

HEMIJSKA KINETIKA

Hemijska kinetika – oblast fizičke hemije koja izučava brzine i mehanizme hemijskih reakcija.

- Mehanizam hemijske reakcije
- Brzina hemijske reakcije
- Konstanta brzine reakcije
- Molekularnost
- Red reakcije

1. Određivanje brzine hemijskih reakcija

2. Određivanje karakterističnih konstanti

3. Upoznavanje mehanizma procesa

4. Analiza procesa aktiviranja (uticaj temperature, svetlosti, katalizatora...)

VREME TRAJANJA NEKIH POJAVA U PRIRODI

<i>Pojava</i>	<i>Vreme (s)</i>
Jedna kalendarska godina	10^8
Period vibracije molekula	10^{-12}
Period otkucaja srca	1
Najbrži nuklearni proces	10^{-20}
Reakcija prelaza elektrona (najbrži atomski proces)	10^{-16}
Reakcija prenosa protona	10^{-14}
Najbrža reakcija enzima	10^{-8}
Hemijske reakcije	od 10^{-16} – 10^{12}

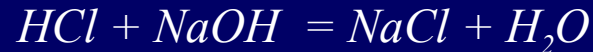
Reakcioni sistem: 1. Reaktanti

2. Produkti

3. Intermedijeri, tj. hemijske vrste koje nastaju i nestaju u toku reakcije

Hemijske vrste: stabilni molekuli, joni, radikali, kompleksi formirani na površini

Hemijska reakcija - proces u kom od reaktanata nastaju hemijski stabilne vrste.



Reaktanti

Produkti

1. Homogene hemijske reakcije

2. Heterogene hemijske reakcije

- Reakcije u gasovima
- Reakcije u rastvorima
- Reakcije u čvrstoj fazi
- Reakcije na granici faza

MEHANIZAM HEMIJSKE REAKCIJE

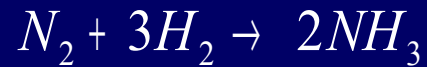
Mehanizam procesa (kinetička šema hemijskog procesa) – sveukupnost stupnjeva kojima se predstavlja hemijski proces.

Elementarna hemijska reakcija - reakcija u kojoj se u jednom stupnju od reaktanata dobijaju proizvodi reakcije.

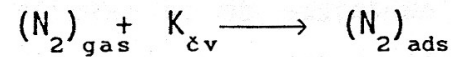
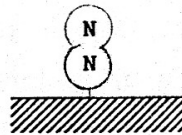
Složena hemijska reakcija - reakcija koja se odvija preko niz međustupnjeva u kojima se javljaju intermedijerne reakcione vrste.

Mehanizam hemijske reakcije - svi stupnjevi u jednoj složenoj hemijskoj reakciji.

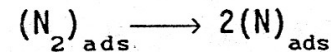
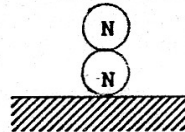
Primer: Mehanizam dobijanja amonijaka na katalizatoru (Fe)



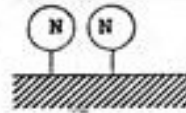
prvi stupanj



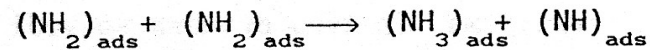
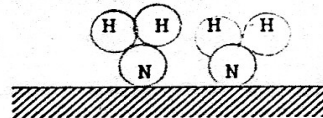
drugi stupanj



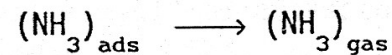
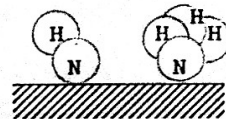
treći stupanj



četvrti stupanj



peti stupanj



BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Brzina hemijske reakcije - promena koncentracije neke od reagujućih vrsta (reaktanta ili produkta) u jedinici vremena.

$$v = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$

v - brzina hemijske reakcije

ν_i - stehiometrijski koeficijent vrste *i*

dc_i/dt - promena koncentracije vrste *i* sa vremenom

Znak “-” se odnosi na reaktante

Znak “+” se odnosi na proizvode hemijske reakcije

Primer

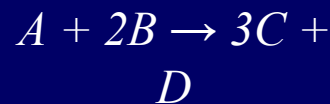


$$v_A = - \frac{d[A]}{dt} \quad \text{brzina reakcije u odnosu na reaktant A}$$

$$v_B = - \frac{d[B]}{dt} \quad \text{brzina reakcije u odnosu na reaktant B}$$

$$v_C = + \frac{d[C]}{dt} \quad \text{brzina reakcije u odnosu na proizvod C}$$

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = + \frac{d[C]}{dt}$$



$$v = \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

Primer: Napisati izraz za brzinu sledećih reakcija:



$$v = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$$



$$v = -\frac{d[Pb(NO_3)_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[KI]}{dt} = \frac{d[PbI_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[KNO_3]}{dt}$$



$$v = -\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[NaOH]}{dt} = \frac{d[Na_2SO_4]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt}$$



$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[Na]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[HCl]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NaCl]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt}$$

Primer: Napisati izraz za brzinu sledećih reakcija:



$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[AgCl]}{dt} = -\frac{d[Zn]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[Ag]}{dt} = \frac{d[ZnCl_2]}{dt}$$



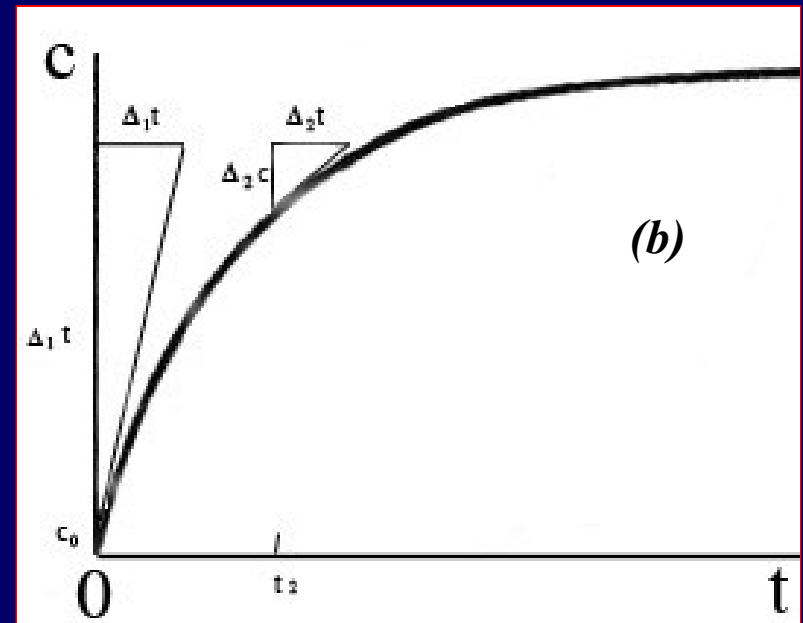
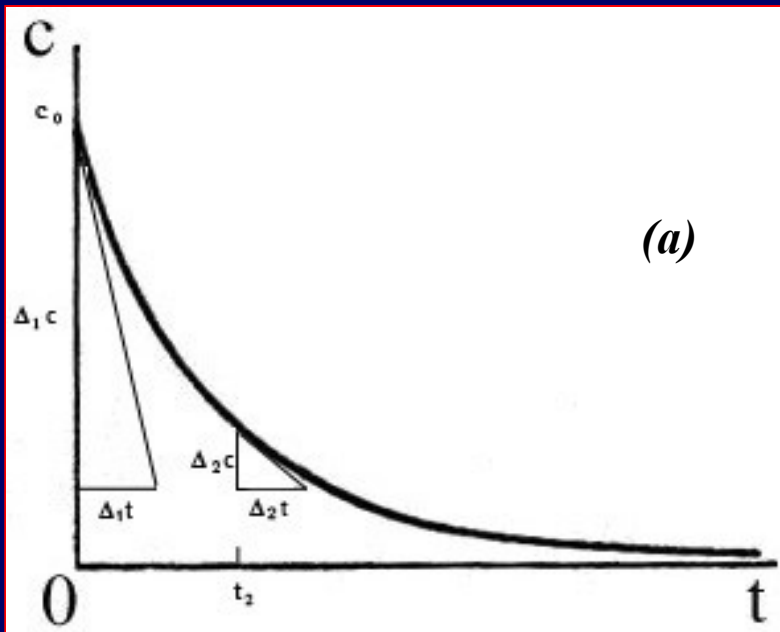
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[Hg]}{dt} = -\frac{d[PbCl_2]}{dt} = \frac{d[Pb]}{dt} = \frac{d[Hg_2Cl_2]}{dt}$$



$$v = -\frac{d[Zn]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[HCl]}{dt} = \frac{d[ZnCl_2]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt}$$

ODREĐIVANJE BRZINE HEMIJSKIH REAKCIJA

$v = dc/dt$ - nagib tangente u datoj tački na krivoj promene koncentracije reaktanata ili proizvoda sa vremenom



Promena koncentracije c reaktanata (a) i proizvoda (b) u funkciji vremena t

Merenje brzine hemijskih reakcija – određivanje promene koncentracije u toku vremena

Određivanje koncentracije:

1. Direktno: gravimetrijski, volumetrijski

2. Indirektno (merenjem fizičkih veličina koje su direktno proporcionalne koncentraciji): spektrofotometrijski, konduktometrijski, merenjem pritiska, polarimetrijski...

KONSTANTA BRZINE HEMIJSKE REAKCIJE

Zakon o dejstvu masa (Guldberg i Waage, 1865): *Brzina hemijske reakcije na konstantnoj temperaturi srazmerna je aktivnim masama reagujućih supstanci.*

Aktivne mase reagujućih supstanci - koncentracije reagujućih supstanci podignute na stepen broja molekula koji učestvuju u reakciji.

Koeficijent srazmernosti k – *koeficijent brzine (konstanta brzine hemijske reakcije)*

$$v = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = k \cdot c_i^n$$

v – brzina hemijske reakcije

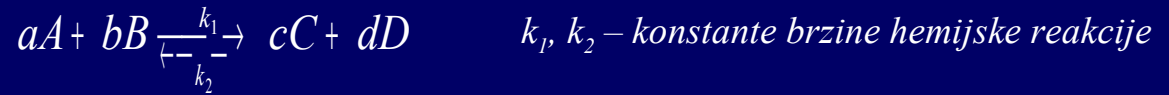
k – konstanta brzine hemijske reakcije

c_i – koncentracije vrste i

n – red hemijske reakcije

$$v = k \text{ za } c_i = 1$$

Konstanta brzine hemijske reakcije jednaka je brzini date reakcije pri jediničnim koncentracijama reagujućih vrsta.



$v_1 = k_1[A]^a[B]^b$ brzina nestajanja reaktanata A i B

$v_2 = k_2[C]^c[D]^d$ brzina nastajanja produkata C i D

Veza konstante brzine hemijske reakcije i konstante ravnoteže:

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

Konstanta ravnoteže, ne zavisi od koncentracije, ali zavisi od temperature.

Dimenzije konstante brzine hemijske reakcije:



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B][C]$$

$$k = \frac{\frac{-d[A]}{dt}}{[A][B][C]} \left[\frac{\frac{\text{mol dm}^{-3}}{\text{s}}}{(\text{mol dm}^{-3})^n} \right] = \frac{(\text{mol dm}^{-3})^{1-n}}{\text{s}} = (\text{mol dm}^{-3})^{1-n} \text{s}^{-1}$$

ZAVISNOST BRZINE I KONSTANTE BRZINE HEMIJSKE REAKCIJE OD TEMPERATURE

*Arenijusova
jednačina*

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

k – konstanta brzine hemijske reakcije

***E_a** - energija aktivacije, tj. najmanja energija koju sistem mora imati da bi reakcija počela*

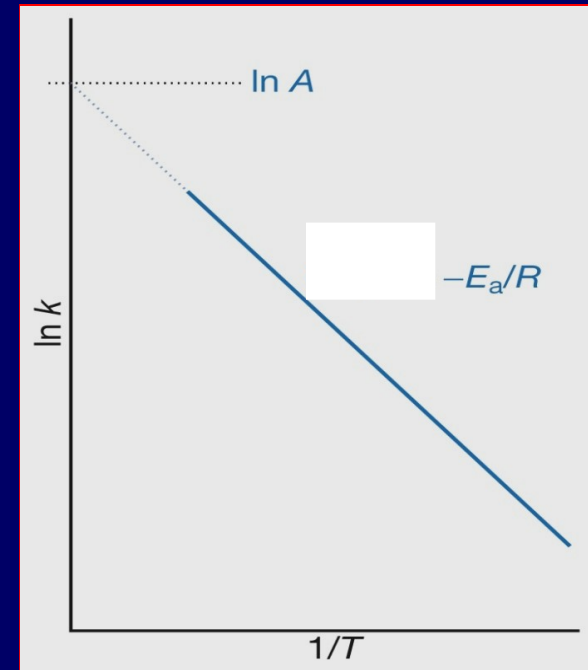
A - integraciona konstanta

e – iracionalna konstanta, $e \approx 2.718$

ln – prirodni logaritam, logaritam sa osnovom e

R – univerzalna gasna konstanta

T – temperatura



*Grafički prikaz zavisnosti
konstante brzine hemijske reakcije
od temperature*

Povećanje temperature za desetak stepeni ubrzava reakciju 2 – 4 puta.

MOLEKULARNOST I RED HEMIJSKIH REAKCIJA

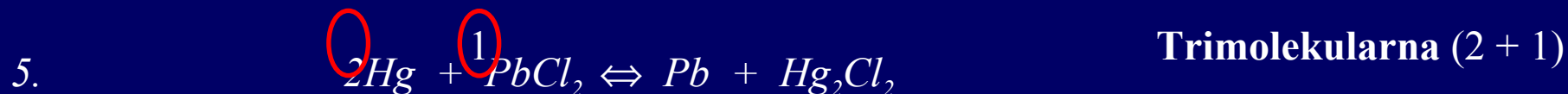
Molekularnost hemijske reakcije se definiše za elementarnu reakciju.

Molekularnost hemijske reakcije je broj molekula koji učestvuje u jednoj elementarnoj reakciji.

Reakcije su najčešće monomolekularne ili bimolekularne, retko trimolekularne.



Primer: Odrediti molekularnost sledećih reakcija



Red hemijske reakcije predstavlja zbir eksponenata nad koncentracijama u izrazu za brzinu hemijske reakcije.



Izraz za brzinu reakcije:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c$$

Red hemijske reakcije: $n = a + b + c$

Molekularnost \neq red reakcije

Molekularnost hemijske reakcije se određuje **teorijski**, dok se **red** hemijske reakcije određuje **eksperimentalno**.

Primer: Hemijske reakcije nultog, prvog, drugog, trećeg, n-tog reda



Izraz za brzinu reakcije: $-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1$

Red reakcije: $n = 1$ reakcija je prvog reda

* * * * *



Izraz za brzinu reakcije: $-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1 \cdot [B]^1$

Red reakcije: $n = 1 + 1 = 2$ reakcija je drugog reda



Izraz za brzinu reakcije: $-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$

Red reakcije: $n = 2$ reakcija je **drugog reda**

* * * * *



Izraz za brzinu reakcije: $v = k[NO]^2[O_2]$ (ekperimentalno određen)

Red reakcije: $n = 2 + 1 = 3$ reakcija je **trećeg reda**

* * * * *



Izraz za brzinu reakcije: $v = k[N_2O_5]$ (ekperimentalno određen)

Red reakcije: $n = 1$ reakcija je **prvog reda**

REAKCIJE PRVOG REDA



Izraz za brzinu reakcije prvog reda:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$d[A]/dt$ – promena koncentracije reaktanta A sa vremenom

$[A_0]$ – početna koncentracija reaktanta A

$[A]$ – koncentracija reaktanta A u trenutku t
 e – iracionalna konstanta

k – konstanta brzine hemijske reakcije

t – vreme

Jednačina prave:

$$\ln[A] = \ln[A_0] - kt$$

Integralni oblik kinetičke jednačine za brzinu reakcije prvog reda:

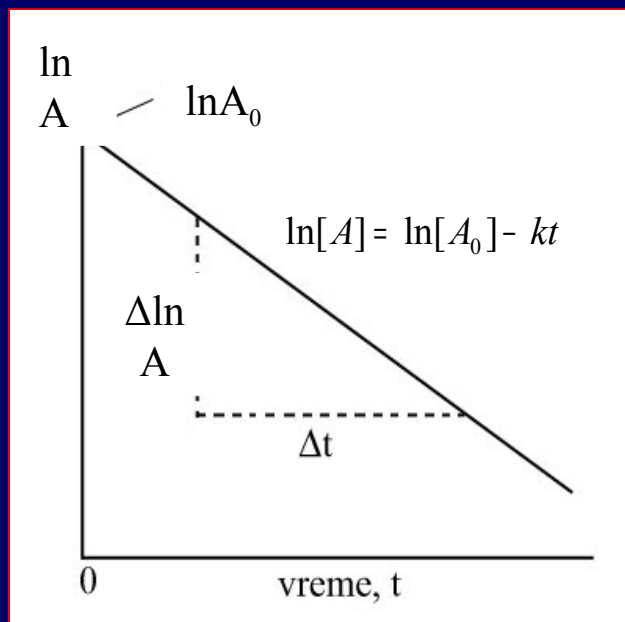
$$[A] = [A_0]e^{-kt}$$

Dimenzije konstante brzine reakcija prvog reda: $k [s^{-1}]$

Vreme polureakcije (ili **poluvreme reakcije**), $t_{1/2}$, je ono vreme za koje se koncentracija reagujuće supstance smanji na polovinu od početne vrednosti.

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

Vreme polureakcije za reakciju prvog reda ne zavisi od koncentracije.



REAKCIJE DRUGOG REDA



Izraz za brzinu reakcije drugog reda:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$



$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt$$

Vreme polureakcije:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A_0]}$$

Vreme polureakcije za reakciju drugog reda je obrtno proporcionalno početnoj koncentraciji.

REAKCIJE PSEUDO-REDA

Kada brzina reakcije zavisi od koncentracije više reaktanata, ako uslovi dozvoljavaju, izoluje se zavisnost brzine reakcije od samo jedne komponente pri čemu su ostale u velikom višku, pa brzina reakcije ne zavisi od promene njihovih koncentracija.

Primer svođenja na reakciju pseudo-prvog reda:



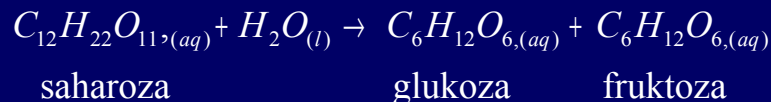
$$-\frac{dA}{dt} = k[A][B]$$

$$\text{za } [A]_0 \ll [B]_0 \Rightarrow -\frac{dA}{dt} = k[A][B] = k'[A] \quad k' = k[B]$$

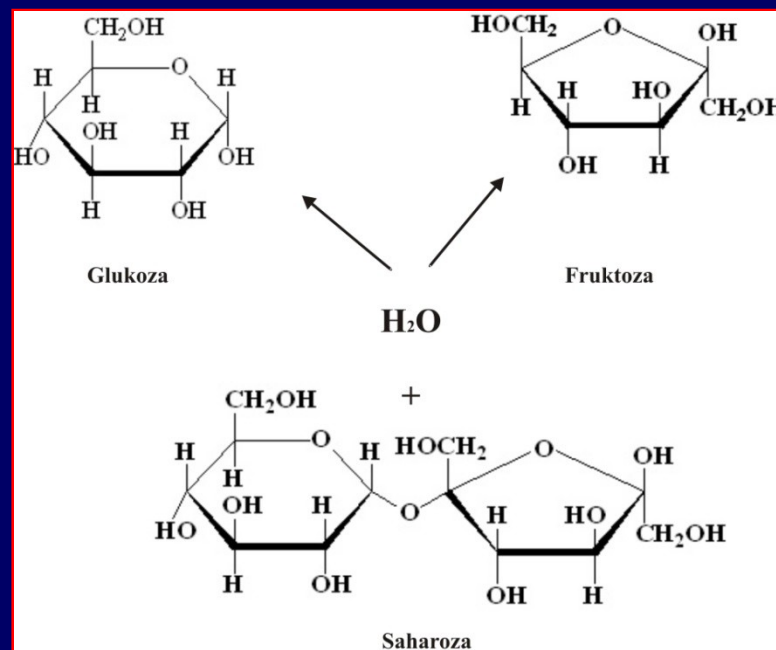
Svođenje na reakciju pseudo-prvog reda koristi se pri ispitivanju nepoznatih sistema, kao i za reakcije u kojima je rastvarač jedan od reaktanata.

Tipične pseudoreakcije su sve reakcije nultog reda.

Primer: Inverzija saharoze



$$v = -\frac{[C_{12}H_{22}O_{11}]}{dt} = k[C_{12}H_{22}O_{11}]$$



REAKCIJE NULTOG REDA

Brzina reakcije nultog reda ne menja se sa vremenom, konstantna je, dok koncentracija linearno opada sa vremenom.

Izraz za brzinu reakcije nultog reda:

$$-\frac{dA}{dt} = k$$

$$A = A_0 - kt$$

dA/dt – promena koncentracije vrste A sa vremenom, brzina hemijske reakcije

A – koncentracija vrste A u trenutku t

A_0 – početna koncentracija vrste A

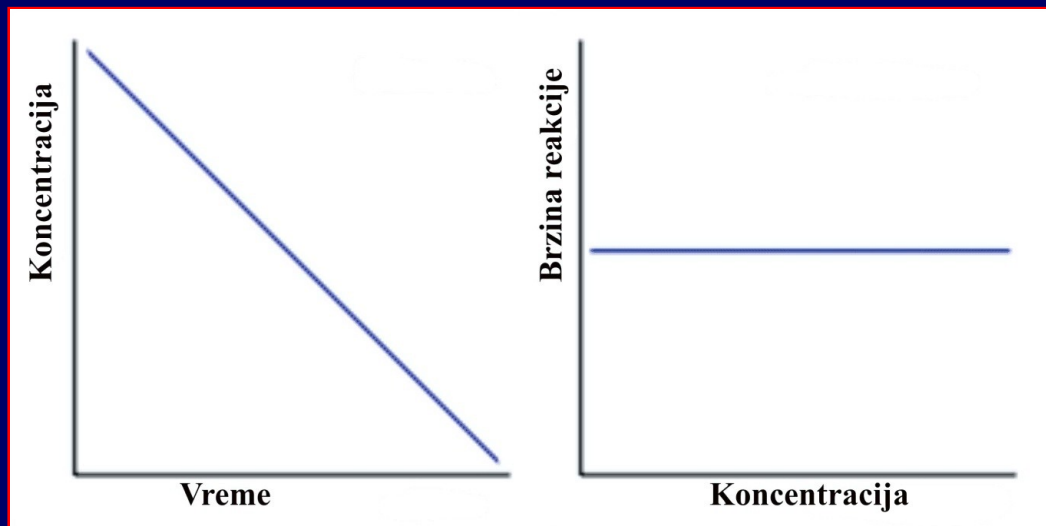
k – konstanta brzine hemijske reakcije

t – vreme

$\tau_{1/2}$ – poluvreme reakcije

Poluvreme reakcije:

$$\tau_{1/2} = \frac{A_0}{2k}$$



METODI ODREĐIVANJA KINETIČKIH PARAMETARA: REDA I KONSTANTE BRZINE REAKCIJE

- Metod karakterističnih vremena
 - Integralni metod
 - Izolacioni metod

Metod karakterističnih vremena

Vreme polureakcije, $t_{1/2}$ – vreme potrebno da koncentracija nekog reaktanta smanji na polovinu od svoje prvobitne vrednosti.

Za reakcije prvog reda

$$t_{1/2}^I = \frac{0.693}{k}$$

Za reakcije drugog reda

$$t_{1/2}^{II} = \frac{1}{k[A_0]}$$

Za reakcije trećeg reda

$$t_{1/2}^{III} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{k[A_0]^2}$$

Za reakcije n -tog reda

$$t_{1/2}^n \approx \frac{1}{[A_0]^{n-1}}$$

$$\log t_{1/2} = \text{const.} - (n - 1) \cdot \log[A]$$

Da bi se odredio red reakcije crta se grafik $\log t_{1/2}$ u zavisnosti od $\log [A_0]$. Dobija se prava, čiji je nagib – $(n - 1)$.

Integralni metod

Postupak se sastoji u tome da se pretpostavi dati zakon brzine reakcije, a onda se eksperimentalni rezultati obrade kao da se reakcija zaista odvija po predpostavljenoj zakonitosti. Ako su obrađeni rezultati sada saglasni sa prepostavljenim zakonom brzine, onda je automatski određen red reakcije. Potom se vrši određivanje konstante brzine shodno datim izrazima u integralnom obliku.

Izolacioni metod

U slučaju da red reakcije nije ceo broj, primenjuje se izolaciona metoda. Metoda se sastoji u tome da se prvo odrede zakoni brzine po svakom reaktantu ponaosob (obično iz početnihe brzina v_0), odnosno pseudo redovi i pseudo konstante brzina, a potom na osnovu njih i ukupan red i konstanta brzine ukupne reakcije.

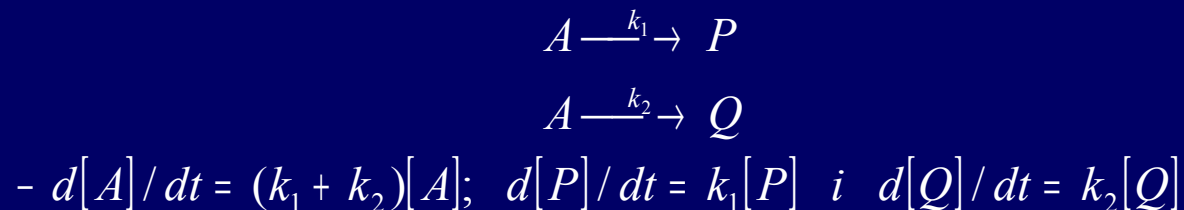
SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

- Paralelne reakcije
- Reverzibilne (povratne) reakcije
- Konsekutivne (posledične) reakcije

SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Paralelne reakcije – isti reaktanti istovremeno reaguju na dva ili više načina dajući različite produkte.

Kod ovih reakcija najbrža elementarna reakcija određuje ukupnu brzinu hemijske reakcije.



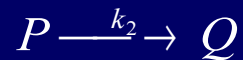
Reverzibilne (povratne) reakcije – produkti reaguju međusobno dajući natrag početne supstance.



SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Konsekutivne (posledične) reakcije - prvostepeni produkti reaguju dalje dajući nove produkte.

Kod ovih reakcija najsporija elementarna reakcija određuje ukupnu brzinu hemijske reakcije.



$$- d[A] / dt = - d[B] / dt = k_1[A][B] - k_{-1}[P]$$

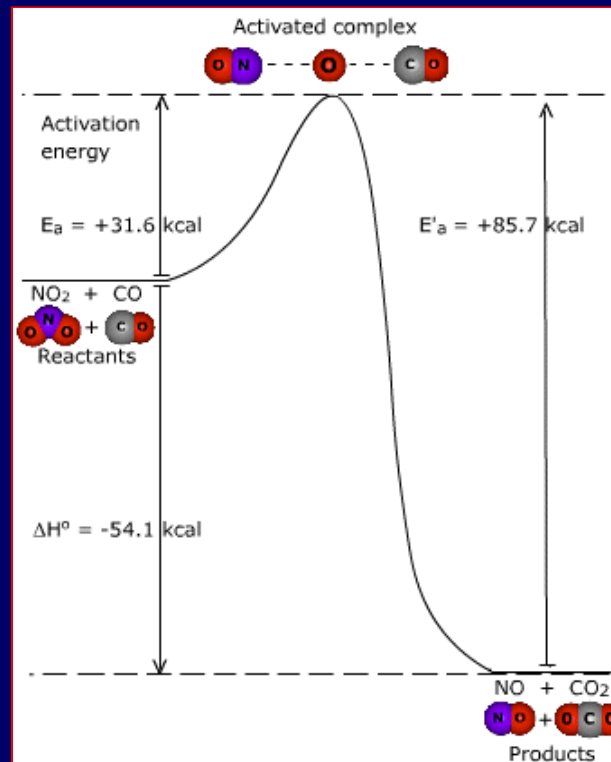
$$- d[P] / dt = k_1[A][B] - k_{-1}[P] - k_2[P]$$

$$d[Q] / dt = k_2[P]$$

TEORIJA SUDARA

- Faktor učestanosti
- Sterni faktor

TEORIJA AKTIVIRANOG KOMPLEKSA



KATALIZA

Kataliza je specifičan i složen proces, nastao kao posledica delovanja date reakcione vrste, generalno nazvane katalizator, na brzinu neke reakcije.

Pozitivna kataliza, ili kratko *kataliza* – ubrzanje hemijske reakcije.

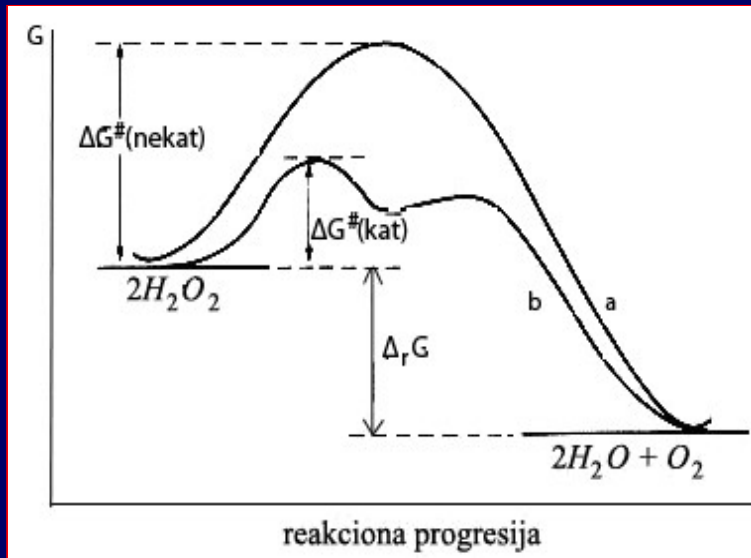
Katalizator – hemijska vrsta koja ubrzava hemijsku reakciju time što *smanjuje energiju aktivacije* date reakcije i sama izlazi iz reakcije nepromenjena.

Negativna kataliza, odnosno *inhibicija* - usporavanje hemijske reakcije.

Inhibitor - hemijska vrsta koja usporava hemijsku reakciju.

➤ *Homogena kataliza* - reakcione vrste, i katalizator, su u istoj fazi.

➤ *Heterogena kataliza* pretpostavlja da su sve reakcione vrste u istoj fazi, osim katalizatora koji je u drugoj fazi.



Energetski profil (a) nekatalizovanog i (b) jodidnim jonom katalizovanog razlaganja vodonik-peroksida.

Prilog

Izvođenje Arenijusove jendačine

Van't Hoffova jednačina

$$\left(\frac{d(\ln K)}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$K = k_1/k_2$$

$$\left(\frac{d(\ln \frac{k_1}{k_2})}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} = E_{a,2} - E_{a,1}$$

K – konstanta ravnoteže

\ln – prirodni logaritam

ΔH^0 – promena entalpije reakcije

R – univerzalna gasna konstanta

T – temperatura

k – konstanta brzine hemijske reakcije

E_a – energija aktivacije

A – integraciona konstanta

e – iracionalna konstanta, $e \approx 2.718$

$$\frac{d \ln k_1}{dt} = \frac{E_{a,1}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k_2}{dt} = \frac{E_{a,2}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Arenijusova jednačina

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$