

Sechs Seiten Kinetik

Hinweise
zur Vorlesung »PC 1 – Kinetik«
Wintersemester 2010/2011

Diese Zusammenfassung ist als Inhalts- und Stichwort-übersicht zum Skript der Vorlesung gedacht. Sie ist im besten Falle eine Lernhilfe, in keinem Falle jedoch Lernersatz. Es gibt keine Garantie auf Vollständigkeit und Fehlerfreiheit.

1. Teil – Einführung Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A]}{dt}$$
$$r_\xi = \frac{d\xi}{dt}$$

volumenbezogene und ξ -bezogene Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionslaufzahl ξ ; ν_i ist der stöchiometrische Koeffizient (negativ für Edukte): $\xi = \frac{n_i}{\nu_i}$

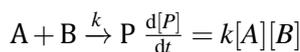
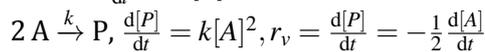
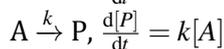
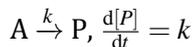
Einfache Geschwindigkeitsgesetze 0., 1. und 2. Ordnung

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

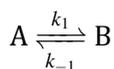
$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0 t}$$

$$\ln \left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) = ([B]_0 - [A]_0)kt$$



(hier der einfacheren Form halber logarithmisch)

2. Teil – Erweiterungen und wichtige Konzepte Reaktion 1. Ordnung mit Rückreaktion



$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}}$$

Parallelreaktionen

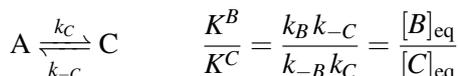


$$\frac{k_B}{k_C} = \frac{[B]}{[C]}$$

Parallel- und Rückreaktion



$$\frac{k_B}{k_{-B}} = \frac{[B]}{[C]}$$

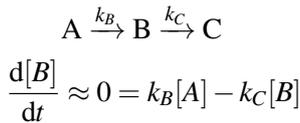


$$\frac{K^B}{K^C} = \frac{k_B k_{-C}}{k_{-B} k_C} = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[C]_{\text{eq}}}$$

Kinetische Kontrolle: kurze Reaktionszeiten, Rückreaktion spielt keine Rolle, es wird das Produkt mit dem größeren k schneller gebildet (und demzufolge mehr nach Ablauf einer festen Zeit) (siehe: Parallelreaktionen)

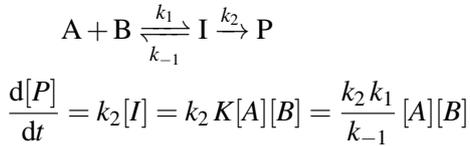
Thermodynamische Kontrolle: Langfristig, nach Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts, wird das Produktverhältnis über die Gleichgewichtskonstante K bestimmt (welche durch ΔG bestimmt ist).

Quasistationaritätsprinzip



Annahme: Konzentration des Intermediates bleibt zumindest für einen Zeitraum stabil; sehr häufig angewendet zur Vereinfachung komplexer Kinetiken

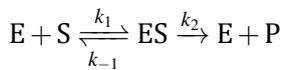
Vorgelagertes Gleichgewicht



Intermediat steht im thermodynamischen Gleichgewicht mit Edukten; Folgereaktion zu langsam ($k_2 \ll k_1$), um das Gleichgewicht zu stören

3. Teil – Komplexe Kinetiken (Anwendungen der Prinzipien des 2. Teils)

Michaelis-Menten-Kinetik



$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} = \frac{r_{\max}[S]}{K_M + [S]}$$

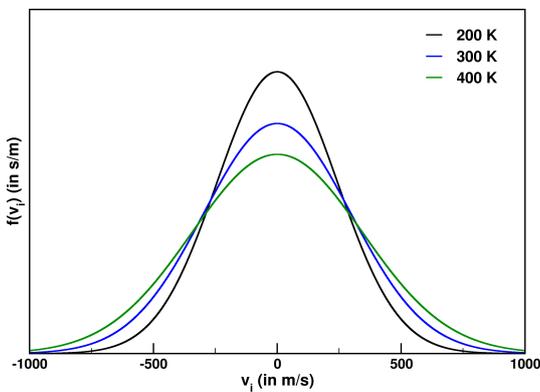
$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[E] \cdot [S]}{[ES]}$$

$$r = \frac{r_{\max}[S]}{\alpha' K_M + \alpha[S]}$$

Substrat (S) bindet an Enzym (E) (vorgelagertes Gleichgewicht, Quasistationarität), S wird in P umgewandelt und E wird wieder hergestellt. Kompetitive Hemmung: $E + I \rightleftharpoons EI$ mit K_I vs. nicht-kompetitive Hemmung: $ES + I \rightleftharpoons ESI$ mit K'_I und $\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_I}$ sowie $\alpha' = 1 + \frac{[I]}{K'_I}$

4. Teil – Maxwell-Boltzmann-Verteilung (MBV) und kinetische Gastheorie

Eindimensionale MBV



$$f(\vec{v}_i) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_i^2}{2kT}} \quad i = x, y, z$$

Gaußkurve; keine bevorzugte Raumrichtung, daher für jede Dimension beide Richtungen gleich wahrscheinlich (symmetrisch um 0)

Dreidimensionale MBV

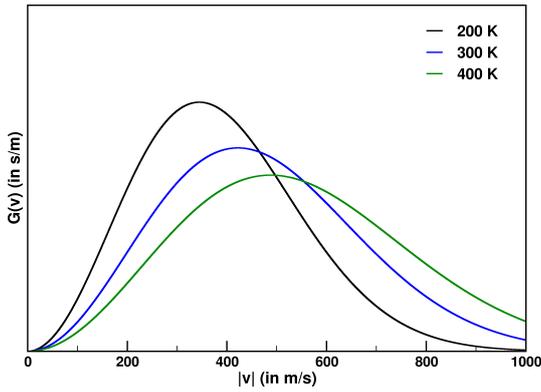
$$F(\vec{v}) = f(\vec{v}_x) \times f(\vec{v}_y) \times f(\vec{v}_z)$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

mit: $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

Bewegungen in x,y,z-Richtung jeweils unabhängig voneinander; vierdimensional: grafisch nicht mehr darstellbar

3D-MBV für die Beträge der Geschwindigkeiten



$$\int_0^{\infty} G(v) dv = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} F(\vec{v}) v^2 \sin \theta \, d\phi d\theta dv$$

$$G(v) = 4\pi v^2 F(\vec{v}) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Für $G(v)$: über die Winkel θ und ϕ integrieren. Produkt aus Parabel und Gaußfunktion, deshalb nicht mehr symmetrisch. **$G(v)$ = Wahrscheinlichkeitsdichte! \neq Wahrscheinlichkeit**

$$w = \int_{v_1}^{v_2} G(v) dv$$

Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen eine Geschwindigkeit aus einem Intervall von v_1 bis v_2 hat

Wahrscheinlichste Geschwindigkeit

$$v_{Fmax} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Maximum der MBV

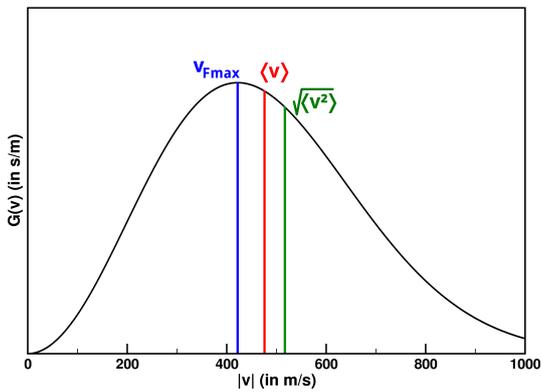
Mittlere Geschwindigkeit

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v G(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1,13 v_{Fmax}$$

Mittelwert der MBV

Mittleres Geschwindigkeitsquadrat

Wichtige Geschwindigkeiten aus $G(v)$

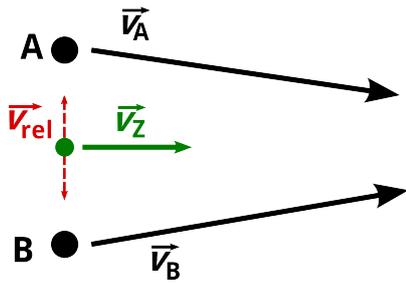


$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 G(v) dv = \frac{3kT}{m}$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1,22 v_{Fmax} \approx 1,09 \langle v \rangle$$

Analoge Mittelwertbildung zu $\langle v \rangle$

Mittlere Relativgeschwindigkeit



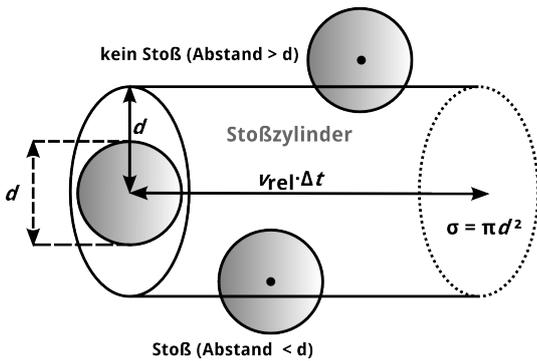
$$\langle v_{rel} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_{rel} F(\vec{v}_A) F(\vec{v}_B) d^3\vec{v}_A d^3\vec{v}_B$$

$$= \int_0^{\infty} v_{rel} G(v_{rel}) dv_{rel} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$$

mit: $\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$

Trennung von Schwerpunkts- (= v_Z) und Relativbewegung (= v_{rel});

Stoßhäufigkeit



$$z = \sigma \langle v_{rel} \rangle \frac{N(B)}{V} = \sigma \langle v_{rel} \rangle N_A [B] = \sigma \langle v_{rel} \rangle \frac{p(B)}{kT}$$

Wie oft ein Teilchen A mit allen anderen Teilchen B pro Zeiteinheit zusammenstößt

$$\sigma = \pi d^2 = \pi (r_A + r_B)^2$$

Stoßquerschnitt = Grundfläche des Stoßzylinders

Stoßzahl

$$Z_{AB} = z \times \frac{N(A)}{V} = \sigma \langle v_{rel} \rangle N_A^2 [A][B]$$

$$Z_{AA} = \sigma \langle v_{rel} \rangle \frac{1}{2} \frac{N(A)}{V} \frac{N(A)}{V}$$

Gesamtzahl aller Zusammenstöße pro Volumen und Zeit. Wenn A = B, muss ein Faktor $\frac{1}{2}$ eingeführt werden, weil ansonsten alle Stöße doppelt gezählt werden.

Mittlere freie Weglänge

$$\lambda = \frac{1}{z} \times \langle v \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\sigma \langle v_{rel} \rangle N_A [A]} = \frac{kT}{\sqrt{2} \sigma p}$$

Weg den ein Teilchen A im Mittel zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt; $1/z$ ist die Zeit, die das Teilchen dabei zwischen 2 Stößen verbringt

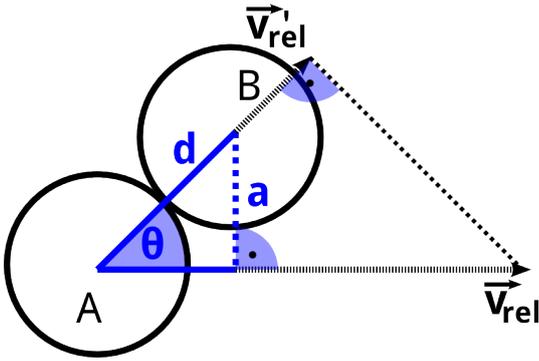
Geschwindigkeitskonstante

$$-\frac{d[A]N_A}{dt} = Z_{AB}$$

$$k = \sigma \langle v_{rel} \rangle N_A$$

Alle Zusammenstöße führen zur Reaktion, somit zur Abnahme der Teilchenkonzentration

Energieabhängiger Stoßquerschnitt



$$\langle v'_{\text{rel}} \rangle = \langle v_{\text{rel}} \rangle \cdot \cos \theta = \langle v_{\text{rel}} \rangle \cdot \frac{\sqrt{d^2 - a^2}}{d}$$

effektive Relativgeschwindigkeit zweier Teilchen, die um a versetzt gegeneinanderstoßen

$$\sigma(E_{\text{rel}}) = \pi a_{\text{max}}^2 = 1 - d^2 \left(1 - \frac{E_a}{E_{\text{rel}}} \right)$$

Energieabhängige Stoßzahl

$$Z_{AB}^* = N_A^2 [A][B] 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{2}{\mu^2} \dots$$

$$\dots \int_{E_a}^{\infty} \sigma(E_{\text{rel}}) E_{\text{rel}} e^{-\frac{E_{\text{rel}}}{kT}} dE_{\text{rel}}$$

$$Z_{AB}^* = \sigma N_A^2 [A][B] \langle v_{\text{rel}} \rangle e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

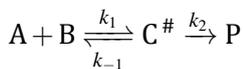
Nur Zusammenstöße zweier Teilchen, deren $v_{\text{rel}} \geq v_{\text{min}}$ (bzw. $E_{\text{rel}} \geq E_a$) führen zur Reaktion. Bei größeren Energien ist der Stoßquerschnitt $\sigma(E_{\text{rel}})$ auch größer.

Arrhenius-Gleichung

$$k = \sigma N_A \langle v_{\text{rel}} \rangle e^{-\frac{E_a}{kT}} = A e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

Aus der energieabhängigen Stoßzahl (siehe auch »Geschwindigkeitskonstante«)

5. Teil – Theorie des Übergangszustandes Aktivierter Komplex



$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [A][B] = K k_2 [A][B]$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT}$$

Übergangszustand $C^\#$ im vorgelagerten Gleichgewicht, Quasistationaritätsprinzip angewendet, K aus der freien Reaktionsenthalpie ΔG . Diese erhält man aus der statistischen Mechanik.

Statistische Mechanik

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

$$U = \langle E \rangle = \sum_i n_i \varepsilon_i = -\frac{N}{q} \frac{\partial q}{\partial \beta}$$

$$S = k \ln W = -Nk \sum_i p_i \ln p_i = \frac{U}{T} - Nk \ln q$$

$$G = H - TS = U + pV - TS = -NkT \ln \frac{q}{N}$$

$$\Delta G = G^{C^\#} - G^A - G^B = \Delta E - NkT \ln \frac{N q^{C^\#}}{q^A q^B}$$

$\beta = (kT)^{-1}$. Energieniveaus ε_i aus der Quantenmechanik (z.B. harmonischer Oszillator: $\varepsilon_i = (i + 0,5)h\nu$),

thermische Besetzung der einzelnen Niveaus p_i durch die Zustandssumme q .

Aus der Zustandssumme dann die einzelnen thermodynamischen Größen U, S, G (hier: relativ zur Nullpunktsenergie/-entropie/-enthalpie U_0, S_0, G_0) ableitbar.

$\Delta E = U^{C^\#} - U^A - U^B$, mit molaren Größen aus ΔG :

$$K = \left(\frac{N_A q_m^{C^\#}}{q_m^A q_m^B} \right) e^{-\frac{E_m}{RT}}$$

Eyring-Gleichung

$$k_2 \approx \nu_I$$

$$q_m^{\#} = q_m^{\nu_I} \cdot q_m^{C^{\#*}}$$

$$q^{\nu_I} = \sum_i e^{-n\beta h\nu_i} = \frac{kT}{h\nu_I}$$

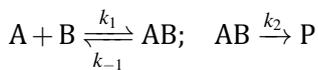
$$k = k_2 K = \nu_I \frac{kT}{h\nu_I} \left(\frac{N_A q_m^{C^{\#*}}}{q_m^A q_m^B} \right) e^{-\frac{E_m}{kT}}$$

$$= \frac{RT}{h} \left(\frac{q_m^{C^{\#*}}}{q_m^A q_m^B} \right) e^{-\frac{E_m}{kT}}$$

Übergangszustände haben genau 1 imaginäre Schwingungsfrequenz: die Zerfallskonstante k_2 Zustandssummen können für einzelne Freiheitsgrade separiert werden: z.B. $q = q^{el} \cdot q^{trans} \cdot q^{vib} \cdot q^{rot}$ Translation und Rotation bleiben unverändert. Imaginäre Frequenz ebenso abtrennbar; mit K (siehe »Statistische Mechanik«), kann die Geschwindigkeitskonstante quantenmechanisch berechnet werden. Vergleich mit der Arrhenius-Gleichung!

7. Teil – Diffusion

Diffusionskontrollierte vs. aktivierungsenergiekontrollierte Reaktionen



$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A][B]$$

$$\text{für: } k_2 \gg k_{-1}: \quad \frac{d[P]}{dt} = k_1 [A][B]$$

$$\text{für: } k_2 \ll k_{-1}: \quad \frac{d[P]}{dt} = k_2 K [A][B]$$

In Flüssigkeiten: A und B müssen vor Reaktion aus ihren eigenen Solvathüllen in eine gemeinsame Solvathülle diffundieren; (vorgelagertes Gleichgewicht, Quasistationarität), im 2. Schritt dann Reaktion zu den Produkten, 2 Grenzfälle:

Reaktion ist schneller als Diffusion:

diffusionskontrolliert (siehe: »Stokes-Einstein«)

Diffusion ist schneller: Gesamtgeschwindigkeit bestimmt durch **Aktivierungsenergie**

Erstes Fick'sches Gesetz

$$J = \frac{\Delta n}{A \cdot \Delta t} = -D \frac{dc}{dx}$$

stationäre Bedingungen; Transport von Teilchen entlang eines Konzentrationsgradienten, Teilchenstromdichte J ; Diffusionskoeffizient D

Zweites Fick'sches Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

nicht-stationäre Bedingungen: c ändert sich zeitlich und örtlich; Lösungen hängen von Randbedingungen ab

Diffusionskoeffizient aus kinetischer Gastheorie

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3} \frac{\langle v \rangle^2}{z}$$

Diffusion in 3D; mittlere freie Weglänge: λ

Stokes-Einstein-Beziehung

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

$$k_1 = 4\pi N_A (D_A + D_B) r_{AB} f$$

Mischentropie ist »Antrieb« für Diffusion (Konzentrationsausgleich = Mischung), Viskositätskoeffizient η , Radius des Teilchens r . k_1 für diffusionskontrollierte Reaktionen daraus berechenbar! f : elektrostatischer Faktor