

1

Brzina hemijske reakcije

1.1 Teorijski uvod

Brzina hemijske reakcije predstavlja promenu koncentracije reaktanata ili produkata sa vremenom. Za opštu hemijsku reakciju $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ sa stalnom stehiometrijom može se napisati da je brzina hemijske reakcije jednaka:

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

Zakon brzine govori da je brzina hemijske reakcije jednaka proizvodu konstante brzine i trenutnih koncentracija reaktanata stepenovanih redom hemijske reakcije po određenom reaktantu.

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

Jedinica za brzinu hemijske reakcije je $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ili M s^{-1} . Konstanta brzine hemijske reakcije se definiše kao brzina hemijske reakcije pri jediničnoj koncentraciji reaktanata. Konstanta brzine zavisi od temperature na kojoj se odigrava hemijska reakcija, ali ne može biti negativan broj. Jedinica za konstantu brzine hemijske reakcije zavisi od reda reakcije i može se odrediti na sledeći način:

$$k = \frac{v}{[A]^n} = \frac{\text{M s}^{-1}}{\text{M}^n} = \text{M}^{1-n} \text{s}^{-1}$$

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Tabela 1.1: Primeri reakcija različitih molekularnosti

Tip reakcije	Primer reakcije	Molekularnost
$A \longrightarrow P$	$N_2O_4 \longrightarrow 2NO_2$	monomolekularna
$A + A \longrightarrow P$	$2NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$	bimolekularna
$A + B \longrightarrow P$	$CO + NO_3 \longrightarrow CO_2 + NO_2$	bimolekularna

Važno je naglasiti da je red hemijske reakcije veličina koja se eksperimentalno određuje i da je jednak stehiometrijskom koeficijentu ispred reaktanta samo u slučaju elementarnih reakcija.¹

Red reakcije se definiše za svaki od reaktanata koji učestvuju u reakciji, a zbir redova po svakom reaktantu daje ukupni red reakcije. Red reakcije je neimenovana veličina, može biti pozitivan ili negativan, ceo ili razlomljen broj.

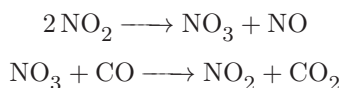
Za reakciju $A \longrightarrow P$ može se napisati izraz za brzinu hemijske reakcije:

$$-\frac{dA}{dt} = k[A]^n$$

i ovaj izraz se naziva diferencijalni izraz za brzinu hemijske reakcije.

Kod složenih mehanizama (gde postoji više elementarnih stupnjeva), moguće je izraziti brzine po stupnjevima, brzine po komponentama kao i molekularnost svakog stupnja. Molekularnost predstavlja broj atoma reaktanata koji učestvuju elementarnom stupnju hemijske reakcije. Stupanj može biti monomolekularan, bimolekularan, trimolekularan, pri čemu je trimolekularan slučaj veoma redak. Primeri reakcija različitih molekularnosti dati su u tabeli 1.1.

Neka je dat primer složenog mehanizma:



¹Kod elementarnih reakcija postoji samo jedan aktivirani kompleks.

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Brzina po stupnjevima se uzražava tako što se za svaki od stupnjeva u mehanizmu napiše brzina tog stupnja:

$$v_I = k_1[\text{NO}_2]^2$$
$$v_{II} = k_2[\text{NO}_3][\text{CO}]$$

Brzina po učesnicima (odnosno brzina po komponentama) se dobija tako što se za svaku od reagujućih vrsta sumiraju izrazi za brzine nastajanja i brzine nestajanja te reakcione vrste u datom mehanizmu. Treba voditi računa da se brzina nestajanja izražava sa predznakom minus, dok se brzina nastajanja izražava sa predznakom plus. Za dati mehanizam, brzina po učesnicima se izražava:

$$\frac{d\text{NO}_2}{dt} = -2k_1[\text{NO}_2]^2 + k_2[\text{NO}_3][\text{CO}]$$
$$\frac{d\text{NO}_3}{dt} = k_1[\text{NO}_2]^2 - k_2[\text{NO}_3][\text{CO}]$$
$$\frac{d\text{NO}}{dt} = k_1[\text{NO}_2]^2$$
$$\frac{d\text{CO}}{dt} = -k_2[\text{NO}_3][\text{CO}]$$
$$\frac{d\text{CO}_2}{dt} = k_2[\text{NO}_3][\text{CO}]$$

Rešavanjem diferencijalnog izraza za brzinu, dolazi se do integralnog izraza za brzinu hemijske reakcije. Za hemijsku reakciju prvog reda, integralni izraz će glasiti:

$$-\frac{dA}{dt} = k[A]$$
$$\frac{dA}{[A]} = -kdt$$
$$\int_{A_0}^A \frac{dA}{[A]} = - \int_0^t kdt$$

$$\ln A - \ln A_0 = -kt$$

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

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Za hemijsku reakciju n-tog reda, gde je n različito od 1, integralni izraz će glasniti:

$$\begin{aligned} -\frac{dA}{dt} &= k[A]^n \Rightarrow \frac{dA}{[A]^n} = -kdt \\ \int_{A_0}^A \frac{dA}{[A]^n} &= - \int_0^t kdt \\ \int_{A_0}^A [A]^{-n} dA &= - \int_0^t kdt \\ \frac{1}{-n+1} (A^{-n+1} - A_0^{-n+1}) &= -kt \\ A^{-n+1} &= A_0^{-n+1} + (n-1)kt \\ \boxed{A^{1-n} &= A_0^{1-n} + (n-1)kt} \end{aligned}$$

Ukoliko posmatramo hemijsku reakciju $A + B \longrightarrow P$ i ukoliko se pretpostavi da je reaktant A u velikom višku u odnosu na reaktant B, reaktanta A će preostajati mnogo više u odnosu na reaktant B. To bi značilo da je koncentracija reaktanta A skoro konstantna, te se onda može napisati:

$$\begin{aligned} v &= k[A]^a[B]^b \text{ i } A_0 \gg B_0 \\ v &= \underbrace{k[A]^a}_{k_1}[B]^b \\ v &= k_1[B]^b \end{aligned}$$

Koncentracija reaktanta A može da se pridruži konstanti brzine k i taj proizvod čini novu konstantu k_1 . U ovom slučaju može se reći da je reakcija **pseudo-b reda** u odnosu na reaktant B. Eksperimentalno je moguće u ovom slučaju izmeriti konstantu k_1 nekom od metoda opisanih u nastavku. Nakon toga, znajući početnu koncentraciju reaktanta A, moguće je odrediti i pravu konstantu brzine k.

Poluvreme reakcije predstavlja vreme za koje se početna koncentracija reaktanta smanji za polovinu. Za reakciju prvog reda, poluvreme reakcije iznosi²:

$$A = A_0 e^{-kt} \text{ i } A = \frac{A_0}{2}$$

²Poluvreme reakcije se često naziva i vreme polureakcije

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

$$\frac{A_0}{2} = A_0 e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Iz ovog izraza je jasno da za reakciju prvog reda poluvreme reakcije ne zavisi od početne koncentracije reaktanta. Za reakciju n-tog reda, gde je $n \neq 1$ poluvreme reakcije iznosi:

$$A^{1-n} = A_0^{1-n} + (1-n)ktA = \frac{A_0}{2}$$

$$\left(\frac{A_0}{2}\right)^{1-n} - A_0^{1-n} = (n-1)kt_{1/2}$$

$$\frac{A_0^{1-n} - 2^{1-n}A_0^{1-n}}{2^{1-n}} = (n-1)kt_{1/2}$$

$$\frac{1 - 2^{1-n}}{2^{1-n}(n-1)k} A_0^{1-n} = t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{2^{n-1}(n-1)k} A_0^{1-n}$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kA_0^{n-1}}$$

U tabeli 1.2 prikazani su najvažniji kinetički parametri za reakcije prvog, drugog i nultog reda.

Zavisnost konstante brzine hemijske reakcije od temperature na kojoj se odvija reakcija opisana je empirijski Arenijusovom jednačinom:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

gde je A preeksponencijalni faktor koji ima jedinice iste kao i konstanta brzine, E_a je energija aktivacije, R je univerzalna gasna konstanta, dok je T apsolutna temperatura. ³

³R ima vrednost $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Tabela 1.2: Pregled kinetičkih izraza za reakcije nultog, prvog i drugog reda

	Nulti red	Prvi red	Drugi red
Zakon brzine	$v = k$	$v = k[A]$	$v = k[A]^2$
Jedinica za k	$M\ S^{-1}$	s^{-1}	$M^{-1}\ S^{-1}$
Poluvreme reakcije	$\frac{[A]_0}{2k}$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\frac{1}{k[A]_0}$
Integralni zakon brzine	$[A] = -kt + [A]_0$	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{1}{[A]} = -kt + \frac{1}{[A]_0}$
Linearan grafik	$[A] = f(t)$	$\ln[A] = f(t)$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$
Nagib grafika	$-k$	$-k$	k
Odsečak na y osi	$[A]_0$	$\ln[A]_0$	$\frac{1}{[A]_0}$

1.1.1 Metode za određivanje parametara hemijske reakcije

Diferencijalna metoda

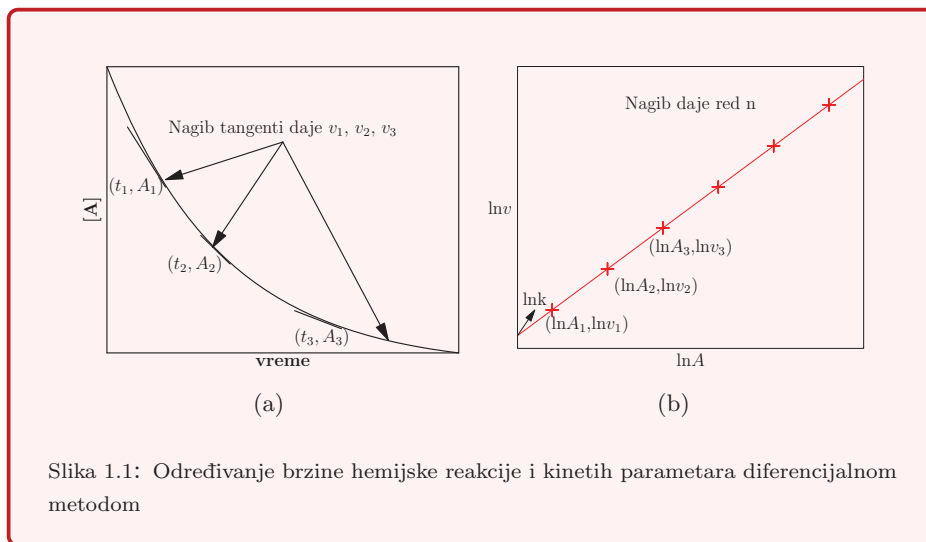
Neka je data reakcija $A \longrightarrow P$. Izraz za brzinu će glaziti:

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

gde se logaritmovanjem dobija:

$$\ln v = \ln k + n \ln A$$

U toku reakcije prati se promena koncentracije reaktanta A sa vremenom $[A] = f(t)$ i u određenim vremenskim trenucima t_1, t_2, t_3, \dots određuju se trenutne koncentracije A_1, A_2, A_3, \dots respektivno. Poznavanjem trenutnih koncentracija može se doći do brzina hemijske reakcije u tim trenucima v_1, v_2, v_3, \dots kao prvi izvod koncentracije po vremenu (slika 1.1a). Crtanjem grafika gde je na x-osi $\ln A$ dok je na y-osi $\ln v$, dobiće se linearan grafik gde je odsečak na y-osi jednak $\ln k$ dok je nagib jednak redu reakcije n (slika 1.1b).



Metoda početnih brzina

Metoda početnih brzina je specijalan slučaj diferencijalne metode, gde se posmatra brzina reakcije u početnom trenutku hemijske reakcije. Za reakciju $A \longrightarrow P$ izraz za brzinu u početnom trenutku glasiće:

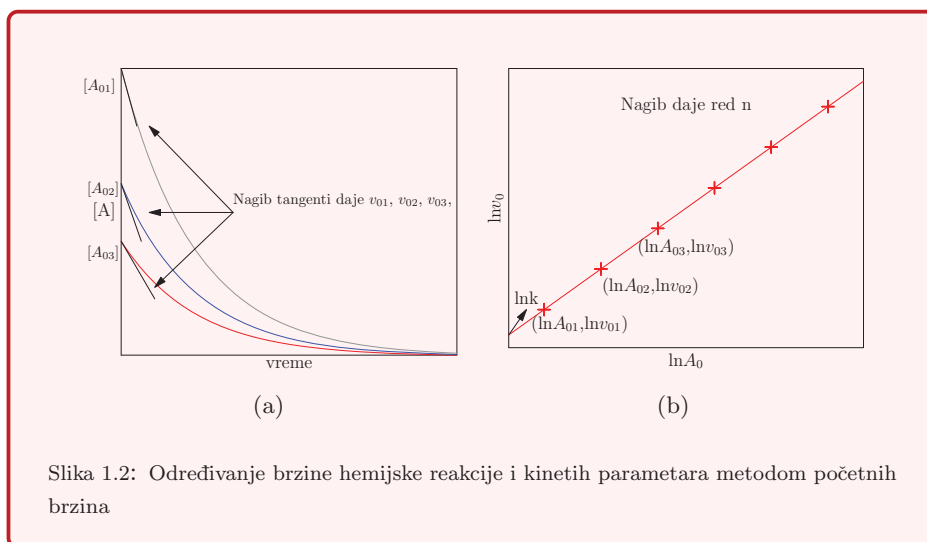
$$v_0 = k[A_0]^n$$

i nakon logaritmovanja:

$$\ln v_0 = \ln k + n \ln A_0$$

U ovom slučaju, napravi se serija rastvora A različitih početnih koncentracija A_{o1} , A_{o2} , A_{o3} ,... i isprati se promena koncentracije sa vremenom i u početnom trenutku ($t=0$) odredi se početna brzina hemijske reakcije kao prvi izvod koncentracije po vremenu (slika 1.2a). Crtanjem grafika gde je na x-osi $\ln A_0$ dok je na y-osi $\ln v_0$, dobiće se linearan grafik gde je odsečak na y-osi jednak $\ln k$ dok je nagib jednak redu reakcije n (slika 1.2b).

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE



Složeniji slučaj hemijske reakcije $A + B \longrightarrow P$ moguće je analizirati ovom metodom na određeni način. Prvo je potrebno uzeti da su početne koncentracije reaktanata jednake:

$$v = k[A]^a[B]^b \text{ i } A_0 = B_0$$

$$v_0 = k[A_0]^a[A_0]^b$$

$$v_0 = k[A_0]^{(a+b)}$$

i tada se metodom početnih brzina može odrediti ukupan red reakcije.

Ukoliko pretpostavimo da jednog reaktanta ima mnogo više u odnosu na drugi (npr. $A_0 \ll B_0$) tada se reakcija može posmatrati kao reakcija pseudo reda.

$$v = k[A]^a[B]^b \text{ i } A_0 \gg B_0$$

$$v = \underbrace{k[A]^a}_{k_1}[B]^b$$

$$v = k_1[B]^b$$

Sada se može izračunati red reakcije po reaktantu B, a iz razlike ukupnog reda reakcije i reda reakcije po reaktantu B može se naći red reakcije po reaktantu A.

Integralna metoda

Najčešće se koristi da se odredi konstanta brzine kada je poznat red reakcije. U slučaju reakcije n-tog reda ($n \neq 1$), integralni izraz glasi:

$$A^{1-n} = A_0^{1-n} + (n-1)kt$$

Ukoliko se crtanjem grafika gde je na x-osi vreme, a na y-osi A^{1-n} , dobije linearna zavisnost, tada je reakcija n-tog reda. Nagib dobijene prave jednak je $(n-1)k$, pa je, uz poznat red reakcije moguće odrediti konstantu brzine. Za reakciju prvog reda, crta se zavisnost $\ln A = f(t)$. U ovom slučaju, konstanta brzine jednaka je negativnoj vrednosti nagiba dobijene prave⁴.

Metoda poluvremena reakcije

Za hemijsku reakciju $A \rightarrow P$, za različite početne koncentracije rastvora A ($A_{01}, A_{02}, A_{03}, \dots$) odredi se poluvreme reakcije tako što se prati promena koncentracije sa vremenom, nacrtaju se grafici i sa grafika se odredi vreme kada je trenutna koncentracija jednaka polovini početne koncentracije. Izraz za poluvreme reakcije može se modifikovati na sledeći način:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kA_0^{n-1}} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} \frac{1}{A_0^{n-1}}$$

Nakon logaritmovanja dobiće se

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} + \ln \frac{1}{A_0^{n-1}}$$

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} + (1-n)\ln A_0$$

Kako su konstanta brzine k i red reakcije n konstante za datu hemijsku reakciju, član $\ln \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k}$ je nezavistan od promene početne koncentracije A_0 . Crtanjem grafika $\ln t_{1/2}$ u funkciji od $\ln A_0$, dobiće se grafik čiji je nagib jednak $1-n$. Odavde je moguće odrediti red reakcije, a nakon toga iz odsečka na y-osi je moguće dobiti k .

⁴Jednačina prave glasi $y = ax + b$ pa je konstanta brzine $k = -a$

Određivanje energije aktivacije reakcije

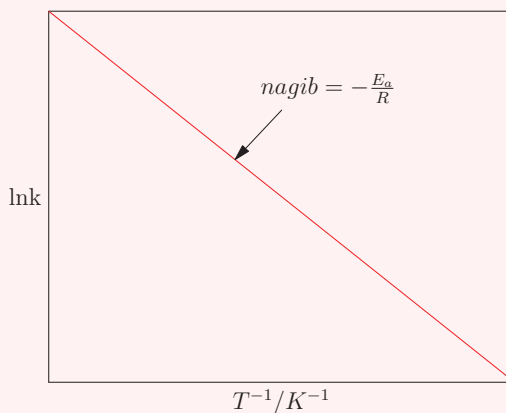
Još jedan važan parametar u hemijskoj kinetici jeste energija aktivacije za neku hemijsku reakciju. Logaritmovanjem Arenijusove jednačine

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

dobija se izraz:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Ukoliko se nekom od metoda odredi konstanta brzine na više temperatura, moguće je nacrtati grafik zavisnosti $\ln k$ od $1/T$. Grafik će biti linearan sa odsečkom na y-osi $\ln A$ dok će nagib biti $-E_a/R$, odakle je moguće izračunati energiju aktivacije za reakciju. Kako su energija aktivacije i konstanta R pozitivne veličine, nagib prave mora biti negativan.

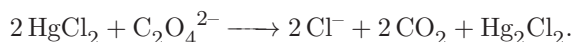


Slika 1.3: Grafik zavisnosti logaritma konstante brzine od recipročne temperature

1.2 Zadaci

1.2.1 Rešeni primeri

PRIMER 1. Brzina reakcije u vodenom rastvoru je određena praćenjem broja molova HgCl_2 koji se talože, tako što je brzina taloženja izražena kao broj molova taloga po litru po minutu. Hemijska reakcija glasi:



Dobijeni su sledeći eksperimentalni rezultati:

$[\text{HgCl}_2]_0/\text{M}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0/\text{M}$	$v_0/\text{M min}^{-1}$
0,105	0,15	$1,8 \times 10^{-5}$
0,105	0,30	$7,1 \times 10^{-5}$
0,052	0,30	$3,5 \times 10^{-6}$
0,052	0,15	$8,9 \times 10^{-6}$

1. Odrediti red reakcije u odnosu na HgCl_2 , u odnosu na $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ i ukupan red reakcije.
2. Koju vrednost ima konstanta brzine za ovu reakciju?
3. Kolika je početna brzina reakcije kada je $[\text{HgCl}_2]=0,020\text{ M}$ i $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]=0,22\text{ M}$?

Rešenje:

$$1. v = k[\text{HgCl}_2]^m[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^n$$

Poredeći eksperimentat 1 i 2 (ili 3 i 4) može se naći red reakcije u odnosu na oksalatni jon:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{7,1 \times 10^{-5}}{1,8 \times 10^{-5}} = \frac{k[\text{HgCl}_2]_2^m[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^n}{k[\text{HgCl}_2]_1^m[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^n}$$

$$3,94 = \left(\frac{0,3}{0,15}\right)^n \Rightarrow n = 2$$

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Poređenjem eksperimenta 2 i 3 (ili 1 i 4) može se naći red reakcije u odnosu na živa(II)hlorid:

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{3,5 \times 10^{-6}}{7,1 \times 10^{-5}} = \frac{k[\text{HgCl}_2]_3^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n}{k[\text{HgCl}_2]_2^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^n}$$

$$0,493 = \left(\frac{0,052}{0,105}\right)^m \Rightarrow m = 1$$

Znači reakcija je prvog reda u odnosu na živa(II)hlorid i drugog reda u odnosu na oksalatni jon. Ukupan red ove reakcije je 3.

2. Da bi se našla vrednost konstante brzine reakcije, potrebno je u izraz za brzinu uvrstiti red, brzinu i koncentracije: Srednja vrednost konstante

[HgCl ₂] ₀ /M	[C ₂ O ₄ ²⁻] ₀ /M	v ₀ /M min ⁻¹	k/M ⁻² min ⁻¹
0,105	0,15	1,8 × 10 ⁻⁵	k = $\frac{1,8 \times 10^{-5}}{[0,105][0,15]^2} = 7,6 \times 10^{-3}$
0,105	0,30	7,1 × 10 ⁻⁵	k = $\frac{7,1 \times 10^{-5}}{[0,105][0,30]^2} = 7,5 \times 10^{-3}$
0,052	0,30	3,5 × 10 ⁻⁶	k = $\frac{3,5 \times 10^{-6}}{[0,052][0,30]^2} = 7,5 \times 10^{-3}$
0,052	0,15	8,9 × 10 ⁻⁶	k = $\frac{8,9 \times 10^{-6}}{[0,052][0,15]^2} = 7,6 \times 10^{-3}$

$$k = 7,6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

3. Brzina = $k[\text{HgCl}_2][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 = 7,6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1} [0,020\text{M}][0,22\text{M}]^2 = 7,4 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$

PRIMER 2. Ako je u reakciji $A \longrightarrow P$, početna koncentracija $[A]_0 = 1,512 \text{ M}$, a nađeno je da je nakon 30 s koncentracija $[A]$ pala na 1,496 M, dok je pri početnoj koncentraciji $[A]_0 = 2,584 \text{ M}$, $[A] = 2,552 \text{ M}$ nakon $t = 1 \text{ min}$. Koliki je red ove reakcije? Rešenje:

[A] ₀ /M	A/M	t/s	v ₀ /M min ⁻¹
1,512	1,496	30	$v = \frac{1,512 - 1,496}{30 - 0} = 5,3 \times 10^{-4}$
2,584	2,552	60	$v = \frac{2,584 - 2,552}{60 - 0} = 5,3 \times 10^{-4}$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{5,3 \times 10^{-4}}{5,3 \times 10^{-4}} = 1$$

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Budući da su brzine u oba eksperimenta iste, sledi da reakcija mora biti reakcija nultog reda.

PRIMER 3. Reakcija razlaganja azotpentoksida je na 335 K reakcija prvog reda, $\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$. Na početku reakcije u zatvorenom sudu prisutno je 2,50 g uzorka N_2O_5 na 335 K i nakon 109 s preostane 1,50 g.

1. Kolika će biti vrednost konstante brzine u ovoj reakciji?
2. Koliko je poluvreme ove reakcije?
3. Koja masa N_2O_5 preostaje u reakcionom sistemu nakon 5 min?

Rešenje:

1.

$$\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} = -kt$$

Kako je zapremina suda konstantna, koncentracija je proporcionalna sa masom, pa je $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 2,50 \text{ g}$, $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 1,50 \text{ g}$, $t = 109 \text{ s}$,

$$\ln \frac{1,50}{2,50} = -k \cdot 109$$

$$k = 4,69 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

2.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{4,69 \times 10^{-3}} = 148 \text{ s}$$

3.

$$A = A_0 e^{-kt} = 2,5 e^{-4,69 \times 10^{-3} \cdot 148} = 0,62 \text{ g}$$

PRIMER 4. Reakcija $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ je tipična reakcija drugog reda. Konstanta brzine ove reakcije je $7,44 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ako je početna koncentracija

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

$[HI]=1 \times 10^{-3} \text{ M}$, kolika će biti koncentracija nakon 5 minuta? Rešenje:

$$\frac{1}{A_t} - \frac{1}{A_0} = kt$$

$$\frac{1}{A_t} = \frac{1}{A_0} + kt$$

$$\frac{1}{A_t} = 3232 \text{ L mol}^{-1}$$

$$A_t = 3,09 \times 10^{-4} \text{ M}$$

PRIMER 5. Konstanta brzine oksidacije hidroksilamina na 0°C iznosi $2,37 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a na 10°C iznosi $6,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

1. Kolika je energija aktivacije ove reakcije?
2. Kolika je konstanta brzine na 25°C ?

Rešenje:

1.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E_a = -R \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$E_a = 8,314 \frac{\ln 2,37 \times 10^3 - \ln 6,80 \times 10^3}{\frac{1}{273,15} - \frac{1}{283,15}} = 6,78 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

2.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow A = \frac{k}{e^{-\frac{E_a}{RT}}}$$
$$A = \frac{2,37 \times 10^3}{e^{-\frac{6,78 \times 10^4}{8,314 \cdot 273,15}}} = 2,19 \times 10^{16}$$
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$
$$2,19 \times 10^{16} e^{-\frac{6,78 \times 10^4}{8,314 \cdot 298,15}} = 2,9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

PRIMER 6. U reakcionoj smesi etilacetata i natrijum hidroksida početna koncentracija etilacetata je 0,01 M i početna koncentracija NaOH je 0,02 M. Poznato je da je ova reakcija drugog reda. Ako je poznato da se za $t=23$ min koncentracija acetata smanji na 10% od početne koncentracije, izračunati vreme za koje se nagradi ista koncentracija acetata ukoliko je početna koncentracija NaOH 0,04 M? Rešenje:

$$a_{01}=0,01 \text{ M}$$

$$b_{01}=0,02 \text{ M}$$

$$t_1=23 \text{ min } a_1=0,001 \text{ M}$$



Za 23 minuta potrošilo se $a_{01}=0,009$ M etilacetata. Zbog stehiometrije, toliko se potrošilo i NaOH. Znači da je preostalo NaOH $b_1=0,02-0,009 \text{ M}=0,011$ M $x=0,009$ M $b_{02}=0,04$ M

$$v = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{NaOH}] = ka_1b_1$$

$$kt_1 = \frac{1}{a_{01} - b_{01}} \frac{b_{01}(a_{01} - x)}{a_{01}(b_{01} - x)}$$

$$k = 0,1235 \text{ s}^{-1}$$

$$kt_2 = \frac{1}{a_{01} - b_{02}} \frac{b_{02}(a_{01} - x)}{a_{01}(b_{02} - x)}$$

$$t_2 = 9,2 \text{ min}$$

PRIMER 7. Brzina reakcije $A + 2B \longrightarrow 3C + D$ iznosi 1 M s^{-1} . Odrediti brzine

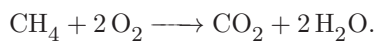
po komponentama.

Rešenje:

$$v = -\frac{dA}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dB}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dC}{dt} = \frac{dD}{dt} = 1$$
$$-\frac{dA}{dt} = 1$$
$$-\frac{1}{2} \frac{dB}{dt} = 1 \Rightarrow -\frac{dB}{dt} = 2$$
$$\frac{1}{3} \frac{dC}{dt} = 1 \Rightarrow \frac{dC}{dt} = 3$$
$$\frac{dD}{dt} = 1$$

1.2.2 Zadaci za vežbu

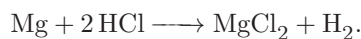
1. Razmotrimo sledeću reakciju:



Na određenoj temperaturi, 1 mol metana potroši se za 4 minuta. Brzina nastajanja vode je: a) $0,25 \text{ mol min}^{-1}$ b) $0,5 \text{ mol min}^{-1}$ c) 2 mol min^{-1} d) 8 mol min^{-1}

Rešenje: b

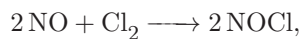
2. Razmotrimo sledeću reakciju:



Brzina hemijske reakcije se povećava kada se poveća količina magnezijuma. Ovu promenu uzrokuje: a) dodatak katalizatora b) povećanje površine c) promena u prirodi reaktanta d) povećanje količine reaktanta

Rešenje: d

3. Ako je data reakcija:



1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

odrediti brzinu reakcije u odnosu na svaki od učesnika reakcije i napisati međusobni odnos brzina.

Rešenje: $-\frac{1}{2} \frac{d\text{NO}}{dt} = -\frac{d\text{Cl}_2}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d\text{NOCl}}{dt}$

4. Napisati uravnoteženu reakciju ukoliko je dat sledeći odnos brzina:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d\text{N}_2}{dt} = \frac{d\text{O}_2}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d\text{N}_2\text{O}}{dt}$$



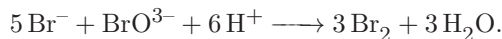
5. Ako je data reakcija:



napisati brzinu reakcije u odnosu na O_2 . Ukoliko je brzina po O_2 jednaka $0,694 \text{ M s}^{-1}$, kolika je brzina po ozonu?

Rešenje: $v_{\text{O}_2} = -\frac{3}{2} v_{\text{O}_3}; \frac{d\text{O}_3}{dt} = -0,463 \text{ M s}^{-1}$

6. Razmotrimo sledeću reakciju koja se odvija u vodenom rastvoru:



Ako je brzina po Br_2 u određenom momentu reakcije $0,025 \text{ M s}^{-1}$, kolika je brzina po reaktantu Br^- u M s^{-1} u tom trenutku?

Rešenje: $\frac{d\text{Br}_2}{dt} = -0,042 \text{ M s}^{-1}$

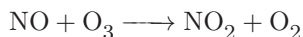
7. Razmotrivši sledeću reakciju:



Napišite izraz za brzinu koji će povezati brzine po komponentama.

Rešenje: $-\frac{1}{2} \frac{d\text{ClO}_2}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d\text{OH}^-}{dt} = \frac{d\text{ClO}_3^-}{dt} = \frac{d\text{ClO}_2^-}{dt} = \frac{d\text{H}_2\text{O}}{dt}$

8. Koliki je ukupni red reakcije:



1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

ukoliko je dat zakon brzine $v = k[\text{NO}][\text{O}_3]$? **Rešenje:** 2

9. Kako glase jedinice konstante brzine ukoliko je dat zakon brzine $v = k[\text{NO}][\text{O}_3]$?

Rešenje: $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$

10. Reakcija razlaganja N_2O je reakcija prvog reda i na 1000 K ima konstantu brzine od $0,76 \text{ s}^{-1}$. Ukoliko je početna koncentracija N_2O iznosila 10,9 M, kolika je njegova koncentracija nakon 9,6 s?

Rešenje: $[\text{N}_2\text{O}] = 7,4 \times 10^{-3} \text{ M}$

11. Konstanta brzine za reakciju razlaganja N_2O je $3,40 \text{ s}^{-1}$. Koliko iznosi poluvreme reakcije?

Rešenje: $t_{1/2} = 0,2 \text{ s}$

12. Poluvreme reakcije za reakciju razlaganja HI koja je drugog reda iznosi 15,4 s kada je početna koncentracija HI jednaka 0,67 M. Kolika je konstanta brzine za ovu reakciju?

Rešenje: $k = 0,0969 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$

13. Razmotrimo sledeću reakciju:



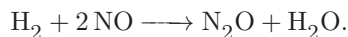
za koju je eksperimentalno utvrđeno da je ukupni red reakcije jednak jedinici kao i da je reakcija prvog reda u odnosu na reaktant $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$. Brzina ove reakcije će se povećati ako:

- (a) raste koncentracija $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
- (b) raste koncentracija HCl
- (c) opada koncentracija HCl
- (d) opada koncentracija $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$
- (e) nije moguće reći

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Rešenje: a

14. Gas N_2O nastaje u reakciji H_2 i NO :



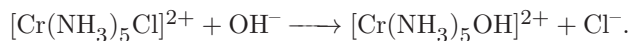
Ispitivanjem je utvrđeno da se početne brzine na određenoj temperaturi menjaju sa početnom koncentracijom kao što je prikazano u sledećoj tabeli:

$[\text{H}_2]/\text{M}$	$[\text{NO}]/\text{M}$	$v_0/\text{M s}^{-1}$
0,1	0,5	$2,560 \times 10^{-6}$
0,2	0,3	$1,843 \times 10^{-6}$
0,1	0,3	$9,216 \times 10^{-7}$
0,2	0,6	$7,373 \times 10^{-6}$

Kako glasi tačan izraz za brzinu ove reakcije?

Rešenje: $v = k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$

15. Kompleksni jon $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ reaguje sa OH^- jonom u vodenom rastvoru što se može prikazati sledećom jednačinom:



Za reakciju ispitivanu na 25°C , dobijeni podaci prikazani su u sledećoj tabeli:

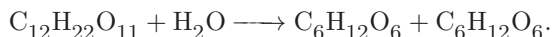
vreme / s	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}/\text{M}$
0	1
6	0,657
12	0,432
18	0,284

Kog reda je ova reakcija u odnosu na $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ jon?

Rešenje: prvog reda

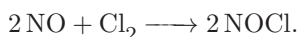
1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

16. U prisustvu kiseline kao katalizatora, saharoza se u vodenom rastvoru razlaže dajući glukozu i fruktozu, što se može prikazati sledećom jednačinom:



Ova reakcija je reakcija prvog reda i pri koncentraciji vodoničnih jona $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$, na 35°C , ima konstantu brzine $6,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Ako je početna koncentracija saharoze $0,200 \text{ M}$ izračunati:

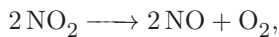
- (a) Kolika će biti koncentracija saharoze nakon jednog sata? **Rešenje:** $[\text{S}] = 0,16 \text{ M}$
- (b) Koliko će biti poluvreme ove reakcije? **Rešenje:** $t_{1/2} = 3,1 \text{ h}$
- (c) Koliko je vremena potrebno da koncentracija saharoze opadne na $0,050 \text{ M}$? **Rešenje:** $t = 6,21 \text{ h}$
17. Reakcija između Cl_2 i NO se može prikazati sledećom stehiometrijskom relacijom:



Ako je eksperimentalno ustanovljeno da izraz za ukupnu brzinu procesa može da se prikaže sledećom jednačinom: $v = k[\text{NO}][\text{Cl}_2]$, koliki je ukupni red ove reakcije?

Rešenje: 2

18. Za hemijsku reakciju



grafik koncentracije $[\text{NO}_2]$ u funkciji vremena ne daje pravu liniju, dok grafik $1/[\text{NO}_2]$ daje pravu liniju sa pozitivnim nagibom. Ako se prikaže $\ln[\text{NO}_2]$ u funkciji vremena, neće se dobiti prava linija. Koji red ima ova reakcija?

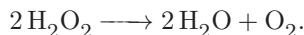
- (a) multi red.
(b) prvi red.

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

- (c) drugi red.
- (d) razlomljeni red.
- (e) na osnovu izloženog nije moguće zaključiti kog je reda ova reakcija.

Rešenje: c

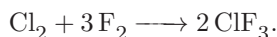
19. Razlaganje vodonik peroksida u vodenom rastvoru je proces koji se može prikazati sledećom jednačinom:



Ako je prosečna brzina po H_2O_2 u toku nekog vremenskog intervala $-6,80 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$, čemu će biti jednaka prosečna brzina po O_2 u toku istog vremenskog intervala?

Rešenje: $\frac{d\text{O}_2}{dt} = 3,4 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$

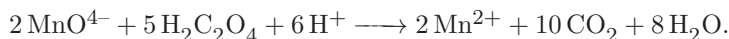
20. Razmotrivši sledeću reakciju koja se odvija u gasnoj fazi:



Napisati izraz koji povezuje brzine po komponentama.

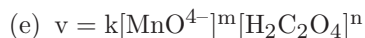
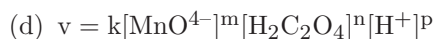
Rešenje: $-\frac{d\text{Cl}_2}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d\text{F}_2}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d\text{ClF}_3}{dt}$

21. Permanganatni jon MnO_4^- reaguje sa oksalnom kiselinom $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, što se može izraziti sledećom stehiometrijskom jednačinom:



Koji od navedenih izraza u najopštijem slučaju kada nema drugih podataka predstavlja izraz za brzinu ove reakcije?

- (a) $v = k[\text{MnO}_4^-][\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4][\text{H}^+]$
- (b) $v = k[\text{MnO}_4^-]^2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^5[\text{H}^+]$
- (c) $v = k[\text{MnO}_4^-]^2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^5[\text{H}^+]^6$

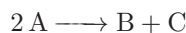


Rešenje: d

22. Reakcija u kojoj NO_2 formira N_2O_4 je reakcija drugog reda u odnosu na NO_2 . Izračunati vrednost **konstante brzine reakcije** ako se zna da za 0,005 s koncentracija NO_2 sa 0,5 M padne na 0,25 M.

Rešenje: $400 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$

23. Razmotrimo sledeću reakciju na 25°C :



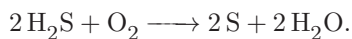
u kojoj je početna koncentracija $[\text{A}] = 0,48 \text{ M}$. Pretpostavljajući da je ova reakcija reakcija drugog reda u odnosu na reaktant A, izračunati koliko je sekundi potrebno da koncentracija reaktanta A postane 0,24 M ako je početna brzina u ovoj reakciji iznosila $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Rešenje: 120 s

24. Neka reakcija odvija se tako da u njoj učestvuje samo jedan reaktant. Koji je red te reakcije ako brzina poraste za faktor osam kada se koncentracija tog reaktanta poveća dva puta?

Rešenje: 3

25. Vodonik sulfid (H_2S) reaguje sa kiseonikom prema sledećoj jednačini:



Koja od sledećih tvrđenja su tačna?

- (a) Ukupna reakcije je trećeg reda.
- (b) Zakon brzina predstavljen je jednačinom: $v = k[\text{H}_2\text{S}]^2[\text{O}_2]$.
- (c) Ukupna reakcija je drugog reda.
- (d) Zakon brzina predstavljen je jednačinom: $v = k[\text{H}_2\text{S}][\text{O}_2]$.

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

(e) Red reakcije ne može biti određen iz datih informacija

Rešenje: e

26. Gasovit N_2O_5 se **sabija** prema sledećoj jednačini:



Eksperimentalni zakon brzina je: $-d[N_2O_5]/dt = k[N_2O_5]$. Na određenoj temperaturi konstanta brzine iznosi $k=5 \times 10^{-4} s^{-1}$. Za koliko sekundi će koncentracija N_2O_5 opasti na jednu desetinu svoje početne vrednosti?

Rešenje: 4605 s

27. Data je reakcija $v = k[A][B]^2$. Kako će svaki od sledećih faktora uticati na konstantu brzine k ?

(a) porast temperature **Rešenje: raste k**

(b) povećanje koncentracije $[A]$ **Rešenje: ne menja se k**

(c) dodatak katalizatora **Rešenje: raste k**

28. Reakcija razlaganja azotpentoksida se može prikazati sledećom stehiometrijskom jednačinom:



Utvrđeno je da je ova reakcija prvog reda a praćenjem promene koncentracije su dobijeni sledeći podaci:

vreme / s	$[N_2O_5]/M$
0	0,1
50	0,0707
100	0,05

Konstanta brzine k u s^{-1} izračunata iz ovih podataka ima jednu od nabrojanih vrednosti:

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

- (a) $6,93 \times 10^{-3}$
- (b) 0,0707
- (c) 0,0500
- (d) 0,600
- (e) 200

Rešenje: a

Koja od navedenih funkcija će biti linerna ako se za crtanje upotrebe gore navedeni podaci:

- (a) $[\text{N}_2\text{O}_5]=f(t)$
- (b) $1/[\text{N}_2\text{O}_5]=f(t)$
- (c) $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]=f(t)$
- (d) $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]=f(1/T)$

Rešenje: c

29. Konstanta brzine reakcije k merena je na različitim temperaturama. $\ln k = f(1/T)$ je prava sa nagibom -6000 i odsečkom 15,0. Energija aktivacije (E_a), u kJ mol^{-1} je:

- (a) 8,314
- (b) 6,00
- (c) 49,9
- (d) 15,0
- (e) 22,4

Rešenje: c

Konstanta brzine ove reakcije na 276 K ima vrednost $1,40 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Za koliko mora porasti temperatura (u K) da bi brzina porasla dva puta?

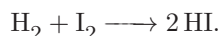
- (a) 9

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

- (b) 70
- (c) 100
- (d) 287
- (e) 552

Rešenje: a

30. Reakcija stvaranja jodovodonika u gasnoj fazi je reakcija drugog reda:



Konstanta brzine k ima vrednost $2,45 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ na 302°C i $0,950 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ na 508°C .

- (a) Izračunati energiju aktivacije ove reakcije.

Rešenje: 149 kJ mol^{-1}

- (b) Izračunati konstantu brzine ove reakcije na 434°C .

Rešenje: $0,083 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

31. Minimalna količina energija potrebna da se prevaziđe energetska barijera u hemijskoj reakciji zove se:

- (a) toplota reakcije
- (b) energija aktivacije
- (c) kinetička energija reaktanata
- (d) entalpija produkata

Rešenje: b

32. Energija aktivacije može da se opiše kao:

- (a) kinetička energija reaktanata
- (b) energija aktiviranog kompleksa
- (c) razlika u energiji između reaktanata i produkata

(d) razlika u energiji između reaktanata i aktiviranog kompleksa

Rešenje: d

33. Šta je od ponuđenih odgovora potrebno nacrtati da eksperimentalno merena koncentracija reaktanta A pokazuje ponašanje reakcije drugog reda?

(a) $\ln(A)=f(t)$

(b) $A=f(t)$

(c) $\ln(k) =f(1/T)$

(d) $1/A=f(t)$

(e) $\ln(k) =f(E_a)$

Rešenje: d

34. Metoda početnih brzina je u prednosti jer dopušta da se pomoću nje prate sledeći tipovi reakcija:

(a) spontane reakcije

(b) reakcije sa velikim energijama aktivacije

(c) ravnotežne reakcije

(d) reakcije koje se prate na niskim temperaturama

(e) svi navedeni tipovi reakcija

Rešenje: c

35. Brzina za slučaj reakcije drugog reda:

(a) raste kako se troši reaktant.

(b) ne zavisi od temperature.

(c) zavisi od koncentracije produkta.

(d) opada kako se troši reaktant.

(e) ne zavisi od koncentracije ni reaktanta ni produkta.

Rešenje: d

36. Šta od nabrojanog ne povećava brzinu hemijske reakcije?

- (a) porast temperature
- (b) dodatak katalizatora
- (c) porast koncentracije reaktanata
- (d) porast zapremine reakcione smeše

Rešenje: d

37. Da li je poluvreme reakcije, kako za reakciju prvog, tako i za reakciju drugog reda obrnuto srazmerno konstanti brzine reakcije? Hoće li te dve reakcije imati isto poluvreme ako imaju istu konstantu brzine?

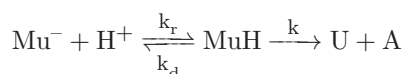
Rešenje: Obrnuto je srazmerno u oba slučaja; neće biti jednake

1.3 Laboratorijske vežbe

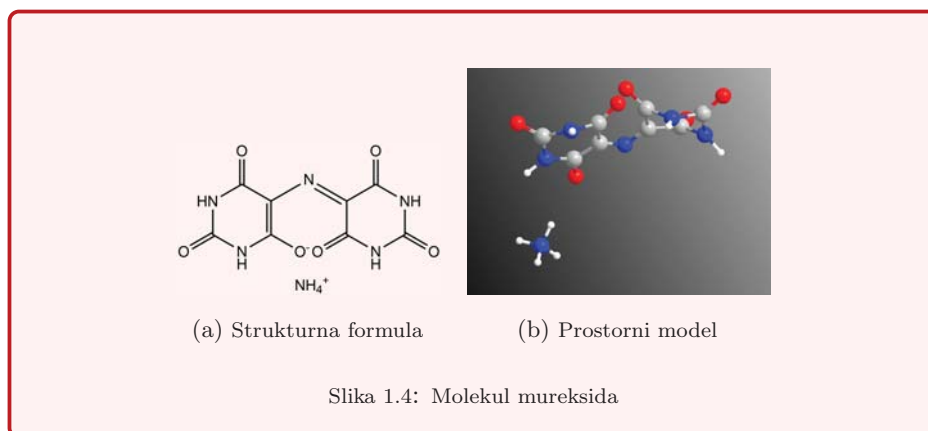
1.3.1 Razlaganje mureksida u kiseljoj sredini

Teorijski deo

Mureksid, amonijum purpurat, koristi se kao kompleksirajući agens za veliki broj metalnih jona. Jedan od ograničavajućih faktora za upotrebu mureksida je da se rastvori u kojima se on koristi moraju održavati u opsegu pH 4,5 - 9,0 da bi se sprečilo njegovo ireverzibilno razlaganje. Ovo razlaganje može se uočiti i vizuelno po gubljenju purpurne boje mureksida. U kiseljoj sredini razlaganje mureksida se može predstaviti sledećim mehanizmom:



gde je Mu^- - mureksidni anjon, MuH - purpurna kiselina, U - uramil i A - aloksan. Strukturna formula i trodimenzioni model molekula mureksida prikazan je na slici 1.4.



Jednačina za brzinu formiranja produkta je:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{d[\text{U}]}{dt} = k[\text{MuH}]$$

Integraljenje ove jednačine je olakšano činjenicom da se ravnoteža u sistemu

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

uspostavlja veoma brzo, tako da je koncentracija $[\text{MuH}]$ uvek data kao:

$$[\text{MuH}] = K[\text{Mu}^-][\text{H}^+]f_{\pm}$$

gde je K -konstanta asocijacije kiseline MuH , a f_{\pm} je srednji koeficijent aktivnosti za naelektrisane čestice. Za MuH je uzeto da je koeficijent aktivnosti 1 pošto se radi o nenaelektrisanjoj čestici.

Zamenom jednačina dobijamo:

$$\frac{d[\text{U}]}{dt} = kKf_{\pm}[\text{Mu}^-][\text{H}^+]$$

Pogodno je uvesti ukupne koncentracije mureksida M i kiseline H kao:

$$[M] = [\text{Mu}^-] + [\text{MuH}] + [U]$$

$$[H] = [\text{H}^+] + [\text{MuH}] + [U]$$

Kako je $K=0,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ i ako su koncentracije $M \leq 5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i $H \leq 4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ iz jednačine $[\text{MuH}] = K[\text{Mu}^-][\text{H}^+]f_{\pm}$ sledi da je:

$$[\text{MuH}] \ll [\text{H}^+]$$

$$[\text{MuH}] \ll [\text{Mu}^-]$$

Na osnovu ovog razmatranja, u jednačinama $[M] = [\text{Mu}^-] + [\text{MuH}] + [U]$ i $[H] = [\text{H}^+] + [\text{MuH}] + [U]$ može biti zanemarena koncentracija $[\text{MuH}]$, a koncentracije $[\text{H}^+]$ i $[U]$ se mogu izraziti preko $[\text{Mu}^-]$, $[M]$ i $[H]$. Zamenom u jednačinu $\frac{d[U]}{dt} = kKf_{\pm}[\text{Mu}^-][\text{H}^+]$ dobija se:

$$\frac{d[M - \text{Mu}^-]}{dt} = kKf_{\pm}[\text{Mu}^-]([H] - [M] - [\text{Mu}^-])$$

Ova jednačina predstavlja Bernulijevu jednačinu po promenljivoj Mu^- i može se rešiti pošto su početni uslovi poznati - u trenutku mešanja nema produkta U tako da je za $t=0$, $[\text{Mu}^-] = [M]$. Pretpostavljajući da je f_{\pm} konstantno za date eksperimentalne uslove i da je $[H] > [M]$ rešenje ove diferencijalne jednačine dato je kao:

$$[\text{Mu}^-] = \frac{[M]([H] - [M])e^{-\frac{1}{\tau}}}{[H] - [M]e^{-\frac{1}{\tau}}}$$

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Iz ove jednačine se može videti da koncentracija $[M_u^-]$ eksponencijalno opada ukoliko se u imeniocu $Me^{-\frac{1}{\tau}}$ može zanemariti. To je dozvoljeno kada je $[H] \geq 5 M$. Reakcija se u ovim uslovima ponaša kao reakcija prvog reda.

Razlaganje mureksida u kiseloj sredini pokazalo se veoma pogodno za kinetička ispitivanja na studentskim vežbama. Reakcija se može pratiti spektrofotometrijski pošto mureksid ima izražen apsorpcioni maksimum na talasnoj dužini od 523 nm. Praćenjem reakcije razlaganja mureksida baš na ovoj talasnoj dužini postiže se najveća moguća osetljivost jer je promena indikatorskog parametra (u ovom slučaju apsorbancije) po jediničnoj promeni koncentracije najveća. Na slici 1.5 data je slika aparature koja je potrebna za izvođenje ove eksperimentalne vežbe.



Slika 1.5: Aparatura potrebna za izvođenje vežbe

1) ODREĐIVANJE KONSTANTE BRZINE REAKCIJE RAZLAGANJA MUREKSIDA

Eksperimentalni deo

Od osnovnog rastvora mureksida koncentracije $2,5 \times 10^{-4} M$ pipetirati 2, 4, 10, 14 i 18 ml u normalne sudove od 50 ml i razblažiti destilovanom vodom. Za svaki od rastvora izmeriti apsorbanciju i nacrtati kalibracioni dijagram $A=f(c)$, gde je c koncentracija napravljenih rastvora. Dalje u vežbi koristiti kalibracioni

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

dijagram za određivanje koncentracije mureksida na osnovu izmerenih vrednosti apsorbancije. Pipetirati 10 ml rastvora dobijenog razblaživanjem 14 ml osnovnog rastvora mureksida vodom do 50 ml i dodati 0,2 ml 0,05 M HCl. Kad se polovina pipete sa kiselinom isprazni uključiti hronometar. Reakcionu smesu sipati u kivetu i očitavati apsorbanciju na svakih pola minuta. Brzina reakcije opada sa vremenom, pošto opada koncentracija mureksida, pa vreme između dva očitavanja apsorbancije treba produžavati tako da se dobije merljiva promena apsorbancije. Reakciju pratiti sve dok apsorbancija ne padne na oko trećinu početne vrednosti.

Obrada rezultata merenja

Očitane vrednosti apsorbancije prevesti pomoću kalibracionog dijagrama u koncentracije i tabelarno predstaviti dobijene rezultate (t , A , C_{Mur} , $\ln C_{\text{Mur}}$). Nacrtati grafik $\ln C_{\text{Mur}} = f(t)$. Ukoliko se dobije prava linija to je potvrda da se u ispitivanom opsegu koncentracija svih komponentata reakcija može predstaviti prvim redom u odnosu na mureksid. Odrediti konstantu brzine reakcije razlaganja mureksida.

2) ODREĐIVANJE REDA REAKCIJE RAZLAGANJA MUREKSIDA U KISELOJ SREDINI METODOM POČETNIH BRZINA

Ekperimentalni deo

Od osnovnog rastvora mureksida koncentracije $2,5 \times 10^{-4}$ M pipetirati 2, 4, 10, 14 i 18 ml u normalne sudove od 50 ml i razblažiti destilovanom vodom. Za svaki od rastvora izmeriti apsorbanciju i nacrtati kalibracioni dijagram $A=f(c)$, gde je c koncentracija napravljenih rastvora. Dalje u vežbi koristiti kalibracioni dijagram za određivanje koncentracije mureksida na osnovu izmerenih vrednosti apsorbancije. Iskoristiti rastvore koji su napravljeni za crtanje kalibracione krive za određivanje kinetičkih parametara metodom početnih brzina. Pipetirati 10 ml najrazblaženijeg rastvora i dodati 0,2 ml 0,05 M HCl. Kad se polovina pipete sa kiselinom isprazni uključiti hronometar. Meriti promenu apsorbancije sa vremenom. Reakciju pratiti 15 min. Postupak ponoviti sa preostalim rastvorima.

Obrada rezultata merenja

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Očitane vrednosti apsorbancije prevesti pomoću kalibracionog dijagrama u koncentracije i tabelarno predstaviti dobijene rezultate (t , A , C_{Mur}). Za sve početne koncentracije rastvora nacrtati grafike $C_{\text{Mur}} = f(t)$ i analitički odrediti početnu brzinu reakcije v_0 . Nacrtati grafik $\ln v_0 = f(\ln C_{\text{Mur}0})$ i odrediti red reakcije i konstantu brzine.

3) ODREĐIVANJE REDA REAKCIJE I KONSTANTE BRZINE METODOM $t_{1/2}$

Eksperimentalni deo

Od osnovnog rastvora mureksida koncentracije $2,5 \times 10^{-4}$ M pipetirati 2, 4, 10, 14 i 18 ml u normalne sudove od 50 ml i razblažiti destilovanom vodom. Za svaki od rastvora izmeriti apsorbanciju i nacrtati kalibracioni dijagram $A=f(c)$, gde je c koncentracija napravljenih rastvora. Dalje u vežbi koristiti kalibracioni dijagram za određivanje koncentracije mureksida na osnovu izmerenih vrednosti apsorbancije. Iskoristiti rastvore koji su napravljeni za crtanje kalibracione krive za određivanje kinetičkih parametara metodom $t_{1/2}$. Pipetirati 10 ml najrazblaženijeg rastvora i dodati 0,2 ml 0,05 M. Kad se polovina pipete sa kiselinom isprazni uključiti hronometar. Meriti promenu apsorbancije sa vremenom. Reakciju pratiti dok se vrednost apsorbancije ne smanji ispod polovine početne vrednosti. Postupak ponoviti sa još najmanje dva rastvora različitih koncentracija.

Obrada rezultata merenja

Očitane vrednosti apsorbancije prevesti pomoću kalibracionog dijagrama u koncentracije i tabelarno predstaviti dobijene rezultate (t , A , C_{Mur}). Za sve početne koncentracije rastvora nacrtati grafike $C_{\text{Mur}} = f(t)$ i sa grafika odrediti vreme potrebno da se početna koncentracija mureksida smanji na polovinu. Na osnovu dobijenih vrednosti za poluvreme reakcije u funkciji početne koncentracije odrediti red reakcije i konstantu brzine.

4) ODREĐIVANJE KONSTANTE BRZINE RAZLAGANJA KOMPLEKSA Zn-MUREKSID U KISELOJ SREDINI

Eksperimentalni deo

Osnovni rastvor kompleksa Zn-mureksida napraviti u normalnom sudu od 50 ml mešanjem 25 ml osnovnog rastvora mureksida ($2,5 \times 10^{-4}$ M) i 10 ml rastvora $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Dopuniti destilovanom vodom do crte. Usled velike konstante stabilnosti ovog kompleksa kao i viška Zn^{2+} jona može se smatrati da je količina nagrađenog kompleksa jednaka količini mureksida u smesi. Maksimum apsorpcije ovog kompleksa je na 455 nm. U 10 ml osnovnog rastvora kompleksa dodati 0,2 ml 0,05 M HCl. Kad se polovina pipete sa kiselinom isprazni uključiti hronometar. Reakcionu smesu sipati u kivetu i očitavati apsorbanciju na svakih pola minuta. Brzina reakcije opada sa vremenom, pošto opada koncentracija kompleksa, pa vreme između dva očitavanja apsorbancije treba produžavati tako da se dobije merljiva promena apsorbancije. Postupak ponoviti sa još nekoliko početnih koncentracija koje se dobijaju razblaživanjem osnovnog rastvora kompleksa (najniža početna koncentracija treba da bude duplo manja od koncentracije osnovnog rastvora).

Obrada rezultata merenja

Nacrtati grafik $\ln A = f(t)$ i integralnom metodom odrediti konstantu brzine. Ispitati da li se konstanta brzine menja u zavisnosti od početne koncentracije kompleksa.

5) ODREĐIVANJE KONSTANTE BRZINE RAZLAGANJA KOMPLEKSA Ni-MUREKSID U KISELOJ SREDINI

Eksperimentalni deo

Osnovni rastvor kompleksa Ni-mureksida napraviti u normalnom sudu od 50 ml mešanjem 25 ml osnovnog rastvora mureksida ($2,5 \times 10^{-4}$ M) i 10 ml rastvora $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Dopuniti destilovanom vodom do crte. Usled velike konstante stabilnosti ovog kompleksa kao i viška Ni^{2+} jona može se smatrati da je količina nagrađenog kompleksa jednaka količini mureksida u smesi. Maksimum apsorpcije ovog kompleksa je na 460 nm. U 10 ml osnovnog rastvora kompleksa dodati 0,2 ml 0,05 M HCl. Kad se polovina pipete sa kiselinom isprazni uključiti hronometar.

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Reakcionu smesu sipati u kivetu i očitavati apsorbanciju na svakih pola minuta. Brzina reakcije opada sa vremenom, pošto opada koncentracija kompleksa, pa vreme između dva očitavanja apsorbancije treba produžavati tako da se dobije merljiva promena apsorbancije. Postupak ponoviti sa još nekoliko početnih koncentracija koje se dobijaju razblaživanjem osnovnog rastvora kompleksa (najniža početna koncentracija treba da bude duplo manja od koncentracije osnovnog rastvora).

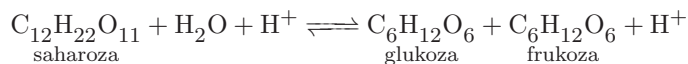
Obrada rezultata merenja

Nacrtati grafik $\ln A = f(t)$ i integralnom metodom odrediti konstantu brzine. Ispitati da li se konstanta brzine menja u zavisnosti od početne koncentracije kompleksa.

1.3.2 Inverzija saharoze

Teorijski deo

Proces inverzije saharoze predstavlja hidrolitičko razlaganje saharoze na glukozu i fruktozu prema jednačini:



Brzina razlaganja saharoze u neutralnoj sredini je vrlo mala. Prisustvo H^+ jona katalitički ubrzava reakciju tako da ona postaje dovoljno brza da se može pratiti u toku nekoliko desetina minuta. Brzina reakcije razlaganja saharoze se može napisati kao:

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k[\text{S}][\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}]$$

gde je $[\text{S}]$ koncentracija saharoze. Koncentracija vode je znatno veća od koncentracije saharoze i može se smatrati konstantnom. Ako se reakcija izvodi u prisustvu velike koncentracije H^+ jona, reakcija razlaganja saharoze postaje pseudoprvog reda:

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = \underbrace{k[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}]}_{k_1}[\text{S}] = k_1[\text{S}]$$

Integracijom ove jednačine od 0 do t i od S_0 do S dobija se:

$$\ln \frac{[\text{S}]_0}{[\text{S}]} = k_1 t$$

Promena koncentracije saharoze sa vremenom se može pratiti na osnovu promene ugla obrtanja ravni polarizovane svetlosti jer su saharozna i produkti razlaganja saharoze optički aktivne supstance. Optička aktivnost je povezana sa postojanjem asimetričnog ugljenikovog atoma u molekulu. Ugao obrtanja ravni oscilovanja polarizovane svetlosti naziva se ugao rotacije, α , i proporcionalan je koncentraciji aktivne komponente c , i debljini sloja (l) kroz koju prolazi polarizovana svetlost: $\alpha = [\alpha_0]_{\lambda}^T l c$. Koeficijent proporcionalnosti $[\alpha_0]_{\lambda}^T$ naziva se ugao specifične rotacije i za datu temperaturu i talasnu dužinu upotrebljene svetlosti, karakteristika je optički aktivne supstance. Najčešće se koristi svetlost talasne dužine 589,6 nm (karakteristična žuta linija u spektru pare natrijuma). Ugao specifične rotacije

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

saharoze je 66,550, glukoze 52,560 i fruktoze -91,900. Kako je ugao obrtanja ravni polarizovane svetlosti jednak algebarskom zbiru uglova obrtanja pojedinih komponenata, tokom procesa inverzije saharoze ugao rotacije će se smanjivati od početne vrednosti α_0 , do granične negativne vrednosti α_∞ , na kraju reakcije. Razlika $\alpha_0 - \alpha_\infty$ proporcionalna je ukupnoj količini saharoze, tj. početnoj koncentraciji, $[S]_0$ dok je razlika $\alpha_0 - \alpha$, gde je α ugao rotacije u trenutku t , proporcionalna trenutnoj koncentraciji saharoze, $[S]$. Na taj način dobija se:

$$\ln \frac{[S]_0}{[S]} = k_1 t \Rightarrow \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha} = k_1 t \quad (1.1)$$

Ugao rotacije meri se polarimetrom. Na slici 1.6 data je slika aparature koja je potrebna za izvođenje ove eksperimentalne vežbe.



Slika 1.6: Aparatura potrebna za izvođenje vežbe

1) ODREĐIVANJE KONSTANTE BRZINE REAKCIJE I REDA REAKCIJE INVERZIJE SAHAROZE INTEGRALNOM METODOM

Eksperimentalni deo

Napraviti 100 g rastvora saharoze u vodi koji sadrži 20 g (15, 10, 25 g) saharoze u 100 g rastvora. Pipetirati 37,5 ml ovog rastvora u erlenmajer i staviti u termostat. U drugi erlenmajer pipetirati 37,5 ml 4 M HCl (2 M) i staviti da se termostatira na

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

istu temperaturu kao i prethodni rastvor. Posle 10-15 min pripremljene rastvore pomešati što je moguće brže i uključiti hronometar jer u tom trenutku počinje reakcija. Hronometar ne isključivati do kraja merenja. Sa malo rastvora isprati kivetu polarimetra i pažljivo sipati rastvor do vrha cevi. Voditi računa da u cevi ne ostane mehur vazduha koji onemogućava očitavanje ugla rotacije. Pažljivim radom može se postići da se prvo očitavanje ugla rotacije može izvršiti već u drugom minutu od momenta mešanja reagujućih supstanci. Kako brzina reakcije opada sa vremenom, na početku reakcije uglove očitavati na oko 30 s, a kasnije ovo vreme produžavati tako da se dobije merljiva promena ugla rotacije. Promenu ugla rotacije sa vremenom meriti do prve negativne vrednosti ugla rotacije. Rastvor koji je preostao u erlenmajeru, nakon sipanja u polarimetarsku cev, ne treba prosipati, nego ga sačuvati za merenje ugla rotacije posle "beskonačno" dugog vremena.

Obrada rezultata merenja

Tabelarno predstaviti dobijene rezultate ($t, \alpha, \alpha_0 - \alpha, \ln(\alpha_0 - \alpha)$). Nacrtati grafik $\ln(\alpha_0 - \alpha) = f(t)$. Ukoliko je dobijeni grafik linearan, to je dokaz da se reakcija može predstaviti prvim redom u odnosu na saharozu. Iz nagiba prave odrediti konstantu brzine reakcije na datoj temperaturi.

2) ODREĐIVANJE REDA REAKCIJE INVERZIJE SAHAROZE METODOM POČETNIH BRZINA

Eksperimentalni deo

Napraviti po 100 g rastvora saharoze koji sadrže 25, 20, 15 i 10 g saharoze u 100 g rastvora. Pipetirati 37,5 ml jednog od rastvora u erlenmajer i staviti u termostat. U drugi erlenmajer pipetirati 37,5 ml 4 M HCl (2 M) i staviti da se termostatira na istu temperaturu kao i prethodni rastvor. Dok se rastvori saharoze i HCl termostatiraju, pripremiti rastvor za merenje α_0 mešanjem 37,5 ml rastvora saharoze i 37,5 ml vode. Sa malo dobijenog rastvora isprati kivetu polarimetra i nakon toga pažljivo sipati rastvor do vrha cevi. Voditi računa da u cevi ne ostane mehur vazduha koji onemogućava očitavanje ugla rotacije. Pre merenja α_0

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

treba sačekati 10-15 min, kako bi se rastvor u kiveti termostatirao, a onda izmeriti α_0 . Nakon toga pomešati pripremljene rastvore saharoze i HCl, što je moguće brže, i uključiti hronometar jer u tom trenutku počinje reakcija. Pažljivim radom može se postići da se prvo očitavanje ugla rotacije može izvršiti već u drugom minutu od momenta mešanja reagujućih supstanci. Hronometar ne isključivati do kraja merenja i beležiti promenu ugla rotacije sa vremenom. Kako brzina reakcije opada sa vremenom, na početku reakcije uglove očitavati na oko 30 s, a kasnije ovo vreme produžavati tako da se dobije merljiva promena ugla rotacije. Ugao rotacije očitavati 20 min. Rastvor koji je preostao u erlenmajeru, nakon sipanja reakcione smese u polarimetarsku cev, ne treba prosipati, nego ga sačuvati za merenje ugla rotacije posle "beskonačno" dugog vremena. Postupak ponoviti za sve početne koncentracije saharoze.

Obrada rezultata merenja

Za sve početne koncentracije saharoze tabelarno predstaviti dobijene rezultate ($t, \alpha, \alpha - \alpha_\infty$) i nacrtati grafike $(\alpha - \alpha_\infty) = f(t)$. Analitički odrediti početne brzine za različite početne koncentracije saharoze. Nacrtati grafik $\ln v_0 = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ i iz nagiba odrediti red reakcije. Da li će odsečak predstavljati $\ln k$ uzimajući u obzir da je za crtanje grafika korišćena indirektna metoda?

3) ODREĐIVANJE REDA REAKCIJE INVERZIJE SAHROZE I KONSTANTE BRZINE METODOM $t_{1/2}$

Eksperimentalni deo

Napraviti po 100 g rastvora saharoze koji sadrže 25, 20, 15 i 10 g saharoze u 100 g rastvora. Otpipetirati 37,5 ml jednog od rastvora u erlenmajer i staviti u termostat. U drugi erlenmajer otpipetirati 37,5 ml 4 M HCl (2 M) i staviti da se termostatira na istu temperaturu kao i prethodni rastvor. Dok se rastvori saharoze i HCl termostatiraju, pripremiti rastvor za merenje α_0 mešanjem 37,5 ml rastvora saharoze i 37,5 ml vode. Sa malo dobijenog rastvora isprati kivetu polarimetra i nakon toga pažljivo sipati rastvor do vrha cevi. Voditi računa da u cevi ne ostane mehur vazduha koji onemogućava očitavanje ugla rotacije. Pre merenja α_0

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

treba sačekati 10-15 min, kako bi se rastvor u kiveti termostatirao, a onda izmeriti α_0 . Nakon toga pomešati pripremljene rastvore saharoze i HCl, što je moguće brže, i uključiti hronometar jer u tom trenutku počinje reakcija. Pažljivim radom može se postići da se prvo očitavanje ugla rotacije može izvršiti već u drugom minutu od momenta mešanja reagujućih supstanci. Hronometar ne isključivati do kraja merenja i beležiti promenu ugla rotacije sa vremenom. Kako brzina reakcije opada sa vremenom, na početku reakcije uglove očitavati na oko 30 s, a kasnije ovo vreme produžavati tako da se dobije merljiva promena ugla rotacije. Ugao rotacije meriti dok vrednost α ne padne na oko trećinu vrednosti α_0 . Rastvor koji je preostao u erlenmajeru, nakon sipanja reakcione smese u polarimetersku cev, ne treba prosipati, nego ga sačuvati za merenje ugla rotacije posle "beskonačno" dugog vremena. Postupak ponoviti za sve početne koncentracije saharoze.

Obrada rezultata merenja

Za sve početne koncentracije saharoze tabelarno predstaviti dobijene rezultate ($t, \alpha, \alpha - \alpha_\infty$) i nacrtati grafike $(\alpha - \alpha_\infty) = f(t)$. Grafički odrediti poluvreme reakcije za različite početne koncentracije saharoze (vreme za koje se $\alpha - \alpha_\infty$ smanji na polovinu vrednosti $\alpha_0 - \alpha_\infty$). Na osnovu zavisnosti $\ln t_{1/2}$ od $\ln A_0$, odrediti red reakcije, a potom i konstantu brzine reakcije inverzije saharoze.

4) ODREĐIVANJE ENERGIJE AKTIVACIJE REAKCIJE INVERZIJE SAHARoze

Eksperimentalni deo

Za jednu početnu koncentraciju saharoze i HCl, nekom od gore opisanih metoda, odrediti konstante brzina reakcije na najmanje tri temperature.

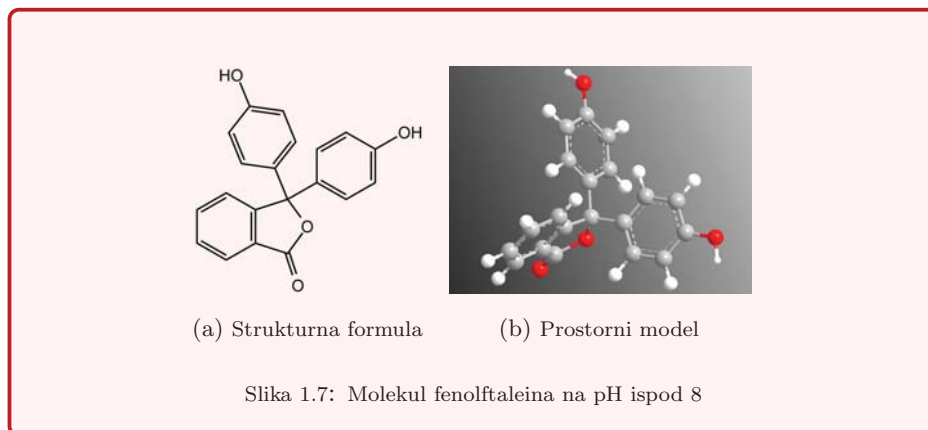
Obrada rezultata merenja

Nacrtati grafik $\ln k = f(1/T)$ i iz nagiba ($-E_a/R$) odrediti energiju aktivacije reakcije inverzije saharoze.

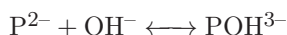
1.3.3 Razlaganje fenolftaleina u alkalnoj sredini

Teorijski deo

Fenolftalein je često korišćen indikator pri kiselobaznim titracijama. Reakcija ovog indikatora sa kiselinama i bazama ne može se predstaviti jednostavnim parom konjugovanih kiselina i baza $\text{HIn} \rightleftharpoons \text{In}^-$. Strukturna formula ovog indikatora prikazana je na slici 1.7.



Fenolftalein je na pH manjem od 8 bezbojan. Na pH između 8 i 10 odlaze dva protona i otvara se laktonski prsten. Pri tome nastaje crvena boja karakteristična za ovaj indikator i može se skraćeno označiti sa P^{2-} . Pri još višim vrednostima pH nastaje oblik koji se može označiti kao POH^{3-} i crvena boja se polako gubi. Sve promene boje su reverzibilne, ali dok je konverzija H_2P do P^{2-} vrlo brza i na $\text{pH}=11$ praktično potpuna, konverzija P^{2-} u POH^{3-} je dovoljno spora da se jednostavno može pratiti spektrofotometrijski. Reakcija se može šematski predstaviti na sledeći način:



Brzina razlaganja fenolftaleina data je izrazom:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{OH}^-]^m[\text{P}^{2-}]^n \quad (1.2)$$

Eksperimentalni uslovi se mogu tako podesiti da je koncentracija fenolftaleina mnogo manja u odnosu na koncentraciju OH^- , pa se reakcija svodi na reakciju

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

n-tog reda:

$$\frac{d[A]}{dt} = \underbrace{k[\text{OH}^-]^m}_{k_1} [\text{P}^{2-}]^n = k_1 [\text{P}^{2-}]^n \quad (1.3)$$

Praćenjem apsorbancije obojenog oblika POH^{3-} na 550 nm u funkciji vremena moguće je odrediti konstantu brzine k i red reakcije u odnosu na P^{2-} . Pošto je hidroksid u velikom višku, može se smatrati da se njegova koncentracija ne menja u toku procesa. Izvođenjem eksperimenata sa različitim početnim koncentracijama OH^- može se odrediti i konstanta k i red reakcije u odnosu na hidroksid. Na slici 1.8 data je slika aparature koja je potrebna za izvođenje ove eksperimentalne vežbe.



Slika 1.8: Aparatura potrebna za izvođenje vežbe

Ekperimentalni deo

Pripremiti bar tri rastvora NaOH u opsegu koncentracija 0,05-0,30 M. Rastvore manjih koncentracija praviti razblaživanjem od najkoncentrovanijeg rastvora. Razblaživanje vršiti rastvorom NaCl, koncentracije 0,3 M, da bi ukupna jonska jačina rastvora ostala konstantna. Standardni 1 % rastvor fenolftaleina razblažiti etanolom (četiri dela alkohola na jedan deo 1 % rastvora) da bi se smanjila apsorbancija rastvora i omogućilo praćenje na spektrofotometru. Jednu kap ovog rastvora dodati u normalni sud od 10 ml sa natrijum hidroksidom dobro

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

promućkati, sipati u kivetu i meriti apsorbanciju. Na ovaj način se može smatrati da je koncentracija NaOH ostala nepromenjena. Za veće koncentracijame NaOH očitavanja vršiti svakih pola minuta. Za manje koncentracije NaOH očitavanja se mogu vršiti na svaka 2-3 minuta.

Obrada rezultata merenja

Za sve početne koncentracije NaOH tabelarno predstaviti dobijene rezultate (t , A , $\ln A$) i nacrtati grafike $\ln A = f(t)$. Ukoliko je zavisnost $\ln A$ od vremena linearna, reakcija je prvog reda u odnosu na fenolftalein. Iz nagiba pravih odrediti složene konstante brzine k . Nacrtati grafik $\ln k = f(\ln[\text{OH}^-])$. Iz nagiba i odsečka prave odrediti red reakcije u odnosu na hidroksid i konstantu brzine procesa k_1 .

1.3.4 Bazna hidroliza etil(metil) acetata

Teorijski deo

Ovaj eksperiment ilustruje određivanje reda i konstante brzine za reakcije drugog reda. Reakcija koja se proučava ima stehiometrijsku jednačinu:



Reakcija se odvija po složenom mehanizmu, u nekoliko stupnjeva, ali se zakon brzine može predstaviti drugim redom:

$$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)(b_0 - x)$$

gde je t - vreme od početka reakcije, x - broj izreagovanih molova po litru smeše u vremenu t , a_0 - početna koncentracija estera, b_0 - početna koncentracija baze i k - konstanta brzine.

Ukoliko su početne koncentracije estera i baze jednake $a_0 = b_0$, integracijom kinetičke jednačine dobija se:

$$\frac{x}{a_0 - x} = ka_0t$$

Promena koncentracije reaktanata u toku vremena se može pratiti posredno, merenjem provodljivosti rastvora. Tokom reakcije pokretni OH^- joni zamenjuju se sporim acetatnim jonima usled čega dolazi do porasta otpora reakcione smeše. Za izračunavanje x iz provodljivosti pretpostavljeno je da se provodljivost u nekom trenutku može izraziti formulom:

$$\kappa_i = \sum_i c_i \lambda_i = (a_0 - x)\lambda_{\text{OH}^-} + x\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + a_0\lambda_{\text{Na}^+}$$

gde je c_i - koncentracija i -te vrste izražena u mol dm^3 a λ_i - molarna provodljivost i -te vrste $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Ako se koriste razblaženi rastvori može se smatrati da se molarne provodljivosti λ_i ne menjaju tokom reakcije, iako se same koncentracije menjaju. Kako se x može menjati od 0 ($t = 0$) do a_0 ($t = \infty$), iz navedene formule sledi da je:

$$\begin{aligned}\kappa_0 - \kappa &= x(\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \\ \kappa_0 - \kappa_\infty &= a_0(\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})\end{aligned}$$

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Iz ovih jednačina može se odrediti x:

$$\frac{x}{a_0} = \frac{\kappa_0 - \kappa}{\kappa_0 - \kappa_\infty}$$

Zamenom ovog izraza u dobija se:

$$\begin{aligned}\frac{x}{a_0 - x} &= ka_0t \\ \frac{a_0 - x}{x} &= \frac{a_0}{x} - 1 = \frac{1}{ka_0t} \\ \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_0 - \kappa} - 1 &= \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty - \kappa_0 + \kappa}{\kappa_0 - \kappa} = \frac{1}{ka_0t} \\ \frac{\kappa - \kappa_\infty}{\kappa_0 - \kappa} &= \frac{1}{ka_0t} \\ \frac{\kappa_0 - \kappa}{\kappa - \kappa_\infty} &= ka_0t \\ \frac{\kappa_0 - \kappa}{\kappa - \kappa_\infty} &= ka_0t\end{aligned}$$

Iz poslednjeg izraza može jednostavno odrediti konstanta brzine.

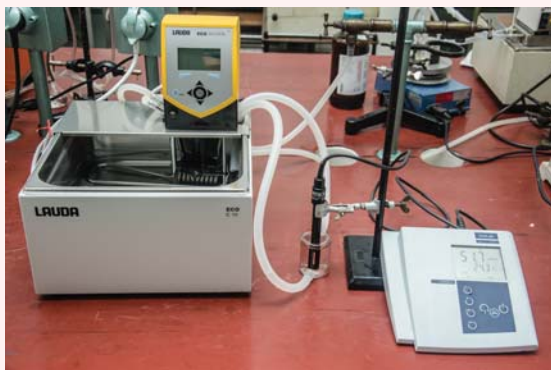
1) ODREĐIVANJE KONSTANTE BRZINE REAKCIJE BAZNE HIDROLIZE ESTARA

Eksperimentalni deo

Napraviti 100 ml 0,05 M rastvora etil(metil) acetata. Rastvor dobro promućkati. Od ove količine pipetirati 25 ml i sipati u erlenmajer sa zatvaračem (da bi se smanjili gubici usled isparavanja). Erlenmajer postaviti u termostat. U normalni sud od 50 ml sipati 0,05 M NaOH. 25 ml ovog rastvora takođe sipati u erlenmajer i staviti da se termostatira. Preostalu količinu NaOH u normalnom sudu razblažiti do crte i posle termostatiranja od 10 minuta ovaj rastvor iskoristiti za merenje κ_0 na konduktometru. Rastvore estra i hidroksida iz erlenmajera pomešati što je moguće brže i uključiti hronometar. Deo rastvora sipati u ćeliju za merenje provodljivosti, uroniti elektrode i meriti provodljivost. Ako se dobro radi prva tačka može da se očita već u drugom minutu. Merenje provodljivosti vršiti na 15 sekundi, a kasnije ovo vreme produžavati tako da se dobija merljiva promena provodljivosti, minimalno jednaka preciznosti instrumenta. Zbog velikog napona

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

pare estra sa vremenom dolazi do promene koncentracije estra usled isparavanja, pa reakciju treba pratiti 30 min. Rastvor koji je preostao posle punjenja merne ćelije sačuvati u zatvorenom erlenmajeru za merenje provodljivosti posle beskonačno dugog vremena κ_{∞} (merenje sa može izvršiti nakon 24 h). Na slici 1.9 data je slika aparature koja je potrebna za izvođenje ove eksperimentalne vežbe.



Slika 1.9: Aparatura potrebna za izvođenje vežbe

Obrada rezultata merenja

Nacrtati grafik i iz nagiba (ka_0) odrediti konstantu brzine. Uzeti u obzir da je a_0 jednako polovini koncentracije napravljenog rastvora estra jer se reakciona smesa dobija mešanjem jednakih zapremina reagujućih supstanci.

2) ODREĐIVANJE ENERGIJE AKTIVACIJE

Eksperimentalni deo

Ponoviti postupak opisan pod 1) na četiri temperature u intervalu od sobne temperature do 30 °C.

Obrada rezultata merenja

Nacrtati grafik $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ i iz nagiba $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ odrediti energiju aktivacije.

2

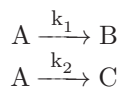
Složene hemijske reakcije

2.1 Teorijski uvod

Kada se u hemijskoj reakciji dobija samo jedan aktivirani kompleks, odnosno kada se hemijska reakcija odigrava u jednom stupnju onda se ona naziva elementarna hemijska reakcija. Ako u nekoj hemijskoj reakciji nastaju dva ili više aktiviranih kompleksa, takva hemijska reakcija se naziva složena hemijska reakcija. Svaka složena hemijska reakcija ima svoj reakcioni mehanizam.

2.1.1 Paralelne reakcije prvog reda

Paralelne reakcije su one reakcije u kojima jedan reaktant daje dva ili više produkta u dve (ili više) nezavisne reakcije. Opšti primer mehanizma za paralelne reakcije prvog reda je:



2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Reaktant A troši se u obe reakcije, pa je brzina njegovog nestajanja data sledećim izrazom:

$$\begin{aligned}-\frac{dA}{dt} &= k_1 A + k_2 A \\ -\frac{dA}{A} &= (k_1 + k_2) dt \\ \int_0^A \frac{dA}{A} &= \int_0^t -(k_1 + k_2) dt \\ \ln \frac{A}{A_0} &= -(k_1 + k_2)t \\ \mathbf{A} &= \mathbf{A_0 e^{-(k_1+k_2)t}}\end{aligned}$$

Dobijeni izraz ima isti oblik kao i integralni izraz za potrošnju reaktanta A kod reakcije prvog reda ($A = A_0 e^{-kt}$). Produkt B nastaje u prvoj reakciji mehanizma pa je brzina njegovog nastajanja data izrazom:

$$\begin{aligned}\frac{dB}{dt} &= k_1 A \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 A_0 e^{-(k_1+k_2)t} \\ dB &= k_1 A_0 e^{-(k_1+k_2)t} dt \\ dB &= k_1 A_0 e^{-(k_1+k_2)t} dt \cdot \frac{-(k_1 + k_2)}{-(k_1 + k_2)}\end{aligned}$$

Ukoliko na početku reakcije nije bilo prisutnih produkata u sistemu ($B_0 = 0$), integracijom se dobija:

$$\begin{aligned}\int_0^B dB &= \int_0^t \frac{k_1 A_0}{-(k_1 + k_2)} e^{-(k_1+k_2)t} d(-(k_1 + k_2)t) \\ \mathbf{B} &= \mathbf{\frac{k_1 A_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})}\end{aligned}$$

Analogno se izvodi izraz za promenu koncentracije produkta C sa vremenom:

$$\frac{dC}{dt} = k_2 A$$

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

$$\frac{dC}{dt} = k_2 A_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

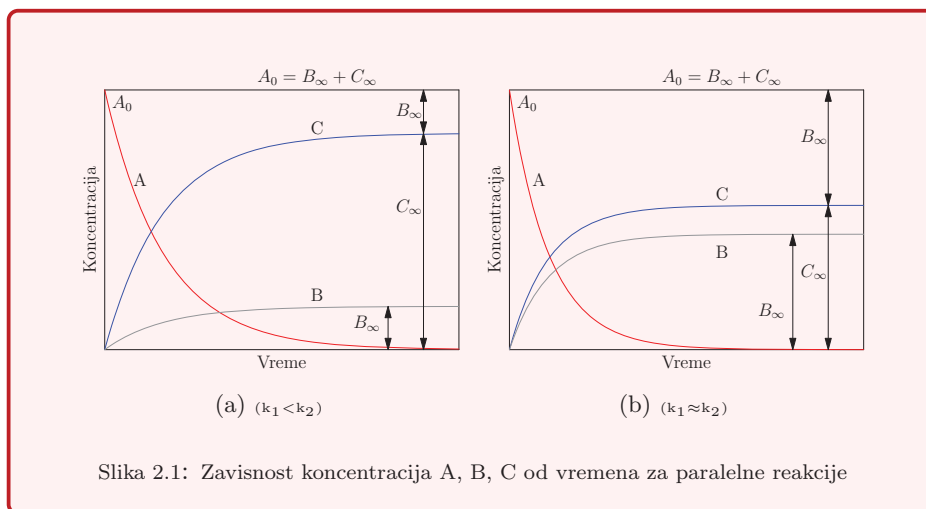
$$C = \frac{k_2 A_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Ukoliko se odredi odnos koncentracija produkata B i C u nekom vremenskom trenutku t:

$$\frac{B}{C} = \frac{\frac{k_1 A_0}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})}{\frac{k_2 A_0}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})} = \frac{k_1}{k_2}$$

dobiće se izraz koji će važiti u svakom vremenskom trenutku:

$$\frac{B}{C} = \frac{k_1}{k_2}$$



Na slici 2.1 prikazana je zavisnost koncentracije učesnika paralelne reakcije od vremena za dva slučaja, kada se jako razlikuju vrednosti za konstante brzine, kao i kada su približno jednake. Kada je jedna od konstanti dosta veća (slika 2.1a) produkta koji nastaje u toj reakciji će nastati više poredeći sa količinom nastalog drugog produkta. Ukoliko su konstante približne (slika 2.1b), tada je i količina nastalih produkata približna.

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Izraz za poluvreme reakcije u slučaju paralelnih reakcija prvog reda glasi:

$$\frac{A_0}{2} = A_0 e^{-(k_1+k_2)t_{1/2}}$$

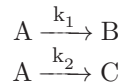
$$\frac{1}{2} = e^{-(k_1+k_2)t_{1/2}}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -(k_1 + k_2)t_{1/2}$$

$$\ln 2 = (k_1 + k_2)t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$$

Eksperimentalno određivanje konstanti brzine za dati mehanizam:



vrši se korišćenjem jednačine:

$$A = A_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\ln A = \ln A_0 - (k_1 + k_2)t$$

Praćenjem smanjenja koncentracije reaktanta sa vremenom iz nagiba prave može se doći do ukupne konstante brzine. Ako se uzme u obzir da je u svakom trenutku odnos koncentracija produkata jednak odnosu konstanti brzina reakcija u kojima ti produkti nastaju, odnosno:

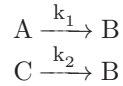
$$\frac{B}{C} = \frac{k_1}{k_2}$$

Poznajući zbir i odnos konstanti k_1 i k_2 , rešavanjem sistema dve jednačine sa dve nepoznate lako se dolazi do pojedinačnih vrednosti za konstante k_1 i k_2 .

2.1.2 Kompetitivne reakcije prvog reda

Kompetitivne reakcije predstavljaju poseban slučaj paralelnih reakcije, samo što kod njih iz dva ili više reaktanata nastaje isti produkt. Najjednostavniji primer mehanizma za kompetitivne reakcije prvog reda je:

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE



Brzine trošenja reaktanata A i C u ovom primeru prate jednostavnu kinetiku reakcije prvog reda, pa su integralni izrazi dati sledećim poznatim jednačinama:

$$\begin{aligned} -\frac{dA}{dt} &= k_1 A \\ -\frac{dA}{A} &= k_1 dt \\ \int_{A_0}^A \frac{dA}{A} &= \int_0^t -k_1 dt \\ \ln \frac{A}{A_0} &= -k_1 t \\ \boxed{A = A_0 e^{-k_1 t}} \end{aligned}$$

Analogna je zavisnost koncentracije C od vremena:

$$\begin{aligned} -\frac{dC}{dt} &= k_2 C \\ \boxed{C = C_0 e^{-k_2 t}} \end{aligned}$$

Produkt B nastaje u obe reakcije, pa je brzina njegovog nastajanja određena zbirom brzina obe reakcije. Uz pretpostavku da je B_0 nula, integralni izraz za produkt B će glasiti:

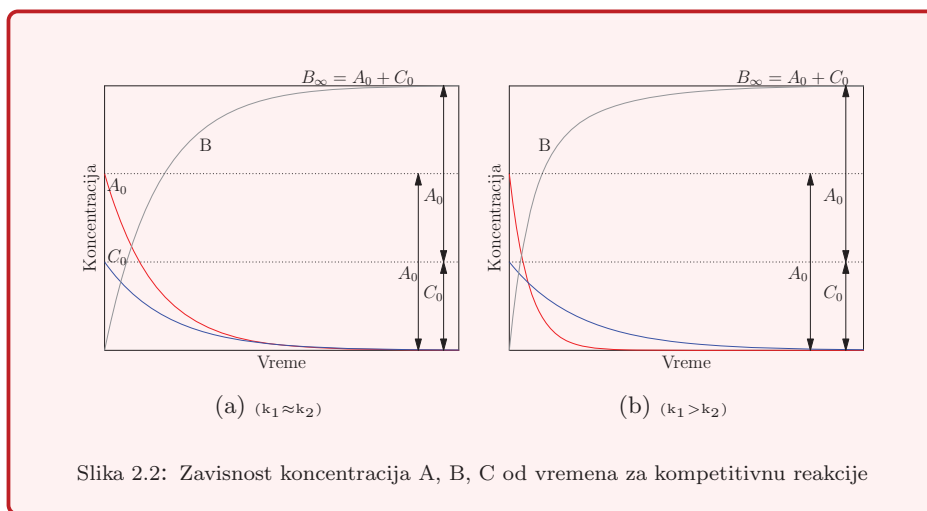
$$\begin{aligned} \frac{dB}{dt} &= k_1 A + k_2 C \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 A_0 e^{-k_1 t} + k_2 C_0 e^{-k_2 t} \\ \int_0^B dB &= \int_0^t (k_1 A_0 e^{-k_1 t} + k_2 C_0 e^{-k_2 t}) dt \\ \int_0^B dB &= \int_0^t k_1 A_0 e^{-k_1 t} dt + \int_0^t k_2 C_0 e^{-k_2 t} dt \end{aligned}$$

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

$$\int_0^B dB = - \int_0^t A_0 e^{-k_1 t} d(-k_1 t) - \int_0^t k_2 C_0 e^{-k_2 t} d(-k_2 t)$$

$$B = -A_0 e^{-k_1 t} + A_0 - C_0 e^{-k_2 t} + C_0$$

$$\boxed{B = A_0(1 - e^{-k_1 t}) + C_0(1 - e^{-k_2 t})}$$



Na slici 2.2 prikazana je zavisnost koncentracije učesnika kompetitivne reakcije od vremena za slučaj kada su konstante brzine značajno različite i kada su istog reda veličine. Eksperimentalno određivanje kinetičkih parametara kod kompetitivnih reakcija lako je u slučaju kada je jedna reakcija značajno brža od druge. Neka je na primer $k_1 \gg k_2$. Koncentracija produkta B biće:

$$B = A_0(1 - e^{-k_1 t}) + C_0(1 - e^{-k_2 t})$$

$$B = -A_0 e^{-k_1 t} + A_0 - C_0 e^{-k_2 t} + C_0$$

Kada se završi reakcija ($t \rightarrow \infty$) dobiće se:

$$B_\infty = A_0 + C_0$$

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Ukoliko ovu jednačinu oduzmemo predhodne dobiće se:

$$B_{\infty} - B = A_0 + C_0 + A_0e^{-k_1t} - A_0 + C_0e^{-k_2t} - C_0$$

$$B_{\infty} - B = A_0e^{-k_1t} + C_0e^{-k_2t}$$

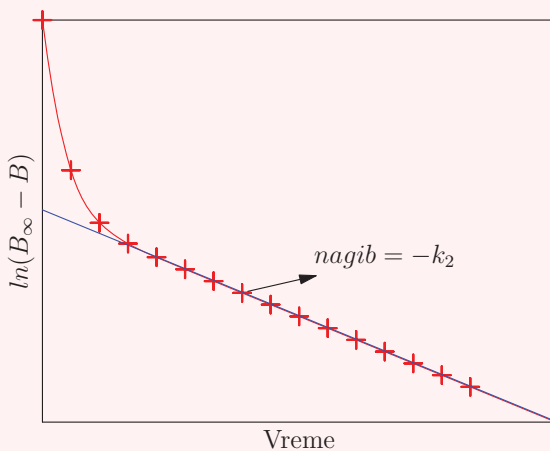
$$\ln(B_{\infty} - B) = \ln(A_0e^{-k_1t} + C_0e^{-k_2t})$$

Kako je pretpostavljeno da je $k_1 \gg k_2$, nakon nekog vremena reakcija $A \rightarrow B$ će se završiti i ostaće samo reakcija $A \rightarrow C$, odnosno u jednačini $\ln(B_{\infty} - B) = \ln(A_0e^{-k_1t} + C_0e^{-k_2t})$ će ostati samo drugi član:

$$\ln(B_{\infty} - B) = \ln(C_0e^{-k_2t})$$

$$\ln(B_{\infty} - B) = \ln C_0 + \ln e^{-k_2t}$$

$$\ln(B_{\infty} - B) = \ln C_0 - k_2t$$



Slika 2.3: Zavisnost koncentracija A, B, C od vremena za kompetitivnu reakciju

U kompetitivnoj reakciji meri se koncentracija produkta B u funkciji vremena. Nacrta se grafik $\ln(B_{\infty} - B)$ u funkciji t (slika 2.3). Iz nagiba linearnog dela grafika dobija se konstanta brzine k_2 (konstanta brzine sporije reakcije). Kako

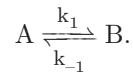
je u funkciji od vremena izmerena koncentracija produkta B, za svaki vremenski trenutak t, koristeći jednačinu $B_{\infty} - B = A_0 e^{-k_1 t} + C_0 e^{-k_2 t}$ odnosno

$$B_{\infty} - B - C_0 e^{-k_2 t} = \underbrace{A_0 e^{-k_1 t}}_A = A$$

možemo odrediti koncentraciju A sa vremenom. Crtanjem grafika $\ln A = f(t)$ iz nagiba će se dobiti konstanta brzine k_1 (odnosno konstanta brzine brže reakcije).

2.1.3 Povratne reakcije prvog reda

Najjednostavniji mehanizam za povratne reakcije prvog reda glasi:



Izraz za brzinu nestajanja reaktanta, odnosno nastajanja produkta glasi:

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

U svakom trenutku važiće uslov da je: $A_0 = A + B$ (uz pretpostavku da je $B_0 = 0$) pa je moguće izraziti trenutnu koncentraciju A ili B:

$$B = A_0 - A$$

$$A = A_0 - B$$

Odavde sledi:

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

Sada se izvrši razdvajanje promenljivih:

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

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Uvede se sledeća smena:

$$(k_1 + k_{-1})A - k_{-1}A_0 = X$$

$$(k_1 + k_{-1})dA = dX$$

pri čemu se mora izvršiti i promena granica:

$$A = A_0 \Rightarrow X_0 = (k_1 + k_{-1})A_0 - k_{-1}A_0$$

$$\Rightarrow X_0 = k_1A_0$$

$$A = A \Rightarrow X = (k_1 + k_{-1})A - k_{-1}A_0$$

Uvođenjem pomenute smene dobija se:

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{X} = - \int_0^t (k_1 + k_{-1}) dt$$

$$\ln \frac{X}{X_0} = -(k_1 + k_{-1})t$$

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

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

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

Brzina nastajanja produkta jednaka je:

$$\frac{dB}{dt} = k_1A - k_{-1}B$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1(A_0 - B) - k_{-1}B$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1A_0 - (k_1 + k_{-1})B$$

$$\frac{dB}{k_1A_0 - (k_1 + k_{-1})B} = dt$$

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Uvede se smena sledeća smena:

$$k_1 A_0 - (k_1 + k_{-1})B = X$$

$$(k_1 + k_{-1})dB = -dX$$

i ponovo je promena granica integracije:

$$B = 0 \Rightarrow X_0 = k_1 A_0$$

$$B = B \Rightarrow X = k_1 A_0 - (k_1 + k_{-1})B$$

Uvođenjem pomenute smene dobija se:

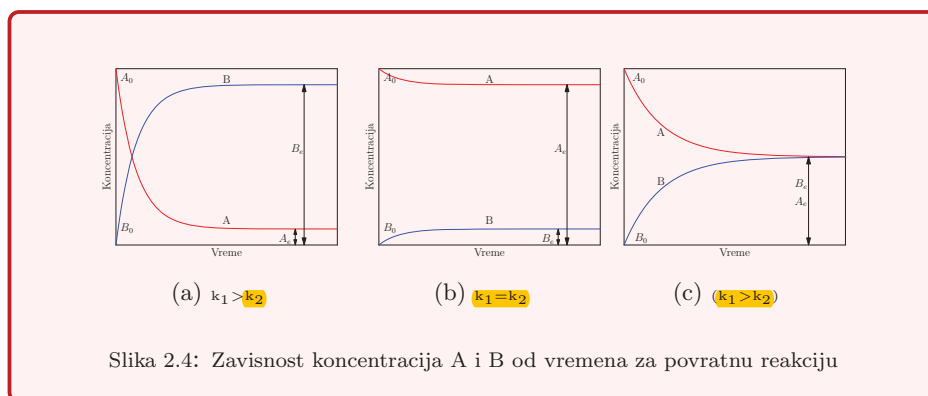
$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{X} = - \int_0^t (k_1 + k_{-1}) dt$$

$$\ln \frac{X}{X_0} = -(k_1 + k_{-1})t$$

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

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

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



Grafički prikazi zavisnosti koncentracija reaktanta i produkata od vremena u povratnoj reakciji $A \rightleftharpoons B$ za različite odnose k_1 i k_{-1} dati su na slikama 2.4a,

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

2.4b i 2.4c. Ukoliko je $k_1 > k_{-1}$ onda postoji tačka preseka, ukoliko $k_1 < k_{-1}$ tada se grafici ne seku. Ukoliko su konstante jednake, grafici se dodiruju.

Kako su u pitanju povratne reakcije, u trenutku dostizanja ravnoteže nema više promene koncentracija reaktanata i produkata, pa će brzina trošenja reaktanta, odnosno nastajanja produkta biti jednaka nuli. Ako se ravnotežne koncentracije obeleže sa A_e i B_e dobiće se:

$$\begin{aligned}-\frac{dA_e}{dt} &= \frac{dB_e}{dt} = k_1A_e - k_{-1}B_e = 0 \\ k_1A_e &= k_{-1}B_e \\ \frac{k_1}{k_{-1}} &= \frac{B_e}{A_e}\end{aligned}$$

Koristeći uslov da je u svakom trenutku, pa tako i u ravnoteži, ispunjeno da je $B_e = A_0 - A_e$ kao i $A_e = A_0 - B_e$ može se dobiti:

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

Eksperimentalno određivanje kinetičkih parametara kod povratne reakcije može se vršiti praćenjem koncentracije reaktanta sa vremenom ili praćenjem koncentracije produkta sa vremenom. Za određivanje konstanti brzina praćenjem promene koncentracije reaktanta A sa vremenom koristi se sledeći princip:

$$\begin{aligned}-\frac{dA}{dt} &= k_1A - k_{-1}(A_0 - A) \\ -\frac{dA}{dt} &= (k_1 + k_{-1})A - k_{-1}A_0\end{aligned}$$

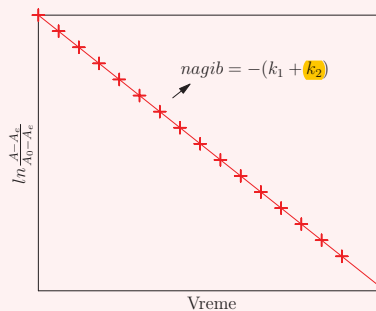
Kako je:

$$\begin{aligned}\frac{k_1}{k_{-1}} &= \frac{A_0 - A_e}{A_e} \\ k_{-1}(A_0 - A_e) &= k_1A_e \\ k_{-1}A_0 - k_{-1}A_e &= k_1A_e \\ k_{-1}A_0 &= k_{-1}A_e + k_1A_e \\ k_{-1}A_0 &= (k_{-1} + k_1)A_e\end{aligned}$$

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Može se napisati:

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



Slika 2.5: Princip određivanja kinetičkih parametara kod povratnih reakcija praćenjem reaktanta

Crta se zavisnost $\ln \frac{A - A_e}{A_0 - A_e}$ u funkciji vremena (slika 2.5) i iz nagiba prave dobije se zbir $k_1 + k_{-1}$. Kako su poznate A_0 i A_e , može se izračunati konstanta ravnoteže, odnosno odnos konstanti $\frac{k_1}{k_{-1}}$, pa se rešavanjem sistema jednačina može doći do vrednosti k_1 i k_{-1} .

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Ukoliko se za određivanje kinetičkih parametara koristi metoda praćenja produkta, koriste se sledeće jednačine:

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A_0 - (k_1 + k_{-1})B$$

Iz konstante ravnoteže može se izraziti konstanta k_{-1} :

$$\begin{aligned}\frac{k_1}{k_{-1}} &= \frac{B_e}{A_0 - B_e} \\ k_{-1} &= k_1 \frac{A_0 - B_e}{B_e}\end{aligned}$$

Zamenom dobijenog izraza za k_{-1} u izraz za brzinu nastajanja produkta B dobiće se:

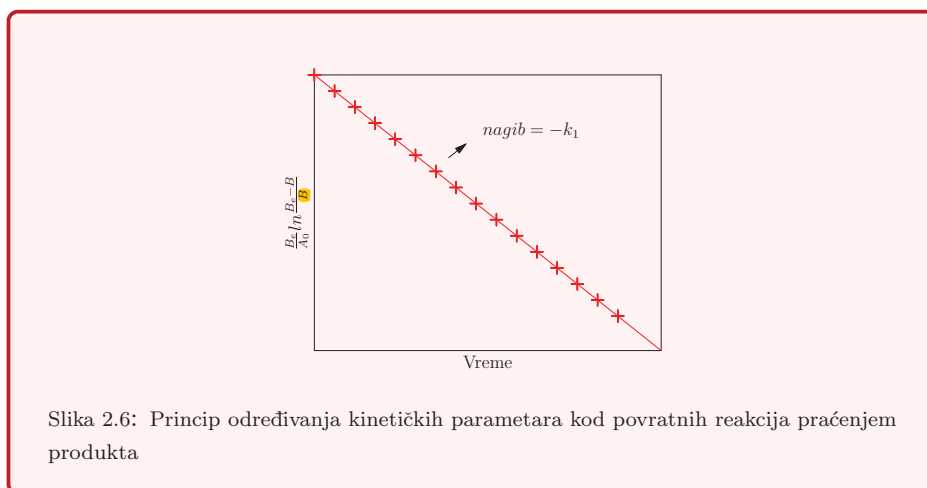
$$\begin{aligned}\frac{dB}{dt} &= k_1 A_0 - (k_1 + k_{-1})B \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 A_0 - \left(k_1 + k_1 \frac{A_0 - B_e}{B_e}\right)B \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 A_0 - \frac{B}{B_e} (k_1 B_e + k_1 A_0 - k_1 B_e) \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 A_0 - \frac{B}{B_e} k_1 A_0 \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 A_0 \left(1 - \frac{B}{B_e}\right) \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 A_0 \frac{B_e - B}{B_e} \\ \frac{dB}{B_e - B} &= \frac{k_1 A_0}{B_e} dt\end{aligned}$$

Integracijom ovog izraza dobija se¹:

$$\begin{aligned}\int_0^B \frac{d(B_e - B)}{B_e - B} &= \int_0^t -\frac{k_1 A_0}{B_e} dt \\ \ln \frac{B_e - B}{B_e} &= -\frac{k_1 A_0}{B_e} t\end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{A_0}{B_e} \ln \frac{B_e - B}{B_e} = -k_1 t}$$

¹Uzeti u obzir da je $dB = -d(B_e - B)$

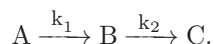


Slika 2.6: Princip određivanja kinetičkih parametara kod povratnih reakcija praćenjem produkta

Prilikom praćenja produkta kod povratne reakcije crta se zavisnost $\frac{A_0}{B_e} \ln \frac{B_e - B}{B_e}$ u funkciji vremena (slika 2.6) i iz nagiba prave dobije se konstanta brzine direktne reakcije k_1 . Kako su poznate veličine A_0 i B_e , može se izračunati i odnos konstanti $\frac{k_1}{k_{-1}}$, pa se rešavanjem jednačine može doći do vrednosti za konstantu brzine povratne reakcije k_{-1} .

2.1.4 Konsekutivne reakcije prvog reda

Konsekutivne reakcije su reakcije u kojima prvo od reaktanata u nastaju intermedijeri a nakon toga od intermedijera nastaju produkti. Najjednostavniji mehanizam za konsekutivne reakcije prvog reda je:



Reaktant A se troši samo u prvoj reakciji i daje intermedijer B pa je brzina potrošnje reaktanta A:

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

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_1 t$$

$$\boxed{A = A_0 e^{-k_1 t}}$$

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Intermedijer B nastaje u prvom stupnju mehanizma i potom se troši dajući produkt C.

$$\begin{aligned}\frac{dB}{dt} &= k_1A - k_2B \\ \frac{dB}{dt} &= k_1A_0e^{-k_1t} - k_2B \\ \frac{dB}{dt} + k_2B &= k_1A_0e^{-k_1t}\end{aligned}$$

Ova diferencijalna jednačina rešava se tako što se uvede smena²:

$$\begin{aligned}Y &= Be^{k_2t} \\ \frac{dY}{dt} &= \frac{dB}{dt}e^{k_2t} + Bk_2e^{k_2t} \\ \frac{dY}{dt}e^{-k_2t} &= \left(\frac{dB}{dt}e^{k_2t} + Bk_2e^{k_2t}\right)e^{-k_2t} \\ \frac{dY}{dt}e^{-k_2t} &= \frac{dB}{dt} + Bk_2 \\ \frac{dY}{dt}e^{-k_2t} &= k_1A_0e^{-k_1t} \\ \frac{dY}{dt}e^{-k_2t}e^{k_2t} &= k_1A_0e^{-k_1t}e^{k_2t} \\ \frac{dY}{dt} &= k_1A_0e^{(k_2-k_1)t} \\ dY &= k_1A_0e^{(k_2-k_1)t}dt \\ \int_{Y_0}^Y dY &= \int_0^t k_1A_0e^{(k_2-k_1)t}dt \\ \int_{Y_0}^Y dY &= \int_0^t k_1A_0e^{(k_2-k_1)t}dt \cdot \frac{k_2-k_1}{k_2-k_1} \\ \int_{Y_0}^Y dY &= \int_0^t \frac{1}{k_2-k_1}k_1A_0e^{(k_2-k_1)t}d((k_2-k_1)t)\end{aligned}$$

² $(f(x)g(x))' = f'(x)g(x) + f(x)g'(x)$

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Uzevši u obzir da je za $t=0$ $Y_0 = 0$

$$Y - Y_0 = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{(k_2 - k_1)t} - 1)$$

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

Vraćanjem uvedene smene dobija se:

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

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

$$B = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Brzina nastajanja produkta može se izračunati:

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B = k_2 \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - k_2 \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}$$

$$dC = \frac{k_1 k_2 A_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} dt - \frac{k_1 k_2 A_0}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} dt$$

$$\int_0^C dC = \int_0^t \frac{k_1 k_2 A_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} dt - \int_0^t \frac{k_1 k_2 A_0}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} dt$$

$$\int_0^C dC = - \int_0^t \frac{k_2 A_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} d(-k_1)t + \int_0^t \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} d(-k_2 t)$$

$$C = - \frac{k_2 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - 1) + \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_2 t} - 1)$$

$$C = - \frac{k_2 A_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_2 A_0}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} - \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1}$$

$$C = - \frac{k_2 A_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} + \frac{k_2 A_0 k_1 A_0}{k_2 - k_1}$$

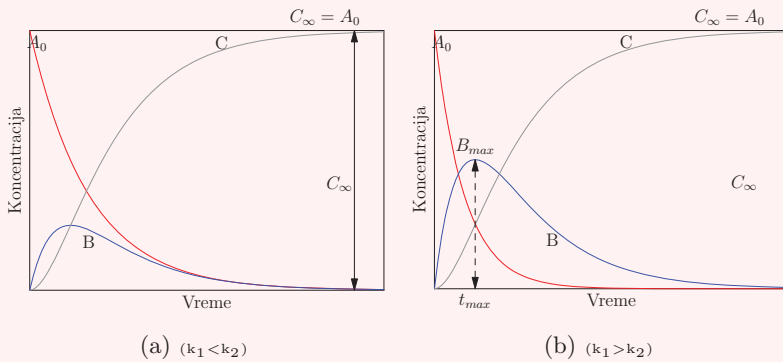
$$C = A_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

Često je od interesa izračunati maksimum koncentracije intermedijera, kao i vreme za koje se postiže taj maksimum. Mamksimum koncentracije se može izračunati

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

tako što je prvi izvod funkcije koncentracije intermedijera sa vremenom u tački maksimuma jednak nuli.

$$\begin{aligned}
 B &= \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\
 \frac{dB}{dt} &= \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) \stackrel{\text{dB}}{dt} = 0 \\
 \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \underbrace{(-k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}})}_{=0} &= 0 \\
 -k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}} &= 0 \\
 k_1 e^{-k_1 t_{\max}} &= k_2 e^{-k_2 t_{\max}} \\
 \frac{k_1}{k_2} &= \frac{e^{-k_2 t_{\max}}}{e^{-k_1 t_{\max}}} \\
 \frac{k_1}{k_2} &= e^{k_1 t_{\max} - k_2 t_{\max}} = e^{(k_1 - k_2) t_{\max}} \\
 \ln \frac{k_1}{k_2} &= (k_1 - k_2) t_{\max} \\
 \boxed{t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2}}
 \end{aligned}$$



Slika 2.7: Zavisnost koncentracija A, B, C od vremena za **paralelne** reakcije

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

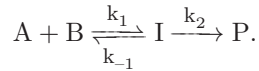
Zamenom izraza za vreme u izraz za koncentraciju intermedijera dobiće se maksimalna koncentracija intermedijera:

$$\begin{aligned}
 B_{\max} &= \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2}} - e^{-k_2 \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2}} \right) \\
 B_{\max} &= \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \left(\left(e^{\ln \frac{k_1}{k_2}} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} - \left(e^{\ln \frac{k_1}{k_2}} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \right) \\
 B_{\max} &= \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_1}{k_2}^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} - \frac{k_1}{k_2}^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \right) \\
 B_{\max} &= \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} \left(1 - \frac{k_1}{k_2}^{\frac{k_2 - k_1}{k_2 - k_1}} \right) \\
 B_{\max} &= \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) \\
 B_{\max} &= \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} \left(\frac{k_2 - k_1}{k_2} \right) \\
 B_{\max} &= A_0 \frac{k_1}{k_2} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} \\
 B_{\max} &= A_0 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right)} \\
 B_{\max} &= A_0 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2 - k_1 + k_1}{k_2 - k_1}} \\
 \boxed{B_{\max} = A_0 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}}
 \end{aligned}$$

Grafički prikaz zavisnosti koncentracija reaktanta, intermedijera i produkta od vremena u konsektivnoj reakciji $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ za različite odnose k_1 i k_2 dat je na slikama 2.7a i 2.7b. Ukoliko je $k_1 \gg k_2$ tada se položaj maksimuma koncentracije intermedijera B (B_{\max}) nalazi iznad tačke preseka grafika A i C. Ukoliko je $k_1 \ll k_2$ tada se položaj maksimuma B_{\max} nalazi ispod tačke preseka grafika A i C.

2.2 Intermedijeri

Intermedijer predstavlja reakcionu vrstu koja nastaje u jednoj od reakcija i u nekoj od narednih nestaje. U ukupnoj reakciji, intermedijer ne figuriše ni kao reaktant ni kao produkt. Neka je dat opšti mehanizam reakcije:



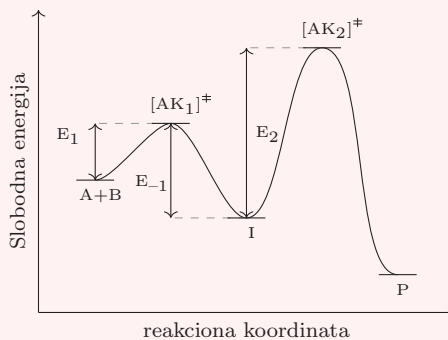
Ukoliko je $k_1 \gg k_2$, tada se u prvom stupnju formira intermedijer I koji se znatno sporije troši nego što nastaje, te se tada uspostavlja stanje predravnoteže. Intermedijer koji pokazuje ovakvo ponašanje naziva se **Arenijusov intermedijer**. Izraz za brzinu reakcije glasi:

$$v = \frac{dP}{dt} = k_2[I]$$

Za stupanj predravnoteže može se napisati konstanta ravnoteže:

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

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



Slika 2.8: Energetski dijagram za Arenijusov intermedijer

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Zamenom koncentracije intermedijera u izraz za brzinu reakcije dobiće se konačan izraz za brzinu:

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

Eksperimentalna konstanta iznosi $k_{\text{exp}} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$. Na slici 2.8 dat je energetski dijagram za Arenijusov tip intermedijera. Može se primetiti da je energija aktivacije u drugom stupnju (E_2) najveća, što govori da je brzina tog stupnja najmanja. U ovom slučaju intermedijer I se brzo stvara a sporo troši pa mu je koncentracija u sistemu velika.

Ukoliko se intermedijer sporo stvara a brzo troši, tada se može uvesti pretpostavka da je brzina promene njegove koncentracije jednaka nuli, odnosno $\frac{dI}{dt} = 0$. Takva aproksimacija se naziva aproksimacija stacionarnog stanja, dok se intermedijer koji pokazuje ovakvo ponašanje naziva **Vant Hofov intermedijer**. Izraz za brzinu reakcije glasi:

$$v = \frac{dP}{dt} = k_2[I]$$

Koncentracija intermedijera I može se izraziti korišćenjem aproksimacije stacionarnog stanja:

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

$$k_1[A][B] = (k_{-1} + k_2)[I]$$

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

Zamenom **jednačine 2 u jednačinu 2** dobija se izraz za brzinu hemijske reakcije:

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

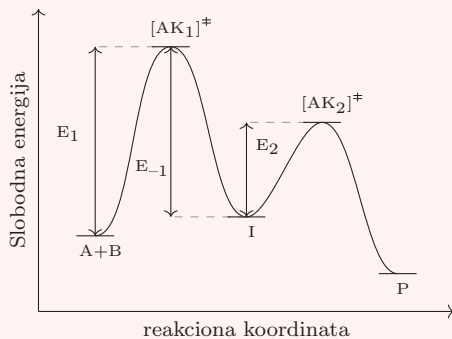
Brzo trošenje intermedijera I može biti rezultat velike konstante k_{-1} ili k_2 . U oba slučaja, koncentracija intermedijera I će biti jako mala i $\frac{dI}{dt} = 0$. Fizičkog smisla ima aproksimacija da je $k_{-1} \ll k_2$ jer je u tom slučaju favorizovana reakcija formiranja produkta P iz intermedijera. Tada se u imeniocu izraza k_{-1} može

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

zanemariti i izraz za brzinu dobija oblik:

$$v = k_2 \frac{k_1[A][B]}{k_2}$$

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



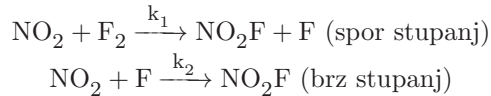
Slika 2.9: Energetski dijagram za Vant Hofov intermedijer

Na slici 2.9 prikazan je energetski dijagram za reakciju u kojoj se pojavljuje Vant Hofov intermedijer za slučaj $k_{-1} \ll k_2$.

2.3 Zadaci

2.3.1 Rešeni primeri

PRIMER 1. Ako se reakcija: $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{F}$ odvija po sledećem mehanizmu:

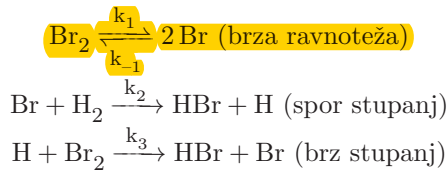


Kako glasi izraz za brzinu reakcije?

Rešenje: NO_2 i F_2 su reaktanti, F je intermedijer, NO_2F je produkt. Kako se F_2 pojavljuje samo u jednoj reakciji pogodno je izraziti brzinu hemijske reakcije preko potrošnje ovog reaktanta.

$$v = \frac{d\text{F}_2}{dt} = k_1[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

PRIMER 2. Za reakciju $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$, mogu se pretpostaviti sledeći stupnjevi:



Izvesti izraz za brzinu reakcije, na osnovu prikazanog mehanizma.

Rešenje: Kako je H_2 reaktant koji se pojavljuje samo u jednoj reakciji pogodno je napisati izraz za brzinu preko njegove potrošnje:

$$v = \frac{d\text{H}_2}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2]$$

U izrazu za brzinu pojavljuje se koncentracija $[\text{Br}]$. Ta vrsta je intermedijer u reakciji i njegova koncentracija ne sme da ostane u izrazu za brzinu. Potrebno je koncentraciju intermedijera izraziti preko koncentracije reaktanata. Br je vrsta koja nastaje u brzom stupnju i nestaje u sporom, pa je moguće

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

identifikovati da je Br Arenijusov tip intermedijera. Iz brze ravnoteže moguće je izraziti koncentraciju [Br]:

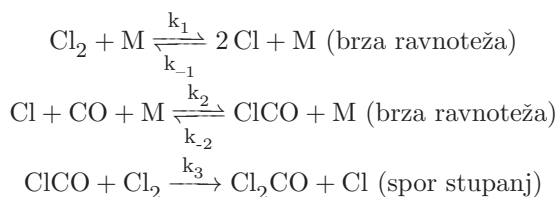
$$\begin{aligned}\frac{k_1}{k_{-1}} &= \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} \\ [\text{Br}]^2 &= \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Br}_2] \\ [\text{Br}] &= \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Br}_2]}\end{aligned}$$

Zamenom ovog izraza u izraz za brzinu dobiće se:

$$v = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Br}_2]} [\text{H}_2]$$

Ukupan red ove reakcije je $\frac{3}{2}$: 1 u odnosu na $[\text{H}_2]$ i $\frac{1}{2}$ u odnosu na $[\text{Br}_2]$.

PRIMER 3. Izvesti izraz za brzinu reakcije građenja fozgena iz Cl_2 i CO ($\text{Cl}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{CO}$), uzimajući u obzir da je to reakcija koja se odvija po datom složenom mehanizmu, u kome M predstavlja bilo koji inertni molekul, koji učestvuje samo u procesu prenosa energije.



Rešenje: Fozgen, Cl_2CO nastaje u poslednjoj reakciji, pa je izraz za brzinu njegovog nastanka:

$$v = \frac{d\text{Cl}_2\text{CO}}{dt} = k_3 [\text{ClCO}] [\text{Cl}_2]$$

Cl_2 je reaktant, ali je ClCO intermedijer i njegova koncentracija se mora izraziti preko koncentracija reaktanata. Kako se iz reakcionog mehanizma vidi da sporom stupnju prethode brze ravnoteže, intermedijer je Arenijusovog tipa. Iz izraza za konstante ravnoteža može se doći do koncentracije

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

intermedijera.

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[\text{ClCO}]}{[\text{Cl}][\text{CO}]}$$
$$[\text{ClCO}] = \frac{k_2}{k_{-2}}[\text{Cl}][\text{CO}]$$

Cl je takođe intermedijer pa se njegova koncentracija može izraziti:

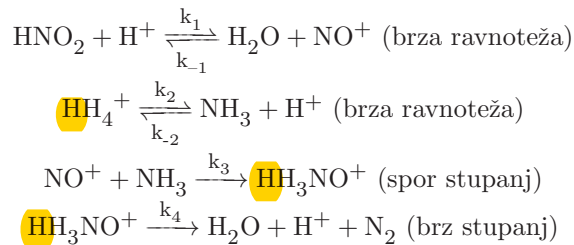
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{Cl}]^2}{[\text{Cl}_2]}$$
$$[\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[\text{Cl}_2]}$$

Sada se mogu zameniti koncentracije intermedijera:

$$\frac{d\text{Cl}_2\text{CO}}{dt} = k_3[\text{ClCO}][\text{Cl}_2] = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}}[\text{Cl}][\text{CO}][\text{Cl}_2]$$
$$\frac{d\text{Cl}_2\text{CO}}{dt} = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[\text{Cl}_2][\text{CO}][\text{Cl}_2]$$
$$\frac{d\text{Cl}_2\text{CO}}{dt} = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$$

Eksperimentalna konstanta brzine je $k_{\text{exp}} = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}$

PRIMER 4. U kiseljoj sredini odvija se sledeća reakcija: $\text{NH}_4 + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ Mehanizam ove reakcije je sledeći:



Izvesti izraz za brzinu ove reakcije.

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Rešenje: Produkt N_2 nastaje u poslednjoj reakciji i izraz za brzinu nastajanja glasi:

$$v = \frac{dN_2}{dt} = k_4[HH_3NO^+]$$

HH_3NO^+ nije reaktant već intermedijer, pa je neophodno njegovu koncentraciju izraziti preko reaktanata. Kako on nastaje u sporom stupnju i nestaje u brzom, on je Vant Hofov intermedijer pa se može primeniti aproksimacija stacionarnog stanja.

$$\frac{d[HH_3NO^+]}{dt} = k_3[NO^+][NH_3] - k_4[HH_3NO^+] = 0$$

$$k_4[HH_3NO^+] = k_3[NO^+][NH_3]$$

$$v = \frac{dN_2}{dt} = k_4[HH_3NO^+] = k_3[NO^+][NH_3]$$

Ni NO^+ ni NH_3 nisu reaktanti. Znači da je neophodno i njihove koncentracije izraziti preko reaktanta, a kako oni nastaju u brzim ravnotežama oni su Arenijusovi intermedijeri i mogu se napisati konstante ravnoteža:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[H_2O][NO^+]}{[HNO_2][H^+]}$$

$$[NO^+] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[HNO_2][H^+]}{[H_2O]}$$

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

$$[NH_3] = \frac{k_2}{k_{-2}} \frac{[NH_4^+]}{[H^+]}$$

Zamenom u izraz za brzinu dobiće se:

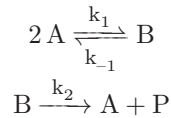
$$v = \frac{dN_2}{dt} = k_3[NO^+][NH_3] = k_3 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[HNO_2][H^+]}{[H_2O]} \frac{k_2}{k_{-2}} \frac{[NH_4^+]}{[H^+]}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = k_3 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_2}{k_{-2}} \frac{[HNO_2]}{[H_2O]} [NH_4^+]$$

$$\frac{dN_2}{dt} = k_{\text{exp}} [HNO_2] [NH_4^+]$$

U ovom slučaju je $k_{\text{exp}} = k_3 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_2}{k_{-2}} \frac{1}{[H_2O]}$. $[H_2O]$ ulazi u konstantu jer se nalazi u velikom višku u odnosu na druge reaktante.

PRIMER 5. Razmotrimo sledeći mehanizam:



- Napisati stehiometrijsku jednačinu ovog procesa.
- Pretpostavljajući da je intermedijer vrlo reaktivan, nestabilan, izvesti izraz za brzinu procesa.
- Čemu je jednak red reakcije za slučaj ovako postavljenog mehanizma.

Rešenje:

- Ukupna reakcija će biti: $A \longrightarrow P$.
- Ako je intermedijer B veoma reaktivan, to znači da on brzo nestaje iz sistema i može se primeniti uslov stacionarnosti.

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[B] - k_2[B] = 0$$

$$k_1[A]^2 = (k_{-1} + k_2)[B]$$

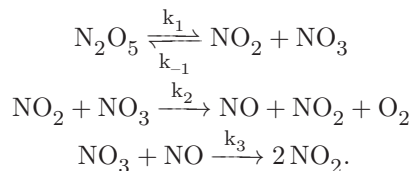
$$[B] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1} + k_2}$$

$$v = \frac{dP}{dt} = k_2[B] = k_2 \frac{k_1[A]^2}{k_{-1} + k_2}$$

Konačni izraz za brzinu glasiće: $k_2 \frac{k_1[A]^2}{k_{-1} + k_2}$.

- Ukupni red reakcije će biti dva.

PRIMER 6. Ako se reakcija: $2 N_2O_5 \longrightarrow 4 NO_2 + O_2$ odvija po sledećem mehanizmu:



2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Primenjujući aproksimaciju stacionarnog stanja, izvesti izraz za brzinu reakcije.

Rešenje: Brzina reakcije može se izraziti brzinom nastajanja jednog od produkata, na primer O_2 .

$$v = \frac{dO_2}{dt} = k_2[NO_2][NO_3]$$

NO_3 je intermedijer i ako se na njega primeni aproksimacija stacionarnog stanja, dobiće se:

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] = 0$$

$$k_1[N_2O_5] = (k_{-1}[NO_2] + k_2[NO_2] + k_3[NO])[NO_3]$$

$$[NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2] + k_2[NO_2] + k_3[NO]}$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] = 0$$

$$k_2[NO_2][NO_3] = k_3[NO][NO_3]$$

$$[NO] = \frac{k_2[NO_2][NO_3]}{k_3[NO_3]}$$

$$[NO] = \frac{k_2[NO_2]}{k_3}$$

$$v = \frac{dO_2}{dt} = k_2[NO_2][NO_3]$$

$$\frac{dO_2}{dt} = k_2[NO_2] \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2] + k_2[NO_2] + k_3[NO]}$$

$$\frac{dO_2}{dt} = k_2[NO_2] \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2] + k_2[NO_2] + k_3 \frac{k_2[NO_2]}{k_3}}$$

$$\frac{dO_2}{dt} = k_2[NO_2] \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2] + k_2[NO_2] + k_2[NO_2]}$$

$$\frac{dO_2}{dt} = k_2[NO_2] \frac{k_1[N_2O_5]}{(k_{-1} + 2k_2)[NO_2]}$$

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{k_1 k_2 [N_2O_5]}{(k_{-1} + 2k_2)}$$

PRIMER 7. Za reakciju $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$ brzina je data izrazom: $v = k[\text{NO}_2]^2$. Od sledeća tri predložena mehanizma:

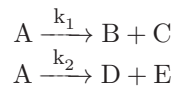
- $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$
- $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{C}$
 $\text{NO}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$
- $2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$
 $\text{NO}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$

dva nisu tačna. Objasnite koja su to dva mehanizma.

Rešenje:

- $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$ Brzina će glasiti $v = k[\text{NO}_2][\text{CO}]$ - Ne dobija se tačan izraz za brzinu.
- $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{C}$
 $\text{NO}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$ Ukupna jednačina će biti: $2\text{CO} \longrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ - Ne dobija se tačna ukupna jednačina.
- $2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$
 $\text{NO}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$ Ukupna jednačina će biti: $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$, izraz za brzinu $v = k[\text{NO}_2]^2$. Mehanizmi 1 i 2 nisu tačni.

PRIMER 8. Termalnim razlaganjem jedinjenja A dobija se smesa produkata:



Napisati izraz za brzinu razlaganja supstance A i pokazati da je reakcija prvog reda. Na osnovu datih podataka odrediti konstante k_1 i k_2 ako je $A_0 = 6,5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Rešenje:

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

t / min	B / 10 ⁻⁵ M	D / 10 ⁻⁵ M
0,5	0,31	0,21
1	0,68	0,47

Brzina trošenja reaktanta A biće:

$$v = \frac{dA}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A]$$

Izraz pokazuje da se kinetika reakcije pokorava zakonu brzine za reakciju prvog reda.

Kako je

$$\begin{aligned}\ln \frac{A}{A_0} &= -(k_1 + k_2)t \\ \frac{k_1}{k_2} &= \frac{B}{D} \Rightarrow \\ \frac{k_1}{k_2} &= \frac{0,31}{0,21} = 1,48\end{aligned}$$

Trenutna koncentracija reaktanta A može se izračunati

$$\begin{aligned}A &= A_0 - B - D \\ A &= 6,5 \times 10^{-5} - 0,31 \times 10^{-5} - 0,21 \times 10^{-5} \\ A &= 5,98 \times 10^{-5} \text{ M} \\ \ln \frac{5,98 \times 10^{-5}}{6,5 \times 10^{-5}} &= -(k_1 + k_2)0,5 \\ 0,083 &= (k_1 + k_2)0,5 \\ k_1 + k_2 &= 0,167 \text{ min}^{-1} \\ \frac{k_1}{k_2} &= 1,48 \\ k_1 &= 0,100 \text{ min}^{-1} \\ k_2 &= 0,067 \text{ min}^{-1}\end{aligned}$$

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

PRIMER 9. Neka reakcija se odvija po sledećem mehanizmu: $A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} B$.

Na 298 K konstante brzine stupnjeva su $k_1=0,1 \text{ h}^{-1}$ i $k_2=0,05 \text{ h}^{-1}$. Početna koncentracija A je 1 M. Izračunati koordinate maksimuma krive $(P) = f(t)$.

Rešenje:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} = 13,86 \text{ h}$$
$$P_{\max} = A_0 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} = 0,5 \text{ M}$$

2.3.2 Zadaci za vežbu

1. Imamo sledeći reakcioni mehanizam:

- (a) Korak 1: $\text{HBr} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HOBr}$
- (b) Korak 2: $\text{HBr} + \text{HOBr} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
- (c) Korak 3: $2 \text{HOBr} + 2 \text{HBr} \longrightarrow 2 \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Koja od sledećih tvrdnji je tačna?

- a) Br_2 je reaktant
- b) HBr je produkt
- c) HOBr je katalizator
- d) HOBr je reakcioni intermedijer.

Rešenje: d

2. Imamo sledeći reakcioni mehanizam:

- (a) Korak 1: $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}_3$
- (b) Korak 2: $\text{NO}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$

Koja od sledećih promena za posledicu ima najveći porast brzine reakcije?

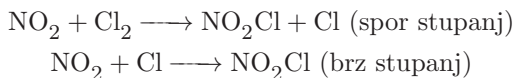
- a) povećanje koncentracije CO

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

- b) smanjenje koncentracije NO
- c) povećanje koncentracije NO₂
- d) smanjenje koncentracije NO₃.

Rešenje: c

3. Ukoliko je dat sledeći reakcioni mehanizam za reakciju $2\text{NO}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2\text{Cl}$:



Napisati zakon brzine.

Rešenje: $v = k_1[\text{NO}_2][\text{Cl}_2]$

4. U povratnoj reakciji prvog reda u kojoj je početna koncentracija reaktanta $A_0=0,5\text{ M}$ izmerena je ravnotežna koncentracija $A_e=0,01\text{ M}$. Praćenjem zavisnosti $\ln \frac{A_0-A_e}{A-A_e}$ sa vremenom utvrđeno je da eksperimentalno određena konstanta ima vrednost $3,8\text{ min}^{-1}$. Kolike su vrednosti konstanti k_1 i k_{-1} ?

Rešenje: $k_1=3,724\text{ min}^{-1}$, $k_{-1}=0,076\text{ min}^{-1}$

5. U nekoj povratnoj reakciji prvog reda eksperimentalno određena konstanta iz praćenja zavisnosti $\ln \frac{A_0-A_e}{A-A_e}$ sa vremenom ima vrednost 2 min^{-1} , a konstanta ravnoteže $K=0,1$. Kolike će biti konstante brzine k_1 i k_{-1} i ravnotežna koncentracija reaktanta B_e ako je koncentracija reaktanta A na početku bila $A_0=0,1\text{ M}$?

Rešenje: $k_1=0,181\text{ min}^{-1}$, $k_{-1}=1,818\text{ min}^{-1}$, $B_e=0,009\text{ M}$

6. Ako je u nekoj povratnoj reakciji prvog reda ustanovljeno da je pri početnoj koncentraciji reaktanta $A_0=0,2\text{ M}$ ravnotežna koncentracija $A_e=0,02\text{ M}$ nakon koliko vremena će koncentracija reaktanta imati vrednost $0,1\text{ M}$ ako je $k_{-1}=0,001\text{ min}^{-1}$ ~~M~~?

Rešenje: 81 min

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

7. U nekoj paralelnoj reakciji prvog reda $A \longrightarrow B$, $A \longrightarrow C$ $t_{1/2}$ iznosi 30 minuta, kolike vrednosti imaju konstante k_1 i k_2 ako koncentracije produkata B i C iznose $B=0,01\text{ M}$ i $C=0,02\text{ M}$?

Rešenje: $k_1=0,008\text{ min}^{-1}$, $k_2=0,015\text{ min}^{-1}$

8. Ako u nekoj paralelnoj reakciji prvog reda $A \longrightarrow B$, $A \longrightarrow C$ trećina reaktanta A biva pretvorena u produkt B, a utvrđeno je da je poluvreme reakcije 1 min, kolike su vrednosti konstanti k_1 i k_2 ?

Rešenje: $k_1=0,231\text{ min}^{-1}$, $k_2=0,462\text{ min}^{-1}$

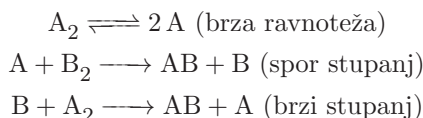
9. Ako je u nekoj konsektivnoj reakciji $A \longrightarrow B \longrightarrow C$ početna koncentracija reaktanta A iznosila 1 M, a nakon nekog vremena izmereno da je koncentracija reaktanta 0,01 M dok je koncentracija produkta $C=0,5\text{ M}$. Kolika je koncentracija intermedijerne vrste B u tom trenutku? **0,49 m**

Rešenje: $B=0,49\text{ M}$

10. Ako u nekoj konsektivnoj reakciji $A \longrightarrow B \longrightarrow C$ koncentracija reaktanta $A_0=1\text{ M}$ opadne na polovinu svoje početne vrednosti za 30 minuta, a konstanta u prvom procesu je dva puta veća od konstante u drugom procesu, kolika će biti koncentracija intermedijera B nakon 30 minuta?

Rešenje: $B=0,414\text{ M}$

11. Kinetička ispitivanja reakcije $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$ su pokazala da se ona odvija po sledećem mehanizmu:

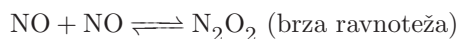


Kako će glasiti izraz za brzinu ukupnog procesa i koliki će biti red reakcije u odnosu na $[A_2]$?

Rešenje: $v = 2k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}^{1/2} [A_2]^{1/2} [B_2]$, $n_{A_2} = 1/2$

12. Ako se reakcija $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ odvija po sledećem mehanizmu:

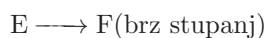
2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE



Kako glasi izraz za ukupnu brzinu procesa i koliki je red reakcije u odnosu na $[\text{NO}]$?

Rešenje: $v = 2k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$, $n_{\text{NO}} = 2$

13. Ako se neka reakcija odvija po sledećem mehanizmu:



Koji od navedenih izraza predstavlja korektan izraz za brzinu ove reakcije:

(a) $\frac{1}{2} \frac{d\text{F}}{dt} = k[\text{A}][\text{C}]^4$

(b) $v = k[\text{A}][\text{C}]^2$

(c) $-\frac{d\text{A}}{dt} = k[\text{A}]^{1/2}[\text{C}]$

(d) $\frac{d\text{F}}{dt} = k[\text{A}][\text{C}]$

(e) $\frac{d\text{F}}{dt} = k[\text{A}]^{1/2}[\text{C}]^2$

Rešenje: c

14. Ustaljeno ili stacionarno stanje sistema znači da je:

(a) koncentracija reaktivnog intermedijera tako mala da se može smatrati konstantnom

(b) da se ravnoteža nikada ne dostiže

(c) da povratna reakcija teče mnogo sporije od direktne reakcije $k_1 \gg k_{-1}$

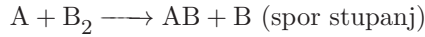
(d) ako je R reaktant, $\frac{d\text{R}}{dt} = 0$

(e) ako je P produkt, $\frac{d\text{P}}{dt} = 0$

Rešenje: a

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

15. Ako se reakcija $2A + B_2 \longrightarrow 2AB$ odvija po sledećem mehanizmu:



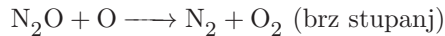
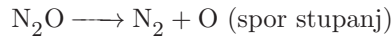
Koji je red ove reakcije u odnosu na reaktant $[B_2]$? Koliki je ukupni red ove reakcije?

Rešenje: $n_{B_2} = 1, n = 2$

16. Odrediti energiju aktivacije u reakciji $K + L \longrightarrow O + P$ ako se zna da je ΔH reakcije -42 kJ mol^{-1} i da je E_a povratne reakcije 78 kJ mol^{-1} .

Rešenje: $E_{a1} = 120 \text{ kJ mol}^{-1}$

17. Za reakciju razlaganja N_2O pretpostavljen je sledeći mehanizam:



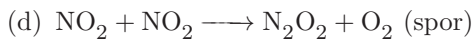
- (a) Napisati hemijsku jednačinu ukupnog procesa.
- (b) Identifikujte intermedijere.
- (c) Napisati izraz za brzinu razlaganja N_2O .

Rešenje: $2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$, Intermedijer je O , $v = k_1[N_2O]$

18. Reakcija $2NO_2 + O_3 \longrightarrow N_2O_5 + O_2$ podleže izrazu za brzinu: $v = k_{\text{exp}}[NO_2][O_3]$. Koji od navedenih mehanizama odgovara eksperimentalno dobijenom izrazu za brzinu reakcije?

- (a) $O_2 + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ (brz)
 $N_2O_4 + O_3 \longrightarrow N_2O_5 + O_2$ (spor)
- (b) $NO_2 + O_3 \rightleftharpoons NO_5$ (brz)
 $NO_5 + NO_2 \longrightarrow N_2O_5 + \frac{5}{2}O_2$ (spor)
- (c) $NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2$ (spor)
 $NO_3 + NO_2 \longrightarrow N_2O_5$ (brz)

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

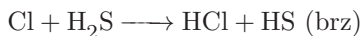
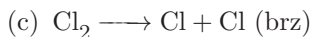
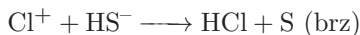
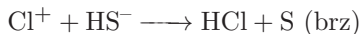
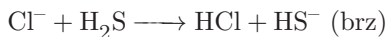
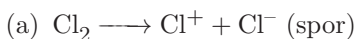


(e) Nijedan od navedenih mehanizama nije moguć.

Rešenje: c

19. Hlor reaguje sa vodonik sulfidom u vodenom rastvoru po sledećoj reakciji:

$\text{Cl}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{S}_{(\text{s})} + 2\text{HCl}_{(\text{aq})}$. Nađeno je da je izraz za brzinu ove reakcije: $v = k[\text{Cl}_2][\text{H}_2\text{S}]$. Koji od sledećih mehanizama predstavlja prihvatljiv mehanizam ove reakcije?

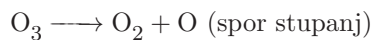


(d) Svi mehanizmi su prihvatljivi.

(e) Nijedan od ovih mehanizama nije prihvatljiv.

Rešenje: b

20. Azot monoksid reaguje sa ozonom dajući azot dioksid i kiseonik. Razmatrajući reakcioni mehanizam ove reakcije:

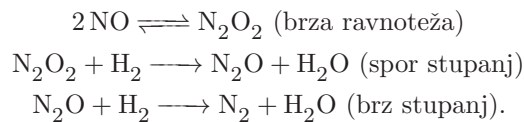


Odredite kako glasi izraz za brzinu reakcije? Koje vrste su intermedijeri?

Rešenje: Intermedijer je O, $v = k[\text{O}_3]$

21. Azot monoksid reaguje sa vodonikom dajući azot i vodu: $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Razmatrajući sledeći reakcioni mehanizam:

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

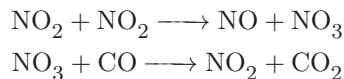


Odredite koji od sledećih izraza za brzinu reakcije odgovara navedenom mehanizmu?

- (a) $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]^2$
- (b) $v = k[\text{NO}][\text{H}_2]$
- (c) $v = k[\text{H}_2]^2[\text{N}_2]$
- (d) $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$
- (e) $v = k[\text{NO}]^2$

Rešenje: d

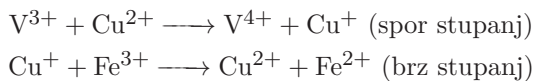
22. Razmatrajući sledeći reakcioni mehanizam:



napišite kako glasi ukupna reakcija?

Rešenje: $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$

23. Razmatrajući sledeći reakcioni mehanizam:



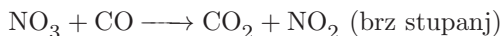
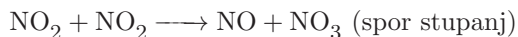
Reakcioni intermedijer je:

- (a) Cu^+
- (b) Cu^{2+}
- (c) V^{3+}
- (d) Fe^{3+}

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Rešenje: a

24. Razmatrajući sledeći reakcioni mehanizam:



Koja od sledećih promena najviše utiče na smanjenje brzine reakcije:

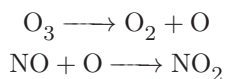
- (a) smanjenje [CO]
- (b) porast [NO]
- (c) smanjenje [NO₂]
- (d) smanjenje [NO₃]

Rešenje: c

25. Ako je energija aktivacije reakcije 48 kJ mol^{-1} a entalpija reakcije $\Delta H = -64 \text{ kJ mol}^{-1}$ koliko iznosi vrednost aktivacione energije za povratnu reakciju?

Rešenje: $E_{\text{apov}} = 112 \text{ kJ mol}^{-1}$

26. Azotmonoksid reaguje sa ozonom dajući azotdioksid i kiseonik: $\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$. Eksperimentalno je nađeno da se brzina ove reakcije može prikazati sledećim izrazom: $v = k[\text{O}_3]$. Šta možete reći o mehanizmu ove reakcije ako se zna da on obuhvata sledeća dva stupnja:



- (a) stupanj I je brži od stupnja II
- (b) stupanj I je sporiji od stupnja II
- (c) oba stupnja imaju približno istu brzinu
- (d) sistem je stacionaran u odnosu na O

Rešenje: b i d

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

27. U nekom procesu koji se sastoji od četiri paralelne reakcije na 25 °C su izmerene navedene vrednosti za konstante brzine. Koji stupanj u ovom procesu je odlučujući?

(a) Reakcija 1: $k=2,9 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(b) Reakcija 2: $k=4,2 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(c) Reakcija 3: $k=7,8 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(d) Reakcija 4: $k=3,6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Rešenje: d

28. Kada je $K \gg 1$ za hemijsku reakciju važi:

(a) ravnoteža će se postići brzo

(b) ravnoteža će se postići sporo

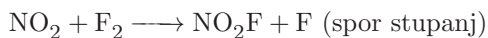
(c) reaktanti će biti mnogo stabilniji od produkata

(d) koncentracije produkata biće mnogo veće od koncentracija reaktanata u ravnoteži

(e) koncentracije reaktanata biće mnogo veće od koncentracija produkata u ravnoteži

Rešenje: a i d

29. Predložen je mehanizam:



Napisati ukupnu reakciju za ovaj mehanizam. Koji efekat na ukupnu brzinu reakcije bi imalo udvostručavanje koncentracije F_2 ?

Rešenje: $v = k_1[\text{NO}_2][\text{F}_2]$, $v_2 = 2v_1$

30. Za reakciju $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ ΔG_o je $2,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ na 25 °C. Koliko iznosi ravnotežna konstanta te reakcije na 25 °C?

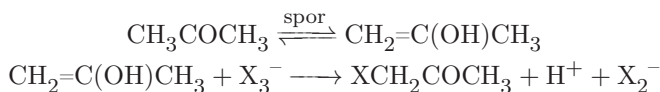
Rešenje: 0,350

2.4 Laboratorijske vežbe

2.4.1 Halogenizacija acetona

Teorijski deo

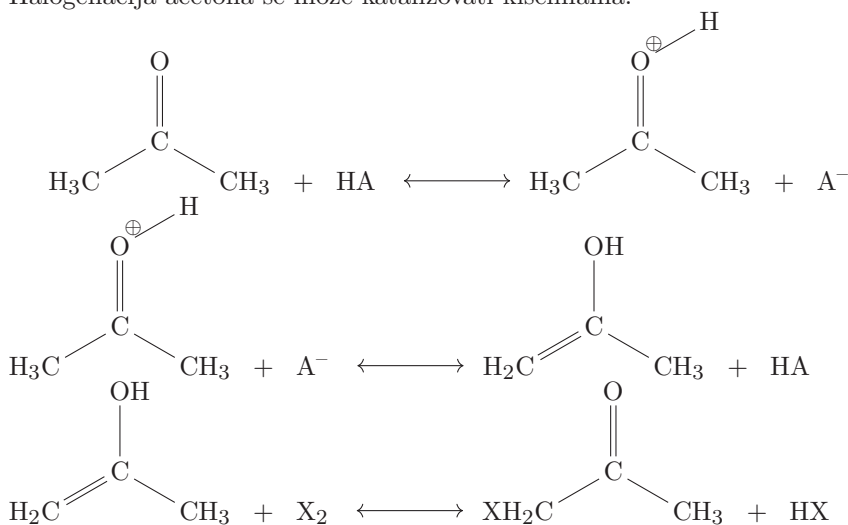
Reakcija halogenacije acetona se odvija po sledećem mehanizmu:



Prvi stupanj odgovara enolizaciji acetona koja se odvija sporo sa ravnotežom jako pomerenom u levo, ka formiranju acetona. U drugom stupnju dolazi do brze halogenacije. Poznato je da je halogenacija acetona u vodenim rastvorima prvog reda u odnosu na keton i nultog reda u odnosu na halogen. Pored toga, brzine hlorovanja, jodovanja i bromovanja su identične, vsto pokazuje da je odlučujući stupanj, u reakciji halogenacije, transformacija ketona u enolni oblik. Na taj način određivanjem brzine enolizacije dobija se i brzina halogenacije:

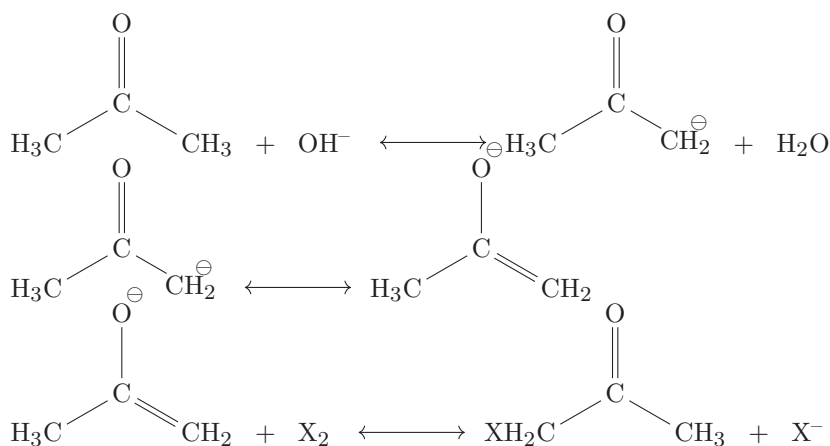
$$v = -\frac{dJ_3^-}{dt} = -\frac{d\text{CH}_3\text{COCH}_3}{dt} = k_{\text{exp}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$$

Halogenacija acetona se može katalizovati kiselinama:



i bazama:

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE



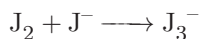
Katalitičko dejstvo, pored konjugovanog kiselo baznog para rastvarača (H_3O^+ i OH^- u vodi) pokazuju i sve druge, u sistemu prisutne, kiseline i baze. U puferskom rastvoru konjugovanog para HA i A^- eksperimentalno određena konstanta je suma svih pojedinačnih doprinosa:

$$k_{\text{exp}} = k_0 + k_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + k_{\text{HA}}[\text{HA}] + k_{\text{A}^-}[\text{A}^-]$$

gde k_0 predstavlja konstantu brzine u čistom rastvaraču. Za enolizaciju acetona u fosfatnom puferu oko $\text{pH}=7$, katalitički doprinos H_3O^+ i OH^- je zanemarljiv tako da jednačina postaje:

$$k_{\text{exp}} = k_0 + k_{\text{HA}}[\text{HA}] + k_{\text{A}^-}[\text{A}^-]$$

Kinetika reakcija enolizacije i jodovanja acetona u fosfatnom puferu se može pratiti spektrofotometrijski, merenjem apsorbcije na 353 nm. Na ovoj talasnoj dužini je karakteristični apsorpcioni maksimum trijodidnih jona, J_3^- . Rastvor trijodidnih jona se dobija mešanjem molekuskog joda sa hiljadu puta većom količinom KJ:



Ravnoteža u ovoj reakciji je pomeren u stranu formiranja trijodidnih jona, pa se može smatrati da se halogenacija vrši upravo trijodidnim jonima. U skladu sa jednačinom $v = k_{\text{exp}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ brzina nestajanja J_3^- je prvog reda u odnosu

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

na aceton. Eksperiment se može dodatno pojednostaviti uzimanjem acetona u velikom višku u odnosu na J_3^- . U tom slučaju brzina razlaganja J_3^- postaje pseudonultog reda po acetonu. Apsorbancija tada linearno opada sa vremenom, a brzina reakcije je proporcionalna negativnom nagibu prave $A = f(t)$. Da bi dobili brzinu reakcije kao promenu koncentracije sa vremenom potrebno je nagib prave $A = f(t)$ podeliti sa proizvodom molarnog apsorpcionog koeficijenta trijodida i debljine kivete. Brzina reakcije je tada data kao:

$$v = -\frac{\text{nagib}[A = f(t)]}{\epsilon_{J_3} b}$$

gde je ϵ_{J_3} molarni apsorpcioni koeficijent ($24\,500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) i b debljina kivete (1 cm). Na slici 2.10 data je slika aparature koja je potrebna za izvođenje ove eksperimentalne vežbe.



Slika 2.10: Aparatura potrebna za izvođenje vežbe

1) ODREĐIVANJE REDA REAKCIJE JODIRANJA ACETONA U ODNOSU NA TRIJODID

Eksperimentalni deo

Potrebni rastvori:

1. 0,2 M NaCl

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Tabela 2.1: Zapremine puferskog rastvora, acetona u puferu, trijodida i rastvora NaCl potrebne za pravljenje reakcionih smeša

Exp	$V_{\text{pufer}} / \text{ml}$	$V_{\text{acetona}} / \text{ml}$	$V_{\text{trijodid}} / \text{ml}$	$V_{\text{NaCl}} / \text{ml}$
1	5	1	0,4	0,6
2	5	1	0,6	0,4
3	5	1	0,8	0,2
4	5	1	1,0	0,0

- fosfatni pufer ($0,05 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4$ i $0,05 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$)
- $0,68 \text{ M}$ aceton u puferu
- $2 \times 10^{-4} \text{ M J}_2$ u $0,2 \text{ M KJ}$

Zapremine rastvora koje treba pomešati prilikom pravljenja reakcionih smeša date su u Tabeli 2.1. Redosled odmeravanja je sledeći: prvo odmeriti zadatu zapreminu pufera, potom dodati rastvor acetona i određenu količinu NaCl koji služi za održavanje iste jonske jačine u svim eksperimentima. Nakon snimanja bazne linije sa referentnom probom (zadate zapremine pufera, acetona, NaCl i voda umesto trijodida), dodati u drugi rastvor zadatu zapreminu trijodida, čime počinje hemijska reakcija. U tom trenutku uključiti hronometar. Očitavanja na spektrofotometru vršiti svakih 15 sekundi sve dok apsorbancija ne spadne na 0,1.

Obrada rezultata merenja

Za svaki od eksperimenata (1-4) tabelarno predstaviti apsorbanciju u funkciji vremena i nacrtati grafike $A = f(t)$. Iz linearnog fita odrediti nagibe dobijenih pravih i izračunati brzine reakcije. Nacrtati grafik zavisnosti brzine reakcije od koncentracije trijodida i odrediti red reakcije u odnosu na trijodid.

2) ODREĐIVANJE REDA REAKCIJE JODIRANJA ACETONA U ODNOSU NA ACETON

Eksperimentalni deo

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Tabela 2.2: Zapremine pufereskog rastvora, acetona u puferu, trijodida i rastvora NaCl potrebne za pravljenje reakcionih smeša

Exp	$V_{\text{pufer}} / \text{ml}$	$V_{\text{aceton}} / \text{ml}$	$V_{\text{trijodid}} / \text{ml}$	$V_{\text{NaCl}} / \text{ml}$
1	4,0	2,0	1	0
2	4,5	1,5	1	0
3	5,0	1,0	1	0
4	5,5	0,5	1	0

Potrebni rastvori:

1. 0,2 M NaCl
2. fosfatni pufer (0,05 M NaH_2PO_4 i 0,05 M Na_2HPO_4)
3. 0,68 M aceton u puferu
4. 2×10^{-4} M J_2 u 0,2 M KJ

Zapremine rastvora koje treba pomešati prilikom pravljenja reakcionih smeša date su u Tabeli 2.2. Redosled odmeravanja je sledeći: prvo odmeriti zadatu zapreminu pufera, pa potom dodati rastvor acetona. Nakon snimanja bazne linije sa referentnom probom (zadate zapremine pufera, acetona i voda umesto trijodida), dodati i datu zapreminu trijodida, čime počinje hemijska reakcija. U tom trenutku uključiti hronometar. Očitavanja na spektrofotometru vršiti svakih 15 sekundi sve dok apsorbancija ne spadne na 0,1.

Obrada rezultata merenja

Za svaki od eksperimenata (1-4) tabelarno predstaviti apsorbanciju u funkciji vremena i nacrtati grafike $A = f(t)$. Iz linearnog fita odrediti nagibe dobijenih pravih i izračunati brzine reakcije. Nacrtati grafik zavisnosti brzine reakcije od koncentracije acetona i odrediti red reakcije u odnosu na aceton.

3) ODREĐIVANJE k_{exp} , $k_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ i $k_0 + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]$

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Tabela 2.3: Zapremine puferkog rastvora, acetona u puferu, trijodida i rastvora NaCl potrebne za pravljenje reakcionih smeša

Exp	$V_{\text{pufer}} / \text{ml}$	$V_{\text{aceton}} / \text{ml}$	$V_{\text{trijodid}} / \text{ml}$	$V_{\text{NaCl}} / \text{ml}$
1	5	1	1	0
2	4	1	1	1
3	3	1	1	2
4	2	1	1	3
5	1	1	1	4
6	0	1	1	5

Eksperimentalni deo

1. 0,2 M NaCl
2. fosfatni pufer (0,05 M NaH_2PO_4 i 0,05 M Na_2HPO_4)
3. 0,68 M aceton u puferu
4. 2×10^{-4} M J_2 u 0,2 M KJ

Zapremine rastvora koje treba pomešati prilikom pravljenja reakcionih smeša date su u Tabeli 2.3. Redosled odmeravanja je sledeći: prvo odmeriti zadatu zapreminu pufera, potom dodati rastvor acetona i zadatu zapreminu rastvora NaCl koji služi za održavanje iste jonske jačine rastvora u svim eksperimentima. Nakon podešavanja spektrofotometra na referentnu probu (zadate zapremine pufera, acetona, rastvora NaCl i voda umesto trijodida), dodati i datu zapreminu trijodida, čime počinje hemijska reakcija. U tom trenutku uključiti hronometar. Očitavanja na spektrofotometru vršiti svakih 15 sekundi sve dok apsorbancija ne spadne na 0,1.

Obrada rezultata merenja

Za svaki od eksperimenata (1-6) tabelarno predstaviti apsorbanciju u funkciji vremena i nacrtati grafike $A = f(t)$. Odrediti nagibe dobijenih pravih i izračunati

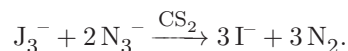
2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

brzine reakcije. Izračunati k_{exp} . Nacrtati grafik zavisnosti k_{exp} od koncentracije acetona i iz nagiba i odsečka odrediti $k_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ i $k_0 + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]$. Prilikom izračunavanja koncentracije HPO_4^{2-} uzeti u obzir i količinu koja se nalazi u rastvoru acetona.

2.4.2 Kinetika i mehanizam jod-azid reakcije

Teorijski deo

Reakcija čiji se kinetički parametri i mehanizam određuju u ovoj vežbi je reakcija između J_3^- i N_3^- jona u prisustvu CS_2 kao katalizatora. Ukupna reakcija se može predstaviti sledećom stehiometrijskom jednačinom:



Brzina ovog procesa se može predstaviti kao:

$$v = k_{\text{exp}} [NaN_3]^p [J_3^-]^q [CS_2]^r$$

U prisustvu škroba brzina reakcije se može pratiti preko brzine nestajanja J_3^- . Usled građenja kompleksa J_3^- :skrob, sistem je u trenutku $t=0$ plavo obojen. Kada izreaguje sva prisutna količina J_3^- plava boja nestaje, što odgovara završetku hemijske reakcije. Brzina reakcije se može izračunati po jednačini:

$$v = -\frac{\Delta J_3^-}{\Delta t} = -\frac{[J_3^-]_0}{t}$$

gde je $[J_3^-]_0$ početna koncentracija J_3^- , a t vreme trajanja hemijske reakcije. Na slici 2.11 data je slika aparature koja je potrebna za izvođenje ove eksperimentalne vežbe.

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE



Slika 2.11: Aparatura potrebna za izvođenje vežbe

1) ODREĐIVANJE REDA REAKCIJE I ZAKONA BRZINE

Eksperimentalni deo

Potrebni rastvori:

1. 0,25 M NaN_3
2. 0,01 M J_3^- (2,54 g J_2 i 8,3 g KJ za 1 l rastvora)

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

3. Rastvor CS_2 (Napravi se zasić en rastvor. Zbog velike isparljivosti CS_2 sve eksperimente raditi u zatvorenim posudama i bocu sa rastvorom CS_2 uvek držati zatvorenu)
4. Rastvor skroba (2 g skroba/l)

U erlenmajeru sa zatvaračem pomešati, u datom redosledu, 12,5 ml NaN_3 , 0,5 ml rastvora skroba, 1,25 ml J_3^- , 4,5 ml H_2O . Potom u sud dodati 6,25 ml rastvora CS_2 , čime počinje reakcije. U momentu dodavanja rastvora CS_2 uključiti hronometar i meriti vreme do obezbojavanja (kraj hemijske reakcije). Merenje ponoviti dva puta. Ponoviti eksperiment sa duplo manjom koncentracijom NaN_3 (J_3^- , CS_2) i nepromenjenim koncentracijama ostalih reaktanata (3 eksperimenta). Prilikom pravljenja duplo razblaženog rastvora CS_2 , dodati duplo manju zapreminu osnovnog rastvora, 3,125 ml CS_2 i 7,625 ml H_2O .

Obrada rezultata merenja

Za sve eksperimente odrediti brzinu reakcije po jednačini. Dobljene rezultate, za svaki od reaktanata, predstaviti tabelarno, na sledeći način:

NaN_3 / M	CS_2 / M	J_3^- / M	v_0/Ms^{-1}
--------------------	-------------------	--------------------	----------------------

Na osnovu dobijenih rezultata, zavisnost brzine reakcije od koncentracije pojedinih reaktanata, odrediti red reakcije u odnosu na sve reagujuće vrste (p, q, r) i napisati zakon brzine za ovu reakciju.

2) ODREĐIVANJE MEHANIZMA REAKCIJE

Eksperimentalni deo

U erlenmajeru sa zatvaračem pomešati, u datom redosledu, 12,5 ml NaN_3 , 6,25 ml rastvora CS_2 , 0,5 ml rastvora skroba, 4,5 ml H_2O i 1,25 ml J_3^- . Kojom brzinom se reakcija odvija u ovom slučaju?

Obrada rezultata merenja

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Na osnovu postavljenog zakona brzine i rezultata dobijenog sa promenjenim redosledom mešanja komponenata može se pretpostaviti mehanizam reakcije. Napisati mehanizam reakcije, ako je poznato da se reakcija odvija u dva stupnja i da se stvara samo jedan monomolekulski intermedijer.

2.4.3 Razlaganje malahitno-zelenog u baznoj sredini

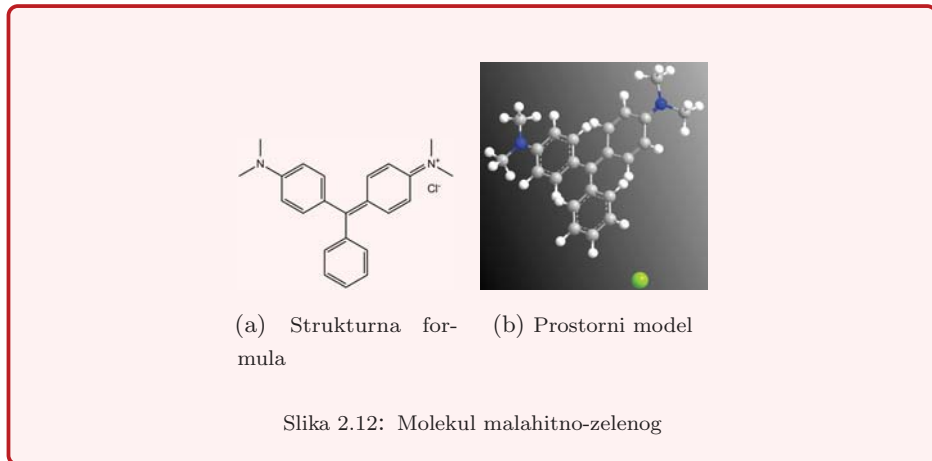
Teorijski uvod

Konstanta brzine kiselinsko-bazne katalize se može u opštem slučaju prikazati izrazom u kome je složena konstanta data kao:

$$k_{\text{exp}} = k_0 + k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + k_{\text{HA}}[\text{HA}] + k_{\text{A}^-}[\text{A}^-]$$

gde konstanta k_0 predstavlja konstantu spontanog razlaganja u datom rastvaraču, dok su k_{OH^-} , k_{HA} , k_{H^+} , k_{A^-} konstante razlaganja u odgovarajućoj kiselini ili bazi.

Složena konstanta brzine se određuje na uobičajene načine. Pojedinačne konstante se mogu odrediti ako se eksperiment izvodi pri različitim polaznim koncentracijama baze ili kiseline. Prvo se odredi opšta konstanta k za jednu početnu koncentraciju baze ili kiseline, a zatim se eksperiment ponovi najmanje za još dve vrednosti koncentracije. Ukoliko su eksperimenti rađeni pri konstantnom pH, crtanjem zavisnosti $k=f(\text{HA})$ može se iz nagiba dobiti konstanta k_{HA} a iz odsečka zbir svih ostalih članova. Kao primer reakcije ovog tipa može se posmatrati transformacija malahitno-zelenog (slika 2.12) u alkalnoj sredini.



pri čemu se brzina transformacije može prikazati kao:

$$v = -\frac{dM}{dt} = k_{\text{exp}}[M]$$

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

U gornjem izrazu k_{exp} predstavlja zbir:

$$k_{\text{exp}} = k_0 + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]$$

Ukoliko se k_{exp} odredi za nekoliko različitih koncentracija $[\text{OH}^-]$, uz uslov da je $[\text{OH}^-] \gg [\text{M}]$, može se iz grafika $k_{\text{exp}} = f[\text{OH}^-]$ odrediti k_0 i k_{OH^-} .

Eksperimentalni deo

Potrebni rastvori:

1. $3,5 \times 10^{-5}$ M rastvor malahitno-zelenog u vodi
2. 5×10^{-2} M rastvor NaOH

Pipetirati 5 ml osnovnog rastvora malahitno-zelenog i razblažiti jednakom zapreminom destilovane vode. Snimiti spektar malahitno-zelenog u vodi i odrediti talasnu dužinu maksimuma apsorbcije. Sva dalja merenja raditi na talasnoj dužini maksimuma apsorbcije. Za praćenje kinetike 5 ml osnovnog rastvora malahitno-zelenog sipati u normalni sud od 10 ml, dodati destilovanu vodu, ne do vrha, 1 ml NaOH i sud dopuniti do crte. Reakcija počinje u trenutku dodavanja hidroksida i tada treba uključiti hronometar. Eksperiment ponoviti na potpuno isti način sa još najmanje dve polazne koncentracije hidroksida (1,5 ml, 2 ml, 2,5 ml). Na slici 2.13 data je slika aparature koja je potrebna za izvođenje ove eksperimentalne vežbe.



Slika 2.13: Aparatura potrebna za izvođenje vežbe

Obrada rezultata merenja

Za svaki od eksperimenata tabelarno predstaviti dobijene rezultate (t , A , $\ln A$) i nacrtati grafike $\ln A = f(t)$. Integralnom metodom odrediti k_{exp} za različite koncentracije NaOH. Nacrtati grafik $k_{\text{exp}} = f[\text{OH}^-]$ i iz nagiba i odsečka prave odrediti k_0 i k_{OH^-} .