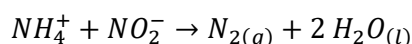


Glósur úr 14.3

Hraðalögmálið og áhrif mólstyrks á hvarfhraða.

Eina leiðin til að skoða hvaða áhrif mólstyrkur efnasambanda í efnahvarfi hefur á hraða hvarfsins er með tilraunum og mælingum. Skoðum efnahvarfið :



Við gætum t.d. bæði skoðað hversu mikið er af nítrít jóninni, NO_2^- og ammoníum jóninni, eða við getum skoðað hversu mikið af N_2 myndast. Af því að hlutföllin á milli þessara þriggja efnasambanda eru sú sömu, þá myndu niðurstaðan líka vera sú sama. Svo við skoðum bara eitthvað einfalt sem við getum stýrt og hérna er tafla með 6 tilraunum þar sem að styrkur hvarfefnanna (jónanna) er mismunandi milli tilrauna :

TABLE 14.2 ■ Rate Data for the Reaction of Ammonium and Nitrite Ions in Water at 25 °C

Experiment Number	Initial NH_4^+ Concentration (M)	Initial NO_2^- Concentration (M)	Observed Initial Rate (M/s)
1	0.0100	0.200	5.4×10^{-7}
2	0.0200	0.200	10.8×10^{-7}
3	0.0400	0.200	21.5×10^{-7}
4	0.200	0.0202	10.8×10^{-7}
5	0.200	0.0404	21.6×10^{-7}
6	0.200	0.0808	43.3×10^{-7}

Ef við skoðum t.d. muninn á tilraunum 1 og 2. Þar er styrkur nítrít jónarinnar sá sami en styrkur ammoníum jónarinnar í tilraun 2 er tvöfalt meiri en í tilraun 1.

Tvöfaldur styrkur eins hvarfefnis endar í tvöföldum hraða.

Ef við skoðum síðan muninn á tilraun 1 og tilraun 3. Þá er styrkur nítrat jónarinnar aftur sá sami en núna er styrkur ammoníum jónarinnar fjórfaldur. Og hraðinn þá líka fjórfaldur !

Síðan skoðum við tilraun 2 og tilraun 4. Í tilraun 4 er búið að víxla styrkjunum þannig að það eru alveg jafn mörg mól nema núna er meira af ammoníum jónum og minna af nítrít. En þar sem mólstyrkurinn er sá sami þá er hraðinn sá sami !

Í tilraun 5 er svo styrkur nítrít jóna tvöfaldaður miðað við tilraun 4 og hraðinn tvöfaldast þá líka !

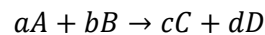
Tilraun 6 tvöfaldar styrkinn síðan aftur og hraðinn tvöfaldast þá líka aftur.

Það er augljóst að hvarfhraði er mjög háður styrk hvarfefna og því meira sem er af þeim, því hraðar fer hvarfið!

Setjum þetta upp sem jöfnu :

$$hvarfhraði = k * [NH_4^+][NO_2^-]$$

Þetta gildir fyrir öll hvörf þannig að ef við erum með hvarfið :



Þá er hvarfhraðinn :

$$hvarfhraði = k * [A]^m [B]^n$$

Þar sem **k er hraðafastinn** og breytist aðeins með hitastigi, alveg eins og jafnvægisfastinn!

Stuðlarnir m og n stýra því hvert stig efnahvarfsins er, og eru alltaf lágar heiltölur, langoftast 0, 1 eða 2. Skoðum þessa stuðla innan skamms.

Eins og í mælingunum hér að ofan, ef við vitum upphafsstyrkina og hraða efnahvarfsins, þá getum við reiknað hraðafastann k og hann ætti að vera eins eða mjög svipaður fyrir allar tilraunirnar, 1 til 6.

Skoðum t.d. tilraun 1 úr töflunni :

$$5,4 * 10^{-7} \frac{M}{s} = k * (0,0100 M) * (0,200 M) \Rightarrow k = \frac{5,4 * 10^{-7}}{0,0100 * 0,200} = 2,7 * 10^{-4} \frac{1}{Ms}$$

Ef við vitum hraðafastann þá gætum við í raun reiknað hraða hvarfsins fyrir hvaða upphafsstyrki sem er !

Undirkaflinn, hvarfstig

Stuðlarnir m og n í hraðalögmálinu segja til um stig hvarfsins (reaction order).

Í dæminu sem við vorum að vinna með hér að ofan :

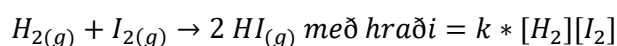
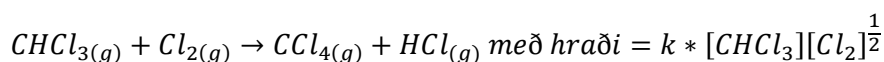
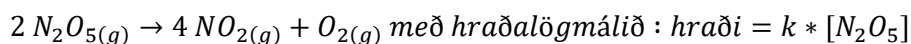
$$hvarfhraði = k * [NH_4^+][NO_2^-]$$

Þá er hvarfið fyrsta stigs með tilliti til ammoníum jónarinnar og fyrsta stigs með tilliti til nítrít jónarinnar. Í heildina er hvarfið hinsvegar annars stigs hvarf, af því að $1+1 = 2$.

Af því að m og n eru veldi þá stýra þau hversu mikil áhrif mólstyrkurinn hefur á hraðann. T.d. ef $m = 2$ og við þreföldum styrk hvarfefnisins, þá er áhrif á hvarfhraðann níuföld af því að $3^2 = 3 \cdot 3 = 9$.

Af því að þessir stuðlar hafa bein áhrif á hvarfhraðann, þá er eina leiðin til að meta þá er að mæla hvarfhraðann. En við getum ekki lesið þá út úr jöfnunni! Það er mjög algengur misskilningur.

T.d eru hérna nokkur hraðalögmál efnahvarfa :



Hér sjáum við að stuðlarnir í efnajöfnunum hafa ekkert með stuðlana í hraðalögmálinu að gera! Oftast eru þeir 0,1 eða 2 en stundum geta þeir verið 0,5 eins og í öðru hvarfinu og enn sjaldgæfari tilfellum geta þeir verið neikvæðir.

Sýnidæmi úr bókinni :

SAMPLE EXERCISE 14.4 | Relating a Rate Law to the Effect of Concentration on Rate

Consider a reaction $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ for which $\text{rate} = k[\text{A}][\text{B}]^2$. Each of the following boxes represents a reaction mixture in which A is shown as red spheres and B as purple ones. Rank these mixtures in order of increasing rate of reaction.

(1)
(2)
(3)

Við erum beðin um að meta hvert þessara boxa hefur mestan hvarfhraða. En okkur er gefið hraðalögmál hvarfsins :

$$\text{hraði} = k * [\text{A}][\text{B}]^2 \text{ þar sem A er rauðar kúlur og B er bláar.}$$

Box 1.

Það inniheldur 5 bláar kúlur og 5 rauðar. Þá getum við sagt að mólstyrkurinn sé 5kúlur/1 box eða 5 M

$$\text{hraði} = k * 5 * 5^2 = 125 * k$$

en við vitum ekki hraðafastann k .

Box 2.

Það inniheldur 3 bláar kúlur og 7 rauðar.

$$hraði = k * 7 * 3^2 = 63 * k$$

Sem er hægara hvarf en í boxi 1.

Box 3.

Það inniheldur 3 rauðar og 7 bláar.

$$hraði = k * 3 * 7^2 = 147 * k$$

Svo að hvarfið gengur hraðar því meira sem er af bláum kúlum og röðin er þá $3 > 1 > 2$.

Undirkafli = eining hraðafastans.

Eining hraðafastans er breytileg eftir því hvaða stig efnahvarfið er. T.d. er fyrir hvarf sem hefði hraðalögmálið :

$$Hraði = k * [A]^2$$

Þá gildir líka :

$$eining\ hraða = eining\ hraðafastans * (eining\ mólstyrks)^2$$

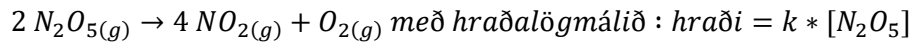
Einingin fyrir hraða er ekki hægt að breyta, hún er alltaf mólstyrkur á sekúndur, M/s og eining mólstyrks er auðvitað M eða mól/L

Því getum við sagt t.d. í þessu tilfelli að :

$$eining\ hraðafastans = \frac{eining\ hraða}{(eining\ mólstyrks)^2} = \frac{\frac{M}{s}}{M^2} = \frac{1}{M * s}$$

Sýnidæmi :

Hvert er stig hvarfhraðans fyrir eftirfarandi hvarf og hver væri eining hvarffastans ?



Lausn

Þar sem að $m = 1$ í hraðalögmálinu og það er ekkert annað hvarfefni þá getum við sagt að hvarfið sé fyrsta stigs. Sem þýðir að ef við tvöföldum mólstyrkinn þá tvöföldum við hvarfhraðann.

Eining hraðafastans yrði :

$$\text{eining hraðafastans} = \frac{\text{eining hraða}}{\text{eining mólstyrks}} = \frac{\frac{M}{s}}{M} = \frac{1}{s}$$

Undirkafla = notum upphafshraða til að setja upp hraðalögmálið.

Erum búin að komast að því að til að setja upp hraðalögmálið fyrir eitthvað efnahvarf þá þarf að gera tilraunir og meta það út frá þeim mælingum. Langeinfaldasta aðferðin er sú sama og við gerðum hér í byrjun og það er að breyta upphafstyrkjum hvarfefnanna og mæla áhrifin sem það hefur á hvarfhraðann. Þínu leiðinlegt að missa af þessari verklegu æfingu!

Hraðalögmálið er alltaf :

$$\text{hraði} = k * [\text{hvarfefni 1}]^m [\text{hvarfefni 2}]^n$$

Svo markmiðið verður að finna hvert gildi m og n er !

Til dæmis eru til hvörf þar sem að mólstyrkur hefur engin áhrif á hvarfhraðann og þau hvörf væru þá núllta stigs. Því að allar tölur sem settar eru í núllta veldi eru 1 og hvarfið þá alveg óháð mólstyrknum heldur bara hvarffastanum.

Og við munum að hvarffastinn er fasti, nema við breytum hitanum.

Reiknum dæmi úr bókinni :

SAMPLE EXERCISE 14.6 | Determining a Rate Law from Initial Rate Data

The initial rate of a reaction $A + B \longrightarrow C$ was measured for several different starting concentrations of A and B, and the results are as follows:

Experiment Number	[A] (M)	[B] (M)	Initial Rate (M/s)
1	0.100	0.100	4.0×10^{-5}
2	0.100	0.200	4.0×10^{-5}
3	0.200	0.100	16.0×10^{-5}

Using these data, determine (a) the rate law for the reaction, (b) the rate constant, (c) the rate of the reaction when $[A] = 0.050 M$ and $[B] = 0.100 M$.

a) Byrjum á að setja upp hraðalögmálið :

$$hraði = k * [A]^m [B]^n$$

Svo markmiðið verður að finna bæði m og n.

Skoðum tilraun 1 og tilraun 2.

Þar er styrkur A sá sami í báðum tilraunum en mólstyrkur B er tvöfaldaður. Hvarfhraðinn er samt hinn sami. Það þýðir að styrkurinn á B hefur ekkert með hvarfhraðann að gera og því hlýtur $n = 0$.

Skoðum síðan að í tilraun 1 og 3 er styrkur B sá sami á báðum tilraunum sem gefur okkur færi á að skoða hver áhrif A eru. Mólstyrkur A er tvöfaldaður og á sama tíma fjórfaldast hvarfhraðinn. Sem þýðir að $m = 2$ af því að $2^2 = 4$.

Sem þýðir að hraðalögmálið fyrir hvarfið er :

$$hraði = k * [A]^2 [B]^0 = k * [A]^2$$

Og hvarfið er annars stigs hvarf.

b) Fyrst við vitum núna hraðlögmálið þá getum við reiknað hraðafastann :

Veljum tölurnar úr tilraun 1 og setjum inni í lögmálið :

$$hraði = k * [A]^2 \Rightarrow k = \frac{hraði}{[A]^2} = \frac{4,0 * 10^{-5} \frac{M}{s}}{(0,100 M)^2} = 4,0 * 10^{-3} \frac{1}{M * s}$$

- c) Vitum núna hraðafastann svo að við setjum bara nýja mólstyrkinn inn í jöfnuna :

$$hraði = 4,0 * 10^{-3} \frac{1}{M * s} * (0,05 M)^2 = 1,0 * 10^{-5} \frac{M}{s}$$

Styrkurinn á B hefur engin áhrif á hraðann, en þarf samt að vera til staðar svo að hvarfið gerist.

Munum svo að við sleppum kafla 14.4 !