Reaktionskinetik – Oxidering av NO till NO_2

Analys och Linjär Algebra, del B, K1/Kf1/Bt1

Denna text bygger på Atkins och Jones sid 581-583. Ursprungsversionen skrevs av Stig Larsson 2006. Andra lärare har tagit vid, detta är en uppdaterad och reviderad version daterad 2012.

Vi behandlar ett exempel på reaktionskinetik. Syftet är att beskriva hur vi sätter upp hastighetsekvationer (differentialekvationer), hur vi löser dem med MATLAB och drar slutsatser om reaktionerna från våra beräkningar. Förhoppningsvis har ni nytta av detta inför kinetik projektet.

Vi betraktar oxidationen av NO till NO_2. Följande uttryck för hastigheten för bildandet av NO_2 har bestämts experimentellt:

$$\frac{d}{dt}[\,\mathrm{NO_2}\,] = 2k[\,\mathrm{O_2}\,]\,[\,\mathrm{NO}\,]^2. \qquad (\mathrm{mol}/(\mathrm{L\ s})) \tag{1}$$

Detta motsvarar reaktionsformeln

$$2\mathrm{NO} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{\;k\;} 2\mathrm{NO_2} \tag{2}$$

Här är $[\,NO_2\,]$ koncentrationen av NO_2, mätt i mol/L. Hastighetskonstanten k mäts i $L^2/(mol^2$ s). Detta är en *tredje ordningens* reaktion, eftersom reaktionshastigheten är proportionell mot produkten av tre koncentrationer. Faktorn 2 kommer från att två molekyler av NO_2 bildas i varje kollision.

För att förklara det empiriska uttrycket för reaktionshastigheten (1) har följande två-stegs reaktions mekanism föreslagits.

Steg 1. NO sönderdelas i intermediären N_2O_2 i en snabb reaktion

$$2\mathrm{NO} \underset{k_{12}}{\overset{k_{11}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{N_2O_2} \tag{3}$$

Steg 2. Intermediären reagerar med O_2 i en långsam reaktion:

$$\mathrm{N_2O_2} + \mathrm{O_2} \underset{k_{22}}{\overset{k_{21}}{\rightleftharpoons}} 2\mathrm{NO_2} \tag{4}$$

Vi skriver ned reaktionshastigheterna för de fyra elementära reaktionerna (mol/(L s)):

$$\begin{aligned} r_{11} &= k_{11}[\,\mathrm{NO}\,]^2 && = k_{11}u_1^2, \\ r_{12} &= k_{12}[\,\mathrm{N_2O_2}\,] && = k_{12}u_3, \\ r_{21} &= k_{21}[\,\mathrm{N_2O_2}\,][\,\mathrm{O_2}\,] && = k_{21}u_3u_2, \\ r_{22} &= k_{22}[\,\mathrm{NO_2}\,]^2 && = k_{22}u_4^2. \end{aligned} \tag{5}$$

Här har vi infört variablerna

$$u_1 = [\,\mathrm{NO}\,],\ u_2 = [\,\mathrm{O_2}\,],\ u_3 = [\,\mathrm{N_2O_2}\,],\ u_4 = [\,\mathrm{NO_2}\,]. \qquad (\mathrm{mol/L}) \tag{6}$$

Vad blir måttenheterna för reaktionskonstanterna k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{22}?

Slutligen skriver vi ned hastighetskekvationerna för bildandet av de fyra ämnena:

$$\begin{cases} \dot{u}_1 = -2r_{11} + 2r_{12}, \\ \dot{u}_2 = -r_{21} + r_{22}, \\ \dot{u}_3 = r_{11} - r_{12} - r_{21} + r_{22}, \\ \dot{u}_4 = 2r_{21} - 2r_{22}. \end{cases} \tag{7}$$

Detta är ett system av fyra kopplade icke-linjära ordinära differentialekvationer. Talen ± 1, ± 2 som förekommer framför reaktionshastigheterna kallas *stökiometriska tal*. T.ex. det stökiometriska talet för NO_2 i reaktionerna 21 och 22 är 2 respektive -2.

Ekvationerna beskrivs och löses med MATLAB programmen `NO2`, `NO2lab` och `NO2a`. Där `NO2lab` är en skriptfil, som startar beräkningen och ritar upp lösningen.

Vi använder följande data: $k_{11} = 10$, $k_{12} = 10$ (snabb reaktion), $k_{21} = 0.01$, $k_{22} = 0$ (långsam reaktion), och begynnelsekoncentrationerna $u_{10} = 0.5$, $u_{20} = 1$, $u_{30} = 0$, $u_{40} = 0$. Hämta programfilerna och prova dem!

För att undersöka om den föreslagna två-stegs mekanismen förklarar det empiriska uttrycket för den tredje ordnings reaktionen (1), som kan skrivas $\dot{u}_4 = 2ku_2u_1^2$, beräknar vi kvoten

$$\frac{\dot{u}_4}{u_2 u_1^2} \tag{8}$$

Om (1) gäller, så skall denna kvot vara konstant $= 2k$. En härledning i Atkins och Jones visar att $2k = 2k_{21}k_{11}/k_{12}$. Kvoten (8) ritas som svarta punkter, och vi ser att den snabbt blir konstant $= 2k_{21}k_{11}/k_{12}$.

Detta visar att två-stegs mekanismen är konsistent med det empiriska uttrycket (1).

Härledningen i Atkins och Jones är baserad på en s.k. *steady-state* approximation, som består i att vi antar att netto-bildningen av intermediären N_2O_2 är noll, dvs. $\dot{u}_3 = 0$.

Detta rättfärdigas av att reaktionen i steg 1 är så snabb att den håller koncentrationen av intermediären konstant. De antar vidare att det endast är en framåtreaktion i steg 2, dvs. $r_{22} = 0$. Detta ger

$$\dot{u}_3 = r_{11} - r_{12} - r_{21} + r_{22} = k_{11}u_1^2 - k_{12}u_3 - k_{21}u_3u_2 = 0,$$

och vi kan eliminera u_3:

$$u_3 = \frac{k_{11}u_1^2}{k_{12} + k_{21}u_2}.$$

Då blir hastighetsuttrycket för NO_2 följande

$$\dot{u}_4 = 2r_{21} - 2r_{22} = 2k_{21}u_3u_2 = \frac{2k_{21}k_{11}u_1^2u_2}{k_{12} + k_{21}u_2} \approx \frac{2k_{21}k_{11}}{k_{12}}u_1^2u_2,$$

där vi i sista ledet antog att k_{12} är mycket större än $k_{21}u_2$. Med dessa approximationer kommer vi fram till $2k = 2k_{21}k_{11}/k_{12}$.