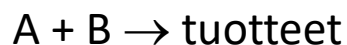


## Reaktiot, joissa lähtöaineina A ja B

Tarkastellaan vain reaktioita, jotka ovat 2. kertalukua eli 1. kertalukua molempien lähtöaineiden suhteen



Tällöin reaktionopeus voidaan esittää muodossa

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

Merkitään  $[A]_0 = a$  ja  $[B]_0 = b$ . Olkoon  $x$  konsentraation muutos ajassa  $t$ . Niinpä hetkellä  $t$ :

$$[A] = a - x, [B] = b - x \text{ ja } d[A] = d(a - x) = -dx$$

Nopeusyhtälö saadaan siis muotoon

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$$

Erotetaan muuttujat ja integroidaan:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^t k dt$$

Integroitavalle lausekkeelle tehdään osamurtohajotelma:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(b-a)} \left[ \frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right]$$

Sijoitetaan integraaliin, jolloin saadaan

$$\frac{1}{b-a} \left[ \int_0^x \frac{dx}{a-x} - \int_0^x \frac{dx}{b-x} \right] = \int_0^t k dt$$

joka integroituna on

$$\frac{1}{b-a} \left[ -\ln\left(\frac{a-x}{a}\right) + \ln\left(\frac{b-x}{b}\right) \right] = kt$$

$$\frac{1}{b-a} \ln\left[\frac{a(b-x)}{b(a-x)}\right] = kt$$

**A!**

Osoittaminen:

- Mitataan  $x$  ajan funktiona
- Mittaustuloksista lasketaan funktio  $F(x)$

$$F(x) = \frac{1}{b-a} \ln \left[ \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \right]$$

- Esitetään  $F(x)$  ajan funktiona eli  $F(x) = f(t)$
- Jos saadaan suora niin reaktio on 2. kertalukua, suoran kulmakerroin =  $k$ .

Erikoistapauksessa  $a = b$ , jolloin nopeusyhtälö voidaan esittää muodossa

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

josta saadaan integroimalla

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

Näin johdettu yhtälö on yhtäpitävä aikaisemman 2. kertaluvun yhtälön kanssa, jossa lähtöaineena oli vain ainetta A.

**A!**

## 1. kertaluvun peräkkäiset reaktiot

Tarkastellaan esimerkkinä tapausta, jossa on kaksi peräkkäistä alkeisreaktiota. Molemmat alkeisreaktiot ovat 1. kertalukua.



Lähtöaineen A, välituotteen I ja tuotteen P muutosnopeuksille voidaan esittää seuraavat lausekkeet

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

$$\frac{d[I]}{dt} = k_A [A] - k_I [I]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_I [I]$$

Oletetaan että hetkellä  $t = 0$  on  $[A]_0 \neq 0$ ,  $[I]_0 = 0$  ja  $[P]_0 = 0$ .

A häviää 1. kertaluvun reaktion mukaisesti, joten  $[A] = [A]_0 e^{-k_A t}$

Sijoitetaan A:n lauseke välituotteen I nopeusyhtälöön, jolloin

$$\frac{d[I]}{dt} = k_A [A]_0 e^{-k_A t} - k_I [I]$$

Tämä differentiaaliyhtälö on muotoa  $y' + fy = h$ , jonka ratkaisu löytyy vanhoista FyKen taulukoista, mutta sen saa näppärästi ratkaistua Mathematican avulla:

Untitled-1 \* - Wolfram Mathematica 12.1

File Edit Insert Format Cell Graphics Evaluation Palettes Window Help

```
In[2]:= DSolve[{y'[t] + kI * y[t] == kA * A0 * Exp[-kA * t], y[0] == 0}, y[t], t]
```

```
Out[2]= {{y[t] ->  $\frac{A_0 e^{-k_I t} (-1 + e^{(-k_A + k_I) t}) k_A}{-k_A + k_I}$ }}
```

Puhtaaksi kirjoitettuna:

$$[I] = \frac{k_A [A]_0}{k_I - k_A} (e^{-k_A t} - e^{-k_I t})$$

**A!**

Ainetaseesta (massa ei voi hävitä) saadaan ratkaistua  $[P] = [A]_0 - [A] - [I]$ :

$$[P] = [A]_0 \left[ 1 - e^{-k_A t} - \frac{k_A}{k_I - k_A} (e^{-k_A t} - e^{-k_I t}) \right] = [A]_0 \left[ 1 + \frac{k_A e^{-k_I t} - k_I e^{-k_A t}}{k_I - k_A} \right]$$

Untitled-2 \* - Wolfram Mathematica 12.1

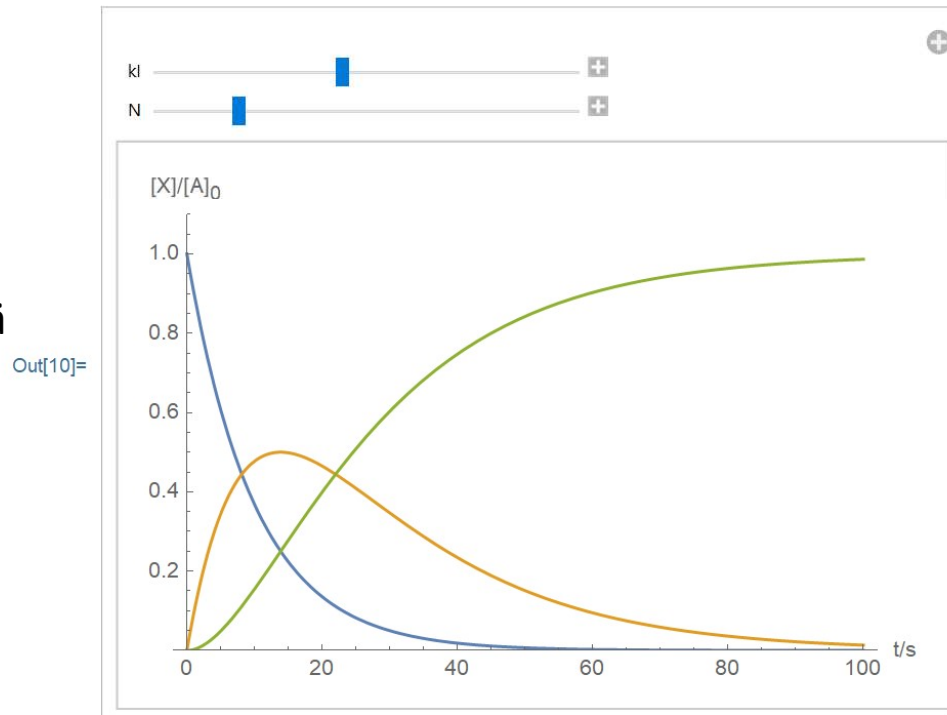
File Edit Insert Format Cell Graphics Evaluation Palettes Window Help

```
In[3]:= cA[t_, kI_, N_] := Exp[-N * kI * t]
```

```
In[4]:= cI[t_, kI_, N_] := N / (1 - N) * (Exp[-N * kI * t] - Exp[-kI * t])
```

```
In[5]:= cP[t_, kI_, N_] := 1 - cA[t, kI, N] - cI[t, kI, N]
```

```
In[10]:= Manipulate[Plot[{cA[t, kI, N], cI[t, kI, N], cP[t, kI, N]}, {t, 0, 100}, PlotRange -> {0, 1.1},
  AxesLabel -> {"t/s", "[X] / [A]_0"}, {kI, 0.01, 0.1}, {N, 0.1, 10}]
```



Piirtäminen  
Mathematican  
avulla:  
[A] sininen, [I]  
oranssi, [P] vihreä

**A!**

I:n konsentraatio ajan funktiona oli  $[I] = \frac{k_A [A]_0}{k_I - k_A} (e^{-k_A t} - e^{-k_I t})$

Sen maksimikonsentraatio saavutetaan kun derivaatta ajan suhteen on nolla:  $\frac{d[I]}{dt} = 0$

$$\frac{d[I]}{dt} = \frac{k_A [A]_0}{k_I - k_A} (-k_A e^{-k_A t} + k_I e^{-k_I t}) = 0$$

[I]:n maksimi saavutetaan ajassa  $t_{max}$ , joka saadaan asettamalla sulklauseke nolllaksi.  
Lyhyen algebran jälkeen tulos on

$$t_{max} = \frac{1}{k_A - k_I} \ln \left( \frac{k_A}{k_I} \right)$$

**A!**

## Nopeuden määrävä vaihe

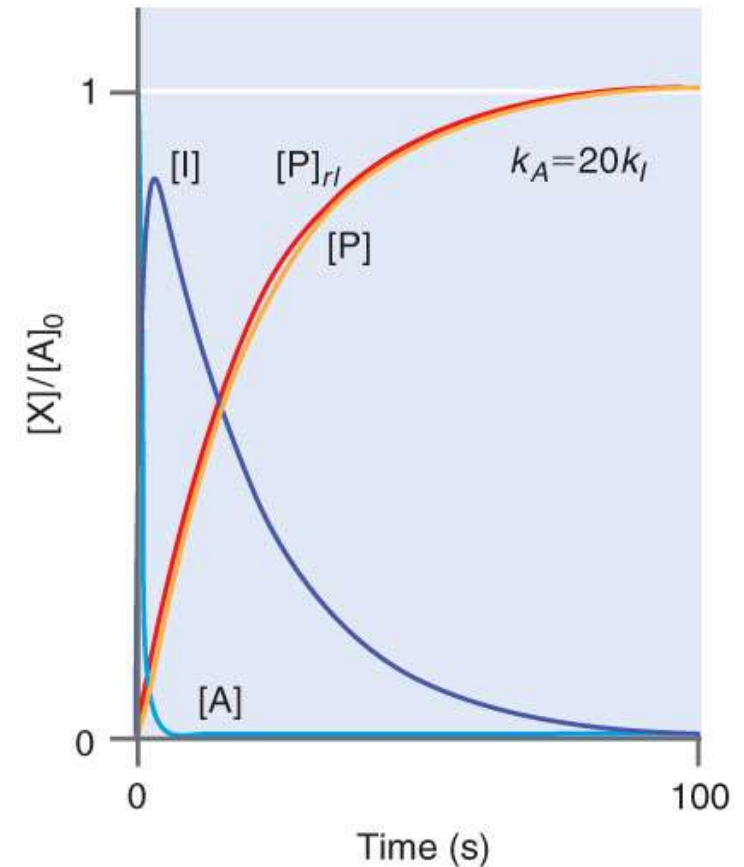
Jos peräkkäisessä reaktiossa  $k_A \gg k_I$  eli  $e^{-k_A t} \ll e^{-k_I t}$   
A:sta muodostunut I ei ehdi reagoida edelleen  
P:ksi. Raja-arvoina kun  $k_A \rightarrow \infty$  saadaan

$$[I] = [A]_0 e^{-k_I t}$$

$$[P]_{rl} = [A]_0 (1 - e^{-k_I t}) \quad k_A \rightarrow \infty$$

Ainetaseesta saadaan että  $[A] \approx 0$  lukuun  
ottamatta lyhyttä alkuhetkeä.

Mikäli reaktio A:n ja I:n välillä olisi reversiibeli,  
olisi se koko ajan tasapainossa, koska I:n  
reaktio P:ksi olisi hidasta. Tästä saadaan  
diagnostinen kriteeri: **nopeutta rajoittavaa  
vaihetta edeltävät vaiheet ovat tasapainossa.**



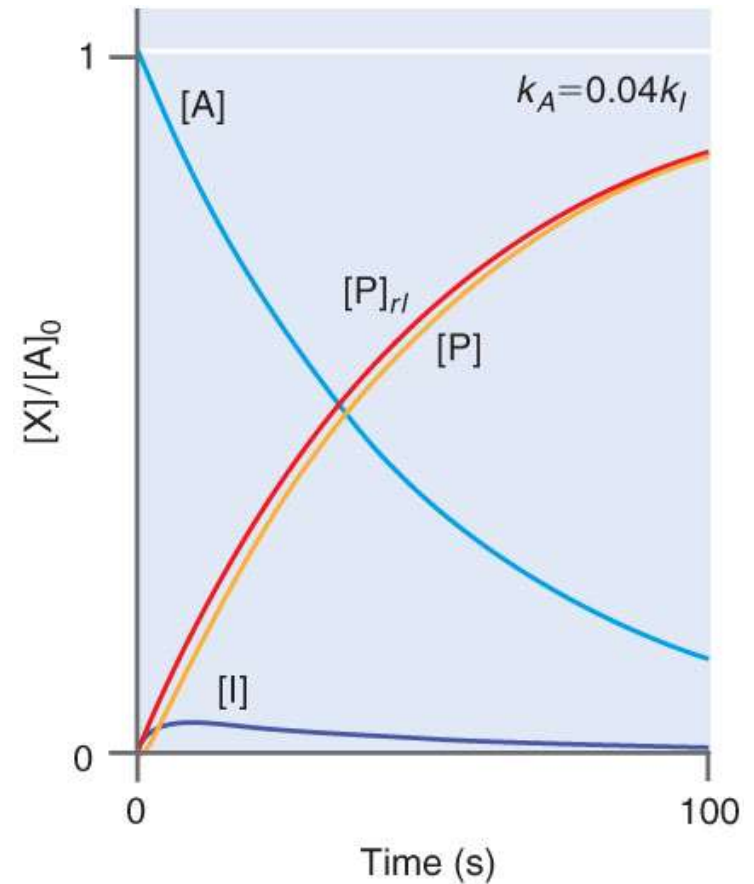
I:n hajoaminen nopeutta määrävä.  
[P] eksakti käyrä,  $[P]_{rl}$  raja-arvo



Jos peräkkäisessä reaktiossa  $k_1 \gg k_A$  eli  $e^{-k_1 t} \ll e^{-k_A t}$  aina kun I:tä syntyy, se reagoi nopeasti P:ksi, ts.  $[I] = 0$  käytännöllisesti koko ajan. Niinpä  $[P]$ :n lausekkeeksi saadaan

$$[P]_{rl} = [A]_0 (1 - e^{-k_A t})$$

eli jälkimmäisen reaktion vaikutus häviää tuloksesta kokonaan. Ensimmäinen vaihe on tällöin koko reaktionopeuden määräävä vaihe. Tästä saadaan toinen diagnostinen kriteeri: **reaktionopeuden määräävän vaiheen jälkeiset vaiheet ovat merkityksettömiä kokonaisnopeuden kannalta.**



A:n hajoaminen nopeutta määräävä.  
 $[P]$  eksakti käyrä,  $[P]_{rl}$  raja-arvo

**A!**

## Vakiotilaoletus

Toinen yksinkertaistus on oletus, että välituote I on koko ajan vakio-tilassa, so.  $\frac{d[I]}{dt} = 0$

lukuun ottamatta hyvin lyhyttä vaihetta kokeen alussa. Tässä esimerkissä se merkitsee että

$$\frac{d[I]}{dt} = k_A [A] - k_1 [I] = 0$$

Tuotteen muodostumisnopeus on

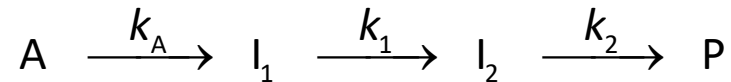
$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [I] \approx k_A [A] = k_A [A]_0 e^{-k_A t}$$

josta integroinnilla saadaan jälleen

$$[P] = [A]_0 (1 - e^{-k_A t}).$$

eli sama tulos kuin jos ensimmäinen vaihe olisi nopeutta rajoittava. Vakiotilaoletusta tullaan käyttämään esim. entsyymikinetiikan analyysissä

Oppikirjassa analysoidaan peräkkäistä reaktiomekanismia



Vakiotila-oletus toimii aika hyvin useisiin reaktiomekanismeihin, mutta nykyään voimme ratkaista ne numeerisesti helposti. Kirjoitetaan nopeusyhtälöt:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_A [A] \\ \frac{d[I_1]}{dt} &= k_A [A] - k_1 [I_1] \\ \frac{d[I_2]}{dt} &= k_1 [I_1] - k_2 [I_2] \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_2 [I_2] \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} [A] \\ [I_1] \\ [I_2] \\ [P] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_A & 0 & 0 & 0 \\ k_A & -k_1 & 0 & 0 \\ 0 & k_1 & -k_2 & 0 \\ 0 & 0 & k_2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [A] \\ [I_1] \\ [I_2] \\ [P] \end{bmatrix}$$

Antamalla numeroarvoja nopeusvakioille voidaan tämä yhtälöryhmä integroida helposti Runge-Kutta-menetelmällä esim. Matlabin avulla. Jaetaan kaikki konsentraatiot  $[A]_0$ :lla ja määritellään dimensioton aika  $T = k_A t$ . Näin saadaan yhtälöryhmä

$$\frac{d}{dT} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -K_1 & 0 & 0 \\ 0 & K_1 & -K_2 & 0 \\ 0 & 0 & K_2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{bmatrix} \quad K_{1,2} = \frac{k_{1,2}}{k_A}$$

Matlab-koodit:

```
clear
global K1 K2
K1=10;K2=0.1;
y0=[1 0 0 0]';
[t,y]=ode45('perakkain',[0 10],y0);
figure(1),plot(t,y,'linewidth',2)
set(gca,'linewidth',2,'fontsize',14)
xlabel('k_A \cdot t'),ylabel('[X]/[A]_0')
```

```
function y=perakkain(t,x)
global K1 K2
A=[-1 0 0 0;1 -K1 0 0;0 K1 -K2 0;
...0 0 K2 0];
y=A*x;
end
```

