

TARTU ÜLIKOOL
TEADUSKOOL

TÄIENDAVID TEEMASID KOOLIKEEMIALE II

REAKTSIOONIKINEETIKA

Vello Past

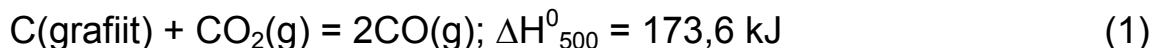
Õppevahend TK õpilastele
Tartu 2008

REAKTSIOONIKINEETIKA

1. Keemilise reaktsiooni võrrand, tema võimalused ja piirangud

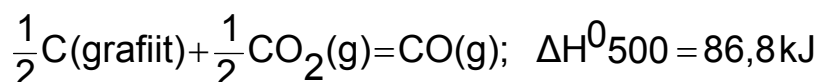
Keemia sisu, omapära ja mitmekesisus väljendub kõige paremini reaktsioonivõrrandites. Reaktsioonivõrrand on reaktsiooni tulemust peegeldav üleskirjutus keemiliste valemite abil. Võrrand sisaldab reaktsiooni lähteainete ja saaduste valemiteid ning määrab reaktsioonis osalevate ainete moolide vahekorra. Viimasest on lihtne leida reaktsioonivõrrandis osalevate gaaside ruumalasuhted või reaktsioonis osalevate ainete massisuhted.

Keemiliste võrrandite tähtsaks alaliigiks on termokeemilised võrrandid. Termokeemilised võrrandid sisaldavad ka reaktsioonide soojusefekte, tavaliselt reaktsioonientalpiat ΔH . Termokeemilistes võrrandites märgitakse reageerivate ainete ja saaduste agregaatolekud ning kristallvormid, sest nendest oleneb soojusefekti väärtus. Näiteks võrrand

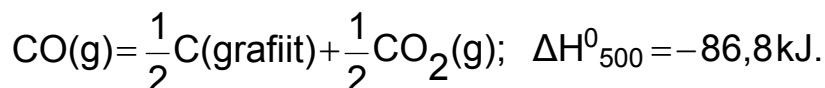


sisaldab ΔH väärtust rõhul 1 atm (standardset rõhku 1 atm näitab ülemine indeks ⁰) ja temperatuuril 500 K (alumine indeks).

Termokeemiline võrrand on algebraline võrrand, millega on võimalikud matemaatilised tehted. Neis võrrandites saab liikmeid korrutada ja jagada teatava arvuga, samuti saab termokeemilisi võrrandeid liita või neid teineteisest lahutada. Ülaltoodud võrrandi (1) võime kirjutada ka kujul



Võrrandi poolte vahetamisel muutub soojusefekti märk vastupidiseks esialgsele



Kasutades käsiraamatutes antud soojusefektide, tekke- ja põlemissoojuste väärtusi võime konstrueerida väga mitmesuguseid termokeemilisi võrrandeid. Seejuures ei anna need võrrandid informatsiooni sellest, kas antud reaktsioon on üldse võimalik ja kui ta on võimalik, siis kuidas ja millise kiirusega ta tegelikult kulgeb. Reaktsioonivõrrand annab reaktsiooni toimumise kohta sama palju

teavet, kui seda saame teatrietenduse kohta, olles näinud lavapilti ja tegelasi etenduse alguses ja lõpus ning mitte teades etenduse sisu.

Reaktsioonivõrrand näitab reaktsiooni võimalikku tulemust. Tavaliselt ei toimu reaktsioonid võrrandis näidatud viisil. Enamasti kulgevad keemilised muundumised mitmes staadiumis, kusjuures tekivad vaheühendid, mida võrrand ei peegelda. Reaktsioonivõrrandi kitsendustest tulenevalt on reaktsioonide mõistmiseks tarvis sisuliselt käsitleda keemiliste reaktsioonide kulgemise seaduspärasusi. Keemiliste reaktsioonide kiiruse ja kulgemisviisi uurimine on keemilise kineetika eesmärgiks.

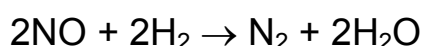
2. Kuidas toimub keemiline reaktsioon?

Püüdes keemilist reaktsiooni mõttes jaotada üha väiksemateks osaprotsessideks jõuame lõpuks reaktsiooni elementaaraktini. Elementaaraktiks nimetame reaktsiooni kõige väiksemat koostisosa, milles osaleb minimaalne arv aineosakesi (molekule, ioone, aatomeid). Keemiline muundumine on väga paljude elementaaraktide summa. Mitmesugustest elementaaraktidest on kõige olulisemad need, kus toimub keemilise sideme katkemine ja uute keemiliste sidemete tekkimine.

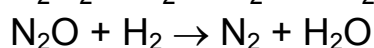
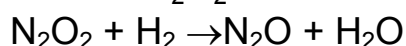
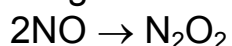
Väga tihti võtab reaktsiooni elementaaraktist osa 2 osakest. Sel juhul räägime bimolekulaarsest reaktsioonist. Bimolekulaarseks reaktsiooniks on näiteks HI tekke ja lagunemisreaktsioon, mida saab üles kirjutada ühe võrrandina



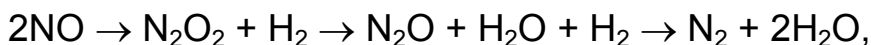
Aine lagunemisreaktsioonid võivad olla monomolekulaarsed, s.t. nende elementaaraktis osaleb üks molekul, näiteks $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2$. Kolme molekuli üheaegse osavõttuga elementaarakt on trimolekulaarsete reaktsioonide sisuks, mille näiteks on $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. Trimolekulaarseid reaktsioone on suhtelisel vähe, veelgi kõrgema molekulaarsusega reaktsioonid puuduvad hoopis. Reaktsioonid, mille summaarne võrrand näeb ette 3 ja enama molekuli osavõttu, kulgevad enamasti bimolekulaarsete reaktsioonistaadiumite kaudu. Näiteks reaktsioon



toimub tegelikult kolmes staadiumis



Vaadeldud muundumist saab esitada reaktsioonile jadana



milles N_2O_2 ja N_2O on vaheühendid.

Jadareaktsioone on keemias palju, nende kirjutamisel kasutatakse sageli summaarseid võrrandeid.

Kuidas toimub keemilise reaktsiooni elementaarakt?

Elementaarakti toimumiseks peavad olema täidetud tingimused, mida allpool kirjeldame.

Keemiline side saab tekkida vaid juhul, kui vastavad sidet moodustavad aineosakesed teineteisega kohtuvad. Korrapäratult liikuvatel osakestel on pidevalt kokkupõrkeid teiste liikuvate osakestega. Keemiliste sidemete tekkimine (samuti, kui sidemete katkemine) toimub reageerivate osakeste kokkupõrke ajal.

Kirjeldame gaasimolekulide pörkumist. Tavalistes tingimustes (normaalrõhul ja toatemperatuuril) on molekule gaasis väga hõredalt, võrreldes vedeliku või tahke ainega. Arvutus näitab, et gaasis võtavad molekulid enda alla vähem kui 1% gaasi koguruumalast. Ülejäänud 99% on tühi ruumiosa, milles molekulid korrapäratult liiguvad ja üksteisega pörkuvad. Gaasimolekulide liikumist kirjeldav teooria tõestab, et kõige rohkem on kokkupõrkeid, milles osaleb 2 molekuli. Neid nn. binaarseid pörkumisi on ajaühikus umbes 10000 korda rohkem kui 3 molekuli üheaegseid kohtumisi. Veelgi vähem on kokkupõrkeid 4 molekuli vahel. Öeldust on selge, miks keemilised reaktsioonid kulgevad enamasti bimolekulaarsete reaktsioonidena ja trimolekulaarseid reaktsioone on väga vähe. Kõrgema molekulaarsusega reaktsioonid kas kulgevad bimolekulaarsetest staadiumitest koosnevate jadareaktsioonidena või ei kulge üldse.

Pörgete sagedus (s.o. pörgete arv sekundis) on seda suurem, mida rohkem molekule on ruumalaühikus ehk mida suurem on aine molaarne kontsentratsioon. Järeldust, et reaktsiooni kiirus on võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide c_1 ja c_2 korrutisega, tuntakse massitoimeseadusena. Selle järelduse sõnastasid 1864. a. C. M. Guldberg ja P. Waage ning andsid ka reaktsiooni kiiruse võrrandi kujul

$$v = k \cdot c_1 \cdot c_2 \quad (3)$$

Selles võrrandis on v - reaktsiooni kiirus ja k - kiiruskonstant.

Aineosakeste kontakt on esimeseks nõudeks nende vahelise reaktsiooni toimumisel. S. Arrheniuse aktiivsete pörgete teooria püstitab reaktsioonide kulgemisele veel teisigi nõudeid (vt. p. 3).

Reaktsioone, mille kiirus on võrdeline kahe aine kontsentratsioonide korrutisega $c_1 \cdot c_2$, nimetatakse teist järku reaktsioonideks. Esimest järku reaktsioonide kiirus oleneb ainult ühe

aine kontsentratsioonist: $v = k \cdot c$. Üldiselt nimetatakse reaktsiooni järguks kontsentratsioonide astmenäitajate summat kiiruse võrrandis. Reaktsiooni järk määratakse katseandmete põhjal. Järgu üle ei saa enamasti otsustada reaktsioonivõrrandite koefitsientide summa järgi.

Näide 1.

Ainete B ja D vahel kulgeva reaktsiooni kiiruse võrrand $v = k \cdot c^2(B) \cdot c(D)$ näitab, et reaktsioon on kolmandat järku. Reaktsiooni kiiruskonstant $k = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$. Milline on reaktsioonikiirus, kui

$$c(B) = c(D) = 0,01 \text{ M (M = mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)?}$$

Lahendus. Arvutame reaktsioonikiiruse

$$v = (4 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot (0,01 \text{ M})^2 \cdot (0,01 \text{ M}) = 4 \cdot 10^{-9} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Näide 2.

Milline on reaktsiooni $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ kiiruse võrrand? Tuleb arvestada, et reaktsioon toimub kõrgemal temperatuuril (üle 300°C) kahes staadiumis, millest esimene on kiire ja pööratav dissotsiatsioon $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$ ja teine staadium on aeglane reaktsioon $\text{H}_2 + 2\text{I} \rightarrow 2\text{HI}$.

Lahendus. Jadareaktsiooni kiiruse määrab kõige aeglasem (II) staadium, seega $v = k_2 \cdot c(\text{H}_2) \cdot c^2(\text{I})$ (a).

I staadiumi otse- ja pöördsuunalise reaktsiooni kiirused on tasakaalutingimuse järgi võrdsed:

$$k_1 \cdot c(\text{I}_2) = k_{-1} \cdot c^2(\text{I}) \quad (\text{b})$$

Asendades $c(\text{I})$ võrrandist (b) võrrandisse (a) saame

$$v = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2) = k \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2).$$

k_1 , k_{-1} ja k_2 tähistavad vastavalt I otse- ja pöördsuunalise ja II staadiumi kiiruskonstante. Seega on kiiruse avaldis antud juhul vastav summaarsele võrrandile.

3. Aktiivsete pörgete teooria põhimõtteid

Aktiivsete pörgete teooria järgi on reaktsiooni toimumise seisukohalt mõjusad ainult need kokkupõrked, milles osalevad aktiivsed osakesed. Üldiste pörgete sageduse võrdlemisel mõõdetud reaktsioonikiirusega ilmneb, et vaid väike osa molekulidevahelistest pörgetest põhjustab reaktsiooni. Enamus pörkeid on reaktsiooni seisukohalt tarbetud, sest osakesed eemalduvad teineteisest pärast

põrkumist ilma, et nad oleksid muutunud. Seda seletatakse asjaoluga, et tavalistes tingimustes on molekulidest väike osa aktiivseid molekule. Viimaseid eristab teistest molekulidest nende suhteliselt suur kineetilise energia varu.

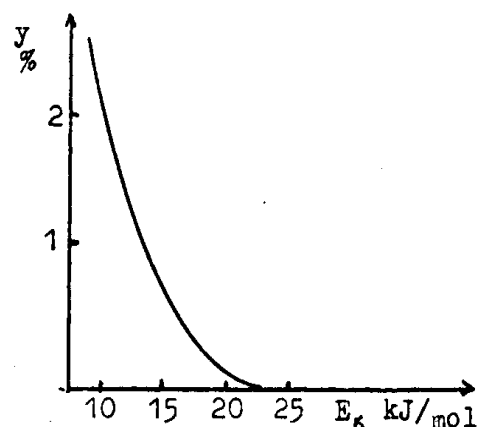
Gaaside kineetilise teooria järgi on molekulide liikumiskiirused ja seega ka nende kineetilised energiad erinevad. Alati on gaasis teatav hulk kiiresti liikuvaid molekule, mille kineetiline energia on suurem etteantud suurusest $\frac{1}{2}mu^2$ (kus m on molekuli mass ja u - tema liikumiskiirus). Maxwell-Boltzmanni jaotusseaduse järgi määrab aktiivsete molekulide arvu N^* suhte molekulide koguarvusse N võrrand

$$\frac{N^*}{N} = D \cdot e^{-\frac{1}{2} \cdot \frac{mu^2}{k_B T}},$$

milles D on eksponendieelne tegur, k_B - Boltzmanni konstant, T - temperatuur (K). Joonisel 1. on kineetiline energia arvutatud ühe mooli molekulide kohta, seega $E_k = N_A \cdot \frac{1}{2} mu^2$ (N_A on Avogadro arv). Graafik joonisel 1. näitab, et tavalisel temperatuuril on aktiivsete (suure kineetilise energiaga) molekulide osatähtsus väike.

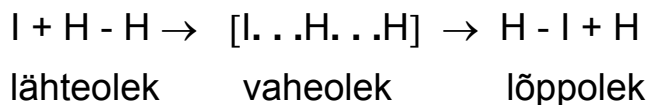
Joon. 1

Suure kineetilise energiaga E_k molekulide suhteline sisaldus y gaasis temperatuuril 25°C (y on antud kineetilise energiaga osakeste arvu suhe osakeste üldarvusse protsentides).



Jälgime kahe reageeriva osakese: joodi aatomi ja vesiniku molekuli põrkumisprotsessi ja selles esinevaid energiamuutusi. I lähenemisel H_2 molekulile ilmneb osakeste väikese vahekauguse puhul tõukejõud, mis takistab osakeste suuremat lähenemist. Osakeste liikumiskiirus väheneb, väheneb ka kineetiline energia ja hakkab suurenema kolmest aatomist koosneva süsteemi potentsiaalne energia. Kui osakeste kineetiline energia on suurem teatavast väärtusest E_k , jõuab I ühele H aatomile piisavalt lähedale, et hakkaks tekkima nõrk side $\text{H} \dots \text{I}$. Samal ajal hakkab vesiniku aatomite vaheline side nõrgenema ja nende omavaheline kaugus suurenema. Nüüd ilmneb tõukumine H-aatomite vahel, mille tõttu süsteemi potentsiaalne energia hakkab taas

vähemena. Lõpuks moodustub püsiv osake H - I ja eraldi olev aatom H. Protsessi saab iseloomustada skeemiga

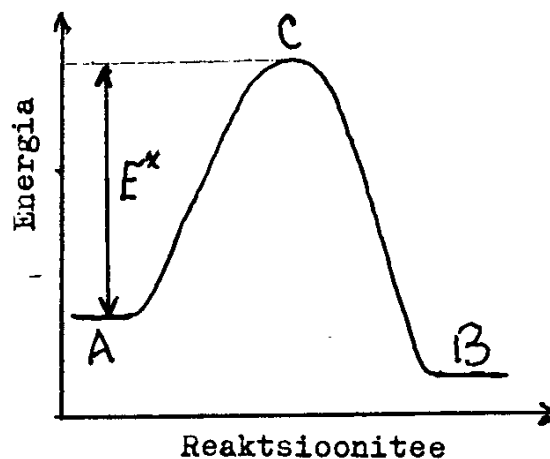


Vaheolekuks on nõrkade sidemetega kolmest aatomist koosnev kompleks, mis tavaliselt pannakse nurksulgudesse.

Energiamuutusi reaktsiooni toimumisel H₂ ja I₂ vahel näitab graafik joonisel 2. Jooniselt on näha, - et suhteliselt madalate energiatega lähteoleku A ja lõppoleku B vahel on kõrge potentsiaalse energiaga vaheolek C. Potentsiaalse energia maksimumi nimetatakse aktivatsioonibarjääriks ja maksimumi kõrgust lähteoleku suhtes aktivatsioonienergiaks E*.

Joon. 2

Reageerivate osakeste potentsiaalse energia muutumine reaktsiooni elementaaraktis.



Kui lähteolekus on molekulide kineetiline energia suurem või võrdne E* -ga, siis need osakesed suudavad barjääri ületada ja moodustada reaktsioonisaadusi. Kui aga osakeste kineetiline energia (kiirus) on väiksem aktivatsioonibarjääri kõrgusest, siis muutub põrkumisel kogu kineetiline energia potentsiaalseks energiaks, kuid sellest ei piisa barjääri ületamiseks ning reaktsiooni ei toimu.

Tabel 1.

Reaktsioon	E* (kJ/mol)
H ₂ + I ₂ → 2HI	165,5
2HI → H ₂ + I ₂	186,4
2NO + Cl ₂ → 2NOCl	15,5
2NO + Br ₂ → 2NOBr	5,4
N ₂ O ₅ → N ₂ O ₄ + 0,5O ₂	103,5
N ₂ O ₄ → 2NO ₂	54,4
C ₂ H ₄ + H ₂ → C ₂ H ₆	180,6

Aktivatsioonienergia E^* on reaktsioonile iseloomulik suurus. Selle tõttu ongi bimolekulaarsed reaktsioonid nii erinevate kiirustega. Kõrge E^* -ga reaktsioonid on väikese, madala E^* -ga reaktsioonid aga suure kiirusega. Võrdluseks märgime, et binaarsete pörgete üldine sagedus ei sõltu oluliselt pörkuvate osakeste iseloomust.

Kui võrdsustada ühe mooli aktiivsete molekulide liikumise kineetiline energia aktivatsioonienergiaga

$$E^* = (1/2mu^2) \cdot N_A, \quad (5)$$

võime võrrandi (4) esitada kujul

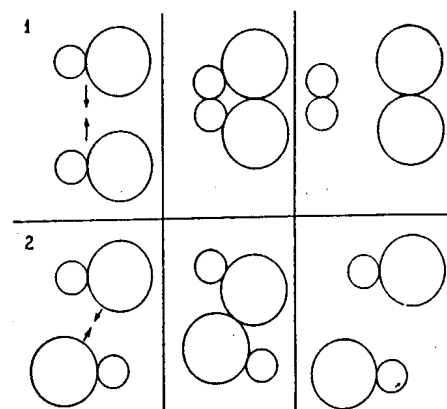
$$\frac{N^*}{N} = D_1 \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (6)$$

kus gaasikonstant $R = k_B \cdot N_A$ (N_A - Avogadro arv).

Reaktsiooni tingimuste põhjalikum analüüs näitab, et reaktsiooni toimumiseks on vaja, et kokkupörke momendil oleksid molekulid teineteise suhtes asetunud sobival viisil. Põrkumine peaks toimuma nii, et aatomid, mille vahel moodustub keemiline side, oleksid teineteisele võimalikult lähedal. Reaktsiooni seisukohalt soodsaid ja mittesoodsaid molekulide asetusi näitab joonis 3.

Joon. 3

Soodus (1) ja mittesoodus (2) molekulide orientatsioon pörkumisel (reaktsioon $2HI \rightarrow H_2 + I_2$).



4. Reaktsioonikiirus

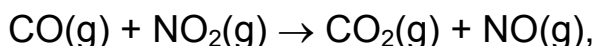
Ainete muundumise kiirust näitab ajaühiku jooksul toimunud reaktsiooni elementaaraktide arv või nendes tekkinud saaduse molekulide arv. Et reaktsiooni elementaarakte (nagu ka molekule) ei saa otseselt loendada, tuleb reaktsioonikiiruse iseloomustamiseks valida mingi mõõdetav suurus, mis reaktsiooni vältel muutub. Selliseks suuruseks võib olla lähteaine või saadude kontsentratsioon (hulk moolides). Sel juhul on reaktsioonikiirus võrdne ajaühiku kohta tuleva reaktsioonisaaduse kontsentratsiooni kasvuga või lähteaine kontsentratsiooni vähenemisega. Reaktsiooni keskmine kiirus \bar{v}

ajavahemikus $\Delta t = t_2 - t_1$ on seega

$$\bar{v} = -\frac{\Delta c_i}{\Delta t} = \frac{\Delta c_f}{\Delta t}, \quad (7)$$

kus Δc_i ja Δc_f on vastavalt lähteaine või saaduse kontsentratsiooni muudud ajavahemiku $t_1 \dots t_2$ vältel.

Võtame näiteks reaktsiooni



mida saab otseselt jälgida NO_2 punakaspruuni värvuse intensiivsuse vähenemise järgi reaktsiooni käigus.

Tabel 2.

t, s	c(NO ₂), mol/dm ³	\bar{v}	v
0	0,100	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
10	0,067	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
20	0,050	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
30	0,040	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$
40	0,033	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$
100	0,017		$0,1 \cdot 10^{-3}$
1000	0,002		

Tabelis 2 on toodud teatavate ajavahemike järel määratud NO_2 kontsentratsioonid $c(\text{NO}_2)$ ja kontsentratsiooni muudu $\Delta c(\text{NO}_2)$ jagamisel ajavahemiku pikkusega Δt saadud keskmised reaktsioonikiirused

\bar{v} ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$).

NO_2 kontsentratsiooni ajalist sõltuvust kujutatakse joonisel 4. Keskmisele kiirusele vastab kontsentratsioonikõverale tõmmatud kõõlu AB või AD tõus. On näha, et v väärtus oleneb ajavahemiku Δt pikkusest. Kui Δt on väga väike, langeb $\Delta c/\Delta t$ kokku kõverale joonistatud puutuja AE tõusuga dc/dt . Puutuja tõusust määratakse reaktsiooni hetkkiirus v

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(-\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) = -\frac{dc}{dt} \quad (8)$$

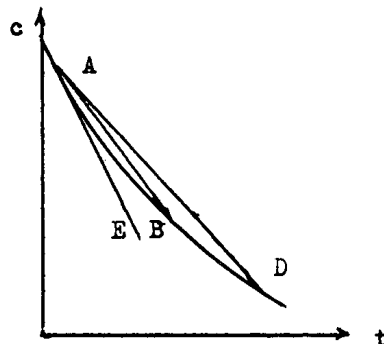
Massitoimeseaduse järgi on reaktsiooni kiirus

$$v = k \cdot c(\text{CO}) \cdot c(\text{NO}_2).$$

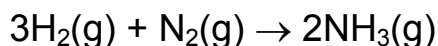
Kuna reageerivate ainete kontsentratsioonid vähenevad, siis väheneb ka reaktsioonikiirus aja t suurenemisel. Kiiruskonstant k jääb reaktsiooni toimumise ajal konstantseks. Antud reaktsiooni puhul on k keskmine väärtus $0,49 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Joon. 4.

Reageeriva aine kontsentratsiooni sõltuvus reaktsiooniajast.



Vaadeldud reaktsioon on lihtne, sest reaktsioonivõrrandi koefitsiendid on kõik võrdsed ühega. Sel juhul on erinevate ainete kontsentratsioonimuutude abil arvatud reaktsioonikiirused antud ajamomendil ühesugused. Olukord muutub, kui reaktsioonivõrrandis on koefitsiendid ühest erinevad. Näiteks reaktsioonis



muutub H_2 kontsentratsioon antud Δt puhul 3 korda rohkem kui N_2 oma. Erinevate ainete järgi arvatud reaktsioonikiirused on samuti erinevad. Arvestades reaktsioonivõrrandit saame kirjutada NH_3 tekkereaktsiooni kiiruse ($\text{mol NH}_3/\text{dm}^3 \cdot \text{s}$)

$$v = \frac{\Delta c(\text{NH}_3)}{\Delta t} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta c(\text{H}_2)}{\Delta t} = -2 \cdot \frac{\Delta c(\text{N}_2)}{\Delta t}$$

Näide 3.

Reaktsiooni $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$ uurimisel leiti, et kummagi lähteaine kontsentratsiooni kahekordistamisel suurenes reaktsioonikiirus 8 korda, kuid ainult Br_2 kontsentratsiooni kahekordistamisel 2 korda. Milline on reaktsiooni järk?

Lahendus. On lihtne veenduda, et ülesande tingimusi rahuldab kiiruse võrrand $v = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{Br}_2)$. Järelikult on reaktsiooni üldine järk 3.

Näide 4.

Tehti kindlaks, et NH_3 põlemisreaktsioonis $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ oli NH_3 oksüdatsioonikiirus teataval ajamomendil t $0,54 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Millised on momendil t N_2 ja veeauru tekkekiirused?

Lahendus. Reaktsioonivõrrandist järeldub, et N_2 tekkekiirus on

$$\frac{1}{2} \cdot 0,54 = 0,27 \text{ ja } \text{H}_2\text{O(g)} \text{ tekkekiirus on } \frac{3}{2} \cdot 0,54 = 0,81 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}.$$

5. Esimest järku reaktsiooni kineetilised võrrandid

Oletame, et meil on I järku muundumisprotsess $A \rightarrow B$. Tähistades reageeriva aine kontsentratsiooni c -ga ja reaktsiooniaja t -ga võime reaktsioonikiiruse esitada kahel erineval viisil

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c, \quad (9)$$

kus k_1 on I järku reaktsiooni kiiruskonstant.

Võrrandist (9) tuleneb

$$-\frac{dc}{c} = k_1 \cdot dt. \quad (10)$$

Kui reaktsiooni jälgida ajavahemikus $t = 0 \dots t$ ja sellele vastavad reageeriva aine kontsentratsioonid on c_0 ja c_t , siis on võimalik võrrandi integreerimise järel saada

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = k_1 \cdot t. \quad (11)$$

Võrrandist (11) tuleneb I järku reaktsiooni tunnus: $\ln c_t$ ja t vaheline sõltuvus on sirgjooneline (vt. joon. 5). Kiiruskonstanti k_1 saab leida graafiliselt sirge $\ln c_t$ tõusust või arvutada võrrandist (11).

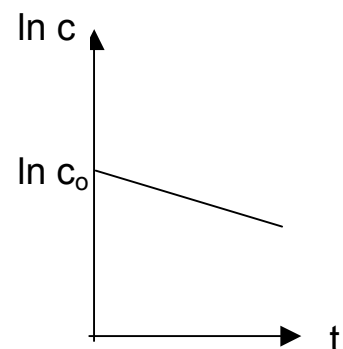
Reaktsioonikiiruse iseloomustamiseks kasutatakse ka poolperioodi mõistet. Poolperiood τ on aeg, mille jooksul reageerib pool reaktsiooni algmomendil olemasolnud ainehulgast. Seega ajaks $t = \tau$ on järele jäänud lähteainet pool esialgsest hulgast $c_t = 0,5 c_0$. Asendades need andmed võrrandisse (11) saame avaldise

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,69}{k_1}. \quad (12)$$

I järku reaktsioonide puhul ei olene poolperiood aine algkontsentratsioonist.

Joon. 5.

Reageeriva aine kontsentratsiooni logaritmi sõltuvus reaktsioonist.



Näide 5.

Mitu korda on reaktsiooni poolperioodist pikem aeg, mille vältel reaktsioon kulgeb praktiliselt lõpuni (reageerib 99,9 % lähteainest)?

Milline on reaktsiooni täieliku (100 %-lise) lõpuni kulgemise aeg?
Lahendus. Avaldame võrrandist (11) aja, mille vältel reageerib 99,9 %

$$\text{lähteainest } t_1 = \frac{1}{k_1} \ln \frac{100\%}{0,1\%} = \frac{\ln 1000}{k_1}.$$

Arvutades võrrandit (12) saame

$$\frac{t_1}{\tau} = \frac{\ln 1000}{\ln 2} = 10 \text{ korda.}$$

Reaktsiooni täielikuks lõpuni kulgemiseks kulub lõpmata pikk ajavahemik

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{c_0}{0} = \infty.$$

Näide 6.

N_2O_5 lagunemisreaktsiooni kiiruskonstant on $0,001 \text{ min}^{-1}$. Milline osa (%) ainet laguneb nelja tunni jooksul?

Lahendus. Tähistades x-ga lagunenud ainehulga (%) ja arvestades, et reaktsiooni algul oli ainet 100%, võime võrrandi (11) kirjutada kujul:

$$\frac{100}{100-x} = e^{tk}; \quad e^{0,001 \cdot 240} = e^{0,24} = 1,27$$

Järelikult $x = 21,3 \%$.

6. Reaktsioonikiiruse sõltuvus temperatuurist ja katalüsaatorist

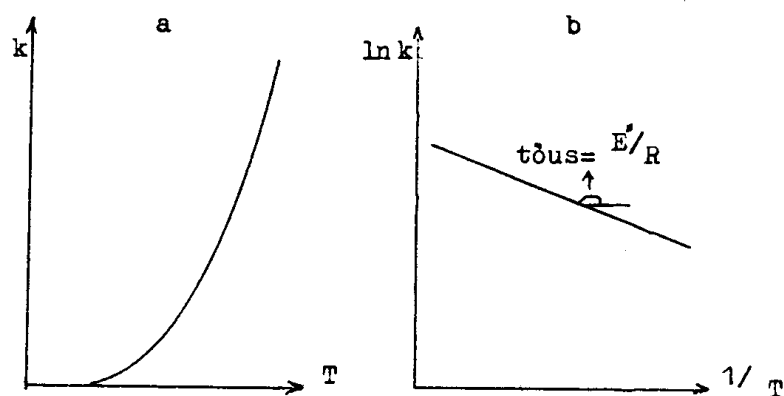
Reaktsioonide kiirendamine või aeglustamine toimub praktikas kas temperatuuri muutmise teel või katalüsaatorite (inhibiitorite) abil. Katalüsaatoriteks nimetame tavaliselt reaktsioonikiirust suurendavaid, inhibiitoriteks aga kiirust vähendavaid lisandeid.

Tabel 3.

Temp., K	556	575	629	666	700	781
k_1	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	1,34
k_2	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$

Tabelis 3. on toodud andmed HI tekke- ja lagunemisreaktsiooni (2) kiiruskonstantide k_1 ja k_2 kohta eri temperatuuridel.

Temperatuuri mõju reaktsioonikiirusele ja kiiruskonstantidele on väga suur. Matemaatiliselt väljendab k sõltuvust temperatuurist eksponentfunktsioon (vt. joon. 6a). Mõnikord kasutatakse ligikaudset reeglit, mille järgi kiiruskonstant suureneb sõltuvalt reaktsioonist 2 - 4 korda, kui temperatuur tõuseb 10^0 võrra.



Joon. 6.

Reaktsiooni kiiruskonstandi k sõltuvus temperatuurist T (a) ja $\ln k$ sõltuvus $1/T$ -st (b).

Kiiruskonstandi sõltuvus temperatuurist joonisel 6a on võimalik sirgestada, kui koordinaattelgedele kanda $\ln k$ ja $1/T$ (vt. joon.6b). Kirjutades sirge võrrandi kujul

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \quad (13)$$

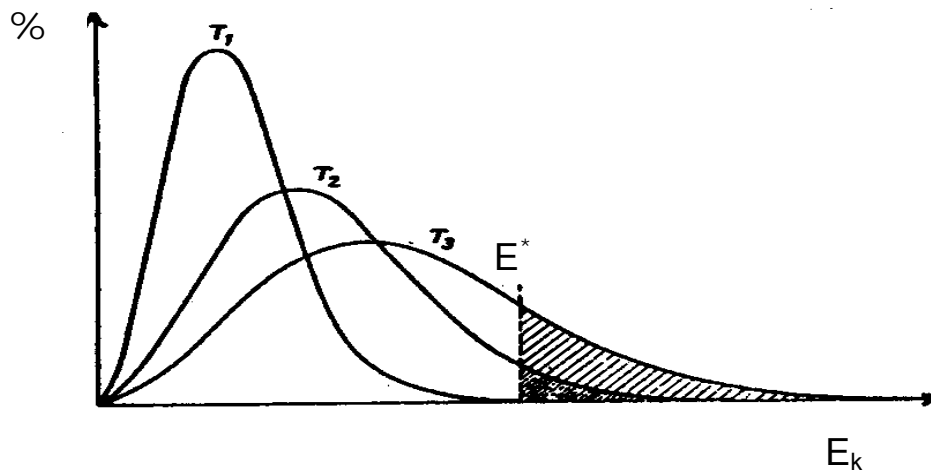
saame sellest pärast antilogaritmimeist

$$k = C \cdot e^{-\frac{A}{T}} \quad (14)$$

Võrrandeid (13) ja (14) tuntakse Arrheniuse võrranditena. Nendes on A , B ja C reaktsioonile iseloomulikud konstandid.

Keemilise reaktsiooni kiiruse olulist sõltuvust temperatuurist seletame aktiivsete osakeste suhtelise sisalduse suurenemisega T tõustes ja nende sisalduse vähenemisega T langedes. Aktiivsete osakeste sisaldust näitab võrrand (6), millest on lihtne saada Arrheniuse võrrandit (14), kui arvestada, et $E^* = A \cdot R$.

Tehtud järeldust kinnitab joonis 7, millel on esitatud energia jaotuskõverad kolmel temperatuuril. Aktiivsete osakeste sisaldust näitab joonisel viirutatud pinnaosa. Temperatuurid on valitud nii, et $T_1 < T_2 < T_3$. Temperatuuril T_1 reaktsioon praktiliselt ei kulge (puuduvad osakesed, mille kineetiline energia oleks võrdne või suurem kui E^*). Vahepealsel temperatuuril T_2 reaktsioon kulgeb mõõduka ja kõrgel temperatuuril T_3 suure kiirusega. Reaktsiooni aktivatsioonienergia E^* ei olene temperatuurist.



Joon. 7.

Molekulide jaotus kineetilise energia (liikumiskiiruste) järgi hapnikus temperatuuridel $T_1 = 100 \text{ K}$, $T_2 = 300 \text{ K}$ ja $T_3 = 500 \text{ K}$. Püstteljele on kantud antud energiaga osakeste suhteline sisaldus ja rõhtteljele kineetiline energia.

Arrheniuse võrrandite (13) ja (14) abil arvutatakse reaktsioonikiirusi ja kiiruskonstante eri temperatuuridel. Kõige lihtsam on seejuures lähtuda võrrandist (13), mille kirjutame välja kahe erineva temperatuuri T_1 ja T_2 jaoks (vastavad kiiruskonstandid on k_1 ja k_2)

$$\ln k_1 = -\frac{E^*}{RT_1} + B \quad \ln k_2 = -\frac{E^*}{RT_2} + B.$$

Lahutades esimesest võrrandist teise saame avaldise

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (15)$$

Katalüsaatori mõju reaktsioonile seletame järgmiselt. Keemilise reaktsiooni kulgemiseks on tavaliselt mitu võimalust (mitu erinevat reaktsiooniteed). Katalüsaator on aine, mille mõjul reaktsioon kulgeb mööda kõige madalama aktivatsioonibarjääriga teed. Aktivatsioonienergia vähenemine katalüsaatori juuresolekul ongi reaktsiooni kiirenemise kõige olulisem põhjus.

Kirjutame vastavalt võrrandile (14) kiiruskonstandi katalüüsiprotsessi

$$k_k = C_k \cdot e^{-\frac{E_k^*}{RT}}$$

ja mittekatalüütilise protsessi jaoks

$$k = C \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

Jagades esimese võrrandi teisega ning oletades, et $C_k = C$, saame katalüüsiefekti iseloomustava kiiruskonstantide suhte

$$\frac{k_k}{k} = e^{\frac{E^* - E_k^*}{RT}} \quad (16)$$

Ka suhteliselt väikese aktivatsioonienergia muudu $E^* - E_k^*$ korral on suhe k_k/k suur, sest aktivatsioonienergia vähenemine on eksponendi e astmenäitajas.

Tabel 4.

KATALÜSAATOR	E^* , kJ/mol	k_k/k
puudub	75,3	1
jodiidioonid	56,5	$2 \cdot 10^3$
plaatina	49,0	$4,1 \cdot 10^4$
katalaas (ensüüm)	8	$0,3 \cdot 10^{11}$

Tabelis 4. on esitatud lahuses toimuva reaktsiooni $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ aktivatsioonienergiad ja suhte k_k/k väärtused mitmesuguste katalüsaatorite juuresolekul.

Näide 7.

Reaktsiooni aktivatsioonienergia $E^* = 40 \text{ kJ/mol}$. Kui palju peab tõstma temperatuuri võrreldes 300 K-ga, et reaktsiooni kiirus suureneks 1000 korda?

Lahendus. Asendame võrrandis (15)

$$\ln 1000 = \frac{40.000}{8,31} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right).$$

Avaldame otsitava temperatuuri pöördväärtuse

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{300} - \frac{6,9 \cdot 8,31}{40.000} = 0,00333 - 0,00143$$

ja leiame $T = 526 \text{ K}$.

Näide 8.

Katalüsaatori mõjul väheneb reaktsiooni aktivatsioonienergia 41,9 kJ/mol võrra. Mitu korda kiirendab katalüsaator reaktsiooni temperatuuril 327^o C?

Lahendus. Kasutame võrrandit (16)

$$\frac{k}{k} = e^{\frac{41900}{8,31 \cdot 600}} = e^{8,4} = 4447.$$

Seega kiirendab katalüsaator reaktsiooni 4447 korda.

Kirjandust

1. U. Palm, V. Past "Füüsikaline keemia". Tallinn, 1974.
2. F. Daniels, R. A. Alberty "Physical Chemistry". New York, 1974 (vene keeles 1978).
3. P. W. Atkins "General Chemistry". New York, 1989.
4. P. W. Atkins "Elements of Physical Chemistry". Oxford, 1992.
5. М.Х. Карапетьянц "Введение в теорию химических процессов" Москва, 1981.
6. H. Karik, V. Past. Keemilised elemendid, ühendid & reaktsioonid. Süvakursus XI-XII.kl. Tallinn. Koolibri 1996.