

REAKCIJE NASTAJANJA HALOGENO VODONIKA LANČANE REAKCIJE

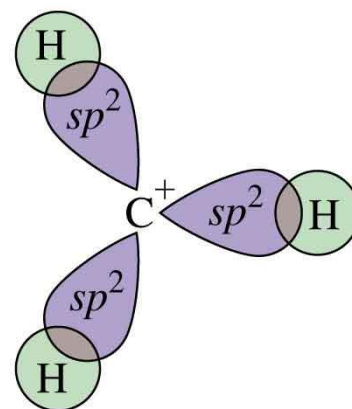
Tipični reaktivni intermedijeri

Na koje se može primeniti metoda stacionarnog stanja

- karbkatjoni (ili karbonijum joni)
- Slobodni radikali
- karbanjoni
- karbeni

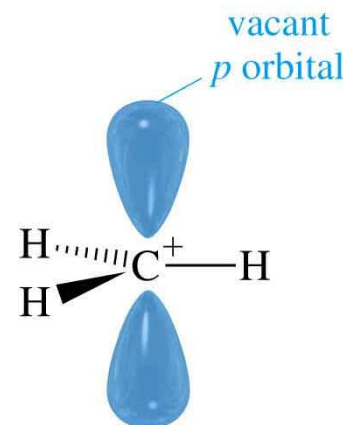
Struktura karbkatjona

- Ugljenik ima 6 elektrona, pozitivno je naelektrisan.
- Ugljenik je sp^2 hibridizovan i ima vakantnu p orbitalu.



top view

\Rightarrow

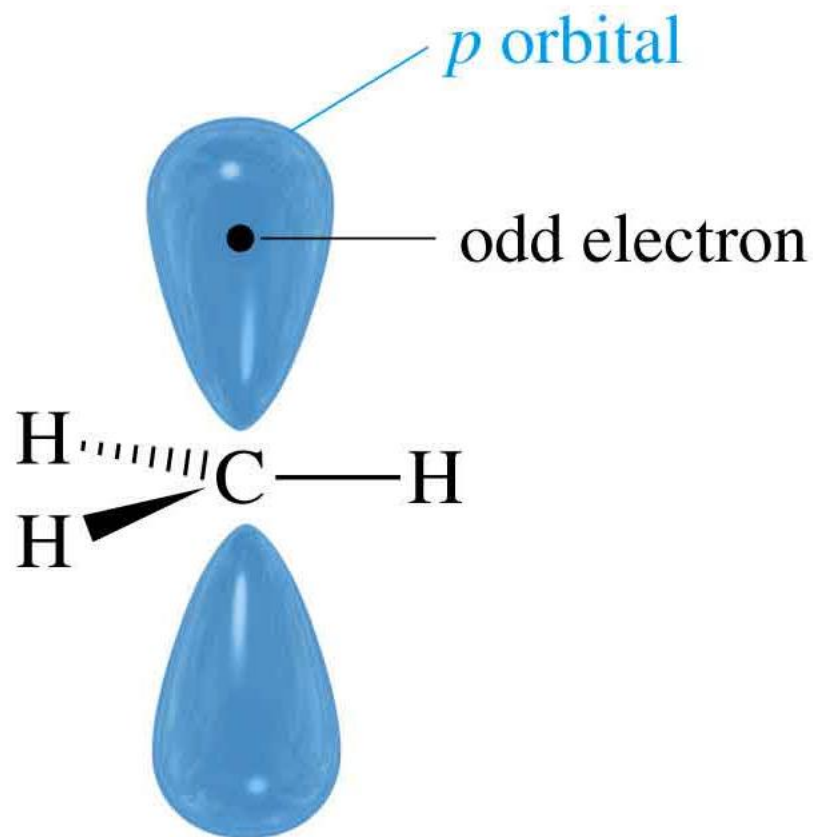


side view

Slobodni radikali

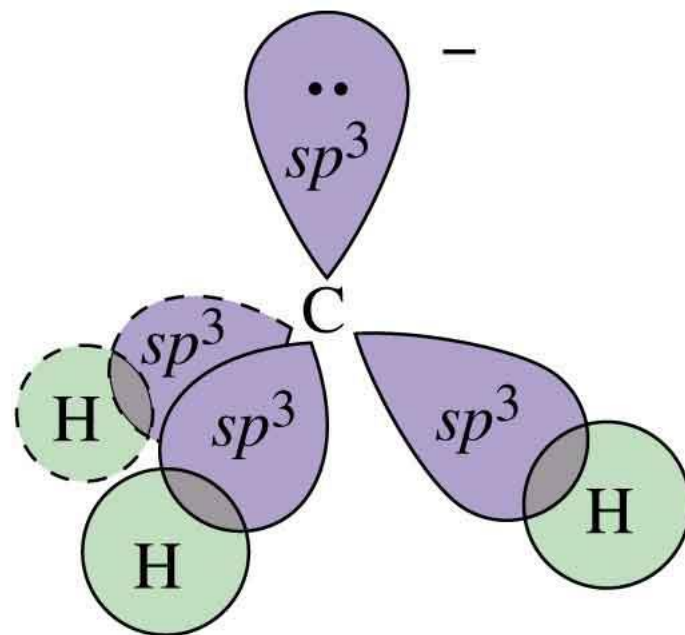
- Nespareni elektron
Metil radikal se stabilizira supstitucijom
- Red stabilnosti:
 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{metil}$

=>



karbanjoni

- osam elektrona na C:
6 vezanih+ slobodan
par
- Ugljenik ima negativno
naelektrisanje .
- Destabizuje se alkil
supstitucijom
- metil $>1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

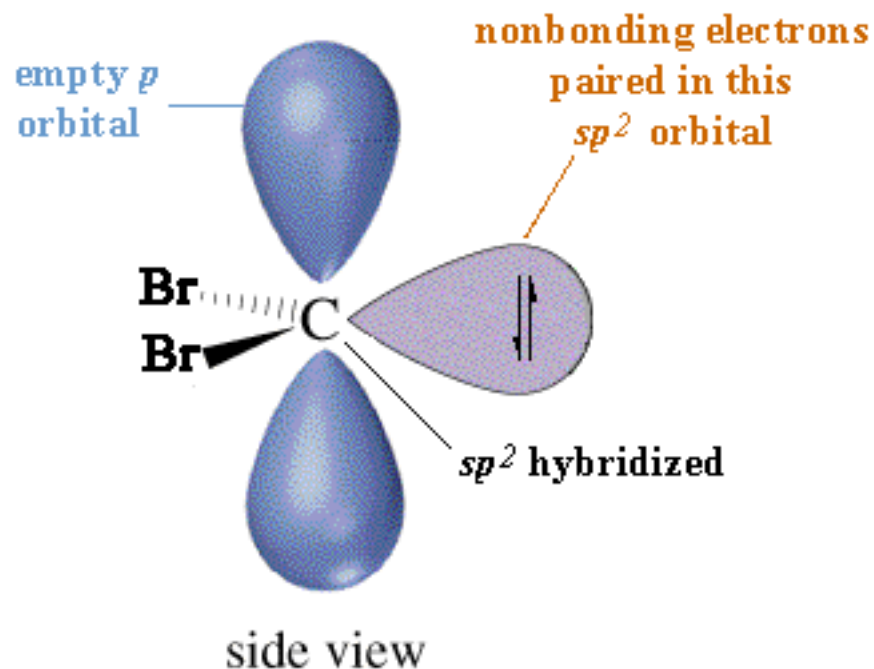


methyl anion

\Rightarrow

karbeni

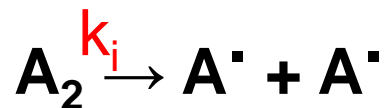
- Ugljenik je neutralan.
- Vakantna p orbitala tako da može biti elektrofilan.
- Slobodan elektronski par tako da može biti nukleofilan.



Lančane reakcije

Uključuju reaktivne intermedijere: atome, radikale, jone itd.

Svaki formirani reaktivni intermedijer reaguje formirajući novi reaktivni intermedijer i tako pretvori mnogo molekula reaktanta u produkte. Tipična reakciona šema reakcija radikala bi bila:



Inicijacija ili formiranje radikala



Razvoj ili propagacija, nastaje proizvod i nova reaktivna intermedijerna vrsta

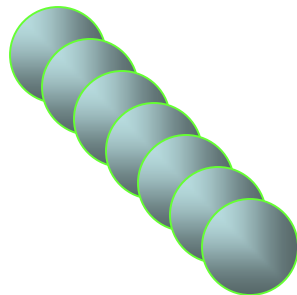
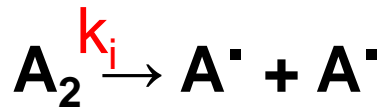


Zaustavljanje ili terminacija, nastaju proizvodi kao stabilne vrste koje u procesu dalje ne reaguju

Kinetička dužina lanca, srednji broj propagacionih stupnjeva koji se dogodi pre terminacije

$$\varphi = \frac{\text{Brzina utroška nosioca lanca u propogacionim stupnjevima}}{\text{Brzina utroška nosioca lanca u terminacionim stupnjevima}}$$

KINETIKA LINERNIH LANČANIH REAKCIJA



Jedna reaktivna radikalska vrsta u novom stupnju gradi novu reaktivnu radikalsku vrstu, i tako nastavlja reakciju, koja se označava kao linearna lančana reakcija.

$$-\frac{d(R)}{dt} = k_p (R)(A^\cdot)$$

$$\frac{d(A^\cdot)}{dt} = 0$$

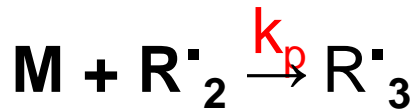
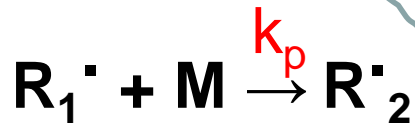
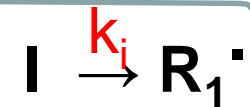
$$\frac{d(A^\cdot)}{dt} = 2k_i(A_2) - 2k_t(A^\cdot)^2 = 0$$

$$(A^\cdot) = \frac{k_i^{1/2}}{k_t^{1/2}} (A_2)^{1/2}$$

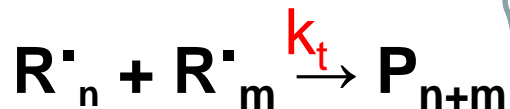
$$-\frac{d(R)}{dt} = \frac{k_i^{1/2}}{k_t^{1/2}} k_p (A_2)^{1/2} (R)$$

Slobodno radikalna polimerizacija

Stacionarnost po svakoj intermedijernoj vrsti:



.....



$$v_i - k_p(R_1^\cdot)(M) - k_t(R_1^\cdot) \left[(R_1^\cdot) + (R_2^\cdot) + (R_3^\cdot) \dots \right] = 0 \quad \text{Za } R_1^\cdot$$

$$v_i - k_p(R_1^\cdot)(M) - k_t(R_1^\cdot) \sum_n (R_n^\cdot) = 0 \quad \text{Sažet zapis}$$

$$k_p(R_1^\cdot)(M) - k_p(R_2^\cdot)(M) - k_t(R_2^\cdot) \sum_n (R_n^\cdot) = 0 \quad \text{Za } R_2^\cdot$$

$$k_p(R_{n-1}^\cdot)(M) - k_t(R_n^\cdot) \sum_n (R_n^\cdot) = 0 \quad \text{Za } R_n^\cdot$$

$$v_i - k_t \left[\sum_n (R_n^\cdot) \right]^2 = 0$$

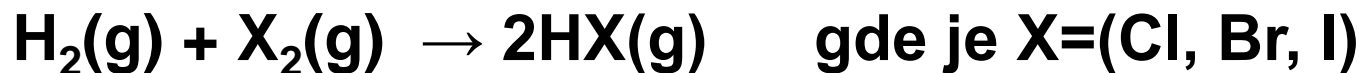
$$\sum_n (R_n^\cdot) = \left(\frac{v_i}{k_t} \right)^{1/2}$$

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p(M) \sum_n (R_n^\cdot)$$

Reakcija prvog reda

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p \left(\frac{v_i}{k_t} \right)^{1/2} (M)$$

REAKCIJE NASTAJANJA HALOGENO VODONIKA



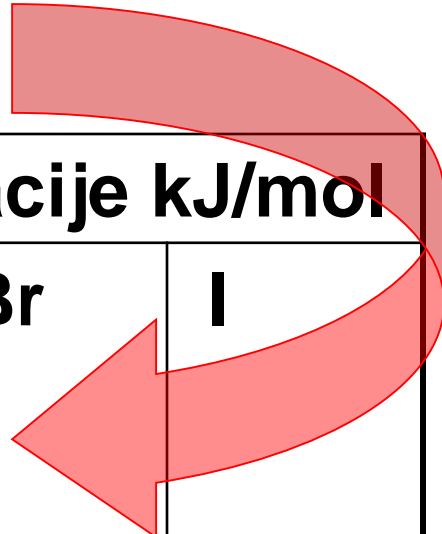
Reakcija može da se odvija kao reakcija koja je termalno aktivirana ili kao fotohemijska reakcija. Reakcija ima složen mehanizam - učešće radikala

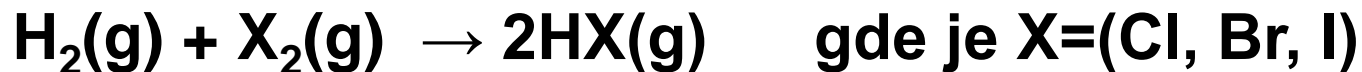
Potencijalne reakcije inicijacije?



poredjenje sa inicijacijom preko haologena:

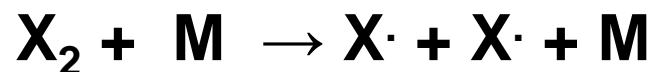
Zbog velike razlike u energiji aktivacije za disocijaciju halogena i vodonika, brzina disocijacije halogena će biti znatno veća od brzine disocijacije vodonika.	E aktivacije kJ/mol		
	Cl	Br	I
$\text{X}_2 + \text{M} \rightarrow \text{X}\cdot + \text{X}\cdot + \text{M}$	234	192	142



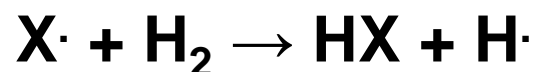


Reakcija stvaranja halogenovodonika opšti mehanizam:

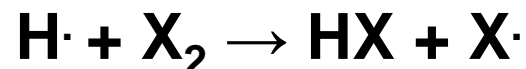
Začetak-inicijacija



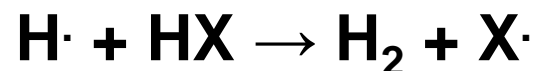
Razvoj-propagacija



Razvoj-propagacija



Ometanje-retardacija

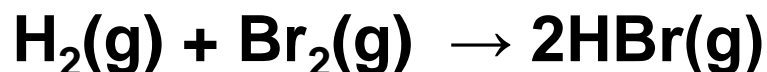


Zaustavljanje-terminacija



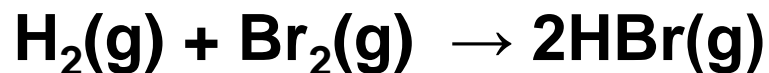
Brzina nastajanja HBr

Ukupna stehiometrijska jednačina:



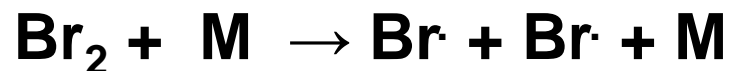
Empirijski odredjen izraz za brzinu reakcije je:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$

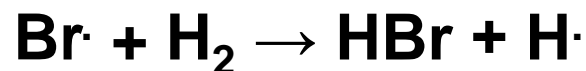


predpostavljeni mehanizam

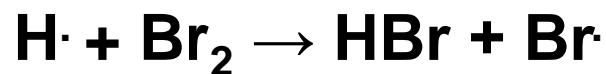
Začetak-inicijacija



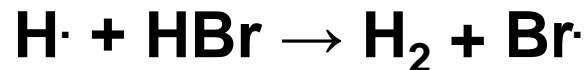
Razvoj-propagacija



Razvoj-propagacija

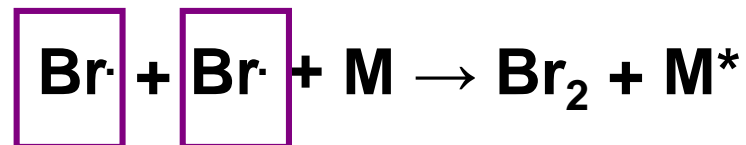
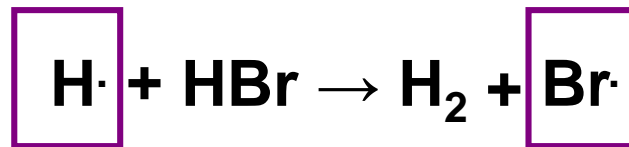
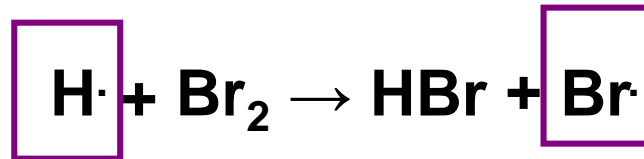
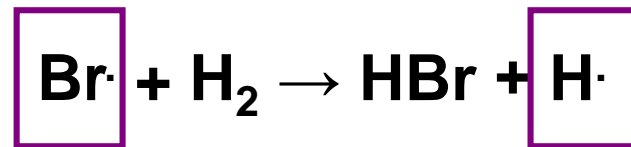
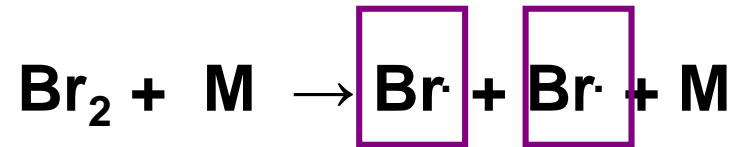


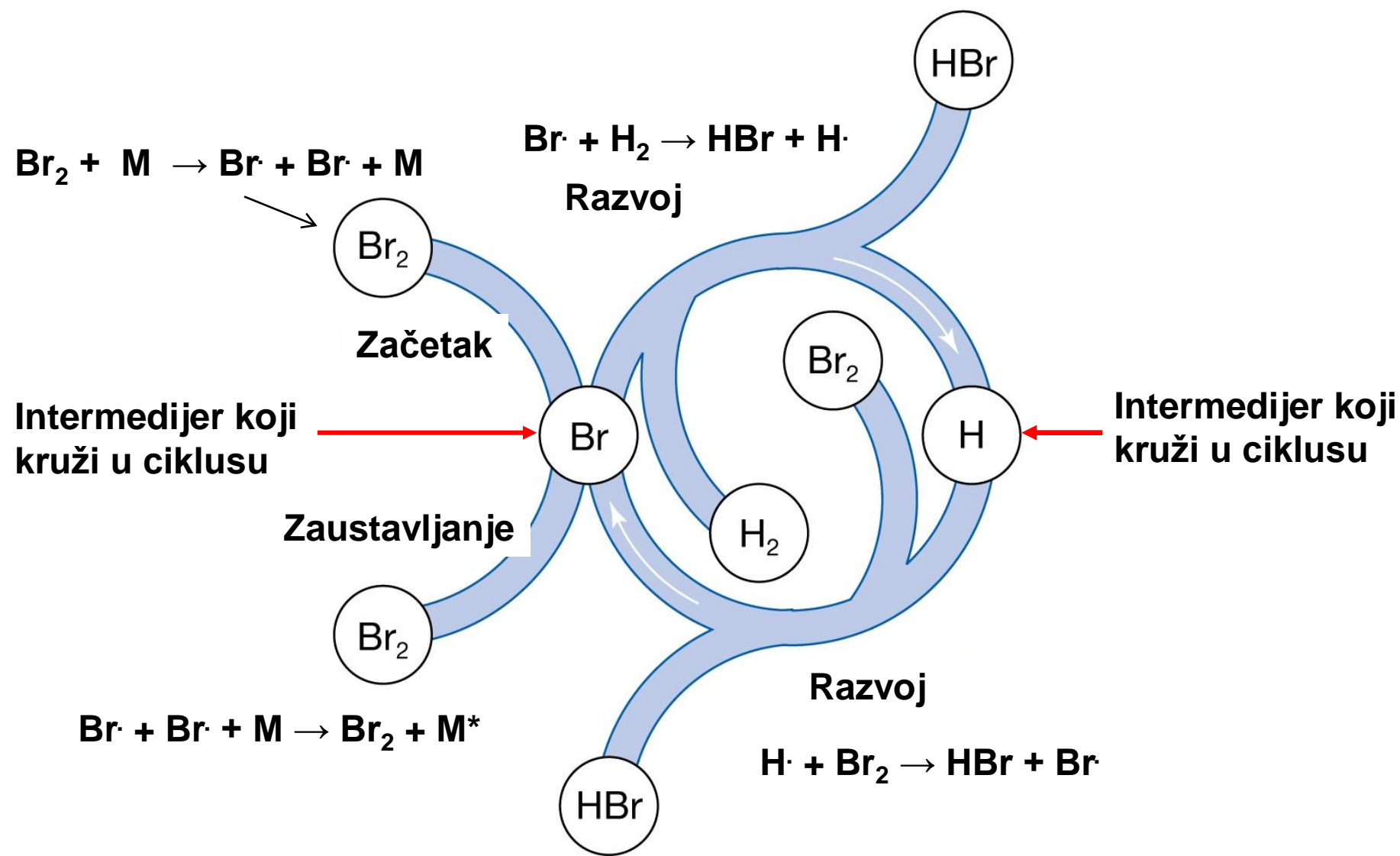
Ometanje-retardacija



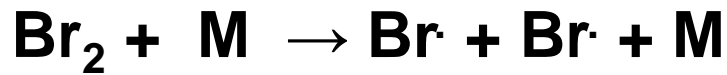
Zaustavljanje-terminacija



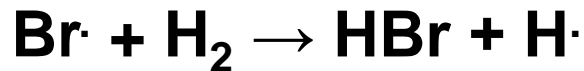




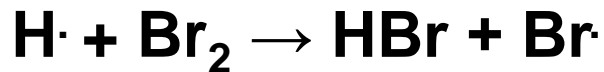
Brzine stupnjeva:



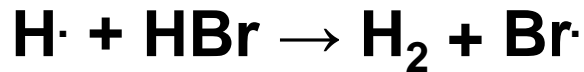
$$v_1 = k_1[Br_2][M]$$



$$v_2 = k_2[Br\cdot][H_2]$$



$$v_3 = k_3[H\cdot][Br_2]$$



$$v_4 = k_4[H\cdot][HBr]$$



$$v_5 = k_5[Br\cdot]^2[M]$$

Brzine po komponentama:

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -v_2 + v_4 = -k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -v_1 - v_3 + v_5 = -k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_5[\text{Br}]^2$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5 = k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - 2k_5[\text{Br}]^2$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4 = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

Ako se intermedijeri nalaze u ustaljenom stanju:

Koncentracija [Br]

$$\begin{aligned} + \frac{d[\text{H}]}{dt} &= v_2 - v_3 - v_4 = 0 \\ \frac{d[\text{Br}]}{dt} &= 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5 = 0 \end{aligned}$$

$$2v_1 - 2v_5 = 0$$

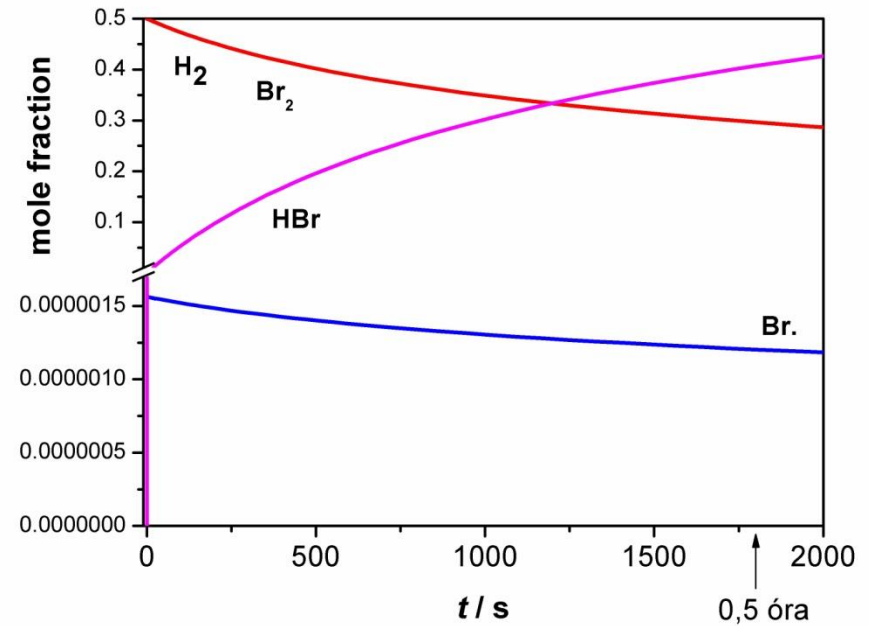
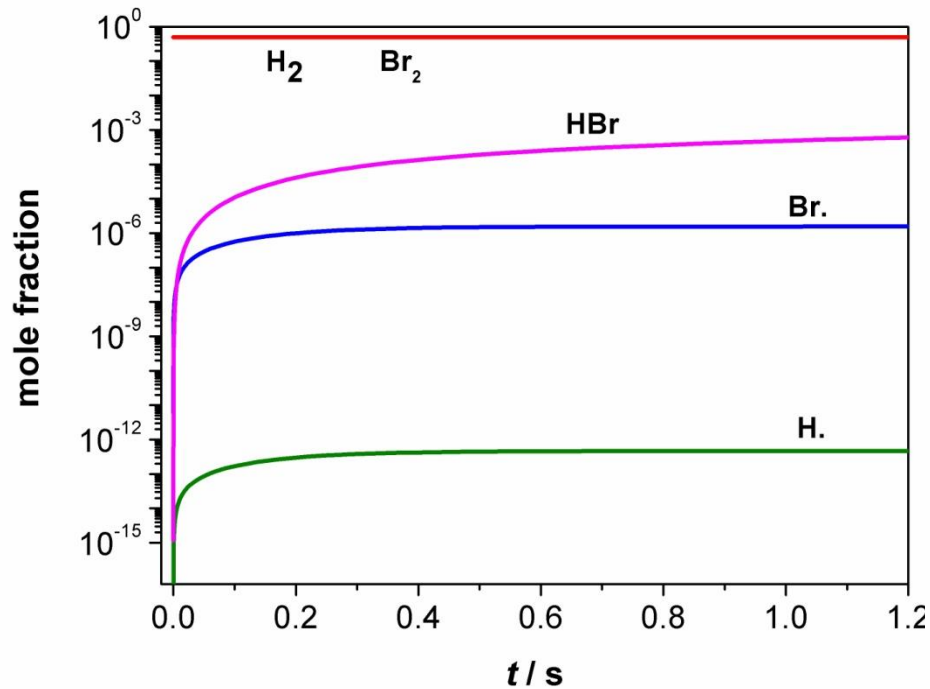
$$v_1 = v_5$$



$$k_1 [\text{Br}_2] [\text{M}] = k_5 [\text{Br}]^2 [\text{M}]$$

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]}$$

Kinetičke krive za reakciju $\text{H}_2\text{-Br}_2$ (stehiometrijska smeša, $T= 600 \text{ K}$, $p= 1 \text{ atm}$)



Relativne brzine normirane u odnosu na v_1

relativne brzine reakcionih stupnjeva	
v_1 $\text{Br}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \text{Br} + \text{M}$	1,0
v_2 $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$	100,2
v_3 $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$	100,1
v_4 $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$	0,1
v_5 $2 \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$	1,0

$$v_1 \text{ i } v_5 \ll v_2 \text{ i } v_3$$

$$v_1 = v_5$$

U slučaju male koncentracije $[\text{HBr}]$:

$$v_2 = v_3$$

Veza izmedju brzine nastajanja HBr i brzina nestajanja i nastajanja intermedijera

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4$$

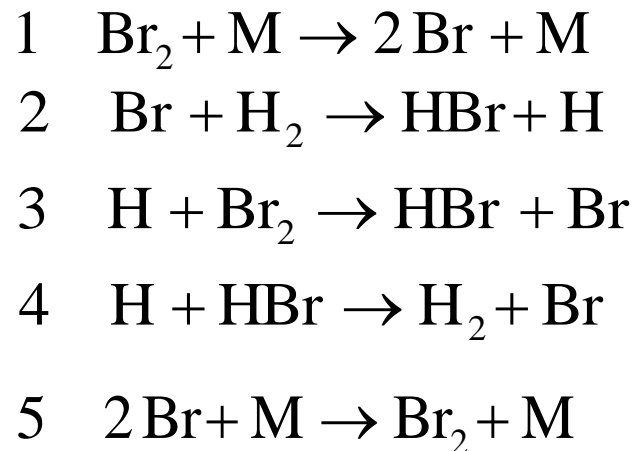
$$200,2 = +100,2 + 100,1 - 0,1$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4$$

$$0,0014 = +100,2 - 100,1 - 0,1$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5$$

$$0,0026 = 2,0 - 100,2 + 100,1 + 0,1 - 2,0$$



Brzine	
$d[\text{H}_2]/dt$	-100,1
$d[\text{Br}_2]/dt$	-100,1
$d[\text{HBr}]/dt$	+200,2
$d[\text{H}]/dt$	+0,0014
$d[\text{Br}]/dt$	+0,0026

Intermedijeri se nalaze u ustaljenom stanju:

$$\frac{d[H^\circ]}{dt} = k_p [Br^\circ][H_2] - k'_p [H^\circ][Br_2] - k_r [H^\circ][HBr] = 0$$

$$\frac{d[Br^\circ]}{dt} = 2k_i [Br_2][M] - k_p [Br^\circ][H_2] + k'_p [H^\circ][Br_2] + k_r [H^\circ][HBr] - 2k_t [Br^\circ]^2 [M] = 0$$

Začetak-inicijacija

$$k_1 = k_i$$

Razvoj-propagacija

$$k_2 = k_p$$

Razvoj-propagacija

$$k_3 = k'_p$$

Ometanje-retardacija

$$k_4 = k_r$$

Zaustavljanje-terminacija

$$k_5 = k_t$$

$$\left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} = [Br^\circ]$$

$$\frac{d[H^\circ]}{dt} = k_p [Br^\circ][H_2] - k_p' [H^\circ][Br_2] - k_r [H^\circ][HBr] = 0$$

Preuredjivanjem: $k_p [Br^\circ][H_2] = k_p' [H^\circ][Br_2] + k_r [H^\circ][HBr]$

$$\frac{k_p [Br^\circ][H_2]}{k_p' [Br_2] + k_r [HBr]} = [H^\circ] \quad \left| \quad \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} = [Br^\circ]\right.$$

Stacionarna koncentracija radikala vodonika, ako se zameni stacionarna koncentracija radikala Br

Dobiće se:

$$\frac{k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} [H_2]}{k_p' [Br_2] + k_r [HBr]} = [H^\circ]$$

Stacionarne koncentracije intermedijernih vrsta se sada mogu uvrstiti u izraz za brzinu nastanka HBr

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_p [Br^\circ][H_2] + k_p' [H^\circ][Br_2] - k_r [H^\circ][HBr]$$

$$\frac{k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} [H_2]}{k_p' [Br_2] + k_r [HBr]} = [H^\circ] \quad \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} = [Br^\circ]$$

Zamenom će se dobiti:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} [H_2] + k_p' \frac{k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} [H_2]}{k_p' [Br_2] + k_r [HBr]} [Br_2] - k_r \frac{k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} [H_2]}{k_p' [Br_2] + k_r [HBr]} [HBr]$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] + \frac{k_p' k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2} [\text{H}_2]}{k_p' [\text{Br}_2] + k_r [\text{HBr}]} - \frac{k_r k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] [\text{HBr}]}{k_p' [\text{Br}_2] + k_r [\text{HBr}]}$$



$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{(k_p' [\text{Br}_2] + k_r [\text{HBr}]) k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}{k_p' [\text{Br}_2] + k_r [\text{HBr}]} + \frac{k_p' k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2} [\text{H}_2]}{k_p' [\text{Br}_2] + k_r [\text{HBr}]} - \frac{k_r k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] [\text{HBr}]}{k_p' [\text{Br}_2] + k_r [\text{HBr}]}$$

Posle skraćivanja dela uz konstantu k_r

Dobiće se:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_p' k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2} [\text{H}_2]}{k_p' [\text{Br}_2] + k_r [\text{HBr}]}$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k'_p k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [Br_2]^{3/2} [H_2]}{k'_p [Br_2] + k_r [HBr]} \quad \xrightarrow{\text{blue arrow}} \quad \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [Br_2]^{3/2} [H_2]}{[Br_2] + \frac{k_r}{k'_p} [HBr]}$$

Teorijski izraz

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_p K^{1/2} [Br_2]^{3/2} [H_2]}{[Br_2] + \frac{k_r}{k'_p} [HBr]}$$

Empirijski izraz

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k [H_2] [Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k' [HBr]}$$

**Uklanjanje H· Radi
kala- usporavanje**

**HBr produkt
Inhibira reakciju**

$$k' = \frac{k_r}{k'_p} \quad \begin{array}{l} \text{ometanje} \\ \text{razvoj} \end{array}$$

$$k = 2k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2}$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_p K^{1/2} [Br_2]^{3/2} [H_2]}{[Br_2] + \frac{k_r}{k_p} [HBr]}$$

Slučaj 1. HBr male koncentracije tj nema dodatnog usporavanja

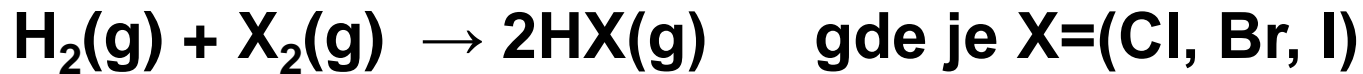
$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_p K^{1/2} [Br_2]^{3/2} [H_2]}{[Br_2]}$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2k_p K^{1/2} [Br_2]^{1/2} [H_2]$$

$$k = 2k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2}$$

Slučaj 2. HBr velike koncentracije

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_p K^{1/2} [Br_2]^{3/2} [H_2]}{\frac{k_r}{k_p} [HBr]}$$



reakcija	halogen		
	Cl	Br	I
$\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{H}\cdot + \text{M} \quad E = 435\text{kJ/mol}$	Energija aktivacije kJ/mol		
$\text{X}_2 + \text{M} \rightarrow \text{X}\cdot + \text{X}\cdot + \text{M}$	234	192	142
$\text{X}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HX} + \text{H}\cdot$	25	72	140
$\text{H}\cdot + \text{X}_2 \rightarrow \text{HX} + \text{X}\cdot$	13	5	0
$\text{H}\cdot + \text{HX} \rightarrow \text{H}_2 + \text{X}\cdot$	21	5	6
$\text{X}\cdot + \text{X}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{X}_2 + \text{M}^*$	0	0	0
$\text{X}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HX}$ teorijska vrednost iz molekulsko meh. Računa za direktnu reakciju	210	190	170
$E_p + 1/2(E_i - E_t)$ radikalski meh.	142	168	211

$$k = 2k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2}$$

Konstanta prema radikalskom
mehanizmu (mala konc HBr)

$$\text{kineticka duzina lanca} \propto \frac{k_p}{k_t}$$

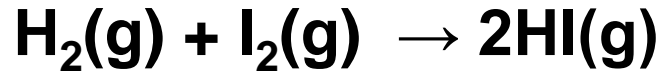
Brzine reakcija na 500K

reakcija	k (l mol ⁻¹ s ⁻¹)
Cl+H ₂	1.6 x 10 ⁸
Br+H ₂	3.8 x 10 ⁵
I+H ₂	3.5 x 10 ⁻⁴
H+Cl ₂	1.3 x 10 ¹⁰
H+Br ₂	5.7 x 10 ¹⁰
H+I ₂	1.5 x 10 ¹⁰

- za Cl₂, prpagacija je vrlo brza
prinos radikala je visok
- eksplozije
- za Br₂ propagacija je brza
- za I₂, propagacija je spora
- ovo je prosta bimolekulska
reakcija

- H atom + halogen je vrlo brza reakcija koja ne zavisi od halogena
- Halogen atom + H₂ zavisi od halogena

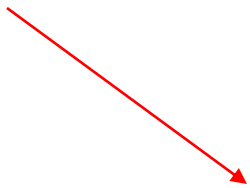
REAKCIJA NASTAJANJA JODOVODONIKA, JEDNOSTAVNA REAKCIJA DRUGOG REDA

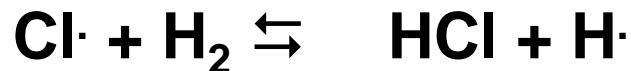
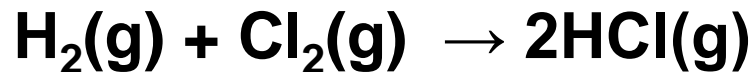


• Energija aktivacije za reakciju molekula vodonika i molekula joda je manja od energije aktivacije koja se dobija iz konstante k po radikalskom mehanizmu.

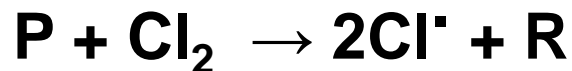
$\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	170
$E_p + 1/2(E_i - E_t)$	211




$$k = 2k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2}$$



Osetljiva na primese u sistemu, jer nastanak Cl radikala često započinje reakcijom, čija je energija niza od energije aktivacije za disocijaciju Cl_2



Inicijacija radikala može da se vrši i svetlošću

fotohemijske reakcije u različitim slojevima atmosfere

