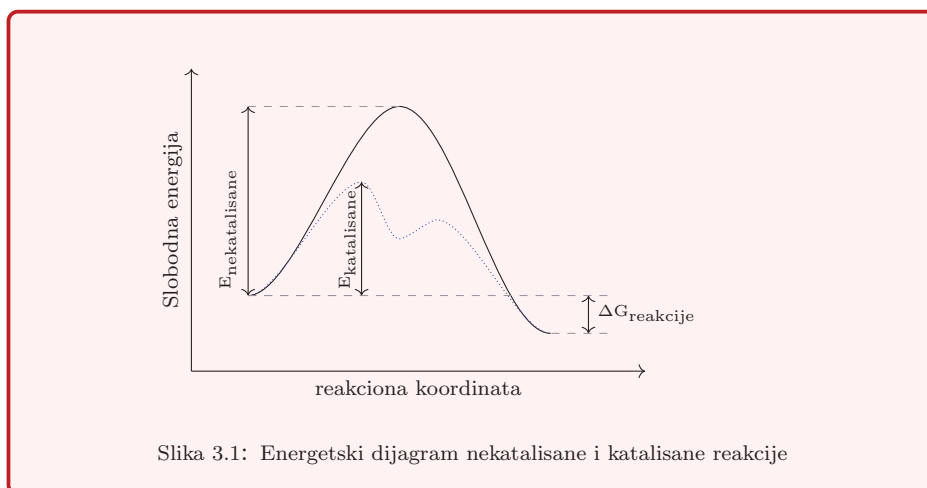


3

Homogena kataliza

3.1 Teorijski uvod

Katalizator je supstanca koja ubrzava hemijsku reakciju, ali se u toku reakcije njegova koncentracija ne menja. Reakcija u kojoj učestvuje katalizator naziva se katalisana reakcija, dok se sam proces naziva kataliza. Katalizator snižava energiju aktivacije reakcije tako što omogućava drugačiji mehanizam po kom se odvija reakcija. Ovaj promenjeni mehanizam ubrzava reakciju i to važi kako za direktnu, tako i za povratnu reakciju. Katalizator formira intermedijer sa jednim ili više reaktanata u prvom koraku mehanizma, a u koraku u kom se gradi produkt se oslobađa i katalizator. Tako katalizator ne učestvuje u ukupnoj reakciji. Bez obzira na mehanizam, katalizator ne menja Gibsovu slobodnu energiju reaktanata ili produkata reakcije, pa samim tim samo menja brzinu kojom se sistem približava ravnoteži, ali ne i termodinamičku konstantu ravnoteže. Kataliza može biti homogena kataliza i heterogena kataliza. Homogena kataliza podrazmeva da su reaktanti i katalizator u istom agregatnom stanju, dok je kod heterogene katalize katalizator drugog agregatnog stanja u odnosu na reaktante.



Oznake koje su korišćene dalje u poglavlju su:

- S, SH - Supstrat na koji deluje kiselina ili baza
- S^- - Konjugovana baza supstrata SH
- B - Baza
- BH^+ - Konjugovana kiselina baze B
- HA - Kiselina
- A^- - Konjugovana baza kiseline HA
- R - Reaktant koji ne učestvuje u reakciji kao kiselina ili baza ¹

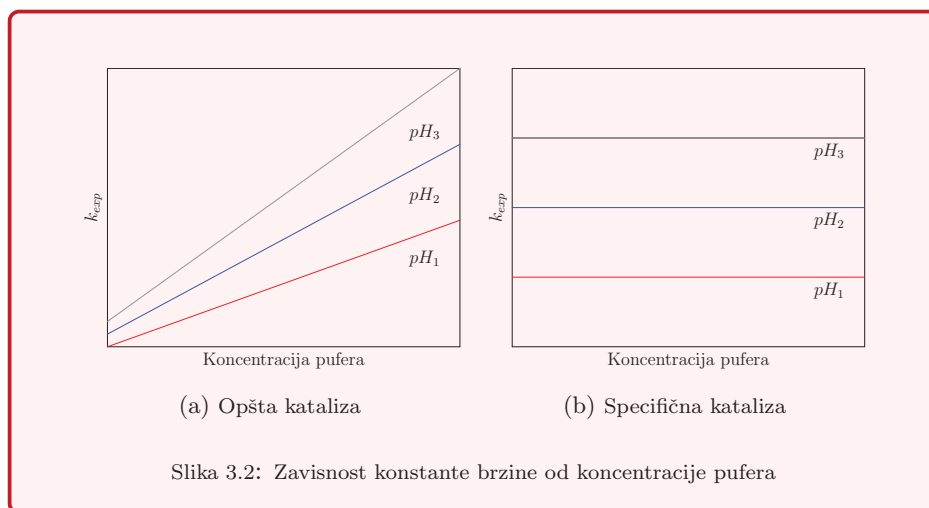
3.2 Kataliza kiselinama ili bazama

Kataliza kiselinama ili bazama predstavlja primer homogene katalize u kojoj su katalizatori kiseline ili baze. Ova vrsta katalize može biti opšta ili specifična. Specifična kataliza kiselinama ili bazama podrazumeva da brzina reakcije zavisi samo od koncentracije H^+ ili OH^- jona, a ne i od kiseline ili baze iz koje potiče taj

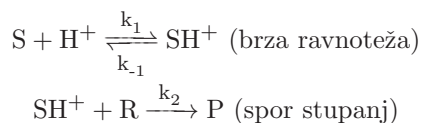
¹B i A^- mogu ali ne moraju biti isto što i BH^+ i HA

3. HOMOGENA KATALIZA

jon. Opšta kataliza kiselinama ili bazama podrazumeva da brzina reakcije zavisi od koncentracije kiseline ili baze u prisutne u rastvoru. Posmatranjem zavisnosti eksperimentalne konstante od koncentracije pufera može se utvrditi da li neka katalitička reakcija pripada opštoj ili specifičnoj katalizi. Na slikama 3.2a i 3.2b su prikazane zavisnosti k_{exp} od koncentracije pufera. U slučaju specifične katalize, eksperimentalna konstanta će zavistiti od koncentracije H^+ ili OH^- jona (odnosno od pH) ali promena koncentracije pufera neće uticati na konstantu brzine. Kod opšte katalize, i sama promena koncentracije pufera imaće uticaj na konstatu brzine.



I slučaj



U ovom slučaju, R je rastvarač. Izraz za brzinu glasiće:

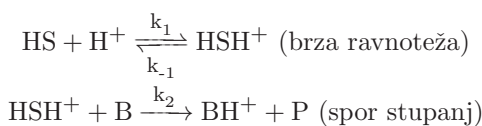
$$v = k_2[SH^+][R]$$
$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[SH^+]}{[S][H^+]} \Rightarrow$$

$$[\text{SH}^+] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{S}][\text{H}^+]$$

$$\boxed{v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{S}][\text{H}^+][\text{R}]}$$

Ovo je primer **specifične kisele katalize** jer koncentracija $[\text{SH}^+]$ zavisi samo od $[\text{H}^+]$ jona, ali nije važno odakle potiču ti joni. Primer za ovakvu katalizu je hidroliza estara, inverzija saharoze i slično.

II slučaj



Brzina će biti jednaka:

$$v = k_2[\text{HSH}^+][\text{B}]$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{HSH}^+]}{[\text{HS}][\text{H}^+]} \Rightarrow$$

$$[\text{HSH}^+] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{HS}][\text{H}^+]$$

$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{HS}][\text{H}^+][\text{B}]$$

Brzina je proporcionalna koncentraciji baze B i koncentraciji H^+ jona, ali je njihov proizvod proporcionalan koncentraciji konjugovane kiseline BH^+ . ² Izraz za brzinu postaje:

$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{HS}][\text{H}^+][\text{B}]$$

$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{HS}]K_a[\text{BH}^+]$$

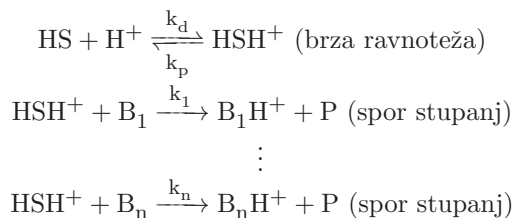
odnosno,

$$\boxed{v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} K_a [\text{HS}][\text{BH}^+]}$$

² $\text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$, $K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^]}$

Brzina će zavisiti ne od koncentracije H^+ jona već od koncentracije BH^+ jona, pa je ovo primer **opšte kisele katalize**.

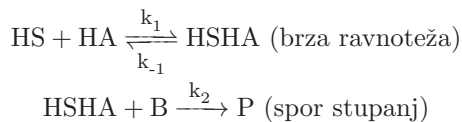
Ukoliko u sistemu postoji veći broj baza i konjugovanih kiselina, mehanizam će glasiti:



Izraz za brzinu glasiće:

$$\begin{aligned} v &= k_1[HSH^+][B_1] + \dots + k_n[HSH^+][B_n] \\ K &= \frac{k_d}{k_p} = \frac{[HSH^+]}{[HS][H^+]} \Rightarrow \\ [HSH^+] &= \frac{k_d}{k_p}[HS][H^+] \\ v &= k_1 \frac{k_d}{k_p}[HS][H^+][B_1] + \dots + k_n \frac{k_d}{k_p}[HS][H^+][B_n] \\ v &= \sum k_i \frac{k_d}{k_p}[HS][H^+][B_i] \\ \boxed{v} &= \frac{k_d}{k_p}[HS][H^+] \sum k_i[B_i] \end{aligned}$$

III slučaj



Vezivanje vodoničnom vezom supstrata za kiselinu predstavlja brzu ravnotežu, a

3. HOMOGENA KATALIZA

nakon toga se nastavlja spor stupanj prenosa protona. Izraz za brzinu glasiće:

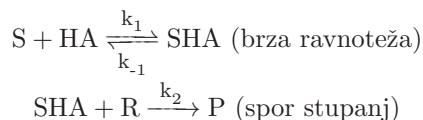
$$v = k_2[\text{HSHA}][\text{B}]$$
$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{HSHA}]}{[\text{HS}][\text{HA}]} \Rightarrow$$
$$[\text{HSHA}] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{HS}][\text{HA}]$$

$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{HS}][\text{HA}][\text{B}]$$

Iz izraza za brzinu vidi se da je za ovaj mehanizam neophodna i kiselina i baza, i u slučaju da se u sistemu nalazi više prisutnih kiselina i baza, izraz za brzinu može se uopštiti:

$$v = \sum_{i,j} k_j K_i [\text{HS}][\text{HA}_i][\text{B}_j]$$

IV slučaj

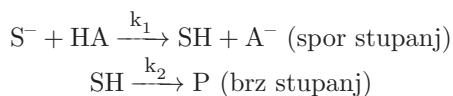


Vezivanje vodoničnom vezom supstrata za kiselinu predstavlja brzu ravnotežu, a nakon toga se nastavlja spor stupanj koji ne uključuje transfer protona. Izraz za brzinu glasiće:

$$v = k_2[\text{SHA}][\text{R}]$$
$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{SHA}]}{[\text{S}][\text{HA}]} \Rightarrow$$
$$[\text{SHA}] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{S}][\text{HA}]$$

$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{S}][\text{HA}][\text{B}]$$

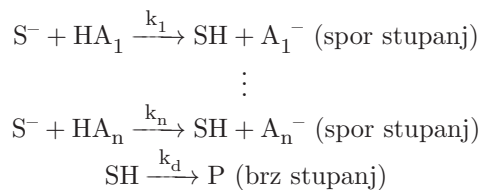
V slučaj



Reakcija anjona sa kiselinom koja daje intermedijer koji se vrlo brzo pretvara u produkt. Izraz za brzinu glasiće:

$$v = k_1[S^-][HA]$$

Za veći broj prisutnih kiselina,

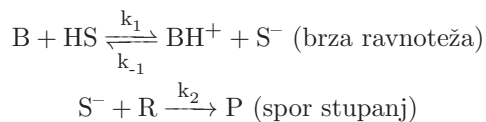


brzina će glasiti:

$$v = k_1[S^-][HA_1] + \dots + k_n[S^-][HA_n]$$

$$v = \sum k_i[S^-][HA_i]$$

VI slučaj



Jonizacija supstrata je brza ravnoteža i potom spora reakcija nastalog anjona sa

nekim reaktantom. Izraz za brzinu će glasiti:

$$v = k_2[S^-][R]$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[BH^+][S^-]}{[B][HS]} \Rightarrow$$

$$[S^-] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[B][HS]}{[BH^+]}$$

$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[B][HS][R]}{[BH^+]}$$

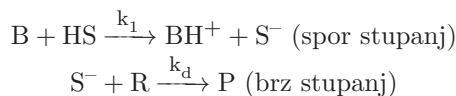
Brzina procesa zavisiće od odnosa $\frac{[B]}{[BH^+]}$, ali kako je $\frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{[OH^-]}{K_b}$, dobija se izraz:³

$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[B][HS][R]}{[BH^+]}$$

$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [HS] \frac{[OH^-]}{K_b} [R]$$

Iz izraza se vidi da brzina zavisi samo od koncentracije hidroksilnog jona, odnosno da je ovo primer **specifične bazne katalize**.

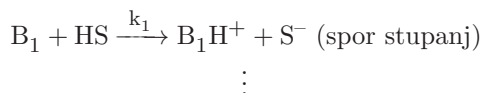
VII slučaj



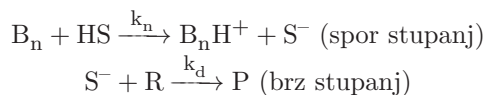
U ovom slučaju je spora jonizacija supstrata praćena brzom reakcijom anjona sa drugim reaktantom gde se dobija proizvod reakcije. Izraz za brzinu glasiće:

$$v = k_1[B][HS]$$

Ovo je primer **opšte bazne katalize**. U slučaju više prisutnih baza u sistemu



³H₂O + B ⇌ BH⁺ + OH⁻, K_b = $\frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$

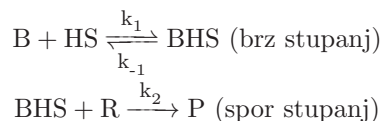


izraz za brzinu glasiće:

$$v = k_1[B_1][HS] + \dots + k_n[B_n][HS]$$

$$v = [HS] \sum k_i[B_i]$$

VIII slučaj



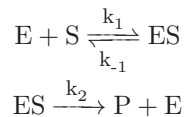
Brza ravnoteža koja uključuje formiranje kompleksa između baze i supstrata praćena je sporom reakcijom kompleksa sa drugim reaktantom. Izraz za brzinu glasiće:

$$\begin{aligned}
 v &= k_2[BHS][R] \\
 K &= \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[HSB]}{[HS][B]} \Rightarrow \\
 [HSB] &= \frac{k_1}{k_{-1}}[HS][B]
 \end{aligned}$$

$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [B][HS][R]$$

3.2.1 Enzimska kataliza

Osnovni mehanizam u enzimskoj katalizi je:



gde je E enzim, S je supstrat, ES je kompleks enzim-supstrat, P je proizvod. Ukupna koncentracija enzima (E_{tot}) je konstantna i jednaka je zbiru koncentracije

3. HOMOGENA KATALIZA

enzima koji je slobodan i koncentracije enzima koji se nalazi u kompleksu enzim-supstrat.

$$[E_{\text{tot}}] = [E] + [ES] \Rightarrow [E] = [E_{\text{tot}}] - [ES]$$

Pretpostavljeno je da je kompleks ES slabo rastvoran u vodi, pa se može primeniti aproksimacija stacionarnog stanja.

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$$

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2}$$

$$[ES] = \frac{k_1([E_{\text{tot}}] - [ES])[S]}{k_{-1} + k_2}$$

$$(k_{-1} + k_2)[ES] = k_1[E_{\text{tot}}][S] - k_1[ES][S]$$

$$(k_{-1} + k_2)[ES] + k_1[ES][S] = k_1[E_{\text{tot}}][S]$$

$$(k_{-1} + k_2 + k_1[S])[ES] = k_1[E_{\text{tot}}][S]$$

$$[ES] = \frac{k_1[E_{\text{tot}}][S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

Brzina procesa je:

$$v = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [E_{\text{tot}}][S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

$$v = \frac{k_1 k_2 [E_{\text{tot}}][S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} \frac{k_1}{k_1}$$

$$v = \frac{k_2 [E_{\text{tot}}][S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]}$$

Ukoliko se uvedu oznake: $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M$ i $v_{\text{max}} = k_2[E_{\text{tot}}]$ dobija se konačan izraz za Mihaelis-Mentenov mehanizam:

$$v = \frac{v_{\text{max}}[S]}{K_M + [S]}$$

K_M se naziva Mihaelisova konstanta. Kada je $[S] \ll K_M$ dobiće se

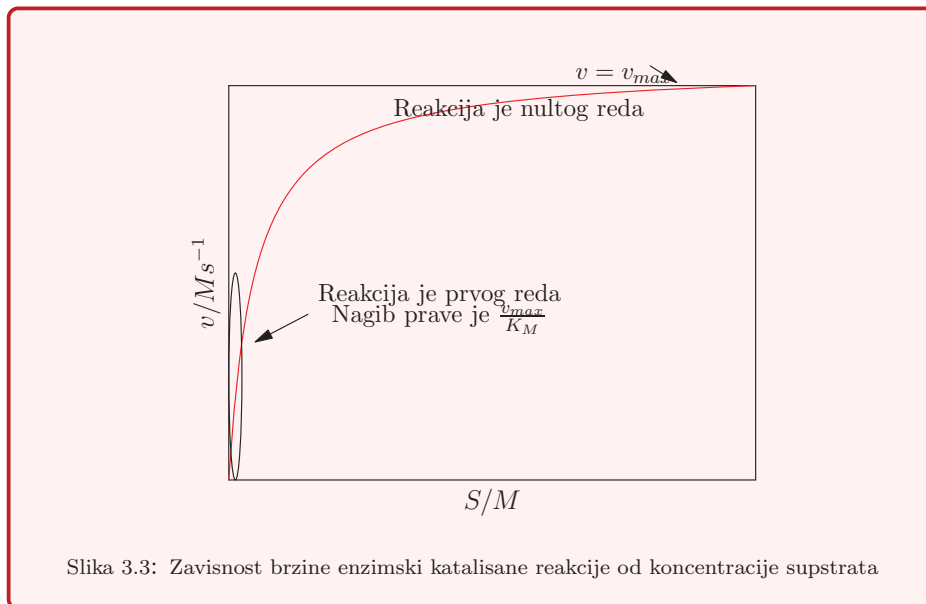
$$v = \frac{v_{\text{max}}[S]}{K_M}$$

3. HOMOGENA KATALIZA

što pokazuje da je za male koncentracije supstrata reakcija prvog reda. U slučaju da je $[S] \gg K_M$ dobiće se

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{[S]} = v_{\max}$$

što pokazuje da je za velike koncentracije supstrata reakcija nultog reda.



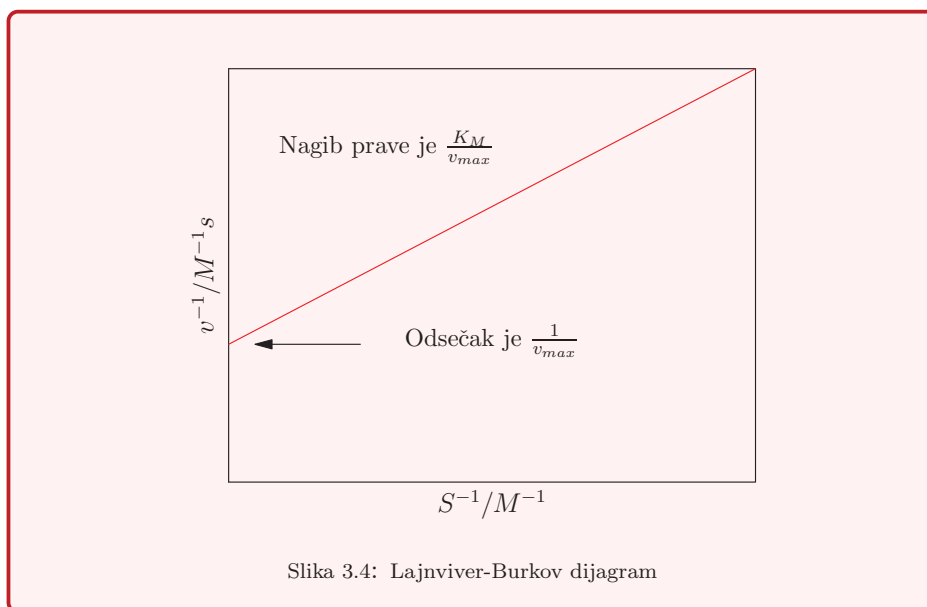
Ako se jednačina napiše u drugom obliku:

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M + [S]}{v_{\max}[S]}$$

$$\boxed{\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}}}$$

Ovako napisana jednačina može da posluži za eksperimentalno određivanje parametara Mihaelis-Mentenove jednačine. Prvo se nekom od eksperimentalnih metoda za određivanje brzine reakcije odredi brzina za različite početne koncentracije supstrata. Nakon toga, crtanjem grafika $\frac{1}{v}$ u funkciji $\frac{1}{[S]}$ dobiće se iz odsečka vrednost $\frac{1}{v_{\max}}$ dok se iz nagiba može izračunati vrednost Mihaelisove konstante K_M . Ovaj grafik naziva se još i Lajnviver-Burkov dijagram.



Katalitička konstanta ili broj turnover-a nekog enzima k_{kat} , predstavlja broj katalitičkih ciklusa koji se obave na aktivnom centru enzima tokom nekog vremenskog perioda. Ova veličina ima dimenzije s^{-1} , i kod Mihaelis-Mentenovog mehanizma jednaka je konstanti brzine k_2 .

$$k_{\text{kat}} = k_2 = \frac{v_{\text{max}}}{[E_0]}$$

Katalitička efikasnost predstavlja odnos katalitičke konstante i Mihaelisove konstante. Što je katalitička efikasnost veća, to je enzim efikasniji.

$$\frac{k_{\text{kat}}}{K_M} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

Iz ove jednačine može se zaključiti da kada je $k_{-1} \ll k_2$, tada je enzimska efikasnost najveća i dostiže vrednost konstante brzine k_1 , odnosno konstante brzine za građenje kompleksa enzim-supstrat.

3.3 Zadaci

3.3.1 Rešeni primeri

PRIMER 1. Navesti i objasniti koje sve specifične reaktivne vrste mogu da učestvuju u katalitičkim procesima.

Rešenje:

Reaktant vrste koje hemijskom transformacijom daju produkte;

Katalizator supstanca koja dovodi do ubrzanja hemijske reakcije, ali tako da ukupna promena standardne Gibsove slobodne energije ostaje nepromenjena;

Inhibitor supstanca koja, menjajući mehanizam, dovodi do usporavanja procesa;

Inicijator supstanca koja započinje neku reakciju stvarajući u inicijalnom stupnju neku kritičnu količinu reakcionog intermedijera koji dalje učestvuje u katalitičkom ciklusu;

Promotor supstanca koja povećava katalitičku aktivnost, ali ona nije katalitički aktivna;

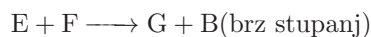
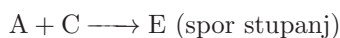
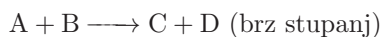
Katalitički otrov supstanca koje, reagujući sa katalizatorom, smanjuje njegovu katalitičku aktivnost.

PRIMER 2. Katalizator:

1. smanjuje konstantu ravnoteže ukupnog procesa,
2. povećava konstantu ravnoteže ukupnog procesa,
3. ne menja konstantu ravnoteže ukupnog procesa

Rešenje: c

PRIMER 3. Koje vrste u sledećem reakcionom mehanizmu predstavljaju katalizatore?

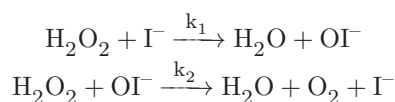


3. HOMOGENA KATALIZA

Rešenje: Katalizator je vrsta B.

PRIMER 4. Data je sledeća reakcija: $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Kada se 1,0 g KI doda H_2O_2 , nastaju mehurići O_2 i dolazi do povećanja brzine reakcije. Na kraju reakcije, masa KI je 1,0 g. Šta je vrsta KI u ovom slučaju? Rešenje: Vrsta KI je katalizator jer iz reakcije izlazi nepromenjena.

PRIMER 5. Za reakciju razlaganja vodonik peroksida (H_2O_2) u prisustvu jodidnog jona (I^-) dat je mehanizam:

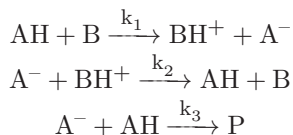


Kako glasi ukupna reakcija? $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Šta je katalizator u gore navedenom mehanizmu? I^-

Šta je intermedijer u gore navedenom mehanizmu? OI^-

PRIMER 6. Reakcija kondenzacije acetona $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, u vodenom rastvoru, je katalisana bazama, B. Baza reaguje sa acetonom u povratnom stupnju gradeći karbanjon $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$. Karabanjon dalje reaguje sa molekulom acetona dajući proizvod. Mehanizam reakcije je:



gde je sa AH označen aceton, a sa A^- karbanjon. Izvesti izraz za brzinu nastajanja proizvoda koristeći aproksimaciju stacionarnog stanja. Rešenje: Brzina nastajanja proizvoda je: $\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_3[\text{A}^-][\text{AH}]$. Brzine nastajanja A^- po stupnjevima su:

1. $\frac{d[\text{A}^-]}{dt} = k_1[\text{AH}][\text{B}]$
2. $-\frac{d[\text{A}^-]}{dt} = k_2[\text{A}^-][\text{BH}^+]$

$$3. -\frac{d[A^-]}{dt} = k_3[A^-][AH]$$

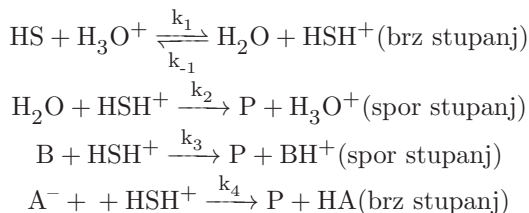
Ukupna brzina po komponenti A^- data je kao algebarski zbir brzina u svim stupnjevima. U stacionarnom stanju je:

$$\begin{aligned}\frac{d[A^-]}{dt} &= k_1[AH][B] - k_2[A^-][BH^+] - k_3[A^-][AH] = 0 \\ k_1[AH][B] &= [A^-](k_2[BH^+] + k_3[AH]) \\ [A^-] &= \frac{k_1[AH][B]}{k_2[BH^+] + k_3[AH]}\end{aligned}$$

Zamenom u izraz za brzinu nastajanja proizvoda dobija se:

$$\begin{aligned}\frac{d[P]}{dt} &= k_3[A^-][AH] = k_3[AH] \frac{k_1[AH][B]}{k_2[BH^+] + k_3[AH]} \\ \frac{d[P]}{dt} &= \frac{k_1 k_3 [AH]^2 [B]}{k_2 [BH^+] + k_3 [AH]}\end{aligned}$$

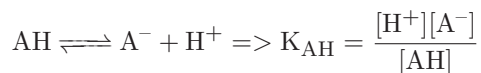
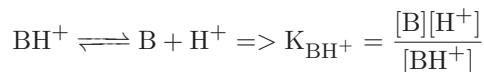
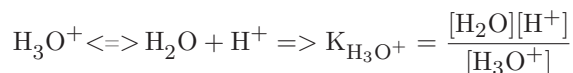
PRIMER 7. Napisati izraz za brzinu sledeće kiselo katalisane reakcije:



Rešenje: Pošto se u prvom stupnju uspostavlja brza ravnoteža, ravnotežna koncentracija kompleksa je $[HSH^+] = \frac{k_1}{k_{-1}}[HS][H^+]$ Ukupna brzina nastajanja proizvoda p je:

$$\begin{aligned}\frac{dSH}{dt} &= k_2[HSH^+][H_2O] + k_3[HSH^+][B] + k_4[HSH^+][A^-] \\ \frac{dSH}{dt} &= [HSH^+](k_2[H_2O] + k_3[B] + k_4[A^-]) \\ \frac{dSH}{dt} &= \frac{k_1}{k_{-1}}[HS][H^+](k_2[H_2O] + k_3[B] + k_4[A^-]) \\ \frac{dSH}{dt} &= \frac{k_1}{k_{-1}}[HS](k_2[H_2O][H^+] + k_3[B][H^+] + k_4[A^-][H^+])\end{aligned}$$

Kako važe sledeće relacije:



Zamenom se dobija:

$$\frac{d\text{SH}}{dt} = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{HS}] \left(k_2 \underbrace{\frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{K_{\text{H}_3\text{O}^+[\text{H}_3\text{O}^+]}} + k_3 \underbrace{\frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{K_{\text{BH}^+[\text{BH}^+]}} + k_4 \underbrace{\frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{K_{\text{AH}[\text{AH}]}} \right)$$

$$\frac{d\text{SH}}{dt} = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{HS}] (k_2 K_{\text{H}_3\text{O}^+ [\text{H}_3\text{O}^+] + k_3 K_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+] + k_4 K_{\text{AH}} [\text{AH}])$$

Ovo je slučaj opšte kiselinske katalize. Brzina reakcije zavisi od koncentracije konjugovanih kiselina, baze sa kojom protonizovani kompleks reaguje i njihovih konstanti disocijacije.

PRIMER 8. Enzimski katalisane reakcije se od homogene katalize razlikuju po tome:

1. što se dodavanjem enzima menja reakcioni put
2. što su supstrat i enzim u istoj fazi
3. što su dimenzije molekula enzima mnogo veće od dimenzija molekula supstrata
4. koncentracija nagrađenog kompleksa je uvek veća od koncentracije supstrata

Rešenje: 3.

PRIMER 9. Mihaelisova konstanta se može dobiti iz:

1. odsečka krive $v = f(S)$
2. nagiba krive $v = f(1/S)$

3. odsečka krive $1/v = f(1/S)$

4. nagiba krive $1/v = f(1/S)$

Rešenje: 4.

PRIMER 10. Kada je $[S] = K_M$, brzina enzimski katalisane reakcije iznosi:

1. $0,1V_{\max}$.

2. $0,2V_{\max}$.

3. $0,3V_{\max}$.

4. $0,5V_{\max}$.

5. $0,9V_{\max}$.

Rešenje: 4.

PRIMER 11. Koje tvrđenje nije tačno?

1. Enzimi su proteini koji funkcionišu kao katalizatori

2. Enzimi su specifični katalizatori

3. Enzimi ne menjaju aktivacionu energiju za reakciju

4. Enzimaska aktivnost može biti regulisana

5. Enzimi se mogu više puta koristiti u istoj reakciji

Rešenje: 3.

PRIMER 12. Neka supstanca hidrolizuje u prisustvu vodoničnih jona, konstantom brzine koja je jednaka $k=4,7 \times 10^{-2}[H^+]$. Ako je supstanca rastvorena u 1×10^{-3} M rastvoru kiseline HA, ukupna konstanta brzine biće $3,5 \times 10^{-5}$. Kolika je konstanta disocijacije kiseline HA?

Rešenje: Ukoliko kiselina HA disosuje na $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, njena konstanta disocijacije glasi:

$$K_d = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{[HA]_0 - [H^+]}$$

Trenutna koncentracija vodoničnih jona može se odrediti iz konstante brzine:

$$k = 4,7 \times 10^{-2}[\text{H}^+]$$
$$3,5 \times 10^{-5} = 4,7 \times 10^{-2}[\text{H}^+] \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{3,5 \times 10^{-5}}{4,7 \times 10^{-2}} = 7,45 \times 10^{-4}$$

Oдавде je konstanta disocijacije jednaka:

$$K_d = \frac{(7,45 \times 10^{-4})^2}{1 \times 10^{-3} - 7,45 \times 10^{-4}} = 2,18 \times 10^{-3}$$

3.3.2 Zadaci za vežbu

1. Katalizator:

- (a) učestvuje u reakciji i ubrzava je
- (b) pojavljuje se uvek u izrazu za brzinu reakcije
- (c) omogućava alternativni reakcioni put
- (d) povećava energiju aktivacije reakcije
- (e) ništa od navedenog

Rešenje: a i c

2. Dodatak katalizatora nekoj hemijskoj reakciji dovodi do promene brzine reakcije zbog:

- (a) povećanja aktivacione energije
- (b) smanjenja aktivacione energije
- (c) povećanja toplote reakcije
- (d) smanjenja toplote reakcije

Rešenje: b

3. Dodavanjem katalizatora u sistem koji se nalazi u ravnoteži, doći će do smanjenja:

- (a) toplote reakcije

- (b) aktivacione energije
- (c) potencialne energije reaktanata
- (d) potencijalne energije produkata

Rešenje: b

4. Katalisane reakcije su brže zato što:
- (a) su koncentracije veće
 - (b) je mehanizam drugačiji
 - (c) je temperatura veća
 - (d) dolazi do trošenja katalizatora
 - (e) ništa od gore navedenog nije tačno

Rešenje: b

5. Data je reakcija: $Tl^+ + 2 Ce^{4+} \xrightarrow{Mn^{n+}} Tl^{3+} + 2 Ce^{3+}$. Eksperimentalno određen izraz za brzinu reakcije je: $v = k[Ce^{4+}][Mn^{2+}]$ sa sledećim predloženim mehanizmom koji uključuje jone mangana:



Koji jon mangana je katalizator prema gore navedenim informacijama?

Rešenje: Mn^{2+}

Koliki je ukupni red reakcije? **Rešenje: 2**

Koji korak predloženog mehanizma je odlučujući stupanj? **Rešenje: korak**

1

Koji jon mangana je intermedijer prema gore navedenim informacijama?

Rešenje: Mn^{3+} i Mn^{4+}

6. Katalizator ubrzava reakciju, jer njegovim dodatkom:
- (a) raste temperatura

- (b) opada temperatura
- (c) raste energija aktivacija
- (d) opada energija aktivacije
- (e) raste ΔH reakcije

Rešenje: e

7. Koja od navedenih izjava najbolje opisuje dejstvo katalizatora?
- (a) Katalizator menja potencijalnu energiju reaktanata i produkata.
 - (b) Katalizator smanjuje temperaturu reakcije i time dovodi do ubrzanja procesa.
 - (c) Katalizator smanjuje energiju aktivacije reakcije tako što omogućava da se reakcija odvija drugačijim reakcionim mehanizmom.
 - (d) Katalizator razlaže neki od reaktanata, i tako smanjuje njegovu koncentraciju.
 - (e) Katalizator povećava energiju aktivacije, što dovodi do porasta brzine reakcije.

Rešenje: c

8. Katalizator menja brzinu hemijske reakcije tako što:
- (a) omogućava površinu na kojoj molekuli interaguju.
 - (b) menja produkte nastale u reakciji.
 - (c) indukuje alternativni put odigravanja hemijske reakcije sa generalno nižom aktivacionom energijom.
 - (d) menja učestalost sudara između molekula.

Rešenje: c

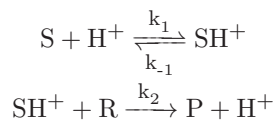
9. Za koliko će se promeniti brzina reakcije koja je specifično katalisana H^+ jonom ako se umesto monohlor sirćetne kiseline koja ima konstantu disocijacije $K_{mh}=1,4 \times 10^{-3}$, u reakciji upotrebi ista koncentracija trihlor sirćetne kiseline koja ima konstantu disocijacije $K_{th}=2 \times 10^{-1}$?

Rešenje: Poveća se 12 puta

10. Za koliko će se promeniti brzina specifične kiselinske katalize ukoliko se u reakciji umesto monohlor sirćetne kiseline $c=1 \times 10^{-2}$ M, čija je konstanta disocijacije $K_{mh}=1,4 \times 10^{-3}$ upotrebi HCl iste koncentracije?

Rešenje: Poveća se 2,7 puta

11. Ako je u homogenoj katalitičkoj reakciji



uspostavljena ravnoteža u prvom stupnju, napisati izraz za ukupnu brzinu procesa.

Rešenje: $v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [S][H^+][R]$

12. Kod homogene katalize reakcija se odvija sa stvaranjem Van Hofovog intermedijera ako je:

- (a) protonizovani kompleks SH^+ u stacionarnom stanju,
- (b) protonizovani kompleks SH^+ u ravnoteži sa supstratom
- (c) konstanta brzine data Van Hofovim izrazom.

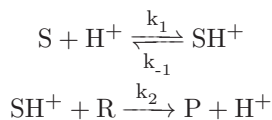
Rešenje: a

13. Kod homogene katalize reakcija se odvija sa stvaranjem Arenijusovog intermedijera ako je:

- (a) protonizovani kompleks SH^+ u stacionarnom stanju,
- (b) protonizovani kompleks SH^+ u ravnoteži sa supstratom
- (c) konstanta brzine data Arenijusovim izrazom.

Rešenje: b

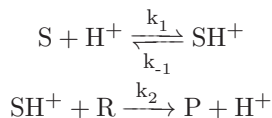
14. Napisati uslove u kojima se u datoj reakciji formira Arenijusov intermedijer.



Izvesti izraz za ukupnu brzinu procesa.

Rešenje: $k_{-1} \gg k_2$, $v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{S}][\text{H}^+][\text{R}]$

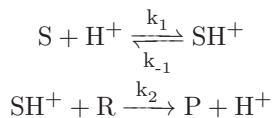
15. Napisati uslove u kojima se u datoj reakciji formira VantHofov intermedijer.



Izvesti izraz za ukupnu brzinu procesa.

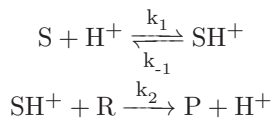
Rešenje: $k_{-1} \ll k_2$, $v = k_1 [\text{S}][\text{H}^+]$

16. Reakcija se odigrava uz formiranje VantHofovog intermedijera



- (a) Izvesti izraz za ukupnu brzinu procesa. **Rešenje:** $v = k_1 [\text{S}][\text{H}^+]$
 (b) Kog reda je data reakcija? **Rešenje:** drugog
 (c) Da li se na k_{exp} može primeniti Arenijusova jednačina? **Rešenje:** može

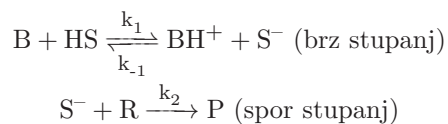
17. Za reakciju koja se odigrava po složenom mehanizmu:



pokazano je da je trećeg reda i da se konstanta brzine pokorava Arenijusovoj jednačini. Kom tipu intermedijera pripada SH^+ ?

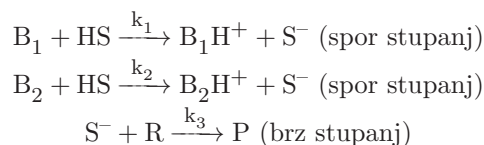
Rešenje: Arenijusov tip

18. Napisati izraz za brzinu sledeće bazno katalisane reakcije:



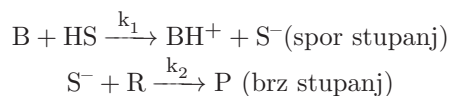
Rešenje: $v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} K_b} [\text{HS}][\text{OH}^-][\text{R}]$

19. Napisati izraz za brzinu sledeće bazno katalisane reakcije:



Rešenje: $v = k_1[\text{HS}][\text{B}_1] + k_2[\text{HS}][\text{B}_2]$

20. Neka bazno katalisana reakcija se odvija po mehanizmu:



Da li je ovo primer opšte ili specifično katalisane reakcije i kako glasi izraz za brzinu?

Rešenje: opšta bazno katalisana reakcija $v = k_1[\text{HS}][\text{B}]$

21. Ako je poznato da se brzina neke kiselo katalisane reakcije može prikazati sledećim izrazom:

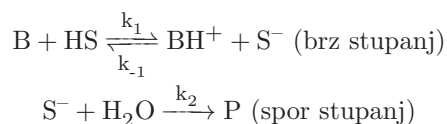
$$-\frac{dS}{dt} = k_{\text{exp}}[S]$$

gde je $k_{\text{exp}} = k_0 + k_{\text{H}^+}[\text{H}^+]$. Kako je moguće odrediti k_0 i k_{H^+} ?

Rešenje: Iz grafika zavisnosti $\ln[S]=f(t)$ se dobija k_{exp} (nagib), a iz $k_{\text{exp}} = f([\text{H}^+])$ se dobija k_1 (nagib) i k_0 (odsečak)

22. Pretpostavljajući da je mehanizam bazno katalisane reakcije

3. HOMOGENA KATALIZA



Izvesti izraz koji pokazuje kako brzina ove reakcije zavisi od koncentracije OH^- jona.

Rešenje: $v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} K_B} [SH][OH^-][BH^+]$

23. Brzina prenosa protona u reakciji $HX + Y \rightleftharpoons X + HY$, zavisice od:

- (a) konstante disocijacije jače kiseline,
- (b) konstante disocijacije slabije kiseline,
- (c) razlike konstanti disocijacije obe kiseline.

Rešenje: c

24. Kako glasi izraz za brzinu enzimski katalisane reakcije u kiseloj sredini kada je koncentracija supstrata mnogo veća od Mihaelisove konstante?

Rešenje: $v = k_2 [E_{tot}] = v_{max}$

25. Aktivni centri enzima su:

- (a) mikropore
- (b) šupljine
- (c) funkcionalne grupe
- (d) nemaju ih

Rešenje: c

26. Konstanta ravnoteže stvaranja kompleksa enzim supstrat je:

- (a) manja od nule
- (b) veća od jedan
- (c) bliska jedinici

(d) manja od jedan

Rešenje: b

27. Ukoliko se Mihaelisova konstanta poveća brzina reakcije se:

(a) poveća

(b) smanji

(c) ne menja se

Rešenje: b

28. Kada brzina enzimski katalisane reakcije data izrazom $v = \frac{k_1 k_2 E_{\text{tot}} [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]}$ ne zavisi od koncentracije supstrata:

(a) $(S) \rightarrow 0$

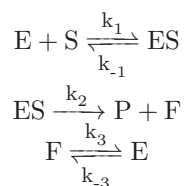
(b) $k_{-1} + k_2 \ll k_1$

(c) $k_{-1} + k_2 \ll k_1 [S]$

(d) $[E_{\text{tot}}] \gg [S]$

Rešenje: c

29. U enzimski katalisanim reakcijama, enzim može zadržati nereaktivnu konformaciju nakon optuštanja produkta. Zato je neophodna dodatna reakcija koja enzim vraća u aktivan oblik:



gde je E aktivan oblik enzima, F njegov nereaktivan oblik, S substrat, P produkt, i C kompleks enzim-substrat. Koristeći aproksimaciju stacionarnog stanja, izvesti izraz za brzinu reakcije, predstavljene datim mehanizmom.

Rešenje: $v = k_1 [S][E]$

3. HOMOGENA KATALIZA

30. Kada je $[S] = 10K_M$, koliko iznosi brzina enzimski katalisane reakcije?

Rešenje: $v = 0,9v_{\max}$

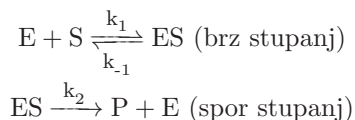
31. Kada reakcija data Mihaelis-Mentenovim mehanizmom postaje reakcija nultog reda?

Rešenje: $K_M \ll [S]$

32. Kada reakcija data Mihaelis-Mentenovim mehanizmom postaje reakcija prvog reda?

Rešenje: $K_M \gg [S]$

33. Izvesti izraz za brzinu procesa prikazanog složenim mehanizmom:



ako se uspostavlja brza ravnoteža. Da li se pri tome dobija Mihaelisov izraz za brzinu? Objasniti.

Rešenje: Ne dobija se, $v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [S][E]$

34. Mihaelisova konstanta enzimski katalisane reakcije na 25°C je $0,042\text{ M}$. Brzina reakcije je $2,45 \times 10^{-4}\text{ M s}^{-1}$ kada je koncentracija supstrata $0,89\text{ M}$. Kolika je maksimalna brzina reakcije pri ovim uslovima?

Rešenje: $2,57 \times 10^{-4}\text{ M s}^{-1}$

35. Mihaelisova konstanta se može dobiti kao brojna vrednost koncentracije supstrata pri:

- (a) dvostrukoj vrednosti v_{\max}
- (b) polovini v_{\max}
- (c) ne može se uopšte dobiti na ovaj način

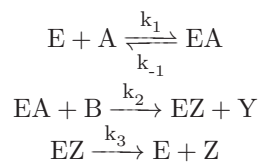
Rešenje: b

36. Najbrži stupanj u svim navedenim mehanizmima je:

- (a) građenje kompleksa enzim-supstrat
- (b) razgradnja kompleksa enzim-supstrat
- (c) razgradnja kompleksa enzim-produkt

Rešenje: c

37. Ako se neka enzimski katalisana reakcija odvija po sledećem mehanizmu:



Kako će glasiti izraz za brzinu ako mozemo primeniti stacionarno stanje?

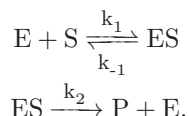
Rešenje: $v = k_1[A][E]$

3.4 Laboratorijske vežbe

3.4.1 Razlaganje saharoze enzimom

Teorijski deo

Veliki broj enzimski katalisanih reakcija se može predstaviti mehanizmom koji je poznat kao mehanizam Mihaelis-Menten:



Po ovom mehanizmu enzim E reaguje sa supstratom S, gradeći kompleks ES. Ravnoteža između E, S i ES se uspostavlja vrlo brzo ($k_1 > k_{-1}$), ali se zbog slabe rastvorljivosti enzima u vodi ($[E_{\text{tot}}] \ll [S]$, $[ES] \ll [S]$ i $[ES] \ll [P]$) može primeniti uslov stacionarnosti u odnosu na intermedijernu vrstu ES. Brzina reakcije (brzina nastajanja produkta) je:

$$v = \frac{v_{\text{max}}[S]}{K_M + [S]},$$

gde je $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ Mihaelisova konstanta i $v_{\text{max}} = k_2[E_{\text{tot}}]$ maksimalna brzina reakcije. Ova jednačina se može napisati u sledećem obliku:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\text{max}}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\text{max}}}.$$

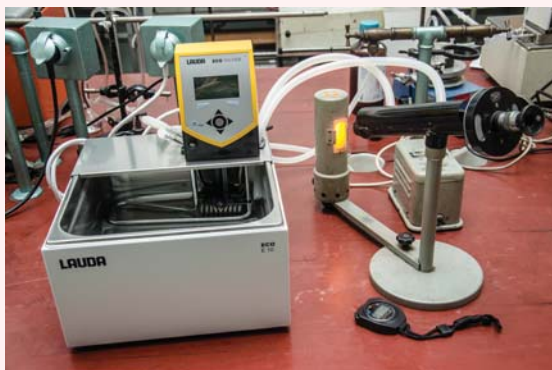
Iz jednačine se vidi da, ako se $\frac{1}{v}$ u funkciji $\frac{1}{[S]}$ dobiće se prava sa odsečkom $\frac{1}{v_{\text{max}}}$ i nagibom $\frac{K_M}{v_{\text{max}}}$. U ovoj vežbi biće ispitivana reakcija enzimskog razlaganja saharoze koja se može predstaviti opisanim Mihaelis-Mentenovim mehanizmom. Promena koncentracije saharoze sa vremenom se može pratiti na osnovu promene ugla obrtanja ravni polarizovane svetlosti jer su saharoza 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

3. HOMOGENA KATALIZA

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 saharoze je 66,550, glukoze 52,56 i fruktoze $-91,90$. Kako je ugao obrtanja ravni polarizovane svetlosti jednak algebarskom zbiru uglova obrtanja pojedinih komponentata, 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, $[S]$. Tako važi jednačina:

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha} = \frac{S_0}{S}. \quad (3.1)$$

Ugao rotacije meri se polarimetrom. Na slici 3.5 data je slika aparature koja je potrebna za izvođenje ove eksperimentalne vežbe.



Slika 3.5: Aparatura potrebna za izvođenje vežbe

Ekperimentalni deo

Potrebni rastvori:

1. 1 M saharoza

3. HOMOGENA KATALIZA

Tabela 3.1: Zapremine puferkog rastvora, saharoze i vode za pravljenje rastvora za merenje α_0

Exp	$V_{\text{pufer}} / \text{ml}$	$V_{\text{saharoza}} / \text{ml}$	$V_{\text{voda}} / \text{ml}$
1	15	15	0,75
2	22,5	7,5	0,75
3	26,25	3,75	0,75
4	29,25	0,75	0,75

Tabela 3.2: Zapremine puferkog rastvora, saharoze i enzima za pravljenje reakcionih smeša

Exp	$V_{\text{pufer}} / \text{ml}$	$V_{\text{saharoza}} / \text{ml}$	$V_{\text{enzim}} / \text{ml}$
1	30	30	1,5
2	45	15	1,5
3	52,5	7,5	1,5
4	58,5	1,5	1,5

2. rastvor enzima (10 mg enzima u 10 ml vode)

3. pufer

Napraviti rastvore za merenje početne vrednosti ugla rotacije (α_0) po uputstvu u tabeli 3.1. Odrediti početne uglove rotacije α_0 za sve rastvore. Reakcione smeše napraviti u erlenmajeru po uputstvu u tabeli 3.2. U trenutku dodavanja rastvora enzima treba uključiti hronometar i pratiti na polarimetru promenu ugla rotacije sa vremenom u što kraćim vremenskim intervalima. Eksperimente početi od najkoncentrovanijeg rastvora saharoze. Merenje prekinuti nakon 10 min (za razblažene rastvore posle 15 minuta). Isprati kivetu polarimetra i eksperiment ponoviti sa preostalim rastvorima saharoze. 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, odnosno najmanje posle 24 h.

Obrada rezultata merenja

3. HOMOGENA KATALIZA

Izračunati koncentraciju saharoze u funkciji vremena za sve početne koncentracije. Rezultate predstaviti tabelarno (t , α , c). Za sve ispitivane rastvore nacrtati grafike $c = f(t)$ i analitički odrediti početnu brzinu razlaganja saharoze, v_0 (prvi izvod eksponencijalnog fita za funkciju $c = f(t)$ u trenutku $t = 0$). Nacrtati grafik $\frac{1}{v_0}$ u funkciji $\frac{1}{c_0}$ i odrediti Mihaelisovu konstantu i maksimalnu brzinu reakcije.

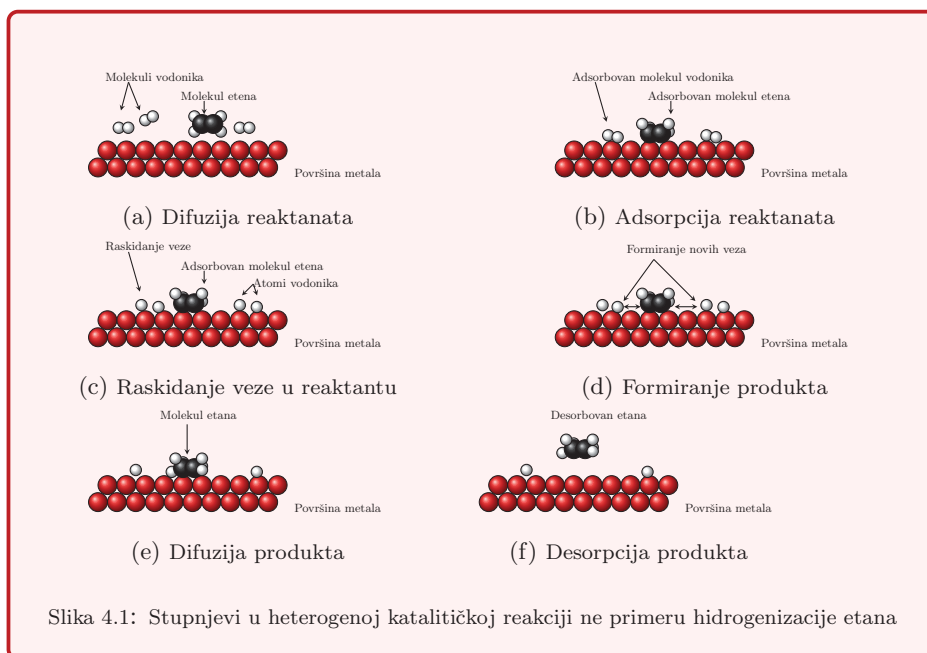
4

Heterogena kataliza

4.1 Teorijski uvod

Heterogena kataliza je kataliza u kojoj se katalizator nalazi u različitom agregatnom stanju u odnosu na reaktante. Najčešća heterogena kataliza je ona u kojoj se katalizator nalazi u čvrstom stanju. Postoji pet osnovnih stupnjeva heterogenog katalitičkog procesa:

1. Difuzija reaktanata prema katalizatoru
2. Adsorpcija reaktanata na katalitički aktivnom centru
3. Hemijska transformacija
4. Desorpcija produkata
5. Difuzija produkata



Fenomen koji je usko povezan sa heterogenom katalizom je adsorpcija, jer svakoj heterogenoj katalitičkoj reakciji mora prethoditi adsorpcija bar jednog reaktanta na površini katalizatora. **Adsorpcija** je proces u kome dolazi do vezi-vanja molekula neke supstance na aktivni centar neke čvrstu površinu. Supstanca koja se adsorbuje naziva se **adsorbat**, dok se supstanca na čijoj se površini odvija adsorpcija naziva **adsorbent**. U zavisnosti od vrste interakcija koje se javljaju između adsorbenta i adsorbata razlikuju se:

- **fizisorpcija**—između molekula adsorbenta i adsorbata deluju interakcije dugog dometa, odnosno slabe van der Valsove sile, to je brz, reverzibilan proces, sa jako malom aktivacionom barijerom, postoji mogućnost za formiranje više slojeva adsorbovanih molekula, entalpija adsorpcije je reda veličine 20 kJ mol^{-1} ;
- **hemisorpcija**—između molekula adsorbenta i adsorbata deluju interakcije kratkog dometa, odnosno formira se hemijska veza (kovalenta, jonska, metalna...), često je ireverzibilan proces, postoji aktivaciona barijera, formira se

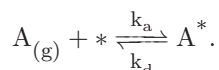
4. HETEROGENA KATALIZA

samo monosloj adsorbovanih molekula, entalpija adsorpcije je reda veličine 200 kJ mol^{-1} .

Jednačina koja opisuje adsorpciju naziva se adsorpciona izoterma. To je funkcionalna zavisnost količine adsorbovanog gasa u funkciji pritiska gasa na određenoj, konstantnoj, temperaturi ($V = f(p)_T$). Jedna od najčešće korišćenih izotermi u heterogenoj katalizi svakako je Langmirova izoterma. Ova izoterma važi u uslovima formiranja monosloja adsorbovanih molekula na površini i prilikom njenog izvođenja uvode se sledeće pretpostavke:

1. jedan aktivni centar na katalizatoru može da zauzme samo jedna adsorbovana vrsta;
2. svi aktivni centri su međusobno ekvivalentni;
3. površina je energetski homogena.

Postoji više načina da se dođe do formule za Langmirovu adsorpcionu izotermu. Ukoliko se neka hemijska vrsta A adsorbuje na nekoj površini, tada se adsorpciono-desorpciona ravnoteža može posmatrati kao sledeći proces:



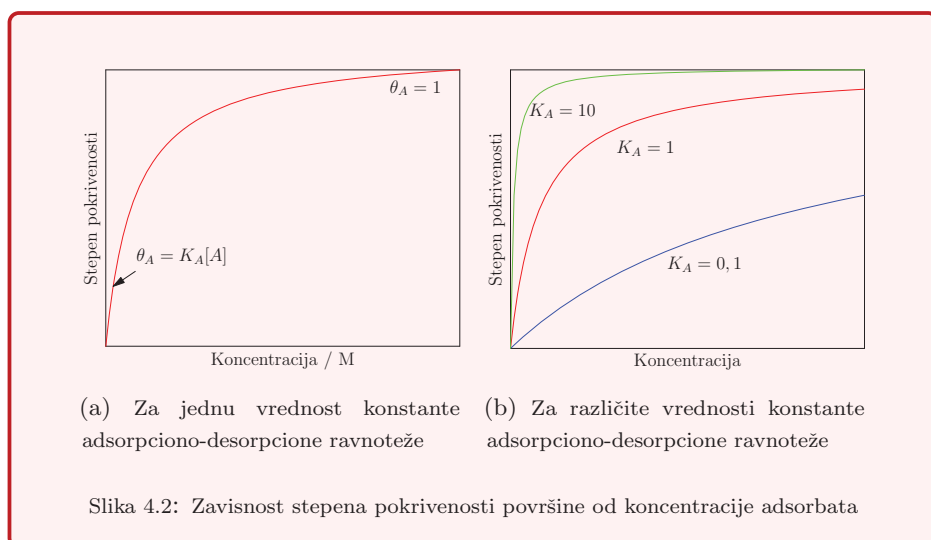
U stanju ravnoteže, brzina adsorpcije biće jednaka brzini desorpcije hemijske vrste A. Brzina adsorpcije zavisi od konstante adsorpcije (k_a), zavisi od koncentracije hemijske vrste A kao i od broja slobodnih (ne zaposednutih) aktivnih centara na površini katalizatora (ukoliko je θ broj zaposednutih mesta tada je $1 - \theta$ broj slobodnih mesta). Takođe, brzina desorpcije zavisi od konstante desorpcije (k_d) kao i od broja zauzetih mesta na površini katalizatora, odnosno od stepena

4. HETEROGENA KATALIZA

pokrivenosti katalizatora. Tada je:

$$\begin{aligned}
 k_a[A](1 - \theta) &= k_d\theta \\
 k_a[A] - k_a[A]\theta &= k_d\theta \\
 k_a[A] &= (k_a[A] + k_d)\theta \\
 \frac{k_a}{k_d}[A] &= \frac{k_a}{k_d}[A] + 1\theta
 \end{aligned}$$

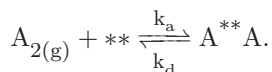
$$\theta = \frac{\mathbf{K[A]}}{\mathbf{1 + K[A]}}$$



Na slici 4.2a prikazana je zavisnost stepena pokrivenosti od koncentracije adsorbata. Pri malim koncentracijama adsorbata A, stepen pokrivenosti je direktno proporcionalan koncentraciji, dok je pri velikim koncentracijama adsorbata stepen pokrivenosti jedan i ne zavisi od koncentracije (pokrivena je cela površina adsorbensa i dalje povećanje koncentracije adsorbata nema uticaja na pokrivenost površine). Slika 4.2b prikazuje krivu zavisnosti stepena pokrivenosti od koncentracije adsorbata pri različitim vrednostima konstante adsorpciono-desorpcione ravnoteže K_A . Sa povećanjem konstante K_A povećava se brzina dostizanja potpune pokrivenosti. U slučaju da se prilikom adsorpcije dešava i disocijacija

4. HETEROGENA KATALIZA

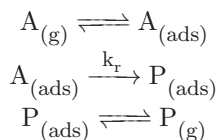
molekula A_2 , tada je neophodno da budu slobodna dva susedna aktivna centra da bi došlo do procesa disocijacije i adsorpcije.



Za ovu ravnotežu takođe važi da je brzina adsorpcije jednaka brzini desorpcije, samo ih izražavamo malo drugačije:

$$\begin{aligned} v_a &= k_a[A_2](1-\theta)^2 \\ v_d &= k_d\theta^2 \\ k_a[A_2](1-\theta)^2 &= k_d\theta^2 \\ \frac{k_a}{k_d}[A_2] &= \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)^2 \\ K_A^{1/2}[A_2]^{1/2} &= \frac{\theta}{1-\theta} \frac{1}{K_A^{1/2}[A_2]^{1/2}} = \frac{1}{\theta} - 1 \\ \frac{1}{K_A^{1/2}[A_2]^{1/2}} + 1 &= \frac{1}{\theta} \\ \frac{1 + K_A^{1/2}[A_2]^{1/2}}{K_A^{1/2}[A_2]^{1/2}} &= \frac{1}{\theta} \\ \theta &= \frac{K_A^{1/2}[A_2]^{1/2}}{1 + K_A^{1/2}[A_2]^{1/2}} \end{aligned}$$

Ako se razmatra monomolekulska reakcija na površini katalizatora:



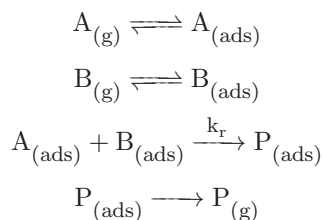
tada je brzina ove heterogene katalitičke reakcije jednaka:

$$\begin{aligned} v &= k_r\theta \\ v &= k_r \frac{K[A]}{1 + K[A]} \end{aligned}$$

Kod bimolekulskih reakcija na površini, situacija je nešto složenija. Mogu se razlikovati dva mehanizma heterogene katalize: Langmir–Hinšelvudov i Eli–Rajdljov

4. HETEROGENA KATALIZA

mehanizam. Ukoliko u heterogenoj katalitičkoj reakciji učestvuju dva reaktanta A i B i oba reaktanta se adsorbuju na katalizatoru, onda se taj mehanizam heterogene katalize naziva Langmir–Hinšelvudov mehanizam. Reaktanti A i B prvo difunduju do površine katalizatora i adsorbuju se na nju. Tako adsorbovani reaktanti ukoliko se nalaze u susedstvu mogu reagovati i nagraditi produkt reakcije P koji će takođe biti adsorbovan na površinu katalizatora. U poslednjem koraku produkt se desorbuje sa reaktanta.



Reaktanti A i B mogu se adsorbovati na istim ili na različitim centrima. Ukoliko se **A i B adsorbuju na istim centrima** stepen zaposednutosti površine komponentom A biće:

$$\theta_A = \frac{K_A A}{1 + K_A A + K_B B}$$

i komponentom B:

$$\theta_B = \frac{K_B B}{1 + K_A A + K_B B}$$

Iz reakcionog mehanizma sledi da je brzina hemijske reakcije:

$$v = k_r \theta_A \theta_B$$
$$v = k_r \frac{K_A A}{1 + K_A A + K_B B} \frac{K_B B}{1 + K_A A + K_B B}$$

$$v = k_r \frac{K_A K_B A B}{(1 + K_A A + K_B B)^2}$$

U slučaju **adsorpcije reaktanata A i B na različitim centrima** na površini katalizatora, tada se molekuli A i B ne takmiče za isto mesto na katalizatoru i

4. HETEROGENA KATALIZA

stepen pokrivenosti se može izraziti:

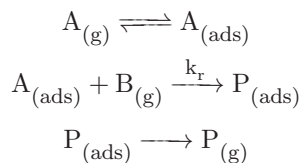
$$\theta_A = \frac{K_A A}{1 + K_A A}$$
$$\theta_B = \frac{K_B B}{1 + K_B B}$$

Brzina ove katalitičke reakcije biće:

$$v = k_r \theta_A \theta_B$$
$$v = k_r \frac{K_A A}{1 + K_A A} \frac{K_B B}{1 + K_B B}$$

$$v = k_r \frac{K_A K_B A B}{(1 + K_A A)(1 + K_B B)}$$

Eli–Rajdlov mehanizam podrazumeva da od dva reaktanta koja učestvuju u reakciji, jedan reaktant se adsorbuje na katalizatoru dok je drugi reaktant u gasnoj fazi. Potrebno je da se prvo reaktant A adsorbuje na katalizatoru, a zatim reaktant B iz gasne faze reaguje adsorbovanim reaktantom A i formira se produkt reakcije P koji je takođe adsorbovan na katalizatoru. Na samom kraju se produkt desorbuje sa katalizatora. Ova mehanizam se može napisati:

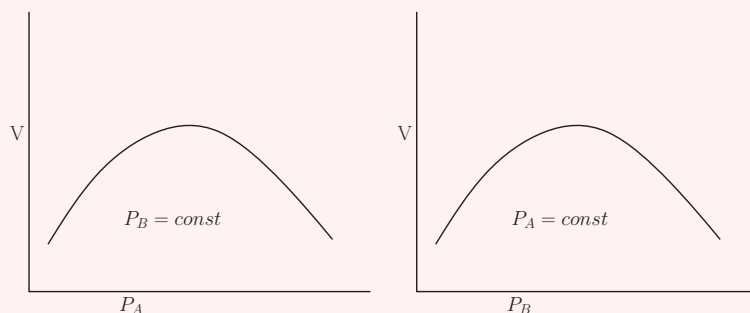


Brzina katalitičke reakcije biće:

$$v = k_r \theta_A [B]$$

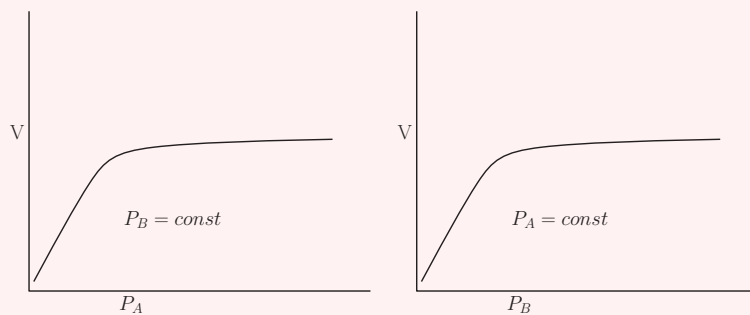
$$v = k_r \frac{K_A A}{1 + K_A A} [B]$$

4. HETEROGENA KATALIZA



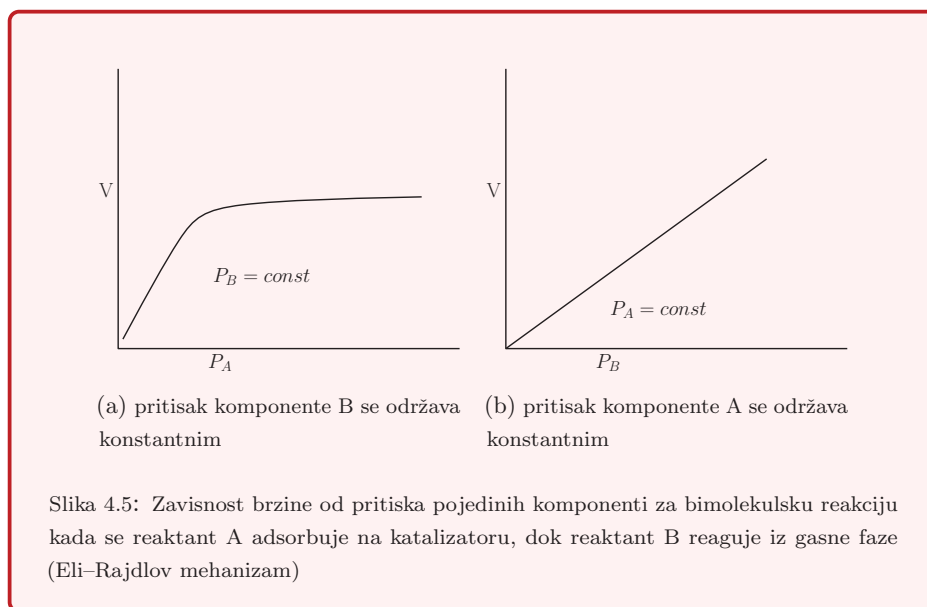
(a) pritisak komponente B se održava konstantnim (b) pritisak komponente A se održava konstantnim

Slika 4.3: Zavisnost brzine od pritiska pojedinih komponenti za bimolekulsku reakciju kada se oba reaktanta adsorbuju na istim centrima



(a) pritisak komponente B se održava konstantnim (b) pritisak komponente A se održava konstantnim

Slika 4.4: Zavisnost brzine od pritiska pojedinih komponenti za bimolekulsku reakciju kada se reaktanti adsorbuju na različitim centrima



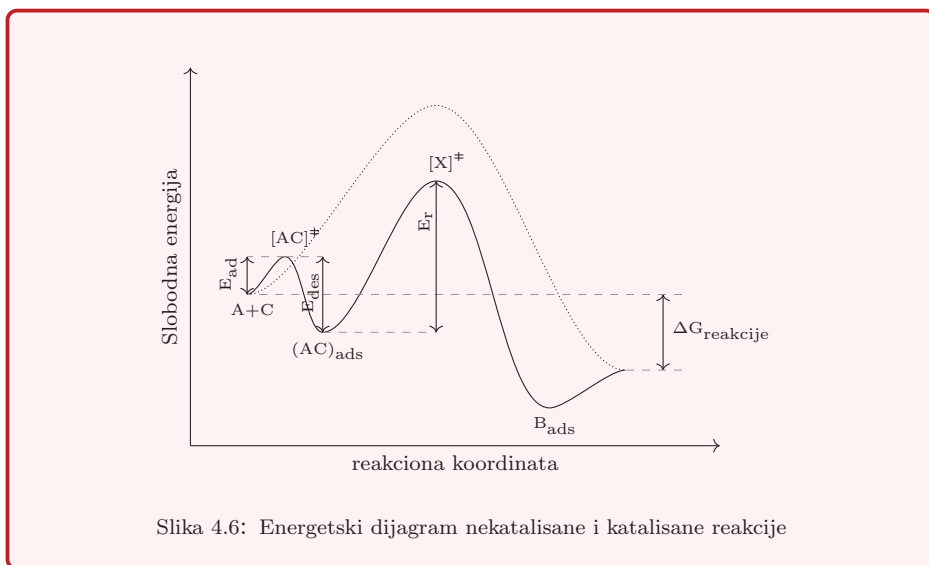
Na slikama 4.3, 4.4 i 4.5 date su zavisnosti brzine reakcije od koncentracije jednog reaktanta dok se koncentracija drugog održava konstantnom, za slučajeve Langmir–Hinšelvudovog (na istim i različitim centrima) i Eli–Rajdlvog mehanizma. Analizom ovih zavisnosti može se uočiti jasna razlika između ova tri tipa mehanizama, a samim tim ovo može poslužiti kao test za određivanje tipa mehanizma. Kod Langmir–Hinšelvudovog mehanizma u slučaju adsorpcije na istom tipu centara (slika 4.3), brzina hemijske reakcije prolazi kroz maksimum sa povećanjem koncentracije jednog reaktanta, dok se koncentracija drugog reaktanta održava konstantnom. Ukoliko je u pitanju Langmir–Hinšelvudov mehanizam ali se reaktanti adsorbuju na različitim centrima (slika 4.4), zavisnost brzine od koncentracije jedne komponente dostiže neku maksimalnu brzinu i nju zadržava sa daljnjim povećanjem koncentracije te komponente dok se koncentracija druge komponente održava konstantnom. U slučaju Eli–Rajdlvog mehanizma (slika 4.5) kada se menja koncentracija vrste A koja se adsorbuje na katalizatoru tada brzina reakcije dostiže maksimalnu brzinu i nju zadržava ukoliko se koncentracija komponente B održava konstantnom. U slučaju promene koncentracije komponente B koja se ne adsorbuje na katalizatoru već reaguje sudarima iz gasne faze,

brzina reakcije će imati linearni porast dok se koncentracija komponente A održava konstantnom.

4.1.1 Energija aktivacije heterogene katalitičke reakcije

Na slici 4.6 je dat prikaz homogene, nekatalisane reakcije (puna linija) i heterogene, katalisane reakcije (isprekidana linija). U heterogenoj, katalisanoj reakciji reaktanti iz gasa prelaze u adsorpcioni kompleks na površini katalizatora $(AC)_{ads}$ preko aktiviranog kompleksa $(AC)^{\#}$. Entalpija adsorpcije predstavlja razliku između energije potrebne za adsorpciju E_{ad} i energije potrebne za desorpciju E_{des} :

$$-\Delta H = \Delta H_{ad} = E_{ad} - E_{des}$$



Energija aktivacije za desorpciju je veća od energije aktivacije za adsorpciju te je $\Delta H > 0$, i ta se razlika oslobađa u vidu toplote što adsorpciju čini egzotermnim, spontanim procesom. Adsorpcioni kompleks, na površini katalizatora dalje preraspodeljuje veze i preko novog aktiviranog kompleksa $(X)^{\#}$ daje adsorbovani produkt $(B)_{ads}$. Da bi adsorbovani produkt prešao u gas mora da savlada energetska barijeru E_B za njegovu desorpciju. Sa slike se može videti da

4. HETEROGENA KATALIZA

je promena Gibsove slobodne energije, ΔG , ista u slučaju nekatalisane i katalisane reakcije. Ukupna energija aktivacije nekatalisane reakcije E_{hom} je veća od rezultujuće energije aktivacije katalisane reakcije E_{het} . Kako najsporiji stupanj u katalisanoj reakciji ($(AC)_{\text{ads}} \longrightarrow (B)_{\text{ads}}$) ima energiju aktivacije E_r , ukupna energija aktivacije katalisane reakcije će biti manja za vrednost entalpije adsorpcije $E_{\text{het}} = E_r - \Delta H$. Brzina prikazane, katalisane reakcije će, pri niskim pritiscima, biti data kao $v = k_r K_A [A]$. Konstanta ravnoteže za adsorpciono-desorpcioni proces se može prikazati kao:

$$K = \frac{k_{\text{ad}}}{k_{\text{des}}} = \frac{A_{\text{ad}} e^{-\frac{E_{\text{ad}}}{RT}}}{A_{\text{des}} e^{-\frac{E_{\text{des}}}{RT}}} = A_a e^{\frac{\Delta H}{RT}}$$

Odavde sledi da će proizvod $k_r K_A$, koji predstavlja ukupnu konstantu brzine procesa, biti

$$k_r K_A = A_r e^{-\frac{E_r}{RT}} \cdot A_a e^{\frac{\Delta H}{RT}} = A e^{\frac{-(E_r - \Delta H)}{RT}}$$

odakle se vidi da je energija aktivacije u katalisanoj reakciji $E_{\text{het}} = E_r - \Delta H$.

4.2 Zadaci

4.2.1 Rešeni primeri

PRIMER 1. Date su količine N_2 adsorbovanog na 1 g aktivnog uglja na različitim pritiscima:

$P/10^3 \text{ Pa}$	$V/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
5,18	0,987
16,0	3,04

Izračunati konstante V_m i K u Langmirovoj izotermi.

Rešenje:

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{V}{V_m} = \frac{KP}{1 + KP} \\ \frac{1}{V_m} &= \frac{KP}{V(1 + KP)} \\ \frac{KP_1}{V_1(1 + KP_1)} &= \frac{KP_2}{V_2(1 + KP_2)} \\ KP_1V_2(1 + KP_2) &= KP_2V_1(1 + KP_1) \\ KP_1V_2 + KP_1V_2KP_2 &= KP_2V_1 + KP_2V_1KP_1 \\ K(P_1V_2 - P_2V_1) &= K^2P_2V_1KP_1 - K^2P_1V_2P_2 \\ P_1V_2 - P_2V_1 &= KP_1P_2(V_1 - V_2) \\ K &= \frac{P_1V_2 - P_2V_1}{P_1P_2(V_1 - V_2)} \\ &\Rightarrow \\ K &= 2,56 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1} \\ V_m &= 3,78 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}\end{aligned}$$

PRIMER 2. Reakcija između A i B odvija se po Langmir-Hinšelvudovom meh-

anizmu i jednačina za brzinu reakcije glasi:

$$v = k_r \frac{K_A K_B [A][B]}{(1 + K_A [A] + K_B [B])^2}$$

Izvesti izraz za maksimalnu brzinu reakcije, ako se menja koncentracija komponente B, dok je koncentracija komponente A konstantna.

Rešenje: Maksimalna brzina se može naći kao ekstremna vrednost funkcije brzine po komponenti B, jer se A održava konstantnom. Dakle:

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dB} = 0 \Rightarrow \\ \frac{k_r}{(1 + K_A [A] + K_B [B_{\max}])^4} (K_A K_B [A] (1 + K_A [A] + K_B [B_{\max}])^2 - \\ - K_A K_B [A] [B_{\max}] 2 (1 + K_A [A] + K_B [B_{\max}]) K_B) = 0 \\ \underbrace{K_A K_B [A] (1 + K_A [A] + K_B [B_{\max}]) - 2 K_A K_B^2 [A] [B_{\max}]}_{=0} = 0 \\ \frac{K_A K_B [A] (1 + K_A [A] + K_B [B_{\max}]) - 2 K_A K_B^2 [A] [B_{\max}]}{(1 + K_A [A] + K_B [B_{\max}])^3} = 0 \\ K_A K_B [A] (1 + K_A [A] + K_B [B_{\max}]) - 2 K_A K_B^2 [A] [B_{\max}] = 0 \\ 1 + K_A [A] + K_B [B_{\max}] = 2 K_B [B_{\max}] \\ 1 + K_A [A] = K_B [B_{\max}] \\ [B_{\max}] = \frac{1 + K_A [A]}{K_B} \end{aligned}$$

Zamenom dobijenog izraza za maksimalnu koncentraciju reaktanta B u izraz za brzinu dobiće se izraz za maksimalnu brzinu:

$$\begin{aligned} v_{\max} &= k_r \frac{K_A K_B [A][B]}{(1 + K_A [A] + K_B [B])^2} \\ v_{\max} &= k_r \frac{K_A K_B [A] \frac{1 + K_A [A]}{K_B}}{\left(1 + K_A [A] + K_B \frac{1 + K_A [A]}{K_B}\right)^2} \\ v_{\max} &= k_r \frac{K_A [A] (1 + K_A [A])}{(1 + K_A [A] + (1 + K_A [A]))^2} \\ v_{\max} &= k_r \frac{K_A [A] (1 + K_A [A])}{4 (1 + K_A [A])^2} \end{aligned}$$

$$v_{\max} = k_r \frac{K_A[A]}{4(1 + K_A[A])}$$

PRIMER 3. Razlaganje HJ na platini na 500 °C je za visoke pritiske HJ nultog reda:

$$-\frac{dP_{\text{HJ}}}{dt} = k_1 = 500 \text{ mmHg s}^{-1}$$

Za niske pritiske reakcija je prvog reda sa brzinom

$$-\frac{dP_{\text{HJ}}}{dt} = k_2 P_{\text{HJ}}$$

gde je $k_2 = 50 \text{ s}^{-1}$. Odrediti pritisak HJ iz oblasti srednjih pritisaka za koji je brzina razlaganja HJ jednaka 250 mmHg s^{-1} . Rešenje: Razlaganje HJ na platini prati Langmirovu izotermu pa izraz za brzinu razlaganja glasi:

$$v = -\frac{dP_{\text{HJ}}}{dt} = k_r \frac{K P_{\text{HJ}}}{1 + K P_{\text{HJ}}}$$

U slučaju visokih pritisaka, reakcija je nultog reda ($1 \ll K P_{\text{HJ}}$)

$$v = -\frac{dP_{\text{HJ}}}{dt} = k_r \frac{K P_{\text{HJ}}}{K P_{\text{HJ}}} = k_r = 500 \text{ mmHg s}^{-1}$$

U slučaju niskih pritisaka, reakcija je prvog reda ($1 \gg K P_{\text{HJ}}$)

$$v = -\frac{dP_{\text{HJ}}}{dt} = k_r \frac{K P_{\text{HJ}}}{1} = k_r K P_{\text{HJ}} = 50 \text{ mmHg s}^{-1} P_{\text{HJ}}$$

$$\Rightarrow k_2 = k_r K = 50 \text{ s}^{-1}$$

$$K = \frac{k_2}{k_r} = \frac{50 \text{ s}^{-1}}{500 \text{ mmHg s}^{-1}} = 0,1 \text{ mmHg}^{-1}$$

$$\Rightarrow v = k_r \frac{K P_{\text{HJ}}}{1 + K P_{\text{HJ}}} = 500 \text{ mmHg s}^{-1} \frac{0,1 \text{ mmHg}^{-1} P}{1 + 0,1 \text{ mmHg}^{-1} P} = 250 \text{ mmHg s}^{-1}$$

$$0,1P = 0,5(1 + 0,1P)$$

$$0,1P - 0,05P = 0,5$$

$$0,05P = 0,5$$

$$P = \frac{0,5}{0,05} = 10 \text{ mmHg}$$

PRIMER 4. Izvesti izraz za stepen zaposednutosti površine za disocijativnu adsorpciju $A_2 \rightleftharpoons 2A$.

Rešenje: $A_2 \xrightleftharpoons[k_d]{k_a} 2A$

$$\begin{aligned}
 v_a &= v_d \\
 v_a &= k_a[A_2](1 - \theta^2) \\
 v_d &= k_d\theta^2 \\
 k_a[A_2](1 - \theta^2) &= k_d\theta^2 \\
 \frac{k_a}{k_d}[A_2](1 - \theta^2) &= \theta^2 \\
 K[A_2](1 - \theta^2) &= \theta^2 \\
 K[A_2] - K[A_2]\theta^2 &= \theta^2 \\
 K[A_2] &= \theta^2(K[A_2] + 1) \\
 \theta^2 &= \frac{K[A_2]}{1 + K[A_2]} \\
 \theta &= \frac{\sqrt{K[A_2]}}{\sqrt{1 + K[A_2]}}
 \end{aligned}$$

PRIMER 5. Adsorpcija se odvija sa disocijacijom. Koliko će se pri niskim pritiscima promeniti zaposednutost površine ako se pritisak poveća šest puta?

Rešenje: Kod gasova se ravnopravno mogu koristiti i koncentracije i pritisci, jer su međusobno srazmerni.

$$\theta = \frac{\sqrt{K[A_2]}}{\sqrt{1 + K[A_2]}} = \frac{\sqrt{KP_{A_2}}}{\sqrt{1 + KP_{A_2}}}$$

Za niske pritiske $1 \ll K[A_2]$ pa je:

$$\begin{aligned}
 \theta &= \frac{\sqrt{K[A_2]}}{\sqrt{1}} \\
 \theta_1 &= \sqrt{K[A_2]_1} \text{ i } \theta_2 = \sqrt{K[A_2]_2}
 \end{aligned}$$

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{\sqrt{K[A_2]_2}}{\sqrt{K[A_2]_1}} \Rightarrow \frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{\sqrt{[A_2]_2}}{\sqrt{[A_2]_1}}$$

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \sqrt{6}$$

PRIMER 6. Ako se adsorpcija nekog gasa opisuje Langmirovom izotermom sa $K=0,85 \text{ kPa}^{-1}$ na 298 K, izračunati pritisak na kome je stepen pokrivenosti površine 0,25.

Rešenje: Opšti oblik Langmirove izoterme glasi:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

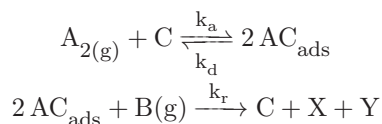
Pritisak u zavisnosti od stepena pokrivenosti je:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \Rightarrow P = \frac{\theta}{K(1 + \theta)}$$

$$P = \frac{0,25}{0,85 \cdot 0,75} = 0,391 \text{ kPa}$$

4.2.2 Zadaci za vežbu

1. Katalitička reakcija se odvija po sledećem mehanizmu:



Napisati izraz za brzinu reakcije.

Rešenje: $v = k_r \frac{K^{1/2}[A]^{1/2}}{1+K^{1/2}[A]^{1/2}} [B]$

2. Količine N_2 adsorbovanog 1 gramom aktivnog uglja na različitim pritiscima su sledeće:

$P / 10^{-3} \text{ Pa}$	$V / \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
5,18	0,987
16,0	3,04

4. HETEROGENA KATALIZA

Izračunati konstante u Langmirovoj izotermi V_m i K_A ravnotežno.

Rešenje: $V_m=534 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $K_A=3,575 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$

3. Etil bromid se adsorbuje na aluminijum trioksidu. Step en zaposednutosti površine u funkciji pritiska etil bromida dat je u sledećoj tabeli:

Θ	P / mmHg
0,0715	0,1
0,1334	0,2
0,1876	0,3

Odrediti ravnotežnu konstantu adsorpcije ukoliko se adsorpcija opisuje Langmirovom izotermom.

Rešenje: $K=0,754 \text{ mmHg}^{-1}$

4. Dekompozicija N_2O na čvrstom katalizatoru može se predstaviti izrazom: $v = k\Theta_{N_2O}$. Θ_{N_2O} je step en pokrivenosti katalizatora adsorbovanim N_2O . Da li je energija aktivacije procesa veća pri niskim ili visokim pritiscima, ako se zna da se adsorpcija vrši po Langmuirovoj izotermi?

Rešenje: Veća je pri visokim pritiscima

5. Neki gas A adsorbuje se na površini katalizatora i razlaže na produkt B. Izvesti jednačinu za brzinu hemijske reakcije na katalizatoru u slučaju:

- (a) produkt se ne adsorbuje na katalizatoru (desorbuje se odmah posle nestanka)
(b) produkt se adsorbuje na katalizatoru

Rešenje: a) $v = k \frac{K_A A}{1 + K_A A}$ b) $v = k \frac{K_A A}{1 + K_A A + K_B B}$

6. Adsorpcija na površini katalizatora je:

- (a) egzotermni proces,
(b) endotermni proces,

(c) termoneutralan proces.

Rešenje: a

7. Fizička adsorpcija je:

- (a) specifična,
- (b) nespecifična,
- (c) specifična samo pri određenim uslovima.

Rešenje: b

8. Hemisorpcija se odvija:

- (a) u polimolekulskom sloju,
- (b) u monomolekulskom sloju,
- (c) po čitavoj zapremini katalizatora.

Rešenje: b

9. Langmirova izoterma opisuje proces:

- (a) fizisorpcije,
- (b) hemisorpcije,
- (c) difuzije po celoj zapremini katalizatora.

Rešenje: b

10. Langmirova izoterma ima oblik:

- (a) $\frac{V}{V_m} = \frac{1+K_A A}{K_A A}$
- (b) $\frac{V}{V_m} = \frac{K_A A}{1+K_A A}$
- (c) $\frac{V_m}{V} = \frac{K_A A}{1+K_A A}$

Rešenje: b

11. Za adsorpciju sa disocijacijom linearan grafik bi se dobio crtanjem:

- (a) $\Theta = f(A^{1/2})$
- (b) $\Theta^{-1} = f(A^{1/2})$
- (c) $\Theta^{-1} = f(A^{-1/2})$
- (d) $\Theta = f(A^{-1/2})$

Rešenje: c

12. Adsorpcija se odvija sa disocijacijom. Zaposednuta površina će se pri niskim pritiscima promeniti na sledeći način pri povećanju pritiska četiri puta:

- (a) smanjiće se četiri puta,
- (b) povećaće se dva puta,
- (c) smanjiće se dva puta,
- (d) povećaće se četiri puta

Rešenje: b

13. Brzina desorpcije komponente A kod konkurentske adsorpcije biće:

- (a) $v_d = k_d \Theta_A \Theta_B$
- (b) $v_d = k_d \Theta_A$
- (c) $v_d = k_d (1 - \Theta_A)^2$

Rešenje: a

14. Odlučujući stupanj kod heterogenih hemijskih reakcija je u najvećem broju slučajeva:

- (a) najbrži proces difuzije,
- (b) hemijska reakcija na površini,
- (c) adsorpcija.

Rešenje: b

15. Reakcija između A i B je Hinšelvud-Langmirovog tipa. Ako bi crtali brzinu procesa u funkciji koncentracije komponente A, dok bi se koncentracija komponente B držala konstantnom, brzina bi:

- (a) monotono rasla sa koncentracijom A,
- (b) monotono opadala sa koncentracijom A,
- (c) prolazila kroz minimum,
- (d) prolazila kroz maksimum.

Rešenje: d

16. U slučaju Langmir-Rajdlvog tipa reakcije između A i B stepen pokrivenosti površine zavisi od pritiska:

- (a) obe komponente,
- (b) jedne komponente,
- (c) obe komponente na kvadrat.

Rešenje: b

17. Ako se reaktanti A i B adsorbuju na različitim centrima brzina reakcije je:

- (a) $v = \frac{K_A K_B}{(1+K_A)(1+K_B)}$
- (b) $v = \frac{k_r K_A K_B A B}{(1+K_A A)(1+K_B B)}$
- (c) $v = \frac{k_r A B}{K_A K_B (1+K_A A)(1+K_B B)}$

Rešenje: b

18. U slučaju monomolekulske reakcije razlaganja reaktanta A na katalizatoru pri uslovima koji daju reakciju prvog reda, energija aktivacije heterogene reakcije u odnosu na nekatalisanu:

- (a) je veća za vrednost ΔH adsorpcije,
- (b) je manja za vrednost adsorpcije,
- (c) ne zavisi od ΔH .

Rešenje: b

19. Reakcija prvog reda odvija se na površini katalizatora brzinom $v=1,5 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ i konstantom $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Povećanje površine katalizatora deset puta dalo bi:

(a) $v=1,5 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$ $k=2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

(b) $v=1,5 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$ $k=2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

(c) $v=1,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $k=2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Rešenje: b

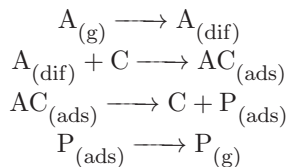
20. Bimolekulska reakcija se odigrava na površini katalizatora sa dva tipa aktivnih centara. Izračunati konstantu brzine reakcije ako je pri trenutnim koncentracijama reaktanta A 0,5 M i B 0,1 M brzina reakcije $v=2,24 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$. Konstante adsorpciono desorpcione ravnoteže su za $K_A=0,05$, a za $K_B=2,5$.

Rešenje: $k=0,47 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

21. Monomolekulska reakcija se odigrava na površini gvoždja. Ako je trenutna koncentracija reaktanta A 0,1 M, a konstanta brzine reakcije $0,002 \text{ s}^{-1}$, odrediti koliko se puta poveća brzina reakcije ako se umesto gvožđa kao katalizator upotrebi platina? Konstanta adsorpciono desorpcione ravnoteže za Fe je 0,5, a za Pt je 2,5.

Rešenje: Poveća se 4,2 puta

22. Izvesti izraz za brzinu monomolekulske katalizovane reakcije date mehanizmom:



u slučaju da se produkt teško uklanja sa katalizatora i time ponaša kao inhibitor reakcije.

4. HETEROGENA KATALIZA

Rešenje: $v = \frac{k_r K_A A}{1 + K_A A + K_B B}$

4.3 Laboratorijske vežbe

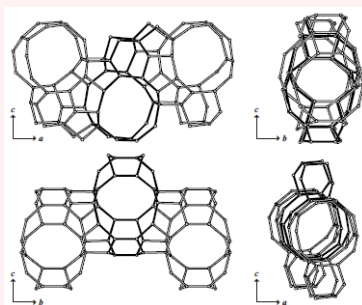
4.3.1 Oksidacija metilensko-plavog u prisustvu FeZSM-5 zeolita

Teorijski deo

Zeoliti čine veliku familiju alumosilikatnih jedinjenja, koja su predmet interesa naučne javnosti već više od dve stotine godina. Primarne izgrađivačke jedinice zeolita su SiO_4 i AlO_4 tetraedri, a u skraćenoj oznaci se prikazuju kao TO_4 tetraedri. Zeoliti su formirani povezivanjem TO_4 tetraedara u trodimenzionalne mreže, u kojima se svaki atom kiseonika datog tetraedra deli sa još dva druga tetraedra. Empirijska formula alumosilikatnih zeolita je:



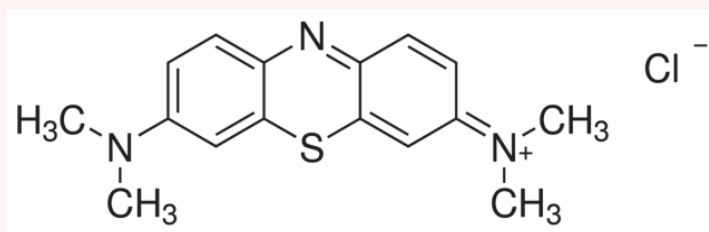
gde je M - vanmrežni n-valentni katjon. Naime, ako se četvorovalentni silicijum, u strukturi zeolita, zameni trovalentnim elementom, na primer aluminijumom, formira se po jedno negativno naelektrisanje za svaki zamenjen silicijumov atom. Nastalo negativno naelektrisanje nije lokalizovano, već čini čitavu mrežnu strukturu negativnom. Negativno naelektrisanje mreže neutrališe se vezivanjem vanmrežnog katjona. Najčešće je to proton, ali može biti i jon alkalnih ili prelaznih metala ili amonijum jon. Vanmrežni katjon može biti zamenjen nekim drugim katjonom u procesu jonske izmene. Zeolit ZSM-5 ima dva seta ortogonalnih kanala koji se presecaju, gde je jedan definisan desetočlanim prstenom (misli se na broj kiseonikovih atoma u prstenu koji okružuje poru), a drugi osmočlanim prstenom. Veličine kanala su 0,53 nm x 0,56 nm i 0,51 nm x 0,55 nm.



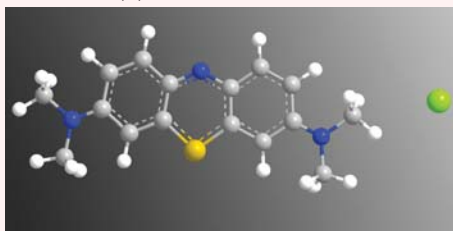
Slika 4.7: Struktura šupljina u MFI sinusoidalnim kanalima

Na slici 4.7 prikazana je struktura šupljina u MFI sinusoidalnim kanalima sa otvorom 10-očlanog prstena paralelnim sa a-osom (gore), gledano duž b-ose (levo) i duž ose sinusoidalnih kanala paralelne sa a-osom (desno) kao i struktura šupljina u pravim kanalima paralelnim sa b-osom (dole) gledano duž a-ose (levo) i duž ose pravih kanala paralelne sa b (desno)[W.M.M. Ch. Baerlocher, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, 5th ed., Elsevier Amsterdam, 2001.]

Poznato je da se materijali koji imaju gvožđe u svom sastavu koriste za oksidaciju organskih zagađivača, jer gvožđe ima takav oksido-redukcioni potencijal da može da učestvuje u katalitičkom ciklusu. Metilensko-plavo je heterociklično aromatično jedinjenje formule $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (slika 4.8) i koristi se za različite primene u hemiji, medicini i biologiji, između ostalog i kao katalitička test reakcija.



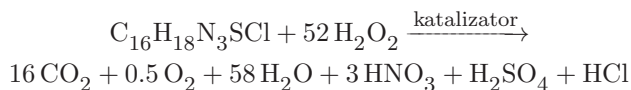
(a) Strukturna formula



(b) Prostorni model

Slika 4.8: Molekul metilenskoplavog

Oksidacija metilensko-plavog u prisustvu katalizatora sa gvožđem koji ubrzava razlaganje peroksida i nastanak reaktivnih vrsta, data je sledećom jednačinom:



Smanjenje intenziteta boje, a time i tok reakcije može se pratiti spektrofotometrijski, na talasnoj dužini maksimuma apsorpcije $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$.

Eksperimentalni deo

Reakciona smeša se meša na magnetnoj mešalici i sastoji se od 50 mg FeZSM-5 zeolita, 18 ml rastvora metilensko-plavog koncentracije $0,6 \text{ g l}^{-1}$, 2 ml 30 % vodonik peroksida i 10 ml vode. U trenutku dodavanja vodonik peroksida treba uključiti hronometar. Alikvote zapremine 1 ml treba uzimati u rastućim vremenskim intervalima (0, 5, 10, 25, 40 i 60-om minutu), centrifugirati i supernatante razblažiti

vodeći računa da razblaženje odgovara signalu u opsegu skale instrumenta (0,2/10 ml za rastvor najveće koncentracije). ULj-Vid spektri se snimaju u oblasti 200 nm–800 nm, brzinom od 1000 nm min⁻¹.

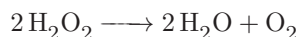
Obrada rezultata merenja

Potrebno je nacrtati spektre $A = f(\lambda)$, odrediti maksimum apsorbcije, a zatim predstaviti apsorbciju na talasnoj dužini maksimuma apsorbcije u funkciji vremena, $A = f(t)$. Takođe, potrebno je nacrtati i $\ln A = f(t)$ i iz nagiba odrediti konstantu brzine oksidacije metilensko-plavog.

4.3.2 Razlaganje vodonik-peroksida na zeolitu

Teorijski deo

Vodonik peroksid se u dodiru sa zeolitom katalitički razlaže po jednačini:



Za određivanje kinetičkih parametara ove katalitičke reakcije neophodno je meriti promenu koncentracije H_2O_2 sa vremenom. Koncentracija vodonik peroksida se može određivati posredno, merenjem zapremine kiseonika koji se izdvaja tokom reakcije. Količina izdvojenog kiseonika, na datoj temperaturi, se iz izmerenih vrednosti zapremine može izračunati pomoću jednačine stanja idealnog gasa:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2} V_{\text{O}_2}}{RT}$$

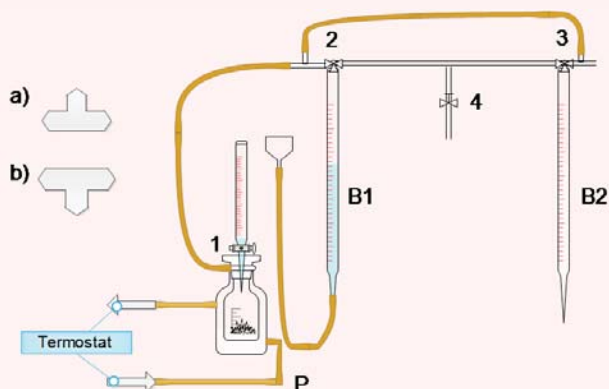
Adsorpcija vodonik peroksida na katalizatoru se može predstaviti Langmirovom izotermom.

Eksperimentalni deo

Šematski prikaz aparature za izvodjenje vežbe dat je na slici 4.9 i slika aparature na slici 4.10. Reakcija se odvija u termostatiranoj posudi P u kojoj se nalazi odgovarajuća količina katalizatora u granulama i poznata zapremina vode. Vodonik peroksid se u reakcionu posudu uvodi iz birete koja je preko staklenog šlifa (1) povezana sa reakcionom posudom. Izdvojeni kiseonik potiskuje vazduh iz reakcione

4. HETEROGENA KATALIZA

posude u birete B1 i B2. Bireta B2 je pomoćna i koristi se samo za veće početne koncentracije H_2O_2 . Trokraku slavinu 3 treba postaviti u položaj prikazan na slici pod a), a trokraku slavinu 2 u položaj prikazan na slici pod b). Time se gas sprečava da puni biretu B2 i usmerava u biretu B1.



Slika 4.9: Šematski prikaz aparature za izvođenje vežbe



Slika 4.10: Slika aparature za izvođenje vežbe

U reakcionu posudu sipati dobro ispran i osušen katalizator. Dodati i određenu količinu vode. Biretu iznad reakcione posude napuniti 30 % rastvorom H_2O_2 . Otvoriti slavinu 4 da bi se nivoi vode u posudi za nivelisanje (N) i bireti B1 izjednačili čime se obezbeđuje da nivoi tečnosti u obe posude, pre početka eksperimenta, budu na atmosferskom pritisku, Pa. Potom termostatirati sadržaj reakcione posude. Da li je smeša u reakcionoj posudi termostatirana može se proveriti zatvaranjem slavine 4. Ukoliko sistem nije termostatiran, nivo vode u bireti B1 će početi da se spušta usled termičkog širenja vazduha u aparaturi. Kada se nivo vode u bireti B1 ustali ponovo otvoriti slavinu 4 i po potrebi pomeriti posudu za nivelisanje da bi se nivo vode u bireti B1 doveo na nulu. Zatvoriti slavinu 4 i u reakcionu sud sipati zadatu zapreminu H_2O_2 . Kada je dodata polovina H_2O_2 uključiti hronometar i meriti zapreminu vazduha potisnutog u biretu B1 u funkciji vremena. Zapremina izdvojenog O_2 odgovara zapremini potisnutog vazduha, s tim da je potrebno ovu zapreminu korigovati za zapreminu dodatog H_2O_2 , uz pretpostavku da ne dolazi do značajne interakcije između vode i H_2O_2 u reakcionom sudu. Ova pretpostavka važi samo za idealne smeše. Takođe je pretpostavljeno da izdvojeni O_2 ne menja značajnije zapreminu tečne faze. Za tačnija merenja bilo bi neophodno pratiti i promenu zapremine u reakcionom sudu.

Za izračunavanje pritiska O_2 potrebno je meriti razliku nivoa vode u posudi za nivelisanje i bireti B1, h. Posuda za nivelisanje i bireta B1 čine levi i desni krak U-manometra. Pritisci u levom i desnom kraku su izjednačeni, $P_1 = P_d$, i mogu se predstaviti kao:

$$P_1 = P_a + \rho gh$$

$$P_d = P_a + P_{\text{O}_2}$$

Sledi da je pritisak kiseonika jednak hidrostatičkom pritisku ρgh . Kako je prečnik posude za nivelisanje mnogo veći od prečnika birete, može se zanemariti podizanje nivoa u posudi za nivelisanje, pa se visina h može odrediti kao razlika početnog i krajnjeg nivoa tečnosti u bireti. Visinu h izmeriti lenjirom, podela na bireti nije u milimetrima. Kako se zapremina gasa meri u bireti koja se nalazi na sobnoj temperaturi, za izračunavanje broja molova oslobođenog O_2 koristiti ovu

temperaturu, a ne temperaturu u reakcionoj posudi.

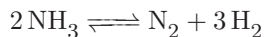
Obrada rezultata merenja

1. Integralnom metodom odrediti red reakcije i konstantu brzine za dodatih 0,5, 1,0, 1,5 i 2,0 ml 30 % H_2O_2 . Tabelarno predstaviti dobijene rezultate ($t, V, V - V_{\text{H}_2\text{O}_2}, h, P_{\text{O}_2}, n_{\text{O}_2}, n_{\text{H}_2\text{O}_2}, \ln(n_{\text{H}_2\text{O}_2})$). Nacrtati grafik $\ln(n_{\text{H}_2\text{O}_2}) = f(t)$. Ako je zavisnost linearna, reakcija je u ovoj oblasti početnih koncentracija H_2O_2 prvog reda. Koja se konstanta dobija iz nagiba prave?
2. Integralnom metodom odrediti red reakcije i konstnsntu brzine za dodatih 8,0, 8,5, 9,0 i 9,5 ml 30 % H_2O_2 . Tabelarno predstaviti dobijene rezultate ($t, V, V - V_{\text{H}_2\text{O}_2}, h, P_{\text{O}_2}, n_{\text{O}_2}, n_{\text{H}_2\text{O}_2}$). Nacrtati grafik $n_{\text{H}_2\text{O}_2} = f(t)$. Ako je zavisnost linearna, reakcija je u ovoj oblasti početnih koncentracija H_2O_2 nultog reda. Koja se konstanta dobija iz nagiba prave?
3. Za istu početnu koncentraciju H_2O_2 ispitati integralnom metodom reakciju razlaganja na različitim temperaturama.
4. Ispitati reakciju razlaganja H_2O_2 metodom početnih brzina za dodatih 1, 3, 5 i 8 ml 30 % H_2O_2 . Tabelarno predstaviti dobijene rezultate ($t, V, V - V_{\text{H}_2\text{O}_2}, h, P_{\text{O}_2}, n_{\text{O}_2}, n_{\text{H}_2\text{O}_2}$). Odrediti početne brzine reakcije razlaganja H_2O_2 i nacrtati i prodiskutovati grafik.

4.3.3 Razlaganje amonijaka na zagrejanim površinama

Teorijski deo

Kao primeri heterogenih reakcija mogu se navesti reakcije razlaganja amonijaka na zagrejanim površinama: Pt, W, Mo, Ni, Fe, a zapaženo je i razlaganje amonijaka na kvarcu. Reakcija se stehiometrijski može prikazati na sledeći način:



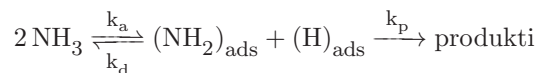
Kinetiku i mehanizam reakcije razlaganja amonijaka proučavali su različiti autori. Deo rezultata najpotpunijih ispitivanja dat je u tabeli.

4. HETEROGENA KATALIZA

Tabela 4.1: Kinetičke jednačine za razlaganje amonijaka pod različitim uslovima i na različitim katalizatorima

Katalizator	Temperatura / °C	Pritisak / mmHg	Kinetička jednačina
Pt	933–1215	100–200	$v = k \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]}$
	827–1212	10–300	$v = k \frac{[\text{NH}_3]^{1,4}}{[\text{H}_2]^{2,3}}$
	772–856	760	za niske pritiske za $v = k \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]}$ za visoke pritiske $v = k[\text{NH}_3]$
W	631–941	50–200	$v = k$
	800–1250	15–265	smanjenjem pritiska red se menja od 0 do 1
Cu	495–620	400–500	$v = k \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]}$
Mo	800–1100	100	$v = k$, dodatak H_2 usporava
kvarc	640	50–200	$v = k[\text{NH}_3]^{0,5}$
	750–900	50–100	$v = k[\text{NH}_3]$

Na osnovu podataka iz tabele se može zaključiti da brzina reakcije razlaganja amonijaka raste sa porastom pritiska amonijaka u sistemu, da vodonik usporava reakciju a da azot ne pokazuje primetan uticaj na brzinu procesa. Takođe se može zapaziti da je zavisnost brzine reakcije od pritiska amonijaka u sistemu različita, što ukazuje na empirijski karakter datih kinetičkih jednačina. Ispitivanja reakcije razlaganje amonijaka na Pt, pokazala su da je na visokim temperaturama ($T > 1000\text{ }^\circ\text{C}$) proces prvog reda, dok je na $525\text{ }^\circ\text{C}$ red reakcije u početnom stadijumu procesa približno 1/2. Ovi rezultati ukazuju na to da je mehanizam složen i da su na različitim temperaturama različiti elementarni procesi odlučujući za proces kao celinu. Saglasno dosadašnjim ispitivanjima može se pretpostaviti sledeći mehanizam reakcije razlaganja amonijaka:



gde su k_a i k_d konstante disocijativne adsorpcije i asocijativne desorpcije amonijaka, k_p konstanta koja karakteriše proces transformacije $(\text{NH}_2)_{\text{ads}}$ i $(\text{H})_{\text{ads}}$

4. HETEROGENA KATALIZA

u produkte reakcije N_2 i H_2 . Očigledno je da od odnosa konstanti brzina k_d i k_p koje predstavljaju rekombinaciju u NH_3 i razlaganje u produkte, zavisi red reakcije na datoj temperaturi. D.G. Loffler i L.D. Schmidt su izvršili niz eksperimenata koji su pokazali da se brzina razlaganja može predstaviti Hinshelwood-Langmuir-ovim izrazom:

$$v = \frac{k_r K_{NH_3} P_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} P_{NH_3}}$$

gde k_r predstavlja konstantu brzine reakcije između adsorbovanih vrsta:

$$k_r = k_0 \exp \frac{-E_r}{RT}$$

E_r je energija aktivacije, a K_{NH_3} je konstanta adsorpcionodesorpcione ravnoteže i može se predstaviti kao:

$$K_{NH_3} = K_{NH_{30}} \exp \frac{\Delta H_{NH_3}}{RT}$$

gde je ΔH_{NH_3} toplota adsorpcije. Iz prethodnih izraza se vidi da će na visokim temperaturama reakcija biti prvog reda

$$v = k_r K_{NH_3} P_{NH_3}$$

dok će se na niskim temperaturama red menjati od prvog, za niske početne pritiske amonijaka, do nultog, za visoke pritiske.

$$v = k_r$$

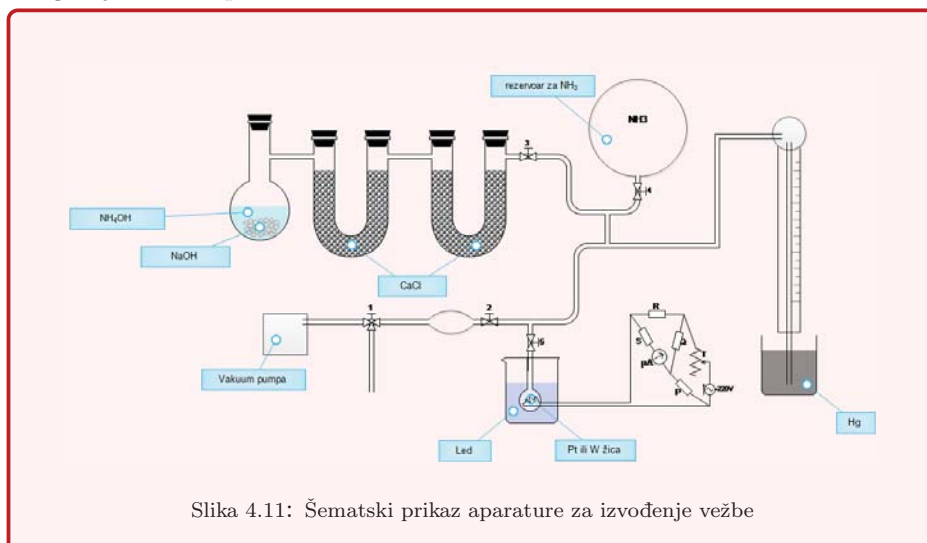
Iz grafika brzina reakcije u funkciji pritiska amonijaka, u uslovima u kojima je reakcija prvog reda, moguće je odrediti proizvod $k_r K_{NH_3}$, dok se iz istog grafika, u uslovima za koje je reakcija nultog reda, može odrediti konstanta k_r . Na Slici 1. je dat šematski prikaz aparature pomoću koje se može ispitivati reakcija razlaganja amonijaka na usijanim površinama Pt i W. Promena koncentracije amonijaka se prati preko promene ukupnog pritiska, koji se sa vremenom povećava i u trenutku t je dat jednačinom:

$$P_u = P_{NH_3} + P_{H_2} + P_{N_2} = (P_{NH_{30}} - x) + 3/2x + 1/2x = P_{NH_{30}} + x(6)$$

gde je x izreagovala količina amonijaka.

Ekperimentalni deo

Aparatura na kojoj se izvodi vežba je šematski predstavljena na slici 4.11 i fotografija realne aparature na slici 4.12.



Slika 4.11: Šematski prikaz aparature za izvođenje vežbe



Slika 4.12: Slika aparature za izvođenje vežbe

Redosled postupaka je sledeći: U prvom koraku se izvlači vazduh iz aparature

- uključiti vakuum pumpu, otvoriti trokraku slavinu 1, a zatim i slavinu 2. Tokom vakuumiranja aparature slavine 3 i 4 treba da budu zatvorene. Usled snižavanja pritiska u aparaturi, dolaziće do porasta nivoa žive u manometarskoj cevi. Kada je aparatura izvakuirana, nivo žive dostiže svoju graničnu vrednost i više se ne menja. Ovu visinu živinog stuba treba zabeležiti jer je on referentna tačka u odnosu na koju se kasnije u vežbi prati porast pritiska u sistemu. Nakon vakuumiranja treba zatvoriti slavinu 2 i podesiti temperaturu žice na zadatu vrednost. Ovo se postiže propuštanjem struje određene jačine kroz žicu, što je objašnjeno u poglavlju "podešavanje temperature". Potom u sistem, laganim otvaranjem slavine 4, uvesti zadatu količinu amonijaka. Početni pritisak amonijaka (mmHg) se određuje kao razlika između referentnog i novog položaja živinog stuba. U trenutku uključivanja žice u strujno kolo treba uključiti hronometar i isključiti ga kada se prekine napajanje žice. Ovo vreme, t , predstavlja vreme za koje se vrši razlaganje amonijaka. Žicu treba držati uključenu u struju toliko dugo da se dobije merljiva promena pritiska, početi sa intervalom od 5 s. (Paziti da vreme za koje je žica usijana ne pređe 45 sekundi, da bi se žica zaštitila od pregorevanja na višim temperaturama). Brzina reakcije opada sa vremenom, pa vremenske intervale treba produžavati. Po isključivanju struje sačekati oko 30 sekundi da se nivo žive stabilizuje i očitati nivo žive u manometru. Pritisak nakon vremena t se određuje iz razlike referentnog nivoa žive i nivoa žive nakon reakcije. Posle ovoga ponovo žicu uključiti u stuju narednih na 5 s i na opisani način očitati pritisak u sistemu. Ovo bi bio ukupni pritisak u 10-toj sekundi procesa. Merenje ponoviti za još tri tačke. Nakon završenog merenja sa jednim početnim pritiskom amonijaka, ispustiti sav gas iz sistema otvaranjem slavine 2, pri čemu su slavine 3 i 4 zatvorene. Da bi sa površine desorbovali adsorbovane vrste odžariti žicu u vakuumu. Nakon ove procedure može se ponoviti eksperiment sa različitim početnim pritiskom amonijaka.

Podešavanje temperature

Temperatura žice se može odrediti iz merenja otpora žice na osnovu poznate zavisnosti otpora od temperature koje se mogu pronaći u literaturi. Ukoliko su poznate dimenzije žice koja se koristi može se izračunati koji otpor treba da ima žica da bi bila na zadatoj temperaturi. Žica se iz tih razloga, kao otpor

4. HETEROGENA KATALIZA

G, vezuje u strujno kolo predstavljeno na slici 1. (Vistonov most). Parametri Vistonovog mosta se podešavaju tako, da kada žica ima željeni otpor (kao posledica i zadatu temperaturu), kroz indikatorski instrument ne prolazi struja. Kao indikatorski instrument se koristi osetljivi ampermetar. Tokom reakcije razlaganja amonijaka dobija se kao produkt vodonik koji povećava toplotnu provodljivost, usled čega dolazi do pada otpora i temperature žice. Ovaj pad temperature se može kompenzovati pojačavanjem struje pomoću reostata T, tako da most bude u ravnoteži i kroz ampermetar ne prolazi struja. U grani S je redno sa ampermetrom vezan i zaštitni otpor, koji sprečava da kroz ampermetar prođe suviše velika struja koja bi ga mogla oštetiti. Izračunate vrednosti otpora, za koje je platinska žica na određenoj temperaturi, date su u tabeli 4.2.

Tabela 4.2: Vrednosti otpora u granama Vistonovog mosta za koje je platinska žica na datoj temperaturi

T/ °C	700	800	900	1000	1100
G/ Ω	14,3	15,5	16,9	18,2	19,3
P/ Ω	484,7	525,4	572,9	616,2	655,6
R/ Ω			29,5		
Q/ Ω			1000		

Menjanjem otpora P i Q moguće je podesiti i druge temperature žice. Isti postupak podešavanja temperature se primenjuje i sa žicom od volframa. Otpori koji treba da budu postavljeni u mostu za nekoliko temperatura dati su u tabeli 4.3.

4. HETEROGENA KATALIZA

Tabela 4.3: Vrednosti otpora u granama Vistonovog mosta za koje je žica od volframa na datoj temperaturi

T/ °C	800	900	1000	1100	1200
G/ Ω	23,5	26,1	28,8	31,2	34,2
P/ Ω	767	884	976	1057	1159
R/ Ω			29,5		
Q/ Ω			1000		

Kao i u prethodnom slučaju, promenom parametara mosta, može se menjati temperatura žice.

Zadatak vežbe

Ispitivanje razlaganja amonijaka na platinskoj žici

1. Podesiti parametre u Vistonovom mostu tako da temperatura žice u vakuumu bude 800 °C. Žicu isključiti iz struje pomoću pekidača i tek onda uvesti zadate količine amonijaka u sistem. Početni pritisci treba da su 10, 30, 50, 70 mm Hg. Za svaki navedeni početni pritisak pratiti kako se menja ukupni pritisak sa vremenom. Izračunati P_{NH_3} i nacrtati grafik $P_{\text{NH}_3} = f(t)$. Za svaki početni pritisak odrediti početne brzine i grafički predstaviti zavisnost početne brzine od početnog pritiska amonijaka. Kojim redom se u ovoj oblasti pritisika može predstaviti reakcija?
2. Podesiti parametre u Vistonovom mostu tako da temperatura žice u vakuumu bude 800 °C. Žicu isključiti iz struje pomoću pekidača i tek onda uvesti zadate količine amonijaka u sistem. Početni pritisci treba da su 100, 120, 140, 160 mm Hg. Za svaki navedeni početni pritisak pratiti kako se menja ukupni pritisak sa vremenom. Izračunati P_{NH_3} i nacrtati grafik $P_{\text{NH}_3} = f(t)$. Za svaki početni pritisak odrediti početne brzine i grafički predstaviti zavisnost početne brzine od početnog pritiska amonijaka. Kojim redom se u ovoj oblasti pritisika može predstaviti reakcija? Odrediti konstantu k_r .

4. HETEROGENA KATALIZA

3. Ponoviti prethodnu tačku eksperimenta na još dve temperature (900°C i 1000°C). Nacrtati grafik $\ln k_r = f(1/T)$ i odrediti energiju aktivacije.
4. Podesiti parametre u Vistonovom mostu tako da temperatura žice u vakuumu bude 1000°C . Žicu isključiti iz struje pomoću pekidača i tek onda uvesti zadate količine amonijaka u sistem. Početni pritisci treba da su 5, 7, 9, 11 mm Hg. Za svaki navedeni početni pritisak pratiti kako se menja ukupni pritisak sa vremenom. Izračunati P_{NH_3} i nacrtati grafik $P_{\text{NH}_3} = f(t)$. Za svaki početni pritisak odrediti početne brzine i grafički predstaviti zavisnost početne brzine od početnog pritiska amonijaka. Kojim redom se u ovoj oblasti pritisika može predstaviti reakcija? Odrediti proizvod konstanti k_r i K_{NH_3} .
5. Ponoviti prethodnu tačku eksperimenta sa početnim pritiscima amonijaka od 100, 120, 140 i 160 mmHg. Kojim redom se u ovoj oblasti pritisaka može predstaviti reakcija? Odrediti proizvod konstanti k_r i K_{NH_3} .

Ispitivanje razlaganja amonijaka na žici od volframa

Eksperimente ponoviti sa žicom od volframa pri istim uslovima kao u eksperimentima sa platinom pri čemu temperaturu postaviti prema navedenim podacima za volfram što je moguće bliže vrednostima na kojima je ispitivano razlaganje na platini.