

Wiederholung PC II

Kinetik

- am Beispiel von
- Kettenreaktionen - Quasistationaritätsprinzip
- Michaelis-Menten

Spektroskopie - harmonische Schwingung

Symmetrie

- am Beispiel von
- BF_3

Reaktionsordnungen

$$-d[A]/dt = k [A]^a [B]^b [C]^c$$

Summe der Exponenten, $a+b+c$, ist die Reaktionsordnung.

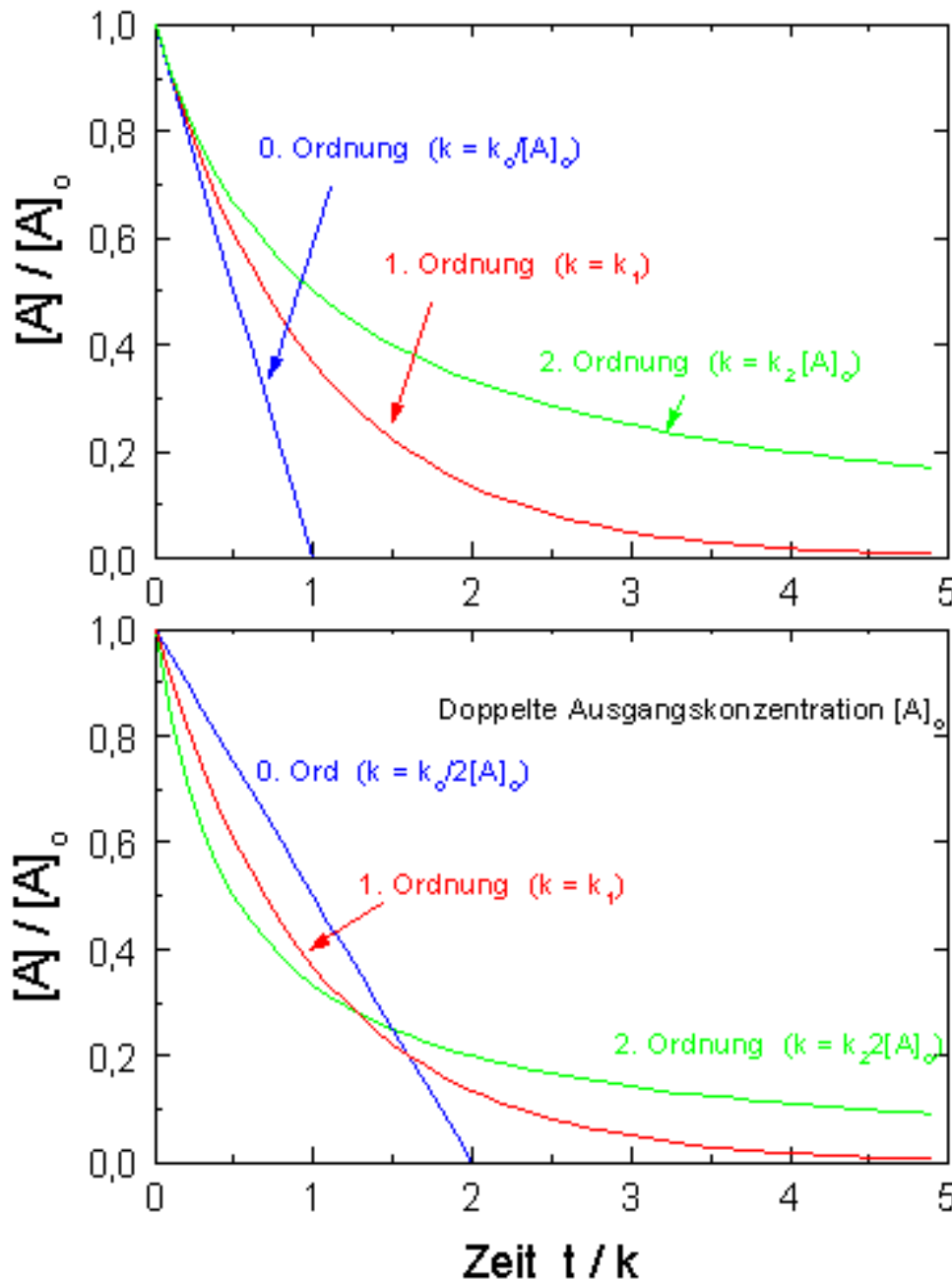
$$-d[A]/dt = k_1[A]^n$$

Links: Verlauf der Stoffkonzentration bei unterschiedlichen Reaktionsordnungen für die gleiche Anfangsgeschwindigkeit.

Links unten: Die Halbwertszeit ist nur bei der Reaktion 1. Ordnung von der Startkonzentration unabhängig.

Reaktion pseudo-1. Ordnung durch Überschuss eines Eduktes, z.B.

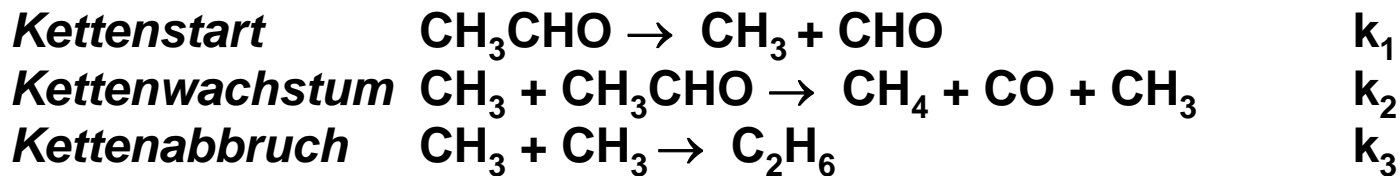
$A+B \rightarrow \text{Produkte}$, für $[B] \gg [A]$ ist $k=k_2[B]$



Kettenreaktionen - Quasistationaritätsprinzip

Problemstellung:

Thermischer Zerfall von Acetaldehyd in CH_4 und CO ist bezüglich Acetaldehyd von gebrochenzahliger Reaktionsordnung. Durch den Rice-Herzfeld-Mechanismus kann eine Erklärung für diesen Befund gegeben werden. Demnach sind die Elementarreaktionen:



Ansatz: Aufstellen der DGL für die/das Radikal (hier CH_3).

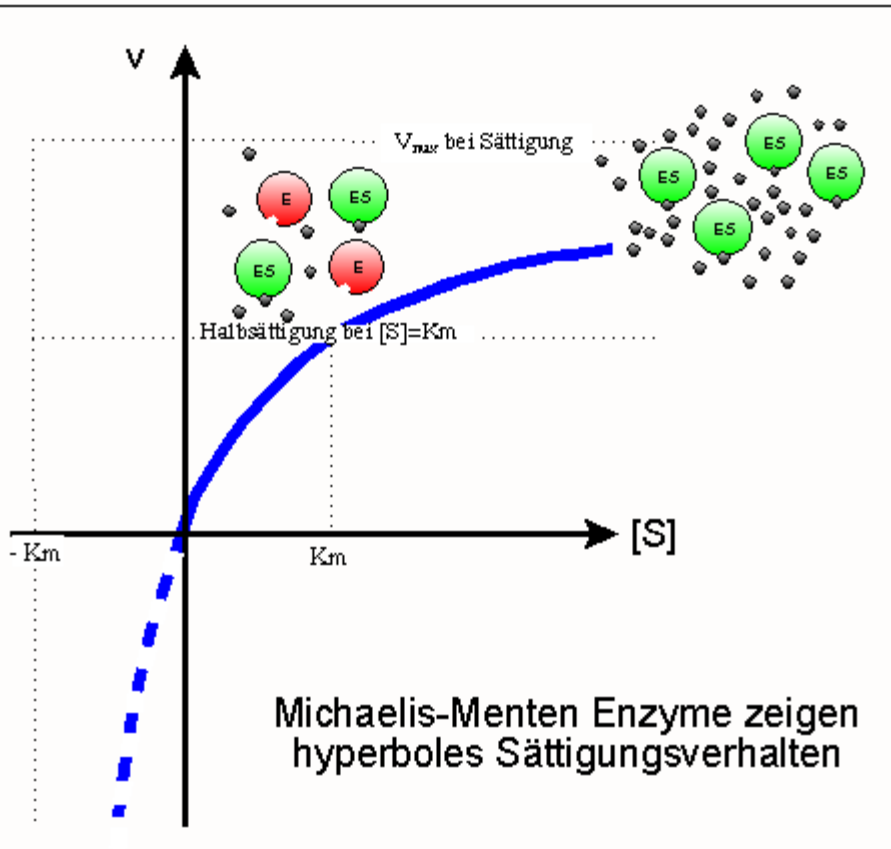
Kettenstart und Kettenabbruch bestimmen die Konzentration von Methylradikalen (bei 2. Gleichung wird es gebildet und vernichtet):

$$d[\text{CH}_3]/dt = +k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_3[\text{CH}_3]^2.$$

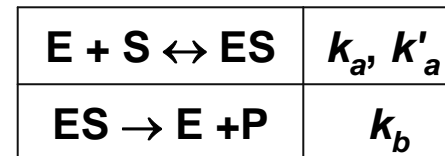
Für Radikale wird eine stationäre Konzentration angenommen (Quasistationaritätsprinzip): $d[\text{CH}_3]/dt = 0$. Dies führt zu $[\text{CH}_3]=\dots$ und schließlich:

Ergebnis:
$$d[\text{CH}_4]/dt = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_3} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \leftrightarrow d[\text{CH}_4]/dt = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Enzymkatalysierte Reaktionen - der Michaelis-Menten-Mechanismus



1. Die Anfangsgeschwindigkeit der Produktbildung ist proportional zur Gesamtkonzentration des Enzyms, $[E]_0$. (Anfangskonzentration des Substrats: $[S]_0$)
2. Bei gegebenem $[E]_0$ und niedrigen Werten von $[S]_0$ ist die Geschwindigkeit der Produktbildung proportional zu $[S]_0$.
3. Bei gegebenem $[E]_0$ und hohen Werten von $[S]_0$ wird die Geschwindigkeit der Produktbildung unabhängig von $[S]_0$ und erreicht einen Höchstwert v_{\max} .



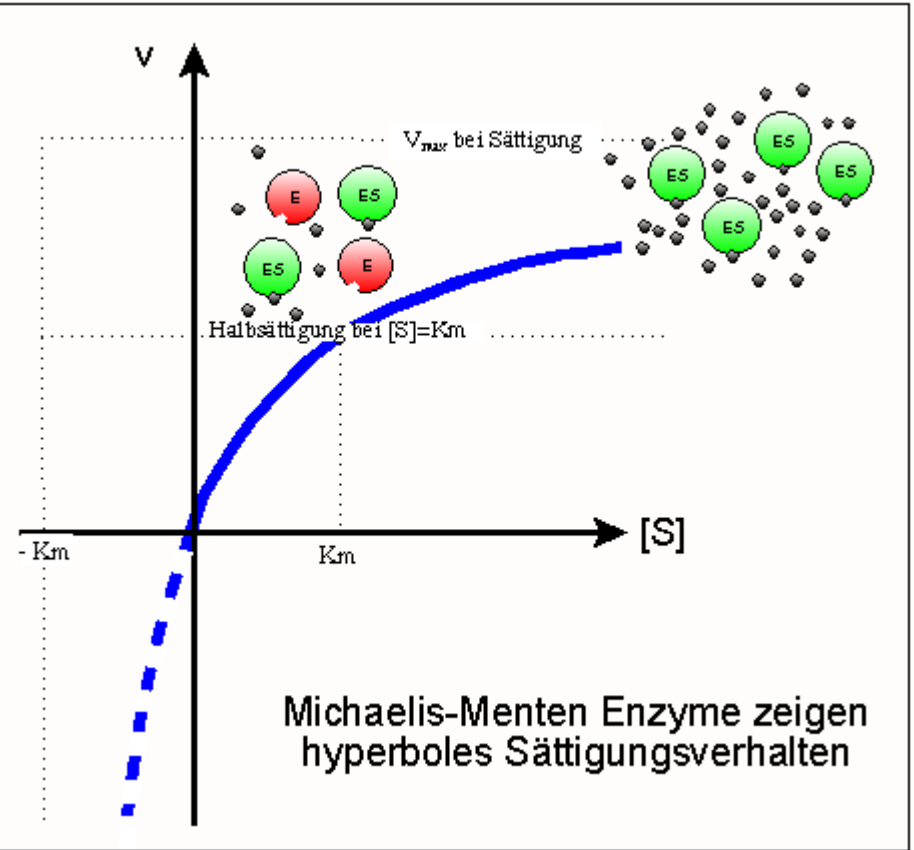
Mithilfe des Quasistationaritätsprinzips erhalten wir die Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes:

$$\text{Michaelis-Konstante } K_M = (k'_a + k_b) / k_a$$

$$d[ES] / dt = k_a [E] [S] - k'_a [ES] - k_b [ES] = 0$$

$$[ES] = k_a / (k'_a + k_b) [E] [S] = K_M^{-1} [E] [S]$$

Michaelis-Menten-Mechanismus



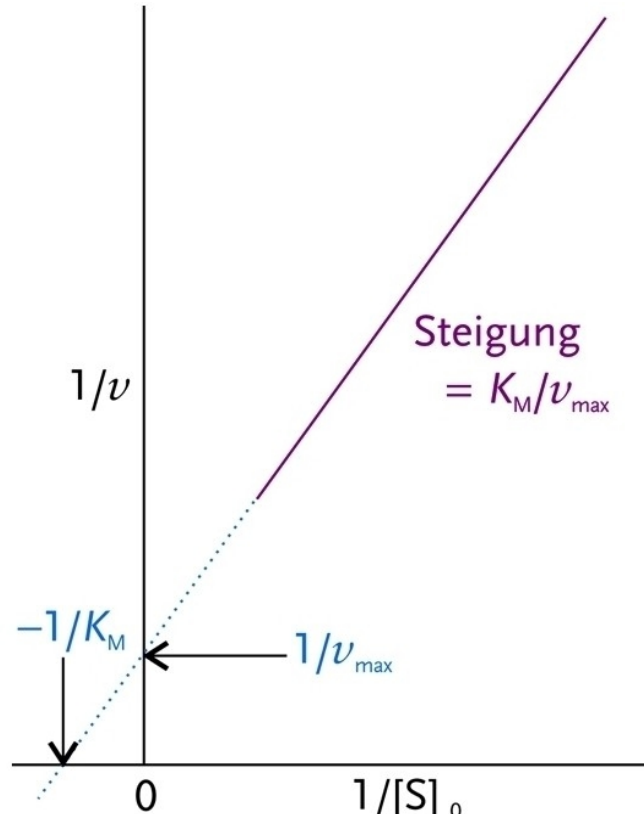
$$[E]_0 = [E] + [ES]; \quad [S] = [S]_0$$

Geschwindigkeit der Produktbildung $v = d[P]/dt$

$$v = k_b [E]_0 / (1 + K_M/[S]_0)$$

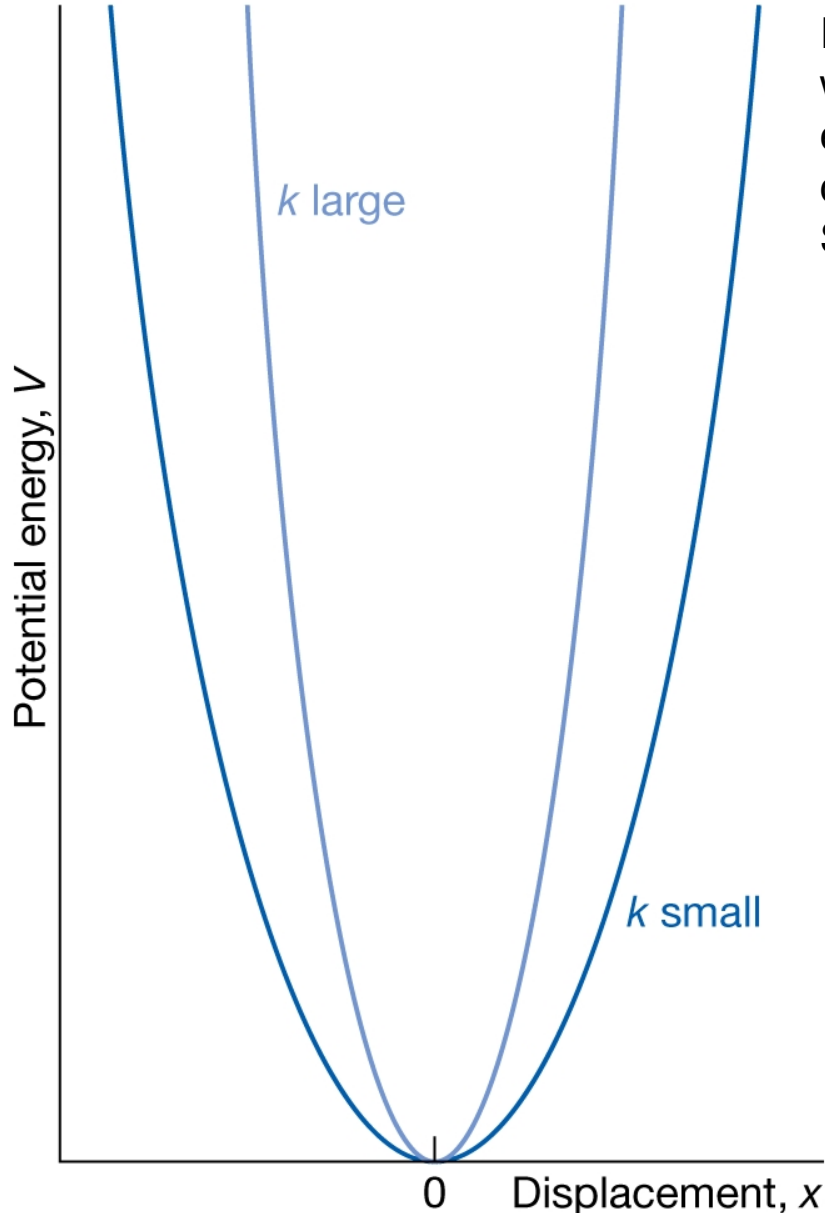
$$v_{max} = k_b [E]_0 \quad \text{für } [S]_0 \rightarrow \infty$$

$$1/v = 1/v_{max} + (K_M/v_{max}) \cdot 1/[S]_0$$



katalytische Effizienz $\varepsilon = k_b/K_M = (k_a k_b) / (k'_a + k_b)$

Molekülschwingungen



In Molekülen schwingen die Atome gegeneinander, wobei sich der Schwerpunkt nicht verschieben darf. Im einfachsten Fall eines zweiatomigen Moleküls A-B, mit den beiden Massen m_A und m_B erhält man für die Schwingungsfrequenz mit der reduzierten Masse μ :

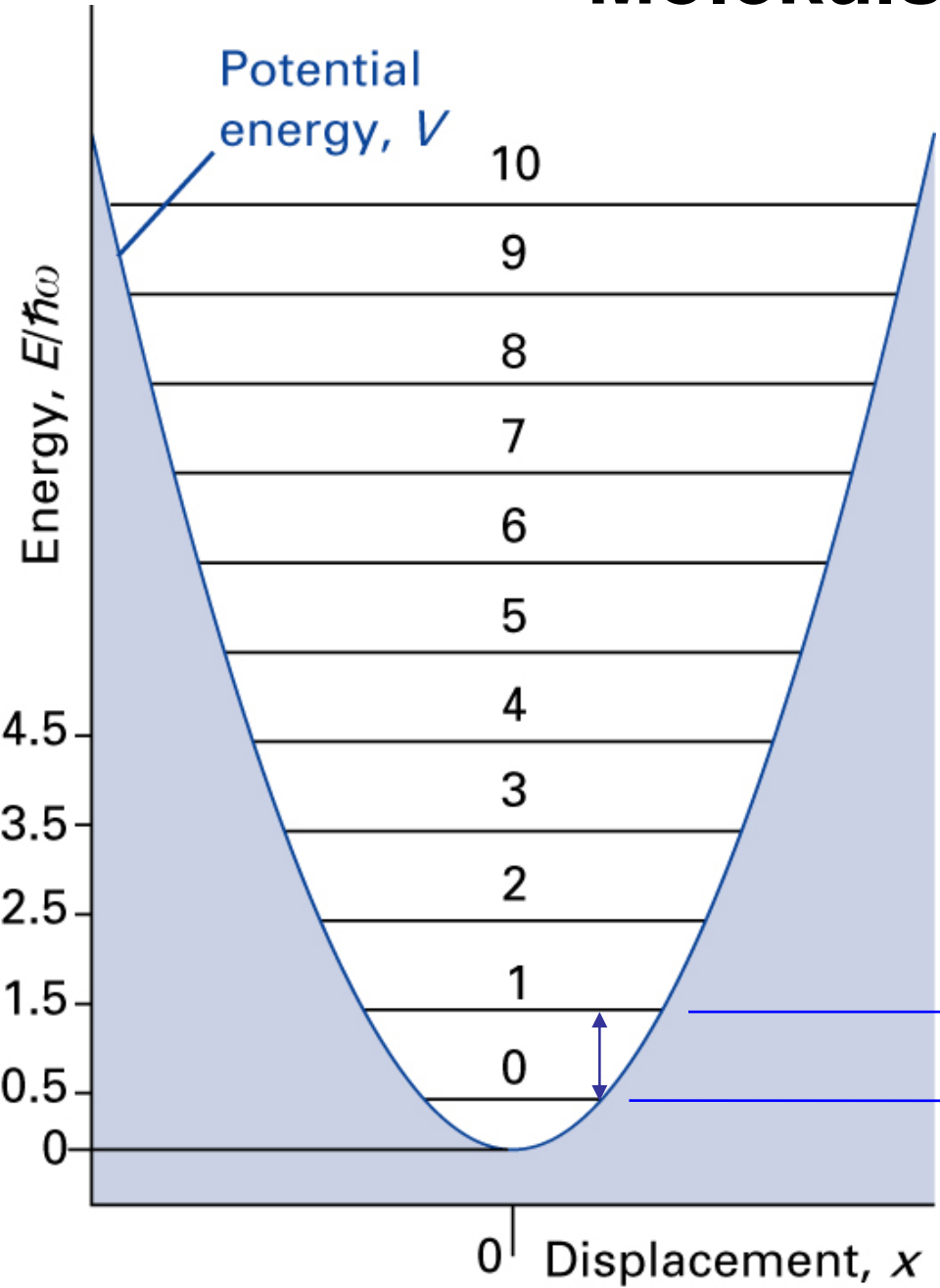
$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

Die Quantenmechanik zeigt, dass die Energie der Schwingung durch

$E = h \nu$ gegeben ist.

Molekülschwingungen



Die Quantenmechanik zeigt auch, dass die Schwingungsenergie nur ganzzahlige Vielfache von $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ sein kann und

dem Molekül nur jeweils dieser Betrag als Schwingungsenergie zugeführt werden kann (für $V(r)=-kr^2$).

$$E = h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Wiederholung Symmetrie

am Beispiel BF_3

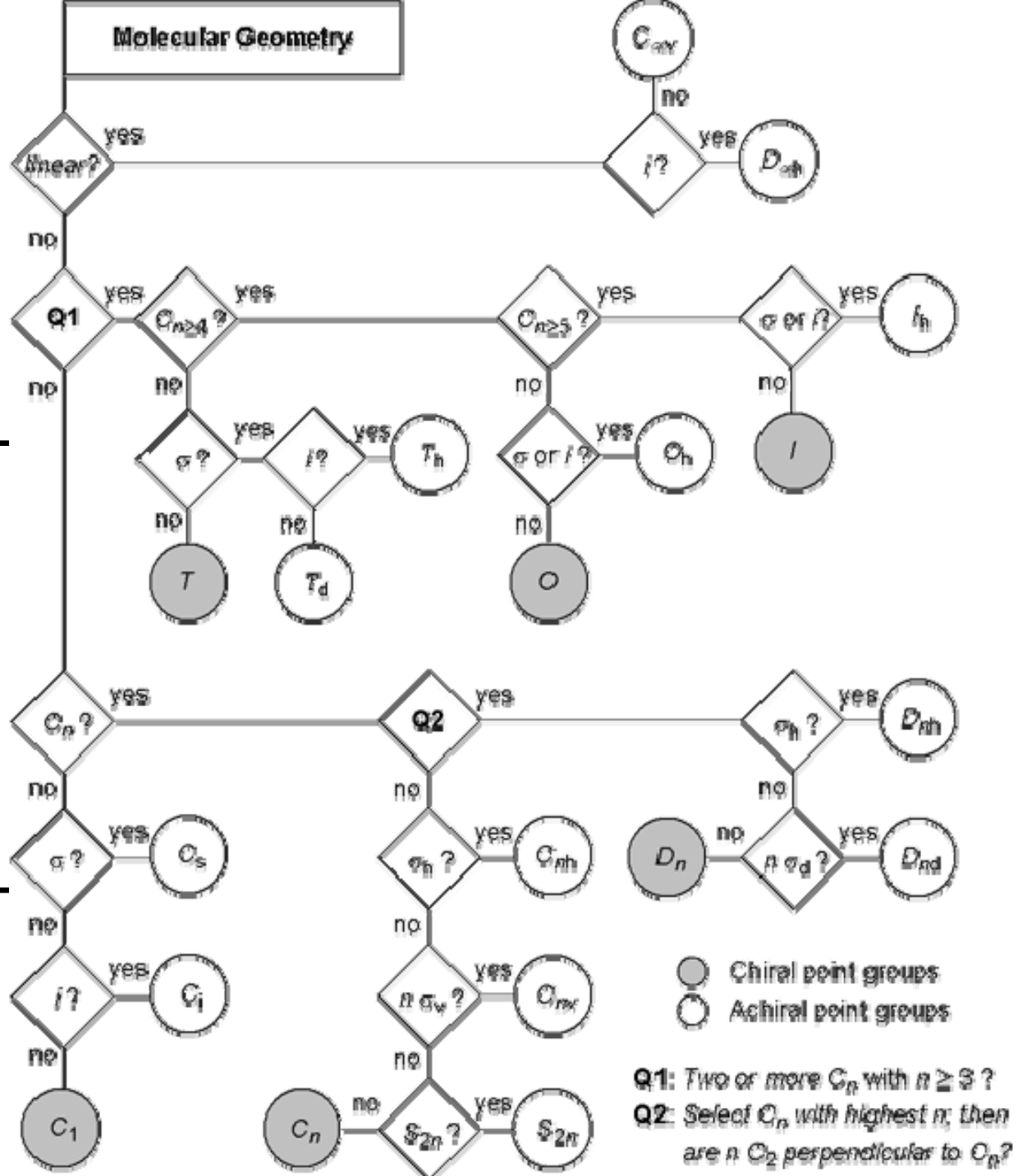
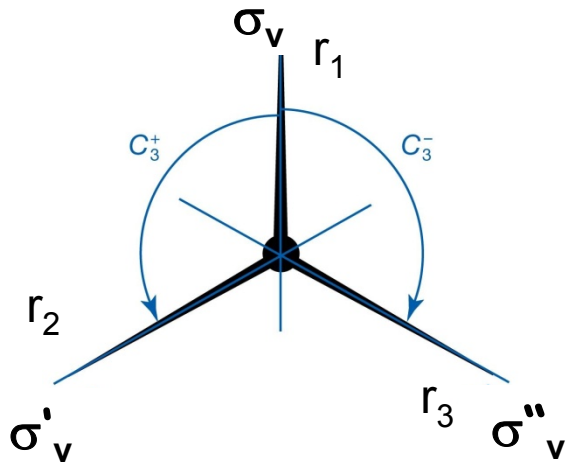
Symmetrieoperationen: Identität E
n-zählige Rotation C_n
Spiegelung σ (σ_v , σ_d , σ_h)
Inversion i
Drehspiegelung S_n

Punktgruppen:
 C_1 , C_i , C_s
 C_n , C_{nv} , C_{nh} , S_n ,
 D_n , D_{nh} , D_{nd} ,
 T , O , I

Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls

Beispiel: Punktgruppe von BF_3

C_3 -Achse ist die z-Achse (senkrecht zur Zeichenebene)



Charaktertafel - Beispiel Punktgruppe D_{3h}

Symmetrieoperation R (jede ist eine Klasse)

Schönflies Symbol

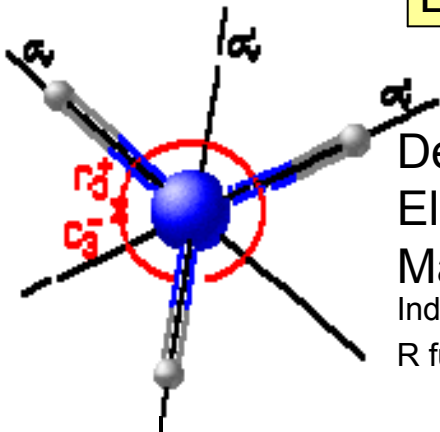
g : Anzahl Operationen in einer Klasse

Gesamtzahl der Operationen

D_{3h}	E	$2C_3(z)$	$3C'_2$	$\sigma_h(xy)$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h = 12,$ lin.Fkt., Rotation	quadratische Fkt.
A'_1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x^2+y^2, z^2
A'_2	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R_z	-
E'	+2	-1	0	+2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-	-
A''_2	+1	+1	-1	-1	-1	+1	z	-
E''	+2	-1	0	-2	+1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

MULLIKEN
Symbole Γ_i

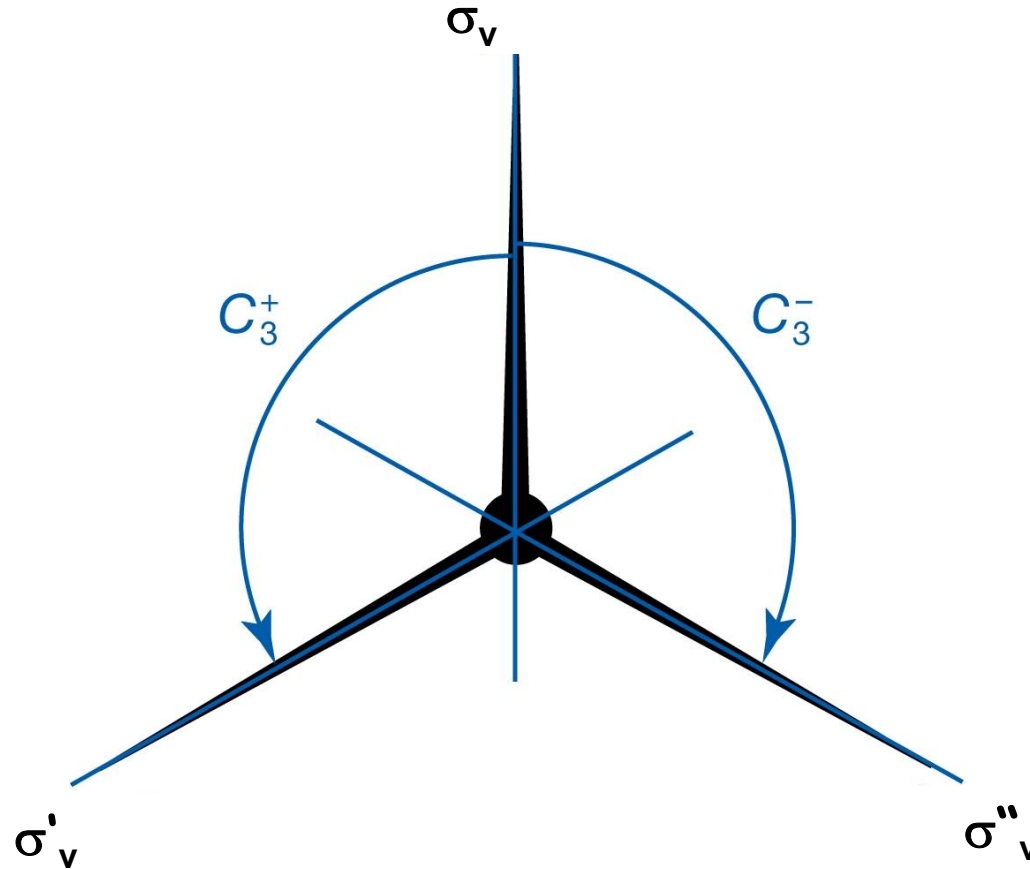
irreduzible
Darstellung



Der Charakter $\chi_i(\mathbf{R})$ eines Elements ist die Spur der Matrix für dieses Element. Index i steht für die irreduzible Darstellung R für die Symmetrieoperation

Transformation der karthesischen Koordinaten x, y, z und Rotationen R_i und lineare Funktionen dieser Koordinaten (rechts entspr. quadr. Fkt.).

Klasse von Symmetrieoperationen: D_{3h}



Punktgruppe D_{3h} : 12 Symmetrieoperationen \rightarrow 6 Klassen

E	$C_3^1=C_3^+, C_3^2=C_3^-$	C_2, C_2', C_2''	σ_h	$S_3^1=S_3^+, S_3^2=S_3^-$	$\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$
----------	----------------------------	--------------------	------------	----------------------------	-----------------------------------

Regeln

$$h = \sum_i \chi_i(E)^2 = 1^2 + 1^2 + 2^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2$$

$$\sum_R g_R \chi_i(R)^2 = h$$

$$= 1 \cdot 1^2 + 2 \cdot 1^2 + 3 \cdot (-1)^2 + 1 \cdot 1^2 + 2 \cdot 1^2 + 3 \cdot (-1)^2$$

$$= 1 \cdot 2^2 + 2 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot 0^2 + 1 \cdot 2^2 + 2 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot 0^2$$

$$\sum_R g_R \chi_i(R) \cdot \chi_k(R) = h \delta_{ik}$$

Beispiel:

$$A'_2 \cdot E' = 1 \cdot 1 \cdot 2 + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 2 + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot 0 = 0$$

Genau so verhalten sich orthogonale Vektoren!

Daher ist jeder Vektor darstellbar als:

reduzible Darstellung $\chi(R) \rightarrow \chi(R) = \sum_i a_i \chi_i(R)$ ← irreduzible Darstellung $\chi_i(R)$

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R g_R \chi_i(R) \cdot \chi(R)$$

D_{3h}	E	$2C_3(z)$	$3C'_2$	$\sigma_h(xy)$	$2S_3$	$3\sigma_v$
A'_1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
A'_2	+1	+1	-1	+1	+1	-1
E'	+2	-1	0	+2	-1	0
A''_1	+1	+1	+1	-1	-1	-1
A''_2	+1	+1	-1	-1	-1	+1
E''	+2	-1	0	-2	+1	0

Ausreduzieren

reduzible Darstellung: $\chi(\mathbf{R}) = \sum_i a_i \chi_i(\mathbf{R})$ irreduzible Darstellung

Koeffizienten für irreduzible Darstellung:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{\mathbf{R}} g_{\mathbf{R}} \chi_i(\mathbf{R}) \cdot \chi(\mathbf{R})$$

Finden der 3N Symmetrie-Darstellungen

- 1.) Summiere die Charaktere für die Transformation der x, y und z-Achsen (s. Charakterentafel) separat für jede Symmetrieoperation;
- 2.) Zähle für jede Symmetrieoperation wie viele Atome **NICHT** bewegt werden;
- 3.) Multipliziere die Werte aus 1. und 2. separat für jede Symmetrieoperation.
- 4.) Bestimme aus der so erhaltenen reduziblen Darstellung Γ (Charaktere χ) wie häufig die irreduziblen Darstellungen Γ_i enthalten sind:

$$a_i = 1/h \sum_R g(R) \chi(R) \chi_i(R)$$

Mit h = Anzahl der Operationen; g = Anzahl der Operationen einer Klasse;

$\chi_i(R)$ = Charakter der i-ten Darstellung für die Operation R;

$\chi(R)$ = Charakter der reduziblen Darstellung Γ für die Operation R

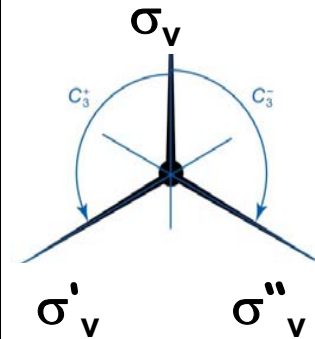
- 5.) Ziehe hiervon die irreduziblen Darstellungen der Translation und der Rotation ab; übrig bleiben die irreduziblen Darstellungen der Vibration.

Anmerkung: Man kann auch nach Ausführung von 3.) von der erhaltenen reduziblen Darstellung Γ die irreduziblen Darstellungen der Translation und der Rotation abziehen, um dann analog zu 4.) die Anteile der irreduziblen Darstellungen der Schwingung zu erhalten.

Anwendung auf BF_3

BF₃ – Symmetriepunktgruppe D_{3h}

D _{3h}	E	2C ₃ (z)	3C' ₂	σ _h (xy)	2S ₃	3σ _v	h = 12 Lin.Fkt,Rotation	quadratische Fkt.
A' ₁	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x ² +y ² , z ²
A' ₂	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R _z	-
E'	+2	-1	0	+2	-1	0	(x, y)	(x ² -y ² , xy)
A'' ₁	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-	-
A'' ₂	+1	+1	-1	-1	-1	+1	z	-
E''	+2	-1	0	-2	+1	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)
1.) Γ _{x,y,z}	+3	0	-1	+1	-2	+1		
2.) Γ _{ruh.A}	4	1	2	4	1	2		
3.) Γ _{3N}	+12	0	-2	+4	-2	+2		
Γ _{xyz,Rot}	+6	0	-2	0	0	0		
Γ _{vib}	+6	0	0	+4	-2	+2		



$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{\text{xyz}} + \Gamma_{\text{Rot}})$$

$$a_i = 1/h \sum_R g(R) \chi(R) \chi_i(R)$$

$$\rightarrow a_1=1; a_2=0; a_3=2; a_4=0; a_5=1; a_6=0$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1' + 2E' + A_2''$$

Die E'-Schwingungen sind 2-fach entartet, also haben wir 1+2*2+1 = 6 Schwingungsmoden vorliegen, was mit der allgemeinen Formel 3N-6 = 3*4-6 übereinstimmt.

Auswahlregeln

$$\int \psi_E P \psi_A d\tau$$

ist = 0 (verboten) außer wenn das Produkt

$$\psi_E P \psi_A$$

völlig symmetrisch ist,

d.h. die totalsymmetrische irreduzible Darstellung enthält.

Totalsymmetrische irreduzible Darstellung einer Punktgruppe: alle χ 's = +1

Symmetrie von P ist für

Dipolübergang die Symmetrie von x,y oder z

Raman-Übergang die Symmetrie von x^2, y^2, z^2, xy, xz oder yz

BF₃ – Symmetriepunktgruppe D_{3h}

D _{3h}	E	2C ₃ (z)	3C' ₂	σ _h (xy)	2S ₃	3σ _v	h = 12 lineare Fkt, Rotation	quadratische Fkt.
A' ₁	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x ² +y ² , z ²
A' ₂	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R _z	-
E'	+2	-1	0	+2	-1	0	(x, y)	(x ² -y ² , xy)
A'' ₁	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-	-
A'' ₂	+1	+1	-1	-1	-1	+1	z	-
E''	+2	-1	0	-2	+1	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)
E'⊗E'	+4	+1	0	+4	1	0	nach ausreduzieren: E'⊗E' = A' ₁ ' + A' ₂ ' + E'	

$\Gamma_{\text{vib}} = \mathbf{A}'_1 + \mathbf{A}'_2 + 2\mathbf{E}'$ $\Gamma(\text{Grundzustand})$ immer \mathbf{A}'_1 (für Dipol-Übergang ist $\Gamma(P) = \Gamma(x, y, z)$)

Übergang nur IR-erlaubt, wenn $\Gamma_{\text{vib}} \otimes \Gamma(x, y, z) \otimes \mathbf{A}'_1 = \mathbf{A}'_1$ (oder Element \mathbf{A}'_1 enthält)

für \mathbf{A}'_1 : entweder $\mathbf{A}'_1 \otimes \mathbf{E}' = \mathbf{E}'$ (nicht $\mathbf{A}'_1 \Rightarrow$ geht **nicht!**) oder $\mathbf{A}'_1 \otimes \mathbf{A}'_2 = \mathbf{A}'_2$ (\Rightarrow geht auch **nicht!**)

für \mathbf{A}'_2 : entweder $\mathbf{A}'_2 \otimes \mathbf{E}' = \mathbf{E}''$ (\Rightarrow geht nicht!) oder $\mathbf{A}'_2 \otimes \mathbf{A}'_2 = \mathbf{A}'_1$ (\Rightarrow geht!) **IR-aktiv** z-polar.

für \mathbf{E}' : entweder $\mathbf{E}' \otimes \mathbf{E}' = \mathbf{A}'_1 + \mathbf{A}'_2 + \mathbf{E}'$ (s.o.; enthält $\mathbf{A}'_1 \Rightarrow$ **geht**) oder $\mathbf{E}' \otimes \mathbf{A}'_2 = \mathbf{E}''$ (\Rightarrow geht **nicht!**)

Fazit: Die Vibrationen \mathbf{A}'_2 und \mathbf{E}' sind mit IR-anregbar; \mathbf{A}'_1 nicht (aber mit Raman)

eine einfache Regel

Für Vib-Übergänge aus dem vollsymmetrischen Grundzustand (mit $\Gamma(\mathbf{A})$) gilt, dass

$$\Gamma_{\text{vib}} \otimes \Gamma(\mathbf{P}) \otimes \Gamma(\mathbf{A}) = \Gamma(\mathbf{A})$$

nur dann vollsymmetrisch (\mathbf{A}) sein kann, wenn $\Gamma_{\text{vib}} \otimes \Gamma(\mathbf{P})$ vollsymmetrisch ist.

Daraus folgt, dass nur die Übergänge anregbar sind, für die $\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma(\mathbf{P})$ gilt (oder das Element enthalten), wobei

$\Gamma(\mathbf{P})$ im Falle der IR-Anregung $\Gamma(\mathbf{x}, \mathbf{y}$ oder $\mathbf{z})$ ist

und im Falle der Raman-Anregung $\Gamma(\mathbf{x}^2, \mathbf{y}^2, \mathbf{z}^2, \mathbf{xy}, \mathbf{xz}$ oder $\mathbf{yz})$ ist.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h = 12$	
A'_1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x^2+y^2, z^2
A'_2	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R_z	-
E'	+2	-1	0	+2	-1	0	(\mathbf{x}, \mathbf{y})	(x^2-y^2, \mathbf{xy})
A''_1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-	-
A''_2	+1	+1	-1	-1	-1	+1	\mathbf{z}	-
E''	+2	-1	0	-2	+1	0	(R_x, R_y)	$(\mathbf{xz}, \mathbf{yz})$

Vibration $A'_1 = \Gamma(\mathbf{z}^2)$ also Raman-aktiv

Vibration $E' = \Gamma(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ IR-aktiv **und** $= \Gamma(\mathbf{xy})$ Raman-aktiv

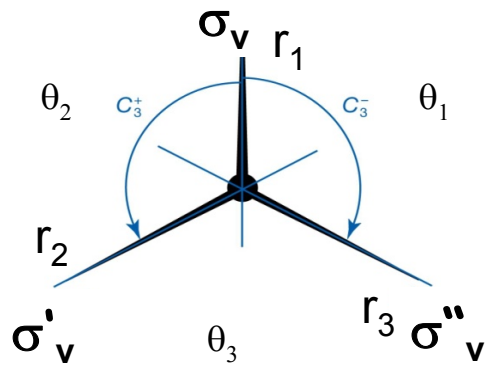
Vibration $A''_2 = \Gamma(\mathbf{z})$ IR-aktiv

Bestimmung der Moden

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1' + A_2'' + 2E'$$

"Aussehen der Moden?"

→ Projektionsoperator

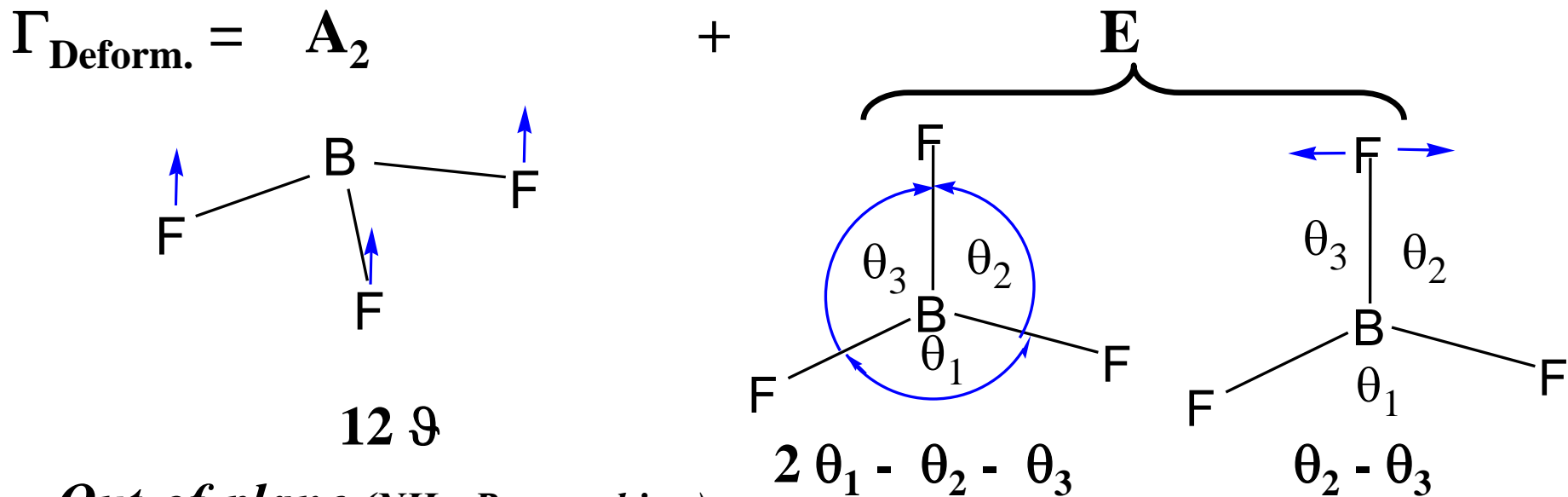
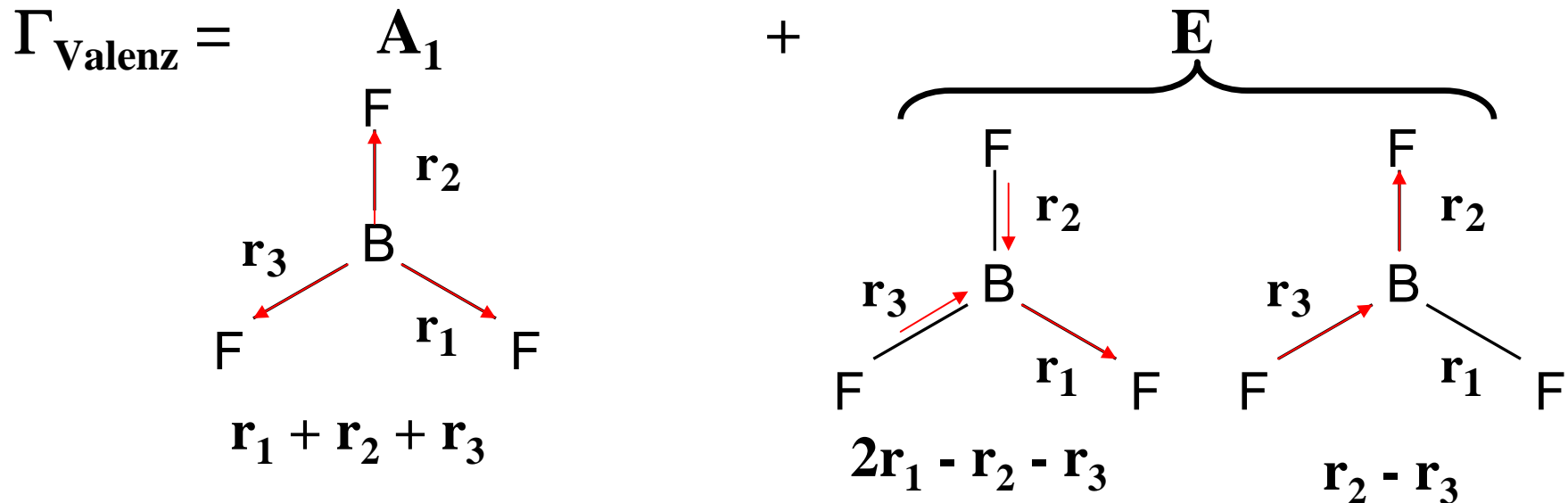


D_{3h}	E	$2C_3$		$3C_2'$			σ_h	$2S_3$		$3\sigma_v$			$h = 12$
A_1'	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-
A_2'	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	R_z
E'	+2	-1	-1	0	0	0	+2	-1	-1	0	0	0	(x, y)
A_1''	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-
A_2''	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	z
E''	+2	-1	-1	0	0	0	-2	+1	+1	0	0	0	(R_x, R_y)
$r_1 \rightarrow$	r_1	r_2	r_3	r_1	r_3	r_2	r_1	r_2	r_3	r_1	r_3	r_2	
$A_1' r_1$	r_1	r_2	r_3	r_1	r_3	r_2	r_1	r_2	r_3	r_1	r_3	r_2	$4r_1 + 4r_2 + 4r_3$
$A_2'' r_1$	r_1	r_2	r_3	$-r_1$	$-r_3$	$-r_2$	$-r_1$	$-r_2$	$-r_3$	r_1	r_3	r_2	$0r_1 + 0r_2 + 0r_3$
$E' r_1$	$2r_1$	$-r_2$	$-r_3$	0	0	0	$2r_1$	$-r_2$	$-r_3$	0	0	0	$4r_1 - 2r_2 - 2r_3$
$\theta_1 \rightarrow$	θ_1	θ_2	θ_3	$-\theta_2$	$-\theta_1$	$-\theta_3$	θ_1	θ_2	θ_3	$-\theta_2$	$-\theta_1$	$-\theta_3$	
$A_1' \theta_1$	θ_1	θ_2	θ_3	$-\theta_2$	$-\theta_1$	$-\theta_3$	θ_1	θ_2	θ_3	$-\theta_2$	$-\theta_1$	$-\theta_3$	$0\theta_1 + 0\theta_2 + 0\theta_3$
$A_2'' \theta_1$	θ_1	θ_2	θ_3	θ_2	θ_1	θ_3	$-\theta_1$	$-\theta_2$	$-\theta_3$	$-\theta_2$	$-\theta_1$	$-\theta_3$	$0\theta_1 + 0\theta_2 + 0\theta_3$
$E' \theta_1$	$2\theta_1$	$-\theta_2$	$-\theta_3$	0	0	0	$2\theta_1$	$-\theta_2$	$-\theta_3$	0	0	0	$4\theta_1 - 2\theta_2 - 2\theta_3$
ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$	ϑ	ϑ	ϑ	
$A_2'' \vartheta$	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	12ϑ

Wie NH_3 aber A_2'' ist „out-of-plane“ Schwingungsmode!

ϑ sei der Winkel aus der molekularen Ebene

Projektionsoperator – BF_3



Out-of-plane (NH_3 =Regenschirm)