

OPLÆG TIL STUDIERETNINGSPROJEKTER I MATEMATIK-KEMI OM REAKTIONSKINETIK OG DIFFERENTIALLIGNINGER

Indledning

Reaktionskinetik beskæftiger sig med kemiske reaktioners hastigheder. Selvom to reaktioner er termodynamiske favorable, dvs. systemets Gibbs-energi aftager, forløber ikke alle reaktioner lige hurtigt. Eksempelvis forløber reaktionen $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ meget hurtigt i vand, medens reaktionen $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ praktisk talt ikke forløber. Begge reaktioner er termodynamisk favorable, men den hastighed hvormed de to reaktioner forløber er vidt forskellig.

Der er mange forskellige faktorer, der bestemmer en kemisk reaktions hastighed; reaktionsblandingens temperatur og reaktanternes koncentrationer spiller en stor rolle, men tilstedeværelsen af en katalysator eller et enzym kan også være altafgørende for reaktionens hastighed. I praksis er viden om reaktionskinetik, og de faktorer der afgør kemiske reaktioners hastighed af største vigtighed, idet det giver os mulighed for at forudsige fornuftige reaktionsbetingelser, om det er i laboratoriet eller i store industrielle anlæg.

Betragt reaktionen $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 3\text{C} + \text{D}$. Reaktionshastigheden med hensyn til A er givet ved

$$v = -\frac{d}{dt}[\text{A}],$$

hvor $[\text{A}]$ betegner koncentrationen af A. Bemærk desuden, at reaktionshastigheden af reaktanterne er negativ (de forbruges), medens reaktionshastigheden af produkterne er positiv (de produceres). For ovenstående reaktion er der følgende sammenhæng mellem differentialkvotienterne

$$-\frac{d}{dt}[\text{A}] = -\frac{1}{2}\frac{d}{dt}[\text{B}] = \frac{1}{3}\frac{d}{dt}[\text{C}] = \frac{d}{dt}[\text{D}]$$

Medmindre man vælger at regne med reaktionsekstent, er det derfor vigtigt at angive hvilken species i reaktionen man vælger at angive reaktionshastigheden for. Eksperimentelt kan reaktionshastigheden for en specie A i en konkret reaktion bestemmes ved at måle koncentrationen af A som funktion af tiden. Reaktionshastigheden til tiden t_0 kan så bestemmes som tangentens stigningstal i t_0 på et $(t, [\text{A}])$ -plot.

Arbejdet med reaktionskinetik motiverer os til at indføre eksperimentelt bestemte hastighedsudtryk, der angiver reaktionshastigheden v som funktion af én eller flere af reaktanternes koncentrationer og under brug af én eller flere temperaturafhængige hastighedskonstanter. Eksempelvis har reaktionen mellem persulfationer og iodidioner $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ (*) hastighedsudtrykket $v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$. Reaktionsordnen med hensyn til $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ er 1 (eksponenten på koncentrationen af persulfationer der indgår i hastighedsudtrykket) og

reaktionsordnen med hensyn til $[I]$ er også 1. Den totale reaktionsorden er derfor 2, og man kalder reaktionen mellem persulfationer og iodidioner for en anden ordens reaktion (summen af eksponenterne på koncentrationerne i hastighedsudtrykket).

Faglige forudsætninger

Oplægget henvender sig primært til elever med Matematik B og Kemi A.

Matematik:

- eleven skal beherske differential- og integralregning
- eleven skal gennem et selvstudie kunne løse lineære differentialligninger af grad 1
- eleven skal kunne anvende funktionsudtryk, afledet funktion og differentialligninger til at opstille og løse hastighedsudtryk for kemiske reaktioner
- eleven skal eventuelt kunne anvende CAS til numerisk løsning af differentialligninger

Kemi:

- eleven skal have et basalt kendskab til kemiske reaktioners hastigheder, herunder reaktionsmekanismer og eventuelt brug af katalysatorer
- eleven skal gennem et selvstudie kunne opskrive hastighedsudtryk for 0., 1. og 2. ordens reaktioner
- eleven skal kunne udføre eksperimentelt arbejde ved brug af spektrofotometrisk eller elektrokemisk apparatur, eventuelt blot under brug af titreringsanalyse

Faglige mål

Matematik:

- eleven skal kunne opstille matematiske modeller på basis af kemiske betragtninger og ved brug af 1. ordens differentialligninger
- eleven skal kunne løse differentialligninger af 1. orden analytisk (lukket form) ved brug af metoder som for eksempel separation af de variable
- eleven skal kunne anvende CAS til løsning af komplekse problemer, herunder kunne løse differentialligninger (åben form)

Kemi:

- eleven skal kunne tilrettelægge og gennemføre eksperimentelt kemisk arbejde, herunder omgås kemikalier og laboratorieudstyr på forsvarlig vis
- eleven skal kunne registrere og efterbehandle måledata og iagttagelser, herunder analysere, vurdere og formidle
- eleven skal kunne indhente information om reaktionskinetik fra forskellige kilder, herunder vurdere og anvende denne information

Emnebeskrivelse

Dette oplæg har til formål at virke som inspirationskilde til studieretningsprojekter i matematik-kemi om reaktionskinetik; oplægget sigter på såvel tilrettelæggelse og udførelse af eksperimentelt kemisk arbejde som opstilling og bearbejdning af matematiske modeller ved brug af 1. ordens differentiallyigninger. Her følger en beskrivelse af studieretningsprojektets muligheder

- eleven skal give en kortfattet generel introduktion til reaktionskinetik
- eleven skal gøre rede for begrebet reaktionsorden, herunder kunne opstille hastighedsudtryk for 0., 1. og 2. ordens reaktioner. Reaktioner af højere orden kan også inddrages
- eleven skal kunne opstille og løse de differentiallyigninger der fremkommer på baggrund af ovenstående hastighedsudtryk. Der kan både inddrages analytiske og numeriske metoder til løsning af differentiallyigninger
- eleven skal tilrettelægge og gennemføre eksperimentelt arbejde med reaktionskinetik; der kan for eksempel bestemmes aktiveringsenergi, reaktionsorden eller reaktionshastighed for forskellige kemiske reaktioner. Der kan også foretages en undersøgelse af katalysators eller enzyms betydning for reaktionshastigheden for en kemisk reaktion
- eleven kan eksperimentelt bestemme hastighedsudtryk for en række kemiske reaktioner ved brug af initialhastighedsmetoden
- eleven kan redegøre for katalysatorer og enzymer betydning for kemiske reaktioners hastigheder. Der kan inddrages baggrundsstof om reaktionsmekanismer og elementarreaktioner
- eleven kan undersøge vigtigheden af brugen af katalysatorer i den kemiske industri, herunder Haldor Topsøes rolle som katalysatorproducent, eller eleven kan undersøge enzyms rolle for biokemiske reaktioners hastighed; eleven kan alternativt lægge en enzymkinetisk vinkel på opgaven med fokus på Michaelis-Menten modellen

Det matematiske indhold i projektet skal primært underbygge den kemiske teori, hvilket betyder at matematikken ikke får en selvstændig plads i projektet. Det er imidlertid op til den enkelte problemformulering, hvordan matematikken og kemien bindes fornuftigt sammen, og hvor selvstændigt de to fagområder behandles. Dette betyder at man i praksis godt kan have en selvstændig del i projektet om de forskellige differentiallyigninger der benyttes samt deres analytiske løsninger, men så vil disse løsninger derimod blive taget for givet under den kemiske del.

Eksempel

En anden ordens reaktion kan for eksempel have hastighedsudtrykkene

$$v = k \cdot [A]^2 \text{ eller } v = k \cdot [A] \cdot [B].$$

Det første hastighedsudtryk giver anledning til differentialligningen

$$-\frac{d}{dt}[A] = k \cdot [A]^2.$$

For at integrere ligningen omarrangeres ligningen først, således at den opnår følgende form

$$\frac{1}{[A]^2} d[A] = -k dt.$$

Koncentrationen af A er $[A]_0$ til tidspunktet $t = 0$ og koncentrationen af A er $[A]$ til tiden t . Derfor har vi

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]^2} d[A] = \int_0^t -k dt \Leftrightarrow \left[-\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]} = [-kt]_0^t \Leftrightarrow -\frac{1}{[A]} - \left(-\frac{1}{[A]_0} \right) = -kt \Leftrightarrow \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Dvs. en anden ordens reaktion med hastighedsudtrykket $v = k \cdot [A]^2$ giver en ret linje i et $(t, 1/[A])$ -plot. Hvis de støkiometriske koefficienter for A og B i tilfældet $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ er 1:1 og $[A]_0 = [B]_0$ til tidspunktet $t = 0$, vil modellen $v = k \cdot [A]^2$ kunne benyttes i dette tilfælde. Hvis dette ikke er tilfældet må vi opstille differentialligningen

$$-\frac{d}{dt}[A] = k \cdot [A][B]$$

For at kunne integrere denne differentialligning er det nødvendigt at vide hvordan koncentrationen af B forholder sig til koncentrationen af A. Hvis reaktionen har formen $A + B \rightarrow P$, hvor A og B har begyndelseskonzentrationerne $[A]_0$ hhv. $[B]_0$ og P betegner produkterne, så følger det fra reaktionens støkiometri, at når A har koncentrationen $[A]_0 - x$, så har B koncentrationen $[B]_0 - x$. Dette giver anledning til differentialligningen

$$-\frac{d}{dt}[A] = k \cdot ([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

Eftersom vi har $-d[A]/dt = dx/dt$ får vi hastighedsudtrykket

$$\frac{d}{dt}x = k \cdot ([A]_0 - x)([B]_0 - x) \Leftrightarrow k dt = \frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} dx$$

Da $x = 0$ til tidspunktet $t = 0$, giver integration af udtrykket

$$\int_0^t k \, dt = \int_0^x \frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} \, dx \Leftrightarrow$$

$$kt = \int_0^x \frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} \, dx = \int_0^x \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right) \, dx =$$

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\int_0^x \frac{1}{[A]_0 - x} \, dx - \int_0^x \frac{1}{[B]_0 - x} \, dx \right) = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\ln \left(\frac{1}{[A]_0 - x} \right) - \ln \left(\frac{1}{[B]_0 - x} \right) \right) + k =$$

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \right) - \ln \left(\frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) \right)$$

Under brug af logaritmeregneregler og antagelserne $[A]_0 - x$ og $[B]_0 - x$ kan udtrykket omskrives til

$$\ln \left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) = ([B]_0 - [A]_0) kt$$

Et plot af udtrykket på højre side mod t skal give en ret linje hvoraf for eksempel k kan bestemmes.

Eksempel på problemformulering 1

Gør rede for hvad man forstår ved en 0., 1. og 2. ordens reaktion, opskriv de mulige hastighedsudtryk og bestem deres løsninger ved brug af differentiaalligninger. Du skal endvidere gøre rede for de underliggende reaktionsmekanismeres betydning for reaktionskinetikken.

Tilrettelæg og gennemfør et eksperiment hvor du skal bestemme reaktionsordnen for (*). Først skal du bestemme reaktionsordnen med hensyn til $S_2O_8^{2-}$ og dernæst bestemmes reaktionshastigheden med hensyn til I^- ved brug af initialhastighedsmetoden. Øvelsesvejledningen i *KEMI ØVELSER MH* danner udgangspunkt for det eksperimentelle arbejde.

I projektet forklares grundprincipperne i forsøgte, metoderne til bestemmes af reaktionsordnen for $S_2O_8^{2-}$ og I^- gennemgås og fremgangsmåden beskrives. Projektet skal indeholde resultater og eksempler på beregninger samt plots, hvorpå der er foretaget passende regression. Slutteligt diskuteres resultatet.

Eksempel på problemformulering 2

Gør kortfattet rede for begreberne reaktionskinetik og reaktionsorden. Gør endvidere rede for enzymeres betydning for hastigheden af biokemiske reaktioner og beskriv opbygningen af et enzym. Beskriv trinene i en enzymreaktion, og benyt definitionen på reaktionshastighed, initialhastighed samt stady-state approksimationen til at opstille Michaelis-Menten modellen.

Tilrettelæg og gennemfør et eksperiment hvor du skal bestemme Michaelis-parametrene, V_{\max} og K_m , for reaktionen hvor substratet ortho-nitrophenylgalactosid spaltes under indvirkning af enzymet β -galactosidase til den gule forbindelse ortho-nitrophenol samt β -galactose. Eksperimentet udføres

ved at følge substratkoncentrationen spektrofotometrisk. Referencerne i hæftet *Enzymkinetik* kan dannes udgangspunkt for det eksperimentelle arbejde.

I projektet forklares grundprincipperne i forsøget, resultater og plot behandles og Michaelis-parametrene bestemmes. Diskutér V_{\max} og K_m 's betydning for en enzymkatalyseret reaktion.

Materialer

Alle bøger angivet herunder er tilgængelige fra biblioteker i Danmark

Mygind, Helge. Kemi 2000 – A-niveau 2. P Haase & Søns Forlag (2000) [Dansk]
(p. 133-148, p.175-190)

Jespersgaard, Paul. Kemi 3 – Hverdag og videnskab. Gyldendal (1991) [Dansk]
(p. 67-87)

Hansen, Jens Pilegaard; Jensen, Hans Christian; Kjeldgård, Anni. KEMI H1. FAG (1989) [Dansk]
(p. 100-128)

De tre ovenstående bøger behandler det samme stof om reaktionskinetik på forholdsvis elementær vis; de har forskellige tilgangsvinkler, men det er altså kun nødvendigt for eleven at benytte en af dem. Desuden er det nødvendigt at anvende supplerende materialer, for eksempel fra Internettet eller kemibøger på universitetsniveau, for at hæve niveauet.

Hansen, Jens Pilegaard; Jensen, Hans Christian; Kjeldgård, Anni. KEMI ØVELSER MH. FAG (1989) [Dansk]
(p. 29-35)

Denne bog indeholder flere forskellige forsøgsvejledninger, der kan benyttes i forbindelse med studieretningsprojekter i reaktionskinetik; vejledninger til forsøg hvor man ønsker at bestemme reaktionsorden, aktiveringsenergi osv.

Jensen, Hans Christian; Schjødt, Jakob; Christensen, Ulla. Enzymkinetik. Kemi Forlaget (2005) [Dansk]
(p. 4 -20)

Indeholder materiale om Michaelis-Menten modellen. Kan benyttes hvis man ønsker at anlægge en enzymkinetisk vinkel på projektet.

Bentzen, Steen: Differentialligninger og matematiske modeller. Forlaget BogS (2003) [Dansk]

Hemmingsen, Carl; Borch, Tommy. Integralregning og differentialligninger. FAG (1990) [Dansk]

De to ovenstående bøger handler om differentialligninger generelt.

Alle referencer herunder var tilgængelige på Internettet den 2. marts 2007 og den 3. april 2007

Basal Almen Kemi for Biologer: Kapitel 7 – Reaktionskinetik [Dansk]
<http://forlag.fadl.dk/sample/basalkemi/kap7-reaktionskinetik-040205.pdf>
(Introduktion til reaktionskinetik. Godt supplement.)

Reaktionskinetik [Dansk]
<http://www.matnatverdensklasse.dk/skoler/20022003/a/reaktion.pdf>
(Granske udmærket kilde, der bevæger ud over pensum.)

Introduction to Reaction Kinetics [Engelsk]
<http://www.cop.ufl.edu/safezone/prokai/pha5100/kinetics.htm>

(God hjemmeside om reaktionskinetik med interaktive guides.)

Chemical kinetics [Engelsk]

http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_kinetics

(Til brug for supplerende læsning.)

Rate equation [Engelsk]

http://en.wikipedia.org/wiki/Rate_law

(Til brug for supplerende læsning.)

Steady state (chemistry) [Engelsk]

http://en.wikipedia.org/wiki/Steady_state_%28chemistry%29

(Til brug for supplerende læsning.)

Chemical Kinetics [Engelsk]

<http://www.chm.davidson.edu/ChemistryApplets/kinetics/index.html>

[En lille kommentar om siden, ville nok være meget godt, ligeledes med følgende side]

Chemical Kinetics [Engelsk]

<http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch22/rateframe.html>

Mange af de ovenstående links kan benyttes til inspiration eller supplerende læsning, men de er ikke alle lige relevante.