

Kinetik

Hur snabbt sker reaktionen?

Chang, kapitel 13.1 – 13.6



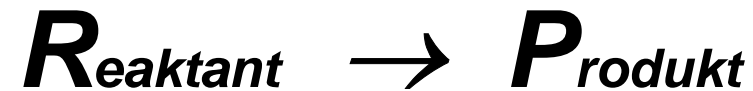
The rate of chemical reactions is a very complicated subject. This statement is to be interpreted as a challenge to enthusiastic and vigorous chemists; it is not to be interpreted as a sad sigh of defeat.

~Harold S. Johnston



Kinetik

- Vad påverkar en reaktions hastighet?

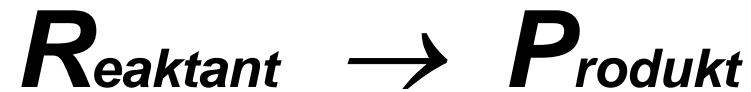


Termodynamik – kan en kemisk reaktion ske?

Kinetik – hur snabbt sker en kemisk reaktion?



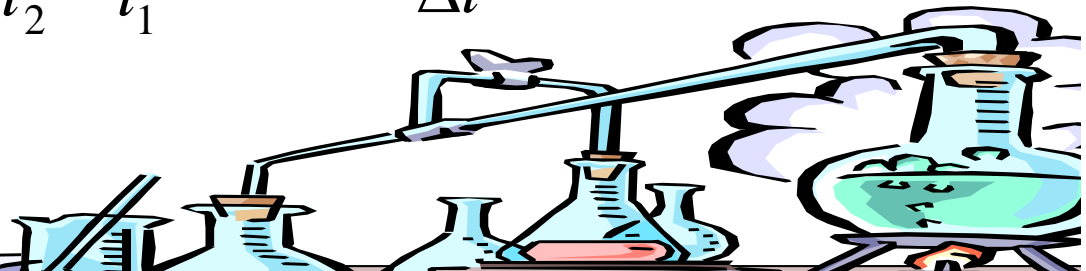
Kinetik



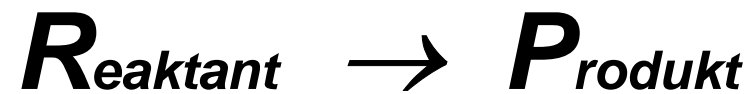
- **Hastigheten för reaktionen:**

Förändring i koncentration av ***R*** *reaktant* under tidsintervallet t_1 till t_2 . Enhet Molar/s

$$\text{hastigheten} = -\frac{[R]_2 - [R]_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$



Kinetik

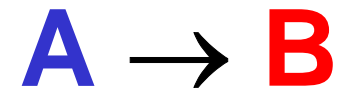


$$\text{hastigheten} = \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

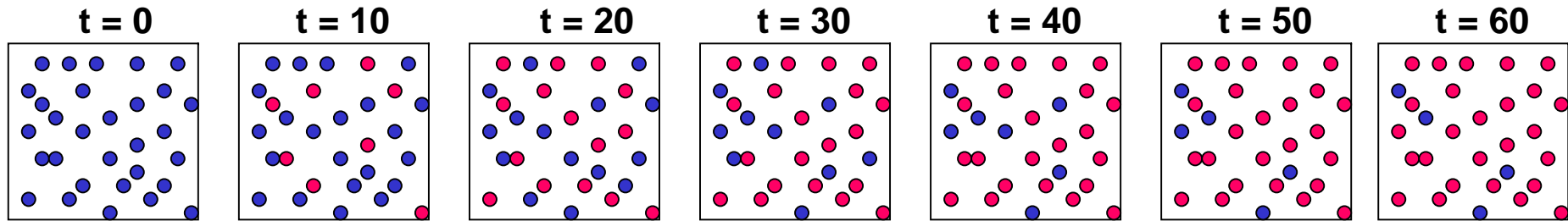
- **Hastigheten kan uttryckas som bildandet av produkt eller minskningen av reaktant.**



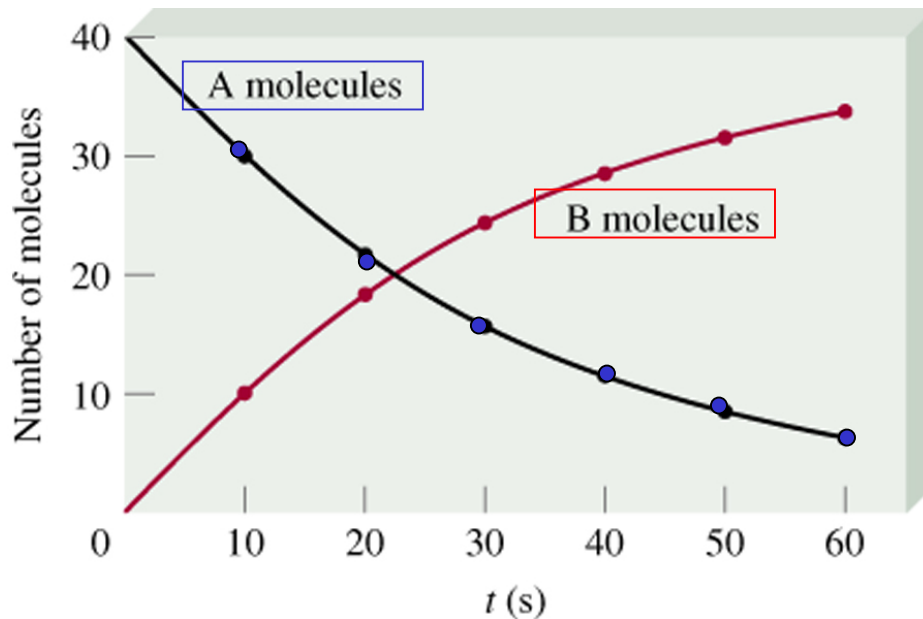
Kinetik



6

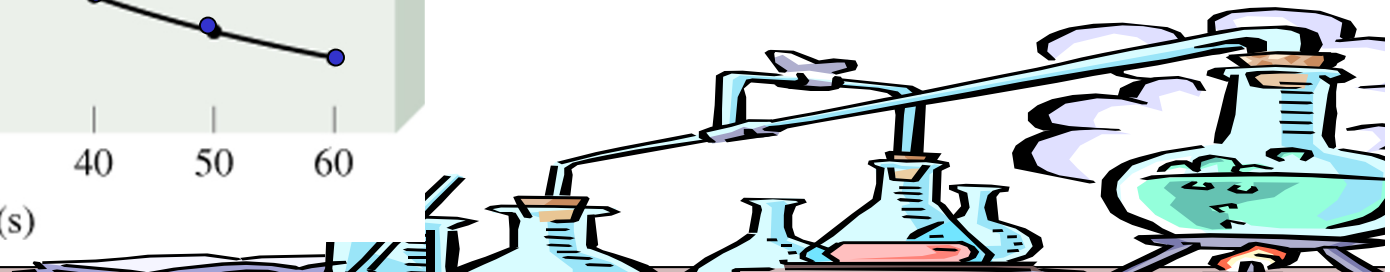


- Bildandet av **B** går snabbt i början och avtar sedan med tiden.

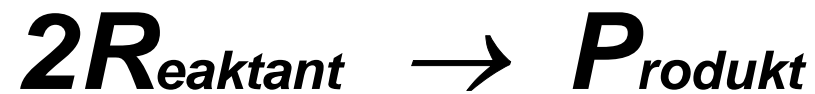


$$hast. = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$hast. = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$



Kinetik

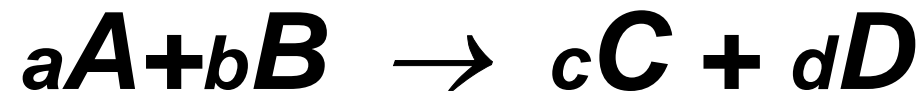


- R försvinner dubbelt så snabbt som P bildas...

$$\text{hastigheten} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$



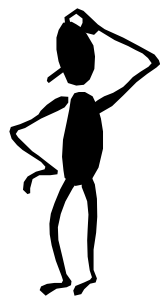
Kinetik



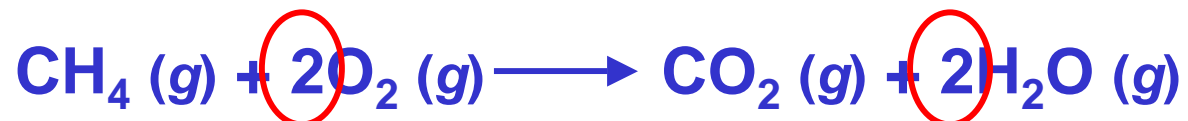
- Hastigheten (dvs förändringen av koncentration) ges av...

$$\text{hastigheten} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

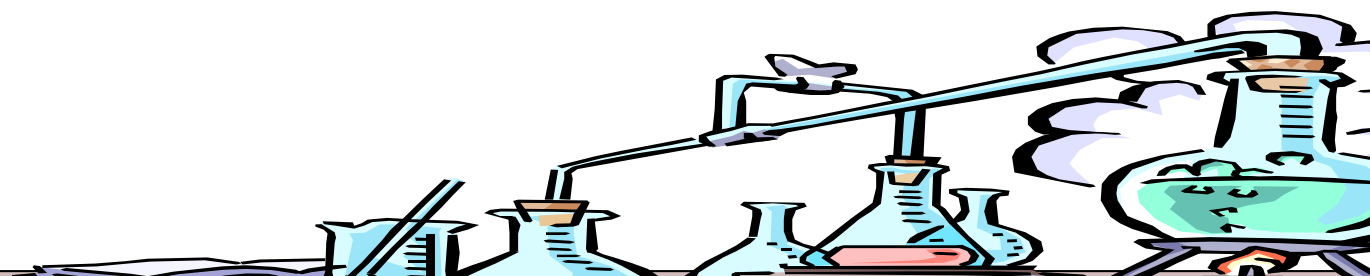




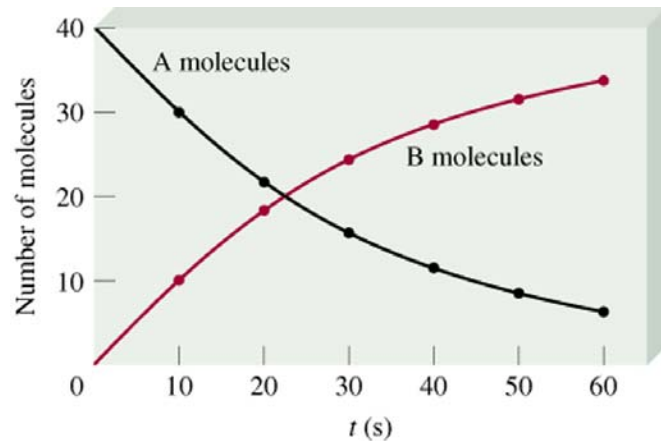
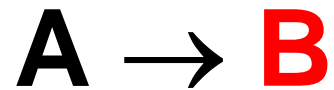
Skriv hastighetsekvationen för nedanstående reaktion:



$$\text{hast.} = - \frac{\Delta[\text{CH}_4]}{\Delta t} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$



Kinetik - hastighetskonstanten



- I början av reaktionen hög [A]
⇒ hög hastighet
- I slutet av reaktionen låg [A]
⇒ låg hastighet

MEN:

$$\frac{\text{hastigheten}}{[A]} = k$$

k (hastighetskonstanten)
är konstant vid konstant
temperatur.

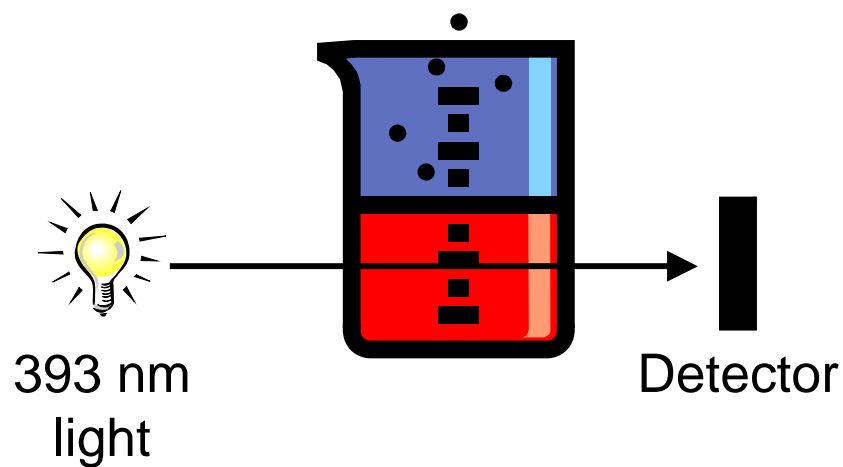
$$\text{hastigheten} = k[A]$$



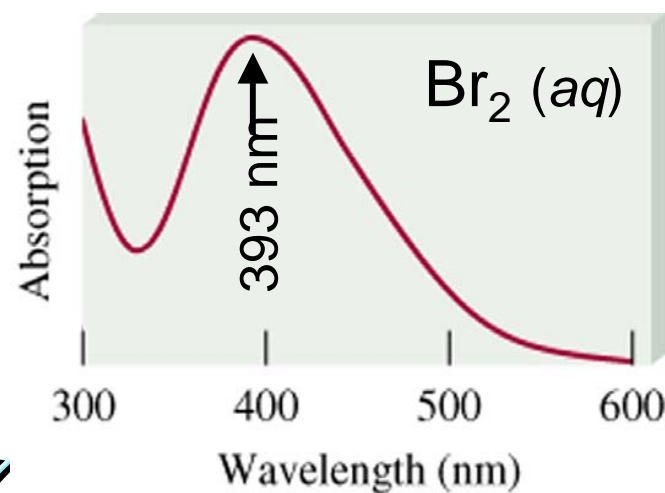
Kinetik



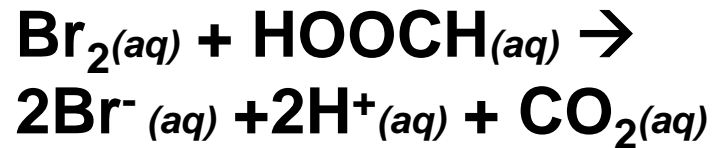
time →



$$\Delta[\text{Br}_2] \propto \Delta\text{Absorption}$$

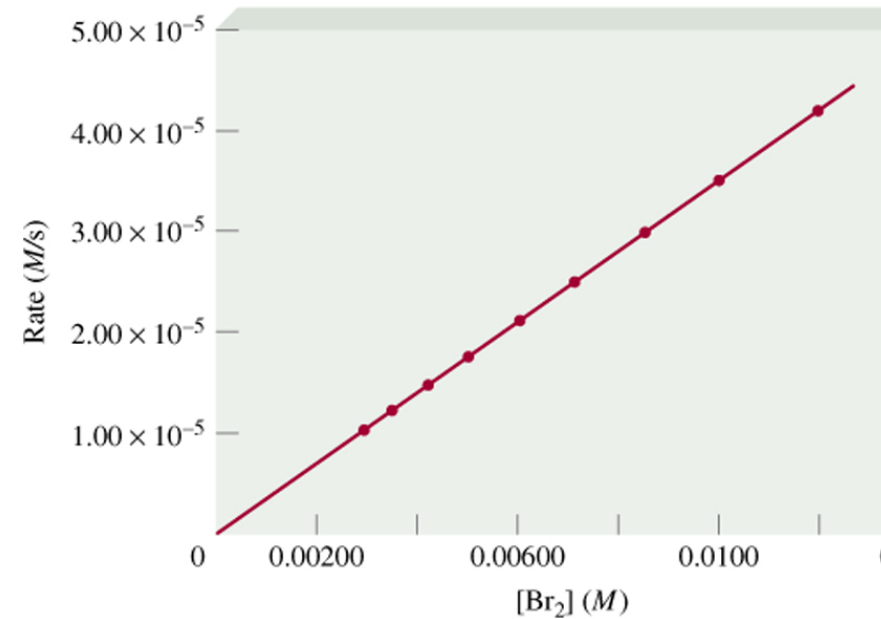


Kinetik



$$\text{hast.} = k[\text{Br}_2]$$

Time(s)	[Br ₂] (M)	Rate (M/s)	k=rate/[Br ₂] (s ⁻¹)
0.0	0.0120	4.20*10 ⁻⁵	3.50*10 ⁻³
50.0	0.0101	3.52 *10 ⁻⁵	3.49*10 ⁻³
100.0	0.00846	2.96 *10 ⁻⁵	3.50*10 ⁻³
150.0	0.00710	2.49 *10 ⁻⁵	3.51*10 ⁻³
200.0	0.00596	2.09 *10 ⁻⁵	3.51*10 ⁻³
250.0	0.00500	1.75 *10 ⁻⁵	3.50*10 ⁻³
300.0	0.00420	1.48 *10 ⁻⁵	3.520*10 ⁻³
350.0	0.00353	1.23 *10 ⁻⁵	3.48*10 ⁻³
400.0	0.00296	1.04 *10 ⁻⁵	3.51*10 ⁻³

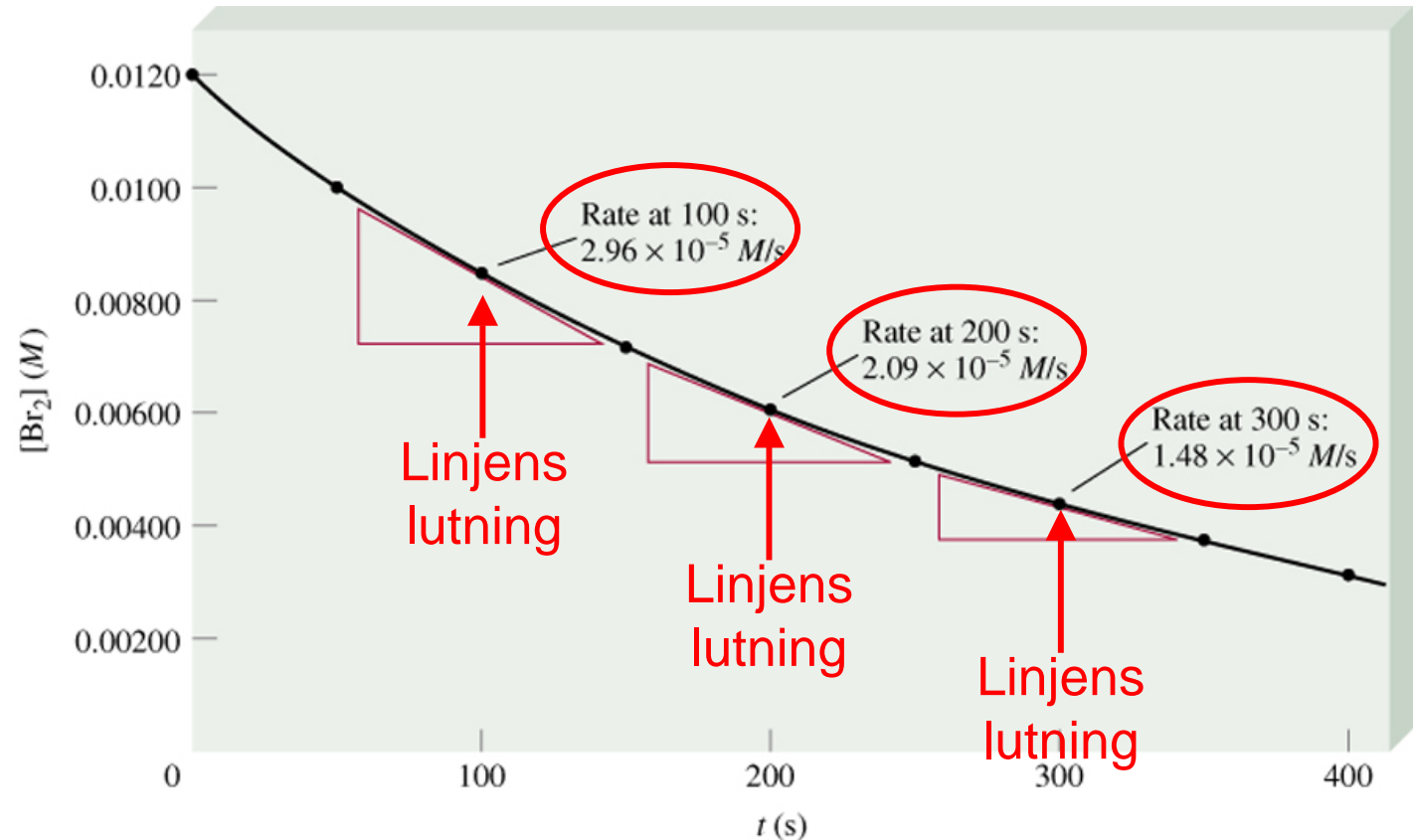


- Hastigheten avtar med [Br₂]
- *k* är konstant genom hela reaktionen



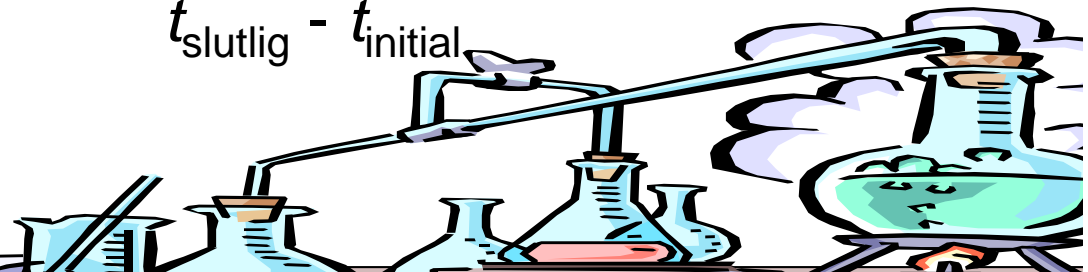
Kinetik

Time (s)	[Br ₂] (M)
0.0	0.0120
50.0	0.0101
100.0	0.00846
150.0	0.00710
200.0	0.00596
250.0	0.00500
300.0	0.00420
350.0	0.00353
400.0	0.00296



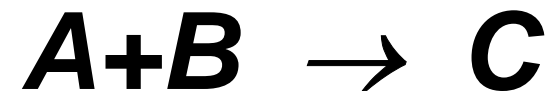
$$\text{Medelhast.} = -\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = -\frac{[\text{Br}_2]_{\text{slutlig}} - [\text{Br}_2]_{\text{initial}}}{t_{\text{slutlig}} - t_{\text{initial}}}$$

Momentan hastighet?



Kinetik - reaktionsordning

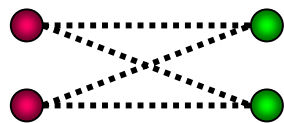
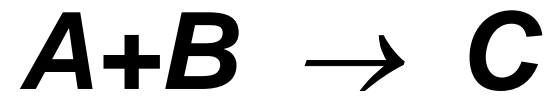
14



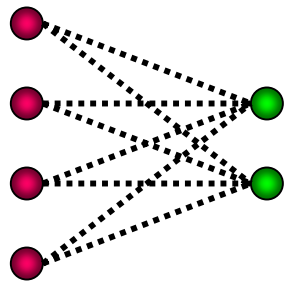
- För att en reaktion ska kunna äga rum måste A och B krocka med varandra...



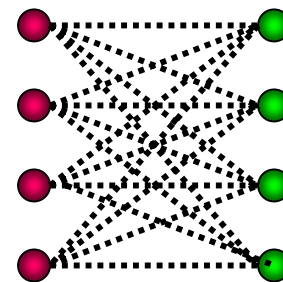
Kinetik - reaktionsordning



4 möjligheter



8 möjligheter



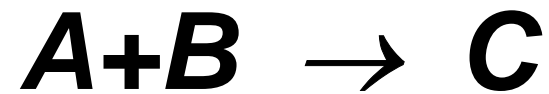
16 möjligheter

hastigheten = $k[A][B]$



Kinetik - reaktionsordning

16



- A och B:s koncentration kanske inte är lika viktiga för hastigheten hos reaktionen?!

$$\text{hastigheten} = k[A][B]$$

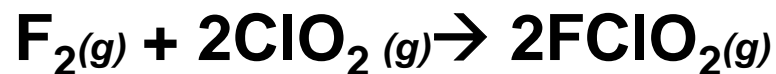
$$\text{hastigheten} = k[A]^x[B]^y$$

$x + y =$ totala reaktionsordningen



Kinetik - reaktionsordning

17



$$\text{hastighet} = k [\text{F}_2]^x [\text{ClO}_2]^y$$

Dubblera $[\text{F}_2]$ med $[\text{ClO}_2]$
konstant – fördubblad hast.

Fyrdubbla $[\text{ClO}_2]$ med $[\text{F}_2]$
konstant – fyrdubblad hast.

Table 13.2 Rate Data for the Reaction between F_2 and ClO_2

	$[\text{F}_2](M)$	$[\text{ClO}_2](M)$	Initial Rate (M/s)
1.	0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2.	0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3.	0.20	0.010	2.4×10^{-3}

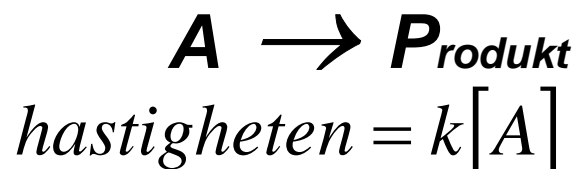
$$\text{hastighet} = k[\text{F}_2]^1[\text{ClO}_2]^1$$

$$\text{Reaktionsordning} = 1 + 1 = 2$$



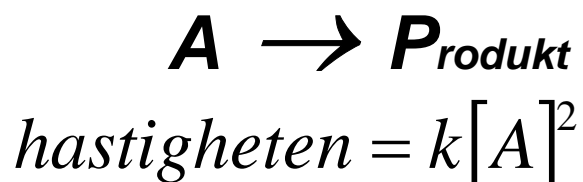
Kinetik - reaktionsordning

18



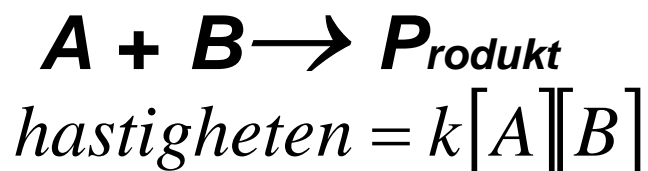
- **1:a ordningen**

- Beror av koncentrationen av A, enmolekylär (eng. unimolekylär) reaktion.



- **2:a ordningen**

- Beror av koncentrationen av A (i kvadrat) eller av både A och B, bimolekylär reaktion.



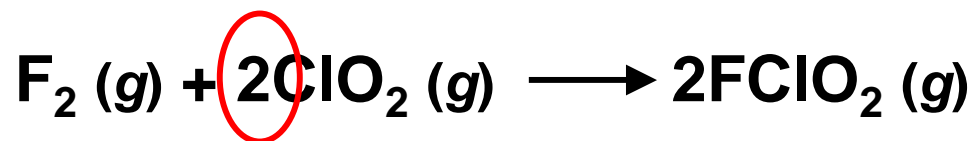
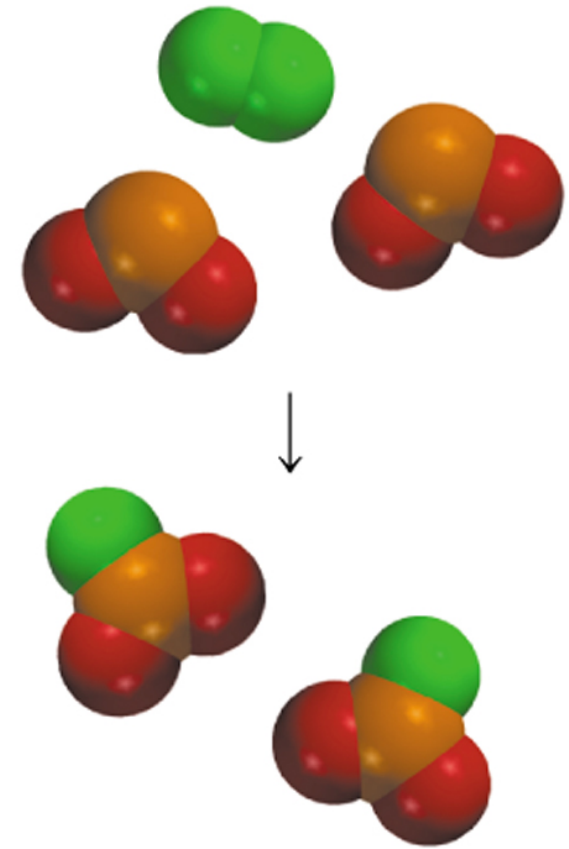
- **0:e ordningen**

- Oberoende av koncentrationen.



Reaktionsordning

- Reaktionsordningen bestäms alltid experimentellt
- Reaktionsordningen är definierad utifrån koncentrationen reaktant (ej produkt)
- Reaktionsordningen har inget att göra med de stökiometriska koefficienterna



$$\text{rate} = k [\text{F}_2]^1 [\text{ClO}_2]^1$$



Kinetik - 1:a ordningen



$$\left. \begin{array}{l} \text{hastigheten} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \\ \text{hastigheten} = k[A] \end{array} \right\} -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

$$k[A] = -\frac{d[A]}{dt} \quad \longrightarrow \quad \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k dt \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

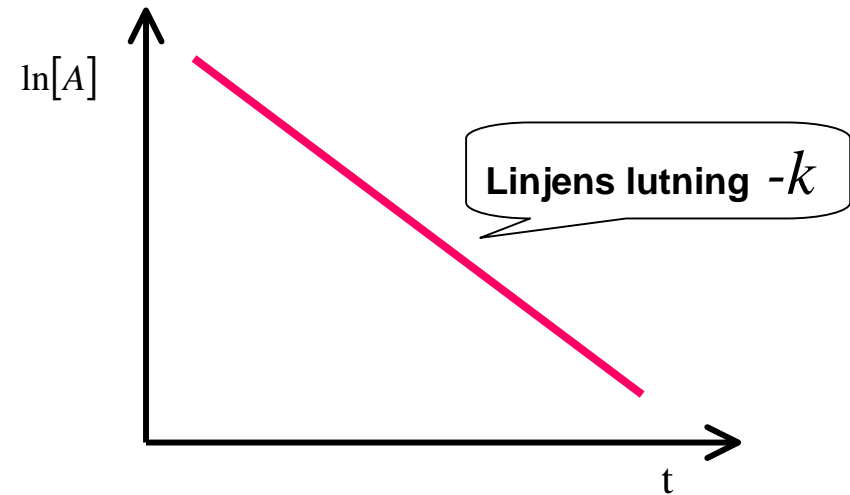
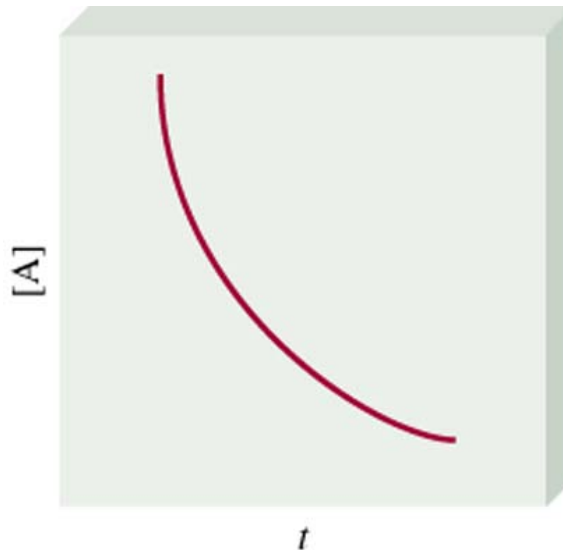
Integrering mellan $t=0$ och $t=t$ vid
koncentrationerna $[A]_0$ och $[A]$ ger:



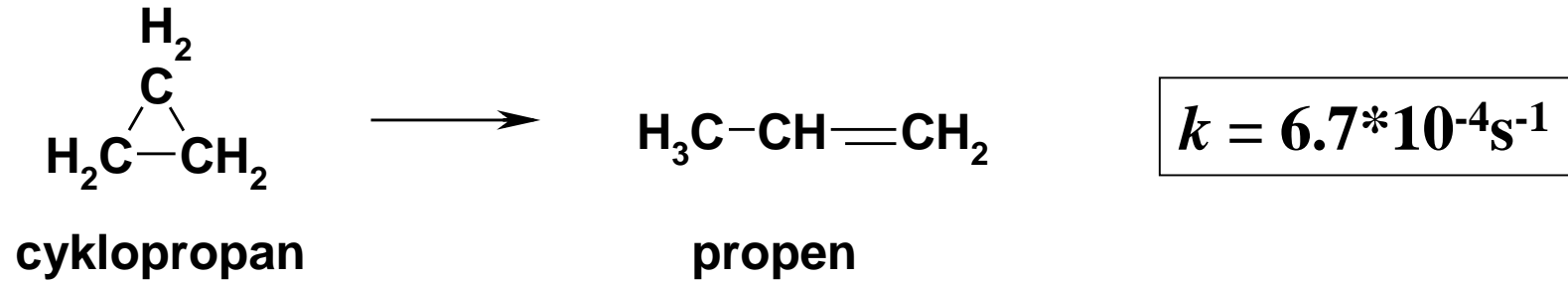
Kinetik - 1:a ordningen

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \longrightarrow \quad \ln[A] = (-k)t + \ln[A]_0$$
$$y = mx + b$$

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



Kinetik - 1:a ordningen



- Den initiala koncentrationen av cyklopropan var 0.25M, vad är koncentrationen efter 8.8 min?
- Efter hur lång tid har koncentrationen sjunkit från 0.25M till 0.15M?
- Hur lång tid tar det att omvandla 74% av startmaterialet till produkt?



Kinetik - 1:a ordningen



- Halveringstid för reaktionen, $t_{1/2}$, uppnås när hälften av A återstår.

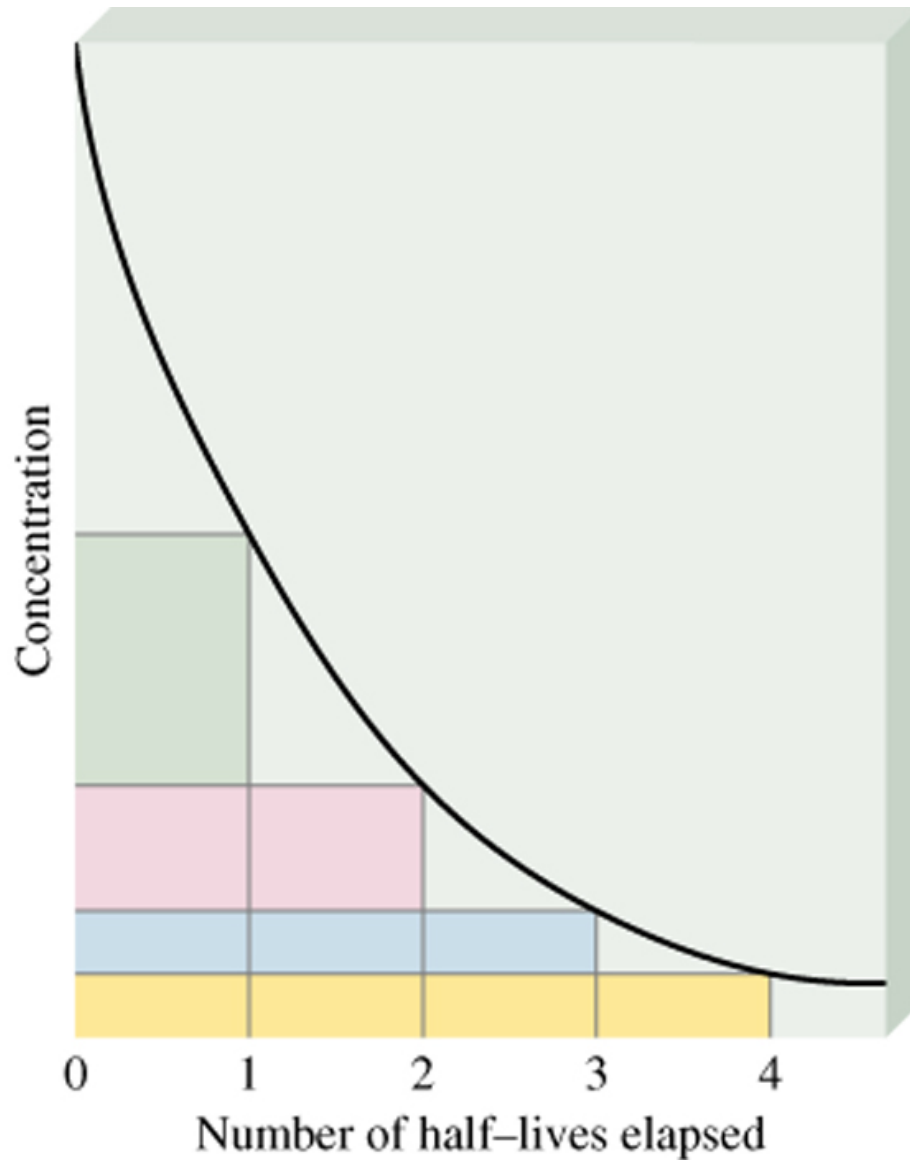
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

Vid $t_{1/2}$ är $[A]=[A]_0/2$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$



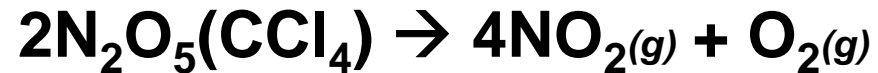
Kinetik - 1:a ordningen



<u>antal halveringstider</u>	<u>$[A] = [A]_0/n$</u>
1	2
2	4
3	8
4	16



Kinetik - 1:a ordningen



$$k = 5.7 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$$

$\text{N}_2\text{O}_5(\text{CCl}_4)$ reagerar enligt 1:a ordningen.

Beräkna halveringstiden för reaktionen.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{5.7 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}} = 1200 \text{ s} = 20 \text{ min}$$



Kinetik - 2:a ordningen



$$\left. \begin{array}{l} \text{hastigheten} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \\ \text{hastigheten} = k[A]^2 \end{array} \right\} -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

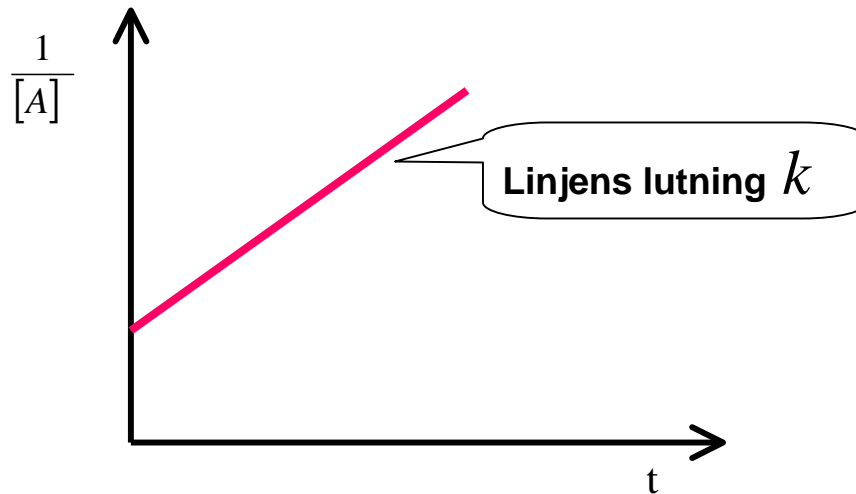
Separation av variabler och integrering ger:



Kinetik - 2:a ordningen

27

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$
$$y = mx + b$$



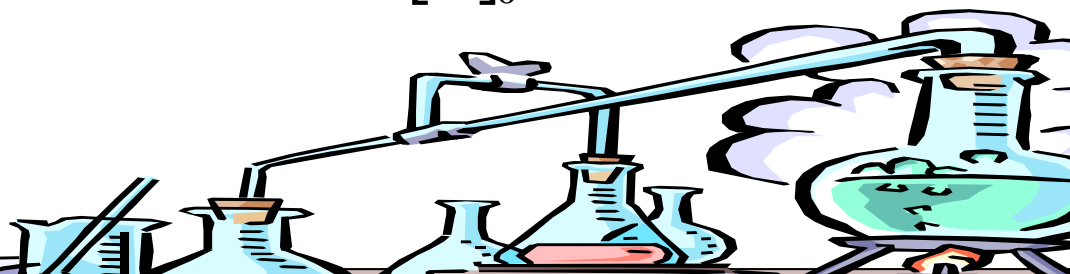
Kinetik - 2:a ordningen

- Halveringstid för reaktionen, $t_{1/2}$, uppnås när hälften av A återstår.

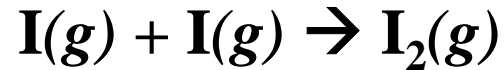
$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

Vid $t_{1/2}$ är $[A] = [A]_0/2$

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



Kinetik - 2:a ordningen



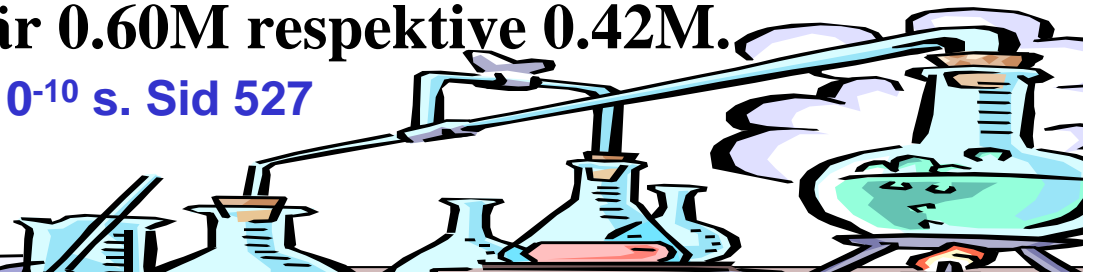
Reaktionen ovan följer 2:a ordningens kinetik och har hastighetskonstanten $7.0 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ vid 23°C .

- a) Om den initiala koncentrationen av jod var 0.086M , vad är koncentrationen efter 2 min (120 s)?

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad \text{Svar: } 1,2 \times 10^{-12} \text{ M}$$

- b) Beräkna halveringstiden om den initiala koncentrationen är 0.60M respektive 0.42M .

Svar: $2.4 \times 10^{-10} \text{ s}$ resp. $3.4 \times 10^{-10} \text{ s}$. Sid 527

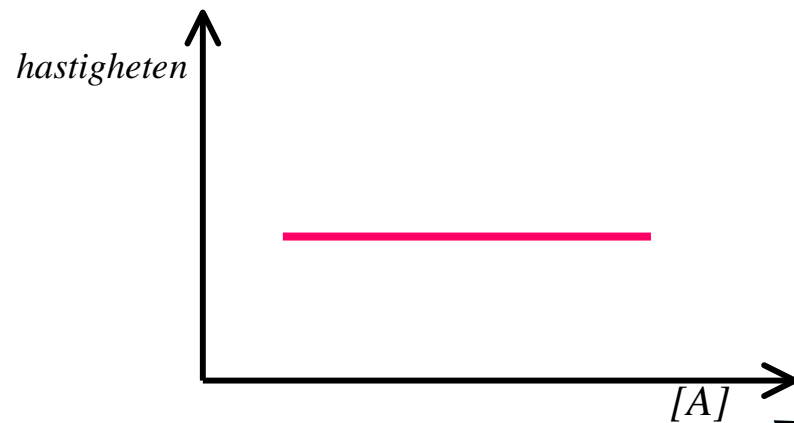


Kinetik - 0:e ordningen

30



$$\left. \begin{array}{l} \text{hastigheten} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \\ \text{hastigheten} = k[A]^0 \end{array} \right\} \text{hastigheten} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^0 = k$$



Kinetik - temperaturberoende

31

- Hastigheten för en reaktion är beroende av antalet kollisioner mellan A och B.

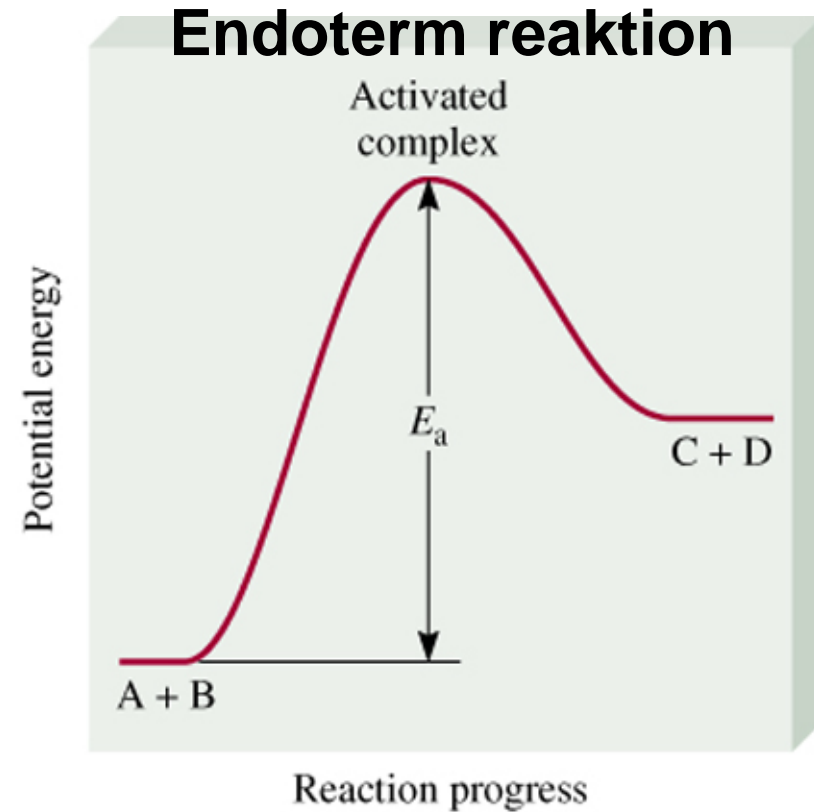
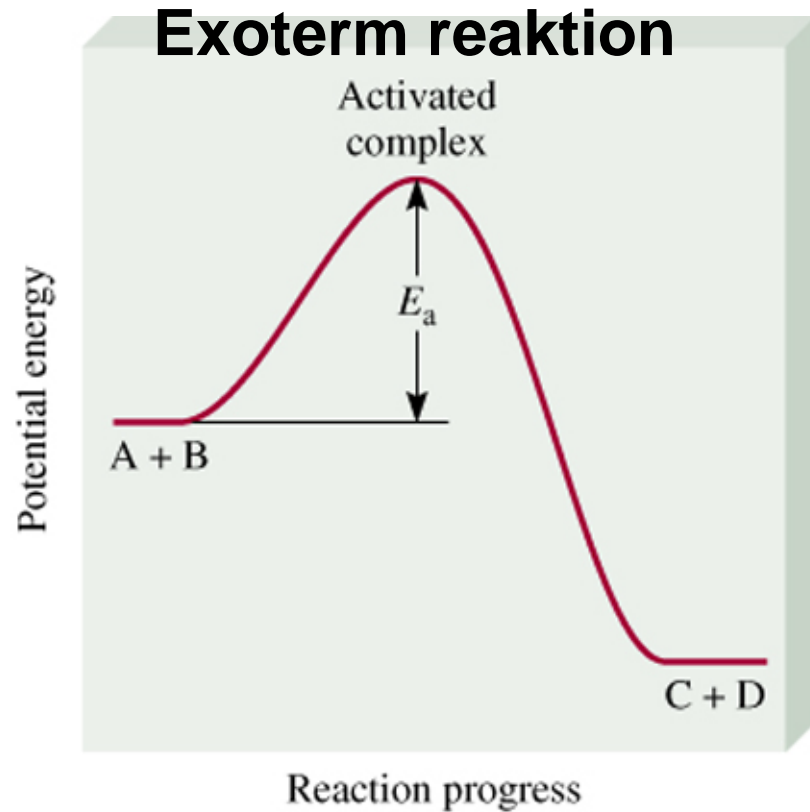
$$\text{hastigheten} \propto \frac{\text{antal kollisioner}}{s}$$

- Ju högre temperatur desto snabbare rör sig A och B (desto högre kinetisk energi har A och B).



Kinetik - aktiveringsenergi

32



Aktiveringsenergin (E_a) är den minsta mängd energi som krävs för att initiera en kemisk reaktion



Kinetik - Arrhenius ekvation

- Reaktionens temperaturberoende kan beskrivas med hjälp av Arrhenius ekvation

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

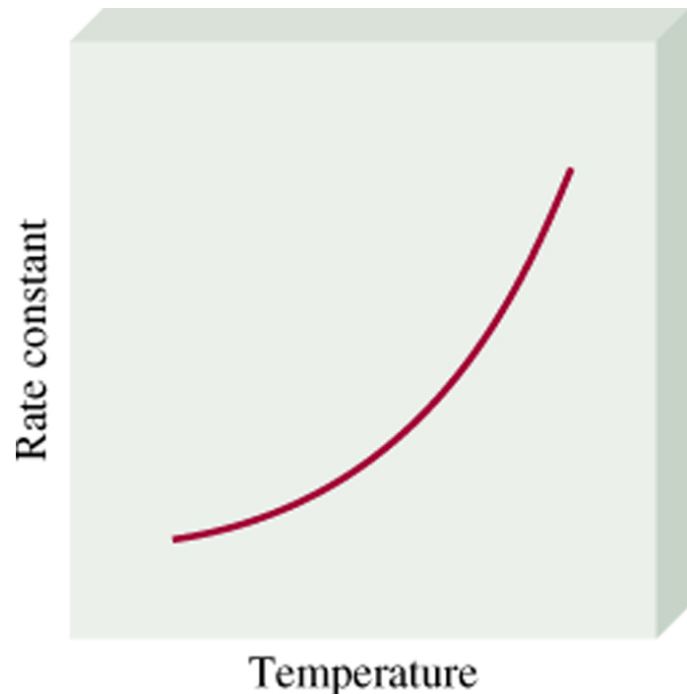
k - hastighetskonstanten

A - Arrhenius konstant,
”frequency factor”

E_a - aktiveringsenergin

R - gaskonstanten

T - temperaturen



Kinetik - temperaturberoende

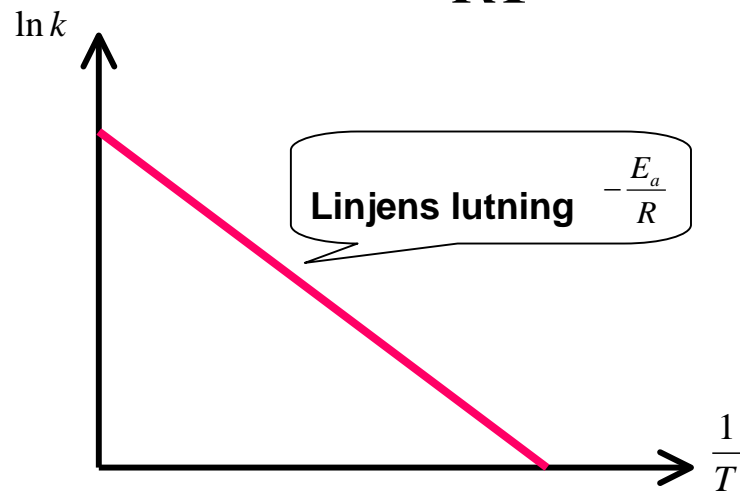
34

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln Ae^{-E_a/RT}$$

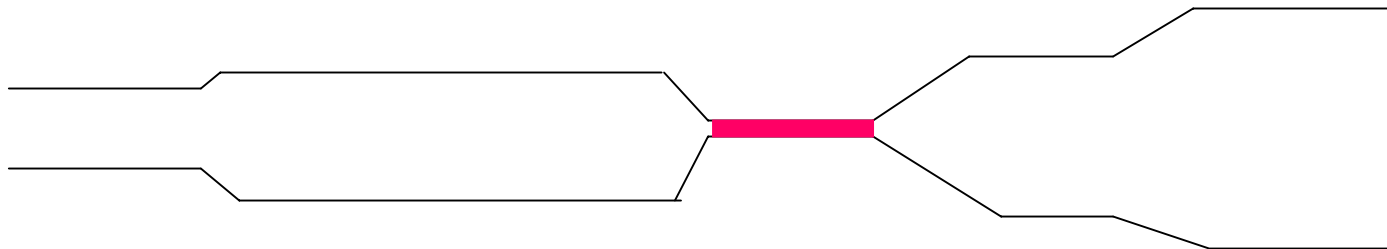
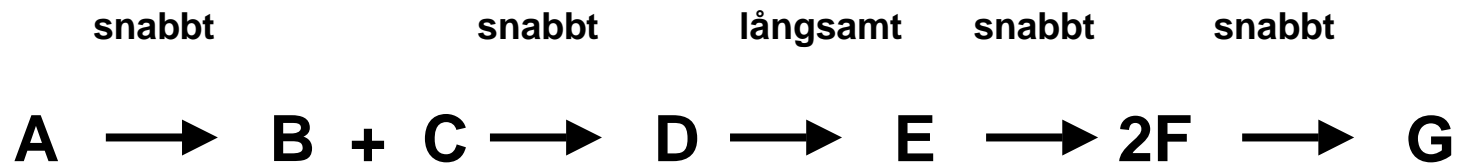
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \longrightarrow \quad \ln k = \left(-\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$$

$$y = mx + b$$



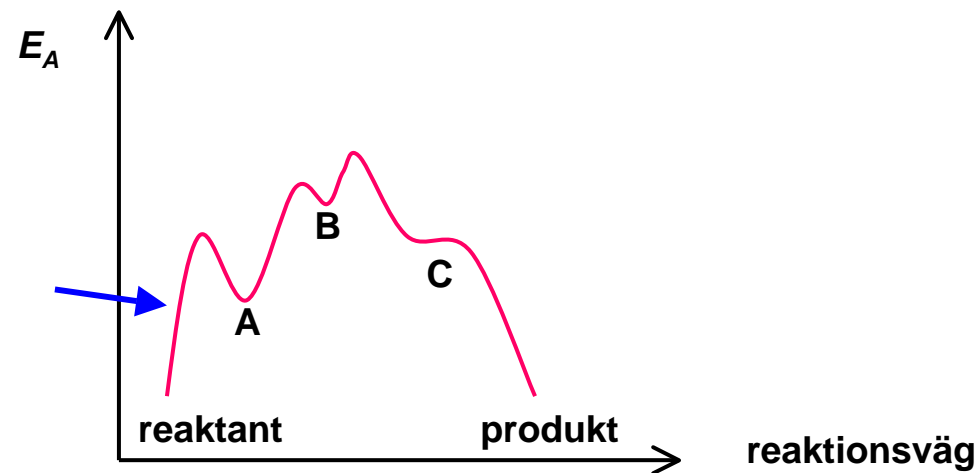
Kinetik - hastighetsbestämmande steg

- Hastigheten för en reaktion som sker i flera steg bestäms av det reaktionssteg som sker långsammast.



Kinetik - hastighetsbestämmande steg

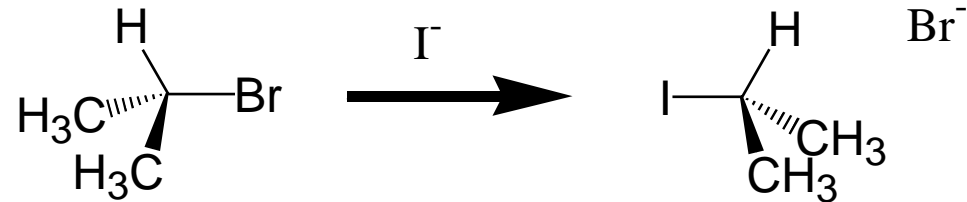
36



- En reaktions energidiagram visar vilket steg i reaktionen som har högst aktiveringsenergi och som därför är hastighetsbestämmande för reaktionen.
- Vilket steg är hastighetsbestämmande?



Kinetik - hastighetsbestämmande steg

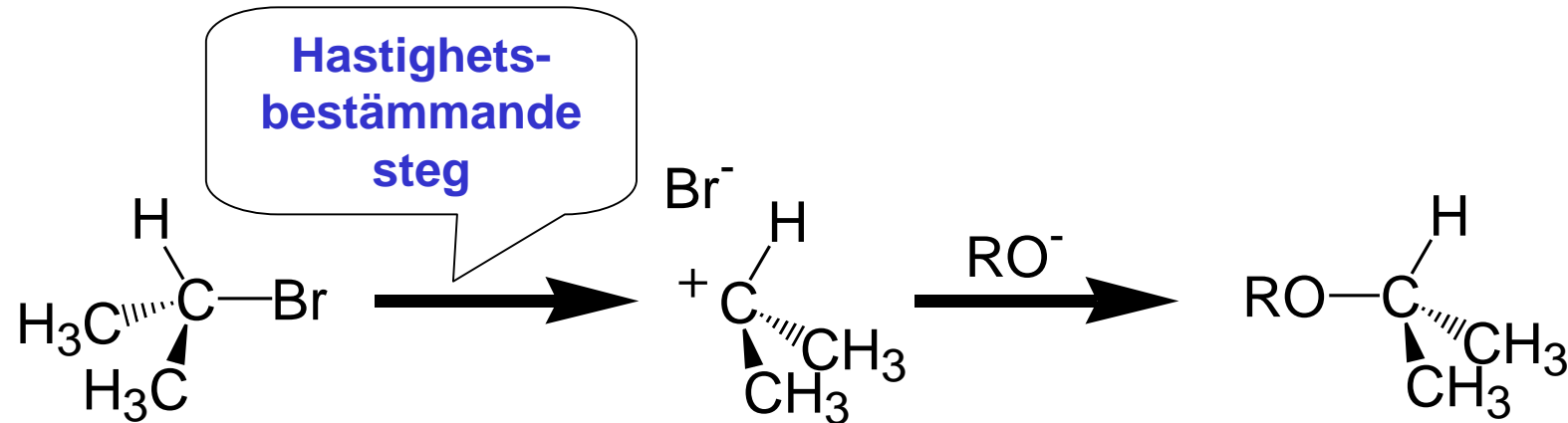


- I en S_N2 reagerar två molekyler i det hastighetsbestämmande steget.
- Reaktionen är bimolekylär.

➡ Reaktionen är av 2:a ordningen!



Kinetik - hastighetsbestämmande steg



- I en S_N1 reagerar en molekyl i det hastighetsbestämmande steget.
- Reaktionen är enmolekylär (*unimolekylär*).

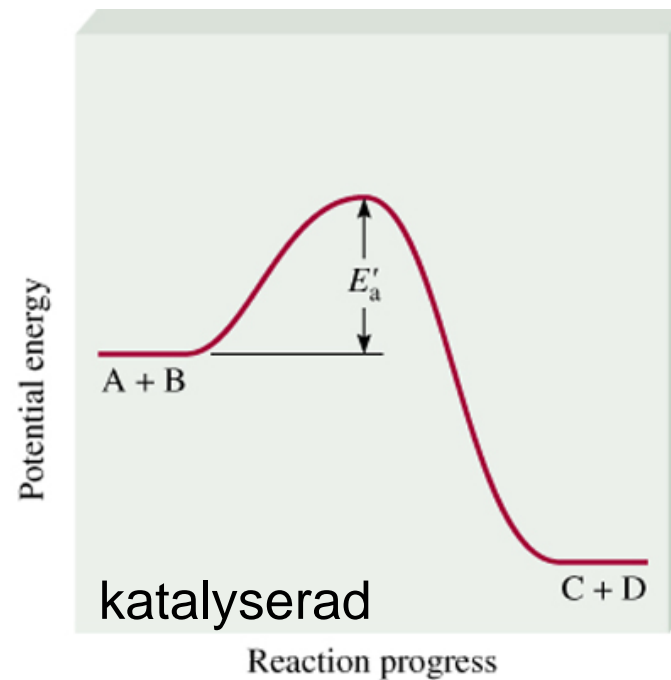
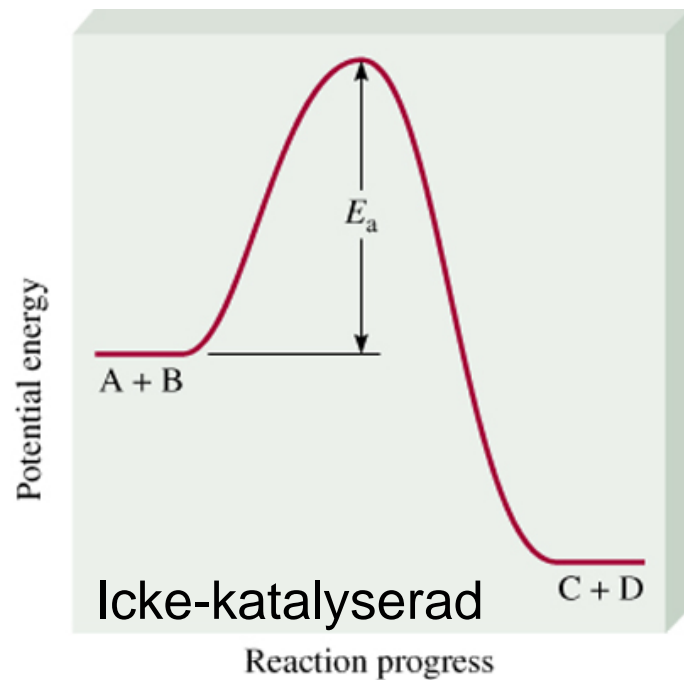
➔ Reaktionen är av 1:a ordningen!



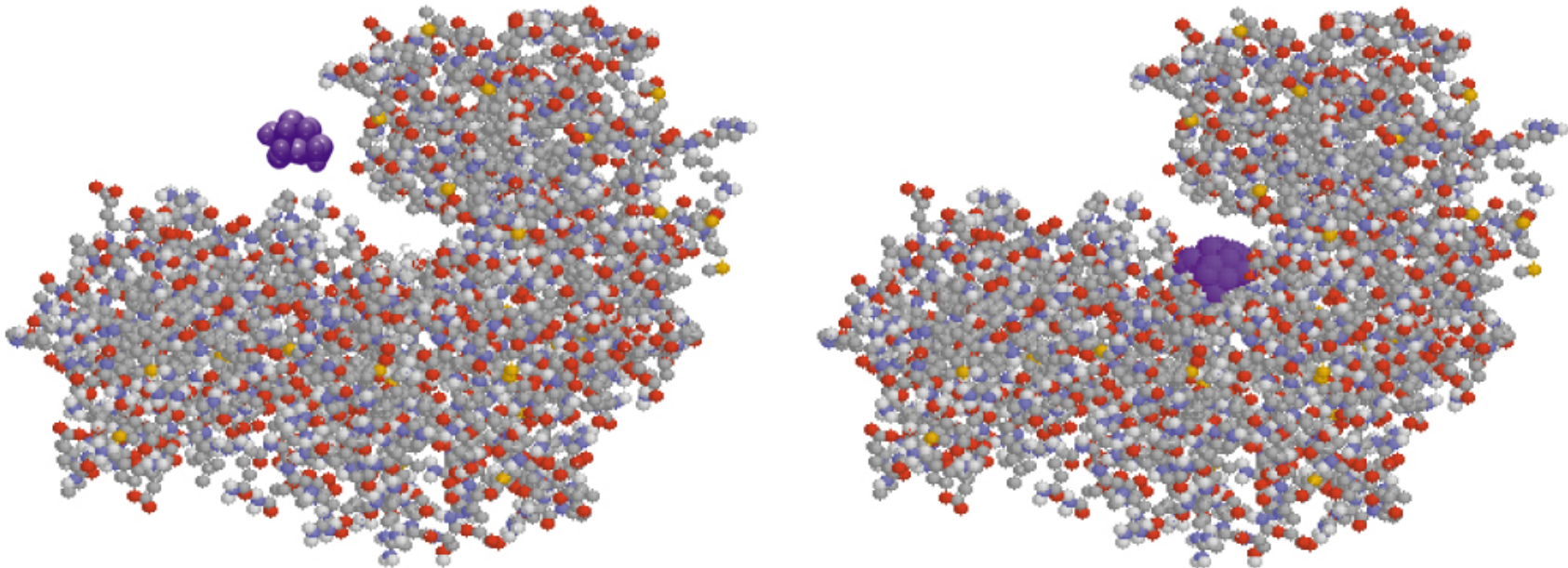
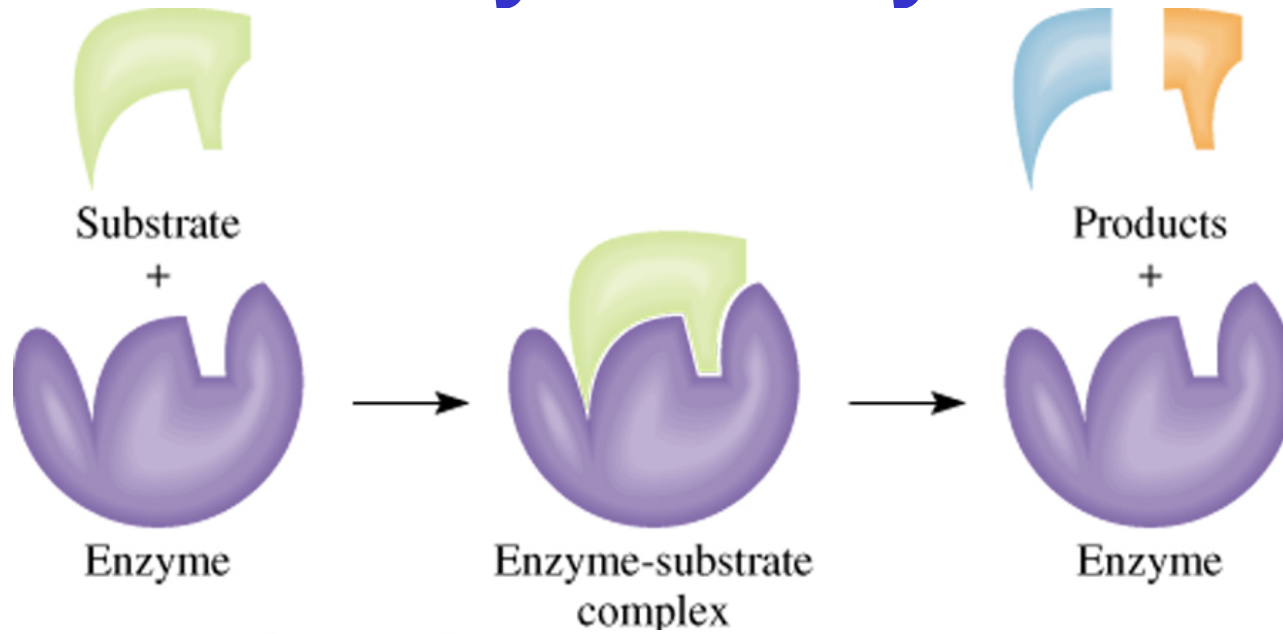
Katalys

- En katalysator är en substans som ökar hastigheten av en kemisk reaktion utan att själv konsumeras

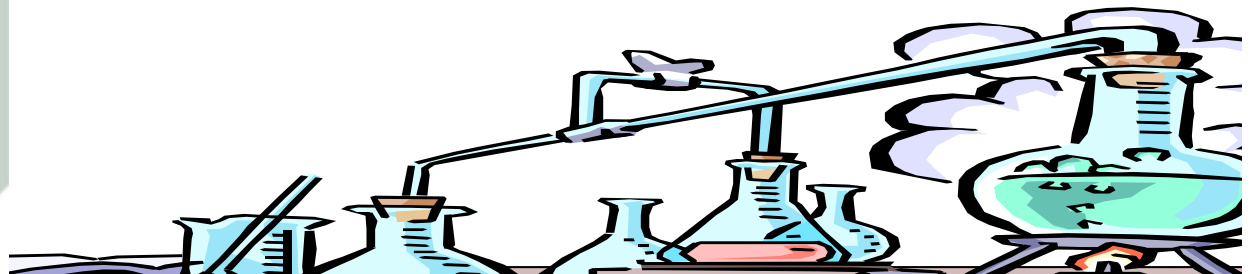
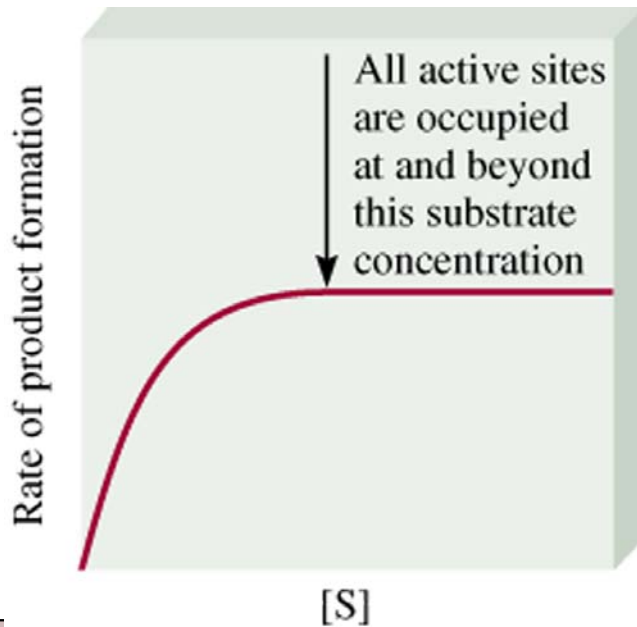
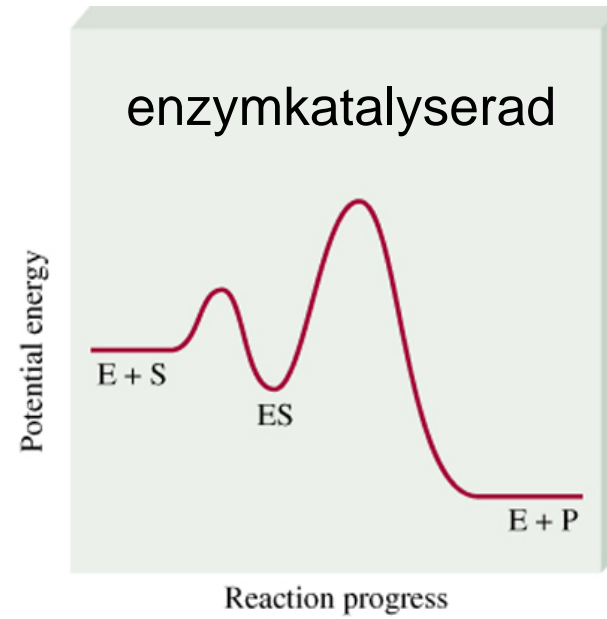
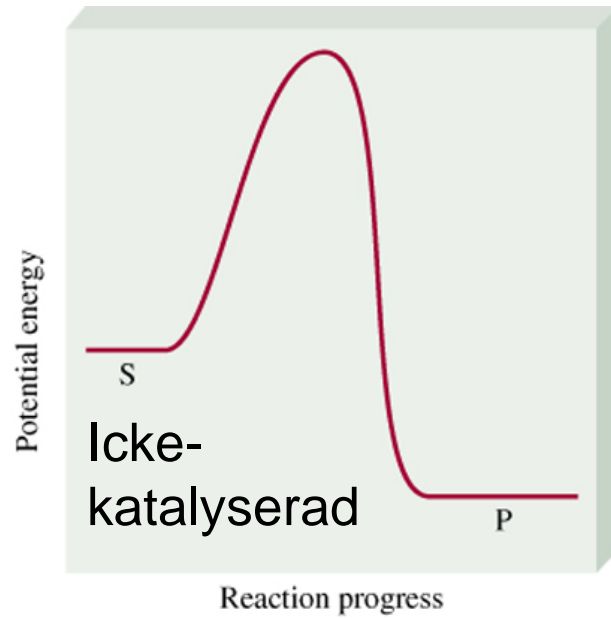
$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad E_A \downarrow \quad k \uparrow \quad \text{hast.}_{\text{katalys}} > \text{hast.}_{\text{icke-katalys}}$$



Enzymkatalys



Enzymkatalys

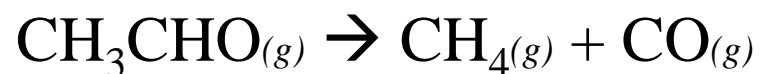


Extra räkneuppgift _ temperaturberoende



Kinetik - temperaturberoende

43

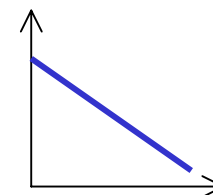


$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$$

Hastigheten för nedbrytningen av acetaldehyd mättes vid fem olika temperaturer. Mätdata visas i tabellen nedan. Bestäm aktiveringsenergin för reaktionen. (OBS! Reaktionen är en 3/2-ordningens reaktion med avseende på CH_3CHO , k får enheten $1/\text{M}^{1/2}\times\text{s}$)

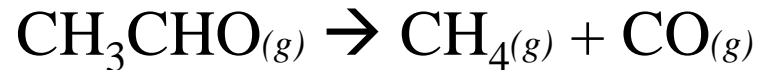
k ($1/\text{M}^{1/2}\times\text{s}$)	T (K)
0.011	700
0.035	730
0.105	760
0.343	790
0.789	810

$\ln k$ ($1/\text{M}^{1/2}\times\text{s}$)	$1/T$ (K)
--	-----------



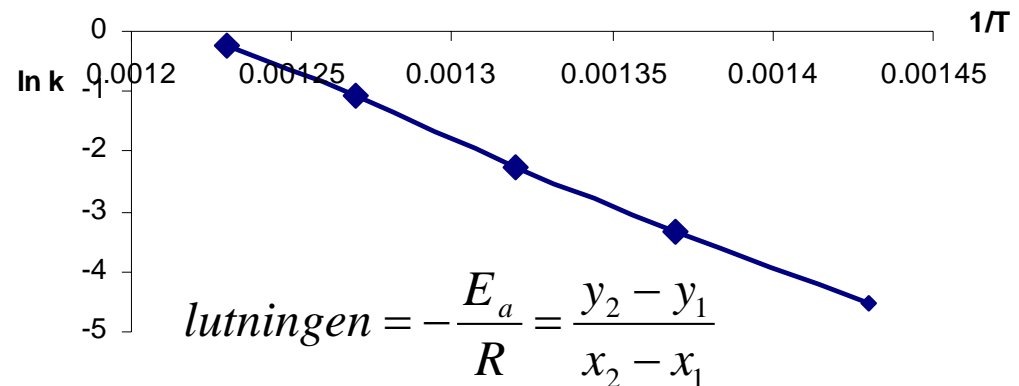
Kinetik - temperaturberoende

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$$



$$y = mx + b$$

$\ln k (1/\text{M}^{1/2}\text{s})$	$1/T (\text{K})$
-4.51	1.43×10^{-3}
-3.35	1.37×10^{-3}
-2.254	1.32×10^{-3}
-1.070	1.27×10^{-3}
-0.237	1.23×10^{-3}



$$-\frac{E_a}{R} = -2.09 \cdot 10^4 \text{ K}$$

$$E_a = 8.314 \cdot 2.09 \cdot 10^4 = 1.74 \cdot 10^2 \text{ KJ / mol}$$



Kinetik - Arrhenius ekvation

45

$$\left. \begin{aligned} \ln k_1 &= \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \\ \ln k_2 &= \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \ln k_1 - \ln k_2 &= \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ \ln \frac{k_1}{k_2} &= \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ \ln \frac{k_1}{k_2} &= \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \end{aligned}$$

