

Kemi och biokemi för K, Kf och Bt
2012

Föreläsning 2.5

Kemiska reaktioner

Björn Åkerman
Kemi och biokemi
Chalmers

Meddelande

1. Justerat labschema Lv5-7. Berör K6, Bt6, Bt2, KF3
2. Mittmötet.
Rättning av inlämningsuppgifter.
Konstruktiv kritik på Labbarna PiL och Hårdhet.
Extrauppgifter med höga nummer finns att ladda ned på hemsidan.
Biblioteksövningarna.
3. Om-dugga och om-munta 15-17 idag. Om-duggare kom till mitt kontor 15:00
Om-muntan börjar 15:30 i KS1 enligt schema på hemsidan.
4. Hårdhetslabben; Niklas Loman Strinnholm (Kf2) och Simon Dagarsson (Kf3).
Jelena behöver se era labböcker för underskrift.

Repetition Lv 1-4

Fysikaliska gentemot kemiska reaktioner

Fysikalisk reaktion



Kan brytas genom att värma

Intermolekylär växelverkan

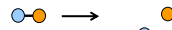
TABLE 5.

	Typical energy (kJ·mol ⁻¹)
ion-ion	250
ion-dipole	15
dipole-dipole	2
London	2
hydrogen bonding	20

Molekylernas kinetiska energi vid temperaturen T är $RT = 8.314\text{J/K/mol} \cdot 300\text{K} = 2.5\text{kJ/mol}$



Kemisk reaktion



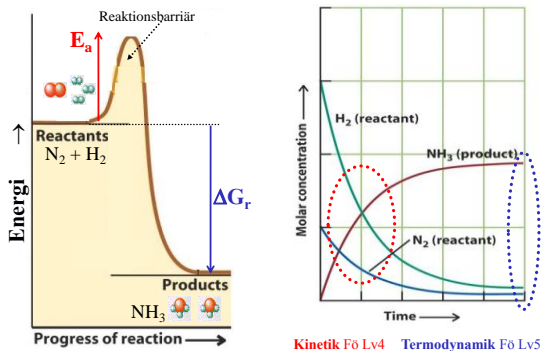
Kan inte brytas genom att värma

Intramolekylära bindningar

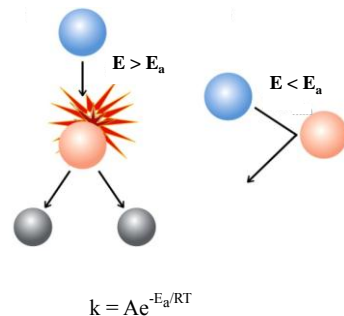
TABLE 2.2 Bond Dissociation Energies of Diatomic Molecules (kJ·mol⁻¹)

Molecule	Bond dissociation energy
H ₂	424
N ₂	932

Typisk energiprofil för en reaktion (kemisk eller fysikalisk)



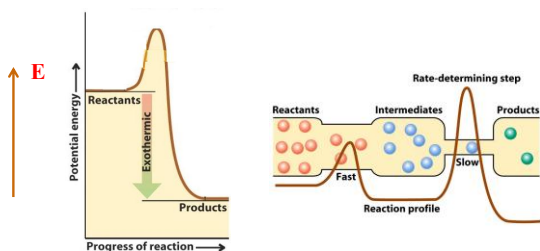
Reaktioner går fortare vid högre temperatur



Energiprofilen kan innehålla en eller flera barriärer

Elementär reaktion

Sammanfatt reaktion



Sekvens av elementära reaktioner
Exempel på R6 läsvecka 4

De två viktiga elementar-reaktionerna

1:a ordning

2:a ordning



hastighet

$r = k[A]$

$r = k[A]^2$

integrerad

$[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$

$1/[A](t) = 1/[A]_0 + kt$

halveringstid

$t_{1/2} = \ln 2/k$

$t_{1/2} = 1/[A]_0 k$

hastighetskonstant

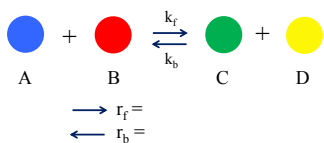
s^{-1}

$M^{-1} s^{-1}$

3:e ordningen är bara osannolik

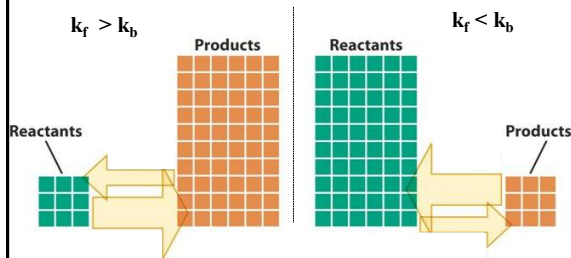
0:e ordningen är ovanlig, men tex när ett enzym är mättat med substrat

Hur kemisk jämvikt uppstår



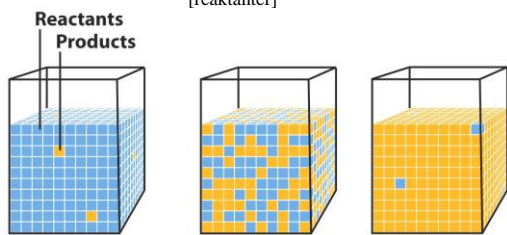
Kemiskt jämvikt uppstår då koncentrationerna är de rätta

Koncentrationerna vid jämvikt bestäms av hastighetskonstanterna



Hur värdet på K skall tolkas

$K = \frac{[\text{produkter}]}{[\text{reaktanter}]_{eq}}$

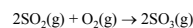
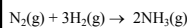


$K = 10^{-3}$
Mest reaktant kvar

$K = 1$
Fifti-fifti

$K = 10^3$
Mest produkt

Exempel på två reaktioner med helt olika K

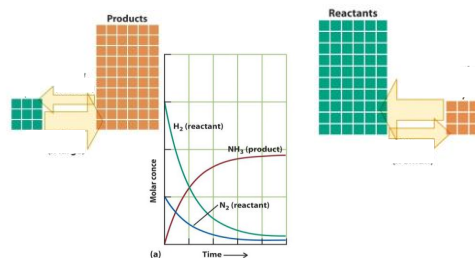


$K = 6 \cdot 10^5$

$K = 5 \cdot 10^{-4}$

$K \gg 1$ så jämvikten
förskjuten åt höger

$K \ll 1$ så jämvikten
förskjuten åt vänster



Analys av reaktionen

$$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$$

Antag idealgas: $[\text{SO}_2] = n/V = p(\text{SO}_2)/RT$

$$\frac{[p(\text{SO}_3)/RT]^2}{[p(\text{SO}_2)/RT]^2 [p(\text{O}_2)/RT]}$$

$$\frac{p(\text{SO}_3)^2}{p(\text{SO}_2)^2 p(\text{O}_2)} = K(\text{RT})$$

Det härledda sambandet stämmer med experiment

$$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$$

TABLE 9.1 Equilibrium Data
 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ at 1000. K

P_{SO_2} (bar)	P_{O_2} (bar)	P_{SO_3} (bar)	K
5.49×10^{-2}	3.24×10^{-2}	2.21×10^{-4}	5.00×10^{-4}
3.16×10^{-3}	1.83×10^{-2}	9.49×10^{-6}	4.93×10^{-4}
9.15×10^{-3}	9.15×10^{-3}	1.96×10^{-5}	5.02×10^{-4}
7.90×10^{-2}	7.32×10^{-2}	4.75×10^{-4}	4.93×10^{-4}
0.120	0.165	1.08×10^{-3}	4.89×10^{-4}

Average K : 4.95×10^{-4}

$$K = \frac{p(\text{SO}_3)^2 p(\text{O}_2)}{p(\text{SO}_2)^2}$$

är verkligen konstant vid jämvikt

Massverkans lag

För en allmän reaktion

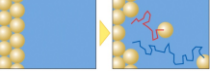
$$b\text{B} + c\text{C} \rightarrow d\text{D} + e\text{E}$$

$$K = \left(\frac{a_{\text{D}}^d a_{\text{E}}^e}{a_{\text{B}}^b a_{\text{C}}^c} \right)_{\text{eq}}$$

a_j : aktivitet (dimensionlös koncentration) för ämne J


Gaser $a_j = P_j/P^\circ$ där $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Upplöst ämne



$a_j = [J]/c^\circ$ där $c^\circ = 1 \text{ M}$

Rent fast/flytande ämne



$a_j = 1$

Atkins sätter inte alltid ut P° och c°

TVÅ exempel

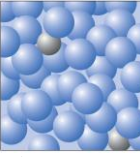
$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$$

$$K = \left[\frac{(p(\text{NH}_3)/p^\circ)^2}{(p(\text{N}_2)/p^\circ)(p(\text{H}_2)/p^\circ)^3} \right]_{\text{eq}}$$

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq}) + 6\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$K =$

$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$



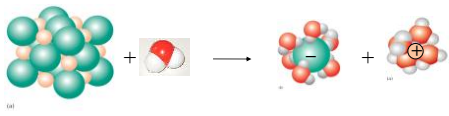
Lösningsmedlet kan ofta betraktas som mycket utspädd, dvs rent ämne.

TVÅ ANDRA EXEMPEL

Syra-bas

$$\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HCOO}^-(\text{aq})$$

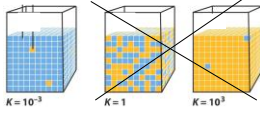
Upplösning

$$\text{NaCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$$


Ett sätt att använda K: koncentrationerna vid jämvikt

Ättiksyra $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Kvalitativt Förskjuten åt vänster. Men hur mycket?

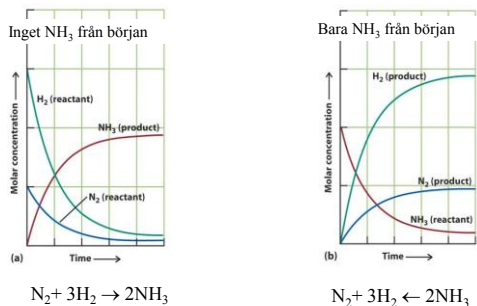


Kvantitativt

0.1M Ättiksyra

Men om det inte är jämvikt – åt vilket håll går reaktionen då ?

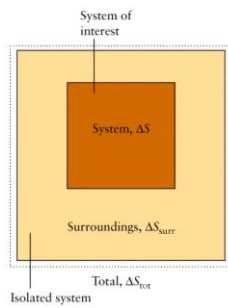
Det beror på koncentrationerna



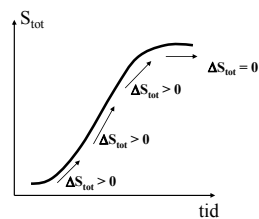
Det är entropin som styr enligt andra huvudsatsen

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}} \geq 0$$

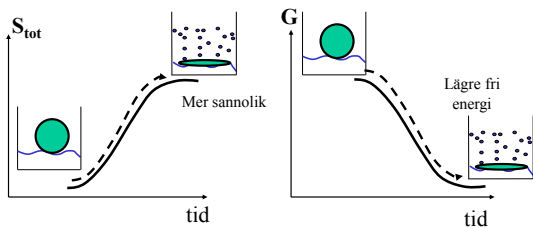
för spontan reaktion



Reaktionen går åt det håll som S_{tot} ökar och avstannar då S_{tot} är maximal



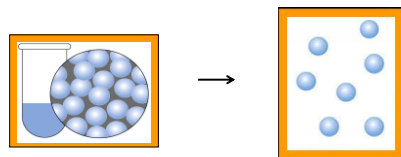
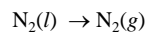
Men vi använder Gibbs (fria) energi när vi räknar



$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}} \geq 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

ΔG_r för en förångnings-reaktion

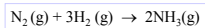


Fri energin för vätska
 $G(l) = G^\circ(l)$

Fri energin för ideal gas
 $G(g) = G^\circ(g) + RT \ln(P_{N_2}/P^\circ)$

Så $\Delta G =$

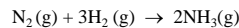
ΔG_r för ammoniaksyntesen



Bara gaser: $G(g) = G^\circ(g) + RT \ln(P/P^\circ)$

Så $\Delta G_r =$

Att beräkna ΔG_r°



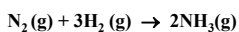
$$\Delta H_r^\circ = 2\Delta_f H^\circ(NH_3) - \Delta_f H^\circ(N_2) - 3\Delta_f H^\circ(H_2) = 2(-46.1) - 0 - 3 \cdot 0 = -92.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_r^\circ = 2S_m^\circ(NH_3) - S_m^\circ(N_2) - 3S_m^\circ(H_2) = 2 \cdot 192.45 - 191.61 - 3 \cdot 130.684 = -198.76 \text{ J/K/mol}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = -92200 - 298 \cdot (-198.76) = -32.97 \text{ kJ/mol}$$

Tabell Appendix 2A

ΔG_r för ammoniaksyntesen



Fall	P_{N_2}	P_{H_2}	P_{NH_3}	$\Delta_r G$
1	1 bar	1 bar	1 bar	
2	0.92	0.46	1.62	
3	0.86	0.01	2.13	



$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \left(\frac{(P_{\text{NH}_3}/P^\circ)^2}{(P_{\text{N}_2}/P^\circ)(P_{\text{H}_2}/P^\circ)^3} \right)$$

ΔG_r för allmän reaktion

$$\Delta G_r = \sum n G_m(\text{produkter}) - \sum n G_m(\text{reaktanter})$$

G_m = Fria energin per mol reaktant eller produkt

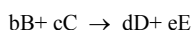
$$G_m(\text{J}) = G_m^\circ + RT \ln a_j$$

Gaser $G_m(\text{J}) = G_m^\circ + RT \ln P/P^\circ$ $a_j = P/P^\circ$

Upplöst ämne $G_m(\text{J}) = G_m^\circ + RT \ln [J]/c^\circ$ $a_j = [J]/c^\circ$

Rent fast/flytande $G_m(\text{J}) = G_m^\circ$ $a_j = 1$

ΔG_r för allmän reaktion



$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad Q = \frac{a_{\text{D}}^d a_{\text{E}}^e}{a_{\text{B}}^b a_{\text{C}}^c}$$

aktiviteter

Gaser $a_j = P/P^\circ$ $P^\circ = 1 \text{ bar}$

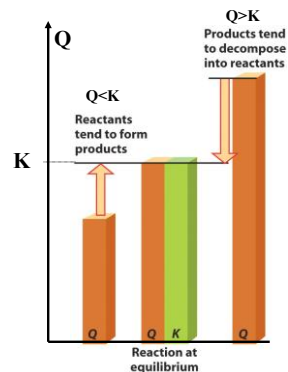
Upplöst ämne $a_j = [J]/c^\circ$ $c^\circ = 1 \text{ M}$

Rent fas/flytande $a_j = 1$

P och $[J]$ behöver inte vara de som råder vid jämvikt!

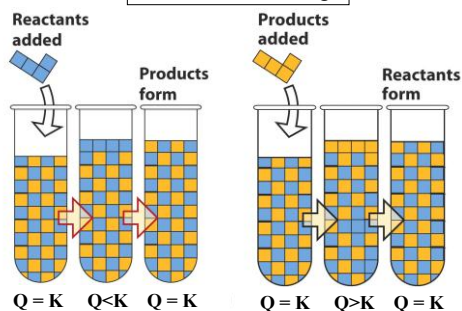
Åt vilket håll går reaktionen?

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$



Hur en reaktion svarar på förändrade betingelser: Chateliers princip

Ändrad substansmängd



Tre sätt att få tag på jämviktskonstanten

1. Mät jämviktskoncentrationerna (kräver experiment)

$$K = \left(\frac{[\text{prod}]}{[\text{reakt}]} \right)_{\text{eq}}$$

2. Utnyttja att vid jämvikt är $\Delta G_r = 0$ (enklaste)

$$K = e^{-\Delta G_r^\circ / RT}$$

ΔG_r° fås från tabell
 $\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{produkter}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{reaktanter})$
 Se exempel Ex 10.3 (s394)

3. Om hastighetskonstanterna är kända (mindre vanligt)

$$K = k_r / k_b$$

