

Vorlesung „Kinetik“ SS 07

Mi 11-13h, HS A;

Beginn: 18.4.

Prof. Ingo Fischer

Raum 221/22, Tel: 888-6360

Email: ingo@phys-chemie.uni-wuerzburg.de

[http://www.phys-chemie.uni-wuerzburg.de/
arbeitsgruppen/ak_prof_i_fischer/startseite/](http://www.phys-chemie.uni-wuerzburg.de/arbeitsgruppen/ak_prof_i_fischer/startseite/)

Aufbau und Inhalt

1. Einführung
2. Phänomenologische Kinetik
 - a. Konzept der Reaktionsrate und der Reaktionsordnung
 - b. Reaktionen 1. Ordnung
 - i. Radiocarbonmethode
 - c. Reaktionen 2. Ordnung
 - d. Höhere und gebrochene Ordnungen
 - e. Temperaturabhängigkeit der Raten – Arrhenius-Gleichung
 - f. Reversibilität
 - g. Parallele Reaktionen
 - h. Aufeinanderfolgende (konsekutive) Reaktionen
3. Experimentelle Methoden
 - a. Einfache Methoden zur Messung langsamer Reaktionen
 - b. Mischkammer- und Stopped-Flow Verfahren
 - c. Blitzlichtphotolyse
 - d. Relaxationsmethoden
4. Mechanismen chemischer Reaktionen
 - a. Elementarreaktionen und Molekularität
 - b. Grundlagen der Gaskinetik
 - i. Geschwindigkeitsverteilungen
 - ii. Stosszahl und mittlere freie Weglänge
 - iii. Effusion
 - iv. Stosstheorie
5. Theorie des aktivierten Komplexes
 - a. Theorie des aktivierten Komplexes in thermodynamischer Formulierung
 - b. Prinzip der mikroskopischen Reversibilität

6. Reaktionen in Lösung
 - a. Prinzipielle Unterschiede zur Gasphase
 - b. Transportphänomene: Diffusion
 - c. Langsame und diffusionskontrollierte Reaktionen

7. Spezielle Themen
 - a. Katalyse
 - b. Enzymkinetik
 - c. Unimolekulare Reaktionen
 - i. Lindemann-Mechanismus
 - d. Kettenreaktionen
 - e. Explosionen
 - f. Elektronentransfer

Literatur

Lehrbücher der Physikalischen Chemie

P.W. Atkins "Physical Chemistry", Oxford University Press

G. Wedler, "Lehrbuch der Physikalischen Chemie"

D. A. McQuarrie & J. D. Simon "Physical Chemistry-A Molecular Approach", University Science Books, Sausalito

S. R. Logan „Grundlagen der Chemischen Kinetik“, Wiley/VCH, ca. 35 €

Zusammenfassung 1:

- Die Reaktionsgeschwindigkeit ist definiert als die Änderung der Konzentration einer Spezies mit der Zeit: $v = \frac{d[X_i]}{dt}$. Sie wird durch eine Differentialgleichung beschrieben, deren Lösung es erlaubt die Konzentration $[X_i]$ der Spezies X zu verschiedenen Zeiten vorherzusagen
- Um den Einfluss der stöchiometrischen Koeffizienten ν_i zu eliminieren, verwendet man die Reaktionsgeschwindigkeit $v_\xi = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$. Dieser Ausdruck ist speziesunabhängig und normiert auf die Reaktionslaufzahl ξ , definiert durch $n_i = (n_i)_0 \pm \nu_i \xi$. Häufig werden RGs aber immer noch auf Konzentrationen bezogen
- Untersucht man Reaktionen bei $P, T = \text{konstant}$, findet man eine Abhängigkeit von den Konzentrationen, die sich allgemein beschreiben lässt: $-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \dots$
In diesem Ausdruck ist k die Geschwindigkeitskonstante, α, β, \dots geben die Ordnung der Reaktion in der Konzentration der jeweiligen Spezies an und $n = \alpha + \beta + \dots$ die Ordnung der gesamten Reaktion. Alle Größen sind experimentell definiert, die Reaktionsordnung muss nicht ganzzahlig sein. Die RG kann auch von Substanzen abhängen die nicht in der stöchiometrischen Gleichung auftauchen (z.B. katalysierende und inhibierende Spezies)
- Man kann die Geschwindigkeit langsamer Reaktionen z.B. über die zeitliche Änderung von Banden im Absorptionsspektrum der Komponenten bestimmen. Über das Lambert-Beer-Gesetz besteht ein Zusammenhang zwischen Absorption bzw. Transmission einer Verbindung und ihrer Konzentration $[c]$: $I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot [c] \cdot \Delta x}$
- In einer Reaktion 1. Ordnung hängt die Rate nur von der Konzentration einer Komponente ab $-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$ mit $\alpha = 1$. Um $[A]$ bei verschiedenen Zeiten zu bestimmen, müssen wir diese DG integrieren und erhalten $[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$. Eine Auftragung der gemessenen $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ gegen die Zeit t ergibt eine Gerade mit der Steigung k .

Zusammenfassung 2:

- Die Konstante k hat die Einheit s^{-1} , und ist konzentrationsunabhängig. Daher ist die Änderung von $[A]$ in jedem Zeitintervall gleich. Es wird eine Halbwertszeit definiert, in der die Konzentration auf die Hälfte der Ausgangskonzentration abgefallen ist

$$\frac{[A]}{[A]} = e^{-kt} = \frac{1}{2} \quad \text{mit} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

- Beispiele für Reaktionen erster Ordnung sind zahlreiche Isomerisierungen, der Zerfall von N_2O_5 zu NO_2 und O_2 , sowie der radioaktive Zerfall.
- In der Radiocarbon-Methode wird der radioaktive Zerfall von $^{14}_6C$ zur Altersbestimmung genutzt. $^{14}_6C$ wird in der oberen Atmosphäre aus $^{14}_7N$ unter Neutronenbeschuss gebildet und in CO_2 eingebaut, das über die Photosynthese in die Nahrungskette gerät. In Lebewesen weist 1 g Kohlenstoff eine Zerfallsrate von 15/Minute auf. Mit Hilfe der Halbwertszeit von 5730 Jahren kann daher das Alter toten organischen Materials bestimmt werden. Die Technik wird u.a. in Archäologie, Geophysik und Klimaforschung angewandt.
- Es existieren noch weitere radioaktive Uhren, z. B. die Tritium-Uhr. Auch Tritium wird aus $^{14}_7N$ unter Neutronenbeschuss gebildet, und dann in H_2O eingebaut, welches über Regenfälle in den Boden gelangt
- Bei Reaktionen 2. Ordnung können wir zwei Fälle unterscheiden. Im einfachen Fall wird die Rate durch die Gleichung $-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$ beschrieben, mit der Lösung

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt. \text{ Die Ratenkonstante } k \text{ erhält man durch Auftragung von } [A]^{-1} \text{ gegen } t.$$

$$\text{Die Halbwertszeit beträgt } t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0}$$

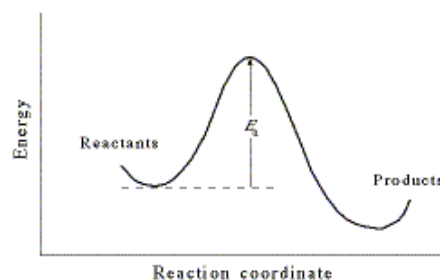
- Im komplizierteren Fall lautet die Differentialgleichung $-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A][B]$, mit der

$$\text{Lösung} \quad \ln \left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) = (a[B]_0 - b[A]_0)kt. \text{ Eine grafische Auftragung der}$$

linken Seite gegen t ergibt eine Gerade, deren Steigung proportional zu k ist.

Zusammenfassung 3:

- Die Ratenkonstante k wird aus der empirische Ratengleichung ermittelt. Um sie zu erhalten, probiert man z. B. verschiedene Auftragungen der experimentellen Konzentrationen gegen die Zeit auf, und versucht einen linearen Zusammenhang zu finden.
- Es besteht kein notwendiger Zusammenhang zwischen stöchiometrischer Gleichung, Reaktionsordnung und Mechanismus.
- Die Ratengesetze von Reaktionen höherer Ordnung, z.B. $v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha [B]^\beta$, lassen sich vereinfachen, indem eine Komponente im Überschuss verwendet und daher als konstant betrachtet wird (Isolationsmethode). Man erhält dann z.B. $v = -\frac{d[A]}{dt} = k'[A]^\alpha$ mit $k' = k[B]^\beta$, und kann leicht die Ordnung in [A] bestimmen. Anschließend wird [A] im Überschuss verwendet und die Ordnung in [B] bestimmt.
- Alternativ wird oft die RG bei verschiedenen Konzentrationen einer Komponente bestimmt. Variieren wir $[B]_0$ und halten $[A]_0$ konstant, so erhalten wir Reaktionsgeschwindigkeiten $v_{1,2}$ für verschiedene $[B]_{1,2}$. Es gilt $\beta = \frac{\ln(v_1/v_2)}{\ln([B]_1/[B]_2)}$
- In vielen Reaktionen finden wir eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur, die der Arrhenius-Gleichung folgt, $k = A \cdot e^{-E_A/RT}$. Diese führt die Aktivierungsenergie E_A ein, die Mindestenergie die ein Molekül haben muss um zu reagieren. Der Vorfaktor A , der Informationen über die Reaktionswahrscheinlichkeit gibt, und E_A können grafisch aus Steigung und Achsenabschnitt einer Auftragung von $\ln k \rightarrow 1/T$ ermittelt werden. Die Energetik einer Reaktion wird oft entlang einer sog. Reaktionskoordinate verfolgt, die alle molekularen Strukturänderungen während der Reaktion beinhaltet. Je höher die Temperatur, desto mehr Moleküle sind in der Lage die Barriere entlang der Reaktionskoordinate zu überwinden.



Zusammenfassung 4. Vorlesung Kinetik

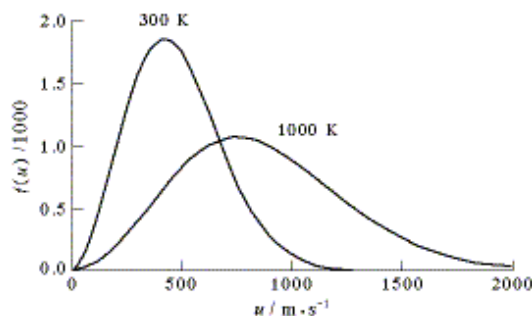
- Reversible Reaktionen laufen in beide Richtungen ab und sind umkehrbar. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, in dem $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = 0$ ist. Die Konzentrationsabnahme durch die Hinreaktion wird kompensiert durch die Rückreaktion
$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$
. Unter den Anfangsbedingungen $[A] = [A]_0$ und $[B]_0 = 0$ erhalten wir die Ratengleichung $-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0$. Integration ergibt dann $\ln([A] - [A]_{eq}) = \ln([A]_0 - [A]_{eq}) - (k_1 + k_{-1})t$. Aus einer grafische Auftragung von $\ln([A] - [A]_{eq})$ gegen t erhält man eine Gerade mit der Steigung $-(k_1 + k_{-1})$. Da außerdem gilt $\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$, haben wir zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, einmal die Summe der Raten und einmal den Quotienten, aus denen wir die beiden Ratenkonstanten bestimmen können.
- Der Reaktand kann auch in zwei miteinander konkurrierenden Reaktionen zu verschiedenen Produkten reagieren. Im einfachen Fall zweier Reaktionen 1. Ordnung erhalten wir für die integrierte Ratengleichung $[A] = [A]_0 \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$. Wir beobachten dann einen monoexponentiellen Abfall der Reaktandenkonzentration mit einer Rate, die in Wirklichkeit die Summe zweier Raten darstellt

Zusammenfassung 5. Vorlesung Kinetik

- Viele Reaktionen verlaufen über Zwischenstufen, die ihrerseits zum Produkt abreagieren. Besonders einfach wird die Situation, wenn der Zerfall der Zwischenstufe schnell gegenüber ihrer Bildung ist. In diesem Fall stellt sich eine kleine, aber über einen weiten Bereich zeitunabhängige Konzentration der Zwischenstufe ein. Die Rate der Produktbildung wird dann näherungsweise durch $[P] = [A]_0 \cdot (1 - e^{-k_1 t})$ beschrieben, d.h. sie hängt nur von der Ratenkonstante des 1. Schritts ab, auch als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bezeichnet. Man spricht dann von der Gleichgewichtsnäherung (steady-state approximation)
- Zu den „klassischen“ Methoden zur Messung langsamer Reaktionen gehören die Messung der Druckänderung in Gasphasenreaktionen (durch Änderung der Molzahl), die Spektrophotometrie (Änderung des Absorptionsspektrums mit der Zeit) sowie Leitfähigkeits- und pH-Wert-Messungen.
- Das Mischkammer- und das Stopped Flow Verfahren beruhen auf der schnellen Injektion der Reaktanden in eine Mischkammer. Beide lassen sich mit verschiedenen Detektionsmethoden (Absorption, Leitfähigkeit etc.) kombinieren und sind sehr allgemein. Die Zeitauflösung ist durch die Mischzeit auf etwa 1 ms beschränkt.
- In der Blitzlichtphotolyse initiiert ein erster Lichtpuls eine Reaktion, deren Verlauf durch einen zweiten Lichtpuls verfolgt wird. Der zweite Puls misst z.B. das Absorptions- oder Emissionsspektrum der Produkte. Die Zeitauflösung hängt von den verwendeten Lichtquellen ab. Werden für beide Lichtpulse Laser verwendet, ist eine Zeitauflösung von 10^{-14} s (10 fs) erreichbar. Solche Apparaturen sind jedoch aufwendig und teuer, außerdem muss das Spektrum der Produkte bekannt und mit der Lichtquelle erreichbar sein.
- Relaxationsmethoden beruhen auf der Störung eines chemischen Gleichgewichts durch einen plötzlichen Temperatursprung (bzw. Drucksprung o.ä.). Das neue Gleichgewicht stellt sich in einer Zeit ein, die durch die Relaxationszeit τ charakterisiert wird. Für eine Reaktion vom Typ $[A] \leftrightarrow [B]$ entspricht die Relaxationszeit $\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$. Sie lässt sich grafisch aus einer Auftragung der Konzentrationsänderung gegen die Zeit ermitteln. Relaxationsmessungen wurden erfolgreich zur Messung von Säure-Base-Reaktionen eingesetzt, z. B. $H^+ + OH^- = H_2O$

Zusammenfassung 6. Vorlesung Kinetik

- Viele Reaktionen sind komplex, und bestehen aus einer Folge von einzelnen **Elementarreaktionen**. Diese werden nach ihrer Molekularität klassifiziert, welche die Anzahl der in der Reaktion zusammentreffenden Spezies angibt. Man unterscheidet unimolekulare, bimolekulare und trimolekulare Reaktionen. Letztere sind sehr selten, höhere Molekularitäten wurden bislang nicht gefunden.
- In der Gaskinetik assoziieren wir makroskopische Größen wie Druck und Temperatur mit der mikroskopischen Teilchenbewegung. Wir betrachten Teilchen, die ausschließlich kin. Energie aufweisen, sich zufällig bewegen, nur elastische Stöße haben, und deren Größe im Verhältnis zum Abstand vernachlässigbar ist
- Der Druck eines Gases, P , lässt sich mit dem Impulsübertrag bei Wandstößen assoziieren: $P = \frac{v^2 \cdot n \cdot M}{3 \cdot V}$ mit der Teilchengeschwindigkeit $v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$
- Der Anteil der Moleküle innerhalb eines bestimmten Geschwindigkeitsintervalls lässt sich aus der Verteilungsfunktion $f(v)$ bestimmen (Maxwell-Boltzmann-Verteilung): $f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$ Der Exponentialterm ist typisch für eine Boltzmann-Verteilung, welche die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass Moleküle eine bestimmte thermische Energie einnehmen.
- Je höher die Temperatur, desto breiter und asymmetrischer die Verteilung. Die Abbildung zeigt die Geschwindigkeitsverteilung von Stickstoff bei zwei Temperaturen



- Für die verschiedenen Geschwindigkeiten lassen sich folgende Mittelwerte aus der Verteilungsfunktion berechnen:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad \text{Geschwindigkeitsverteilungen}$$

lassen sich mit sogenannten Geschwindigkeitsselektoren sehr gut messen

Zusammenfassung 7. Vorlesung Kinetik

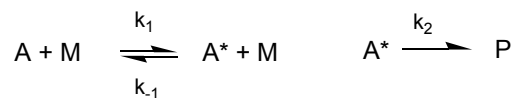
- Die Stoßzahl z liefert uns die Anzahl der Stöße pro Zeiteinheit, die ein Teilchen erleidet, $z = \sigma_{\text{stoß}} \cdot v_{\text{rel}} \cdot \frac{N}{V}$. Hier stellt $\frac{N}{V}$ die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit dar und $v_{\text{rel}} = \bar{v} \cdot \sqrt{2}$ die Relativgeschwindigkeit zweier Teilchen gleicher Masse. Der Stoßquerschnitt $\sigma_{\text{stoß}} = \pi d^2$ berücksichtigt die Ausdehnung des Moleküls. Mit dem idealen Gasgesetz ergibt sich $z = \sigma_{\text{stoß}} \cdot v_{\text{rel}} \cdot \frac{P}{kT}$
- Die mittlere freie Weglänge λ liefert uns die durchschnittliche Strecke, die ein Teilchen zwischen zwei Stößen zurücklegt, $\lambda = \frac{\bar{v}}{z} = \frac{k \cdot T}{\sigma_{\text{stoß}} \cdot P \cdot \sqrt{2}}$
- Unter Effusion versteht man das Entweichen eines Gases durch eine kleine Öffnung mit der Effusionsrate $\frac{dN}{dt} = -\bar{v} \cdot \frac{N}{4V} \cdot A = -A \cdot \frac{P}{4kT} \cdot \bar{v}$. Über \bar{v} ist die Rate umgekehrt proportional zur Wurzel der Teilchenmasse $\frac{dN}{dt} \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$.
Effusion kann daher zur Trennung bzw. Anreicherung von Isotopen verwendet werden, sowie zur Messung des Dampfdrucks schwerflüchtiger Verbindungen.
- Aus gaskinetischen Größen lassen sich Aussagen über die Ratenkonstante bimolekularer Reaktionen machen. Sie beinhaltet die Stoßhäufigkeit, die Mindestenergiebedingung und sterische Effekte $k \sim W \cdot \sigma_{\text{stoß}} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot e^{-E_A/RT}$
Die Reaktionswahrscheinlichkeit W ist normalerweise kleiner als 1.
- Die Theorie des aktivierten Komplexes/Theorie des Übergangszustandes erlaubt die Berechnung von Reaktionsraten aus dem mikroskopischen Verhalten. Wir betrachten eine vereinfachte (thermodynamische) Version: Die Reaktanden nähern sich einander, die potentielle Energie steigt an und erreicht ein Maximum, das als aktivierter Komplex bzw. Übergangszustand AB^\ddagger bezeichnet wird. Es handelt sich dabei um **keine chemisch isolierbare Spezies**.
- Es gelten folgende Postulate: (1) Alle Reaktanden, die bis zum ÜZ gekommen sind, reagieren auch zum Produkt weiter, (2) aktivierter Komplex AB^\ddagger und Reaktanden befinden sich in einem (Fließ-) Gleichgewicht, (3) die Produkt-Bildungsgeschwindigkeit ist proportional $[AB^\ddagger]$.

Zusammenfassung 8. Vorlesung Kinetik

- Da sich aktivierter Komplex AB^\ddagger und Reaktanden sich in einem (Fließ-) Gleichgewicht befinden, können wir eine Gleichgewichtskonstante K^\ddagger formulieren: $K^\ddagger = \frac{[AB]^\ddagger}{[A] \cdot [B]}$. Aus der statistischen Theorie folgt eine Proportionalitätskonstante $\frac{k_B T}{h}$. Da die Produkt-Bildungsgeschwindigkeit proportional zu $[AB^\ddagger]$ ist, ergibt sich für die RG
$$v = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger \cdot [A] \cdot [B]$$
- Aus der Thermodynamik kennen wir den Zusammenhang zwischen K und Gibbs-Energie. Daraus folgt: $k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta^\ddagger S/R} \cdot e^{-\Delta^\ddagger H/RT}$. Die Ratenkonstante beinhaltet also die Entropie und die Enthalpie zur Bildung des aktivierten Komplexes.
- Für **bimolekulare Reaktionen** gilt folgender Zusammenhang zwischen Arrhenius-Gleichung und Theorie des Übergangszustandes: $E_A = \Delta^\ddagger H + 2RT$. Es folgt für die Ratenkonstante $k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^2 \cdot e^{\Delta^\ddagger S/R} \cdot e^{-E_A/RT}$. In kondensierter Phase gilt
$$E_A \approx \Delta^\ddagger H.$$
- Statt einer eindimensionalen Reaktionskoordinate wird oft eine Potentialfläche („Potentialgebirge“) verwendet, in der Punkte gleicher Energie durch Linien verbunden werden.
- Der Vorfaktor $\frac{k_B T}{h}$ hat die Einheit der Frequenz, sein Wert liegt zwischen 10^{12} und 10^{13} s^{-1} und entspricht der Zerfallsfrequenz des aktivierten Komplexes. Aus dem Kehrwert kann man die Zeit ermitteln, die das Molekül braucht, um die Reaktionskoordinate zu überqueren, also 100 fs – 1 ps.
- Jede reaktive Trajektorie von Reaktand zu Produkt ist auch in umgekehrter Richtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit reaktiv. Auf diesem Prinzip der „mikroskopischen Reversibilität“ fußt die Annahme, dass Hin- und Rückreaktion im Gleichgewicht gleich schnell verlaufen:
$$K_c = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{In}$$
 komplexen Reaktionsfolgen gilt die mikroskopische Reversibilität für jede Elementarreaktion individuell.

Zusammenfassung 9. Vorlesung Kinetik

- Für viele Reaktionen, die eigentlich unimolekular sein sollten, findet man ein Ratengesetz 1. Ordnung nur bei hohen Konzentrationen, bei niedrigen dagegen ein Gesetz 2. Ordnung. Lindemann und Christiansen postulierten, dass (a) die Energie zur Überwindung der Barriere durch Stöße mit anderen Molekülen M zugeführt wird, und (b) eine Zeitverzögerung zwischen Energetisierung (Stoß) und Reaktion existiert.



- Da das aktivierte Molekül A* durch Stöße wieder deaktiviert werden kann, ist seine Konzentration klein, wir können daher die Gleichgewichtsnäherung ansetzen: Für die Produktbildung gilt

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [M][A]}{k_2 + k_{-1}[M]} = k_{obs}[A]$$

Bei großen $[M]$ verläuft die Deaktivierung schneller als die Isomerisierung,

$k_{-1}[M] \gg k_2$ und k_{obs} wird konzentrationsunabhängig, $k_{obs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ Bei kleinen

$[M]$ verläuft die Isomerisierung schneller als die Deaktivierung $k_{-1}[M] \ll k_2$ und

k_{obs} wird konzentrationsabhängig $k_{obs} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_2} = k_1 [M]$. Das Ratengesetz geht

von 1. Ordnung zu einem 2. Ordnung über.

- Kettenreaktionen verlaufen über eine Folge von Elementarreaktionen. In jedem Schritt wird eine Zwischenstufe erzeugt, die im nächsten Schritt eine weitere Zwischenstufe produziert. Wichtige Schritte sind der Kettenstart, die Kettenfortpflanzung (Propagation) und der Kettenabbruch
- Kettenverzweigungen können durch das exponentielle Wachstum der Reaktionsträger zu Explosionen führen. Daneben sind rein thermische Explosionen möglich, bei denen die Reaktionswärme nicht hinreichend schnell abgeführt wird, was zur Beschleunigung. Ob Explosionen stattfinden hängt auch vom Druck P ab: Bei niedrigen P dominiert Kettenabbruch durch Wandstöße, Druckerhöhung führt zu effizienter Kettenverzweigung und damit zu Explosionen. Wird P weiter erhöht, erreicht man ein Gebiet in dem Explosionen durch Radikalrekombinationen unterdrückt werden. Bei sehr hohen P treten thermische Explosionen auf.

Zusammenfassung 10

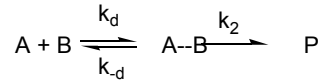
- Während in der Gasphase ein Stoß die Wahrscheinlichkeit für weitere Stöße nicht beeinflusst, steigt in Lösung die Wahrscheinlichkeit für weitere Stöße, wenn Moleküle aufeinandertreffen. Die Lösemittelmoleküle bilden einen Käfig, der die Reaktanden während 10 ps und mehr in Kontakt hält.
- Viele Reaktionen, die in der Gasphase stark endotherm sind, treten in Lösung freiwillig auf, besonders Reaktionen bei denen Ionen gebildet werden. Grund dafür ist die Stabilisierung von Ladungen durch Solvation
- Die Rate, mit der sich die Reaktanden annähern, hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit ab.
- Diffusion gehört zu den Transportphänomenen, die durch eine Anisotropie des chemischen Potentials verursacht werden. Neben der Diffusion, bei der Masse bzw. Teilchen transportiert werden, sind auch Viskosität (Impulstransport) und Wärmeleitfähigkeit (Wärmetransport) wichtige Transportphänomene für Prozesse in Lösung.
- Die Diffusion lässt sich durch die beiden Fickschen Gesetze berechnen, die den Teilchenfluss J (in Moleküle/m²s) und die Änderung der Konzentration an einem Ort mit der Zeit, $\frac{\partial c}{\partial t}$, als Folge eines Konzentrationsgefälles beschreiben.

$$1. \text{ Ficksches Gesetz: } J = -D \frac{d[c]}{dx} \quad 2. \text{ Ficksches Gesetz: } \frac{\partial [c]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [c]}{\partial x^2}$$

- Die charakteristische Stoffkonstante ist der Diffusionskoeffizient D , der von Temperatur, Teilchengröße (in Lösung hydrodynamischer Radius) und Viskosität des Lösungsmittels abhängt. Über die Einstein-Smoluchowski-Beziehung lässt sich abschätzen, welche Strecke ein Teilchen pro Zeiteinheit zurücklegt.

Zusammenfassung 11

- Bei Reaktionen in Lösung geht man von einem Mechanismus aus, bei dem die Reaktanden erst gemeinsam in einen Lösungsmittelkäfig eingeschlossen werden, um anschließend zum Produkt zu reagieren oder den Käfig wieder verlassen:



- Für die Produktbildung gilt $\frac{d[P]}{dt} = k_2[AB] = \frac{k_d k_2 [A][B]}{k_2 + k_{-d}}$ Wenn die

Produktbildung sehr schnell verläuft, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\frac{d[P]}{dt} = k_d [A][B], \text{ die Reaktion wird diffusionskontrolliert. Ist die Produktbildung}$$

langsam gegen die Diffusion (hohe Aktivierungsenergie), ergibt sich als Rate

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{obs} [A][B]. \text{ Man spricht von einer langsamen Reaktion.}$$

- Katalysatoren setzen die Aktivierungsenergie herab. Sie werden während der Reaktion nicht verbraucht und haben keinen Einfluss auf die Energetik.
- Enzymreaktionen werden im Bild von Michaelis und Menten interpretiert. Man geht von einem Zwei-Schritt-Prozess aus, bei dem zunächst ein Enzym/Substrat-Komplex [ES] gebildet wird, der anschließend zum Produkt zerfällt. Die Konzentration des Komplexes [ES] ist klein, aber weitgehend konstant, wir setzen daher die **Gleichgewichtsnäherung** an. Weiterhin nehmen wir an, dass das Enzym nicht verbraucht wird. Für die Abnahme der Substratkonzentration erhalten wir

$$\text{daher } \frac{d[S]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [S] - k_{-1} k_{-2} [P]}{k_1 [S] + k_{-2} [P] + k_{-1} + k_2} [E]_0$$

- Da Enzymreaktionen jedoch nur mit kleinem Formelumsatz verlaufen, nehmen wir an, dass die Produktkonzentration vernachlässigbar klein ist, degleichen die Abnahme der Substratkonzentration.. Die Formel vereinfacht sich daher zu

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [S]_0 [E]_0}{k_1 [S]_0 + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2 [S]_0 [E]_0}{[S]_0 + K_M} \text{ mit } K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

- Für kleine Substratkonzentrationen $[S]_0$ wird $K_M \gg [S]_0$, die Reaktion wird 1. Ordnung in der [S]. Für hohe $[S]_0$ wird $K_M \ll [S]_0$, die Rate wird 0. Ordnung in der Substratkonzentration. Interpretation: Alle Enzyme sind zu jedem Zeitpunkt belegt, eine Erhöhung der Substratkonzentration bringt daher nichts.