

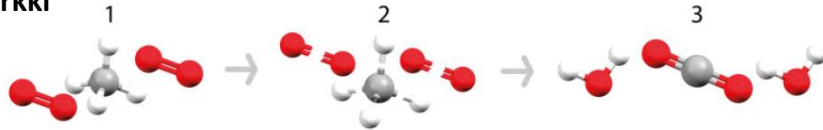
Kemiallisessa reaktiossa muodostuu uusia aineita

KEMIALLINEN
REAKTIO, KE4

Mitä on kemia? Määritelmä:

Kemia on aineen muuttumista toiseksi aineeksi siten, että vanhat sidokset katkeavat, atomit uudelleenjärjestyvät ja uusia sidoksia syntyy. Kemiallisessa reaktiossa ainetta ei häviä! Vertaa fysiikka: $E = mc^2$.

Esimerkki



1. Reaktion **lähtöaineet** ovat metaani CH_4 ja happi O_2 .

2. Lähtöaineiden rakenneosien **sidoksia katkeaa**, atomit järjestyvät uudelleen ja niiden välille **muodostuu uusia sidoksia**.

3. Reaktiossa muodostuvat aineet eli **reaktiotuotteet** ovat hiilidioksidi CO_2 ja vesi H_2O .

Kemiallisen reaktion havainnoiminen



Reaktio voidaan havaita esimerkiksi:

- värin tai olomuodon muutoksesta
- äänestä
- valosta
- hajusta
- happamuuden muutoksesta
- lämpötilan muutoksesta

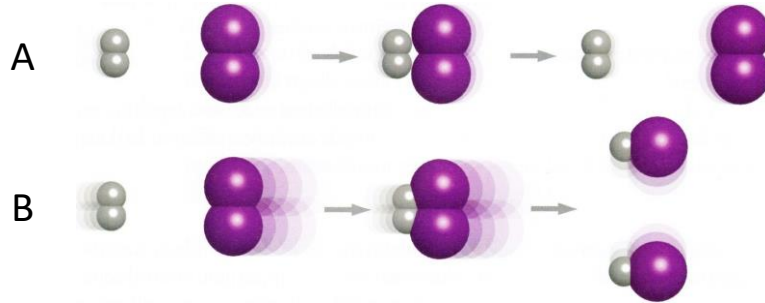


Käytössä mm.

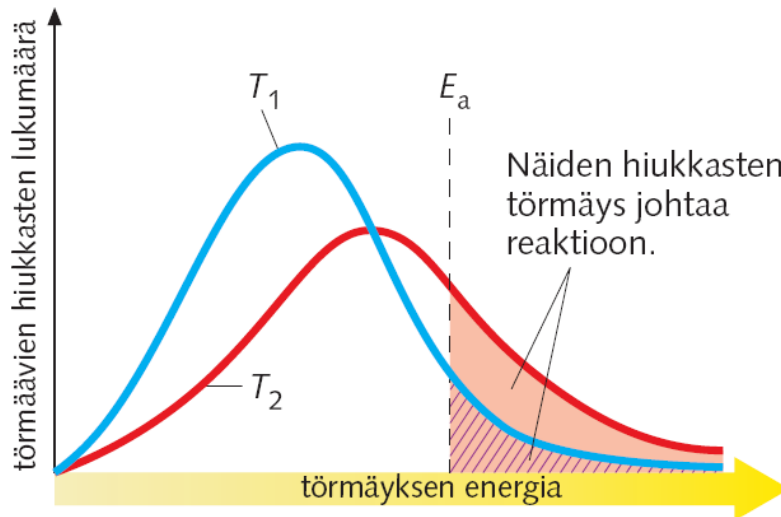
- mittarit
- ohjelmistot
- taulukot
- jne.

Miten kemiallinen reaktio tapahtuu? Törmäysteoria

Kemiallinen reaktio voi tapahtua vain silloin, kun lähtöainemolekyylit, -atomit tai -ionit törmäävät toisiinsa riittävän voimakkaasti ja törmäys osuu oikeasta suunnasta molekyyliin, atomin tai ionin reaktioherkkään kohtaan.

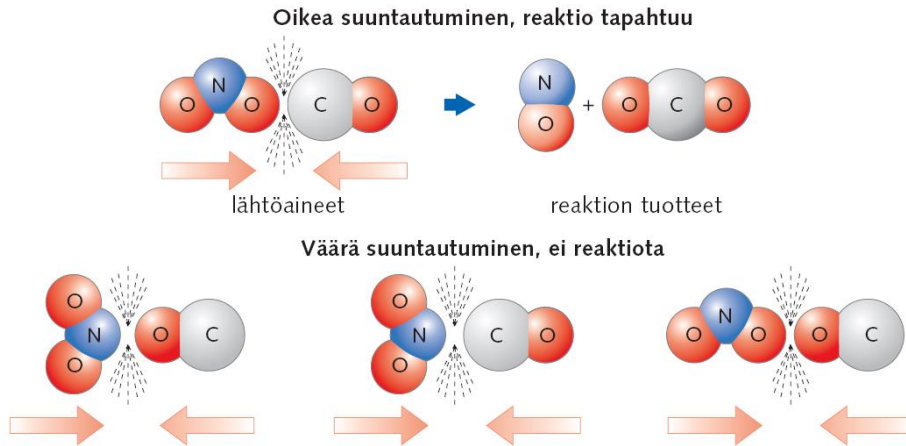


- A: Lähtöaineet liikkuvat liian hitaasti, eli niiden liike-energia on pieni → törmäys on kimmoisin ja reaktiota ei tapahdu.
- B: Lähtöaineet liikkuvat nopeasti, liike-energia on suuri → jos törmäys osuu oikeaan kohtaan, tapahtuu reaktio.



T_1 ja T_2 kuvaavat lämpötiloja ja E_A ns. aktivoitumisenergiaa.

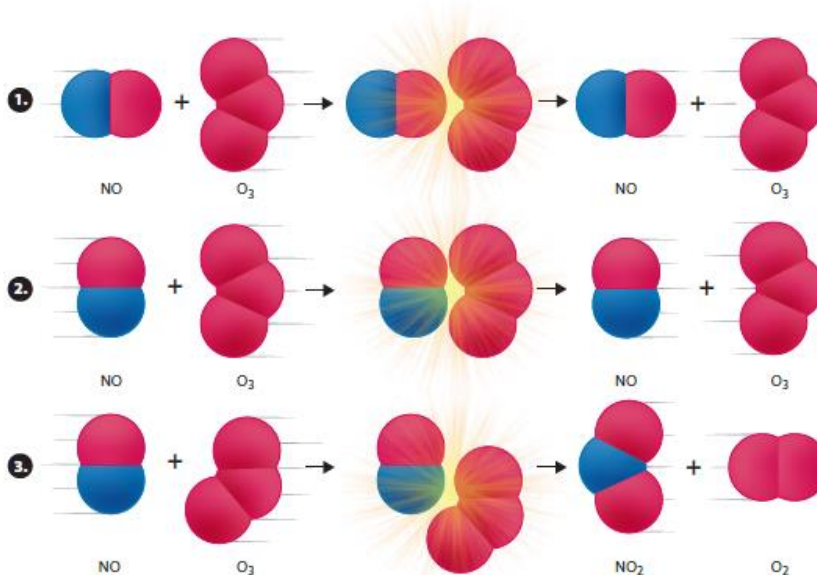
Siis milloin kemiallinen reaktio tapahtuu?



Havaitaan, että kemiallisen reaktion edellytyksiä ovat:

- Reaktiokykyiset lähtöaineet
- Oikea suuntautuminen
- Riittävä törmäysenergia eli riittävän korkea lämpötila

Harjoitus Miksi vain kohdassa 3 lähtöaineista muodostuu reaktiotuotteita eli reaktio tapahtuu? Selitä parille!



Määritelmä, kemiallinen reaktio:

Kemiallinen reaktio on tapahtuma, jossa ¹ensimmäisessä vaiheessa lähtöaineiden sisäiset sidokset katkeavat ja ²tämän jälkeen hiukkaset sitoutuvat uusilla kemiallisilla sidoksilla samalla, kun atomit järjestyvät uudelleen muodostaen reaktiotuotteita. Toisin sanoen syntyvät reaktiotuotteet ovat eri aineita kuin lähtöaineet.

→ Ovatko olomuodon muutokset kemiallisia reaktioita? Vertaa heikkojen ja vahvojen sidosten katkeamista ja uusien syntymisiä.

Kemiallisessa reaktiossa ainetta ei häviä → **Aineen häviämättömyyden laki.**

Huomautus Muista 1.-opintojaksolta, että sidoksen katkaisemiseen tarvitaan aina energiaa (endoterminen vaihe) ja vastaavasti sidoksen muodostuminen vapauttaa aina energiaa (eksoterminen vaihe).

Vahvat sidokset

- Ionisidos
- Metallisidos
- Kovalenttinen sidos

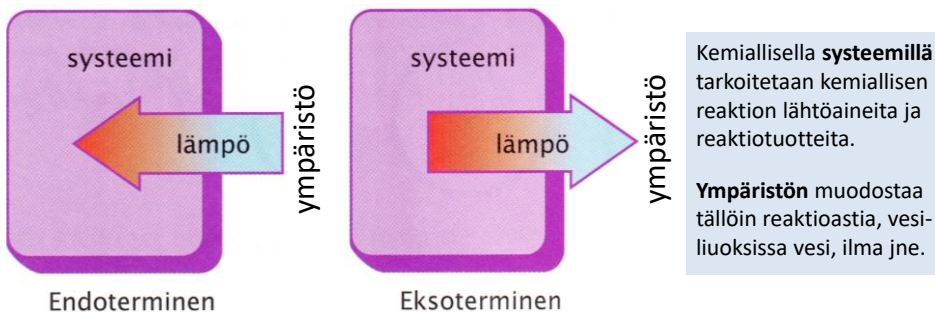
Heikot sidokset

- Ioni-dipoli-sidos
- Dipoli-dipoli-sidos (vetysidos erikoistapauksena)
- Dispersiovoimat (van Der Waals, Londonin voimat)

Määritelmä, ekso- ja endoterminen reaktio:

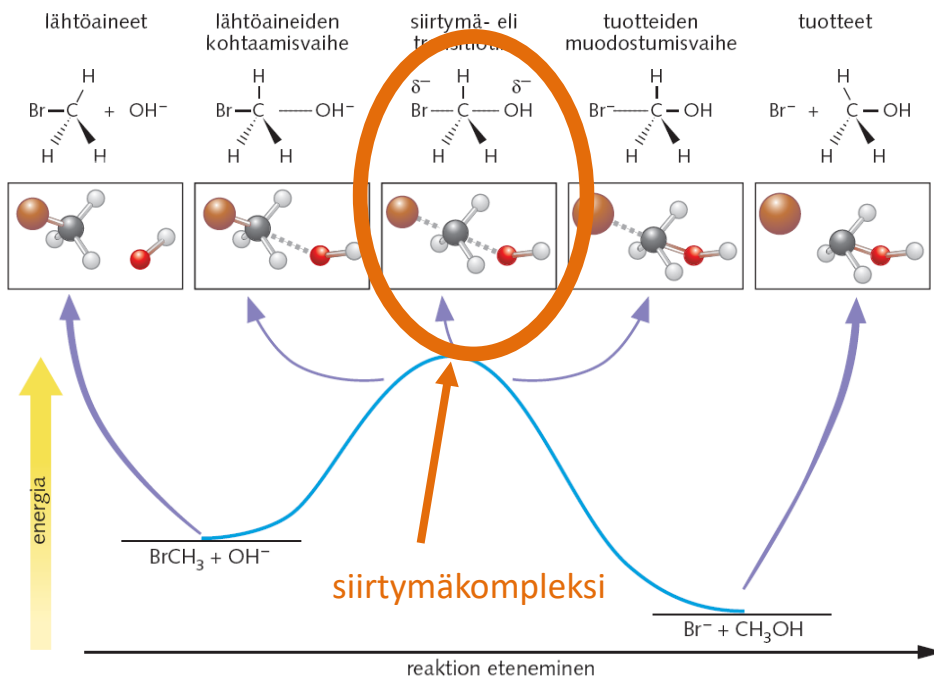
Jos kemiallinen reaktio vapauttaa lämpöä ympäristöön, sitä sanotaan *eksotermiseksi reaktioksi*. Havaitaan esimerkiksi reaktioastian lämpenemisenä.

Vastaavasti, jos kemiallinen reaktio sitoo lämpöä ympäristöstä, sitä sanotaan *endotermiseksi reaktioksi*. Havaitaan reaktioastian kylmenemisenä.



Sidosten katkeaminen on aina energiaa sitova eli endoterminen vaihe. Uusien *sidosten muodostuminen* puolestaan aina vapauttaa energiaa eli tämä on eksoterminen vaihe.

→ Kemialliseen reaktioon liittyvä kokonaisenergian muutos voidaan siis ajatella näiden kahden vaiheen summana.



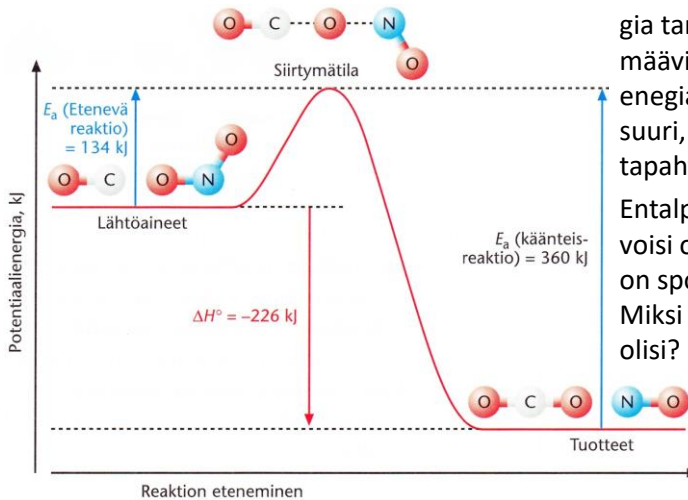
Esimerkki

Magnesium palaa kirkkaalla valkoisella liekillä. Reaktio on eksoterminen.



Määritelmä, aktivoitumisenergia:

Aktivoitumisenergia E_a on pienin energia, joka reaktion lähtöaineilla on oltava, jotta reaktio voi tapahtua. Energiakaaviossa E_a on *siirtymätilan energian ja lähtöaineiden energian erotus*. Aktivoitumisenergian suuruus on kullekin reaktiolle tyyppinen ja **aina positiivinen**.

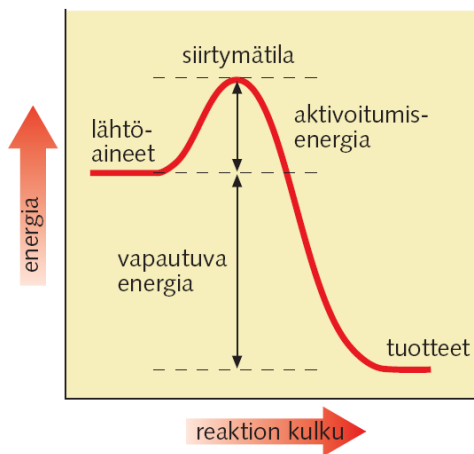


Suuri aktivoitumisenergia tarkoittaa, että törmäävien hiukkasten liike-energian on oltava hyvin suuri, jotta reaktio voisi tapahtua.

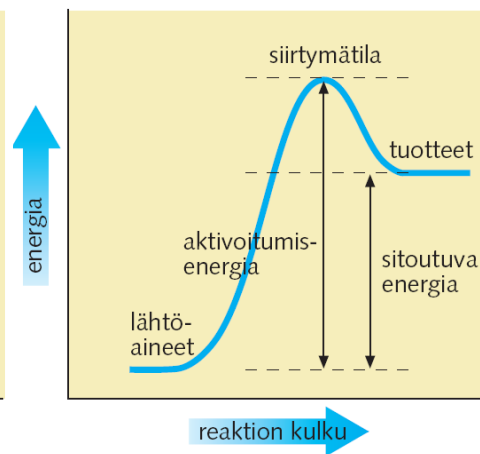
Entalpia $\Delta H < 0$, joten voisi olettaa, että reaktio on spontaani.

Miksi ei ole? Entä jos olisi?

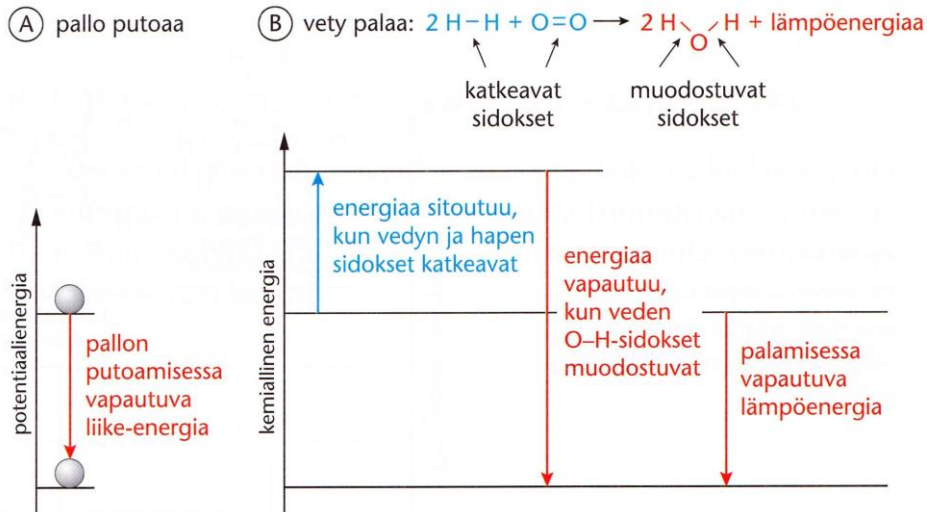
A eksoterminen



B endoterminen



Rakenneosien sidoksiin varastoitunut energia



Energian muutoksia havainnollistetaan energiakaavioilla. Niihin piirretään lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden energiatasot. Tasojen korkeusero kuvaa vapautuvan tai sitoutuvan energian määrän. Nuoli alaspäin kuvaa energian vapautumista ja nuoli ylöspäin energian sitoutumista.

Käytännössä on mahdotonta mitata sidosten aukaisemiseen tarvittavaa tai muodostuvien sidosten vapauttamaa energiamäärää. Tämän vuoksi kemiallisten reaktioiden energiamuutoksia kuvataan *entalpian* muutoksella.

Määritelmä, entalpia H "lämpösisältö":

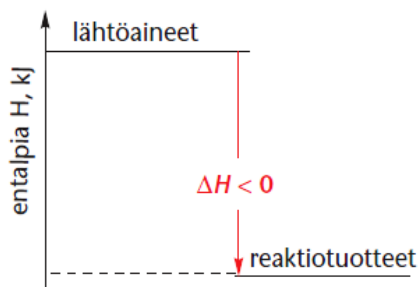
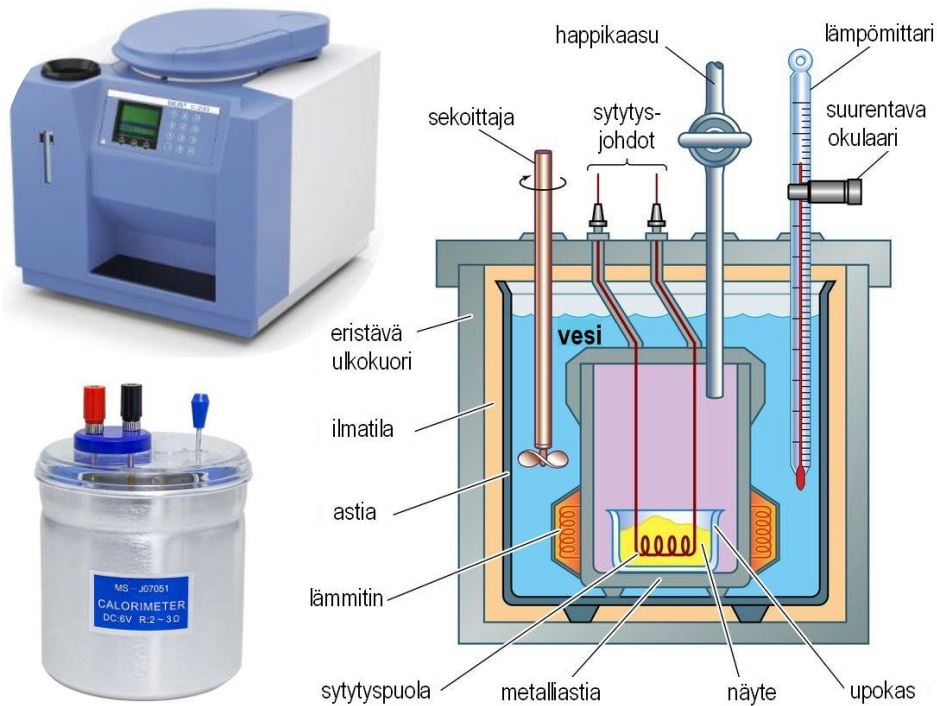
Entalpia kuvaa aineen sisäenergiaa vakiopaineessa. Entalpia koostuu karkeasti sanottuna sidosten potentiaalienergiasta ja hiukkasten liike-energiasta.

Reaktion entalpiamuutoksella eli lämpösisällön muutoksella, merkitään ΔH , tarkoitetaan reaktiotuotteiden ja lähtöaineiden entalpia-arvojen erotusta, eli

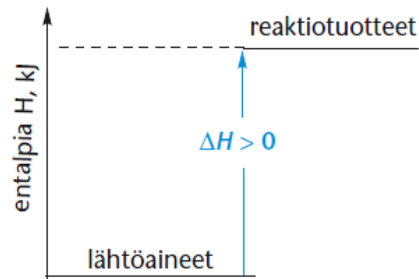
$$\Delta H = H_{\text{reaktiotuotteet}} - H_{\text{lähtöaineet}} = H_{\text{lopputila}} - H_{\text{alkutila}}$$

Tietyn reaktion lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden entalpian todellisia lukuarvoja ei voida mitata eikä laskea, mutta muutos ΔH voidaan mitata kalorimetrillä.

Kalorimetri on reaktioastia, joka on mahdollisimman hyvin eristetty, jotta systeemistä ei pääse karkaamaan lämpöä ympäristöön eikä ympäristöstä sitoudu lämpöä systeemiin.



Eksotermisen reaktion energiakaavio. Entalpia pienenee ja energiaa vapautuu.



Endotermisen reaktion energiakaavio. Entalpia kasvaa ja energiaa sitoutuu.

Eksotermisen reaktion entalpian muutoksen etumerkki on $-$. Miinusmerkki ilmoittaa, että energiaa vapautuu.

Endotermisen reaktion entalpian muutoksen etumerkki on $+$. Plusmerkki ilmoittaa, että energiaa sitoutuu.

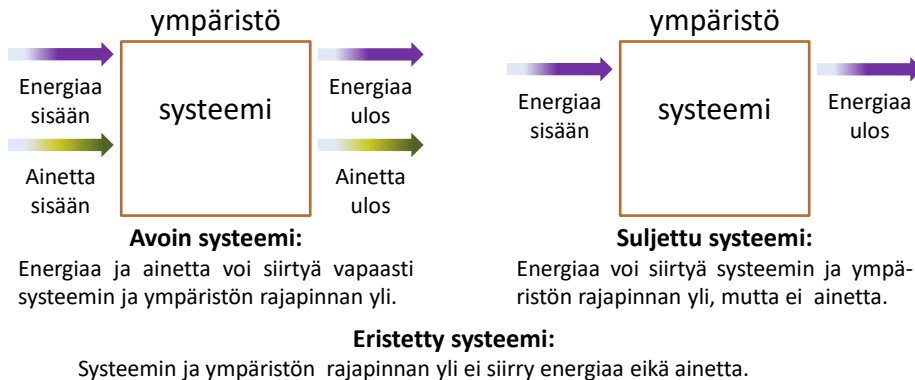
Määritelmä, spontaani reaktio: Tämä tarkastelu vaatisi oman kurssin...tai ainakin tarkennuksia

Sanotaan, että reaktio on *spontaani*, eli tapahtuu ilman ulkoista energiaa, jos reaktion tapahtuessa systeemin kokonaisenergia pienenee.

Mikä on systeemi? Mikä on kokonaisenergia?

Määritelmä, systeemi ja ympäristö:

Systeemillä tarkoitetaan yleisesti niitä kappaleita (hiukkasia), joiden liikettä tarkastellaan ja analysoidaan. **Kemiallisella systeemillä melko usein tarkoitetaan erityisesti kemiallisen reaktion lähtöaineita ja reaktiotuotteita.** Ympäristö on systeemin ulkoinen puoli ("alue", josta käsin systeemiä tutkitaan).

**Määritelmä, spontaani reaktio:**

Sanotaan, että reaktio on *spontaani*, eli tapahtuu ilman ulkoista energiaa, jos reaktion tapahtuessa systeemin kokonaisenergia pienenee.

Mikä on systeemi? Mikä on kokonaisenergia?

Kokonaisenergialla tai oikeammin energian muutoksella kuvataan systeemiin tuodun ja systeemin antaman energian välistä erotusta. Mikäli erotus on negatiivinen, niin systeemi tekee työtä ympäristölle tai luovuttaa lämpöä ympäristölle (tai valoa). Vastaavasti, jos erotus on positiivinen, niin ympäristö tekee työtä systeemille tai luovuttaa lämpöä systeemille.

Systeemistä vapautuva energia havaitaan siis lämpönä tai valona tai entropian kasvuna. (Mitä on entropia?)

Kemiallisen reaktion spontaanisuus tietyssä lämpötilassa siis riippuu kahdesta pyrkimyksestä:

1. Kemiallisen systeemin pyrkimys energiaminiimiin
2. Kemiallisen systeemin pyrkimys sellaiseen suuntaan, jossa sen epäjärjestys eli entropia kasvaa. Mitä on entropia?

LISÄTIETOA, EI KUULU VARSINAISEEN AIHEESEEN!!!

Määritelmä, entropia:

Entropia → systeemi = reaktio + ympäristö!

Entropia S on ns. tilafunktio, joka kuvaa systeemin epäjärjestystä. Spontaanin reaktion seurauksena systeemin epäjärjestys kasvaa.

Esimerkiksi kaasu pyrkii leviämään kaikkialle säiliöön, kotona vaatteet leviävät pitkin poikin lattialle, olomuodon muutokset...odottaako meitä lopulta ns. lämpökuolema. → Termodynamiikan toinen pääsääntö.

tapahtuma	entropian muutos	ΔS :n etumerkki	esimerkkejä
sulaminen	kasvaa	+	$\text{H}_2\text{O}(s) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$
höyrystyminen	kasvaa	+	$\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$
tivistyminen	plenenee	-	$\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$
kiinteän aineen liukeneminen	kasvaa	+	$\text{NaCl}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
aineen saostuminen	plenenee	-	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCO}_3(s)$
aineen hajoaminen esimerkiksi lämmön vaikutuksesta	kasvaa	+	$2 \text{NaHCO}_3(s) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) + 2 \text{CO}_2(g)$

Kun tiedetään lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden entropia-arvot (miten mitattu?) voidaan kemiallisen reaktion entropiamuutos ΔS laskea samalla tapaa kuin entalpiamuutoksen ΔH tapauksessa.

$$\Delta S = S_{\text{reaktiotuotteet}} - S_{\text{lähtöaineet}} = S_{\text{lopputila}} - S_{\text{alkutila}}$$

Tulkinta on: Kun $S > 0$, niin entropia kasvaa ja kun $S < 0$, niin entropia vähenee. Siis kun entropia vähenee, niin järjestys lisääntyy, ole tarkkana!

Huomaa, että pelkän energiainimipyrkimyksen perusteella ympäristössämme ja elimistössämme tapahtuisi vain eksotermisiä eli lämpöenergiaa vapauttavia reaktioita. Näinhän ei kuitenkaan ole, vaan *lopullinen vastaus reaktion spontaanisuuteen tietyssä lämpötilassa* saadaan yhdistämällä reaktion entalpia- ja entropiamuutokset tietyssä lämpötilassa.

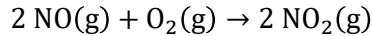
Määritelmä, reaktion spontaanisuus ja Gibbsin energiamuutos:

Reaktio on spontaani tietyssä lämpötilassa ja paineessa, kun sen Gibbsin energiamuutos

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

on negatiivinen. Vastaavasti jos $\Delta G > 0$, niin reaktio ei ole spontaani.

Esimerkki Laske Gibbsin energian muutos ΔG reaktiolle



kun $\Delta H = -120 \text{ kJ}$, $\Delta S = -150 \text{ J/K}$ ja $T = 290 \text{ K}$. Onko reaktio spontaani?

Vastaus: Suora sijoitus antaa:

$$\Delta G = -120 \text{ kJ} - 290 \text{ K} \cdot 0,15 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} = -120 \text{ kJ} + 43 \text{ kJ} = -77 \text{ kJ}.$$

Reaktio on spontaani.

Gibbsin energiamuutos ΔG selittää miksi jokin endoterminen reaktio esim. urean liukeneminen (\rightarrow 1.-kurssin labra) voi olla spontaani (alhaisissakin lämpötiloissa) tai miksi sellainen reaktio, jossa entropia pienenee (eli järjestys lisääntyy), voi tapahtua itsekseen esim. huoneen lämpötilassa.

	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$
$\Delta S > 0$	spontaani kaikissa lämpötiloissa	riippuu lämpötilasta
$\Delta S < 0$	riippuu lämpötilasta	ei koskaan spontaani

Tarkastellaan taulukkoa hieman tarkemmin. Miten Gibbsin energian muutoksessa ΔG termien ΔH ja ΔS vaikutus näkyy. (Oletetaan, että ΔH ja ΔS eivät riipu lämpötilasta).

Muista:

$\Delta H < 0$, eli EKSOterminen
 $\Delta H > 0$, eli ENDOterminen

**Sitoo energiaa ympäristöstä.
 Epäjärjestys kasvaa.
 Tapahtuu spontaanisti matalissa lämpötiloissa, mutta ei korkeissa.**

ΔH	ΔS	ΔG	esimerkki
+	+	Matalissa lämpötiloissa: + Korkeissa lämpötiloissa: -	$2 \text{HgO}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
+	-	Kaikissa lämpötiloissa: +	$3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{O}_3(\text{g})$
-	+	Kaikissa lämpötiloissa: -	$2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
-	-	Matalissa lämpötiloissa: - Korkeissa lämpötiloissa: +	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

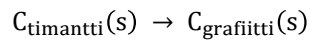
Käy /Käydään läpi rivi riviltä tulkinnat ja miksi entalpian sekä entropian arvot ovat mitä ne ovat.

Huomautus 1) Niin kuin kaikki muutkin ns. tilasuureet, myös ΔG riippuu vain loppu- ja alkutiloistaan. Eikä siitä, miten tai millaisin reaktiomekanismein reaktio (muutos) on tapahtunut.

2) Luonnossa spontaanisti tapahtuvilla muutoksilla on pyrkimys energia-minimiin ja entropiamaksimiin. → RIVI 3 edellisessä taulukossa, eli tällöin Gibbsin energiamuutos on negatiivista kaikissa lämpötiloissa.

3) ΔG ei välitä tietoa reaktionopeudesta.

Esimerkki (wikipediasta) Reaktion



Gibbsin energiamuutos on negatiivinen ja siten spontaani, kun $T = 25^\circ\text{C}$ ja $p = 1 \text{ atm}$. Kuitenkin, vaikka spontaani, reaktio on niin hidas, että sitä ei voi havaita. *Huomaa, että reaktion termodynaaminen spontaanisuus ei määrää reaktion nopeutta.*