

Formelsammlung Kinetik

SI-Basiseinheiten

Name	Einheit
Zeit	s
Länge	m
Masse	kg
elektrische Stärke	A
Temperatur	K
Stoffmenge	mol
Lichtstärke	cd

Umrechnen

$$1\text{ml} = 1\text{cm}^3 = 10^{-3}\text{l} = 10^{-3}\text{dm}^3 = 10^{-6}\text{m}^3$$

$$1\text{bar} = 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 10^5 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2} = 10^5 \text{Pa}$$

Reaktionsgeschwindigkeit

Als **Reaktionsgeschwindigkeit** bezeichnet man die zeitliche Änderung **eines Reaktionspartners**. Das gilt sowohl für die Bildungs als auch Zerfallsreaktion.

Sei eine Reaktion vorgegeben:



Die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht:

$$v_A = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} \dots$$

$$v_D = \frac{1}{d} \frac{dc_D}{dt}$$

Allgemein:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$

Wobei ν_i der Stöchiometriekoeffizient zur Komponente i ist. Für Edukte negativ, für Produkte positiv.

Geschwindigkeitsgesetz

Ist eine Funktion f, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beschreibt in eine Konzentrationsabhängigen und eine Temp. bzw. pressure-abhängigen Term zu zerlegen. Relation zwischen der Eduktkonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit.

$$\frac{dc_i}{dt} = f(c_i, T, p) = k(T, p) \cdot h(c_i) \quad (2)$$

Wobei k der Geschwindigkeitskonstante entspricht (nicht konstant!). $h(c_i)$ hängt von der Konzentration ab, eig. Häufigkeit der Zusammenstöße, ist proportional zur Konzentration.

Reaktionsordnung

Die **Ordnung** n_i einer Reaktion in Bezug auf eine Komponente i ist die **Potenz** mit der diese Komponente in das Geschwindigkeitsgesetz eingeht. Folgt aus experimentellen Daten!

Die **Gesamtordnung** **n** einer Reaktion ist die Summe der Ordnungen der einzelnen Komponenten.

Beispiel: Auf Reaktion 1 bezogen:

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B}$$

Gesamtordnung: $n = n_A + n_B$

Reaktionsordnung kann Null, ganzzahlig oder gebrochen sein (\rightarrow Experiment).

Elementarreaktionen

Eine Elementarreaktion ist ein einzelner, nicht weiter unterteilbarer Schritt in einem Reaktionsmechanismus. Elementarreaktionen sind zeitlich aufeinander folgende Teilreaktionen, die zusammen die Gesamtreaktion bilden

Molekularität

Molekularität beschreibt die Anzahl der Reaktionspartner, die in einer Elementarreaktion zusammentreffen.

- Monomolekulare Reaktion
 - einzelnes Molekül schwingt sich auseinander.
 - $A \rightarrow P \Rightarrow \frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A$
 - monomolekulare Reaktion \Rightarrow 1.Ordnung
- Bimolekulare Reaktion
 - zwei Reaktionspartner treffen aufeinander
 - $A + B \rightarrow P \Rightarrow \frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A \cdot c_B$
 - bimolekulare Reaktion \Rightarrow 2.Ordnung

Einheit Geschwindikeitskonstante k

Ordnung	Einheit k
0	$\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$
1	$\frac{1}{\text{s}}$
2	$\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$
3	$\frac{1}{\text{s}} \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)^2$

Uebersicht Reaktionsordnungen

0.Ordnung

Art	Gleichung
Reaktion	$A \rightarrow P$
Differentialform	$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c^0 = k_{eff}$
Integralform	$c_A - c_A^0 = -kt$
$t_{\frac{1}{2}}$	$\tau = \frac{c_A^0}{2k}$

1.Ordnung

Art	Gleichung
Reaktion	$A \rightarrow B$ ($-\frac{dc_A}{dt}$ nicht konstant)
Differentialform	$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c^0$
Integralform	$c_A = c_A^0 \cdot e^{-kt}$
$t_{\frac{1}{2}}$	$\tau = \frac{\ln 2}{k}$

2.Ordnung Fall 1

Art	Gleichung
Reaktion	$A + A \rightarrow B + C$
Differentialform	$-\frac{1}{2} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k c_A^2$
Integralform	$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^0} + 2kt$
$t_{\frac{1}{2}}$	$\tau = \frac{1}{2k c_A^0}$

2.Ordnung Fall 2

Sei $x = [A]_0 - [A]$ und $x \in [0, [A]_0]$, x wird auch als Umsatzvariable bezeichnet. Definiert als ein Mass für den Fortschritt einer gegebenen chemischen Reaktion.

Art	Gleichung
Reaktion	$A + B \rightarrow C$
Differentialform	$-\frac{dc_A}{dt} = k(c_A^0 - x) \cdot (c_B^0 - x)$
Integralform	$\frac{1}{c_A^0 - c_B^0} \cdot \ln \left(\frac{c_B^0 \cdot (c_A^0 - x)}{c_A^0 \cdot (c_B^0 - x)} \right) = kt$

\rightarrow Bestimmung von k durch nicht lineare Regression aus experimentellen x-t Datensätzen.

\rightarrow graphische Analyse der Ratengleichung vs. t.

Geschwindigkeitskonstante k resultiert aus Anstieg der Geraden.

Altersbestimmung C^{14}

Da die Halbwärtszeit von C^{14} bekannt ist und die Reaktion nach 1.Ordnung verläuft, kann k bestimmt werden. $\tau = 5730a$

$$k = \frac{\ln 2}{\tau}$$

Meist ist dann das Verhältnis von c_{14C} zu c_{14C}^0 gegeben. Mit folgender Gleichung kann nach der Zeit gelöst werden.

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{14C}}{c_{14C}^0}$$

Bestimmung der Ordnung durch Plotten

- Plot: $[A]_t(t) \rightarrow$ gerade \Leftrightarrow 0.Ordnung
- Plot: $\ln([A]_t(t)) \rightarrow$ gerade \Leftrightarrow 1.Ordnung
- Plot: $\frac{1}{[A]_t(t)} \rightarrow$ gerade \Leftrightarrow 2.Ordnung

Aus der Steigung der linearisierten Plots folgt die Geschwindigkeitskonstante k.

Arrhenius

Beschreibt die Temperaturabhängigkeit einer irreversiblen chemischen Reaktion:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3)$$

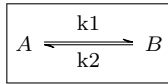
- E_A Aktivierungsenergie
- k_0 präexponentieller Faktor

Gilt nicht immer, meist auf beschränkten Temp. bereich.

Komplexe Reaktionen

Hin- und Rückreaktion

Sei eine Gleichgewichtsreaktion gegeben:



Weiter seien beide Reaktionen 1. Ordnung.
Reaktionsgeschwindigkeit entspricht:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 \cdot c_A + k_2 c_B$$

Im Gleichgewicht gilt:

$$\frac{dc_A}{dt} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{k_1}{k_2} = K = \frac{\overline{c_B}}{\overline{c_A}}$$

Sonderfall nur Edukte bei t=0

Zeitlicher Verlauf von c_A bzw. c_B :

$$c_A = c_A^0 \left(\frac{k_2 + k_1 \cdot e^{-(k_1+k_2)t}}{k_1 + k_2} \right)$$

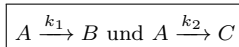
$$c_B = c_A^0 \left(1 - \frac{k_2 + k_1 \cdot e^{-(k_1+k_2)t}}{k_1 + k_2} \right)$$

Lässt man t gegen unendlich laufen stellt sich ein Gleichgewicht ein.

$$\overline{c_A} = \lim_{t \rightarrow \infty} c_A = c_A^0 \left(\frac{k_2}{k_1 + k_2} \right)$$

$$\overline{c_B} = \lim_{t \rightarrow \infty} c_B = c_A^0 \left(1 - \frac{k_2}{k_1 + k_2} \right)$$

Parallelreaktionen



Reaktionsgeschwindigkeit:

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot c_A$$

Integrierte Form:

$$c_A = c_A^0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

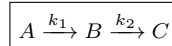
$$c_B = \frac{k_1 c_A^0}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right)$$

$$c_C = \frac{k_2 c_A^0}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right)$$

Der rate determining step ist bei Parallelreaktionen immer der Prozess mit grösster Geschwindigkeitskonstante!

$$\tau = \frac{\ln(0.5)}{(k_1 + k_2)}$$

Folgereaktionen



Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A \quad (4)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B$$

Integrierte Form:

$$c_A = c_A^0 e^{-k_1 t}$$

Nun muss in $\frac{dc_B}{dt}$ das c_A substituiert werden durch die gefundene Lösung.

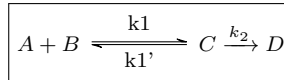
$$c_B = c_A^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad (6)$$

Aus der Massenbalance $c_A^0 = c_A + c_B + c_C$ und c_A, c_B ergibt sich:

$$c_C = c_A^0 \left(1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right) \right) \quad (7)$$

Bei Folgereaktionen bestimmt der langsamste Teilschritt das Endprodukt bzw. ist rate determining.

Konzept Vorgelagertes Gleichgewicht



Annahme: $k_1 \gg k_2$, Hin- und Rückreaktion schneller als Zerfall von C. \rightarrow Unterteilung 2 schritte:

Schritt 1: Gleichgewicht zwischen A,B und C.

$$K = \frac{c_C}{c_A \cdot c_B} = \frac{k_1}{k_1'} \rightarrow c_C = K \cdot c_A \cdot c_B$$

Schritt 2: Zerfall C zu D.

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 \cdot c_C$$

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_1'} \cdot c_A \cdot c_B$$

Konzept Quasistationäres Prinzip

Ein Näherungsverfahren an beispielsweise 5 (Folgereaktionen).

Annahme: $k_2 \gg k_1$, B wird kaum gebildet und reagiert direkt zu C weiter. c_B sei immer sehr klein und praktisch konstant, sodass $\frac{dc_B}{dt} = 0$, wenn $k_2 \gg k_1$. Unter Annahme betrachten wir Gleichung 6 und 7.

Es gilt: $\frac{k_1}{k_2 - k_1} \approx \frac{k_1}{k_2}$; $e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \approx e^{-k_1 t}$, daraus ergibt sich:

$$c_B = \frac{k_1}{k_2} c_A$$

$$c_C = c_A^0 (1 - e^{-k_1 t})$$

Kettenreaktion

Weitere Anwendung des quasistationären Prinzip.

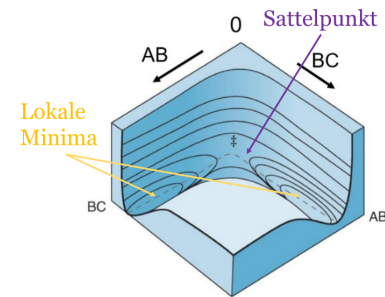
Eine Kettenreaktion ist eine **Folge von Elementarschritten** bestehend aus **Initialschritt**, einer **Reaktionskette** und **Kettenabbruchreaktion**.

Verzweigte Kettenreaktion: mehr als ein Radikal pro Schritt wird gebildet.

Explosion: Falls die Zahl der Kettenträger im Laufe des Prozesses exponentiell steigt (Kettenverzweigung).

Potentialenergieflächen

Die Potentialhyperfläche beschreibt die potentielle Energie eines quantenmechanischen Systems von Atomen in Abhängigkeit von der Geometrie (Bindungslängen, gegebenenfalls auch Bindungs- und Torsionswinkel).



Der **Sattelpunkt** entspricht einem Übergangszustand. Die **Lokalen Minima** entsprechen stabilen Molekülen. Von minimum BC zu minimum AB zu gelangen, wird der Weg mit geringster Aktivierungsenergie bevorzugt, dieser verläuft durch den Sattelpunkt.

Kinetische Gastheorie

Sei ein Gas in einem Quadratischen Behälter mit Kantenlänge a.

Annahme: die Teilchen sind feste Kugeln (elastische Stösse) und haben keine Wechselwirkung zwischen einander.

Druck

Ein Teilchen, dass auf die Wand trifft ändert den Impuls: $\Delta I = 2mv_x$

Impulsaustausch Wand und Zeit: $\Delta I = \frac{m \cdot (v_x)^2}{a} \cdot \Delta t$

Kraft auf Wand: $F = \frac{\Delta I}{\Delta t} = \frac{m \cdot (v_x)^2}{a}$; V für Volumen

Druck: $p_x = \frac{F}{A} = \frac{m \cdot (v_x)^2}{V}$

Für N-Teilchen gilt nun: $p_x = N \cdot \frac{m \cdot (\overline{v_x})^2}{V}$ Auf 3 Dimensionen muss durch Isotropie $\overline{v^2} = 3 \cdot \overline{v_x^2}$ ein Faktor $\frac{1}{3}$ beachtet werden.

$$p = \frac{1}{3} N \cdot \frac{m \cdot \overline{v^2}}{V}$$

Energie und Temperatur

Translationenergie eines Teilchen: $\epsilon_{trans} = \frac{1}{2} m \bar{v}_x^2$

Für N-Teilchen: $E_{trans} = N \cdot \epsilon_{trans}$

In Kombination mit Idealem Gasgesetz und Druck ergibt sich eine Korrelation zwischen Bewegung und Temperatur.

$$E_{trans} = \frac{3}{2} RT$$

Daraus folgt auch für das thermische Gleichgewicht zweier Gase:

$$\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

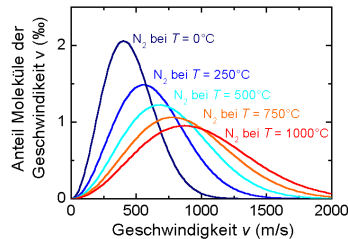
Freiheitsgrade

Atome	Trans.	Rot.	Vibr.
n(linear)	3	2	(3n-5)
n(gewinkelt)	3	3	(3n-6)

Molekulare Geschwindigkeitsverteilung

3D-Verteilung nach Maxwell

$$F(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$



(1) häufigste Geschwindigkeit:

$$v_{max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

(2) Durchschnittsgeschwindigkeit:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

(3) Wurzel mittleren Geschwindigkeitsquadrat:

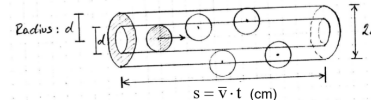
$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Kinetik Gasreaktionen

Alle Antworten hängen damit zusammen, dass Teilchen einen endlichen Durchmesser haben!

Wann stoßen Teilchen mit sich selbst zusammen und wie oft?

Sei ein Teilchen mit einer Geschwindigkeit \bar{v} (cm s^{-1}) unterwegs und sei Teilchendichte $\frac{N}{V}$.



Teilchen stösst mit anderen zusammen die sich in diesem Zylinder befinden.

$$V_{zyl} = \pi d^2 \bar{v} \text{ mit } (t = 1s)$$

Zahl Teilchen darin (Volumen mal Dichte):

$$Z = \pi d^2 s \frac{N}{V}$$

Falls alle anderen Teilchen in Ruhe sind gilt für mittlere Entfernung

$$\lambda' = \frac{1}{\pi d^2} \frac{V}{N}$$

Mittlere Freie Weglänge zwischen zwei Stößen:

Falls sich die anderen Teilchen bewegen:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2} \frac{V}{N}$$

Für ein Ideales Gas erhalten wir, wobei $V = \frac{nRT}{p} = \frac{N}{N_L} \cdot \frac{R \cdot T}{p}$:

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N_L p}$$

Stoßzahl z_{11}

Pro Zeiteinheit stattfindenden Stöße zwischen einem Teilchen und seinen Stoßpartnern. Hier pro cm^3 und pro Sekunde:

$$z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \bar{v} \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

Wahrscheinlichkeitsfaktor γ

Wie viele Zusammenstöße effektiv zu einer Reaktion führen, abhängig von relativen Orientierung, Energieübertragung und Aktivierungsenergie.

$$\gamma = \alpha \exp\left(-\frac{\epsilon_A}{kT}\right)$$

Wobei α den sterischen Faktor beschreibt und $\exp\left(-\frac{\epsilon_A}{kT}\right)$ die Boltzmann-Verteilung wiedergibt.

Reduzierte Masse

$$\mu_{AB} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

Katalyse

Definition

Ein Stoff, der **Geschwindigkeit** einer chemischen Reaktion **erhöht, ohne selbst verbraucht** zu werden und **ohne thermodynamische Gleichgewicht** zu verändern.

Im 3-D Plot bildet ein Katalysator ein neues mehrdimensionales Energieschema (Reaktionsweg.)

Aktivität

Turnover frequency - Zahl der pro Sekunde an katalytischem Zentrum umgesetzten Reaktandenmoleküle:

$$TOF = \frac{\text{Reaktionsrate}}{\# \text{kat. Zentren}}$$

Sinnvoller Reaktionsrate normieren nach Volumen, Masse Oberfläche:

$$r_V = \frac{dn_A}{dt} \cdot \frac{1}{V \text{ oder } W \text{ oder } S}$$

Auch betrachtet wird die sog. Kontaktzeit. Verhältnis der Katalysatormasse (W) zu dem in den Reaktor zugeführten Reaktandenvolumenstrom (F)

$$\text{Kontaktzeit} = \frac{W}{F} (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{h})$$

Selektivität

Bildet v.a. gewünschtes Produkt und verringert Nebenprodukte.

$$S_P = \frac{n_P}{n_{A,0} - n_A} \cdot \frac{|\nu_A|}{\nu_P}$$

Wobei ν für die stöchiometrischen Koeffizienten und n für Menge, P für gewünschtes Produkt und A für die umgesetzten Reaktanden steht.

Umsatz

Die während einer Reaktion umgesetzte Menge des Reaktanden.

$$U_A = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}}$$

Aus Umsatz und Selektivität folgt der Yield A:

$$A_P = U_A \cdot S_P$$

E-Faktor

Beschreibt wie ökonomisch ein Katalysator ist:

$$E = \frac{\text{kg}(\text{Abfall})}{\text{kg}(\text{Produkt})}$$

Und EA (Atom economy) in molekularer Einheit.

Transportmechanismen

Diffusion - Transport in Folge Konzentrationsgradient.

Migration - Bewegung in Folge eines Gradienten im elektrischen Feld.

Konvektion - Bewegung in Folge mechanischer Kräfte.

Fluss J

Menge einer transportierten Eigenschaft, die durch einen gegebenen Querschnitt A in einer gegebenen Zeitspanne transportiert wird.

$$J_i = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn_i}{dt}$$

Der Fluss verläuft gegen **Gradienten** und es ex. ein linearer Zusammenhang.

$$J_i = -\alpha_i \cdot \text{grad}_i$$

Wobei α die Proportionalitätskonstante darstellt (statistisch). Und der Gradient eine Änderung einer gewissen Eigenschaft beschreibt (Konz., Temp., Impuls, Ladung)

Erstes Fick'sches Gesetz

Beschreibt einen Materiefluss.

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

Hierbei ist D_i der Diffusionskoeffizient. Durch die kinetische Gastheorie ergibt sich.

$$D_i = \frac{1}{3} \lambda \bar{c}$$

λ - mittlere freie Weglänge

\bar{c} - mittlere Geschwindigkeit

Zweites Fick'sches Gesetz

Konzentrationsänderung pro Zeit, eine Geschwindigkeit ist proportional dem Konzentrationsgradienten entlang der x-Achse.

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right)$$

Adsorptionsisotherme

Beschreibt die Bedeckung einer Oberfläche als Funktion der Konzentration eines Stoffes. Anstatt Konz. wird oft der Druck genommen. $\left(\frac{n_i}{n_{gesamt}} = \frac{p_i}{p_{gesamt}} \right)$

$$c_A = a \cdot p_A^n$$

c_A - Konzentration adsorbierten Gas

p_A - Partialdruck unter Gleichgewichtsbedingung

a - empirische konstante

n - Bruch zwischen 0 und 1

Langmuir Isotherme

Hat die Eigenschaft, dass bei hohen Drücken die Bedeckung in Sättigung geht, adsorbiert maximal eine Monolage an Molekülen.

$$c_A = \frac{abp_A}{(1 + bp_A)}$$

a & b sind empirische Konstanten. Es wird angenommen:

- Alle Adsorptionsplätze sind equivalent
- Moleküle interagieren nicht
- Adsorption führt maximal zu Monolage

Es wird die Beziehung hergeleitet

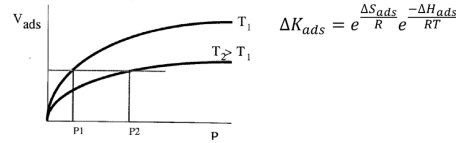
$$\Theta_A = \frac{K_{APA}}{K_{APA} + 1}$$

Wobei Θ die Bedeckung mit A beschreibt, $K_A = \frac{k_1}{k_2}$.

Temperaturabhängigkeit der Isotherme

K_{Ads} ist auch Temperaturabhängig, es gilt: je kälter, desto höher die Bedeckung.

$$\left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta \frac{1}{T}} \right)_{\Theta=const.} = - \frac{\Delta H_{ads}}{R}$$



Isotherme wird flacher mit steigender Temperatur.

Kinetik katalysierter Reaktionen

Sei eine unimolekulare Reaktion gegeben:



Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Umsetzung an Oberfläche ab, dabei wird Produkt schwach adsorbiert. Durch die Bedeckung kann Kinetik beschrieben werden als:

$$r = k\Theta_A = k \cdot \frac{K_{APA}}{K_{APA} + 1}$$

Sonderfälle:

Geringe Oberflächendeckung $K_{APA} \ll 1$: hat zur Folge, dass Reaktion nach 1.Ordnung verläuft.

$$r = rK_{APA}$$

Maximale Oberflächendeckung $K_{APA} \gg 1$: Geschwindigkeitsgesetz 0.Ordnung.

$$r = k = const.$$

Produkt wird merklich adsorbiert:

$$r = k\Theta_A = k \frac{K_{APA}}{K_{APA} + K_{PP} + 1}$$

Auch dazu gibt es wieder Sonderfälle:

Wenn $K_{APA} \ll 1 + K_{PP}$:

$$r = k \frac{K_{APA}}{K_{PP} + 1}$$

Wenn $K_{APA} \gg 1 + K_{PP}$:

$$r = k \frac{K_{APA}}{K_{PP}} = k' \frac{p_A}{p_P}$$

Langmuir Hinshelwood

Adsorbierte Moleküle A und B an benachbarten gleichartigen Zentren in vorgelagertem Gleichgewicht. Desorption von P sehr schnell. Annahme: für Reaktionsrate erste Ordnung in den Bedeckungen.

$$r = k\Theta_A\Theta_B = k \frac{K_A K_{BP} p_A p_B}{(K_{APA} + K_{BP} + 1)^2}$$

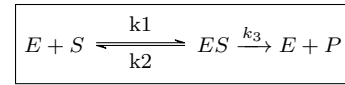
Eley-Rideal

Adsorbierte Moleküle A reagieren mit aus der Gasphase auftretenden Moleküle B. Das Gesetz lautet:

$$r = \Theta_{AP} B = k \frac{K_{AP} p_B}{K_{APA} + 1}$$

Michaelis-Menten Kinetik

Mechanismus



Die Geschwindigkeit v kann durch Michaelis-Menten Gleichung beschrieben werden:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_3 \frac{[E_0][S]}{\frac{k_2 + K_3}{k_1} + [S]} = \frac{v_{max}[S]}{K_M + [S]}$$

mit $v_{max} = k_3[E_0]$ und $K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$

Eigenschaften:

- Bei gegebener Anfangskonzentration $[S]_0$ ist Anfangsgeschwindigkeit der Produktbildung proportional zur Enzymkonzentration $[E]_0$
- Bei gegebenem $[E]_0$ und niedrigen Werten von $[S]_0$ ist v Proportional zu $[S]_0$.
- Bei gegebenem $[E]_0$ und hohen $[S]_0$ wird v unabhängig von $[S]_0$ und erreicht einen Höchstwert, die Maximalgeschwindigkeit v_{max} .

→ Reaktionsordnung ändert sich mit Substratkonzentration:

[S] gering → erste Ordnung

[S] gross → nullte Ordnung

Linewaver-Burk-Plot

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

Schneidung der x-achse entspricht $-\frac{1}{K_M}$, Schneidung der y-achse entspricht $\frac{1}{v_{max}}$. Aus dem Achsenabschnitt kann v_{max} und aus Steigung K_M bestimmt werden. Steigung entspricht $\frac{K_M}{v_{max}}$.
Katalytische Aktivität: $k_{cat} = \frac{v_{max}}{[E_0]} = k_3$

Hemmung

Kompetitive Hemmung: Inhibitor I bindet an aktive Position und verhindert Bindung des Substrats. Die Steigung verändert sich.

Unkompetitive Hemmung: Inhibitor wirkt allosterisch, Bindung erfolgt nur wenn Substrat bereits gebunden. Achsenabschnitt verschiebt sich.

Nicht Kompetitive Inhibierung: Inhibitor wirkt allosterisch, verhindert das Substrat sich an dem aktiven Zentrum anlagert. Achsenabschnitt und Steigung verändern sich.