

Cheatsheet PC II

1. Phänomenologische Kinetik

$$\text{Reaktionslaufzahl } \xi = \frac{n_i - n_{i0}}{v_i} \Rightarrow v_\xi(t) = \frac{d\xi}{dt} = v_i^{-1} \frac{dn_i}{dt}$$

für Rxn mit fester Stöchiometrie

$$\text{Rxn.-Geschw. } v_c(t) = \frac{1}{V} v_\xi(t) = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt}$$

für homogene Rxn (wo Volumen V def.)

↳ Wichtigste Sonderf.: $v_c(t) = k \cdot \prod_i c_i^{m_i}$, m_i Rxn-Ordnung bzgl. c_i

2. Elementarrxn & einfache Geschw. Gesetze

- ↳ Def: · Reaktionsgleichung beschr. eine direkte WW der Moleküle
- Einseitig & gerichtet \Rightarrow verwende \rightarrow

Molekularität \equiv # Am wesentl. Schritt beteiligte Teilchen (mechanistisch)

Einige Zeitgesetze:

- Unimol. $v_c = k \cdot c \Rightarrow c(t) = c_0 \cdot e^{-kt}$

- Unimol. mit Rück. $A \rightleftharpoons B \Rightarrow \partial_t c_A = k_b c_B - k_a c_A \Rightarrow c_A - c_A^\infty = S_0 e^{-(k_a + k_b)t}$

- Bimol., $2A \rightarrow P \Rightarrow v_c = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow [A](t) = \frac{1}{2k \cdot t + \frac{1}{[A]_0}}$

- $A + B \rightarrow P \Rightarrow v_c = -\frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \ln\left(\frac{c_B}{c_A}\right) - \ln\left(\frac{c_B^0}{c_A^0}\right) = (c_B^0 - c_A^0) k \cdot t$

Univ. Bsp. trimolekulare Rxn ist Atomre komb.: $A + A + M \rightarrow A_2 + M$

↳ Falls jedoch zwei Molekülradikale wieder bimol., da $\tau(R_i^*) \gg \tau(A_2^*)$

Allg. Formel für Halbwertszeit:

$$t_{1/2} = \frac{2^{m-1} - 1}{c_0^{m-1} k(m-1)}, m \neq 1 \quad t_{1/2}(m=1) = \frac{\ln(2)}{k}$$

4. Einfache Theorien Elementarrxn & $h(T)$

$$\text{Boltzmann: } \frac{p_j}{p_i} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right) \Rightarrow p_j = g_j \frac{\exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)}{Q}, \quad Q = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) g_i$$

$$\Rightarrow \text{Ggw.-Konst. } \frac{p_B}{p_A} = \frac{Q_B}{Q_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = K_c, \quad \Delta E = E_0(B) - E_0(A)$$

Quasihontinuierliche Verteilung & Maxwell-Boltzmann Geschwverv.:

$$p(E) dE \approx \frac{p(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{\int_{-\infty}^{\infty} p(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}$$

↳ z.B. Für Translation: $p(E) = m^{3/2} 2^{5/2} \pi h^3 E^{7/2} v$

$$\Rightarrow p(E) = \sqrt{\frac{4E}{\pi (k_B T)^3}} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

mit $E = \frac{1}{2}mv^2$, $dE = mv dv$

$$\Rightarrow p(E) dE = g(v) dv \\ = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

Einige Resultate dazu:

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} p(E) \cdot E dE = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} g(v) \cdot v dv = \int_0^{\infty} p(E) v(E) dE = \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2}$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2 \langle E \rangle}{m} = \frac{3k_B T}{m}$$

$$v_m = \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2} \quad (\text{wahrsch. Geschw., Maximalst. } g(v))$$

Arrheniusgleichung & Stosstheorie bimol. Rxn $A + B \rightarrow P$

Annahme, Stossenergie entsp. Transl. Energie (relativ)

$$\Rightarrow v_r = \sqrt{\frac{2E_f}{\mu}} \approx v_A$$

$$\Rightarrow h(E_f) = \sigma \cdot \sqrt{\frac{2E_f}{\mu}}, \quad \sigma: \text{Reaktionsquerschnitt, durch Modelle beschr. wie harte Kugeln}$$

Damit dann zu

$$\begin{aligned}
 h(T) &= \langle h(E_f) \rangle = \int_0^{\infty} p(E_f) h(E_f) dE_f \\
 &= \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{4E}{\pi(h_B T)^3}} \cdot \exp\left(-\frac{E}{h_B T}\right) \sigma(E) \sqrt{\frac{2E}{\mu}} dE \\
 &= \left(\frac{8h_B T}{\pi\mu}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} \left(\frac{E}{h_B T}\right) \sigma(E) \exp\left(-\frac{E}{h_B T}\right) d\left(\frac{E}{h_B T}\right)
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow h(T) = \langle v_{\text{rel}} \rangle \cdot \langle \sigma \rangle$$

↳ Mit $x_z \xrightleftharpoons[h_2]{h_1} x^* \xrightarrow{h_3} p$, $h_1, h_2 > h_3$ ergibt sich

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[x]}{dt} &= -\frac{d([x_z] + [x^*])}{dt} = h_3[x^*] = h_3[x_z] \frac{g^*}{g_z} \exp\left(-\frac{E}{h_B T}\right) \\
 \Rightarrow -\frac{d[x]}{dt} &\approx h_{\text{eff}} \cdot [x], \text{ da } [x^*] \ll [x_z] \approx [x]
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{Arrhenius: } h(T) = A(T) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

$$\hookrightarrow E_A = -R \frac{d \ln h(T)}{d(1/T)} = RT^2 \frac{d \ln h(T)}{dT}$$

Theorie des ÜZ

Zustandsummen: $q_m = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot g_e \cdot g_{\text{hernsp}} \cdot \frac{1}{\sigma}$, $\tilde{q}_m = \frac{q_m}{V}$

$$q_t = V \cdot \left(\frac{2\pi m h_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{meist unveränderl}$$

$$q_v = \prod_{i=1}^s \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{hv_i}{h_B T}\right)}$$

$$q_r = \left(\frac{h_B T}{h_c} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\pi}{ABC}}, \quad q_r^l = \frac{h_B T}{h_c B}$$

$$g_{\text{hernsp.}} = \prod_i (2I_i + 1)$$

↳ Der kin. Prozess wird durch einen "Flaschenhals" → der Ort des min. Strömungsflusses (im Ggw.) bestimmt.

⇒ Eyring'sche Gleichungen:

$$\cdot h_{uni}(T) = \frac{h_B T}{h} \frac{q^{\neq}}{q_A} \exp\left(-\frac{E_0}{h_B T}\right)$$

$$\cdot h_{bi}(T) = \left(\frac{8h_B T}{\pi \mu_{AB}}\right)^{1/2} \left(\frac{h^2}{8\pi \mu_{AB} h_B T}\right) \frac{q^{\neq}}{q_{int,A} \cdot q_{int,B}} \exp\left(-\frac{E_0}{h_B T}\right)$$

transl. q_t nicht enth!

Van't Hoff:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ(T)}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow h_{uni}(T) = \frac{h_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\neq G}{RT}\right)$$

$$h_{bi}(T) = \frac{h_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\neq G}{RT}\right) \frac{h_B T}{p^\circ}$$

Kinetik geladener Teilchen

Molalität

$$\text{Debye-Hückel: } \log_{10} \gamma_i = -\beta z_i^2 \sqrt{\frac{I}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}} , \quad I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i$$

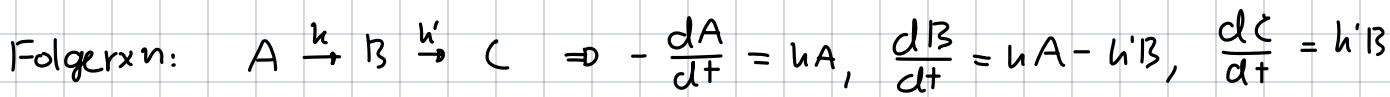
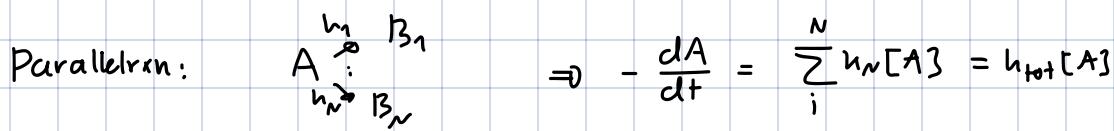
$$\Rightarrow \log h = \log h' + \log \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\neq}$$

$$= \log_{10} h' + 2\beta z_A z_B \sqrt{\frac{I}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}}$$

$$\text{Mit Aktivitätskoeffizienten: } -\ln \gamma_i = \alpha z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1+2\sqrt{I} \alpha \beta}$$

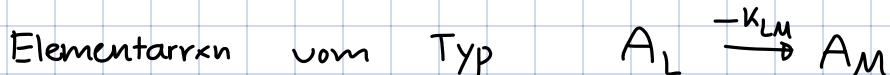
$$\text{mit } \beta = \frac{e_0^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 h_B T} , \quad \alpha = \left(2\pi N_A \rho_L \rho^3 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right)^{1/2}$$

5. Zusammenges. Rxn, Mech. & komplexere Sys.



↳ meist durch QS B gelöst \rightarrow effektiv $A \xrightarrow{k} C$ (falls $k < k'$)

Verallg. Kinetik 1. Ordnung:



$$\Rightarrow \text{Zeitgesetz: } -\frac{dc_1}{dt} = k_{11}c_1 + \dots + k_{1N}c_N$$

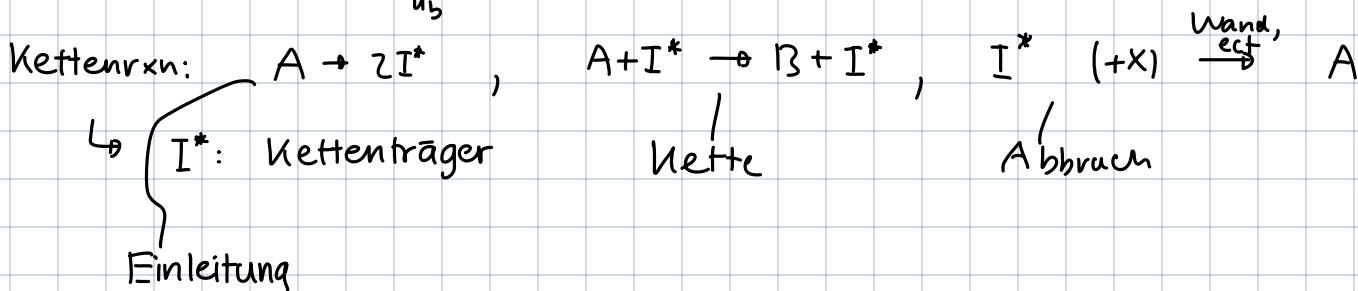
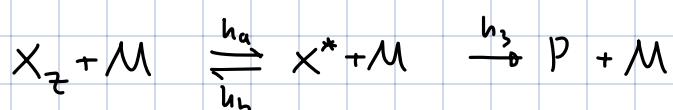
$$-\frac{dc_N}{dt} = k_{N1}c_1 + \dots + k_{NN}c_N$$

$$\Rightarrow \text{Für } \vec{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}, A = (k_{ij})_{ij} \text{ gilt dann } \frac{d\vec{c}}{dt} = A \cdot \vec{c}$$

$$\Rightarrow \vec{c}(t) = \exp(-A \cdot t) \cdot \vec{c}_0 = \vec{c}_0 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-At)^n}{n!}$$

↳ Löse durch Diagonalisieren oder Approx. der Reihe

Lindemann-Mech. unim. Rxn ohne Rückrxn



Lineare Kette: $[I^*]$ während Ureislauf const.

Verzweigte Kette: $[I^*]$ erhöht während Ureislauf \Rightarrow beschl.

8. Diffusion

- a) Anfangsbed.: Reaktanden A, B statistisch im LM S verteilt
- b) Anfangsphase: Rxn schnell \Rightarrow mikroskopische Konz. Gradienten, Verarmung von A in Umg. von B und umgekehrt.
- c) Stat. Phase: Rxn verläuft unter Aufrechterh. des Konz. Gradienten

3. Exp. Methoden

Integration: Ansatz Zeitgesetz, in lin. Form, Auftragen und fit betr.

Halbwertszeit: $t_{1/2} \propto C_0^{1-m}$ gibt uns Rxn-Ordnung m über

$$\ln(t_{1/2}(c_0)) = \ln\left(\frac{2^{m-1}-1}{h|m-1|}\right) + (1-m)\ln(c_0)$$

Isolation: $-v_1 B_1 - \dots = v_n B_n + \dots$

\Rightarrow Wähle $[B_1], \dots, [B_{i-1}], [B_{i+1}], \dots \gg [B_i]$ s.d. alle außen $[B_i]$ cst.

$$\Rightarrow v_c \approx h_{\text{eff}} \cdot [B_i]^{m_i}$$

\Rightarrow Halbwertszeit m. gibt m;

$$\text{Anfangsgeschw.: } v_c^0 \approx \frac{1}{v_i} \left[\frac{\Delta [B_i]}{\Delta t} \right]_{t=0, 0+\Delta t}$$

\Rightarrow variere $[B_i]$ für i fix $\Rightarrow v_i^0 = F([B_i]) = h_{\text{eff}} \cdot [B_i]^{m_i}$

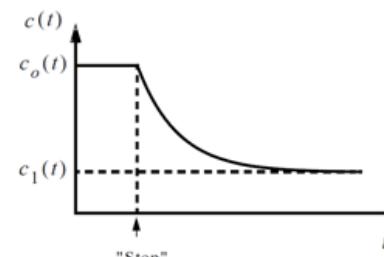
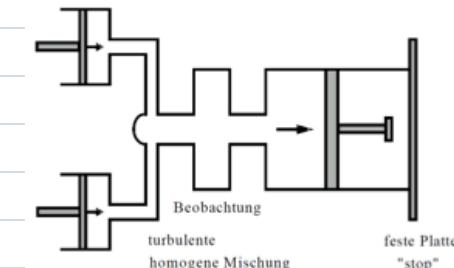
$$\Rightarrow \ln(v_i^0) = \ln(h_{\text{eff}}) + m_i \ln([B_i])$$

Strömungssys.:

Rührkesselreaktor \rightsquigarrow technische Chemie

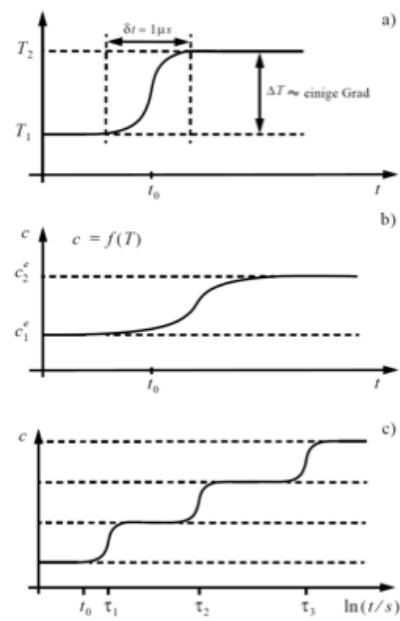
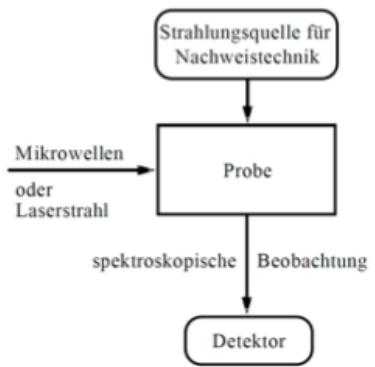
Strömungsrohr \rightsquigarrow trsf. Zeit auf Ortskoord.

Stopped flow \rightsquigarrow zunächst stationärer zstd., Konz. bleibt \rightarrow Ben. wieder schnelle Beob.



Relaxationsmeth. hl. Störung

Temperatursprung : Schnelle, hl. ΔT
durch z.B. Mikrowelle, Laser oder Hochspannung



Drucksprung : ähnl. einfach mit Druck

Periodische Störung

Fall		$A'(\omega)$	$\varphi(\omega)$	effektive Form von $y_W(t)$
1	$\omega\tau_R \ll 1$	$\approx A$	≈ 0	$A \sin(\omega t)$
2	$\omega\tau_R = 10 \gg 1$	$\approx A / (\omega\tau_R)$	$\approx \pi/2$	$-[A / (\omega\tau_R)] \cos(\omega t)$
3	$\omega\tau_R = 1$	$A/\sqrt{2}$	$\pi/4$	$[A/\sqrt{2}] \sin(\omega t - \pi/4)$
4	$\omega\tau_R = \sqrt{3}$	$A/2$	$\pi/3$	$[A/2] \sin(\omega t - \pi/3)$

Konkurrenz-Methode

$$A \xrightarrow{h_B} B \quad A \xrightarrow{h_C} C \quad \Rightarrow \quad \frac{h_B}{h_C} = \frac{\text{Ausbeute } B}{\text{Ausbeute } C}$$