

## KINETIK

Die Kinetik beschäftigt sich mit der Dauer einer chemischen Reaktion und mit dem Reaktionsmechanismus

### Grundlagen

Für Reaktion:  $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$

Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dc_D}{dt}$$

ist kohärente Definition der Reaktionsgeschwindigkeit (gilt für Gesamtreaktion)

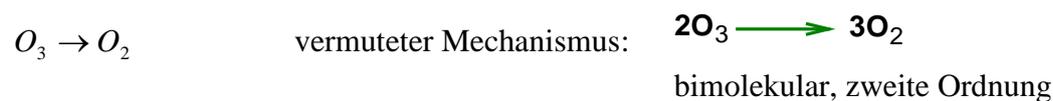
Die Molekularität der Reaktion ist die Summe der an der Produktbildung beteiligten Anzahl an Molekülen:  $\text{Molekularität} = \nu_A + \nu_B$

Experimentell wird für die Reaktionsgeschwindigkeit folgende Beziehung gefunden:

$$v = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B} \quad \text{wobei: } \text{Reaktionsordnung} = n_A + n_B$$

$k$  ist in den einfachsten Fällen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante; in den einfachsten Fällen entspricht die Reaktionsordnung der Molekularität

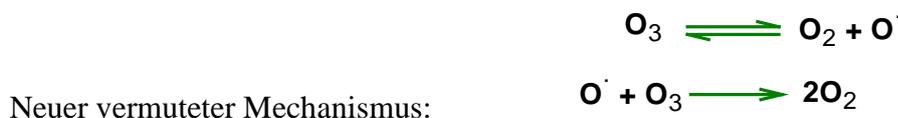
### Beispiel einer komplexen Reaktion: Ozonzerfall



passendes Geschwindigkeitsgesetz:  $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc_{O_3}}{dt} = k \cdot c_{O_3}^2$

Experimentell ermitteltes Geschwindigkeitsgesetz:  $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc_{O_3}}{dt} = k \cdot \frac{c_{O_2}^2}{c_{O_3}}$

$n = n_{O_3} + n_{O_2} = 2 - 1 = 1 \rightarrow$  Reaktion erster Ordnung!  $\rightarrow$  postulierter Mechanismus ist falsch



Zweistufige Reaktion mit schnellem, vorgelagerten GG, gefolgt von Geschwindigkeitsbestimmendem Schritt, sodass eine hohe  $O_2$  Konzentration die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit verringert;

Gleichgewichtsreaktion:  $K = \frac{c_{O_2} \cdot c_O}{c_{O_2}} \rightarrow c_O = K \cdot \frac{c_{O_2}}{c_{O_2}}$

Comitted step:  $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc_{O_3}}{dt} = K' \cdot c_O \cdot c_{O_3}$

Insgesamt folgt:  $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc_{O_3}}{dt} = K' \cdot K \cdot \frac{c_{O_2}}{c_{O_2}} \cdot c_{O_3} = k \cdot \frac{c_{O_2}^2}{c_{O_2}}$  q.e.d.

→  $k$  ist nicht die Geschwindigkeitskonstante und die Molekularität der Reaktion entspricht hier nicht der Reaktionsordnung; Die Reaktionsordnung von  $O_2$  ist sogar negativ!

Der neue vermutete Mechanismus ist möglicherweise korrekt; es könnten allerdings auch andere Mechanismen zum beobachteten Geschwindigkeitsgesetz führen

### Definition der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k$

Die **mittlere Lebensdauer** eines Teilchens während einer Reaktion hängt mit  $k$  direkt zusammen; Die Einführung von  $\tau$  und  $\tau_{1/2}$  sei hier am Beispiel der monomolekularen Reaktion gezeigt

$\tau = \frac{1}{c_0} \cdot \int_0^\infty c(t) dt$  für eine monomolekulare Reaktion mit  $c(t) = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$  folgt:

$$\tau = \frac{1}{c_0} \cdot \int_0^\infty c_0 \cdot e^{-k \cdot t} dt \Leftrightarrow \tau = \int_0^\infty e^{-k \cdot t} dt \Leftrightarrow \tau = -\frac{1}{k} \cdot e^{-k \cdot t} \Big|_0^\infty \Leftrightarrow$$

$$\tau = \left( -\frac{1}{k} \cdot e^{-k \cdot \infty} \right) - \left( -\frac{1}{k} \cdot e^{-k \cdot 0} \right) \Leftrightarrow \tau = \frac{1}{k}$$

Die **Halbwertszeit** einer monomolekularen Reaktion:

$$c(t) = c_0 \cdot e^{-k \cdot t} \rightarrow \frac{c_0}{2} = c_0 \cdot e^{-k \cdot \tau_{1/2}} \Leftrightarrow \ln \frac{1}{2} = -k \cdot \tau_{1/2} \rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

### Integration kinetischer Größen

#### Reaktion nullter Ordnung

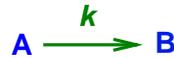
Dieser Spezialfall beschreibt eine Reaktion, die nicht von der Konzentration der Edukte abhängt; für eine solche Reaktion gilt:

$v = -\frac{dc_A}{dt} = k$  es ergibt sich nach Integration:  $c_A^0 - c_A = kt$

$$\rightarrow c_A(t) = c_A^0 - kt$$

Solche Fälle treten z.B. in biologischen Systemen auf; dort sind einige Reaktanden innerhalb der Zelle zu jeder Zeit konstant (Bsp. ATP)

### Monomolekulare Reaktion



Geschwindigkeitsgesetz:  $v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A$   $c_A = c$

→ Differentialgleichung:  $\frac{dc}{dt} = -k \cdot c$

Trennung der Variablen:  $\frac{dc}{c} = -k \cdot dt \Leftrightarrow \int \frac{dc}{c} = -k \cdot \int dt$

Integrieren:  $\ln c = -k \cdot t + b$

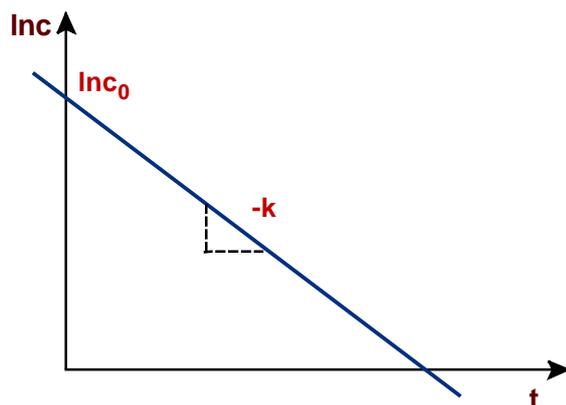
Anfangsbedingungen zur Berechnung der Integrationskonstanten b:

$c(t=0) = c_0 \rightarrow \ln c_0 = b$

Einsetzen:  $\ln c = -k \cdot t + \ln c_0$

Umformen nach c:  $c(t) = e^{-k \cdot t + \ln c_0} \Leftrightarrow c(t) = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$

Für monomolekulare Reaktion resultiert eine Gerade bei folgender Auftragung:



### Bimolekulare Reaktion



Es liegt eine stöchiometrische Kopplung von A und B vor, weshalb sich eine **Umsatzvariable** x definieren lässt:

$c_A(t) = c_A^0 - x(t)$   $c_B(t) = c_B^0 - x(t)$

Differentialgleichung: 
$$\frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A \cdot c_B$$

Umsatzvariable einbauen: 
$$\frac{d(c_A^0 - x)}{dt} = -k \cdot (c_A^0 - x) \cdot (c_B^0 - x)$$

$$\Leftrightarrow \frac{dc_A^0}{dt} - \frac{dx}{dt} = -k \cdot (c_A^0 - x) \cdot (c_B^0 - x) \quad \Leftrightarrow \frac{dx}{dt} = k \cdot (c_A^0 - x) \cdot (c_B^0 - x)$$

Trennung der Variablen: 
$$\frac{dx}{(c_A^0 - x) \cdot (c_B^0 - x)} = k \cdot dt \quad \Leftrightarrow \quad \int \frac{dx}{(c_A^0 - x) \cdot (c_B^0 - x)} = \int k \cdot dt$$

Betrachtung der linken Seite:

Integration über **Partialbruchzerlegung**:  $\frac{1}{(c_A^0 - x) \cdot (c_B^0 - x)}$  ist nicht integrierbar

$\rightarrow \frac{1}{(c_A^0 - x)} - \frac{1}{(c_B^0 - x)}$  ist integrierbar

Äquivalente Umformungen, sodass  $\frac{1}{(c_A^0 - x) \cdot (c_B^0 - x)} = \text{Konst} \cdot \left( \frac{1}{(c_A^0 - x)} - \frac{1}{(c_B^0 - x)} \right)$

$$\frac{1}{(c_A^0 - x)} - \frac{1}{(c_B^0 - x)} = \frac{(c_B^0 - x)}{(c_A^0 - x)(c_B^0 - x)} - \frac{(c_A^0 - x)}{(c_B^0 - x)(c_A^0 - x)} = \frac{(c_B^0 - x) - (c_A^0 - x)}{(c_B^0 - x)(c_A^0 - x)}$$

$$= \frac{c_B^0 - c_A^0}{(c_B^0 - x)(c_A^0 - x)} \quad \rightarrow \quad \text{Konst} = \frac{1}{c_B^0 - c_A^0}$$

$$\rightarrow \int \frac{dx}{(c_A^0 - x) \cdot (c_B^0 - x)} = \frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \cdot \int \frac{1}{(c_A^0 - x)} - \frac{1}{(c_B^0 - x)} dx$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \cdot \int \frac{1}{(c_A^0 - x)} dx - \frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \cdot \int \frac{1}{(c_B^0 - x)} dx$$

Integration durch **Substitution**:  $c_A^0 - x = y \rightarrow \frac{dy}{dx} = -1$  und  $\int \frac{1}{y} dy = \ln y$

$$\int \frac{1}{(c_A^0 - x)} dx = \int \frac{1}{y} dx \cdot \left( \frac{dy}{dx} \right) = \int -\frac{1}{y} dy = -\ln y = -\ln(c_A^0 - x)$$

$$\rightarrow \frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \cdot \int \frac{1}{(c_A^0 - x)} dx - \frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \cdot \int \frac{1}{(c_B^0 - x)} dx$$

$$= \frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \cdot (-1 \cdot \ln(c_A^0 - x) + m) - \frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \cdot (-1 \cdot \ln(c_B^0 - x) + n)$$

Anfangsbedingungen:  $x(t=0) = 0 \quad \rightarrow \quad m = \ln c_A^0 \quad \text{und} \quad n = \ln c_B^0$

Einsetzen: 
$$= \frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \cdot (-1 \cdot \ln(c_A^0 - x) + \ln c_A^0) - \frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \cdot (-1 \cdot \ln(c_B^0 - x) + \ln c_B^0)$$

Umsatzvariable wieder aus der Gleichung entfernen; Gleichung vereinfachen

$$= \frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \cdot (-\ln(c_A) + \ln c_A^0) - \frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \cdot (-\ln(c_B) + \ln c_B^0)$$

$$= \frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \cdot (-\ln(c_A) + \ln c_A^0 + \ln(c_B) - \ln c_B^0)$$

$$= \frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \cdot \ln \frac{c_A^0 \cdot c_B}{c_A \cdot c_B^0} \quad \rightarrow \quad \boxed{\frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \cdot \ln \frac{c_A^0 \cdot c_B}{c_A \cdot c_B^0} = k \cdot t}$$

**Sonderfall 1:**  $c_B^0 \gg c_A^0 \quad \rightarrow \quad c_B(t) \approx c_B^0 \quad \text{z.B. für Enzymkinetik}$

$$\rightarrow \frac{1}{c_B^0} \cdot \ln \frac{c_A^0 \cdot c_B^0}{c_A \cdot c_B^0} = k \cdot t \quad \Leftrightarrow \quad \ln \frac{c_A^0}{c_A} = c_B^0 \cdot k \cdot t$$

$$\Leftrightarrow \frac{c_A^0}{c_A} = e^{c_B^0 \cdot k \cdot t} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{c_A}{c_A^0} = e^{-c_B^0 \cdot k \cdot t} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{c_A(t) = c_A^0 \cdot e^{-c_B^0 \cdot k \cdot t} = c_A^0 \cdot e^{-k' \cdot t}}$$

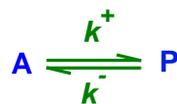
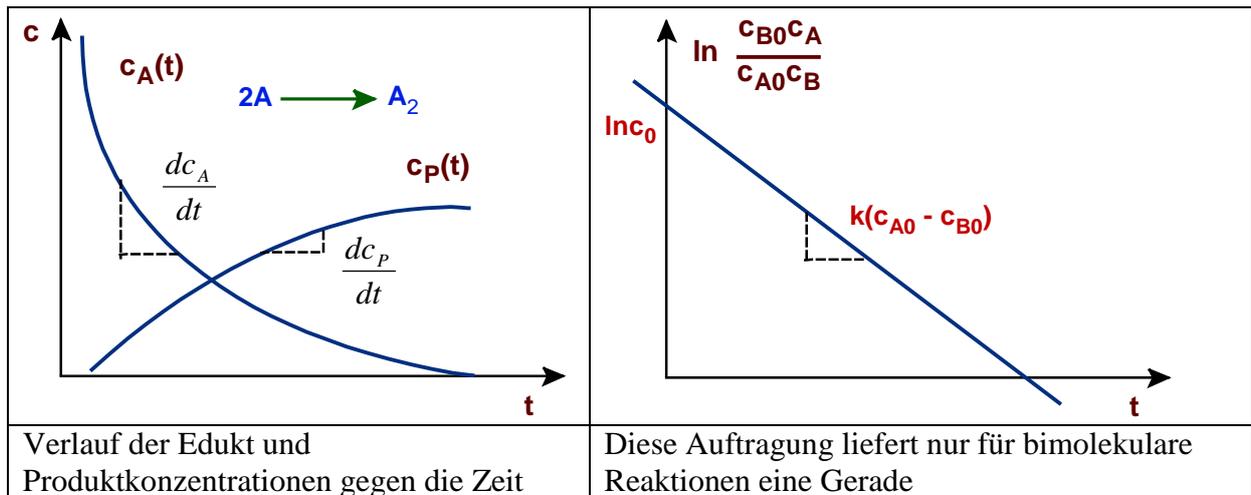
Für diesen Sonderfall verhält sich die bimolekulare Reaktion wie eine monomolekulare, allerdings mit einer neuen Geschwindigkeitskonstanten  $k' = c_B^0 \cdot k$ ; Man spricht von einer **Reaktion pseudo erster Ordnung**

**Sonderfall 2:**  $c_B^0 = c_A^0 = c_0 \quad \rightarrow \quad c_B = c_A = c$

Kinetischer Ansatz:  $2A \xrightarrow{k} P$  mit  $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc}{dt} = k \cdot c^2$

Integrieren: 
$$\frac{dc}{dt} = -2k \cdot c^2 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dc}{c^2} = -2k dt \quad \Leftrightarrow \quad \int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = -2k \int_0^t dt$$

$$\Leftrightarrow -\frac{1}{c} - \left(-\frac{1}{c_0}\right) = -2kt \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = 2kt}$$



### reversible Reaktionen

A und P sind stöchiometrisch gekoppelt:

$$c_A(t) = c_A^0 - x(t) \quad c_P(t) = c_P^0 + x(t)$$

Differentialgleichung: 
$$\frac{dc_A}{dt} = -k^+ \cdot c_A + k^- \cdot c_P$$

Umsatzvariable einbauen: 
$$\frac{dx}{dt} = k^+ \cdot (c_A^0 - x) - k^- \cdot (c_P^0 + x)$$

Trennung der Variablen: 
$$\frac{dx}{dt} = k^+ c_A^0 - k^+ x - k^- c_P^0 - k^- x$$

$$\Leftrightarrow k^+ x + k^- x + \frac{dx}{dt} = k^+ c_A^0 - k^- c_P^0 \Leftrightarrow \mathbf{I} \quad x(k^+ + k^-) + \frac{dx}{dt} = k^+ c_A^0 - k^- c_P^0$$

Es handelt sich um eine **inhomogene Differentialgleichung**, die nicht direkt integriert werden kann; deshalb wird der inhomogene Teil  $k^+ c_A^0 - k^- c_P^0 = a = 0$  gesetzt und die homogene Differentialgleichung gelöst:

$$x(k^+ + k^-) + \frac{dx}{dt} = 0$$

Trennung der Variablen: 
$$x(k^+ + k^-) = -\frac{dx}{dt} \Leftrightarrow (k^+ + k^-) dt = -\frac{dx}{x}$$

Integration: 
$$\int (k^+ + k^-) dt = \int -\frac{dx}{x} \Leftrightarrow (k^+ + k^-) t = -\ln x + c$$

Auflösung nach x:  $-(k^+ + k^-)t + c = \ln x \Leftrightarrow x = e^{-(k^+ + k^-)t + c} = e^{-(k^+ + k^-)t} \cdot e^c$

Nun folgt die **Variation der Konstanten**, indem  $e^c = K(t)$  gesetzt wird

→ **II**  $x = e^{-(k^+ + k^-)t} \cdot K(t)$

Nun wird die Funktion x mittels Produktregel abgeleitet:

**III**  $\frac{dx}{dt} = K(t) \cdot (-(k^+ + k^-)) \cdot e^{-(k^+ + k^-)t} + K'(t) \cdot e^{-(k^+ + k^-)t}$

II und III wird nun in Gleichung I eingesetzt, um den inhomogenen Teil a wieder in die Rechnung einzubinden

$$x(k^+ + k^-) + \frac{dx}{dt} = k^+ c_A^0 - k^- c_P^0$$

$$\Leftrightarrow \left( e^{-(k^+ + k^-)t} \cdot K(t) \right) \cdot (k^+ + k^-) + \left( K(t) \cdot (-(k^+ + k^-)) \cdot e^{-(k^+ + k^-)t} + K'(t) \cdot e^{-(k^+ + k^-)t} \right) = k^+ c_A^0 - k^- c_P^0$$

Nach Ausmultiplizieren sieht man: es kürzt sich ne Menge weg

$$k^+ \cdot e^{-(k^+ + k^-)t} \cdot K(t) + k^- \cdot e^{-(k^+ + k^-)t} \cdot K(t)$$

$$- k^+ \cdot e^{-(k^+ + k^-)t} \cdot K(t) - k^- \cdot e^{-(k^+ + k^-)t} \cdot K(t) + K'(t) \cdot e^{-(k^+ + k^-)t} = k^+ c_A^0 - k^- c_P^0$$

$$\Leftrightarrow K'(t) \cdot e^{-(k^+ + k^-)t} = k^+ c_A^0 - k^- c_P^0$$

Umformen nach K'(t):  $K'(t) = \frac{k^+ c_A^0 - k^- c_P^0}{e^{-(k^+ + k^-)t}} = (k^+ c_A^0 - k^- c_P^0) \cdot e^{(k^+ + k^-)t}$

Diese Gleichung kann nun integriert werden:

$$K(t) = (k^+ c_A^0 - k^- c_P^0) \cdot \int e^{(k^+ + k^-)t} dt \Leftrightarrow \mathbf{IV} \quad K(t) = \frac{(k^+ c_A^0 - k^- c_P^0)}{(k^+ + k^-)} \cdot e^{(k^+ + k^-)t} + c$$

IV wird nun in II eingesetzt:

$$x = e^{-(k^+ + k^-)t} \cdot K(t) \Leftrightarrow x = e^{-(k^+ + k^-)t} \cdot \left( \frac{(k^+ c_A^0 - k^- c_P^0)}{(k^+ + k^-)} \cdot e^{(k^+ + k^-)t} + c \right)$$

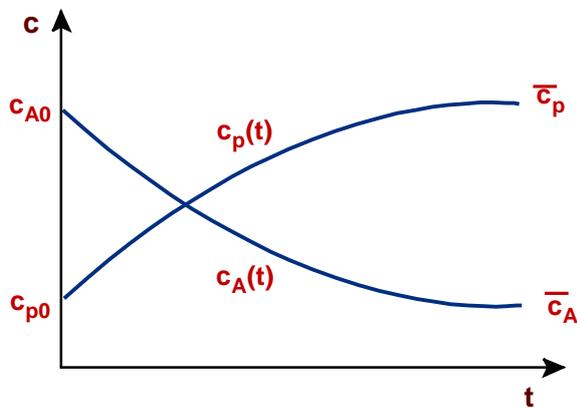
Ausmultiplizieren und Kürzen: **V**  $x = \frac{(k^+ c_A^0 - k^- c_P^0)}{(k^+ + k^-)} + c \cdot e^{-(k^+ + k^-)t}$

Anfangsbedingungen:  $x(t=0) = 0 \quad \rightarrow \quad c = -\frac{(k^+ c_A^0 - k^- c_P^0)}{(k^+ + k^-)}$

Einsetzen in V:  $x = \frac{(k^+ c_A^0 - k^- c_P^0)}{(k^+ + k^-)} - \frac{(k^+ c_A^0 - k^- c_P^0)}{(k^+ + k^-)} \cdot e^{-(k^+ + k^-)t}$

Vereinfachen:  $x(t) = \frac{(k^+ c_A^0 - k^- c_P^0)}{(k^+ + k^-)} \cdot (1 - e^{-(k^+ + k^-)t})$

$\rightarrow \quad c_A = \frac{k^- + k^+ \cdot e^{-(k^+ + k^-)t}}{(k^+ + k^-)} \cdot (c_A^0 + c_P^0)$



Gleichgewichtswerte für  $t \rightarrow \infty$ :

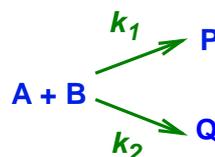
$\bar{c}_A = \frac{k^-}{k^+ + k^-} \cdot (c_A^0 + c_P^0)$

$\bar{c}_P = \frac{k^+}{k^+ + k^-} \cdot (c_A^0 + c_P^0)$

Die kinetische Formulierung des Massenwirkungsgesetzes:

$K = \frac{\bar{c}_P}{\bar{c}_A} = \frac{k^+}{k^-}$

Nebenreaktionen:



Analog zur bimolekularen Reaktion, wobei  $k = k_1 + k_2$ :

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot (c_A^0 - x) \cdot (c_B^0 - x)$$

Folgereaktionen:



Aufstellung der Differentialgleichungen:

$$\text{I } \frac{dc_A}{dt} = -c_A \cdot k_1 \quad \text{II } \frac{dc_B}{dt} = -c_B \cdot k_2 + c_A \cdot k_1 \quad \text{III } \frac{dc_C}{dt} = c_B \cdot k_2$$

Integration von I liefert:

$$c_A = c_A^0 \cdot e^{-k_1 t} \quad \text{IV}$$

Einsetzen von IV in II:

$$\frac{dc_B}{dt} = -c_B \cdot k_2 + c_A^0 \cdot e^{-k_1 t} \cdot k_1$$

Lösung der inhomogenen Differentialgleichung liefert:

$$c_B = \frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \text{V}$$

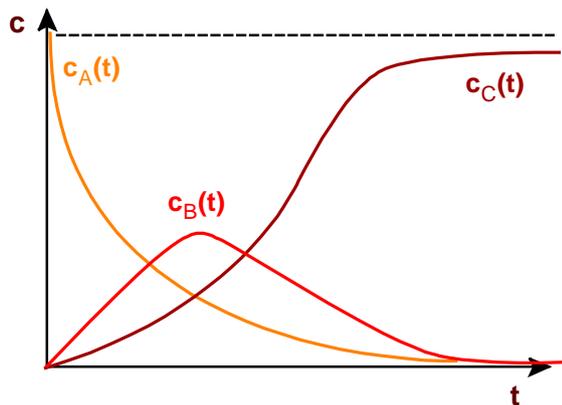
Zu Beginn soll  $c_B^0 = 0$  und  $c_C^0 = 0$  sein, weshalb gilt:

$$c_A^0 = c_A + c_B + c_C$$

$$\rightarrow c_C = c_A^0 - c_A - c_B \quad \text{VI}$$

Einsetzen von IV und V in VI:

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



### Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen

Eine biochemische oder chemische Reaktion wird um den Faktor 2 bis 4 beschleunigt wenn sich die Temperatur um  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  erhöht; dieser Faktor entspricht dem  $Q_{10}$  Wert der Reaktion

$$Q_{10} = \frac{v_1 \cdot (T_0 + 10)}{v_0 \cdot T_0}$$

Für die Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen gilt das empirische **Arrhenius Gesetz**:

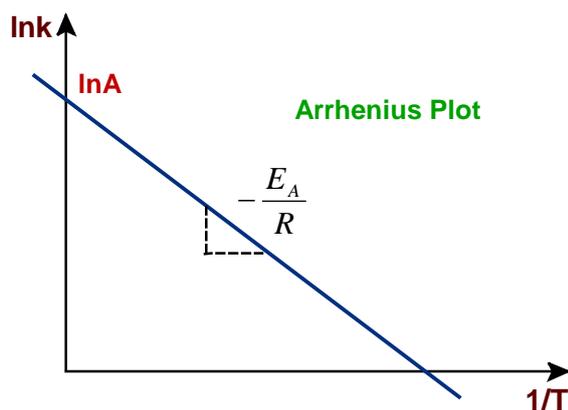
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

hier ist A der präexponentielle Faktor und  $E_A$  die Aktivierungsenergie; k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

→ A ist nur sehr schwach Temperaturabhängig und kann für eine bestimmte Reaktion als Konstante angesehen werden; Berechnung von A siehe 1. Stoßtheorie ( $A \sim \sqrt{T}$ ) → liefert Zusammenhang mit der Anzahl der Stöße und 2. Theorie des Übergangszustandes ( $A \sim T$ ) → liefert Zusammenhang mit Entropie

**Arrhenius Diagramm:**  $\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$

Auftragung:  $1/T$  vs.  $\ln k$  (Die Aktivierungsenergie kann aus der Steigung bestimmt werden)



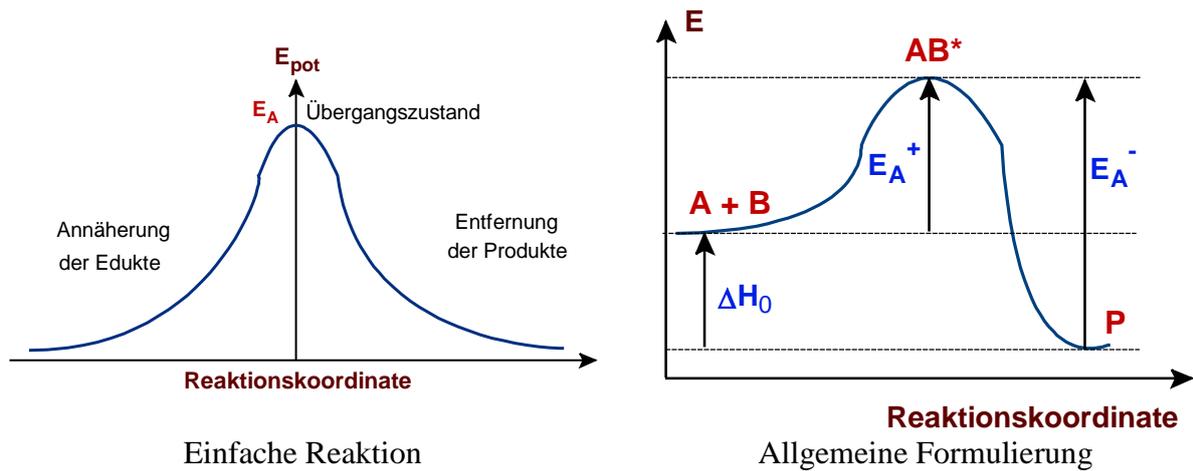
**Definition: Aktivierungsenergie**

In einem Volumen von  $1\text{cm}^3$  befinden sich  $10^{19}$  Teilchen; es finden  $10^{28}$  Stöße pro Sekunde statt; wenn jeder Stoß zu einer Reaktion führen würde, wäre die Reaktion nach  $10^{-9}$  Sekunden beendet; aber: nicht jeder Stoß ist erfolgreich; ein erfolgreicher Stoß benötigt mindestens eine bestimmte kinetische Energie; dies ist die Aktivierungsenergie

→ wenn sich die Teilchen mit einer bestimmten kinetischen Energie annähern, kommen sie schließlich so nahe, dass sich ihre Elektronenhüllen abstoßen; die kinetische Energie wird in potentielle Energie umgewandelt; wenn beide Teilchen praktisch ineinander verschmolzen sind, resultiert das Maximum der potentiellen Energie; hier findet die Reaktion statt; anschließend wandelt sich die potentielle Energie wieder in kinetische um, wobei sich die Produkte voneinander entfernen;

Eine Reaktion findet also statt wenn:  $E_{kin} \geq E_{pot} = E_A$

Der Zustand der Teilchen, wenn die potentielle Energie ihr maximum erreicht hat, wird als **Übergangszustand** bezeichnet



**Vergleich: Thermodynamische und kinetische Beschreibung des Gleichgewichts:**

Thermodynamisch: 
$$K = e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H_0}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_0}{R}}$$

Kinetisch: 
$$K = \frac{k^+}{k^-} = \frac{A^+}{A^-} \cdot e^{-\frac{E_A^+ - E_A^-}{RT}} \quad \rightarrow \quad \Delta H_0 = E_A^+ - E_A^-$$

**Gasreaktion: Stoßtheorie**

Es wurde festgestellt, dass jeder Stoß mit  $E_{kin} \geq E_A$  zur Bildung des Produkts führt; nun soll die Anzahl der Stöße  $Z$  berechnet werden:

$$Z_{erfolgreich} = Z_{Gesamt} \cdot Q \cdot P$$

$Q$  entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass  $E_{kin} \geq E_A$

$P$  ist ein sterischer Faktor (Einfluss der lokalen Geometrie); er kann nur empirisch bestimmt werden und ist immer kleiner als 1

**A.) Berechnung von Q**

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen die Energie  $E$  besitzt, also das Niveau  $N$  mit dieser Energie besetzt ist genau  $N/N_{Ges}$

Die thermische Energie liegt bei  $k_B T = 3 kJ / mol$ ,

während die Aktivierungsenergie bei ca.  $E_A = 50 kJ / mol$

→  $N \ll N_0$  (Da bei Raumtemperatur die meisten Teilchen im Zustand  $N_0$  sind) es lässt sich folgende Vereinfachung machen:

$$Q = \frac{N}{N_{Ges}} = \frac{N}{N_0}$$

Betrachtet werden muss nun die Boltzmann Verteilung:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{E}{k_B \cdot T}}$$

Beachtet man, dass sich die Aktivierungsenergie auf ein mol bezieht (man muss Boltzmannkonstante durch Gaskonstante ersetzen), so ergibt sich für Q nach Erweiterung des Bruchs mit  $N_L$

$$Q = e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

$$E_A = N_L \cdot E \text{ [J/mol]}$$

$$R = N_L \cdot k_B \text{ [J/Kmol]}$$

## B.) Berechnung der Stoßzahl Z

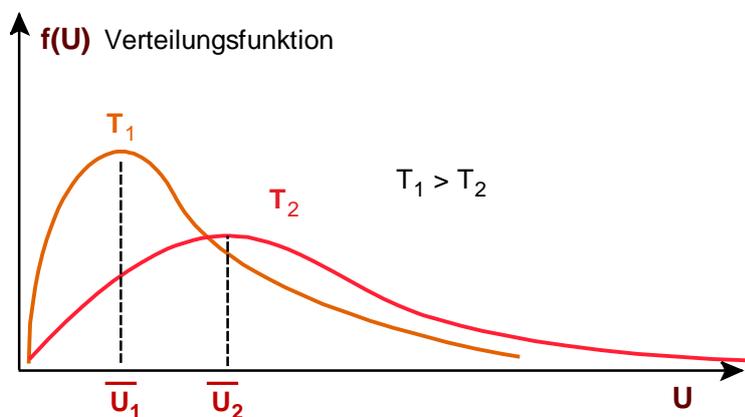
Hierzu wird zunächst die Annahme  $m_A \ll m_B$  gemacht, weshalb sich B näherungsweise in Ruhe befindet; somit bewegt sich lediglich A mit einer Geschwindigkeit von  $V = \bar{U} \cdot \Delta t$ , wobei  $\bar{U}$  die mittlere Geschwindigkeit im Zeitraum  $\Delta t$  ist; so ergibt sich die Anzahl der Stöße mit:

$$Z = \frac{\bar{U} \cdot \Delta t}{\lambda} \cdot N_A$$

Wobei  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge und  $N_A$  die Anzahl der Teilchen A sind

Die **mittlere Geschwindigkeit** kann innerhalb der kinetischen Gastheorie exakt gelöst werden; es ergibt sich:

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT}{N_L m_A}}$$



über eine Näherung kommt man sehr gut an die exakte Lösung heran: die kinetische Energie aller Teilchen muss gleich der thermischen Energie sein, weshalb gilt:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_A \bar{U}^2 = k_B T \quad \rightarrow \quad \bar{U} = \sqrt{2 \cdot \frac{RT}{N_L m_A}}$$

Die **mittlere freie Weglänge** ist genau die lineare Strecke, die ein Teilchen A zwischen zwei Stößen mit dem Teilchen B zurückgelegt hat; dabei bewegt sich das Teilchen A innerhalb des Zylinder-Volumens:

$$V = \pi (r_A + r_B)^2 \cdot \lambda$$

Innerhalb des Zylindervolumens befindet sich genau 1 Teilchen B: man stelle sich eine Reihe von Zylindern hintereinander vor; pro Zylinder stößt A gegen ein Teilchen B, wodurch seine mittlere freie Weglänge limitiert wird;

$$\frac{N_B}{V} = \frac{1}{\pi (r_A + r_B)^2 \cdot \lambda} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\lambda = \frac{V}{\pi (r_A + r_B)^2 \cdot N_B}}$$

Mit diesen Formeln ergibt sich:

$$Z_{erfolgreich} = Z_{Gesamt} \cdot Q \cdot P = \frac{\bar{U} \cdot \Delta t}{\lambda} \cdot N_A \cdot Q \cdot P$$

$$\boxed{Z_{erfolgreich} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT}{N_L m_A}} \cdot \Delta t \cdot N_A \cdot \frac{\pi (r_A + r_B)^2 \cdot N_B}{V} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot P}$$

### Herleitung des präexponentiellen Faktors A und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k

durch erfolgreiche Stöße resultiert direkt die Abnahme der Menge Moleküle A:

$$\Delta N_A = -Z_{erfolgreich}$$

Umrechnung in Konzentrationsdifferenz: 
$$\Delta c_A = \frac{\Delta N_A}{N_L \cdot V} \Leftrightarrow \Delta c_A = -\frac{Z_{erfolgreich}}{N_L \cdot V}$$

$$\rightarrow \Delta c_A = -\sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT}{N_L m_A}} \cdot \Delta t \cdot \pi (r_A + r_B)^2 \cdot \frac{N_B \cdot N_A}{V^2 \cdot N_L} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot P$$

Da  $\frac{N_B \cdot N_A}{V^2 \cdot N_L} = c_A \cdot c_B$  lässt sich die Gleichung durch erweitern mit  $N_L$  vereinfachen

$$\Delta c_A = -\sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT}{N_L m_A}} \cdot \Delta t \cdot \pi(r_A + r_B)^2 \cdot c_A \cdot c_B \cdot N_L \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot P$$

Es wird  $m_A$  durch die reduzierte Masse  $\mu$  ersetzt und die Funktion durch  $\Delta t$  dividiert, um die Differentialform zu erhalten:

$$\frac{dc_A}{dt} = -\sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT}{N_L \cdot \mu}} \cdot \pi(r_A + r_B)^2 \cdot N_L \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot P \cdot c_A \cdot c_B$$

Es ist klar der Zusammenhang zwischen dieser Gleichung und dem Geschwindigkeitsgesetz einer bimolekularen Reaktion erkennbar:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A \cdot c_B \quad \rightarrow \quad k = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT}{N_L \cdot \mu}} \cdot \pi(r_A + r_B)^2 \cdot N_L \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot P$$

So wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die bimolekulare Gasreaktion berechnet; sie gliedert sich in drei Teile:

Der Präexponentielle Faktor beschreibt den Transport durch das Gas (beschreibt Anzahl der Stöße während der Diffusion; Arrhenius Gleichung basiert also auf der Stoßtheorie)

$$A = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT}{N_L \cdot \mu}} \cdot \pi(r_A + r_B)^2 \cdot N_L$$

Der energetische Anteil ist  $B = e^{-\frac{E_A}{RT}}$  und der Geometrische Anteil ist P, der nur experimentell bestimmbar ist;

### Reaktion in Lösung: Diffusionskontrolliert

Betrachtet wird eine bimolekulare Reaktion, die formal in zwei Schritte zerlegt wird:



Im ersten Schritt müssen die Reaktionspartner sich bis auf den kritischen Abstand

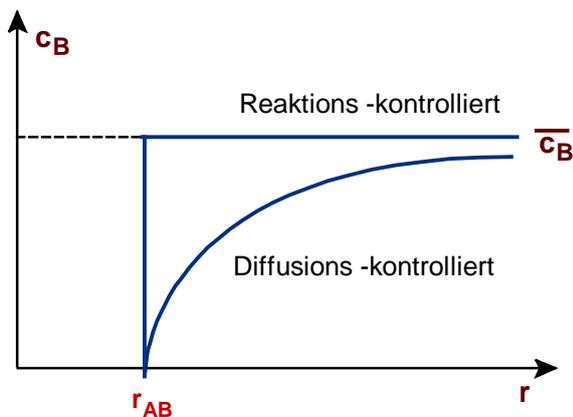
$r_{AB} = r_A + r_B$  annähern, wodurch der zweite Schritt, die Umordnung der Bindungsverhältnisse während der Reaktion eingeleitet wird;

Man unterscheidet zwei Grenzfälle: ist der Transport schneller als die Reaktion, so ist die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend; in Lösung kann es jedoch vorkommen, dass die Reaktion schneller ist, als der Transport; dann ist der Transport geschwindigkeitsbestimmend und man spricht von einer diffusionskontrollierten Reaktion

Im Folgenden wird die diffusionskontrollierte Reaktion betrachtet:

→ Es wird zunächst angenommen, dass sich nur Teilchen B bewegt;

→ Die Konzentration  $c_B$  im Radius  $r$  um das Molekül A ist wesentlich geringer als bei einer nicht diffusionskontrollierten Reaktion;



Wenn ein Teilchen B zufällig einen Koordinatensprung auf den Abstand  $r_{AB}$  macht, so kommt es zur Reaktion, wodurch Teilchen B „verschwindet“; dadurch kommt es zu einer vom Konzentrationsgradienten getriebenen gerichteten Diffusion der Teilchen B zum Teilchen A; Diese Diffusion wird durch den Fluss  $J_B$  im **ersten Fick'schen Gesetz** beschrieben

$$J = -AD \frac{dc}{dr}$$

A ist die Fläche [ $m^2$ ] und D der Diffusionskoeffizient [ $m^2/s$ ]

$dc/dx$  beschreibt den Konzentrationsgradienten [ $mol/m^4$ ]

J ist der Fluss bzw. die Transportgeschwindigkeit des Stoffes

für den dreidimensionalen Fall (Kugeloberfläche des Moleküls:  $A = 4\pi r^2$ ) und angewendet auf das Beispiel folgt:

$$\rightarrow J_B = -4\pi r^2 D_B \frac{dc_B}{dr}$$

Annahme: **quasi stationärer Zustand** (Gradient und somit Fluss werden nach kurzer Zeit konstant)

Trennung der Variablen: 
$$dc_B = -\frac{J_B}{4\pi r^2 D_B} dr \quad \Leftrightarrow \quad \int_0^{c_B^\infty} dc_B = -\frac{J_B}{4\pi D_B} \cdot \int_{r_{AB}}^{\infty} \frac{1}{r^2} dr$$

Integration: 
$$c_B^\infty = \frac{J_B}{4\pi D_B} \cdot \frac{1}{r_{AB}} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{J_B = 4\pi \cdot D_B \cdot c_B^\infty \cdot r_{AB}}$$

$c_B^\infty$  ist die Konzentration der Moleküle B im unendlichen Abstand zum Molekül A; sie entspricht der Konzentration  $c_B$

Berechnet wurde nun der Fluss aller Moleküle B in Richtung eines einzelnen Moleküls A

Um auch die Bewegung der Moleküle A mit zu berücksichtigen muss  $D_B$  ersetzt werden durch  $D_{total} = D_B + D_A$

Die Multiplikation von  $J_B$  mit  $N_A^\infty = N_L \cdot c_A^\infty$  liefert die Reaktionsgeschwindigkeit

$$|J| \cdot N_L \cdot c_A^\infty = \boxed{v = 4\pi \cdot (D_B + D_A) \cdot r_{AB} \cdot N_L \cdot c_A^\infty c_B^\infty}$$

Vergleich mit dem geschwindigkeitsgesetz:  $v = k \cdot c_A \cdot c_B$

$$\rightarrow \boxed{k_{diff} = 4\pi \cdot (D_B + D_A) \cdot r_{AB} \cdot N_L}$$

Marian von Smoluchowski:  $\boxed{k_{diff} \approx 10^{10} M^{-1} s^{-1}}$

### Diffusionskontrollierte Reaktion für geladene Teilchen:

Es gilt hier die Nernst-Planck Gleichung:

$$\boxed{k_{diff}^{Ion} = k_{diff} \cdot \frac{W_{AB}}{k_B T \cdot \left( e^{\frac{W_{AB}}{k_B T}} - 1 \right)}}$$

mit der Wechselwirkung zwischen dem Ion A und B von  $\boxed{W_{AB} = \frac{Z_A Z_B \cdot e_0^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot r_{AB}}}$

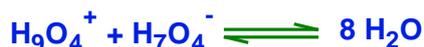
$e = 1,602 \cdot 10^{-19} C$  ist die Elementarladung und  $Z_A$  die Coulombzahl des Ions A

$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$  ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums;  $\epsilon$  ist einheitslos und bezieht

sich auf das entsprechende Medium:  $\epsilon(H_2O) = 77$

Näherungsweise gilt:  $k_{diff}^{Ion} = 2k_{diff}$

→ Die experimentellen Werte für die Assoziationsreaktion von  $H^+$  und  $OH^-$  sind sehr viel größer; Ursache hierfür ist ein anderer Reaktionsmechanismus: die kollidierenden Teilchen sind sehr viel größer:



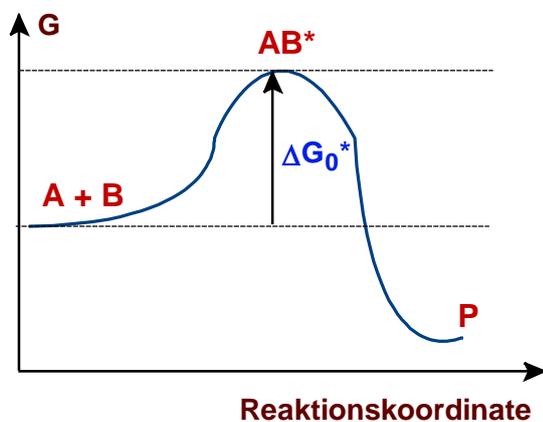
### Theorie des Übergangszustandes

→ Die Stoßtheorie ist streng genommen nur für Gasreaktionen gültig und liefert darüber hinaus keine befriedigende Interpretation im Sinne der Thermodynamik (berücksichtigt nicht die Quantendynamik)

- a.) der geometrische Faktor P ist nur empirisch bestimmbar
- b.) der präexponentielle Faktor A berücksichtigt nicht die Struktur der Teilchen
- c.) der energetische Anteil berücksichtigt nur die kinetische Energie und vernachlässigt Vibration, Rotation, elektronische Anregung; er ist außerdem ebenso nur empirisch bestimmbar

→ Die Theorie des Übergangszustandes berücksichtigt die Quantendynamik und erlaubt die qualitative Berechnung von A und  $E_A$ ; Dazu ist im Prinzip die vollständige Information über die Geometrie und innere Energie der Moleküle notwendig; diese Information kann in der Stabilitätskonstante des Übergangszustandes zusammengefasst werden;

Nach der Theorie des Übergangszustandes verlaufen alle Reaktionen in zwei Schritten:



**Der Übergangszustand:**  $AB^*$  ist der Übergangszustand bzw. der aktivierte Komplex; es handelt sich um den energiereichsten Zustand während des Reaktionsverlaufes, in dem die Umorientierung der Bindungsverhältnisse erfolgt, sodass das Produkt gebildet wird;

Das vorgelagerte thermodynamische Gleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstante  $K^*$  ist schnell, sodass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Zerfall von  $AB^*$  mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k^*$  ist

$$K^* = \frac{c_{AB^*}}{c_A \cdot c_B} = e^{-\frac{\Delta G_0^*}{RT}} \quad \text{mit } \Delta G_0^* = \Delta H_0^* - T\Delta S_0^* \text{ (Aktivierungs-Gibbs Energie)}$$

Geschwindigkeitsgesetz für den Zerfall von  $AB^*$ :  $v = -\frac{dc_{AB^*}}{dt} = k^* \cdot c_{AB^*}$

Geschwindigkeitsgesetz für die bimolekulare Reaktion:  $v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B$

Gleichungen können gleichgesetzt werden:

$$k^* \cdot c_{AB^*} = k \cdot c_A \cdot c_B \quad \Leftrightarrow \quad k = k^* \frac{c_{AB^*}}{c_A \cdot c_B} \quad \rightarrow \quad \boxed{k = k^* \cdot K^*}$$

$$k^* = \frac{k_B \cdot T}{h} = 6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ (bei 300K)}$$

ist der Frequenzfaktor, er lässt sich aus der Quantenmechanik ableiten und ist unabhängig von der speziellen Reaktion:

→ Im Übergangszustand sind Schwingungen angeregt, die schnell zum Produkt führen; Produktbildung nach einer Schwingung;

→ es sind genau die Schwingungen mit der Schwingungsenergie die der thermischen Energie entsprechen angeregt; es gilt also:  $k_B T = h \nu$

woraus sich der Frequenzfaktor ergibt:  $\Leftrightarrow \frac{k_B T}{h} = \nu$

aus den gegebenen Gleichungen ergibt sich direkt die **Henry Eyring Gleichung**:

$$k = k^* \cdot K^* = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_0^*}{RT}}$$

→ aus der Eyring Gleichung ist ersichtlich, dass eine Stabilisierung des Übergangszustandes ( $K^*$  wird größer) auch eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit resultiert!

### Bestimmung von $\Delta H_0^*$ und $\Delta S_0^*$ aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktion:

Aus der Eyring Gleichung folgt:

$$\ln k = \ln \frac{k_B \cdot T}{h} + \frac{\Delta S_0^*}{R} - \frac{\Delta H_0^*}{RT} \quad \Leftrightarrow \quad \ln k = \ln T + \frac{\Delta S_0^*}{R} - \frac{\Delta H_0^*}{RT} + \ln \frac{k_B}{h}$$

Ableitung:  $\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_0^*}{RT^2}$

Aus der Arrhenius Gleichung folgt:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

Ableitung:  $\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E_A}{RT^2}$

Beide Gleichungen beschreiben dieselbe T-Abhängigkeit, weshalb die Steigungen gleich sind:

$$\frac{E_A}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_0^*}{RT^2} \quad \rightarrow \quad \boxed{E_A = RT + \Delta H_0^*}$$

gilt für monomolekulare Reaktionen und Reaktionen in Lösung

$\Delta H_0^* = E_A - RT$  kann in die Eyring Gleichung eingesetzt werden; es ergibt sich:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^*}{R}} \cdot e^{-\frac{E_A - RT}{RT}} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^*}{R}} \cdot e^{1 - \frac{E_A}{RT}} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^*}{R}} \cdot e^1 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Man erhält den Präexponentiellen Faktor aus dem Arrhenius Gesetz:

$$A = \frac{e \cdot k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^*}{R}}$$

→ Über die Eyring Gleichung ist der Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Parametern des Übergangszustandes  $\Delta H_0^*$  und  $\Delta S_0^*$  mit den empirischen Parametern der Arrhenius Gleichung gegeben

Ist die **Aktivierungsentropie** groß, so ist der Übergangszustand sehr ungeordnet, weshalb viele Wege zum Produkt führen; es resultiert eine schnellere Reaktion

Ist die **Aktivierungsenthalpie** groß, so liegt ein großer Potentialberg vor, weshalb die Reaktion langsamer verläuft;

## Technik kinetischer Untersuchungen

Messung der Zeitabhängigkeit von Konzentrationen

→ Klassische Konzentrationsmessung: Volumetrie + Gravimetrie (→ zu langsam)  
Besser: Ausnutzung physikalischer Eigenschaften

- Druckänderung lässt sich bei Reaktionen verfolgen, bei denen sich die Teilchenzahl ändert
- Leitfähigkeitsänderungen lassen sich bei Ionenreaktionen in Lösung beobachten
- Volumenänderungen (Dilatometrie) bei Polymerisationsreaktion von Styrol (Kontraktion 14%)
- Absorptionsänderungen (Lambert Beer)

→ Bei der Messung von Geschwindigkeiten **schneller chemischer Reaktionen** unterscheidet man grundsätzlich 4 Methoden:

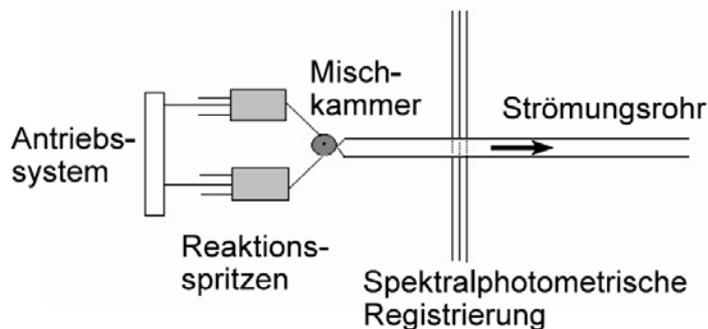
- 1.) Strömungsmethoden (continuous flow, stopped flow)
- 2.) Relaxationsverfahren (Temperatursprung, Drucksprung, Ultraschallabsorption)
- 3.) Bestrahlungsmethoden (Blitzlichtphotolyse, Laserpulsphotolyse, Pikosekundenspektroskopie)
- 4.) Stoßwellenverfahren

### Strömungsmethoden:

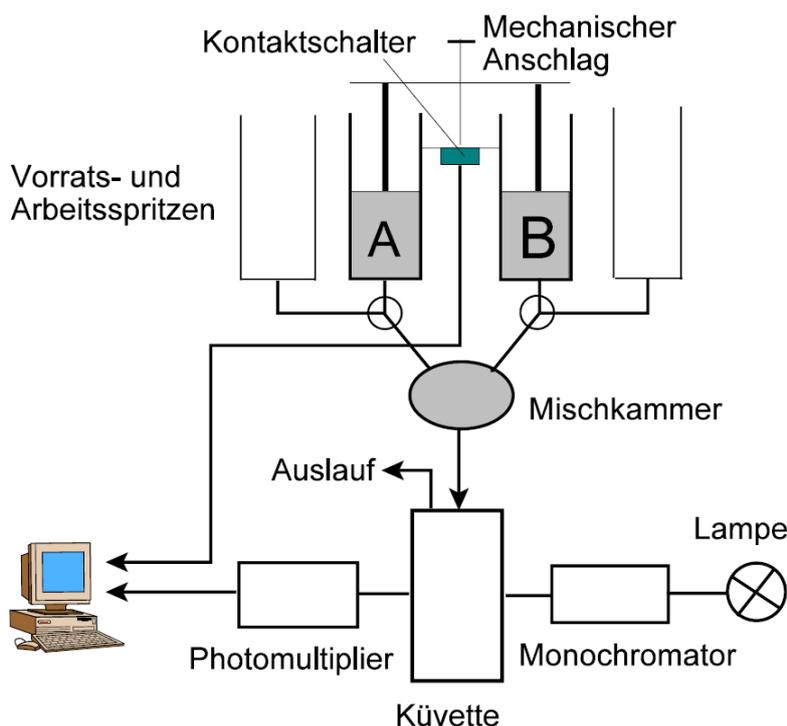
Hier werden die Substanzen, die miteinander reagieren sollen, getrennt vorgelegt und mit einem geeigneten Verfahren gemischt. Nach der Mischung wird – wieder mit einem geeigneten Verfahren – der zeitliche Verlauf einer oder mehrerer Konzentrationen in der Mischung gemessen. Dabei werden zwei Anordnungen unterschieden.

Bei der **Continuous-Flow Methode** werden die Reaktionslösungen mit konstanter Geschwindigkeit in die Mischkammer gedrückt. Nach dem Mischen gelangt die Lösung in ein langsames Strömungsrohr. Die Reaktion läuft, während die gut vermischten Komponenten mit einer Geschwindigkeit von 10m/s durch das Rohr strömen. Der von der Reaktionsmischung im Rohr zurückgelegte Weg ist dann ein Maß für die seit Reaktionsbeginn vergangene Zeit. Die spektralphotometrische Messung an verschiedenen Stellen des Strömungsrohres erlaubt nun die Bestimmung der Zusammensetzung des Gemisches zu

verschiedenen Zeitpunkten nach der Vermischung der Edukte. Vorteilhaft bei dieser Methode ist die Tatsache, dass die Beobachtung auch über längere Zeiträume hinweg möglich ist. Ein Nachteil liegt allerdings im großen Verbrauch an Reaktionslösung, da in der gesamten Apparatur ein kontinuierlicher Fluss herrschen muss.



Die meistangewandte Methode zur Verfolgung schneller Kinetiken in Chemie und Biochemie ist die **Stopped-Flow Methode**. Die beiden miteinander reagierenden Komponenten befinden sich in getrennten Vorrats-spritzen und lassen sich über ein hydraulisches System in die kleineren Arbeitsspritzen überführen. Von dort werden die Reaktionspartner schnell in die Mischkammer und in die Beobachtungsküvette gepresst. Sobald ein mechanischer Anschlag den Kontaktschalter berührt, sind Mischungs- und Strömungsvorgang abgeschlossen. Gleichzeitig wird die Datenerfassung (Computer) gestartet. Der Reaktionsablauf kann anschließend spektralphotometrisch beobachtet werden. Vorgänge, die sich während des Mischens und während des Transports der Lösung in die Messküvette ereignen, können nicht erfasst werden. Diesen nicht erfassbaren Zeitbereich einer Reaktion nennt man Totzeit. Sie ist eine Gerätekonstante und liegt in den meisten Fällen im Bereich einiger Millisekunden. Luftbläschen sind ein weiteres Problem dieser Technik. Sie führen zu Signalschwankungen und müssen im gesamten optischen System sorgfältig vermieden werden. Weil nur eine kleine Probe in der Mischkammer erzeugt wird, ist diese Technik wesentlich ökonomischer und umweltfreundlicher als die Continuous-Flow-Methode.



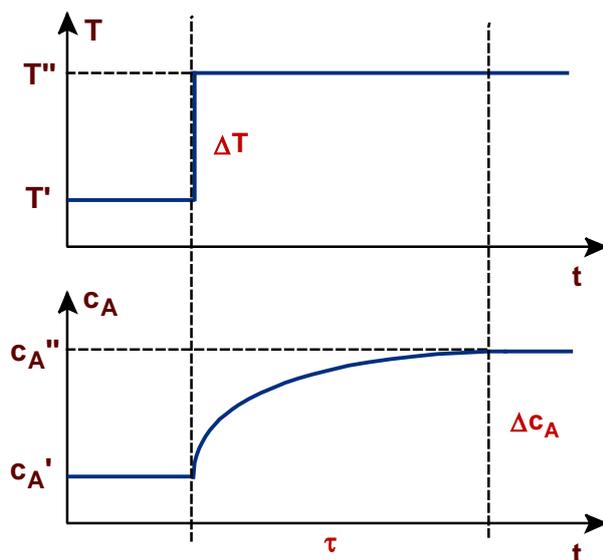
## Bestrahlungsmethode: Flashphotolyse

### Relaxationsmethoden

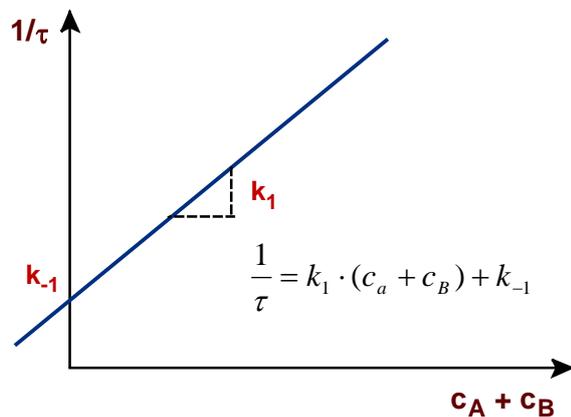
Relaxationsmethoden lassen sich auf Reaktionen im Gleichgewicht anwenden. Sie machen sich die Abhängigkeit des Gleichgewichtszustandes von äußeren Parametern zu nutze. Es wird eine sprunghafte Änderung eines oder mehrerer Parameter induziert und die „Antwort“ des Systems beobachtet.

Methoden mit kleiner Auslenkung: Temperatursprung (über Strom oder Laser), Drucksprung, E-Feld-Sprung

→ Beobachtung erfolgt über optische Spektroskopie oder Leitfähigkeitsmessungen



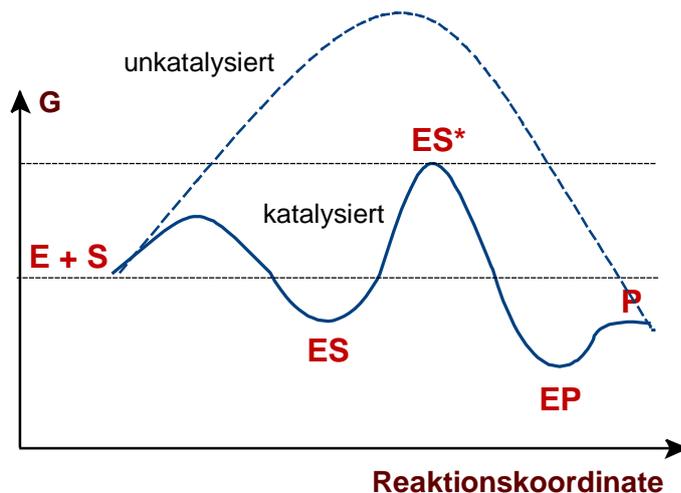
$$\tau = \frac{1}{k_1 \cdot (c_a + c_B) + k_{-1}}$$



## Enzymkinetik

Enzyme setzen die Gibbs-Energie des Übergangszustandes herab und beschleunigen so biochemische Reaktionen; Die Herabsetzung der Gibbs Energie wird ermöglicht, indem der Enzym-Substrat Komplex die gewünschte Reaktion durch bestimmte Orientierung des Substrats und meist Säure-Base-Katalyse oder Polarisierung erleichtert;

Reaktionsmechanismus zum Teil Komplex; häufig verwendeter Mechanismus:



Eigenschaften des ES:

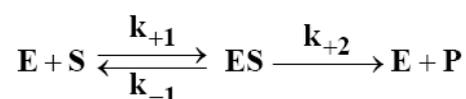
- a.) er gleicht dem Übergangszustand
- b.) ermöglicht Orientierung (Fixierung, Einfrieren produktiver Freiheitsgrade) (Entropie niedriger)
- c.) Deformation der Substratbindungen in Richtung Produkt (Enthalpie niedriger)
- d.) Es befinden sich chemisch aktive Rest im aktiven Zentrum (Enthalpie niedriger)

**Michaelis Menten Kinetik:** Enzymkinetik im quasi stationären Bereich  $\frac{dc_{ES}}{dt} = 0$

Annahmen:

- a.) kleine Enzymkonzentration, sodass sehr viel mehr Substrat vorliegt als Enzyme (Bedingung für quasi-stationarität)
- b.) Lebensdauer des Enzym-Produkt-Komplexes geht gegen 0;
- c.) Enzym und Produkt reagieren nicht zurück zum ES Komplex, da Produkt aus dem GG entzogen wird  $\rightarrow$  biochemische Weiterreaktion und die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion viel höher ist)

Es resultiert das folgende vereinfachte Schema:



Geschwindigkeitsgesetz des Zerfalls von ES:  $\frac{dc_{ES}}{dt} = -k_2 \cdot c_{ES} + k_{+1}c_Ec_S - k_{-1}c_{ES}$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{dc_{ES}}{dt} = -c_{ES}(k_2 + k_{-1}) + k_{+1}(c_E^0 - c_{ES}) \cdot c_S}$$

Da quasi stationarität:  $0 = -c_{ES}(k_2 + k_{-1}) + k_{+1}(c_E^0 - c_{ES}) \cdot c_S$

$$\Leftrightarrow c_{ES} = \frac{k_{+1} \cdot c_E^0 \cdot c_S}{k_2 + k_{-1} + c_S k_{+1}} \quad \Leftrightarrow \boxed{c_{ES} = c_E^0 \cdot \frac{c_S}{\frac{k_2 + k_{-1}}{k_{+1}} + c_S}}$$

Definiere:  $\frac{k_2 + k_{-1}}{k_{+1}} = K_M = \frac{c_{ES}}{c_E \cdot c_S} \quad \rightarrow \quad c_{ES} = c_E^0 \cdot \frac{c_S}{K_M + c_S}$

$K_M$  ist diejenige Substratkonzentration, für die die Halbmaximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht ist, es handelt sich um die Zerfallskonstante des Enzymsubstratkomplexes;

Geschwindigkeitsgesetz der Gesamtreaktion:  $\frac{dc_S}{dt} = -k_2 c_{ES}$

Daraus ergibt sich:  $v = -\frac{dc_S}{dt} = k_2 \cdot c_E^0 \cdot \frac{c_S}{K_M + c_S}$

Die Maximalgeschwindigkeit ist:  $v_{\max} = k_2 \cdot c_E^0 \quad \rightarrow \quad \boxed{v = v_{\max} \cdot \frac{c_S}{K_M + c_S}}$

Grenzfälle:

$c_S \ll K_M \quad \rightarrow \quad v = \frac{v_{\max}}{K_M} \cdot c_S$       Reaktion erster Ordnung

$c_S \gg K_M \quad \rightarrow \quad v = v_{\max}$       Reaktion nullter Ordnung

$c_S = K_M \quad \rightarrow \quad v = \frac{v_{\max}}{2}$       Halbsättigungskonzentration

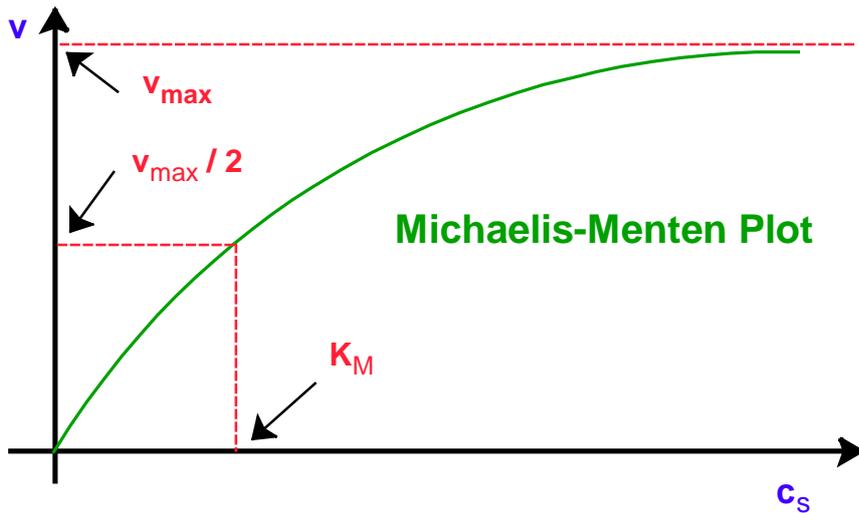
Die Gleichgewichtslage zwischen E+S und ES kennzeichnet die Affinität zum Substrat; Wenn die Substratkonzentration oder die Affinität zum Substrat sehr groß ist, wird die Umsetzung nur noch von ES  $\rightarrow$  E+P bestimmt;

Die Leistungsfähigkeit des Enzyms wird als Wechselzahl (Turnover)  $k_2$  angegeben

$$k_2 = k_{cat} = \frac{\text{maximaler Umsatz}}{c_E^0}$$

$k_2$  ist Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und bestimmt den Zerfall des ES Komplexes; Die Einheit ist  $\text{sek}^{-1}$  (Substratumsatz pro Sekunde)

$$K_S = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[ES]}{[E] \cdot [S]} \quad K_S \text{ ist Bildungskonstante des Enzym-Substrat-Komplexes} \quad K_I = \frac{l_{-1}}{l_1} = \frac{[E] \cdot [I]}{[EJ]} \quad K_I \text{ ist Zerfallskonstante des Enzym-Inhibitor-Komplexes}$$

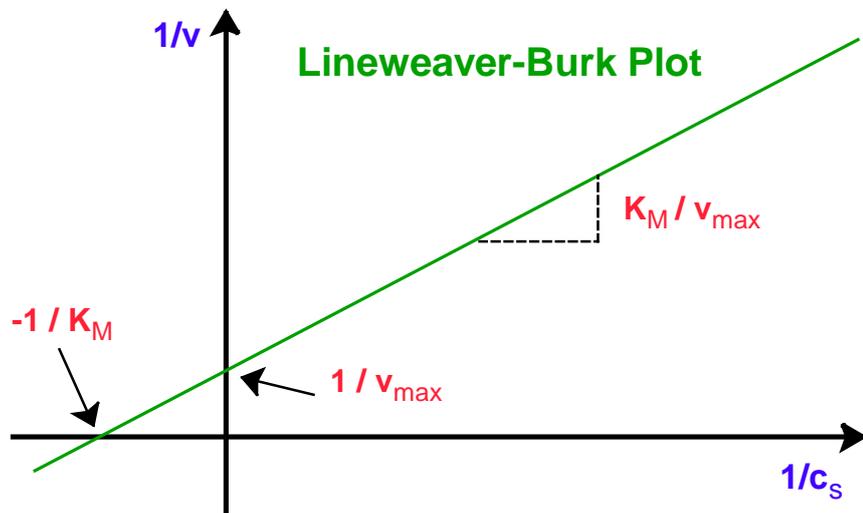


**5.1) lineare Auftragungen**

*Nur Kehrwert*

Doppel-reziproke Darstellung:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{c_S} + \frac{1}{v_{\max}}$$

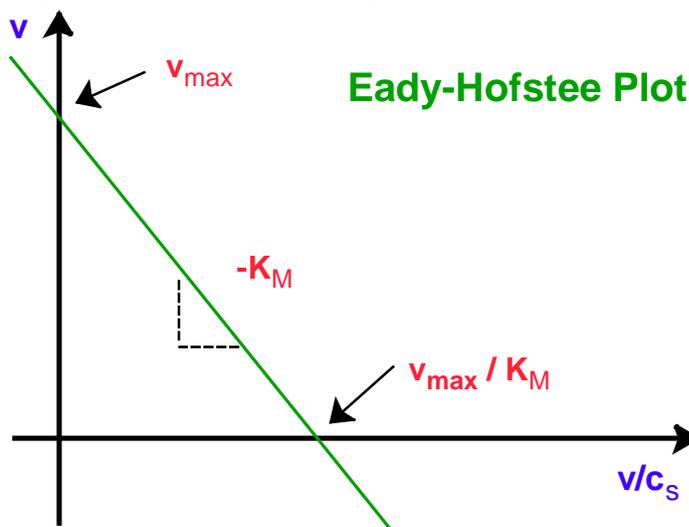


**Nachteile der Lineweaver-Burk Auftragung:** kleine Substratkonzentrationen haben einen großen Fehler; allerdings gilt die quasi stationarität nur bei geringen Konzentrationen;

*Multiplikation mit v und v\_max, umstellen nach v*

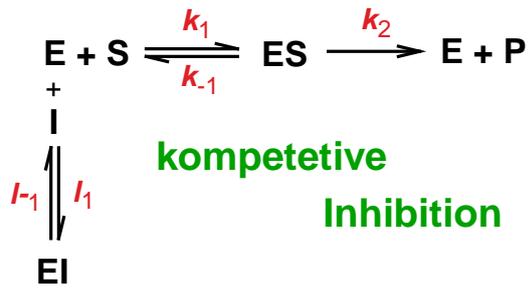
*Halb-reziproke Darstellung:*

$$v = -K_M \cdot \frac{v}{c_S} + v_{\max}$$



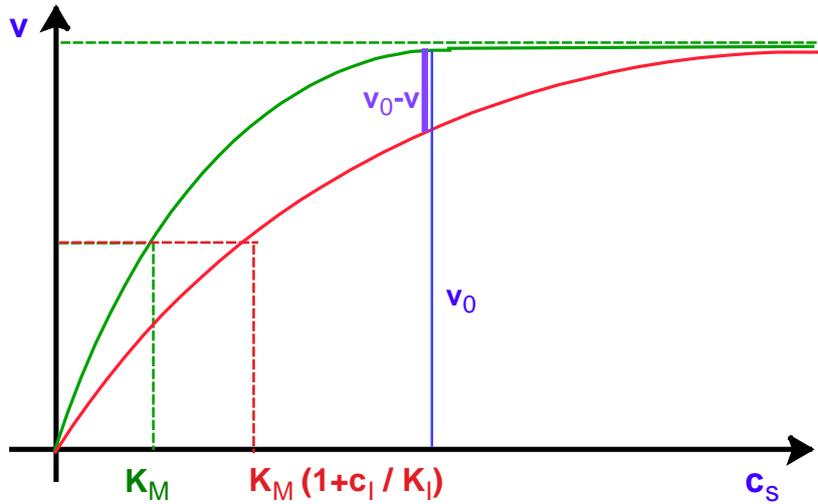
**Nachteile der Eadie-Hofstee Auftragung:** Der Fehler von v streut über beide Achsen

## 5.2) Enzyminhibition

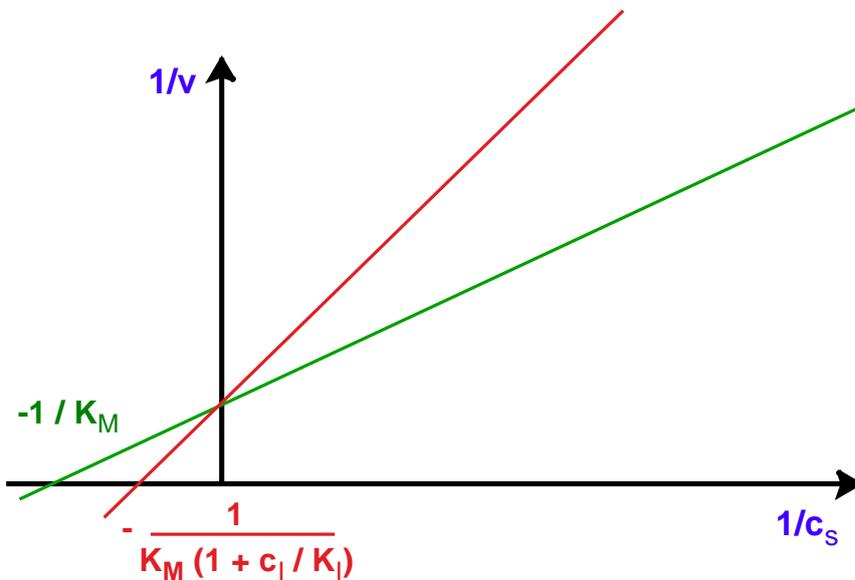


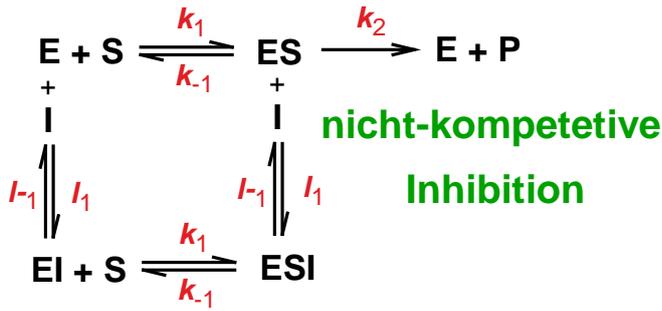
$$v = v_{\max} \cdot \frac{c_S}{c_S + K_M \cdot \left(1 + \frac{c_I}{K_I}\right)}$$

Kompetitive Inhibitoren konkurrieren mit dem Substrat um dieselbe Bindestelle



$\text{Inhibition} = \frac{v_0 - v}{v_0}$  sinkt mit steigender Substratkonzentration

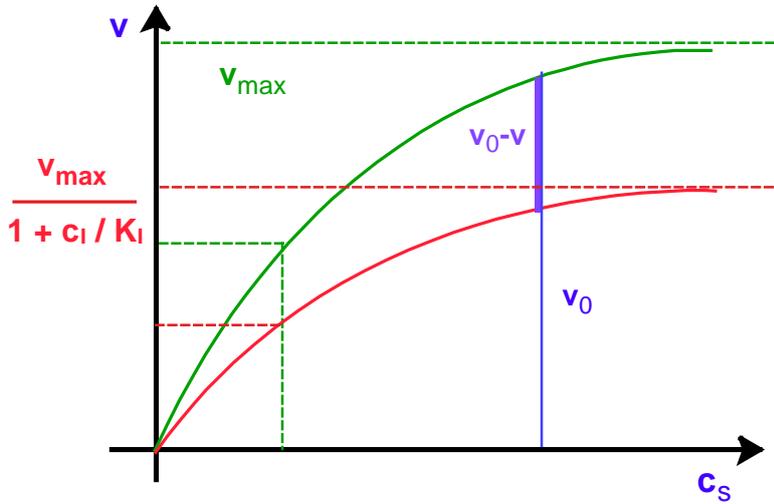




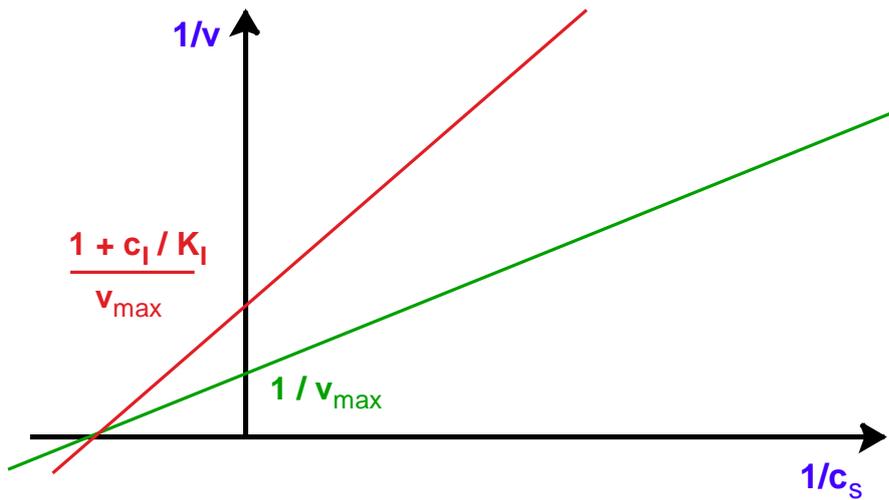
$$v = v_{\max} \cdot \frac{c_S}{(c_S + K_M) \cdot \left(1 + \frac{c_I}{K_I}\right)}$$

$$\rightarrow v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{c_I}{K_I}} \cdot \frac{c_S}{c_S + K_M}$$

Nicht-kompetitive Inhibitoren binden außerhalb des aktiven zentrums an das Enzym und stabilisiert es in seiner Konformation in einer Weise, dass das Substrat nicht umgesetzt werden kann

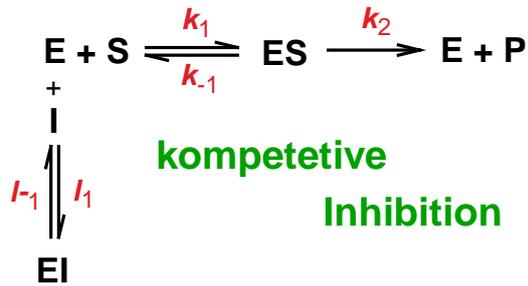


$\text{Inhibition} = \frac{v_0 - v}{v_0}$  ist unabhängig von der Substratkonzentration





## Herleitung der Enzymkinetik Gleichungen



Differentialgleichungen Aufstellen:

$$\text{I} \quad \frac{dc_{EI}}{dt} = -l_{-1} \cdot c_{EI} + l_1 c_E c_I = 0 \qquad \text{II} \quad \frac{dc_{ES}}{dt} = k_1 \cdot c_E c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES} = 0$$

Aus I folgt: da:  $K_I = \frac{l_{-1}}{l_1}$

$$c_{EI} = \frac{l_1 c_E c_I}{l_{-1}} \Leftrightarrow \text{III} \quad c_{EI} = \frac{c_E c_I}{K_I}$$

Aus II folgt: da  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

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

Gleichung für  $c_{E_0}$  aufstellen:  $\text{V} \quad c_{E_0} = c_E + c_{ES} + c_{EI}$

III und IV in V einsetzen:

$$c_{E_0} = \frac{K_M c_{ES}}{c_S} + c_{ES} + \frac{c_E c_I}{K_I}$$

$$\Leftrightarrow c_{E_0} = \frac{K_M c_{ES}}{c_S} + c_{ES} + \frac{K_M c_{ES}}{c_S} \cdot \frac{c_I}{K_I}$$

$c_{ES}$  Ausklammern:

$$c_{E_0} = c_{ES} \cdot \left( \frac{K_M}{c_S} + 1 + \frac{K_M}{c_S} \cdot \frac{c_I}{K_I} \right)$$

$\frac{1}{c_S}$  Ausklammern:

$$c_{E_0} = \frac{c_{ES}}{c_S} \cdot \left( K_M + c_S + \frac{K_M c_I}{K_I} \right)$$

$\div c_{ES} \quad | \cdot c_S$

$$\frac{c_{E_0} c_S}{c_{ES}} = K_M + c_S + \frac{K_M c_I}{K_I}$$

Kehrwert: 
$$\frac{c_{ES}}{c_{E_0} c_S} = \frac{1}{K_M + c_S + \frac{K_M c_I}{K_I}}$$

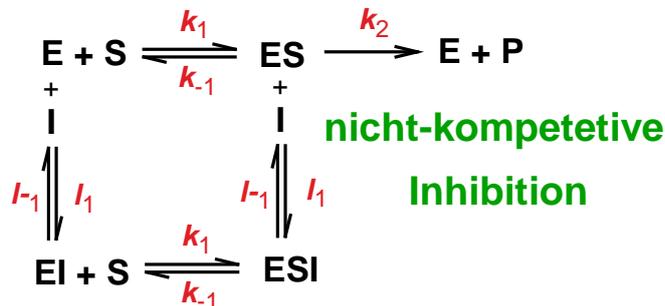
$\cdot c_{E_0} \mid \cdot c_S$  
$$c_{ES} = \frac{c_{E_0} c_S}{K_M + c_S + \frac{K_M c_I}{K_I}}$$

Nenner Vereinfachen: **VI** 
$$c_{ES} = \frac{c_{E_0} c_S}{K_M \cdot \left(1 + \frac{c_I}{K_I}\right) + c_S}$$

VI in  $v = k_2 c_{ES}$  einsetzen: 
$$v = \frac{k_2 c_{E_0} c_S}{K_M \cdot \left(1 + \frac{c_I}{K_I}\right) + c_S}$$

Da  $k_2 c_{E_0} = v_{\max}$

$$v = v_{\max} \cdot \frac{c_S}{K_M \cdot \left(1 + \frac{c_I}{K_I}\right) + c_S}$$



Differentialgleichungen Aufstellen: **GG zwischen EI +S und ESI wird vernachlässigt**

**I**  $\frac{dc_{EI}}{dt} = -l_{-1} \cdot c_{EI} + l_1 c_E c_I = 0$       **II**  $\frac{dc_{ESI}}{dt} = -l_{-1} \cdot c_{ESI} + l_1 c_{ES} c_I = 0$

**III**  $\frac{dc_{ES}}{dt} = k_1 \cdot c_E c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES} - l_1 c_I c_{ES} + l_{-1} c_{ESI} = 0$

Aus I folgt: da:  $K_I = \frac{l_{-1}}{l_1}$

$c_{EI} = \frac{l_1 c_E c_I}{l_{-1}} \Leftrightarrow$  **IV**  $c_{EI} = \frac{c_E c_I}{K_I}$

Aus II folgt: da  $K_I = \frac{l_{-1}}{l_1}$

$$c_{ESI} = \frac{l_1 c_{ES} c_I}{l_{-1}} \Leftrightarrow \mathbf{V} \quad c_{ESI} = \frac{c_{ES} c_I}{K_I}$$

Aus III folgt nach II:  $k_1 \cdot c_E c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES} = 0$

Daraus ergibt sich: da  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

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

Gleichung für  $c_{E_0}$  aufstellen:  $\mathbf{VII} \quad c_{E_0} = c_E + c_{ES} + c_{EI} + c_{ESI}$

IV, V und VI einsetzen:  $c_{E_0} = \frac{K_M c_{ES}}{c_S} + c_{ES} + \frac{K_M c_{ES}}{c_S} \cdot \frac{c_I}{K_I} + \frac{c_{ES} c_I}{K_I}$

Äquivalente Umformungen wie bei kompetitiver Inhibition:

$$c_{E_0} = \frac{c_{ES}}{c_S} \cdot \left( K_M + c_S + K_M \cdot \frac{c_I}{K_I} + \frac{c_S c_I}{K_I} \right) \Leftrightarrow \frac{c_{E_0} c_S}{c_{ES}} = K_M + c_S + K_M \cdot \frac{c_I}{K_I} + \frac{c_S c_I}{K_I}$$

$$\Leftrightarrow c_{ES} = \frac{c_{E_0} c_S}{K_M + c_S + K_M \cdot \frac{c_I}{K_I} + \frac{c_S c_I}{K_I}} \Leftrightarrow c_{ES} = \frac{c_{E_0} c_S}{K_M \cdot \left( 1 + \frac{c_I}{K_I} \right) + c_S \cdot \left( 1 + \frac{c_I}{K_I} \right)}$$

$$\Leftrightarrow v = v_{\max} \cdot \frac{c_S}{K_M \cdot \left( 1 + \frac{c_I}{K_I} \right) + c_S \cdot \left( 1 + \frac{c_I}{K_I} \right)}$$

Experimentelle Ermittlung des  $K_M$  Wertes eines Enzyms:

- 1.) man setzt eine Pufferlösung mit einer bestimmten Konzentration eines Substrats an; nach Zugabe der Enzymsuspension startet die Reaktion, welche im UV VIS Spektrometer aufgrund von Absorptionsverschiebungen beobachtet wird; dabei wird die Zunahme oder Abnahme der spezifischen Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge (z.B. Zunahme bei 340nm, wenn NADH gebildet wird) gemessen;
- 2.) die **Anfangssteigung** des so erhaltenen „spezifische Absorption bei xxx nm vs. Zeit [min]“ Diagramms (exponentielle Produktbildung gegen Sättigungsgrad; keine Hyperbole) entspricht der **Umsetzungs-Geschwindigkeit des Enzyms bei der entsprechenden Anfangssubstratkonzentration**;
- 3.) mehrere Versuche bei unterschiedlichen Substratkonzentrationen ergeben mehrere Geschwindigkeit-Substratkonzentration Paare; diese können im **Michaelis-Menten Plot** aufgetragen werden, der hyperbolen Verlauf zeigt
- 4.) nun folgt die Linearisierung z.B. mittels **Lineweaver-Burk Plot**; der Schnittpunkt mit der  $1/S$  Achse liefert den  $K_M$  Wert;

### Katalytische Effizienz:

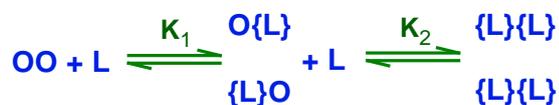
$K_M$  Werte sollten idealerweise im Bereich der Substratkonzentration liegen; Je niedriger der  $K_M$  Wert desto höher ist die Affinität des Enzyms zum Substrat; die **katalytische Effizienz steigt mit sinkendem  $K_M$  und steigendem  $k_{cat}$** ; das kinetische Optimum ( **$k_{cat} / K_M$  Kriterium**) liegt bei max.  $10^8$  bis  $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . je größer dieser Quotient desto besser arbeitet das Enzym; die Umsetzungsgeschwindigkeit von einem **kinetisch perfekten Enzym** wird lediglich durch die Diffusionsgeschwindigkeit von Enzym und Substrat eingeschränkt;

### Regulation biologischer Aktivität: Mehrfachbindung / Allosterie

Das Sequenzielle Modell als Beispiel für  $n=2$

Es wird in dieser Betrachtung die Umsetzung des Substrats vernachlässigt und nur das Bindungsaffinität betrachtet; ein Protein P mit n identischen Bindestellen auf n identischen Untereinheiten bindet den Liganden L; die Anzahl der besetzten Bindestellen ist m

$$m = \frac{c_L^{\text{gebunden}}}{c_P}$$



Es gilt folgendes Schema:

→ Die Bindung von L an den Dimer OO induziert eine Konformationsveränderung eines Monomers zu {L}; an welche Untereinheit L zuerst bindet ist zufällig (gleiche Wahrscheinlichkeit)

$$K_1 = \frac{c_{LO}}{c_{OO} \cdot c_L} = \frac{c_{OL}}{c_{OO} \cdot c_L} \qquad K_2 = \frac{c_{LL}}{c_{LO} \cdot c_L} = \frac{c_{LL}}{c_{OL} \cdot c_L}$$

Bildung des Produkts: 
$$K_1 \cdot K_2 = \frac{c_{OL}}{c_{OO} \cdot c_L} \cdot \frac{c_{LL}}{c_{OL} \cdot c_L} = \frac{c_{LL}}{c_{OO} \cdot c_L^2}$$

Betrachtung von  $m = \frac{c_L^{\text{gebunden}}}{c_P} = \frac{c_{OL} + c_{LO} + 2c_{LL}}{c_{OO} + c_{OL} + c_{LO} + c_{LL}}$

Jede Komponente wird durch  $c_{OO}$  dividiert; die Quotienten werden anschließend durch die Gleichgewichtskonstanten ersetzt:

$$m = \frac{\frac{c_{OL}}{c_{OO}} + \frac{c_{LO}}{c_{OO}} + 2\frac{c_{LL}}{c_{OO}}}{1 + \frac{c_{OL}}{c_{OO}} + \frac{c_{LO}}{c_{OO}} + \frac{c_{LL}}{c_{OO}}} = \frac{K_1 c_L + K_1 c_L + 2K_1 K_2 c_L^2}{1 + K_1 c_L + K_1 c_L + K_1 K_2 c_L^2} = \frac{K_1 c_L (1 + 1 + 2K_2 c_L)}{1 + K_1 c_L (1 + 1 + K_2 c_L)}$$

$$\rightarrow m = \frac{2K_1 c_L (1 + K_2 c_L)}{1 + K_1 c_L (2 + K_2 c_L)}$$

### Vereinfachungen: keine Wechselwirkung zwischen den Bindungsstellen

$$\rightarrow K_1 = K_2 = K$$

$$m = \frac{2Kc_L(1 + Kc_L)}{1 + Kc_L(2 + Kc_L)} = \frac{2Kc_L(1 + Kc_L)}{1 + 2Kc_L + K^2c_L^2} = \frac{2Kc_L(1 + Kc_L)}{(1 + Kc_L)^2} \Leftrightarrow m = 2\frac{Kc_L}{1 + Kc_L}$$

Verallgemeinerung für n identische Bindungsstellen:

$$m = n \frac{Kc_L}{1 + Kc_L} \Leftrightarrow m = n \frac{c_L}{\frac{1}{K} + c_L}$$

→ Michaelis Menten Gleichung (hyperboler Kurvenverlauf); schlussfolgerung: wenn keine WW zwischen den Untereinheiten existiert ist die Bindungscharakteristik unabhängig von n

### Vereinfachungen: starke Wechselwirkung zwischen den Bindungsstellen

Annahme: Bindung des zweiten liganden ist erleichtert (positive Kooperativität)

→  $K_2$  ist daher größer als  $K_1$ , wodurch folgt, dass der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion (Bindung zweier Liganden)  $K_2$  ist; das Gleichgewicht ist daher auf die Produktseite verschoben, wodurch resultiert:

$$K_2 \cdot c_L = \frac{c_{LL}}{c_{OL}} = \frac{c_{LL}}{c_{OO}} \gg 1$$

$$\rightarrow m = 2 \cdot \frac{K^* c_L^2}{1 + K^* c_L^2} \quad \text{wobei: } K^* = K_1 \cdot K_2$$

Wie kommt man darauf??

Für n Bindungsstellen:

$$\boxed{m = n \cdot \frac{K^* c_L^n}{1 + K^* c_L^n}} \Leftrightarrow m = n \cdot \frac{c_L^n}{\frac{1}{K^*} + c_L^n} \quad \text{wobei: } K^* = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

Grenzwerte:

$$c_L \rightarrow 0 \quad m = n \cdot \frac{c_L^n}{\frac{1}{K^*}} = n \cdot c_L^n \cdot K^* \quad \text{Parabel nter Ordnung}$$

$$c_L \rightarrow \infty \quad m = n \quad \text{Sättigung}$$

→ großes n, also viele kooperativ wechselwirkende Untereinheiten, bewirken einen stärker sigmoidalen Verlauf der Kurve und eignen sich gut zur Regelung biologischer Aktivität  
 → in Realität ist das Maß der Kooperativität n nicht gleich der Anzahl der Bindestellen n; die Anzahl der Bindestellen n ist nur der theoretisch maximal mögliche Wert!

### Der Hill-Plot

Mit Hilfe des Hill Plots lässt sich das Maß der Kooperativität n bestimmen;

$$m = n \cdot \frac{K^* c_L^n}{1 + K^* c_L^n} \Leftrightarrow n - m = n - n \cdot \frac{K^* c_L^n}{1 + K^* c_L^n} \Leftrightarrow n - m = n \cdot \left(1 - \frac{K^* c_L^n}{1 + K^* c_L^n}\right)$$

$$\Leftrightarrow n - m = \frac{n}{1 + K^* c_L^n} \rightarrow \frac{m}{n - m} = \frac{n \cdot \frac{K^* c_L^n}{1 + K^* c_L^n}}{\frac{n}{1 + K^* c_L^n}} = \frac{n K^* c_L^n}{1 + K^* c_L^n} \cdot \frac{1 + K^* c_L^n}{n}$$

$$\rightarrow \frac{m}{n - m} = K^* c_L^n \Leftrightarrow \boxed{\log \frac{m}{n - m} = \log K^* + n \log c_L} \quad \text{Hill Gleichung}$$

Auftragung:  $\log c_L$  gegen  $\log \frac{m}{n - m}$ ; den Hillkoeffizienten n erhält man direkt aus der Steigung; ist die Steigung 1 liegt keine Kooperativität vor;