

Cheatsheet PC II

1. Phänomenologische Kinetik

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

für Rxn mit fester Stöchiometrie

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

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 $\hat{=}$ # Am wesentl. Schritt beteiligte Teilchen (mechanistisch)

Einige Zeitgesetze:

• Unimol. $v_c = k \cdot c \Rightarrow c(t) = c_0 \cdot \exp(-kt)$

• Unimol. mit Rück. $A = B \Rightarrow \partial_t c_A = k_b c_B - k_a c_A \Rightarrow c_A - c_A^{\text{eq}} = \Delta_0 \cdot \exp(-(k_a + k_b)t)$

• 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 Atomrecomb.: $A + A + M \rightarrow A_2 + M$

↳ Falls jedoch zwei Molekülradiikale wieder bimol., da $\tau(R_1^*) \gg \tau(A_2^*)$

Allg. Formel für Halbwertszeit:

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

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

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

Entartung

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

Quasikontinuierliche Verteilung & Maxwell-Boltzmann Geschwvert.:

$$p(E) dE \approx \frac{p(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{\int_0^\infty p(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}$$

\hookrightarrow z.B. Für Translation: $p(E) = m^{3/2} 2^{5/2} \pi h^{-3} E^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$

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

\hookrightarrow mit $E = \frac{1}{2} m v^2$, $dE = m v dv$

$$\Rightarrow p(E) dE = g(v) dv$$

$$= 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right) dv$$

Einige Resultate dazu:

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

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

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

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

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

Annahme, Stossenergie entspr. Transl. Energie (relativ)

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

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

Damit dann zu

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

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

↳ Mit $X_z \xrightleftharpoons[h_2]{h_1} X^* \xrightarrow{h_3} P$, $h_1, h_2 \gg h_3$ ergibt sich

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

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

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

Theorie des ÜZ

Zustandsummen: $q_m = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot \overbrace{g_e \cdot g_{\text{nerospin}} \cdot \frac{1}{\sigma}}^{q_{\text{int}}}$, $\tilde{q}_m = \frac{q_m}{V}$

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

meist unveränder

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

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

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

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

⇒ Eyringsche Gleichungen:

$$\begin{aligned} \cdot \quad k_{uni}(T) &= \frac{h_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{h_B T}\right) \\ \cdot \quad k_{bi}(T) &= \left(\frac{8h_B T}{\pi \mu_{AB}}\right)^{1/2} \left(\frac{h^2}{8\pi \mu_{AB} h_B T}\right) \frac{q_{int}^\ddagger}{q_{int,A} \cdot q_{int,B}} \exp\left(-\frac{E_0}{h_B T}\right) \end{aligned}$$

transl. q^\ddagger nicht enth!

Van't Hoff:

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

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

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

Kinetik geladener Teilchen

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

Molalität

$$\Rightarrow \log k = \log k' + \log \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger}$$

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

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

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

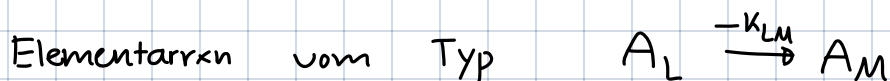
5. Zusammenges. $R \times n$, Mech. & komplexere Sys.

Parallelrxn: $A \xrightarrow[h_n]{h_1} B_1$ $\Rightarrow -\frac{dA}{dt} = \sum_i^n h_i [A] = h_{tot} [A]$

Folgerxn: $A \xrightarrow{k} B \xrightarrow{k'} C \Rightarrow -\frac{dA}{dt} = kA, \frac{dB}{dt} = kA - k'B, \frac{dC}{dt} = k'B$

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

Verallg. Kinetik 1. Ordnung:



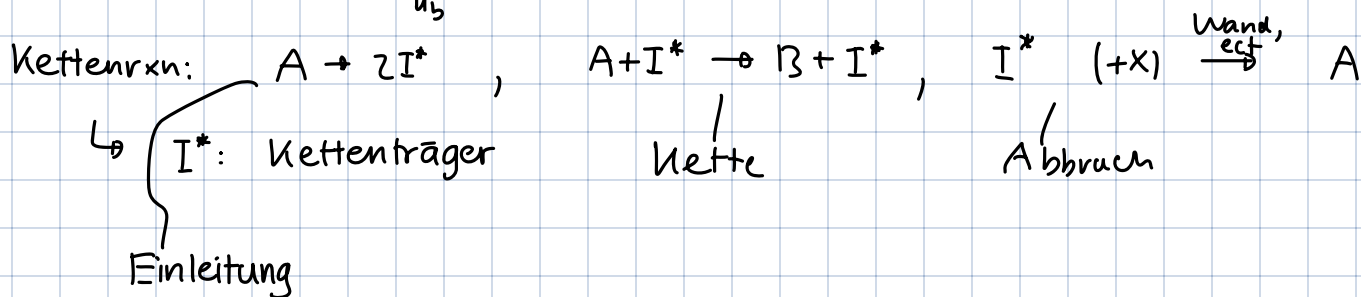
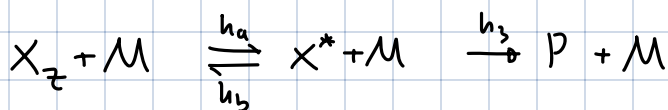
\Rightarrow Zeitgesetz: $-\frac{dc_1}{dt} = k_{11}c_1 + \dots + k_{1n}c_n$
 \vdots
 $-\frac{dc_n}{dt} = k_{n1}c_1 + \dots + k_{nn}c_n$

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

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

\hookrightarrow Löse durch Diagonalisieren oder Approx. der Reihe

Lindemann-Mech. unim. $R \times n$ ohne Rückrxn



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

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

8. Diffusion

- a) Anfangsbed.: Reaktanten 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

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

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 ausser $[B_i]$ const.

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

\Rightarrow Halbwertszeitm. gibt m_i

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 $\Rightarrow v_c^0 = F([B_i]) = k_{\text{eff}} \cdot [B_i]^{m_i}$

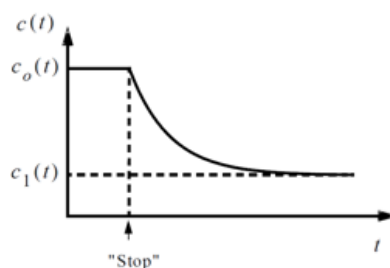
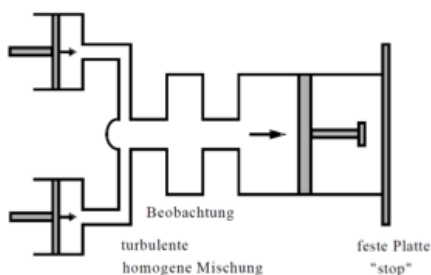
$$\Rightarrow \ln(v_c^0) = \ln(k_{\text{eff}}) + m_i \ln([B_i])$$

Strömungssys.:

Rührkesselreaktor \leadsto technische Chemie

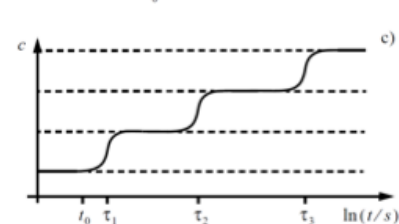
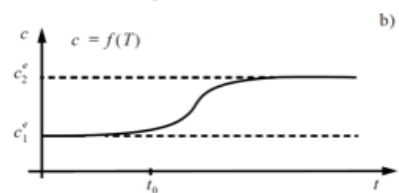
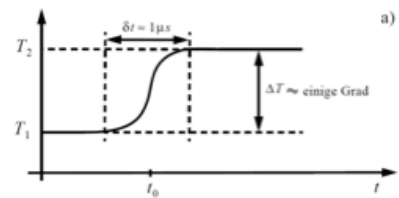
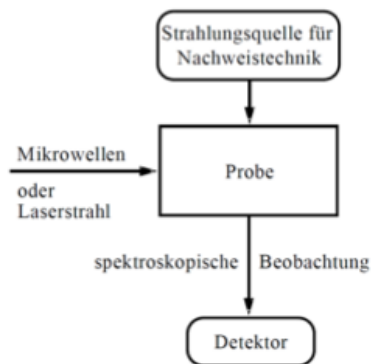
Strömungsrohr \leadsto trsf. Zeit auf Ortskoord.

Stopped flow \leadsto Zunächst Stationärer Zstd., Konz. bleibt \rightarrow Ben. wieder schnelle Beob.



Relaxationsmeth. hl. Störung

Temperatursprung: Schnelle, hl. ΔT
durch z.B. Mikro-
welle, Laser od.
Hochspannung

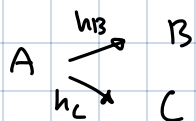


Drucksprung: ähnl. einfach mit Druck

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	$\omega\tau_R = \sqrt{3}$	$A/2$	$\pi/3$	$[A/2] \sin(\omega t - \pi/3)$

Nonkurrenz-Methode



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