

Predgovor

Ovaj praktikum pisan je za potrebe studenata fizičke hemije prema sadržaju predmeta Hemijska kinetika, koji se na Fakultetu za fizičku hemiju realizuje duže od sedamdeset godina. Trenutno studenti Hemijsku kinetiku slušaju na trećoj godini osnovnih akademskih studija fizičke hemije, koje realizuje Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Nastao je kao rezultat višegodišnjeg rada autora na predmetu Hemijska kinetika, a pre svega iz potrebe da se prevaziđe nedostatak odgovarajuće literature za pripremu studenata za polaganje kolokvijuma i izradu laboratorijskih vežbi. U tome je i specifičnost njegovog sadržaja, koji studente upoznaje sa osnovnim principima i jednačinama, koje su nephodne za analizu kinetičkog sistema; mnogobrojnim rešenim primerima studentima detaljno pokazuju sve specifičnosti analize kinetike hemijskih reakcija; izabrani zadaci upućuju studenta da se osposobi da samostalno rešava i analizira nepoznate kinetičke sisteme; i daje jasna, koncizna i detaljna uputstva za izradu svih laboratorijskih vežbi obuhvaćenih planom predmeta Hemijska kinetika, koje na pregledan način ilustruju proveru teorijskih osnova formalne hemijske kinetike.

Osnov praktikuma su ishodi, sadržaj i planirane metode izvođenja nastave na predmetu Hemijska kinetika, koji je dugi niz godina predavala prof. dr Vera Dondur, a nakon odlaska u penziju nastavu na preuzima prof. dr Dragomir Stanislavljev. Prvi put jedan praktikum obuhvatiće kompletno gradivo potrebno za uspešno savladavanje eksperimentalnih vežbi i kolokvijuma, odnosno usvajanje predviđenih ishoda učenja na predmetu Hemijska kinetika. Sadržaj i materijal izložen u praktikumu odabran je prema sopstvenom iskustvu autora iz nastavnog procesa na predmetu i u skladu je sa savremenim znanjima i literaturom iz oblasti hemijske kinetike i katalize, ali je i obedinio razvoj eksperimentalnih vežbi, koje su se kroz rad bogatile novim metodama i

tehnikama

Praktikum je podeljen na četiri poglavlja u logičkom redu koji se može uočiti i u drugim udžbenicima i ostaloj literaturi iz ove oblasti. U prvom poglavlju Brzina hemijske reakcije, objašnjeni su osnovni kinetički parametri i date su metode određivanja kinetičkih parametara kroz sledeće vežbe: Razlaganje mureksida u kiseloj sredini, Inverzija saharoze, Razlaganje fenolftaleina u alkalnoj sredini i Bazna hidroliza etil i metil acetata. U drugom poglavlju Složene hemijske reakcije, u kome su obrađene zakonitosti složenih kinetičkih sistema, date su vežbe: Halogenizacija acetona, Kinetika i mehanizam jod-azid reakcije i Razlaganje malahitno zelenog u baznoj sredini, što ilustruje određivanje kinetičkih parametara paralelnih, kompetitivnih, konsekutivnih i povratnih reakcija. Treće poglavlje Homogena kataliza, u kome se obrađuju reakcije homogene katalize, obuhvata kiselo-baznu i enzimsku katalizu, kao i eksperimentalnu vežbu: Razlaganje saharoze enzimom saharazom. U okviru poglavlja Heterogena kataliza date su vežbe Oksidacija metilenskog-plavog u prisustvu FeZSM-5 zeolita, Razlaganje vodonik peroksida na zeolitu i Razlaganje amonijaka na platinskoj i volframovojoj niti. U svakom poglavlju je prvo dat teorijski uvod u kome su prikazani osnovni principi i jednačine koje su nephodne za analizu kinetičkog sistema, zazim su dati zadaci: prvo rešeni primeri, pa zatim primeri zadataka za vežbu. Svako poglavlje sadrži detaljan opis laboratorijskih vežbi koje na pregledan način ilustruju proveru teorijskih osnova formalne hemijske kinetike. Na kraju je dat detaljan pregled korišćene literature.

Ovaj praktikum po svojoj strukturi i sadržaju predviđen je kao pomoći udžbenik na predmetu Hemijska kinetika, ali i kao dobra i korisna literatura na svim studijskim programima srodnih disciplina: hemije, hemijske tehnologije, farmacije ili medicine. Istovremeno može poslužiti i kao pomoćna literatura svim studentima master i doktorskih studija koji se bave istraživanjem u oblasti hemijske kinetike i katalize.

Autori su se trudili da u čitavom tekstu primenjuje označavanje, nomenklaturu i simbole koji su preporučeni od Međunarodne unije za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC).

Na kraju autori izražavaju veliku zahvalnost recenzentima prof. Radmili Marinković-Nedućin, prof. Veri Dondur i prof. Dragomiru Stanisavljevu, što su prihvatili ulogu reczenzata, pažljivo pročitali praktikum i svojim primedbama i sugestijama doprineli kvalitetu njegovog krajnjeg sadržaja.

Naravno i pored najveće pažnje prilikom pisanja i pripreme praktikuma, u njemu će se naći i poneka greška, pa će autori sa zahvalnošću primiti sve primedbe i kritike, kako bi sledeće izdanje bilo što kvalitetnije.

Beograd, jul 2015. Korigovane uočene greške januar 2024.

Autori

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:

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

Tabela 1.1: Primeri reakcija različitih molekularnosti

Tip reakcije	Primer reakcije	Molekularnost
$A \longrightarrow P$	$N_2O_4 \longrightarrow 2 NO_2$	monomolekularna
$A + A \longrightarrow P$	$2 NOCl \longrightarrow 2 NO + Cl_2$	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.

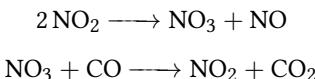
Za reakciju $A \longrightarrow P$ može se napisati izraz za brzinu hemijske reakcije:

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

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:

$$v_I = k_1[NO_2]^2$$

$$v_{II} = k_2[NO_3][CO]$$

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:

$$\begin{aligned}\frac{dNO_2}{dt} &= -2k_1[NO_2]^2 + k_2[NO_3][CO] \\ \frac{dNO_3}{dt} &= k_1[NO_2]^2 - k_2[NO_3][CO] \\ \frac{dNO}{dt} &= k_1[NO_2]^2 \\ \frac{dCO}{dt} &= -k_2[NO_3][CO] \\ \frac{dCO_2}{dt} &= k_2[NO_3][CO]\end{aligned}$$

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

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

$$\frac{dA}{[A]} = -kdt$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ukoliko posmatramo hemijsku reakciju $A + B \longrightarrow P$ i ukoliko se prepostavi 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:

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

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

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

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:

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

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

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

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

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

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

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:

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

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

³

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

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}	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
Polvremena 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

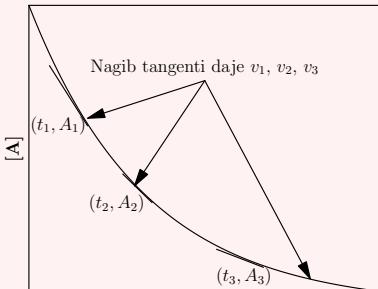
Neka je data reakcija $A \longrightarrow P$. Izraz za brzinu će glasiti:

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

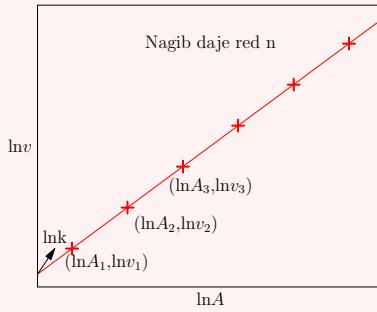
gde se logaritmovanjem dobija:

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

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).



(a)



(b)

Slika 1.1: Određivanje brzine hemijske reakcije i kinetih parametara diferencijalnom metodom

Metoda početnih brzina

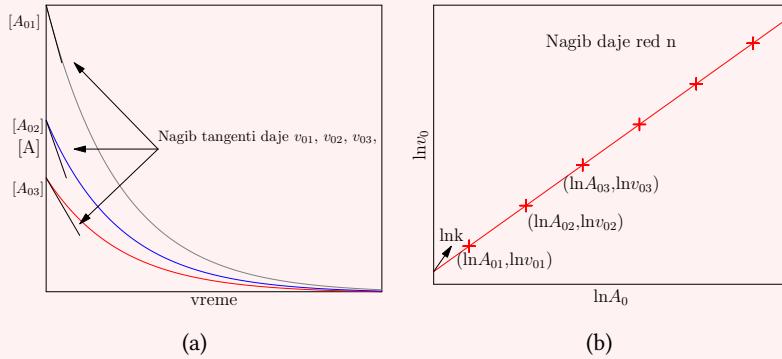
Metoda početnih brzina je specijalan slučaj diferencijalne metode, gde se posmatra brzina reakcije u početnom trenutku hemijske reakcije. Za reakciju $A \longrightarrow P$ izraz za brzinu u početnom trenutku glasiće:

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

i nakon logaritmovanja:

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

U ovom slučaju, napravi se serija rastvora A različitih početnih koncentracija A_01, A_02, A_03, \dots 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).



Slika 1.2: Određivanje brzine hemijske reakcije i kinetičkih parametara metodom početnih brzina

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 jednakе:

$$\begin{aligned} v &= k[A]^a[B]^b \\ v_0 &= k[A_0]^a[A_0]^b \\ v_0 &= k[A_0]^{(a+b)} \end{aligned}$$

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

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

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

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.

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

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 $A \longrightarrow P$, 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, nacrti se grafik 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

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

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

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 nezavisan 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.

Određivanje energije aktivacije reakcije

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

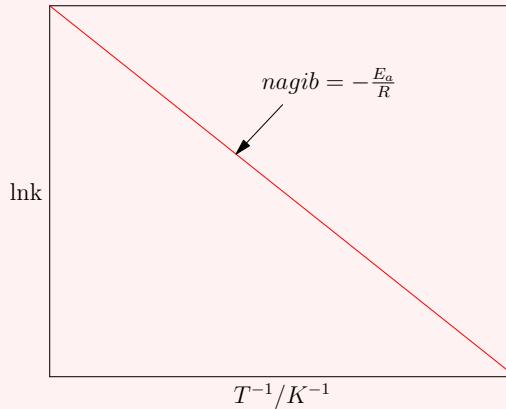
Još jedan važan parametar u hemijskoj kinetici jeste energija aktivacije za neku hemijsku reakciju. Logaritmovanjem Arenijusove jednačine

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

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.

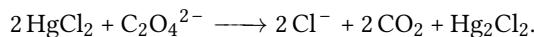


Slika 1.3: Grafik zavisnosti logaritma konstante brzine od recipročne temperature

1.2 Zadaci

1.2.1 Rešeni primeri

PRIMER 1. Brzina reakcije u vodenom rastvoru je određena praćenjem broja molova Hg_2Cl_2 koji se talože, tako što je brzina taloženja izražena kao broj molova taloga po litru po minutu. Hemiska 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	$3,5 \times 10^{-5}$
0,052	0,15	$8,9 \times 10^{-6}$

- Odrediti red reakcije u odnosu na HgCl_2 , u odnosu na $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ i ukupan red reakcije.
- Koju vrednost ima konstanta brzine za ovu reakciju?
- 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 ion:

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

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

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

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{3,5 \times 10^{-5}}{7,1 \times 10^{-5}} = \frac{k[HgCl_2]_3^m [C_2O_4^{2-}]_3^n}{k[HgCl_2]_2^m [C_2O_4^{2-}]_2^n}$$

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

Znači reakcija je prvog reda u odnosu na živa(II)hlorid i drugog reda u odnosu na oksalatni ion. 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 $k = 7,6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}$

$[HgCl_2]_0 / \text{M}$	$[C_2O_4^{2-}]_0 / \text{M}$	$v_0 / \text{M min}^{-1}$	$k / \text{M}^{-2} \text{ min}^{-1}$
0,105	0,15	$1,8 \times 10^{-5}$	$k = \frac{1,8 \times 10^{-5}}{[0,105][0,15]^2} = 7,6 \times 10^{-3}$
0,105	0,30	$7,1 \times 10^{-5}$	$k = \frac{7,1 \times 10^{-5}}{[0,105][0,30]^2} = 7,5 \times 10^{-3}$
0,052	0,30	$3,5 \times 10^{-5}$	$k = \frac{3,5 \times 10^{-5}}{[0,052][0,30]^2} = 7,5 \times 10^{-3}$
0,052	0,15	$8,9 \times 10^{-6}$	$k = \frac{8,9 \times 10^{-6}}{[0,052][0,15]^2} = 7,6 \times 10^{-3}$

$$3. Brzina = k[HgCl_2][C_2O_4^{2-}]^2 = 7,6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1} [0,020\text{M}][0,22\text{M}]^2 = 7,4 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$$

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 $1,496 \text{ M}$, 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:

$[A]_0 / \text{M}$	A / M	t / s	$v_0 / \text{M s}^{-1}$
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.

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

3.

$$A = A_0 e^{-kt} = 2,5 e^{-4,69 \times 10^{-3} \cdot 300} = 0,62 \text{ g}$$

PRIMER 4. Reakcija $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ je tipična reakcija drugog reda. Konstanta brzine ove reakcije (k_A) je $7,44 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ako je početna koncentracija $[\text{HI}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, kolika će biti koncentracija nakon 5 minuta? Rešenje:

$$\begin{aligned} \frac{1}{A_t} - \frac{1}{A_0} &= k_A t \\ \frac{1}{A_t} &= \frac{1}{A_0} + k_A t \\ \frac{1}{A_t} &= 3232 \text{ L mol}^{-1} \\ A_t &= 3,09 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

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.

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

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

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

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

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

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

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 reakcionaloj 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

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

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:

$$a_0 = 0,01 \text{ M}$$

$$b_0 = 0,02 \text{ M}$$

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



Za 23 minuta potrošilo se $a_0 = 0,009 \text{ M}$ etilacetata. Zbog stehiometrije, toliko se potrošilo i NaOH. Znači da je preostalo NaOH $b_1 = 0,02 - 0,009 \text{ M} = 0,011 \text{ M}$ $x = 0,009 \text{ M}$
 $b_0 = 0,04 \text{ M}$

$$v = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{NaOH}] = ka_1 b_1$$

$$kt_1 = \frac{1}{a_0 - b_0} \ln \frac{b_0 (a_0 - x)}{a_0 (b_0 - x)}$$

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

$$kt_2 = \frac{1}{a_0 - b_0} \ln \frac{b_0 (a_0 - x)}{a_0 (b_0 - x)}$$

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

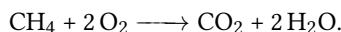
PRIMER 7. Brzina reakcije $A + 2B \longrightarrow 3C + D$ iznosi 1 M s^{-1} . Odrediti brzine po komponentama.

Rešenje:

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

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:

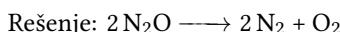


odrediti brzinu reakcije u odnosu na svaki od učesnika reakcije i napisati međusobni odnos brzina.

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

4. Napisati uravnoveženu 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:

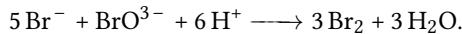


napisati brzinu reakcije u odnosu na O_2 . Ukoliko je brzina po O_2 jednaka $0,694 \text{ M s}^{-1}$, kolika je brzina po ozonu?

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

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

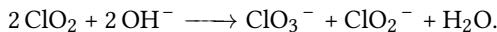
6. Razmotrimo sledeću reakciju koja se odvija u vodenom rastvoru:



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

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:



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

9. Kako glase jednice 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 ($k_A = 2k$) od $0,76 \text{ s}^{-1}$. Ukoliko je početna koncentracija N_2O iznosila $10,9 \text{ M}$, kolika je njegova koncentracija nakon $9,6 \text{ s}$?

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

11. Konstanta brzine za reakciju razlaganja N_2O ($k_A = 2k$) 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 $15,4 \text{ s}$ kada je početna koncentracija HI jednaka $0,67 \text{ M}$. Kolika je konstanta brzine za ovu reakciju?

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

13. Razmotrimo sledeću reakciju:

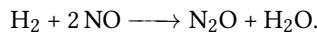


za koju je eksperimentalno utvrđeno da je ukupni red reakcije jednak jedinici kao i da je reakcija prvog reda u odnosu na reaktant $(CH_3)_3COH$. Brzina ove reakcije će se povećati ako:

- (a) raste koncentracija $(CH_3)_3COH$
- (b) raste koncentracija HCl
- (c) opada koncentracija HCl
- (d) opada koncentracija $(CH_3)_3CCl$
- (e) nije moguće reći

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:

$[H_2]/M$	$[NO]/M$	$v_0/M\ s^{-1}$
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: $v = k[H_2][NO]^2$

15. Kompleksni jon $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$ reaguje sa OH^- jonom u vodenom rastvoru što se može prikazati sledećom jednačinom:

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE



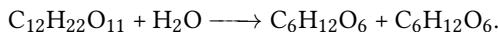
Za reakciju ispitivanu na 25 °C, dobijeni podaci prikazani su u sledećoj tabeli:

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 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ion?

Rešenje: prvog reda

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 M izračunati:

- (a) Kolika će biti koncentracija saharoze nakon jednog sata? Rešenje: $[S] = 0,16 \text{ M}$
- (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 M?
Rešenje: $t = 6,21 \text{ h}$

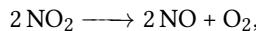
17. Reakcija između Cl_2 i NO se može prikazati sledećom stehiometrijskom relacijom:



Ako je eksperimentalno ustanovljeno da izraz za ukupnu brzinu procesa može da se prikaže sledećom jednačinom: $v = k[NO][Cl_2]$, koliki je ukupni red ove reakcije?

Rešenje: 2

18. Za hemijsku reakciju

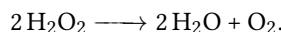


grafik koncentracije $[NO_2]$ u funkciji vremena ne daje pravu liniju, dok grafik $1/[NO_2]$ daje pravu liniju sa pozitivnim nagibom. Ako se prikaže $\ln[NO_2]$ u funkciji vremena, neće se dobiti prava linija. Koji red ima ova reakcija?

- (a) nulti red.
- (b) prvi red.
- (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: $\frac{dO_2}{dt} = 3,4 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$

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



1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Napisati izraz koji povezuje brzine po komponentama.

Rešenje: $-\frac{dCl_2}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dF_2}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dClF_3}{dt}$

21. Permanganatni jon MnO^{4-} reaguje sa oksalnom kiselinom $H_2C_2O_4$, što se može izraziti sledećom stehiometrijskom jednačinom:



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

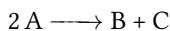
- (a) $v = k[MnO^{4-}][H_2C_2O_4][H^+]$
- (b) $v = k[MnO^{4-}]^2[H_2C_2O_4]^5[H^+]$
- (c) $v = k[MnO^{4-}]^2[H_2C_2O_4]^5[H^+]^6$
- (d) $v = k[MnO^{4-}]^m[H_2C_2O_4]^n[H^+]^p$
- (e) $v = k[MnO^{4-}]^m[H_2C_2O_4]^n$

Rešenje: d

22. Reakcija u kojoj NO_2 formira N_2O_4 je reakcija drugog reda u odnosu na NO_2 . Izračunati vrednost konstane brzine reakcije ($k_A=2k$) 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 $25^\circ C$:



u kojoj je početna koncentracija $[A]=0,48 \text{ M}$. Prepostavljajući 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:

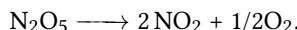


Koja od sledećih tvrđenja su tačna?

- (a) Ukupna reakcije je trećeg reda.
- (b) Zakon brzina predstavljen je jednačinom: $v = k[H_2S]^2[O_2]$.
- (c) Ukupna reakcija je drugog reda.
- (d) Zakon brzina predstavljen je jednačinom: $v = k[H_2S][O_2]$.
- (e) Red reakcije ne može biti određen iz datih informacija

Rešenje: e

26. Gasovit N_2O_5 se razlaže 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?

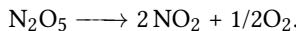
Rešenje: 4605 s

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

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

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 ₂ O 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:

- (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) [N₂O₅]=f(t)
- (b) 1/[N₂O₅]=f(t)
- (c) ln[N₂O₅]=f(t)
- (d) ln[N₂O₅]=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 K 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
- (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: $0,083 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

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 ponđenih 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 сразмерно konstanti brzine reakcije? Hoće li te dve reakcije imati isto poluvreme ako imaju istu konstantu brzine?

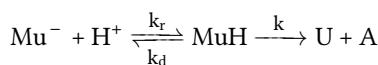
Rešenje: Obrnuto je сразмерno u oba slučaja; neće biti jednake

1.3 Laboratorijske vežbe

1.3.1 Razlaganje mureksida u kiseloj 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 kiseloj sredini razlaganje mureksida se može predstaviti sledećim mehanizmom:

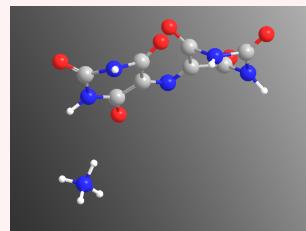


gde je Mu^- - mureksidni anjon, MuH - purpurna kiselina, U - uramil i A - aloksan.

Strukturalna formula i trodimenzionalni model molekula mureksida prikazan je na slici 1.4.



(a) Strukturalna formula



(b) Prostorni model

Slika 1.4: Molekul mureksida

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 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 nanelektrisane čestice. Za MuH je uzeto da je koeficijent aktivnosti 1 pošto se radi o nenanelektrisanoj čestici.

Zamenom jednačina dobijamo:

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

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

$$\begin{aligned}[M] &= [Mu^-] + [MuH] + [U] \\ [H] &= [H^+] + [MuH] + [U]\end{aligned}$$

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 $[MuH] = K[Mu^-][H^+]f_{\pm}$ sledi da je:

$$\begin{aligned}[MuH] &\ll [H^+] \\ [MuH] &\ll [Mu^-]\end{aligned}$$

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

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

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

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

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

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

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 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} , $\ln C_{Mur}$). Nacrtati grafik $\ln C_{Mur} = f(t)$. Ukoliko se dobije prava linija to je potvrda da se u ispitivanom opsegu koncentracija svih komponenata 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

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 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

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 $C_{Mur} = f(t)$ i analitički odrediti početnu brzinu reakcije v_0 . Nacrtati grafik $\ln v_0 = f(\ln C_{Mur0})$ i odrediti red reakcije i konstantu brzine.

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

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

Eksperimentalni deo

Od osnovnog rastvora mureksida koncentracije $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 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-MUREKSIDA U KISELOJ SREDINI

Eksperimentalni deo

Osnovni rastvor kompleksa Zn-mureksida napraviti u normalnom sudu od 50 ml mešanjem 25 ml osnovnog rastvora mureksida ($2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$) 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 jed-

naka 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-MUREKSIDA 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 jednak 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. 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

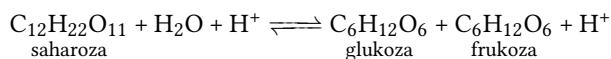
1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

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:

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

gde je $[S]$ 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 pseudoprвog reda:

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

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

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

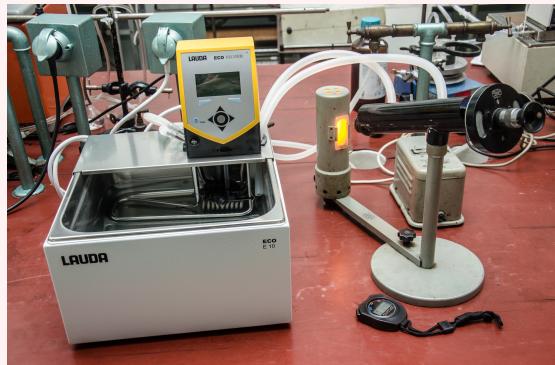
Promena koncentracije saharoze sa vremenom se može pratiti na osnovu promene ugla obrtanja ravni polarizovane svetlosti jer su saharoze i produkti razlaganja saharoze optički aktivne supstance. Optička aktivnost je povezana sa postojanjem asimetričnog ugljenikovog atoma u molekulu. Ugao obrtanja ravni oscilovanja polarizovane svetlosti naziva se ugao rotacije, α , i proporcionalan je koncentraciji aktivne komponente c , i debljini sloja (l) kroz koju prolazi polarizovana svetlost: $\alpha = [\alpha_0]_\lambda^T lc$. 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 saharoze je 66,550, glukoze 52,560 i fruktoze -91,900.

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Kako je ugao obrtanja ravn 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 $\alpha - \alpha_\infty$ ugao rotacije u trenutku t, proporcionalna trenutnoj koncentraciji saharoze, $[S]$. Na taj način dobija se:

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

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 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 minuti 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 sisanja u polarimetarsku cev, ne treba prosipati, nego ga sačuvati za merenje ugla rotacije posle "beskonačno" dugog vremena.

Obrada rezultata merenja

Tabelarno predstaviti dobijene rezultate ($t, \alpha, \alpha - \alpha_\infty, \ln(\alpha - \alpha_\infty)$). Nacrtati grafik $\ln(\alpha - \alpha_\infty) = f(t)$. 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 treba sačekati 10-15 min, kako bi se rastvor u kivetu 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.

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

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 , α , $\alpha - \alpha_\infty$) i nacrtati grafike $(\alpha - \alpha_\infty) = f(t)$. Analitički odrediti početne brzine za različite početne koncentracije saharoze. Nacrtati grafik $\ln v_0 = f(\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty))$ 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 treba sačekati 10-15 min, kako bi se rastvor u kivetu 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 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 , α , $\alpha - \alpha_\infty$) 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 polovicu 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 (-Ea/R) odrediti energiju aktivacije reakcije inverzije saharoze.

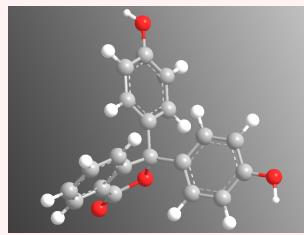
1.3.3 Razlaganje fenolftaleina u alkalnoj sredini

Teorijski deo

Fenolftalein je često korišćen indikator pri kiselo-baznim 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.



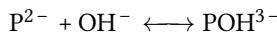
(a) Strukturna formula



(b) Prostorni model

Slika 1.7: Molekul fenolftaleina na pH ispod 8

Fenolftalein je na pH manjem od 8 bezbojan. Na pH između 8 i 10 odlaze dva protona i otvara se laktionski 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 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:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1 [\text{OH}^-]^m [\text{P}^{2-}]^n \quad (1.2)$$

Eksperimentalni uslovi se mogu tako podešiti da je koncentracija fenolftaleina mnogo

manja u odnosu na koncentraciju OH^- , pa se reakcija svodi na reakciju n-tog reda:

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

Praćenjem apsorbancije obojenog oblika POH^{3-} na 550 nm u funkciji vremena moguće je odrediti složenu 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_1 i red reakcije u odnosu na hidroksid. Na slici 1.8 data je slika aparature koja je potrebma za izvođenje ove eksperimentalne vežbe.



Slika 1.8: Aparatura potrebna za izvođenje vežbe

Eksperimentalni deo

Pripremiti bar tri rastvora NaOH u opsegu koncentracija 0,05-0,30 M. Rastvore manjih koncentracija praviti razblaživanjem od najkoncentrovaniјeg 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 promućkati, sipati u kivetu i meriti apsorbanciju. Na

1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

ovaj način se može smatrati da je koncentracija NaOH ostala nepromenjena. Za veće koncentracije 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 izreagovalih molova po litru smeše u vremenu t, a_0 - početna koncentracija estra, b_0 - početna koncentracija baze i k - konstanta brzine.

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

$$\frac{x}{a_0 - x} = ka_0 t$$

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 pretpostavljen 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:

$$\kappa_0 - \kappa = x(\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$

$$\kappa_0 - \kappa_\infty = a_0(\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$

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:

$$\begin{aligned}\frac{x}{a_0 - x} &= ka_0 t \\ \frac{a_0 - x}{x} &= \frac{a_0}{x} - 1 = \frac{1}{ka_0 t} \\ \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_0 - \kappa} - 1 &= \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty - \kappa_0 + \kappa}{\kappa_0 - \kappa} = \frac{1}{ka_0 t} \\ \frac{\kappa - \kappa_\infty}{\kappa_0 - \kappa} &= \frac{1}{ka_0 t} \\ \frac{\kappa_0 - \kappa}{\kappa - \kappa_\infty} &= ka_0 t \\ \frac{\kappa_0 - \kappa}{\kappa - \kappa_\infty} &= ka_0 t\end{aligned}$$

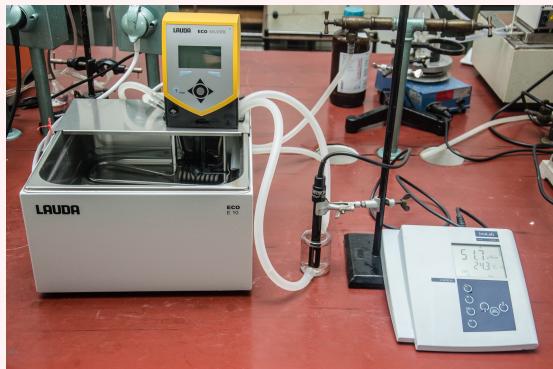
Iz poslednjeg izraza može jednostavno odrediti konstanta brzine.

1) ODREĐIVANJE KONSTANTE BRZINE REAKCIJE BAZNE HIDROLIZE ESTARA

Eksperimentalni deo

Napraviti 100 ml 0,05 M rastvora etil(metil) acetata. Rastvor dobro promučati. 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 čeliju 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 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 jednak 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 ($-\frac{E_a}{R}$) odrediti energiju aktivacije.

2

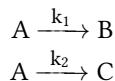
Složene hemijske reakcije

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:



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

$$-\frac{dA}{dt} = k_1A + k_2A$$

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

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

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:

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

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

$$\begin{aligned}\frac{dC}{dt} &= k_2 A \\ \frac{dC}{dt} &= k_2 A_0 e^{-(k_1+k_2)t} \\ C &= \frac{k_2 A_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})\end{aligned}$$

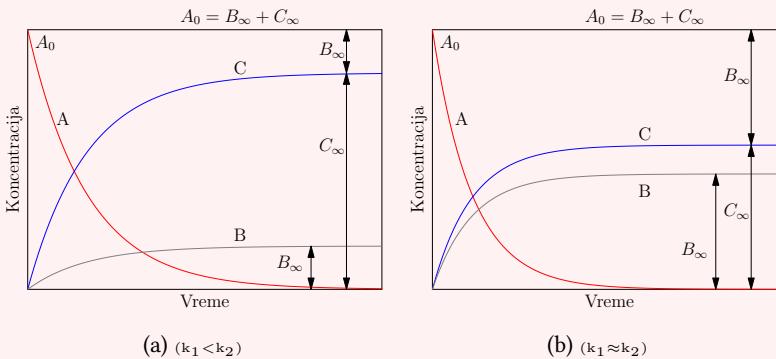
2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

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:

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



Slika 2.1: Zavisnost koncentracija A, B, C od vremena za paralelne reakcije

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.

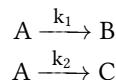
Izraz za poluvreme reakcije u slučaju paralelnih reakcija prvog reda glasi:

$$\begin{aligned}\frac{A_0}{2} &= A_0 e^{-(k_1+k_2)t_{1/2}} \\ \frac{1}{2} &= e^{-(k_1+k_2)t_{1/2}} \\ \ln \frac{1}{2} &= -(k_1 + k_2)t_{1/2}\end{aligned}$$

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

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

Eksperimentalno određivanje konstanti brzine za dati mehanizam:



vrši se korišćenjem jednačine:

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

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

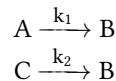
Praćenjem smanjenja koncentracije reaktanta sa vremenom iz nagiba prave može se doći do ukupne konstante brzine. Ako se uzme u obzir da je u svakom trenutku odnos koncentracija produkata jednak odnosu konstanti brzina reakcija u kojima ti produkti nastaju, odnosno:

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

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

2.1.2 Kompetitivne reakcije prvog reda

Kompetitivne reakcije predstavljaju poseban slučaj paralelnih reakcija, 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:

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

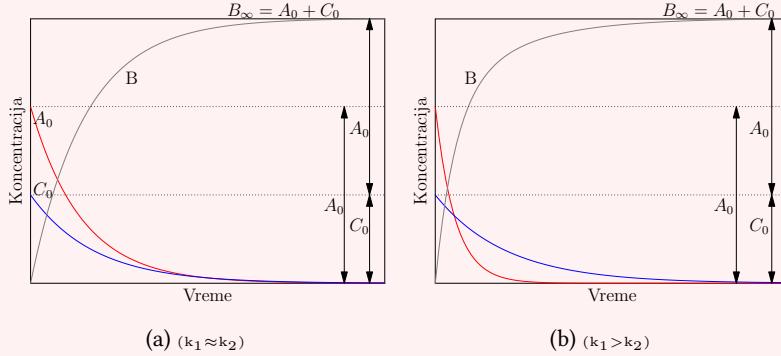
Analogna je zavisnost koncentracije C od vremena:

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

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

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

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



Slika 2.2: Zavisnost koncentracija A, B, C od vremena za kompetitivnu reakciju

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:

$$\begin{aligned} B &= A_0(1 - e^{-k_1 t}) + C_0(1 - e^{-k_2 t}) \\ B &= -A_0 e^{-k_1 t} + A_0 - C_0 e^{-k_2 t} + C_0 \end{aligned}$$

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

$$B_\infty = A_0 + C_0$$

Ukoliko ovu jednačinu oduzmemo predhodne dobiće se:

$$\begin{aligned} B_\infty - B &= A_0 + C_0 + A_0 e^{-k_1 t} - A_0 + C_0 e^{-k_2 t} - C_0 \\ B_\infty - B &= A_0 e^{-k_1 t} + C_0 e^{-k_2 t} \\ \ln(B_\infty - B) &= \ln(A_0 e^{-k_1 t} + C_0 e^{-k_2 t}) \end{aligned}$$

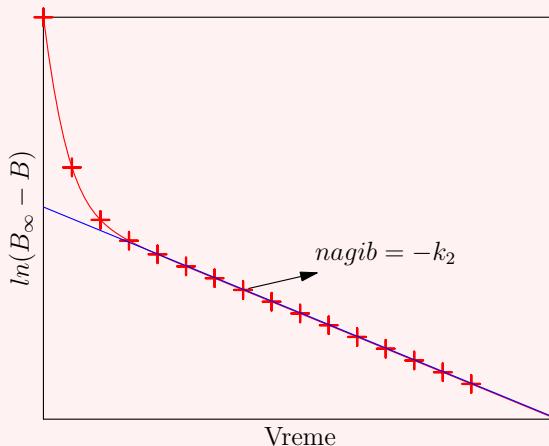
2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Kako je pretpostavljeno da je $k_1 \gg k_2$, nakon nekog vremena reakcija $A \longrightarrow B$ će se završiti i ostaće samo reakcija $A \longrightarrow C$, odnosno u jednačini $\ln(B_\infty - B) = \ln(A_0 e^{-k_1 t} + C_0 e^{-k_2 t})$ će ostati samo drugi član:

$$\ln(B_\infty - B) = \ln(C_0 e^{-k_2 t})$$

$$\ln(B_\infty - B) = \ln C_0 + \ln e^{-k_2 t}$$

$$\ln(B_\infty - B) = \ln C_0 - k_2 t$$



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

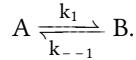
U kompetitivnoj reakciji meri se koncentracija produkta B u funkciji vremena. Nacrtajte grafik $\ln(B_\infty - B)$ u funkciji t (slika 2.3). Iz nagiba linearne delatnosti grafika dobija se konstanta brzine k_2 (konstanta brzine sporije reakcije). Kako je u funkciji od vremena izmerena koncentracija produkta 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:

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

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:

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

$$\Rightarrow X_0 = k_1 A_0$$

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

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Uvođenjem pomenute smene dobija se:

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{X} = - \int_0^t (k_1 + k_{-1}) dt$$
$$\ln \frac{X}{X_0} = -(k_1 + k_{-1})t$$
$$\ln \frac{(k_1 + k_{-1})A - k_{-1}A_0}{k_1A_0} = -(k_1 + k_{-1})t$$
$$\frac{(k_1 + k_{-1})A - k_{-1}A_0}{k_1A_0} = e^{-(k_1+k_{-1})t}$$

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

Brzina nastajanja produkta jednaka je:

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

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:

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

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

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Uvođenjem pomenute smene dobija se:

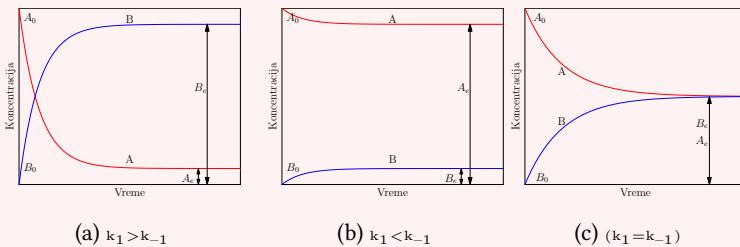
$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{X} = - \int_0^t (k_1 + k_{-1}) dt$$

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

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

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

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



Slika 2.4: Zavisnost koncentracija A i B od vremena za povratnu reakciju

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, 2.4b i 2.4c. Ukoliko je $k_1 > k_{-1}$ onda postoji tačka preseka, ukoliko $k_1 < k_{-1}$ tada se grafici ne sekut. 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 dobije se:

$$-\frac{dA_e}{dt} = \frac{dB_e}{dt} = k_1 A_e - k_{-1} B_e = 0$$

$$k_1 A_e = k_{-1} B_e$$

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

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

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:

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

Kako je:

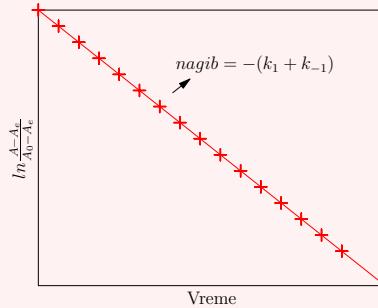
$$\begin{aligned}\frac{k_1}{k_{-1}} &= \frac{A_0 - A_e}{A_e} \\k_{-1}(A_0 - A_e) &= k_1 A_e \\k_{-1}A_0 - k_{-1}A_e &= k_1 A_e \\k_{-1}A_0 &= k_{-1}A_e + k_1 A_e \\k_{-1}A_0 &= (k_{-1} + k_1)A_e\end{aligned}$$

Može se napisati:

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

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

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



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} .

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} :

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

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

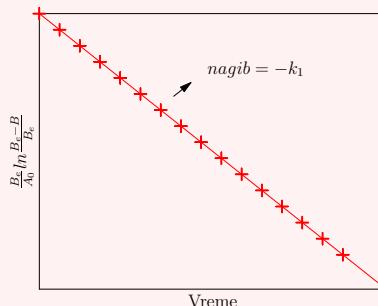
Zamenom dobijenog izraza za k_{-1} u izraz za brzinu nastajanja produkta B dobiće se:

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

Integracijom ovog izraza dobija se¹:

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

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

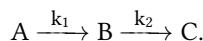


Slika 2.6: Princip određivanja kinetičkih parametara kod povratnih reakcija praćenjem produkta

Prilikom praćenja produkta kod povratne reakcije crta se zavisnost $\frac{B_e}{A_0} \ln \frac{B_e - B}{B_e}$ 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:

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

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

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

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

Ova diferencijalna jednačina rešava se tako što se uvede smena²:

$$\begin{aligned}Y &= Be^{k_2 t} \\ \frac{dY}{dt} &= \frac{dB}{dt} e^{k_2 t} + B k_2 e^{k_2 t} \\ \frac{dY}{dt} e^{-k_2 t} &= \left(\frac{dB}{dt} e^{k_2 t} + B k_2 e^{k_2 t} \right) e^{-k_2 t} \\ \frac{dY}{dt} e^{-k_2 t} &= \frac{dB}{dt} + B k_2 \\ \frac{dY}{dt} e^{-k_2 t} &= k_1 A_0 e^{-k_1 t} \\ \frac{dY}{dt} e^{-k_2 t} e^{k_2 t} &= k_1 A_0 e^{-k_1 t} e^{k_2 t} \\ \frac{dY}{dt} &= k_1 A_0 e^{(k_2 - k_1)t} \\ dY &= k_1 A_0 e^{(k_2 - k_1)t} dt \\ \int_{Y_0}^Y dY &= \int_0^t k_1 A_0 e^{(k_2 - k_1)t} dt \\ \int_{Y_0}^Y dY &= \int_0^t k_1 A_0 e^{(k_2 - k_1)t} dt \cdot \frac{k_2 - k_1}{k_2 - k_1} \\ \int_{Y_0}^Y dY &= \int_0^t \frac{1}{k_2 - k_1} k_1 A_0 e^{(k_2 - k_1)t} d((k_2 - k_1)t)\end{aligned}$$

²(f(x)g(x))' = f'(x)g(x) + f(x)g'(x)

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:

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

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

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

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 tako što

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

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

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

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

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

$$\frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \underbrace{(-k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}})}_{=0} = 0$$

$$-k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}} = 0$$

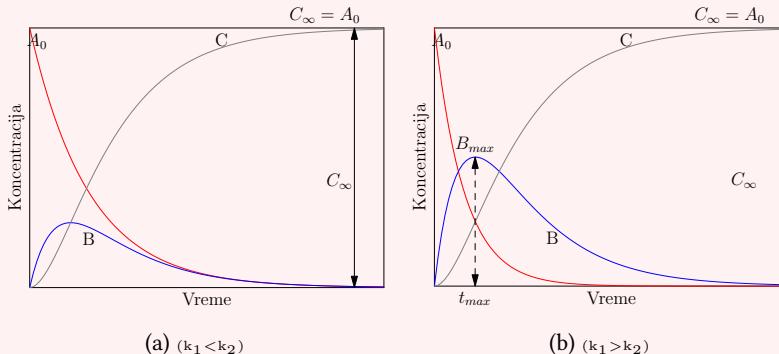
$$k_1 e^{-k_1 t_{\max}} = k_2 e^{-k_2 t_{\max}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-k_2 t_{\max}}}{e^{-k_1 t_{\max}}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{k_1 t_{\max} - k_2 t_{\max}} = e^{(k_1 - k_2)t_{\max}}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = (k_1 - k_2)t_{\max}$$

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2}$$



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

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

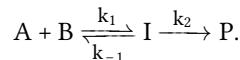
Zamenom izraza za vreme u izraz za koncentraciju intermedijera dobiće se maksimalna koncentracija intermedijera:

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

Grafički prikaz zavisnosti koncentracija reaktanta, intermedijera i produkta od vremena u konsekutivnoj 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:

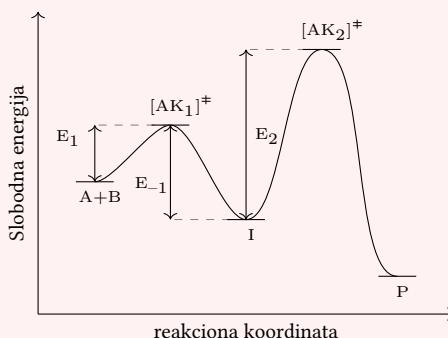


Ukoliko je $k_1, k_{-1} \gg k_2$, tada se u prvom stupnju formira intermedijer I koji se znatno sporije troši nego što nastaje, te se tada uspostavlja stanje predravnoteže. Intermedijer koji pokazuje ovakvo ponašanje naziva se Arenijusov intermedijer. Izraz za brzinu reakcije glasi:

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

Za stupanj predravnoteže može se napisati konstanta ravnoteže:

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



Slika 2.8: Energetski dijagram za Arenijusov intermedijer

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:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} &= 0 = k_1[A][B] - k_{-1}[I] - k_2[I] \\ k_1[A][B] &= (k_{-1} + k_2)[I] \\ [I] &= \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2} \end{aligned}$$

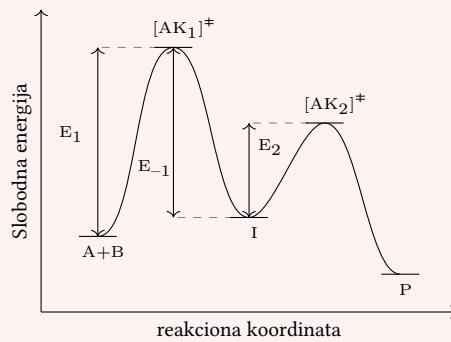
Zamenom jednačine 2 u jednačinu 2. dobija se izraz za brzinu hemijske reakcije:

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

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 zanemariti i izraz za brzinu dobija oblik:

$$\begin{aligned} v &= k_2 \frac{k_1[A][B]}{k_2} \\ v &= k_1[A][B] \end{aligned}$$

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE



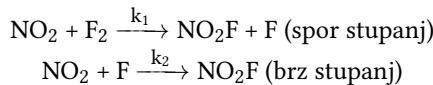
Slika 2.9: Energetski dijagram za Vant Hofov intermedijer

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:

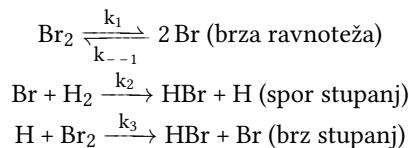


Kako glasi izraz za brzinu reakcije?

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 prepostaviti sledeći stupnjevi:



Izvesti izraz za brzinu reakcije, na osnovu prikazanog mehanizma. Napomena: Ukoliko se ulazni intermedijer, koji nastaje u maloj količini u energetski zahtevnoj reakciji inicijacije, regeneriše u nekom od narednih koraka, dopinos reakcije inicijacije ukupnoj stehiometriji se ne uzima u obzir. 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 izazu za brzinu pojavljuje se koncentracija $[\text{Br}]$. Ta vrsta je intermedijer u reakciji i njegova koncentracija ne sme da ostane u izazu 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 identifikovati da

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

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

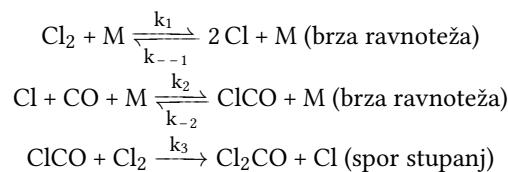
$$\begin{aligned}\frac{k_1}{k_{-1}} &= \frac{[Br]^2}{[Br_2]} \\ [Br]^2 &= \frac{k_1}{k_{-1}} [Br_2] \\ [Br] &= \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [Br_2]}\end{aligned}$$

Zamenom ovog izraza u izraz za brzinu dobiće se:

$$v = -\frac{dH_2}{dt} = k_2 [Br][H_2] = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [Br_2][H_2]}$$

Ukupan red ove reakcije je $\frac{3}{2}$: 1 u odnosu na $[H_2]$ i $\frac{1}{2}$ u odnosu na $[Br_2]$.

PRIMER 3. Izvesti izraz za brzinu reakcije građenja fozgena iz Cl_2 i CO ($Cl_2 + CO \rightleftharpoons Cl_2CO$), 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:

$$v = \frac{dCl_2CO}{dt} = k_3 [ClCO][Cl_2]$$

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 stupnjem prethode brze ravnoteže, intermedijer je Arenijusovog tipa. Iz

izraza za konstante ravnoteža može se doći do koncentracije 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:

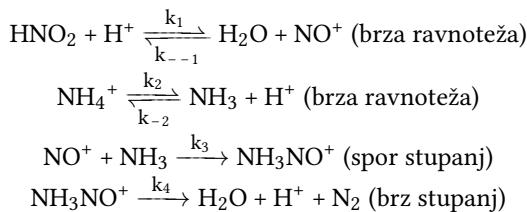
$$\frac{d[\text{Cl}_2\text{CO}]}{dt} = k_3[\text{ClCO}][\text{Cl}_2] = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} [\text{Cl}][\text{CO}][\text{Cl}_2]$$

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

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

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

PRIMER 4. U kiseloj 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:

$$v = \frac{dN_2}{dt} = k_4[NH_3NO^+]$$

NH_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.

$$\frac{d[NH_3NO^+]}{dt} = k_3[NO^+][NH_3] - k_4[NH_3NO^+] = 0$$

$$k_4[NH_3NO^+] = k_3[NO^+][NH_3]$$

$$v = \frac{dN_2}{dt} = k_4[NH_3NO^+] = k_3[NO^+][NH_3]$$

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:

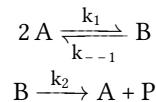
$$v = \frac{dN_2}{dt} = k_3[NO^+][NH_3] = k_3 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[HNO_2][H^+]}{[H_2O]} \frac{k_2}{k_{-2}} \frac{[NH_4^+]}{[H^+]}$$

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

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

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

PRIMER 5. Razmotrimo sledeći mehanizam:



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

Rešenje:

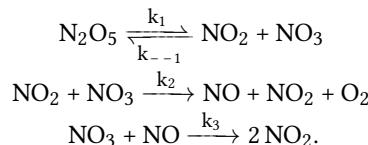
- Ukupna reakcija će biti: $A \longrightarrow P$.
- Ako je intermedijer B veoma reaktivan, to znači da on brzo nestaje iz sistema i može se primeniti uslov stacionarnosti.

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A]^2 - k_{-1}[B] - k_2[B] = 0 \\ k_1[A]^2 &= (k_{-1} + k_2)[B] \\ [B] &= \frac{k_1[A]^2}{k_{-1} + k_2} \\ v &= \frac{dP}{dt} = k_2[B] = k_2 \frac{k_1[A]^2}{k_{-1} + k_2} \end{aligned}$$

Konačni izraz za brzinu glasiće: $k_2 \frac{k_1[A]^2}{k_{-1} + k_2}$. Ovo se može ukupno napisati kao $k[A]$ gde je $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$

- Ukupni red reakcije će biti dva.

PRIMER 6. Ako se reakcija: $2 \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ odvija po sledećem mehanizmu:



2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

Primenjujući aproksimaciju stacionarnog stanja, izvesti izraz za brzinu reakcije.

Napomena: Itermedijeri iz inicijalnog stupnja se ne regenerišu u narednim stupnjevima pa se njihov doprinos ukupnoj stechiometriji iz prvog stupnja ne zanemaruje.

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 $NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$ brzina je data izrazom: $v = k[NO_2]^2$.

Od sledeća tri predložena mehanizma:

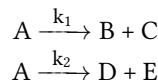
- $NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$
- $NO_2 + CO \longrightarrow NO_3 + C$
 $NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$
- $2 NO_2 \longrightarrow NO_3 + NO$
 $NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$

dva nisu tačna. Objasnite koja su to dva mehanizma.

Rešenje:

- $NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$ Brzina će glasiti $v = k[NO_2][CO]$ - Ne dobija se tačan izraz za brzinu.
- $NO_2 + CO \longrightarrow NO_3 + C$
 $NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$ Ukupna jednačina će biti: $2 CO \longrightarrow C + CO_2$
- Ne dobija se tačna ukupna jednačina.
- $2 NO_2 \longrightarrow NO_3 + NO$
 $NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$ Ukupna jednačina će biti: $NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$, izraz za brzinu $v = k[NO_2]^2$. 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 $A_0 = 6,5 \times 10^{-5} M$.

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

$$A = A_0 - B - D$$

$$A = 6,5 \times 10^{-5} - 0,31 \times 10^{-5} - 0,21 \times 10^{-5}$$

$$A = 5,98 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\ln \frac{5,98 \times 10^{-5}}{6,5 \times 10^{-5}} = -(k_1 + k_2)0,5$$

$$0,083 = (k_1 + k_2)0,5$$

$$k_1 + k_2 = 0,167 \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 1,48$$

$$k_1 = 0,100 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,067 \text{ min}^{-1}$$

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: $\text{HBr} + \text{HOBr} \longrightarrow 2 \text{HOBr}$
- (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
- b) smanjenje koncentracije NO

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

- c) povećanje koncentracije NO_2
- d) smanjenje koncentracije NO_3 .

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 brizine 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 $k_{-1}=0,001 \text{ min}^{-1}$?

Rešenje: 81 min

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

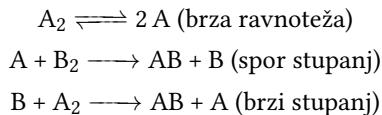
9. Ako je u nekoj konsekutivnoj reakciji $A \longrightarrow B \longrightarrow C$ početna koncentracija reaktanta A iznosila 1 M, a nakon nekog vremena izmereno da je koncentracija reaktanta 0,01 M dok je koncentracija produkta C=0,5 M. Kolika je koncentracija intermedijerne vrste B u tom trenutku?

Rešenje: $B=0,49 \text{ M}$

10. Ako u nekoj konsekutivnoj 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: $B=0,414 \text{ M}$

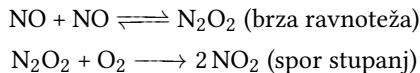
11. Kinetička ispitivanja reakcije $A_2 + B_2 \longrightarrow 2 AB$ su pokazala da se ona odvija po sledećem mehanizmu:



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 $2 \text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$ odvija po sledećem mehanizmu:

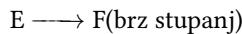


2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

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

Rešenje: $v = 2k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [NO]^2 [O_2]$, $n_{NO} = 2$

13. Ako se neka reakcija odvija po sledećem mehanizmu:



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

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

(b) $v = k[A][C]^2$

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

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

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

Rešenje: e

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

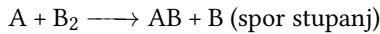
(c) da povratna reakcija teče mnogo sporije od direktnе reakcije $k_1 \gg k_{-1}$

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

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

Rešenje: a

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



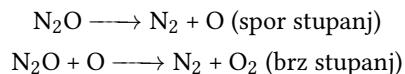
Koji je red ove reakcije u odnosu na reaktant $[B_2]$? Koliki je ukupni red ove reakcije?

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

18. Reakcija $2 NO_2 + O_3 \longrightarrow N_2O_5 + O_2$ podleže izrazu za brzinu: $v = k_{\exp}[NO_2][O_3]$. 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)
- (d) $NO_2 + NO_2 \longrightarrow N_2O_2 + O_2$ (spor)
 $N_2O_2 + O_3 \longrightarrow N_2O_5$ (brz)
- (e) Nijedan od navedenih mehanizama nije moguć.

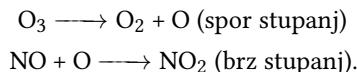
Rešenje: c

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

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?
- (a) $\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl}^-$ (spor)
 $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{HCl} + \text{HS}^-$ (brz)
 $\text{Cl}^+ + \text{HS}^- \longrightarrow \text{HCl} + \text{S}$ (brz)
- (b) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^+ + \text{HS}^-$ (spor)
 $\text{Cl}^+ + \text{HS}^- \longrightarrow \text{HCl} + \text{S}$ (brz)
- (c) $\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl} + \text{Cl}$ (brz)
 $\text{Cl} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{HCl} + \text{HS}$ (brz)
 $\text{Cl} + \text{HS} \longrightarrow \text{HCl} + \text{S}$ (spor)
- (d) Svi mehanizmi su prihvatljivi.
- (e) Nijedan od ovih mehanizma nije prihvatljiv.

Rešenje: b

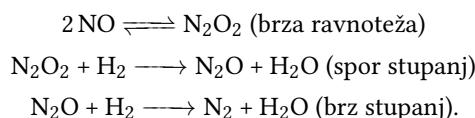
20. Azot monoksid reaguje sa ozonom dajući azot dioksid i kiseonik. Razmatrajući reakcioni mehanizam ove reakcije:



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:

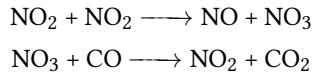


Odredite koji od sledećih izraza za brzinu reakcije odgovara navedenom mehanizmu?

- (a) $v = k[NO]^2[H_2]^2$
- (b) $v = k[NO][H_2]$
- (c) $v = k[H_2]^2[N_2]$
- (d) $v = k[NO]^2[H_2]$
- (e) $v = k[NO]^2$

Rešenje: d

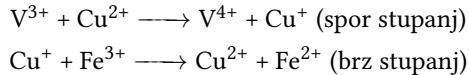
22. Razmatrajući sledeći reakcioni mehanizam:



napišite kako glasi ukupna reakcija?

Rešenje: $NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$

23. Razmatrajući sledeći reakcioni mehanizam:



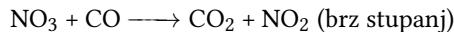
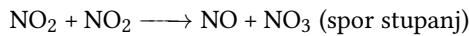
Reakcioni intermedijer je:

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

Rešenje: a

24. Razmatrajući sledeći reakcioni mehanizam:

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE



Koja od sledećih promena najviše utiče na smanjenje brzine reakcije:

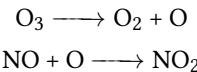
- (a) smanjenje [CO]
- (b) porast [NO]
- (c) smanjenje [NO₂]
- (d) smanjenje [NO₃]

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

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: $k=3,6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

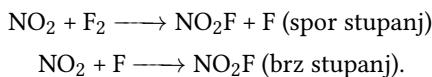
Rešenje: d

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_0 je $2,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ na 25°C . Koliko iznosi ravnotežna konstanta te reakcije na 25°C ?

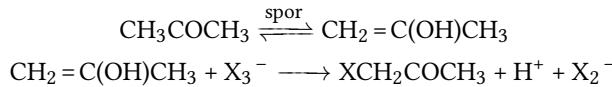
Rešenje: 0,350

2.4 Laboratorijske vežbe

2.4.1 Halogenizacija acetona

Teorijski deo

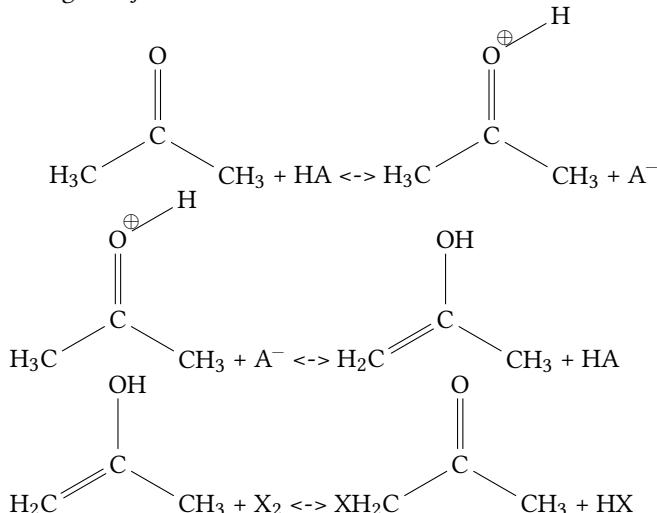
Reakcija halogenacije acetona se odvija po sledećem mehanizmu:



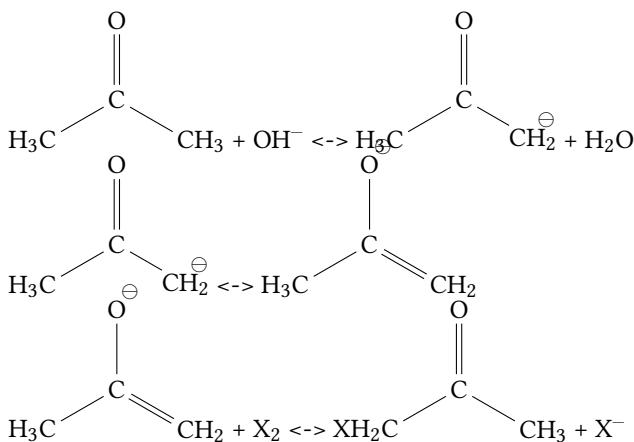
Prvi stupanj odgovara enolizaciji acetona koja se odvija sporo sa ravnotežom jako pomerenom u levo, ka formiranju acetona. U drugom stupnju dolazi do brze halogenacije. Poznato je da je halogenacija acetona u vodenim rastvorima prvog reda u odnosu na keton i nultog reda u odnosu na halogen. Pored toga, 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:



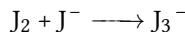
Katalitičko dejstvo, pored konjugovanog kiselo baznog para rastvarača (H_3O^+ i OH^- u vodi) pokazuju i sve druge, u sistemu prisutne, kiseline i baze. U puferском rastvoru konjugovanog para HA i A^- eksperimentalno određena konstanta je suma svih pojedinačnih doprinosa:

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

gde k_0 predstavlja konstantu brzine u čistom rastvaraču. Za enolizaciju acetona u fosfatnom puferu oko 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 apsorbancije na 353 nm. Na ovoj talasnoj dužini je karakteristični apsorpcioni maksimum trijodidnih jona, J_3^- . Rastvor trijodidnih jona se dobija mešanjem molekulskog joda sa hiljadu puta većom količinom KJ:



Ravnoteža u ovoj reakciji je pomerena 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 na aceton. Eksperiment se može dodatno pojednostaviti uzimanjem acetona u velikom višku u odnosu

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

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 $\epsilon_{J_3^-}$ molarni apsorpcioni koeficijent ($24\,500\,M^{-1}\,cm^{-1}$) 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 TRI-JODID

Eksperimentalni deo

Potrebni rastvor:

1. 0,2 M NaCl
2. fosfatni pufer (0,05 M NaH₂PO₄ i 0,05 M Na₂HPO₄)

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

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

Exp	V _{pufer} / ml	V _{aceton} / ml	V _{trijodid} / ml	V _{NaCl} / 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

3. 0,68 M aceton u puferu

4. 2×10^{-4} M J₂ u 0,2 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 linearнog 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

Potrebni rastvori:

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

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

Exp	V _{pufer} / ml	V _{aceton} / ml	V _{trijodid} / ml	V _{NaCl} / 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

1. 0,2 M NaCl
2. fosfatni pufer (0,05 M NaH₂PO₄ i 0,05 M Na₂HPO₄)
3. 0,68 M aceton u puferu
4. 2×10^{-4} M J₂ 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. Očitanja 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 apsorbaniciju u funkciji vremena i nacrtati grafike $A = f(t)$. Iz linearнog 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 $k_0 + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]$

Eksperimentalni deo

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

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

Exp	V _{pufer} / ml	V _{aceton} / ml	V _{trijodid} / ml	V _{NaCl} / 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

1. 0,2 M NaCl
2. fosfatni pufer (0,05 M NaH₂PO₄ i 0,05 M Na₂HPO₄)
3. 0,68 M aceton u puferu
4. 2×10^{-4} M J₂ 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 apsorbaniciju u funkciji vremena i nacrtati grafike $A = f(t)$. Odrediti nagibe dobijenih pravih i izračunati brzine reakcije. Izračunati k_{exp} . Nacrtati grafik zavisnosti k_{exp} od koncentracije acetona i iz nagiba i odsečka odrediti $k_{H_2PO_4^-}$ i $k_0 + k_{OH^-}[OH^-]$. Prilikom izračunavanja koncen-

2. SLOŽENE HEMIJSKE REAKCIJE

tracije 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:

$$v = k_{\exp} [\text{NaN}_3]^p [\text{J}_3^-]^q [\text{CS}_2]^r$$

U prisustvu skroba 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:

$$v = -\frac{\Delta \text{J}_3^-}{\Delta t} = -\frac{[\text{J}_3^-]_0}{t}$$

gde je $[\text{J}_3^-]_0$ 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 zasićen 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 nepromjenjenim 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. Dobijene 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 monomolekulska intermedijer.

2.4.3 Razlaganje malahitno-zelenog u baznoj sredini

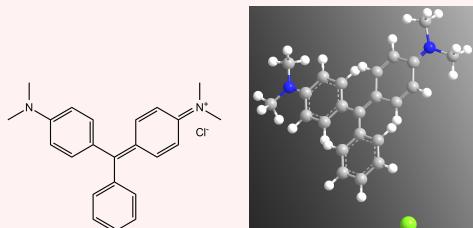
Teorijski uvod

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.



(a) Strukturalna formula (b) Prostorni model

Slika 2.12: Molekul malahitno-zelenog

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 $[\text{OH}^-] \gg [M]$, 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 apsorbancije. Sva dalja merenja raditi na talasnoj dužini maksimuma apsorbancije. 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

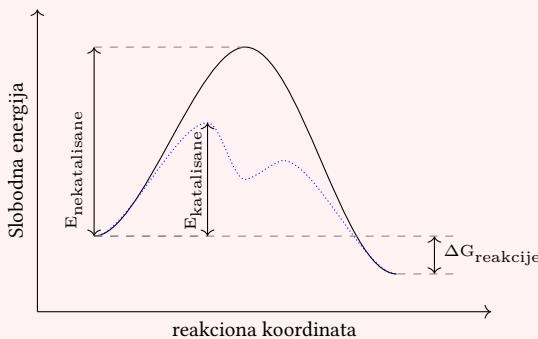
Za svaki od eksperimenata tabelarno predstaviti dobijene rezultate (t , A , $\ln A$) i nacrtati grafike $\ln A = f(t)$. Integralnom metodom odrediti k_{exp} za različite koncentracije NaOH. Nacrtati grafik $k_{\text{exp}} = f[\text{OH}^-]$ i iz nagiba i odsečka prave odrediti k_0 i k_{OH^-} .

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 drugaćiji 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 podrazumeva da su reaktanti i katalizator u istom agregatnom stanju, dok je kod heterogene katalize katalizator drugog agregatnog stanja u odnosu na reaktante.



Slika 3.1: Energetski dijagram nekatalisane i katalisane reakcije

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

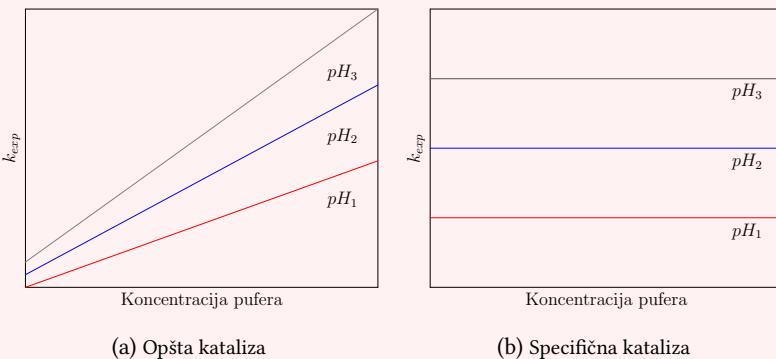
3.2 Kataliza kiselinama ili bazama

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 jon. Opšta kataliza

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

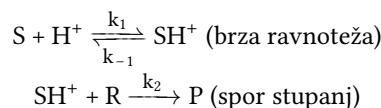
3. HOMOGENA KATALIZA

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 zavisiti 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 konstantu brzine.



Slika 3.2: Zavisnost konstante brzine od koncentracije pufera

I slučaj



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

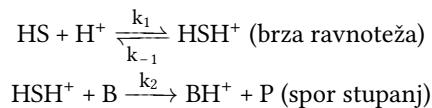
$$\begin{aligned} v &= k_2[SH^+][R] \\ K &= \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[SH^+]}{[S][H^+]} \Rightarrow \\ [SH^+] &= \frac{k_1}{k_{-1}} [S][H^+] \end{aligned}$$

3. HOMOGENA KATALIZA

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

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

II slučaj



Brzina će biti jednaka:

$$\begin{aligned} v &= k_2[HSH^+][B] \\ K &= \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[HSH^+]}{[HS][H^+]} \Rightarrow \\ [HSH^+] &= \frac{k_1}{k_{-1}} [HS][H^+] \\ v &= k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [HS][H^+][B] \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} v &= k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [HS][H^+][B] \\ v &= k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [HS]K_a[BH^+] \end{aligned}$$

odnosno,

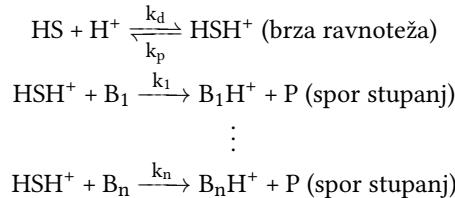
$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} K_a [HS][BH^+]$$

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

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

3. HOMOGENA KATALIZA

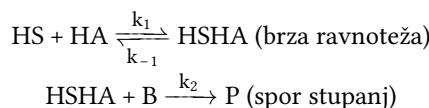
Ukoliko u sistemu postoji veći broj baza i konjugovanih kiselina, mehanizam će glasiti:



Izraz za brzinu glasiće:

$$\begin{aligned}
 v &= k_1[\text{HSH}^+][\text{B}_1] + \cdots + k_n[\text{HSH}^+][\text{B}_n] \\
 K &= \frac{k_d}{k_p} = \frac{[\text{HSH}^+]}{[\text{HS}][\text{H}^+]} \Rightarrow \\
 [\text{HSH}^+] &= \frac{k_d}{k_p} [\text{HS}][\text{H}^+] \\
 v &= k_1 \frac{k_d}{k_p} [\text{HS}][\text{H}^+][\text{B}_1] + \cdots + k_n \frac{k_d}{k_p} [\text{HS}][\text{H}^+][\text{B}_n] \\
 v &= \sum k_i \frac{k_d}{k_p} [\text{HS}][\text{H}^+][\text{B}_i] \\
 \boxed{v = \frac{k_d}{k_p} [\text{HS}][\text{H}^+] \sum k_i [\text{B}_i]}
 \end{aligned}$$

III slučaj



Vezivanje vodoničnom vezom supstrata za kiselinu predstavlja brzu ravnotežu, a nakon

3. HOMOGENA KATALIZA

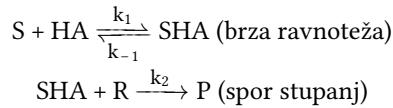
toga se nastavlja spor stupanj prenosa protona. Izraz za brzinu glasiće:

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

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

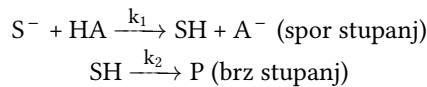


Vezivanje vodoničnom vezom supstrata za kiselinu predstavlja brzu ravnotežu, a nakon toga se nastavlja spor stupanj koji ne uključuje transfer protona. Izraz za brzinu glasiće:

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

V slučaj

3. HOMOGENA KATALIZA

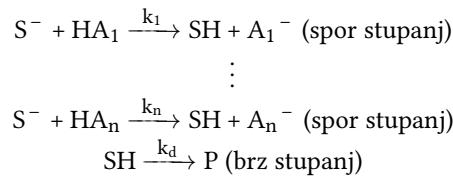


Reakcija anjona sa kiselinom koja daje intermedijer koji se vrlo brzo pretvara u produkt.

Izraz za brzinu glasiće:

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

Za veći broj prisutnih kiselina,

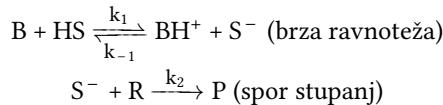


brzina će glasiti:

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

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

VI slučaj



Jonizacija supstrata je brza ravnoteža i potom spora reakcija nastalog anjona sa nekim reaktantom. Izraz za brzinu će glasiti:

$$\begin{aligned} v &= k_2 [S^-][R] \\ K &= \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[BH^+][S^-]}{[B][HS]} \Rightarrow \\ [S^-] &= \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[B][HS]}{[BH^+]} \\ v &= k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[B][HS][R]}{[BH^+]} \end{aligned}$$

3. HOMOGENA KATALIZA

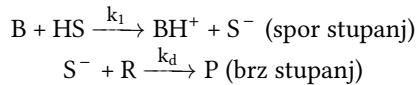
Brzina procesa zavisiće od odnosa $\frac{[B]}{[BH^+]}$, ali kako je $\frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{[OH^-]}{K_b}$, dobija se izraz:³

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

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

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

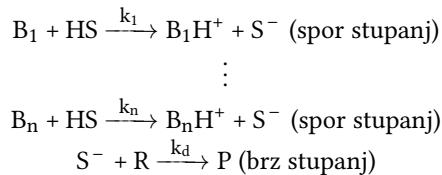
VII slučaj



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

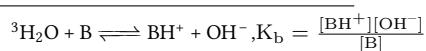


izraz za brzinu glasiće:

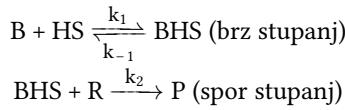
$$v = k_1[B_1][HS] + \dots + k_n[B_n][HS]$$

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

VIII slučaj



3. HOMOGENA KATALIZA

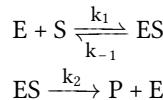


Brza ravnoteža koja uključuje formiranje kompleksa između baze i supstrata praćena je sporom reakcijom kompleksa sa drugim reaktantom. Izraz za brzinu glasiće:

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \frac{d[ES]}{dt} &= 0 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \\ [ES] &= \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} \\ [ES] &= \frac{k_1([E_{tot}] - [ES])[S]}{k_{-1} + k_2} \end{aligned}$$

3. HOMOGENA KATALIZA

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

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

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

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

Brzina procesa je:

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

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

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

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

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

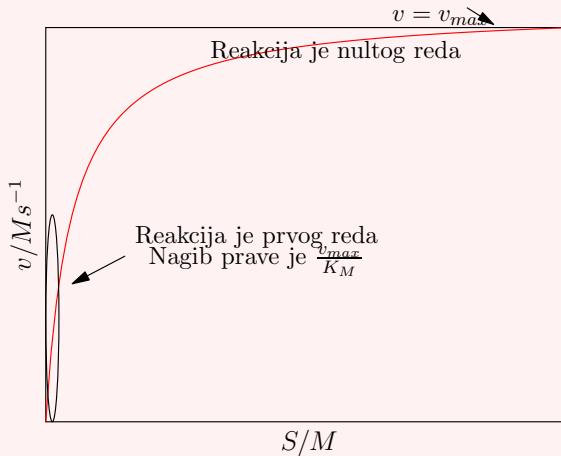
K_M se naziva Mihaelisova konstanta. Kada je $[S] \ll K_M$ dobiće se

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

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.



Slika 3.3: Zavisnost brzine enzimski katalisane reakcije od koncentracije supstrata

Ako se jednačina napiše u drugom obliku:

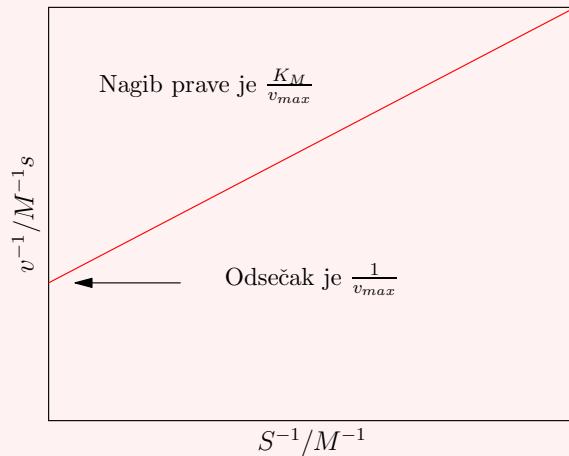
$$v = \frac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]}$$

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

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

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 Lajniver-Burkov dijagram.

3. HOMOGENA KATALIZA



Slika 3.4: Lajniver-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 .

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

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

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

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 transformacijim daju proekte;

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;

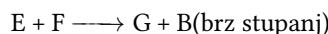
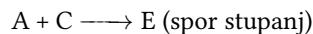
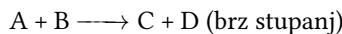
Kataliticki otrov supstanca koje, reagujući sa katalizatorom, smanjuje njegovu katalitičku aktivnost.

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?

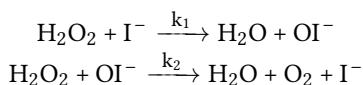


3. HOMOGENA KATALIZA

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 nepromjenjena.

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

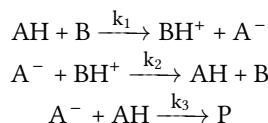


Kako glasi ukupna reakcija? $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

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

3. HOMOGENA KATALIZA

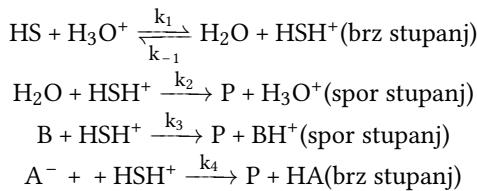
Ukupna brzina po komponenti A^- data je kao algebarski zbir brzina u svim stupnjevima. U stacionarnom stanju je:

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

Zamenom u izraz za brzinu nastajanja proizvoda dobija se:

$$\begin{aligned}\frac{d[P]}{dt} &= k_3[A^-][AH] = k_3[AH]\frac{k_1[AH][B]}{k_2[BH^+] + k_3[AH]} \\ \frac{d[P]}{dt} &= \frac{k_1k_3[AH]^2[B]}{k_2[BH^+] + k_3[AH]}\end{aligned}$$

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

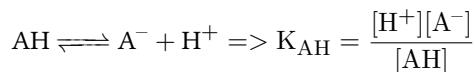
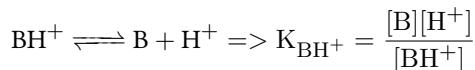
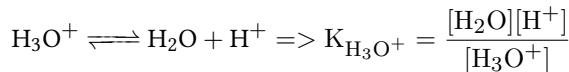


Rešenje: Pošto se u prvom stupnju uspostavlja brza ravnoteža, ravnotežna koncentracija kompleksa je $[HSH^+] = \frac{k_1}{k_{-1}}[HS][H^+]$. Ukupna brzina nastajanja proizvoda P je:

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

3. HOMOGENA KATALIZA

Kako važe sledeće relacije:



Zamenom se dobija:

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

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

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 dimenzijsne molekula enzima mnogo veće od dimenzijsne molekula supstrata
4. koncentracija nagrađenog kompleksa je uvek veća od koncentracije substrata

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 $1/v = f(1/S)$

3. HOMOGENA KATALIZA

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. Enzimska 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 $k=4,7 \times 10^{-2} [\text{H}^+]$. Ako je supstanca ratvorena u $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ rastvoru kiseline HA, ukupna konstanta brzine biće $3,5 \times 10^{-5}$. Kolika je konstanta disocijacije kiseline HA?

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

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

Trenutna koncentracija vodoničnih jona može se odrediti iz konstante brzine:

$$k = 4,7 \times 10^{-2} [\text{H}^+]$$

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

Odavde 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 toplice reakcije
- (d) smanjenja toplice reakcije

Rešenje: b

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

- (a) toplice reakcije
- (b) aktivacione energije

3. HOMOGENA KATALIZA

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

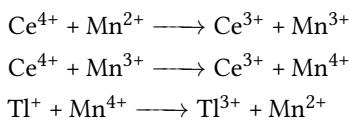
Rešenje: b

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

3. HOMOGENA KATALIZA

- (d) opada energija aktivacije
- (e) raste ΔH reakcije

Rešenje: c

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 drugaćim 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 sirčetne kiseline koja ima konstantu disocijacije $K_{mh}=1,4 \times 10^{-3}$, u reakciji upotrebi ista koncentracija trihlor sirčetne kiseline koja ima kostantu disocijacije $K_{th}=2 \times 10^{-1}$?

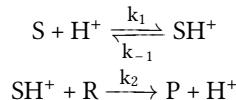
Rešenje: Poveća se 12 puta

3. HOMOGENA KATALIZA

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.

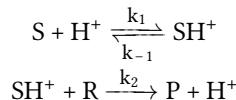
Rešenje: a

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 datoј reakciji formira Arenijusov intermedijer.

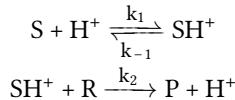


3. HOMOGENA KATALIZA

Izvesti izraz za ukupnu brzinu procesa.

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

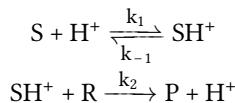
15. Napisati uslove u kojima se u datoј reakciji formira VantHofov intermedijer.



Izvesti izraz za ukupnu brzinu procesa.

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

16. Reakcija se odigrava uz formiranje VantHofovog intermedijera

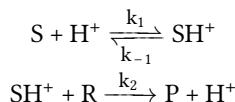


(a) Izvesti izraz za ukupnu brzinu procesa. Rešenje: $v = k_1 [S][H^+]$

(b) Kog reda je data reakcija? Rešenje: drugog

(c) Da li se na k_{exp} može primeniti Arenijusova jednačina? Rešenje: može

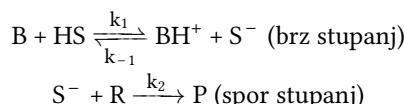
17. Za reakciju koja se odigrava po složenom mehanizmu:



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

Rešenje: Arenijusov tip

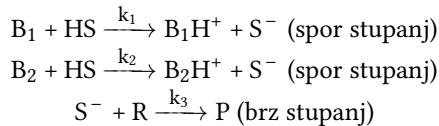
18. Napisati izraz za brzinu sledeće bazno katalisane reakcije:



3. HOMOGENA KATALIZA

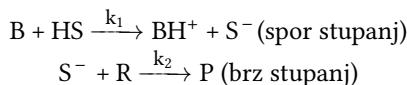
Rešenje: $v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} K_b} [HS][OH^-][R]$

19. Napisati izraz za brzinu sledeće bazno katalisane reakcije:



Rešenje: $v = k_1[HS][B_1] + k_2[HS][B_2]$

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 $v = k_1[HS][B]$

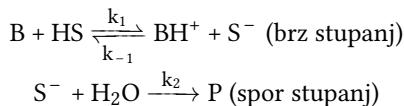
21. Ako je poznato da se brzina neke kiselo katalisane reakcije može prikazati sledećim izrazom:

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

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

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

22. Pretpostavljajući da je mehanizam bazno katalisane reakcije



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

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

3. HOMOGENA KATALIZA

23. Brzina prenosa protona u reakciji $\text{HX} + \text{Y} \rightleftharpoons \text{X} + \text{HY}$, zavisiće 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: $v = k_2[E_{\text{tot}}] = v_{\text{max}}$

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

3. HOMOGENA KATALIZA

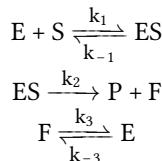
Rešenje: b

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 nereaktivni oblik, S substrat, P produkt, i C kompleks enzim-substrat. Koristeći aproksimaciju stacionarnog stanja, izvesti izraz za brzinu reakcije, predstavljene datim mehanizmom.

Rešenje: $v = k_1 [S][E]$

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

Rešenje: $v = 0,9v_{\text{max}}$

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

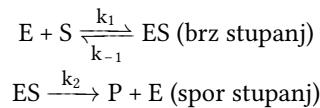
Rešenje: $K_M \ll [S]$

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

Rešenje: $K_M \gg [S]$

3. HOMOGENA KATALIZA

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

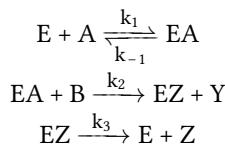
Rešenje: b

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:



3. HOMOGENA KATALIZA

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

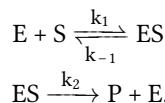
Rešenje: $v = k_1[A][E]$

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:

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

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

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

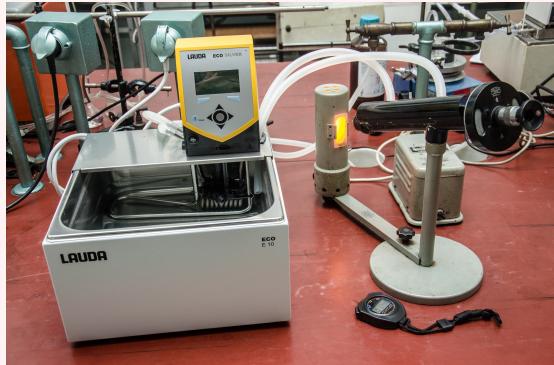
Iz jednačine se vidi da, ako se $\frac{1}{v}$ u funkciji $\frac{1}{[S]}$ dobiće se prava sa odsečkom $\frac{1}{v_{\max}}$ i nagibom $\frac{K_M}{v_{\max}}$. U ovoj vežbi biće ispitivana reakcija enzimskog razlaganja saharoze koja se može predstaviti opisanim Mihaelis-Mentenovim mehanizmom. Promena koncentracije saharoze sa vremenom se može pratiti na osnovu promene ugla obrtanja ravni polarizovane svetlosti jer su saharoze 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: $\alpha = [\alpha_0]_{\lambda}^T lc$. 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

3. HOMOGENA KATALIZA

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 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, $[S]$. 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

Eksperimentalni deo

Potrebni rastvori:

1. 1 M saharozna rastvor
2. rastvor enzima (10 mg enzima u 10 ml vode)

3. HOMOGENA KATALIZA

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

Exp	V _{pufer} / ml	V _{saharoza} / ml	V _{voda} / 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 puferskog rastvora, saharoze i enzima za pravljenje reakcionih smeša

Exp	V _{pufer} / ml	V _{saharoza} / ml	V _{enzim} / 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

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 najkoncentrovaniјeg 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

Izračunati koncentraciju saharoze u funkciji vremena za sve početne koncentracije. Rezultate predstaviti tabelarno (t, α, c). Za sve ispitivane rastvore nacrtati grafike $c =$

3. HOMOGENA KATALIZA

$f(t)$ 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.

3. HOMOGENA KATALIZA

4

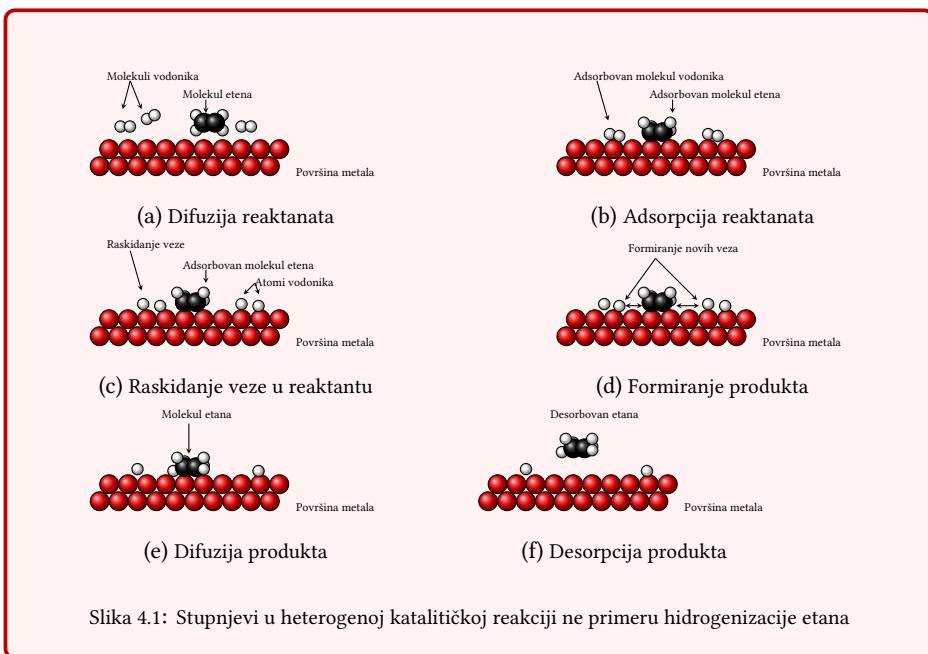
Heterogena kataliza

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

4. HETEROGENA KATALIZA



Slika 4.1: Stupnjevi u heterogenoj katalitičkoj reakciji ne primeru hidrogenizacije etana

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 vezivanja molekula neke supstance na aktivni centar neke čvrstu površinu. Supstanca koja se adsorbuje naziva se adsorbent, 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:

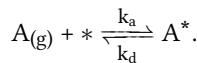
- fizisorpcija – između molekula adsorbenta i adsorbata deluju interakcije dugog dometa, odnosno slabe van der Valsove sile, to je brz, reverzibilan proces, sa jako malom aktivacionom barijerom, postoji mogućnost za formiranje više slojeva adsorbovanih molekula, entalpija adsorpcije je reda veličine 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 samo monosloj adsorbovanih molekula, entalpija adsorpcije je reda veličine 200 kJ mol^{-1} .

4. HETEROGENA KATALIZA

Jednačina koja opisuje adsorpciju naziva se adsorpciona izoterma. To je funkcionalna zavisnost količine adsorbovanog gasa u funkciji pritiska gase 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 prepostavke:

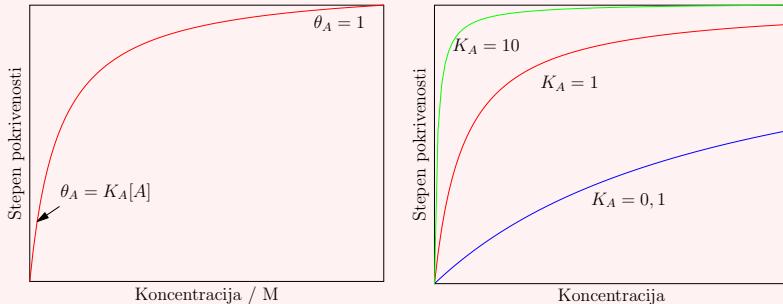
1. jedan aktivni centar na katalizatoru može da zauzme samo jedna adsorbovana vrsta;
2. svi aktivni centri su međusobno ekvivalentni;
3. površina je energetski homogena.

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 pokrivenosti katalizatora. Tada je:

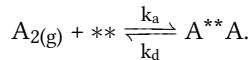
$$\begin{aligned} k_a[A](1 - \theta) &= k_d\theta \\ k_a[A] - k_a[A]\theta &= k_d\theta \\ k_a[A] &= (k_a[A] + k_d)\theta \\ \frac{k_a}{k_d}[A] &= \frac{k_a}{k_d}[A] + 1\theta \\ \boxed{\theta = \frac{K[A]}{1 + K[A]}} \end{aligned}$$



- (a) Za jednu vrednost konstante adsorpciono-desorpclione ravnoteže
 (b) Za različite vrednosti konstante adsorpciono-desorpclione ravnoteže

Slika 4.2: Zavisnost stepena pokrivenosti površine od koncentracije adsorbata

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–desorpclione ravnoteže K_A . Sa povećanjem konstante K_A povećava se brzina dostizanja potpune pokrivenosti. U slučaju da se prilikom adsorpcije dešava i disocijacija 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 desorpclije, samo ih izražavamo malo drugačije:

$$v_a = k_a [A_2] (1 - \theta)^2$$

$$v_d = k_d \theta^2$$

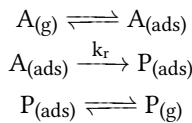
$$k_a [A_2] (1 - \theta)^2 = k_d \theta^2$$

4. HETEROGENA KATALIZA

$$\frac{k_a}{k_d} [A_2] = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)^2$$
$$K_A^{1/2} [A_2]^{1/2} = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{1}{K_A^{1/2} [A_2]^{1/2}} = \frac{1}{\theta} - 1$$
$$\frac{1}{K_A^{1/2} [A_2]^{1/2}} + 1 = \frac{1}{\theta}$$
$$\frac{1 + K_A^{1/2} [A_2]^{1/2}}{K_A^{1/2} [A_2]^{1/2}} = \frac{1}{\theta}$$

$$\theta = \frac{K_A^{1/2} [A_2]^{1/2}}{1 + K_A^{1/2} [A_2]^{1/2}}$$

Ako se razmatra monomolekulska reakcija na površini katalizatora:

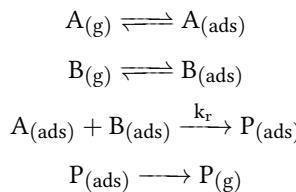


tada je brzina ove heterogene katalitičke reakcije jednaka:

$$v = k_r \theta$$

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

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



4. HETEROGENA KATALIZA

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 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:

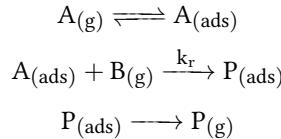
$$v = k_r \theta_A \theta_B$$
$$v = k_r \frac{K_A A}{1 + K_A A} \frac{K_B B}{1 + K_B B}$$

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

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 produktr reakcije P koji je takođe

4. HETEROGENA KATALIZA

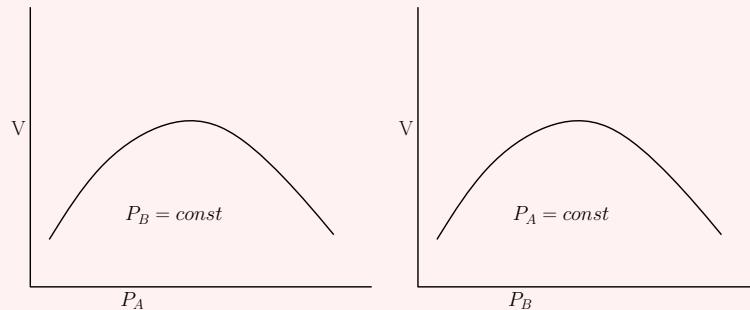
adsrobovan na katalizatoru. Na samom kraju se produkt desorbuje sa katalizatora. Ovaj mehanizam se može napisati:



Brzina katalitičke reakcije biće:

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

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

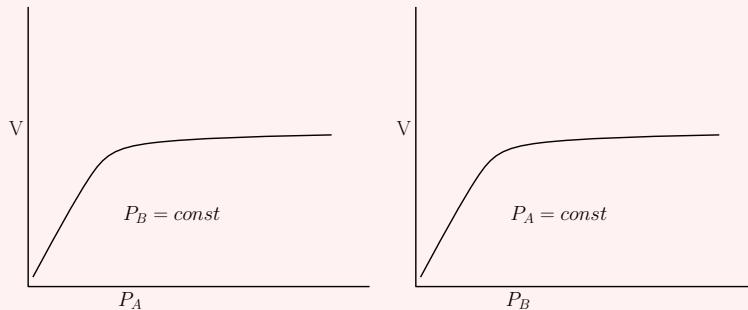


(a) pritisak komponente B se održava konstantnim

(b) pritisak komponente A se održava konstantnim

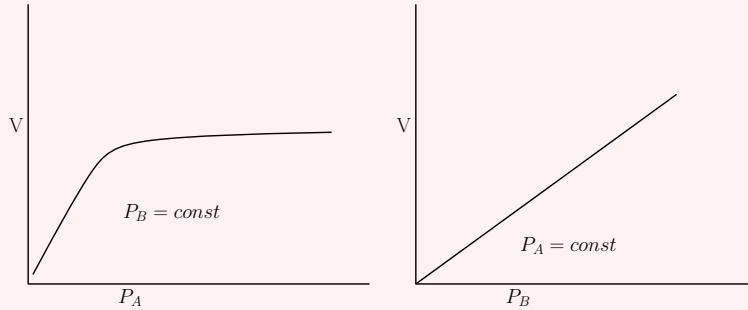
Slika 4.3: Zavisnost brzine od pritiska pojedinih komponenti za bimolekulsu reakciju kada se oba reaktanta adsorbuju na istim centrima

4. HETEROGENA KATALIZA



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

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



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

Slika 4.5: Zavisnost brzine od pritiska pojedinih komponenti za bimolekulsu reakciju kada se reaktant A adsorbuje na katalizatoru, dok reaktant B reaguje iz gasne faze (Eli–Rajdlov mehanizam)

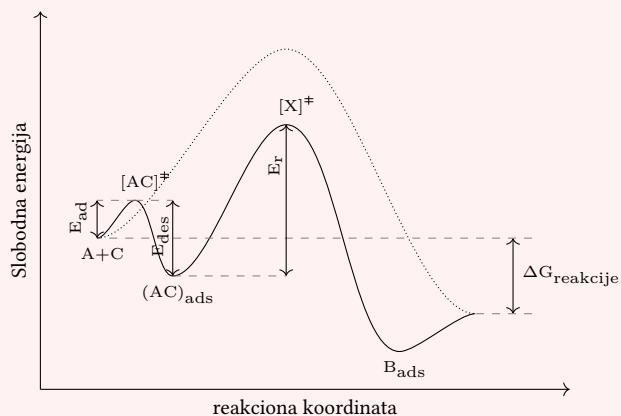
Na slikama 4.3, 4.4 i 4.5 date su zavisnosti brzine reakcije od koncentracije jednog reaktanta dok se koncentracija drugog održava konstantnom, za slučajeve Langmire-Hinšelvudovog (na istim i različitim centrima) i Eli–Rajdlovog mehanizma. Analizom

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 dalnjim povećanjem koncentracije te komponente dok se koncentracija druge komponente održava konstantnom. U slučaju Eli–Rajdlovog 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 s udarima 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} :

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



Slika 4.6: Energetski dijagram nekatalisane i katalisane reakcije

Energija aktivacije za desorpciju je veća od energije aktivacije za adsorpciju te je $\Delta H > 0$, i ta se razlika oslobođa u vidu toplosti što adsorpciju čini egzotermnim, spontanim procesom. Adsorpcioni kompleksi, 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 energetske barijere EB za njegovu desorpciju. Sa slike se može videti da 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 $((AC)_{ads} \longrightarrow (B)_{ads})$ ima energiju aktivacije E_r , ukupna energija aktivacije katalisane reakcije će biti manja za vrednost entalpije adsorpcije $E_{het} = E_r - \Delta H$. 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:

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

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

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

4. HETEROGENA KATALIZA

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 Pa	V/cm ³ 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 mehanizmu i

4. HETEROGENA KATALIZA

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:

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

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

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

4. HETEROGENA KATALIZA

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

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

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

Za niske pritiske reakcija je prvog reda sa brzinom

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

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:

$$v = -\frac{dP_{HJ}}{dt} = k_r \frac{KP_{HJ}}{1 + KP_{HJ}}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

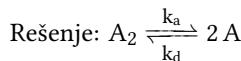
$$0,1P - 0,05P = 0,5$$

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

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

4. HETEROGENA KATALIZA

PRIMER 4. Izvesti izraz za stepen zaposednutosti površine za disocijativnu adsorpciju



$$v_a = v_d$$

$$v_a = k_a[A_2](1 - \theta^2)$$

$$v_d = k_d\theta^2$$

$$k_a[A_2](1 - \theta^2) = k_d\theta^2$$

$$\frac{k_a}{k_d}[A_2](1 - \theta^2) = \theta^2$$

$$K[A_2](1 - \theta^2) = \theta^2$$

$$K[A_2] - K[A_2]\theta^2 = \theta^2$$

$$K[A_2] = \theta^2(K[A_2] + 1)$$

$$\theta^2 = \frac{K[A_2]}{1 + K[A_2]}$$

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

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:

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

$$\theta_1 = \sqrt{K[A_2]_1} \text{ i } \theta_2 = \sqrt{K[A_2]_2}$$

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

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

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:

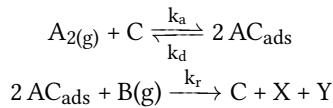
$$\theta = \frac{KP}{1+KP}$$

Pritisak u zavisnosti od stepena pokrivenosti je:

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{KP}{1+KP} \Rightarrow P = \frac{\theta}{K(1+\theta)} \\ P &= \frac{0,25}{0,85 \cdot 0,75} = 0,391 \text{ kPa}\end{aligned}$$

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

Izračunati konstante u Langmirovoj izotermi V_m i K_A ravnotežno.

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

4. HETEROGENA KATALIZA

3. Etil bromid se adsorbuje na aluminijum trioksidu. Stepen 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: $v = k\Theta_{\text{N}_2\text{O}}$. $\Theta_{\text{N}_2\text{O}}$ je stepen 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) $\Theta^{-1} = f(A^{1/2})$

4. HETEROGENA KATALIZA

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

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:
-

4. HETEROGENA KATALIZA

- (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

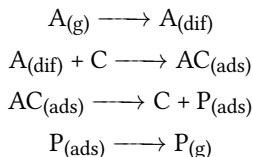
20. Bimolekulska reakcija se odigrava na površini katalizatora sa dva tipa aktivnih centara. Izračunati konstantu brzine reakcije ako je pri trenutnim koncentracijama reaktanta A $0,5 \text{ M}$ i B $0,1 \text{ M}$ brzina reakcije $v=2,24 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$. Konstante adsorpciono desorpcione 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 gvožđa. Ako je trenutna koncentracija reaktanta A $0,1 \text{ M}$, 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 ponosa kao inhibitor reakcije.

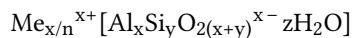
Rešenje: $v = \frac{k_r K_A A}{1 + K_A A + K_B B}$

4.3 Laboratorijske vežbe

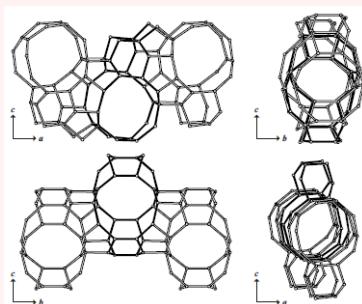
4.3.1 Oksidacija metilensko-plavog u prisustvu FeZSM-5 zeolita

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:



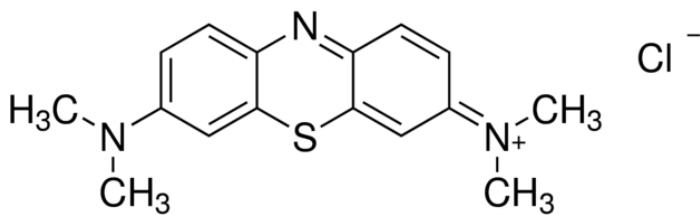
gde je M - vanmrežni n-valentni katjon. Naime, ako se četvorovalentni silicijum, u strukturi zeolita, zameni trovalentnim elementom, na primer aluminijumom, formira se po jedno negativno nanelektrisanje za svaki zamenjen silicijumov atom. Nastalo negativno nanelektrisanje nije lokalizovano, već čini čitavu mrežnu strukturu negativnom. Negativno nanelektrisanje mreže neutrališe se vezivanjem vanmrežnog katjona. Najčešće je to proton, ali može biti i jon alkalnih ili prelaznih metala ili amonijum ion. 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 $0,53 \text{ nm} \times 0,56 \text{ nm}$ i $0,51 \text{ nm} \times 0,55 \text{ nm}$.



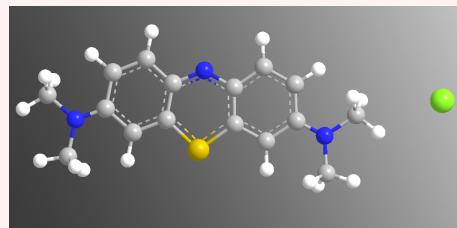
Slika 4.7: Struktura šupljina u MFI sinusoidalnim kanalima

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 zagadivača, 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.



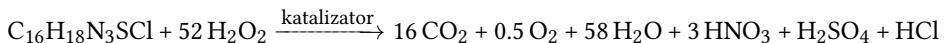
(a) Strukturna formula



(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 apsorbancije $\lambda_{\max} = 663 \text{ nm}$.

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 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 koncen-

4. HETEROGENA KATALIZA

tracije). ULj-Vid spektri se snimaju u oblasti 200 nm–800 nm, brzinom od 1000 nm min^{-1} .

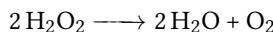
Obrada rezultata merenja

Potrebno je nacrtati spektre $A = f(\lambda)$, odrediti maksimum apsorbancije, a zatim predstaviti apsorbanciju na talasnoj dužini maksima apsorbancije 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 peroksid se može određivati posredno, merenjem zapremine kiseonika koji se izdvaja tokom reakcije. Količina izdvojenog kiseonika, na datoј temperaturi, se iz izmerenih vrednosti zapremine može izračunati pomoću jednačine stanja idealnog gasa:

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

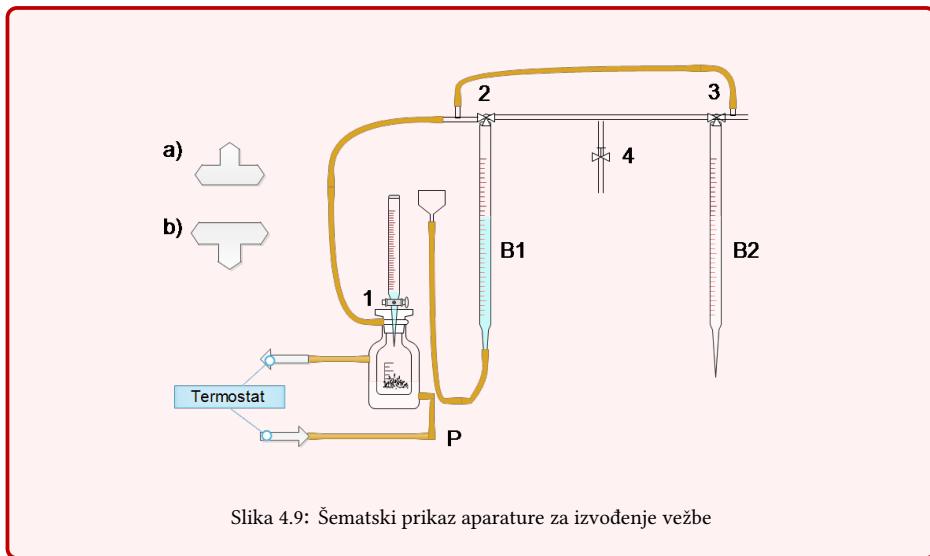
Adsorpcija vodonik peroksid na katalizatoru se može predstaviti Langmiovom izotermom.

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 racionu posudu uvodi iz birete koja je preko staklenog šlifa (1) povezana sa reakcionom posudom. Izdvojeni kiseonik potiskuje vazduh iz reakcione posude u birete B1 i B2. Bireta B2 je pomoćna i koristi se samo za veće početne koncentracije H_2O_2 .

4. HETEROGENA KATALIZA

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

4. HETEROGENA KATALIZA

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 nivelišanje (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 reakcionaloj 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 nivelišanje da bi se nivo vode u bireti B1 doveo na nulu. Zatvoriti slavinu 4 i u reakcionali 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 reakcionalom 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 zapremeine u reakcionalom sudu.

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

$$P_l = P_a + \rho gh$$

$$P_d = P_a + P_{O_2}$$

Sledi da je pritisak kiseonika jednak hidrostatičkom pritisku ρgh . Kako je prečnik posude za nivelišanje mnogo veći od prečnika birete, može se zanemariti podizanje nivoa u posudi za nivelišanje, 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 reakcionaloj posudi.

4. HETEROGENA KATALIZA

Obrada rezultata merenja

1. Integralnom metodom odrediti red rakačije 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_{O_2} , n_{O_2} , $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$). 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 rakačije i konstantu 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_{O_2} , n_{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_{O_2} , n_{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.

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

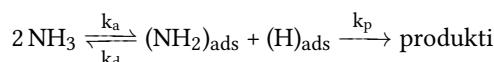
4. HETEROGENA KATALIZA

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	$v = k \frac{[NH_3]}{[H_2]}$
	827–1212	10–300	$v = k \frac{[NH_3]^{1.4}}{[H_2]^{2.3}}$
	772–856	760	za niske pritiske za $v = k \frac{[NH_3]}{[H_2]}$ za visoke pritiske $v = k[NH_3]$
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	$v = k \frac{[NH_3]}{[H_2]}$
Mo	800–1100	100	$v = k$, dodatak H_2 usporava
kvarc	640	50–200	$v = k[NH_3]^{10/5}$
	750–900	50–100	$v = k[NH_3]$

4. HETEROGENA KATALIZA

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 ($T > 1000^\circ\text{C}$) proces prvog reda, dok je na 525°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 predpostaviti 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 $(\text{H})_{\text{ads}}$ 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 datoј 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:

$$v = \frac{k_r K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}$$

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:

$$K_{\text{NH}_3} = K_{\text{NH}_30} \exp^{\frac{\Delta H_{\text{NH}_3}}{RT}}$$

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

$$v = k_r K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}$$

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

$$v = k_r$$

4. HETEROGENA KATALIZA

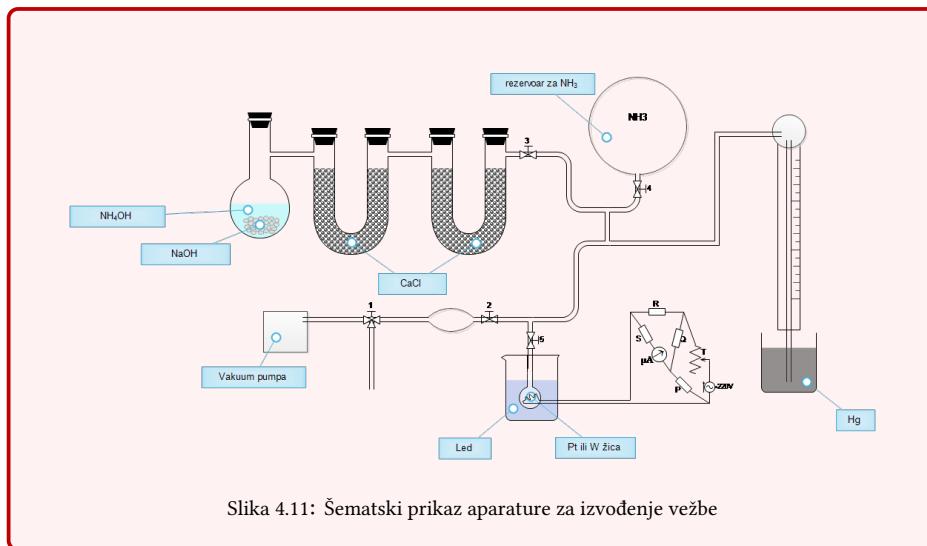
Iz grafika brzina reakcije u funkciji pritiska amonijaka, u uslovima u kojima je reakcija prvog reda, moguće je odrediti proizvod $k_r K_{NH_3}$, dok se iz istog grafika, u uslovima za koje je reakcija nultog reda, može odrediti konstanta k_r . Na Slici 1. je dat šematski prikaz aparature pomoću koje 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:

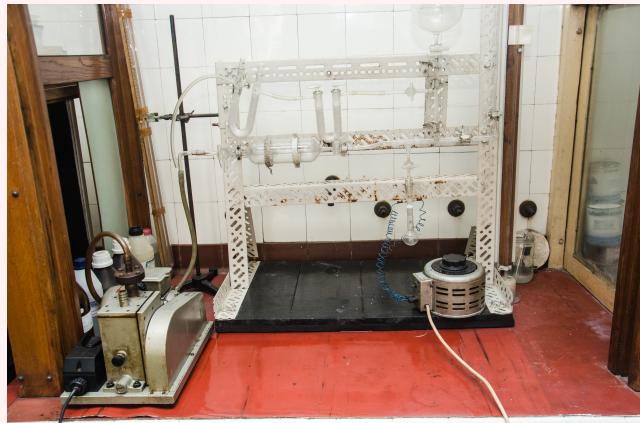
$$P_u = P_{NH_3} + P_{H_2} + P_{N_2} = (P_{NH_30} - x) + \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}x = P_{NH_30} + x \quad (6)$$

gde je x izreagovala količina amonijaka.

Eksperimentalni deo

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





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 izvakuumirana, 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 islučiti 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 zaštitala od pregorenja 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 dimenziije 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 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 ampermeter. 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 ampermeter ne prolazi struja. U grani S je redno sa ampermetrom vezan i zaštitni otpor, koji sprečava da kroz ampermeter 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.

4. HETEROGENA KATALIZA

Tabela 4.2: Vrednosti otpora u granama Vistonovog mosta za koje je platinska žica na dатој 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 podešiti 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.

Tabela 4.3: Vrednosti otpora u granama Vistonovog mosta za koje je žica od volframa na dатој 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 prekidača i tek onda uvesti zadate

4. HETEROGENA KATALIZA

količine amonijaka u sistem. Početni pritsci 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 pritsika može predstaviti reakcija?

2. Podesiti parametre u Vistonovom mostu tako da temperatura žice u vakuumu bude 800 °C. Žicu isključiti iz struje pomoću prekidača i tek onda uvesti zadate količine amonijaka u sistem. Početni pritsci 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 pritsika može predstaviti reakcija? Odrediti konstantu k_r .
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 prekidača i tek onda uvesti zadate količine amonijaka u sistem. Početni pritsci 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 pritsika 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 vol-

4. HETEROGENA KATALIZA

fram što je moguće bliže vrednostima na kojima je ispitivano razlaganje na platini.

Sadržaj

1	Brzina hemijske reakcije	5
1.1	Teorijski uvod	5
1.1.1	Metode za određivanje parametara hemijske reakcije	10
1.2	Zadaci	15
1.2.1	Rešeni primeri	15
1.2.2	Zadaci za vežbu	19
1.3	Laboratorijske vežbe	31
1.3.1	Razlaganje mureksida u kiseloj sredini	31
1.3.2	Inverzija saharoze	38
1.3.3	Razlaganje fenolftaleina u alkalnoj sredini	43
1.3.4	Bazna hidroliza etil(metil) acetata	46
2	Složene hemijske reakcije	49
2.1	Teorijski uvod	49
2.1.1	Paralelne reakcije prvog reda	49
2.1.2	Kompetitivne reakcije prvog reda	52
2.1.3	Povratne reakcije prvog reda	56
2.1.4	Konsekutivne reakcije prvog reda	62
2.2	Intermedijeri	67
2.3	Zadaci	70
2.3.1	Rešeni primeri	70
2.3.2	Zadaci za vežbu	78

SADRŽAJ

2.4	Laboratorijske vežbe	87
2.4.1	Halogenizacija acetona	87
2.4.2	Kinetika i mehanizam jod-azid reakcije	94
2.4.3	Razlaganje malahitno-zelenog u baznoj sredini	98
3	Homogena kataliza	101
3.1	Teorijski uvod	101
3.2	Kataliza kiselinama ili bazama	102
3.2.1	Enzimska kataliza	109
3.3	Zadaci	113
3.3.1	Rešeni primeri	113
3.3.2	Zadaci za vežbu	118
3.4	Laboratorijske vežbe	128
3.4.1	Razlaganje saharoze enzimom	128
4	Heterogena kataliza	133
4.1	Teorijski uvod	133
4.1.1	Energija aktivacije heterogene katalitičke reakcije	141
4.2	Zadaci	144
4.2.1	Rešeni primeri	144
4.2.2	Zadaci za vežbu	148
4.3	Laboratorijske vežbe	154
4.3.1	Oksidacija metilensko-plavog u prisustvu FeZSM-5 zeolita . . .	154
4.3.2	Razlaganje vodonik-peroksida na zeolitu	157
4.3.3	Razlaganje amonijaka na zagrejanim površinama	160