Reaktionshastighed og kinetik (kemi)

Nulte ordens reaktion

Differentialligning (0. ordens reaktion):

$-A'(t)=k \Leftrightarrow A'(t)=-k \Leftrightarrow A(t)=-k\cdot t+c$, hvor den arbitrære konstant $c \in \mathbb{R}_+$

Differentialligningen løses direkte ved integration af højre side.

Da $A(0)=-k\cdot 0+c=0+c=c$, så lyder løsningen: $A(t)=-k\cdot t+A_0$

dvs. koncentrationen aftager lineært , sålænge $-k\cdot t+A_0>0$

> restart

> dsolve(-A'(t) = k)

$$A(t)=-k\,t+\_C1 \tag{1.1}$$

Løsningen: $A(t)=-k\cdot t+A_0$

Når t bliver tilstrækkelig stor, så bliver udtrykket negativt. Det dur jo ikke.
Vi beregner, hvornår $A(t)$ er 0:

$0=-k\cdot t+A_0 \Leftrightarrow k\cdot t=A_0 \Leftrightarrow t=\dfrac{A_0}{k}$

Den korrekte løsning er således: $A(t)=\begin{cases}-k\,t+A_0 & \text{for } t<\dfrac{A_0}{k}\\ 0 & \text{for } t\geq\dfrac{A_0}{k}\end{cases}$

For at tegne korrekt laves en stykkevis funktion, som er 0, når $t\geq\dfrac{A_0}{k}$:

> subs(_C1 = A_0, (1.1)) : rhs(%)

$$-k\,t+A_0 \tag{1.2}$$

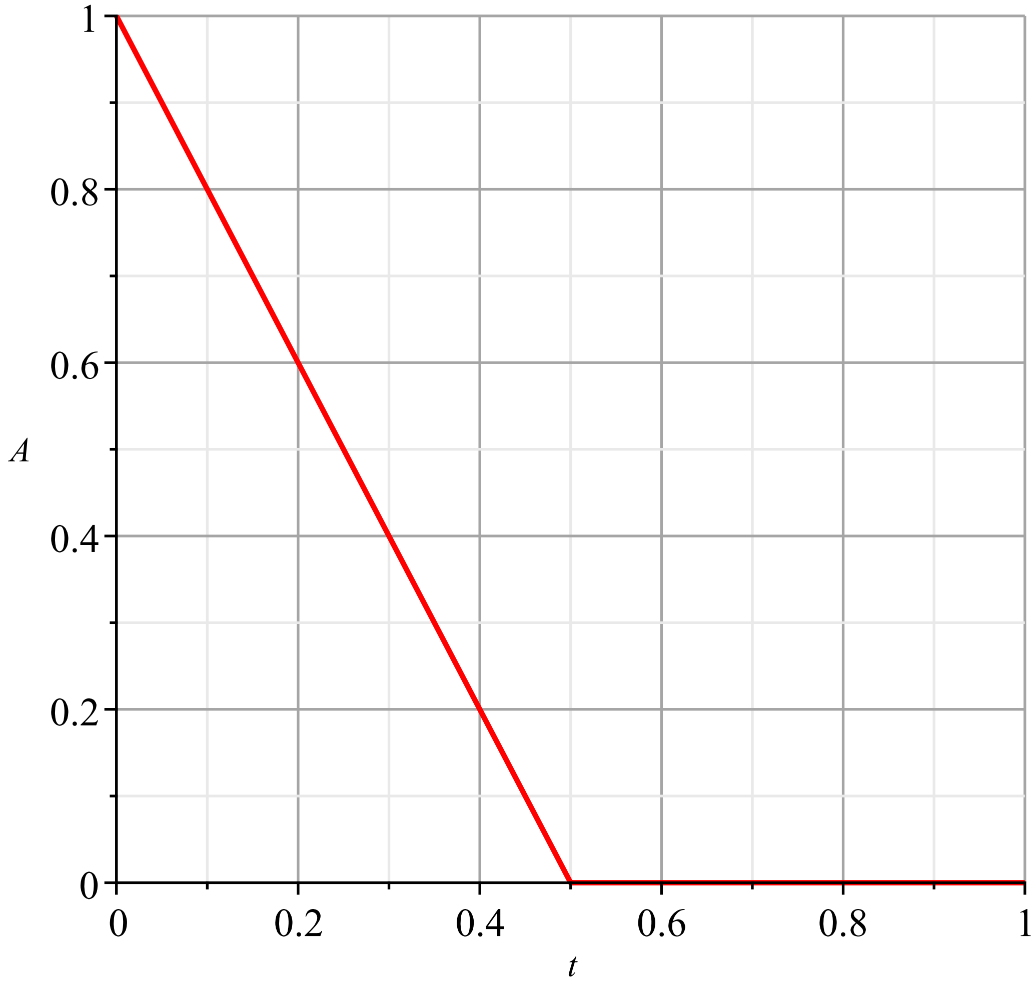
> $A(t) := \begin{cases}(1.2) & t<\dfrac{A_0}{k}\\ 0 & otherwise\end{cases}$:

> 'A(t)'=A(t)

$$A(t)=\begin{cases}-k\,t+A_0 & t<\dfrac{A_0}{k}\\ 0 & otherwise\end{cases} \tag{1.3}$$

Graf for $k=2$ og $A_0=1$.
Graf over koncentrationen $A(t)$ som funktion af tiden t.
Koncentrationen aftager lineært med tiden t. Indtil den bliver 0.

> plot(subs(k=2, A_0=1, A(t)), t=0..1, labels=[t, A], caption="0. ordens reaktion", thickness=2, gridlines, color=red)



0. ordens reaktion

Eksempel på en 0. ordens reaktion er nedbrydningen af alkohol i menneskets krop.
Eller: 2 $NH_3(g) \rightarrow 3\ H_2(g) + N_2(g)$

Første ordens reaktion

Differentialligning (1. ordens reaktion):

$\boldsymbol{-A'(t) = k \cdot A(t)} \Leftrightarrow A'(t) = -k \cdot A(t) \Leftrightarrow A(t) = c \cdot e^{-k \cdot t}$, hvor den arbitrære konstant $c \in \mathbb{R}_+$
Dette er velkendt fra teorien, idet differentialligningen er af typen $\boldsymbol{y' = k \cdot y}$, dvs. sætning 11.

Da $A(0) = c \cdot e^{-k \cdot 0} = c \cdot e^0 = c \cdot 1 = c$, så lyder løsningen: $\boldsymbol{A(t) = A_0 \cdot e^{-k \cdot t}}$
dvs. koncentrationen aftager eksponentielt.

> *restart*

> *dsolve*$(-A'(t) = k \cdot A(t))$

$$A(t) = \_C1\, e^{-k t} \quad \textbf{(2.1)}$$

Løsningen: $\boldsymbol{A(t) = A_0 \cdot e^{-k \cdot t}}$

> *subs*$(\_C1 = A_0, \textbf{(2.1)})$: *rhs*$(\%)$

$$A_0\, e^{-k t} \quad \textbf{(2.2)}$$

> $A(t) := \textbf{(2.2)}$:

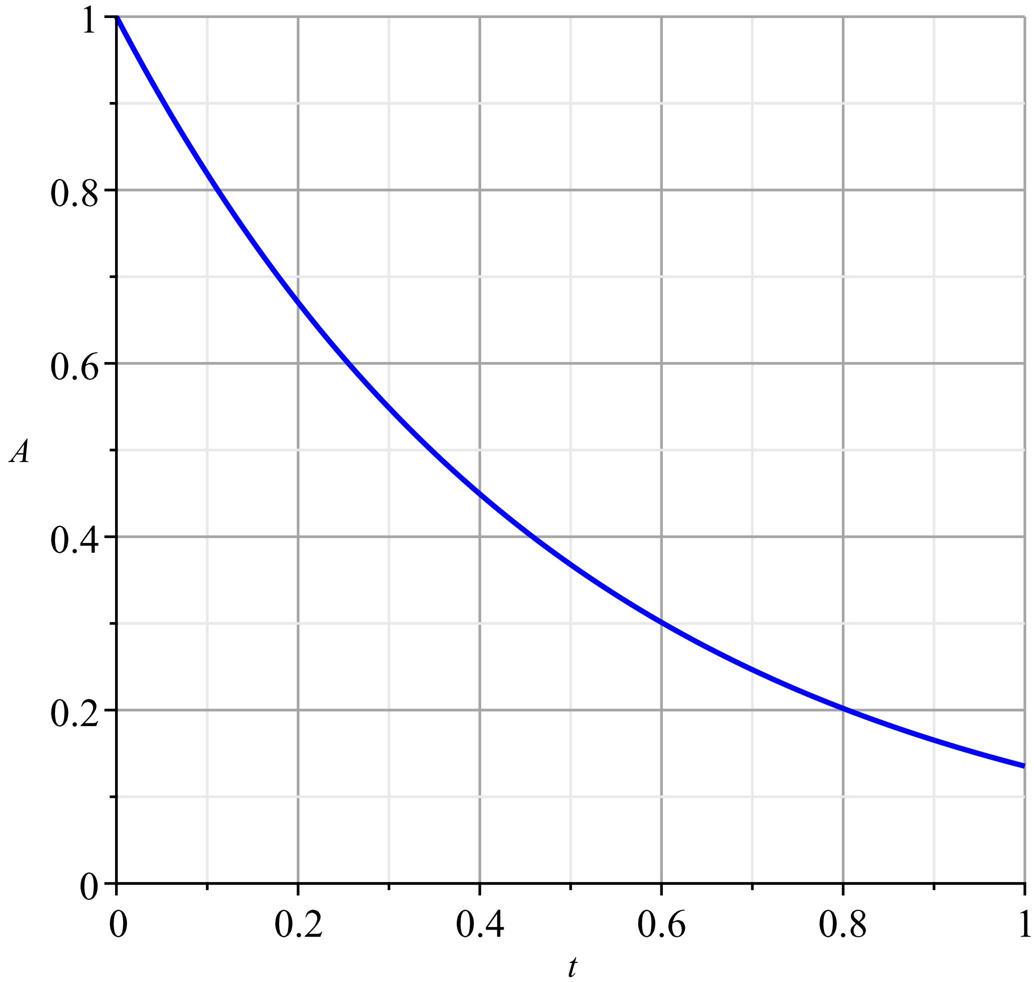
> 'A(t)'=A(t)

$$A(t) = A_0 \mathrm{e}^{-kt} \quad (2.3)$$

Graf for $k = 2$ og $A_0 = 1$.

Graf over koncentrationen $A(t)$ som funktion af tiden t.
Koncentrationen aftager eksponentielt med tiden. Den bliver i princippet aldrig 0.

> $plot\left(subs\left(k=2, A_0=1, A(t)\right), t=0..1, A=0..1, labels=[t, A], caption = \text{"1. ordens reaktion"}, thickness=2, gridlines, color=blue\right)$

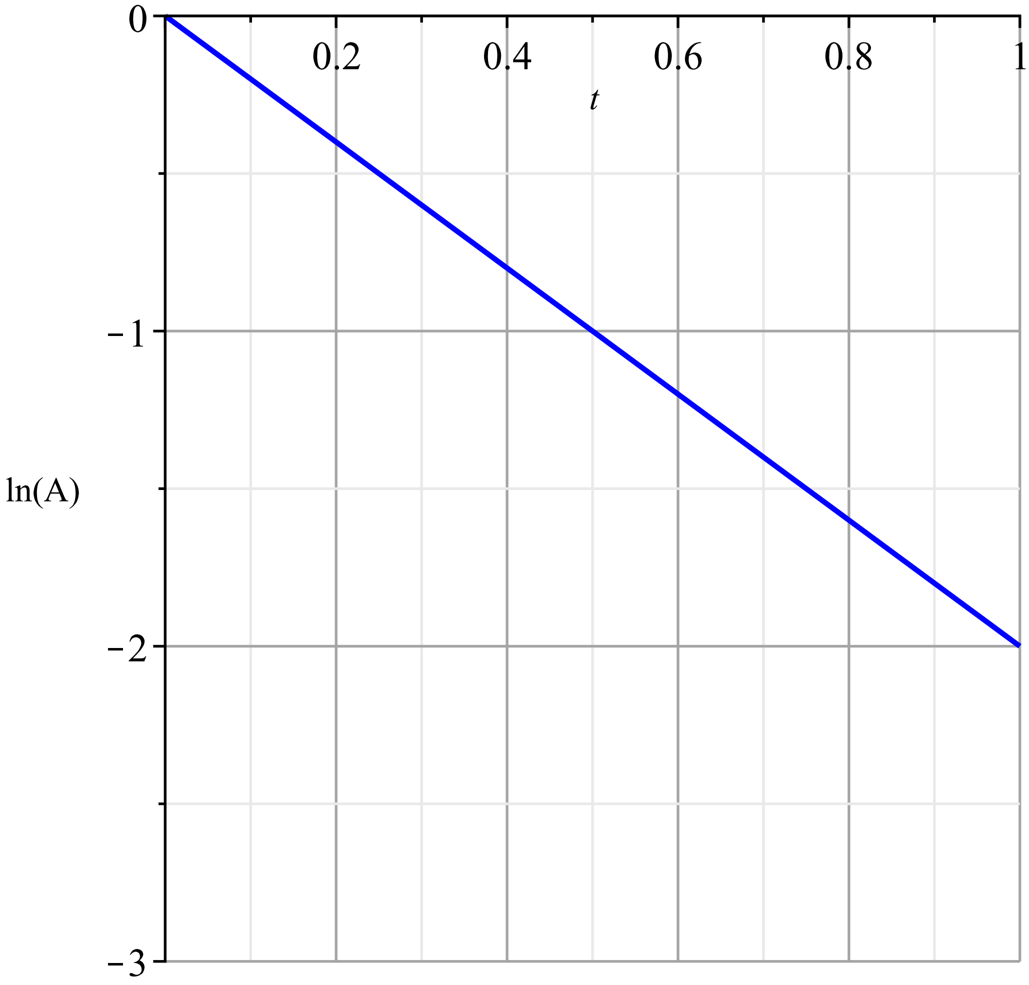


1. ordens reaktion

Graf for $k = 2$ og $A_0 = 1$:

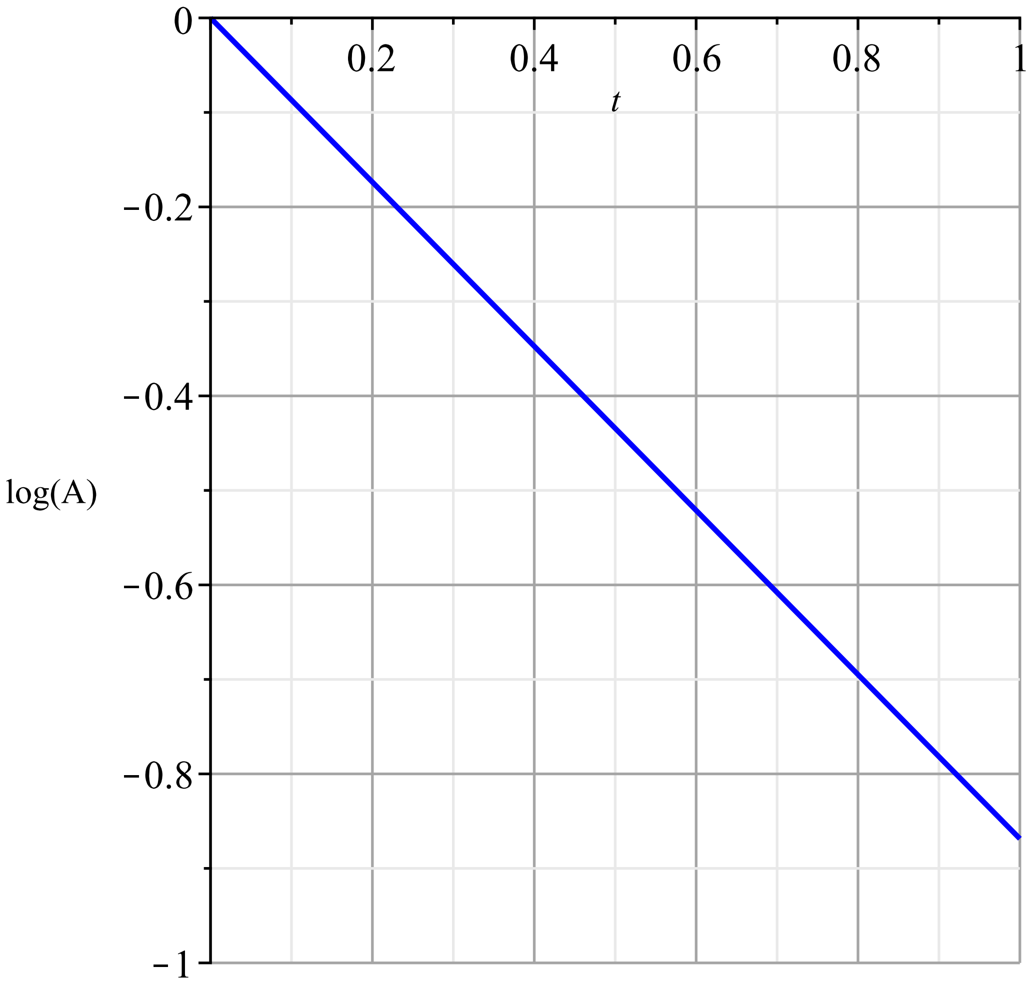
Graf over logaritmen til koncentrationen $\ln(A(t))$ som funktion af tiden t.
Den logaritmiske koncentration aftager lineært med tiden t.

> $plot\left(subs\left(k=2, A_0=1, \ln(A(t))\right), t=0..1, A=-3..0, labels=[t, \text{"ln(A)"}], caption = \text{"1. ordens reaktion (lineariseret med ln)"}, thickness=2, gridlines, color=blue\right)$



1. ordens reaktion (lineariseret med ln)

> $plot\left(subs\left(k=2, A_0=1, \log 10(A(t))\right), t=0..1, A=-1..0, labels=[t, \text{"log}(A)\text{"}], caption = \text{"1. ordens reaktion (lineariseret med log)"}, thickness=2, gridlines, color=blue\right)$

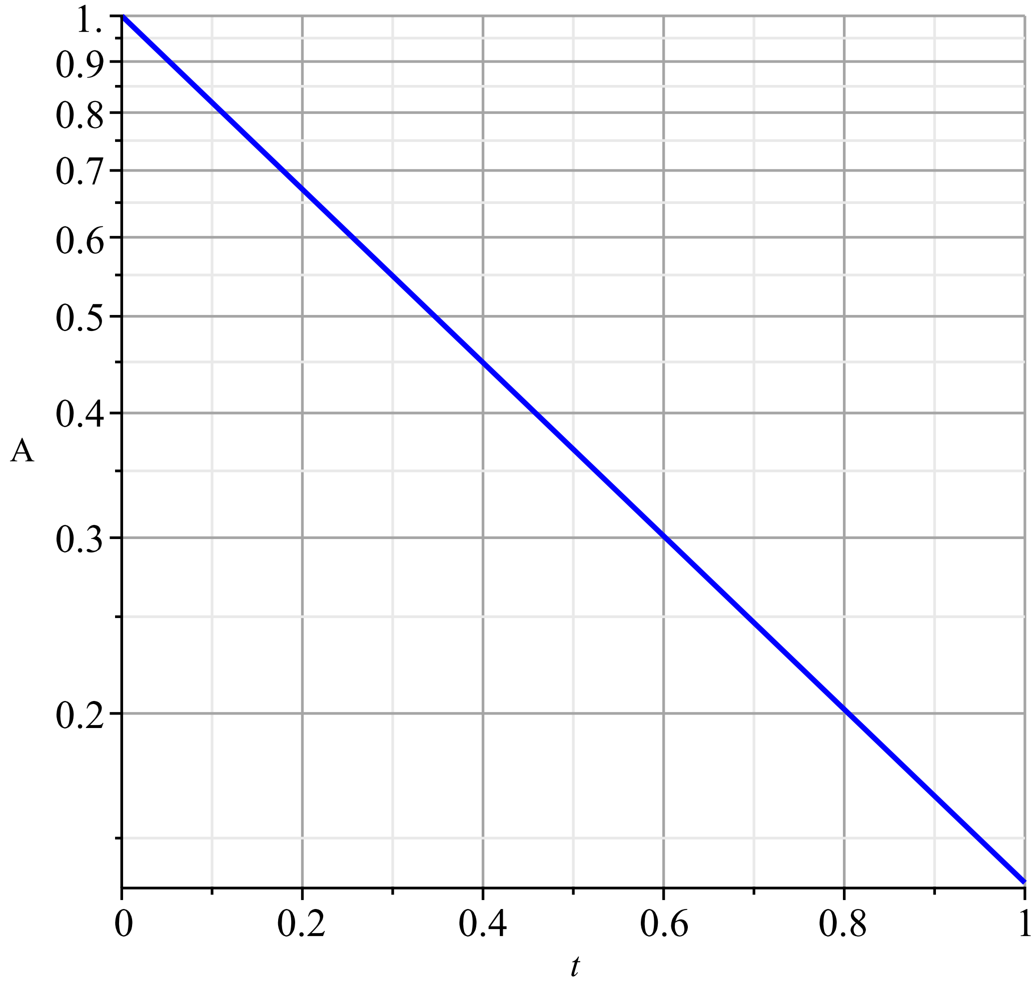


1. ordens reaktion (lineariseret med log)

Ved brug af "logplot":

> $with(plots)$:

> $logplot\left(subs\left(k=2, A_0=1, A(t)\right), t=0..1, labels=[t, \text{"A"}], caption = \text{"1. ordens reaktion (logaritmiske enheder på 2. aksen)"}, thickness=2, gridlines, color=blue\right)$



1. ordens reaktion (logaritmiske enheder på 2. aksen)

Eksempel på en 1. ordens reaktion er: $2\ H_2O_2(l) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$

Anden ordens reaktion

Differentialligning (2. ordens reaktion):

$-A'(t) = k \cdot (A(t))^2 \Leftrightarrow A'(t) = -k \cdot (A(t))^2$

Undersøger den generelle differentialligning: $y' = -k \cdot y^2$
Denne differentialligning er ikke nogen af vores kendte typer. Hverken logistisk eller lineær. Derfor må vi udvikle et bevis!

Sætning: $y' = -k \cdot y^2$ **har den fuldstændige løsning** $y(t) = \dfrac{1}{k \cdot t + c}$ **, hvor** $c \in \mathbb{R}_+$

Bevis:

1) Gør prøve

$y = \dfrac{1}{k \cdot t + c}$

Venstre side af differentialligningen lyder: $y' = -\dfrac{1}{(k \cdot t + c)^2} \cdot k = -\dfrac{k}{(k \cdot t + c)^2}$, idet der er tale om sammensat differentiation.
Højre side af differentialligningen lyder:

$-k\cdot y^2 = -k\cdot\left(\frac{1}{k\cdot t+c}\right)^2 = -k\cdot\frac{1}{(k\cdot t+c)^2} = -\frac{k}{(k\cdot t+c)^2}$

Altså passer det.

2) Antag at y opfylder differentialligningen.

Differentialligningen omskrives: $y' = -k\cdot y^2 \Leftrightarrow -\frac{1}{y^2}\cdot y' = k$

Ny variabel indføres: $z = \frac{1}{y} \Rightarrow z' = -\frac{1}{y^2}\cdot y'$, idet der er tale om sammensat differentiation.

Ovenstående differentialligning lyder så: $z' = k$

Den har naturligvis løsningen: $z = k\cdot t + c \Leftrightarrow \frac{1}{z} = \frac{1}{k\cdot t+c} \Leftrightarrow \frac{1}{\frac{1}{y}} = \frac{1}{k\cdot t+c} \Leftrightarrow y = \frac{1}{k\cdot t+c}$

> *restart*

> $dsolve(-A'(t) = k\cdot(A(t))^2)$

$$A(t) = \frac{1}{k\,t + \_C1} \qquad \textbf{(3.1)}$$

NB : Den arbitrære konstant $\_C1 = \frac{1}{A_0}$, idet

$A(0) = \frac{1}{k\cdot 0 + \_C1} = \frac{1}{0+\_C1} = \frac{1}{\_C1} \Leftrightarrow \_C1 = \frac{1}{A(0)}$

Løsningen: $\boldsymbol{A(t) = \frac{1}{k\,t + \frac{1}{A_0}} \Leftrightarrow \frac{1}{A(t)} = k\cdot t + \frac{1}{A_0}}$

dvs. koncentrationen aftager med tiden, så reciprokværdien af koncentrationen vokser lineært.

NB: Når $A(t) \to 0$, vil $\frac{1}{A(t)} \to \infty$.

> $subs\left(\_C1 = \frac{1}{A_0}, \textbf{(3.1)}\right) : rhs(\%)$

$$\frac{1}{k\,t + \frac{1}{A_0}} \qquad \textbf{(3.2)}$$

> $A(t) := \textbf{(3.2)}:$

> $'A(t)' = A(t)$

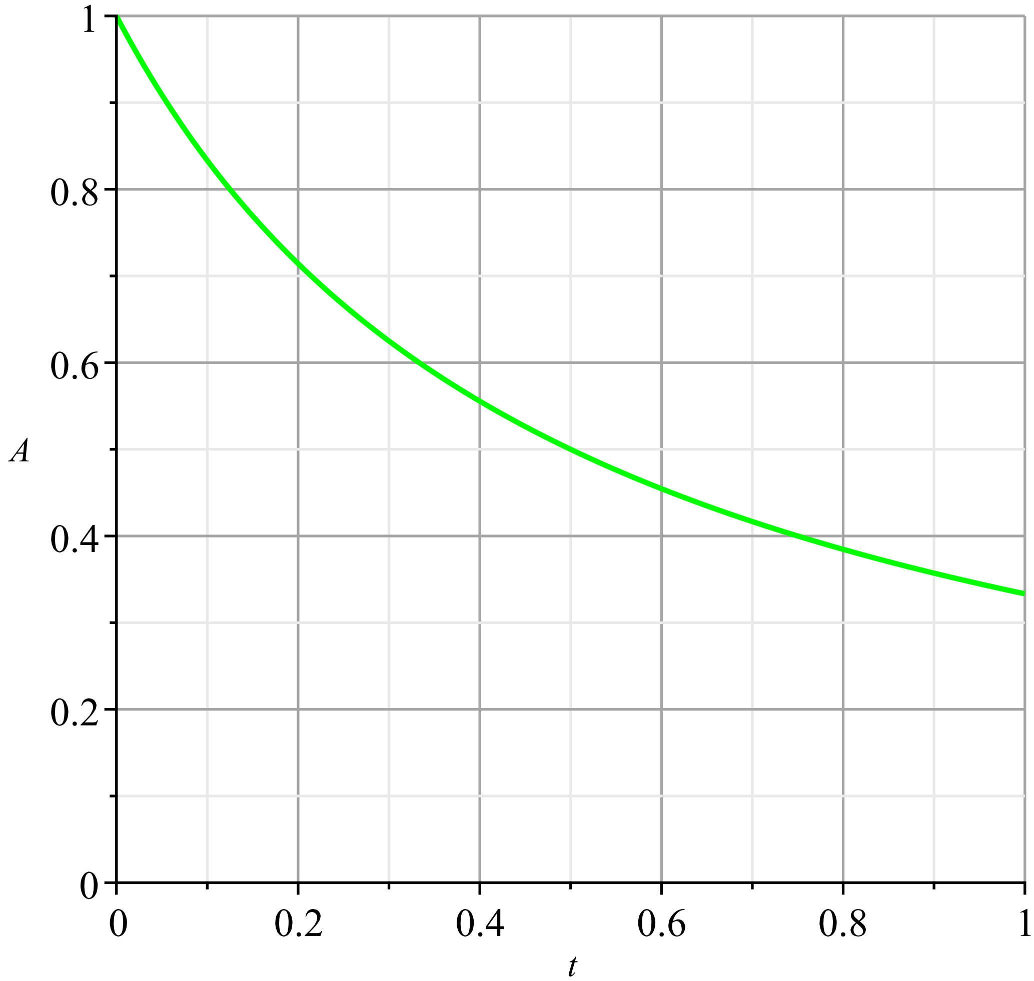
$$A(t) = \frac{1}{k\,t + \frac{1}{A_0}} \qquad \textbf{(3.3)}$$

Graf for $k = 2$ og $A_0 = 1$:

Graf over koncentrationen $A(t)$ som funktion af tiden t.

Koncentrationen aftager med tiden. Den bliver i pricippet aldrig 0.

> $plot(subs(k=2, A_0=1, A(t)), t=0..1, A=0..1, labels=[t, A], caption$ $=$ "2. ordens reaktion", $thickness=2, gridlines, color=green)$



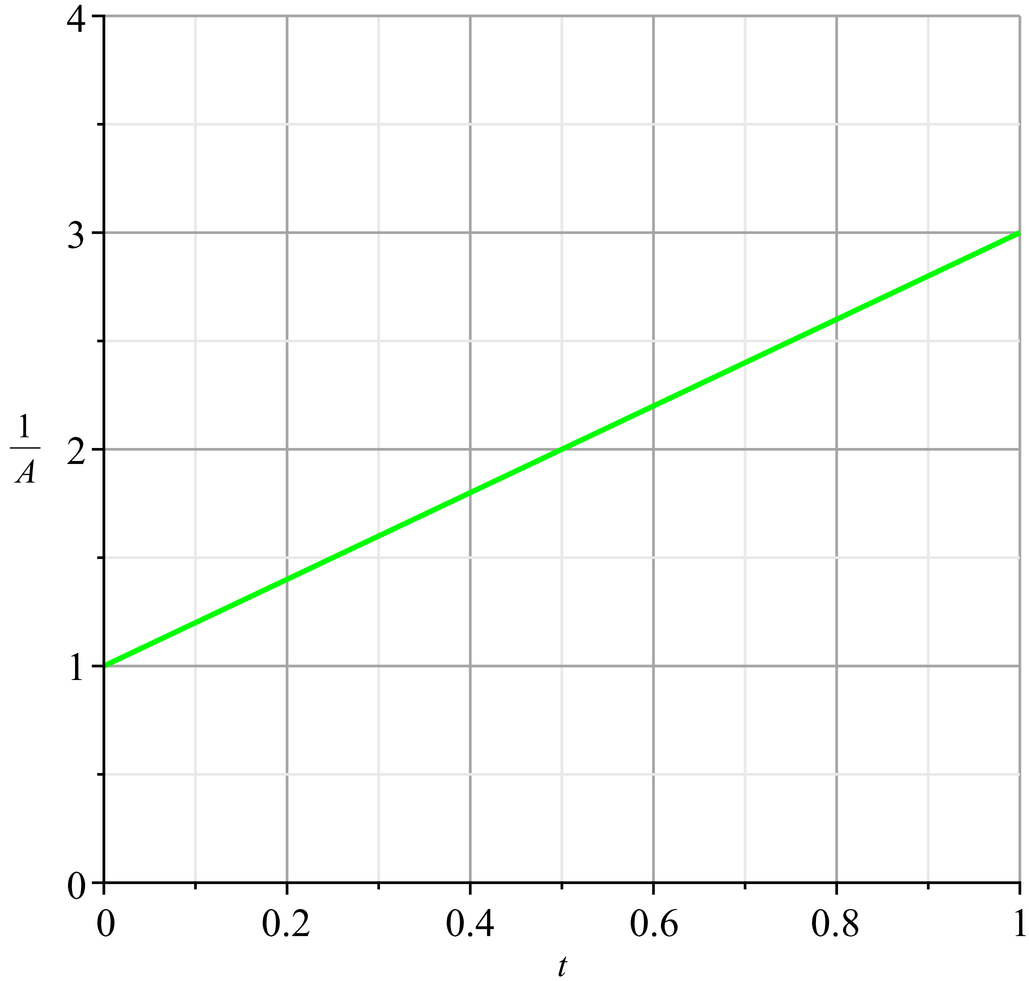
2. ordens reaktion

Graf for $k = 2$ og $A_0 = 1$:

Graf over den reciprokke koncentration $\frac{1}{A(t)}$ som funktion af tiden *t*.

Den reciprokke koncentration vokser lineært med tiden *t*.

> $plot\left(subs\left(k=2, A_0=1, \frac{1}{A(t)}\right), t=0..1, A=0..4, labels=\left[t, \frac{1}{A}\right], caption\right.$
> $=$ "2. ordens reaktion (lineariseret med reciprok værdi af A)", $thickness=2, gridlines,$
> $\left.color=green\right)$



2. ordens reaktion (lineariseret med reciprok værdi af A)

Eksempel på en 2. ordens reaktion er: $2\,NO_2(g) \rightarrow 2\,NO(g) + O_2(g)$

n. ordens reaktion (n>2)

http://en.wikipedia.org/wiki/Rate_equation#Summary_for_reaction_orders_0.2C_1.2C_2.2C_and_n

Differentialligning (n. ordens reaktion):

$-A'(t) = k \cdot (A(t))^n \Leftrightarrow A'(t) = -k \cdot (A(t))^n$

> *restart*

> *dsolve*$(A'(t) = -k \cdot (A(t))^n)$

$$A(t) = \frac{1}{(k\,t\,n - k\,t + \_C1)^{\frac{1}{n-1}}} \tag{4.1}$$

Løsning: $A(t) = \dfrac{1}{(k \cdot (n-1) \cdot t + c)^{\frac{1}{n-1}}} = (k \cdot (n-1) \cdot t + c)^{\frac{-1}{n-1}}$, **hvor** $c \in \mathbb{R}_+$

Differentialligningen $y' = -k \cdot y^n$ er ikke en kendt type, hverken logistisk eller lineær.

Vi nøjes her med at gøre prøve med den angivne løsning.

Gøre prøve:

$y = (k\,t\cdot(n-1)+c)^{\frac{-1}{n-1}}$

Venstre side af differentialligningen lyder: $y' = \frac{-1}{n-1}\cdot(k\,t\cdot(n-1)+c)^{\frac{-1}{n-1}-1}\cdot k\cdot(n-1) =$

$\frac{-1}{n-1}\cdot(k\,t\cdot(n-1)+c)^{\frac{-n}{n-1}}\cdot k\cdot(n-1) = -k\cdot(k\,t\cdot(n-1)+c)^{\frac{-n}{n-1}}$, idet der er tale om sammensat differentiation af en potensfunktion.

Højre side af differentialligningen lyder:

$-k\cdot y^n = -k\cdot\left((k\,t\cdot(n-1)+c)^{\frac{-1}{n-1}}\right)^n = -k\cdot(k\,t\cdot(n-1)+c)^{\frac{-n}{n-1}}$

Konklusion: *Begge sider giver det samme, altså passer løsningen !*

Løsningen omskrives :

$A(t) = \frac{1}{(k\cdot(n-1)\cdot t+c)^{\frac{1}{n-1}}} \Leftrightarrow \frac{1}{A(t)} = (k\cdot(n-1)\cdot t+c)^{\frac{1}{n-1}} \Leftrightarrow$

$\frac{1}{(A(t))^{n-1}} = k\cdot(n-1)\cdot t+c$

Startværdien beregnes:

$A(0) = \frac{1}{(k\cdot(n-1)\cdot 0+c)^{\frac{1}{n-1}}} = \frac{1}{c^{\frac{1}{n-1}}} \Leftrightarrow \frac{1}{A(0)} = c^{\frac{1}{n-1}} \Leftrightarrow \frac{1}{(A(0))^{n-1}} = c$

Dette udtryk for c indsættes i ligningen ovenfor:

$\frac{1}{(A(t))^{n-1}} = k\cdot(n-1)\cdot t + \frac{1}{(A(0))^{n-1}} \Leftrightarrow$

$$\boldsymbol{\frac{1}{(A(t))^{n-1}} = \frac{1}{(A(0))^{n-1}} + k\cdot(n-1)\cdot t}$$

Præcist som angivet i Wikipedia !

Konklusion: $\boldsymbol{\frac{1}{(A(t))^{n-1}}}$ ***er en lineær funktion af t.***