

# Hvarfhraði- Meðalhraði

- Annaðhvort
- Sundrunarhraði
  - Eða
- Myndunarhraði
  
- $2A \rightarrow B$

# $2A \rightarrow B$

- (Lokastaða – upphafsstaða) / tímabreyting
- Myndunarhraði tvöfalt minni en sundrunarhraði (hér) mældur í M/tíma
- Hraði mestur fyrst þegar styrkurinn af A er mestur – dregur svo úr hraðanum þegar lausum A fækkar og styrkur þess minnkar.
- Stefnir að lokum á “Núll”

# Upphafshraði

- Er mæling á meðalhraða í upphafi efnahvarfs
- Tilgangur:
  - a) að finna gang efnahvarfsins
  - b) finna þrepafjölda hvarfsins
  - c) finna hraðafastann  $K$  við ákveðið hitastig

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

- Þetta gildir fyrir  $A + B \rightarrow \dots$
- Ef eingöngu eitt efni sundrast er bara A
  - og ef það væru þrjú efni væri þetta A, B og C í x, y & z.
- Hornklofinn þýðir mólstyrkur (mól/L eða M)
- K er hraðafastinn, hraðafastinn er eingöngu háður hita
  - því verða tilraunir að fara fram við sama hita

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

- K segir til um hraðann, ef hann er í  $10^{-6}$  til  $10^{-9}$  er hvarfið frekar rólegt fari hann yfir 10 gengur hvarfið ansi hratt.
- Munið að hiti hefur áhrif á K, því hærra hiti, því hærra K

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

- Mólstyrkurinn verður að vera þekktur
- $x$  og  $y$  verða eingöngu fundin með tilraunum.
- $x$  og  $y$  segja til um gang efnahvarfsins – nánar síðar.
- Til þess að finna  $x$  og  $y$  þarf að framkvæma tilraunir við fastan hita – það þýðir oft líka lítinn mólstyrk ....

$$\text{Upphafshraði} = k * [A]^x$$

- Ef efnahvarfið er  $A \rightarrow B$  þá þarf bara að gera tvær tilraunir. Því upphafshraðinn breytist í réttu hlutfalli við breytinguna á A
- $\text{Upphafshraði} = k * [A]^x$
- Ef K er fasti og  $[A]=2M$  í fyrri tilraun. Hrraðinn mælist þá 10
- Svo er  $[A]=4M$ . Þá verður hraðinn 20

$$\text{Upphafshraði} = k * [A]^x$$

- Þá er hvarfið fyrsta stigs með tilliti til A
- Því tvöföldun styrks tvöfaldar hraðann
- Og  $x=1$

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

- Til að ákveða tvær breytur þurfum við þrjár tilraunir.
- Upphafstilraun sem oft er viðmiðun
- Tilraun 2 þar sem t.d. A er breytt til að ákvarða x.
- Tilraun 3 þar sem B er þá breytt til að ákvarða y.

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

- Munið að  $K$  er fasti og er því föst stærð
- [A]            [B]            hraði
- 2                2                100
- 4                2                200
- 2                4                200

Þá er  $x=1$  og  $y=1$

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

• [A]	[B]	hraði
• 2	2	100
• 2,2	2	110
• 2	2,5	125

→  $2,2/2=1,10$  og  $110/100=1,1$  því  $x=1$

→  $2,5/2=1,25$  og  $125/100=1,25$  því  $y=1$

# Í báðum tilfellum 1. stigs

- Með tilliti til  $A$  og  $B$
- Ef efnahvarfið hefði verið  $A + B \rightarrow$
- Þá hefði hvarfið gengið í einu þrepi
- Því stuðlarnir 1 og 1 eru þeir sömu og veldin  $x$  og  $y$

- Ef hvarfið hefði verið 2A + B →

Þá hefði hvarfið vissulega verið fyrsta stigs með tilliti til A og B

EN

Ekki gengið í einu þrepi þar sem stuðlarnir og veldin eru **EKKI** þau sömu

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

• [A]	[B]	hraði
• 2	2	100
• 3	2	225
• 2	4	400

→  $3/2=1,5$  og  $225/100=2,25$  því  $x=2$

→  $4/2=2$  og  $400/100=4$  því  $y=2$

- Því að 1,5 í öðru veldi er 2,25
- Og 2 í öðru eru fjórir
- Teorian líklega bull EN
- Hvarfið er annars stigs með tilliti til A
- Og annars stigs með tilliti til B
- Því x og y eru bæði 2

# Ef hvarfið er $A + B \rightarrow$

- Þá gengur hvarfið **ekki** í einu þrepi, því þá hefðu stuðlar (1 og 1) verið þeir sömu og veldin.
- Ef hvarfið hefði verið  $2A + 2B \rightarrow$
- Þá hefði hvarfið gengið í einu þrepi.

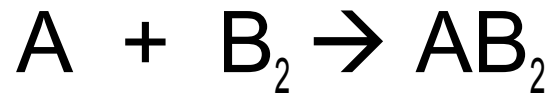
# Ef hvarf gengur EKKI í 1 þrepi

- Þá ræður hægasta þrepið í efnahvarfinu
- Því sést aðeins hægasti hlutinn í hraðajöfnunni.
- Dæmi

- $A + B_2 \rightarrow AB_2$  gengur ekki í einu þrepi
- Tilraun gefur að A hefur ekki áhrif á hraðann en tvöföldun B fjórfaldi hvarfhraðann.
- Það segir okkur að B komi að hægasta þrepinu. Þátttaka A gangi hratt
- Notaðu þarf ljós sem hvata. Tillaga að lausn:

# Nett bull en...

- $B_2 \rightarrow B^+ + B^-$  hægt
- $B^- + A + B^+ \rightarrow AB_2$  hratt



$$\text{Upphafshraði} = k * [A]^0 * [B]^2$$

- Svo er bara að reikna  $K$
- Þá lýkur athugunum á áhrifum mólstyrks á hvarfhraða
- Næst er að kanna áhrif hita
- En það er ljóst að þau áhrif eru ekki línuleg

# Athugun á áhrifum hita

- Þá má framkvæma tilraunina við tvö mismunandi hitastig
- Við gefum okkur alltaf að það sé sami hvarfgangur þótt hiti breytist.
- Svo er Arrhenius gamli notaður við framhaldið.

# Jafna Arrheniusar

$$\log\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{Ea^* (T_2 - T_1)}{2,3 * R * T_2 * T_1}$$

# Snúin upp á $E_a$

$$E_a = \frac{\log\left(\frac{k_2}{k_1}\right) * 2,3 * R * T_1 * T_2}{(T_2 - T_1)}$$

- $E_a$ : Virkjunarorka í kJ/mol
- $T_1$  lægra hitastig í Kelvin
- $T_2$  hærra hitastig í Kelvin
- $K_1$  hraðafasti við lægra hitastig
- $K_2$  hraðafasti við hærra hitastig
- $R$  gasfasti 8,314 J/(mol\*K)

- Ea er virkjunarorkan eða stærðin á þröskuldinum.