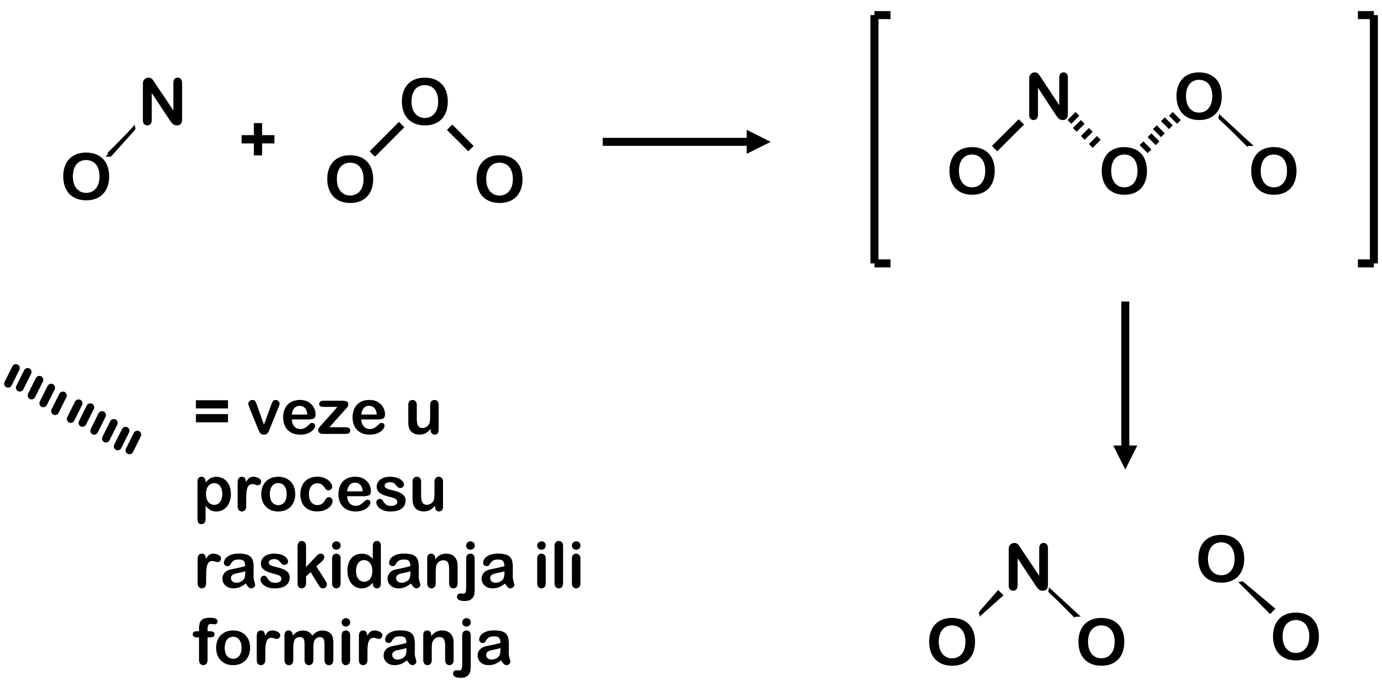
SLOŽENI KINETIČKI SISTEMI, MEHANIZMI HEMIJSKIH PROCESA

Predavanje 7.

V.Dondur, 2012/2013

Mehanizam reakcije

- Daje način na koji se reakcija odigrava na molekulskom nivou



Aktivirani compleks

= veze u procesu raskidanja ili formiranja

Primer : razlaganje N_2O_5:

$$2\ N_2O_5\ (g) \rightarrow 4\ NO_2\ (g) + O_2\ (g)$$

$$v = k[N_2O_5]$$

Mehanizam je sledeci :

$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	k_1	
$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$	k_{-1}	Povratna od 1
$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_2 + O_2 + NO$	k_2	
$NO + N_2O_5 \rightarrow 3NO_2$	k_3	

Osnovni mehanizmi složenih procesa

PARALELNE REAKCIJE

$A \rightarrow B$

$A \rightarrow C$

KOMPETITIVNE REAKCIJE

$A + B \rightarrow X$

$A + C \rightarrow Y$

$A \rightarrow X$

$B \rightarrow X$

POVRATNE REAKCIJE $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$

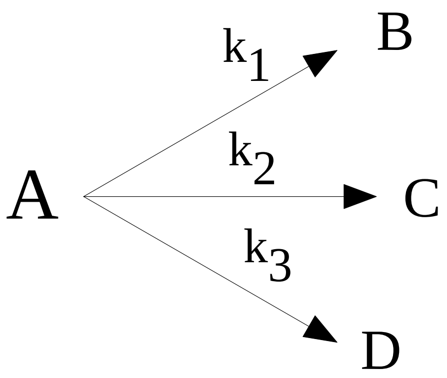
KONSEKUTIVNE REAKCIJE $A \rightarrow B \rightarrow C$

povratna sprega

Feedback

$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{D}$

Paralene Reakcije



$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)[A]$$

$$-\int_{A_0}^{A} \frac{d[A]}{[A]} = (k_1 + k_2 + k_3)\int_{t=0}^{t} dt$$

$$\Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2+k_3)t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2+k_3)t}$$

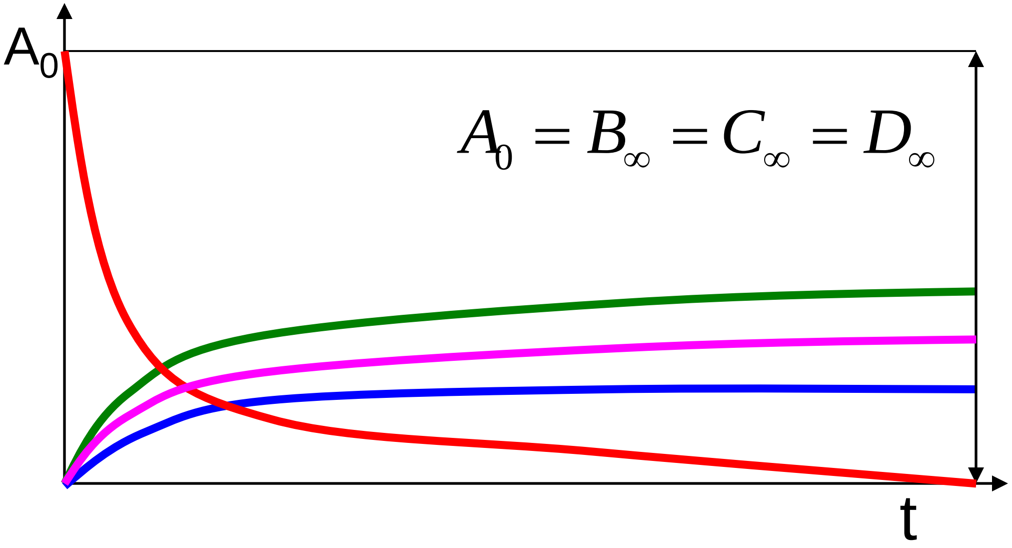
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2+k_3)t}$$

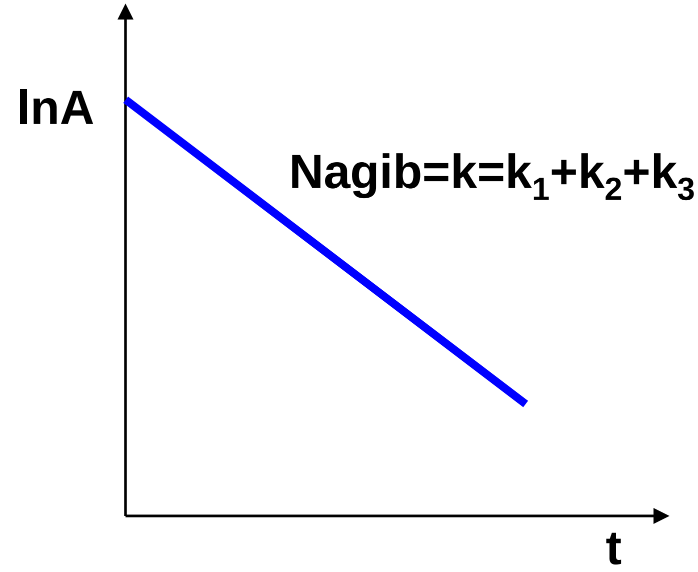
Ako je $[B]_0 = 0$:

$$\int_0^{[B]} d[B] = \int_0^{t} k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2+k_3)t} dt$$

$$\Rightarrow [B] = \frac{-k_1}{k_1+k_2+k_3}[A]_0 e^{-(k_1+k_2+k_3)t} - \frac{-k_1}{k_1+k_2+k_3}[A]_0$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_1+k_2+k_3}[A]_0\left(1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}\right)$$





$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2+k_3)t} \longrightarrow$$ odredjivanje zbira konst.

$$B = \frac{k_1}{k_1+k_2+k_3}[A]_0\left(1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}\right)$$

Jednacine ya C i D su simetrične....

ODREDJIVANJE KONSTANTI BRZINA PAR REAKCIJA

1. način

ukupna konstante razlaganja A dobija se merenjem A u vremenu. Za odredjivanje ostalih konstanti pogodno je posmatrati prinos reakcije posle t=∞

Odredjivanje pojedinačnih konstanti k1, k2, k3 - na osnovu relacija za B, C i D

$$B_{\infty} k / A_0 = k_1$$

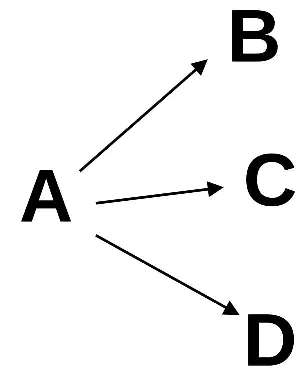
$$C_{\infty} k / A_0 = k_2$$

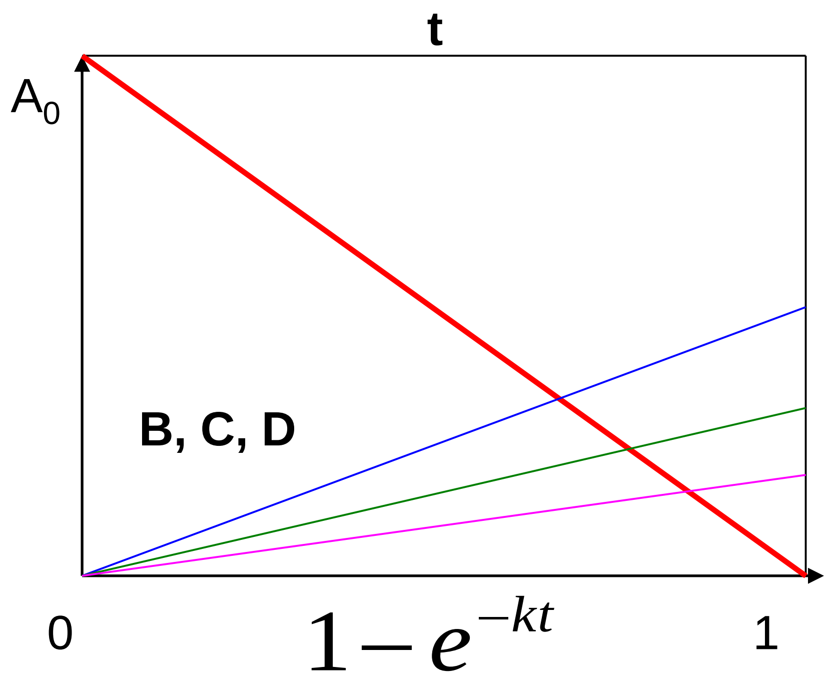
$$D_{\infty} k / A_0 = k_3$$

$$B = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3}[A]_0\left(1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}\right)$$

$$C = \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3}[A]_0\left(1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}\right)$$

$$D = \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3}[A]_0\left(1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}\right)$$





2. Nacin: nagibi pravih daju odnose konstanti k_1/k, k_2/k, k_3/k

dok se k odredjuje iz nagiba funkcije A

3. Način: U svakom momentu će važiti relacija

$$\boxed{B : C : D = k_1 : k_2 : k_3}$$

$$[B]/[C] = k_1 / k_2 \ ; \ [B]/[D] \ = k_1 / k_3$$

$$[C]/[D] \ = k_2 / k_3$$

Paralelna reakcija se ponaša kao reakcija prvog reda; kako ih razlikovati?

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}$$

Ali **lnk =f(1/T) nije prava**

$$k = k_1 + k_2 + k_3 = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} + A_3 e^{-\frac{E_3}{RT}}$$

$$\ln k = \ln(k_1 + k_2 + k_3) = \ln(A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} + A_3 e^{-\frac{E_3}{RT}})$$

Kompetivne reakcije

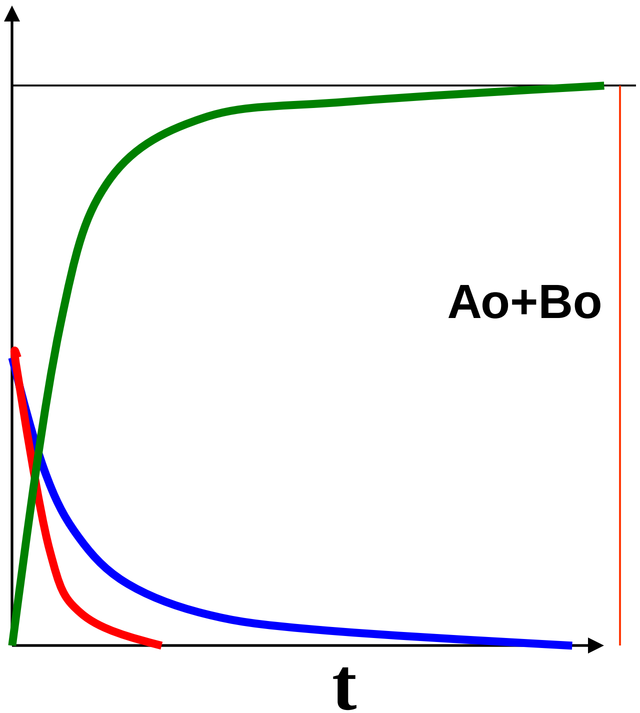
A → X

B → X

$$A = A_o e^{-k_1 t}$$

$$B = B_o e^{-k_2 t}$$

$$\frac{dX}{dt} = k_1 A + k_2 B$$



$$\frac{dX}{dt} = k_1 A_o e^{-k_1 t} + k_2 B_o e^{-k_2 t}$$

$$\int_0^X dX = \int_0^t (k_1 A_o e^{-k_1 t} + k_2 B_o e^{-k_2 t})dt$$

$$X = A_o(1 - e^{-k_1 t}) + B_o(1 - e^{-k_2 t})$$ Opšta jedn.

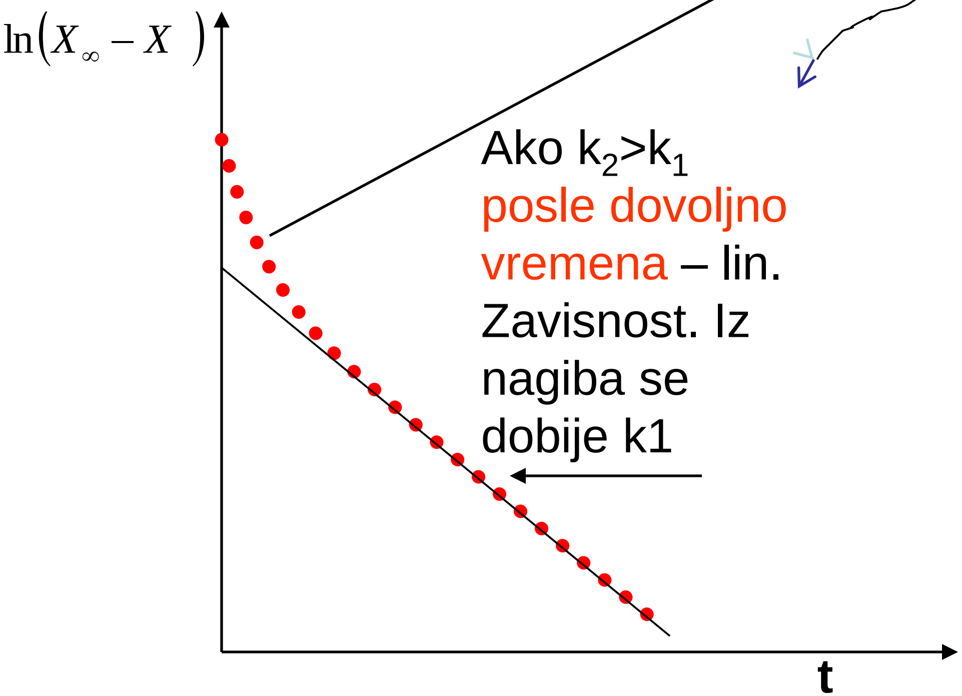
Kao odrediti konstante?

$$X = A_0 - A + B_0 - B = X_\infty - A_0 e^{-k_1 t} - B_0 e^{-k_2 t}$$

$$X_\infty = A_0 + B_0$$

$$\ln\left(X_\infty - X\right) = \ln\left(A_0 e^{-k_1 t} + B_0 e^{-k_2 t}\right)$$

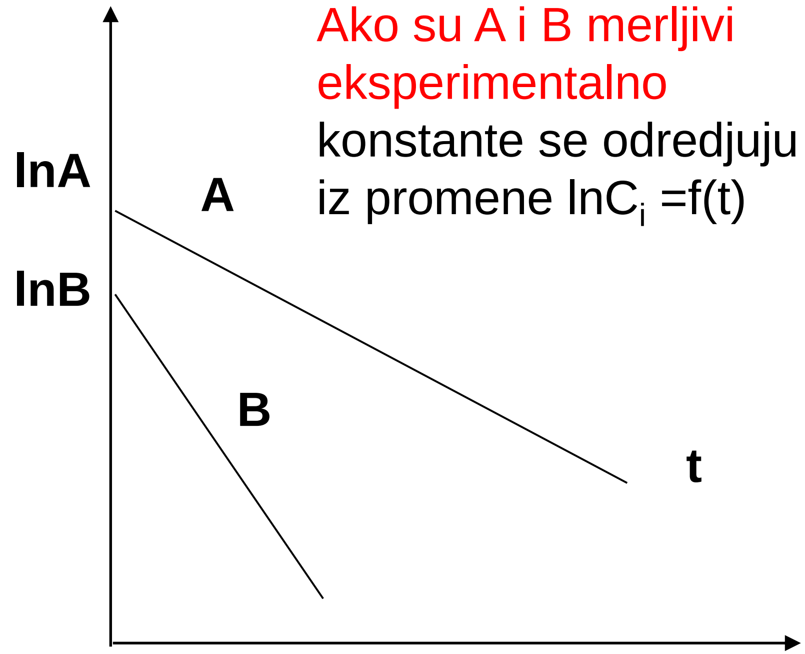
Ako je X merljivo



Ako $k_2>k_1$ posle dovoljno vremena – lin. Zavisnost. Iz nagiba se dobije k1

$$\ln\left(X_\infty - X\right) = \ln\left(A_0\right) - k_1 t$$

$$B = X_\infty - X - A = B_0 e^{-k_2 t}$$



Ako su A i B merljivi eksperimentalno konstante se odredjuju iz promene lnC_i =f(t)

Reverziblne, povratne reakcije

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A - k_{-1} B$$

$$\boxed{A_0 - A = B}$$

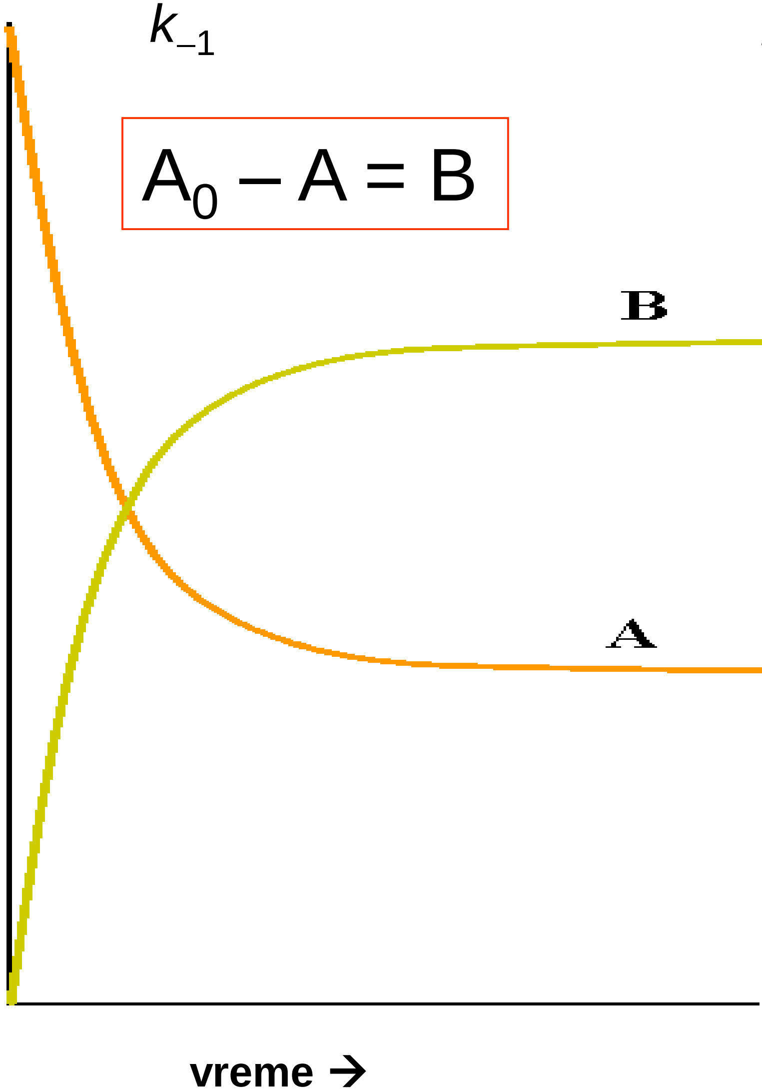
$$-\frac{dA}{dt} = A(k_1 + k_{-1}) - k_{-1} A_0$$

$$\int_{A_0}^{A} \frac{dA}{A(k_1 + k_{-1}) - k_{-1} A_0} = -\int_0^t dt$$

$$\ln \frac{k_1 A_0}{A(k_1 + k_{-1}) - k_{-1} A_0} = (k_1 + k_{-1})t$$

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

$$\boxed{A_0 - A = B}$$



$$\ln \frac{k_1 A_0}{A(k_1 + k_{-1}) - k_{-1} A_0} = (k_1 + k_{-1})t$$

$$B = \frac{k_{+1} A_0}{k_1 + k_{-1}}\left(1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t}\right)$$

$$A = \frac{A_0}{k_1 + k_{-1}}\left(k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}\right)$$

Reakcija ide do ravnoteže:

$$\frac{B_e}{A_0 - B_e} = \frac{B_e}{A_e} = K_e$$

Alternativno posmatranje reverzibilnih reakcija uvodjenjem ravnotežne koncentracije komponente (lakše za pamćenje)

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$$-\frac{dA}{dt} = A(k_1 + k_{-1}) - k_{-1}A_0$$

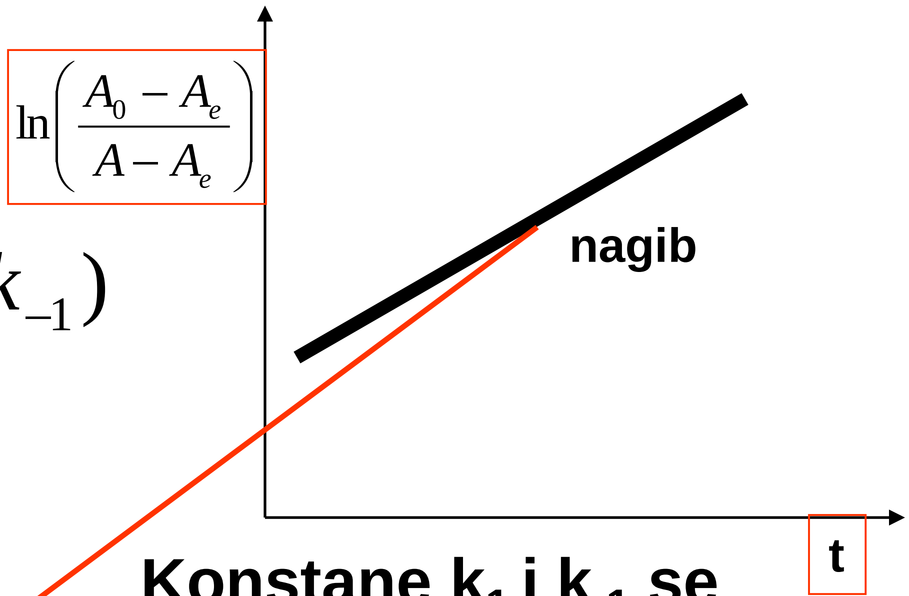
U ravnoteži će biti $\longrightarrow$ $\boxed{\frac{dA}{dt} = 0}$ $\quad k_1 A_e = k_{-1} B_e$

$$A_0 = A_e \frac{k_1 + k_{-1}}{k_{-1}}$$

$$-\frac{dA}{dt} = A(k_1 + k_{-1}) - A_e(k_1 + k_{-1})$$

$$\int_{A_0}^{A} \frac{dA}{A - A_e} = -\int_0^t (k_1 + k_{-1})dt$$

$$\ln\left(\frac{A_0 - A_e}{A - A_e}\right) = (k_1 + k_{-1})t$$



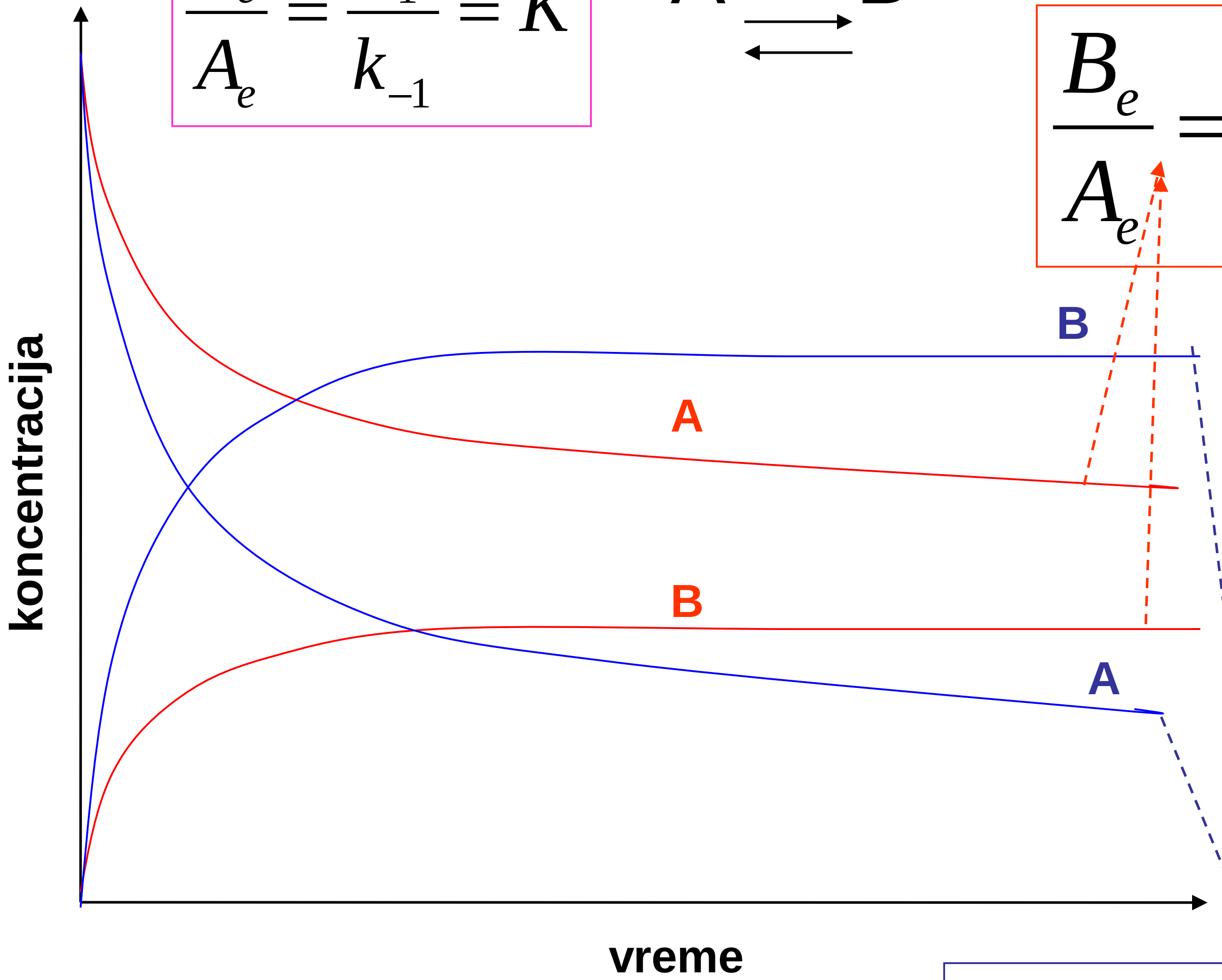
Konstane k_1 i k_{-1} se odrdjuju na osnovu

$$\frac{A_0 - A_e}{A_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

$$\frac{B_e}{A_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

$$A \rightleftarrows B$$

$$\frac{B_e}{A_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K < 1$$



$$\frac{B_e}{A_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K > 1$$

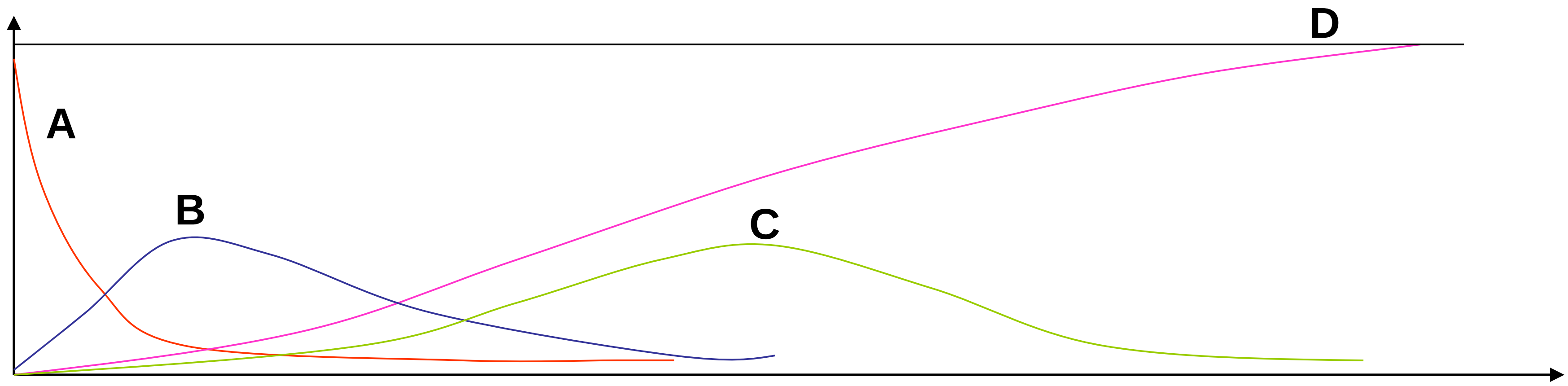
KONSEKUTIVNE REAKCIJE

$A \rightarrow B \rightarrow D$

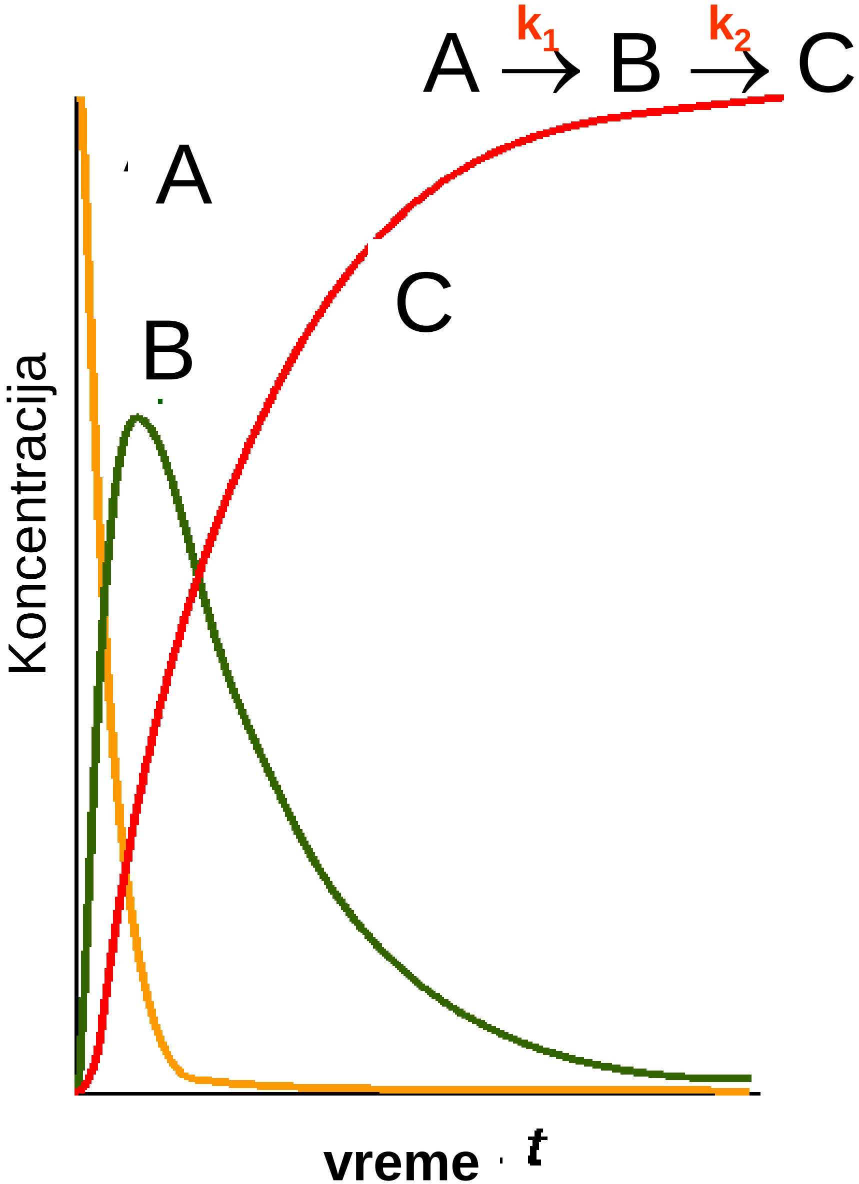
$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$

$A + B \rightarrow C \rightarrow X \rightarrow D$

$A + B \rightarrow C + X \rightarrow XY \rightarrow D$



KONSEKUTIVNE REAKCIJE (najjednostavniji tip)



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

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

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = k_2[\mathrm{B}]$$

Jednačina koja daje koncentraciju [A] je jednostavni izraz za reakciju prvog reda:

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \, \mathrm{e}^{-k_1 t}$$

Brzina komponente B ako se zameni A će biti:

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = k_1 [\mathrm{A}]_0 \, \mathrm{e}^{-k_1 t} - k_2 [\mathrm{B}]$$

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} + k_2 [\mathrm{B}] = k_1 [\mathrm{A}]_0 \, \mathrm{e}^{-k_1 t}$$

Ovu diferencijalnu jedanačinu možemo da rešimo na sledeći način:

$$Y = [B]e^{k_2 t}$$

pomocna funkcija

Izvod od Y = prethodna funkcija pomnozena sa e^{-k2T}

$$\frac{dY}{dt} = \underbrace{\frac{d[B]}{dt}e^{k_2 t} + k_2[B]e^{k_2 t}} = k_1[A_0]e^{-k_1 t}e^{k_2 t}$$

$$\int_0^Y dY = k_1[A_0]\int_0^t e^{(k_2-k_1)t}dt$$

$$Y = \frac{k_1[A_0]}{k_2-k_1}\left(e^{(k_2-k_1)t}-1\right)$$

$$[B]e^{k_2 t} = \frac{k_1[A_0]}{k_2-k_1}\left(e^{(k_2-k_1)t}-1\right)$$

$$[\mathrm{B}] = \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}\left(\mathrm{e}^{-k_1 t} - \mathrm{e}^{-k_2 t}\right)$$

C će moći da se nadje ako se izrazi preko koncentracija A i B, [C]):

$$[\mathrm{C}] = [\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] - [\mathrm{B}]$$

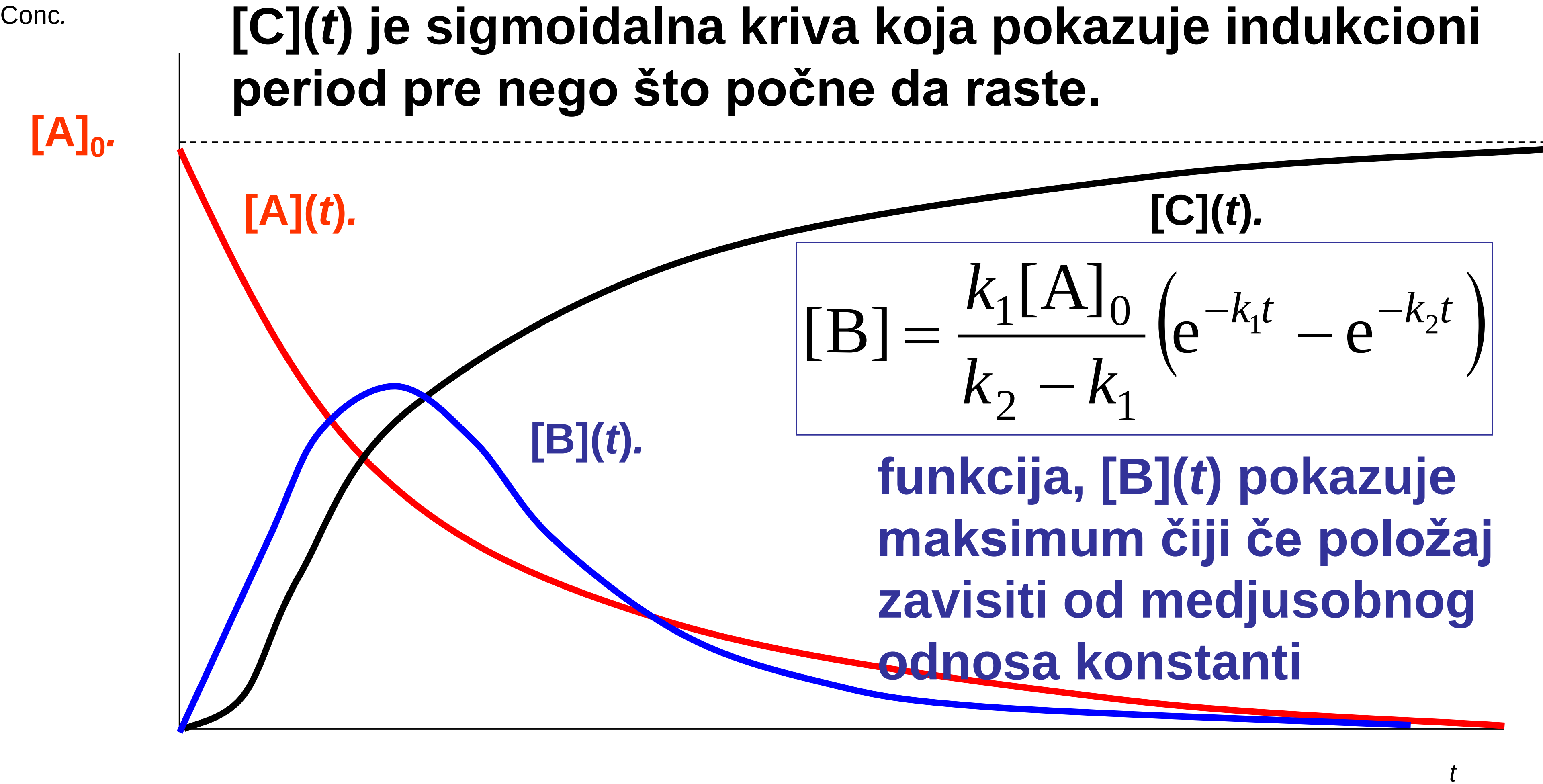
$$= [\mathrm{A}]_0\left\{1 - \mathrm{e}^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(\mathrm{e}^{-k_1 t} - \mathrm{e}^{-k_2 t}\right)\right\}$$

$$= [\mathrm{A}]_0\left\{1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}\mathrm{e}^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}\mathrm{e}^{-k_2 t}\right\}$$

$$[\mathrm{C}] = [\mathrm{A}]_0\left\{1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}\mathrm{e}^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}\mathrm{e}^{-k_2 t}\right\}$$

$$[C]=[A]_0\left\{1-\frac{k_2}{k_2-k_1}e^{-k_1t}+\frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2t}\right\}$$

[C](*t*) je sigmoidalna kriva koja pokazuje indukcioni period pre nego što počne da raste.



$$[B]=\frac{k_1[A]_0}{k_2-k_1}\left(e^{-k_1t}-e^{-k_2t}\right)$$

funkcija, [B](*t*) pokazuje maksimum čiji če položaj zavisiti od medjusobnog odnosa konstanti

[A](*t*) sledi zakontitost reakcije prvog reda

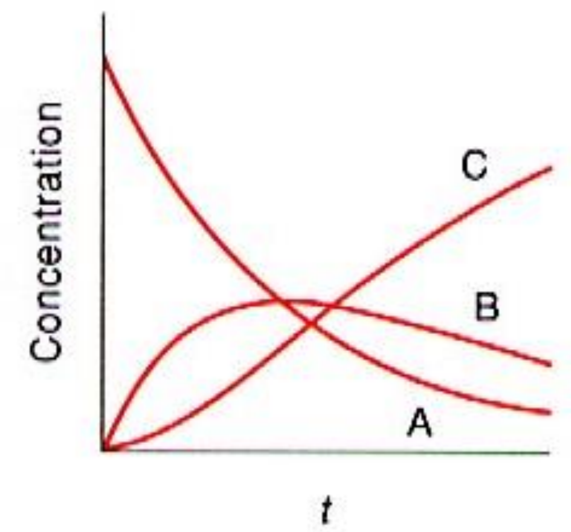
$$[A]=[A]_0\,e^{-k_1t}$$

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \mathrm{e}^{-k_1 t}$$

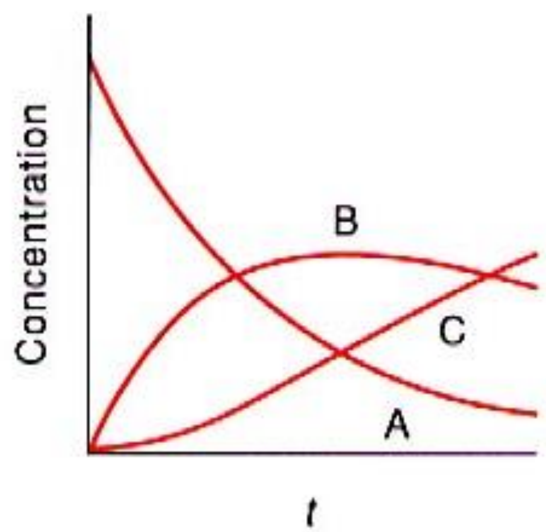
$$[\mathrm{B}] = \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}\left(\mathrm{e}^{-k_1 t} - \mathrm{e}^{-k_2 t}\right)$$

$$[\mathrm{C}] = [\mathrm{A}]_0\left\{1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}\mathrm{e}^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}\mathrm{e}^{-k_2 t}\right\}$$

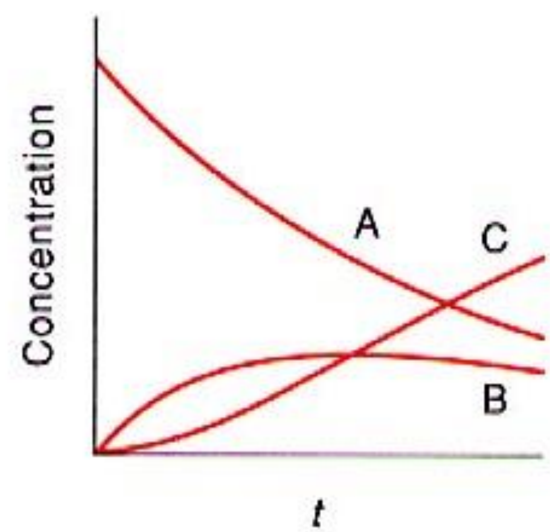
$k_1 = k_2$

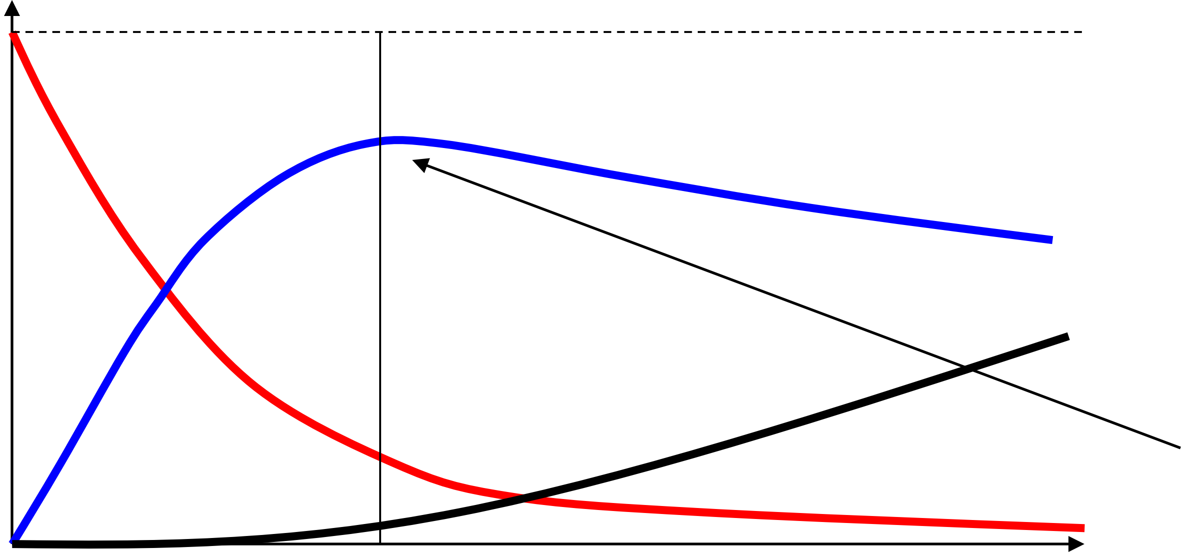


$k_1 = 2\,k_2$



$k_2 = 2\,k_1$





$k_1=10k_2$

k1>>k2

$$e^{-k_1 t} << e^{-k_2 t}$$

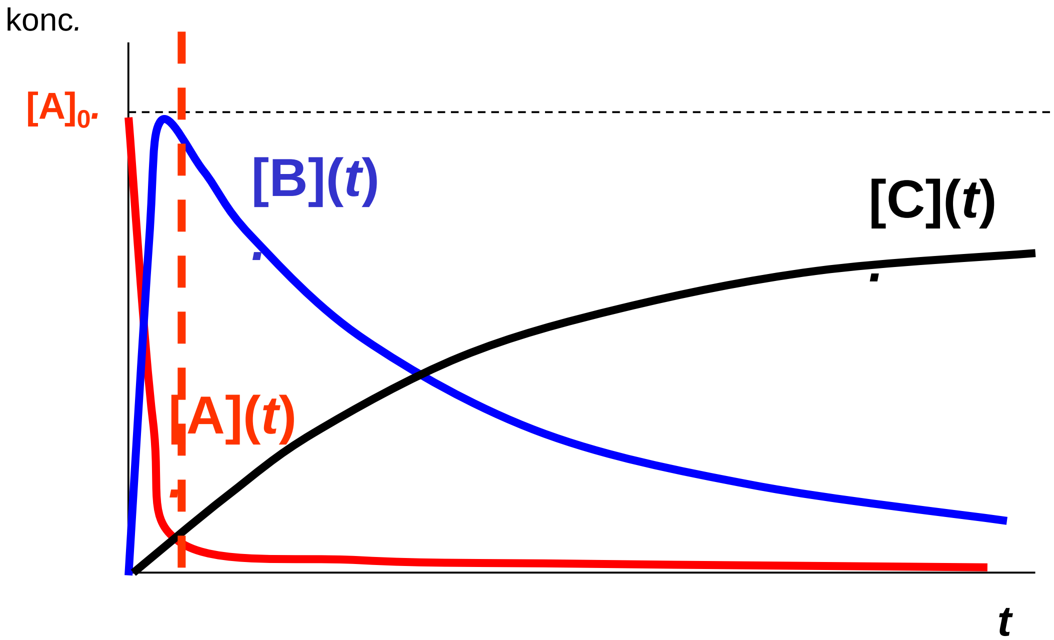
$$[A]=[A_0]e^{-k_1 t}$$

$$[B]=\frac{k_1[A]_0}{k_2-k_1}\left(e^{-k_1 t}-e^{-k_2 t}\right)$$

$$[B]=[A_0]e^{-k_2 t}$$

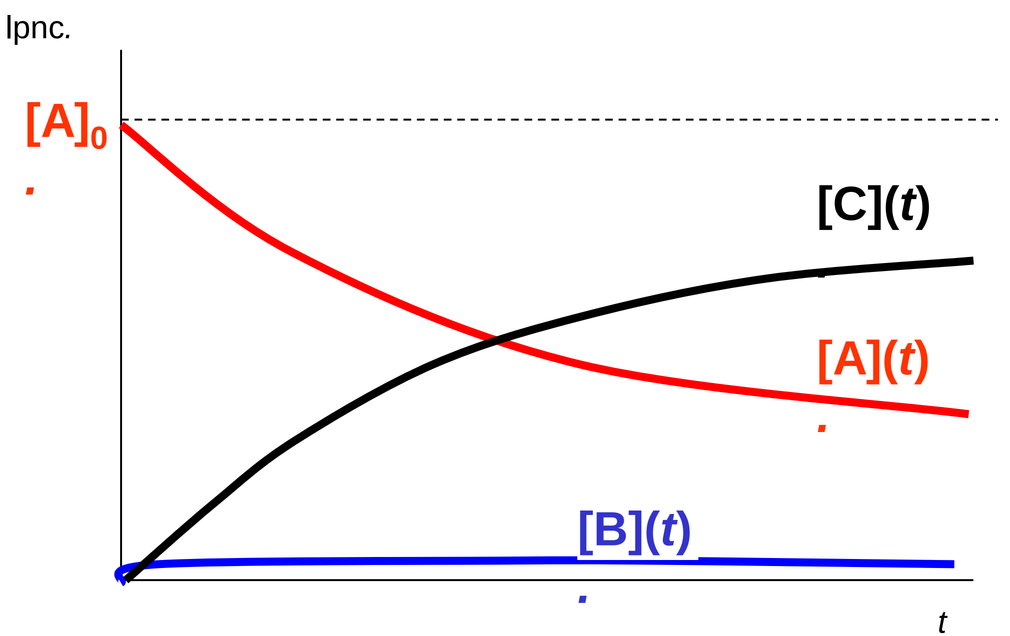
B se menja po reakciji prvog reda sa konstantom k_2

Granične vrednosti konsekutivnih reakcija



$k_1 >> k_2$. A veoma brzo nestaje, [B] teži [A]0.,tako da reakcija veoma brzo teče kao reakcija B → C reakcija prvog reda sa konstantom k_2.

Najsporiji stupanj odredjuje ukupnu brzinu kojom se odvija proces.



$k_2 >> k_1$. A sporo reaguje gradeći B, B se zatim brzo troši, koncentracija B tokom procesa veoma mala, tako da se reakcija može prikazati A → C reakcija prvog reda sa konstantom k_1.

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

k_2>>k_1, [B] je vrlo malo , takvo stanje kinetičkog sistema se naziva stacionarno :

Uslov stacionarnosti:

$$\boxed{\frac{d[B]}{dt} = 0}$$

tada:

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 = k_1[A] - k_2[B] \Rightarrow [B] = \frac{k_1[A]}{k_2}$$

B se dobija iz algebarske jednačine

i:

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

Kao da se A direktno transformiše u C