Kemisk kinetik

For det støkiometriske skema

$$2A + 3B \rightarrow C + 2D$$

definerer vi reaktionshastigheden (eng: rate) som

$$v = \frac{-1}{2}\frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{3}\frac{d[B]}{dt} = \frac{+1}{1}\frac{d[C]}{dt} = \frac{+1}{2}\frac{d[D]}{dt}$$

eller alment

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

hvor koefficienterne ν_i regnes negative for reaktanterne.

Hvis v følger et udtryk af formen

$$v = k[A][B]^2$$

f. eks, siges reaktionen at have 1. ordens kinetik mht A 2. orden mht B og en total reaktionsorden på 1+2 = 3,
Alment $v = k[A]^n[B]^m$, hvor k er hastigheds-konstanten.

$v(A, B, \ldots)$ er ofte et kompliceret udtryk, der ikke nødvendigvis er af den simple form ovenfor. F eks

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_0[A]}{K_m + [A]}$$

der er almindelig i enzymkatalyserede reaktioner.
Hvis $[A] \gg K_m$ i begyndelsen, får vi med tilnærmelse

$$-\frac{d[A]}{dt} \simeq \frac{k_0[A]}{[A]} = k_0$$

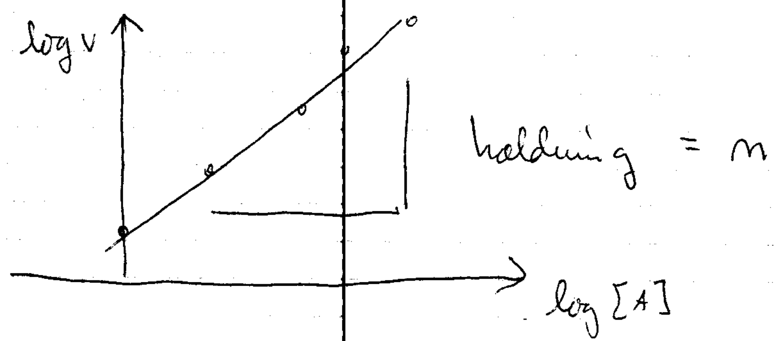
der kan siges at være af formen $k_0[A]^0$, en nulte-ordens kinetik. Når [A] omvendt er blevet meget lille, så $[A] \ll K_m$ fås

$$-\frac{d[A]}{dt} \simeq \frac{k_0[A]}{K_m} = k_1[A]$$

der er en 1. ordens kinetik.

Hvis $v = \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$ er målt som funktion af $[A]$, kan reaktionsordenen findes af

$$\log v = \log k + n \log [A]$$



Mere alment, hvis $v = k[A]^n[B]^m$
kan man måle v for forskellige værdier af $[A]$, men fastholdt $[B] = B_0$. Den effektive hastighedskonstant for $v = k'[A]^n$ er da kB_0^m. Når reaktionsordenen ift $[A]$ er fundet, kan man omvendt holde $[A]$ konstant og for $v = kA_0^n[B]^m$ fås da analogt

$$\log v = \log(kA_0^n) + m \log [B]$$

hvoraf m kan bestemmes.

1 ordens kinetik

Hvis $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ beskriver v som funktion af $[A(t)]$ over et tidsinterval kan vi integrere differentialligningen og finde $[A(t)]$:

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -\int k\,dt$$ der giver

$$\ln x \Big|_{[A_0]}^{[A]} = -k(t-t_0) = -kt$$ hvis vi tar $t_0 = 0$

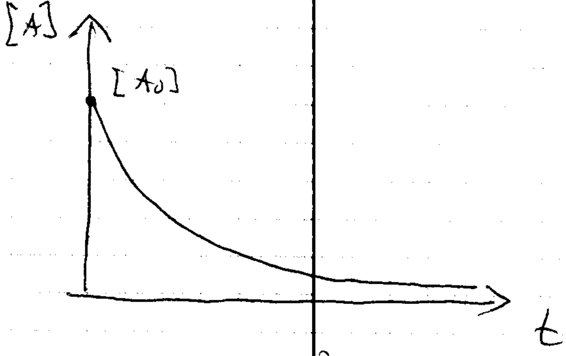
dvs

$$\boxed{\ln[A] = \ln[A_0] - kt} \qquad (I)$$

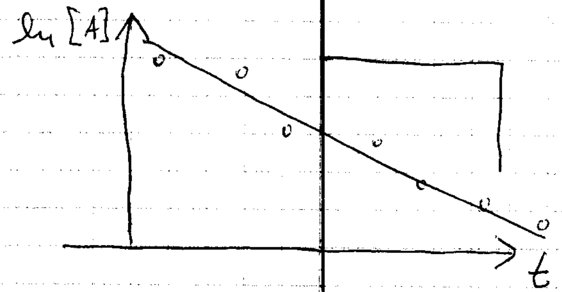
der kan omformes til $\ln\frac{[A]}{[A_0]} = -kt$ og dermed

$$\boxed{[A] = [A_0]e^{-kt}} \qquad (II)$$

dvs



~~Har~~ man en række målte værdier af $[A(t)]$ kan man verificere, at der er tale om 1. ordens kinetik forudsat målepunkterne følger (I): $\ln[A]$ ~~plottet~~ mod t skal give en ret linje:



hældning $\frac{\Delta y}{\Delta x} = -k$

k kan bestemmes ud fra hældningen af den rette linje.

~~Halveringstid~~

Når $[A(t)]$ er aftaget fra en begyndelsesværdi $[A_0]$ til det halve, $\frac{[A_0]}{2}$, har vi for den tilhørende halveringstid $t_{\frac{1}{2}}$

$$\frac{[A_0]}{2} = [A(t_{\frac{1}{2}})] = [A_0]\, e^{-k t_{\frac{1}{2}}}$$

eller fra (I):

$$\ln \frac{[A_0]}{2} = \ln [A_0] - k t_{\frac{1}{2}}$$

hvoraf $k t_{\frac{1}{2}} = \ln 2$ og dermed $\boxed{t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}}$ (1. orden).

$t_{\frac{1}{2}}$ er uafhængig af $[A_0]$ for 1. ordens kinetik.

2. ordens kinetik

Hvis $$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A]^2$$

kan vi også her integrere for at finde $[A(t)]$:

$$\int \frac{d[A]}{[A^2]} = \int -k_2\, dt$$

dvs

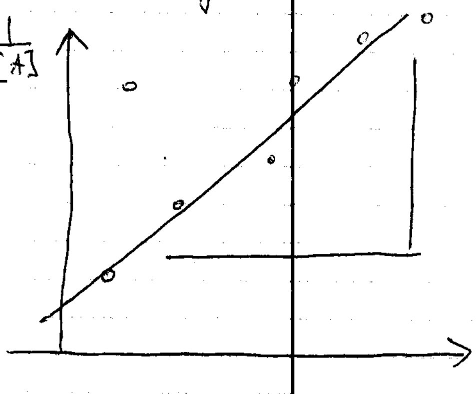
$$\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{dx}{x^2} = -k_2 t$$

Da $\int x^m \, dx = \frac{x^{m+1}}{m+1}$ (når $m \neq -1$)
får vi (med $m = -2$):

$$-\frac{1}{x}\Big|_{[A_0]}^{[A]} = -k_2 t$$ og dermed

$$\boxed{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + k_2 t} \qquad (III)$$

Man kan verificere 2. ordens kinetik hvis et plot af $\frac{1}{[A(t)]}$ mod t giver en ret linje!



hældning $= k_2$

(III) kan omformes: $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + \frac{k_2 t}{1} = \frac{1 + [A_0]kt}{[A_0]}$

og dermed

$$\boxed{[A] = \frac{[A_0]}{1 + [A_0]kt}}$$

Sætter vi igen $[A(t_{\frac{1}{2}})] = \frac{[A_0]}{1 + [A_0]kt_{\frac{1}{2}}}$ og indsætter $[A(t_{\frac{1}{2}})] = \frac{[A_0]}{2}$ kan $t_{\frac{1}{2}}$ findes til $1/(k[A_0])$. I dette tilfælde er halveringstiden afhængig af startkoncentrationen.

Den mere generelle 2. ordens kinetik for $A + B \rightarrow$ produkt(er) der evt. følger $-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$ kan integreres, hvis vi indfører $[A] = [A_0] - x$, $[B] = [B_0] - x$ og indser, at $\frac{d[A]}{dt} = \frac{d([A_0]-x)}{dt} = -\frac{dx}{dt}$:

$$\frac{dx}{dt} = k(A_0 - x)(B_0 - x)$$

$$\int \frac{dx}{(A_0 - x)(B_0 - x)} = \int k\,dt$$

Integralet på venstre side kan omformes: Ideen er at skrive

$$\frac{1}{(A_0 - x)(B_0 - x)} = \frac{\alpha}{A_0 - x} + \frac{\beta}{B_0 - x}$$

hvor α, β er konstanter. Trækkes brøkerne sammen fås

$$\frac{1}{(A_0-x)(B_0-x)} = \frac{\alpha(B_0-x) + \beta(A_0-x)}{(A_0-x)(B_0-x)}$$

Der skal derfor gælde

$$\alpha B_0 + \beta A_0 = 1$$

og $\quad (\alpha+\beta)\, x = 0 \quad$ for alle x

den sidste ligning giver da $\beta = -\alpha$ hvoraf

$$\alpha B_0 - \alpha A_0 = 1 \qquad \text{dvs} \quad \alpha = \frac{1}{B_0 - A_0}$$

Vi får altså

$$kt = \int_0^x \frac{dx}{(A_0-x)(B_0-x)} = \int_0^x \frac{\frac{1}{B_0-A_0}}{A_0-x}\,dx - \int_0^x \frac{\frac{1}{B_0-A_0}}{B_0-x}\,dx$$

$$\frac{1}{B_0-A_0}\left\{ -\ln(A_0-x)\Big|_{x=0}^{x} + \ln(B_0-x)\Big|_{x=0}^{x} \right\} =$$

$$\frac{1}{B_0-A_0} \ln\frac{(B_0-x)A_0}{(A_0-x)B_0} = \frac{1}{B_0-A_0}\ln\frac{B\, A_0}{B_0\, A} = kt \quad \text{igen}$$

Plotter man $\ln\frac{B}{A}$ mod t får man m.a.o. en ret linje, hvoraf k kan findes, da hældningen er $(B_0-A_0)k$.

Summa: $\quad \frac{dx}{dt} = k(A_0-x)(B_0-x)$

har løsningen $\quad \ln\frac{B}{A} = \ln\frac{B_0}{A_0} + (B_0-A_0)kt$