

# Reaktiokinetiikka

Tässä osiossa tutkimme homogeenireaktioita ja oletamme täydellisen sekoituksen, ts. kuljetusilmiöt eivät tule kuvaan mukaan. Mallireaktiomme oli  $A + B \rightarrow 2C$  (luento 1). Reaktionopeus  $R$  on yhtä kuin A:n ja B:n häviämisenopeus:

$$R = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt}$$

Koska C:tä syntyy kaksi moolia yhtä A:n tai B:n moolia kohti, ainetaseesta saadaan

$$R = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{dc_C}{dt} \Leftrightarrow \frac{dc_C}{dt} = -2 \frac{dc_A}{dt} = -2 \frac{dc_B}{dt}$$

C:n muodostumisnopeus on siis kaksinkertainen A:n ja B:n häviämisenopeuteen. Merkitsemällä reaktion edistymisastetta  $\xi$ :llä

$$\left. \begin{array}{l} c_A = c_A^0 - \xi \\ c_B = c_B^0 - \xi \\ c_C = 2\xi \end{array} \right\} \Rightarrow R = \frac{d\xi}{dt}$$

Yleisesti ottaen reaktion  $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_D D + \nu_E E$  nopeus lausutaan stoikiometrinen kertoimien  $\nu_i$  avulla seuraavasti:

$$R = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dc_D}{dt} = \frac{1}{\nu_E} \frac{dc_E}{dt}$$

Jos aine A osallistuu useaan samanaikaiseen reaktioon

$$\frac{dc_A}{dt} = \sum_k \nu_{A,k} R_k$$

jossa  $\nu_{A,k}$  on A:n stoikiometrinen kerroin reaktiossa  $k$ , negatiivinen lähtöaineena ja positiivinen tuotteena.

# Reaktion nopeuslaki

Reaktion nopeus on yleensä verrannollinen lähtöaineiden konsentraatioon (osapaineeseen). Esimerkkitapauksessa

$$R = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

$k$  reaktion nopeusvakio, yksikkö riippuu reaktiosta

$k = k(P,T)$ , paineen vaikutus liuoksissa pieni; lämpötilan vaikutus  $\rightarrow$  Arrheniuksen yhtälö (käsitellään myöhemmin)

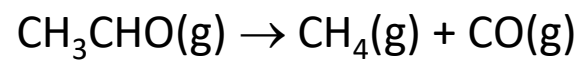
$\alpha$  reaktion kertaluku A:n suhteen

$\beta$  reaktion kertaluku B:n suhteen

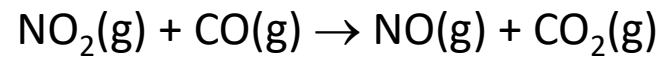
$n = \alpha + \beta$  reaktion kokonaiskertaluku

**Nopeuslaki voidaan määrittää ainoastaan kokeellisesti.**

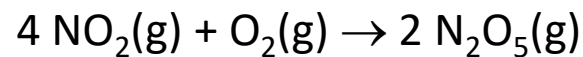
Esimerkkejä kokeellisesti määritetyistä nopeusyhtälöistä:



$$R = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$



$$R = k[\text{NO}_2]^2$$



$$R = k[\text{NO}_2]^2 [\text{O}_2]$$

Reaktion kertalukua ei pystytä toteamaan bruttoreaktion stoikiometrian perusteella, koska reaktio voi koostua useasta alkeisreaktiosta (alkeisreaktio on reaktio, jota ei voida jakaa välivaiheisiin, keskustellaan myöhemmin). Bruttoreaktio ilmaisee ainoastaan reagoivien komponenttien ainemääräsuhteet. Alkeisreaktioiden suhteelliset nopeudet määräävät reaktion noudattaman nopeuslain.

# Reaktionopeuden määrittäminen

Tarkastellaan esimerkkinä 1. kertaluvun reaktiota

$A \rightarrow$  tuotteet

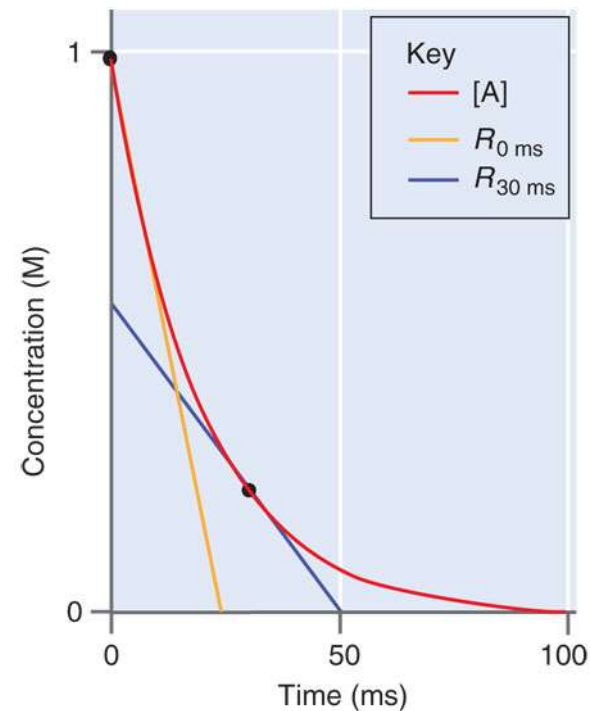
Tällöin reaktionopeus voidaan esittää muodossa

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

Kokeellinen määrittäminen:

Seurataan lähtöaineen konsentraation muuttumista ajan funktiona.

[A] pienenee ajan funktiona ja lähestyy asympotoottisesti vakioarvoa, joka voi olla nolla, jos reaktio menee loppuun.



$$R = -\frac{d[A]}{dt}$$

$R$  on käyrän  $[A] = f(t)$  tangentin kulmakerroin.

Graafisesti saadaan kuvasta:

$$R_{t=0} = 40 \text{ M s}^{-1} \text{ (alkunopeus)}$$

$$R_{t=30\text{ms}} = 12 \text{ M s}^{-1}$$

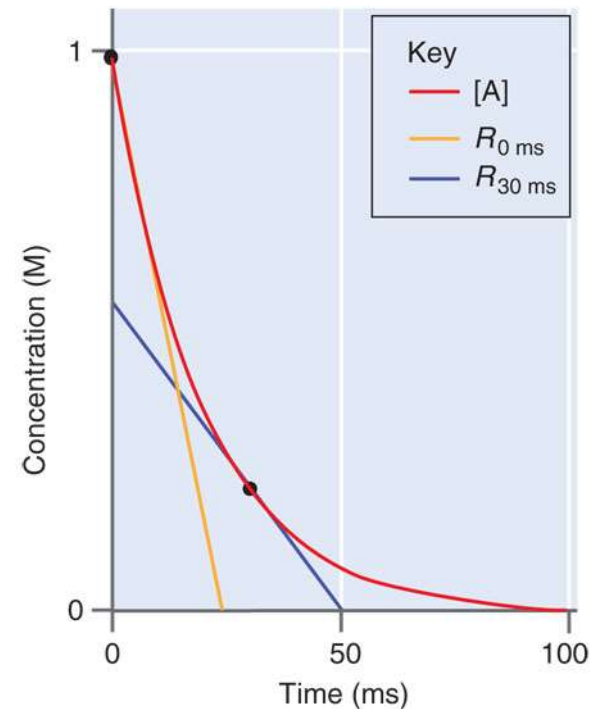
Toisaalta  $R = k[A]$ . Jos tunnetaan  $k = 40 \text{ s}^{-1}$ ,  $[A]_{t=0} = 1 \text{ M}$

ja  $[A]_{t=30 \text{ ms}} = 0.3 \text{ M}$ ,  $R$  voidaan laskea:

$$R_{t=0} = k[A]_{t=0} = 40 \text{ M s}^{-1}$$

$$R_{t=30\text{ms}} = k[A]_{t=30\text{ms}} = 12 \text{ M s}^{-1}$$

Oppikirja haluaa määrittellä reaktionopeuden alkunopeuden  $R_{t=0}$  mukaan. Se ei kuitenkaan ole ongelmaton tapa, koska reaktionopeus (a) muuttuu ajan funktiona reagenssien konsentraatioiden mukana, ja (b) nopeus riippuisi silloin alkukonsentraatiosta. Ainoa kestävä tapa reaktioiden keskinäiseen vertailuun on määrittää reaktionopeusvakio. Ongelmana on tietysti eri kertaluokkaa olevien reaktioiden vertailu, joilla nopeusvakiot ovat eri dimensiota.



# Kertaluvun määrittäminen

## 1. Alkunopeuden menetelmä

Tarkastellaan reaktiota  $A + B \rightarrow$  tuotteet, jolloin

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

Alkunopeudelle pätee

$$R_0 = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0 = k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta$$

- Mitataan alkunopeus  $R_0$  eri A:n alkukonsentraatioilla  $[A]_0$ .  $T$  ja  $[B]_0$  pidetään vakioina.
- Nopeuslaista otetaan logaritmi:  $\ln R_0 = \ln(k[B]_0^\beta) + \alpha \ln[A]_0 = \text{vakio} + \alpha \ln [A]_0$
- Esitetään  $\ln R_0 = f(\ln[A]_0)$ . Tällöin saadaan suora, jonka kulmakerroin on  $\alpha$ .
- Vastaavasti voidaan määrittää  $\beta$  mittaamalla  $R_0$  eri B:n alkukonsentraatioilla  $[B]_0$ , kun  $T$  ja  $[A]_0$  pidetään vakioina.

## 2. Eristämismenetelmä

Reaktioon osallistuvia komponentteja yhtä lukuun ottamatta on runsaasti ylimäärin, ja vain yhden komponentin pitoisuus muuttuu reaktion aikana ja samalla kertaluku sen suhteen on helposti määritettävissä.

Tarkastellaan reaktiota  $A + B \rightarrow$  tuotteet, jolloin

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

### $\alpha$ :n määrittäminen:

Valmistetaan lähtöseos s.e.  $[B]_0 \gg [A]_0$ . Tällöin  $[B] \approx [B]_0$  koko reaktion ajan, ja vain  $[A]$  muuttuu ajan funktiona. Nopeuslaki voidaan nyt kirjoittaa muotoon

$$R = k' \cdot [A]^\alpha \quad \text{missä } k' = k[B]_0^\beta, \quad k' \text{ on pseudovakio}$$

Mitataan  $[A] = f(t)$ , mittaustuloksista voidaan määrittää  $\alpha$  sekä myös  $k'$ .



### $\beta$ :n määrittäminen:

$\beta$  voidaan määrittää valmistamalla lähtöseos s.e.  $[A]_0 \gg [B]_0$  ja seuraamalla  $[B]$ :n muutosta ajan funktiona.

Vaihtoehtoisesti voidaan uusia  $\alpha$ :n määrittystä varten tehty koe s.e.  $[B]_{2,0} \gg [A]_0$  ja  $[B]_{2,0} \neq [B]_0$ . Nopeuslaki on nyt

$$R = k'' \cdot [A]^\alpha \quad \text{missä} \quad k'' = k[B]_{2,0}^\beta, \quad k'' \text{ on toinen pseudovakio}$$

Mitataan  $[A] = f(t)$ , mittaustuloksista määrätään  $\alpha$  ja  $k''$ . Pseudovakioiden avulla voidaan laskea  $\beta$ :

$$\frac{k'}{k''} = \frac{k[B]_0^\beta}{k[B]_{2,0}^\beta} = \left( \frac{[B]_0}{[B]_{2,0}} \right)^\beta$$

Sijoittamalla tunnetut arvot pseudovakion yhtälöön saadaan myös  $k$ .

## Reaktionopeuden kokeellisia määrittämenetelmiä

- **Staattiset menetelmät**
  - seurataan konsentraation muutosta ajan funktiona
  - analyysimenetelmän oltava nopea
  - reaktio on pysäytettävä näytteen oton jälkeen
    - katalyytin poisto
    - inhibiittori
    - jäähdytys
  - kemiallisia analyysejä:
    - gravimetria
    - titraus
  - fysikaalisia analyysejä
    - spektrometria (IR, UV, NMR) + kromatografia
    - johtokyky
    - taitekerroin
    - sähkökemialliset menetelmät
    - radiokemiallinen analyysi

- **Virtausmenetelmät**

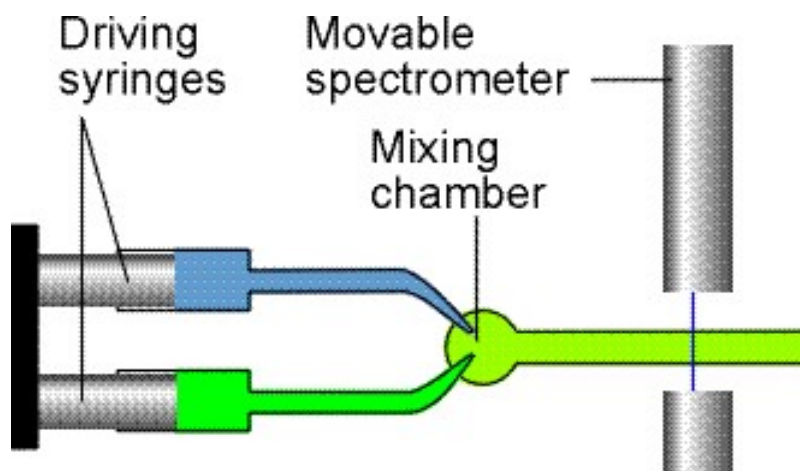
- reaktioseos virtaa astiaan ja tuote ulos
- virtausnopeus on vakio
- mitataan konsentraatio eri kohdissa astiaa

- **Stopped flow –menetelmät**

- virtaus pysäytetään

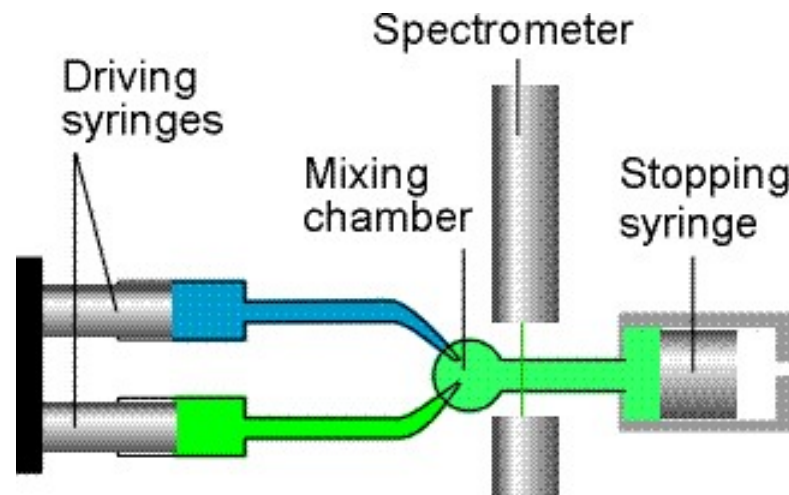
- **Relaksaatiomenetelmät**

- häiritään tasapainosysteemiä muuttamalla ulkoisia olosuhteita hyvin nopeasti, ja seurataan häiriön jälkeistä uuden tasapainon asettumista (relaksaatio). Häiriö voi olla esim. nopea lämpötilan tai paineen muutos (T-jump tai P-jump-menetelmä).

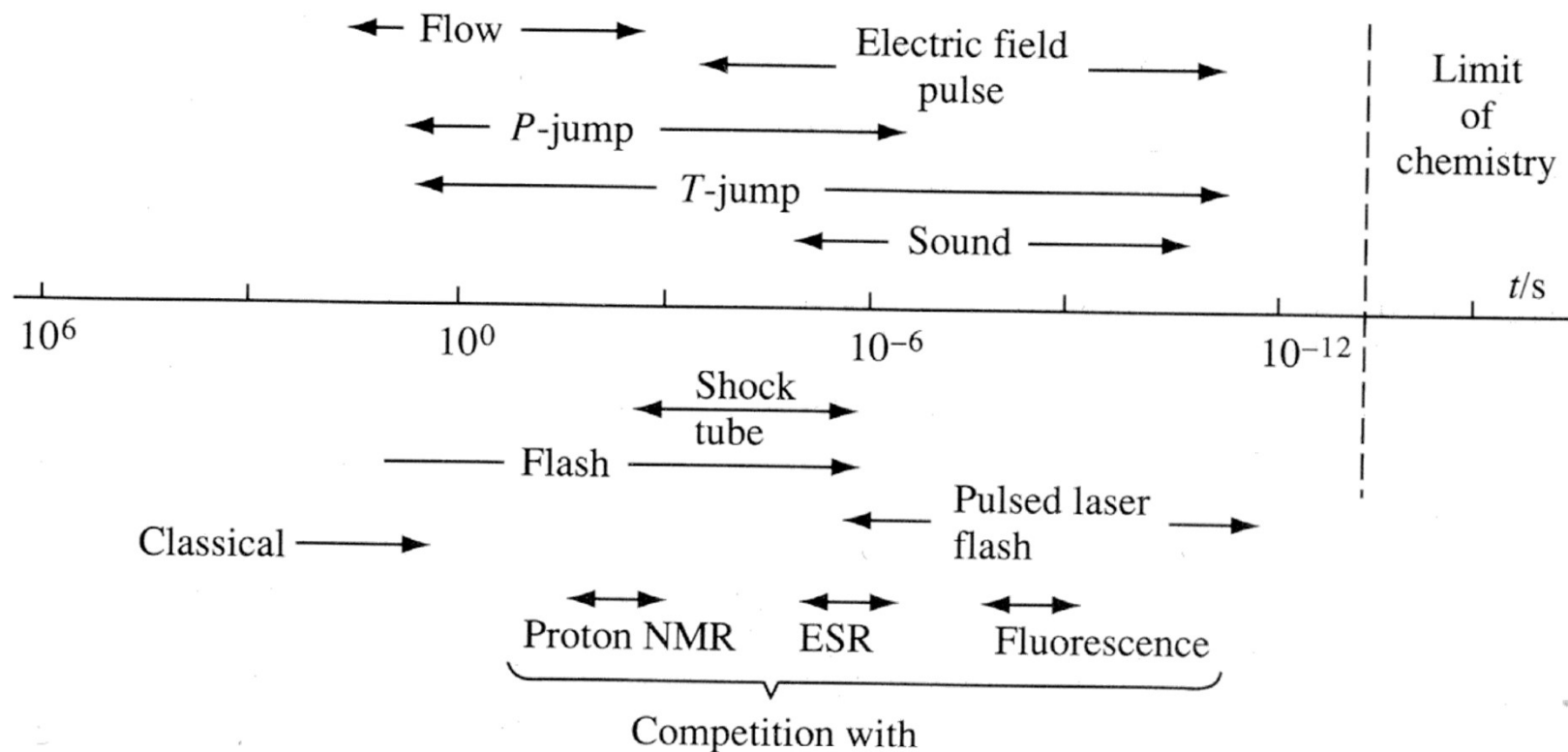


### **Virtausmenetelmässä käytettävä kenno.**

Reagenssit syötetään reaktioastiaan, ja reaktion edistymistä voidaan seurata liikuteltavan detektorin avulla. Eri kohdat vastaavat eri edistymisasteita. Haittapuolena on kohtuullisen suurien reagenssimäärien tarve, eikä reaktio saa olla kovin nopea.



**Stopped flow –kenno.** Reagenssit syötetään nopeasti reaktioastiaan, josta reaktion edistymistä voidaan seurata esim. spektroskooppisesti. Soveltuu nopeampiin reaktioihin kuin virtauskenno, eikä näyttemäärän tarvitse olla kovin suuri, minkä vuoksi se soveltuu hyvin biokemiallisten reaktioiden seurantaan.



**Figure 18.9. Reaction Times for Various Techniques.** Classical techniques are those in which the reactants are simply poured together. The fastest technique is the pulsed laser flash technique, followed by the temperature-jump technique.

# Alkeisreaktiot

Kemialliset reaktiot koostuvat useimmiten useista alkeisreaktioista, joiden suhteelliset nopeudet määräävät reaktion noudattaman nopeuslain. Alkeisreaktio on reaktio, jota ei voida jakaa välivaiheisiin.

Reaktiomekanismi on otaksuttu alkeisreaktioiden sarja, joka on sopusoinnussa havaitun stoikiometrian ja nopeuslain kanssa.

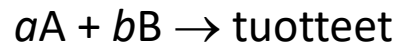
Sellaisia mekanismeja, jotka ovat sopusoinnussa reaktion nopeuslain ja stoikiometrian kanssa, on yleensä useampia, joten esitetyille mekanismeille täytyy saada riippumatonta kokeellista näyttöä.

Reaktiomekanismin löytäminen on varsin vaativa tehtävä, tyypillisesti väitöskirjan kokoinen/tasoinen.

## Alkeisreaktion molekulaarisuus

Molekulaarisuus  $m$  ilmaisee miten monta molekyyliä alkeisreaktioon osallistuu.

Molekulaarisuus on siis alkeisreaktion lähtöainemolekyylien stoikiometristen kertoimien summa. Tarkastellaan alkeisreaktiota



Tässä reaktiossa  $m = a + b$ , missä  $m$  voi olla 1, 2 tai 3. Korkeampia molekulaarisuusarvoja ei tunneta.

### **Molekulaarisuus:**

- Alkeisreaktiota kuvaava suure.
- Voi saada vain positiivisia kokonaislukuarvoja (1, 2 tai 3).

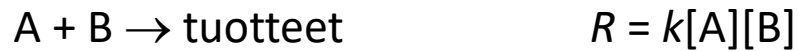
### **Kertaluku:**

- Kokonaisreaktiota kuvaava nopeusyhtälöihin liittyvä parametri.
- Voi olla positiivinen, negatiivinen tai nolla, eikä sen tarvitse olla kokonaisluku.

### Unimolekulaarinen alkeisreaktio ( $m = 1$ ):



### Bimolekulaarinen alkeisreaktio ( $m = 2$ ):



### Trimolekulaarinen alkeisreaktio ( $m = 3$ ):



Alkeisreaktiolle reaktion kertaluvut saadaan stoikiometriasta:



Tämä pätee siis **vain** alkeisreaktiolle! Käytännössä  $a = b = 1$ .



# Nopeusyhtälöiden ratkaiseminen

Reaktiot, joissa lähtöaineena vain aine A

Tarkastellaan alkeisreaktioita, joissa  $n = 1, 2$  tai  $3$



Näissä tapauksissa reaktionopeus  $R$  voidaan esittää muodossa

$$R = -\frac{1}{n} \frac{d[A]}{dt} = k'[A]^n \quad \text{eli} \quad -\frac{d[A]}{dt} = nk'[A]^n = k[A]^n$$

Erotetaan muuttujat ja integroidaan ajanhetkestä  $t = 0$ , jolloin konsentraatio on  $[A]_0$ , ajanhetkeen  $t$ , jolloin konsentraatio on  $[A]$ :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = -\int_0^t k dt$$

## 1. kertaluvun reaktio, $n = 1$ :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k dt \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

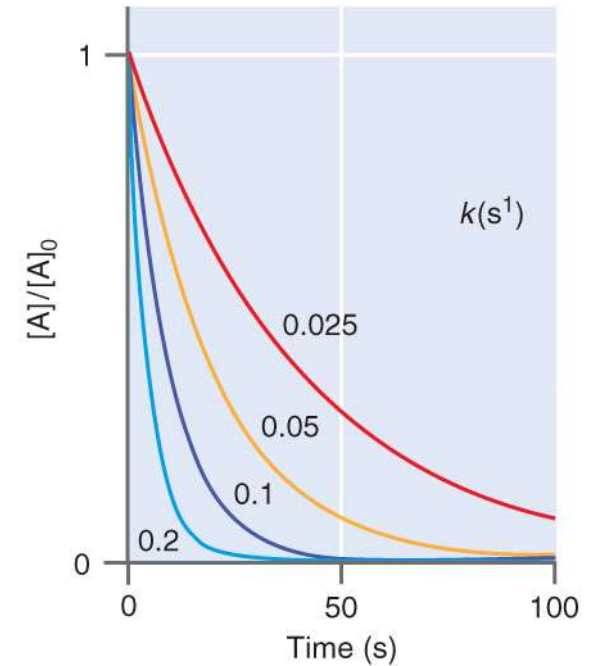
$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

Puoliintumisaika on aika, jolloin konsentraatio on alentunut puoleen alkuperäisestä:  $[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[A]_0$ . Saadaan siis

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad \Leftrightarrow \quad k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$$

Nopeusvakio  $k$  voidaan ratkaista helposti kuvaajan  $\ln[A]$  vs.  $t$  kulmakertoimesta tai puoliintumisajasta. 1. kertaluvun reaktion puoliintumisaika ei riipu alkukonsentraatiosta, mikä tarjoaa kätevän diagnostisen kriteerin.

Bakteerikasvun (tai väestön) tapauksessa etumerkki vaihtuu, ts. kasvu on eksponentiaalista  $[B] = [B]_0 \cdot e^{+kt}$ .



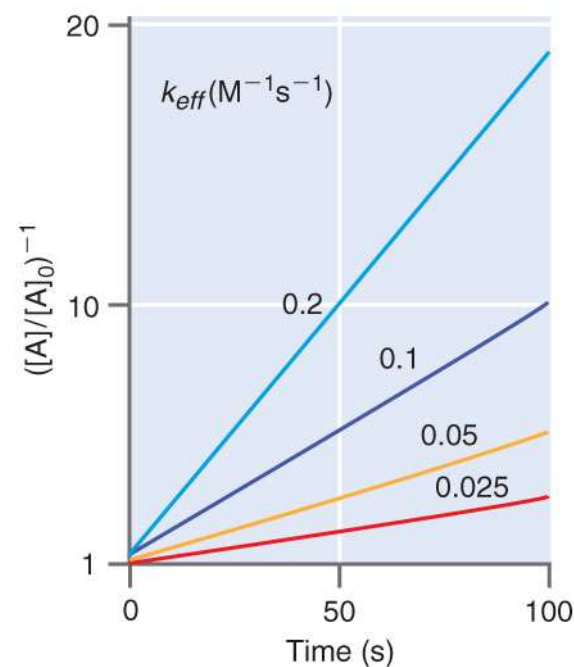
2. kertaluvun reaktio,  $n = 2$ :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\int_0^t k dt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{[A]_0}{[A]} = 1 + kt[A]_0$$

Puoliintumisajaksi saadaan

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad \Leftrightarrow \quad k = \frac{1}{t_{1/2}[A]_0}$$



Tästä kuvaajasta nähdään, että  $[A]_0 \approx 1.0 \text{ M}$ .

2. kertaluvun reaktio on hyvin yleinen, koska se merkitsee bimolekulaarista törmäystä.

Osaamme tietysti ratkaista nopeuslain yleisessä tapauksessakin:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = \int_0^t k dt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{1-n} \left( [A]_0^{1-n} - [A]^{1-n} \right) = kt, \text{ kerrotaan } (1-n)[A]_0^{n-1} \text{ :llä puolittain:}$$

$$1 - \left( \frac{[A]}{[A]_0} \right)^{1-n} = (1-n)[A]_0^{n-1} kt \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{[A]}{[A]_0} \right)^{1-n} = 1 + (n-1)[A]_0^{n-1} kt$$

Puoliintumisajaksi tulee nyt  $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)[A]_0^{n-1} k}$  ;  $n \neq 1$

Edellä oli esimerkki formaldehydin hajoamisesta, jolle  $n = 3/2$ . Niinpä

$$t_{1/2} \approx \frac{0.8284}{[A]_0^{1/2} k}$$