
Keemia ülemastme sessioon
Vanem rühm

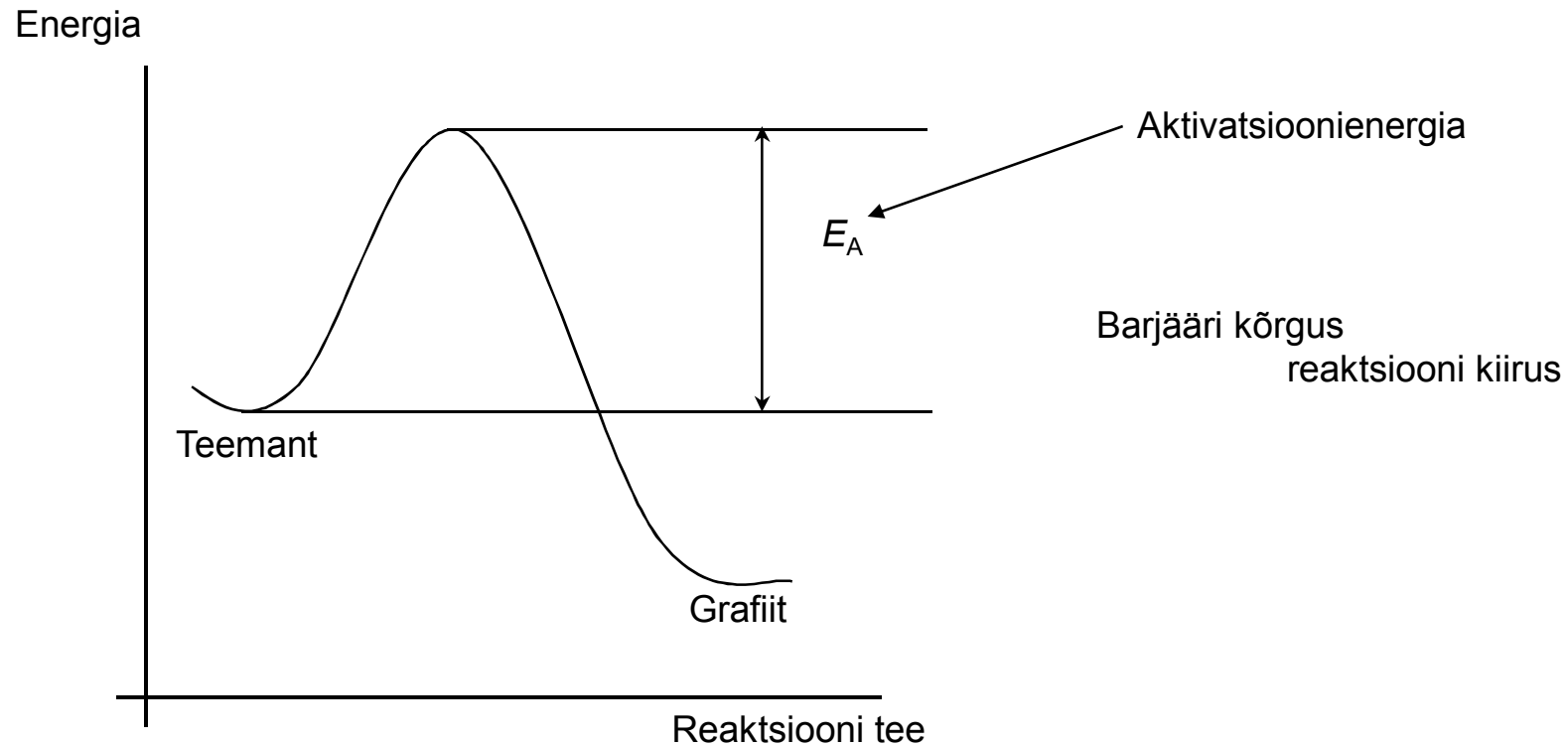
Sissejuhatus kineetikasse

Jaak Nerut

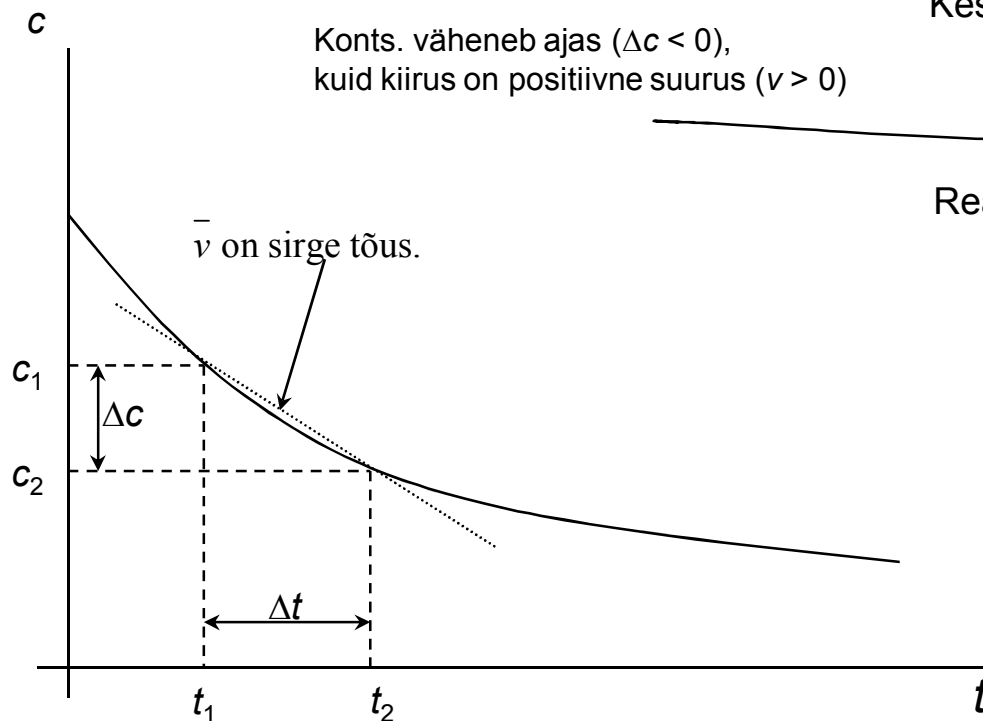
Tartu
22.-23. jaanuar 2010

Keemiline kineetika uurib keemiliste reaktsioonide kulgemist ajas

Kineetika vs termodünaamika



Reaktsiooni kiirus näitab reageeriva aine või saaduse
kongsnetratsiooni muutust ajas (kui ruumala on konstantne)



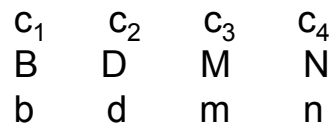
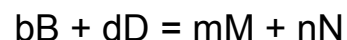
Keskmine kiirus (ajavahemikus $t_1 + \Delta t$):

$$\bar{v} = -\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

Reaktsiooni tõeline kiirus:

$$\bar{v} = -\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{dc}{dt}$$

Toimub reaktsioon:



- reaktsioonivõrrand
- reaktsioonist osavõtvate ainete kontsentratsioon
- reaktsioonist osavõtvad ained
- stöhhiomeetria kordajad

Reaktsiooni kiirus aine B järgi:

$$v = -\frac{dc_1}{dt} = -\frac{b}{d} \frac{dc_2}{dt} = \frac{b}{m} \frac{dc_3}{dt} = \frac{b}{n} \frac{dc_4}{dt} \quad (V = \text{const})$$

Lihreaktsiooniks nimetatakse ühes staadiumis kulgevaid ühesuunalisi reaktsioone.

Kineetika põhipostulaat: lihtreaktsiooni kiirus on igal ajamomendil võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega astmetes, mis vastavad reaktsiooni stöhhiomeetrilistele kordajatele.

$$v = -\frac{dc_1}{dt} = kc_1^b c_2^d$$

k – reaktsiooni kiiruskonstant (ei sõltu ainete kontsentratsioonidest, kuid sõltub oluliselt temperatuurist ja omab eri reaktsioonide korral eri väärtusi)

Reaktsiooni järk on suurus, mis arvuliselt on võrdne kontsentratsioonide astmenäitajate summaga reaktsiooni kiiruse võrrandis

$$n = b + d$$

Lihtraktsioonide kineetilised tüübid

1) nulljärku reaktsioon ($n = 0$)

$$-\frac{dc}{dt} = k_0$$

2) esimest järku reaktsioon ($n = 1$)

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c$$

3) teist järku reaktsioon ($n = 2$)

$$-\frac{dc}{dt} = k_{II} c^2 = k_{II} c_1 c_2$$

4) kolmandat järku reaktsioon ($n = 3$)

$$-\frac{dc}{dt} = k_{III} c^3 = k_{III} c_1^2 c_2 = k_{III} c_1 c_2 c_3$$

Reaktsiooni molekulaarsus näitab elementaarprotsessist üheaegselt osavõtvate molekulide arvu

Monomolekulaarses reaktsioonis reageerivad ükikmolekulid ($N_2O_5 = N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$)

Bimolekulaarsed reaktsioonid ($H_2 + I_2 = 2HI$)

Trimolekulaarsed reaktsioonid ($2NO + O_2 = 2NO_2$)

Mono-, bi- ja trimolekulaarsed reaktsioonid võivad olla samaaegselt 1., 2. ja 3. järku reaktsioonid
(vastupidine väide võib olla aga täiesti väär)

Kontsentratsiooni astmenäitaja reaktsiooni kiirus avaldises
määrab **reaktsiooni järku antud aine suhtes**.

Lihtsad reaktsioonid – b ja d on positiivsed täisarvud

Keerulise mehhanismiga reaktsiooni – b ja d võivad olla murdarvulised ja negatiivsed

Reaktsioonide kineetilised võrrandid

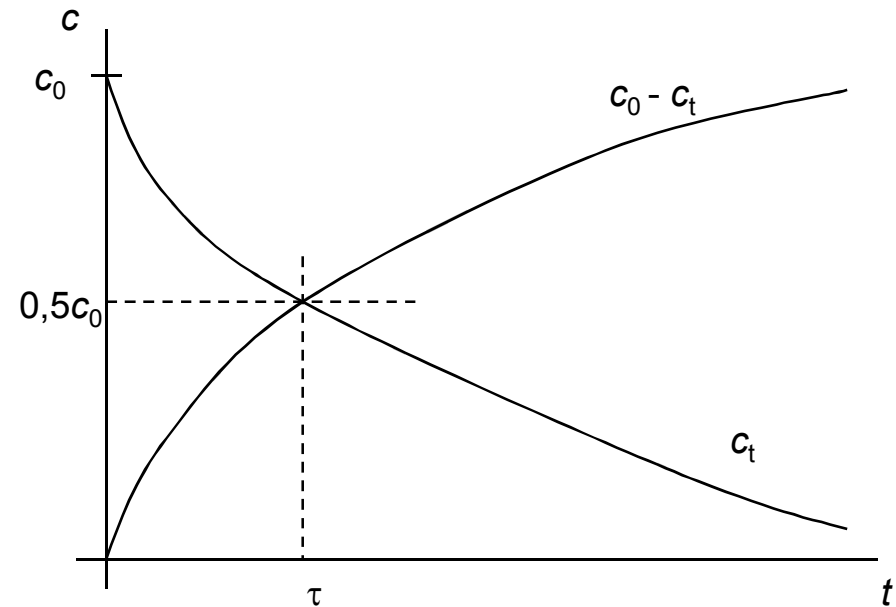
1. järku reaktsioon

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c$$

$$-\frac{dc}{c} = k_1 dt$$

$$-\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{c} = \int_0^t k_1 dt$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t}$$



Poolestusaeg τ on aeg, mille jooksul reageerib pool lähtemomendil olemasolnud aine hulgast.

$$t = \tau \quad \text{ja} \quad c_t = 0,5c_0$$
$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{0,5c_0} = \frac{\ln 2}{\tau}$$

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Reaktsiooni kiiruse olenevus temperatuurist

van't Hoffi reegel – reaktsiooni kiirus kasvab temperatuuri tõustes 10°C võrra eri reaktsioonide korral 2-4 korda

Täpsemalt kirjeldab seda **Arrheniuse võrrand**:

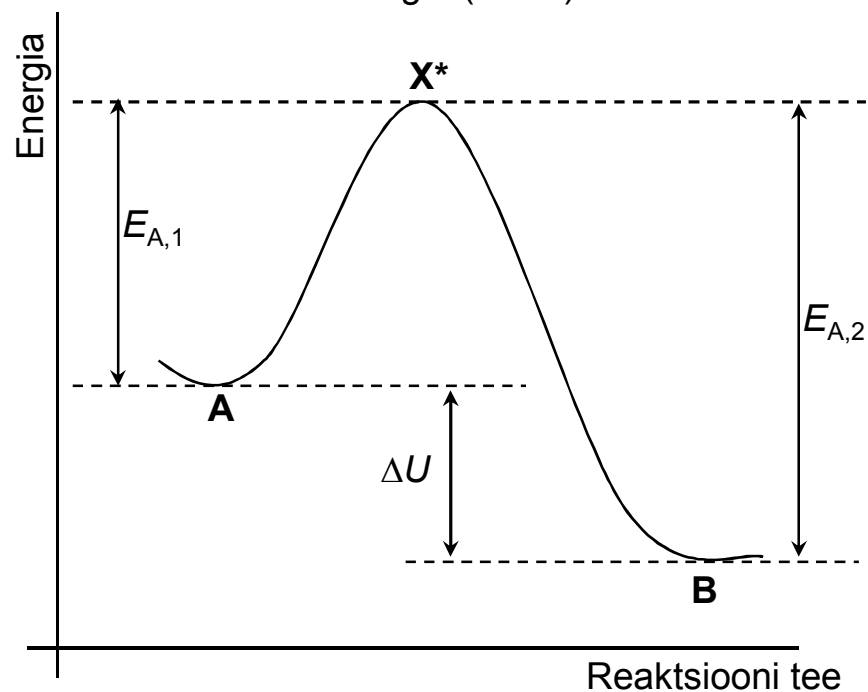
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

k – kiiruskonstant

E – aktivatsiooni energia (J/mol)

R – gaasi universaalne konstant ($R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$)

T – absoluutne temperatuur (kelvinites, K)



Kineetika vs termodünaamika

Arrheniuse valemist:

Pärisuunaline reaktsioon: $\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_{A,1}}{RT^2}$ (I)

Vastassuunaline reaktsioon: $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_{A,2}}{RT^2}$ (II)

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_{A,1}}{RT^2} - \frac{E_{A,2}}{RT^2}$$

$$\frac{d(\ln k_1 - \ln k_2)}{dT} = \frac{E_{A,1} - E_{A,2}}{RT^2}$$

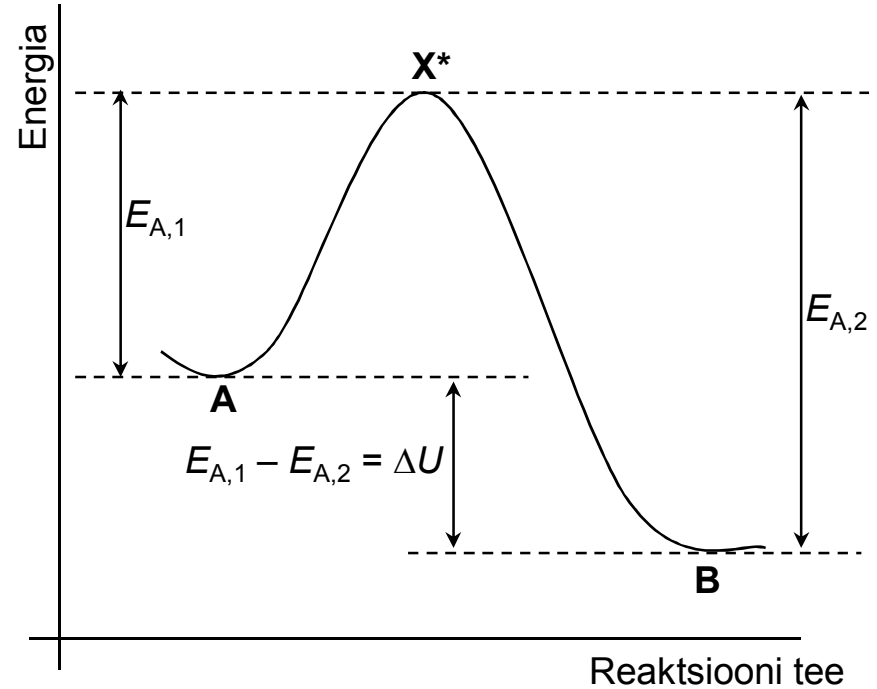
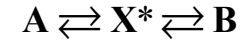
(tasakaalu-
konstant) $K =$

$$\frac{d \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right)}{dT} = \frac{E_{A,1} - E_{A,2}}{RT^2}$$

$= \Delta U$ (reaktsiooni
soojusefekt)

Reaktsiooni isokoori võrrand – kirjeldab tasakaalu-
konstandi sõltuvust temperatuurist.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (V = \text{const})$$



Logaritmi omadusi:

$$\ln a + \ln b = \ln(a \cdot b)$$

$$\ln a - \ln b = \ln \frac{a}{b}$$

Arrheniuse võrrand integreeritud kujul

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

$$\ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Aktivatsioonienergia vahetu mõõtmine on keeruline, kuid aktivatsiooni energiat saab hinnata mõõtes reaktsiooni kiiruskonstandi eri temperatuuridel.

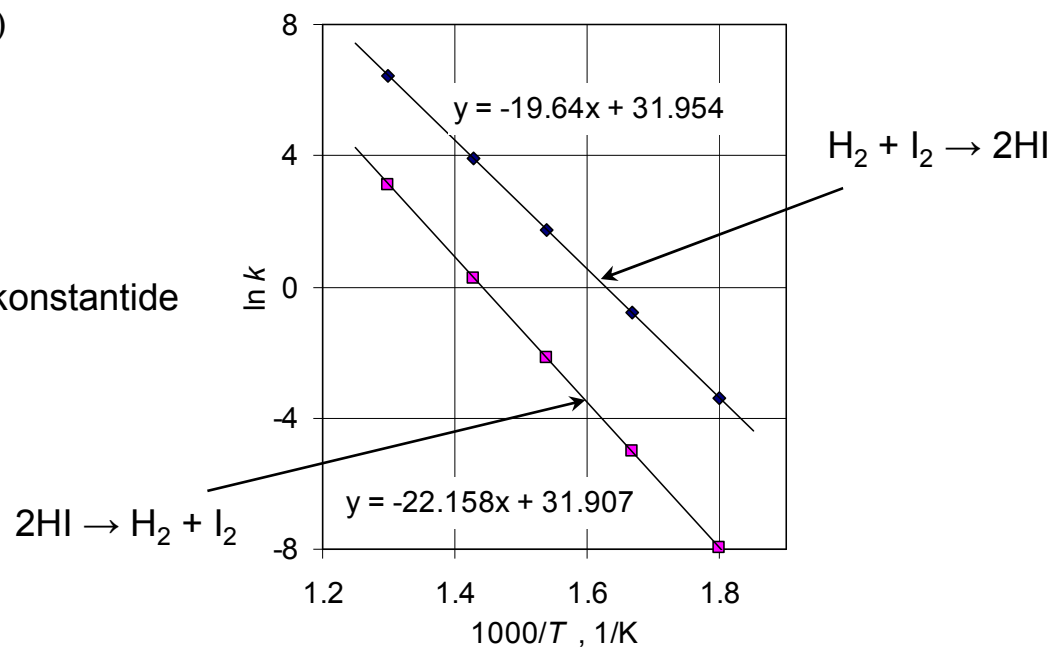
Selgub, et sõltuvus $\ln k = f(1/T)$ on sageli lineaarne ja selle tõusust on võimalik arvutada aktivatsiooni energiat.

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + A \quad (A - \text{konstant})$$

HI tekke ja lagunemise kiiruskonstantide sõltuvus temperatuurist

$$Tõus = -\frac{E_A}{RT}$$

$$E_A = -RT \cdot Tõus$$



Katalüüs

Keemilise reaktsiooni kiirenemist süsteemi viidud või süsteemis tekkiva aine (keha) toimet nimetatakse **katalüüsiks**.

Reaktsiooni kiiruse muutumist põhjustav aine või keha on **katalüsaator**.

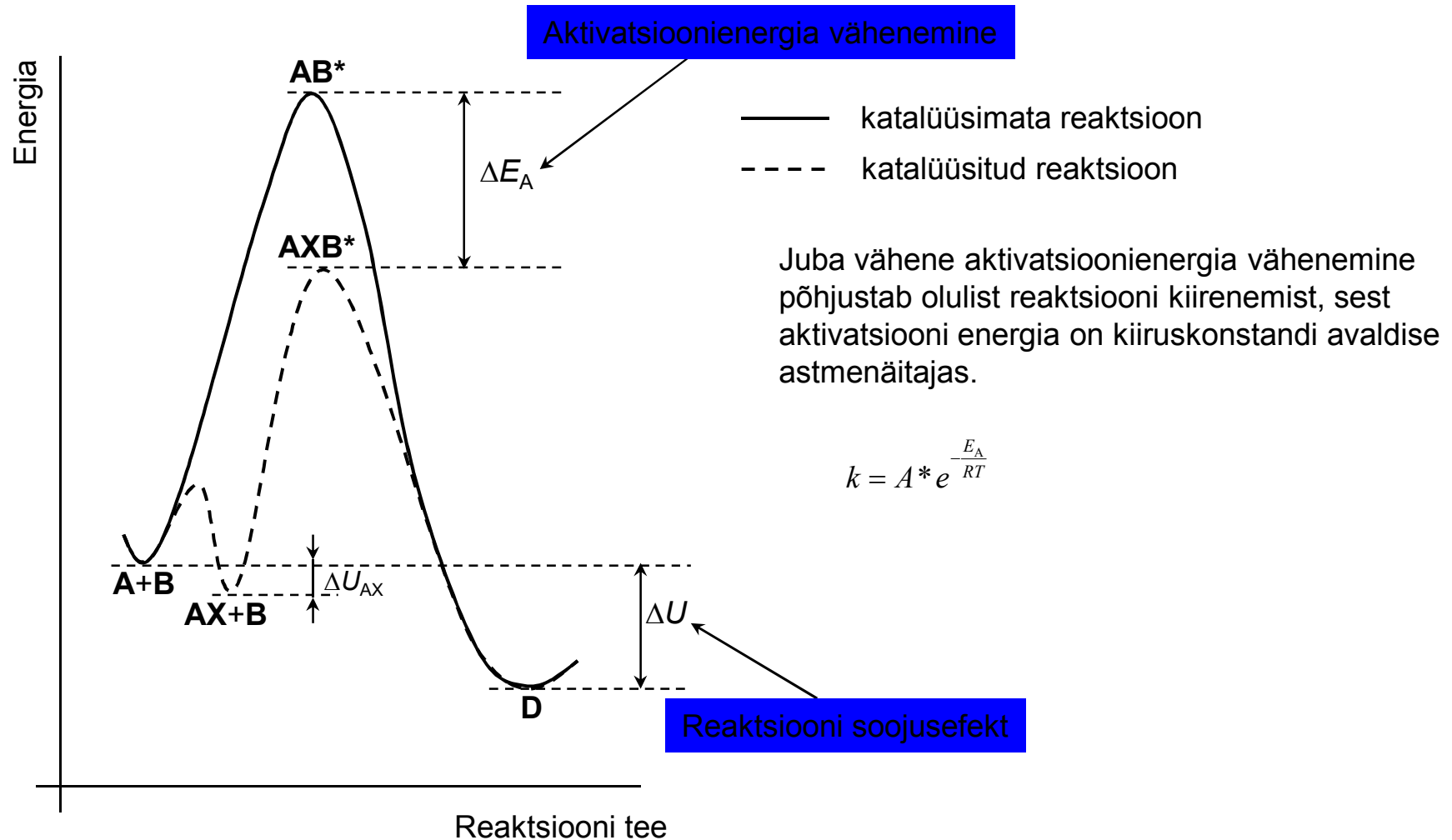
Katalüsaator võtab ühel või teisel viisil osa keemilisest reaktsioonist, kuid reaktsiooni lõpuks taastuvad tema esialgsed omadused ja tema hulk jääb muutumatuks.

Katalüsaator muudab reaktsiooni kiirust, kuid mitte termodünaamilist tasakaalu.

Katalüüs jaguneb kaheks:

1. **Homogeenne katalüüs** – reageeriv aine ja katalüsaator on ühes ja samas faasis
 2. **Heterogeenne katalüüs** - reageeriv aine ja katalüsaator on eri faasides
Katalüüsiprotsess toimub faaside piirpinnal.
-

Katalüüs – energeetiline profiil



Soovitavat kirjandust iseseisvaks tööks.

1. U. Palm, V. Past *Füüsikaline keemia*, Valgus, Tallinn, 1974, 502 lk.
 2. H. Karik, V. Past *Keemilised elemendid, ühendid ja reaktsioonid. Süvakursus XI-XII klassile*. Koolibri, Tallinn, 1996, 168 lk.
 3. L. Tamm *Üldine ja anorgaaniline keemia, õpik X klassile*. Avita, Tallinn, 2005, 280 lk.
-

Mille poolest erinevad mõisted “kiirus antud aine järgi” ja “keemilise reaktsiooni kiirus?”

(NH₃ tekkimise näide)
$$v = \mp \frac{dn}{Vdt}$$

Mis on keemilise reaktsiooni kiiruse ühikuks?

(mol/(cm³·s) või mol/(dm³·s))

Mille poolest erinevad seosed?

$$v = \mp \frac{dn}{Vdt} \quad \text{ja} \quad v = \mp \frac{dc}{dt}$$

Kas reaktsiooni kiirus võib olla negatiivne? Selgitage valemit $v = -dc_A/dt$ reaktsiooni A → B korral.

Sõnastage keemilise kineetika põhipostulaat? Mis on kiiruskonstandi füüsikaline sisu ja ühik?

Mille poolest erinevad reaktsiooni järk antud aine suhtes ja reaktsiooni (üldine) järk?

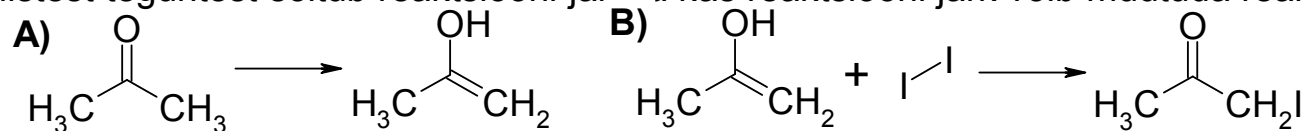
Kas reaktsiooni järk võib olla null, murdarvuline või negatiivne?



(0 järku reaktsioonid)

Mida tähendab mõiste “pseudo 1. järku” reaktsioon?

Millistest teguritest sõltub reaktsiooni järk ja kas reaktsiooni järk võib muutuda reaktsiooni käigus?



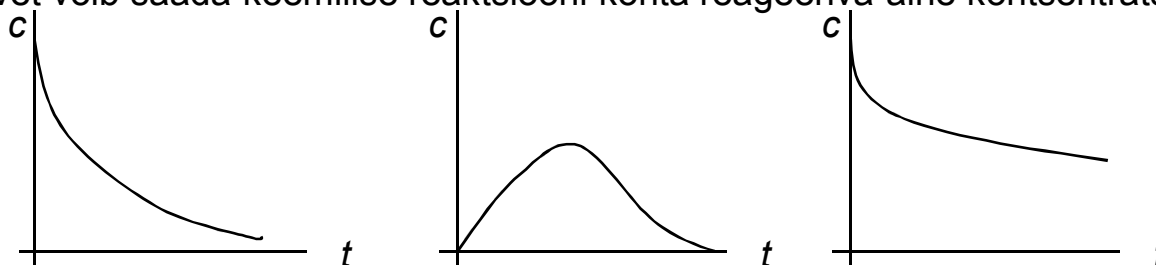
Tooge 0, 1., 2. ja 3. järku reaktsiooni kiiruskonstantide avaldised. Kas on võimalik võrrelda erinevat järku reaktsioonide kiiruskonstante?

Kuidas muutub 0, 1., 2. ja 3. järku reaktsiooni kiiruskonstandi väärtus, kui kontsentratsiooni ühik muutub molekuli/cm³ → M?

Selgitage reaktsiooni molekulaarsuse mõistete. Miks reaktsiooni molekulaarsus ei saa olla suurem kui kolm? Mille poolest erinevad mõistet reaktsiooni järk ja molekulaarsus?

Kas reaktsiooni molekulaarsus võib olla suurem või väiksem reaktsiooni järgust? Milliste reaktsioonide korral langevad reaktsiooni järk alati kokku?

Millist teavet võib saada keemilise reaktsiooni kohta reageeriva aine kontsentratsiooni sõltuvusest ajast?



Milline sisu on pöördumatu monomolekulaarse reaktsiooni kiiruskonstandil?

Millise reaktsiooni korral muutub aine kontsentratsioon alati lineaarselt ajas?

Mida mõistetakse poolestusaja all?

Leidke kuidas on seotud reaktsiooni kiiruskonstant ja poolestusaeg 2. ja 3. järku reaktsioonide korral, kui lähteainete kontsentratsioonid on võrdsed.

Kuidas mõjutab temperatuur reaktsiooni kiirus? Milliste suuruste muutumist tuleb seejuures arvestada?

Sõnastage van't Hoffi reegel reaktsiooni kiiruse temperatuuri sõltuvuse kohta. Mis on reaktsiooni temperatuuri teguri füüsikaline sisu? Milline on temperatuuriteguri väärtus enamike reaktsioonide korral toatemperatuuril?

Mis on aktivatsioonienergia füüsikaline sisu?
