

Tag 2 - PVK

Bsp. Regression

$A \cdot 10^4$	10	20	30	40	50
B	1.17	0.65	0.35	0.19	0.11

Zusammenhang: $B = c_0 \cdot e^{-d_0 \cdot A}$

$$\ln() \Rightarrow \ln(B) = \ln(c_0 \cdot e^{-d_0 \cdot A}) = \ln(c_0) + \ln(e^{-d_0 \cdot A}) = \ln(c_0) - d_0 \cdot A$$

Dann im TR

$$A := \{10, 20, 30, 40, 50\} \cdot 10^{-4}$$

$$B := \{1.17, 0.65, 0.35, 0.19, 0.11\}$$

Bringe diese in die lineare Form

$$LB := \ln(B)$$

$$\Rightarrow \text{Form } y = b + mx$$

\uparrow
:= für Def., nicht =!

Lineare Regression:

menu \rightarrow 6 Statistik \rightarrow 1: Statistische Berechnungen \rightarrow 3: Lineare Regression (mx+b)

↳ Im Fenster:

x-Liste: a

y-Liste: lb

Runterscrollen zu Ok

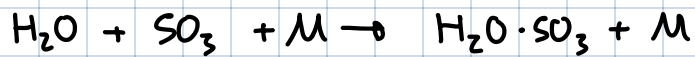
\Rightarrow Tabelle:

"RegEgn"	"m·x+b"
"m"	-0.06
"b"	0.76
"r²"	1.

R-Wert: Beschreibt Abweichung der Daten
 \Rightarrow je grösser, desto besser

$$m = -d_0, \quad b = \ln(c_0) \Rightarrow c_0 = e^b \approx 2.145$$

Nachtrag Gestern



Ordnung: $\begin{array}{l} \text{Bzgl. H}_2\text{O} : 1 \\ \text{Bzgl. SO}_3 : 1 \\ \text{Bzgl. M} : 0-1 \end{array} \Rightarrow \text{Total } 2-3$

Frage: Gesamt Pseudo zweite Ordnung?

Nein, da für Stosspartner Lindemann-Mech. betrachtet
→ kommt noch am Freitag

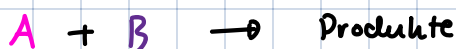
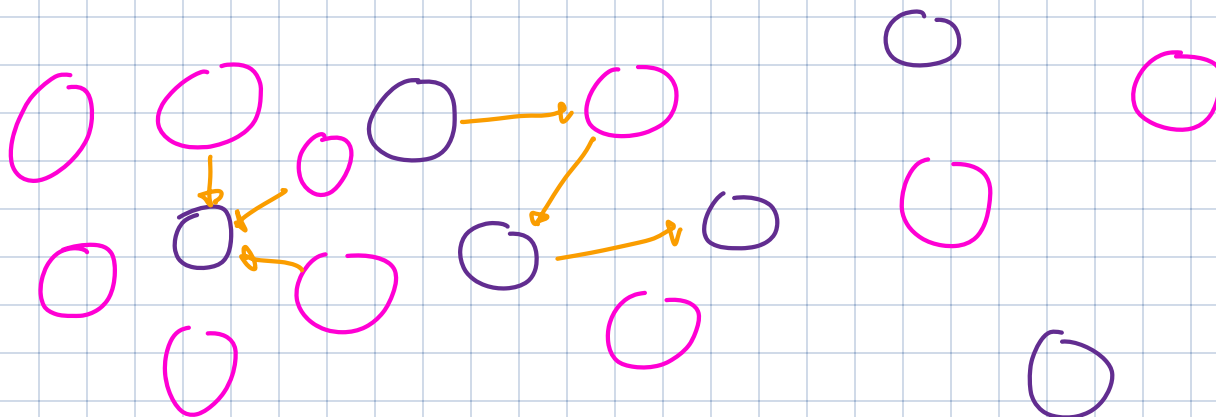
Einheit & Dim. von k :

$$v = \prod_i k \cdot c_i^{m_i} \quad \text{mit} \quad m_{\text{tot}} = \sum_i m_i = 2-3 \quad \text{Sage } m_M = \alpha$$

$k' := k [\text{M}]^{m_i}$, gebe Einheit von k' an

$$\text{oder: } \dim(k) = \frac{1}{(\text{Konz})^{m-1} \cdot \text{Zeit}} = \frac{1}{(\text{Konz})^{1+\alpha} \cdot \text{Zeit}}$$

Diffusion



- Anfangsbedingungen: A & B sind statistisch verteilt
- Anfangsphase: Benachbarte A und B reagieren schnell ab
⇒ Konzentrationsgradient baut sich auf
- Stationäre Phase: Reaktion verläuft unter Aufrechterhaltung des Konzentrationsgradienten:
A/B reagieren gleich schnell ab wie sie dazu kommen

Gesetze: $A + B \rightarrow \text{Prod.}$

Ohne Diffusion: $v = -\frac{d[A]}{dt} = k_{AB} \cdot [A][B]$

Mit Diffusion: $v = k_{\text{eff}} [A][B]$

$$k_{\text{eff}} = \frac{4\pi R_{AB} \cdot D_{AB}}{1 + \frac{4\pi R_{AB} D_{AB}}{k_{AB}}} \leadsto \frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{4\pi R_{AB} D_{AB}} + \frac{1}{k_{AB}}$$

$$R_{AB} = R_A + R_B, \quad D_{AB} = D_A + D_B$$

\downarrow
Radius des Teilchens \downarrow
gegebene Werte

Limit Reaktion langsam: $k_{AB} \ll 4\pi R_{AB} \cdot D_{AB} \Leftrightarrow \frac{1}{4\pi R_{AB} D_{AB}} \ll \frac{1}{k_{AB}}$

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{4\pi R_{AB} D_{AB}} + \frac{1}{k_{AB}} \Rightarrow \frac{1}{4\pi R_{AB} D_{AB}} + \frac{1}{k_{AB}} \approx \frac{1}{k_{AB}}$$
$$\approx \frac{1}{k_{AB}} \Rightarrow k_{\text{eff}} = k_{AB}$$

\hookrightarrow Diffusion spielt keine Rolle

Limit Reaktion schnell: $k_{AB} \gg 4\pi R_{AB} \cdot D_{AB}$

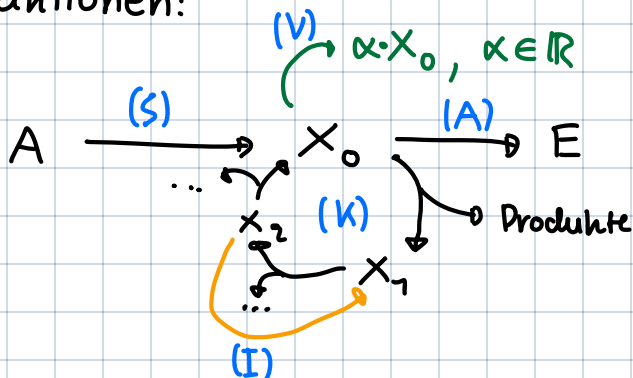
$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{4\pi R_{AB} D_{AB}} + \frac{1}{k_{AB}} \approx \frac{1}{4\pi R_{AB} D_{AB}}$$

$$\Rightarrow k_{\text{eff}} = 4\pi R_{AB} D_{AB}$$

\hookrightarrow Diffusionskontrolle: Diffusion bestimmt vollst. die Reaktionsgeschwindigkeit

- Gase: Diffusionskontrolle bedeutungslos
- Flüssigkeiten: Bei schnellen Reaktionen in der Regel Diffusionskontrolle

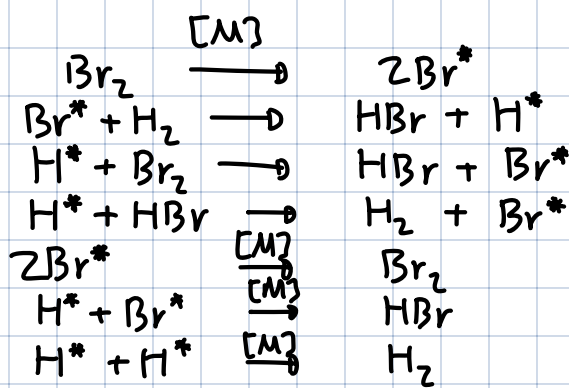
Kettenreaktionen:



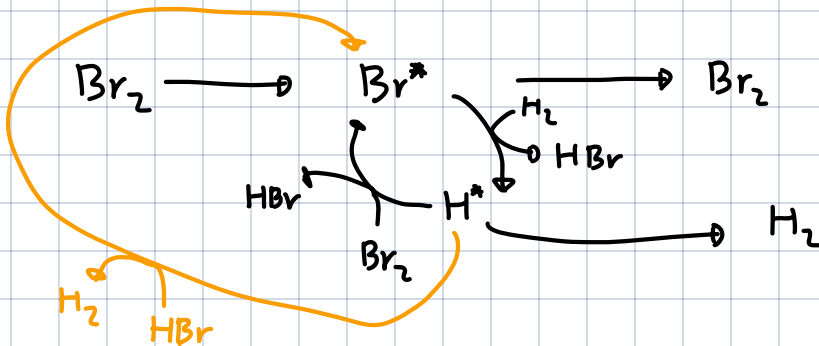
Begriffe:

- Kettenstart (S)
- Kettenträger/Kette (K)
- Hemmung / Inhibierung (I)
- Kettenverzweigung (V)
- Kettenabbruch (A)

Bsp.:

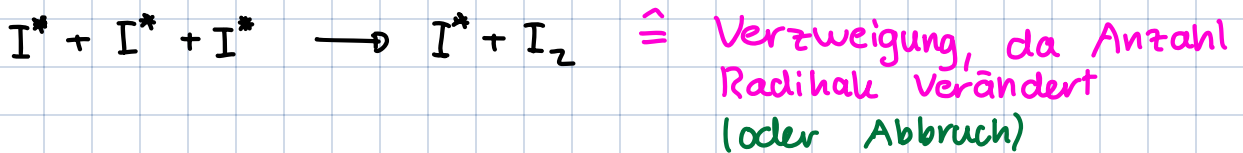


(Kettenstart)
(Kettenträger)
(Kettenträger)
(Hemmung)
} Abbruch

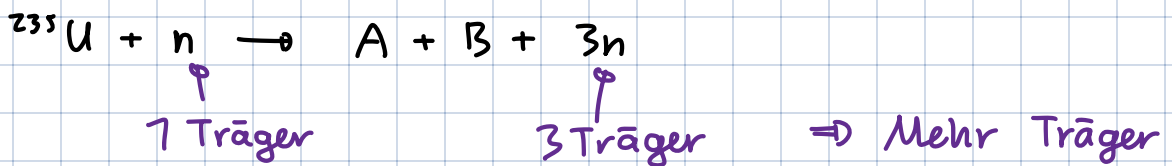


$$\text{H}^* + \text{HBr} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}^* \Rightarrow \frac{d[\text{HBr}]}{dt} \text{ wird kleiner}$$

nur diese Rxn $\Rightarrow \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = -k[\text{H}^*][\text{HBr}]$



Paradebsp. Verzweigung: Kernspaltung



Stabilitätsanalyse

- | | | |
|-----|--|---------------|
| (1) | $\text{I}_1 \xrightarrow{h_1} \text{I}^*$ | (Anfang) |
| (2) | $\text{I}^* + \text{R} \xrightarrow{k_p} \text{I}^* + \text{Produkte}$ | (Träger) |
| (3) | $\text{I}^* \xrightarrow{h'_v} \alpha \cdot \text{I}^*$ | (Verzweigung) |
| (4) | $\text{I}^* \xrightarrow{h'_a} \text{I}_1$ | (Abbruch) |

$$\frac{d[\text{I}^*]}{dt} = h_1[\text{I}_1] + k'_v(\alpha - 1)[\text{I}^*] - h'_a[\text{I}^*]$$

$$= h_1[\text{I}_1] + (h'_v(\alpha - 1) - h'_a)[\text{I}^*]$$

Konstante annehmen

$$\Rightarrow \text{DGL: } \frac{d[I^*]}{dt} = (\underbrace{k_i(k-1) - k_a}_{\phi}) [I^*]$$

Homogene DGL

$$\text{Lösung } [I^*] = [I^*]_0 \cdot e^{\phi t}$$

$$\text{Inhomogene} \Rightarrow [I^*] = [I^*]_0 e^{\phi t} + k_1 [I_1] t$$

untersuche ϕ :

- $\phi < 0 \Rightarrow [I^*](t)$ kleiner, wenn t wächst
- $\phi = 0 \Rightarrow [I^*](t)$ konstant
- $\phi > 0 \Rightarrow [I^*](t)$ wächst exponentiell mit t

Produktbildung:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_p [I^*] [R] = k_p' [I^*]$$

\Rightarrow Die drei Fälle oben direkt auf $\frac{d[P]}{dt}$ übertragen

$\phi < 0 \Rightarrow$ Produkt immer langsamer gebildet

$\phi = 0 \Rightarrow$ Produkt immer gleich schnell gebildet

$\phi > 0 \Rightarrow$ Produkt immer schneller gebildet

Nochmal richtig:

$$\frac{d[I^*]}{dt} = \underbrace{k_1 [I_1]}_{\text{nehme konstant an}} + \phi [I^*]$$

nehme konstant an

$$y := k_1 [I_1] + \phi [I^*]$$

$$\frac{dy}{dt} = \phi \frac{d[I^*]}{dt} = \phi y$$

$$\Rightarrow \int \frac{1}{y} dy = \int \phi dt = \phi t$$

$$\ln \left(\frac{y}{y_0} \right) = \ln \left(\frac{k_1 [I_1] + \phi [I^*]}{k_1 [I_1] + \phi [I^*]_0} \right)$$

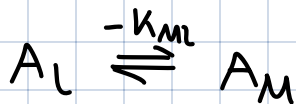
$$\text{Setze } [I^*]_0 = 0$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{y}{y_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{\phi}{k_1[I^*]} \cdot [I^*]\right) = \phi t$$

$$\stackrel{e^{()}}{\Rightarrow} 1 + \frac{\phi}{k_1[I^*]} [I^*](t) = e^{\phi t}$$

$$\Rightarrow [I^*](t) = \frac{k_1[I^*]}{\phi} (e^{\phi t} - 1)$$

Kinetische Matrix



$$\Rightarrow -\frac{dc_1}{dt} = k_{11}c_1 + k_{12}c_2 + \dots + k_{1N}c_N$$

$$\vdots$$

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

Besser zusammenfassen mit:

$$\vec{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} \leadsto \frac{d\vec{c}}{dt} = K\vec{c}, \quad K = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1N} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ k_{N1} & \dots & \dots & k_{NN} \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \vec{c}(t) = e^{-Kt} \cdot \vec{c}_0$$

Matrixexponential \rightarrow gibt Matrix

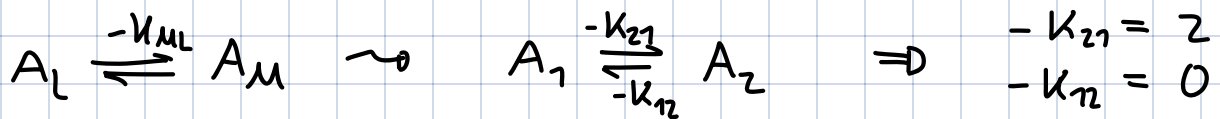
$$e^{-Kt} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (-K)^n \approx \sum_{n=0}^{1000} \frac{1}{n!} (-K)^n$$

$$\text{oder diagonalisiere } K = X \begin{pmatrix} \lambda_1 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix} X^{-1}$$

$$\text{Damit } e^{-Kt} = X \cdot \begin{pmatrix} e^{-\lambda_1 t} & \dots & e^{-\lambda_n t} \end{pmatrix} X^{-1}$$

Betr. einfaches Beispiel $A_1 \xrightleftharpoons[k_b]{k_a} A_2$

$$h_a = 2, \quad h_b = 0$$



Kinetische Matrix aufstellen

$$K = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} \\ k_{21} & k_{22} \end{pmatrix}$$

, k_{11}, k_{22} fehlen

↳ erhalte durch

$$k_{LL} = \sum_{M \neq L} -k_{ML}$$

$$\Rightarrow k_{11} = -k_{21}, \quad k_{22} = -k_{12}$$

$$\Rightarrow K = \begin{pmatrix} -k_{21} & k_{12} \\ k_{21} & -k_{12} \end{pmatrix}$$

↓
Summe Spaltenel.
= 0

gerade was diese Formel besagt

$$\Rightarrow K = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ -2 & 0 \end{pmatrix}$$

Diagonalisiere K :

$$\det(K - \lambda \cdot 11) = 0$$

$$\Leftrightarrow \begin{vmatrix} 2-\lambda & 0 \\ -2 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\Leftrightarrow (2-\lambda)(-\lambda) - (-2) \cdot 0 = -2\lambda + \lambda^2 = 0$$

$\lambda \neq 0$

$$\Leftrightarrow -2 + \lambda = 0 \Rightarrow \lambda_1 = 0, \lambda_2 = 2$$

Eigenvektoren:

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ -2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0 \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 2a \\ -2a \end{pmatrix} = 0 \Leftrightarrow a = 0, b \text{ beliebig}$$

$$\Rightarrow \text{EV } v_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ -2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 2a \\ -2a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2a \\ 2b \end{pmatrix} \Leftrightarrow a = -b = \text{beliebig}$$

$$\Rightarrow \text{EV } v_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Daraus ergibt sich die Transformationsmatrix:

$$X = (v_1 \ v_2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad X^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Nun in die Lösung der DGL:

$$\begin{aligned} \vec{c}(t) &= X \cdot \begin{pmatrix} e^{-\lambda_1 t} & \\ & e^{-\lambda_2 t} \end{pmatrix} X^{-1} \vec{c}_0 \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-0t} & \\ & e^{-2t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(0) \\ c_2(0) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ e^{-2t} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(0) \\ c_2(0) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} e^{-2t} & 0 \\ 1-e^{-2t} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(0) \\ c_2(0) \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} c_1(0) e^{-2t} \\ (1-e^{-2t})c_1(0) + c_2(0) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$A_1 \xrightarrow{h=Z} A_2 \rightsquigarrow \text{Geschw. Gesetz } \frac{d[A_1]}{dt} = -2$$

Im TR EW, EV bestimmen:

mit ctrl. + (, also [] erhält ihr eine Matrix

mit ↵ (unten rechts) \Rightarrow neue Zeilen

Shift + ↵ \Rightarrow neue Spalten

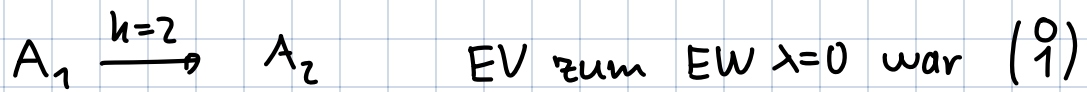
Eigenwerte: $\text{EigVL}(\text{Matrix})$

Eigenvektoren: $\text{EigVc}(\text{Matrix})$

Interpretation der Eigenwerte λ :

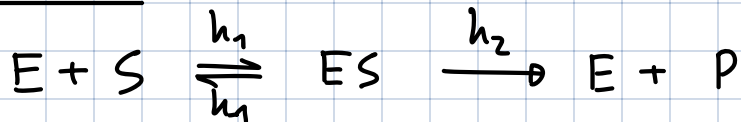
Verallgemeinerte Geschw. Konstanten \rightarrow wie schnell Rxn über das ganze Netzwerk
Für $\lambda = 0$ im geschlossenen System
entspricht der Eigenvektor den Gleichgewichts konz.

In unserem Bsp.



Genau was wir für Ggw. Konz. erwarten: nur noch A_2 übrig für $t \rightarrow \infty$

Enzymkinetik



interessiert an

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES]$$

\Rightarrow Ausdrücken als Fkt. von $[S]$.

• Quasistationarität für $[ES]$:

$$\begin{aligned} \frac{d[ES]}{dt} &= k_1 [E][S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] \\ &= k_1 [E][S] - (k_{-1} + k_2) [ES] = 0 \end{aligned}$$

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

• Massenerhaltung für E:

$$[E]_0 = [E] + [ES] \Leftrightarrow [E] = [E]_0 - [ES]$$

Einsetzen:

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

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

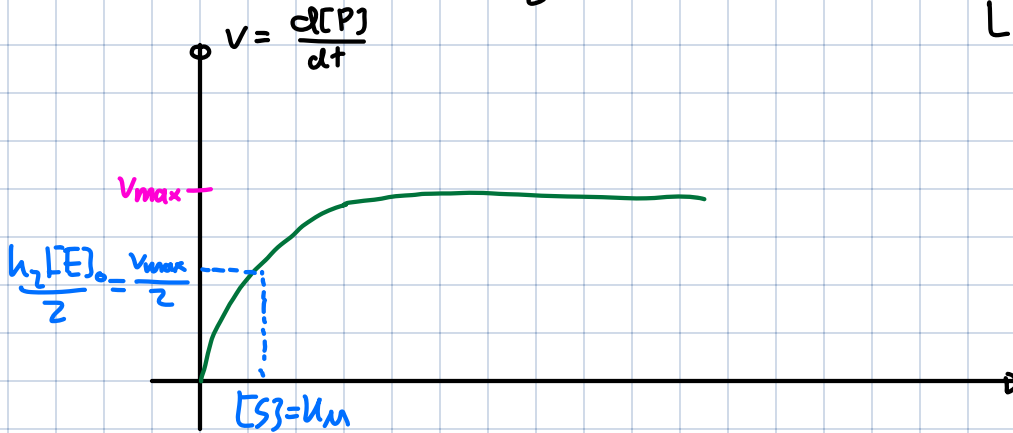
$$\Leftrightarrow [ES] = \frac{\frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [E]_0 [S]}{1 + [S] \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}}$$

$$= \frac{[E]_0 [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} \quad \text{Michaelis-Menten Konst.}$$

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$\Rightarrow \frac{d[P]}{dt} = \frac{[E]_0 [S]}{K_M + [S]} \cdot k_2$$

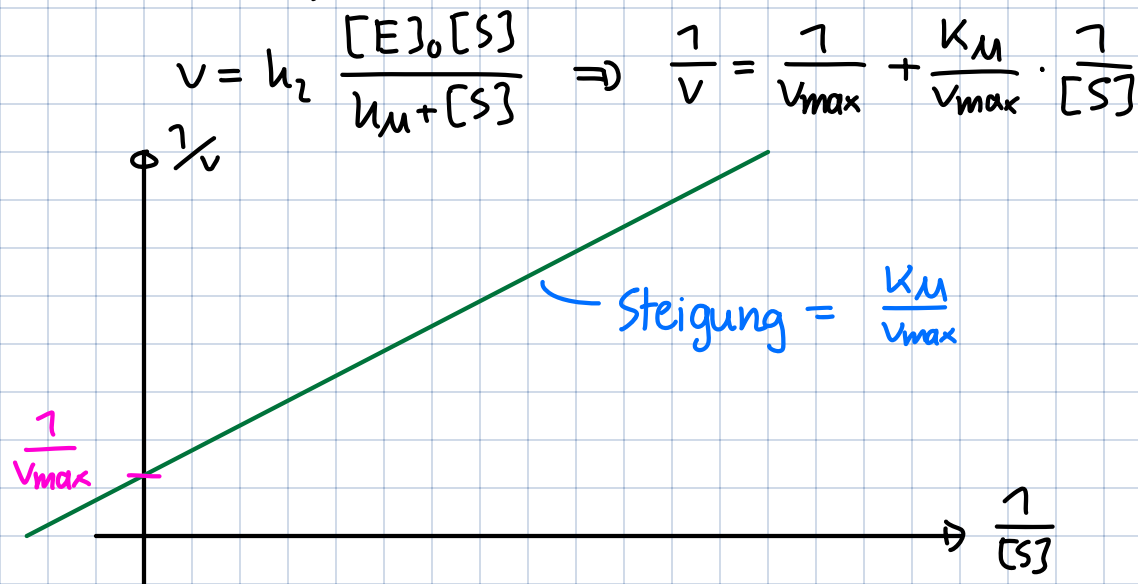
Plots & Linearisierungen



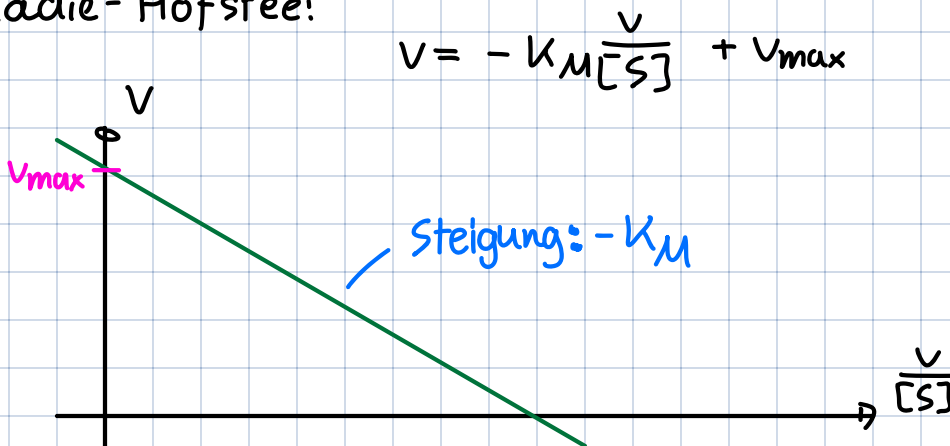
Limits:

- $[S] \gg K_M \Rightarrow K_M + [S] \approx [S]$
 $\Rightarrow v \approx k_2 [E]_0 = V_{max}$
- $[S] \ll K_M \Rightarrow K_M + [S] \approx K_M$
 $\Rightarrow v \approx k_2 [E]_0 \frac{[S]}{K_M}$
- $[S] = K_M \Rightarrow K_M + [S] = 2[S]$
 $\Rightarrow v = k_2 \frac{[E]_0}{2}$

Lineweaver - Burk:

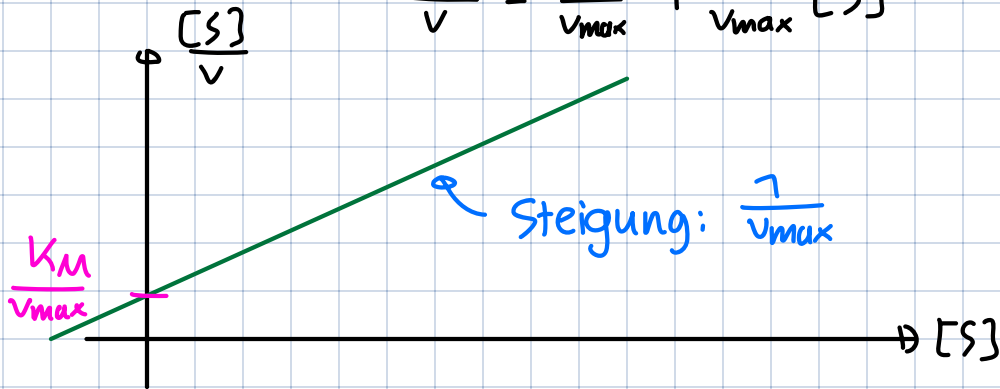


Eadie - Hofstee:



Dixon - Hanes:

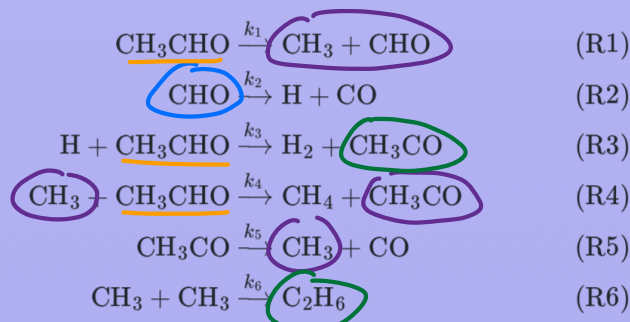
$$\frac{[S]}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} + \frac{1}{v_{\max}} [S]$$



Aufgaben

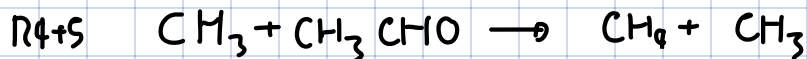
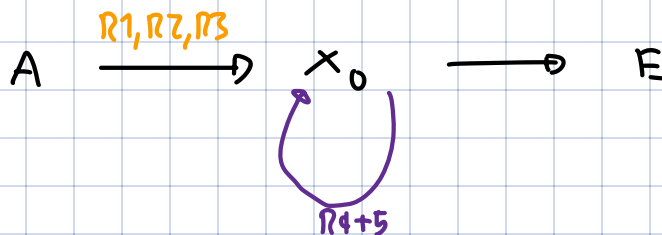
Pyrolyse Acetaldehyd

Betrachte das Schema von Elementarreaktionen



a) Um was für einen Typ von Reaktionsschema handelt es sich? Bezeichne die Rollen der Reaktionen R1 bis R6.

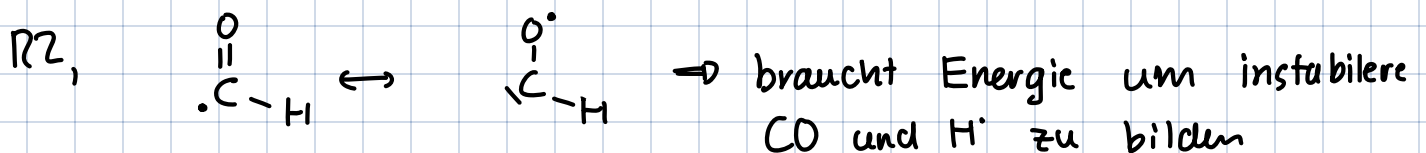
R1 bis R3: Kettenstart



R4, R5: Kettenträger

R6: Kettenabbruch

b) R1, da zwei Radikale hergestellt \Rightarrow braucht Energie



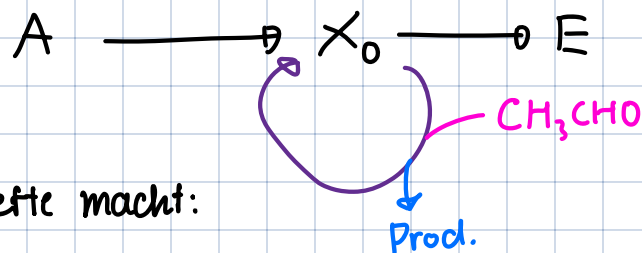
R3, kein Stosspartner, R4 kein Stosspartner
R5, da stabileres Radikal \rightarrow instabilere Radikale

R6, evtl., Stosspartner um Energie abzuführen.

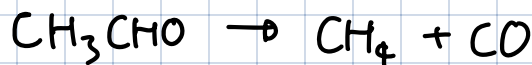
$$c) -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = \frac{d[\text{CHO}]}{dt} = \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]$$

$$-\frac{1}{2}\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_6[\text{CH}_3]^2$$

stöchiom. Koeff. $2\text{CH}_3 \xrightarrow{k_6} \text{C}_2\text{H}_6$

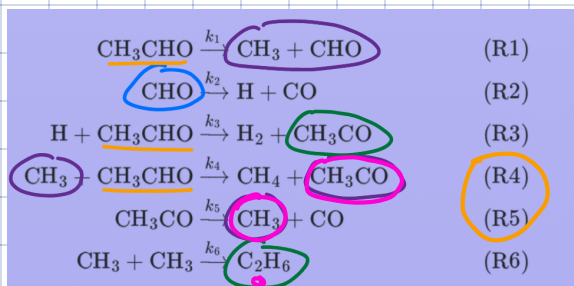


Kette macht:



Deswegen R4 Kettenträger und nicht Hemmung.

Fragen:



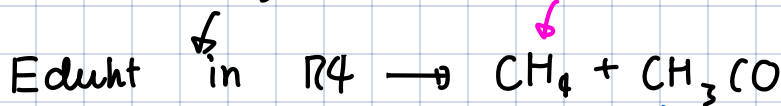
nicht das Produkt

Tipps Identifikation Kettenträger

1. Kettenabbruch finden

↳ Nehme Reaktanden \rightarrow verfolge durchs Reaktionsnetzwerk

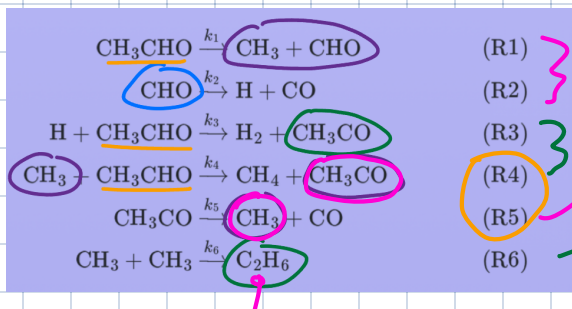
↳ R6 \Rightarrow Reaktanden CH₃



nirgendwo Edukt

Aufgaben Weiterbesprechen

d) Molekularitäten:



unimolekular

bimolekular

e) Ordnung

R1, R2: 1.-2. Ordnung

R3, R4: 2. Ordnung

R5: 1.-2. Ordnung

R6: 2.-3. Ordnung

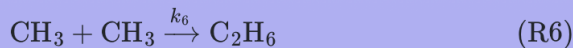
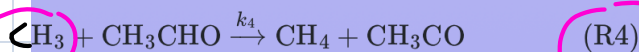
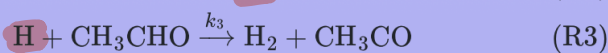
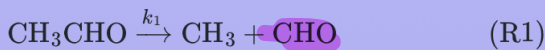
f) Konz [CHO], [H], [CH₃CO] und [CH₃].

$$(1) \frac{d[H]}{dt} = k_2[CHO] - k_3[H][CH_3CHO] = 0$$

$$(2) \frac{d[CHO]}{dt} = k_1[CH_3CHO] - k_2[CHO] = 0$$

$$(3) \frac{d[CH_3CO]}{dt} = k_3[H][CH_3CHO] + k_4[CH_3][CH_3CHO] - k_5[CH_3CO][H] = 0$$

$$(4) \frac{d[CH_3]}{dt} = k_1[CH_3CHO] - k_4[CH_3][CH_3CHO] + k_5[CH_3CO][H] - 2k_6[CH_3]^2 = 0$$



$$(1) \Rightarrow [CHO] = \frac{k_3[H]}{k_2} [CH_3CHO]$$

$$(2) \Rightarrow [CHO] = \frac{k_1}{k_2} [CH_3CHO]$$

$$(1) = (2) \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} [CH_3CHO] = \frac{k_3[H]}{k_2} [CH_3CHO]$$

$$\Rightarrow [H] = \frac{k_1}{k_3}$$

$$k_1[CH_3CHO]$$

$$(3) + (4) \quad k_3[H][CH_3CHO] + k_1[CH_3CHO] - 2k_6[CH_3]^2 = 0$$

$$\Rightarrow 2k_1[CH_3CHO] = 2k_6[CH_3]^2$$

$$\Rightarrow [CH_3] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6} [CH_3CHO]}$$

(3): $k_3 [H] [CH_3CHO] + k_4 [CH_3] [CH_3CHO] - k_5 [CH_3CO] [H] = 0$

$$\Rightarrow k_1 [CH_3CHO] + k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_6} [CH_3CHO]} [CH_3CHO] - \frac{k_1 k_5}{k_6} [CH_3CO] = 0$$

$$\Rightarrow [CH_3CO] = \frac{k_3}{k_1 k_5} (k_1 [CH_3CHO] + k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_6} [CH_3CHO]})$$

$$= \frac{k_3}{k_5} [CH_3CHO] + \frac{k_4}{k_5} \sqrt{\frac{k_1}{k_6} [CH_3CHO]} [CH_3CHO]$$

g) N_2 : 1 bar bei $T = 1000K$ dazu CH_3CHO mit Partialdruck 1 mbar. \rightarrow Anfangskonz. in cm^{-3}

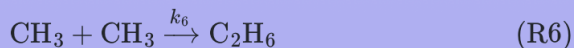
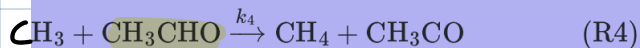
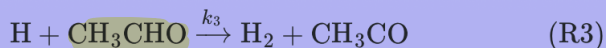
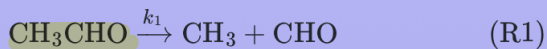
Id. Gasgl.: $pV = nRT \Rightarrow c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$

$$[CH_3CHO]_0 = \frac{1 \text{ mbar}}{RT \cdot N_A} \approx 7.25 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

h) Zeitgesetz

$$- \frac{d[CH_3CHO]}{dt} = 2k_1 [CH_3CHO]^1 + k_4 \left(\frac{k_1}{k_6} \right)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2}$$

$$- \frac{d[CH_3CHO]}{dt} = k_1 [CH_3CHO] + k_3 [CH_3CHO] [H] + k_4 [CH_3CHO] \cdot [CH_3]$$



\Downarrow Ausdrücke für $[H]$, $[CH_3]$ ausf)

i) • Wieso k_1 nicht nur aufgrund von bestimmbar?

Alle Stoffe aus R1 sonst auch noch iwo vorkommen

• Bed. an h), s.d. Kinetik erster Ordnung?

Erster Summand viel grösser als zweiter, s.d.

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = 2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_4\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2}[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \approx 2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]$$

$$k_1 \gg \frac{k_4 k_1}{k_6}$$

reicht nicht, da $[\text{CH}_3\text{CHO}]$ gross sein kann!

j) Tabelle mit T , $k \Rightarrow$ best. Arrhenius Parameter

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

\Rightarrow Lineare Regression (TR)

$$b = 37.2 \quad \Rightarrow \quad A = e^b = 1.474 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

$$m = -41630 \quad \Rightarrow \quad E_a = -N_A \cdot k_B \cdot m = 346 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

positiv, Bereich zw.
100 und 500 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

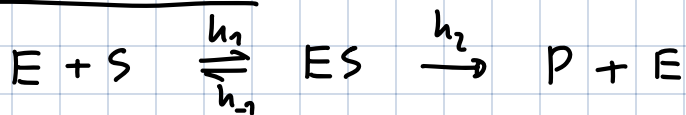
k) Best. Halbwertszeit $t_{1/2}$ bei 1000 K.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \approx 0.0123 \text{ s}^{-1}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \approx 56.4 \text{ s}$$

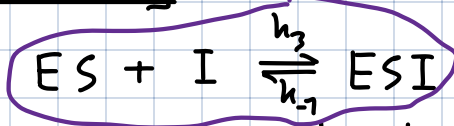
Theorie Teil 2

Michaelis Menten



Unkompetitive Hemmung

Zusätzlich



Analog zu vorher: $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$, $K_I = \frac{k_{-3}}{k_3}$

Google

$$V = \frac{V_{max} [S]}{K_M + \alpha [S]} = \frac{\frac{V_{max}}{\alpha} [S]}{\frac{K_M}{\alpha} + [S]} = \frac{V'_{max} [S]}{K'_M + [S]}$$

Rechnen zu $V_p = \frac{d[P]}{dt} = \frac{V'_{max} [S]}{K'_M + [S]}$

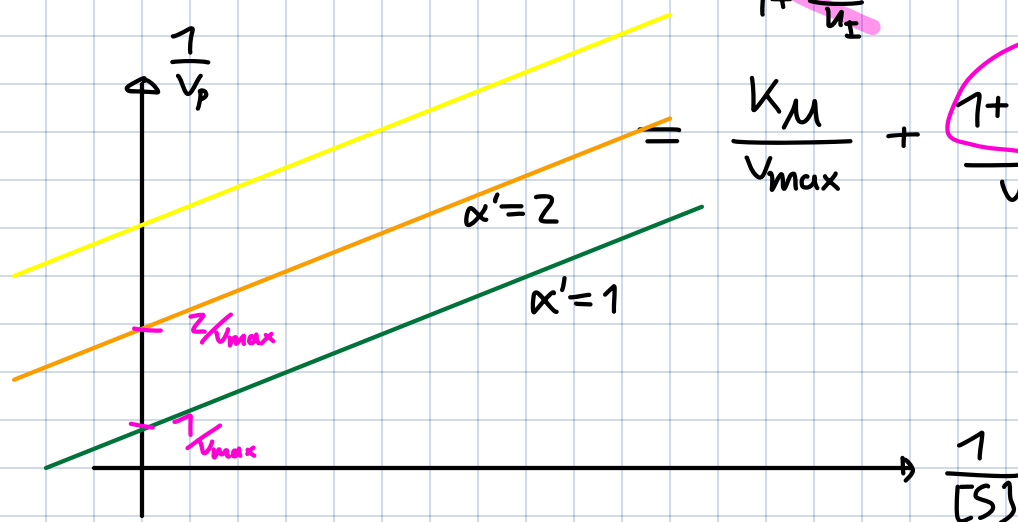
$$V'_{max} = \frac{k_2 [E]_0}{1 + \frac{[I]}{K_I}}, \quad K'_M = \frac{K_M}{1 + \frac{[I]}{K_I}}$$

neu gegenüber der ungehemmten Rxn.

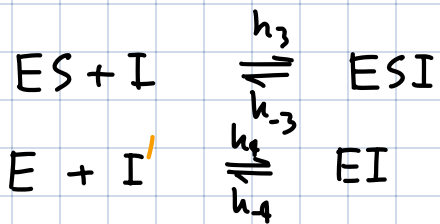
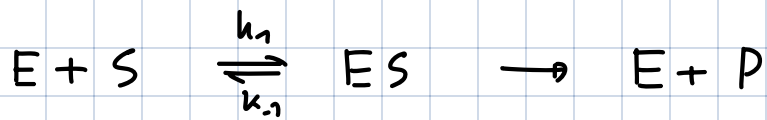
⇒ Die Geschwindigkeit nimmt ab mit [I]

Linearisierung

$$\frac{1}{V_p} = \frac{K'_M}{V'_{max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V'_{max}} = \frac{\frac{K_M}{1 + \frac{[I]}{K_I}}}{\frac{V_{max}}{1 + \frac{[I]}{K_I}}} + \frac{1 + \frac{[I]}{K_I}}{V_{max}}$$



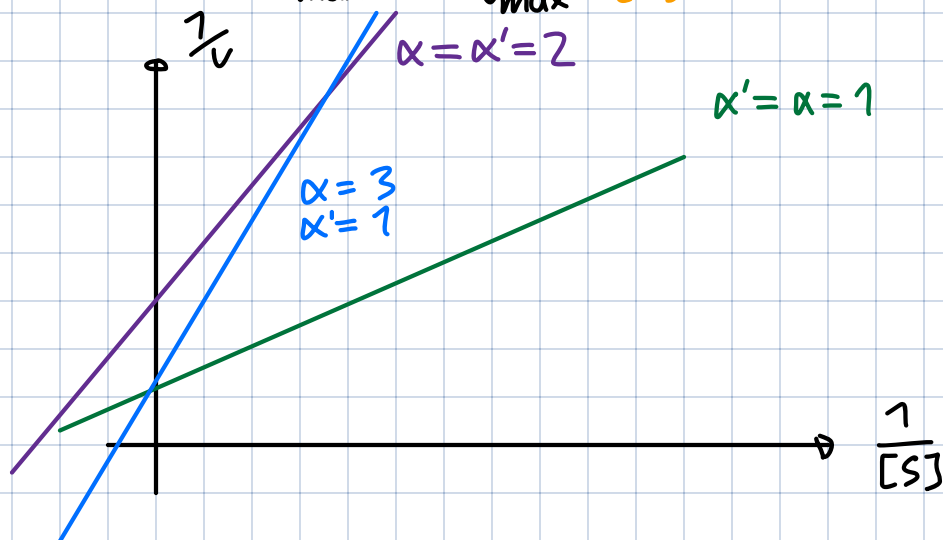
Nichtkompetitive Hemmung



$$\Rightarrow v = \frac{v_{\max} [S]}{\alpha K_M + \alpha' [S]}$$

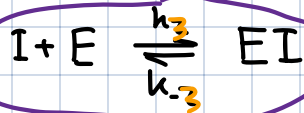
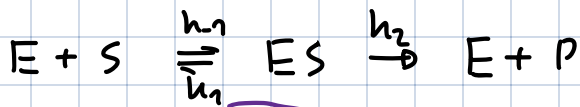
Linearisierung:

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha'}{v_{\max}} + \frac{\alpha K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]}$$



$$\alpha = 1 + \frac{[I']}{K_I}$$

Kompetitive Hemmung



$$\Rightarrow v = \frac{h_2 [E]_0 [S]}{K_M' + [S]}$$

$$K_M' = K \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right)$$

α

Absorptionsspektroskopie

Lambert-Beer

Differentiell: $dI = \overset{\text{Intensität}}{I} \cdot \overset{\text{Wirkungsquerschnitt}}{\sigma} \cdot c \cdot dx$

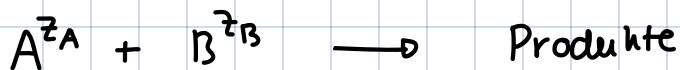
$$\Rightarrow \int \frac{dI}{I} = \int \sigma \cdot c \cdot dx$$

Anfangsintensität

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma c \cdot l$$

Intensität nach Probe Länge

Kinetik geladener Teilchen



\Rightarrow Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v_c = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \cdot (c^\ddagger)^{-1} \cdot [A^{z_A}][B^{z_B}]$$

Einheiten, sonst nichts

$$= k [A^{z_A}][B^{z_B}]$$

$$\Rightarrow \log(k) = \log(k') + \log \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger}$$
$$k' = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} (c^\ddagger)^{-1}$$

Gasgesetz von Debye-Hückel für kleine Ionenstärken ($I < 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$)

$$\log_{10}(\gamma_i) = - \beta z_i^2 \sqrt{\frac{I}{\text{mol kg}^{-1}}}$$

geg. Konstante

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$$

$m_i = \text{Molalität} : \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$

Eingesetzt in obige Gleichung ergibt das

$$\log(h) = \log(h') + 2\beta z_A z_B \sqrt{\frac{I}{\text{mol kg}^{-1}}}$$

Für nicht kleine Ionenstärken:

$$-\ln(\gamma_i) = \alpha z_i^2 \sqrt{I} \left(1 + 2\alpha \sqrt{I} \frac{a}{\rho} \right)^{-1}$$

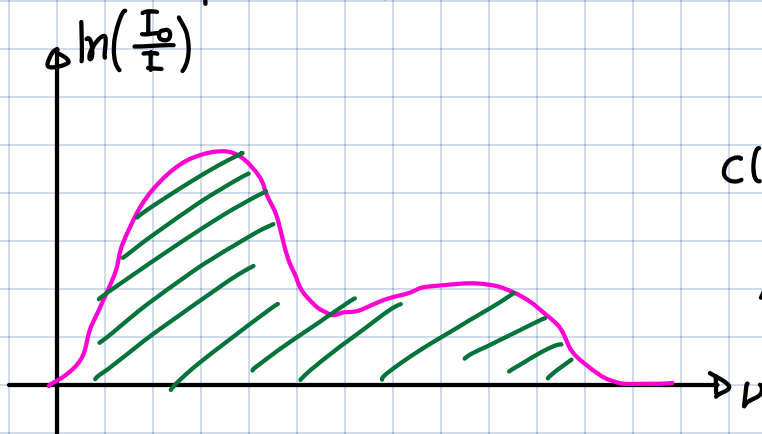
wobei $\rho = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 h_B T}$

$$\alpha = \sqrt{2\pi N_A \rho_L \rho^3}$$

Dichte Lösungsmittel

Experimentelle Methoden

Absorptionsspektroskopie

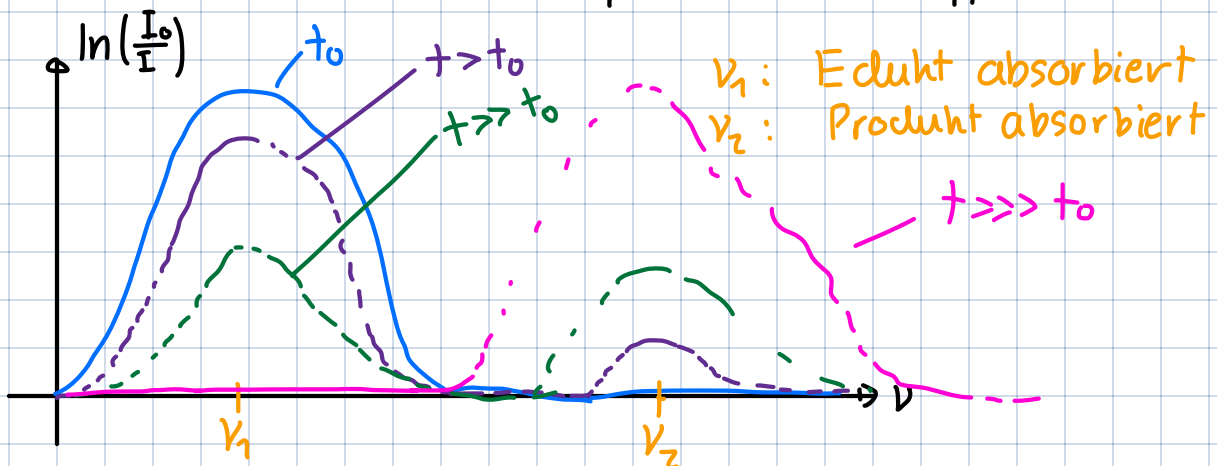


$$c(\nu) = \frac{A(\nu)}{\sigma(\nu) \cdot l}$$

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma(\nu) \cdot c \cdot l$$

$$\text{shaded area} = \int \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) d\nu = c \cdot l \int \sigma(\nu) d\nu$$

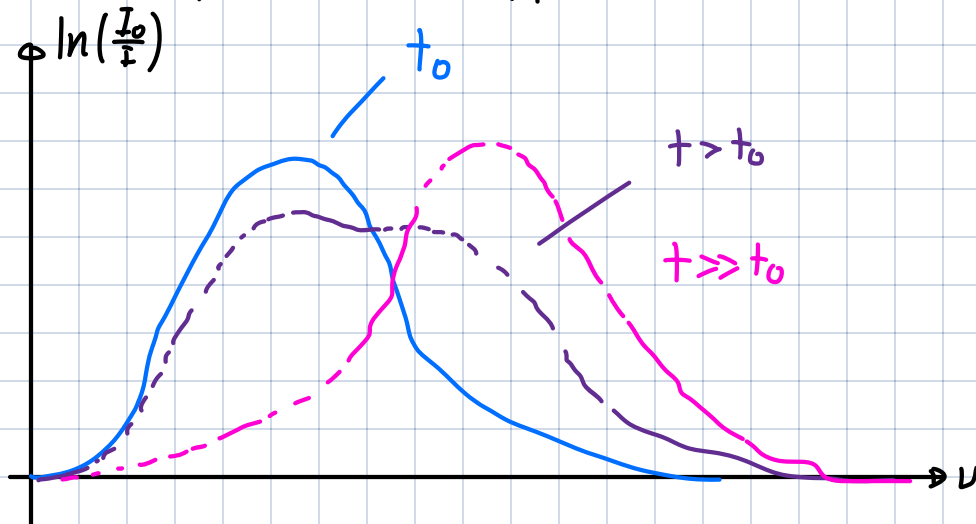
Fall 1: Produkt und Edukt Spektren überlappen nicht



$$c_{\text{Edukt}} = \frac{A_{\text{Edukt}}(t)}{\sigma_{\text{Ed.}} \cdot l}$$

$$c_{\text{Produkt}} = \frac{A_{\text{Produkt}}(t)}{\sigma_{\text{prod.}} \cdot l}$$

Fall 2: Die Spektren überlappen



$$A(t) = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = (\sigma_1 \cdot c_1 + \sigma_2 \cdot c_2) \cdot l$$

Isosbestischer Punkt:

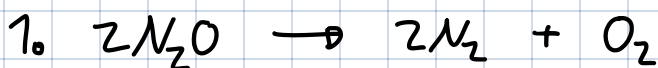
Absorption bei dieser Frequenz konstant.

\Rightarrow Simple Stöchiometrie, z.B. für Ggw. Rxn:

$$A = (\sigma_1 c_1 + \sigma_2 c_2) \cdot l = \text{konstant}$$

$\Rightarrow \nu_1 \cdot \sigma_1 = -\nu_2 \cdot \sigma_2$ Absorptionsquerschnitte beim isosbestischen Punkt!
Stöchiom. Koeff. der Reaktion

Besprechung Aufgaben



Reaktionsgeschwindigkeit als zeitliche Ableitung der Partialdrücke

$$pV = nRT \Rightarrow c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

$$\Rightarrow c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT}$$

$$v_c = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O]}{dt} = -\frac{1}{2RT} \frac{dP_{N_2O}}{dt} = \frac{1}{2RT} \frac{dP_{N_2}}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{dP_{O_2}}{dt}$$

2. Wirkungsquerschnitt

A → B

Strahlenintensität um 10% gesunken:

$$I_A = 0.9 I_{0,A} \Rightarrow \frac{I_{0,A}}{I_A} = \frac{10}{9}$$

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = l \cdot c_B \cdot \sigma = l \frac{P_B}{RT} \cdot \sigma \Rightarrow \sigma = \frac{RT}{P_B \cdot l} \ln\left(\frac{10}{9}\right)$$

$\frac{\text{mol}}{L}$, Teilchen
L

Reaktionsquerschnitt → Einheit m^2

$$\left[\frac{RT}{P_B \cdot l} \right] = \frac{\overset{\substack{\text{J} \rightarrow N \cdot m \\ \text{mol} \cdot K \cdot l}}{\text{mol} \cdot K \cdot m}} = \frac{N \cdot m}{\cancel{N} / m \cdot \text{mol}} = \frac{m^2}{\text{mol}}$$

Druck $\frac{N}{m^2}$

3. Molekülstrahl experiment

Schossquerschnitte $v_H = 1 \frac{km}{s} \rightarrow \sigma = 0.8 nm^2$

$v_H = 8 \frac{km}{s} \rightarrow \sigma = 0.4 nm^2$

3a) Flugstrecke bis $I = \frac{1}{2} I_0 \Leftrightarrow \frac{I_0}{I} = 2$

Lambert-Beer: $\ln(2) = l \cdot c \cdot \sigma = l \cdot \frac{P \cdot N_A}{RT} \cdot \sigma$

$$\Rightarrow l = \frac{\ln(2) RT}{\sigma \cdot P \cdot N_A}$$

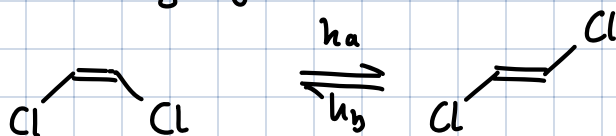
$\sigma = 0.4 nm^2 \Rightarrow l = 0.173 cm$

$\sigma = 0.8 nm^2 \Rightarrow l = 0.057 cm$

b) Reaktionsgeschwindigkeitskonst.:

$$k = \langle \sigma \rangle \langle v_{rel} \rangle = \sigma \cdot v_{rel} \approx \sigma \cdot v_H = \begin{cases} v_H = 1 \frac{km}{s} \Rightarrow 8 \cdot 10^{-10} \frac{cm^3}{s} \\ v_H = 8 \frac{km}{s} \Rightarrow 3.2 \cdot 10^{-9} \frac{cm^3}{s} \end{cases}$$

Theorie Übergangszustand



Ber. k_a und k_b als Fkt. der Temperatur.

$$k_a = \frac{h_B T}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_{cis}} \cdot e^{-\frac{E_0}{h_B T}}$$

Ber. Zustandssummen:

$$q_{cis} = q_{cis,vib} \cdot q_{cis,rot} \cdot \dots$$

Wir sind aber am Verhältnis $\frac{q^\ddagger}{q_{cis}}$ interessiert:

vibration:

$$\frac{q_{vib}^\ddagger}{q_{cis,vib}} = \frac{\prod_i (1 - \exp(-\beta h c \tilde{\nu}_{i,cis}))}{\prod_i (1 - \exp(-\beta h c \tilde{\nu}_i^\ddagger))}$$

$$\text{rot.: } \frac{q_r^\ddagger}{q_{r,cis}} = \sqrt{\frac{(A \cdot B \cdot C)_{cis}}{(A \cdot B \cdot C)^\ddagger}}$$

$$\Rightarrow k_a \approx 7.87 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$$

$$k_b \approx 1.35 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

$$\Rightarrow K_c = \frac{k_a}{k_b} \approx 0.58$$