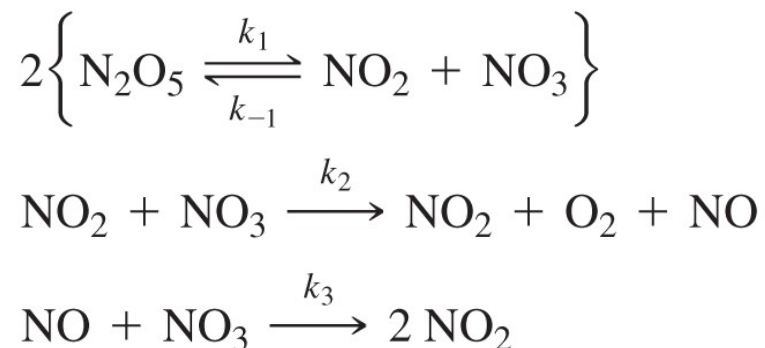


Monivaiheiset reaktiomekanismit

Varsinkin kaasufaasissa tapahtuvat reaktiot tapahtuvat useassa vaiheessa. Tällöin reaktion nopeuslaki voi olla hyvinkin eri näköinen, mitä stoikiometriasta voisi päätellä. Oppikirjan esimerkki on hyvin valaiseva:



Kokeellinen nopeuslaki ei ole 2. vaan 1. kertalukua N_2O_5 :n suhteen. Mekanismi, joka selittää tämän, on seuraava:



Summaamalla kolme reaktiovaihetta saadaan siis bruttoreaktio.

Kuten aiemmin jo esitettiin, reaktion välituotteille, jotka eivät esiinny bruttoreaktiossa, sovelletaan vakiotilaoletusta:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 0 = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{NO}_3] \quad \Rightarrow \quad [\text{NO}] = \frac{k_2[\text{NO}_2]}{k_3}$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = 0 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{NO}_3]$$

Sijoitetaan $[\text{NO}]$:n lauseke alempaan yo. yhtälöistä:

$$0 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3 \left(\frac{k_2[\text{NO}_2]}{k_3} \right) [\text{NO}_3]$$

$$0 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - 2k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$$

$$\frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_{-1} + 2k_2} = [\text{NO}_2][\text{NO}_3]$$

N_2O_5 :n hajoamisen nopeuslaki on

..

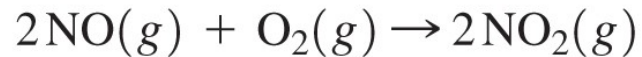
$$R = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{2} (k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3])$$

Sijoittamalla tähän edellisen sivun vakioilalausekkeet saadaan

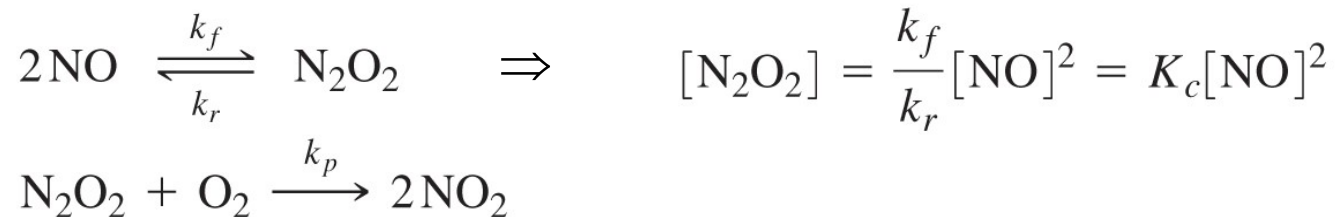
$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{2} (k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3]) \\ &= \frac{1}{2} \left(k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1} \left(\frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_{-1} + 2k_2} \right) \right) \\ &= \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2} [\text{N}_2\text{O}_5] = k_{eff} [\text{N}_2\text{O}_5] \end{aligned}$$

jossa eri vaiheiden nopeusvakiot on koottu yhteen vakioon k_{eff} . Periaatteessa on mahdollista, että jokin toinenkin mekanismi johtaisi samaan nopeuslakiin, joten se seikka, että ehdotettu mekanismi on yhteneväinen kokeellisen nopeuslain kanssa, ei vielä todista sitä sitovasti oikeaksi.

Edellinen esimerkki näytti vakiotila-oletuksen käytön mekanismien ratkaisussa; toinen tapa on nopeutta rajoittavaa vaihetta edeltävän vaiheen tasapaino-oletus. Tutkitaan reaktiota



Vaikka kokeellinen nopeuslaki on yhteneväinen reaktion stoikiometrian kanssa, ts. 2. kertalukua NO:n suhteen ja 1. kertalukua O₂:n suhteen, ei se ole mekanismi, koska (a) trimolekulaariset törmäykset ovat hyvin harvinaisia, ja (b) reaktion nopeus pienenee lämpötilan noustessa (tästä myöhemmin lisää). Sen sijaan seuraava mekanismi toimii:



Koska jälkimmäinen vaihe on nopeutta rajoittava, kirjoitetaan reaktion nopeus sen avulla:

$$R = k_p [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2] = k_p K_c [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = k_{eff} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Jos olisimme tässäkin tapauksessa soveltaneet vakiotila-oletusta välituotteelle N_2O_2 , olisimme päätyneet muotoon

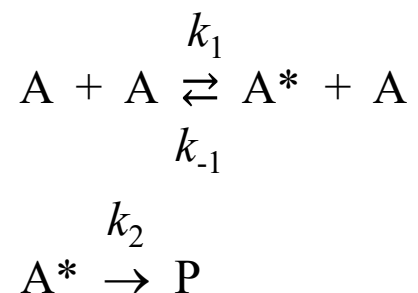
$$R = \frac{k_p k_f [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_r + k_p [\text{O}_2]}$$

joka olisi identtinen, mikäli $k_r \gg k_p [\text{O}_2]$. Valinta kahden käsittelyn välillä siis riippuu eri nopeusvakioiden lämpötilariippuvuudesta, josta puhumme myöhemmin. Nyt lämpötilan nousu sirtää 1. vaiheen tasapainoa vasemmalle NO:n puolelle, jolloin N_2O_5 :n määrä pienenee, mikä selittää kokonaisreaktion nopeuden pienenemisen lämpötilan noustessa.

Lindemann-mekanismi

Useat kaasufaasireaktiot noudattavat 1. kertaluvun kinetiikkaa. Tarvittava aktivoitumisenergia saadaan kuitenkin todennäköisimmin kahden molekyylin törmäyksestä, mikä johtaisi 2. kertaluvun kinetiikkaan. Tämän ilmeisen dilemman ratkaisi ensimmäisenä Lindemann vuonna 1921.

Lindemann ehdotti reaktiolle $A \rightarrow$ tuotteet seuraavaa mekanismia:



A^* on energettinen molekyyli, joka on saanut energiansa törmäyksessä toisen A:n kanssa.

Tuotteen P muodostumisnopeus on

$$R = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*]$$

Väli tuotteelle A* tehdään vakiotilaoletus:

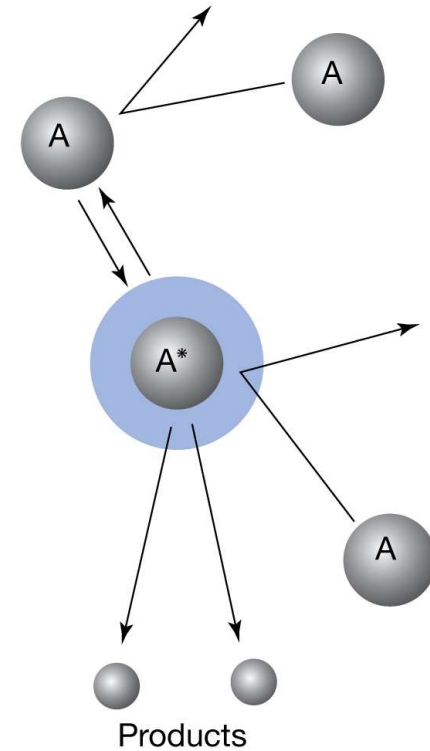
$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*] = 0$$

⇒

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

Tällöin tuotteen muodostumisnopeus saadaan muotoon

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$



Lindemann-mekanismi

Jos A:n konsentraatio (kaasufaasissa paine) on suhteellisen suuri eli $k_2 \ll k_{-1}[A]$ saadaan 1. kertaluvun kinetiikka:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}}$$

1. kertaluvun kinetiikka siis liittyy kokeeseen, joka tehdään korkeissa A:n paineissa. Tällöin reaktion toinen vaihe on nopeutta rajoittava.

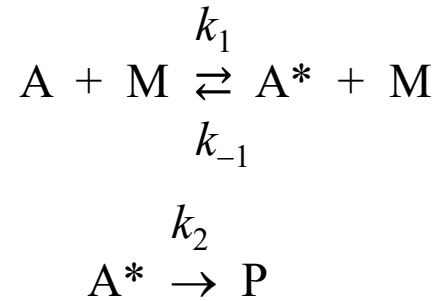
Jos taas A:n paine on alhainen eli $k_{-1}[A] \ll k_2$, saadaan nopeuslaiksi

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A]^2$$

jolloin reaktio on 2. kertalukua, ja rajoittava vaihe on ensimmäinen, eli energettisiä A*-molekyylejä ei synny, koska törmäystaajuus on alhainen.

Lindemann-mekanismi voidaan siis verifioida vaihtelemalla A:n painetta, jolloin kinetiikan pitäisi vaihtua 2. kertaluvusta 1. kertalukuun.

Yleisesti voidaan kirjoittaa Lindemannin mekanismi muotoon



M on törmäykseen osallistuva molekyyli, joka voi olla A. Tällöin nopeuslaki saa muodon

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{A}][\text{M}]}{k_{-1}[\text{M}] + k_2} = k_{uni}[\text{A}]$$

missä

$$k_{uni} = \frac{k_1 k_2 [\text{M}]}{k_{-1}[\text{M}] + k_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + \frac{k_2}{[\text{M}]}}$$

Jos M:n konsentraatio (paine) on suuri l. $k_{-1}[M] \gg k_2$,

$$k_{uni} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

Tällöin k_{uni} on vakio, riippumaton [M]:stä.

Jos M:n konsentraatio on pieni l. $k_{-1}[M] \ll k_2$,

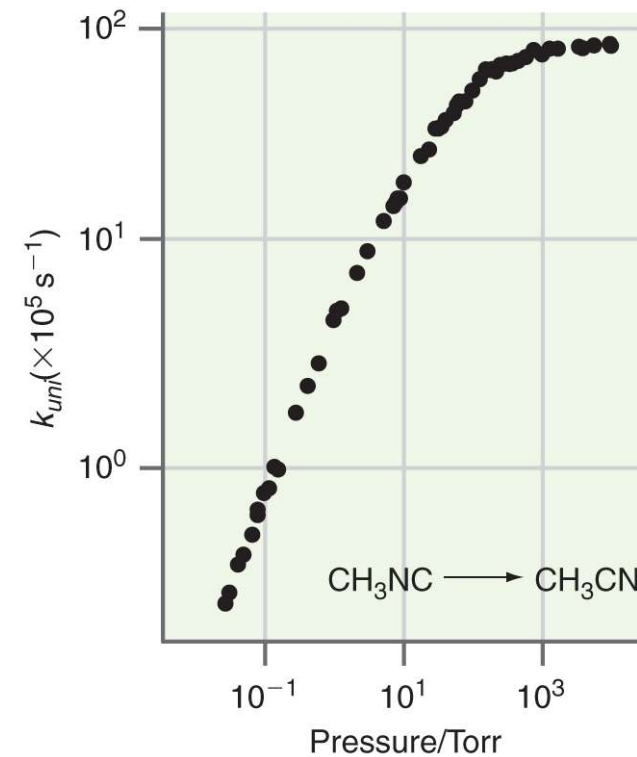
$$k_{uni} = k_1[M]$$

Tällöin k_{uni} on lineaarinen funktio [M]:stä.

Ottamalla käänteisluku,

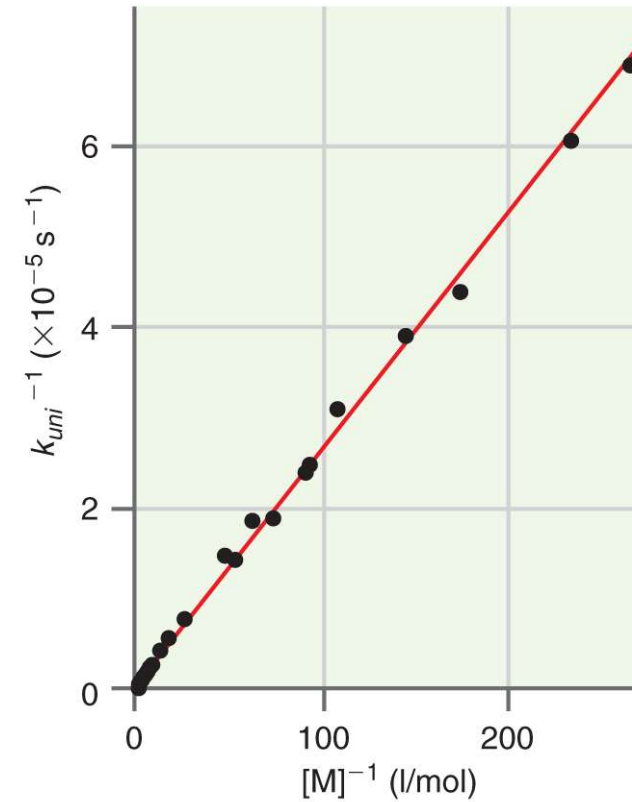
$$\frac{1}{k_{uni}} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \left(\frac{1}{k_1}\right) \frac{1}{[M]}$$

voidaan nopeusvakiot ratkaista piirtämällä $1/k_{uni}$ $1/[M]$:n funktiona (seuraava sivu).



Metyyli-isosyanidin isomerisaatio. $T = 230.4 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kulmakertoimesta saadaan laskettua $k_1 = 4.16 \cdot 10^6$ $M^{-1} s^{-1}$. Leikkauspisteestä saadaan $k_{-1}/k_2 = 1.76 \cdot 10^5$ M^{-1} . Tämän jälkeen voidaan käyttää k_{uni} :n lauseketta erottamaan nämä toisistaan.



Metyyli-isosyanidin
isomerisaatio. $T = 230.4$ °C.

Nopeusvakion lämpötilariippuvuus

Yleensä reaktion nopeus kasvaa lämpötilan kasvaessa.

Nyrkkisääntö: Reaktiionopeus kasvaa 2...3-kertaiseksi lämpötilan noustessa 10 K.

Riippuvuutta voidaan yleensä kuvata Arrheniuksen yhtälöllä

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

A frekvenssitekijä eli Arrheniuksen vakio

E_a aktivoitumisenergia

A ja E_a saadaan määrättyä, jos tunnetaan k lämpötilan funktiona. Määrittystä varten esitetään Arrheniuksen yhtälö muodossa

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

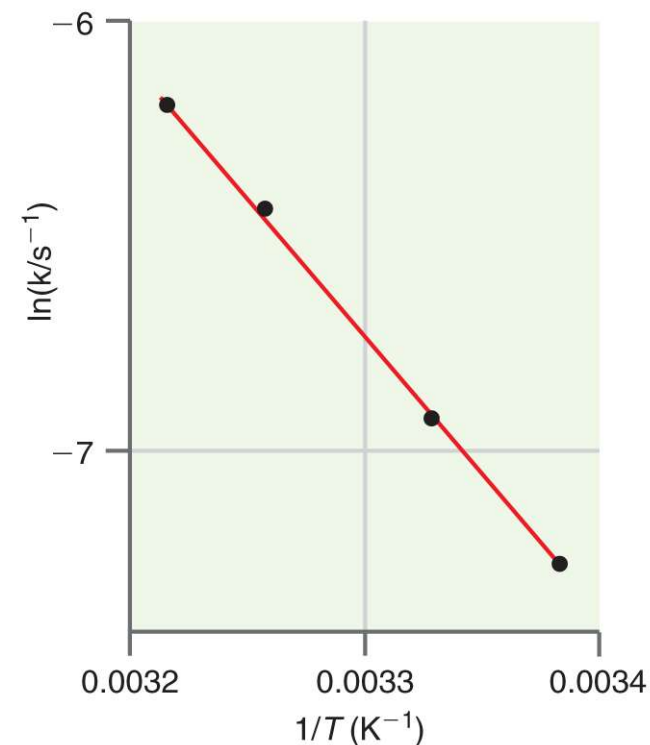
jolloin $\ln k = f(1/T)$ on suora. Tällainen kuvaaja tunnetaan nimellä **Arrhenius plot**.

T (°C)	k_1 (s ⁻¹) × 10 ⁴
22.2	7.0
27.2	9.8
33.7	16
38.0	20

Happokatalysoitu penisilliinin hydrolyysinopeus.
Kulmakerroin = -6306.3 K, leikkauspiste = 14.1.

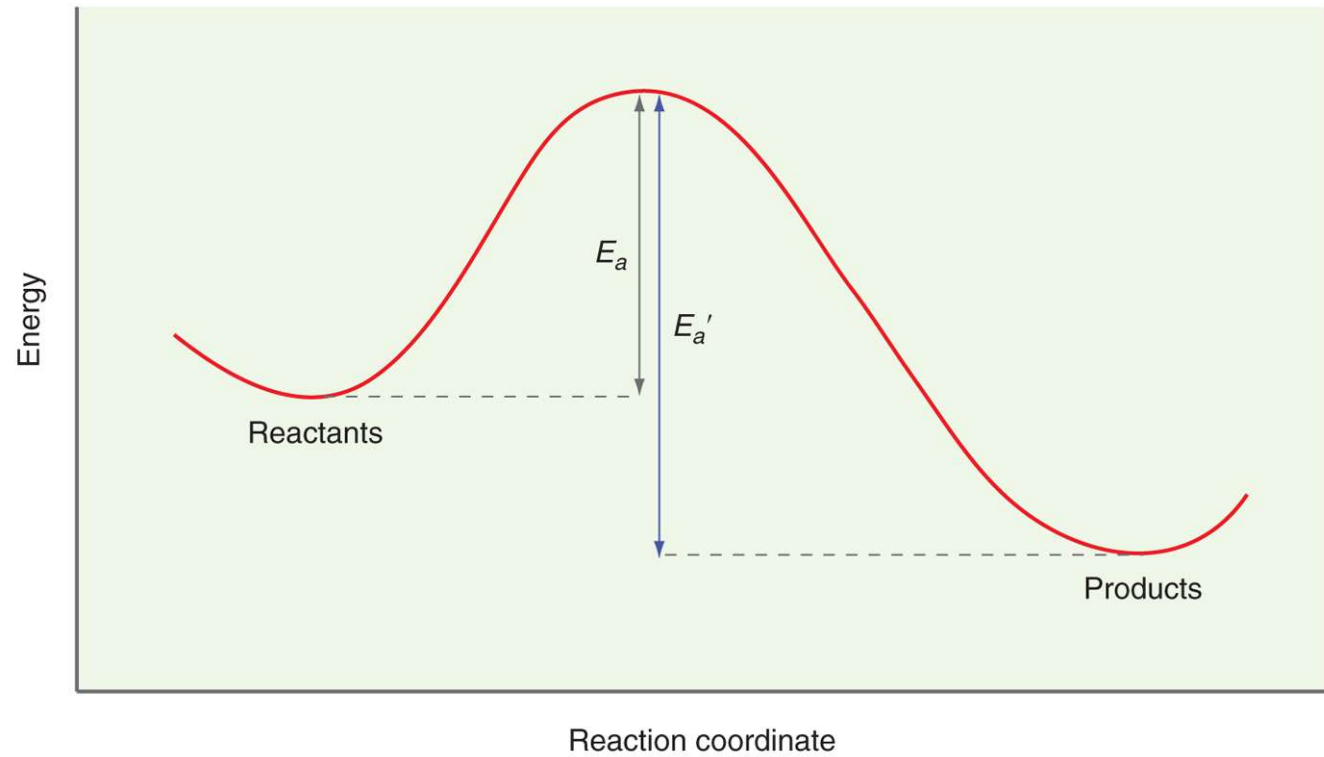
$$E_a = R \cdot 6306.3 \text{ K} = 52.4 \text{ kJ/mol}$$

$$A = e^{14.1} = 1.33 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$



Arrhenius plot.

Jotta reaktio tapahtuisi, täytyy reagenssien ylittää aktivointienergiavalli.



Tarkkaan ottaen myös A on lämpötilan funktio, mutta sen lämpötilariippuvuus (kaasujen törmäysteoriassa $\sim T^{1/2}$ ja aktivoitujen kompleksien teoriassa $\sim T$) on niin paljon heikompi kuin $\exp(T^{-1})$, joten kohtuullisilla lämpötilaeroilla se on lähes vakio.

Esimerkki: Kuinka paljon reaktionopeus kasvaa, kun lämpötila nostetaan lämpötilasta 20 °C lämpötilaan 30 °C? Reaktion aktivoitumisenergia on 50 kJ/mol.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)} = \exp\left[\frac{E_a}{R_1}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] = \exp\left[\frac{50000}{8.314}\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{293}\right)\right] \approx 0.508$$

Reaktionopeus siis kaksinkertaistuu. Ottamalla huomioon myös A :n lämpötilariippuvuus kaasujen törmäysteorian mukaan saadaan

$$\frac{k_1}{k_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \exp\left[\frac{E_a}{R_1}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] = \sqrt{\frac{293}{303}} \exp\left[\frac{50000}{8.314}\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{293}\right)\right] \approx 0.500$$