

# Kinetički parametri

$$v = - \frac{dA}{dt} = k[A]^l[B]^m$$

Brzina

Red reakcije

KONSTANTA BRZINE

$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

Predavanje 2.

U opštem slučaju u kome u nekom procesu učestvuje više reaktanata, a proces se odvija po mehanizmu koji se nezna i koji se može prikazati sledećom stehiometrijskom jednačinom;



**a, b, c, d stehiometrijski koeficijenti**

**Brzina se može izraziti sledećim izrazom:**

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

Empirijski izraz,  
parametri se  
određuju  
eksperimentalno

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

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

Posmatranje brzine reakcije se najčešće vrši u početnom trenutku reakcije i to pri dva kinetička uslova koji olakšavaju dobijanje kinetičkih parametara.

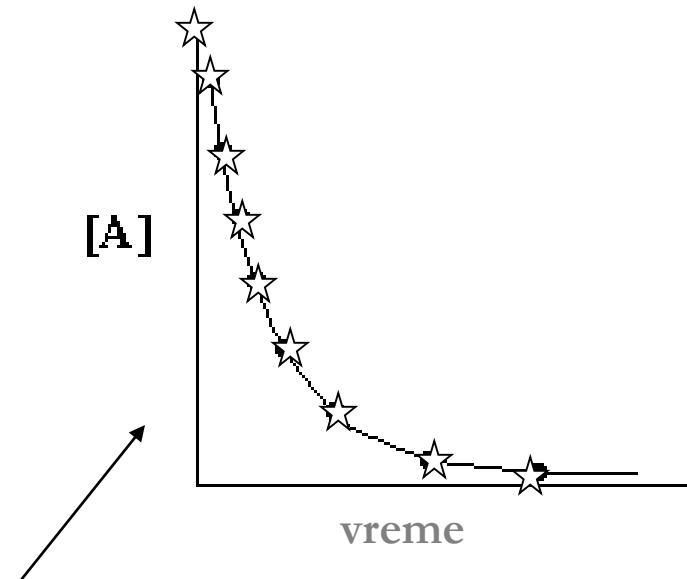
# Mogući kinetički uslovi :

1. Reaktanti iste početne konc.  $[A]_0 = [B]_0$

$$v_o = k[A]_o^l [A]_o^m = k[A]_o^{l+m} = k[A]_o^n$$

$$v = k[A]^n$$

Ukupni red reakcije je n



Koncentracija opada po n-tom stepenu

# Kinetički uslov:

## 2. Limitirajući reaktant, reaktant čija je početna koncentracija mala

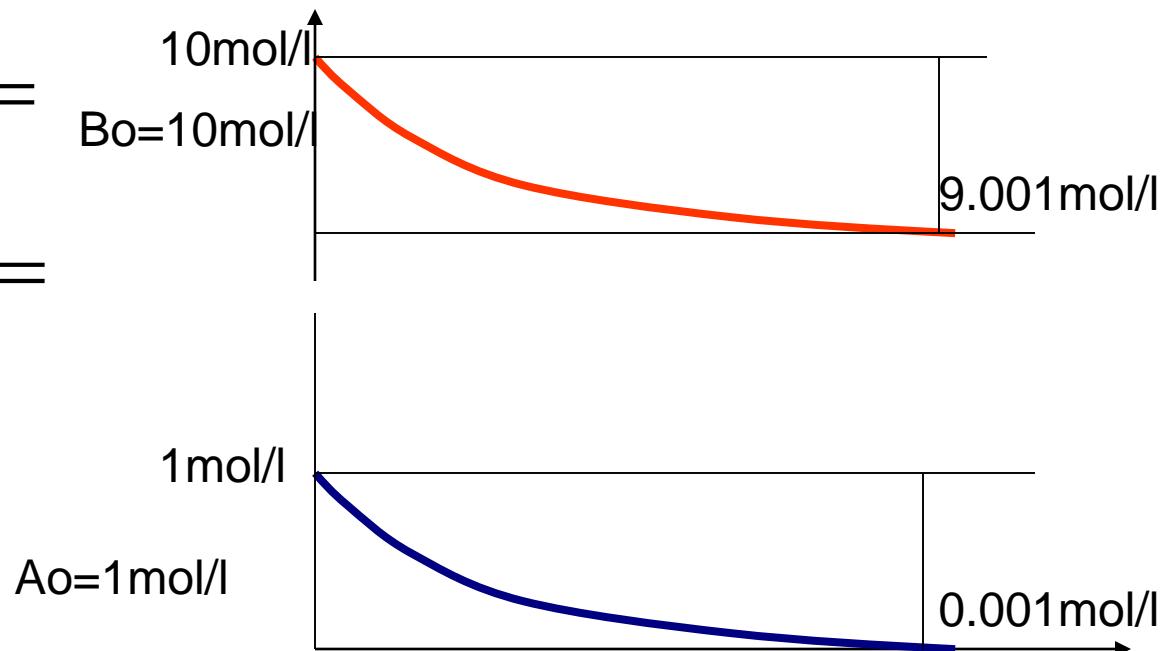
$$v = k[A]^l [B]^m [C]^j$$

$[A]_0 \ll [B]_0$  i  $[C]_0$ , tada se  $[B]$  i  $[C]$  menjaju malo u toku reakcije.  $[B]$  i  $[C]$  su konstante.

$$v = k[A]^l [B]_o^m [C]_o^j =$$

$$= k \{[B]_o^m [C]_o^j\} [A]^l =$$

$$= k' [A]^l$$



Reakcija je pseudo  $l$ - reda u odnosu na komponentu A

# REAKCIJE PRVOG REDA



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



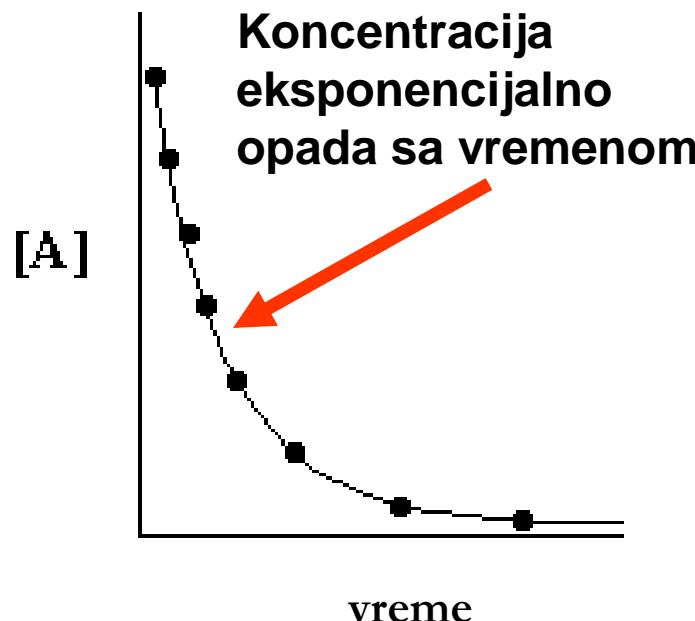
$$-\frac{d[A]}{[A]} = k dt$$



$$-\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = k \int_{t=0}^t dt$$



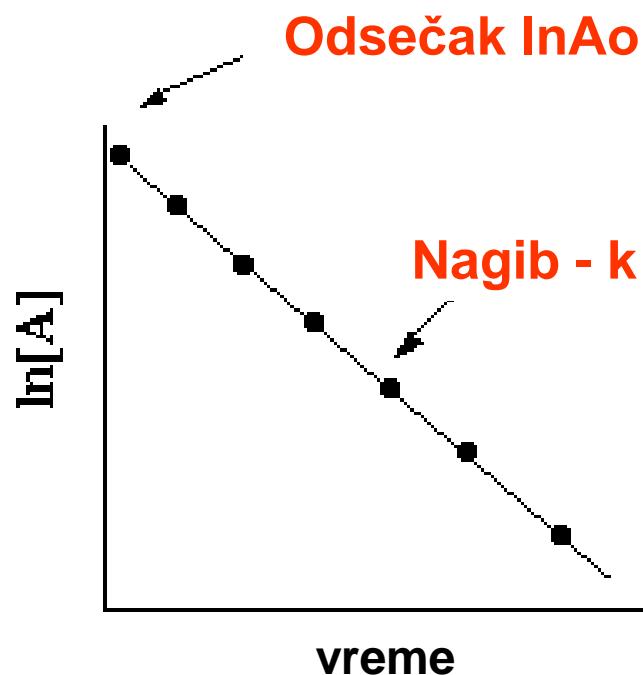
$$A = A_0 e^{-kt}$$



$$\int adx = ax$$

Tablični integrali

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x$$



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

Poseban slučaj složene reakcije prvog reda



$$-\frac{1}{2} \frac{dA}{dt} = kA; \quad \frac{dA}{dt} = -2kA; \quad \text{uz: } 2k \equiv k_A$$

Svodi se na prethodni slučaj  $\frac{dA}{dt} = -k_A A$

$$A = A_0 e^{-k_A t}$$

# REAKCIJE DRUGOG REDA

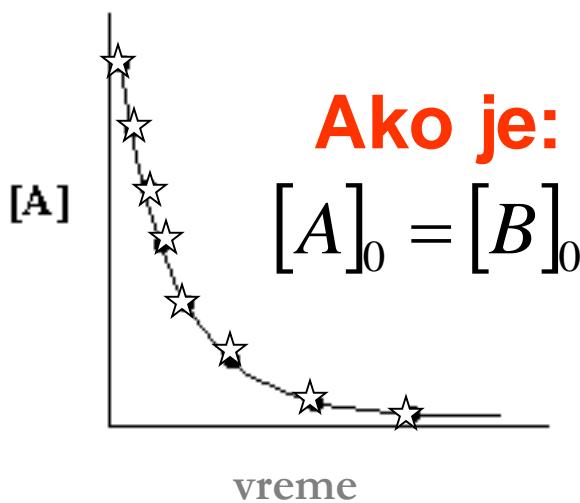


$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

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

$$-\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{t=0}^t k dt$$

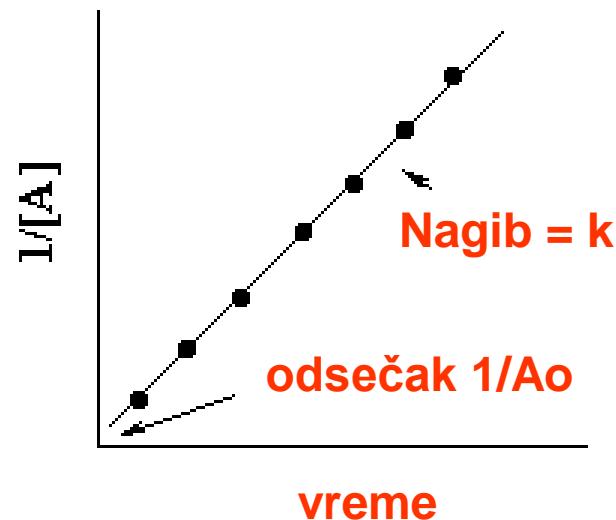
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad \rightarrow$$



Ako je:

$$[A]_0 = [B]_0$$

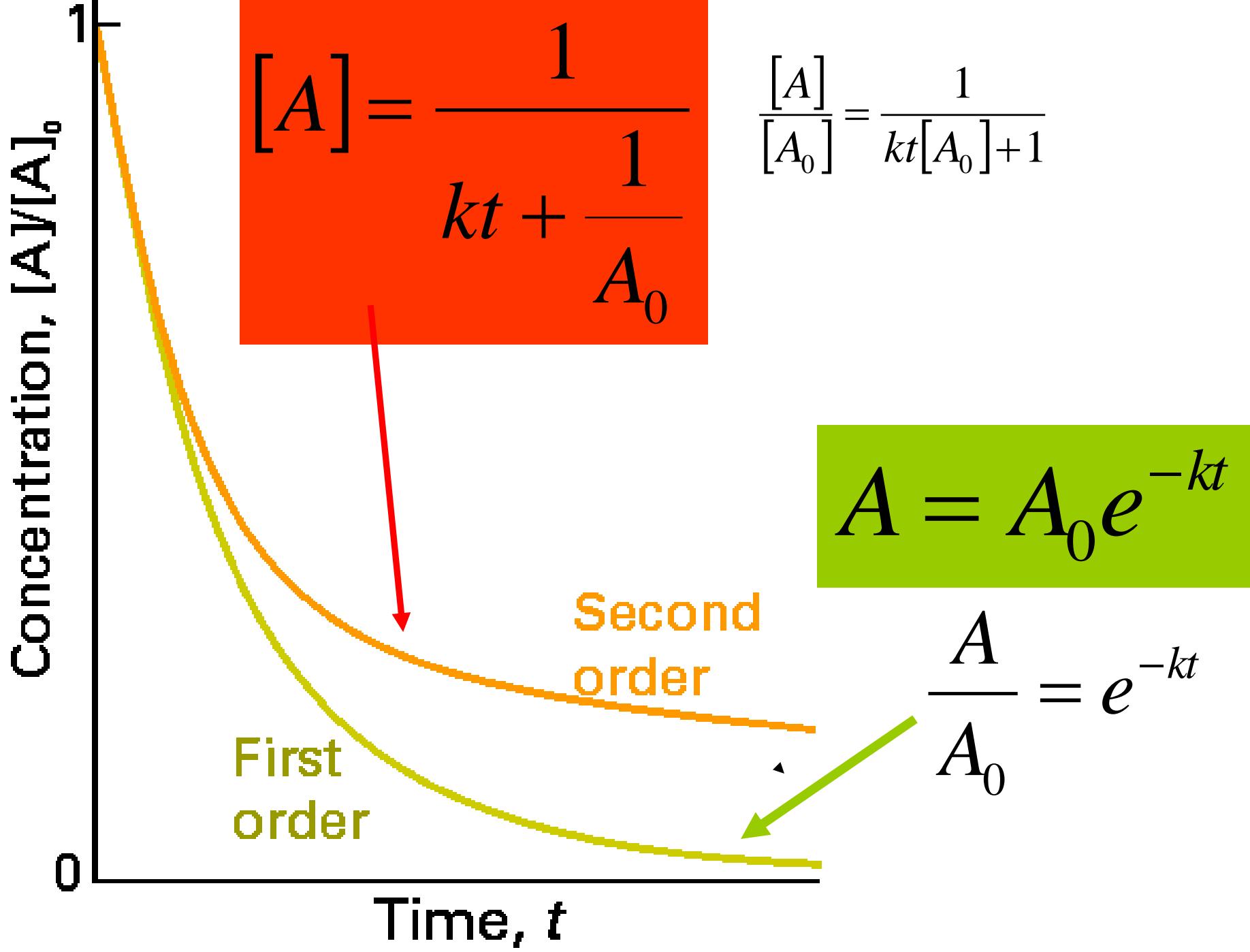
$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1}$$



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

Tablični integral

Poredjenje promene koncentracije za  
reakcije prvog i drugog reda



# REAKCIJE DRUGOG REDA opšti slučaj



$$A_0 \neq B_0$$

$$v = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = kAB$$

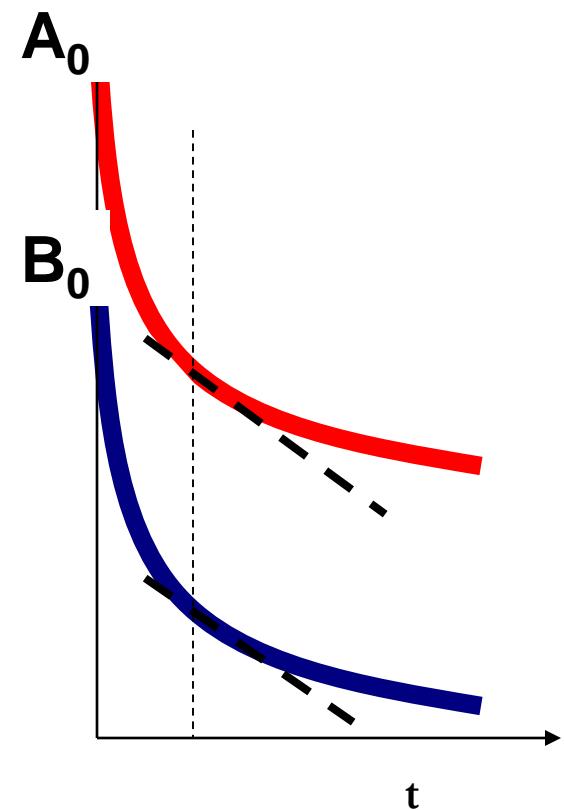
$$A_0 - \xi = A$$

$$B_0 - \xi = B$$

$$\frac{d\xi}{dt} = (A_0 - \xi)(B_0 - \xi)$$



$$\frac{1}{(A_0 - \xi)(B_0 - \xi)} = \frac{1}{B_0 - A_0} \left( \frac{1}{(A_0 - \xi)} - \frac{1}{(B_0 - \xi)} \right)$$



$$\int_0^\xi \frac{d\xi}{([A]_0 - \xi)(B_0 - \xi)} = \frac{1}{[B_0] - [A]_0} \int_0^\xi \left( \frac{d\xi}{[A_0] - \xi} - \frac{d\xi}{[B_0] - \xi} \right) = kt$$

$\ln \frac{[A]}{[A]_0} \frac{[B]_0}{[B]} = ([A]_0 - [B]_0) kt$

illi

$$\frac{1}{(B_0 - A_0)} \ln \left[ \frac{B A_0}{A B_0} \right]$$

$\ln \frac{[A]_0}{[A]} \frac{[B]}{[B]_0} = ([B]_0 - [A]_0) kt$



**Nagib k**

$t$

# Generalni sučaj reakcija n tog reda $n=\alpha$ ( $\alpha \neq 1$ )

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

Tablični integral

$$[A]^{-\alpha} d[A] = -k dt$$

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-\alpha} d[A] = - \int_0^t k dt$$



$$\frac{1}{1-\alpha} \left( [A]^{1-\alpha} - [A]_0^{1-\alpha} \right) = -kt$$

## Reakcija n-tog reda , integralni izraz:

$$\frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{A^{n-1}} - \frac{1}{A_0^{n-1}} \right] = kt$$

# REAKCIJE NULTOG REDA n=0

$$-\frac{dA}{dt} = k(A)^0$$



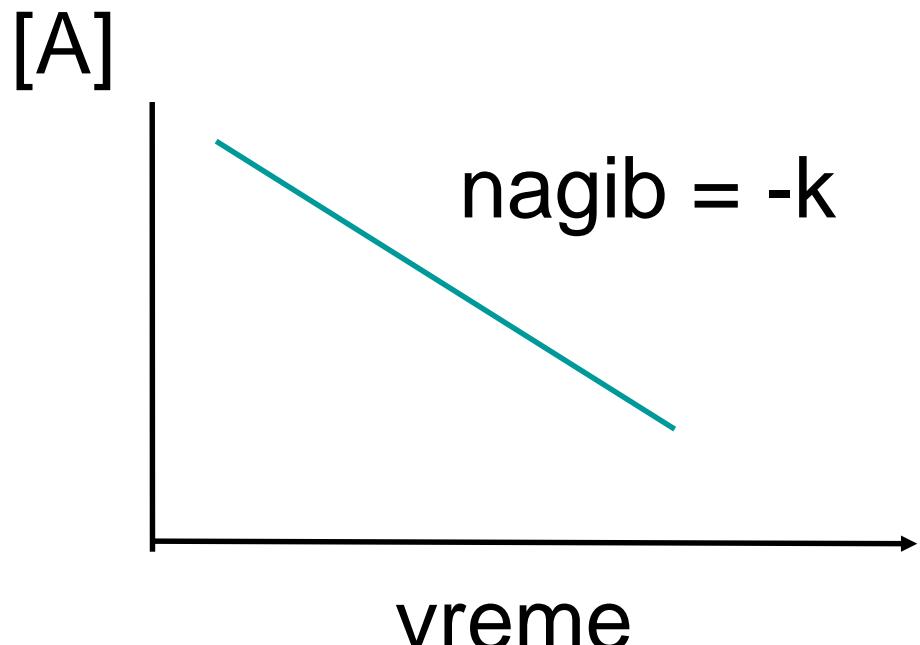
**Brzina se ne menja sa koncentracijom**

$$-\frac{dA}{dt} = k(A)^0 = k$$

$$\int_{A_0}^A dA = - \int_{t=0}^t k dt$$

Integralni izraz :

$$A = A_0 - kt$$



# Odlučujući stupanj

Stupanj koji određuje ukupnu brzinu procesa

Najveći broj hemijskih procesa se odvija preko niza stupnjeva, koji čine mehanizam hemijske reakcije.

Najveći broj hemijskih procesa ima vremenski promenjivu stehiometriju.

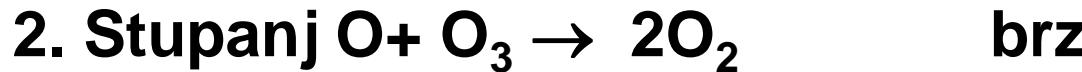
## PRAVILA O BRZINAMA

1. Ako se proces odvija preko niza stupnjeva koji **slede jedan za drugim**, ukupnu brzinu procesa određuje onaj koji se odvija najmanjom brzinom, najsporiji stupanj.
2. Ako se proces odvija tako da ima više stupnjeva koji se odvijaju **paralelno** tada najbrži stupanj određuje ukupnu brzinu procesa.

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



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



$$\nu = \frac{1}{-2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_{eksp} [\text{O}_3]$$

Reakcija je reakcija prvog reda **nezavisno od stehiometrijskog koeficijenta 2**



# primer

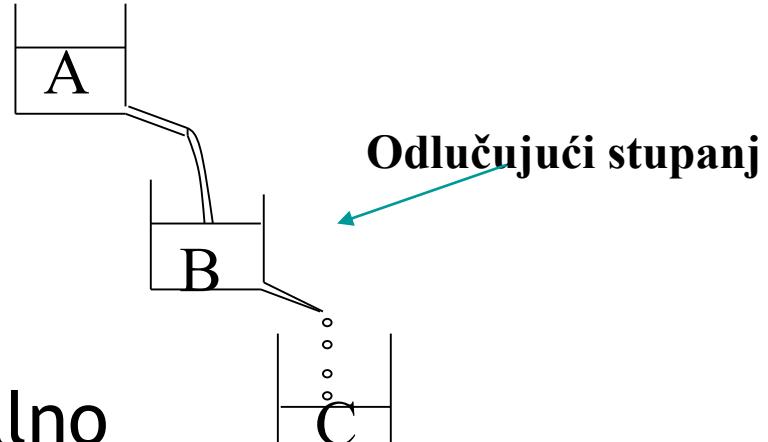
- $4\text{HBr(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O(g)} + 2 \text{Br}_2\text{(g)}$
- 1  $\text{HBr(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{HOBr(g)}$  *spor*
- 2  $\text{HOBr(g)} + \text{HBr(g)} \rightarrow 2 \text{HOBr(g)}$  *brz*
- 3  $\text{HOBr(g)} + \text{HBr(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)} + \text{Br}_2\text{(g)}$  *brz*
- 4  $\text{HOBr(g)} + \text{HBr(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)} + \text{Br}_2\text{(g)}$  *brz*

$$\frac{1}{-4} \frac{d[HBr]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_{1(najsporiji)} = k_1 [HBr][\text{O}_2]$$

**Reakcija je drugog reda**

# Odlučujući stupanj

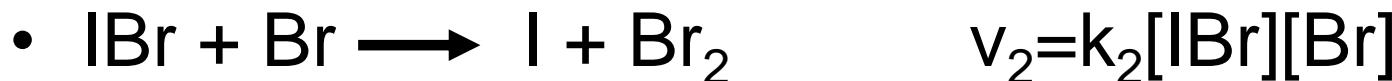
- $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$   
stehiometrijska jednačina
- $v = k[\text{NO}_2]^2$  eksperimentalno  
odr. brzina
- Reakcija odvija preko sledeća dva stupnja:
  - 
  - $2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_3$  (Spor)
  - $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$  (Brz)



# Elementarni stupanj i proces



- Mehanizam: tri elementarna stupnja



- **Svaki stupanj** ima svoju brzinu koju karakteriše odgovarajuća konstanta brzine.
- **Ukupan proces** se takođe odvija nekom brzinom, što se može predstaviti empirijskom jednačinom oblika :

$$v = k_{\text{exp}}[\text{IBr}]^n$$

Zahvaljujući razlici izmedju konstanti brzina pojedinačnih stupnjeva, moguće je da jedan stupanj određuje ukupnu brzinu procesa:

- $2 \text{ IBr} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Br}_2$
- Mehanizam
- $\text{IBr} \longrightarrow \text{I} + \text{Br}$  (brz,  $k_1$ )
- $\text{IBr} + \text{Br} \longrightarrow \text{I} + \text{Br}_2$  (spor,  $k_2$ )
- $\text{I} + \text{I} \longrightarrow \text{I}_2$  (brz,  $k_3$ )
- $k_2 \ll k_1, k_3$
- $v = k_2 [\text{IBr}][\text{Br}]$  ali pošto je stupanj 1 brz,  $[\text{Br}]$  je neka frakcija  $h$  od  $[\text{IBr}]$  tj  $[\text{Br}] = h[\text{IBr}]$
- $v = k_2 h [\text{IBr}][\text{IBr}] = k[\text{IBr}]^2$

# Odlučujući stupanj i reakcioni mehanizam:

Stehiometrijska jednačina



mehanizam



Najsporiji stupanj  
 $v = k_1[A][B]$



Produkti C+D se nemogu formirati brže nego što to dozvoljava najsporiji stupanj.  
Ako je jedan stupanj u konsekutivnom nizu stupnjeva sporiji od drugih, brzina je odredjena brzinom tog najsporijeg stupnja.

Najsporiji stupanj kod konsekutivnog niza procesa se naziva, odlučujućim stupnjem.

ukupna brzina procesa

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B]$$

# Konstanta Brzine, zavisnost od temperature

**Brzina hemijske reakcije uvek zavisi od trenutne koncentracije reaktanata i proporcionalna je trenutnoj koncentraciji rektanta:**

Konstanta proporcionalnosti predstavlja konstantu brzine hem. reakcije



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

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

$$-\frac{d[A]}{dt}$$

$$k = \frac{dt}{[A]} \quad \longleftrightarrow \quad \text{k je konstanta brzine} \quad \rightarrow \quad k = \frac{dt}{[A][B]}$$



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

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

$$-\frac{d[A]}{dt}$$

**Konstanta brzine je brzina pri jediničnoj koncentraciji reaktanata i ne zavisi od koncentracije reaktanata.**

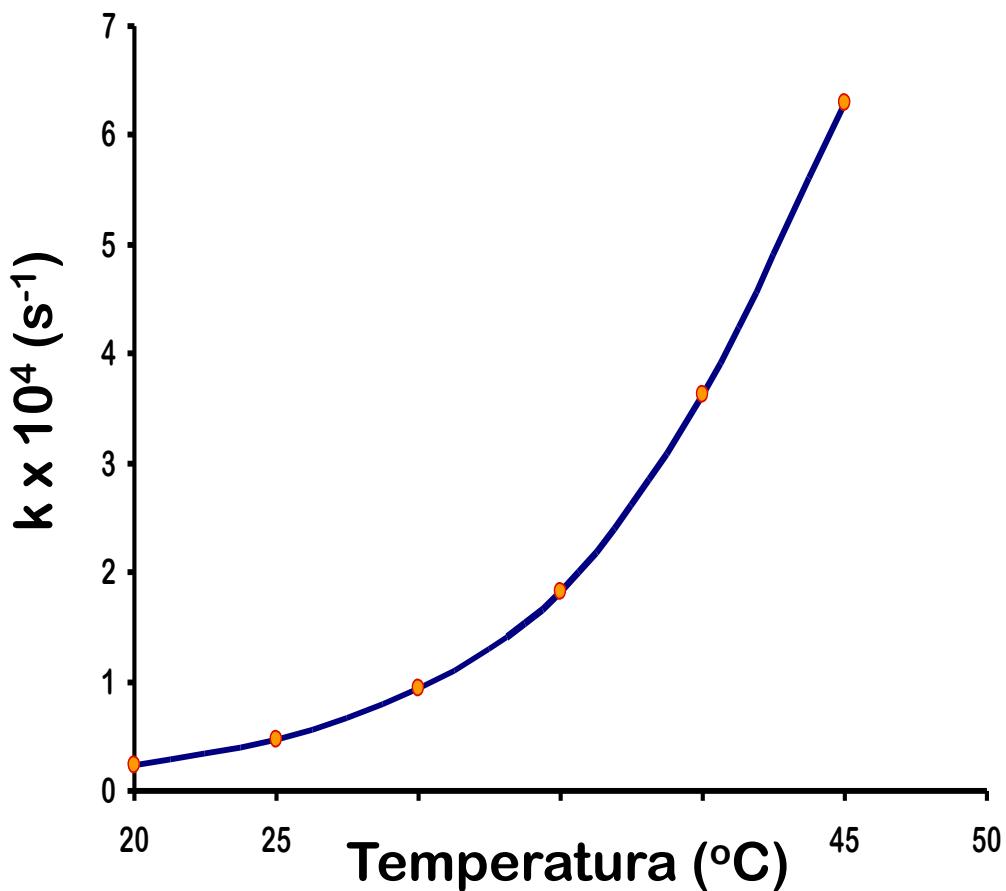
# Konstanta brzine

$$v = k[A]^l[B]^m$$

- Konstanta brzine je brzina pri jediničnoj koncentraciji reaktanata.
- $k$  = constant na konstantnoj temperaturi, ali zavisi od temperature.
- **KONSTANTA BRZINE NE ZAVISI OD KONCENTRACIJE REAKTANATA.**

Ukupni red reakcije	Jedinice $k$
0	$M s^{-1}$
1	$s^{-1}$
2	$M^{-1} s^{-1}$
3	$M^{-2} s^{-1}$

- Brzina reakcije zavisi od teperature.
- Konstanta brzine zavisi od temperature



Konstanta brzine za razaganje  $\text{N}_2\text{O}_5$  na razlicitim teperaturama

$T, ^{\circ}\text{C}$	$k \times 10^4, \text{s}^{-1}$
20	0.235
25	0.469
30	0.933
35	1.82
40	3.62
45	6.29

## **Jacobus Henricus van 't Hoff**

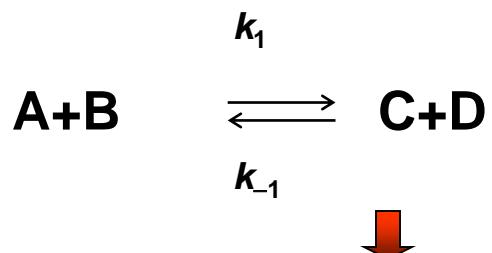
**Nobelova nagrada za otkriće zakona hemijske dinamike i osmotskog pritiska u rastvorima (1901)**



## **Svante August Arrhenius**

**Nobelova nagrada za postavljanje elektrolitičke teorije disocijacije (1903)**

# Van't Hoff –ov postupak



van't Hoff jednačina:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^o}{RT^2} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT}$$

A diagram showing the derivation of the van't Hoff equation. It starts with the equilibrium expression  $K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$  and takes the natural logarithm of both sides. This leads to  $\ln K_c = \ln k_1 - \ln k_{-1}$ . Then, by differentiating with respect to temperature  $T$ , we get  $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT}$ . This is then equated to the standard enthalpy change  $\frac{\Delta U^o}{RT^2}$ .

$$E_1 - E_{-1} = \Delta U_o$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}$$

E nije funkcije temperature

$$\int d \ln k_1 = \int \frac{E_1}{RT^2} dT + C$$

A diagram showing the integration of the van't Hoff equation. It starts with  $d \ln k_1 = \frac{E_1}{RT^2} dT$  and integrates both sides with respect to  $T$ . The result is  $\ln k_1 = \frac{E_1}{RT} + C$ .

$$\ln k_1 = \ln A_1 - \frac{E_1}{RT}$$

Arrhenius-ova jednačina

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

R je gasna konstanta

Ea je **energija aktiacije**

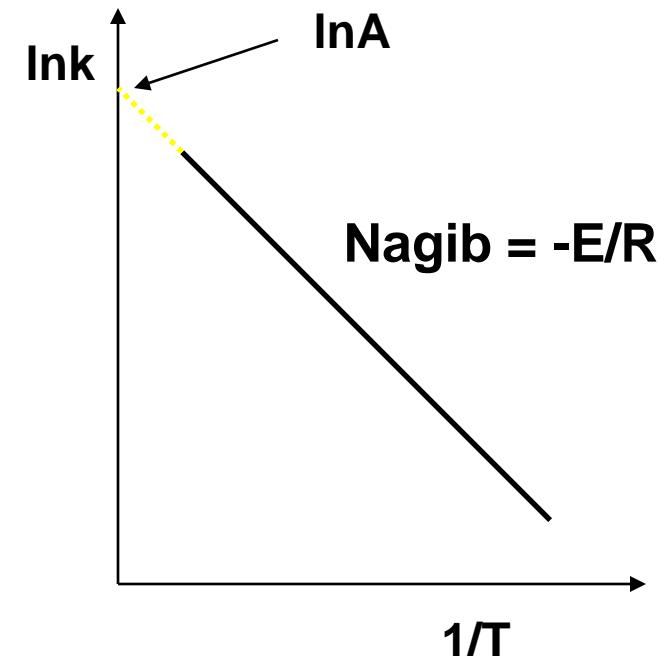
A je **pred-ekponencjalni faktor.**

- Arrhenius je pokazao kako konstanta brzine zavisi od temperature

$E_a$  je energija aktivacije

$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

A se naziva fator učestanosti i određuje broj reaktivnih sudara u sistemu



Tabliční integral

$$\int \frac{d\xi}{([A_0] - \xi)([B_0] - \xi)} = \int k dt$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)}$$

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{L}{a-x} + \frac{M}{b-x}$$

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{L(b-x) + M(a-x)}{(a-x)(b-x)}$$

$$Lb + Ma = 1; \quad Lx + Mx = 0$$

$$L = -M,$$

$$L = \frac{1}{b-a}$$

$$L = -\frac{1}{a-b}$$

$$M = \frac{1}{a-b}$$

$$[A]_0 \neq [B]_0$$

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

$$x = [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$$

$$-\frac{dx}{dt} = -k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$\int_0^t k dt = \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \int_0^x \left( \frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right) dx$$

$$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left[ \ln \frac{[B]_0 - x}{[B]_0} - \ln \frac{[A]_0 - x}{[A]_0} \right]$$

$$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[B]_0[A]}$$

Metode određivanja kinetičkih parametara:

1. Integralne
2. Diferencijalne: metoda pocetnih brzina, Metoda trenutnih brzina
- 3 Metode karakterističnog vremena