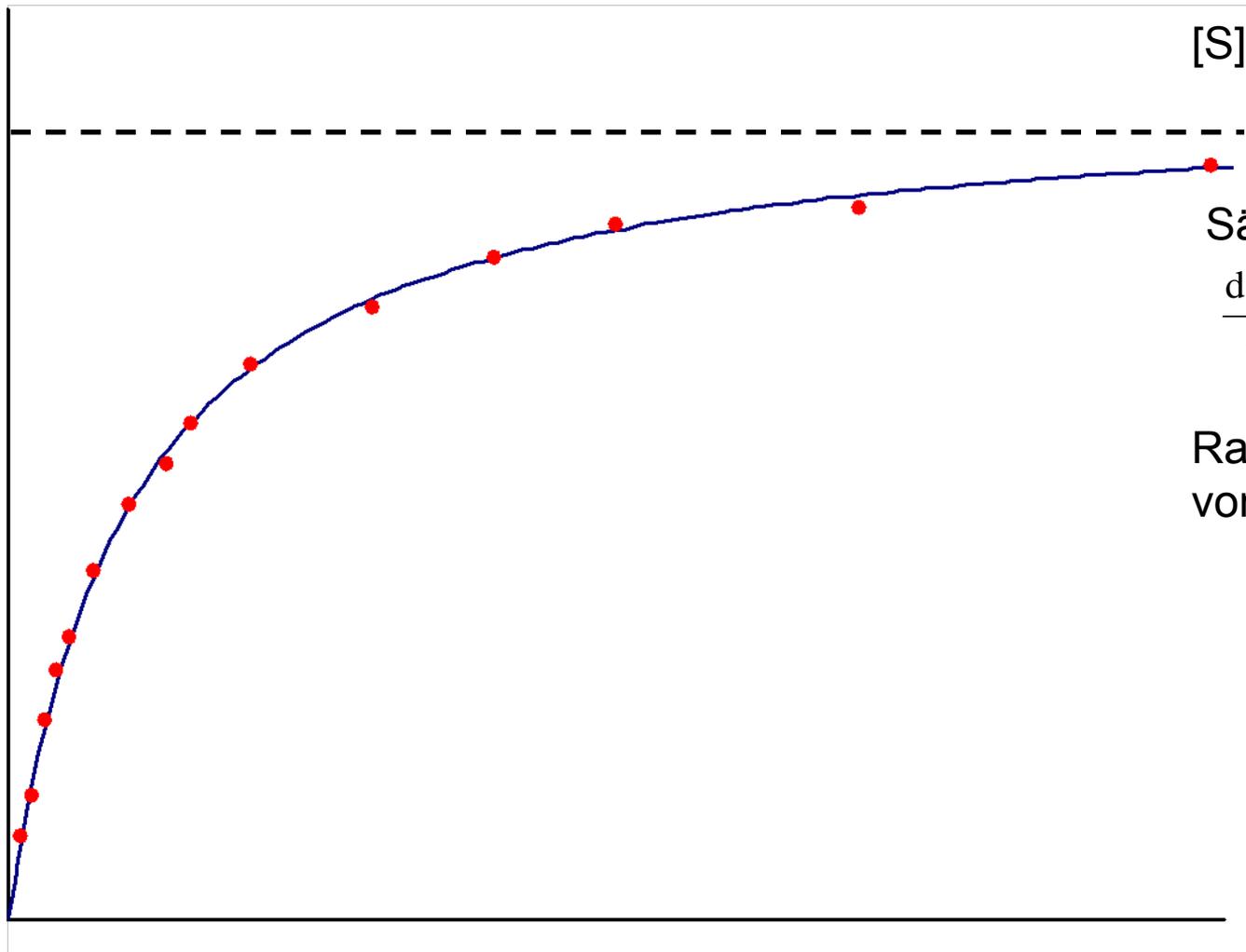
[S] gross:

$r_{\max}$

Sättigung:

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

Rate unabh.  
von [S]



Substratkonzentration

[S]

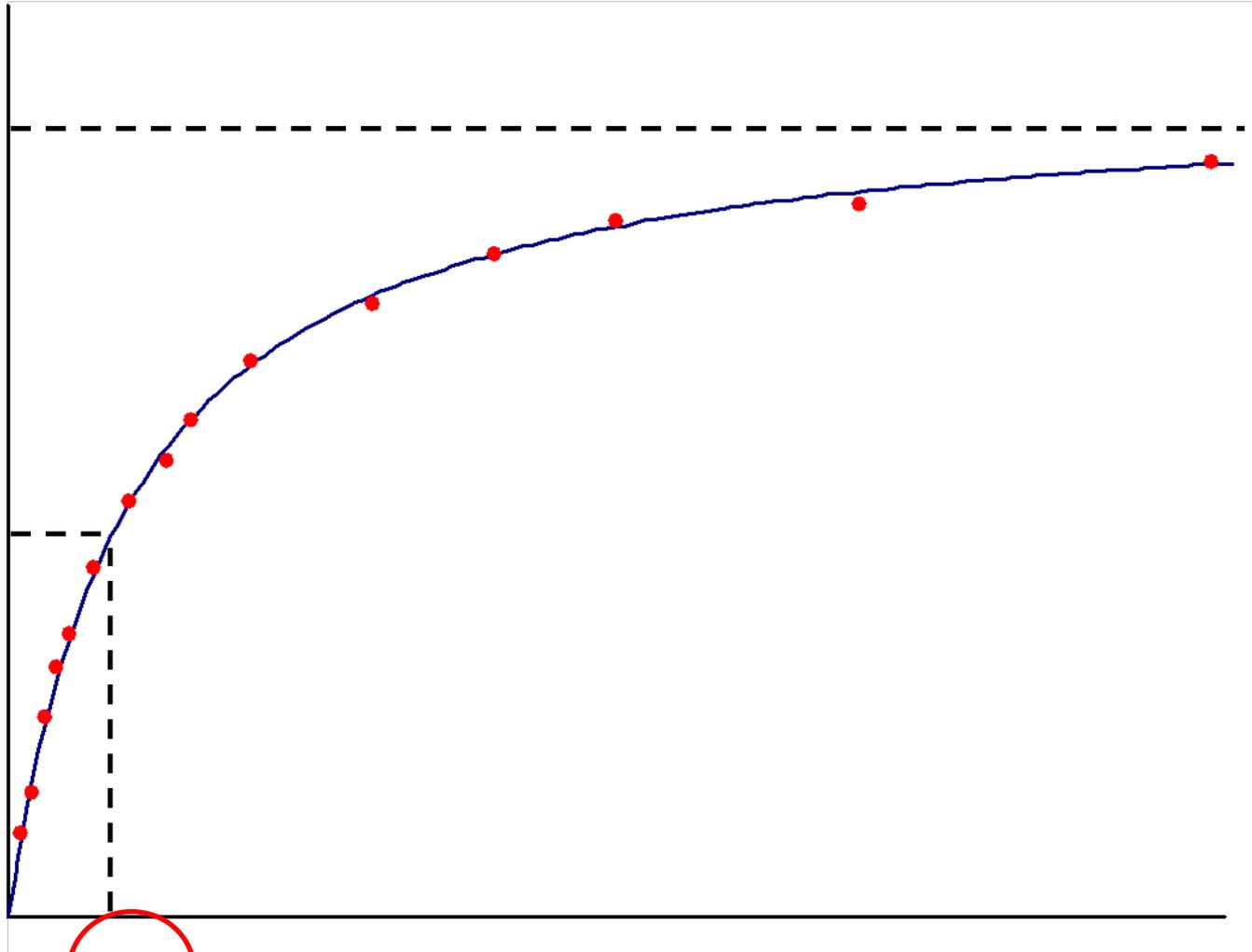
$$r = \frac{d[P]}{dt}$$

„Michaelis-Plot“

Reaktions-  
geschwindig-  
keit

$r_{\max}$

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



$K_m$

Substratkonzentration

[S]

## Inhibierung durch Produkt



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

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

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

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

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

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

## 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

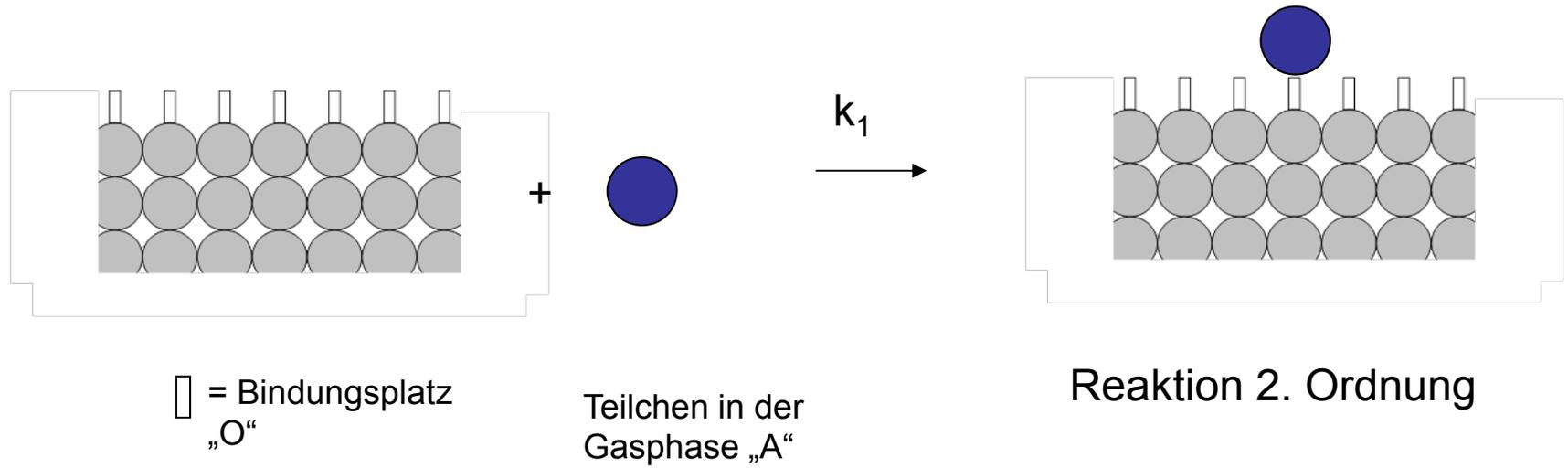
also nimmt die Rate ab !

= Produkt inhibiert die Reaktion !

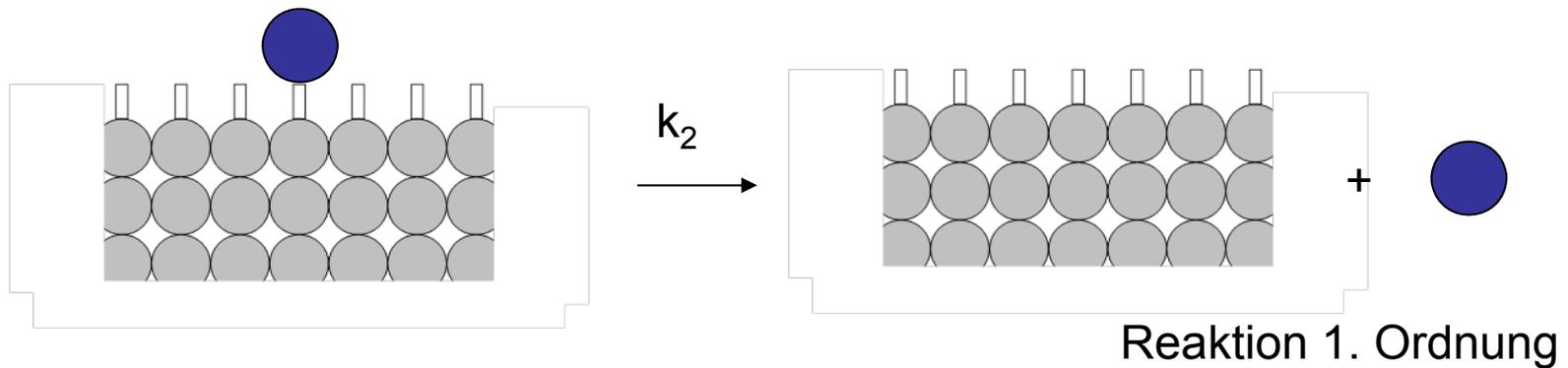


## 1.3.6 Reaktionen in 2-Dimensionen

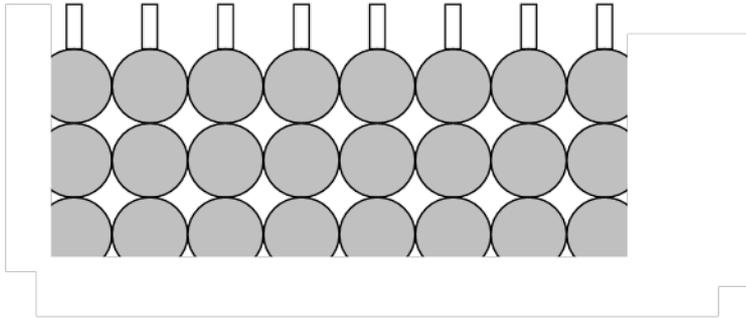
### Adsorption



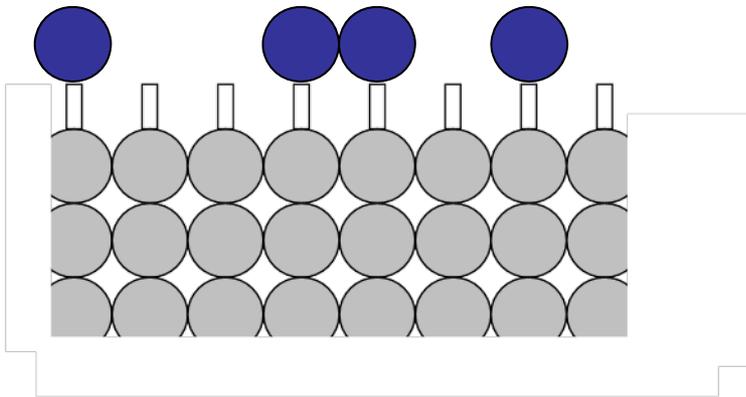
### Desorption



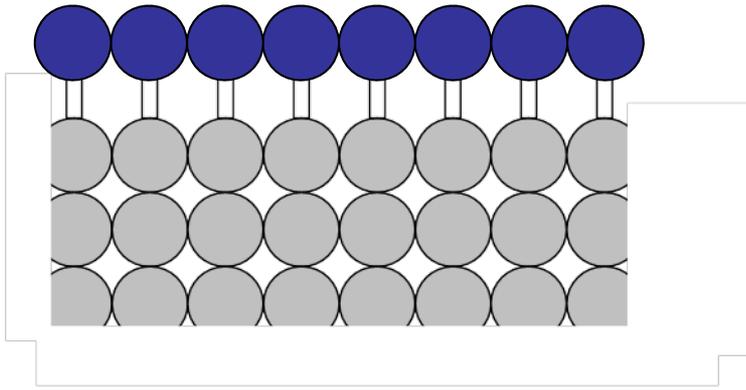
# Bedeckung



$$\vartheta = 0$$

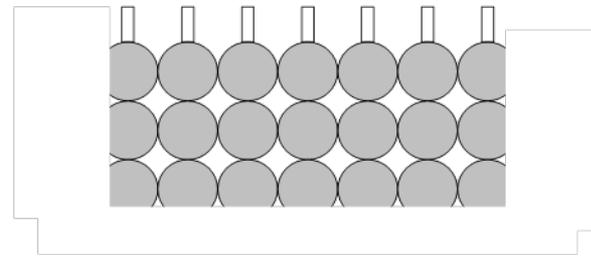
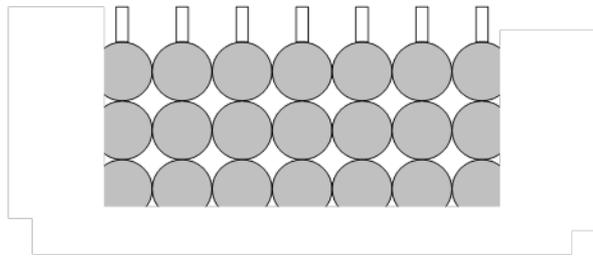
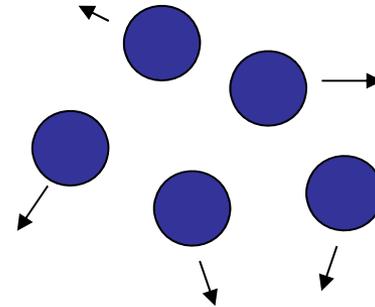
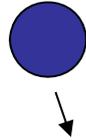


$$\vartheta = 0.5$$



$$\vartheta = 1$$

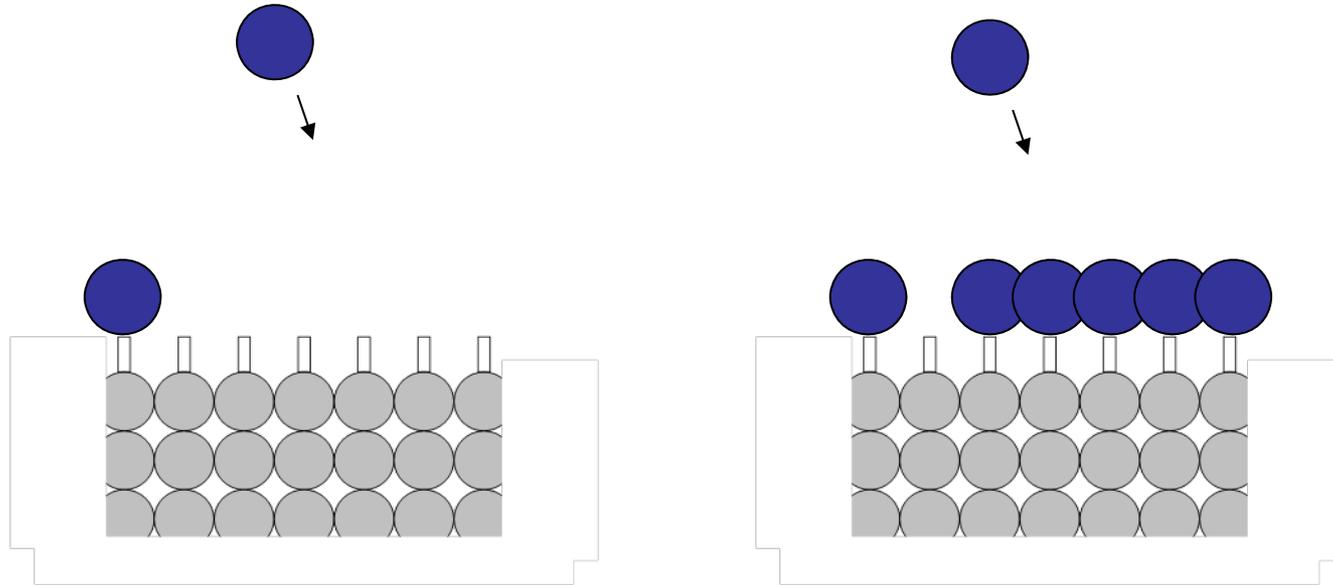
# Adsorption



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

Adsorptionsrate  $\propto$  Kollisionen pro Fläche  $\propto$  Teilchenzahldichte von A

# Adsorption

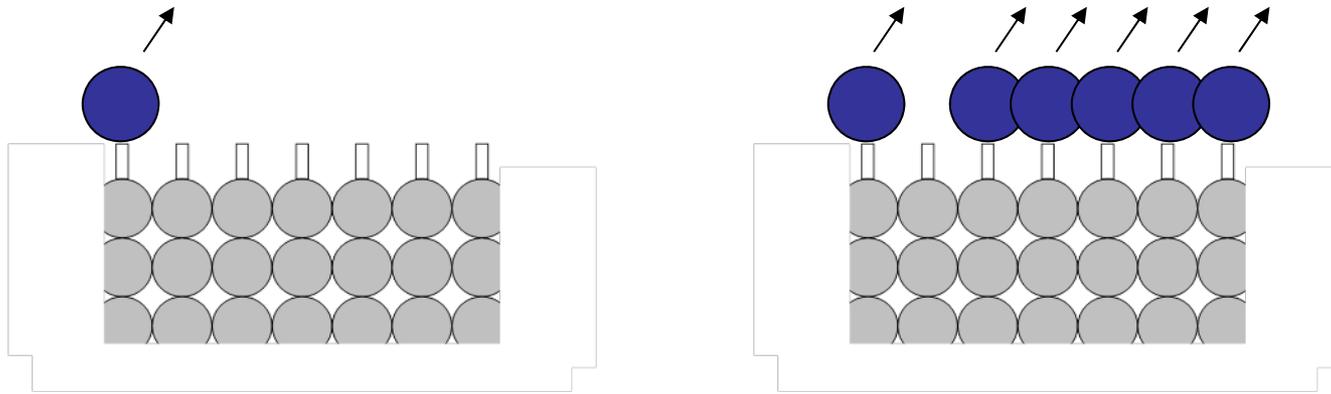


$$\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{\text{ads}} \propto (1 - \vartheta)$$

und Adsorptionsrate  $\propto$  Anzahl freier Bindungsplätze

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

# Desorption



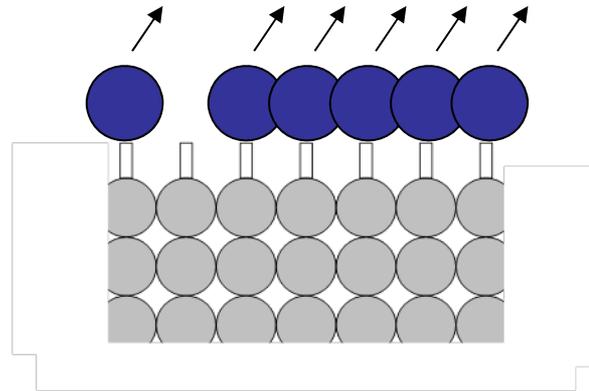
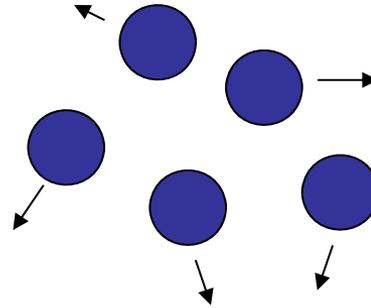
$$\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{\text{des}} \propto \vartheta$$

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 !

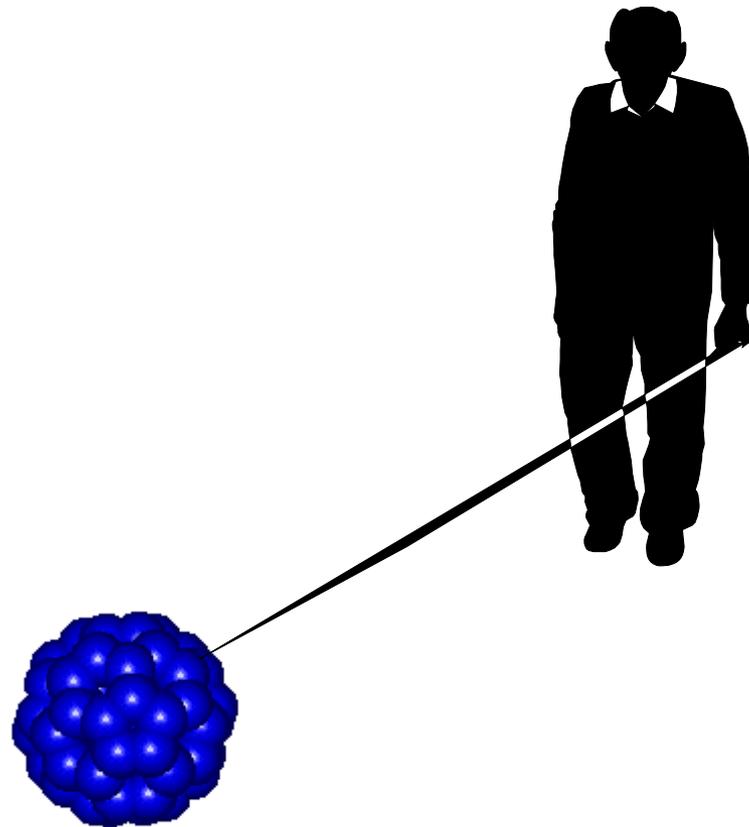
- Sie beträgt je nach Farbe - 0.0004mm bis 0.0007mm
- ... Atome und Moleküle sind rund tausendmal kleiner !

### Ausweg: Rastersondenmikroskopie

- Rasterkraftmikroskopie
- Rastertunnelmikroskopie

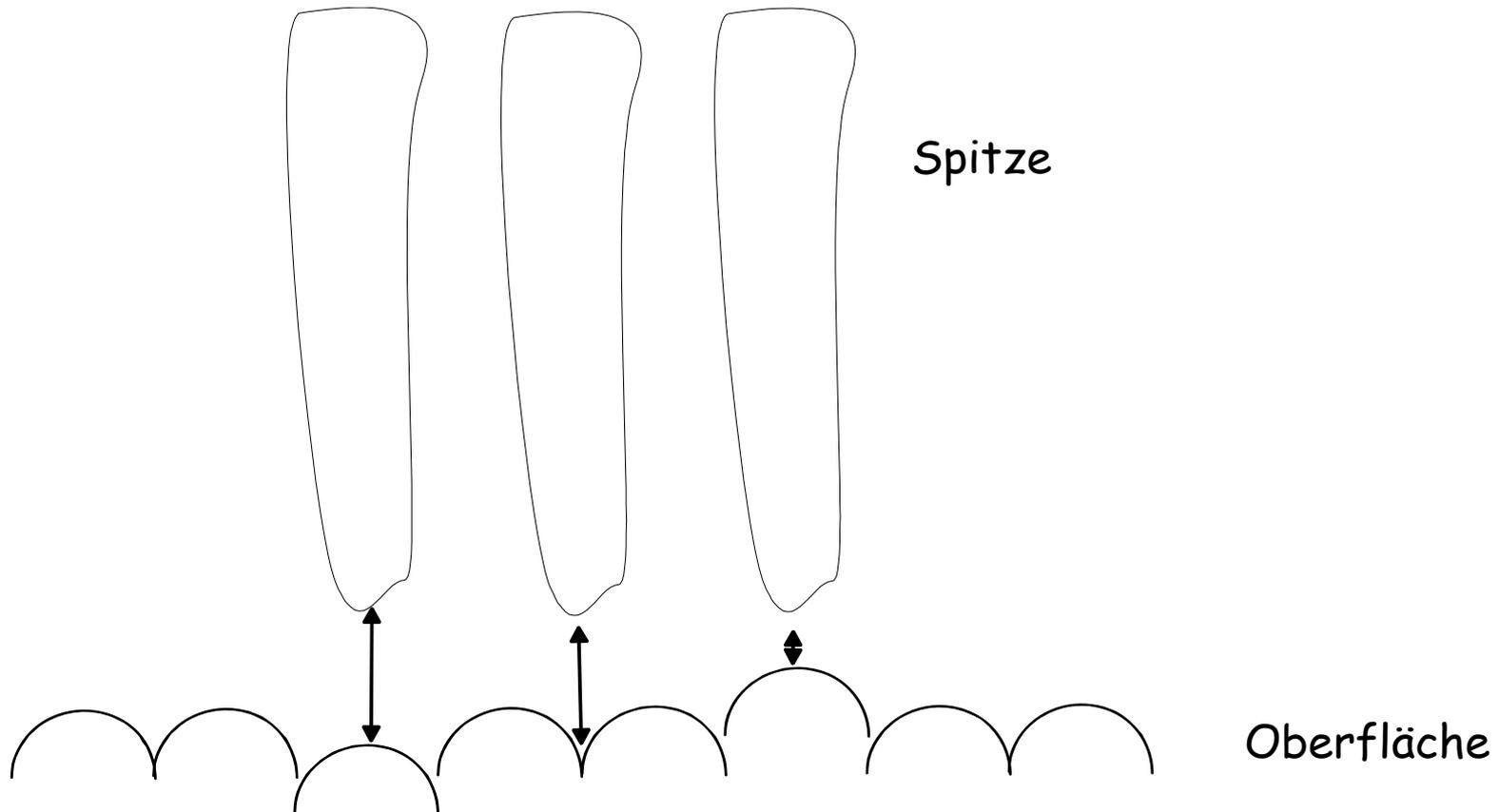
Wenn man schon nicht beliebig scharf sehen kann,  
vielleicht kann man ja wenigstens Atome "ertasten"

...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?

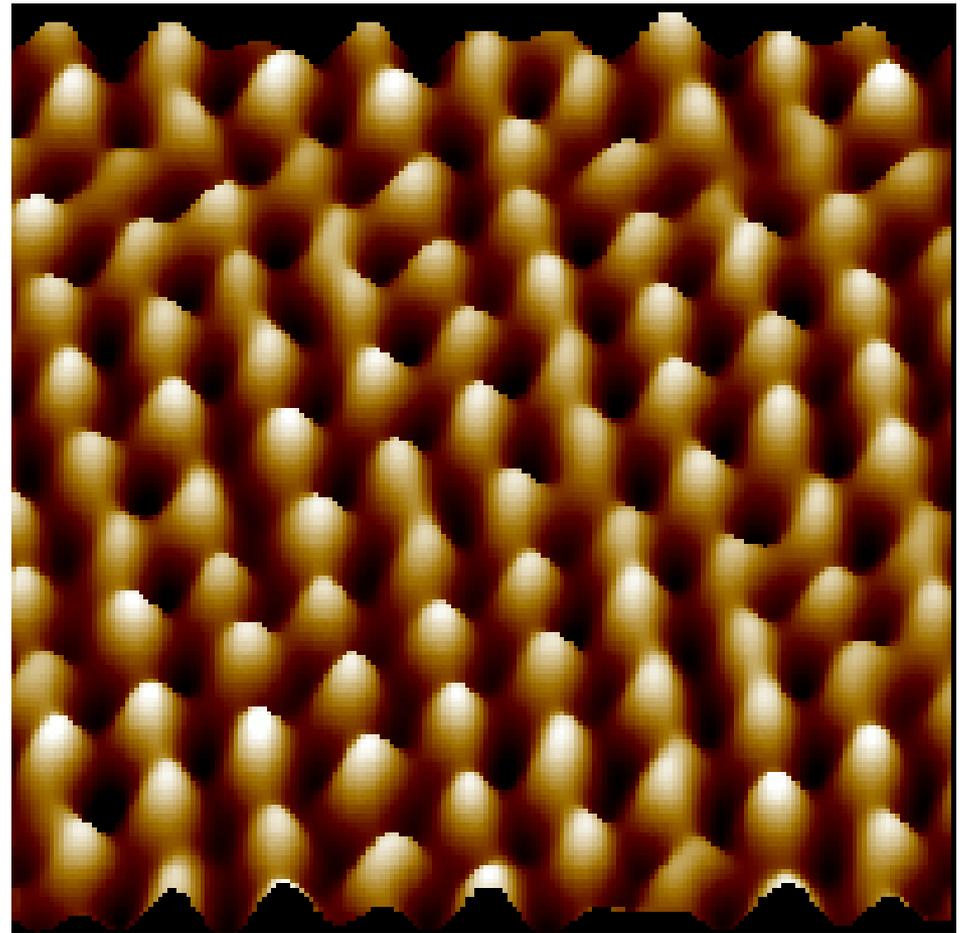
Rastertunnelmikroskop  
(STM)

Rasterkraftmikroskop  
(AFM)



Rasterkraft-Bild einer  
Glimmeroberfläche.

Man erkennt die  
einzelnen  
Oberflächenatome.

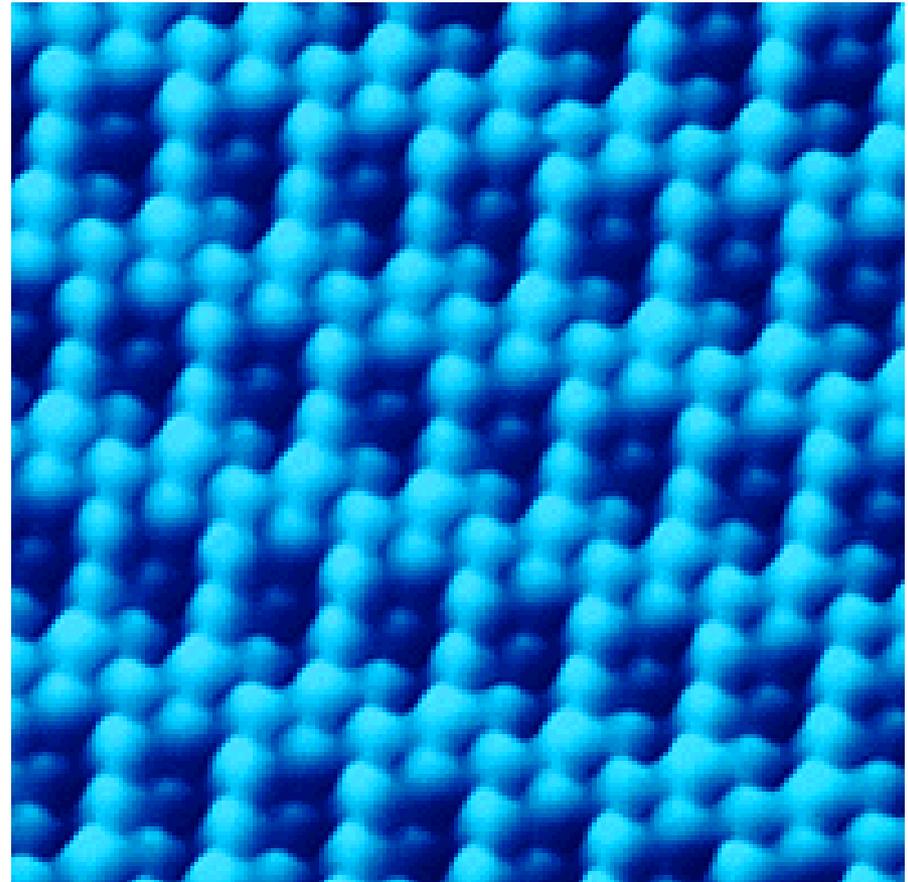


5 nm = 0.000005 mm

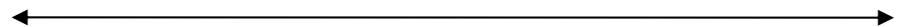


Rastertunnel-Bild von Sauerstoff-  
Atomen, die  
auf einer Rhodiumoberfläche  
adsorbiert sind.

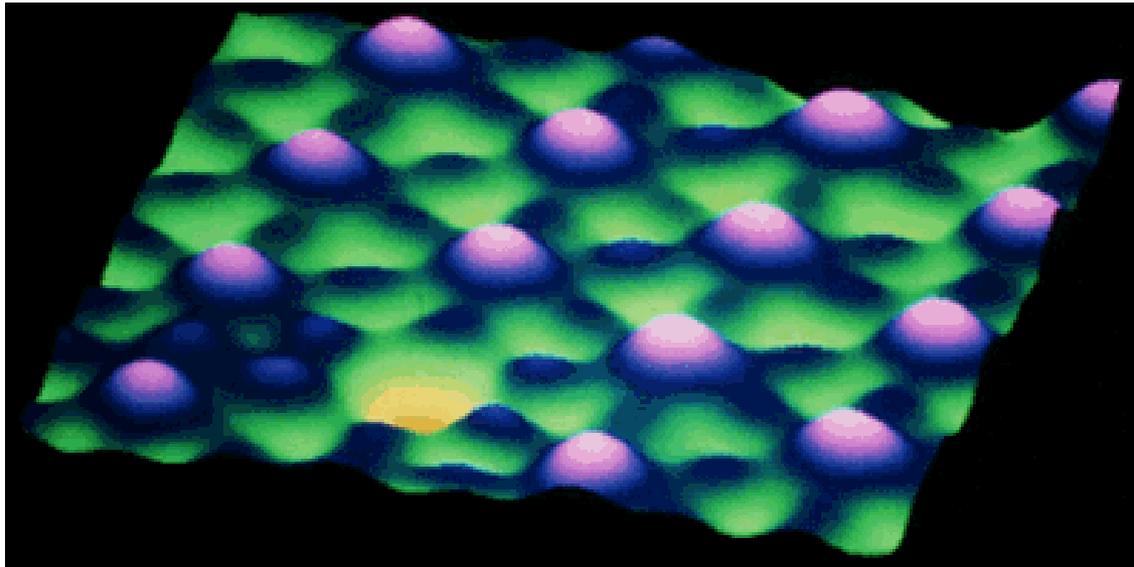
1 Monolage



4 nm = 0.000004 mm



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

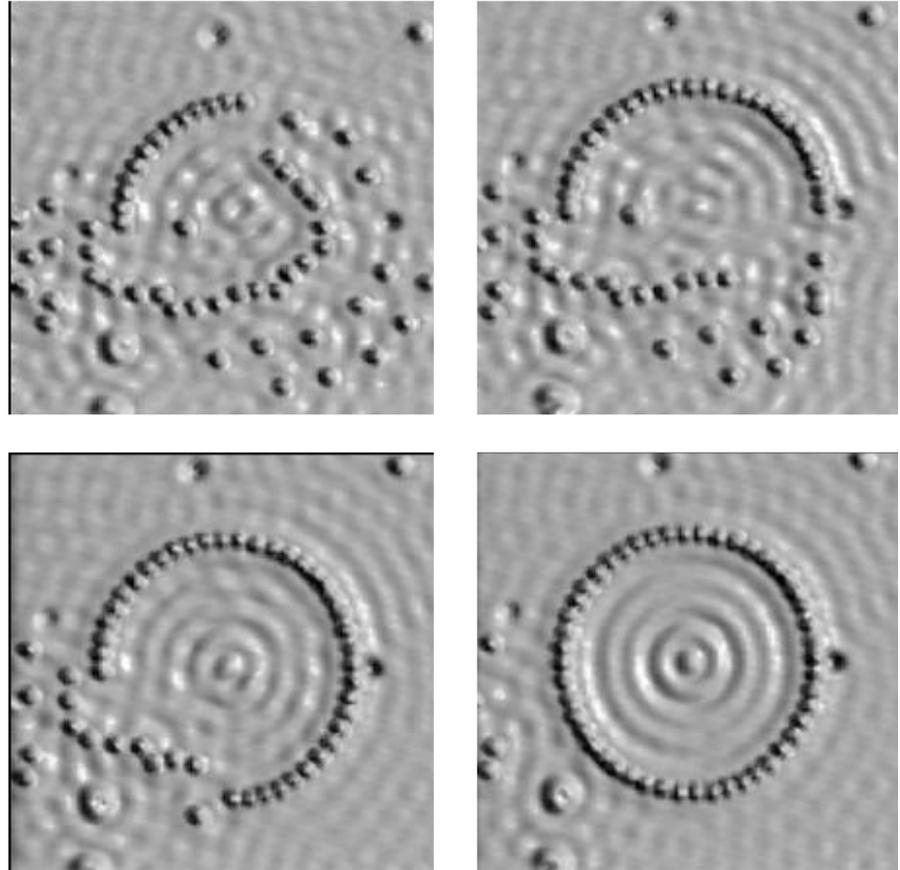


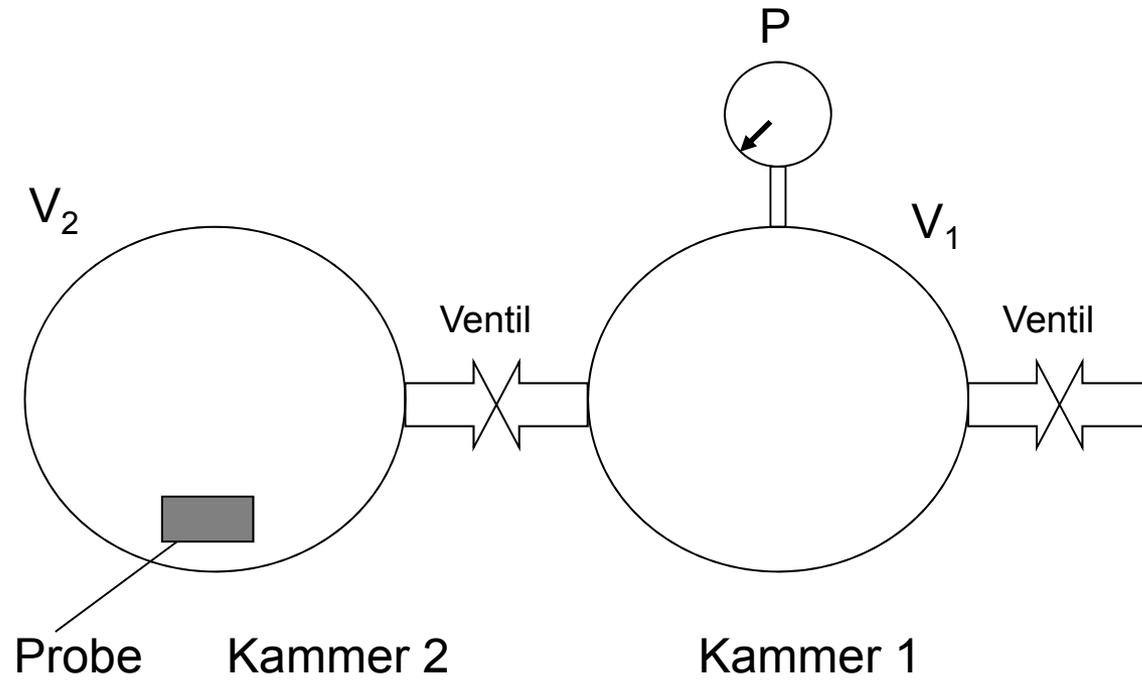
← 2.5 nm = 0.0000025 mm →

... ein Iodatom fehlt

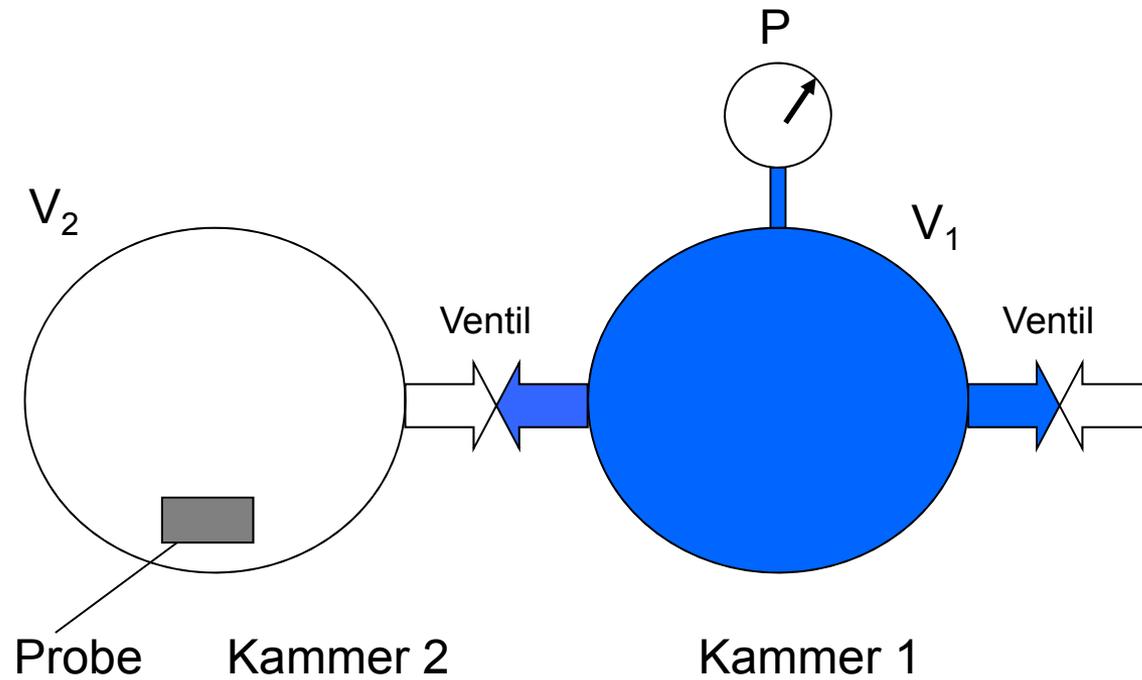
Man kann Atome nicht nur  
"ertasten",  
sondern auch bewegen:

Ein Ring aus 48  
Eisenatomen entsteht.

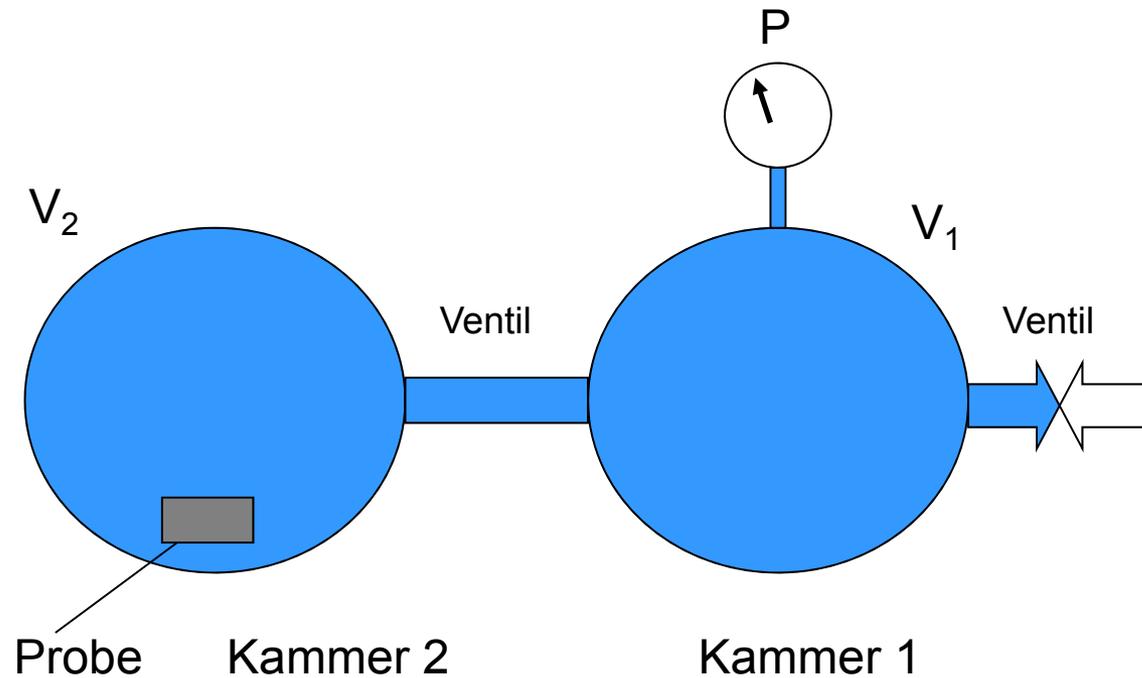




1) Kammer 1 und Kammer 2 evakuiert

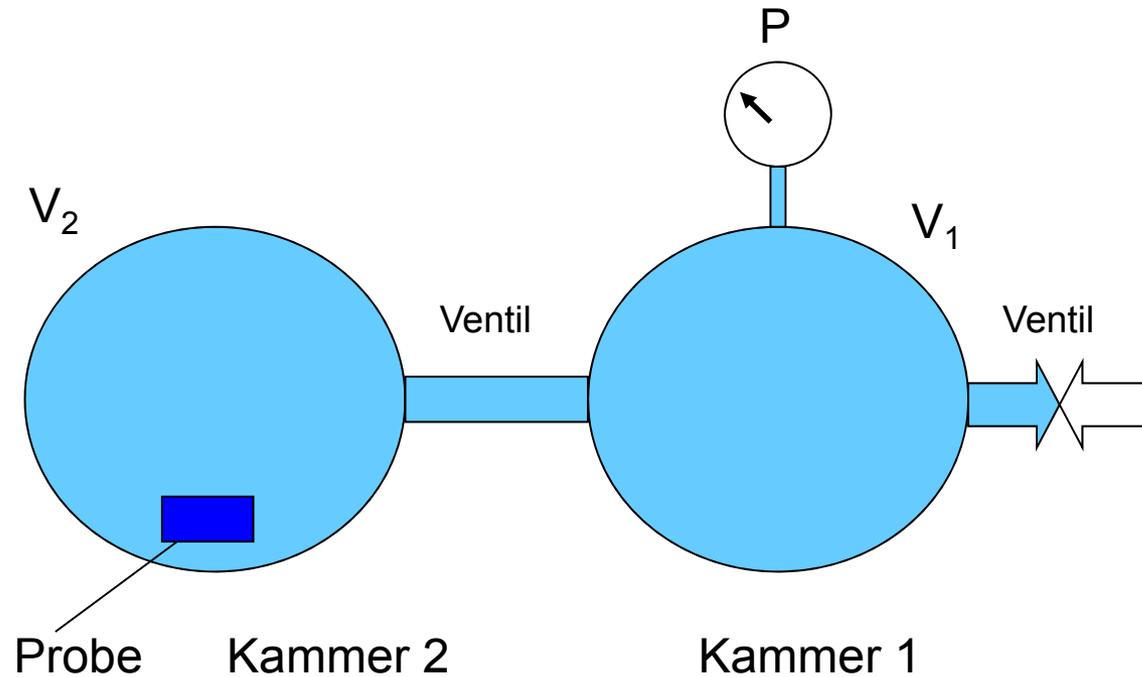


2) Kammer 1 mit Gas füllen, Druck  $P$  messen, damit  
Teilchenzahl (Molzahl)  $n_1$  bekannt

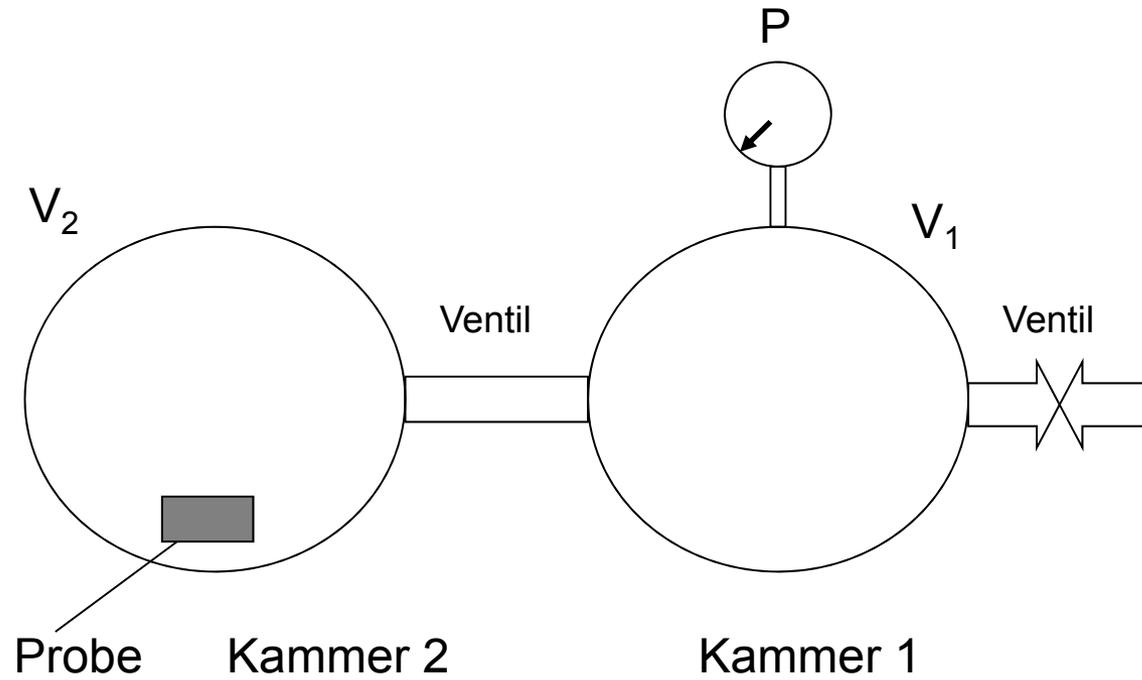


3) Ventil zu Kammer 2 öffnen, Gas verteilt sich auf beide Kammern, Druck sinkt (Gasgesetz)

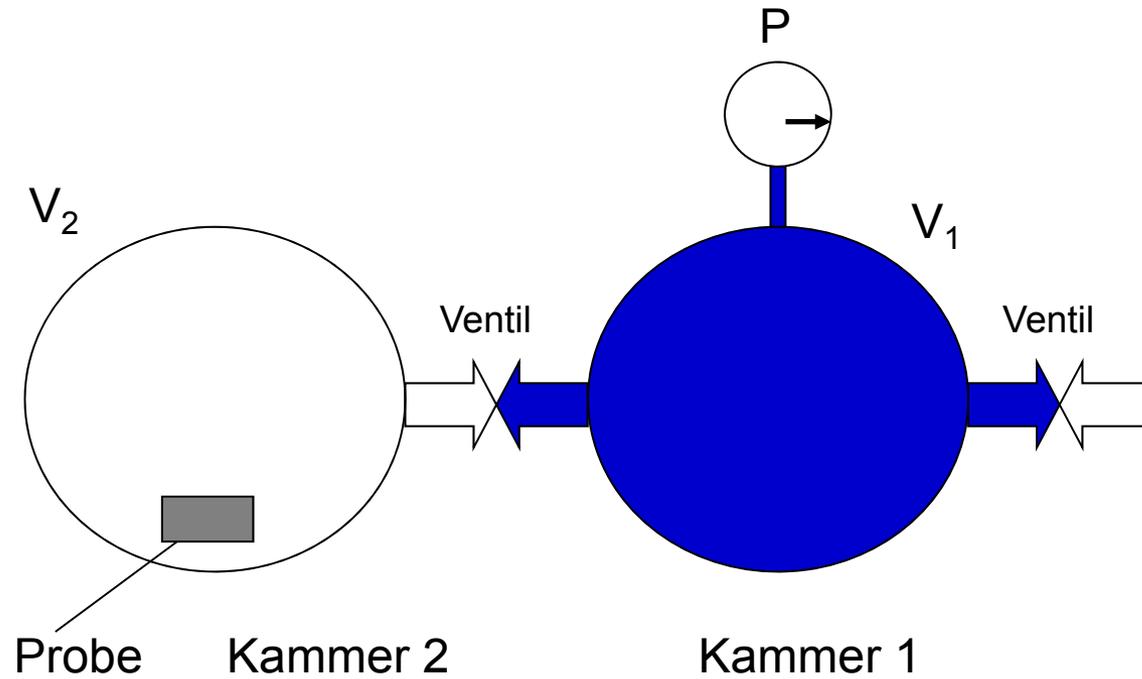
...warten



- 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



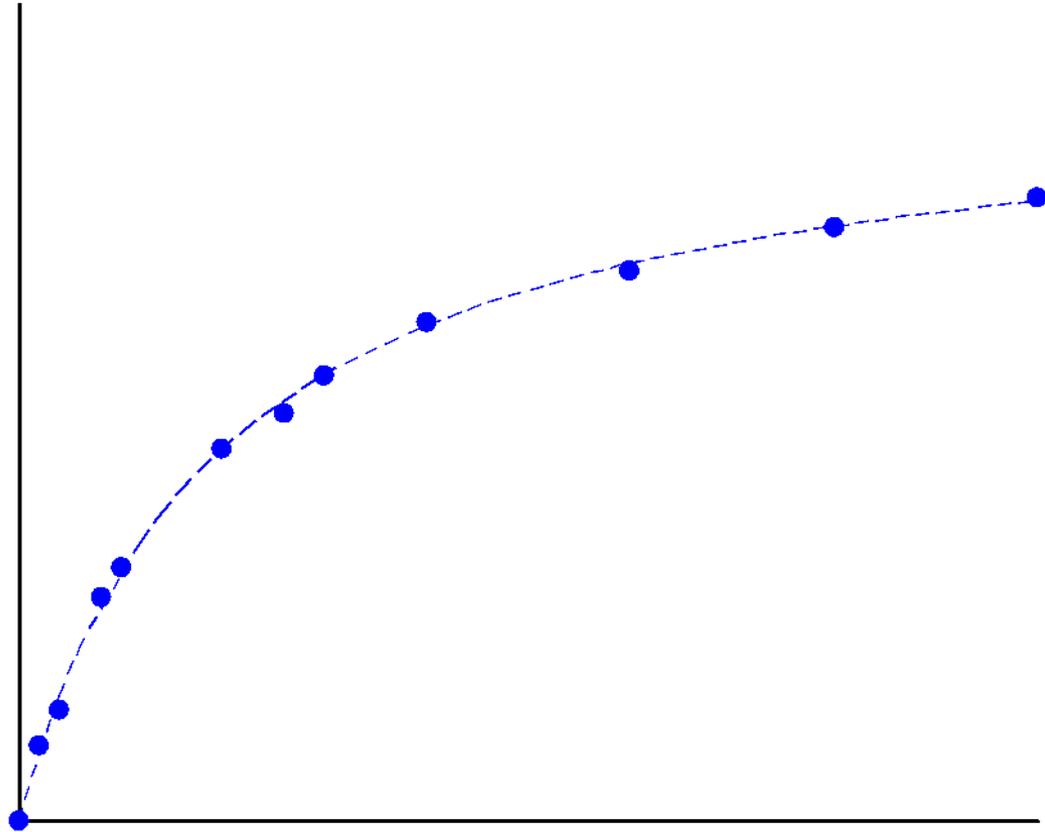
5) Kammer 1 und Kammer 2 evakuieren, Gas desorbiert von der Probe



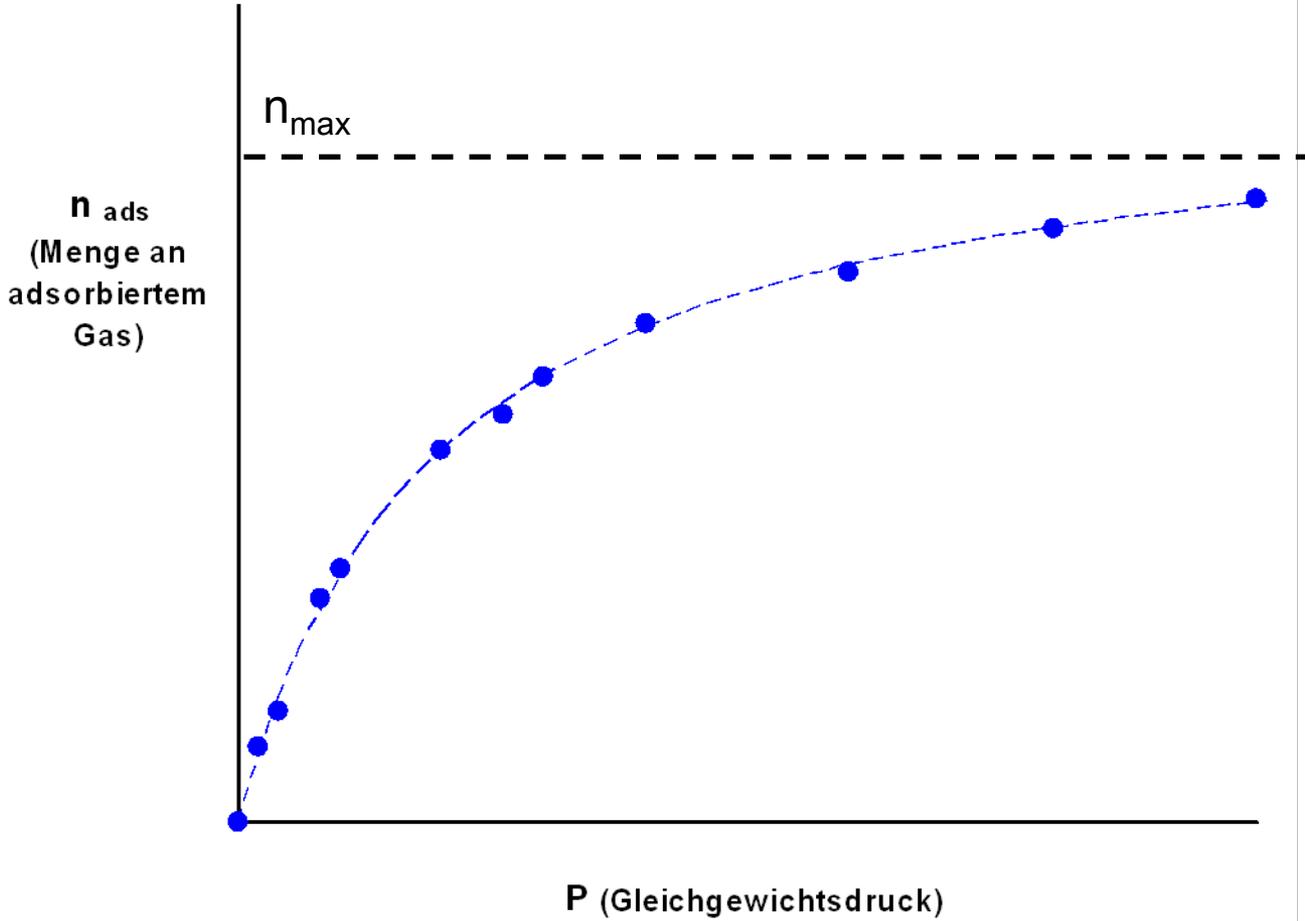
6) Kammer 1 mit Gas füllen, Druck  $P$  messen, damit  
Teilchenzahl (Molzahl)  $n_2$  bekannt

....

$n_{\text{ads}}$   
(Menge an  
adsorbiertem  
Gas)

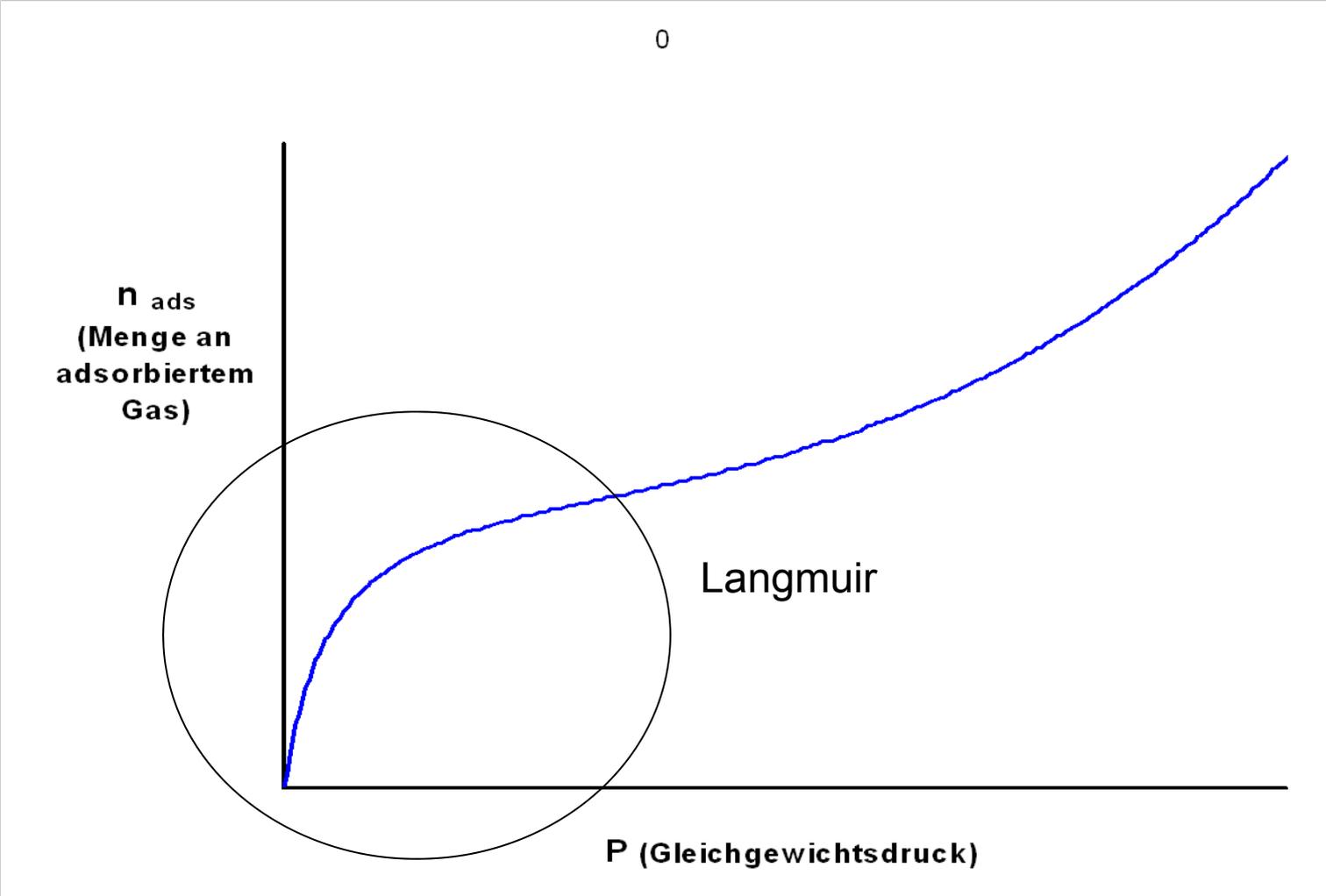


P (Gleichgewichtsdruck)

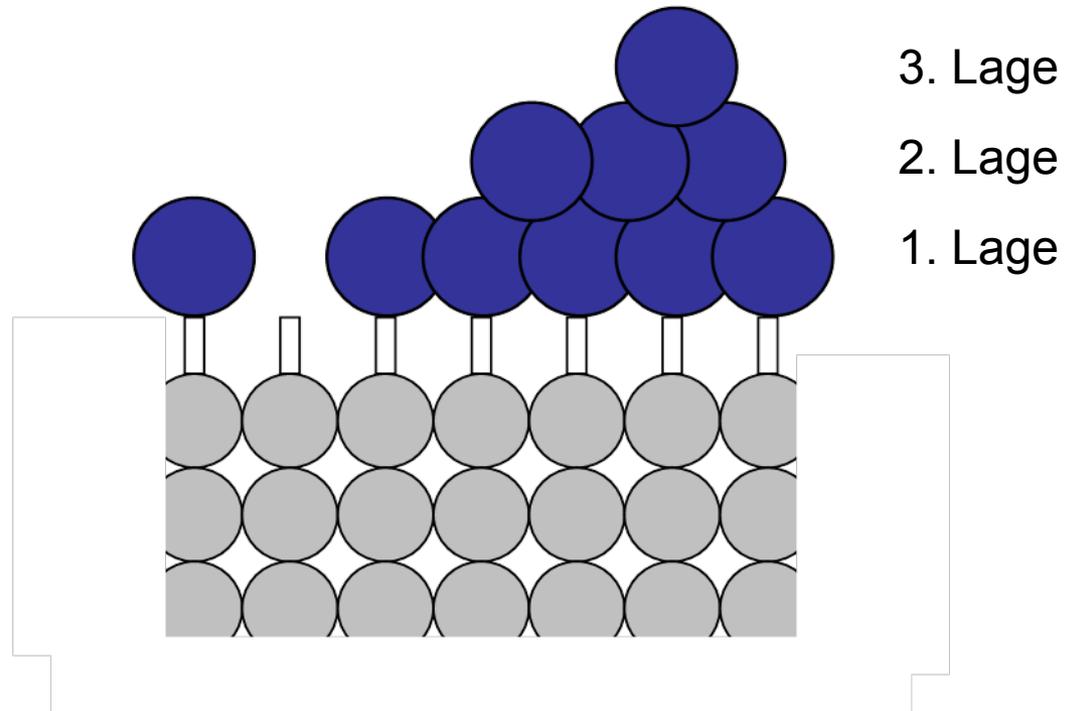


1 Monolage  
adsorbiertes Gas

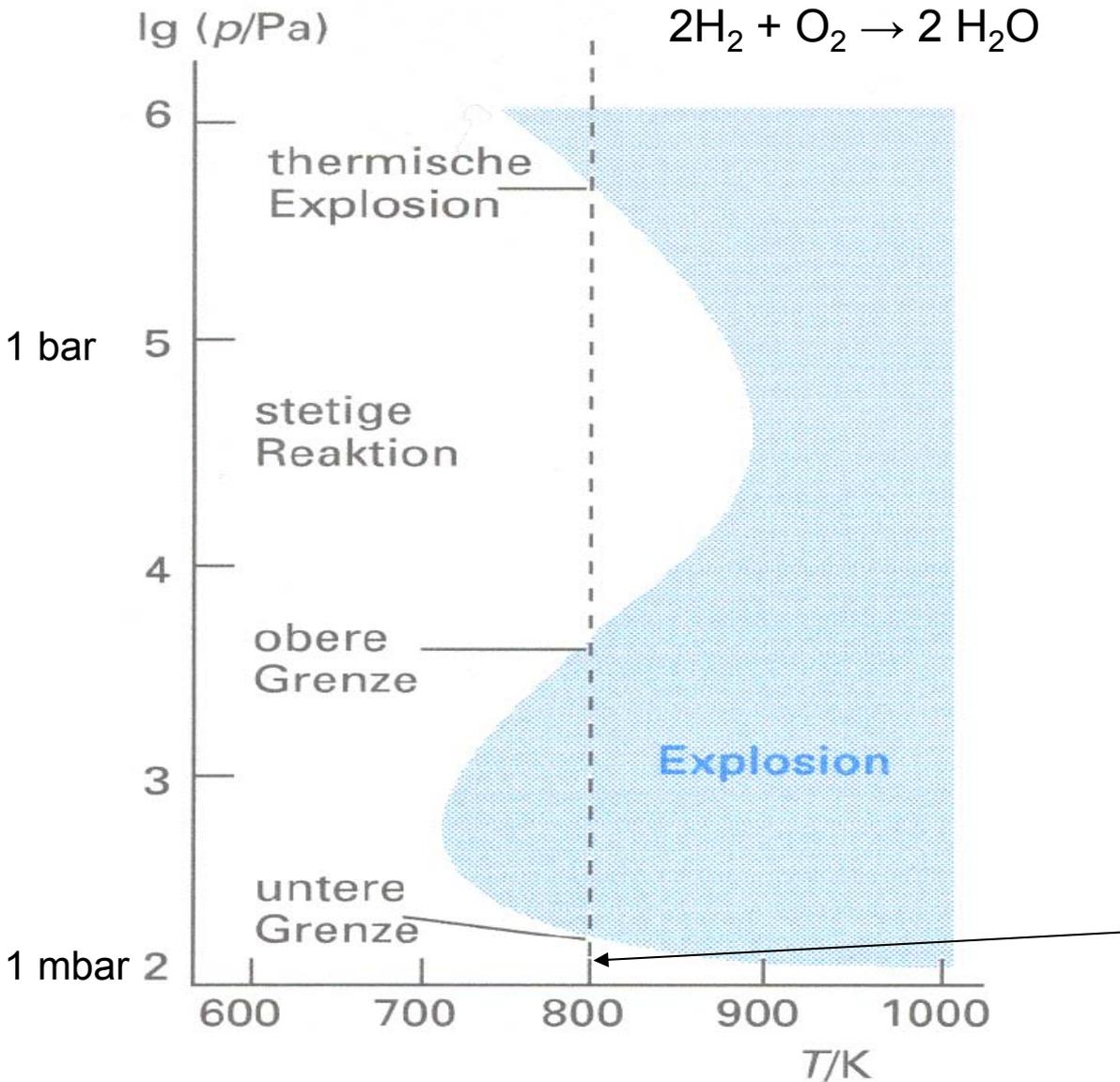
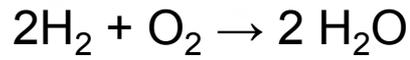
# Multilagen-Adsorption



# Multilagen-Adsorption







### Langsame Reaktion

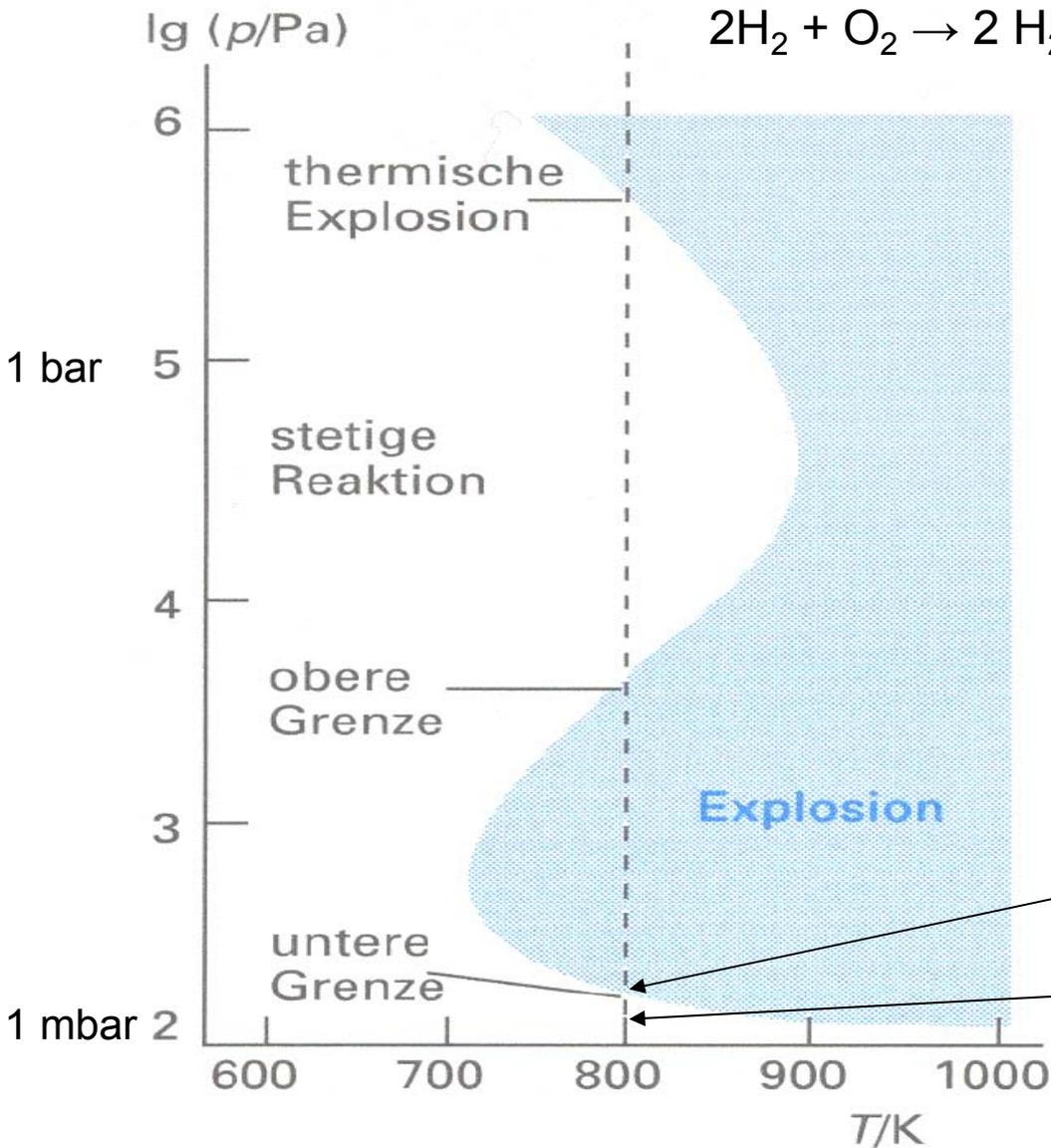
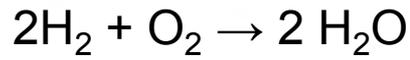
Kettenträger ( $\text{O}, \text{H}, \text{OH}$ ) kollidieren mit der Wand (und gehen so verloren), bevor sie mit  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2$  reagieren können.

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

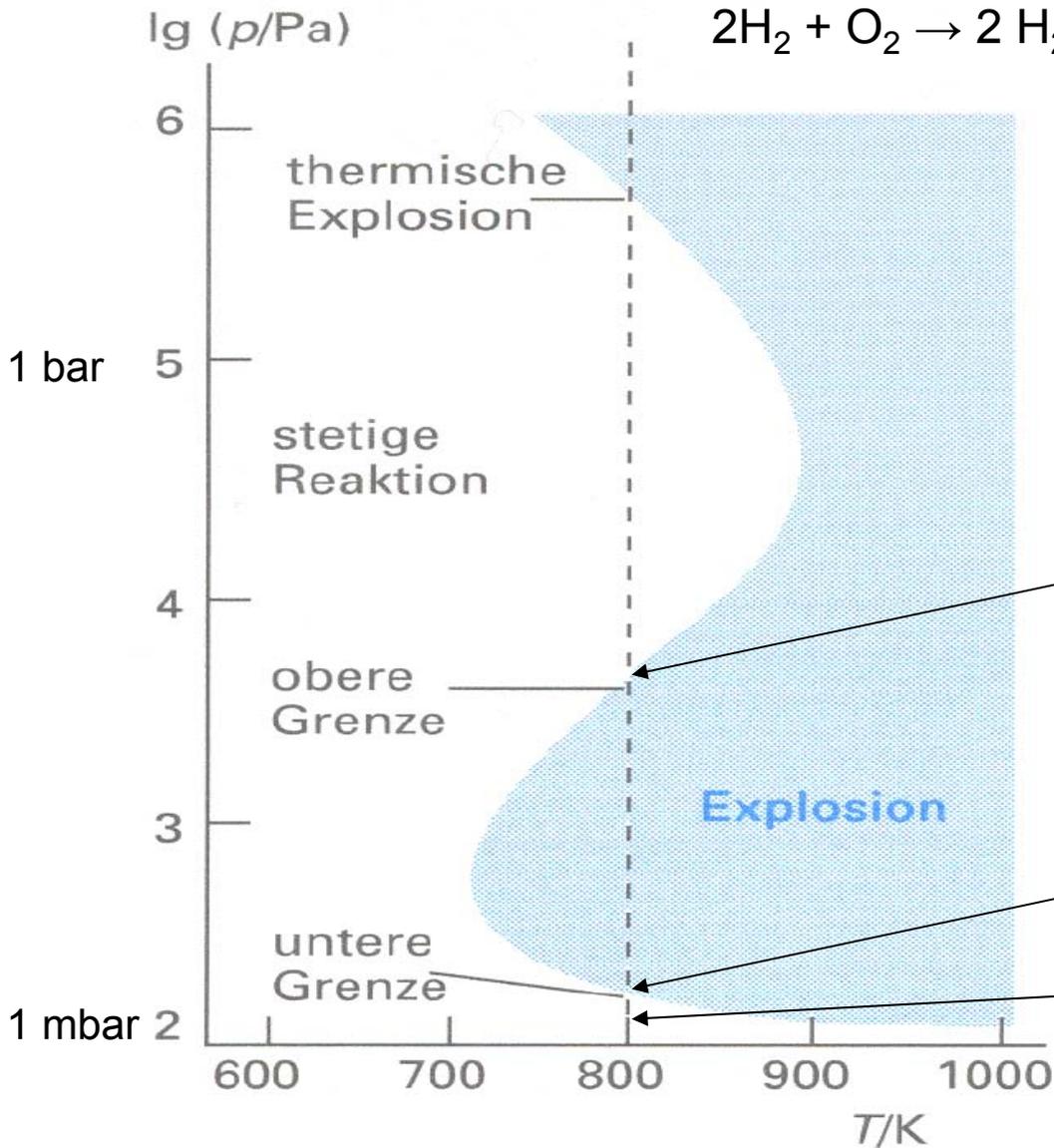
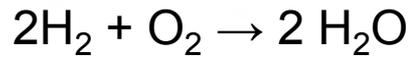


**Untere Explosionsgrenze**  
 Im vereinfachten Bild:  $\lambda = 0$

**Langsame Reaktion**  
 Kettenträger ( $\text{O}, \text{H}, \text{OH}$ ) kollidieren mit der Wand (und gehen so verloren), bevor sie mit  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2$  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.



### 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

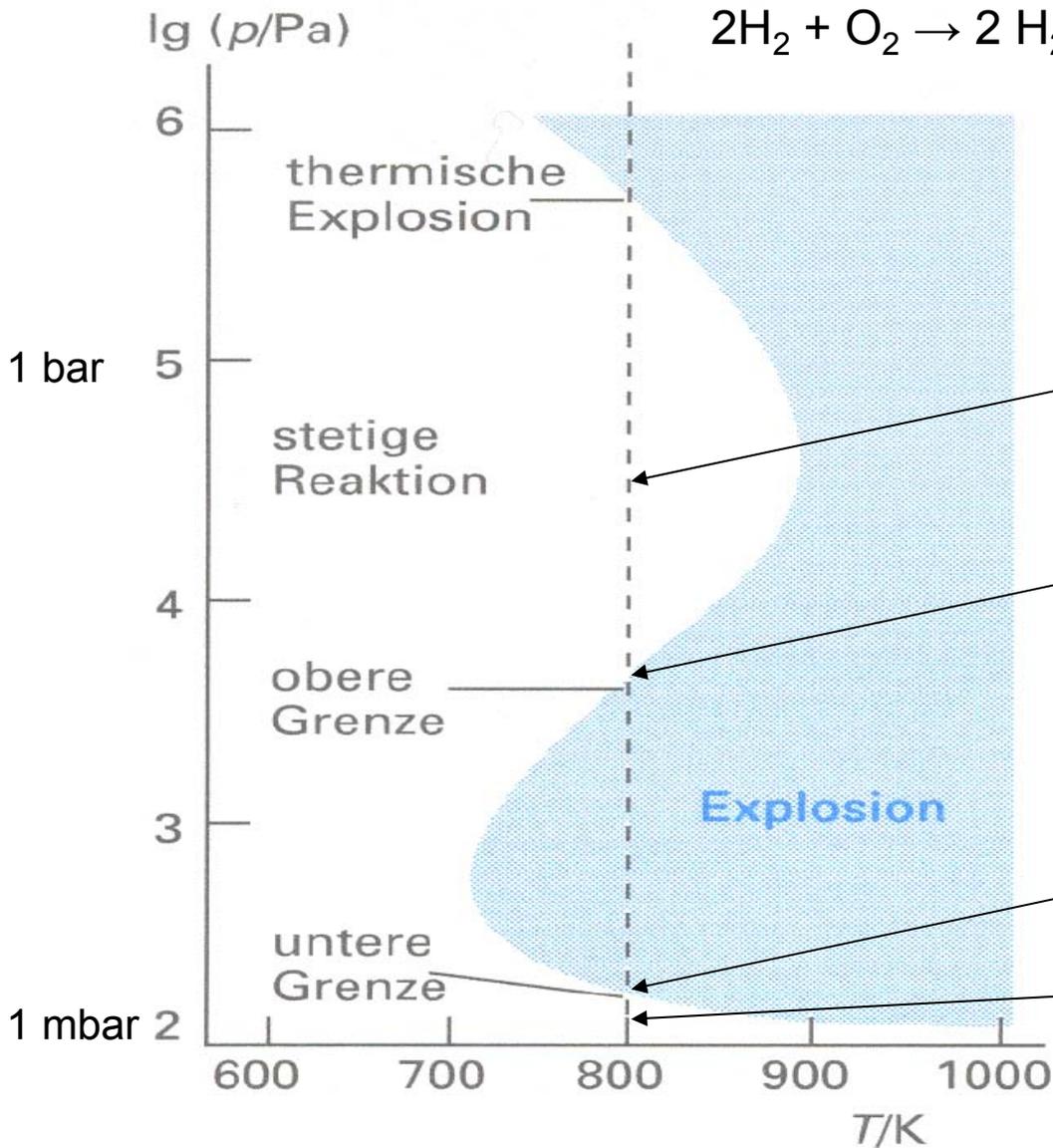
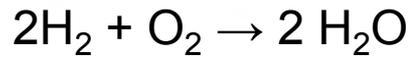
Kettenträger (O,H,OH) kollidieren mit der Wand (und gehen so verloren), bevor sie mit  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2$  reagieren können.

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.

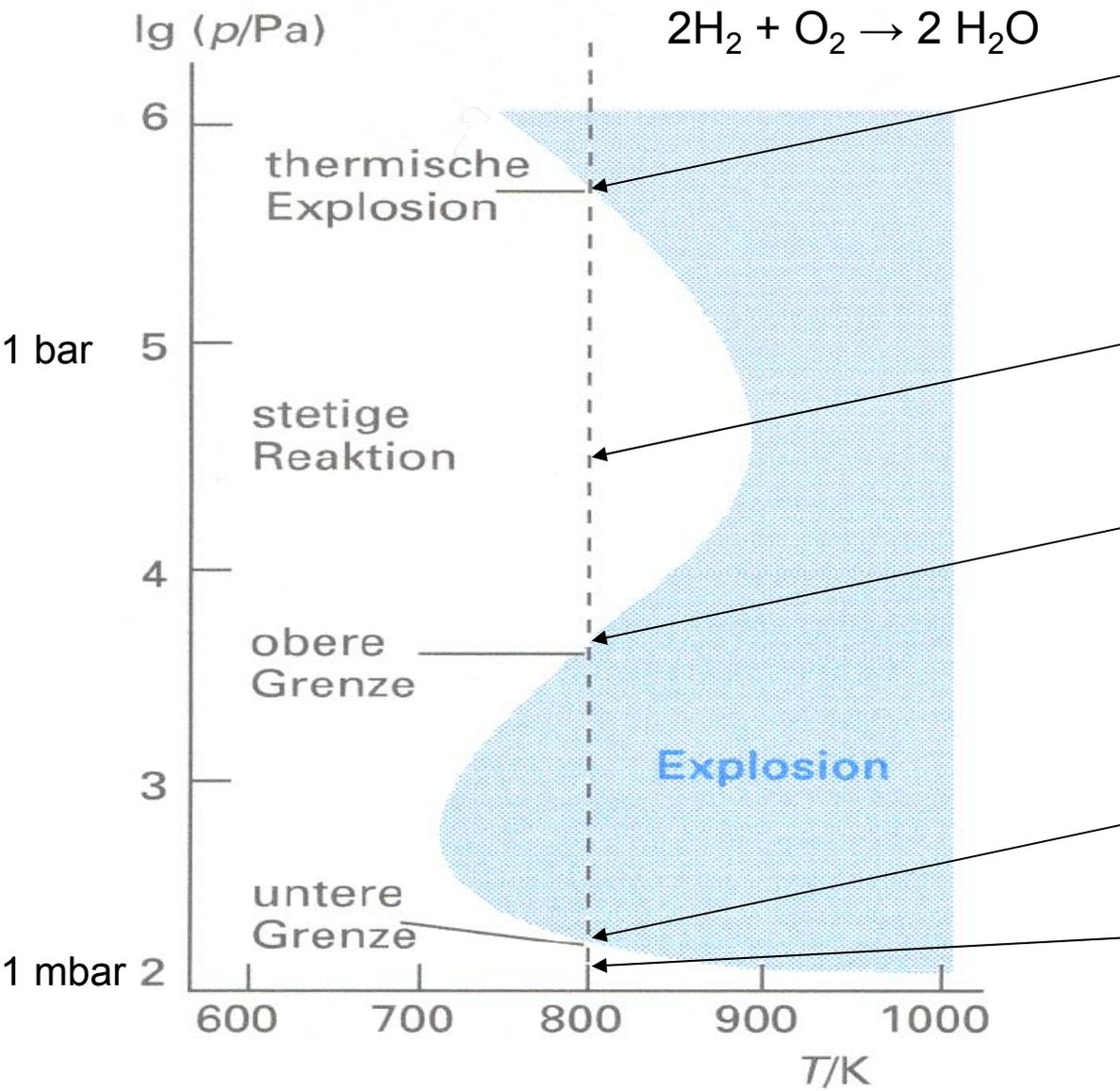
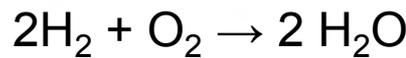
**Obere Grenze**  
Nicht erklärbar mit einfachem Mechanismus: Druckabhängigkeit der Abbruchreaktion (s. 1.3.8) ignoriert! Rekombinationsrate nimmt zu, Ketten-träger ( $\text{O}, \text{H}, \text{OH}$ ) gehen so verloren.

**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  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2$  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.



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

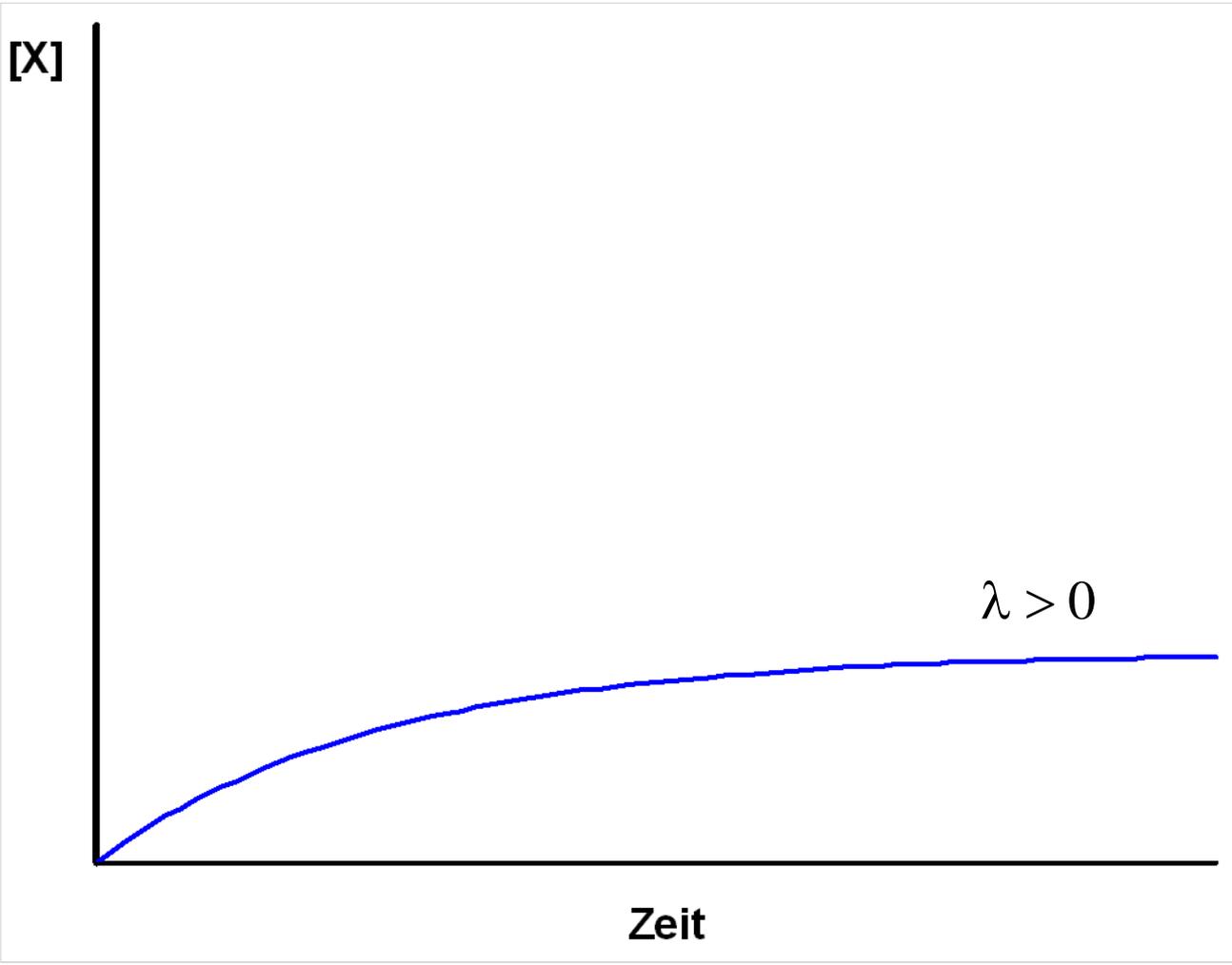
**Stetige Reaktion (Flamme)**  
 zusätzliche Spezies ( $\text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ ) kommen hinzu. Die Mischung brennt, explodiert aber nicht.

**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  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2$  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.



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

