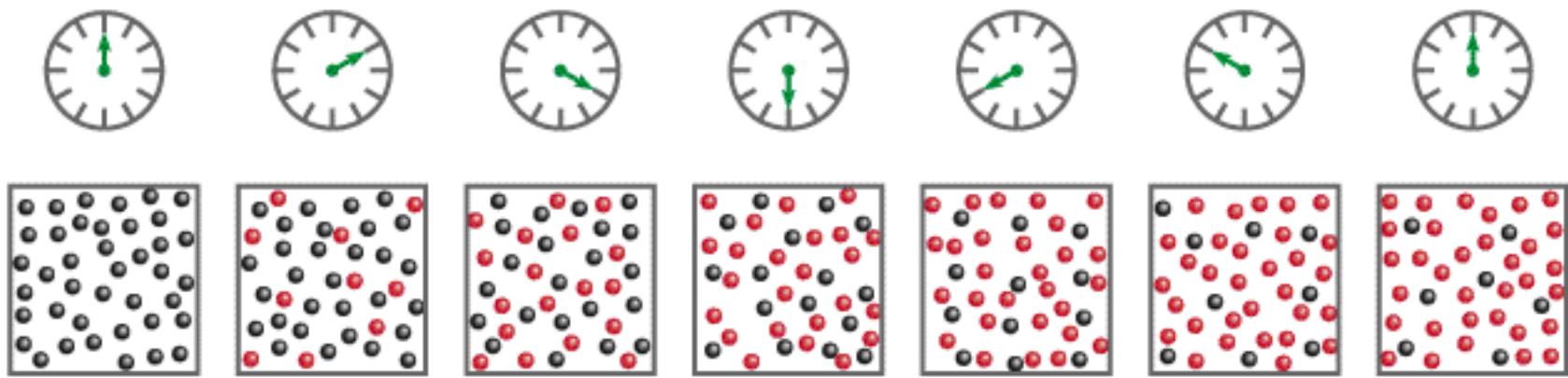


Brzina hemijskih reakcija



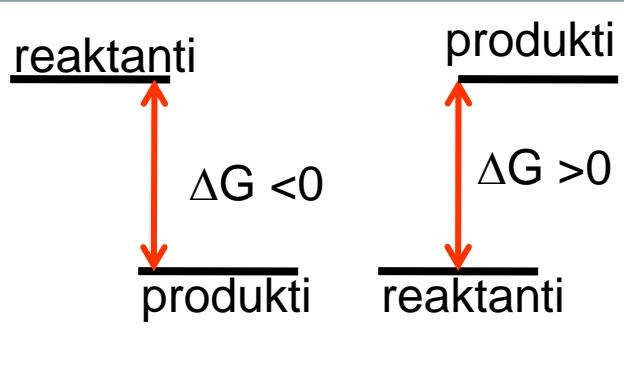
“Kinetika proučava brzinu hemijskih reakcija.”



$$K = \frac{[C]_{eq}^2}{[A]_{eq}[B]_{eq}^3}$$

$$\Delta G = -RT\ln K$$

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



- Stehiometrijska jednačina je ukpna jednačina procesa.
- Stehiometrijska jednačina daje materijalni bilans broja molova početnih reaktanata koji su ušli u reakciju i broja molova krajnjih proizvoda koji su u reakciji nastali, "leva strana jednaka desnoj".
- Svaka reakcija ima sebi povratnu reakciju!
- Strelica označava pravac u kome reakciju posmatramo od reaktanata prema proizvodima.
- Na osnovu stehiometrijske jednačine možemo izraziti konstantu ravnoteže K .
- U ravnoteži reakciju karakterišu termodinamičke funkcije stanja ΔG , ΔH i ΔS , koje predstavljaju razliku izmedju stanja u kojima se nalaze produkti u odnosu na stanja u kojima se nalaze reaktanti.
- Termodinamika daje promenu slobodne energije reakcije, ΔG ($\Delta G > 0$ ili $\Delta G < 0$), ali ne govori ništa o tome kako se dostiže ravnoteža niti kako se odvija reakcija.

- Hemijska kinetika je oblast fizičke hemije koja izučava kako se hemijske reakcije odvijaju, kojom se brzinom odvijaju kao i od čega zavisi brzna odvijanja određene reakcije.
- U sistemu u kome se dešava hemijska promena koncentracija je funkcija vremena $c=f(t)$
- Brzina reakcije se ispituje praćenjem koncentracije reaktanata ili produkata u funkciji vremena.

Kako definišemo brzinu nekog hemijskog procesa?

Kako merimo brzinu nekog hemijskog procesa?

**REAKCIJE UVEK IMAJU SLOŽEN
MEHANIZAM!
GOTOVO UVEK SE RASKIDA ILI
FORMIRA VEĆI BROJ HEMIJSKIH VEZA
TOKOM CELOG PROCESA!**

**Uvodjenje pojmova: elementarni
stupanj procesa, molekularnost
reakcije, vremenski nezavisna i zavisna
stehiometrija**

- Mehanizam reakcije je skup reakcija koje opisuju kako se reakcija odvija na molekulskom nivou, i definiše put reakcije od reaktanata do produkata.
- Pojedinačni stupanj u mehanizmu se naziva elementarni stupanj i može biti monomolekulske ili bimolekulske.
- Molekularnost: je broj molekula (ili atoma, jona, radikala) koji su reaktanti u **elementarnoj** reakciji.

**monomolekulske
stupanj**

Step 1.

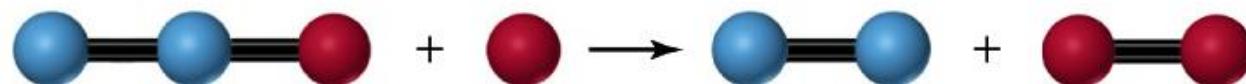


O je intermedijer

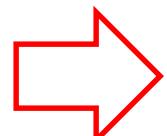


**bimolekulske
stupanj**

Step 2.



U stehiometrijskoj jednačini se pojavljuju samo reaktanti i produkti



Ukupna reakcija, stehiometrijska jednačina

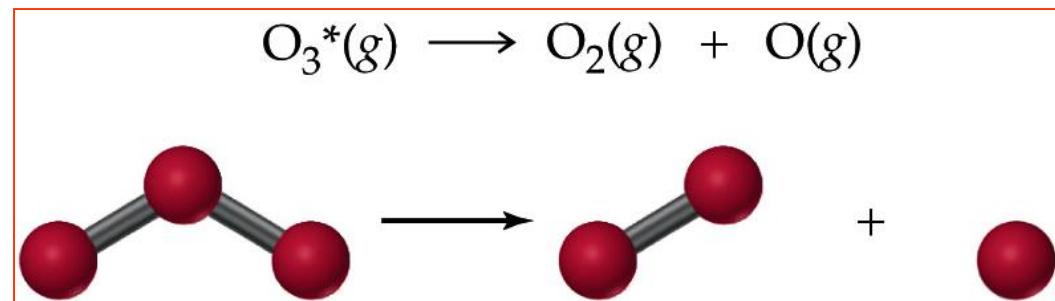
Razlaganje ozona je reakcija značajna za "ozonsku rupu" u stratosveri. U ovoj reakciji kao proizvod nastaje kiseonik, a reakcija se predstavlja jednostavnom stehiometrijskom jednačinom:



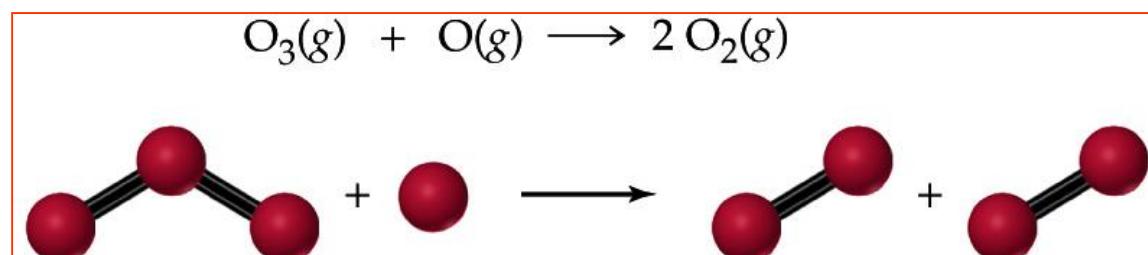
$$K = \frac{[\text{O}_2]^3}{[\text{O}_3]^2}$$

Ova transformacija se ne odvija direktno u jednom stunu tako da dva molekula ozona daju tri molekula kiseonika, već se proces odvija na sledeći način kroz više stupnjeva :

- **Prvi monomolekulski stupanj,**
: jedan reagujući molekul



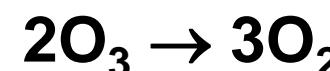
- **Drugi bimolekulska stupanj**
: dve reagujuće vrste,
molekul + atom :



Zbir:



Stehiometrijska jednačina:



NO (g) reaguje sa kiseonikom O₂ (g) u atmosferi dajući molekul NO₂ (g), glavnu komponentu smoga u gradovima.

Stehiometrijska jednačina ove reakcije je:

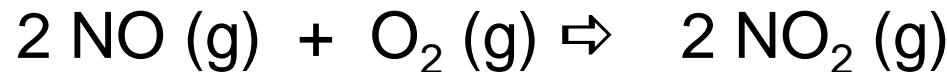


Reakciju karakterišу termodinamičке funkcije stanja i konstanta ravnoteže:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta G = -RT\ln K \quad K = \frac{[NO_2]_{eq}^2}{[NO]_{eq}^2 [O_2]_{eq}}$$

- **Ova reakcija ima negativnu vrednost ΔG znači da je spontana ali na osnovu toga nije moguće predpostaviti kako se odvija ova reakcija niti kojom brzinom se ona odigrava.**
- Nephodno je eksperimentalno proučavati reakcije da bi se utvrdilo kako se odvijaju i kolika je brzina njenog odvijanja.

Eksperimentalnim proučavanjem reakcije



ustanovljeno da se u sistemu pored početnih reaktanata NO i O₂ i krajnjeg produkta reakcije NO₂ pojavljuje u toku trajanja reakcije i molekul NO₃ kao intermedijer. Rekcija se odigrava preko tri elementarna stupnja:



Elementarni stupanj uvek predstavlja pojedinačnu reakciju na molekulskom nivou, i odgovara procesu u kome se neke hemijske veze raskidaju a neke formiraju.

Pod elementarnim stpnjem se podrazumeva stupanj u kome nema intermedijera (osim aktiviranog kompleksa).

Kako definišemo brzinu nekog hemijskog procesa?

Posmatrajmo hipotetičnu reakciju:



n^0 broj molova svake od komponenata reakcionog sistema reaktanata A i B i proizvoda C u početku reakcije, $t=0$,

n odgovarajući broj molova u bilo kom trenutku odvijanja reakcije $t=t$.

Može se definisati veličina koja je važna za celu reakciju nezavisno od komponente preko koje se izražava:

$$\frac{n_A - n_A^0}{-1} = \frac{n_B - n_B^0}{-1} = \frac{n_C - n_C^0}{1}$$

I predstavlja pogres, napredak reakcije tokom vremena, stepen potpunosti reakcije :

$$\xi = \frac{n_A - n_A^0}{-1} = \frac{n_B - n_B^0}{-1} = \frac{n_C - n_C^0}{1}$$

$$\xi = \frac{\Delta n_A}{-1} = \frac{\Delta n_B}{-1} = \frac{\Delta n_C}{1}$$



Opšti slučaj

progres reakcije :

$$\xi = \frac{n_A - n_A^0}{-a} = \frac{n_B - n_B^0}{-b} = \frac{n_C - n_C^0}{c} = \frac{n_D - n_D^0}{d}$$

Brzina reakcije se prirodno uvodi preko brzine promene reakcionog progrusa:

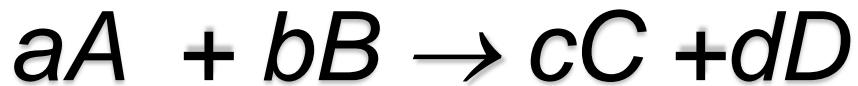
$$\frac{d\xi}{dt} = +\frac{1}{-a} \frac{dn_A}{dt} = +\frac{1}{-b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{+c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{+d} \frac{dn_D}{dt}$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{dn_i}{dt}$$

ai Stehiometrijski koeficijenat, Često se u opštim formulama ne piše znak već se podrazumeva :
Negativan za reaktante, Pozitivan za produkte

Ukoliko je zapremina sistema konstantna Brzina reakcije, se standardizuje na jedinicu zapremine V što omogućuje poredjenje različitih procesa:

$$v \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \equiv \frac{\dot{\xi}}{V}$$



$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = + \frac{1}{-aV} \frac{dn_A}{dt} = + \frac{1}{-bV} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{cV} \frac{dn_c}{dt} = \frac{1}{dV} \frac{dn_D}{dt}$$

Promena broja molova u jedinici zapremine je promena koncentracije pa se predhodna jednačina može napisati na sledeći način:

$$v = + \frac{1}{-a} \frac{dc_A}{dt} = + \frac{1}{-b} \frac{dc_B}{dt} = - \frac{1}{c} \frac{dc_c}{dt} = - \frac{1}{d} \frac{dc_D}{dt}$$

Brzine po komponentama

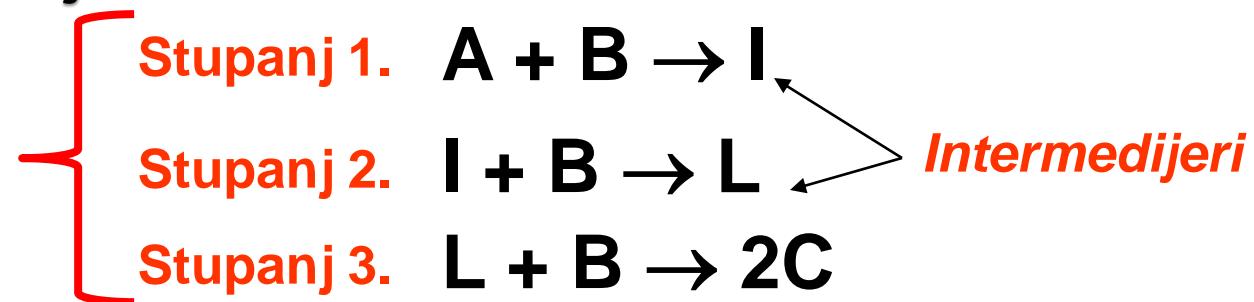
$$v = + \frac{1}{-a} \frac{dA}{dt} = + \frac{1}{-b} \frac{dB}{dt} = - \frac{1}{c} \frac{dC}{dt} = - \frac{1}{d} \frac{dD}{dt}$$

Brzina reakcije je uvek pozitivna i ne zavisi preko koje komponente se izražava Brzine po komponentama mogu biti i pozitivne i negativne.

- Poznavanje ukupne stehiometrije ne daje informaciju o mehanizmu.
- Proces se može da se odvija tako da obuhvata više stupnjeva u kojima se pored početnih reaktanata javljaju i nove reaktivne vrste, intermedijeri.
- Intermedijeri su vrste koje u toku trajanja procesa nastaju a zatim se troše u procesima u kojima nastaju krajnji proizvodi reakcije.

Na primer reakcija: $A + 3B \rightarrow 2C$

*Može imati
sledeći
mehanizam:*



Stehiometrijska jednanačina

reaktanti



produkt

Pojam Vremenski zavisne i nezavisne stehiometrije

Kako i da li uvek na osnovu stehiometrijske jednačine možemo napisati izraz za brzinu ?

Prethodni primer; :

Stupanj 1.



Stupanj 2.



Stupanj 3.



Intermedijeri

$$K = \frac{[C]_{eq}^2}{[A]_{eq} [B]_{eq}^3}$$

Stehiometrijska jednanačina će glasiti: $A + 3B \rightarrow 2C$

Samo u slučaju kada su tokom ukupnog trajanja reakcije koncentracije intermedijera L i I veoma male u poređenju sa koncentracijama reaktanata i produkata, **stehiometrija reakcije je konstantna – nepromenljiva u vremenu**

Veza brzine reakcije i brzine po komponentama važe u svakom trenutku reakcije:

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{-1} \frac{dA}{dt} = -\frac{1}{-3} \frac{dB}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC}{dt}$$



$$v = \frac{1}{-1} v_A = \frac{1}{-3} v_B = \frac{1}{2} v_c$$

Brzina procesa-uvek pozitivna

$$v_A = \frac{dA}{dt} \quad v_B = \frac{dB}{dt} \quad v_C = \frac{dC}{dt}$$

Brzine po komponentama:
negativne za reaktante,
pozitivne za produkte

Znači: Samo ako su koncentracije intermedijera veoma male tako da se tokom celog procesa mogu zanemariti, tada stechiometrijska jedanačina važi u bilo kom trenutku odvijanja reakcije .

Posmatrajmo reakciju koja ima jednostavan mehanizam i u kojoj se gradi jedan reakcioni intermedijer I čija koncentracija nije mala:



Stehiometrijska jednačina koja opisuje proces ne važi u svakom tomentu.
konstanta ravnoteže će biti:

$$K = \frac{[C]_{eq}}{[A]_{eq} [B]_{eq}}$$

Promena broja molova reaktanata nije jednaka promeni broja molova proizvoda reakcije, jer postoji intermedijer u značajnoj koncentraciji

$$\xi = -(n_A - n_A^0) = -(n_B - n_B^0) = (n_C - n_C^0) + (n_I - n_I^0)$$

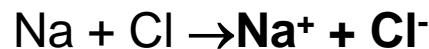
U određenom trenutku reakcije deo reaktanata će se prevesti kako u produkt C tako i u intermedijer I **Stehiometrija procesa će biti vremenski zavisna .**
brzina će zavisiti i od brzine reagovanja intermedijera:

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{-1} \frac{dA}{dt} = \frac{1}{-1} \frac{dB}{dt} = \frac{dC}{dt} + \frac{dI}{dt}$$

Ne može se uvek na osnovu stehiometrijske jednačine odrediti veza brzine reakcije i brzina po komponentama

Kojom se brzinom odvijaju hemijske reakcije?

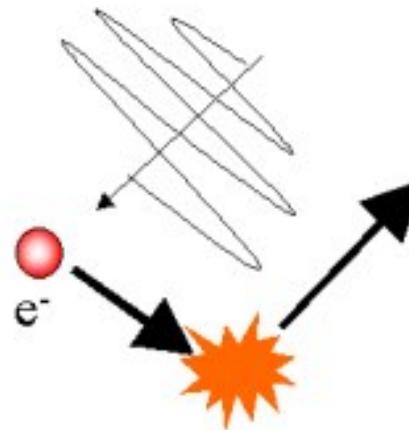
- Najbrzi procesi



Prenos elektrona 5×10^{-16} s.

Prenos H atoma 5×10^{-14} s

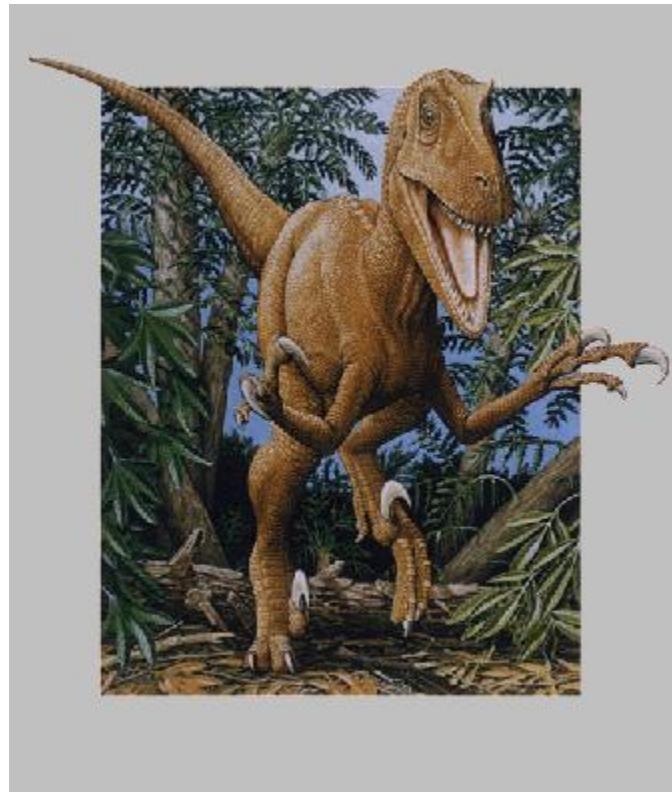
Prenosi drugih atoma 5×10^{-13} s



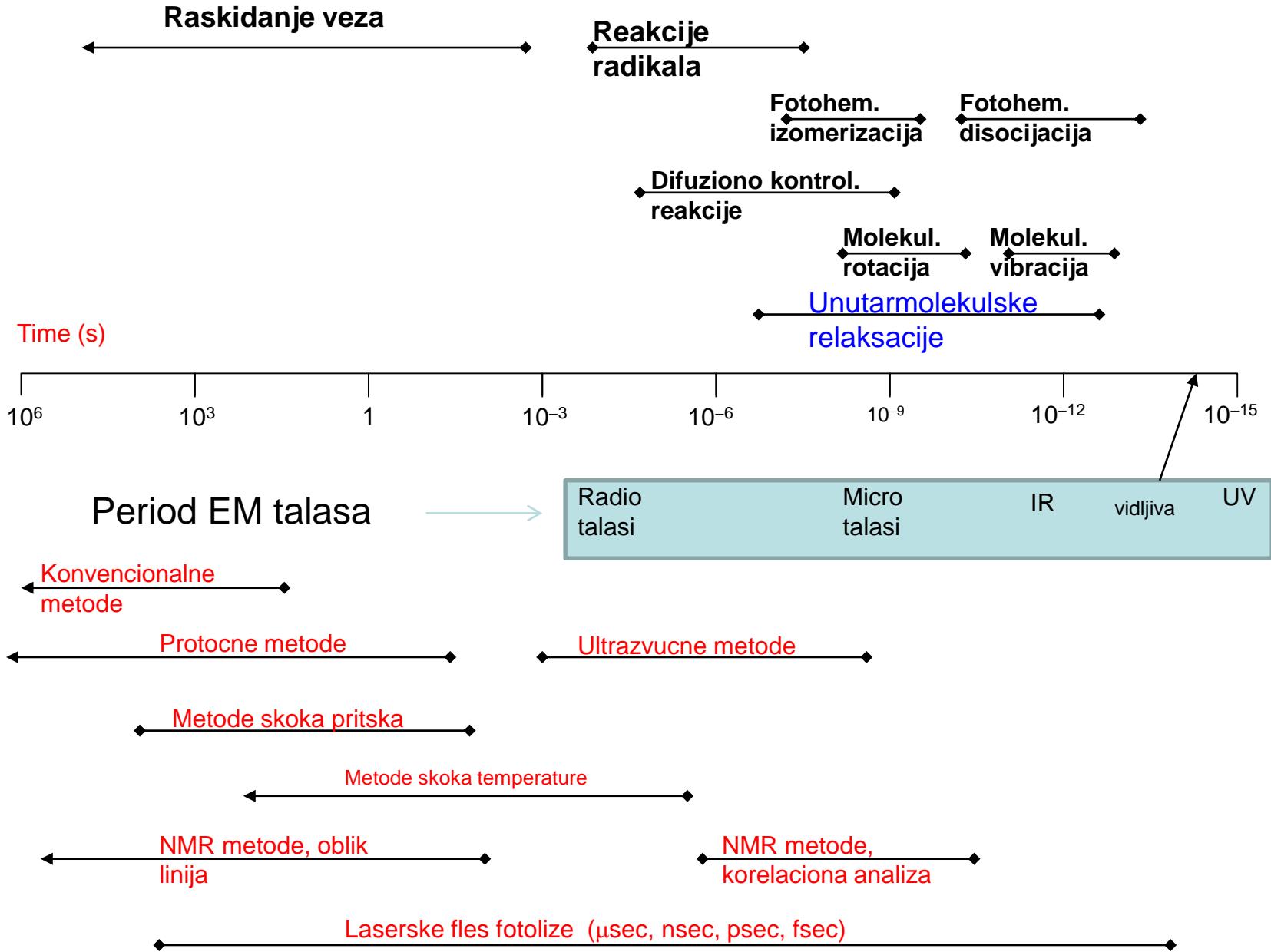
Kompleksne reakcije, DNA sinteza 10^{-4} s

NAJSPORIJA REAKCIJA?

- L → D aspartinsku kiselinu 10^9 s



EKSPERIMENTALNE METODE I BRZINA REAKCIJE



Koje su brzine koje je moguće meriti??

1960's: Porter je dobio Nobelovu nagradu za μs (10^{-6}s) fleš fotolizu



ns (10^{-9}s)



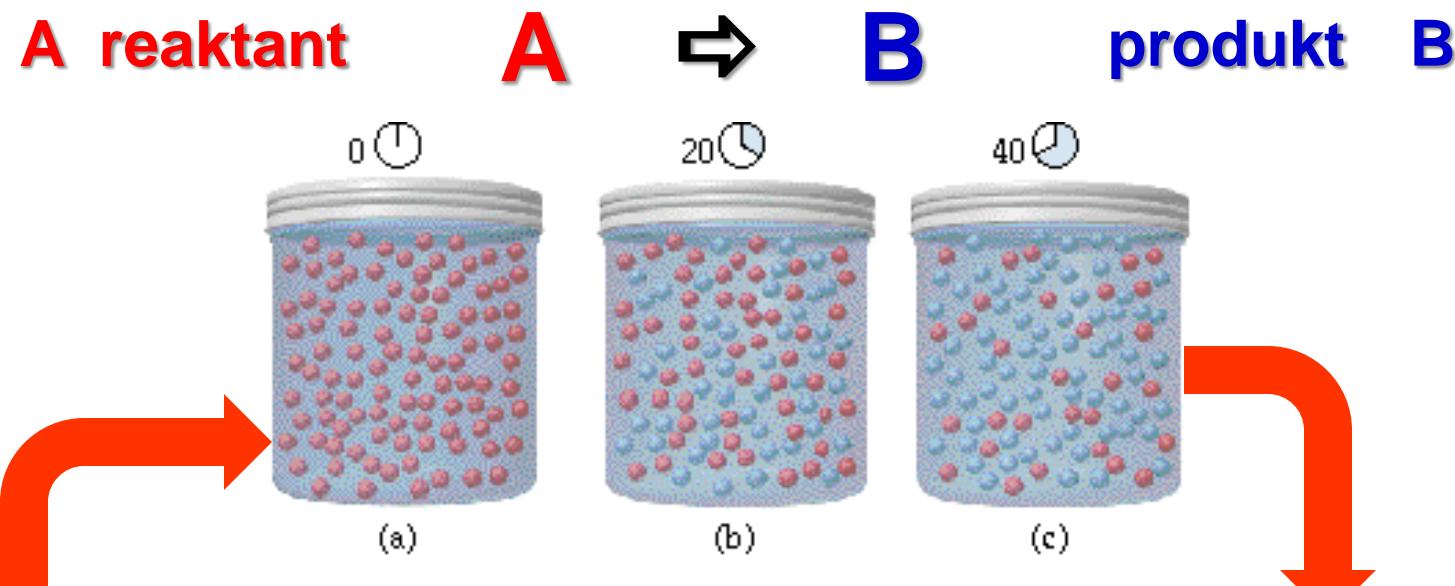
ps (10^{-12}s)



1990: Zewail dobio Nobelovu nagradu za *femtosekundnu* (10^{-15}s) spektroskopiju!

Kako merimo brzinu nekog hemijskog procesa?

Posmatrajmo sistem u kome imamo hipotetičnu reakciju u kojoj se reaktant A direktno transformiše u produkt B:



Na početku reakcije
 $t=0$, postoji:
1.00 mol A i
0 mol produkta B.
 $A_0=1.0 \text{ mol}$
 $B_0=0 \text{ mol}$

Nakon 20 min,
u sudu postoji:
 0.54 mol A i
 0.46 mol B ,
 $A_{20} = 0.54 \text{ mol}$
 $B_{20} = 0.46 \text{ mol}$

Nakon 40 min u sudu postoji:
0.30 mol A i
0.70 mol B,
 $A_{40} = 0.30 \text{ mol}$
 $B_{40} = 0.70 \text{ mol}$

Prosečna brzina po komponenti i prosečna brzina hemijske reakcije

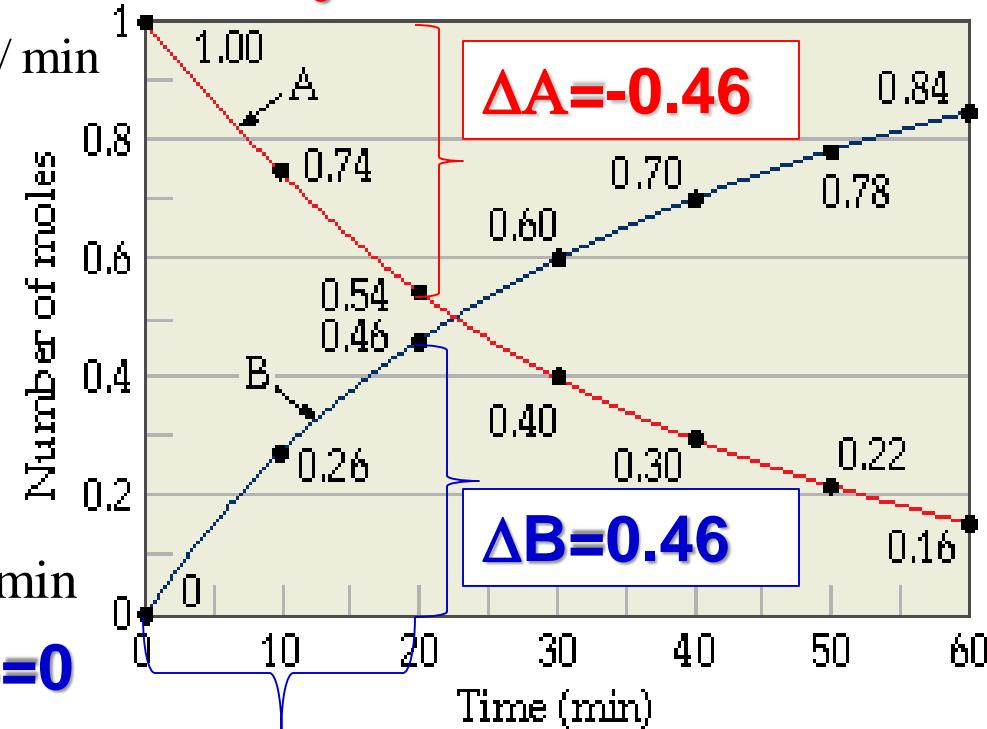


$$sr. brz_A = \bar{v}_A = \frac{(0.54_{t=20} - 1.0_0)}{20 - 0} = -0.023 mol / min$$

Prosečna brzina po komponenti je promena broja molova reaktanta A ili produkta B u jedinici vremena.

$$sr. brz_B = \bar{v}_B = \frac{(0.46_{t=20} - 0_0)}{20 - 0} = 0.023 mol / min$$

$$A = 1.00 = A_0$$



$$B = 0$$

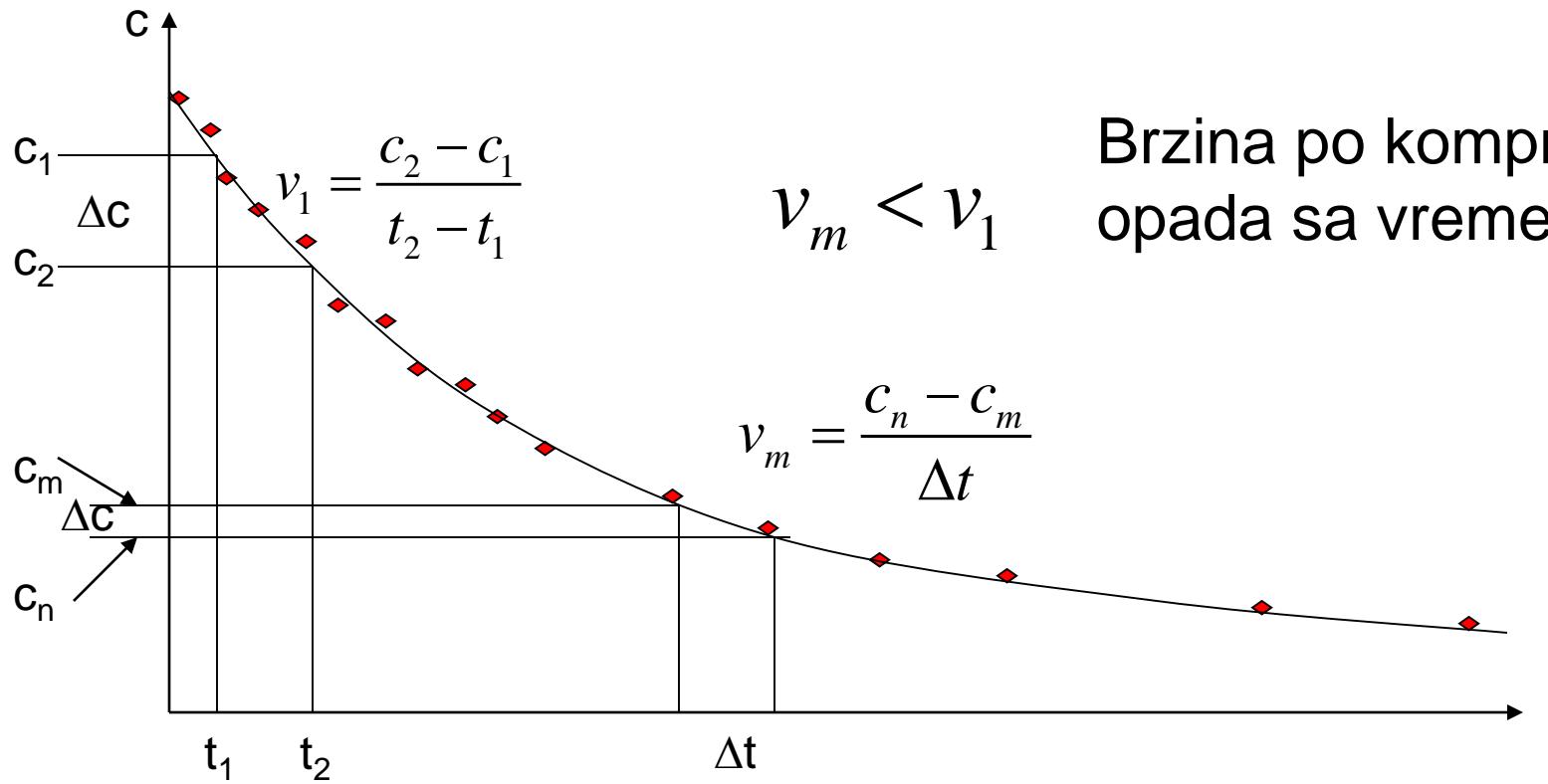
$$\Delta t = 20 \text{ min}$$

Prosečna brzina po komponentama podeljene sa odgovarajućim steh. koeficijentom predstavljaju prosečnu brzinu reakcije!!

$$sr. brzina = \bar{v} = \frac{1}{1} \frac{\Delta B}{\Delta t} = \frac{(B_t - B_0)}{t_t - t_0} = \frac{1}{-1} \frac{(A_t - A_0)}{t_t - t_0} = \frac{1}{-1} \frac{\Delta A}{\Delta t}$$

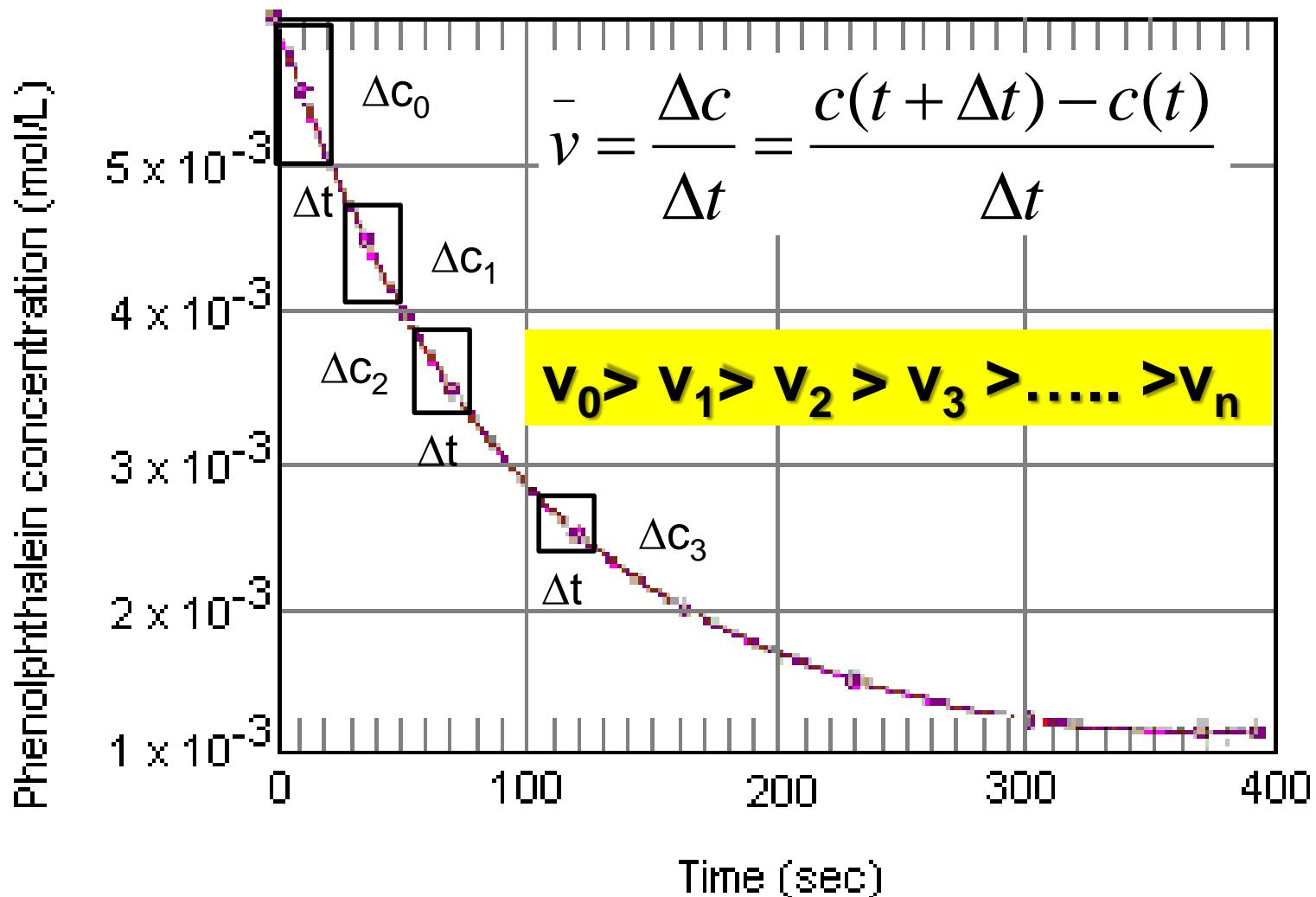
Prosečna i trenutna brzina u hemijskoj kinetici

Prosečna brzina po komponenti - odnos promene koncentracije i datog intervala vremena



$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c(t + \Delta t) - c(t)}{\Delta t}$$

Razlaganje fenolftaleina u alkalnoj sredini: $C = f(t)$, Prosečna brzina:



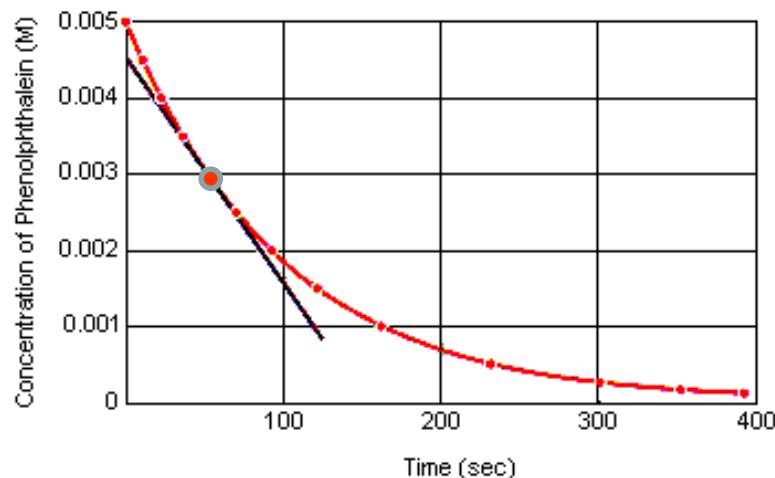
- Prosečna brzina:

$$\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c(t + \Delta t) - c(t)}{\Delta t}$$

Ako je Δt dovoljno malo:

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \bar{v} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{c(t + \Delta t) - c(t)}{\Delta t} = \frac{dc}{dt}$$

- Trenutna brzina
 - Brzina za datu trenutnu koncentraciju reaktanta



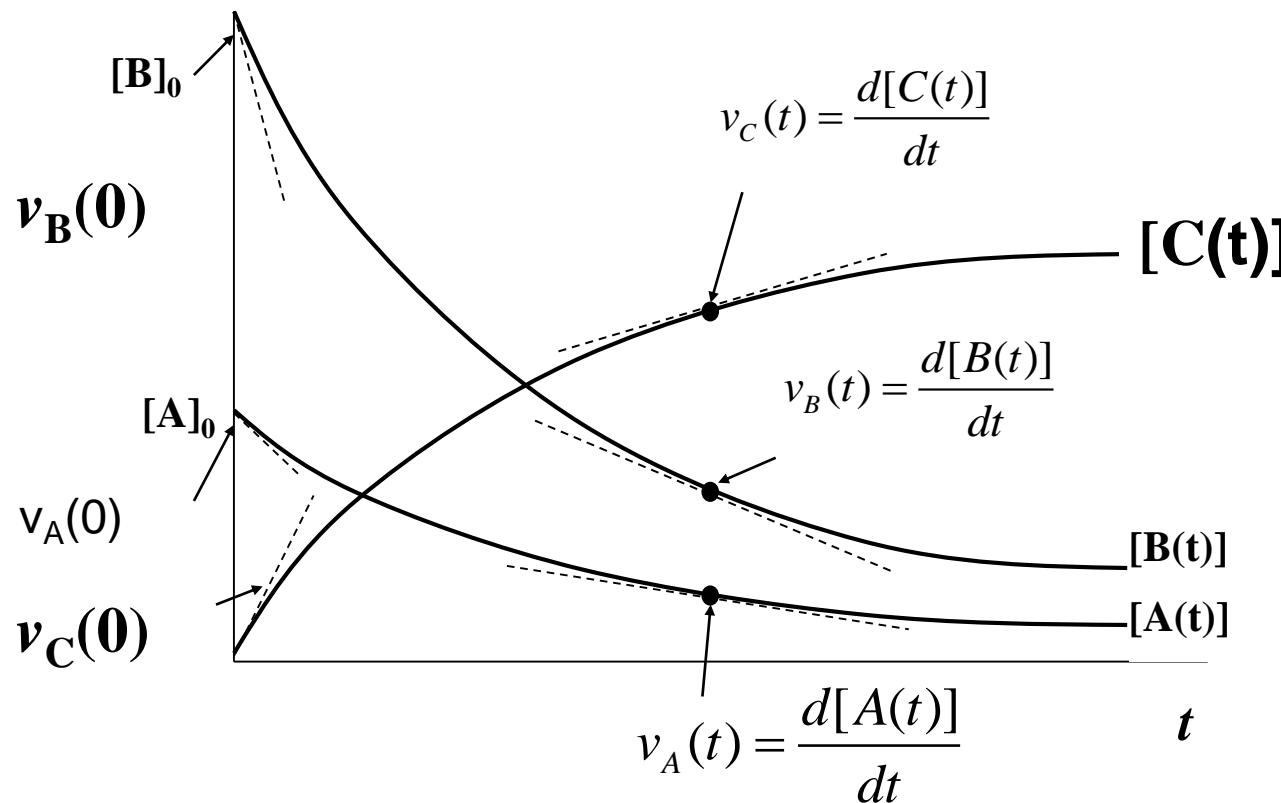
Početna i trenutna brzina u procesu stalne stehiom.



$$\frac{v_A}{-1} = \frac{v_B}{-3} = \frac{v_C}{2} = \nu$$

Početna brzina: $t=0$,
 $v_B(0)$, $v_A(0)$, $v_C(0)$

Trenutna brzina: $t=t$
 $v_A(t)$, $v_B(t)$, $v_C(t)$



Zavisnost brzine reakcije od koncentracije (zakon o dejstvu masa).

Za slučaj reakcije:

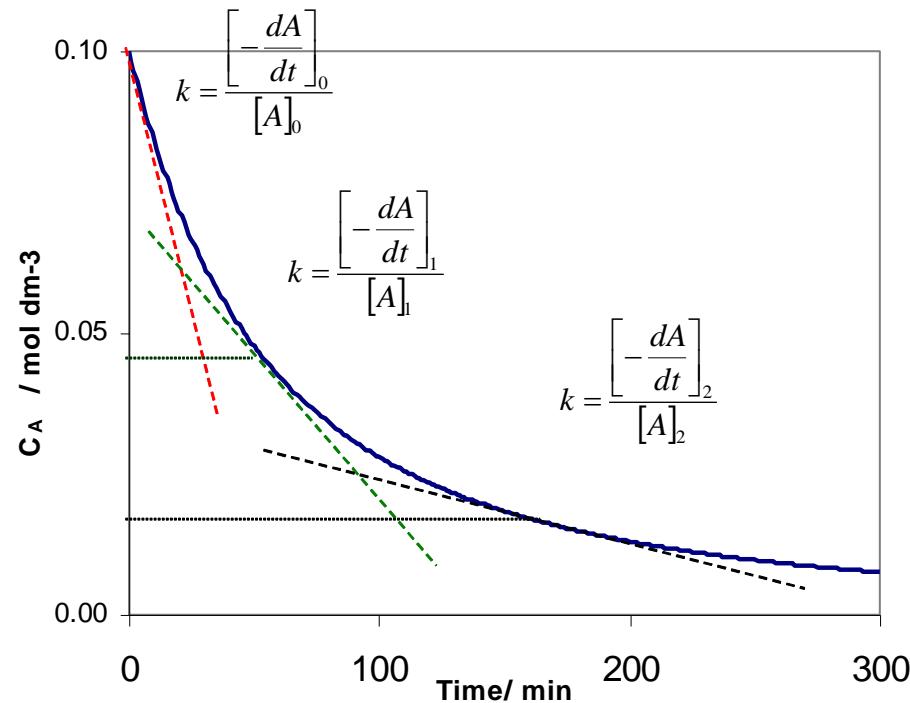


Brzina je proporcionalna trenutnoj koncentraciji reaktanta:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

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

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



Koncentracija reaktanta opada sa vremenom, tako da se i brzina menja, najveća je na početku reakcije, a kako reakcija teče brzina je sve manja.

Za slučaj hipotetične reakcije (**stalne stehiometrije**) :



$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_A c_B$$

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

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

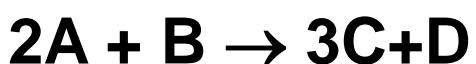
Konstanta brzine je brzina pri jediničnoj koncentraciji reaktanata.

Rezime:

Razne vrste brzina u hemijskoj kinetici

U kinetičkom sistemu mogu se definisati različite brzine:

- $B \xrightarrow{1} Y$
 - $Y + A \xrightarrow{2} D + Z$
 - $Z + A \xrightarrow{3} 3C$
-



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

a) Ako je stehiometrija vremenski nezavisna, može se definisati **brzina reakcije**:

$$\nu_1 = k_1[B]$$

$$\nu_2 = k_2[Y][A]$$

$$\nu_3 = k_3[Z][A]$$

c) I Brzine po svim komponentama $\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D, \nu_Y, \nu_Z$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1[B]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[Y][A] - k_3[Z][A]$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[Y][A]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_1[B] - k_2[Y][A]$$

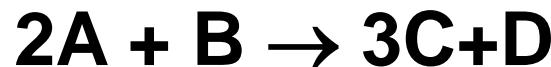
$$\frac{d[Z]}{dt} = k_3[Z][A] - k_2[Y][A]$$

k_1, k_2, k_3 konstante
brzine elementarnih
stupnjeva

Kako izraziti brzinu nepoznatog kinetičkog sistema??

Šta raditi kad se istražuje nepoznat sistem
kome nisu poznati ni mehanizam ni
kinetički parametri?

U svakom sistemu najlakše je naci stehiometrijsku jednačinu na kraju reakcije!!



d) Ukupna brzina procesa se izražava jednačinom koja sadrži parametre koje treba ispitati:

$$v = k_{eksp} [A]^l [B]^m$$

- k_{eksp} je konstanta brzine procesa
- Brzina zavisi od koncentracije reagujućih vrsta i jednaka je proizvodu konstante brzine i koncentracija reagujućih vrsta podignutih na stepene l i m koji karakterisu kinetički sistem. l je red reakcije za reaktant A, m je red reakcije za reaktant B, $n = l + m$, je ukupni red reakcije. **Redovi i stehiometrijski koeficijenti ne moraju biti isti**
- Konstanta brzine i eksponenti l i m su parametri koji se **određuju eksperimentalno** i nazivaju se kinetički parametri!!

procesu nastaju proizvodi C + D, je moguce napisati stechiometrijsku jednačinu u obliku:



a, b, c, d
stehiometrijski
koeficijenti

$$K = \frac{[D]_{eq}^d [C]_{eq}^c}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

Brzinu bilo koje reakcije izražavamo opštom jednačinom :

$$v = k_{eksp} [A]^l [B]^m$$

n može biti :
0, 1, 2, ali i
1/2, 2/3....

$$k_{eksp} = \frac{v}{[A]^l [B]^m}$$

k_{eksp} je konstanta brzine procesa koja je jednaka brzini pri jedidiničnim vrednostima koncentracija.

l je red reakcije za reaktant A, m je red reakcije za reaktant B, $n = l + m$, je ukupni red reakcije.