

Differentialekvationer och reaktionskinetik

Inledning

Läshänvisningar: *Atkins and Jones, Chemical Principles, kapitel 13.*

Målet med denna projektuppgift är att utifrån en given reaktionsmekanism kunna modellera och simulera ett kemiskt förlopp. Metoden som skall användas är allmän och kan behandla mycket komplicerade reaktionsförlopp. I projektserien finns ett flertal olika uppgifter som behandlar bl a enzymkatalyserade reaktioner, syra-bas-reaktioner, S_N1 och S_N2 samt gasreaktioner.

Reaktionerna som är givna är sk. *elementarreaktioner*. En elementarreaktion är en reaktion som i detalj beskriver ett reaktionsteg utan *reaktionsintermediärer*. Detta sker då två eller flera kroppar möts i rummet. Sönderfallsreaktioner är också en typ av elementarreaktioner men bygger inte på att kroppar möts. Sannolikheten att fler än två kroppar har samma rumskoordinater är mycket liten varför trekroppsreaktioner är mycket ovanliga. Som en generell regel kan man säga att en kemisk reaktion som till synes har fler än två reaktanter i allmänhet inte är en elementarreaktion.

Från en elementarreaktion kan man direkt ställa upp ett hastighetsuttryck, varför det är önskvärt att alltid bryta ner totalreaktionen till sina elementarreaktionssteg. Reaktionshastigheterna för en enmolekylsreaktion (*unimolekylär* reaktion) och en tvåmolekylsreaktion (*bimolekylär* reaktion), uttrycks allmänt som



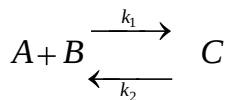
Hur koncentrationerna av respektive ämne ändras med reaktionstiden kan i det bimolekylära fallet skrivas som

$$\frac{d[A]}{dt} = -r_2 \quad \frac{d[B]}{dt} = -r_2 \quad \frac{d[C]}{dt} = r_2$$

Hastighetskonstanternas temperaturberoende följer i allmänhet Arrhenius lag

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

där E_a är aktiveringsenergin. Varje verklig reaktion kan beskrivas som sammansatt av elementarreaktioner. Ett viktigt exempel är jämviktsreaktionen



där framåtreaktionen uppfyller $r_1 = k_1[A][B]$ och bakåtreaktionen $r_2 = k_2[C]$. Jämviktskonstanten för reaktionen

$$K = \frac{[C]}{[A][B]}$$

ges då av $K = k_1/k_2$.

Om förändringen ΔG° i Gibbs fria energi är känd för reaktionen (under standardtillstånd) så kan K bestämmas genom uttrycket

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Om den ena hastighetskonstanten är känd så kan den andra beräknas ur sambandet $K = k_1/k_2$.