

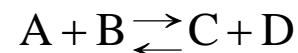
Reaktionskinetik

..hur fort går kemiska reaktioner...

Några begrepp

Jämvikt

Reaktionerna går lika snabbt i båda riktningarna –
ingen ändring i koncentrationer



Miljoner år



Långsamma reaktioner

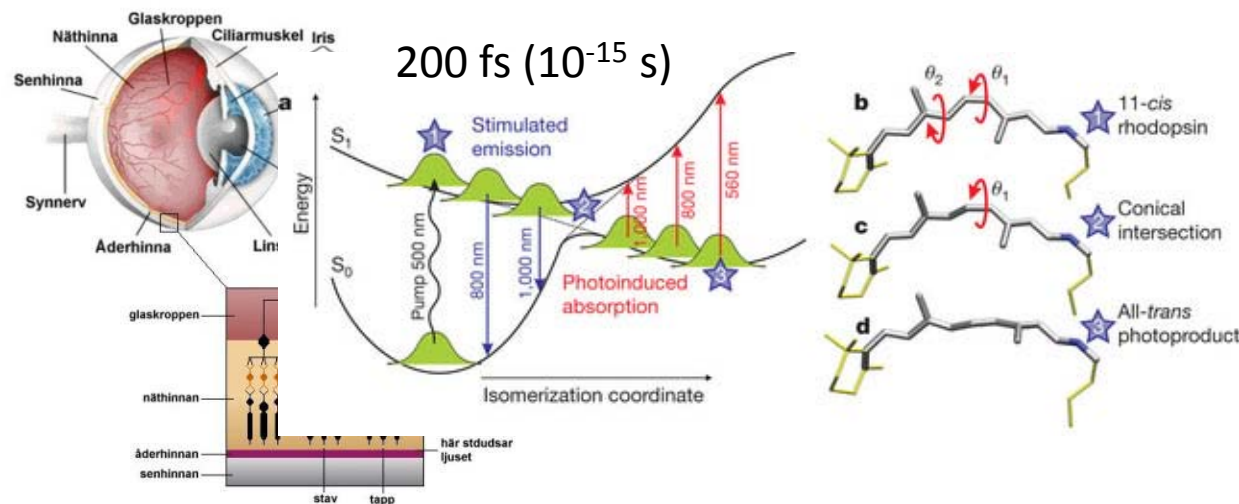
Ex: Vittring av berg

(Dvs. upplösning av i stort sett olösliga mineraler)

Vissa radioaktiva sönderfall

Snabba reaktioner

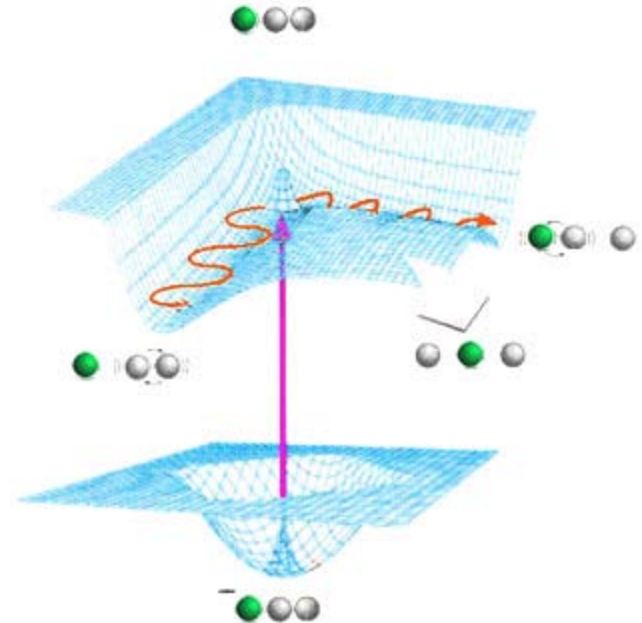
Ex: Primärreaktion i vår syn



Kinetik vs. Dynamik

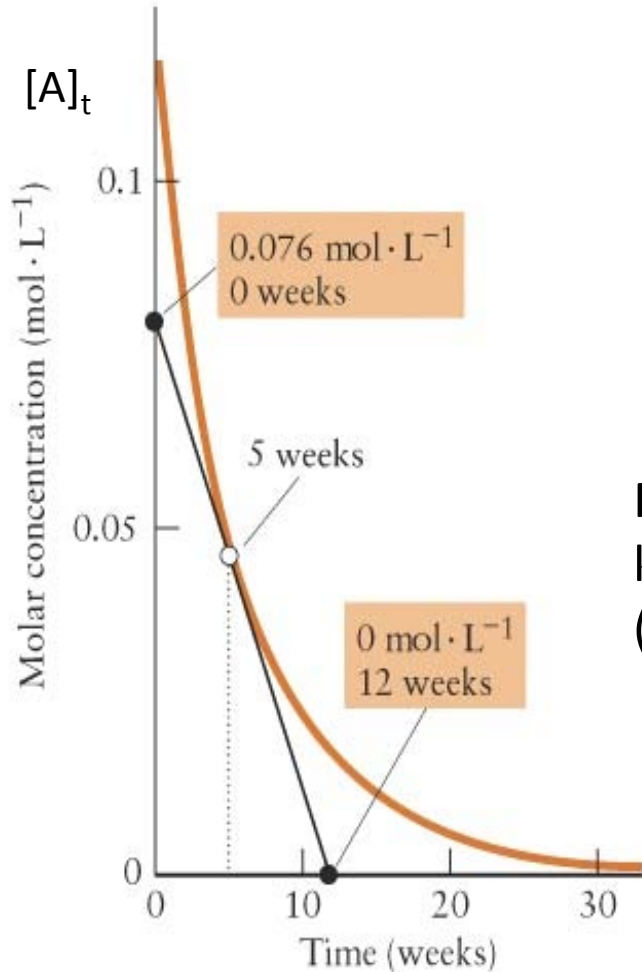
Reaktionskinetik beskriver reaktionen hos ett makroskopiskt prov dvs. många (N_a) molekyler som statistiskt reagerar vid olika tidpunkter

Reaktionsdynamik beskriver hur isolerade molekyler reagerar. Själva reaktionen går alltid fort (kovalenta bindingar bryts eller bildas).



Reaktionshastighet

Sammansättningens förändring med tiden beskrivs av $[A]_t$



Reaktionshastigheten för reaktionen:



Momentana
hastigheten

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Reaktionshastigheten ges av
koncentrationskurvans lutning
(tangenten) $d[A]_t/dt$

Hastighetsuttrycket (rate law)

Hastighetsuttrycket (rate law) är en empirisk bestämd funktion som beskriver reaktionshastigheten, t.ex. för $2 A \longrightarrow B$ är ett möjligt hastighetsuttryck:
 $r(\text{ate}) = - d[A]_t/dt = k[A]_t^2$

$$r = k[A]^a[B]^b \dots\dots$$

Reaktionsordning = $a + b + \dots$

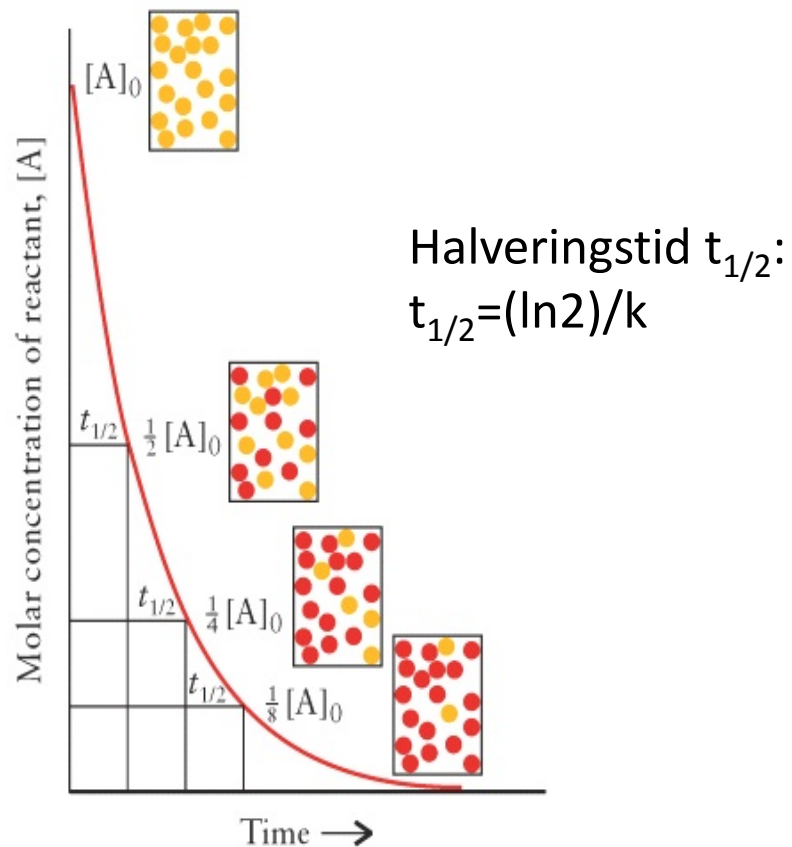
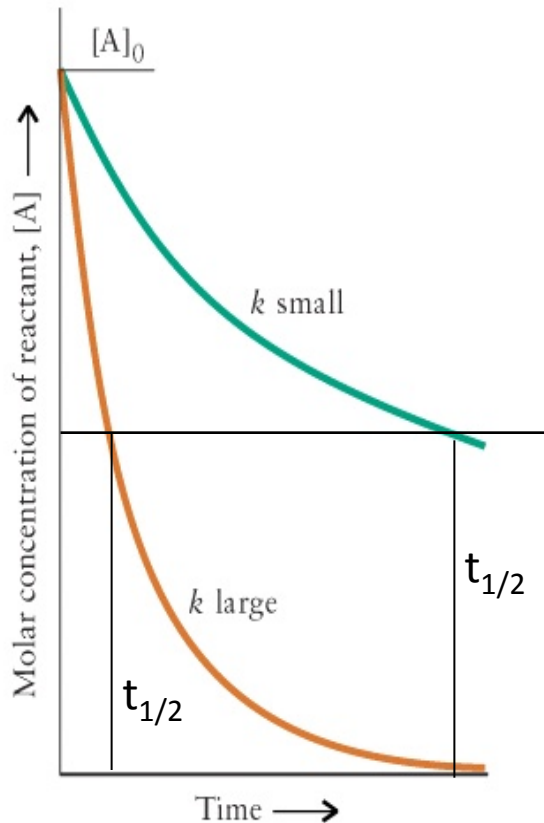
TABLE 13.1 Rate Laws and Rate Constants

Reaction	Rate law*	Temperature, K	Rate constant
Enhet!			
Gas phase			
$H_2 + I_2 \longrightarrow 2 HI$	$k[H_2][I_2]$	500	$4.3 \times 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
		600	4.4×10^{-4}
		700	6.3×10^{-2}
		800	2.6
$2 HI \longrightarrow H_2 + I_2$	$k[HI]^2$	500	$6.4 \times 10^{-9} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
		600	9.7×10^{-6}
		700	1.8×10^{-3}
		800	9.7×10^{-2}
$2 N_2O_5 \longrightarrow 4 NO_2 + O_2$	$k[N_2O_5]$	298	$3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
		318	5.1×10^{-4}
		328	1.7×10^{-3}
		338	5.2×10^{-3}

1:a ordningens reaktion

$$r = -d[A]_t/dt = k[A]_t$$

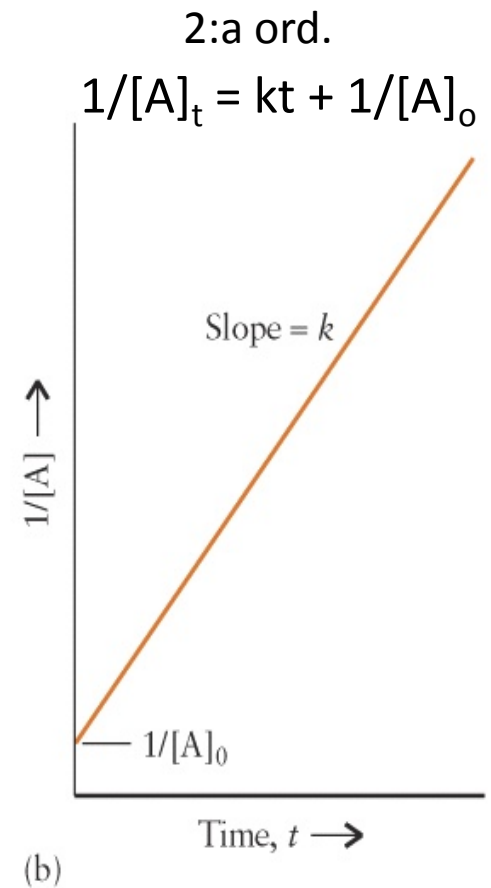
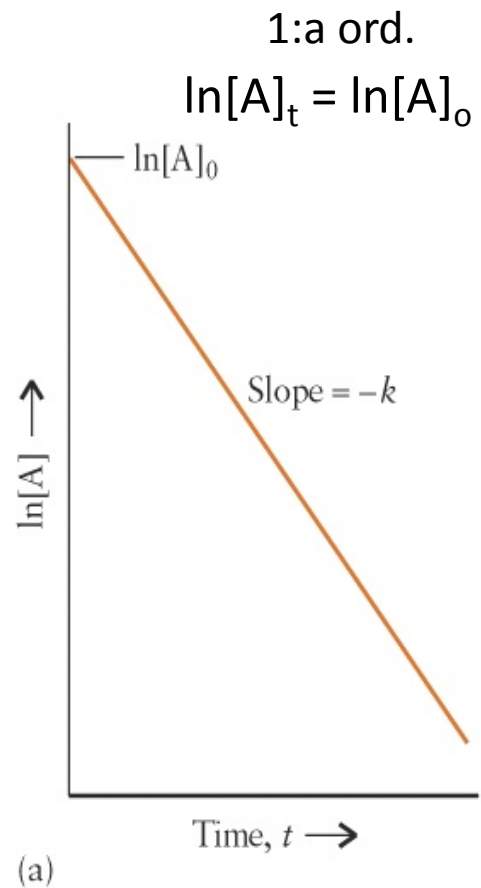
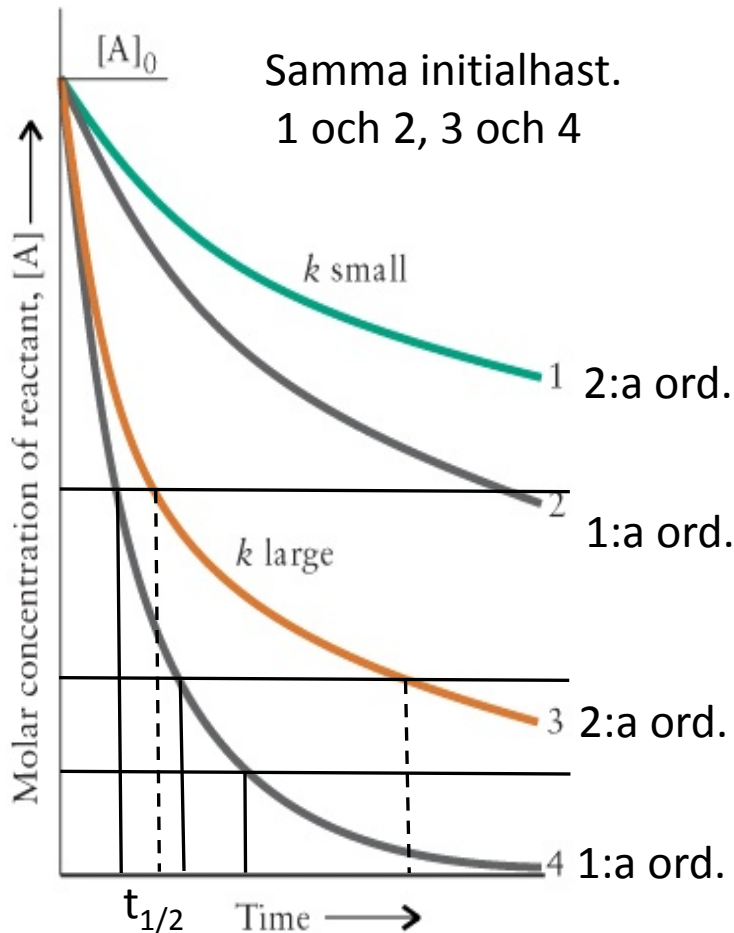
Integrering av hastighetsuttrycket ger koncentration $\rightarrow \ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$ som funktion av tid.



2:a ordningens reaktion

$$r = -d[A]_t/dt = k[A]_t^2$$

Integrering av hastighetsuttrycket ger koncentration som funktion av tid. $\Rightarrow 1/[A]_t = kt + 1/[A]_0$



Reaktionsmekanismer

- Hur sker reaktioner på molekylskala – elementarreaktioner
- Uni-, bi- och ibland trimolekylära elementarreaktioner möjliga
- De flesta kemiska reaktioner är komplexa dvs. innehåller flera elementarsteg

Reaktionshastigheters temperaturberoende

Arrhenius ekvation:

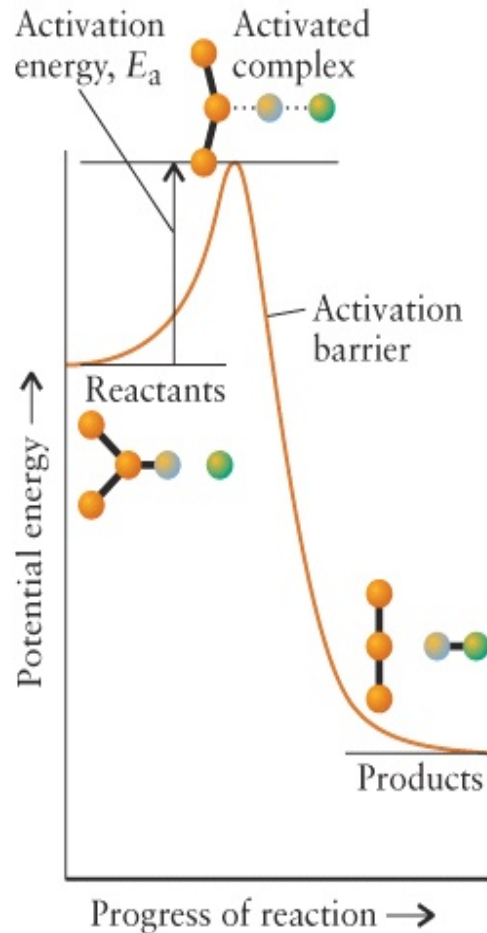
$$\ln k = \ln A - E_a / (RT)$$

(gäller oberoende av reaktionsordningen)

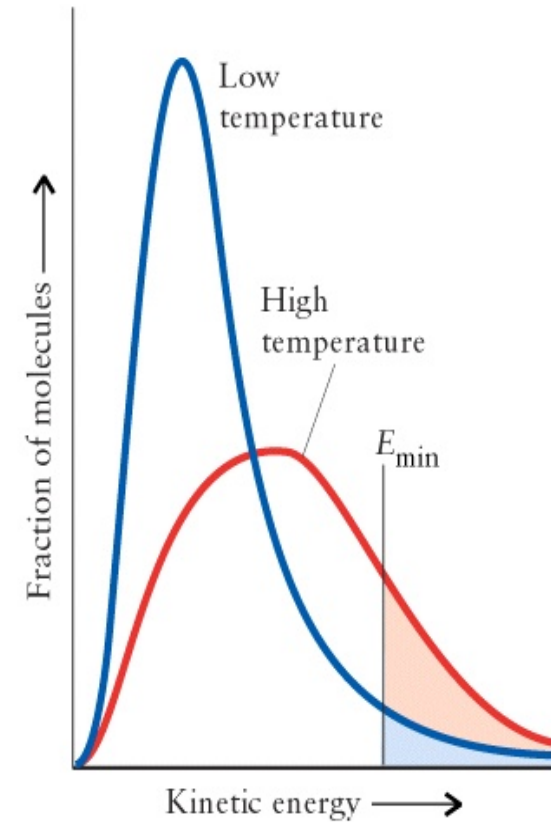
k = hastighetskonstant

A = frekvensfaktor

E_a = aktiveringsenergi



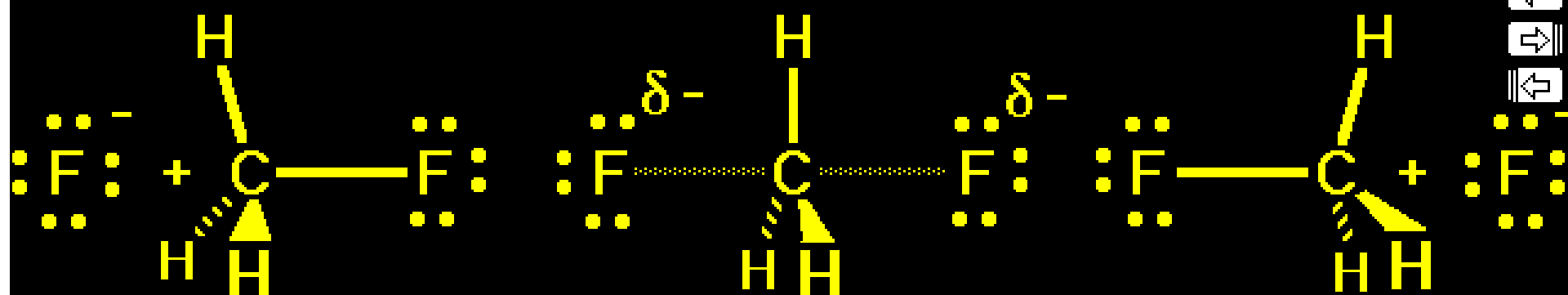
Enbart molekyler som har en viss minimumenergi kan reagera



SN2 Collisions

övergångstillstånd

enthalpy of actvtn

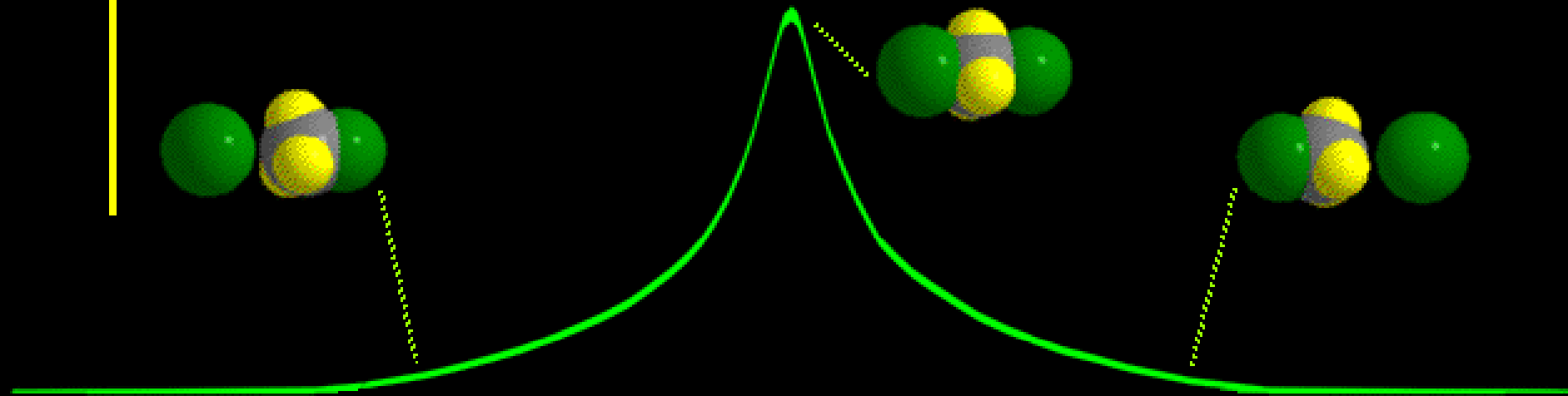


E

starting material

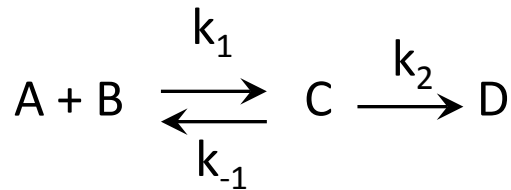
transition state

product

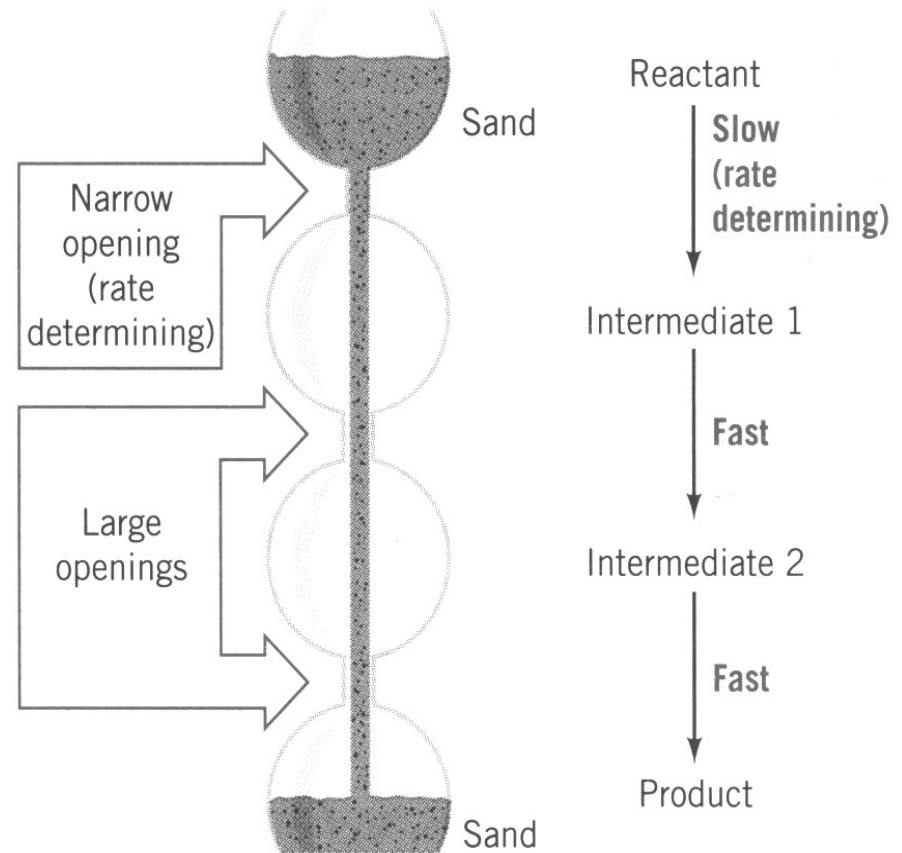
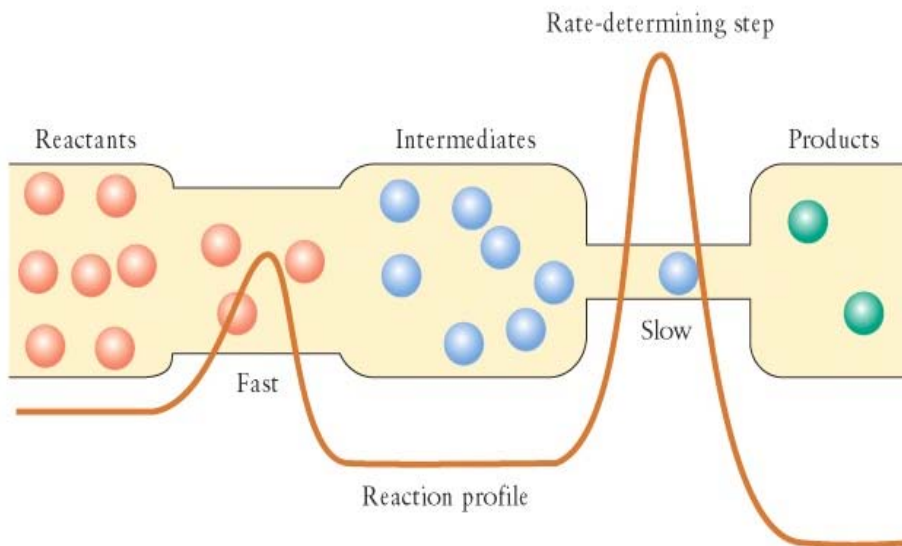


reaction coordinate

Intermediärer och hastighetsbegränsande steg



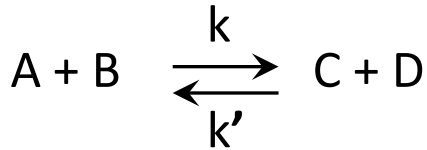
C = Intermediär



Endast de hastighetskonstanter som ingår i steg *innan* det hastighetsbestämmande steget påverkar totalhastigheten.

Jämviktsreaktioner

Jämviktsreaktion

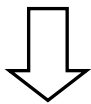


$$r_+ = k[A][B]$$

$$r_- = k'[C][D]$$

Vid jämvikt:

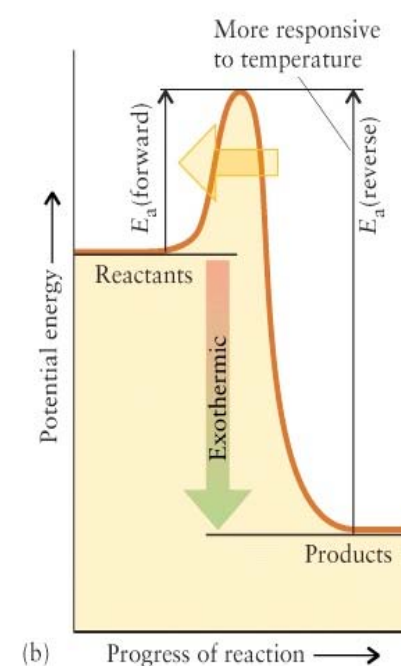
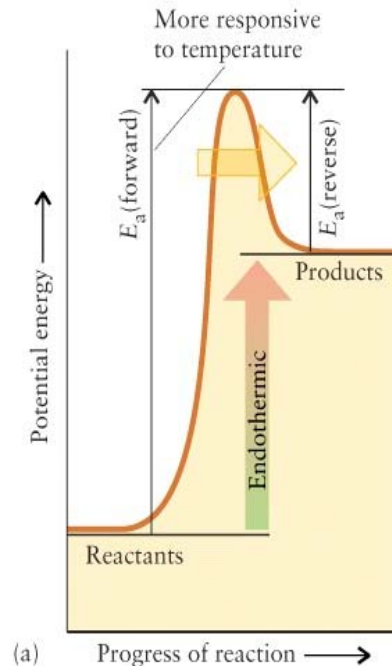
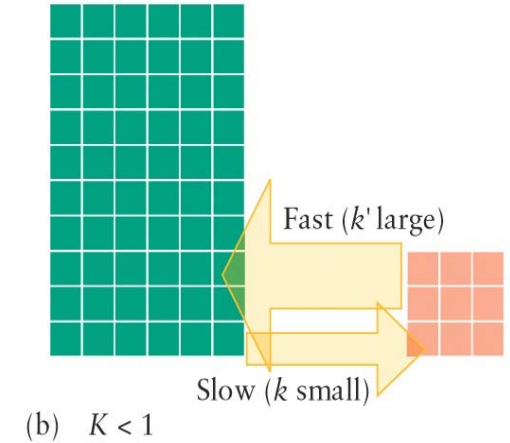
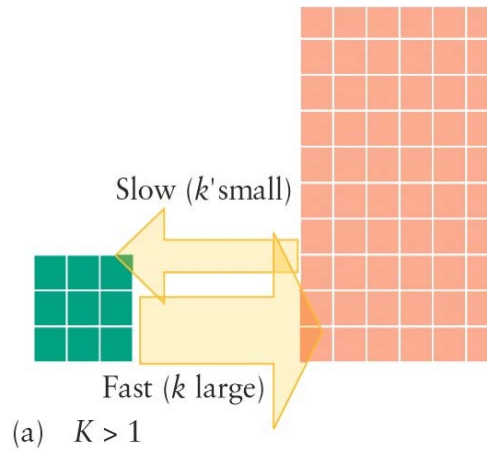
$$k[A][B] = k'[C][D]$$



$$k/k' = [C][D] / ([A][B]) = K$$

$$\Rightarrow K = k/k'$$

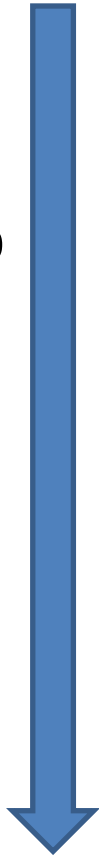
K = jämviktskonstanten



Le Chatelier's princip: Ökad temp driver jämvikten i endotermisk riktning och tvärt om.

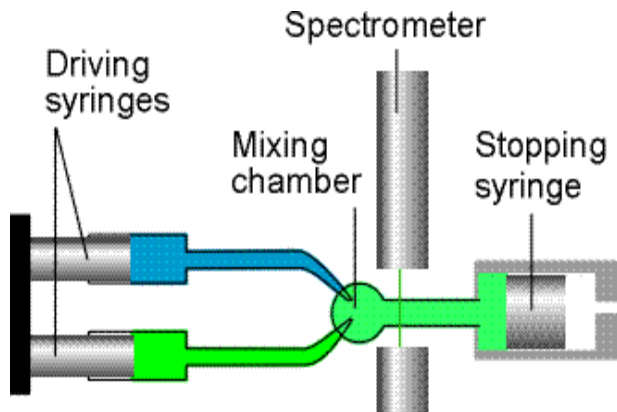
Hur mäts reaktionshastigheter?

Reaktionshastighet



- Blanda och mät koncentrationsförändring
- Stopped flow
- Temperatursteg
- Ljusinducerade reaktioner

Stopped flow

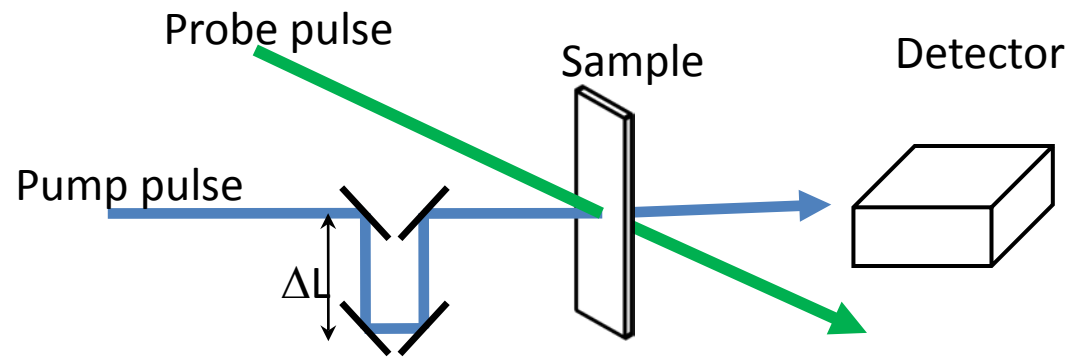
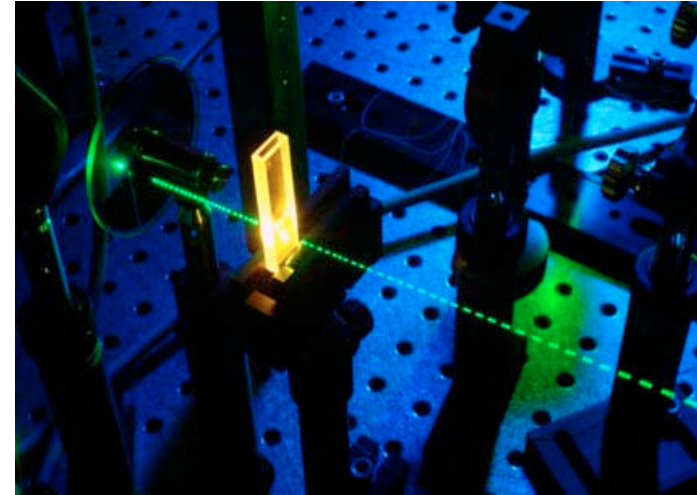
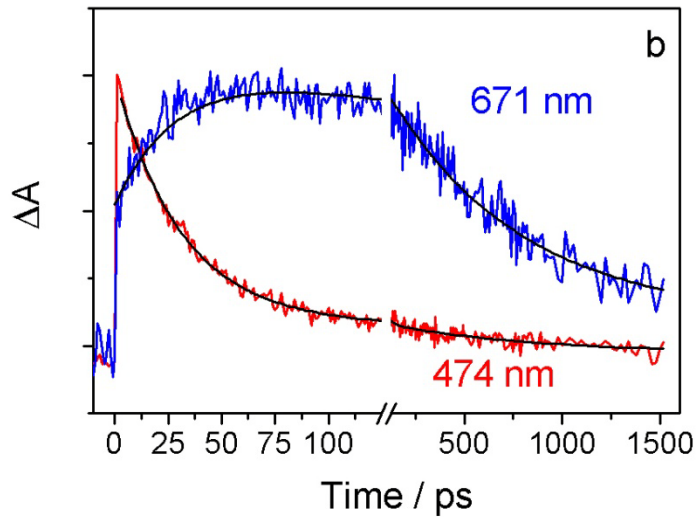
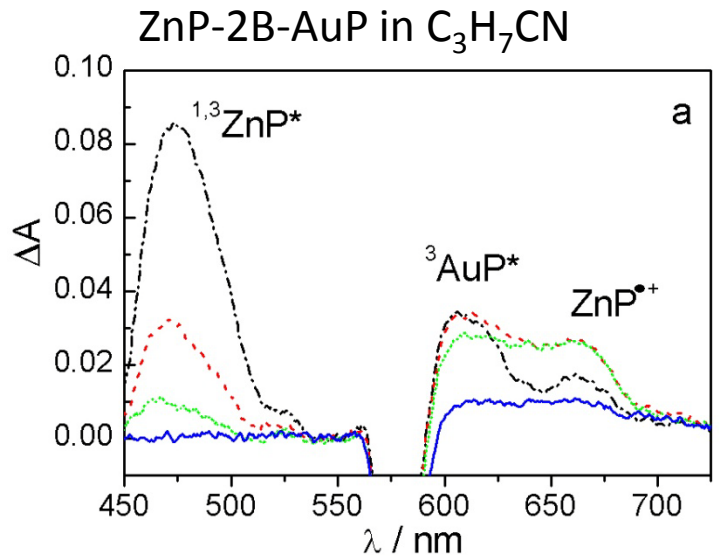


Temperatursteg – relaxationsmetoder

Störning av jämviktsläge och studie av relaxationen därefter. Typiskt hastigheter på mikrosekundstidsskala

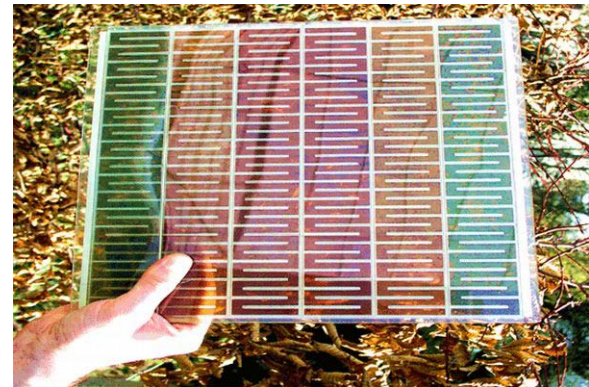
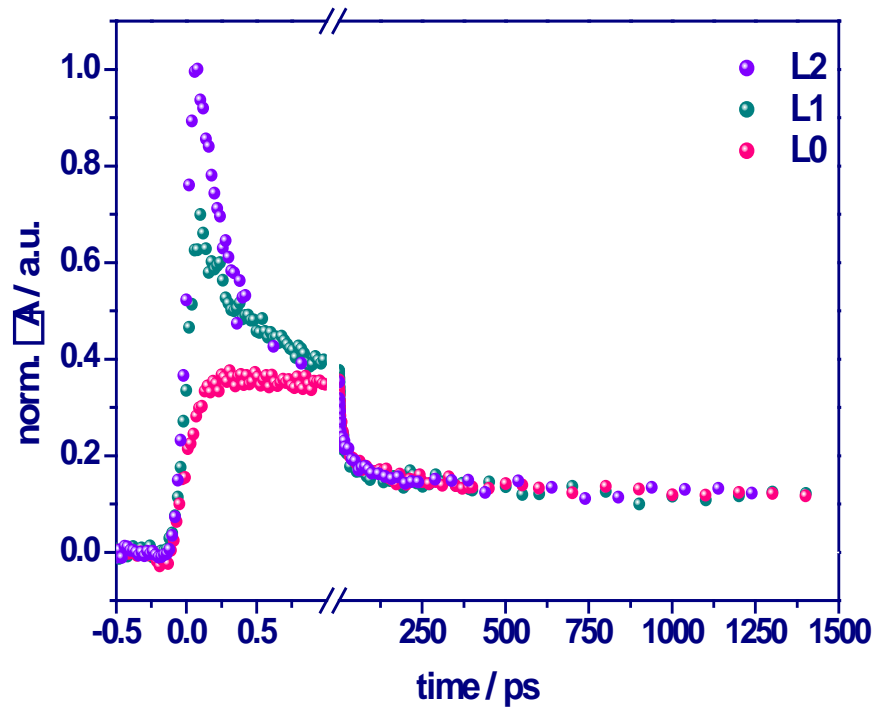
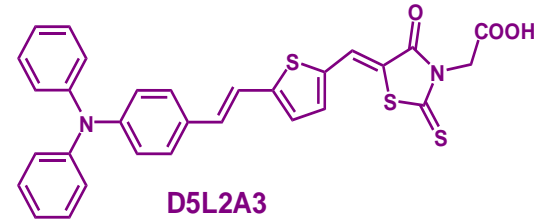
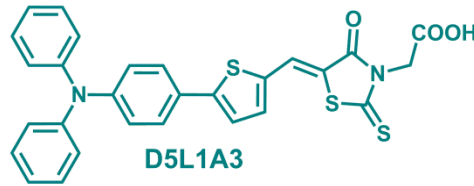
Typiskt reaktioner långsammare än ca 20 ms

Ljusinducerade reaktioner femtosekund-mikrosekund

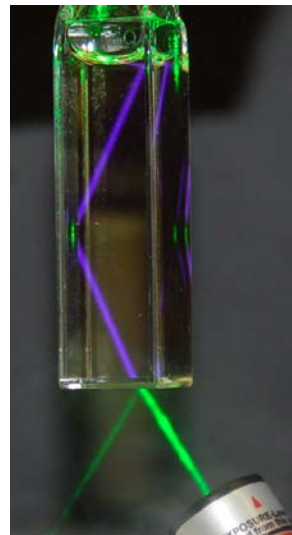


$$\Delta t = 2\Delta L / c \quad 1 \text{ mm} \approx 3 \text{ ps}$$

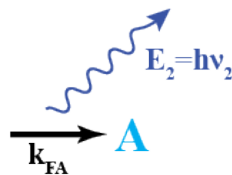
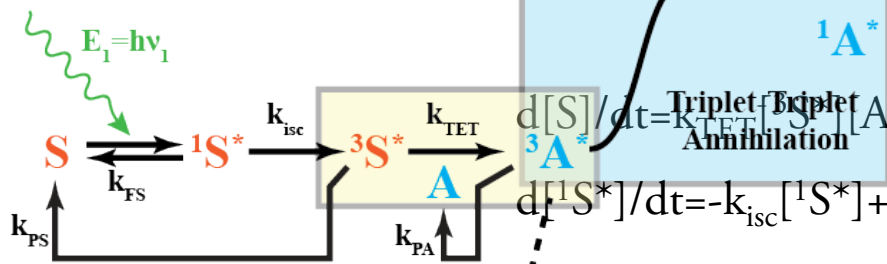
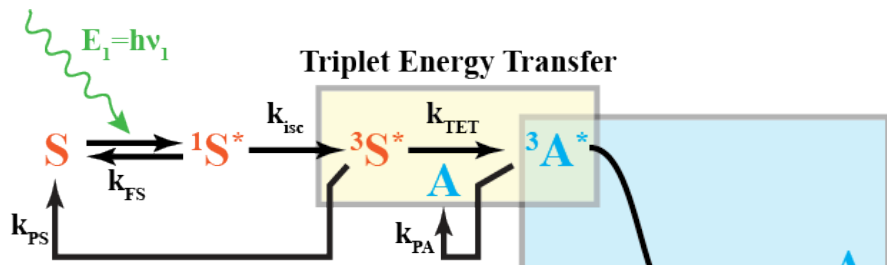
Ultrasnabba elektronöverföringsreaktioner i solceller



Uppkonvertering av fotoner



$(S \rightarrow {}^1S^*)$	I)
${}^1S^* \rightarrow {}^3S^*$	k_{isc}
${}^3S^* + A \rightarrow {}^3A^* + S$	k_{TET}
${}^3S^* + {}^3S^* \rightarrow {}^1S^* + S$	k_{TTAS}
${}^3S^* + {}^3A^* \rightarrow {}^3A^{**} + S$	k_{TET2}
${}^3A^* + {}^3A^* \rightarrow {}^1A^* + A$	k_{TTA}
${}^3A^{**} \rightarrow {}^1A^*$	k_{TTA2}
${}^3S^* \rightarrow S$	k_{PS}
${}^3A^* \rightarrow A$	k_{PA}
${}^1A^* \rightarrow A$	k_{FA}



Triplet-Triplet Annihilation

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_{TET}[{}^3S^*][A] + k_{TTAS}[{}^3S^*]^2 + k_{TET2}[{}^3S^*][{}^3A^*] + k_{PS}[{}^3S^*]$$

$$\frac{d[{}^1S^*]}{dt} = -k_{isc}[{}^1S^*] + k_{TTAS}[{}^3S^*]^2$$

$$\frac{d[{}^3S^*]}{dt} = k_{isc}[{}^1S^*] - k_{TET}[{}^3S^*][A] - 2k_{TTAS}[{}^3S^*]^2 + k_{TET2}[{}^3S^*][{}^3A^*] - k_{PS}[{}^3S^*]$$

$$\frac{d[{}^3A^*]}{dt} = k_{TET}[{}^3S^*][A] - k_{TET2}[{}^3S^*][{}^3A^*] - 2k_{TTA}[{}^3A^*]^2 - k_{PA}[{}^3A^*]$$

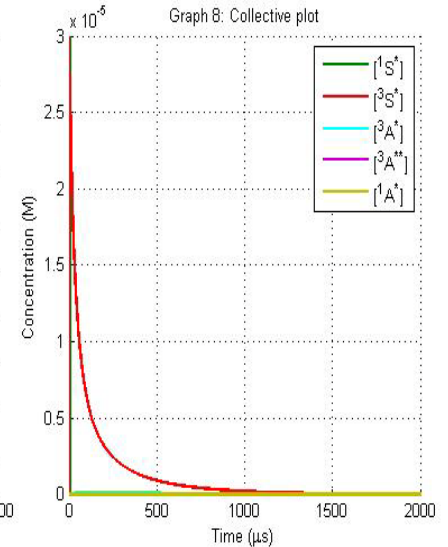
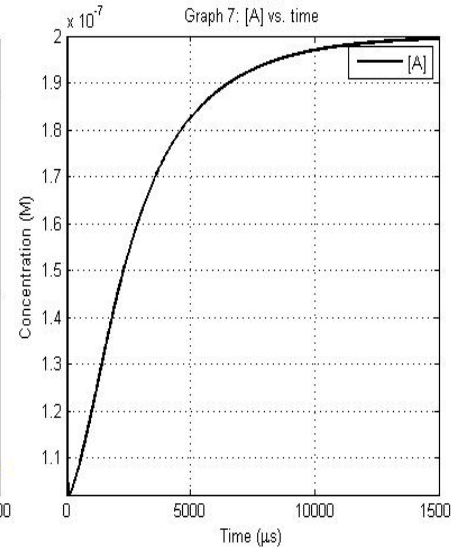
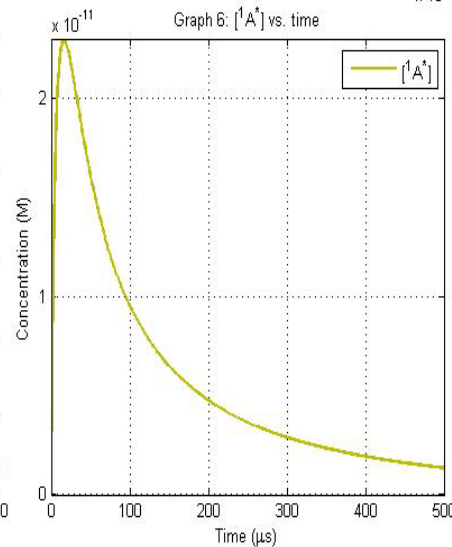
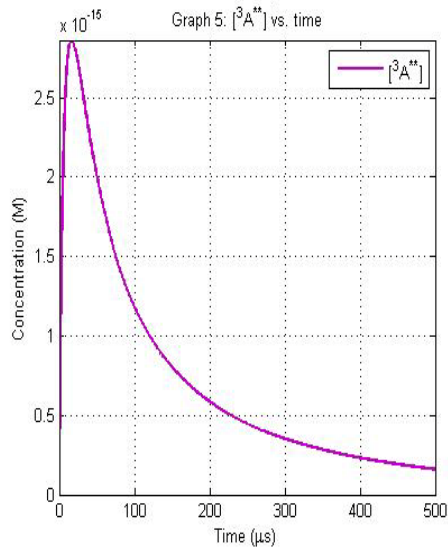
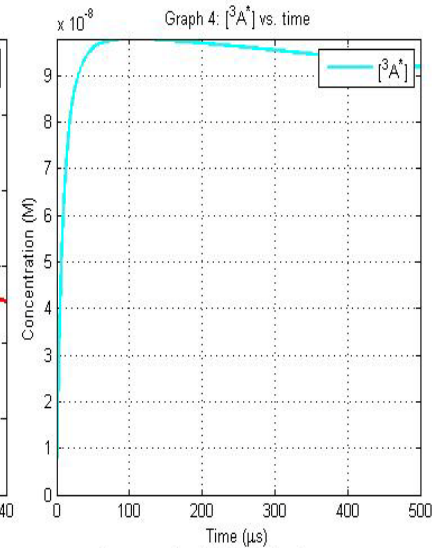
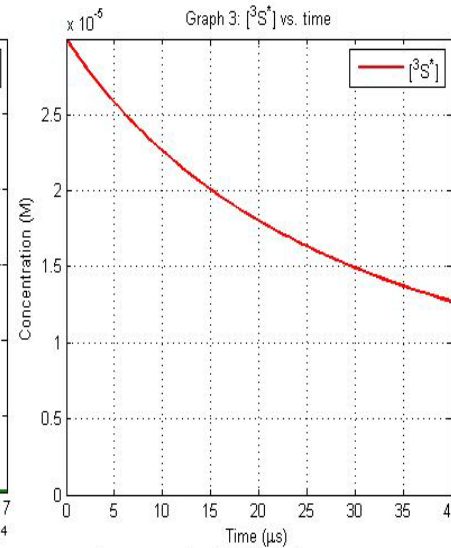
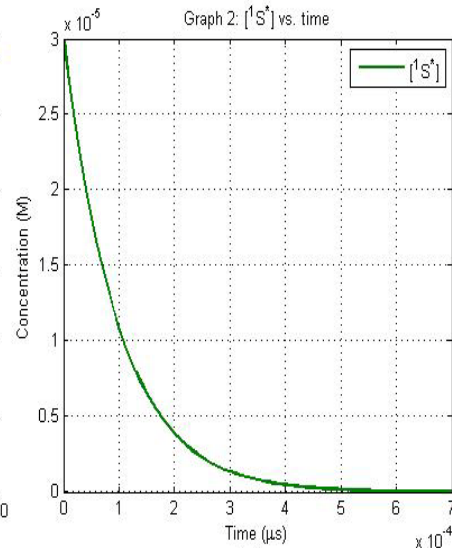
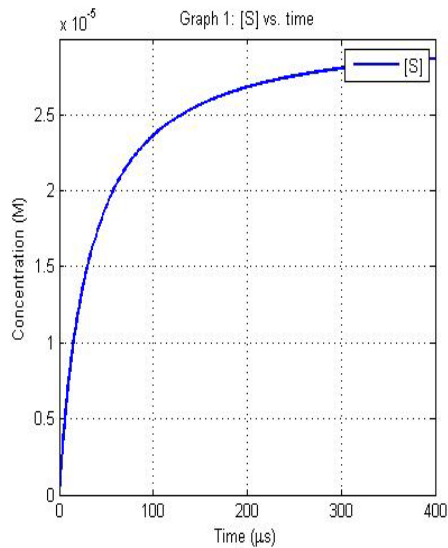
$$\frac{d[{}^3A^{**}]}{dt} = k_{TET2}[{}^3S^*][{}^3A^*] - 2k_{TTA2}[{}^3A^{**}]$$

Triplet-Triplet Annihilation 2

$$\frac{d[{}^1A^*]}{dt} = k_{TTA}[{}^3A^*]^2 + k_{TTA2}[{}^3A^{**}] - k_{FA}[{}^1A^*]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{TET}[{}^3S^*][A] + k_{TTA}[{}^3A^*]^2 + k_{PA}[{}^3A^*] + k_{FA}[{}^1A^*]$$

Numerisk modellering av reaktionskinetik



Andra viktiga saker att läsa i boken

Katalys

Enzymkatalys

Reaktionsmekanism - Elementarreaktioner

Reaktionskinetik i vardagen?



Reaktionsordning?

Enzymkatalys



$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_{cat} [E]_0 \frac{[S]}{K_m + [S]} \quad \text{där } K_m = \frac{k_- + k_{cat}}{k_+}$$

Vid god tillgång till substrat (sprit i exemplet) så går enzymet (alkohol dehydrogenas) på sin maxhastighet och reaktionen blir då oberoende av substratkoncentrationen (0:te ordningen).

$$r_{\max} = k_{cat} [E]_0$$

