1. Kemialliset reaktiot

- Kemiallisessa reaktiossa tapahtuu energiamuutoksia, kun sidoksia katkeaa ja uusia sidoksia muodostuu.
- Kemiallinen reaktio voi tapahtua, kun lähtöaineiden molekyylit ja atomit törmäävät toisiinsa riittävällä nopeudella ja sopivassa suunnassa.
- Reaktiomekanismi kertoo miten reaktio tapahtuu atomi ja elektronitasolla
  - mitkä sidokset katkeavat ja mitä uusia sidoksia muodostuu
  - Reaktioyhtälö kertoo mitä tuotteita lähtöaineista syntyy, reaktiomekanismi kertoo miten nämä tuotteet syntyvät.

2. Reaktioyhtälö

2.1. **Reaktioyhtälö.**

- Kertoo lähtöaineet (nuolen vasemmalla puolella) ja reaktiotuotteet (nuolen oikealla puolella).
- Ei kerro esim. reaktion nopeudesta tai etenemisasteesta.
- Reaktionuoli kuvaa reaktion suuntaa, nuolen päällä voidaan kertoa reaktio-olosuhteista. Esim. lämpötila, happamuus, katalyytti, paine
- Reaktiossa ei voi hävitä alkuaineita!
- Reaktioyhtälön molemmilla puolilla sähkövarausten summan oltava yhtä suuri
- Ainemäärät ilmoitetaan pienimmillä mahdollisilla KOKONAISLUVUILLA
- Tarvittaessa ilmoitetaan aineiden olomuodot
  - g (gas) = kaasu
  - s (solid) = kiinteä
  - l (liquid) = neste
  - aq (aqueous) = vesiliuos
- Reaktioyhtälöitä voidaan käsitellä "yhtälöiden tapaan"(kertoa ja jakaa puolittain, supistaa puolittain).

Teht. 4.

2.1.1. *REAKTIOYHTÄLÖN TASAPAINOITTAMINEN.*

Esimerkki 2.1. Teht. 6 a) Tasapainota:

$$SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$$

Päätellään, kertoimet, kun tiedetään että alkuaineita ei voi hävitä.

- Molemmilla puolilla on 1 rikki atomi. ok!
- Tuotteiden puolella on kolme happiatomia, joten asettamalla happimolekyylin O_2 eteen kerron 1/2, on molemmilla puolilla kolme happiatomia.

$$SO_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$$

Koska reaktioyhtälössä käytetään kertoimina vain kokonaislukuja, kerrotaan yhtälön molemmilla puolilla kahdella

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$$

Esimerkki 2.2. Teht. 7a) Tasapainota

$$Fe_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow Fe(s) + CO_2(g)$$

Merkitään kysyttyjä kertoimia a, b, c ja d.

$$aFe_2O_3(s) + bCO(g) \rightarrow cFe(s) + dCO_2(g)$$

Kutakin alkuainetta on oltava molemmilla puolilla yhtä paljon.
Muodostetaan yhtälö kullekin alkuaineelle

$$\begin{cases} Fe: 2a = c \\ O: 3a + b = 2d \\ C: b = d \end{cases}$$

Kolme yhtälöä ja neljä tuntemanta! Valitaan a=1 ja ratkaistaan muut kertoimet.
Ratkaistaan yhtälöryhmä: sijoitetaan kolmas yhtälö toiseen

$$\begin{cases} 2 = c \\ 3 + d = 2d \\ b = d \end{cases}$$

Toisesta yhtälöstä saadaan d=3 ja siten kolmannen yhtälön mukaan b=3.
Nyt a=1, b=3, c=2 ja d=3
Tasapainotettu reaktioyhtälö on

$$Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$$

Teht. 6b ja 7b.

2.2. **Reaktioyhtälö reseptinä.**

- Oletukset:
  - Kaavat vastaavat tarkasti yhdisteiden koostumuksia.
  - Reaktio tapahtuu täydellisesti loppuun asti.
- Muista!
$$n = \frac{m}{M},$$
missä m=massa, M=moolimassa ja n=ainemäärä.
Liuoksille pätee
$$c = \frac{n}{V},$$
missä n=ainemäärä, c=konsentraatio, V=liuoksen tilavuus
- Laskuissa:
  (1) Kirjoita ja tasapainota reaktioyhtälö.
  (2) Laske ilmoitettujen aineiden ainemäärät.
  (3) Päättele reaktioyhtälön kertoimien avulla kysytyn aineen ainemäärä.
  (4) Laske kysytyn aineen määrä halutussa yksikössä.

Esimerkki 2.3. Yhteyttävä kasvi muodostaa vedestä ja hiilidioksidista fotosynteesireaktion avulla glukoosia ja happikaasua. Kuinka monta grammaa glukoosia syntyy 100,0 g:sta hiilidioksidia?

Teht. 11, 12, 17, 19.

2.3. **Reaktion rajoittava tekijä.**

- Kun kaksi ainetta reagoi ja ilmoitetaan molempien reagoivien aineiden määrät (eikä erikseen mainita, että toista ainetta on ylimäärin) on selvitettävä kumpi lähtöaineista loppuu ensin.
- Ensin loppuvaa ainetta kutsutaan **reaktiota rajoittavaksi tekijäksi**
- Syntyvät reaktiotuotteet lasketaan rajoittavan tekijän ainemäärän perusteella.

Esimerkki 2.4. t.23
Bariumkloridin ja rauta(III)sulfaatin $Fe_2(SO_4)_3$ reaktiossa syntyy veteen liukenematonta valkoista sakkaa, joka on bariumsulfaattia. Laske syntyvän bariumsulfaatin massa, kun reaktioon käytetään 100,0 g bariumkloridia ja 50,0 g rautasulfaattia?

Ratkaisu

$$3BaCl_2(aq) + Fe_2(SO_4)_3(aq) \rightarrow 3BaSO_4(s) + 2FeCl_3(aq)$$

- Lasketaan lähtöaineiden ainemäärät.

$$n(BaCl_2) = \frac{m}{M(BaCl_2)} = \frac{100,0g}{(137,33 + 2 \cdot 35,45)g/mol} = 0,4802mol$$

$$n(Fe_2(SO_4)_3) = \frac{m}{M(Fe_2(SO_4)_3)} = \frac{50,0g}{(2 \cdot 55,85 + 3 \cdot 32,07 + 12 \cdot 16,00)g/mol} = 0,1250mol$$

Selvitetään rajoittava tekijä

Yksi mooli rauta(III)sulfaattia kuluttaa kolme moolia bariumkloridia, joten 0,1250 mol rauta(III)sulfaattia kuluttaa $3 \cdot 0,1250mol = 0,3750mol$ bariumkloridia. Bariumkloridia oli käytössä 0,4802...mol eli se riittää.

Vastaavasti yksi mooli bariumkloridia kuluttaa 1/3 moolia rauta(III)sulfaattia, joten 0,4802 mol bariumkloridia kuluttaa $1/3 \cdot 0,4802$ mol = 0,1600 mol rauta(III)sulfaattia. Rauta(III)sulfaattia oli käytettävissä vain 0,125...mol, joten se ei riitä.

Rauta(III)sulfaatti on reaktion rajoittava tekijä, se loppuu ensin. Lasketaan syntyvän bariumsulfaatin massa, rauta(III)sulfaatin ainemäärän mukaan.

Bariumsulfaattia syntyy:

$n(BaSO_4) = 3 \cdot 0,1250mol$

$m(BaSO_4) = n(BaSO_4) \cdot M(BaSO_4) = 3 \cdot 0,1250mol \cdot (137,33 + 32,07 + 4 \cdot 16,0)g/mol = 87,5g$

Teht. 24,25

2.4. **Reaktion saanto.**

- Käytännössä reaktioissa kaikki reagoivat lähtöaineet eivät muutu reaktiotuotteiksi.
- Todellisen saannon ja teoreettisen saannon suhdetta kutsutaan **synteesin saantoprosentiksi**.

$$saantoprosentti = \frac{todellinensaanto}{teoreettinensaanto} \cdot 100$$

Esimerkki 2.5. t. 28
Suihkumoottorin turbiinin lavat voidaan jäykistää piinitridillä Si_3N_4. Sitä voidaan valmistaa seuraavalla reaktiolla:

$$Si(s) + N_2(g) \rightarrow Si_3N_4(s)$$

a) Tasapainota reaktioyhtälö.
b) Laske synteesin teoreettinen saanto, kun 4,00 g piitä ja 3,00 g typpikaasua reagoi.
c) Mikä on synteesin saantoprosentti, kun tuotetta saatiin 4,92 g?

Ratkaisu a) Päättelemällä saadaan helposti

$$3Si(s) + 2N_2(g) \rightarrow Si_3N_4(s)$$

b) Lasketaan reagoivien aineiden ainemäärät ja selvitetään kumpi on reaktiota rajoittava tekijä.

- $m(Si) = 4,00g$,
- $n(Si) = \frac{m}{M} = \frac{4,00g}{28,09g/mol} = 0,1423mol$
- $m(N_2) = 3,00g$
- $n(N_2) = \frac{m}{M} = \frac{3,00g}{2 \cdot 14,01g/mol} = 0,1070mol$

Reaktioyhtälön mukaan 0,1423...mol piitä, kuluttaa $2/3 \cdot$ 0,1423mol= 0,0949mol typpeä. Typpeä on käytössä 0,1070...mol, joten typpi riittää.

Kun 0,1070...mol typpeä reagoi, tarvitaan $3/2 \cdot$ 0,1070 mol= 0,1605 mol piitä. Piitä on käytettävissä vain 0,1423...mol, joten pii on reaktiota rajoittava tekijä.

Lasketaan piinitridin teoreettinen saanto, kun 0,1423...mol piitä reagoi typen kanssa.

$n(Si_3N_4) = (1/3) \cdot n(Si) = (1/3) \cdot 0,1423mol = 0,0474mol$
$m(Si_3N_4) = n \cdot M = 0,0474mol \cdot (3 \cdot 28,09 + 4 \cdot 14,01)g/mol = 6,660g \approx 6,66g$

c)

$$\frac{4,92g}{6,66g} \cdot 100 = 73,873... \approx 73,9$$

Teht. 26

2.5. **Rinnakkaiset reaktiot.**

- Kun reaktioseoksessa tapahtuu yhtäaikaisesti useampia reaktiota, kirjoitetaan kaikki tapahtuvat reaktioyhtälöt erikseen ja suoritetaan laskut myös erikseen.

Esimerkki 2.6. t.29
Puutarhan kalkitukseen voidaan käyttää dolomiittikalkkia, joka on kalsiumkarbonaatin ja magnesiumkarbonaatin seos. Kuumennuksessa kumpikin karbonaatti hajoaa vastaavaksi oksidiksi.
a) Laadi reaktioyhtälöt.
b) Kun 0,876 g dolomiittikalkkia kuumennettiin, saatiin jäännös, jonka massa oli 0,477 g. Kuinka monta massaprosenttia magnesiumkarbonaattia dolomiittikalkki sisälsi? (yo k 2003)

a)

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$
$$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$$

b)

$$m(CaCO_3) + m(MgCO_3) = 0,876g$$
$$m(CaO) + m(MgO) = 0,477g$$

- $M(CaCO_3) = (40,08 + 12,01 + 3 \cdot 16,00)g/mol = 100,09g/mol$
- $M(MgCO_3) = (24,31 + 12,01 + 3 \cdot 16,00)g/mol = 84,32g/mol$
- $M(CaO) = (40,08 + 16,00)g/mol = 56,08g/mol$
- $M(MgO) = (24,31 + 16,00)g/mol = 40,31g/mol$

Merkitään $m(CaCO_3) = x$. Tällöin $m(MgCO_3) = 0.876 - x$

Reaktioyhtälöiden perusteella:

$n(CaO) = n(CaCO_3)$ ja $n(MgO) = n(MgCO_3)$

$n(CaO) = n(CaCO_3) = \frac{x}{100,09}mol$ ja $n(MgO) = n(MgCO_3) = \frac{0,876-x}{84,32}mol$

$m(CaO) + m(MgO) = 0,477g$

$n(CaO) \cdot M(CaO) + n(MgO) \cdot M(MgO) = 0,477g$

$\frac{x}{100,09}mol \cdot 56,08g/mol + \frac{0,876-x}{84,32}mol \cdot 40,31g/mol = 0,477g$

$0,477g \cdot 100,09 \cdot 84,32 = 84,32 \cdot x \cdot 56,08g + 100,09 \cdot (0,876 - x) \cdot 40,31g$

josta $x = 0,7079g = m(CaCO_3) = 0,71g$ Tällöin magnesiumkarbonaatin massa on $0,876 - 0,7079... = 0,168..g$
Dolomiittikalkki sisälsi siis magnesiumkarbonaattia

$$\frac{0,168g}{0,876g} \cdot 100\% \approx 19,2\%$$

2.6. **Reaktiosarjat.**

- Usein tuote syntyy useamman reaktion tuloksena.
- Tällaisissa laskuissa voi päätellä tuotteen syntymiseen tarvittavan lähtöaineen ainemäärän vaiheittain reaktioyhtälön kertoimien avulla ja laskea sitten tarvittavan lähtöaineen massan.
- Toinen tapa on kertoa reaktioyhtälöitä sopivasti, jolloin osa välituotteista saadaan supistumaan kokonaisreaktiosta pois.

Esimerkki 2.7. t. 30

Teht. 31

3. Reaktiotyyppejä ja mekanismeja

Tarkastelemme tässä luvussa tyypillisimpiä reaktiotyyppejä ja niiden mekanismeja eli tutkimme miten reaktiot tapahtuvat atomi ja elektronitasolla.

Tutustumme seuraaviin reaktiotyyppeihin:

- Protonin siirtoreaktiot (esim. happo ja emäsreaktiot)
- Substituutio- eli korvautumisreaktiot (joku molekyylin reaktiivinen ryhmä korvautuu toisella ryhmällä)
- Additio- ja eliminaatioreaktioreaktiot (molekyylin kaksoissidos aukeaa ja vapautuneisiin sidospaikkoihin liittyy kaksi uutta ryhmää tai molekyylistä lähtee kaksi atomia/ryhmää ja molekyyliin muodostuu kaksoissidos)
- Kondensaatioreaktiot(kahden yhdistyvän molekyylin välistä lohkeaa pieni molekyyli Esim. Happo+alkoholi-> esteri+ vesi)
- Hapetus ja pelkistymisreaktiot (esim. alkoholi hapettuu karboksyylihapoksi)

3.1. **Kertausta.**

- Reaktio tapahtuu, kun molekyylit (tai atomit) törmäävät toisiinsa riittävällä nopeudella ja sopivassa kulmassa.

- Kovalenttinen sidos: Elektronipari (kaksi elektronia) muodostaa kovalenttisen sidoksen, jota merkitään sidosviivalla

- Kaksoissidos : kahden elektroniparin muodostama sidos

- Kolmoissidos : kolmen elektroniparin muodostama sidos

- Atomin elektronit, jotka eivät osallistu reaktioon muodostavat vapaita elektronipareja. Esim $\ddot{N}H_3$

- Kun toisen jakson alkuaineiden atomeista lähtee vain yksinkertaisia sidoksia (σ-sidoksia), muodostuvat molekyylit ovat tetraedrisesti sitoutuneita eli sp3-hybridisoituneita.

  http://www.uku.fi/Γ$tanevala/KPF2/www/1-7-hybridisaatio.htmJosatomistalhteekak$
  sidos ja p-sidos), muodostuva molekyyli on tasomainen eli sp2 -hybridisoitunut.

  http://www.uku.fi/Γ$tanevala/KPF2/www/1-9-sp2-sidos-eteeni.htm$

- Jos atomista lähtee kolmoissidos (σ-sidos ja kaksi p-sidosta), muodostuva molekyyli on lineaarinen eli sp-hybridisoitunut.

  http://www.uku.fi/Γ$tanevala/KPF2/www/1-10-sp-orbitaali-etyyni.htm$

3.2. **Funktionaaliset ryhmät.**

- Funktionaalinen ryhmä= Orgaanisen yhdisteen molekyylin kohta, jossa tai jonka läheisyydessä kemiallinen reaktio tapahtuu.

- Funktionaalinen ryhmä määrää orgaanisen yhdisteen kemialliset ominaisuudet riippumatta yhdisteen muusta rakenteesta.

- Funktionaalinen ryhmä on usein elektronirikas (esim. elektronipari) tai elektroniköyhäkohta (esim. positiivinen osittaisvaraus).

- Funktionaalisten ryhmien luettelo löytyy kirjan takakannesta.

Esimerkki 3.1. teht. 32

3.3. **Protoninsiirtoreaktiot.**

- Happo ja emäs reaktioita, joissa H^+-ioni siirtyy molekyylistä toiseen.
- Happo on protonin luovuttaja ja emäs protonin vastaanottaja.

Reaktiomekanismi:

- Merkinnät: kts. kirja s. 44.

(1) Piirrä molekyylien viivamallit ja kaikki vapaat elektronit näkyviin, siten että reagoivat kohdat ovat sopivasti toistensa lähellä.
(2) Kuvaa kaarinuolilla miten elektronit siirtyvät.
(3) Piirrä syntyvä reaktiotuotteet.

- Huom! Laske syntyvien reaktiotuotteiden varaukset.

Esimerkki 3.2. 34,37

3.4. **Substituutio- eli korvautumisreaktiot.**

- Substituutioreaktiossa jokin molekyylin atomi ja tai atomiryhmä korvautuu uudella atomilla tai atomiryhmällä.

3.4.1. *Alkyyliryhmät, amiinit ja ammoniumionit.*

- Alkyyliryhmät
  - CH_3- =metyyliryhmä
  - CH_3CH_2- =etyyliryhmä
  - $CH_3CH_2CH_2-$ =propyyliryhmä
- Amiinit
  - primäärinen Esim. $CH_3 - \ddot{N}H_2$
  - sekundäärinen Esim. $(CH_3)_2 - \ddot{N}H$
  - tertiäärinen Esim. $(CH_3)_3 - \ddot{N}$
- Ammoniumionit
  - primäärinen Esim. $CH_3 - NH_3^+$
  - sekundäärinen Esim. $(CH_3)_2 - NH_2^+$
  - tertiäärinen Esim. $(CH_3)_3 - NH^+$

- Ammoniakin substituutioreaktio eli **alkylointi**
  - Alkyloinnissa ammoniakki reagoi alkyylihalogeenin kanssa.
  - Ensimmäisessä vaiheessa syntyy primäärinen metyyliammonium-ioni ja halogeeni-ioni.
  - Esim ammoniakki + metyylikloridi

$$NH_3 + CH_3Cl \rightarrow CH_3NH_3^+ + Cl^-$$

  - Jos muodostuvaa metyyliammonium-ionia käsitellään emäksellä NaOH, muodostuu primäärinen alkyyliamiini. Tässä metyyliamiini.
  - Muodostuvan amiinin typellä on jälleen vapaa elektronipari, joka voi reagoida alkyylihalidin kanssa. Tällöin muodostuu sekundäärinen ammoniumalkyyli-ioni.
  - Toistamalla emäskäsittely, saadaan vielä muodostumaan sekundäärinen amiini (dimetyyliamiini).

  - Toistamalla vielä kerran reaktio kloorimetaanin kanssa ja emäskäsittely, syntyy tertiäärinen trimetyyliamiini.

- **Alkoholin syntetisointi halogeeniyhdisteestä**:
  - alkyylihalidi+ Emäs $\rightarrow$ alkoholi +suola
    $$CH_3CH_2Cl + NaOH \rightarrow CH_3CH_2OH + NaCl$$
- **Alkyylihalidin valmistus**
  - Alkoholi + happo $\rightarrow$ Alkyylihalidi + vesi
    $$CH_3CH_2OH + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl + H_2O$$

Nimistö selvennystä!

- Alkyylihalidi eli halogeenialkaani on hiilivetyketju, jossa yksi vety on korvautunut halogeenilla (Cl, F, I, Br)
- Nimeäminen: esim. $CH_3CH_2CH_2Cl$ on 1-klooripropaani (tavallisempi) tai propyylikloridi (harvinaisempi)
- Halogeenin paikka ilmaistaan numerolla, jos sekaannus on mahdollista
- Halogeenien määrä voidaan ilmaista etuliitteellä esim. $CH_2ClCH_2CH_2Cl$ on 1,3-dikooripropaani

Hiilivetyjen substituutioreaktiot

- **Halogenoitujen hiilivetyjen valmistus**
  - Hiilivedyissä ei funktionaalistaryhmää
  - Korkeassa paineessa ja lämpötilassa hiilivetyjen yksi tai useampi vety voi korvautua halogeenilla.

- **Aromaattisen bentseeni renkaan korvautumisreaktiot**:
  -
  - Aromaattinen rengas on pysyvä, mutta reaktiivinen
  - Aromaattisen renkaan vety voidaan korvata
    - halogeenilla (Cl, Br, I, F)

    - Alkyyliryhmällä (reaktio tavallaan myös additioreaktio, koska kaksoissidos aukeaa ja muodostuu kaksi uutta yksinkertaista sidosta)

    - Nitroryhmällä (rikkihapon ja typpihapon seos)

Esimerkki 3.3. Teht. 38, 40, 41 (alkylointi) Teht. (43), 44, 46 (hiilivetyjen substituutio)

3.5. **Additioreaktioita.**

- Additioreaktiot ovat tyypillisiä reaktiivisille aldehydeille ja ketoneille.
- Aldehydien ja ketonien reaktiivisuuden aiheuttaa C=O- sidoksen poolisuus. Elektronegatiivinen happi vetää elektroneja hiileltä ja hiilelle syntyy osittainen positiivinen varaus.
- Jos muodostuva tuote on pysyvä, hyökkäävät elektronirikkaat yhdisteet mielellään hiiliatomiin.
- Vedyn additio karbonyyliryhmään eli pelkistysreaktiot
  - Aldehydi+ pelkistin → primäärinen alkoholi

  - Ketoni+ pelkistin → sekundäärinen alkoholi

Esimerkki 3.4. teht. 51

- Hyvä pelkistin on $NaBH_4$ eli natriumboorihydraatti, koska boorin ja vedyn välinen sidos katkeaa helposti.

  Esimerkki 3.5. Teht. 48, 49

3.6. C=C- sidosten reaktiot.

- Hiili-hiili-kaksoissidos on elektronirikas ja reaktiivinen.
- Kun kaksoissidos aukeaa syntyy kaksi uutta sidospaikkaa.
- Vapautuviin sidospaikkoihin liittyy yleensä
  - vetyä $H_2 \xrightarrow{\text{Pd tai Ni}}$ alkaani
  - halogeenia $(Cl_2, F_2, Br_2 ja I_2) \rightarrow$ dihalogenoitu alkaani
  - vetyhalogenidia $(HCl, HF \ldots) \rightarrow$ monohalogenoitu alkaani
  - vettä $\rightarrow$ alkoholi
  - alkoholia $\xrightarrow{\text{happo}}$ eetteri

  Esimerkki 3.6. teht. 53

- **Markovnikovin sääntö:** Vedyn ja halogenidien liittyessä avautuvaan $C = C$-kaksoissidokseen, liittyy vety aina siihen hiilen, jossa on jo ennestään enemmän vetyä!

  Esimerkki 3.7. teht. 55. a-c, 56

- Käytännön sovellus: Hydraus eli vedytys.
  - Pehmeitä kasvirasvoja kovetetaan hydraamalla kasvirasvoissa esiintyviä tyydyttymättömiä rasvahappoja
  - kaksoissidokset muuttuvat yksöissidoksiksi ja syntyy kovia tyydyttymättömiä rasvoja.

Eliminaatioreaktiot

- Eliminaatio reaktiossa hiiliyhdisteestä lohkeaa pois jokin pieni yhdiste (vesi, vetyhalogeeni) ja muodostuu uusi kaksoissidos **-C = C-**.

- Esim. 2-propanolista muodostuu happamissa olosuhteissa kuumennettaessa propeenia ja vettä

- Esim. kloorisykloheksseenistä muodostuu emäksisissä olosuhteissa sykloheksseeniä, vettä ja suolaa ($NaCl$).

Esimerkki 3.8. 58

3.7. **Kondensaatio ja hydrolyysireaktiot.**

- Kondensaatioreaktiossa kaksi molekyyliä yhdistyy ja samalla niiden välistä lohkeaa jokin pieni molekyyli (usein vesi)

Eetterin muodostuminen

- Kahden pienimolekyylisen alkoholin yhdistyessä syntyy eetteriä ja vettä
- Esim.

$$\text{etanoli} + \text{etanoli} \xrightarrow[125°C]{H_2SO_4} \text{dietyylieetteri} + \text{vesi}$$

- Jos olosuhteet on liian kuumat tapahtuu eliminaatio

$$\text{etanoli} \xrightarrow[180°C]{H_2SO_4} \text{eteeni} + \text{vesi}$$

Esteröityminen

- alkoholi + karboksyylihappo $\xrightarrow{H_2SO_4}$ esteri+ vesi
- Esim. etanoli+propaanihappo $\xrightarrow{H_2SO_4}$ propaanihapon etyyliesteri +vesi

Esimerkki 3.9. 62

Amidien muodostuminen

- karboksyylihappon reagoidessa sekundäärisen tai primäärisen amiinin kanssa muodostuu kuumennettaessa amidia ja vettä
- Esim.

$$\text{etaanihappo} + NH(CH_3)_2 \rightarrow \text{etanaatti} + NH_2(CH_3)_2^+ \xrightarrow{kuumennus} \text{amidi} + \text{vesi}$$

Esimerkki 3.10. 65

Esterien hydrolyysi

- Esterien hydrolyysi on esteröitymisen käänteisreaktio, jossa esteri hajoaa karbonaatti-ioniksi ja alkoholiksi.

- Hydrolyysi tapahtuu nopeiten emäksisessä natriumhydroksidin vesiliuoksessa.

  etaanihapon etyyliesteri + NaOH $\rightarrow$ etanaatti eli asetaati + etanoli

- Saippuan valmistuksessa pitkäketjuiset rasvahapot (esterit) erotetaan glyserolista emäs hydrolyysillä, jolloin saadaan erotettua saippuan raaka-ainetta: rasvahappojen natriumsuoloja.

3.8. **Hapetus ja pelkistysreaktiot.**

- Hiiliyhdiste hapettuu, kun sen happiatomien lukumäärä kasvaa tai vetyatomien lukumäärä vähenee.

- Hiiliyhdiste pelkistyy, kun sen happiatomien lukumäärä vähenee tai vetyatomien lukumäärä kasvaa.

- Hapettimia:
  - Happi O_2 ja mangaanioksidi MnO_2

  - Voimakkaammat kaliummangaanioksidi $KMnO_4$ ja kaliumdikromaatti $K_2Cr_2O_7$

- Primääriset alkoholit hapettuvat miedolla hapettimella aldehydiksi ja vahvemmalla hapettimella edelleen karboksyylihapoksi.

- Esim. etanoli $\xrightarrow{O_2}$ etanaali $\xrightarrow{KMnO_4}$ etaanihappo

- Sekundääriset alkoholit hapettuvat jo miedolla hapettimella ketoneiksi

- Jos hapetettavassa yhdisteessä on mukana bentseenirengas hapetukseen käytetään mangaanioksidia.

- Pelkistimiä ovat
  - Miedot natriumboorihydridi Na_BH_4 ja vety H_2 katalyytin läsnäollessa
  - Vahvempi litiumalumiinihydridi $LiAlH_4$
- Aldehydit ja ketonit pelkistyvät primäärisiksi ja sekudäärisiksi alkoholeiksi meidoilla pelkistimillä
- Vahvemmilla pelkistimillä karboksyylihapot pelkistyvät alkoholeisi
- Myös esteriryhmä voidaan hajottaa kahdeksi alkoholiksi vahvalla pelkistimellä

Esimerkki 3.11. 68,69

4. Kaasut

4.1. **Palaminen.**

- Palaminen on hapettumis- ja pelkistymisreaktio.
- Hapettimena happi O_2 ja pelkistimenä esim. hiilivety tai metalli.
- Hiilvedyt hyviä hapettimia, koska ne muodostavat hapenkanssa vahvoja C=O-sidoksia ja lisäksi OH-sidoksia

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(g)$$

- Palaessa syntyy kaasuja, joiden avulla saadaan aikaan liike-energiaa (esim. Sähkövoimala ja auton moottori)

4.2. Kaasut.

- Ideaalikaasun ominaisuudet:
  - rakenneosaset pistemäisiä
  - törmäykset täysin kimmoisia
  - rakenneosasten välillä ei vuorovaikutuksia
- Kaasun ominaisuuksia
  - Paine: Aiheutuu kaasumolekyylien törmäyksistä asitian seinämiin. Yksikkö pascal $Pa = \frac{N}{m^2} = \frac{kg}{m \cdot s^2}$. Normaali ilmanpaine 101,325kPa
  - Tilavuus: Kaasu täyttää koko käytettävissään olevan tilan.
  - Lämpötila: Laskuissa lämopötilan yksikkönä käytetään Kelvineitä.
    - $T(K) = t(°C) - 273,15$
    - $t(°C) = T(K) + 273,15$

    .
- Avogadron laki: Samoissa tilavuuksissa on sama määrä kaasumoolekyyljä, kun paine ja lämpötila ovat vakioita.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2}, \text{ kun } p \text{ ja } T \text{ vakioita.}$$

- Yleinen kaasujen tilanyhtälö

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

- $R = 8,3145 \frac{J}{mol \cdot K}$
- **NTP**- olosuhteet eli normaaliolosuhteet: Lämpötila $T_0 = 273,15K = 0°C$, paine $p_0 = 101.325kPa$

Esimerkki 4.1. 84

Esimerkki 4.2. Kaasun moolimassa 87. 88.

Esimerkki 4.3. Kaasun tiheys 89.

Esimerkki 4.4. Kaasut ja stoikiometria 93. 95.

Esimerkki 4.5. Palaminen 99.

- Kaikissa kemiallisissa reaktioissa tapahtuu energiamuutoksia kun vanhan sidokset katkeaa ja uusia muodostuu.
- Kemiallinen energia on aineiden sidoksiin varastoitunutta energiaa.
- Eksoterminen reaktio=lämpöä vapauttava reaktioa
  - Uusien sidosten muodostamisessa vapautuu vähemmän energiaa, kuin vanhojen sidosten katkaisemisessa kuluu.
  - Esimerkiksi palamisreaktiot ja lämpövapauttavat prosessit: tiivistyminen, jähmettyminen.
- Endoterminen reaktio=lämpöä sitova reaktio
  - Uusien sidosten muodostamisessa vapautuu enemmän energiaa, kuin vanhojen sidosten katkaisemisessa kuluu.
  - Esim. yhteyttämisreaktio ja lämpöä sitovat prosessit: sulaminen, höyrystyminen

Kemiallista energiaa voidaan erilaisten reaktioiden kautta muuttaa mm. sähkö-, lämpö-, valo- ja liike-energiaksi.
Käänteisesti sähkö-, säteily-/valo- ja lämpöenergiaa voidaan muuttaa kemialliseksi energiaksi.

Esimerkki 5.1. 103, 104, 106

5.2. Aineen rakenneosien energiat.

- Aineen rakenneosasilla on
  - Aineen sidoksiin varastoitunutta potentiaalienergiaa eli kemiallista energiaa
    - Mitä enemmän sidoksiin on varastoitunut potentiaalienergiaa sitä heikompia ovat aineen sidokset
    - Eli mitä korkeammalla energiatilalla aine on sitä heikompia ovat sen sidokset.
  - lämpöliikkeestä aiheutunutta liike-energiaa.

Rakenneosien sidoksiin varastoitunut energia

- Jos reaktio on eksoterminen, ovat lähtöaineiden katkeavat sidokset heikompia (korkeammassa potentiaalissa) kuin reaktiotuotteiden muodostuvat sidokset.

- Endotermisessä reaktiossa lähtöaineiden sidokset ovat puolestaan vahvempia (matalammassa potentiaalissa) verrattun reaktiotuotteiden sidoksiin.

- Kun lähtöaineiden energiatilalta piirretään nuoli tuotteiden energia tilalle, kuvaa alaspän suuntautuva nuoli vapautuvaa energiaa ja ylöspäin suuntautuva nuoli sitoutuvaa energiaa.

- Jännittyneet sidokset ovat heikkoja, Esim rengasrakenteet. Rengasrakenteen purkautuessa vapautuu energiaa.

- Molekyylien erilaiset konformaatiot ovat erilaisia energioiltaan. Esim syklo-heksaanin venemuodolla on enemmän potentiaalienergiaa kuin tuolimuodolla, koska tuolimuodossa (vety)atomit ovat lähellä toisiaan.

Esimerkki 5.2. 108, 109

Rakenneosien lämpöliike

- Lämpötilan noustessa rakenneosien lämpöliike kasvaa.

- Kiinteässä tilassa rakenneosaset värähtelevät hilassa

- Nesteessä rakenneosaset ovat vuorovaikutuksessa keskenään, mutta pääsevät liikkumaan toistensa ohi

- Kaasussa rakenneosaset pääsevät liikkumaan vapaasti ja vuorovaikuttavat toisiisa vain törmäyksissä

- Nesteessä ja kaasussa rakenneosasilla on myös pyörimisenergiaa ja sidosten taipumisesta ja värähtelystä johtuvaa liike- ja potentiaalienergiaa.

Esimerkki 5.3. 110

5.3. **Reaktioentalpia.**

- Rektioentalpia eli entalpian muutos ΔH kertoo reaktiossa sitoutuvan tai vapautuvan lämpömäärän.
- Reatioentalpia on reaktiotuotteden ja lähtöaineiden entalpioiden erotus.

$$\Delta H = H(\text{reaktiotuotteet}) - H(\text{lähtöaineet})$$

- Esotermisessä reaktiossa lämpöä vapautuu ympäristöön ja $\Delta H < 0$.
- Endotermisessä reaktiossa lämpöä sitoutuu ympäristöstä ja $\Delta H > 0$.
- Entalpian muutoksia kuvataan energiakaavioilla.

Esimerkki 5.4. 112

Käänteisten prosessien entalpian muutokset

- Käänteisen prosessin entalpia on aina yhtä suuri, mutta vastakkaismerkkinen.
  - Veden höyrystymisentalpia $100°C$ on $+40,7kJ$ ja tiivistymisentalpia $-40,7kJ$.
- Vastaavasti jos reaktio on yhteen suuntaan eksoterminen ($\Delta H < 0$), on sen käänteisreaktion entalpia yhtäsuuri, mutta endoterminen ($\Delta H > 0$).

Mistä entalpian muutos ΔH riippuu?

- Lämpötilasta ja paineesta
  - ΔH° tarkoittaa, että entalpiamuutos on mittattu vertailu olosuhteissa (T=298,15 K, p=101,325kPa).
- Lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden määrästä
  - Yleensä ilmoitettu entalpian muutos vastaa reaktioyhtälön mukaisia ainemääriä.
- Lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden olomuodoista
  - Lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden olomuodot on ilmoitettava, sillä olomuodonmuutoksissa vapautuu tai sitoutuu lämpöä.

Esimerkki 5.5. 117,119

5.4. **Muodostumisentalpia.**

- Muodostumisentalpialla ΔH_f° tarkoitetaan reaktioentalpiaa, kun 1 mol ainetta syntyy perustilassa olevista alkuaineitaan.
- Esimerkiksi

$$1/2N_2(g) + 3/2H_2(g) \rightarrow NH_3(g) \quad \Delta H_f^\circ(NH_3) = -46,5kJ/mol$$

- Muodostumisentalpia on kJ/mol, joten reaktioyhtälö tasapainotetaan siten, että muodostuvaa ainetta on 1mol.
- Kaikkien alkuaineiden pysyvimmän muodolle $\Delta H_f^\circ = 0kJ/mol$
  - Esim. $\Delta H_f^\circ(N_2(g)) = 0kJ/mol$, $\Delta H_f^\circ(H_2(g)) = 0kJ/mol$, $\Delta H_f^\circ(C(grafiitti)) = 0kJ/mol$

Muodostumisentalpia ja yhdisteen pysyvyys

- Mitä pienempi muodostusmisentalpia yhdisteellä on, sitä pysyvämpi yhdiste on.
- Muodostumisentalpiat ovat vertailukelpoisia keskenään, vain jos yhdisteissä on jokin sama alkuaine. Esimerkiksi $\Delta H_f^\circ(SO_2)$ ja $\Delta H_f^\circ(CH_4)$ eivät ole vertailukelpoisia, mutta $\Delta H_f^\circ(CH_4)$ $\Delta H_f^\circ(H_2O)$ ovat.

Reaktioentalpian laskeminen muodostumisentalpioiden avulla

- Reaktioentalpia voidaan laskea, kun reagoivien aineiden ja tuotteiden muodostumisentalpiat tunnetaan

$$\Delta H^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{reaktiotuotteet}) - \sum n\Delta H_f^\circ(\text{lähtöaineet})$$

- n on kunkin aineen kerroin reaktioyhtälössä.

Esimerkki 5.6. 124, 128

5.5. **Sidosenergia.**

- Sidosenergia kuvaa kuinka paljon energiaa tarvitaan katkaisemaan 1 mol sidoksia.
- Sidosenergian vastaluku kertoo kuinka paljon energiaa vapautuu sidoksen muodostuessa.
- Mitä suurempi sidosenergia sitä vahvempi sidos.
- Polttoaineiden palamisessa muodostuvat reaktiotuotteet ovat pienimolekyylisiä ja sisältävät vahvoja sidoksia verrattuna lähtöaineisiin, siksi polttoprosesseissa vapautuu paljon energiaa.

Esimerkki 5.7. 130-132

5.6. **Reaktionopeus.**

- Reaktionopeus kuvaa kuinja nopeasti lähtöaineet muuttuva reaktiotuotteiksi.
- Määritelmän mukaan reaktionopeus mitataan lähtöaineen tai reaktiotuotteen konsentraation tai ainemäärän muutosnopeutena.
- Esimerkiksi reaktion

$$1N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

  reaktionopeutta voidaan mitata
  - typen häviämisnopeutena nopeus $= -\frac{\Delta n}{\Delta t} - \frac{\Delta[N_2]}{\Delta t}$
  - ammoniakin muodostumisnopeutena nopeus$=\frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$.
- Reaktionopeus riippuu siis aineesta, jonka suhteen nopeus lasketaan.
- Ammoniakkia muodostuu kaksi kertaa niin nopeuasti kuin typpeä häviää.
- Reaktioyhtälö muokataan muotoon, jossa ainetta, jonka suhteen nopeus ilmoitetaan, on 1mol. Ammoniakin muodostumisnopeus ilmoitetaan reaktioyhtälöllä

$$1/2N_2 + 3/2H_2 \rightarrow NH_3$$

Törmäysteoria

- Jotta reaktio voi tapahtua, on reagoivien aineiden rakenneosien törmättävä toisiinsa riittävällä nopeudella ja sopivassa kulmassa.
- Törmäykseen liittyvän energian on oltava suurempi kuin reaktion aktivoitumisenergia.

Siirtymätila

- on hetkellinen tila, jossa vanhat sidokset ovat juuri katkeamassa ja uuden sidokset muodostumassa. Siirtymätilan energia on reaktion energiakaavion korkein kohta, koska rakenneosaset ovat juuri törmänneet ja niillä on törmäyksestä vapautunutta energiaa.
- Siirtymätilasta aineet reagoivat tuotteiksi, jos niillä on riittävästi energiaa, tai palautuvat lähtöaineiksi.

Aktivoitumisenergia

- Lähtöaineiden ja siirtymätilan energioiden erotus on reaktion **aktivoitumisenergia**.
- Mitä korkeampi aktivoitumisenergia, sitä hitaammin reaktio tapahtuu.
- Voimakkaasti eksotermisen reaktion käänteisreaktiolla on suuri aktivoitumisenergia.

- Jos reaktio tapahtuu, sen nopeuteen vaikuttavat:
  - **Lämpötila**
    - Korkeammassa lämpötilassa reaktionopeus on suurempi, koska reaktion tapahtumisen kannalta riittävällä nopeudella liikkuvien rakenneosasten lukumäärä kasvaa.
  - **Lähtöaineiden hienojakoisuus**
    - Hienojakoisella aineella reaktionopeus on suurempi, koska reagoivaa pinta-alaa on enemmän.
  - **Lähtöaineiden konsentraatio**
    - Väkevämmässä liuoksessa reaktionopeus on suurempi, koska liuoksessa tapahtuu enmmän törmäyksiä rakenneosasten välillä.
  - **Katalyytti**
    - Katalyytillä voidaan vaikuttaa aktivoitumis energian suuruuteen.
    - Katalyytti ei kulu reaktiossa.
    - Homogeeninen katalyytti on samassa faasissa reagoivien aineiden kanssa
    - Heterogeeninen katalyyti on eri faasissa reagoivien aineiden kanssa
    - Entsyymit luonnon katalyyttejä.
    - Inhibiittorilla voidaan hidastaa reaktion etenemistä.