Noter til PC8, side 804

Løsning til ligning 22.22

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k+k')[A] + k'[A_0]$$

Ligningen er af formen

$$\frac{dy}{dx} + f(x) \cdot y = g(x)$$ (se PC8, s 811, comment)

der har den almene løsning

$$y = e^{-\int f dx}\left\{C + \int g e^{+\int f dx} dx\right\} \qquad \text{I}$$

Her er $f(x)$ blot konstanten $(k+k') \equiv a$ og $g(x)$ er konstanten $k'[A_0] \equiv b$ så vi får

$$y = e^{-\int a dt}\left\{C + \int b e^{+\int a dt} dt\right\}$$

$$= e^{-at}\left\{C + b\int e^{at} dt\right\}$$

$$= C e^{-at} + \frac{b}{a} \cancel{e^{-at}} \cdot \cancel{e^{+at}}$$

For $t=0$ haves $y \equiv A = A_0$ dvs

$$C + \frac{b}{a} = A_0$$, med $\frac{b}{a}$ indsat:

$$C = A_0 - \frac{b}{a} = A_0 - \frac{k'[A_0]}{k+k'} = \frac{A_0(k+\cancel{k'}) - \cancel{k'A_0}}{k+k'} = \frac{k}{k+k'} A_0$$

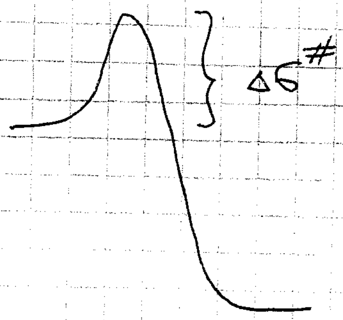
og dermed

$$A(t) \equiv y = \frac{k}{k+k'} A_0 e^{-at} + \frac{k' A_0}{k+k'}$$

$$= \frac{k' + k e^{-at}}{k+k'} \cdot A_0$$

$$= \frac{k' + k e^{-(k+k')t}}{k+k'} \cdot A_0 \qquad \text{dvs } 22.23$$

<u>Arrhenius:</u> (side 807)



$$k \propto e^{-\Delta G^\#/RT}$$

Men $\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\#$

$$k \propto e^{\frac{\Delta S^\#}{R}} \cdot \underbrace{e^{-\Delta H^\#/RT}}_{\text{det er dette, der er } e^{-E_a/RT}}$$

Normalt $E_a > 0$

men $E_a \equiv \Delta H^\#$ kan være negativ, hvis

$\Delta G^\# > 0$ pga $\Delta S^\# \ll 0$

I så fald bliver $\ln k$ mod $\frac{1}{T}$ en ret linje med <u>positiv</u> hældning. ($-E_a$ er positiv).

Mellemregninger til s 811 ↓

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a}\left(e^{-k_a t} - e^{-k_b t}\right)[A_0]$$

Hvis $k_b \gg k_a$ $(A \dashrightarrow I \Rightarrow P)$

fås

$$[I] \simeq \frac{k_a}{k_b}\left(e^{-k_a t} - \underset{\text{i sand}}{0}\right)[A_0] = \frac{k_a}{k_b}[A]$$

dvs resultatet i 22.43

Mellemregninger til s 813 -

Vi har (4 sidste linje ff):

$$k_b[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5] \simeq 0 \qquad (\mathrm{I})$$

$$k_a[N_2O_5] - k_a'[NO_2][NO_3] - k_b[NO_2][NO_3] \simeq 0 \qquad (\mathrm{II})$$

Her er $[NO]$ og $[NO_3]$ de 'ubekendte' der skal findes.

Af (II):

$$[NO_3] \simeq \frac{k_a[N_2O_5]}{(k_a' + k_b)[NO_2]}$$

der indsat i (I) giver

$$[NO] \simeq \frac{k_b [NO_2][NO_3]}{k_c[N_2O_5]}$$

$$= \frac{k_b \cancel{[NO_2]}}{k_c\cancel{[N_2O_5]}} \cdot \frac{k_a\cancel{[N_2O_5]}}{(k_a'+k_b)\cancel{[NO_2]}}$$

$$= \frac{k_b}{k_c} \cdot \frac{k_a}{k_a'+k_b}.$$

Hastigheden for $[N_2O_5]$ er (sidste linje s 813):

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + k_a'[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5]$$

$$\simeq -k_a[N_2O_5] + k_a'\cancel{[NO_2]} \cdot \frac{k_a[N_2O_5]}{(k_a'+k_b)\cancel{[NO_2]}} - \cancel{k_c}\frac{k_b}{\cancel{k_c}}\frac{k_a}{k_a'+k_b}[N_2O_5]$$

$$= \frac{-k_a(\cancel{k_a'}+k_b) + \cancel{k_a'}k_a - k_b k_a}{k_a'+k_b}[N_2O_5]$$

$$= -\frac{2k_a k_b}{k_a'+k_b}[N_2O_5]$$

dvs 1. ordens kinetik, men som resultat af en kompliceret mekanisme.