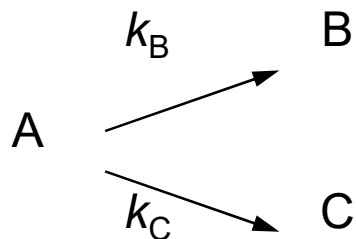


1. kertaluvun rinnakkaiset reaktiot



Rinnakkaiset reaktiot lasketaan yhteen:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_B[A] - k_C[A] = -(k_B + k_C)[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-(k_B + k_C)t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[A] = k_B[A]_0 e^{-(k_B + k_C)t} \Rightarrow [B] = [A]_0 \frac{k_B}{k_B + k_C} \left[1 - e^{-(k_B + k_C)t} \right]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_C[A] = k_C[A]_0 e^{-(k_B + k_C)t} \Rightarrow [C] = [A]_0 \frac{k_C}{k_B + k_C} \left[1 - e^{-(k_B + k_C)t} \right]$$

$$[A]_0 = [B]_0 = 0.$$

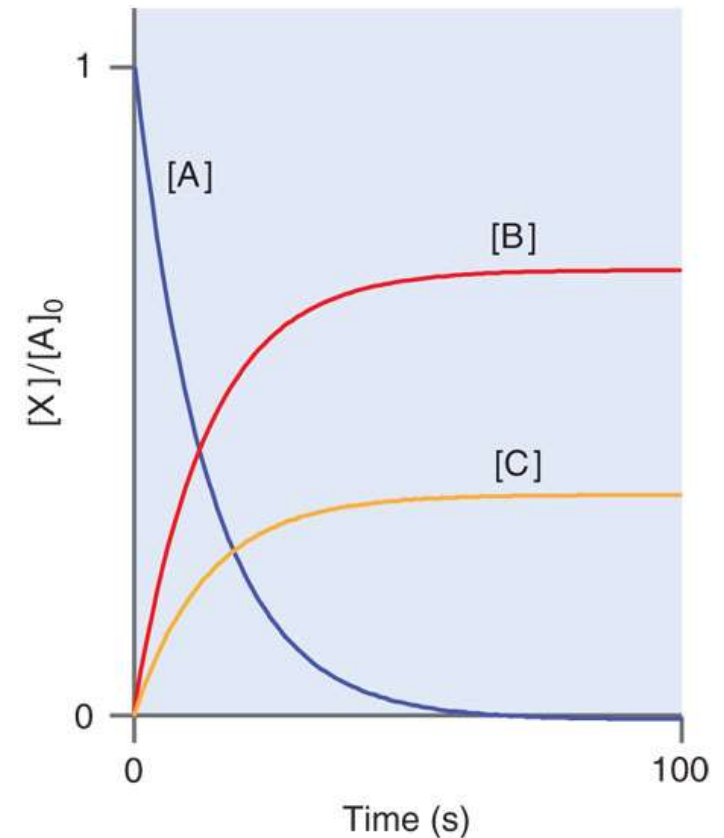
Rinnakkaisille reaktioille tuotteiden konsentraatiosuhde pysyy koko ajan vakiona:

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_B}{k_C}$$

Tuotteen i saanto Φ_i on $\Phi_i = \frac{k_i}{\sum_n k_n}$

missä n on rinnakkaisreaktioiden kokonaismäärä.
Esimerkkitapauksessamme B:n saanto on

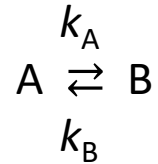
$$\Phi_B = \frac{k_B}{k_B + k_C} = \frac{2}{3} \quad \text{ja} \quad \Phi_C = \frac{k_C}{k_B + k_C} = \frac{1}{3}$$



Konsentraatiot rinnakkaisreaktiossa;
 $k_B = 2k_C = 0.1 \text{ s}^{-1}$

1. kertaluvun käänteinen reaktio

Yksinkertainen esimerkki käänteisestä reaktiosta:



Reaktion nopeusyhtälöt ovat (tietysti!) muotoa

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

Merkitään $[A]_0 = a$ ja $[B]_0 = 0$. Olkoon x reaktion edistymisaste. Tällöin hetkellä t

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

Näin ollen nopeusyhtälö voidaan kirjoittaa $\frac{dx}{dt} = k_A(a - x) - k_B x = k_A a - (k_A + k_B)x$,

jonka osaamme jo ratkaista muuttujat erottamalla, mutta tehdään jotain älykkäämpää.

Käänteinen reaktio johtaa dynaamiseen tasapainoon eli tuotetta syntyy ja häviää yhtä paljon. Näin ollen dynaamisessa tasapainossa $dx/dt = 0$ ja samalla $x = x_{eq}$ eli

$$0 = k_A(a - x_{eq}) - k_B x_{eq}$$

Vähennetään yo. yhtälö edellisestä ja integroidaan

$$\frac{dx}{dt} = k_A(x_{eq} - x) + k_B(x_{eq} - x) = (k_A + k_B)(x_{eq} - x)$$

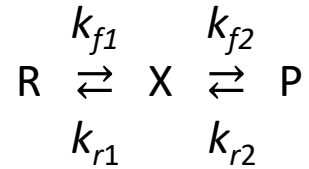
$$\int_0^x \frac{dx}{x - x_{eq}} = -\int_0^t (k_A + k_B) dt \Leftrightarrow \ln\left(1 - \frac{x}{x_{eq}}\right) = -(k_A + k_B)t$$

$$\Rightarrow x = x_{eq} \left[1 - e^{-(k_A + k_B)t} \right]$$

Lopputuloksesta nähdään, että $x \rightarrow x_{eq}$ eli $[A] \rightarrow [A]_{eq}$ ja $[B] \rightarrow [B]_{eq}$ kun $t \rightarrow \infty$. Tasapainoyhtälöstä saadaan tasapainovakio K_c :

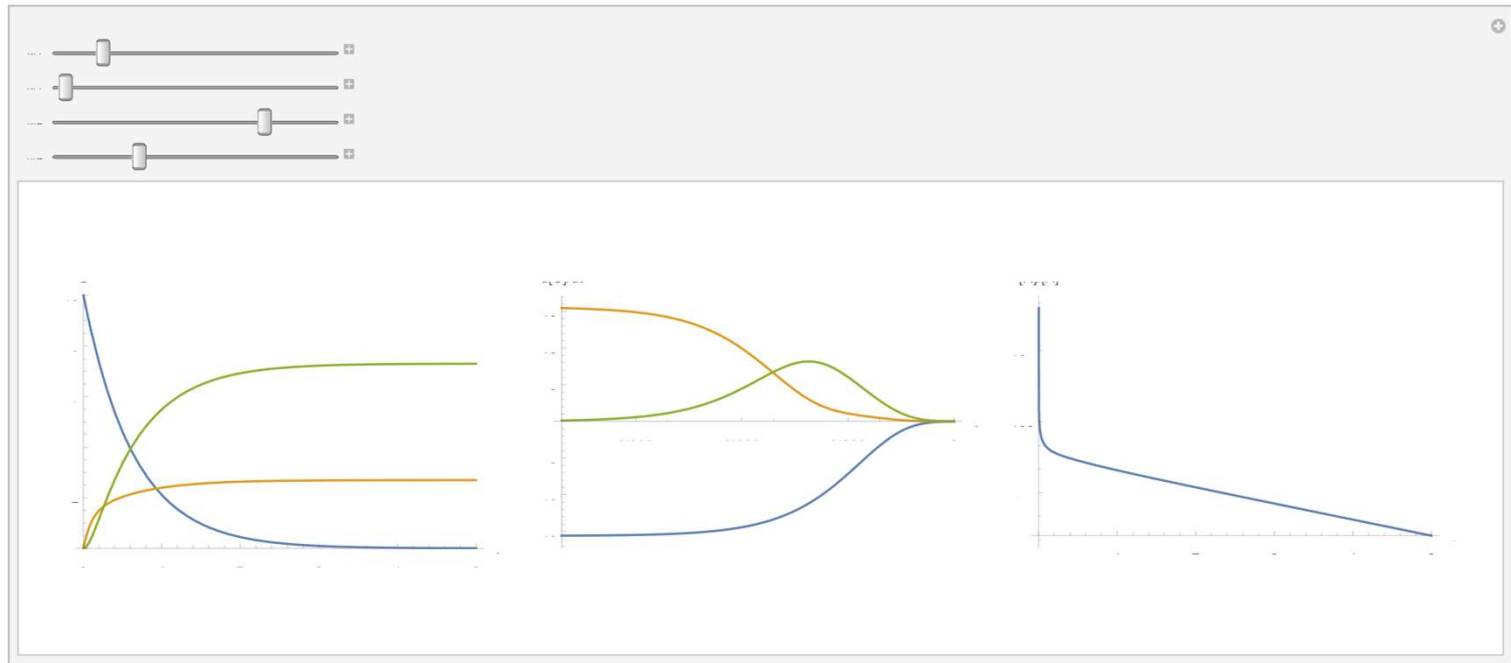
$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{x_{eq}}{a - x_{eq}} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_c \quad \Rightarrow \quad x_{eq} = \frac{K_c [A]_0}{1 + K_c} ; \quad \begin{array}{l} [A] = [A]_0 - x \\ [B] = x \end{array}$$

Peräkkäisten reversiibelien reaktioiden analyysi on hankalaa suljetussa muodossa, mutta Mathematica tai Matlab tarjoavat jälleen ratkaisun. Tarkastellaan reaktiota



jossa on neljä nopeusvakiota ('f = forward' ja 'r = reverse'); X on reaktion välituote.

Mathematica-ratkaisukoodi
MyCourses:ssa



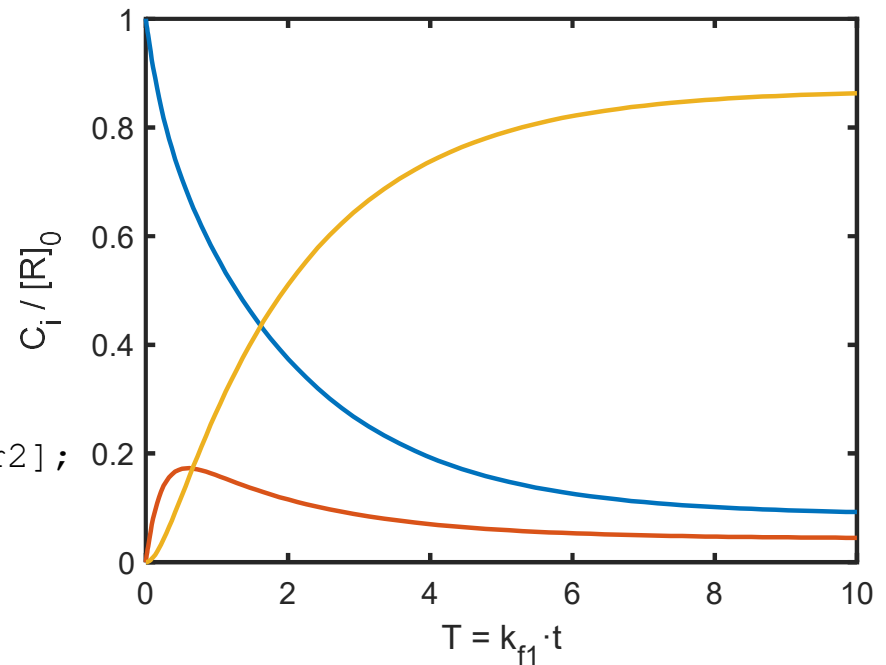
Matlabin kanssa ratkaisu on ehkä vähän ymmärrettävämpi:

$$\begin{cases} \frac{d[R]}{dt} = -k_{f1}[R] + k_{r1}[X] \\ \frac{d[X]}{dt} = k_{f1}[R] - (k_{r1} + k_{f2})[X] + k_{r2}[P] \\ \frac{d[P]}{dt} = k_{2f}[X] - k_{2r}[P] \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} [R] \\ [X] \\ [P] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_{f1} & k_{r1} & 0 \\ k_{f1} & -k_{r1} - k_{f2} & k_{r2} \\ 0 & k_{2f} & -k_{2r} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [R] \\ [X] \\ [P] \end{bmatrix}$$

```
clear, clc
global kf1 kf2 kr1 kr2
kf1=1; kf2=2; kr1=2; kr2=0.1;
[t,c]=ode45('kaksistep',[0 10],[1 0 0]');
figure(1), plot(t,c,'linewidth',2);
set(gca,'linewidth',2,'fontsize',14)
xlabel('T = k_{f1} \cdot t'), ylabel('C_i / [R]_0')
```

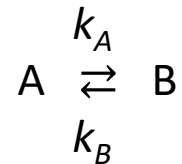
```
function dc = kaksistep(t,c)
global kf1 kf2 kr1 kr2
A=[-kf1 kr1 0; kf1 -(kr1+kf2) kr2; 0 kf2 -kr2];
dc=A*c;
end
```



Relaksaatiomenetelmä

Nopeiden reaktioiden seurantamenetelmä, $t_{1/2} < 1$ ms, jossa tasapainosysteemiä häiritään muuttamalla ulkoisia olosuhteita hyvin nopeasti, ja seurataan häiriön jälkeistä uuden tasapainon asettumista = relaksaatio. Häiriö voi olla esim. nopea lämpötilan muutos (T -jump-menetelmä).

Tarkastellaan esimerkkinä käänteistä 1. kertaluvun reaktiota



Annetaan systeemin asettua tasapainoon lämpötilassa T_1 . Aiheutetaan nopea muutos lämpötilassa ja seurataan tasapainon asettumista uudessa lämpötilassa T_2 .

Reaktionopeudelle uutta tasapainoa lähestyttäessä pätee

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}]}{dt} = -k_A^+[\text{A}] + k_B^+[\text{B}]$$

missä k_A^+ ja k_B^+ ovat nopeusvakioita lämpötilassa T_2 .

Merkitään poikkeamaa tasapainotilasta ξ :llä.

$$[A] = [A]_{eq} + \xi \quad \xi \ll [A]$$

$$[B] = [B]_{eq} - \xi \quad \xi \ll [B]$$

$[A]_{eq}$, $[B]_{eq}$ ovat tasapainokonsentraatioita lämpötilassa T_2 . Reaktiionopeus lämpötilassa T_2 saadaan näin muotoon

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = -k_A^+ ([A]_{eq} + \xi) + k_B^+ ([B]_{eq} - \xi)$$

Uudessa tasapainossa $d\xi/dt = 0$ ja $\xi = 0$

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = -k_A^+ [A]_{eq} + k_B^+ [B]_{eq} = 0$$

Vähentämällä tasapainoyhtälö reaktionopeusyhtälöstä saadaan

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = -(k_A^+ + k_B^+) \xi \quad \Rightarrow \quad \int_{\xi_0}^{\xi} \frac{d\xi}{\xi} = -(k_A^+ + k_B^+) \int_0^t dt$$

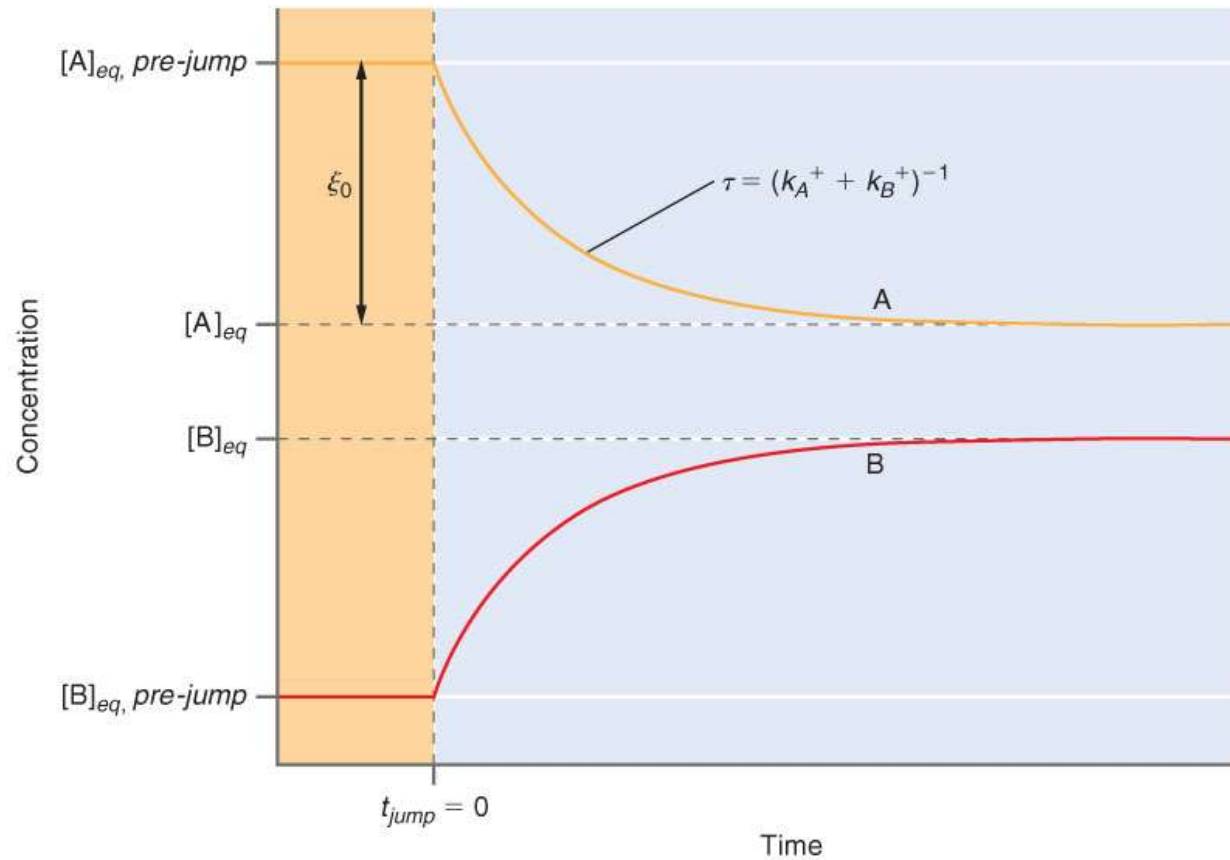
Nopeusyhtälön ratkaisu on

$$\xi = \xi_0 e^{-(k_A^+ + k_B^+)t} = \xi_0 e^{-t/\tau}$$

jossa ξ_0 on poikkeama tasapainotilasta välittömästi häiriön jälkeen

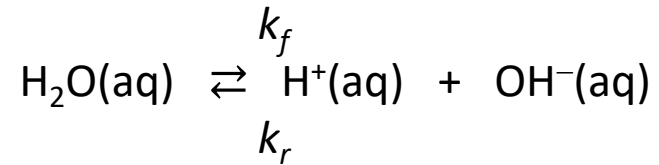
$$\tau = (k_A^+ + k_B^+)^{-1}$$

Suureen τ dimensio on sekunti, ja sitä sanotaan **relaksaatioajaksi**. Siinä ajassa ξ pienenee osaan $1/e$ alkuperäisestä.



Relaksaatiomenetelmän periaate 1. kertaluvun käänteiselle reaktiolle. Kohdassa $t_{\text{jump}} = 0$ tapahtuu nopea lämpötilan muutos, jonka jälkeen A:n konsentraatio lähestyy uutta tasapainoa nopeudella, jossa 1. kertaluvun nopeuskerroin on $1/\tau$.

Reaktion



relaksaatioaika T -jump –menetelmällä on 37 ms lämpötilassa 298 K. Reaktio on 1. kertalukua oikealle ja 2. kertalukua vasemmalle. Liuoksen pH on 7. Laske reaktion nopeuskertoimet.

Reaktionopeudelle uutta tasapainoa lähestyttäessä pätee

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = -k_f^+[\text{H}_2\text{O}] + k_r^+[\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

missä k_f^+ ja k_r^+ ovat nopeuskertoimia uudessa lämpötilassa.

Merkitään pientä poikkeamaa tasapainotilasta ξ :llä.

$$[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]_{eq} + \xi$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{eq} - \xi$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{eq} - \xi$$

$[\text{H}_2\text{O}]_{eq}$, $[\text{H}^+]_{eq}$ ja $[\text{OH}^-]_{eq}$ ovat tasapainokonsentraatioita uudessa lämpötilassa. Reaktiionopeus saadaan näin muotoon

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = -k_f^+ \left([\text{H}_2\text{O}]_{eq} + \xi \right) + k_r^+ \left([\text{H}^+]_{eq} - \xi \right) \left([\text{OH}^-]_{eq} - \xi \right)$$

Uudessa tasapainossa $d\xi/dt = 0$ ja $\xi = 0$

$$0 = -k_f^+ [\text{H}_2\text{O}]_{eq} + k_r^+ [\text{H}^+]_{eq} [\text{OH}^-]_{eq}$$

Vähentämällä tasapainoyhtälö reaktionopeusyhtälöstä saadaan

$$\frac{d\xi}{dt} = -k_f^+ \xi - k_r^+ \left(\xi [\text{H}^+]_{eq} + \xi [\text{OH}^-]_{eq} - \xi^2 \right)$$

ξ^2 -termi voidaan jättää huomiotta, koska poikkeama tasapainosta on hyvin pieni. Tästä seuraa että

$$\frac{d\xi}{dt} = -\left[k_f^+ + k_r^+ \left([\text{H}^+]_{eq} + [\text{OH}^-]_{eq} \right) \right] \xi = -\tau^{-1} \xi$$

missä τ on reaktion relaksaatioaika. Tasapainoehdosta saadaan

$$\frac{k_f^+}{k_r^+} = \frac{[\text{H}^+]_{eq} [\text{OH}^-]_{eq}}{[\text{H}_2\text{O}]_{eq}} = K_c$$

$[\text{H}^+]_{eq} = [\text{OH}^-]_{eq} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ kun pH on 7. $[\text{H}_2\text{O}]_{eq} = 55.4 \text{ mol dm}^{-3}$

$$\frac{k_f^+}{k_r^+} = \frac{1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}}{55.4 \text{ mol dm}^{-3}} = 1.81 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Veden ionitulo $K^w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2$ 25 °C:ssa.

Sijoittamalla relaksaatioajan yhtälöön saadaan

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{37 \cdot 10^{-6} \text{ s}} = k_f^+ + k_r^+ \left([\text{H}^+]_{eq} + [\text{OH}^-]_{eq} \right) = \left(1.81 \cdot 10^{-16} \cdot k_r^+ + k_r^+ \cdot 2 \cdot 10^{-7} \right) \text{ mol dm}^{-3}$$

josta saadaan

$$k_r^+ = 1.35 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

ja edelleen

$$k_f^+ = 1.81 \cdot 10^{-16} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1.35 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} = 2.45 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

k_f^+ :n ja k_r^+ :n arvoista nähdään että H^+ - ja OH^- -ionin rekombinaatio H_2O :ksi on erittäin nopeaa, kun taas veden autoprotolyysinopeus on varsin alhainen.

Huomaa myös nopeuskertoimien yksiköt!