Geschwindigkeit

$v_c = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$ edukte negativ

$= \prod_i c_i^{m_i}$

Stoss

Bei Molekül Rekombi hilfreich

Ord: M: O-1

Quasistationär & Vorgelagertes GGW

QS: $\frac{dc}{dt} = \ldots \overset{!}{=} 0$ Vor GGW $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$ $A \cdot k_1 = B \cdot k_{-1}$ ist da Start stoff im Gesetz zu haben

GGW

hin gleich Rück $\Delta = \frac{1}{\nu_i}(c_i - c_i^{eq})$ => 2B $\Delta + c_i^{eq} = c_i$

$-\Delta + c_j^{eq} = c_j$

Freiheitsgrade

N Atome	F_{rot}	F_{vib}	F_{trans}	F_{tot}
Lin	2	3N−5	3	3N
non-lin	3	3N−6	3	3N
ÜZ	2 / 3	3N−5−1 / 3N−6−1	3	3N−1 -> rxn koordinate -> Streckschwingung

Lin, nonlin ÜZ

Vibration

$E_{vib,n} = h\nu(n+\frac{1}{2}) = hc\tilde{\nu}(n+\frac{1}{2})$ $f\,(1/s)$ $k\,(N/m)$

$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ k -> Kraft, μ -> red masse k bei isotopen gleich

$\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_2 \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}}$

$q_{vib}(\nu\varepsilon, g, \varepsilon)$ $\nu\varepsilon$: cm^{-1}, g: -> Temp °K, ε: Faktor

Rotation

$q_{rot\,lin}(f, b)$ $q_{rot}(f, a, b, c)$ a: K, $1/m$

Trans

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

El

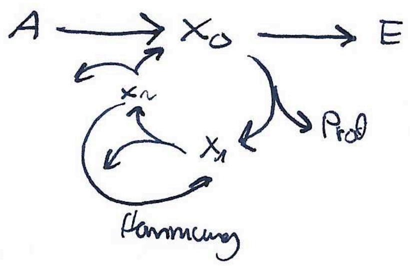
$q_{el} \approx 1$ ausser anders gegeben

$Br_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2Br$

$\frac{d[Br_2]}{dt} = -k_1[Br_2] + k_{-1}[Br]^2$

$\frac{d[Br]}{dt} = +2k_1[Br_2] - 2k_{-1}[Br]^2$

Kettenreaktion



Kettenstart, Kettenträger, Inhibierung / Hemmung
Kettenverzweigung, Kettenabbruch

-> Stabilitätsanalyse siehe Notizen

Kinetische Matrix

-> siehe Notizen

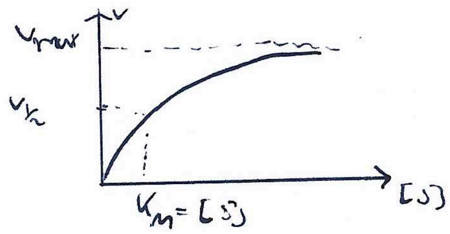
Enzymkinetik

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P \Rightarrow v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]} \qquad K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

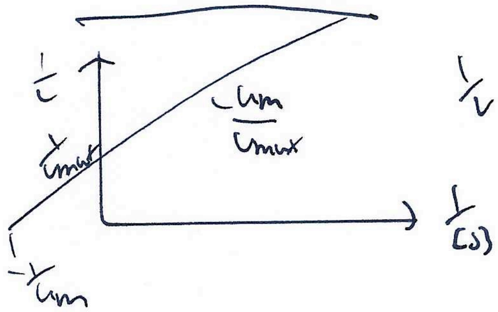
Oder mit Vor GGw $\quad v = \dfrac{k_2 [E]_0 [S]}{K_S + [S]} \qquad K_S = \dfrac{k_{-1}}{k_1}$

Plots

normal



Lineweaver-Burk



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

$v_{max} = k_2 [E]_0$ $\quad [S] \gg K_M$: $k_2 [E]_0$

$[S] = K_M$: $\frac{1}{2} v_{max}$

$[S] \ll$: $\frac{k_2}{K_M} [E]_0 [S]$

die anderen in Notizen

Kompetitive Hemmung

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + \frac{K_M}{K_I}[I] + [S]} \qquad K_I = \frac{k_{-3}}{k_3} \qquad \alpha = 1 + \frac{[I]}{K_I}$$

unkompetitiv

$$v_P = \frac{v'_{max} \cdot [S]}{K'_M + [S]} \qquad v'_{max} = \frac{k_2 [E]_0}{1 + \frac{[I]}{K_I}} \qquad K'_M = \frac{K_M}{1 + \frac{[I]}{K_I}}$$

nicht kompetitiv

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

Linearisierung in Notizen

Ü2

$$q = q_{trans} \cdot q_{vib} \cdot q_{rot} \cdot q_{el} \cdot q_{Kernspin}$$

$$k_{uni} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q^{\neq}}{q_{Edukt}} \cdot e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}$$

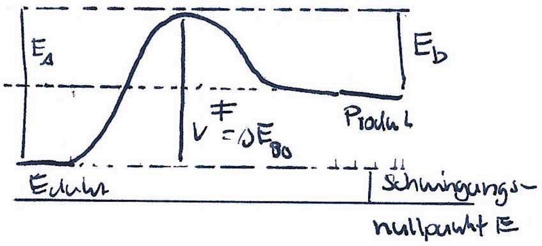
$$k_{bi} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q^{\neq}}{q_{E_1} \cdot q_{E_2}} \cdot e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}$$

$$= \underbrace{\sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}}}_{\langle v_{rel} \rangle} \cdot \left(\frac{h^2}{8 \pi \mu k_B T} \right) \cdot \frac{q_{int}^{\neq}}{q_{1int} \cdot q_{2int}} \cdot e^{-\frac{E_0}{k_B T}}$$

$$E_b = E_a - \Delta E_{ab}$$

$$m^{\neq} = m_E \Rightarrow \frac{q^{\neq}_{trans}}{q_{E,trans}} = 1 \rightarrow \text{unimolekular}$$

$\langle \sigma_R \rangle$



Stosstheorie

$$k = \langle v_{rel} \rangle \cdot \langle \sigma \rangle \qquad [k] = \frac{m^3}{s} = \frac{1}{m^{-3} s} \qquad \langle v_{rel} \rangle = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}}$$

($\frac{m}{s}$, m^2)

Oder $k(E_t) = \langle \sigma \rangle \sqrt{\frac{2 E_t}{\frac{\mu}{2}}}$

$E_t = \frac{1}{2} m v^2$

$v = \sqrt{\frac{2 E_t}{\mu}}$

Harte Kugel

$$\sigma_0 = \pi (r_1 + r_2)^2 = \langle \sigma_R \rangle$$

mit Schwellen E_0

$$\langle \sigma \rangle = \sigma_0 \cdot \left(1 + \frac{E_0}{k_B T}\right) e^{-\frac{E_0}{k_B T}}$$

Schnell & Langsam

$$\langle \sigma \rangle = \sigma_0 \cdot e^{-E_0 / k_B T}$$

$$\langle \sigma \rangle = \int_0^{\infty} \frac{E}{k_B T} \sigma(E) \, e^{-E/k_B T} \frac{dE}{dt}$$

Arrhenius

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

$A \rightarrow \frac{1}{s}$

Linear: $\ln(k(T)) = \ln(A) - \frac{E_0}{k_B} \cdot \frac{1}{T}$

$$E_a = RT^2 \cdot \frac{d \ln(k(T))}{dT}$$ → setze $k(t)$ ein und leite ab

Linienverbreiterung

→ siehe Notizen

Diffusion

$A + B \rightarrow$ Produkt $\qquad R_{AB} = R_A + R_B \qquad D_{AB} = D_A + D_B$

ohne: $v = k_{AB} \cdot c_A \cdot c_B$ $\qquad$ mit $v = k_{eff} \cdot c_A \cdot c_B$

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

-Vereinfachung: Welcher Fall trifft ein?

$$k_{AB} \ll 4 \pi R_{AB} \cdot D_{AB} \qquad k_{AB} \gg 4 \pi R_{AB} \cdot D_{AB}$$

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{4 \pi R_{AB} \cdot D_{AB}} + \frac{1}{k_{AB}} \qquad k_{AB} = \frac{k_2}{k_m}$$

$k_{eff} \approx 1/k_{AB} \Rightarrow k_{eff} = k_{AB}$

$k_{eff} \approx 4 \pi R_{AB} \cdot D_{AB}$

$$k_{eff} = 4 \pi R_{AB} \cdot D_{AB} \left(1 - \frac{4 \pi R_{AB} \cdot D_{AB}}{k_{AB}}\right)$$

1. Fick

1D $\frac{dn}{dt} = -D F \frac{dc}{dx}$ (F: Fläche)

3D $\vec{J} = -D \vec{\nabla} c$

2. Fick

1D: $\frac{\partial c}{\partial t} = D(x) \frac{\partial c^2}{\partial x^2}$

3D: $\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} (D \vec{\nabla} c)$

Spezielle Lösung → für mehr siehe Leif Sich

Lös. Diff 1D

$$c(x) = c_0 + \frac{c_L - c_0}{L} \cdot x$$

Lambert-Beer

$$dI = \sigma \cdot I \cdot c \cdot dx \longrightarrow \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma \cdot c \cdot \overset{\text{Länge}}{l} = A$$

+ Querschnitte $I_0 \rightarrow \boxed{rxn} \rightarrow I$ $pV = nRT$ $\frac{n}{V} = c = \frac{p}{RT}$

wenn $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma \cdot c \cdot l$ ist σ nicht σ_R sondern $\sigma_{tot} = \sigma_R + \overset{\text{Streuung}}{\sigma_S}$

Formeln

$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ mittlere Translationsenergie

$v_w = \sqrt{\frac{2 k_B T}{m}}$ wahrscheinlichste Geschwindigkeit

$Z_{AB}^V = \langle \sigma \rangle \cdot \langle v_{rel} \rangle \cdot c_A \cdot c_B$ # Stösse pro Volumen pro Zeit

Geladene Teilchen

$A^{zA} + B^{zB} \longrightarrow P$

$$v_c = \underbrace{\frac{k_B T}{h} \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \cdot e^{-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}} \cdot (c^\circ)^{-1}}_{k} [A^{zA}][B^{zB}]$$

$1/c^\circ$ für Einheit

γ → Aktivität

$$\log(k) = \log(k') + \log\left(\frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^\ddagger}\right)$$

$$k' = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}} \cdot (c^\circ)^{-1}$$

Kleine Ionenstärke

$$\log(\gamma_i) = -B \cdot z_i^2 \sqrt{\frac{I}{mol \cdot kg^{-1}}}$$

B gegeben $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot m_i$ → Molalität $\frac{mol}{kg}$

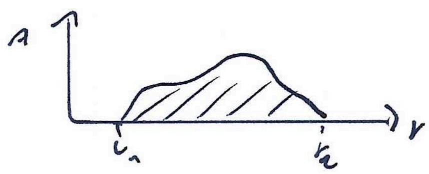
in Brønstedgleichung

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

→ Graph gesch → normales in Notizen

Absorption

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



$$/\!/ \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln \frac{I_0}{I} \, d\nu = c \cdot l \cdot \int_{\nu_1}^{\nu_2} \sigma(\nu) \, d\nu$$

gibt 2 Fälle → Notizen

Mathematische Methoden

Integrationsmethode

Rausfinden ob 1. oder 2. Ordnung?

1. $\frac{dc}{dt} = -kc$

$\rightarrow \ln(c(t)) = \ln(c(0)) - kt$

$\rightarrow$ auftragen

2. $\frac{dc}{dt} = -kc^2$

$\rightarrow \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$

$\rightarrow$ auftragen

linearer, besseres R^2 $\rightarrow$ besserer fit

Halbwertszeit

$t_{1/2}$ vs c_0 auftragen mit $t_{1/2}(c_0) = a \cdot c_0^{1-m}$

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

↳ auch k berechenbar

wenn Gesetz $\frac{dc}{dt} = -kc^m$

Isolations

alle außer 1 im Überschuss, dann Integration oder $t_{1/2}$

Anfangsgeschwindigkeit

$v_c = \frac{1}{\nu_1}\frac{dc_1}{dt} = kc_1^m$

am Anfang

$v_c^0 \approx \frac{1}{\nu_1}\frac{\Delta c_1}{\Delta t} = k_{eff} \cdot c_1^{m_1}$ $\quad \ln(v_c^0) = \ln(k_{eff}) + m_1 \ln(c_1)$

trage $\ln(v_c^0)$ vs $\ln(c_1)$ auf

Diff quotient

$-\frac{\Delta c}{\Delta t} = k\langle c\rangle^m$ $\quad \ln\left(\frac{-\Delta c}{\Delta t}\right) = \ln(k) + m\ln(\langle c\rangle)$

$\Rightarrow k = -\frac{1}{\langle c\rangle^m} \cdot \frac{\Delta c}{\Delta t}$

$\Delta t=20$ $\quad \Delta t=20$ $\quad \Delta t=$[illegible]

t	0	20	40	66
c	20	15	12	6

$\Delta c=5$ $\quad \Delta c=3$ $\quad \Delta c=6$

$\langle c\rangle=17.5$ $\quad \langle c\rangle=13.5$ $\quad \langle c\rangle=9$

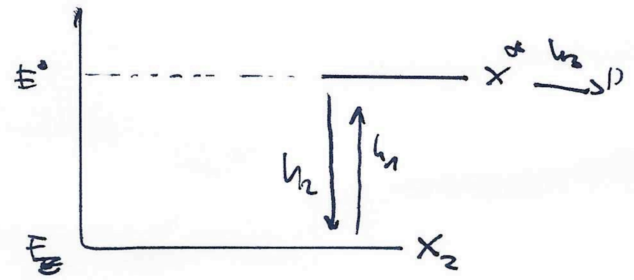
Periodische Störung -> Notizen und Methoden

Umsatzgeschwindigkeit, allgemein Kinetik, Transport -> Notizen
Besetzungswahrscheinlichkeit und -dichte, Strahlexperiment

Lindemann-Mechanismus

Bei Zerfall | Unimolekular

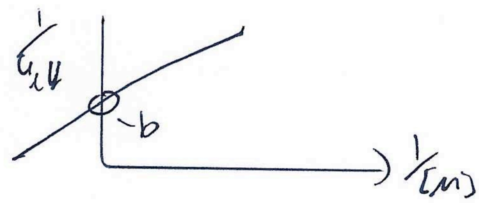
$X_2 \rightarrow$ Produkt



$X_2 + M \xrightarrow{k_1} X^* + M$ (aktivierung)

$X^* + M \xrightarrow{k_2} X_2 + M$ (Desaktivierung)

$X^* \xrightarrow{k_3} P$ (Reaktion)



$$k_{eff} = \frac{k_3 \cdot k_a}{k_d + k_3/[M]} \quad \Bigg| \quad \frac{1}{k_{eff}} = \underbrace{\frac{k_d}{k_3 \cdot k_a}}_{b} + \underbrace{\frac{1}{k_a}}_{m} \cdot \frac{1}{[M]}$$

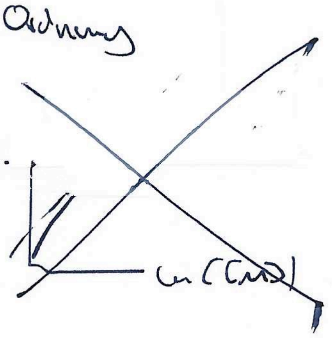
$k_a = k_1 \quad k_d = k_2$

Niederdruck

$k_{eff} = k_a [M]$

-> aktivierung ist v bestimmend

2. Ordnung

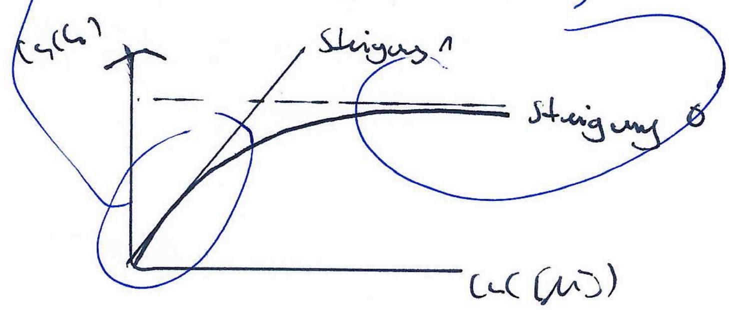


Hochdruck

$k_{eff} = \frac{k_3 \cdot k_a}{k_d}$

-> Rxn ist v bestimmend

1. Ordnung



Langevin-Modell   Ion + nicht geladenes Teilchen

$$\sigma(E_t) = \sqrt{\frac{C}{E_t}} \qquad C = \frac{\alpha \cdot e^2}{8\varepsilon_0^2} \qquad \alpha = \text{Polarisierbarkeit}$$

$$k = \sigma(E_t) \cdot \sqrt{\frac{2E_t}{\mu}} = \sqrt{\frac{2C}{\mu}}$$ ~~v hängt~~ C hängt nicht von T oder E_t ab

Potentialfunktionen zu σ_R → Notiz

Matrix Bsp

$$A_1 \underset{-k_{12}}{\overset{-k_{21}}{\rightleftharpoons}} B \qquad -k_{21} = 2 \qquad -k_{12} = 0$$

$$\underline{\underline{K}} = \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} \\ k_{21} & k_{22} \end{bmatrix} \quad \text{es gilt} \quad \sum_i m_{ij} = 0$$

$$\Rightarrow k_{11} = -k_{21}$$

$$\underline{\underline{K}} = \begin{bmatrix} 2 & -0 \\ -2 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_{21} & k_{12} \\ k_{21} & -k_{12} \end{bmatrix} \quad k_{11} = 2 \quad k_{21} = -2$$

$$k_{22} = 0 \quad k_{12} = 0$$

$$\det(\underline{\underline{K}} - \lambda \underline{\underline{I}}) \stackrel{!}{=} 0$$

$$(2-\lambda)(-\lambda) - 0 = 0 \qquad \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$-2\lambda \quad \lambda^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda_1 = 0 \quad \lambda_2 = +2$$

$$\vec{c}(t) = \underline{\underline{X}} \begin{pmatrix} e^{-\lambda_1 t} & 0 \\ 0 & e^{-\lambda_2 t} \end{pmatrix} X^{-1} \cdot \vec{c}_0 \qquad X = \begin{array}{c} \lambda_1 \ \lambda_2 \\ \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \end{array} \qquad X^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-2t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot c_0^0$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ e^{-2t} & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-2t} & 0 \\ 1-e^{-2t} & 1 \end{bmatrix} \cdot \vec{c}_0$$

$-k_{21}=3$ $\quad -k_{12}=2$

$\underline{\underline{K}} = \begin{bmatrix} 3 & -2 \\ -3 & 2 \end{bmatrix}$ $\quad \det(\underline{\underline{K}} - \lambda \underline{1}) = (3-\lambda)(2-\lambda) - 6$

$= \lambda^2 - 5\lambda + \cancel{6-6}$

$= \lambda(\lambda - 5)$

$\lambda_1 = 0 \quad \lambda_2 = 5$

$-\dot{\vec{c}}(t) = \underline{\underline{K}}\ \vec{c}(t)$ $\quad \vec{c}_0 = \begin{pmatrix} 1M \\ 0 \end{pmatrix}$

$\vec{c}(t) = \underline{\underline{X}} \begin{bmatrix} e^0 & 0 \\ 0 & e^{-5t} \end{bmatrix} \underline{\underline{X}}^{-1} \cdot \vec{c}_0 \quad \cancel{\underline{\underline{X}} = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 3 & -1 \end{bmatrix}}$

$\underline{\underline{X}} = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 3 & -1 \end{bmatrix}$

$\underline{\underline{X}}^{-1} = \frac{1}{5} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 3 & -2 \end{bmatrix}$

$= \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 3 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-5t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 3 & -2 \end{bmatrix} \cdot \frac{1}{5} \cdot \vec{c}_0$

$= \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 3 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 3e^{-5t} & -2e^{-5t} \end{bmatrix} \cdot \frac{1}{5} \cdot \vec{c}_0$

$= \begin{bmatrix} 2 + 3e^{-5t} & 2 - 2e^{-5t} \\ 3 - 3e^{-5t} & 3 + 2e^{-5t} \end{bmatrix} \cdot \frac{1}{5} \cdot \begin{pmatrix} 1M \\ 0 \end{pmatrix}$

$= \frac{1}{5} \begin{pmatrix} 2 + 3e^{-5t} \\ 3 - 3e^{-5t} \end{pmatrix}$

Relaxationszeit

$$cis \underset{k_b}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} trans$$ da betrachtung für auslenkung aus GGW
→ GGW annehmen ⇒ → = ←

$$\text{I} \quad \frac{d[cis]}{dt} = -k_a[cis] + k_b[trans]$$

$$\frac{d[trans]}{dt} = -k_b[trans] + k_a[cis]$$

setzen Umsatzvariable fest

$$\Delta = \frac{1}{\nu_i}(c_i - c_i^{eq}) \Rightarrow \Delta = \frac{1}{1}([cis] - [cis]^{eq})$$

$$\Delta = [cis] - [cis]^{eq}$$

$$\left.\begin{aligned} \Rightarrow [cis] &= \Delta + [cis]^{eq} \\ [trans] &= -\Delta + [trans]^{eq} \end{aligned}\right\} \text{ in I}$$

$$\frac{d[\Delta - [cis]^{eq}]}{dt} = \cancel{-k_a[\Delta]} - k_a(\Delta + [cis]^{eq}) + k_b(-\Delta + [trans]^{eq})$$

da GGW

$$\frac{d\Delta}{dt} = -k_a\Delta \cancel{- k_a[cis]^{eq}} - k_b\Delta \cancel{+ k_b[trans]^{eq}}$$

$$= -k_a\Delta - k_b\Delta$$

$$= -(k_a + k_b)\Delta \Rightarrow \Delta(t) = e^{-(k_a+k_b)t} \qquad \tau = \frac{1}{k_{ges}} = \frac{1}{k_a + k_b}$$

Freiheitsgrade

N Atome	F_{rot}	F_{vib}	F_{tras}	F_{tot}
linear	2	$3N-5$	3	$3N$
nonlin	3	$3N-6$	3	$3N$
ÜZ	2 / 3	$3N-5-1$ / $3N-6-1$	3	$3N-1$ → Rkt. Koordinat

lin / nonlin

$q_{vib,\,CH} = 3.10$

Arrhenius

$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$ → Linearisieren

$\ln(k(T)) = \ln(A) - \frac{E_A}{k_B T}$

$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T}$ $\quad \frac{1}{T}$ v $\ln(k)$

alte Auf Evaluiter

$m = -20145.6$ $\quad b = 20.87$

$m = -\frac{E_A}{k_B}$ $\quad \ln(A) = b$

$E_A = m \cdot k_B$ $\quad A = e^b$

$= 2.78 \cdot 10^{-19}$ J