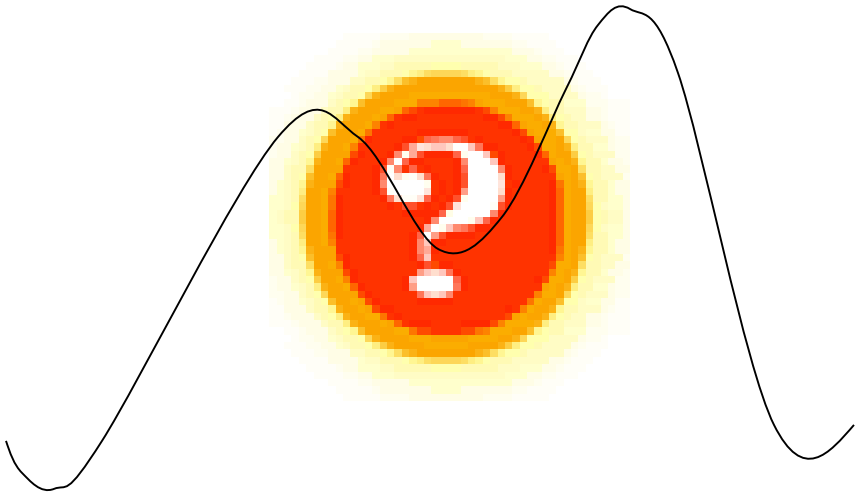
SLOŽENI SISTEMI I INTERMEDIJERNE VRSTE



Intermedijeri su nestabilne vrste, sa različitim vremenima poluživota, koji mogu da se kreću od 10^{-3}s do 10^{-12}s. U principu te vrste su radikali, jon-radikali, joni ili nestabilni kompleksi.

Elementarna je ona reakcija u kojoj se gradi samo jedan aktivirani kompleks.

Svaka reakcija u kojoj nastaje više aktiviranih kompleksa je složena.

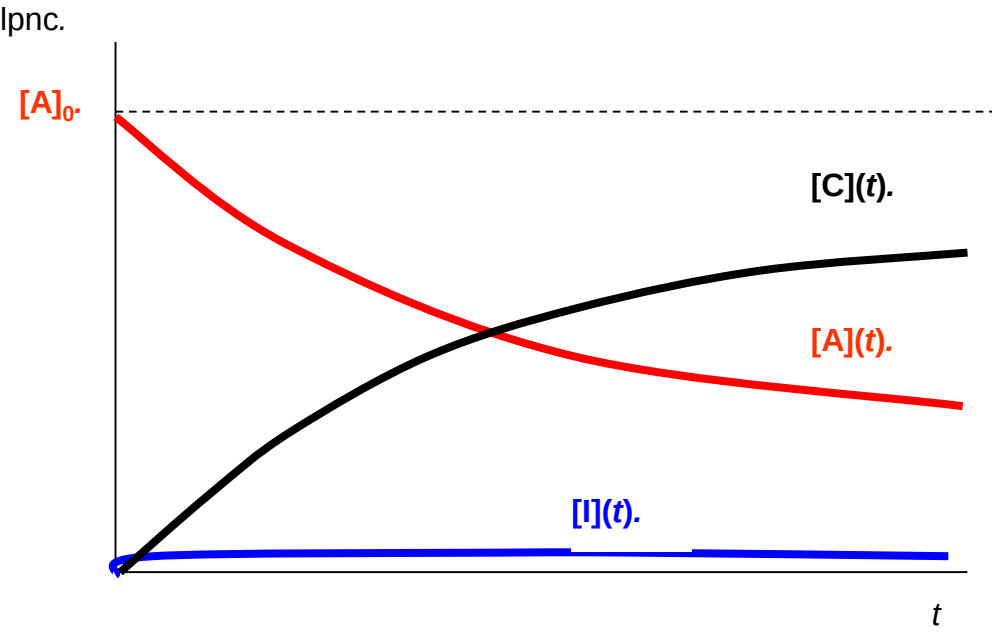
Granične vrednosti konsekutivnih reakcija

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

$$I = A_o \frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Ako je $k_2 >> k_1$

$$I = A_o \frac{k_1}{k_2}(e^{-k_1 t})$$



$$I = A\frac{k_1}{k_2} \Rightarrow I << A_o$$

$$\frac{dI}{dt} \approx 0 \Rightarrow \frac{dI}{dt} = 0$$

Ustaljeno ili stacionarno stanje

Glavne karakteristike sistema u SS

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

Intermedijer se sporo stvara brzo troši

$$\frac{dI}{dt} = 0$$

$$\frac{dI}{dt} = k_1 A - k_2 I = 0 \Rightarrow I = \frac{k_1}{k_2} A$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 I \Rightarrow \frac{dC}{dt} = k_1 A$$

Brzina po C je odredjena brzinom prviog stupnja

$$za\, C_o = 0$$

$$C = A_o - A - I$$

Jos jedan pristup za posmatranje sistema u stac. Stanju.

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dA}{dt} = k_1 A$$

C se stvara brzinom kojom se A gubi-
Reakcija prvog reda

$$C = A_o - A$$

Ustaljeno ili stacionarno stanje

Suma brzina stvaranja I

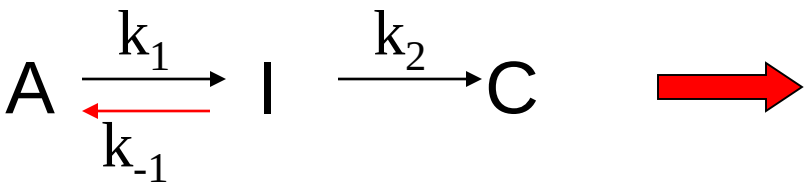
Suma brzina razgradnje I

$$\frac{dI}{dt} = \sum V_I - \sum V_{-I} = 0$$

U sistemu u kome postoji više intermedijera:

$$\frac{dI_i}{dt} = \sum V_{I\,i} - \sum V_{-I_i} = 0$$

Reakcije u koje uključuju povratne stupnjeve (u stacionarnom stanju)



$A \rightarrow I \qquad v_1 = k_1[A]$

$I \rightarrow A \qquad v_{-1} = k_{-1}[I]$

$I \rightarrow C \qquad v_2 = k_2[I]$

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

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I] - k_{-1}[I]$$

Ako je I reaktivno, i važi

$k_1 << k_{-1}\ ,\ k_2$

$$\frac{d[I]}{dt} = 0$$

$$\Rightarrow k_1[A] - k_2[I] - k_{-1}[I] = 0$$

$$\Rightarrow [I] = \frac{k_1}{k_2 + k_{-1}}[A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_2 + k_{-1}}[A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{\exp}[A]$$

$$A \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I \xrightarrow{k_2} C$$

$$C = A_o - A - I$$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dA}{dt} = k_2[I]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}}[A]$$

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

Reakcija se svodi na reakciju prvog reda

Intermedijer se sporo stvara brzo troši-Van't hoff-ov intermedijer

$$\mathbf{k_1 << k_{-1}\ ,\ k_2}$$

Ako je $k_2 >> k_{-1}$:

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

Prvi stupanj je odlučujući stupanj ovog procesa

Ako je $k_{-1} >> k_2$:

$$-\frac{d[A]}{dt} \approx \frac{k_2 k_1 [A]}{k_{-1}} = k_{eksp}[A]$$

Van' t Hoffov intermedijer-primeri

$$A+B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I \xrightarrow{k_2} C$$

(Sporo stvaranje intermedijera) $k_1 << (k_{-1}\ ,\ k_2)$

$$\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} k_2[I]$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[I] - k_{-1}[I]$$

$$\frac{d[I]}{dt} = 0$$

$$\Rightarrow k_1[A][B] - k_2[I] - k_{-1}[I] = 0$$

$$\Rightarrow [I] = \frac{k_1}{k_2 + k_{-1}}[A][B]$$

$$\Rightarrow \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_2 + k_{-1}}[A][B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_2 + k_{-1}}[A][B]$$

$k_2 >> k_{-1}$:

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

$k_2 << k_{-1}$

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}[A][B]$$

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

$$B + C \xrightarrow{k_2} D$$

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

$$\frac{dD}{dt} = k_2 BC$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - (k_{-1} + k_2 C) B$$

$$\frac{dB}{dt} = 0$$

$$0 = k_1 A - (k_{-1} + k_2 C) B$$

$$B = \frac{k_1 A}{k_{-1} + k_2 C}$$

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k_1 k_2 AC}{k_{-1} + k_2 C}$$

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k_1 k_2 AC}{k_{-1} + k_2 C}$$

$k_{-1} >> k_2 C$ $\qquad$ $k_2 C >> k_{-1}$

Reakcija je drugog reda $\qquad$ **Reakcija je prvog reda**

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k_1 k_2 AC}{k_{-1}} \qquad \frac{dD}{dt} = k_1 A$$

Primer : razlaganje N_2O_5:

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

$v = k[N_2O_5]$ Eksperimentalno nadjeno

Mehanizam je sledeci :

$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$ k_a

$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$ k_{-a}

$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_2 + O_2 + NO$ k_b

$NO + N_2O_5 \rightarrow 3NO_2$ k_c

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + k_{-a}[[NO_2][NO_3] - k_c[[NO\ ][N_2O_5]$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_a[N_2O_5] - k_{-a}[NO_2][NO_3] - k_b[NO_2][NO_3] = 0 \qquad \text{Eqn.1}$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_b[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5] = 0 \qquad \text{Eqn.2}$$

$$[NO_3] = \frac{k_a[N_2O_5]}{k_{-a}[NO_2] + k_b[NO_2]}$$

$$[NO] = \frac{k_b[NO_2][NO_3]}{k_c[N_2O_5]} = \frac{k_a k_b[NO_2]}{k_c(k_{-a}[NO_2] + k_b[NO_2])}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + k_{-a}[[NO_2][NO_3] - k_c[[NO][N_2O_5]$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -\frac{2k_a k_b}{k_{-a} + k_b}[N_2O_5]$$

$$v = -k[N_2O_5]$$

$$gde\ je \quad k = \frac{k_a k_b}{k_{-a} + k_b}$$

Detaljno izvodjenje razlaganja N_2O_5

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_b[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5] \approx 0$$

$$[NO] = \frac{k_b[NO_2][NO_3]}{k_c[N_2O_5]}$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_a[N_2O_5] - k_a^{'}[NO_2][NO_3] - k_b[NO_2][NO_3] \approx 0$$

$$k_a[N_2O_5] = k_a^{'}[NO_2][NO_3] + k_b[NO_2][NO_3]$$

$$[NO_3] = \frac{k_a[N_2O_5]}{k_a^{'}[NO_2] + k_b[NO_2]}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + k_a^{'}[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5]$$

Ponovljen izraz za $v_{reaktanta}$

$$[NO] = \frac{k_b[NO_2][NO_3]}{k_c[N_2O_5]} \qquad [NO_3] = \frac{k_a[N_2O_5]}{k_a^{'}[NO_2] + k_b[NO_2]}$$

Dobijeno na prethodnoj strani

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + \frac{k_a^{'}[NO_2]k_a[N_2O_5]}{k_a^{'}[NO_2] + k_b[NO_2]} - \frac{k_c k_b[NO_2][NO_3][N_2O_5]}{k_c[N_2O_5]}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + \frac{k_a^{'}[NO_2]k_a[N_2O_5]}{\left(k_a^{'} + k_b\right)[NO_2]} - \frac{k_c k_b[NO_2][NO_3][N_2O_5]}{k_c[N_2O_5]}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + \frac{k_a' k_a[N_2O_5]}{\left(k_a' + k_b\right)} - k_b[NO_2][NO_3]$$

$$[NO_3] = \frac{k_a[N_2O_5]}{k_a'[NO_2] + k_b[NO_2]}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + \frac{k_a' k_a[N_2O_5]}{\left(k_a' + k_b\right)} - \frac{k_b[NO_2]k_a[N_2O_5]}{k_a'[NO_2] + k_b[NO_2]}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + \frac{k_a' k_a[N_2O_5]}{\left(k_a' + k_b\right)} - \frac{k_b[NO_2]k_a[N_2O_5]}{\left(k_a' + k_b\right)[NO_2]}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + \frac{k_a' k_a[N_2O_5]}{\left(k_a' + k_b\right)} - \frac{k_b k_a[N_2O_5]}{\left(k_a' + k_b\right)}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + \frac{k_a' k_a[N_2O_5]}{\left(k_a' + k_b\right)} - \frac{k_b k_a[N_2O_5]}{\left(k_a' + k_b\right)}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{-\left(k_a k_a' + k_a k_b\right)[N_2O_5]}{\left(k_a' + k_b\right)} + \frac{k_a' k_a[N_2O_5]}{\left(k_a' + k_b\right)} - \frac{k_b k_a[N_2O_5]}{\left(k_a' + k_b\right)}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -\frac{2k_b k_a[N_2O_5]}{\left(k_a' + k_b\right)}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k'[N_2O_5]$$

RAZLAGANJE OZONA

$O_3 \leftrightarrows O + O_2$

$O + O_3 \rightarrow 2O_2$

$\longrightarrow$

$M + O_3 \leftrightarrows O + M + O_2$

$O + O_3 \rightarrow 2O_2$

$$k_1[M][O_3] - k_{-1}[M][O_2][O] - k_2[O][O_3] = 0$$

$$[O] = \frac{k_1[M][O_3]}{k_{-1}[M][O_2] + k_2[O_3]}$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[M][O_3] - k_{-1}[M][O_2][O] + k_2[O_3][O]$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[M][O_3]^2}{k_{-1}[M][O_2] + k_2[O_3]}$$

$A+B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I \xrightarrow{k_2} C$ **Arenijusov intermedijer-brzo se Stvara a sporo troši**

$A+B \underset{}{\overset{brz}{\rightleftharpoons}} I \xrightarrow{spor} C$ ⇒ $\frac{[I]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$

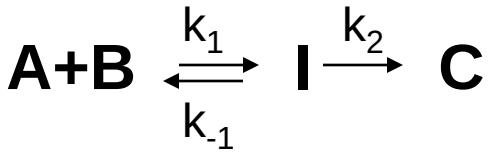
odlučujući stupanj je spori drugi stupanj, sa konstantom k_2

$$[I] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A][B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}[A][B] = k_2 K [A][B]$$

$$\frac{A_2 A_1}{A_{-1}} e^{-\frac{E_1 + E_2 - E_{-1}}{RT}} = k_{eksp}$$

$$\frac{k_2 k_1}{k_{-1}} = k_{eksp} \Rightarrow E_a = E_1 + E_2 - E_{-1}$$



Intermedijeri mogu u složenom sistemu:

Da se sporo stvaraju i brzo troše koncentracija veoma mala

Van' t Hoffov intermedijer

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_2 + k_{-1}}[A][B]$$

Da se brzo stvaraju a sporo troše koncentracija visoka

Arenijusov intermedijer

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}[A][B] = k_2 K[A][B]$$

Primeri za AR intermedijer:

$$2\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$ Ukupna reakcija

$$H_2O_2 + H_3O^+ \rightleftharpoons H_3O_2^+ + H_2O \quad \text{(brz)}$$

$$H_3O_2^+ + Br^- \longrightarrow HOBr + H_2O \quad \text{(spor)}$$

$$HOBr + H_2O_2 \longrightarrow H_3O^+ + O_2 + Br^- \quad \text{(brz)}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_2\left[H_3O_2^+\right]\left[Br^-\right]$$

Pošto je ravnoteža brza: $$K_1 = \frac{\left[H_3O_2^+\right]}{\left[H_2O_2\right]\left[H_3O^+\right]}$$

$$\Rightarrow \left[H_3O_2^+\right] = K_1\left[H_2O_2\right]\left[H_3O^+\right]$$

Ovo je reakcija trećeg reada

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_2K_1\left[H_2O_2\right]\left[H_3O^+\right]\left[Br^-\right]$$

$CO + Cl_2 \leftrightarrows COCl_2$ Ukupna reakcija

$Cl_2 \leftrightarrows 2Cl$ **brz** $\frac{[Cl]^2}{[Cl_2]} = K_1$ ➡ $[Cl] = K_1^{1/2}[Cl_2]^{1.2}$

$CO + Cl \leftrightarrows COCl$ **brz** $\frac{[COCl]}{[CO][Cl]} = K_2$ $[COCl] = K_1^{1/2} K_2 [CO][Cl_2]^{1.2}$

$COCl + Cl_2 \rightarrow Cl + COCl_2$ **spor**

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_3[COCl][Cl_2]$$

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_3 K_1^{1/2} K_2 [CO][Cl_2]^{3/2}$$

Necelobrojan red reakcije potiče od stupnjeva u kojima dolazi do disocijacije molekula.

Dva moguća mehanizma sa istom brzinom procesa:

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

1. mehanizam — **Intermedijer N_2O_2**

$NO + NO \leftrightarrows N_2O_2$; ***Ka*,** **brza revnoteža**

$N_2O_2 + O_2 \rightarrow 2NO_2$; **$k_2$,** **spor stupanj**

$$K_a = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \qquad -\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[N_2O_2][O_2]$$

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_2 K_a [NO]^2 [O_2]$$

2. Mehanizam — **Intermedijer OONO**

$NO + O_2 \leftrightarrows OONO$; **$K_b$,** **brza revnoteža**

$OONO + NO \rightarrow 2NO_2$, **$k_2$,** **spor stupanj**

Brzina sporog stupnja

$$K_b = \frac{[OONO]}{[NO][O_2]} \qquad -\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[OONO][NO]$$

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_2 K_b [NO]^2 [O_2]$$

Spektroskopski detektovano postojanje samo intermedijera OONO, reakcija se odvija <u>po drugom mehanizmu</u>.

Reakcija izmedju NO_2 i CO se odvija po sledećoj stehiometrijskoj jednačini:

$$NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$$

Eksperimentalno je nadjeno da je brzina ove reakcije: $v = k[NO_2]^2$

Brzina pokazuje da reakcija uključuje spori stupanj u kome reaguju dva molekula NO_2 .

$$2\ NO_2 \rightarrow NO + NO_3$$

NO_3 je visoko reaktivni intermedijer sposoban da prenese kiseonik molekulu CO. Znači da se reakcija odvija preko sledeća dva stupnja:

$$2\ NO_2 \rightarrow NO + NO_3 \text{ (Spor)}$$

$$NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2 \text{ (Brz)}$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[NO_2]^2 - k_2[CO][NO_3] = 0 \qquad [NO_3] = \frac{k_1[NO_2]^2}{k_2[CO]}$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = k_2[NO_3][CO] = k_1[NO_2]^2$$

Spori proces je odlučujući za kinetiku reakcije.