

Reaktiokinetiikka – katalyytin vaikutus reaktionopeuteen

Helsingin yliopisto
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta
Kemian laitos
Kemian opettajankoulutusyksikkö
Kandidaatintutkielma

Tekijä: Ida Ståhle
Pvm. 6.8.2010

Ohjaaja:
Maija Aksela

Tarkastajat:
Maija Aksela
Raimo Timonen

Sisällysluettelo

1	Johdanto.....	1
2	Katsaus reaktiokinetiikan tutkimuksen historiaan.....	2
3	Reaktiokinetiikka.....	6
	3.1 Määritelmä.....	6
	3.2 Törmäysteoria.....	8
	3.3 Reaktionopeuteen vaikuttaminen	10
4	Katalyytin vaikutus reaktiossa.....	12
	4.1 Yleistä.....	12
	4.2 Homogeeninen ja heterogeeninen katalyysi.....	14
	4.3 Entsyymit.....	18
5	Yhteenveto.....	20
	LÄHTEET	21

1 Johdanto

Reaktiokinetiikka on merkittävä kemian osa-alue. Sitä on tutkittu jo 1700-luvulta lähtien (Hudson, 1995). Kemiaallisten reaktioiden ymmärtäminen on yksi tärkeimmistä kemian aiheista. On tärkeää ymmärtää tekijöitä, jotka vaikuttavat reaktionopeuteen. (Laidler, 1969). Tässä tutkimuksessa esitellään joitain reaktionopeuteen vaikuttavia tekijöitä.

Tämä tutkimus on rajattu tukemaan tekemääni pro gradu – tutkielmaa, jossa käsitellään reaktiokinetiikan opetusta lukiossa. Tutkimuksen rajaamisessa on huomioitu lukion opetussuunnitelman perusteissa määritellyt reaktiokinetiikkaan liittyvät käsitteet ja teoriat (LOPS, 2003).

Luvussa kaksi esitellään reaktiokinetiikan tutkimuksen historiaa. Reaktiokinetiikkaa on tutkittu yli 300 vuoden ajan ja edelleen tutkijat ovat osittain tyytymättömiä kehitettyihin malleihin ja teorioihin. (Laidler, 1969).

Luvussa kolme määrittellään ensin reaktiokinetiikka ja siihen liittyviä käsitteitä ja laskukaavoja. Käsitteiden ja kaavojen määrittely luo pohjan tutkimukselle. Kolmannessa luvussa esitellään myös törmäysteoria, joka on yksi tapa selittää miksi kemiallisia reaktioita tapahtuu. Törmäysteoria valittiin tähän tutkimukseen, koska se kuuluu lukion oppimäärään. Kolmannen luvun viimeisessä osassa esitellään reaktionopeuteen vaikuttavista tekijöistä konsentraatio ja lämpötila. Tutkimuksen neljännessä luvussa käsitellään katalyyttien vaikutusta reaktionopeuteen. Luvun alussa katalyytit esitellään yleisesti. Sen jälkeen luvussa 4.2 kerrotaan heterogeenisista ja homogeenisista katalyyteistä. Luvussa 4.3 esitellään entsyymit.

2 Katsaus reaktiokinetiikan tutkimuksen historiaan

Luultavasti ensimmäisen reaktiokinetiikka- eli reaktionopeustutkimuksen teki Carl Wenzel (1740–1793) vuonna 1777. Hänen teki tutkimuksen, jossa hän pyrki järjestämään metallit sen mukaan, kuinka nopeasti tietty määrä metallia liukenee happoon. Tutkimuksessaan hän vaihteli hapon väkevyyttä ja huomasi, että hapon konsentraation pienentyessä puoleen kaksinkertaistui liukenemisaika. (esim. Hudson, 1995).

Wenzelin jälkeen Henrich Rose (1795–1864) tutki bariumsulfaatin ja natriumkarbonaatin välistä reaktiota. Hän huomasi, että jos aineita oli yhtä paljon, alle 10 prosenttia niistä muuttui natriumsulfaatiksi ja bariumkarbonaatiksi. Jos natriumkarbonaattia oli 15-kertainen määrä, kaikki bariumsulfaatti muuttui bariumkarbonaatiksi. (esim. Hudson, 1995).

Vuonna 1850 Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812–1864) julkaisi ensimmäiset perusteelliset kinetiikantutkimustulokset. Wilhelmy tutki sukroosin hydrolyysiä ja huomasi, että sukroosikonsentraatio pieneni kaavan

$$MZS \quad (2-1)$$

mukaan, jossa M on vakio, Z on sukroosin konsentraatio annetulla ajanhetkellä ja S on hapon konsentraatio. Hän havaitsi myös hapon konsentraation pysyvän samana koko reaktion ajan. Wilhelmy'n työt tulivat tunnetuksi vasta kolmekymmentä vuotta myöhemmin. (Hudson, 1995). Tällä välillä reaktiokinetiikan tutkimusta jatkoivat muun muassa Marclin Berthelot (1827–1907) ja Léon Péan de Saint-Gilles (1832–1863), jotka tutkivat etikkahapon ja etanolin reaktiota. He huomasivat, että reaktionopeus oli suoraa verrannollinen reagoivien aineiden määriin ja kääntäen verrannollinen järjestelmän tilavuuteen. (esim. Hudson, 1995).

Myös norjalaiset Cato Maximilian Guldberrh (1836–1902) ja Peter Waage (1833–1900) tekivät omia tutkimuksiaan vuonna 1864. He kehittivät kaavan, jolle he antoivat nimeksi ”*massavaikutuksen laki*”. Kaavan mukaan, jos aineiden A ja B reagoidessa keskenään muodostuu uusia aineita A' ja B', vaikuttaa aineiden välillä voima

$$kpq, \quad (2-2)$$

jossa k on vakio, jota he nimittivät affiniteetikertoimeksi ja p ja q ovat reaktioon osallistuvien aineiden aktiiviset massat eli konsentraatiot. Lauseke kpq on yhtä suuri kuin aineiden A ja B massa, joka muuttuu aikayksikössä aineiksi A' ja B'. Tasapainossa reaktiota lähtöaineisiin ja tuotteisiin vievät voimat ovat yhtä suuret eli

$$kpq = k'p'q' \quad (2-3)$$

Lopputulos muistuttaa modernia tasapainolakia. Guldbergin ja Waagen julkaisu vuonna 1864 oli norjankielinen eikä siksi saanut osakseen paljonkaan huomiota. Ranskankielinen versio julkaistiin kolme vuotta myöhemmin. Seuraavien vuosien aikana useat tutkijat saivat vastaavia tuloksia tasapainolain erikoistapauksista tietämättä norjalaisten töistä. Vuonna 1879 norjalaiset julkaisivat uudelleen tuloksensa ja esittivät, että muiden tutkijoiden työt vahvistivat heidän tuloksensa. (esim. Hudson, 1995)

Samaan aikaan, kun norjalaiset julkaisivat työnsä ensimmäisen kerran, ranskassa Augustus Vernon Harcourt (1834–1919) ja William Esson (1838–1916) tekivät vastaavanlaisia tutkimuksia irreversiibleillä reaktioilla. Näin he pystyivät keskittymään pelkästään kemiallisen kinetiikan tutkimiseen. He tutkivat kolmenkymmenen vuoden ajan hydrisen peroksidin ja hydrisen jodin reaktiota happamassa liuoksessa



Tuhansissa huolellisissa kokeissaan Harcourt ja Essen havaitsivat reaktionopeuden riippuvan reaktioon osallistuvien aineiden konsentraatioista. He huomasivat myös, että lämpötila vaikutti reaktionopeuteen. 10 °C lämpötilannousu lähes kaksinkertaisti reaktionopeuden. Ekstrapoloimalla he päättelivät myös, ettei reaktioita tapahdu enää -272,6 celsiusasteen lämpötilassa. (esim. Hudson, 1995)

1800-luvun lopussa kemialliseen kinetiikkaan tarttui moni muukin tutkija. Jacobus Henricus van't Hoff (1852–1911) oli heistä tunnetuin. Hän esitti kirjassaan ”*Études de dynamique chimique*” katsauksen omiin töihinsä sekä muiden töihin vuonna 1884. Teos käsitteli reaktiokinetiikan, reaktiomekanismien ja reaktionopeuden lämpötilariippuvuuden välisiä suhteita. van't Hoff tutki kinetiikan lisäksi myös tasapainoja. Tutkimuksissaan hän huomasi,

että lämpötilan muuttaminen vaikutti reaktion tasapainotilaan. Hän kehitti tutkimuksiensa perusteella liikkuvan tasapainon periaatteen, jonka mukaan lämpötilan nousu suosii endotermisiä reaktioita. (esim. Hudson, 1995).

van't Hoffin kirjan ilmestymisen aikoihin ranskalainen Henri Louis Le Châtelier (1850–1936) esitti nimeään kantavan periaatteen. Le Châtelier'n periaatteen mukaan, dynamisessa tasapainossa olevan järjestelmän tilaa muutettaessa, se reagoi pyrkimällä pienentämään aiheutettua muutosta. van't Hoffin periaate on le Châtelier'n periaatteen erikoistapaus. (esim. Hudson, 1995).

Ruotsalainen Svante Arrhenius (1859–1927) tutki vuonna 1889 syitä reaktionopeuden suureen kasvuun pieninkin lämpötilan nousun seurauksena. Kineettinen teoria ei hänen mukaansa riittänyt selittämään ilmiötä. Jo vuonna 1867 Leopold Pfaundler (1839–1920) oli ehdottanut, että kemialliseen muutokseen osallistuvat ainoastaan kriittisen energian saaneet molekyylit. James Clerk Maxwell (1831–1879) oli tutkinut molekyylien nopeuksia. Maxwell huomasi, että runsas energeettisten molekyylien lukumäärä kasvoi lämpötilan noustessa. Näiden tutkimusten perusteella Arrhenius ehdotti, että kemialliseen reaktioon pystyvät ainoastaan suuren energian molekyylit, ja että näiden molekyylien määrä on korkeissakin lämpötiloissa pieni molekyylien kokonaismäärään verrattuna. Arrhenius ehdotti lämpötiloissa T_0 ja T_1 olevien reaktiovakioiden k_0 ja k_1 väliseksi yhtälöksi

$$k_1 = k_0 \frac{q(T_1 - T_0)}{2T_1 T_0} \quad (2-5)$$

Nykyisin tämä yhtälö esitetään yleensä muodossa

$$k = A \frac{-E}{RT} \quad (2-6)$$

ja tunnetaan nimellä Arrheniuksen yhtälö. (esim. Hudson, 1995). Arrheniuksen yhtälöstä kerrotaan lisää tämän tutkimuksen luvussa 3.3.

1900-luvulla kinetiikan tutkimus on edistynyt merkittävästi. On pystytty määrittelemään muun muassa reaktiovakioita ja reaktioiden kertalukuja. Merkittävimpiä 1900-luvun löytöjä on myös törmäysteorian kehittäminen. Vuonna 1917 saksalainen Max Trautz (1880–1960) ja

englantilainen William Lewis (1869–1963) ehdottivat, toisistaan tietämättä, että molekyylien törmäystiheys määrittelee reaktionopeuden. (A Brief History of Chemical Kinetics, <http://www.ems.psu.edu/~radovic/KineticsHistory.html>, 2.8.2010)

Vuonna 1935 yhdysvaltalainen Henry Eyring (1901–1981) esitteli teorian nimeltä *absoluuttinen reaktionopeus teoria* (tai *aktivoidun kompleksin teoria*). Eyringin teorian mukaan reaktiot tapahtuvat kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa lähtöaineet muuttuvat aktivoiduksi kompleksiksi. Toisessa vaiheessa nämä kompleksit hajoavat määrättyllä nopeudella. Nykyisin teoria tunnetaan nimellä siirtymätilateoria. (A Brief History of Chemical Kinetics, <http://www.ems.psu.edu/~radovic/KineticsHistory.html>, 2.8.2010)

3 Reaktiokinetiikkaa

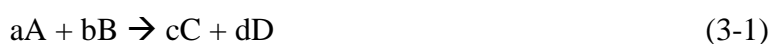
Tässä luvussa määritellään ensin mitä reaktiokinetiikalla tarkoitetaan. Sen jälkeen luvussa 3.2 kerrotaan kemiallisen reaktion tapahtumisen edellytyksistä. Luvussa 3.3 tehdään vielä lyhyt katsaus reaktionopeuteen vaikuttaviin tekijöihin.

3.1 Määritelmä

Kinetiikka voidaan jakaa fysikaaliseen ja kemialliseen kinetiikkaan. Fysikaalinen kinetiikka tutkii fysikaalisia ilmiöitä kuten diffuusiota ja viskositeettia. Kemiallinen kinetiikka tutkii kemiallisia ilmiöitä kuten kemiallisen reaktion nopeutta (Connors, 1990). Tässä tutkimuksessa keskitytään kemialliseen kinetiikkaan ja reaktionopeuteen.

Kemiallinen kinetiikka käsittelee ajan kuluessa tapahtuvia kemiallisia muutoksia. Muutokset voivat tapahtua missä tahansa olomuodossa. Homogeenin reaktio on sellainen, jossa muutokset tapahtuvat yhdessä faasissa. Heterogeeninen reaktio puolestaan tapahtuu kahden faasin rajapinnalla. (esim. Steinfeld et al, 1998).

Kemiallinen muutos, joka tapahtuu jonkin reaktion kautta, voidaan esittää esimerkiksi näin



jossa pienet kirjaimet (a, b, c ja d) kuvaavat reaktion stoikiometrisiä kertoimia. (esim. Steinfeld et al, 1998).

Reaktionopeus, R , tarkoittaa reaktioseoksen koostumuksen muutosta ajan kuluessa. Reaktion (3-1) lähtöaineille reaktionopeus voidaan laskea seuraavasti

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \quad (3-2)$$

Hakasulkeita käytetään kuvaamaan aineen konsentraatiota eli [X] tarkoittaa aineen X konsentraatiota. Miinusmerkki yhtälössä tarkoittaa, että aineen konsentraatio pienenee reaktion edetessä. Plusmerkki kertoo, että aineen konsentraatio kasvaa reaktion edetessä. Reaktiotuotteille voidaan kirjoittaa kaava

$$R = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (3-3)$$

Kertoimet a, b, c ja d kaavoissa (3-2) ja (3-3) viittaavat reaktion (3-1) stoikiometrisiin kertoimiin. Lähtöaineiden ja tuotteiden konsentraatiot liittyvät reaktioyhtälöön (3-1), joten reaktion nopeus voidaan laskea, jos tiedetään yhdenkin aineen konsentraation muutos reaktion kuluessa. (esim. Steinfeld et al, 1998).

Reaktionopeudelle on monia eri yksiköitä. Reaktionopeuden, R , yksikkö koostuu seuraavista osista

$$[\text{aineen määrä}][\text{tilavuus}]^{-1}[\text{aika}]^{-1}$$

tai

$$[\text{konsentraatio}][\text{aika}]^{-1}$$

SI-järjestelmän mukainen yksikkö konsentraatiolle on moolia per kuutiodesimetri (mol dm^{-3}). (Steinfeld et al, 1998). Yleinen yksikkö reaktionopeudelle on moolia kuutiodesimetrissä sekunnissa ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). Kaasufaasissa tapahtuville reaktioille voidaan käyttää yksikköä molekyyliä kuutiosenttimetrissä sekunnissa ($\text{molekyyli cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). Heterogeenisille reaktioille reaktionopeus ilmaistaan usein mooleina kuutiometrissä sekunnissa ($\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$). (esim. Atkins & de Paula, 2010).

Reaktionnopeuslaki reaktiolle (3-1) kirjoitetaan

$$v = k_r[A][B] \quad (3-4)$$

jossa k_r on reaktionopeuskerroin. Reaktionopeuskerroin on konsentraatorippumaton, mutta se riippuu lämpötilasta. Reaktionopeuskertoimen yksikkö määräytyy konsentraation yksikön

mukaan. Esimerkiksi kaavassa (3-4) reaktiovakion k_r yksikkö on $\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$. (esim. Atkins & de Paula, 2010).

Yleisesti reaktionopeuslaki kirjoitetaan muotoon

$$v = k_r[A]^a[B]^b \dots \quad (3-5)$$

Tämä kaava kuvaa eri tekijöiden konsentraation vaikutuksen voimakkuutta reaktion nopeuteen. Tätä vaikutusta kutsutaan reaktion kertaluvuksi. Kemiallisilla reaktioilla voi olla erilaisia kertalukuja. Reaktion kertaluvun ei tarvitse olla kokonaisluku. Kaasufaasissa tapahtuvilla reaktioilla kertaluvut eivät usein ole kokonaislukuja. Nollannen kertaluvun reaktio ei ole lainkaan riippuvainen konsentraatiosta, jolloin sen nopeuslaki voidaan kirjoittaa

$$v = k_r \quad (3-6)$$

Entsyymireaktiot ovat usein nollannen kertaluvun reaktioita. Niissä entsyymille sopivaa reagenssia on läsnä ylimäärin, jolloin entsyymi määrittelee reaktionopeuden reagenssin sijaan. Jos reaktionopeuslaki ei ole samaa muotoa kuin laki (3-5), reaktiolla ei ole kokonaiskertalukua. (esim. Atkins & de Paula, 2010).

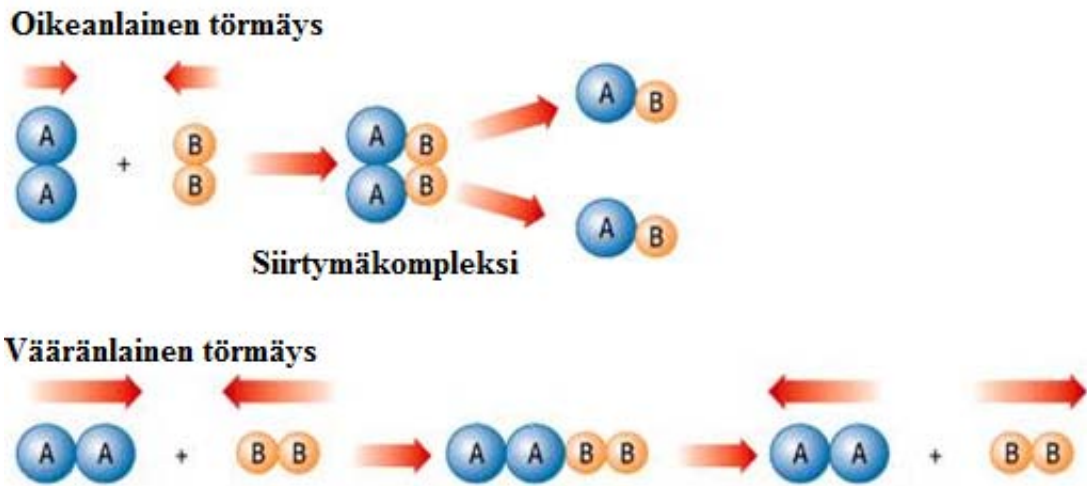
Konsentraation lisäksi monet muut tekijät, kuten paine, lämpötila ja katalyytti, voivat vaikuttaa nopeuteen, jolla reaktio tapahtuu. Näitä tekijöitä tarkastellaan lähemmin luvussa 3.3.

3.2 Törmäysteoria

Tässä luvussa esitellään lyhyesti törmäysteoria, joka on yksinkertaisin tapa selittää, miksi kemialliset reaktiot tapahtuvat. Sitä voidaan käyttää yksinkertaisten hiukkasten kaasufaasissa tapahtuvien reaktioiden selittämiseen. (esim. Atkins & de Paula, 2010).

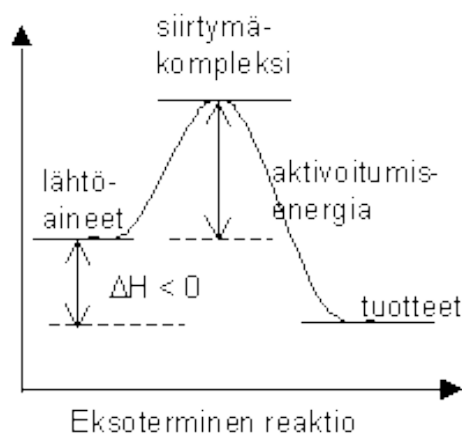
Törmäysteoria perustuu siihen, että molekyylien on kohdattava ja reaktio tapahtuu vain, jos molekyyleillä on tietty minimienergia (esim. Atkins & de Paula, 2010).

Kuvassa 3.1 esitetään, miten väärässä suunnassa toisiinsa törmäävät molekyylit eivät reagoi keskenään.



Kuva 3.1 Molekyylit on törmättävä oikeassa suunnassa toisiinsa, jota reaktio tapahtuu. (Talktalk, 2010)

Molekyylitön törmäyssuunta vaikuttaa siihen, tapahtuuko reaktio vai ei. Sen lisäksi molekyylitön energia vaikuttaa siihen, reagoivatko molekyylit vai eivät. 1880-luvulla Svante Arrhenius esitteli ensimmäisenä käsitteen aktivoitumisenergia. (esim. Zumdahl & Zumdahl, 2003). Kuvassa 3.2 on esitetty eksotermisen reaktion energiaprofiili.



Kuva 3.2 Eksotermisen reaktion energiaprofiili. Reaktion potentiaalienergian muutos reaktion etenemisen funktiona (Pieniniemi, 2010)

Kuvassa 3.2 lähtöaineet ovat tietyllä energiatasolla ja tuotteet ovat toisella energiatasolla. Lähtöaineista tulee tuotteita siirtymäkompleksin kautta. Siirtymäkompleksin muodostuminen vaatii energiaa, jota kutustaan aktivoitumisenergiaksi. Yhteenvetona törmäysteoriasta voi sanoa, että reaktio vaatii tapahtuakseen energiamäärän, joka ylittää reaktion aktivoitumisenergian ja lisäksi reagoivien molekyylien on törmättävä toisiinsa oikeassa suunnassa. (esim. Zumdahl & Zumdahl, 2003). Kun nämä asiat huomioidaan, voidaan reaktionopeuskerroin esittää seuraavasti

$$k = zpe^{-E_a/RT} \quad (3-7)$$

jossa z on törmäystiheys, p on steerinen kerroin, joka kuvaa oikeassa suunnassa tapahtuvia törmäyksiä ja $e^{-E_a/RT}$ kuvaa sitä osaa törmäyksistä, joilla on riittävän suuri energia.

3.3 Reaktionopeuteen vaikuttaminen

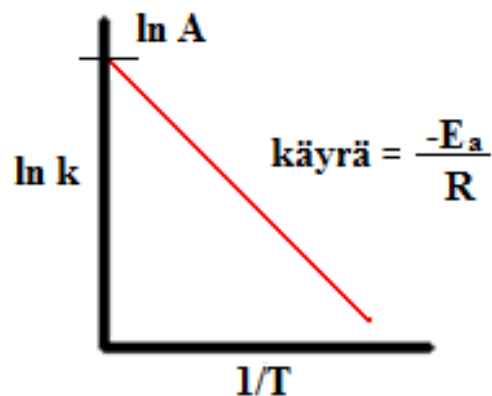
Tässä luvussa esitellään joitain reaktionopeuteen vaikuttavia tekijöitä. Esiteltäviksi tekijöiksi on valittu konsentraatio, lämpötila ja katalyytti. Katalyytin vaikutusta reaktionopeuteen käsitellään tarkemmin luvussa neljä. Näiden lisäksi reaktionopeuteen vaikuttaa muun muassa paine.

Käytännössä kaikkien reaktioiden reaktionopeus riippuu yhden tai useamman aineen konsentraatiosta. Joissain tapauksissa reaktionopeus voi riippua myös jonkin reaktion välituotteena syntyvän aineen konsentraatiosta. Katalyytit ovat esimerkki aineesta, jota ei näy stoikiometrisessä reaktioyhtälössä, mutta niiden konsentraatio voi olennaisesti muuttaa reaktion nopeutta. (esim. Steinfeld et al, 1998). Luvussa 3.1 esiteltiin reaktionopeuden laskukaavoja (kaavat 3-2, 3-3, 3-4 ja 3-5), joissa konsentraatio on keskeinen tekijä. Kaavoista nähdään, että reaktionopeus riippuu reagoivien aineiden konsentraatioista.

Useimpien kemiallisten reaktioiden nopeus on riippuvainen lämpötilasta. Svante Arrhenius esitti ensimmäisenä tämän riippuvuuden kvantitatiivisesti. Arrheniuksen kaavaa käytetään edelleen laajasti. Hän esitti seuraavaa riippuvuutta reaktiokertoimen k ja absoluuttisen lämpötilan T välillä (Amdur & Hammes, 1966)

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3-4)$$

jossa R on kaasuvakio, A lämpötilasta riippumaton taajuustekijä (törmäystekijä) ja E_a tarkoittaa aktivoitumisenergiaa (vrt. kaava 3-7). Aktivoitumisenergia on pienin reaktion toteutumiseen vaadittava kineettinen energia. Mitä korkeampi reaktion aktivoitumisenergia on sitä, sitä enemmän reaktionopeus riippuu lämpötilasta. Jos aktivoitumisenergia on nolla, reaktio ei riipu lämpötilasta. Joissain tapauksissa aktivoitumisenergia on negatiivinen, mikä tarkoittaa, että reaktio hidastuu lämpötilan kasvaessa. (esim. Atkins & de Paula, 2010). Arrheniuksen yhtälö voidaan esittää myös kuvaajana, kuten kuvassa 3.3.



Kuva 3.3. Jos reaktio noudattaa Arrheniuksen yhtälöä, on $\ln k$ ja $1/T$ välinen riippuvuus lineaarinen. (Atkins & de Paula, 2010)

Kuvaajassa 3.3 esitetään tekijöiden $\ln k$ ja $1/T$ välinen riippuvuus. Kuvaajan ollessa suora on reaktio Arrheniuksen yhtälön mukainen. Suoran kulmakerroin on kaavassa (2-4) oleva termi $-E_a/R$ ja kohta, jossa $1/T=0$ on kaavan termi $\ln A$. (esim. Atkins & de Paula, 2010).

Lämpötilan vaikutus reaktionopeuteen voidaan selittää törmäysteorian avulla. Lämmittämällä reagensseja, niille annetaan lisää energiaa. Hiukkaset alkavat myös liikkua nopeammin. Näin ollen törmäyksiä tapahtuu enemmän ja niillä on tarpeeksi energiaa, jotta kemiallinen reaktio tapahtuisi. (esim. Zumdahl & Zumdahl, 2003).

4 Katalyytin vaikutus reaktiossa

Tässä luvussa perehdytään katalyytin vaikutukseen kemiallisessa reaktiossa. Luvussa 4.1 määritellään katalyytit. Luvussa 4.2 tutustutaan heterogeeniseen ja homogeeniseen katalyysiin. Entsyymit on esitelty luvussa 4.3.

4.1 Yleistä

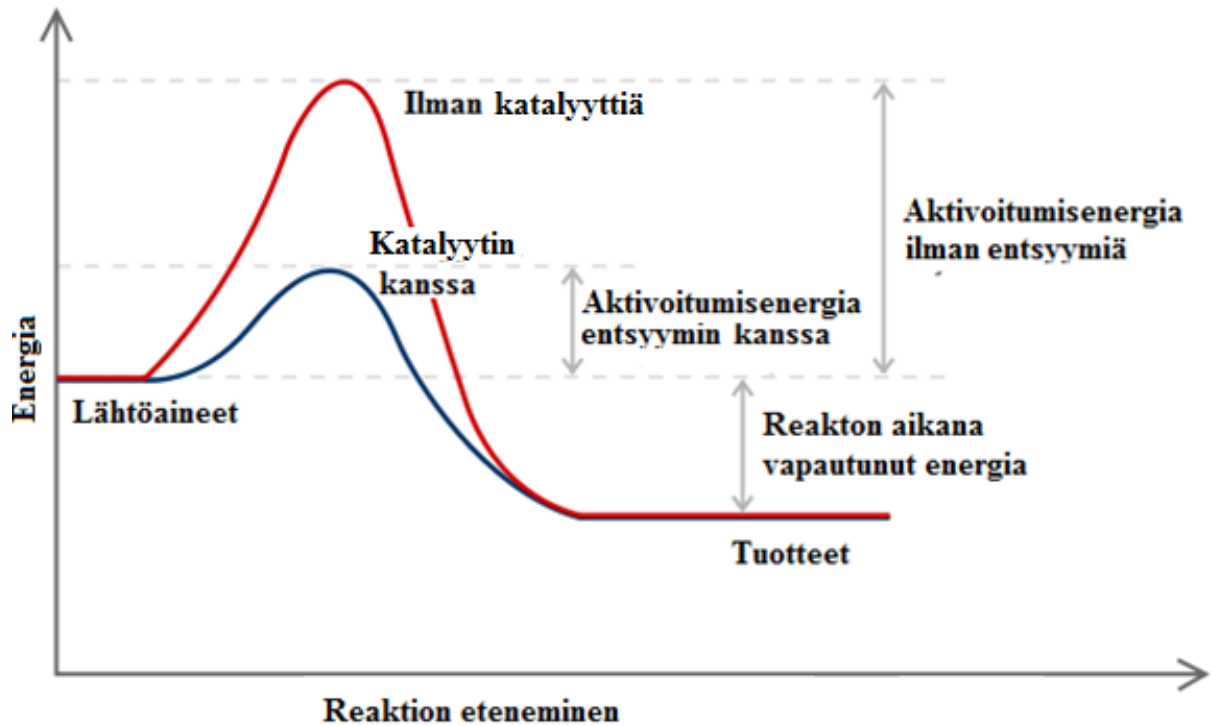
Monilla reaktioilla on jokin reaktiota rajoittava vaihe. Rajoittavalla vaiheella tarkoitetaan vaihetta, joka on merkittävästi hitaampi kuin reaktion muut vaiheet ja hidastaa siksi kokonaisreaktion nopeutta. Useimmiten toivottu reaktionopeus on samalla suurin mahdollinen nopeus jollekin reaktiolle. Reaktionopeutta voidaan nostaa nostamalla lämpötilaa, mutta se ei aina ole järkevä ratkaisu. Suuri lämpötilan nosto saattaa aiheuttaa ei-toivottuja sivureaktioita tai aiheuttaa epäpuhtauksia saantoon. Tällaisissa tilanteissa katalyytti on käytännöllinen ratkaisu. Sana katalyytti on johdettu kahdesta kreikankielen sanasta, jotka tarkoittavat alas ja löystyä. Tällä viitataan katalyytin kykyyn alentaa aktivoitumisenergiaa sekä löysentää kemiallisia sidoksia. (Steinfeld et al, 1998). Katalyytti osallistuu reaktion siirtymätilaan ja vapautuu reaktion lähetessä loppuaan samassa muodossa kuin se oli reaktion alkaessa. Katalysoitu reaktio voidaan määrittellä reaktiovaiheiden määrän tai luonteen muutoksena katalyytin vaikutuksesta. (Panchekov & Lebedev, 1976).

Katalyytin C vaikutus hitaassa reaktiossa $A \rightarrow B$ voidaan kirjoittaa seuraavasti



Kaavassa (4-1) katalyytti on samassa muodossa lähtöaineissa ja reaktiotuotteissa. Se ei muutu reaktion kuluessa. (esim. Steinfeld et al, 1998).

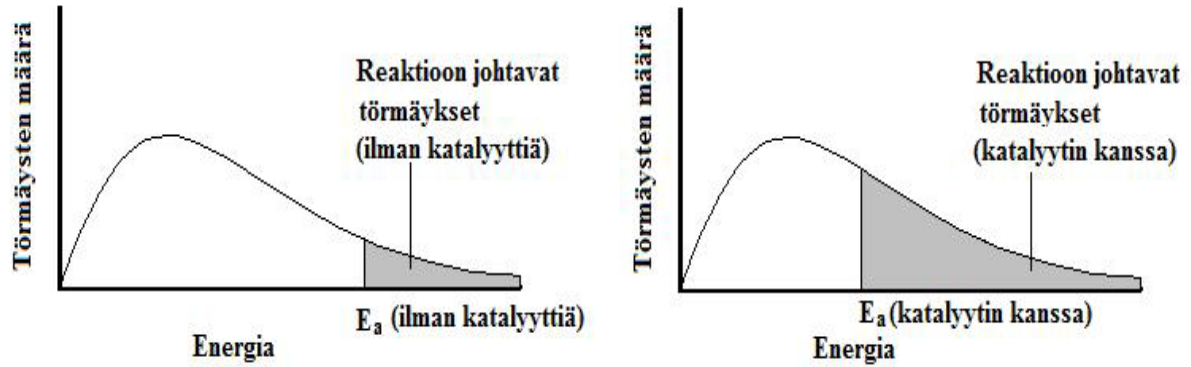
Kuvassa 4.1 esitetään katalyytin vaikutusta reaktion kulkuun.



Kuva 4.1. Katalyytin vaikutus reaktion kulkuun.
(Wayne's world, 2010)

Kuvasta 4.1 nähdään, että ilman katalyyttiä reaktion aktivoitumisenergia on korkea ja reaktio etenee hitaasti. Katalyytti muuttaa reaktion kulkureittiä siten, että aktivoitumisenergia pienenee ja reaktio nopeutuu. Katalyytti toimii tarjoamalla reaktiolle vähemmän energiaa vaativan reitin. (esim. Zumdahl & Zumdahl, 2003).

Kuvassa 4.2 esitetään, kuinka katalyytti lisää reaktioon johtavien törmäysten määrää. Kun reaktio vaatii vähemmän energiaa tapahtuakseen, suurempi osa molekyylien välisistä törmäyksistä johtaa reaktioon. Katalyytti ei kuitenkaan vaikuta reaktion kokonaisenergiaan. (esim. Zumdahl & Zumdahl, 2003).



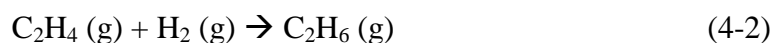
Kuva 4.2 Katalyytin vaikutus reaktioon johtavien törmäysten määrään (Zumdahl & Zumdahl, 2003)

Ihminen tarvitsee biologisia katalyyttejä, entsyymejä, toimiakseen (ks. luku 4.3). Teollisuudessa katalyyttejä käytetään nopeuttamaan reaktioita ja siten pienentämään tuotantokustannuksia. Useiden teollisuudelle tärkeiden reaktioiden nopeuttaminen pelkästään lämpötilaa nostamalla olisi liian kallista. (esim. Zumdahl & Zumdahl, 2003).

4.2 Homogeeninen ja heterogeeninen katalyyysi

Katalyytit voidaan jakaa homogeenisiin ja heterogeenisiin katalyytteihin. Homogeeninen katalyytti on samassa faasissa kuin reagoivat aineet. Heterogeeninen katalyytti on eri faasissa kuin reagoivat aineet, yleensä kiinteänä aineena. (esim. Zumdahl & Zumdahl, 2003).

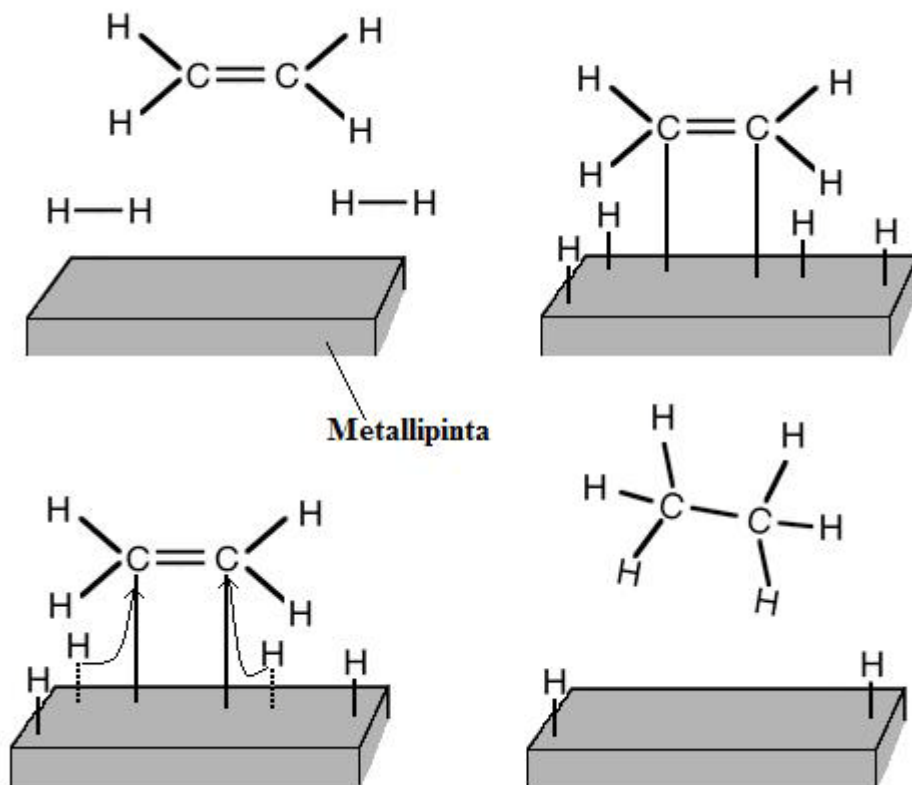
Heterogeeninen katalyyysi tapahtuu useimmiten siten, että reagoiva aine on kaasufaasissa ja absorboituu kiinteän katalyytin pinnalle. Esimerkki heterogeenisesti katalysoidusta reaktiosta on tyydyttymättömän hiilivedyn hydraus. Hydraus on tärkeä teollisuuden prosessi, jota käytetään muuttamaan tyydyttymättömät, öljynä esiintyvät, rasvat tyydyttyneiksi rasvoiksi, joissa hiili-hiili-kaksoissidokset on korvattu yksinkertaisilla hiili-hiili sidoksilla. Reaktio tapahtuu kaasufaasissa ja sen reaktioyhtälö on



Normaalilämpötilassa reaktio on melko hidask. Tämä johtuu pääasiassa vedyn voimakkaasta sidoksesta, joka nostaa reaktion aktivoitumisenergiaa. Reaktiota voidaan

nopeuttaa käyttämällä platinaa, palladiumia tai nikkeliä kiinteänä katalyyttinä. (esim. Zumdahl & Zumdahl, 2003).

Kuvassa 4.3 esitetään eteenin heterogeenisesti katalysoitu hydrausreaktio.



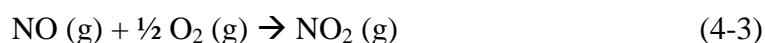
Kuva 4.3. Eteenin hydrausreaktio heterogeenisesti katalysoituna. (Zumdahl & Zumdahl, 2003)

Kuvasta 4.3 nähdään, että alussa molekyylit ovat metallipinnan yläpuolella. Seuraavassa vaiheessa vety absorboituu metallin pinnalle, ja vetyatomien väliset sidokset katkeavat. Myös eteenin π -sidos katkeaa ja sen tilalle muodostuu metalli-hiili sidokset. Kolmannessa vaiheessa atomit liikkuvat toisiaan kohti metallin pinnalla ja muodostavat uusia hiili-vety-sidoksia. Viimeisessä vaiheessa etaani molekyyli irtoaa metallin pinnasta. Katalyytin päättehtävä tässä reaktiossa on heikentää voimakasta vety-vety-sidosta muodostamalla vety-metalli-sidoksia. (esim. Zumdahl & Zumdahl, 2003).

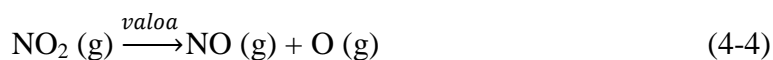
Heterogeenisessä katalyysissä on yleensä neljä vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa reagenssit absorboituvat katalyytin pinnalle ja aktivoituvat. Toisessa vaiheessa katalyytin pinnalla olevat reagenssit liikkuvat lähemmäs toisiaan. Kolmannessa vaiheessa reagenssit muodostavat uusia sidoksia keskenään. Viimeisessä vaiheessa tuotteet irrottautuvat katalyytin pinnasta.

Homogeeninen katalyytti on samassa faasissa kuin reagoivat molekyylit. Reaktiot tapahtuvat yleensä neste- tai kaasufaaseissa. Homogeeninen katalyytti voi olla todella tehokas. Esimerkiksi vetyperoksidin hajoamisreaktion aktivoitumisenergia on 76 kJ/mol ja huoneenlämmössä reaktio on hidaskun vetyperoksidin lisätään vähän jodidi-onia, aktivoitumisenergia putoaa 56 kJ/mol ja reaktionopeus kasvaa 2000-kertaiseksi. (esim. Atkins & de Paula, 2010).

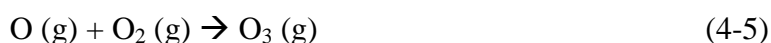
Yksi tunnetuimmista esimerkeistä homogeenisen katalyytin toiminnasta on otsonin muodostuminen troposfäärissä. Typpimonoksidia (NO) muodostuu luonnostaan ilmakehässä typpi- ja happimolekyylien reagoissa keskenään. Reaktio on kuitenkin hyvin hidaskun normaalilämpötilassa, koska typpimolekyylien kolmoissidokset ja happimolekyylien kaksoissidokset ovat hyvin voimakkaita. Korkeissa lämpötiloissa, kuten autojen polttomoottoreissa, reaktio nopeutuu. Osa typpimonoksidista muutetaan typpikaasuksi auton katalysaattorissa, mutta osa siitä vapautuu ilmakehään. Typpimonoksidi reagoi hapen kanssa muodostaen typpidioksidia



Ilmakehässä typpidioksidi absorboi valoa ja hajoaa seuraavasti



Vapaa happiatomi on hyvin reaktiivinen. Se voi reagoida happimolekyylien kanssa muodostaen otsonia



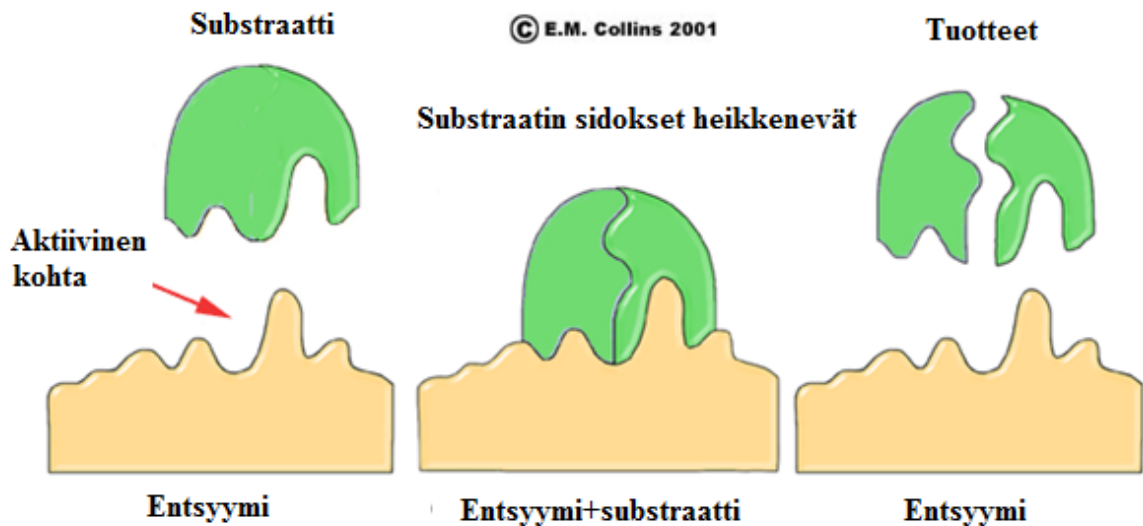
Otsoni voi edelleen reagoida muiden ilmansaasteiden kanssa muodostaen aineita, jotka ärsyttävät ihmisten silmiä ja keuhkoja. Otsoni on myrkyllistä myös itsekseen. Tässä

reaktiosarjassa typpimonoksidi toimii katalyyttinä, joka nopeuttaa otsonin muodostumista alailmakehässä. Typpimonoksidi ei kulu reaktiossa vaan vapautuu muuttumattomana, kuten reaktioyhtälöstä (4-4) nähdään. (esim. Zumdahl & Zumdahl, 2003).

4.3 Entsyymit

Biologiset entsyymit ovat elämälle tärkeä katalyyttiluokka. Entsyymit ovat useimmiten proteiinimolekyylejä, jotka ovat evoluution myötä muuttuneet hyvin spesifeiksi ja tehokkaiksi biokemiallisten reaktioiden toteuttajiksi elävissä organismeissa. (esim. Steinfeld et al, 1998). Entsyymit voivat muuttaa molekyylien orientaatiota reaktiolle suotuisammaksi. Entsyymit myös stabiloivat reaktion transiitotilaa. Ilman entsyymejä monien elimistön biologisten reaktioiden nopeus olisi lähes olematon. Entsyymit nopeuttavat reaktioita vähintään tekijällä 10^6 . (Stryer, 1999).

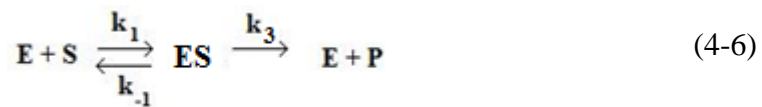
Kuvassa 4.4 esitetään entsyymin toimintaperiaate.



Kuva 4.4. Entsyymien toiminta kaaviokuvana. Substraatti voi olla esimerkiksi yksinkertainen sokeri. (AP Biology, 2010)

Kuvassa 4.2 esitetty entsyymin epätasainen muoto kuvaa entsyymien spesifistä rakennetta, johon sopii vain tietynlainen substraatti. Substraatti voi olla mitä tahansa proteiinista yksinkertaiseen sokeriin tai RNA:han tai jopa kokonaiseen soluun. Substraatti sitoutuu entsyymin pinnalle ja sen sidokset heikentyvät. Reaktion lopussa substraatti irtoaa entsyymistä ja hajoaa reaktiotuotteiksi. Reaktion tapahduttua entsyymi vapautuu muuttumattomana ja voi reagoida uuden substraatin kanssa. (esim. Steinfeld et al, 1998).

Kuvan 4.4 reaktio voidaan esittää reaktioyhtälönä seuraavasti



Reaktioyhtälössä entsyymi E muuttaa substraattia S entsyymiin ja substraatin kompleksiksi, ES , reaktiovakiolla k_1 . Entsyymiin ja substraatin kompleksilla on kaksi mahdollisuutta, se voi hajota takaisin entsyymiksi ja substraatiksi reaktiovakiolla k_{-1} tai se voi muuttua entsyymiksi ja reaktiotuotteeksi P reaktiovakiolla k_3 . (Stryer, 1999).

Reaktiosta (4-6) voidaan laskea tuotteen muodostumisnopeus Michaelis-Mentenin yhtälöllä

$$V = V_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_M} \quad (4-7)$$

jossa V_{\max} tarkoittaa reaktionopeutta silloin, kun entsyymi toimii täydellä teholla ja K_M on Michaelisin vakio. Michaelisin vakio ilmoittaa substraatin konsentraation silloin, kun reaktio nopeus on puolet maksimistaan. (Stryer, 1999).

Entsyymit ovat usein lämpötilaherkkiä. Jos reaktion lämpötila nousee liian korkeaksi, entsyymiin toiminta loppuu. Liian kylmässä lämpötilassa entsyymiin vaikutus taas on merkityksettömän pieni. Entsyymiin optimaalista lämpötilaa ei ole helppo määrittellä, koska se vaihtelee entsyymiin ja substraatin konsentraatioiden mukaan. (Laidler, 1987)

Jotkut pienet molekyylit tai ionit voivat estää entsyymien toiminnan. Entsyymiin toiminnan estäviä hiukkasia kutustaan inhibiittoreiksi. Inhibiittorit voivat olla irreversiibeileitä, jolloin ne kiinnittyvät entsyymiin tiukasti ja irtoavat hyvin hitaasti. Reversiibeli inhibiittori hidastaa entsyymiin katalysoimaa reaktiota kiinnittymällä löysästi entsyymiin aktiiviseen kohtaan, irtoamalla jonkin ajan kuluttua ja estämällä siten entsyymiin täydellistä toimintaa. (Stryer, 1999).

5 Yhteenveto

Reaktiokinetiikkaa ja siihen liittyviä ilmiöitä on tutkittu yli 300 vuoden ajan. Reaktiokinetiikka voidaan määritellä tieteenä, joka tutkii muun muassa kemiallisten reaktioiden nopeuksia. Nopeuksien tutkimiseen liittyy käsitys siitä, miksi kemialliset reaktiot tapahtuvat. Yksi selitysmalli on törmäysteoria, jonka mukaan kemiallisia reaktioita tapahtuu vain, jos hiukkaset törmäävät toisiinsa oikeassa suunnassa ja niillä on tarpeeksi energiaa reaktion tapahtumiseksi. Tällä mallilla voidaan selittää yksinkertaisia kaasufaasissa tapahtuvia reaktioita. Lukio-opetuksessa törmäysteoria on keskeinen malli kemiallisten reaktioiden selittämisessä.

Reaktiokinetiikan tutkimiseen liittyy myös reaktiota nopeuttavien ja hidastavien tekijöiden määrittely. Tässä tutkimuksessa reaktiota nopeuttavista tekijöistä esiteltiin konsentraatio, lämpötila ja katalyytit. Hidastavana tekijänä mainittiin entsyymien toiminnan estävä tai sitä hidastava inhibiittori. Konsentraation lisäys lisää reaktion nopeutta, koska se lisää hiukkasten määrää tietyssä tilavuudessa. Mitä enemmän hiukkasia, sitä suuremmalla todennäköisyydellä ne törmäävät oikeassa asennossa ja tarpeeksi suurella energialla. Lämpötilan nostaminen antaa hiukkasille lisää energiaa ja lisää niiden liikettä. Tämä johtaa jälleen useampiin törmäyksiin ja siten useampiin kemiallisiin reaktioihin. Lämpötilan nostaminen ei ole aina taloudellisesti kannattavaa tai muuten mahdollista. Tällöin reaktiota voidaan nopeuttaa sopivalla katalyytillä. Katalyytti tarjoaa reaktiolle reitin, joka vaatii vähemmän energiaa, ja nopeuttaa näin reaktiota. Katalyytti ei kulu itse reaktiossa eikä se vaikuta reaktion kokonaisenergiaan. Entsyymit ovat luonnon katalyyttejä, joita ilman eliöissä tapahtuvat biologiset reaktiot olisivat liian hitaita ylläpitämään elämää.

Laidler sanoi jo vuonna 1969, että reaktionopeuteen vaikuttavien tekijöiden osaaminen on keskeistä kemian ymmärtämisen kannalta. Tässä tutkimuksessa perehdyttiin joihinkin reaktionopeuteen vaikuttaviin tekijöihin, mutta moni tekijä jäi vielä käsittelemättä.

LÄHTEET

Amdur, I. & Hammes, G. (1966). *Chemical Kinetics – Principles and Selected Topics* (s. 19-20). McGraw-Hill Book Company.

Atkins, P. & de Paula, J. (2010). *Atkins' Physical Chemistry* (9. painos, luvut 21-23). Oxford University press

Connors, K. A. (1990) *Chemical kinetics – the study of reaction rates in solution*. VCH Publishers.

<http://www.google.com/books?id=nHux3YED1HsC&lpg=PA1&ots=uaY47ofshY&dq=teaching%20reaction%20kinetics&lr&hl=fi&pg=PA1#v=onepage&q&f=false> (19.7.2010)

Hudson, J. (1995). *Suurin tiede – kemian historia* (s.312–318). Art House.

Lukion opetussuunnitelman perusteet 2003. Nuorille tarkoitettun lukiokoulutuksen opetussuunnitelman perusteet. (LOPS) Opetushallitus.

Laidler, K. J. (1969). *Theories of Chemical Reaction Rates*. McGraw-Hill Book Company.

Laidler, K. J. (1987). *Chemical Kinetics* (3. painos, s. 304-312). Harper & Row Publishers.

Panchenkov, G. M. & Lebedev, V. P. (1976). *Chemical kinetics and catalysis* (19-22, 371-457). MIR Publishers.

Steinfeld, J. I., Francisco J. S. & Hase, W. L. (1998). *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice Hall.

Stryer, L. (1999). *Biochemistry* (4. painos, luku 8). W. H. Freeman and Company.

Zumdahl, S. S. & Zumdahl, S. A. (2003). *Chemistry* (6. painos, luku 12). Houghton Mifflin Company.

Internet-lähteet

A Brief History of Chemical Kinetics, <http://www.ems.psu.edu/~radovic/KineticsHistory.html>
(viitattu 2.8.2010)

Kuvalähteet

Kuva 3.1. Molekyylien törmäyssuunta

<http://www.talktalk.co.uk/reference/encyclopaedia/hutchinson/m0030471.html> (viitattu 28.7.2010)

Kuva 3.2. Endotermisen reaktion energiaprofiili

<http://ylivieska.cop.fi/karip/kemia/wwwsivut/Kp16/KEMIALLINEN%20REAKTIO%20JA%20REAKTIOYHT%20C4L%D6.html> (viitattu 28.7.2010)

Kuva 3.3. Arrheniuksen yhtälö

Piirretty Atkins & de Paula (2010) mukaan, Fig. 21.11, s.799

Kuva 4.1. Katalyytin vaikutus

Piirretty <http://waynesword.palomar.edu/molecu1.htm> mukaan (viitattu 20.7.2010)

Kuva 4.2. Katalyytin vaikutus reaktioon johtavien törmäysten määrään

Piirretty Zumdahl & Zumdahl (2003) mukaan Fig. 12.16, s. 589

Kuva 4.3. Eteenin hydrausreaktio heterogeenisesti katalysoituna

Piirretty Zumdahl & Zumdahl (2003) mukaan Fig. 12.17, s. 590

Kuva 4.4. Entsyymien vaikutus reaktion kulkuun

<http://apbiology.ygoy.com> (viitattu 26.7.2010)