

Formelsammlung

Physikalische Chemie II

Simon Bussmann

26. August 2010

Fehler im Skript und Tippfehler sind vorbehalten. Alle Angaben ohne Gewähr.

Inhaltsverzeichnis

1	Transporteffekte	2
1.1	Diffusion	2
1.2	Wärmeleitung	3
1.3	Diffusion und Viskosität in Flüssigkeiten	3
1.4	Ionenleitfähigkeit	3
1.5	Nerst-Plack-Gleichung	4
1.6	Sedimentation	4
2	Biologische Membranen	5
2.1	Transport durch Membranen	5
2.2	zeitliche Veränderung des Flusses	5
2.3	Passiver Transport	6
2.4	Aktiver Transport	6
2.5	Membranpotentiale	6
2.6	Guoy-Chapman-Gleichung	6
3	Kinetik	7
3.1	grundsätzliche Formeln und Definitionen	7
3.2	Reaktionsordnug	7
3.2.1	1. Reaktionsordnung	7
3.2.2	2. Reaktionsordnung	7
3.2.3	1. Reaktionsordnung mit Rückreaktion	8
3.2.4	Folgerreaktionen 1. Ordnung ohne Rückreaktion	8
3.2.5	Folgereaktionen 1. Ordnung mit Rückreaktion	8
3.2.6	Parallelreaktionen	8
3.3	Arrhenius-Gleichung und Übergangszustand	9
3.3.1	Arrhenius-Gleichung	9
3.3.2	Übergangszustand	9
3.4	Enzymkinetik	9
3.4.1	Konzentrationsabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeit	10

1 Transporteffekte

λ = mittlere freie Weglänge

τ = mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen

Φ = Flussdichte

σ = Stossquerschnitt

ϕ = Potential

κ = Wärmeleitfähigkeit

η = Viskosität

ρ_{Fl} = Dichte des Mediums

ε_0 = dielektrische Konstante im Vakuum = $8.854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A s}}{\text{V m}}$

c = chemische Konzentration

D = Diffusionskoeffizient

e = Elementarladung = $1,602176487 \cdot 10^{-19} \text{C}$

f = Reibungskoeffizient

F = Faradaykonstante = $e \cdot N_A = 96485.3399 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$

I = Stromstärke

J_x = Fluss durch x

k = Boltzmannkonstante = $1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$

N_0 = Konzentration der Streumoleküle

N_A = Avogadro Konstante = $6.02214179 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$

R = Widerstand

1.1 Diffusion

1. Fick'sches Gesetz

$$\Phi = -\frac{\lambda < v > dN}{3 dx} = -D \frac{dN}{dx} \quad (1)$$

Fluss unter einbezug von x, y und z Koordinaten

$$J_x = -D \cdot A \cdot \frac{dN}{dx} \big|_0 \quad (2)$$

Diffusionskoeffizient

$$D = \frac{1}{N\sigma} \sqrt{\frac{8kT}{9\pi m}} \quad (3)$$

2. Fick'sches Gesetz

$$\frac{d\Phi_x}{dx} = \frac{dN(t, x)}{dt} = D \frac{d^2 N(t, x)}{dx^2} \quad (4)$$

$$N(x, t) = \frac{Z_0}{2A(\pi Dt)^{1/2}} e^{\frac{-x^2}{4Dt}} \quad (5)$$

1.2 Wärmeleitung

$$\Phi_{Energie} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \quad (6)$$

$$\kappa = \frac{N_0 \lambda \langle v \rangle k}{2} \text{ mit } N_0 \lambda = \frac{1}{\sigma} \quad (7)$$

$$\kappa = \frac{\langle v \rangle k}{2\sigma} \quad (8)$$

$$k = \frac{\kappa}{DN_0} \text{ da } D = \frac{\lambda \langle v \rangle}{3} \quad (9)$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (10)$$

1.3 Diffusion und Viskosität in Flüssigkeiten

Pollenkornexperiment

$$\langle R^2 \rangle = t \frac{6k}{\eta} \frac{T}{\frac{A^*}{d}} = \frac{t6kT}{f} \quad (11)$$

mit $\langle R^2 \rangle$ als mittleren Abstand des Pollenkorns zum Ursprungsort

$$D = \frac{3kT}{f} \quad (12)$$

Stokes-Einstein-Gleichung

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (13)$$

Driftgeschwindigkeit und Reibungskoeffizient

$$\langle v \rangle_{Drift} = \frac{F\tau}{m} \quad (14)$$

$$F = -f v_{Drift} = -\frac{m v_{Drift}}{\tau} \quad (15)$$

$$f = \eta \frac{A}{d} = 6\pi r \eta = \frac{m}{\tau} \quad (16)$$

1.4 Ionenleitfähigkeit

$$I = -\frac{\langle v \rangle A \cdot N \cdot t \cdot q}{t} = -\frac{qV}{df} A \cdot N \cdot q = -\frac{q^2}{fd} A \cdot N \cdot V \quad (17)$$

mit N als Anzahl Ionen pro Einheitsvolumen

$$R = \frac{df}{N \cdot q^2 A} = \frac{\eta}{N \cdot q^2} \quad (18)$$

Mit dem Ohm'schen Gesetz $V = RI$ und mit d als Distanz zwischen den Kondensatorplatten

$$R = \frac{d \cdot m}{N \cdot \tau \cdot q^2 A} \text{ mit } f = \frac{m}{\tau} \quad (19)$$

1.5 Nerst-Planck-Gleichung

$$\Phi = -D \left(\frac{dN}{dx} + \frac{q \cdot N}{kT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (20)$$

1.6 Sedimentation

Sedimentationskoeffizient s (mit Einheit Svedberg [S]; $1S = 10^{-13}s$):

$$s = \frac{v_x}{g} = \frac{V(\rho - \rho_{Fl})}{f} \quad (21)$$

Molekülradius durch Stokes-Einsteingleichung:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3; f = 6\pi r\eta \quad (22)$$
$$s = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_{Fl})}{6\pi r\eta} = \frac{2}{9} \frac{r^2(\rho - \rho_{Fl})}{\eta}$$
$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{s\eta}{(\rho - \rho_{Fl})}}$$

Sedimentation in Zentrifuge (g ändert sich)

$$s = \frac{v_x}{\omega^2 R} \quad (23)$$

Analytische Ultrazentrifugation

$$\text{Molmasse } M = \frac{sRT}{D(1 - \tilde{V}\rho_{Fl})} \quad (24)$$

mit

$$\tilde{V} = \frac{V}{m}$$

Gleichgewichtszentrifugation

$$\Phi_{Diff} + \Phi_{Sed} = 0 \quad (25)$$

$$\Phi_{Sed} = \frac{NV}{At} = \frac{NAdR}{Adt} = N \underbrace{\frac{dR}{dt}} = Ns\omega^2 R \quad (26)$$

$$s = \frac{v_x}{\omega^2 R}; Ns\omega^2 R = +D \frac{dN}{dR}$$

$$s\omega^2 R dR = D \frac{dN}{N}$$

$$\int_{R_1}^{R_2} s\omega^2 R dR = \int_{N(R_1)}^{N(R_2)} D \frac{dN}{N}$$

2 Biologische Membranen

I = Strom

V = Spannung

A = Fläche der Membran

P = Permeabilitätskoeffizient [$\frac{m}{s}$]

a = Aktivität

g = Membranleitfähigkeit [R^{-1}]

d = Durchmesser der Membran

f = Reibungskoeffizient

z = Wertigkeit

R_m = spezifischer Widerstand = $R \cdot A$ [Ωm^2]

C_m = spezifische Membrankapazität

J_V = Volumenflussdichte

V_m = Membranpotential

ε_0 = Dielektrizitätskonstante

ε = spezifische elektrische Feldkonstante

γ = Verteilungskonstante = $e^{\frac{G_{H_2O} - G_m}{RT}}$

Φ = Teilchenflussdichte

μ = chemisches Potential

μ_0 = chemisches Potential unter Standardbedingungen

φ = elektrisches Potential

$$R = \frac{d \cdot f}{N \cdot q^2 \cdot A} ; R_m = \frac{d \cdot f}{N \cdot q^2} ; f = \frac{kT}{D} \quad (27)$$

2.1 Transport durch Membranen

Für lipidlösliche Substanzen innerhalb der Membran:

$$\Phi_M = -D \frac{\partial N}{\partial x} \quad (28)$$

$$\Phi_M = -D \frac{\Delta N}{d} = -D \frac{N_m'' - N_m'}{d} \quad (29)$$

und über die gesamte Membran mit angrenzendem Wasser:

$$\Phi_m = -D \frac{N_m'' - N_m'}{d} = -D \frac{\gamma \cdot N_w'' - \gamma \cdot N_w'}{d} = -\frac{\gamma D}{d} (N_w'' - N_w') \quad (30)$$

$$\Phi'_m = -\frac{\gamma D}{d} (c_w'' - c_w') \quad (31)$$

Für Lipidunlösliche Substanzen

$$\Phi_m = +P \Delta N \quad (32)$$

2.2 zeitliche Veränderung des Flusses

$$N_i(t) = N_0 - N_0 e^{-(t \frac{PA}{V})} = N_0 \left(1 - e^{-(t \frac{PA}{V})} \right) \quad (33)$$

$$c_i(t) = c_0 - c_0 e^{-(t \frac{PA}{V})} = c_0 \left(1 - e^{-(t \frac{PA}{V})} \right) \quad (34)$$

2.3 Passiver Transport

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (35)$$

für geladene Teilchen:

$$\tilde{\mu} = \mu_0 + RT \ln a + zF\varphi \quad (36)$$

2.4 Aktiver Transport

$$\Delta\tilde{\mu} = RT \ln \frac{c''}{c'} + \overbrace{zV_m F(\varphi'' - \varphi')}^{\text{nur bei geladenen Teilchen}}; \text{ bei aktivem Transport gilt: } \Delta\tilde{\mu} \geq 0 \quad (37)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta\tilde{\mu}$$

2.5 Membranpotentiale

$$V_m = \varphi_i - \varphi_a = \frac{kT}{z \cdot e} \ln \frac{N^a}{N^i} = \frac{kT}{z \cdot e} \ln \frac{c^a}{c^i} \quad (38)$$

Goldmanngleichung (V_m für mehrere Ionensorten gleicher Wertigkeit)

$$V_m = \frac{kT}{z \cdot e} \ln \frac{\nu \sum P_\nu N_\nu^a + \mu \sum P_\mu N_\mu^i}{\nu \sum P_\nu N_\nu^i + \mu \sum P_\mu N_\mu^a} = \frac{kT}{z \cdot e} \ln \frac{\nu \sum P_\nu c_\nu^a + \mu \sum P_\mu c_\mu^i}{\nu \sum P_\nu c_\nu^i + \mu \sum P_\mu c_\mu^a} \quad (39)$$

mit ν für Kationen und μ für Anionen

Ionenflussdicht in Abhängigkeit der Ionenkonzentrationen und Membranpotentials

$$\Phi_\nu = P_\nu z_\nu \frac{e}{kT} V_m \frac{N_\nu^a - N_\nu^i e^{z_\nu \frac{e}{kT} V_m}}{1 - e^{z_\nu \frac{e}{kT} V_m}} \quad (40)$$

2.6 Guoy-Chapman-Gleichung

Kationen- und Anionenanteil

$$n^{+/-} = n_0 e^{-\frac{\pm q\varphi(x)}{kT}} \quad (41)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = -\frac{n_0 q}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \left(e^{-\frac{-q\varphi(x)}{kT}} - e^{-\frac{+q\varphi(x)}{kT}} \right) = \frac{n_0 q}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \frac{2q\varphi(x)}{kT} \quad (42)$$

Guoy-Chapman-Gleichung:

$$\varphi(x) = \varphi_0 e^{-\sqrt{\frac{2q^2 n_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}} x} \quad (43)$$

Debye-Länge:

$$\varphi(l_D) = \frac{\varphi_0}{e} \longrightarrow l_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}{2q^2 n_0}} \quad (44)$$

3 Kinetik

ν = Reaktionsgeschwindigkeit

τ = mittlere Lebenszeit = $\frac{1}{k}$

$t_{1/2}$ = Halbwertszeit

k = Geschwindigkeitskonstante für Hinreaktion

k_{-1} = Geschwindigkeitskonstante für Rückreaktion

E_a = Aktivierungsenergie

E_b = Energiedifferenz vom Übergangszustand zum Produkt

k_B = Boltzmannkonstante

h = Plank'sche Konstante

3.1 grundsätzliche Formeln und Definitionen

Reaktionsgeschwindigkeit ν

$$\nu = -\frac{1}{\text{Koeff}_A} \frac{dc_A}{dt} = +\frac{1}{\text{Koeff}_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (45)$$

3.2 Reaktionsordnug

3.2.1 1. Reaktionsordnung

monomolekulare Reaktionen des Typs $A \longrightarrow B$, nicht des Typs $A \longrightarrow B + C$

$$\begin{aligned} \nu &= -\frac{dc_A}{dt} \propto c_A \xrightarrow{\text{daraus folgt}} -\frac{dc_A}{dt} = k c_A \\ \ln \frac{c_A(t)}{c_A(0)} &= -k t \\ c_A(t) &= c_A(0) e^{-kt} \text{ mit } k = \left[\frac{1}{s} \right] \\ \tau &= \frac{1}{k} \end{aligned} \quad (46)$$

3.2.2 2. Reaktionsordnung

bimolekulare Reaktionen des Typs $A + B \longrightarrow C$

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k c_A c_B \quad (47)$$

$$\begin{aligned} c_A(t) &= \frac{\Delta c}{c_B(0) \cdot e^{-k \cdot \Delta c \cdot t} - c_A(0)} \\ \text{mit } k &= \left[\frac{1}{s \text{ cm}^3} \right] = \left[\frac{1}{\text{M s}} \right] \end{aligned} \quad (48)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_A(0)} \quad (49)$$

Spezialfall $c_A(0) = c_B(0)$:

$$\frac{1}{c_A(0)} - \frac{1}{c_A(t)} = -kt \quad (50)$$

Spezialfall $A + A \longrightarrow C$

$$\frac{1}{c_A(0)} - \frac{1}{c_A(t)} = -2kt \quad (51)$$

3.2.3 1. Reaktionsordnung mit Rückreaktion

$$\ln \frac{-k_1 c_A(t) + k_{-1} c_B(t)}{k_{-1} c_B(0) - k_1 c_A(t)} = -(k_1 + k_{-1}) \cdot t \quad (52)$$

$$c_A(t) = \frac{(k_1 c_A(0) - k_{-1} c_B(0)) e^{-(k_1 + k_{-1})t} + k_{-1} (c_B(0) + c_A(0))}{(k_1 + k_{-1})} = B + A \cdot e^{-(k_1 + k_{-1})t} + k_{-1} \quad (53)$$

3.2.4 Folgerreaktionen 1. Ordnung ohne Rückreaktion

Reaktionen des Typs $A \xrightarrow{k_A} I \xrightarrow{k_I} P$

$$c_I(t) = \frac{k_A}{k_I - k_A} [e^{-k_A t} - e^{-k_I t}] c_A(0) \quad (54)$$

$$c_P(t) = c_A(0) \left[1 - \frac{1}{k_I - k_A} (k_I e^{-k_A t} - k_A e^{-k_I t}) \right] \quad (55)$$

c_I ist zum Zeitpunkt t_{max} maximal

$$t_{max} = \frac{1}{k_A - k_I} \ln \frac{k_A}{k_I} \quad (56)$$

3.2.5 Folgereaktionen 1. Ordnung mit Rückreaktion

Lösung für Reaktion des Typs $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} I \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} P$ mit zwei Reaktionszeiten:

$$k_1 = \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{2}(p + g)$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{2}(p - g) \quad (57)$$

mit

$$p = k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2} \\ g = \sqrt{p^2 - 4(k_1 k_2 + k_{-1} k_{-2} + k_1 k_{-2})} \quad (58)$$

3.2.6 Parallelreaktionen

Reaktionen des Typs (eine Reaktin bei der A entweder zu B oder C reagieren kann.)

$$c_A(t) = c_A(0) \cdot e^{-(k_B + k_C)t} \quad (59)$$

$$c_B(t) = c_A(0) \frac{k_B}{k_B + k_C} (1 - e^{-(k_B + k_C)t}) \quad (60)$$

$$c_C(t) = c_A(0) \frac{k_C}{k_B + k_C} (1 - e^{-(k_B + k_C)t}) \quad (61)$$

3.3 Arrhenius-Gleichung und Übergangszustand

3.3.1 Arrhenius-Gleichung

Innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls gilt nach Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{B}{T} + C$$

$$k = e^C e^{-\frac{B}{T}} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (62)$$

$$k_{-1} = B e^{-\frac{E_b}{RT}} \quad (63)$$

$$K = \frac{k}{k_{-1}} = \frac{A}{B} e^{\overbrace{-\frac{(E_a - E_b)}{RT}}^{=\Delta G}} \quad (64)$$

3.3.2 Übergangszustand

Die Theorie des Übergangszustandes sagt, dass $A + B \xrightleftharpoons{K^*} AB \xrightarrow{k^*} P$ wobei AB (Übergangszustand der Zustand der höchsten Energie ist und die Reaktion nicht wie folgt abläuft $A + B \xrightarrow{k} P$. Im Gleichgewicht ist K^*

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K^* = \frac{c_{AB}}{c_A \cdot c_B} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (65)$$

$$k = k^* K^*$$

$$k^* = \frac{k_B T}{h} \quad \text{und} \quad k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^*}{RT}}$$

3.4 Enzymkinetik

Der Reaktionsmechanismus wird zu einer Reaktion des Typs $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} E + P$ zusammen

gefasst. Weiter wird gilt: $\frac{dc_{ES}}{dt} = 0$, $c_S(0) = c_S + c_{ES} + c_P$ und $c_E(0) = c_E + c_{ES}$.

Die Michaelis-Menten-Konstante ist somit:

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{c_S c_E}{c_{ES}} = \frac{c_S (c_E(0) - c_{ES})}{c_{ES}} \quad (66)$$

c_{ES} ist nicht messbar. Es kann mit

$$c_{ES} = \frac{c_S c_E(0)}{K_M + c_S} \quad (67)$$

berechnet werden.

3.4.1 Konzentrationsabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeit

$$v_P = \frac{dc_P}{dt} = \frac{k_2 c_S c_E(0)}{K_M + c_S} \quad (68)$$

für $c_S \ll K_M$

$$v = \frac{dc_P}{dt} = \frac{k_2}{K_M} c_E(0) c_S(t) \quad (69)$$

für $c_S \gg K_M$

$$v = \frac{dc_P}{dt} = k_2 c_E(0) \quad (70)$$

Die Geschwindigkeit konvergiert zur maximalen Geschwindigkeit v_{max} (mit $k_{cat} = k_2$)

$$v_{max} = k_2 c_E(0) = k_{cat} c_E(0) \quad (71)$$

Die Geschwindigkeit bei kleinen Substratkonzentrationen kann mit

$$v = \frac{dc_P}{dt} = \frac{k_{cat}}{K_M} c_E(0) c_S = v_{max} \frac{c_S(0)}{K_M} \quad (72)$$

berechnet werden.

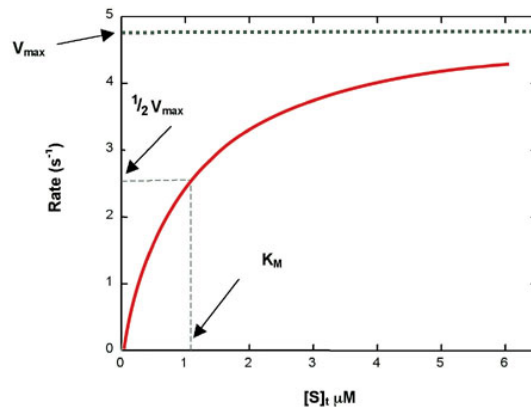


Abbildung 1: Michaelis-Menten-Plot